

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ŞARJ EDİLEBİLİR LİTYUM-SELENYUM (Li-Se) PİLLERİN
İNCELENMESİ VE ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSININ
GELİŞTİRİLMESİ

TUTKU MUTLU ÇETİNKAYA

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

HAZİRAN 2025

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ŞARJ EDİLEBİLİR LİTYUM-SELENYUM (Li-Se) PİLLERİN
İNCELENMESİ VE ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSININ
GELİŞTİRİLMESİ

TUTKU MUTLU ÇETİNKAYA

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

HAZİRAN 2025

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**INVESTIGATION OF RECHARGEABLE LITHIUM-SELENIUM
(Li-Se) BATTERIES AND IMPROVEMENT OF
ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE**

TUTKU MUTLU ÇETİNKAYA

A THESIS OF DOCTORATE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

ADVISOR: PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

JUNE 2025

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 16/06/2025 tarih ve 2025/32 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24/06/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Tutku MUTLU ÇETİNKAYA'nın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN

ÜYE : Prof. Dr. Ercan ÖZDEMİR

ÜYE : Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT

ÜYE : Prof. Dr. Metin GENÇTEN

ÜYE : Doç. Dr. Mustafa BENER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR



Canım Aileme

ÖZET

Şarj edilebilir lityum-selenyum (Li-Se) piller, son zamanlarda selenyumun çeşitli avantajları nedeniyle lityum-kükürt (Li-S) pillere bir alternatif olabilecek pil sistemlerinden biri olarak öngörülmektedir. Bu avantajlardan biri, daha yüksek aktif malzeme kullanımı ve daha iyi hız performansları sergileyen selenyumun yarı iletken doğası nedeniyle Se'nin çok daha yüksek elektrik iletkenliğine sahip olmasıdır. Ayrıca, selenyum kükürte kıyasla önemli ölçüde daha yüksek bir yoğunluğa sahip olduğundan, Se'nin teorik hacimsel kapasite yoğunluğu S ile karşılaştırılabilir, bu durum da taşınabilir elektrikli cihazlar için önemli bir rol oynar. Ancak, Li-S pillerinde olduğu gibi, Li-Se pillerinin bu özelliklerine rağmen benzer problemlere sahip olduğu düşünülmektedir. Bu sorunlar, yapıya lityum alımı sırasında selenyumun hacimsel olarak genişlemesi (%97), çevrim sonunda son ürün olarak oluşan Li_2Se 'nin çözünmemesi ve homojen olmayan birikimi, eter bazlı organik elektrolitlerde yüksek oranda çözünebilen poliselenitlerin oluşması ve bunun sonucunda mekik etkisinin ortaya çıkmasıdır.

Bu tez çalışmasında, öncelikle selenyum/karbon katot malzemesinin çalışma mekanizması çeşitli elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiş, daha sonra Li-Se pillerin performansını artırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Farklı elektrolitlerde çözünme mekanizmasını incelemek amacıyla 4-elektrot hücresi ile in-situ CV testleri yapılmış ve çözünen poliselenit türleri nicel olarak belirlenmiştir. 3-elektrot hücresi ile gerçekleştirilen EIS analizleri sayesinde elektrolitlerdeki viskozite değişimleri takip edilerek çözünme davranışı desteklenmiştir. Ayrıca ex-situ UV çalışması ile de poliselenitlerin farklı elektrolitlerde çözünme mekanizması değerlendirilmiş, eter bazlı elektrolitlerde adsorban kullanımı ile UV çalışmasından elde edilen sonuçlar kıyaslanarak kantitatif analiz yapılmıştır. Li-Se çalışma mekanizmasının anlaşılmasının ardından, performans artışını hedefleyen elektrokatalizör yaklaşımları ve bağlayıcı etkileri araştırılmıştır. Bu kapsamda, katot malzemesine biri Al içeren metal-organik çerçeve (MOF) yapısında olan MIL-91(Al), diğeri ise hidrotermal yöntemle sentezlenen çevre dostu CuCo_2O_4 olmak üzere iki farklı elektroadsorbent/elektrokatalizör katkısı eklenmiştir. Katkıların ardından, son ürün olan Li_2Se 'nin karbonat bazlı elektrolitlerde homojen oluşumu ve oksidasyon davranışı incelenmiştir. Son olarak Li-Se pillerde çevrim sırasında meydana gelen hacimsel genişlemenin önüne geçebilmek için kendi kendini onaran bir bağlayıcı geliştirilmiştir. Tüm bu çalışmalar sonucunda Li-Se pillerin performans ve verimliliğinde kayda değer iyileştirmeler gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lityum-Selenyum Piller, In-situ CV, Ex-situ UV-vis, Elektrokatalizör, Bağlayıcı.

ABSTRACT

Rechargeable lithium–selenium (Li–Se) batteries have recently emerged as a promising alternative to lithium–sulfur (Li–S) batteries, owing to the unique advantages of selenium. One of the key benefits is its much higher electrical conductivity, attributed to the semiconducting nature of selenium, which enables higher active material utilization and improved rate capability. Additionally, due to its significantly higher density compared to sulfur, selenium offers a theoretical volumetric capacity comparable to that of sulfur, making it highly relevant for portable electronic devices. However, despite these advantages, Li–Se batteries face challenges similar to those encountered in Li–S systems. These include: a substantial volume expansion (~97%) during lithium insertion; the formation of Li_2Se as the final discharge product, which is poorly soluble and deposits inhomogeneously; and the generation of highly soluble polyselenides in ether-based organic electrolytes, which can lead to the well-known shuttle effect.

In this thesis, the working mechanism of the selenium/carbon cathode material is first investigated using various electrochemical techniques, followed by studies aimed at enhancing the performance of Li–Se batteries. To examine the dissolution mechanism in different electrolytes, in-situ CV tests are conducted using a 4-electrode cell, enabling the quantitative identification of dissolved polyselenide species. EIS analyses performed with a 3-electrode cell allowed for monitoring viscosity changes in the electrolytes, thus supporting the dissolution behavior. Additionally, ex-situ UV-vis spectroscopy is employed to further evaluate the dissolution mechanisms of polyselenides in different solvents. In ether-based electrolytes, the influence of adsorbent addition is quantitatively assessed through comparative evaluation of the UV spectra. Following the understanding of the working mechanism of Li–Se batteries, approaches involving electrocatalysts and the effects of binders aimed at enhancing performance have been investigated. In this context, two different electrocatalyst/electroadsorbent additives were incorporated into the cathode material: one being MIL-91(Al), a metal-organic framework (MOF) structure containing aluminum, and the other being an environmentally friendly CuCo_2O_4 synthesized via a hydrothermal method. Following the addition of the catalysts, the homogeneous formation and oxidation behavior of the final product, Li_2Se , in carbonate-based electrolytes were investigated. Finally, to mitigate the volume expansion occurring during cycling, a self-healing binder is developed. As a result of these studies, significant improvements in the performance and efficiency of Li–Se batteries are achieved.

Keywords: Lithium-Selenium Batteries, In-situ CV, Ex-situ UV-vis, Electrocatalyst, Binder.

TEŞEKKÜR

Tez sürecimin her aşamasında bilgi, tecrübe ve rehberliğiyle bana yol gösteren, her zaman destek olan değerli danışmanım Prof. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

MIL-91(Al) malzemesi için Dr. Vanessa PIMENTA ve çalışma arkadaşlarına, oPANVP/SnCl₂ ara tabaka malzemesi için Dr. Serap HAYAT SOYTAŞ'a,

Hesaplamalı analiz çalışmaları için Prof. Dr. Veronique Van Speybroeck ve çalışma arkadaşlarına ve Prof. Dr. Murat Oluş ÖZBEK'e,

Doktora süresince bilgi alışverişinde bulunduğum ve karşılaştığım zorlukların üstesinden gelmemde yardımcı olan Batarya Araştırma Laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma,

Tüm çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen Dr. Arş. Gör. Nazmiye KILIÇ, Yasemin SOLMAZ ve Dr. Sedat KÜÇÜKKÖYLÜ'ye,

Bilgi paylaşımı ve moral desteğiyle her zaman yanımda olan canım arkadaşlarım Arş. Gör. Şebnem CİNGİSİZ UYGUN, Burcu ÜNAL ve Dr. Arş. Gör. Emine Sena KAZAN KAYA'ya,

Hayatım boyunca her koşulda yanımda olan, sabırları ve sevgileriyle bana güç veren canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak canım eşim, bu süreçte de anlayışla ve sevgiyle yanımda olduğun için sonsuz teşekkürler, iyi ki varsın.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. LİTYUM METAL PİL SİSTEMLERİ	5
2.1. Giriş	5
2.2. Lityum-Oksijen (Li-O ₂) PİL Sistemleri	5
2.3. Lityum-Kükürt (Li-S) PİL Sistemleri	6
3. LİTYUM SELENYUM PİL SİSTEMLERİ	9
3.1. Giriş	9
3.2. Li-Se PİL Sistemlerinin Çalışma Mekanizması	11
3.3. Li-Se PİL Sistemlerinde Karşılaşılan Problemler	14
3.4. Li-Se PİL Sistemleri ile İlgili Literatür Çalışmaları	15
3.4.1. Katot Malzemelerin Geliştirilmesi	16
3.4.1.1. Se/Karbon (Se/C) Kompozit Katot Çalışmaları	16
3.4.1.2. Se/S Alaşım Katot Çalışmaları	19
3.4.1.3. Li ₂ Se Katot Çalışmaları	20
3.4.1.4. Metal Bileşiklerin Konak Olarak Kullanıldığı Katot Çalışmaları	20
3.4.2. Elektrolit ve Karakterizasyon Çalışmaları	22
3.4.3. Ara Tabaka Çalışmaları	25
4. GENEL DENEYSEL YÖNTEM	28
4.1. Se/KB Kompozitinin Hazırlanması	28
4.2. Malzeme Karakterizasyonu	28
4.3. Elektrot Filmi ve Test Hücrelerinin Hazırlanması	29
4.4. Elektrokimyasal Ölçümler	29
5. LİTYUM SELENYUM PİL SİSTEMİ İÇİN GENEL DENEYSEL PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ	31
6. LİTYUM SELENYUM PİL SİSTEMLERİNİN ÇALIŞMA MEKANİZMASININ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ	39
6.1. Giriş	39
6.2. 4-elektrot in-situ CV ve EIS ile Çözünme Mekanizmasının İncelenmesi	40
6.2.1. Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu, Hücre Oluşturma ve Elektrokimyasal Ölçümler	40
6.2.2. Sonuçlar ve Tartışma	42
6.3. UV-vis ile Çözünme Mekanizmasının İncelenmesi	52
6.3.1. Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu, Hücre Oluşturma ve	54

Elektrokimyasal Ölçümler	
6.3.2. Sonuçlar ve Tartışma	56
7. LİTYUM SELENYUM PİL SİSTEMLERİNDE	68
ELEKTROKATALİZÖR KULLANIMI	
7.1. Giriş	68
7.2. MIL-91(Al) Elektrokatalizörü	69
7.2.1. Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu, Hücre Oluşturma ve	70
Elektrokimyasal Ölçümler	
7.2.2. Sonuçlar ve Tartışma	72
7.3. CuCo ₂ O ₄ Elektrokatalizörü	97
7.3.1. Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu, Hücre Oluşturma ve	98
Elektrokimyasal Ölçümler	
7.3.2. Sonuçlar ve Tartışma	101
8. LİTYUM SELENYUM PİL SİSTEMLERİNDE BAĞLAYICI	119
KULLANIMI	
8.1. Giriş	119
8.2. Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu, Hücre Oluşturma ve	122
Elektrokimyasal Ölçümler	
8.3. Sonuçlar ve Tartışma	124
9. SONUÇLAR ve YORUMLAR	144
KAYNAKLAR	150
ÖZGEÇMİŞ	170
TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR	171

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

h	: Saat
ε	: Dielektrik sabiti
Hz	: Hertz
mAh/g	: Miliamper saat/gram
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskopisi
CA	: Sitrik Asit
CMC	: Karboksimetil Selüloz
CV	: Döngüsel Voltametri
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DMC	: Dimetil Karbonat
EC	: Etilen Karbonat
EDS	: Enerji dağılımlı X ışınları spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GITT	: Galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği
HRTEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
LiPF ₆	: Lityum heksafloro fosfat
LiTFSI	: Lityum bis(triflorometansülfonil)imit
MIL	: Materials of Institute Lavoisier
MOF	: Metal organik çerçeve
OCV	: Açık Devre Potansiyeli
PAA	: Poliakrilik asit
PVdF	: Polivinil diflorür
RDF	: Radyal Dağılım Fonksiyonu
SBR	: Stiren Bütadien Kauçuk
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPEIS	: Kademeli Potansiyometrik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi
TEGDME	: Tetra etilen glikol dimetil eter
TGA	: Termogravimetrik Analiz
UV-vis	: Ultraviyole- görünür ışık absorpsiyon spektrofotometresi
XPS	: X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X Işınları Kırınım

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Li-O ₂ pilinin çalışma prensibi.	6
Şekil 2.2: Li-S pilinin çalışma prensibi. a) Li-S pilinin şematik gösterimi ve b) teorik deşarj platosu teorik karşılaştırılması.	8
Şekil 3.1: Web of Science taramasına göre Li-Se pil çalışmaları için yıl bazında makale sayısı (Anahtar kelimeler: Li-Se batteries).	10
Şekil 3.2: Karbonat ve eter bazlı elektrolitlerdeki Li-Se pillerin şarj/deşarj davranışlarının şeması.	13
Şekil 3.3: Li-Se pil çalışmaları konu bazlı dağılımı.	15
Şekil 5.1: Selenyum ve Se/KB kompozitinin XRD desenleri.	32
Şekil 5.2: a) Ketjen Siyahı, b) Se ve c) Se/KB kompozitinin SEM görüntüleri. d) Se/KB kompozitinin EDS sonucu. e) Se/KB kompozitinin termogravimetrik analizi.	33
Şekil 5.3: Farklı sürelerde (1h ve 10 h) öğütülerek hazırlanan katot malzemelerinin a) EC-DMC b) TEGDME içindeki C/5 hızında çevrim performansları. Testlerde kullanılan elektrot PVdF bağlayıcı kullanılarak hazırlanmıştır.	34
Şekil 5.4: Farklı Se/KB oranlarının kullanıldığı hücrelerin elektrokimyasal sonuçları.	35
Şekil 5.5: a) PVdF b) PAA ve c) CMC-SBR içeren Se/KB kompozitinin karbonat bazlı elektrolitlerde farklı çevrimler için deşarj/şarj eğrileri, d) hücrelerin 1C hızında çevrim performansları.	36
Şekil 5.6: Bağlayıcıların moleküler yapıları a) PVdF, b) CMC, c) SBR, d) PAA.	37
Şekil 6.1: Modifiye edilmiş 4 elektrotlu Swagelok hücresinin şematik gösterimi.	41
Şekil 6.2: Açık devre voltaj değişimlerinin zaman içinde farklı elektrolitlerde kendi kendine deşarj olgusunun araştırılması. Fotoğraflar: EC-DMC ve TEGDME solventleri için çözünürlük testi.	43
Şekil 6.3: Kalibrasyon sonuçları. a) TEGDME’de farklı konsantrasyondaki Li ₂ Se ₅ çözeltileri için CV taramaları, b) Farklı Li ₂ Se ₅ konsantrasyonlarına karşı kümülatif yük.	44
Şekil 6.4: a) TEGDME için CV taramaları, b) TEGDME içeren hücrenin ilk deşarj sonucu ve kümülatif yükü, c) EC-DMC için CV taramaları, d) EC-DMC içeren hücrenin ilk deşarj sonucu.	45
Şekil 6.5: (a,b) Eter bazlı elektrolitlerde (c,d) karbonat bazlı elektrolitlerde Li-Se hücrelerinin Nyquist grafikleri ve deşarj eğrileri.	46
Şekil 6.6: a) TEGDME ve b) EC-DMC için deneysel ve eşdeğer devre fit eğrileri.	48
Şekil 6.7: a) Eter bazlı elektrolit ve b) karbonat bazlı elektrolitte hücrenin deşarj eğrisi ve toplam direnç değeri (R_{toplam}).	48
Şekil 6.8: Şarj işlemi için a) TEGDME’de CV taramaları, b) TEGDME’de hücrenin ilk şarjı sırasındaki elektrokimyasal	49

sonuç ve buna karşılık gelen kümülatif şarj, c) EC-DMC için CV taramaları, d) EC-DMC’de hücrenin ilk şarjı sırasındaki elektrokimyasal sonuç.	
Şekil 6.9: a) TEGDME için Nyquist grafiği, b) R1 ile Li-Se hücrelerinin deşarj-yük eğrileri ve c) Eter bazlı elektrolitlerde (Rtoplam) ile Li-Se hücrelerinin deşarj-yük eğrileri, d) EC-DMC için Nyquist grafiği, e) R1 ile Li-Se hücrelerinin deşarj-yük eğrileri f) karbonat bazlı elektrolitlerde (Rtoplam) ile Li-Se hücrelerinin deşarj-yük eğrileri.	50
Şekil 6.10: Se/KB kompozitlerinin 0,2 C akım yoğunluğundaki deşarj şarj eğrileri a) EC-DMC ve b) TEGDME, c) çevrim performansı.	52
Şekil 6.11: UV-vis kuvvet hücresinin şematik gösterimi.	55
Şekil 6.12: Li-Se hücrelerinin a) EC-DMC, b) TEGDME’deki deşarj-şarj eğrileri ve c) 1C’de çevrilen çevrim performansının karşılaştırılması.	57
Şekil 6.13: Farklı elektrolitlerde ilk deşarjdan sonra separatör fotoğrafları: a)TEGDME, b) EC-DMC. c) Saf elektrolit çözücülerini ile kullanılmış separatörlerin (1. deşarjdan sonra) içine daldırıldığı çözücülerin UV-vis spektrumları. İç görüntüler: ilk deşarjdan sonra separatörler farklı elektrolitlere daldırılmış ve 24 saat bekletilmiştir.	58
Şekil 6.14: Li-Se hücrelerinin a) TEGDME ve b) EC-DMC içindeki deşarj-şarj eğrileri; çevrim sonunda toplanan c) TEGDME ve d) EC-DMC çözücülerinin UV-vis spektrumları. İçteki görüntüler: EC-DMC ve TEGDME çözücülerini için 2. deşarjın sonunda elektrolitlerin fotoğrafları.	59
Şekil 6.15: a) Farklı konsantrasyonlardaki $\text{Li}_2\text{Se}_5/\text{TEGDME}$ çözeltileri, b) 5 gün sonra 20 mg SnCl_2 içeren 2 mL $\text{Li}_2\text{Se}_5/\text{TEGDME}$ çözeltileri, c) Farklı konsantrasyonlardaki $\text{Li}_2\text{Se}_5/\text{TEGDME}$ çözeltilerinin UV absorpsiyon spektrumları, d) TEGDME’deki Li_2Se_5 konsantrasyonuna karşı UV absorbansının kalibrasyon eğrisi, e) SnCl_2 adsorpsiyonundan sonra $\text{Li}_2\text{Se}_5/\text{TEGDME}$ çözeltilerinin UV absorpsiyon spektrumları, f) SnCl_2 adsorpsiyonundan sonra TEGDME’deki Li_2Se_5 konsantrasyonuna karşı UV absorbansı.	61
Şekil 6.16: a) Ara tabaka içeren, b) ara tabaka içermeyen hücrelerin deşarj-şarj eğrileri ve c) C/5 akım yoğunluğunda çevrilen ara tabaka içeren ve ara tabaka içermeyen hücrenin çevrim performansı. İç görüntüler: 150 döngüden sonra ara tabaka içeren ve ara tabaka içermeyen separatör fotoğrafları.	63
Şekil 6.17: a) Ara tabaka içermeyen ve b) ara tabaka içeren hücrelerde 5 mV/s’den 0,2 mV/s’ye kadar farklı tarama hızlarında CV eğrileri, c) 0,2 mV/s tarama hızında ara tabaka içeren ve ara tabaka içermeyen hücrelerin CV eğrileri.	64
Şekil 6.18: a) Hücrelerin açık devre gerilimine (OCV) karşı zaman profili, b) Ara tabaka içeren ve ara tabaka içermeyen hücrelerin gerilime karşı zaman profili, c) Ara tabaka	66

içeren ve d) ara tabaka içermeyen Li-Se hücrelerinin Nyquist grafikleri.	
Şekil 6.19: a) Deşarj sonunda ara tabaka içeren ve ara tabaka içermeyen hücrelerin Nyquist grafikleri, b) Ara tabaka içeren ve c) ara tabaka içermeyen hücreler için deneysel ve eşdeğer devre fit eğrileri.	67
Şekil 7.1: a) MIL-91(Al)'in SEM görüntüleri, b) MIL-91(Al)'in PXRD deseni. ($\lambda_{Cu}=1.5406 \text{ \AA}$), c) 77 K'de ($P_0=1 \text{ atm}$) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, d-g) MIL-91(Al)'in TEM görüntüleri.	73
Şekil 7.2: a) 1C'de (675 mA/g) ilk üç döngü için saf MIL-91(Al)'in deşarj ve şarj eğrileri, b) 1C'de farklı miktarlarda MIL-91(Al) katalizörlü Li-Se bataryalarının döngü performansları.	74
Şekil 7.3: MIL-91(Al) içeren ve içermeyen hücrelerin a) 1C ve b) 20C için ilk çevrimde galvanostatik deşarj-şarj voltaj profilleri.	74
Şekil 7.4: MIL-91(Al) içeren ve içermeyen hücrelerin 1C'deki galvanostatik deşarj-şarj voltaj profilleri a) 10. çevrim ve b) 100. çevrim, c) 1C'deki çevrim performansları, MIL-91(Al) içeren ve içermeyen hücrelerin 20C'deki galvanostatik deşarj-şarj voltaj profilleri d) 10. çevrim ve e) 100. çevrim, f) 20C'deki çevrim performansları.	76
Şekil 7.5: a) Kompozitlerin hız performansları, b) MIL-91(Al) içeren ve c) MIL-91(Al) içermeyen kompozit için çeşitli akım yoğunluklarında galvanostatik deşarj-şarj voltaj profilleri.	77
Şekil 7.6: a) MIL-91(Al) içeren ve MIL-91(Al) içermeyen kompozitlerin 0,1 mV/s tarama hızında CV profilleri, b) ilk indirgeme işleminde ve c) ilk oksidasyon işleminde katotların Tafel grafikleri.	79
Şekil 7.7: a) MIL-91(Al) içeren ve b) MIL-91(Al) içermeyen kompozit için farklı tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri, c) indirgeme ve d) oksidasyon piklerindeki Log (tarama hızı) vs. log (pik akımı) eğrileri, e) MIL-91(Al) içermeyen ve f) MIL-91(Al) içeren kompozit için farklı tarama hızlarında kapasite katkısı.	81
Şekil 7.8: a) Gerçek kapasitansın (F/cm^2) frekansa (Hz) karşı 2D Bode grafiği, b) MIL-91(Al)-Se/KB numunesi ve c) Se/KB numunesi için gerçek kapasitansın (F/cm^2) frekansa (Hz) ve potansiyele (V) karşı 3D Bode grafiği.	83
Şekil 7.9: a) Se/KB ve b) MIL-91(Al)-Se/KB numuneleri için zamanın bir fonksiyonu olarak ilk deşarj döngüsü sırasında GITT eğrileri, c) GITT verilerinden hesaplanan Li^+ difüzyon katsayısı (D_{Li^+}), d) deşarj sırasında MIL-91(Al) içeren ve içermeyen hücrenin aşırı potansiyel değişimleri.	85
Şekil 7.10: MIL-91(Al) içeren ve içermeyen kompozit için deşarj sonunda ölçülen döngü sırasındaki iç direnç değişiklikleri.	86
Şekil 7.11: a) CV öncesi b) CV sonrası için Se/KB ve MIL-91(Al)-Se/KB kompozitlerinin Nyquist grafikleri.	87
Şekil 7.12: a) MIL-91(Al)-tabanlı kompozitin 1C'de ilk deşarj ve şarj sırasında SEM analizi. 1) Döngüden önce; 2) 1,8 V	88

	deşarjda; 3) ilkdeşarj Platosunun sonunda (0,5 V); 4) 1,5 V şarjda ve 5) ilk şarjın sonunda (3 V), b) 20C’dedeşarj ve şarj durumunun sonunda durdurulan 100. döngüden sonra MIL-91(Al) ile kompozitin ex situ SEM görüntüleri.	
Şekil 7.13:	1C hızında karbonat bazlı elektrolit içindeki Se katodun ex-situ XRD deseni.	89
Şekil 7.14:	a) Paralel AlO ₆ trans zincirlerine sahip 1 × 2 × 1 MIL-91 süper hücresinin yapısal modeli, b) Al ⁺³ katyonları iki köşe paylaşımlı hidroksil grubu ve dört anyonik c) bağlayıcı tarafından oktahedral olarak koordine edilir. (Renk kodu: Al mavi, P mor, O kırmızı, C kahverengi ve H beyaz).	90
Şekil 7.15:	En düşük adsorpsiyon enerjisinden (A, sol üst) en yüksek adsorpsiyon enerjisine (D, sağ alt) doğru sıralanmış, MIL-91(Al) içinde adsorbe edilmiş Li ₂ Se’nin 0 K’deki optimize edilmiş konfigürasyonları. (Renk kodu: Se turuncu, Li yeşil, Al mavi, P mor, O kırmızı, C kahverengi).	91
Şekil 7.16:	Statik hesaplamalarla tahmin edildiği gibi MIL-91(Al)’de Li ₂ Se adsorpsiyonunun en kararlı konfigürasyonunun c yönü boyunca görünümü. (Netlik için hidrojen atomları görselleştirilmemiştir. Renk kodu: Se turuncu, Li yeşil, Al mavi, P mor, O kırmızı, C kahverengi).	92
Şekil 7.17:	Li ₂ Se misafiri ile ev sahibi çerçeve olarak hizmet verecek 1 x 2 x 2 MIL-91(Al) süper hücresi.	93
Şekil 7.18:	Bağ yapmamış (serbest) bir P-O bağı ve bitişik Al oktahedradan iki (sol) veya üç (sağ) O atomu ile etkileşime giren bir Li ₂ Se molekülünü gösteren MD anlık görüntüleri. (Netlik için yalnızca Al, O, P, Li ve Se atomları çizilmiştir. Gösterilen mesafeler (Å cinsinden) tamamen açıklayıcıdır; bu yapılar optimize edilmemiştir).	94
Şekil 7.19:	Li (solda) ve Se’nin (sağda) ana çerçevenin atomlarıyla radyal dağılım fonksiyonları. Üst: Li ₂ Se’nin kararlı D konfigürasyonu etrafında gezindiği bir yörüngenin RDF’si (Şekil 7.16). Orta: Li ₂ Se’nin Al zincirine bağlandığı bir yörüngenin RDF’si (Şekil 7.18). Altta: Tüm yörüngeler üzerinde toplanmış RDF (~400 ps simülasyon verisi).	95
Şekil 7.20:	MIL-91 kanalı içinde yapılandırılmış bir ağ oluşturan 4 Li ₂ Se molekülünün MD yörüngelerinden alınan yakınlaştırılmış görüntüsü. (Hidrojen atomları gizlenmiştir).	96
Şekil 7.21:	Bir (solda), iki (ortada) veya dört (altta) Li ₂ Se konuk moleküllü ana çerçevede Li ve Se atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonları.	96
Şekil 7.22:	CuCo ₂ O ₄ ’ün hazırlanması için şematik diyagram.	99
Şekil 7.23:	a) CuCo ₂ O ₄ ’ün XRD deseni, b) CuCo ₂ O ₄ ’ün SEM görüntüsü, c-e) CuCo ₂ O ₄ ’ün farklı büyütmelelerdeki TEM görüntüleri, f) CuCo ₂ O ₄ ’ün SAED deseni.	101
Şekil 7.24:	a) CuCo ₂ O ₄ ’ün EDS spektrumu, b) CuCo ₂ O ₄ ’ün HAADF-STEM görüntüsü ve karşılık gelen element eşlemeleri.	102
Şekil 7.25:	CuCo ₂ O ₄ ’ün a) N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, b) gözenek boyutu dağılım eğrileri.	103

Şekil 7.26: CuCo ₂ O ₄ 'ün XPS analizi a) araştırma spektrumu, b) Co2p, c) Cu2p ve d) O1s'nin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.	104
Şekil 7.27: Saf CuCo ₂ O ₄ 'ün 1C hızda (675 mA/g) a) ilk beş döngü için deşarj ve şarj eğrileri, b) çevrim performansı.	105
Şekil 7.28: CCO içeren ve CCO içermeyen hücrelerin a) 1. döngü ve b) 100. Döngü için 10C'deki galvanostatik deşarj-şarj voltaj profilleri, c) 10C'deki döngü performansları, d) Kompozitlerin hız performansları.	106
Şekil 7.29: a) CCO içermeyen ve b) CCO bazlı numune için zamanın bir fonksiyonu olarak ilk deşarj döngüsü sırasında GITT eğrileri, c) GITT verilerinden hesaplanan Li ⁺ difüzyon katsayısı (D _{Li+}), d) deşarj sırasında CCO içeren ve içermeyen hücrenin aşırı potansiyel değişimleri.	107
Şekil 7.30: a) Gerçek kapasitansın (F/cm ²) frekansa (Hz) karşı 2D Bode grafiği, b) CCO içeren ve c) CCO içermeyen kompozit için gerçek kapasitansın (F/cm ²) frekansa (Hz) karşı potansiyele (V) karşı 3D Bode grafiği.	109
Şekil 7.31: Co-sonlu CuCo ₂ O ₄ yüzey levhasının (a) yandan ve (b) üstten görünüşleri. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı)	110
Şekil 7.32: Co-sonlu CuCo ₂ O ₄ yüzey levhası üzerine adsorbe edilmiş tek Li-atomunun (a) yandan ve (b) üstten görünüşleri. Bu pozisyon Tablo 7.3 'de 05 olarak gösterilmiştir. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: turkuaz)	110
Şekil 7.33: Co-sonlu CuCo ₂ O ₄ yüzey levhası üzerine adsorbe edilmiş LiSe molekülünün (a) yandan ve (b) üstten görünüşleri. Bu pozisyon Tablo 7.4 'de 13 olarak gösterilmiştir. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: turkuaz, Se: sarı)	111
Şekil 7.34: Co-sonlu CuCo ₂ O ₄ yüzey levhası üzerine adsorbe edilmiş Li ₂ Se molekülünün (a) yandan ve (b) üstten görünüşleri. Bu pozisyon Tablo 7.5 'te 10 olarak gösterilmiştir. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: turkuaz, Se: sarı)	111
Şekil 7.35: Co-sonlu CuCo ₂ O ₄ (311) üzerinde tek Li adsorpsiyonu için yük yoğunluğu fark haritası. Kırmızı hacimler elektron birikimini, mavi hacimler ise tükenmesini göstermektedir. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: yeşil)	113
Şekil 7.36: Co-sonlu CuCo ₂ O ₄ (311) yüzeyine tek bir Li-atomunun adsorbe edildiği sistem için Bader yükleri. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: yeşil, Se: sarı)	114
Şekil 7.37: Co-sonlu CuCo ₂ O ₄ (311) üzerinde LiSe adsorpsiyonu için yük yoğunluğu fark haritası. Kırmızı hacimler elektron birikimini, mavi hacimler ise tükenmesini göstermektedir. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: yeşil, Se: sarı)	115
Şekil 7.38: Co-sonlu CuCo ₂ O ₄ (311) yüzeyine bir LiSe molekülünün adsorbe edildiği sistem için Bader yükleri. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: yeşil, Se: sarı)	116
Şekil 7.39: Co-sonlu CuCo ₂ O ₄ (311) üzerinde Li ₂ Se adsorpsiyonu için yük yoğunluğu fark haritası. Kırmızı hacimler elektron birikimini, mavi hacimler ise tükenmesini göstermektedir. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: yeşil, Se: sarı)	117

Şekil 7.40: Co-sonlu $\text{CuCo}_2\text{O}_4(311)$ yüzeyine bir Li_2Se molekülünün adsorbe edildiği sistem için Bader yükleri. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: yeşil, Se: sarı)	118
Şekil 8.1: a) PAA ve b) CA polimerlerinin moleküler yapıları.	121
Şekil 8.2: Çevrim süreçleri sırasında PAA ve PAA-CA bağlayıcılı Se katotların şematik gösterimi ve PAA-CA bağlayıcının çapraz bağlanma mekanizması.	125
Şekil 8.3: a) PAA ve PAA-CA bağlayıcı filmlerin FTIR spektrumları, b) PAA, CA ve PAA-CA'nın TGA sonuçları, c) PAA ve d) PAA-CA bağlayıcı filmlerin çekme testi.	126
Şekil 8.4: PAA ve PAA-CA bağlayıcının XRD modeli.	127
Şekil 8.5: a) PAA bağlayıcılı hasarlı ve b) iyileşmemiş elektrotun, c) PAA-CA bağlayıcılı hasarlı ve d) iyileşmiş elektrotun optik mikroskop görüntüleri, e) PAA ve f) PAA-CA bağlayıcının yapışma kabiliyeti testi.	128
Şekil 8.6: a) 0,1 mV/s tarama hızında hücrelerin döngüsel profilleri, b) hücrelerin 1 C'deki ilk galvanostatik deşarj-şarj voltaj profilleri, c) 1 C'deki döngü performansları.	129
Şekil 8.7: a) Kompozitlerin hız performansları, b) PAA ve c) PAA-CA bağlayıcılı elektrotlar için çeşitli akım yoğunluklarında galvanostatik deşarj-şarj voltaj profilleri, d) 5 C'deki döngü performansları.	130
Şekil 8.8: a) PAA ve b) PAA-CA içeren elektrotun 0,1-0,5 mV/s'lik farklı tarama hızlarında CV grafiği, c) indirgenme ve d) yükseltgenme için $\log i$ 'ye karşı $\log v$ grafiğinden elde edilen b-değeri, e) PAA ve f) PAA-CA içeren elektrot için farklı tarama hızlarında kapasitif katkıların oranı.	132
Şekil 8.9: a) Katodik indirgenme süreci, b) tarama hızlarının kareköküne karşı anodik oksidasyon süreci, c) indirgenme ve oksidasyon süreci için hesaplanan lityum-iyon difüzyon katsayısı.	133
Şekil 8.10: a) CV öncesi ve b) CV sonrası PAA-CA ve PAA bağlayıcılı kompozitlerin Nyquist grafikleri.	134
Şekil 8.11: (a ve c) a) Se/PAA ve c) Se/PAA-CA elektrotlarının çevrim öncesi AFM görüntüsü. (b ve d) 1 C'de 100 döngüden sonra b) Se/PAA ve d) Se/PAA-CA elektrotlarının AFM görüntüsü.	135
Şekil 8.12: a) PAA ve b) PAA-CA bağlayıcı için ilk deşarjdan sonra AFM görüntüleri.	136
Şekil 8.13: (a-d) PAA ve (e-h) PAA-CA bağlayıcı ile kaplanmış Se katotların ilk deşarj ve şarjdan sonra ve 100 çevrim sonunda SEM görüntüleri.	136
Şekil 8.14: a) 2 CA ve 1 PAA molekülü arasındaki H-bağı. Kesikli çizgiler O ve H atomları arasındaki H-bağını temsil etmektedir. b) CA-PAA etkileşimi üzerine yük yoğunluğundaki değişim. Kırmızı ve mavi bölgeler sırasıyla elektron kazancını ve kaybını gösterir. (C: siyah, O: kırmızı, H: açık gri)	137
Şekil 8.15: Vakumdaki izole CA ve PAA moleküllerine göre CA-PAA etkileşimi üzerine atomik yüklerdeki değişiklikler. Sayılar,	138

	her bir etiketli atom için elektron sayısındaki değişimi göstermektedir (negatif değerler elektron kaybını; pozitif değerler elektron kazancını gösterir). (C: siyah, O: kırmızı, H: açık gri)	
Şekil 8.16:	Se(0001) yüzeyinde (a) CA adsorpsiyonu (b) PAA adsorpsiyonu (c) CA-PAA eş adsorpsiyonu üzerine yük yoğunluğundaki değişim.	139
Şekil 8.17:	Temiz yüzeye ve izole CA vakumuna göre Se(0001) yüzeyinde CA adsorpsiyonu üzerine atomik yüklerdeki değişiklikler. Sayılar, etiketlenen her atom için elektron sayısındaki değişimi (negatif değerler elektron kaybını; pozitif değerler elektron kazancını gösterir) gösterir. (C: siyah, O: kırmızı, H: açık gri, Se: turuncu)	139
Şekil 8.18:	Temiz yüzeye ve vakumda PAA'ya göre Se(0001) yüzeyinde PAA adsorpsiyonu üzerine atomik yüklerdeki değişiklikler. Sayılar, her bir etiketli atom için elektron sayısındaki değişimi göstermektedir (negatif değerler elektron kaybını; pozitif değerler elektron kazancını gösterir). (C: siyah, O: kırmızı, H: açık gri, Se: turuncu)	140
Şekil 8.19:	Temiz yüzeye ve vakumda CA-PAA'ya göre Se(0001) yüzeyinde CA-PAA adsorpsiyonu üzerine atomik yüklerdeki değişiklikler. Sayılar, her bir etiketli atom için elektron sayısındaki değişimi (negatif değerler elektron kaybını; pozitif değerler elektron kazancını gösterir) gösterir. (C: siyah, O: kırmızı, H: açık gri, Se: turuncu)	141
Şekil 8.20:	Li ₂ Se(111) yüzeyinde (a) CA adsorpsiyonu (b) PAA adsorpsiyonu (c) CA-PAA eş adsorpsiyonu üzerine yük yoğunluğundaki değişim.	141
Şekil 8.21:	Temiz yüzeye ve vakumda CA-PAA'ya göre Li ₂ Se(111) yüzeyinde CA adsorpsiyonu üzerine atomik yüklerdeki değişiklikler. Sayılar, her bir etiketli atom için elektron sayısındaki değişimi gösterir (negatif değerler elektron kaybını; pozitif değerler elektron kazancını gösterir). (C: siyah, O: kırmızı, H: açık gri, Se: turuncu, Li: gri)	142
Şekil 8.22:	Temiz yüzeye ve vakumda CA-PAA'ya göre Li ₂ Se(111) yüzeyinde PAA adsorpsiyonu üzerine atomik yüklerdeki değişiklikler. Sayılar, etiketlenen her atom için elektron sayısındaki değişimi (negatif değerler elektron kaybını; pozitif değerler elektron kazancını gösterir) gösterir. (C: siyah, O: kırmızı, H: açık gri, Se: turuncu, Li: gri)	142
Şekil 8.23:	Temiz yüzeye ve vakumda CA-PAA'ya göre Li ₂ Se(111) yüzeyinde CA-PAA adsorpsiyonu üzerine atomik yüklerdeki değişiklikler. Sayılar, etiketlenen her atom için elektron sayısındaki değişimi (negatif değerler elektron kaybını; pozitif değerler elektron kazancını gösterir) gösterir. (C: siyah, O: kırmızı, H: açık gri, Se: turuncu, Li: gri)	143

TABLÖLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: Li-S ve Li-Se pil sistemlerinin voltaj, kapasite ve spesifik yoğunlukları kıyası.	11
Tablo 3.2: Karbonat ve eter bazlı elektrolitlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri.	24
Tablo 6.1: Deşarj işleminde TEGDME için eşdeğer devre verileri.	47
Tablo 6.2: Deşarj işleminde EC-DMC için eşdeğer devre verileri.	47
Tablo 6.3: Şarj işleminde TEGDME için eşdeğer devre verileri.	51
Tablo 6.4: Şarj işleminde EC-DMC için eşdeğer devre verileri.	51
Tablo 6.5: Farklı konsantrasyonlardaki TEGDME çözücülerinde poliselenitlerin adsorpsiyon sonuçları.	61
Tablo 6.6: Deşarjın sonunda ara tabaka içeren ve içermeyen hücreler için eşdeğer devre verileri.	67
Tablo 7.1: $1 \times 2 \times 1$ MIL-91(Al) süper hücresinin optimize edilmiş hacim ve kafes parametreleri.	90
Tablo 7.2: MIL-91(Al) içindeki Li_2Se 'nin statik optimizasyonları ve dinamik analizleri. (MIL-91(Al)'in adsorpsiyon sürecindeki rolünü aydınlatmak için yapılmıştır.)	91
Tablo 7.3: $\text{CuCo}_2\text{O}_4(311)$ yüzeyinde Li (atom) adsorpsiyonunun bağıl enerjileri.	112
Tablo 7.4: $\text{CuCo}_2\text{O}_4(311)$ yüzeyinde LiSe (molekül) adsorpsiyonunun bağıl enerjileri.	112
Tablo 7.5: $\text{CuCo}_2\text{O}_4(311)$ yüzeyinde Li_2Se (molekül) adsorpsiyonunun bağıl enerjileri. Enerjiler, Li_8Se_4 birim hücresinden Li_2Se parçasının (kristal olarak gösterilmiştir) ve vakumda Li_2Se molekülünün (molekül olarak gösterilmiştir) enerjisine dayanarak hesaplanmıştır.	113
Tablo 8.1: Adsorpsiyon enerjileri. (PAA+2CA durumu için etkileşim (H-bağı) enerjileri).	137
Tablo 8.2: Verilen sistemler için HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve HOMO-LUMO aralığı.	138
Tablo 9.1: Li-Se pil sistemlerinde kullanılan elektrokatalizörlerin elektrokimyasal performanslarının kendi aralarında ve literatürde yapılan çalışmalar ile karşılaştırılması.	148
Tablo 9.2: Li-Se pil sistemlerinde kullanılan PAA-CA bağlayıcısı ve literatürde raporlanan bağlayıcı çalışmalarının elektrokimyasal performanslarının karşılaştırılması.	149

1. GİRİŞ

Son yıllarda, ekonomik büyüme ve artan sanayileşme nedeniyle, enerji tüketimi büyük ölçüde artmıştır. Uluslararası Enerji Ajansı'na (IEA) göre, Devlet Politikaları Senaryosu (STEPS) kapsamında toplam enerji talebinin 2050 yılında 743,9 Exajoule (EJ)'ye yükseleceği tahmin edilmektedir [1]. Günümüzde fosil yakıtlar hala bu enerji talebinin çoğunluğunu oluşturmaktadır. Ancak küresel enerji talebinde fosil yakıtların tüketimi kaçınılmaz olarak büyük miktarda sera gazı salınımına neden olmaktadır. Karbon dioksit (CO₂), kükürt dioksit (SO₂), karbon monoksit (CO) ve azot oksit (NO) emisyonları, insan yaşamını ve enerji sektöründe sürdürülebilir kalkınmayı etkileyen çevre kirliliğine ve iklim değişikliğine neden olmaktadır [2]. Dolayısıyla fosil yakıt tüketiminin azaltılmasında yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji ihtiyacı önem kazanmaktadır.

Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı'na (IRENA) göre, Paris Anlaşması'nın ortalama küresel sıcaklık artışını 2 °C'nin çok altında tutma hedefini karşılamak için fosil yakıt bazlı olmayan üretim kaynaklarının, yani yenilenebilir enerji kaynaklarının payı 2030 yılına kadar küresel olarak %57'ye çıkmalıdır. Yenilenebilir enerji üretimindeki artışla birlikte, yenilenebilir kaynakların, özellikle de %18'lik ek enerji üretimi ile güneş ve %17'lik rüzgâr türbinlerinin, yenilenebilir enerjideki artışın üçte ikisini oluşturacağı öngörülmektedir [3]. Ancak bu yenilenebilir enerji kaynakları hava koşullarına bağlı olduğu için kesintilidir. Örneğin, güneş panelleri bulutlu havalarda verimli çalışamazken rüzgâr türbinleri sakin hava koşullarında etkisizdir. Bu nedenle enerji depolama sistemleri enerji talebi ile arzı arasında uygun bir denge sağlamak amacıyla en pratik ve verimli seçenek olarak kabul edilmektedir. Enerji depolama sistemleri sayesinde yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen elektrik enerjisi depolanabilmektedir.

Lityum-iyon piller daha yenilenebilir ve sürdürülebilir bir gelecek için hayati bir enerji depolama aracı haline gelmiştir. 1991 yılında Sony tarafından ticarileştirilmiş ve ticarileştirildikten kısa bir süre sonra, yüksek enerji yoğunluğu ve iyi performansı nedeniyle hızla popülerlik kazanmıştır. Günümüzde lityum-iyon piller, elektronik ve ulaşım sektörlerinde, özellikle de elektrik şebekesi uygulamalarında ve plug-in hibrid

elektrikli araçlarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Lityum-iyon pil üretim endüstrilerinin büyük çoğunluğu Çin, ABD, Asya ve Avrupa’da bulunmaktadır [4].

Lityum-iyon piller katot olarak lityum metal oksit, anot olarak grafitik karbon ve elektrolit olarak inorganik çözünmüş lityum tuzundan oluşur. Lityum-iyon arkasındaki teknoloji, lityum iyonlarının şarj ve deşarj işlemleri sırasında elektrotlar arasında ileri geri gidip geldiği interkalasyon reaksiyonlarına dayanmaktadır. Bu şarj ve deşarj süreçleri öncelikle lityum iyonlarının ve elektronların, elektrotların katı yapısı içinde minimum yapısal değişikliklerle tersine çevrilebilir adsorpsiyonunu içerir. Ancak bu özellik lityum iyon pillerin yük depolama kapasitesini ve enerji yoğunluğunu sınırlamaktadır [5]. Metal oksitlerinin interkalasyon reaksiyonlarında katot elektrot malzemeleri olarak kullanılması ile lityum iyon pillerin toplam enerji yoğunluğu teorik sınıra (300-350 Wh/kg) yaklaşmaktadır. Bu da lityum-iyon elektrikli araçların geleneksel benzinli araçların yerini tamamen alamamasına neden olmaktadır[6]. Bu bağlamda, lityum-iyon pillere yüksek enerji yoğunluklu alternatifler geliştirmek için lityum ve kalkojen (S, Se ve Te) elementleri arasındaki iki elektronlu elektrokimyasal redoks reaksiyonlarına dayanan lityum-kalkojen piller, yüksek enerji yoğunlukları ve teorik kapasiteleri nedeniyle yeni nesil yüksek enerji yoğunluklu enerji depolama cihazları için en olası adaylar olarak kabul edilmektedir [7]-[9]. Lityum-Selenyum (Li-Se) piller de bu pil sistemlerinden biridir. Bu tez çalışmasında Li-Se pillerde karşılaşılan sorunlara yenilikçi çözümler araştırılmış ve performans artışının sağlanması hedeflenmiştir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Lityum metal pilleri için kükürt (S), selenyum (Se) gibi kalkojen elementleri katot malzemeleri için umut vadetmektedir. Kalkojen elementlerinden kükürt, ucuzdur, bol bulunur ve toksik değildir. Ayrıca yüksek teorik kapasite (~ 1675 mAh/g) ve teorik enerji yoğunluğuna (~ 2600 Wh/kg) sahiptir. Bu önemli avantajlara rağmen, Li-S piller pratikte önemli güçlüklerle karşılaşarak düşük elektrokimyasal performansa ve hızlı kapasite kaybına neden olan ciddi problemlerle karşı karşıyadır. Bu problemler şöyle sıralanabilir: i) kükürtün yalıtkan bir doğaya sahip olması, ii) çevrim sırasında oluşan uzun zincirli lityum polisülfütlerin elektrolit içerisinde çözünüp, lityum anoda difüz ederek “mekik etkisi”ne sebep olması, iii) çevrim esnasında elektrotta meydana gelen yüksek hacim genişlemesi [10],[11]. Bu problemlere çözüm bulmak için literatürde

çok sayıda farklı yaklaşımlar önerilmesi ile Li-S pillerde önemli gelişmeler sağlanmış olmasına rağmen yakın gelecekte ticarileşmesi öngörülmemektedir.

Son zamanlarda, Li-S pillere alternatif olarak, şarj edilebilir Li-Se piller, selenyumun çeşitli avantajları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Bu avantajlardan biri, selenyumun yarı iletken yapısından dolayı kükürete göre ($\sim 10^{-30}$ S/cm) çok daha yüksek bir elektriksel iletkenliğe ($\sim 10^{-3}$ S/cm) sahip olmasıdır [12],[13]. Böylece daha yüksek miktarda aktif madde kullanımı ve daha hızlı şarj-deşarj performansı mümkün olur [14]. Ayrıca selenyumun teorik gravimetrik kapasitesi kükürttten düşük olmasına rağmen, kükürt ($2,07 \text{ g/cm}^3$) ile kıyaslandığında yüksek yoğunluğa ($4,82 \text{ g/cm}^3$) sahip olduğu için teorik hacimsel kapasite yoğunluğu (3254 mAh/cm^3) kükürt ile neredeyse aynı değerdedir. Selenyum, bu avantajları sayesinde, özellikle taşınabilir, küçük elektrikli parçalar için yüksek enerji yoğunluğa sahip lityum bataryalarda umut vaat eden bir katot malzemesi olarak öne çıkmaktadır [15]. Ayrıca, Li-S pillerinin aksine, yapılan çalışmalarda Li-Se pillerin düşük maliyetli karbonat bazlı çözücülerde kararlı olduğu gözlenmiştir [16],[17]. Ancak, bu avantajlara rağmen, günümüzde Li-Se piller üzerine yapılan çalışmalar yenidir ve Li-S pillerde meydana gelen problemlerin Li-Se pillerde de meydana geldiği düşünülmektedir. Bu problemler, eter bazlı elektrolitler kullanıldığında elektrolit içerisinde poliselenit bileşiklerinin çözünmesi,deşarj sırasında meydana gelen hacim genişmesi ve son ürün olan lityum selenürün (Li_2Se) yüzeyde homojen bir şekilde dağılmaması olarak sıralanabilir. Bu problemler de pilde kapasite azalmasına ve zayıf çevrim performansına sebep olur.

Bu tez çalışmasında, selenyum/Ketjen siyahı (Se/KB) kompozitinin Li-Se pillerde katot malzemesi olarak kullanılmasıyla farklı elektrolit sistemlerinde çalışma mekanizmasının incelenmesi ve performansının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Öncelikle, farklı (in-situ ve ex-situ) karakterizasyon yöntemleri kullanarak, farklı elektrolit çözücülerinin Li-Se pillerinin elektrokimyasal performansına etkileri incelenmiştir. Daha sonra, Li-Se pillerin elektrokimyasal performansını etkileyen problemlere karşı elektroadsorbent/elektrokatalizör ve bağlayıcı gibi farklı çözümler sunularak, Li-Se pillerin elektrokimyasal performansları detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Sunulan tez çalışmasının içeriği şu şekilde özetlenebilir:

- Lityum-selenyum pil sistemlerinde Se'nin hem elektriksel iletkenliğini arttırmak hem de hacim genleşmesinin üstesinden gelmek için düşük maliyetli Ketjen siyahı (KB) kullanılarak Se/KB kompoziti hazırlanmıştır. İlk olarak Bölüm 5'te hazırlanan Se/KB elektrodunun farklı Se/Karbon oranları ve bilyeli değirmen ile farklı sentez süreleri ile, eter ve karbonat bazlı elektrolit optimizasyonundan sonra farklı konvansiyonel bağlayıcıların etkileri denenerek elektrot optimizasyonu sağlanmıştır.
- Li-Se pillerde farklı elektrolit çözeltileri kullanıldığında (karbonat ve eter bazlı), Li-Se pillerinin elektrokimyasal performanslarında farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir. Bu kapsamda Bölüm 6'da farklı (in-situ CV, EIS ve ex-situ UV) karakterizasyon yöntemleri kullanarak, kullanılan elektrolit çözücüsünün Li-Se pillerinin elektrokimyasal performansına etkilerini incelenmiş ve Li-Se pillerin temel çalışma mekanizmasını tayin edilmiştir.
- Li-Se pil sisteminde, son ürün olarak oluşan Li_2Se 'nin yüzeyde homojen olmayan birikmesi düşük kapasite ve yüksek direnç değerlerine sebep olur. Bu problemlerin üstesinden gelebilmek ve elektrokimyasal performansını geliştirmek için Bölüm 7'de Se/KB kompozitine az miktarda eklenen iki farklı elektrodsorbent/elektrokatalizörün etkisi incelenmiştir. Bu amaçla elektrodsorbent/elektrokatalizör olarak Alüminyum (Al) içeren bir metal organik çerçeve (MOF) ve bimetalik CuCo_2O_4 kullanılmıştır. Burada kullanılan MOF bileşiği Fransa'da bulunan CNRS, PSL Üniversitesinden sağlanmıştır. CuCo_2O_4 bileşiği ise çevre dostu olan hidrotermal yöntem ile sentezlenerek elde edilmiştir.
- Li-Se pil sistemlerinin elektrokimyasal performansını artırmak için Bölüm 8'de fiziksel olarak çapraz bağlanan poliakrilik asit (PAA) ve sitrik asit (CA) kullanılarak PAA-CA bağlayıcısı elde edilmiştir. Elde edilen bağlayıcının deşarj sırasında Se'nin Li_2Se 'ye dönüşümünde meydana gelen hacim genleşmesini tolere ettiği ve aktif malzeme ile iletken karbon ajan arasında iyi bir bağ sağlayarak iletkenliği artırdığı tespit edilmiştir.

2. LİTYUM METAL PİL SİSTEMLERİ

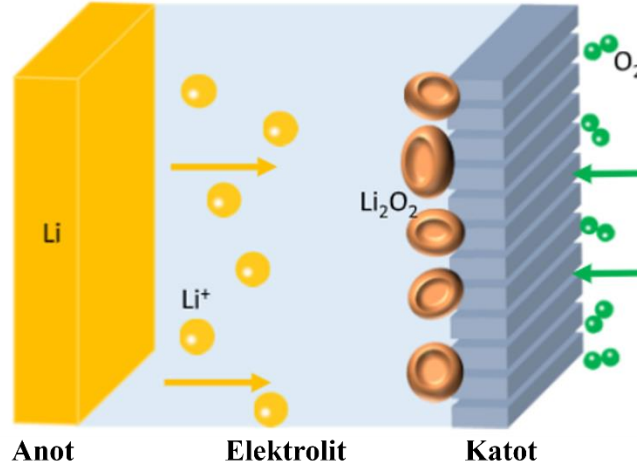
2.1. Giriş

Lityum-iyon piller, 1991 yılında Sony tarafından ticarileştirilmesiyle birlikte dünya genelinde pek çok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Ancak, günümüzde Li-iyon piller, büyük ölçekli sistemler veya elektrikli araç uygulamaları için sınırlı enerji yoğunluğuna sahiptir. Artan enerji depolama ihtiyacı talebini karşılamak için yüksek enerji yoğunluğuna ve uzun çevrim ömrüne sahip alternatif şarj edilebilir pil sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda, periyodik tabloda Grup 16'da (VIA) bulunan O₂, S ve Se gibi kalkojenler, yüksek enerji yoğunlukları nedeniyle umut verici katot malzemeleri olarak düşünülmektedir. Bu bölümde Li-O₂ ve Li-S pilleri ele alınacaktır.

2.2. Lityum-Oksijen (Li-O₂) Pil Sistemleri

Şarj edilebilir lityum-oksijen pilleri Li-iyon pillerden neredeyse on kat daha yüksek olan son derece yüksek teorik enerji yoğunluğu nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Li-iyon pillerinin kapalı sisteminin aksine, Li-O₂ pilleri, katot aktif malzemesi olan oksijenin ortam atmosferinden solunabildiği açık bir hücre yapısına sahiptir. Bu durum bataryanın ağırlığını azaltır ve böylece Li-O₂ bataryasının enerji yoğunluğunun artmasına yardımcı olur [18]. 1996 yılında polimer-organik elektrolit ve karbon-kobalt kompozit katot içeren ilk su içermeyen Li-O₂ pili Abraham ve Jiang tarafından yapılmıştır [19]. Bu çalışmayı, Bruce ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan mangan dioksit-süper S katoda sahip Li-O₂ pillerinin 50'den fazla döngü boyunca yeniden şarj edilebilirliğinin doğrulanması izlemiştir ve ardından sulu olmayan Li-O₂ pilleri dünya çapında önemli bir ilgi görmüştür [20].

Tipik bir Li-O₂ pili Li metal anot, organik elektrolit ve gözenekli katottan oluşur ve çalışma prensibi **Şekil 2.1**'de gösterilmiştir. Deşarj sırasında Li iyonları anottan katoda hareket ederek indirgenmiş O₂ molekülüyle birleşir, Li₂O₂ oluşturur ve katot yüzeyinde birikir. Şarj sırasında, bu süreç Li iyonlarının geri hareket etmesi ve O₂ salınımı ile ters yönde ilerler. Li-O₂ pilinin elektrokimyasal reaksiyonu aşağıdaki gibidir [21]:



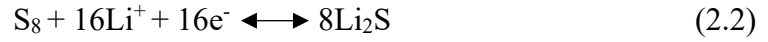
Şekil 2.1: Li-O₂ pilinin çalışma prensibi [21].

Li-O₂ pilleri büyük bir uygulama potansiyeline sahip olsa da bu pil sistemi çeşitli zorluklara sahiptir. Örneğin, çevrim esnasında deşarj ürünlerinin yavaş oluşum ve ayrışma kinetiği, düşük hız kapasitesine yol açar. Ayrıca süperoksit türleri gibi deşarj ara ürünlerinin oluşumuna bağlı olarak katot korozyonu ve elektrolit ayrışmasının meydana gelmesi, çevrim performansını düşürür. Dolayısıyla, düşük deşarj kapasiteleri, zayıf hız kapasiteleri ve düşük çevrim kararlılıkları Li-O₂ pil sistemlerinin pratik uygulamalarını büyük ölçüde engellemektedir [22].

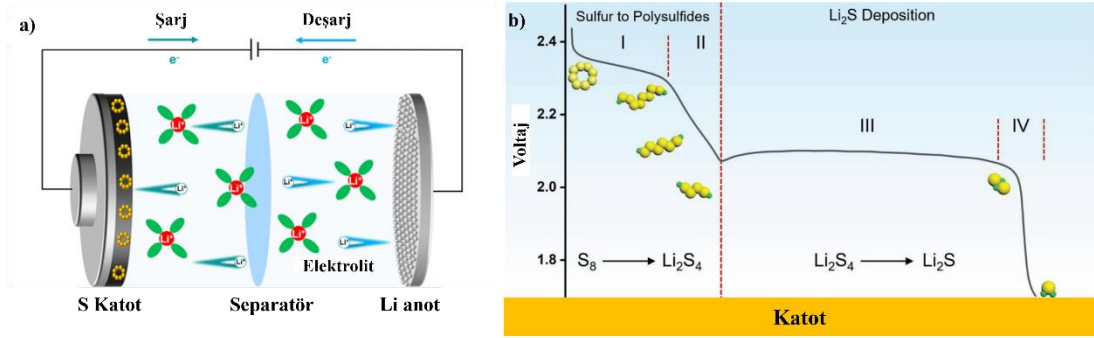
2.3. Lityum-Kükürt (Li-S) Pil Sistemleri

Lityum-kükürt (Li-S) pilleri, ilk olarak 1960'larda elektrokimyasal güç kaynakları için bir alternatif olarak düşünülmeye başlanmıştır. Ancak, yapılan denemeler sonrası pratikte uygulaması başarılı bir şekilde sonuç vermeyince, Li-S pilleri alanındaki araştırmalar oldukça yavaşlamıştır. 2009 yılında Linda Nazar ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmanın ardından Li-S pillere olan ilgi büyük oranda artmıştır [23]. Li-S piller yüksek teorik kapasite (1675 mAh/g) ve yüksek teorik enerji yoğunluğu (2600 Wh/kg) sağlamaktadır. Ayrıca, kükürt doğada bol bulunur, ucuz ve çevre dostudur [24],[25]. Son yıllarda, alternatif elektrokimyasal enerji depolama batarya teknolojisinde, düşük maliyetli ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip Li-S piller, yeni nesil enerji depolama sistemleri için potansiyel adaylardan biri olarak kabul edilmektedir.

Li-S pil sisteminin çalışma prensibi **Şekil 2.2a**'da gösterilmektedir. Tipik olarak, Li-S pilleri metalik lityum anot, kükürt katot, polimer separatör ve lityum tuzu içeren sıvı organik elektrolitten oluşur. Geleneksel Li-iyon pillerdeki lityum iyonu ekleme (intercalation) ve çıkarma (de-intercalation) mekanizmasından farklı olarak, Li-S pillerde dönüşüm (conversion) reaksiyonu gerçekleşir [6]. Çevrim esnasında lityum ile kükürt bir araya gelerek polisülfid adı verilen bileşikler oluştururlar. Li-S pillerin elektrokimyası aşağıdaki reaksiyona dayanır.



Burada kükürtün oda sıcaklığında termodinamik olarak kararlı formu olan siklo-S₈, lityum iyonları ile reaksiyona girer ve deşarj sırasında 16 elektron ile Li₂S'ye indirgenir. Li-iyon pillerde yaygın olarak kullanılan ve nispeten düşük buhar basınçlarına ve yüksek iyonik iletkenliklere sahip olan karbonat bazlı elektrolitler, Li-S pillerde kullanılamamaktadır. Bunun nedeni polisülfitlerin karbonat bazlı elektrolitlerle nükleofilik bir ekleme veya yer değiştirme reaksiyonu yoluyla reaksiyona girmesidir. Bu durum aktif kükürt kaybıyla Li-S pillerinin kapasitesinde ani bir azalmaya yol açar ve Li-S hücreleri ilk birkaç döngüde başarısız olmaktadır [26],[27]. Bu sebeple Li-S pillerde yapılan çalışmalarda genel olarak eter bazlı çözücüler kullanılmaktadır. Kükürtün indirgenme reaksiyonunun dönüşüm mekanizması, çok adımlı elektron transferi nedeniyle oldukça karmaşıktır. **Şekil 2.2b**'de gösterildiği gibi, kükürtün indirgenme reaksiyonu dört bölgeye ayrılabilir. Bölge 1 katı-sıvı reaksiyonu ile S₈'den çözünür uzun zincirli Li₂S₈'e dönüşümünü gösterirken, Bölge 2 sıvı-sıvı reaksiyonu olan Li₂S₈'in çözünür kısa zincirli Li₂S₄'e indirgenme sürecini gösterir. Bölge 3'te çözünür Li₂S₄, uzun alt voltaj platosunda çözünmeyen Li₂S₂ ve Li₂S türlerine indirgenir. Bölge 4'te ise katı-katı dönüşüm reaksiyonu ile Li₂S₂'nin Li₂S'ye daha fazla indirgenmesi gerçekleşir [28]. Genel olarak, deşarj profili temelinde (**Şekil 2.2b**), 2,3 ve 2,1 V'ta iki deşarj platosu olduğu görülür. Eter bazlı elektrolitlerde Li-S pillerin deşarj eğrisine göre dönüşüm mekanizması sülfürden polisülfitlere katı-sıvı indirgenmesi ve ardından sıvı-katı dönüşümü ile Li₂S birikimi olarak özetlenebilir [29].



Şekil 2.2: Li-S pilinin çalışma prensibi. a) Li-S pilinin şematik gösterimi [29] ve b) teorik deşarj platosu [28].

Lityum-iyon bataryaların yerini alma konusunda büyük potansiyele sahip olmasına rağmen, Li-S piller hala birkaç kritik sorunla karşı karşıyadır. Li-S pillerinde görülen problemler aşağıdaki gibi sıralanabilir [30]-[33]:

- Kükürtün yalıtkan olması,
- Deşarj sırasında oluşan polisülfidlerin elektrolitte çözünmesi ve çözünen polisülfidlerin çevrim sırasında anot ve katot arasında gidip gelerek sürekli indirgenmesi (mekik etkisi),
- Deşarj sonunda oluşan son ürünün (Li_2S) yalıtkan olması ve elektrolitte çözünmeyen bu ürünün elektrot yüzeyinde homojen olmayan birikimi,
- Deşarj sonunda meydana gelen hacim genişlemesi (%80),
- Reaktif olan Li metalinin anot olarak kullanılması.

Bahsedilen problemlerin üstesinden gelmek amacıyla, bu zamana kadar literatürde pek çok çözüm önerisi geliştirilmiştir. Kükürtün yüksek iletkenliğe sahip karbon yapılarının içine hapsedilmesi, katot ve anot arasında ara tabaka kullanımı, separator yüzeyinin modifiye edilmesi, elektrolit optimizasyonu, Li metal anot yüzeyinin modifiye edilmesi ve katotta elektrokatalizör kullanımı gibi çalışmalar ile kükürtün elektriksel iletkenliği artırılmış, polisülfidlerin çözünürlüğü engellenmeye çalışılmış ve polisülfidlerin dönüşüm kinetiği artırılmaya çalışılmıştır. Tüm araştırma ve geliştirme çabalarına rağmen, Li-S pillerin elektrokimyasal performansı belli bir boyuta kadar iyileştirilebilmiş, ticari açıdan uygulanabilir bir Li-S batarya geliştirmek hala önemli bir zorluk teşkil etmektedir [34].

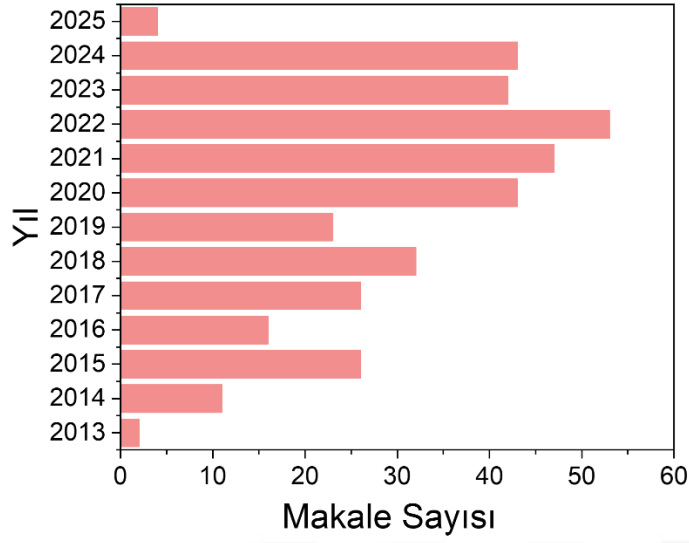
3. LİTYUM SELENYUM PİL SİSTEMLERİ

3.1. Giriş

Li-S piller yüksek enerji yoğunluklarına sahip olması sebebiyle son yıllarda büyük ilgi görmüş fakat **Bölüm 2.3**'te bahsedildiği gibi, bu pillerin ticari kullanımı kendi iç sınırlamaları nedeniyle hala kısıtlıdır. Bu pillerde karşılaşılan sorunların çözümü için farklı yöntemler kullanılmış ancak tam olarak başarı elde edilememiştir. Bu sebeple, gelişmiş enerji depolama sistemleri için yeni elektrot malzemeleri üzerine çalışmalar hız kazanmıştır. Periyodik tabloda kükürt ile aynı grupta yer alan elementel selenyum (Se), son yıllarda şarj edilebilir piller için yeni bir katot malzemesi adayı olarak ön plana çıkmaktadır.

Selenyum, $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^4$, 1818 yılında J.J. Berzelius tarafından keşfedilen periyodik tabloda grup 16'da (VIA) bulunan bir kalkojendir [35]. Se'nin başlıca allotropları arasında termodinamik olarak kararlı hekzagonal (trigonal) Se (t-Se, Se_n zincirlerinden oluşan metalik gri form) ve Se_8 halkalarından oluşan çeşitli monoklinik Se bulunur. Selenyum fotovoltaiik ve fotoiletken özellikleri nedeniyle, uzun yıllar fotosellerde, sensörlerde araştırılmış ve uygulanmıştır [36].

1960'larda lityum-kükürt (Li-S) pilleri elektrokimyasal güç kaynakları için bir alternatif olarak düşünölmeye başlandığında, Li-Se pillerinin de potansiyeli incelenmiştir. Ancak, pratikte uygulaması başarılı bir şekilde sonuç vermediğinden araştırmalara uzun bir süre ara verilmiştir ve bu kapsamda yapılan ilk çalışma Amine ve arkadaşları tarafından 2012 yılında yayınlanmıştır [37]. Yapılan bu çalışma ile umut vadeden sonuçlar elde edilmiş ve elektrokimyasal enerji depolama için Li-Se pil çalışmalarına yeniden başlanmıştır. **Şekil 3.1**'de göröldüğü gibi, 2012 yılından bu yana Li-Se pilleri alanında yapılan çalışma sayısı artış göstermiştir. 2025 yılının Nisan ayına kadar yayınlanan inceleme makaleleri hariç toplam makale sayısı 368'dir.



Şekil 3.1: Web of Science taramasına göre Li-Se pil çalışmaları için yıl bazında makale sayısı. (Anahtar kelimeler: Li-Se batteries).

Li-S ve Li-Se pil sistemlerindeki hücre voltajı, teorik kapasite ve teorik enerji yoğunluğu değerleri **Tablo 3.1**'de kıyaslanmıştır. Selenyumun teorik kapasitesinin (675 mAh/g), S'nin teorik kapasitesinden (1675 mAh/g) daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak, S'nin yoğunluğu (2,07 g/cm³) ile kıyaslandığında selenyum yüksek yoğunluğa (4,82 g/cm³) sahip olduğu için teorik hacimsel kapasite (3254 mAh/cm³) kükürt ile neredeyse aynı değerdedir. Selenyum, bu avantajı sayesinde, özellikle taşınabilir, küçük elektrikli parçalar için yüksek enerji yoğunluğa sahip lityum bataryalarda umut vaat eden bir katot malzemesi olarak öne çıkmaktadır [14], [15]. Ayrıca, selenyum yarı iletken yapısından dolayı yalıtkan olan kükürte ($\sim 10^{-30}$ S/cm) kıyasla çok daha yüksek bir elektriksel iletkenliğe (10^{-3} S/cm) sahiptir [12],[38]. Böylece daha yüksek miktarda aktif madde kullanımı ve daha hızlı şarj-deşarj performansı mümkün olur [39]. Bu avantajları nedeniyle, Li-Se bataryalarının enerji depolamanın geleceğinde büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.1: Li-S ve Li-Se pil sistemlerinin voltaj, kapasite ve spesifik yoğunlukları kıyası.

	<i>Li-S</i>	<i>Li-Se</i>
<i>Hücre Voltajı (V)</i>	2,2	2,0
<i>Katot spesifik kapasitesi (mAh/g)</i>	1675	675
<i>Katot enerji yoğunluğu (Wh/cm³)</i>	3467	3254
<i>Katot enerji yoğunluğu (Wh/kg)</i>	2567	1155

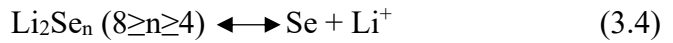
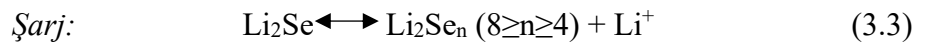
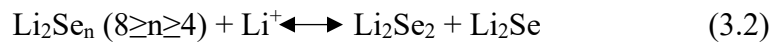
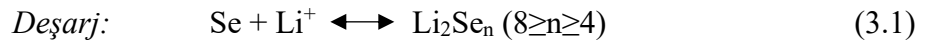
Ayrıca, selenyum yer kabuğunda kükürttten daha az miktarda bulunan bir element olup, bu nedenle yüksek maliyetlidir. Amerika Birleşik Devletleri Jeoloji Araştırma Kurumu (USGS) tarafından 2024 yılında yayımlanan verilere göre, elementel kükürdün kilogram başına ortalama fiyatı 0,1 ABD doları iken, selenyum için bu değer 23 ABD doları olarak rapor edilmiştir [40]. Ancak dünyada önümüzdeki birkaç on yıl boyunca selenyum talebini rahatlıkla karşılayabilecek rezervler bulunmaktadır. Selenyumun bir diğer dezavantajı kükürte kıyasla daha yüksek toksisiteye sahip olmasıdır. Ancak selenyumun kimyasal yapısına göre toksiklik oranı değişiklik göstermektedir. Se bazlı bataryalarda yer alan elementel Se ve metal selenitler pratikte insan sağlığını tehdit edecek derecede toksik değildir. Ayrıca selenyumun erime noktası (221 °C), kükürt (115 °C) ile karşılaştırıldığında daha yüksektir ve Se katodu S katoduna göre daha güvenli olduğu söylenebilir [36].

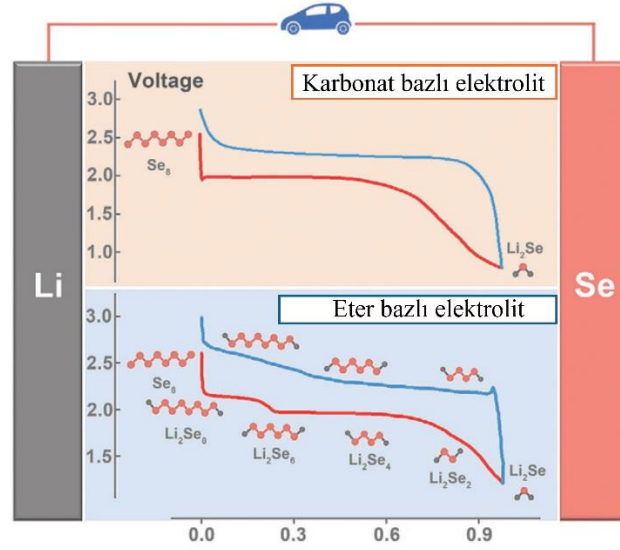
3.2. Li-Se Pil Sistemlerinin Çalışma Mekanizması

Tipik bir Li-Se pil hücresi Se katot, Li anot, lityum tuzu içeren organik elektrolit ve bir separatörden oluşmaktadır. Se'nin genel redoks reaksiyonu $\text{Se} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_2\text{Se}$ şeklindedir. Deşarj sürecinde, düşük potansiyele sahip lityum anot, Li^+ iyonlarını ve elektronları serbest bırakır. Lityum iyonları elektrolit aracılığıyla katoda doğru ilerleyerek selenyumla reaksiyona girerken, elektronlar harici devre üzerinden katoda ulaşır. Şarj sırasında ise, uygulanan voltaj etkisiyle bu süreç ters yönde gerçekleşir. Ancak selenyumun elektrokimyası büyük ölçüde pilde kullanılan elektrolitlerin doğasına bağlıdır. Amine ve çalışma arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada kullanılan elektrolit türünün selenyum bazlı pillerin elektrokimyasal davranışını etkilediğini göstermiştir [37]. Li-Se pillerinde genellikle iki tip organik elektrolit

kullanılmaktadır. Bunlar karbonat bazlı ve eter bazlı elektrolitlerdir. Karbonat bazlı elektrolitlerde selenyum Li_2Se 'ye tek adımda indirgenirken, eter bazlı elektrolitlerde birkaç adımda indirgenmektedir. Ancak, bazı literatür raporları, poliselenitlerin karbonat bazlı elektrolitlerde çözünmesini engellemek için poliselenit ara maddelerinin gözenekli karbonların içine hapsedilmesi gerektiğini iddia etmiştir [13], [41]. Li-Se pillerinin ayrıntılı elektrokimyasal mekanizması hala net olmadığı için çalışma mekanizmasındaki bu belirsizlik sebebiyle, elektrolit çözücülerinin Li-Se hücre performansları üzerindeki etkisini daha iyi anlamak için ayrıntılı analizlerin yapılması kritik önem taşımaktadır. Ancak literatürde genel kanı, Se'nin karbonat bazlı elektrolitlerde Li_2Se 'ye tek basamaklı, eter bazlı elektrolitlerde ise kademeli olarak indirgendiği yönündedir; bu durum aşağıda detaylı şekilde açıklanacaktır.

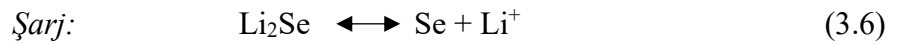
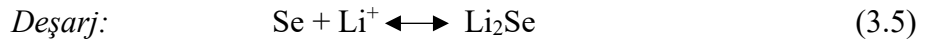
Cui ve çalışma arkadaşları eter bazlı elektrolitlerde Se katodun indirgenme/yükseltgenme mekanizması üzerine detaylı bir çalışma yapmışlardır[38], [42]. Bu çalışmada, eter bazlı elektrolit içinde Li-Se pillerindeki selenyumun indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının, **Şekil 3.2'**de görüldüğü gibi, Li-S pillerindekine benzer şekilde kademeli olarak gerçekleştiği gösterilmiştir. Eter bazlı elektrolitlerde, deşarj sırasında Se önce lityum poliselenite (Li_2Se_n) ($n \geq 4$) indirgenir ve ardından Li_2Se_2 ve Li_2Se 'ye indirgenir. Şarj sırasında ise Li_2Se önce Li_2Se_n 'e ($n \geq 4$) ve daha sonra elementel Se'ye oksitlenir (**Denklem 3.1-3.4**).





Şekil 3.2: Karbonat ve eter bazlı elektrolitlerdeki Li-Se pillerin şarj/deşarj davranışlarının şeması [43].

Daha evvel **Bölüm 2.3**'te bahsedildiği gibi, Li-S pillerde karbonat bazlı elektrolit kullanıldığında karbonil gruplarına nükleofilik saldırı nedeniyle elektrolitler ayrışmaya uğrar ve Li-S pillerde çevrim performansının düşük olmasına sebep olur. Li-S pillerin aksine, Li-Se pillerin karbonat bazlı elektrolitler ile daha uyumlu olduğu görülmüştür. Karbonat bazlı elektrolitlerde, Li-Se pilleri tipik olarak **Şekil 3.2**'de gösterildiği gibi tek fazlı bir dönüşüm reaksiyonu sergiler. Cui ve çalışma arkadaşları Se, Li_2Se ve Li_2Se_n 'in ($n \geq 4$) karbonat çözücülerinde çözünmediğini göstermişlerdir [42]. Se'nin karbonat bazlı elektrolitlerde ara Li_2Se_n ($n \geq 4$) olmadan doğrudan Li_2Se 'ye indirgendiği ve daha sonra oluşan Li_2Se 'nin doğrudan elementel selenyuma yükseltgendiği sonucuna varılmıştır. Diğer çalışmalar da Se ve Li_2Se arasındaki doğrudan dönüşümü göstermiştir [13],[41]. Deşarj ve şarj anında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (**Denklem 3.5 ve 3.6**).



Karbonat bazlı sistemlerde poliselenitlerin çözünmemesi, pil çevrim performansını önemli derecede etkileyen mekik etkisinin olmaması ve ucuz karbonat bazlı elektrolitler ile uyumlu olması ile Se katodu S'ye göre benzersiz avantajlar sağlamaktadır.

3.3. Li-Se Pil Sistemlerinde Karşılaşılan Problemler

Selenyum periyodik tabloda kükürt ile aynı grupta bulunur, bu durum onları birçok açıdan benzer kılmaktadır. Dolayısıyla, selenyumun üstün avantajlarına rağmen, Li-S pillerde meydana gelen yaygın problemlerin çoğu Li-Se pilleri için de geçerlidir. Li-Se pillerin elektrokimyasal performansını kötü yönde etkileyen bu problemler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

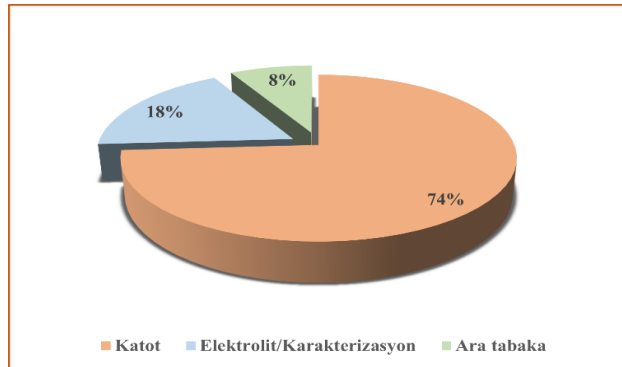
- **Hacim genişlemesi meydana gelmesi:** Se katodu lityum ile reaksiyona girdiğinde deşarj sırasında oluşan Li_2Se sebebiyle hacim genişlemesine maruz kalır. Elementel selenyum ve lityum selenidin (Li_2Se) yoğunluğu çok farklıdır (elementel selenyum yoğunluğu $4,81 \text{ g/cm}^3$, lityum selenid yoğunluğu $2,07 \text{ g/cm}^3$), bu da şarj ve deşarj sırasında hacim değişikliğine neden olur [8]. Elektrotta hacim genişlemesi meydana gelmesi döngü sırasında genellikle ciddi şekilde elektrotta tozlaşmalara neden olur, bu da mekanik/elektriksel temasların kaybolmasına, nihayetinde hızlı kapasite azalmasına sebep olur.
- **Eter bazlı elektrolitlerde çözünebilir poliselenit bileşiklerinin oluşması ve mekik etkisine sebep olması:** Daha evvel **Bölüm 3.1**'de bahsedildiği gibi Li-Se pillerin elektrokimyasal performansı büyük oranda elektrolite bağlıdır. Literatürde karbonat bazlı elektrolitlerde de çok aşamalı bir katot reaksiyonu rapor edilse de raporların çoğu karbonat bazlı elektrolitler kullanıldığında Se ara ürünler oluşmadan doğrudan son ürün olan Li_2Se 'ye indirgenirken, eter bazlı elektrolitler kullanıldığında selenyum öncelikle uzun zincirli poliselenitlere daha sonra son ürün olan Li_2Se 'ye dönüştüğünü göstermektedir. Eter bazlı elektrolitlerde reaksiyonun katı-sıvı-katı fazları arasında oluşması ile daha kolay difüzyon sebebiyle daha yüksek başlangıç kapasitesi elde edilir. Ancak poliselenitlerin elektrolit içerisinde çözünmesi ve mekik etkisine sebep olması, aktif madde kullanımını azaltarak düşük tersinir kapasiteye sebep olur. Ayrıca, uzun zincirli poliselenitlerin elektrolit içinde çözünmesi hücrenin kendi kendine deşarj olmasına neden olur.
- **Yavaş reaksiyon kinetiği ve son ürün olan lityum poliselenit (Li_2Se) oluşumu:** Karbonat bazlı elektrolitlerde Se'nin Li_2Se 'ye katı-katı dönüşümü, Li-iyonlarının yavaş difüzyon kinetiği nedeniyle reaksiyon kinetiğini zayıflatır. Son deşarj ürünü olan Li_2Se 'nin yeteri kadar iletken olmaması ve

elektrolit içinde çözünmemesi de şarj sırasında elektrotlar üzerinde birikip hücre direncinin artmasına sebep olur. Ayrıca, Li_2Se 'nin şarj esnasında kolaylıkla okside olamaması, aktif malzeme kaybına sebep olur ve böylece hücrede hızlı kapasite kaybı meydana gelir.

- **Li metalinin anot olarak kullanılması ve Li dendrit oluşumu:** Li-Se pillerde anot olarak en elektropozitif (-3,04 V vs SHE) ve en hafif (6,941 g/mol) metal olan Li metali kullanılmaktadır. Pilin çalıştığı sırada geri dönen Li^+ iyonları Li yüzeyine tercihi olarak kaplanarak bir süre sonra dendrit oluşumuna sebep olur bu durum da oluşan dendritin separatörü delerek hücrenin kısa devre olmasına sebebiyet verir. Ayrıca, oluşan dendrit hücrede düşük Kolombik verimliliğe neden olur.

3.4. Li-Se Pil Sistemleri ile İlgili Literatür Çalışmaları

Li-Se pillerin elektrokimyasal performansını artırmak ve mevcut sorunları ortadan kaldırmak amacıyla yürütülen çalışmalar 2012 yılından itibaren başlamış olup, günümüze kadar literatürde birçok araştırma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların konu bazlı dağılımı **Şekil 3.3**'te gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, Li-Se pillerde var olan problemlerin üstesinden gelebilmek için, yapılan çalışmaların çok büyük bir bölümünü katot (pozitif elektrot) çalışmaları oluşturmaktadır. Bu çalışmaların yanı sıra Li-Se pillerinin mekanizmasını anlamak için farklı karakterizasyon yöntemleri ile çalışma mekanizmasında büyük rolü olan elektrolit çalışmaları ve Li anot yüzeyinin korunması ve poliselenitlerin anot ile katot arasındaki göçünü engellemek amacıyla ara tabaka ve adsorpsiyon çalışmaları da yapılmıştır. Literatürde yapılan bu çalışmalar, aşağıda gruplandırılarak özetlenmiştir.



Şekil 3.3: Li-Se pil çalışmaları konu bazlı dağılımı.

3.4.1. Katot Malzemelerin Geliştirilmesi

Li-Se pillerde literatürde yapılan çalışmalar genellikle katot çalışmaları ile ilgilidir. Bu çalışmalar çoğunlukla selenyumun çeşitli kaynaklardan türetilen farklı yapılarıdaki elektriksel olarak iletken konak malzemelere hapsedilmesi ile uygun katot elektrotlarının geliştirilmesine dayanmaktadır. Böylece selenyum katot elektrota daha fazla elektriksel iletkenlik kazandırılması, pil çevrim sırasında oluşacak elektrolit içerisinde çözünen poliselenitlerin (Li_2Se_x , $3 \leq x \leq 8$) katot kısmında kalması ve deşarj sırasında gerçekleşen hacim genişlemesinin azaltılması amaçlanmaktadır. Ayrıca, selenyum ve kükürtün birlikte kullanılmasıyla pillerde var olan dezavantajları elimine etmek için literatürde kükürt ile selenyumun alaşım oluşturarak katot olarak kullanıldığı çalışmalar yer almaktadır. Li dendritinin oluşması ve Se'nin hacminin önemli ölçüde genişlemesi de Li-Se pillerde katot olarak Li_2Se 'nin kullanılmasını da önermiştir. Ayrıca, poliselenitlerle afiniteyi artırmanın yanı sıra, poliselenit ara ürünlerinin dönüşüm sürecini hızlandırmak, böylece elektrolit içindeki konsantrasyonlarını azaltmak ve son ürün olan Li_2Se 'nin dönüşümünü hızlandırmak için uygun metal bileşiklerin katalizör olarak kullanılarak Se bazlı katotların üretilmesi son zamanlarda yoğun bir ilgi görmektedir. Tezin bu kısmında Li-Se pillerde kullanılan katot malzemeleri ele alınacaktır.

3.4.1.1 Selenyum/Karbon (Se/C) Kompozit Katot Çalışmaları

Selenyumun yarı iletken özellikleri ona yalıtkan kükürttten daha iyi iletkenlik kazandırsa da Se tozlarının doğrudan metal bir anotla eşleştirilmiş bir katot olarak kullanılması yetersiz elektrokimyasal reaktiviteye ve şiddetli polarizasyona yol açmaktadır. Bu durumun önüne geçebilmek için, iyi iletkenliğe sahip karbon malzemeler, Se için iletken katkı maddeleri ve konak malzemeler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu malzemeler sadece elektron transferini iyileştirmekle kalmaz, aynı zamanda iyon taşınımı için iyi kanallar sağlar. Böylece Li-Se pillerin elektrokimyasal performansı iyileştirilebilir.

Amine ve çalışma arkadaşlarının 2012 yılında yaptığı çalışma ile Li-Se pilleri araştırılmaya başlanmıştır. Yapılan bu çalışmada selenyumun karbon nanotüp (CNT) içine eriyik difüzyon (melt diffusion) yöntemiyle emdirilmesiyle Se/CNT kompoziti elde edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda, çeşitli karbon malzemeler selenyumu

hapsetmek için konak malzeme olarak kullanılmıştır. Se aktif malzemenin uygun gözenekli karbon bazlı malzemelerle kapsüllenmesi hacim değişikliklerini tamponlayabilir, poliselenit çözünmesini azaltabilir ve iyi elektron/iyon taşıma yolları sağlar.

İletken bir matris olarak gözenekli karbon malzemelerin yüksek spesifik yüzey alanı daha fazla aktif bölge sağlayabilir ve selenyum yükleme kapasitesini artırabilir. Ayrıca, Se iletkenliğini önemli ölçüde artırabilir ve poliselenit çözünmesini ve mekik etkisini geciktirebilir. Gözenekler tipik olarak mikro gözenekler (<2 nm), mezogözenekler (2-50 nm) ve makro gözenekler (>50 nm) olarak sınıflandırılır. Yüksek yüzey alanlarına sahip olan mikro gözenekli yapılar, poliselenitlerin çözünmesini kısıtlayabilir ancak yükleme işlemi sırasında erimiş Se'nin infiltrasyonunu sınırlı gözenek hacmi nedeniyle engelleyebilir. Makrogözenekli yapılar için ise bu durumun tam tersi meydana gelir. Mezogözenekli yapılar gözenek boyutları sayesinde Li-iyon difüzyonu ve kütle transferi için uygundur ve Se yüklemesini önemli derecede artırabilir. Bu sebeple, mikrogözenek-mezogözenek, mezogözenek-makrogözenek veya mikrogözenek-mezogözenek-makrogözenek kombinasyonları gibi iyi tasarlanmış hiyerarşik gözenek yapısı, daha fazla aktif bölge ve daha hızlı moleküler taşıma yolları sağlayarak poliselenitlerin geçişini ve erimiş Se'nin yüklenmesini dengeleyebilir. Bu sayede hiyerarşik gözenek yapıları genellikle üstün elektrokimyasal performans sergiler [44],[45].

Saf karbonlar ile eter bazlı elektrolitlerde oluşan polar poliselenit ara ürünleri arasındaki zayıf afinite göz önüne alındığında, polar yüzeye sahip heteroatom katkılı karbon konak malzemeler geliştirilmiştir. Heteroatomların (B, N, O, P, S vb.) katot malzemelere dahil edilmesi, selenyum türleriyle güçlü etkileşim kurabilen karbon iskeletleri üzerinde çok sayıda polar bölge oluşmasını sağlar. Heteroatom katkısı ile, polar moleküller arasındaki güçlü etkileşimler, poliselenitlerin anot ve katot arasındaki göçünü kısıtlayarak mekik etkisini engellemeye yardımcı olur [46]. Ayrıca, bol miktarda aktif bölge, Li-iyon taşınımını ve elektronik iletkenliği hızlandırarak Se türlerinin dönüşümünü de geliştirebilir. Örneğin yapılan bir çalışmada, Se konağı olarak iki boyutlu ZIF-8 türevli N katkılı gözenekli karbonlar elde edilmiş, bu benzersiz yapı ile karbonat bazlı elektrolitlerde N katkısının elektronik iletkenliği artırdığı ve gözenekli yapının ise hacim genişlemesini azalttığı gözlemlenmiştir [47]. Yapılan başka bir çalışmada ise Gu ve çalışma arkadaşları geleneksel bir Çin ilacı

(*ophiopogon japonicus*) kalıntısından, gözenekli, N heteroatom katkılı karbon nano tabakaları eter bazlı elektrolitlerde Se konak hücresi olarak kullanmışlardır. Elde edilen yüksek çevrim kararlılığı ve yüksek hız performansı, N katkılı heteroatomların poliselenit türlerine karşı gösterdiği güçlü kimyasal adsorpsiyon yeteneğine dayandırılabilir [48].

Tek bir heteroatom katkısına göre, iki farklı heteroatomun birlikte katkılanması, her bir atomun sağladığı sinerjik etkiler sayesinde poliselenitlerle daha güçlü kimyasal bağlar oluşturabilir. Böylece, malzeme yüzeyinde daha fazla aktif bölge oluşturarak Se ara ürünlerinin adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde artırabilir. Zhao ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada Li-Se pilleri için N ve O içeren çift heteroatom katkılı, hiyerarşik gözenekli karbon içinde hapsedilmiş bir Se katot hazırlanmıştır. Elde edilen katot malzemesi ile hem elektron transferi hızlandırılmış hem de hiyerarşik gözenekli yapı sayesinde elektrodun hacim değişimi etkili bir şekilde bastırılmıştır. Ayrıca, N ve O heteroatomlarının birlikte katkılanması karbon ve $\text{Li}_2\text{Se}/\text{Se}$ arasındaki etkileşimi de büyük ölçüde artırmış, aynı zamanda DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi) hesaplamaları, N ve O'nun birlikte katkılanmasının Li_2Se 'nin adsorpsiyon enerjisini tekli katkılara göre belirgin şekilde artırdığını göstermiştir [49]. Farklı çalışmalarda çeşitli heteroatom katkıları kullanılmış; örneğin, Lu ve çalışma arkadaşları O ve S katkılı üç boyutlu hiyerarşik gözenekli yapılarla Se'yi etkili şekilde hapsederken [50], Xia ve çalışma arkadaşları ise N ve S katkılı mikro gözenekli karbon yapılar tasarlayarak Se için konak ortamı oluşturmuştur [51].

İletken polimerler, organik polimerlerin esnekliğini ve mekanik avantajlarını korurken metallere benzer mükemmel elektriksel özellikler sergilerler, bu da onları Se'yi barındırmak ve şarj/deşarj döngüleri sırasında hacim değişikliklerini karşılamak için çok uygun hale getirir. Se türlerini doğrudan hapsetmenin yanı sıra, iletken polimerler gözenekli Se/Karbon kompozitleri oluşturmak için öncü olarak da kullanılabilir. Guo ve arkadaşları, poliakrilonitril/Se (PAN/Se) liflerinin ısıtılmasıyla karbonize poliakrilonitril/Se (CPAN/Se) bileşiğinden oluşan yeni bir organik selenit lif türü sentezlemiştir. Çalışmada, CPAN/Se elektrodunun yüksek bir kapasite sağladığı gösterilmiştir [52]. Diğer bir çalışmada ise, polipirol (PPy) ve KOH karışımının karbonize edilmesiyle mikrogözenekli, N katkılı karbon içinde sınırlanmış bir Se kompoziti üretilmiştir. Bu özgün mikrogözenekli yapı ve karbonize PPy'nin N katkısı,

elektriksel iletkenliği artırarak özellikle yüksek akım hızlarında pil performansını iyileştirmiştir [53].

Ayrıca, Se/C katot kompozit çalışmalarında bağlayıcı, aktif malzemeyi ve iletken maddeyi akım toplayıcı ile etkili bir şekilde birbirine bağlayarak, pil sisteminin uzun vadeli elektrokimyasal performansını ve dayanıklılığını doğrudan etkiler. Li-Se pillerde, d sırasında Se elektrottaki hacim genişlemesini hafifletmek için iki adet bağlayıcı çalışması yapılmıştır. Cheng ve çalışma arkadaşları, sodyum aljinat bağlayıcıya (Fe@SA) eser miktarda Fe⁺³ iyonu ekleyerek iyonik çapraz bağlayıcı bir bağlayıcı sentezlemişlerdir. Çalışmada, Fe@SA bağlayıcının hacim genişlemesini hafifletebildiği ve böylece elektrokimyasal performansı iyileştirdiği bildirilmiştir [54]. Xia ve çalışma arkadaşları bamyadan elde edilen bamyasakızını (OG) Li-Se piller için suda çözünür bir bağlayıcı olarak kullanmışlardır. Bu evre dostu OG bağlayıcı, elektrottaki hacim değişimini tolere edebilir ve çözünür poliselenitleri hapsedebilir, böylece elektrokimyasal performansı iyileştirir [55].

3.4.1.2 Se/S Alaşım Katot alışmaları

Li-S bataryalar, Li-Se bataryalara kıyasla daha düşük maliyetli olup daha yüksek kütlesel enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu bağlamda selenyum ve kkrt birlikte kullanılarak Li-S bataryaların dezavantajları elimine edilebilir. Selenyumun yüksek elektrik iletkenliği ise, kükürt katodunun performansını artırabilir. Böylece, selenyum/kükürt (Se_xS_y) alaşım katot malzemeleri, yüksek S kapasitesi ve yüksek Se iletkenliği özelliklerini bir araya getirerek katot aktif malzemeler olarak tamamlayıcı bir strateji oluşturmaktadır. Se ve S, her türlü mol oranında birbiriyle karışabilir ve 155 C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çeşitli kovalent bağlı bileşikler oluşturabilir. S bakımından zengin Se_xS_y katotlar daha yüksek özgül kapasite sunar; ancak düşük iletkenlikleri, düşük reaksiyon aktivitesine neden olur. Bu nedenle, Se ve S oranının dengelenmesi, her iki elementin güçlü ve zayıf yönlerini dengeleyerek en iyi elektrokimyasal performansın elde edilmesini sağlar [56]. Literatürde bu alandaki ilk çalışma 2012 yılında Amine ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş olup, ticari SeS₂ kullanılarak SeS₂/CNT kompoziti ile yapılmıştır. Daha sonra SeS_{0,7} [57], Se₂S₅ [58], Se_{0,2}S_{0,8} [59] gibi farklı oranlarda hazırlanmış katot kompozitleri çalışılmıştır.

3.4.1.3 Li₂Se Katot Çalışmaları

Katotlarda karşılaşılan sorunların yanı sıra, Li-Se piller Li metal anotla ilgili olarak da ciddi dendritik büyüme nedeniyle önemli zorluklarla karşı karşıyadır. Büyüyen dendrit kaçınılmaz olarak pillerin ömrünün kısılmasına ve hatta güvenlik tehlikesine yol açmaktadır. Bu sebeple, Se katoda alternatif katot malzemesi olarak Li₂Se kullanılmasına yönelik ilgi giderek artmaktadır. Li-Se pillerinde katot için aktif malzeme olarak kullanılan Li₂Se, teorik olarak Se'den biraz daha düşük bir özgül kapasiteye (578 mAh/g) sahip olmasına rağmen, Li₂Se daha kararlı bir yapıya sahip Se'nin lityumlanmış bir ürünüdür ve bu nedenle döngü sırasında hacimsel genişlemeyi azaltabilir [60]. Bir katot olarak, grafit veya silikon gibi lityum metal olmayan anotlarla eşleştirilebilir, böylece lityum metal pillerde lityum dendrit büyümesi ile ilgili sorunlardan kaçınılabilir [61]. Ancak Li₂Se'nin yalıtkan yapısı ve poliselenit ara maddelerinin oluşumu elektro kinetiği önemli derecede engellemektedir. Yalıtkan Li₂Se'nin tipik olarak düşük aktivitesi, daha yüksek aktivasyon enerjisi gerektirir ve bu da daha düşük bir pratik özgül kapasiteye yol açar. Ayrıca, Li₂Se yüksek maliyeti ve üretim zorluğu nedeniyle literatürde az yer almıştır. Wu ve çalışma arkadaşları katot elektrot olarak kullanmak üzere evrensel bir çözelti yöntemi geliştirmiş Se tozu ve Li süper hidrit çözeltisi kullanarak Li₂Se tozunu sentezlemişlerdir. Li₂Se'nin iletken bir karbon kabuğun içine gömülmesi ile elektrotun mekanik stabilitesi önemli ölçüde arttığını göstermişlerdir. Böylece, poliselenitlerin çözünmesi belirgin şekilde azaldığı için Li anot yüzeyinde dendrit oluşumuna rastlanmamıştır [62]. Diğer bir çalışmada ise Lu ve çalışma arkadaşları bilyalı öğütme ve doğrudan ısıtma dahil olmak üzere iki kolay sentez yolu ile Li₂Se tozunu sentezleyip, Li-Se pillerde katot malzemesi olarak kullanmışlardır. Katmanlı yapıya sahip Li₂Se katot, yüksek yüklemde üstün elektrokimyasal performans sergilemiş, bu da aktif katmanın yüksek poliselenit yakalama ve yeniden kullanma kabiliyetinin yanı sıra mükemmel poliselenit engelleme ve katmanlarının yüksek iletkenliğine bağlanmıştır [61].

3.4.1.4 Metal Bileşiklerin Konak Olarak Kullanıldığı Katot Çalışmaları

Karbon bazlı konaklardan farklı olarak, metaller ve metal bileşikleri doğası gereği güçlü polariteye sahiptir ve çok sayıda çalışma, önemli elektrokimyasal katalitik aktivitelerini göstermiştir, bu da onları redoks reaksiyon kinetiğini teşvik etmek için

ideal katalizörler haline getirmektedir [63]. Bu nedenle, son zamanlarda yüksek adsorpsiyon ve dönüşüm için metal bileşikler kullanılarak Se bazlı katotların üretilmesi oldukça etkili bir yaklaşım olarak ön plana çıkmıştır.

Son zamanlarda literatürde poliselenit ara ürünlerinin dönüşüm oranını etkili bir şekilde artırabilen ve mekik etkisini hafifletebilen Fe, Co, Mo, Ti ve Ni gibi geçiş metalleri kullanılarak farklı metal oksit, metal sülfür ve metal selenit gibi katalizörler Se katot konak malzemesi olarak kullanılmıştır. Örneğin, Wu ve arkadaşları elektrokatalizör/adsorban olarak molibdenyum trioksit (α -MoO₃) sentezlemişlerdir. α -MoO₃'ün elektrokatalitik özellikleri, poliselenit dönüşüm reaksiyonlarının hızlanmasında belirgin bir rol oynamıştır. Aynı zamanda, güçlü adsorpsiyon yeteneği sayesinde poliselenitlerin çözünmesi büyük ölçüde engellenmiştir. Elektrokataliz ve adsorpsiyon süreçlerinin sinerjik etkisi sayesinde, α -MoO₃'ün kullanıldığı elektrot iyi çevrim kararlılığı ve yüksek performans sergilemiştir [64]. Benzer sonuçlar, Chen ve çalışma grubunun nikel disülfür (NiS₂) nanoparçacıklarıyla dekore edilmiş hiyerarşik gözenekli karbon (HPC) yapısında geliştirdiği katalizörle [65] ve Hu ve ekibinin CoSe₂ partiküllerini karbon nanolifler (CoSe₂@CNF) üzerine modifiye ederek Li-Se pilleri için katot olarak kullanmasıyla da elde edilmiştir [66].

Ayrıca literatürde heteroyapıların Se katotlarda konak malzeme olarak kullanıldığı birkaç çalışma mevcuttur. Heteroyapılar tipik olarak farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iki veya daha fazla malzemeden oluşan yapılardır. Farklı elektronik yapıları sahip bu bileşenler arasındaki heterojen arayüzler reaksiyon kinetiğini ve yük difüzyonunu teşvik edebilir [67] ve belirli reaksiyon adımları için katalitik gereksinimleri veya kimyasal bağlanmayı aynı anda karşılayabilir. Hu ve çalışma grubu, Li-Se hücreleri için bir elektrot konağı olarak karbon nanofiberler üzerinde CoSe₂-CoS₂ mott schottkyl heteroyapısı (CoSe₂-CoS₂@CNF) oluşturmuşlardır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları ile CoS₂'nin, CoSe₂'ye göre poliselenitler için daha güçlü adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği, ancak poliselenit indirgeme için katalitik kapasitesinin CoSe₂'den daha zayıf olduğu bulunmuştur. Bu elektrot 5C'de 200 döngüden sonra 300 mAh/g kapasiteye ulaşarak olağanüstü elektrokimyasal performans göstermiştir [68].

Son zamanlarda tek atomlu katalizörler de (SAC'ler) redoks aktivitesini arttırmak için oldukça etkili bir strateji olarak ortaya çıkmaktadır. SAC'ler tipik olarak polar ve yüksek iletkenliğe sahip bir karbon matris içinde dağılır ve bitişik koordinasyon

atomları tarafından tutturulur [69]. Tian ve arkadaşları kobalt (Co) tek atomları/azot katkılı içi boş gözenekli karbon ($\text{Co}_{\text{SA}}\text{-HC}$) sentezleyip, selenyum-karbon ($\text{Se@Co}_{\text{SA}}\text{-HC}$) katodunu çalışmalarında kullanmışlardır. Kullanılan atomik kobalt elektrokatalizörü, poliselenitlerin çözünmesini etkili bir şekilde hafifletmiş, poliselenitlerden Li_2Se 'ye dönüşümü elektrokatalize edebilmiştir [70]. Diğer bir çalışmada ise Se konağı olarak demir (Fe) tek atom katkılı içi boş karbon küreler (HCS-Fe) üretilmiştir. Elde edilen katot malzemesi katı faz redoks kinetiğini hızlandırdığına atfedilen mükemmel elektrokimyasal performans göstermiştir. Ayrıca, DFT hesaplamaları, Se ile Li_2Se arasındaki dönüşüm sürecini çift yönlü olarak katalize ettiğini göstermiştir [71].

3.4.2. Elektrolit ve Karakterizasyon Çalışmaları

Elektrolit, elektrokimyasal performansı doğrudan etkilediği için Li-Se bataryalarında kritik bir bileşendir. Bu sebeple, bataryalar için uygun elektrolitin tercih edilmesi büyük bir önem arz eder. Literatürde farklı elektrolit çözücülerinin türlerine göre Li-Se pillerin elektrokimyasal performansları araştırılmıştır. Buna göre, katı hal elektrolitleri [72], iyonik sıvı elektrolitler [73], asetonitril bazlı elektrolitler [74] ve elektrolit katkı maddeleri [75] rapor edilmiştir. Ancak, daha önce **Bölüm 3.1**'de bahsedildiği gibi Li-Se pillerde genel olarak eter bazlı veya karbonat bazlı sıvı elektrolitler olmak üzere iki tür elektrolit kullanılmaktadır.

Yapılan çalışmalarda Li-S pillerinde olduğu gibi, Li-Se pillerinde de eter bazlı elektrolitlerde farklı zincir uzunluklarında oluşan poliselenitlerin elektrolit içerisinde çözündüğü ve anot-katot arasında sürekli indirgendiği (mekik etkisi) görülmüştür. Bu durum aktif madde kaybına yol açarak hızlı kapasite kaybına sebep olur [76]. Ayrıca poliselenitlerin çözünmesi elektrolitin viskozitesini artırarak iyonik iletkenliğin azalmasına da neden olmaktadır. Buna karşılık, eter bazlı elektrolitlerde meydana gelen katı-sıvı-katı dönüşüm mekanizması, elektron iletimi ve lityum iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırarak redoks reaksiyonlarının daha hızlı gerçekleşmesini sağlar [77].

Karbonat bazlı elektrolitlerde ise Li-S pillerde olduğu gibi selenyumun da nükleofilik özellik gösterip karbonat bazlı çözücülerle reaksiyona girerek hızlı kapasite kaybına neden olması beklenmektedir, ancak, yapılan çalışmalar bunun aksini gösterir

niteliktedir. Karbonat bazlı elektrolitlerde selenyumun tek adımda Li_2Se 'ye dönüştüğü bu sebeple poliselenitlerin elektrolitte çözünmediği düşünülmektedir. Bu nedenle, karbonat bazlı elektrolitlerde mekik etkisinin ortadan kaldırılması büyük önem taşımaktadır. Ayrıca diğer elektrolitlere göre ucuz olduğu da göz önünde bulundurulduğunda, Li-Se bataryalarda karbonat bazlı elektrolitleri kullanmanın iyi bir alternatif olabileceği düşünülmektedir [42]. Ancak karbonat bazlı elektrolitlerde tek aşamalı katı-katı reaksiyonun gerçekleşmesi yüksek reaksiyon bariyerine sebep olur, bu da Se katotların düşük oranlı kapasite ve düşük aktif malzeme kullanımı sergilemesine neden olur [78].

Li-Se pillerde yaygın olarak tercih edilen karbonat bazlı ve eter bazlı elektrolit çözücülerine ait özellikleri yansıtan önemli parametreler **Tablo 3.2**'de sunulmuştur. Li-Se pillerde kullanılan karbonat bazlı elektrolitler Li-iyon bataryalarda da en yaygın kullanılan elektrolitlerdir; genel olarak halkalı karbonatlar ve lineer karbonatlar olmak üzere iki çeşittir. En çok kullanılan karbonat bazlı çözücüler etilen karbonat/ dimetil karbonat (EC/DMC) ya da etilen karbonat/dietil karbonat (EC/DEC) karışımlarıdır. Halkalı yapıdaki çözücülerin dielektrik sabiti yüksektir ve bu çözücüler kararlı kimyasal ve elektrokimyasal özelliklere sahiptir. Fakat halkalı çözücülerden EC yüksek erime sıcaklığına sahip olduğu için oda sıcaklığında tek başına çözücü olarak kullanılması uygun değildir. Yine de elektrolitlerde çözücü olarak tercih edilmektedir çünkü koruyucu katman (SEI) oluşturmak için etkili bir bileşendir. Lineer karbonat elektrolitler (DMC, DEC vb.) ise halkalıları göre daha düşük viskozite ve erime sıcaklığına sahiptir. Genellikle daha iyi performansla sahip bir elektrolit elde etmek için halkalı karbonatlarla birlikte kullanılırlar [79]. Karbonat bazlı elektrolitlerde kullanılan tuz ise genellikle Li-iyon pillerde en çok kullanılan lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6) tuzudur.

Li-S pil çalışmalarında da kullanılan, yaygın olarak tercih edilen eter bazlı elektrolitler genellikle lineer veya halkalı yapıya sahip çözücülerden oluşmaktadır. Bu bağlamda, en yaygın kullanılan eter bazlı çözücüler arasında tetraetilen glikol dimetil eter (TEGDME) ile dioksolan ve dimetoksietan (DOL/DME) karışımları yer almaktadır. **Tablo 3.2**'de görüldüğü gibi her bir çözücünün birbirine göre bazı üstün özellikleri vardır. Örneğin, DME ve DOL gibi çözücüler düşük viskoziteleri sayesinde elektrot yüzeyinde daha iyi iyon hareketliliği ve ıslanabilirlik sunmaktadır. Ancak TEGDME DOL ve DME ile kıyaslandığında daha yüksek kaynama noktasına ve daha düşük

buhar basıncına sahiptir. Dolayısıyla, güvenlik açısından bakıldığında, TEGDME içeren elektrolitler, DOL/DME karışımlarına göre daha düşük yanıcılığa sahiptir. Ayrıca TEGDME, lityum tuzlarını yüksek oranda çözme kabiliyetine ve deşarj kapasitesini artırmada olumlu etkiye sahiptir [80]. Eter bazlı elektrolitlerde ise en yaygın olarak kullanılan lityum tuzu, lityum bis(triflorometansülfonil)imid (LiTFSI)'dir.

Bahsi geçen avantaj ve dezavantajlar doğrultusunda hem karbonat bazlı hem de eter bazlı elektrolit türleriyle performans artışı sağlamak amacıyla farklı yöntemler kullanılarak literatürde pek çok çalışma yapılmıştır.

Tablo 3.2: Karbonat ve eter bazlı elektrolitlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri [81, 82].

<i>Çözücü</i>	<i>Erime Noktası (°C)</i>	<i>Kaynama Noktası (°C)</i>	<i>Parlama Noktası (°C)</i>	<i>Vizkozite (cP) 25°C</i>	<i>Dielektrik Sabiti (ε) 25°C</i>
<i>EC</i>	36,4	248	160	2,1	89,78
<i>PC</i>	-48,8	242	132	2,53	64,92
<i>DEC</i>	-74,3	126	31	0,75	2,81
<i>DMC</i>	4,6	91	18	0,59	3,11
<i>EMC</i>	-53	110	23,5	0,65	2,96
<i>TEGDME</i>	-30	275	141	4,05	7,9
<i>DOL</i>	-95	78	-2	0,59	7,1
<i>DME</i>	-58	84	-2	0,46	7,2

Ayrıca, literatürdeki araştırmalarda Li-Se batarya kimyasının çalışma mekanizması hem in-situ (gerçek zamanlı) hem de ex-situ (pil hücresi kapatıldıktan sonra) analiz yöntemleriyle incelenmiştir. Bu çalışmaların odak noktasını ise, kullanılan elektrolit çözücüsünün (eter ya da karbonat bazlı) pil performansı üzerindeki etkisi oluşturmaktadır. Farklı karakterizasyon teknikleri pillerin temel mekanizmasının anlaşılmasına böylece pillerin elektrokimyasal performansının iyileştirilmesine katkıda bulunabilmektedir. Bu bağlamda yapılan ilk çalışma, 2013 ve 2014 yıllarında Cui ve arkadaşları tarafından in-situ X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ray absorpsiyon spektroskopisi (XAS) kullanılarak yayınlanmıştır. Karbonat bazlı elektrolitlerde Li-Se

pillerinde tek plato olmasının sebebi de poliselenit bileşikleri oluşmaksızın direkt olarak Se'den Li_2Se oluşumuna dayandırılmıştır [38],[42]. In-situ TEM çalışması ile selenyum dönüşüm reaksiyonu incelenmiş ve SEI oluşumu izlenmiştir [83]. Ex-situ XPS çalışmalarında ise Se fazının kristal veya amorf olması durumunda performansa nasıl etki yapacağı incelenmiştir [84]. Ayrıca çevrim öncesi/sonrası EIS analizleri ile de SEI oluşumu gözlenmiştir [14]. Bunlara ek olarak Raman spektroskopisi ile selenyumun faz değişimleri incelenerek şarj-deşarj adımlarında hem halka hem de zincir Se'nin olduğu gözlenmiştir [41].

3.4.3. Ara Tabaka Çalışmaları

Li-Se piller üzerine yapılan araştırmaların çoğu, katot malzemeleri üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu çalışmalara ek olarak, kapasite kaybının üstesinden gelebilmek ve batarya performansını artırabilmek için Li-S bataryalarda olduğu gibi separatörün işlevselleştirilmesi veya katot ile anot arasına bir ara tabaka yerleştirilmesi de poliselenitlerin difüzyonunu engelleyerek mekik etkisinin bastırılmasında oldukça etkilidir. Aynı zamanda,deşarj sırasında oluşan poliselenit iyonlarının lityum anot yüzeyinde birikmesi önlenerek, anot yüzeyinin korunması sağlanabilir ve böylece pil ömrünün zamanla kısılması engellenebilir.

Bataryanın vazgeçilmez bir parçası olan separatör, anot ve katodu kısa devreden fiziksel olarak ayırmaya yarar ve iyonların geçişine izin verir. Separatörler genellikle ticari polipropilen membranlar (Celgard) veya cam elyaflar (Whatman) dahil olmak üzere gözenekli polimer membranlardır. Ancak, bu separatörler oluşan poliselenitlerin mekik etkisini seçici olmadıkları için tek başına engelleyemezler. Separatörler üzerine kaplama yapılarak çözünebilir türlerin difüzyonuna bağlı olarak ortaya çıkan problemlerin giderilmesi amacıyla, çeşitli separatör modifikasyonu ile elde edilen ara tabaka çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Yapılan bir separatör modifikasyon çalışmasında ticari separatörün üzeri grafen ile kaplanarak separatör üzerinde bir ara tabaka elde edilmiştir. Grafen hem elektron transferini sağlamıştır hem de grafende poliselenitler absorplanarak anoda geçmesi engellenmiştir [85]. Başka bir çalışmada, ultra ince (≈ 270 nm, $0,09$ mg/cm² yükleme) setrimonyum bromür (CTAB)/karbon nanotüp (CNT)/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene hibrit modifiye polipropilen (PP) (CCNT/MXene/PP) separatörler oluşturulmuştur. Bu modifiye

edilmiş separatörün, CTAB/MXene ve poliselenitler arasındaki gelişmiş Lewis asit-baz etkileşimleri yoluyla poliselenitleri immobilize edebildiği teorik hesaplamalar ile de gösterilmiştir [86]. Wang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, Li-Se pillerin performansını geliştirmek için $\text{MoSe}_2@\text{CNT}/\text{GO}$ ile modifiye edilmiş polipropilen (PP) ($\text{MoSe}_2@\text{CNT}/\text{GO}-\text{PP}$) separatör tasarlanmıştır. Modifiye edilen separatör, Li_2Se 'nin dönüşümünü katalize ederek hızlı kinetik süreci kolaylaştırmakla kalmamış, aynı zamanda Li_2Se 'nin güçlü kemisorpsiyonunu da göstermiştir [87].

Separatör modifikasyonu ile elde edilen ara tabaka çalışmalarına ek olarak, literatürde katot ve anot arasına eklenen bağımsız (freestanding) ara tabaka çalışmaları da yer almaktadır. Bağımsız ara tabaka kullanımı ile de çözünerek oluşan poliselenitlerin mekik etkisi büyük ölçüde bastırılmaya çalışılmıştır.

Bağımsız ara tabakalar ile yapılan ilk çalışmada 2014 yılında Zhang ve çalışma arkadaşları tarafından selülozun karbonize edilmesiyle elde edilen karbon yapıları tabaka kullanılmıştır. Bu ara tabaka kullanımı ile de bataryanın çevrim ve kapasite performansı artırmıştır. İletken karbon ara tabaka sadece katodun yük transfer direncini azaltmayıp, aynı zamanda poliselenitlerin katot tarafında tutulmasını sağlamaktadır [88]. Yapılan diğer bir çalışmada azot ilaveli kil kabağından elde edilen ara tabaka ve azot ve kükürt katkılı grafen ara tabaka kullanılmıştır. Bu tabakalar katot ile separatör arasına yerleştirilerek, azot atomları sayesinde poliselenitler tutulmuş ve çevrim performansının arttığı görülmüştür [89].

Şu zamana kadar geliştirilen karbon bazlı, karbon/metal kompoziti gibi ara tabakaların seçici geçirgenlik özellikleri sayesinde, çözünebilir türler Li-iyon taşınımını engellemeden etkili bir şekilde tutulabilir ve bu da pilin çevrim performansında önemli bir iyileşme sağlar. Ayrıca, iyi elektronik iletkenliğe sahip ara tabakalar çevrim sırasında tutulan ara maddeleri etkili bir şekilde yeniden etkinleştirebilir ve bu da aktif malzemelerin kullanımına fayda sağlar. Ayrıca, fonksiyonel malzemelerin ara tabakalara entegre edilmesiyle bazı kimyasal etkileşimler, poliselenitlerin geçişini sinerjik olarak iyileştirebilir. Diğer taraftan, ara tabakanın esnek bir yapıda olması, katotta meydana gelen hacim genişlemesini sınırlayarak yapısal kararlılığın korunmasına katkı sağlayabilir. Li-Se bataryaların uygulamalarda kullanılabilir enerji yoğunluğuna ulaşabilmesi için önemli olan bir husus ise hücre optimizasyonu

sırasında ara tabaka gibi aktif olmayan bileşenlerin hücre içindeki ağırlığının olabildiğince düşük tutulması gerektiğidir.



4. GENEL DENEYSEL YÖNTEM

4.1. Se/KB Kompozitinin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında selenyum katot kompozit malzemesi iki aşamalı olarak elde edilmiştir. Öncelikle mekanik karıştırma (mekanokimyasal) yöntemi kolaylığı, ucuzluğu, yüksek verimi ve çevre dostu olması nedeniyle bilyeli değirmen kullanılmıştır. Bu işlem sırasında bir öğütme kavanozuna (jar) yüklenen toz karışımı, yüksek basınca maruz kalır ve çarpışma sayesinde homojen olarak karıştırılmış malzemelerin üretimine yol açar. Bu sentez için Retsch MM400 değirmen ve paslanmaz çelik kavanozlar kullanılmıştır. Selenyum (Se) ve yüksek gözenekliliğe sahip ($>1300 \text{ m}^2/\text{g}$) Ketjen siyahı (KB) karbonu ile ağırlıkça 55:45 olacak şekilde, 10 saat boyunca 25Hz'de bilyeli değirmen kullanılarak karıştırılmıştır. Bunun için 3 mm çapında 0,1 gramlık paslanmaz çelik bilye kullanılmıştır. Se/KB toz numune-paslanmaz çelik bilye ağırlık oranı 1:10 olarak belirlenmiştir. Daha sonra bu karışım kül fırın kullanılarak 260°C 'de 10 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuş, selenyumun erime sıcaklığının üzerinde eritilmesi yoluyla kapiler kuvvet etkisi ile karbon yapılar içerisine girmesi sağlanmıştır.

4.2. Malzeme Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında elde edilen malzemelerinin yapısal karakterizasyonları X-ışınları kırınım difraktometresi (XRD Bruker D8, Cu $K\alpha$ radyasyon, $\lambda = 1,5406$) ile ölçülmüştür. Morfolojik karakterizasyonlar için taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Philips XL30) ve yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu HRTEM (JEOL JEM2100F) kullanılmıştır. Elementel analizler Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) ile yapılmıştır. Malzemelerin termal analizini yapmak için ise Termogravimetrik analiz (TGA) (Mettler Toledo sıcaklıkta TGA/SDTA 851 kullanılmıştır. Malzemelerin içeriğindeki fonksiyonel gruplar ise Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Perkin Elmer Spectrum 100 ile belirlenmiştir. Kimyasal yapıların belirlenmesi için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi kullanılmıştır. Se elektrotların döngü öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülüklerini ölçmek için Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) kullanılmıştır. Bağlayıcıların kendi kendini

iyileştirme kabiliyeti optik mikroskop ile gözlemlenmiştir. Gözenek boyutu dağılımını karakterize etmek için azot adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü yapılmıştır (QuantaChrome Autosorb iQ2). UV absorpsiyon spektrumları 250-600 nm aralığında Shimadzu 2101 UV-vis spektrofotometre ile toplanmıştır.

4.3. Elektrot Filmi ve Test Hücrelerinin Hazırlanması

Tezde kullanılan elektrot çamurları sırasıyla 80:10:10 oranlarında aktif malzeme/karbon kompoziti (Se/KB), Süper P iletken karbon ve bağlayıcının havanda yaklaşık 15 dakika öğütülüp uygun çözücü (sulu/organik) içerisinde karıştırılarak çamur haline getirilmesi ile oluşturulmuştur. **Bölüm 8**'de ise biri elektroadsorbent/elektrokatalizör içeren, diğeri içermeyen olmak üzere iki farklı elektrot çamuru hazırlanmıştır. Elektrokatalizör içeren elektrot çamuru, aktif malzeme, elektrokatalizör, Süper P iletken karbon ve bağlayıcının sırasıyla 70:10:10:10 oranlarında karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Hazırlanan çamur karışımları manyetik karıştırıcı üzerinde bir gece karıştırılmıştır. Sonrasında elde edilen homojen çamur, alüminyum folyo üzerine döküm bıçağı (doctor-blade) yardımıyla sıvanarak elektrot dökümü gerçekleştirilmiştir. Sürülen çamur kuruyana kadar oda sıcaklığında bekletilmiş, sonra 80 °C'de vakumlu etüvde bir gece boyunca kurutmaya bırakılmıştır. Tamamen kuruyan elektrot malzemesi 11 mm'lik diskler halinde mantar delici yardımıyla kesilerek yarım hücre testleri için hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan elektrotların selenyum yüklemesi 0,5-1,5 mg/cm² olarak ayarlanmıştır. Daha sonra hazırlanan elektrot malzemeleri Ar gazı ile doldurulmuş eldivenli kabin içerisine alınarak, hücre birleştirme işlemi yapılmıştır. Test hücreleri için hem düğme pil hücreleri hem de Swagelok tipi hücreler kullanılmıştır. Hazırlanan elektrot üzerine öncelikle Whatman fiber cam separatör yerleştirilmiştir. Daha sonra separatör 0,15 mL elektrolit ile ıslatılmış, üzerine sırasıyla lityum metali, akım toplayıcı ve yay konularak hücreler kapatılmıştır.

4.4. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal karakterizasyon için galvanostatik şarj-deşarj testleri 1,0-3,0 V ve 0,5-3,0 V aralığında farklı C hızlarında (C/20, C/5, 1C, 20C) gerçekleştirilmiştir. Döngüsel voltametri (CV) testleri ise 10-0,1 mV/s hız aralığında yapılmıştır.

Farklı hızlarda performansın incelenmesi için şarj-deşarj (C-hız) testleri genel olarak C, 2C, 5C, 10C, 20C hızda yapılmıştır.

Pillerin açık devre voltajında meydana gelen potansiyel değişimleri incelemek amacıyla kendiliğindendeşarj (self-discharge) testleri gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda, iki elektrotlu hücreler hazırlanmış ve yaklaşık 20-30 gün boyunca açık devre koşullarında bekletilerek voltajdaki değişim süreci takip edilmiştir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, her bir malzeme için uygun şekilde seçilen frekans aralığında ve 5 mV'luk AC genliği kullanılarak, hücrelerin açık devre potansiyelinde ve şarj/deşarj döngüsünün ardından gerçekleştirilmiştir. Kademeli potansiyo elektrokimyasal empedans spektroskopisi (SPEIS) ise, 10 mHz ila 100 kHz frekans aralığında 10 mV AC genliği kullanılarak 25 mV aralıklarla logaritmik aralıklarla on yılda altı nokta ile gerçekleştirilmiştir.

Galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği (GITT), 0,1 C akım yoğunluğunda şarj/deşarj döngüleri sırasında dengeye ulaşmak için 1 saat boyunca bir akım darbesi ve ardından 5 saatlik bir gevşeme süresi uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

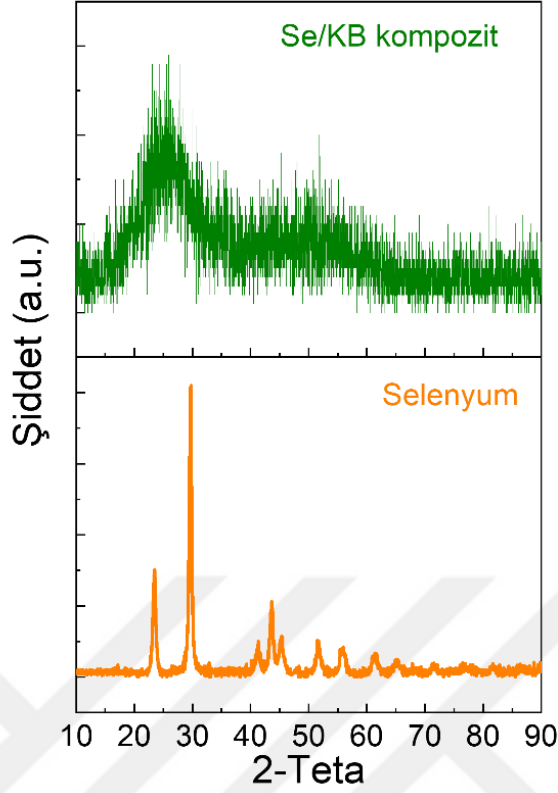
Bu testler VMP-3 Biologic, MPG Biologic ya da Neware pil test istasyonlarında yapılmıştır. Tüm hücreler için aktif malzeme miktarı selenyum baz alınarak hesaplanmıştır.

5. LİTYUM SELENYUM PİL SİSTEMİ İÇİN GENEL DENEYSEL PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

Pillerin elektrokimyasal performansı, elektrot malzemelerinin yapısı ve kullanılan elektrolit ile yakından ilişkilidir. Dolayısıyla, Li-Se pillerin elektrokimyasal performansının geliştirilmesinde, Se bazlı katot malzemesinin ve kullanılacak elektrolit bileşiminin optimize edilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle, tez çalışmasının bu bölümünde ilk olarak uygun katot ve elektrolit bileşimi tayini yapılacaktır. En optimum katot malzemesi ve elektrolit tespit edilmiş, yapılan çalışmaların bir kısmı o kompozisyon üzerinden gerçekleştirilmiştir.

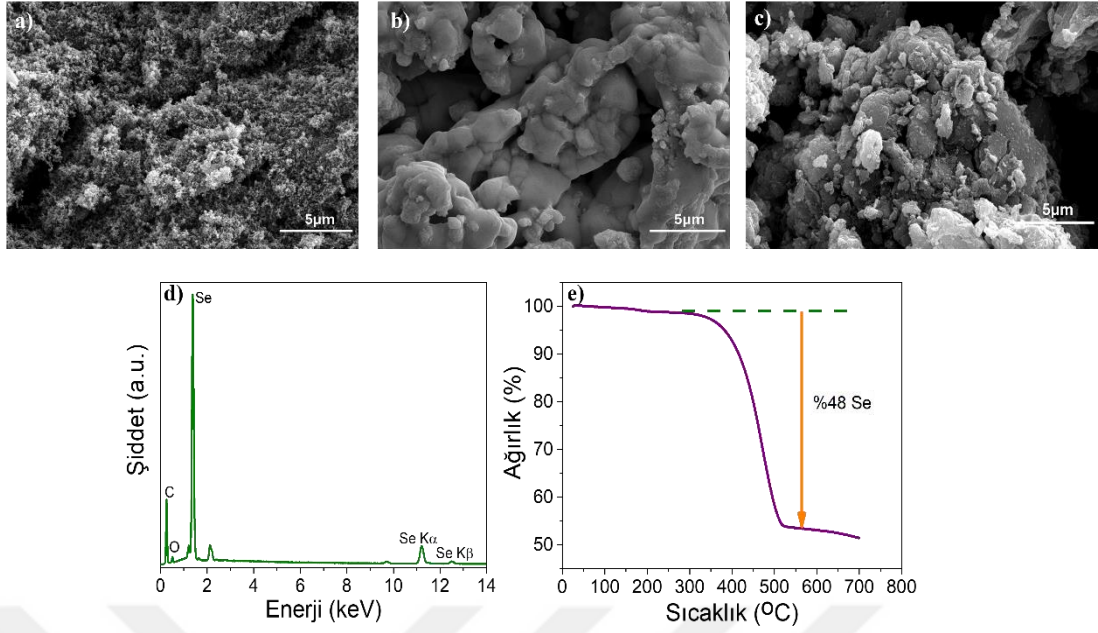
Katot malzemesi olarak selenyum/karbon (Se/C) kompoziti iki aşamalı olarak sentezlenmiştir. Karbon olarak Ketjen siyahı kullanılmıştır. İlk olarak selenyum ve karbon kütlece 55:45 oranında 25 Hz’de paslanmaz çelik bilyeli değirmende 1 saat (1h BM) ve 10 saat (10h BM) olmak üzere iki farklı sürede öğütülmüştür. Daha sonra kül fırında hava ortamında 260 °C’de 10 saat ısıtılarak muamele edilerek, eriyik difüzyon (melt diffusion) yoluyla Se/KB kompoziti elde edilmiştir. Bu işlem ile selenyumun karbonun gözenekleri içerisine kapiler kuvvet etkisi ile yayılması sağlanır. Bu durum, katot malzemesi olarak Se’nin kapasitesinden daha verimli yararlanılmasını mümkün kılar.

Elde edilen katot malzemesinin yapısal karakterizasyonu için X-ışınları kırınım difraktometresi (XRD) yapılmıştır. **Şekil 5.1**’de metalik selenyumun ve Se/KB kompozitinin XRD sonuçlarını görülmektedir. Selenyum için karakteristik pikler 23,5°, 29,7°, 41,3°, 43,6°, 45,4°, 51,8°, 55,7° ve 61,5° ile örtüşmektedir. Se/KB kompoziti ısıtıldıktan sonra ise selenyumun hiçbir kırınım piki gözlemlenmemiştir ve amorf karbona ait olan 24° (2 Teta)’de geniş pik olduğu görülmüştür. Bu durumda selenyumun karbon yapısı içerisine başarılı bir şekilde nüfuz ettiği söylenebilir [14].



Şekil 5.1: Selenyum ve Se/KB kompozitinin XRD desenleri.

Ketjen Siyahı (KB), Se ve Se/KB kompozitine ait SEM görüntüleri sırasıyla **Şekil 5.2(a-c)**'de verilmiştir. Se/KB kompoziti ile saf KB arasında belirgin bir morfolojik farkın gözlemlenmemesi, Se partiküllerinin eriyik difüzyon yöntemiyle KB'nin gözenekli yapısına etkin bir biçimde nüfuz ettiğini göstermektedir. **Şekil 5.2d** Se/KB kompozitinin EDS spektrumunu göstermektedir. Bu spektrum Se/KB kompozitinde sadece Se ve karbon içerdiğini kanıtlamaktadır. Elde edilen Se/KB kompozitlerindeki selenyum oranı ise nitrojen ortamında kompozitten selenyumun buharlaştırılmasıyla termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak belirlenmiştir. **Şekil 5.2e**'de görüldüğü gibi Se/KB kompozitinde selenyum oranı ağırlıkça %48 olarak bulunmuştur.



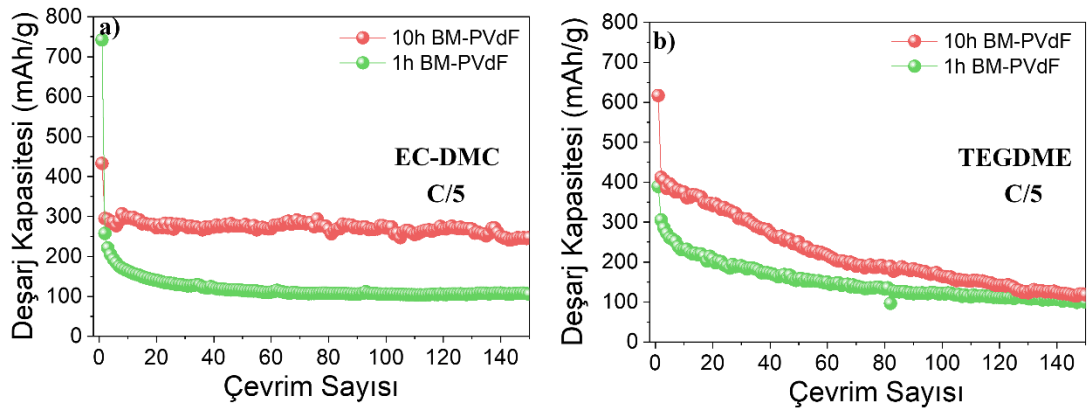
Şekil 5.2: a) Ketjen Siyahı, b) Se ve c) Se/KB kompozitinin SEM görüntüleri. d) Se/KB kompozitinin EDS sonucu. e) Se/KB kompozitinin termogravimetrik analizi.

Kolay, düşük maliyetli ve çevre dostu bir yöntem olan bilyalı öğütme, malzemelerin mekanik olarak homojenleştirilmesinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu kapsamda, Se/KB karışımı 1 saat (1h BM) ve 10 saat (10h BM) olmak üzere iki farklı öğütme süresine tabi tutulmuştur. Öğütme sonrası ısıtma işlemi uygulanmış Se/KB tozu, poliviniliden florür (PVdF) bağlayıcı ve karbon Süper P, ağırlıkça 8:1:1 oranında tartılmış; N-metil-2-pirolidon (NMP) çözücüsü içerisinde karıştırılarak homojen bir çamur elde edilmiştir. Elde edilen çamur, alüminyum akım toplayıcı üzerine döküm bıçağı ile kaplanmış ve kurutularak elektrot malzemesi hazırlanmıştır.

Literatürde yaygın olarak belirtildiği üzere, Li-Se bataryalarda genellikle eter bazlı ve karbonat bazlı elektrolitler kullanılmaktadır. Bu doğrultuda, tez çalışmasında her bir hücre için elektrolit olarak sırasıyla karbonat bazlı “1 M LiPF₆ + EC-DMC” ve eter bazlı “1 M LiTFSI + TEGDME” çözeltileri tercih edilmiştir.

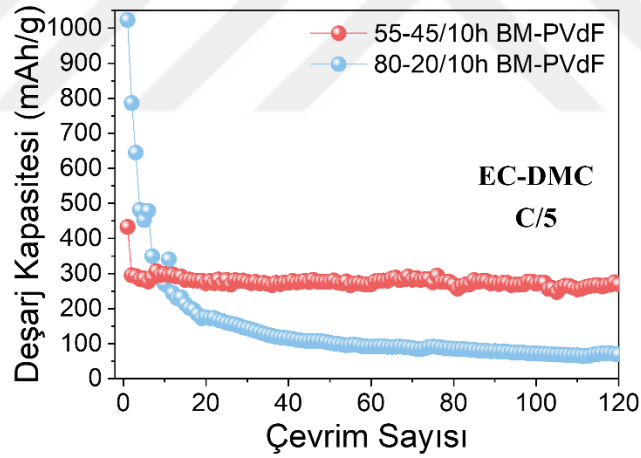
Farklı öğütme süreleri ile (1 saat ve 10 saat) hazırlanan elektrotlar farklı elektrolitlerde, C/5 (1C=675 mA/g) akım yoğunluğunda (teorik kapasiteye 5 saatte ulaşacağı durum) test edilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. **Şekil 5.3**'te bu hücrelerin hem elektrolit türünün hem de bilyalı değirmende öğütme sürelerinin elektrokimyasal performansları üzerine olan etkisini göstermek için çevrim performansları verilmiştir. Çevrim performansları incelendiğinde her iki elektrolitte de 10 saat öğütülüp hazırlanan

elektrot malzemesi için daha iyi kapasite değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Elektrolit karşılaştırılması yapıldığında ise 10 saatlik bilyeli öğütme (10h BM) ile hazırlanan elektrotta yaklaşık ilk 30 çevrim boyunca eter bazlı elektrolitte daha yüksek kapasite elde edildiği görülmektedir. Bu durum eter bazlı elektrolitlerde poliselenitlerin çözünüp elektrolitte katı-sıvı reaksiyonlarına sebep olduğu için selenyum kullanım oranını artırabileceği ile karbonat bazlı elektrolitlerde katı matris içindeki daha yavaş difüzyon ile açıklanabilir. Ancak çevrimler ilerledikçe, TEGDME elektroliti içinde çözünen poliselenitlerin neden olduğu mekik etkisi aktif malzeme kayıplarına yol açmış ve bu da kapasitede hızlı bir düşüşe neden olmuştur. Yaklaşık 150 çevrim sonunda ise, karbonat bazlı elektrolitlerin, eter bazlı olanlara kıyasla çok daha stabil performans sunduğu açıkça görülmüştür. Öte yandan, Li-S pillerde olduğu gibi [27], poliselenitlerin de nükleofilik özellik göstererek karbonat bazlı elektrolitlerle reaksiyona girmesi beklenmektedir. Ancak elde edilen sonuçlar, selenyum katotlarının karbonat bazlı elektrolit ortamında kararlı bir şekilde çalışabildiğini ortaya koymuştur. Bu durum, oluşan katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) filmlerinin elektrot malzemelerini koruyarak Se katotlarının karbonil gruplarıyla geri dönüşümsüz reaksiyonlara girmesini engellediği şeklinde yorumlanabilir [36]. Bu sonuçlar doğrultusunda tez çalışmasında kullanılmak üzere 10 saat “(10h BM)” öğütülerek hazırlanan Se/KB kompoziti ve daha kararlı sonuç veren karbonat bazlı elektrolit çözeltisi “EC-DMC” tercih edilmiştir.



Şekil 5.3: Farklı sürelerde (1h ve 10 h) öğütülerek hazırlanan katot malzemelerinin a) EC-DMC b) TEGDME içindeki C/5 hızında çevrim performansları. Testlerde kullanılan elektrot PVdF bağlayıcı kullanılarak hazırlanmıştır.

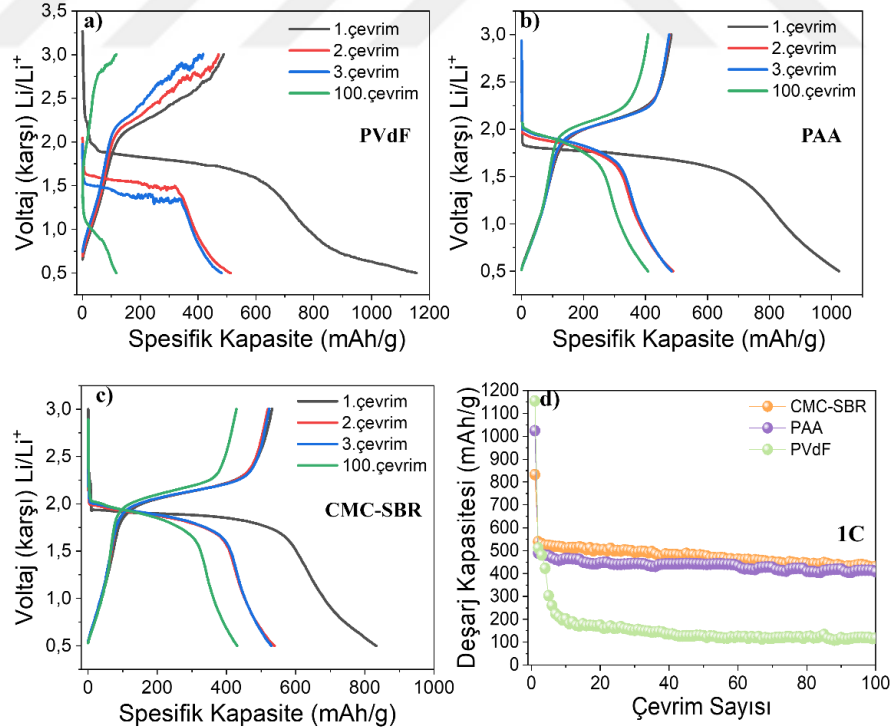
Li-Se pillerin yüksek enerji yoğunluğuna ulaşabilmesi, katotta yer alan selenyum miktarının maksimum seviyede, hücredeki inaktif bileşenlerin ise minimum düzeyde tutulmasına bağlıdır. Bu amaçla, 55-45 (Se/KB) oranından farklı olarak daha yüksek selenyum yüzdesine sahip 80-20 oranında bir katot kompozisyonu hazırlanmış ve çevrim performansı incelenmiştir. **Şekil 5.4** farklı Se/KB oranlarının kullanıldığı hücrelerin elektrokimyasal sonuçlarını göstermektedir. Yaklaşık ilk 10 çevrimde 80-20 oranına sahip elektrot daha yüksek kapasite değerleri gösterse de bu hücrede 55-45 oranına sahip hücreden çok daha hızlı bir kapasite düşüşü gerçekleşmiştir. Bu durum katottaki karbon miktarı ile ilişkilendirilebilir. İletkenlik sağlayan karbon elektrot içerisinde az miktarda olduğu için aktif malzemenin kullanım oranını sınırlandırmaktadır ve bu durum hücrede kapasite kaybına yol açmıştır. Bu sonuçlara bakılarak, 80-20 oranıyla elde edilen sonucun hedeflenen performans değerinin oldukça altında kalması nedeniyle, tez çalışmasında kullanılacak Se/KB oranı “55-45” olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.4: Farklı Se/KB oranlarının kullanıldığı hücrelerin elektrokimyasal sonuçları.

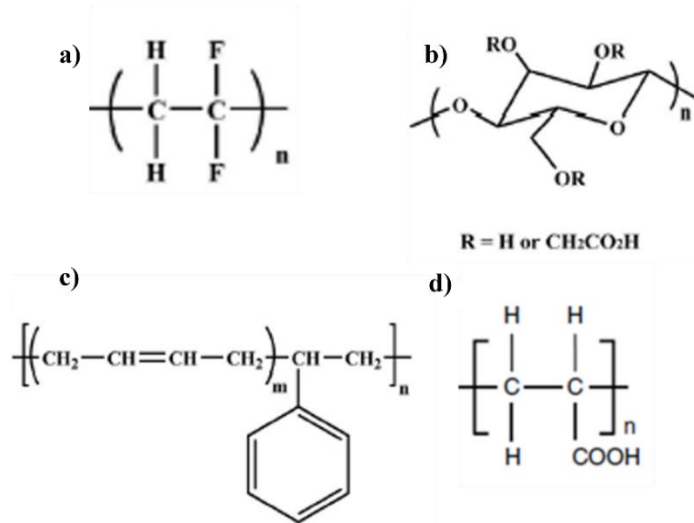
Hızlı kapasite kayıplarının önüne geçmek ve çevrim ömrünü artırmak için bataryalarda bağlayıcıların kullanımı önemlidir. Bağlayıcılar, partiküllerin birbirine bağlanmasını ve aynı zamanda aktif malzeme ile akım toplayıcı arasında bağlantı sağlar. PVdF bağlayıcısı, Li-iyon bataryalarda iyi elektrokimyasal ve kimyasal kararlılık sağladığı için geniş miktarda kullanılsa da toksik ve pahalı organik çözücülerde kullanıldığı için; son zamanlarda daha çevreci, ucuz ve suda çözünen alternatif bağlayıcılar ön plana çıkmaktadır. Bu sebeple suda çözünen farklı bağlayıcılar ile katot malzemeleri

hazırlanarak hücreler oluşturulmuş ve elektrokimyasal testleri yapılmıştır. Bu bağlayıcılar poliakrilik asit (PAA) ve karboksimetil selüloz-stiren bütadien kauçuk (CMC-SBR) olarak seçilmiştir. 1C akım yoğunluğu ve 0,5-3,0 V aralığında uygulanan galvanostatik deşarj-şarj testleri, PVdF, CMC-SBR ve PAA bağlayıcıları içeren kompozitler için karbonat bazlı elektrolitlerde gerçekleştirilmiş; elde edilen karakteristik eğriler **Şekil 5.5**'te gösterilmiştir. **Şekil 5.5**'te yer alan verilere göre, PVdF içeren kompozit, CMC-SBR ve PAA içeren yapılara göre daha fazla kapasite kaybı göstermiştir. PVdF bağlayıcısıyla birlikte kullanılan NMP içerisinde selenyumun çözünüp kristalin yapıda yeniden çökmesi, gözlemlenen kapasite düşüşünün sebebi olarak açıklanabilir [16]. Bununla birlikte PVdF'nin zayıf van der Waals etkileşimleri sunması, selenyumun hacim değişimlerini karşılamada yetersiz kalmasına ve düşük çevrim performansına neden olabilir [90]. PVdF'nin aksine, PAA ve CMC-SBR ile hazırlanan kompozitlerin elektrokimyasal performanslarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu durum, karboksil grupları sayesinde güçlü hidrojen bağları oluşturabilen CMC-SBR ve PAA bağlayıcılarının [91], büyük hacim değişimlerini daha iyi tolere etmesiyle açıklanabilir.



Şekil 5.5: a) PVdF b) PAA ve c) CMC-SBR içeren Se/KB kompozitinin karbonat bazlı elektrolitlerde farklı çevrimler için deşarj/şarj eğrileri, d) hücrelerin 1C hızında çevrim performansları.

Aynı zamanda farklı bağlayıcılar ile hazırlanan Se/KB kompozitlerinin karbonat bazlı elektrolitlerde çevrim performansı incelenmiştir. **Şekil 5.5d'de** üç farklı bağlayıcının çevrim performansları görülmektedir. PVdF bağlayıcısı kullanıldığında, 100 çevrim sonunda kapasite değerlerinin oldukça hızlı düştüğü görülürken, CMC-SBR ve PAA ile sırasıyla ~431 mAh/g ve ~408 mAh/g tersinir deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Elde edilen verilere bakıldığında, CMC-SBR ile hazırlanan elektrotlar, PAA'ya kıyasla görece daha yüksek kapasite sunmuştur. Bu durum, CMC ve SBR'nin birlikte kullanılmasıyla elde edilen yüksek elastikiyet ve güçlü yüzey yapışması ile ilişkilendirilebilir [92]. **Şekil 5.6** ise PVdF, CMC, SBR ve PAA bağlayıcılarının moleküler yapılarını göstermektedir. CMC selülozdan üretilen karboksimetil ve hidroksil grupları içeren bir malzemedir. Bu gruplar CMC'yi suda çözülebilir ve sert bir yapı haline getirir. SBR ise elastomer yapıya sahiptir. CMC ve SBR'nin birlikte kullanılması ile elektrotların daha az kırılğan olması ve akım toplayıcı ile malzemenin daha güçlü yapışması sağlanabilir [93]. PAA ise akrilik asidin homopolimerizasyonu ile elde edilen karboksilik gruplar içeren sentetik doğrusal bir polimerdir. Silikon anot ve Li-S pillerde kullanıldığında akım toplayıcı ile iyi bağlayıcılık ve yüksek elektrokimyasal kararlılık verdiği gözlemlenmiştir [94],[95]. Bu nedenle, çevre dostu olan su bazlı bağlayıcı sistemleri, toksik organik çözücüler gerektiren geleneksel PVdF bağlayıcılarına sürdürülebilir bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Bu bağlayıcılar hem çevresel etkilerin azaltılması hem de üretim sürecinde karşılaşılan sağlık ve güvenlik risklerinin en aza indirilmesi açısından büyük avantajlar sunmaktadır.



Şekil 5.6: Bağlayıcıların moleküler yapıları a) PVdF, b) CMC, c) SBR, d) PAA.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında kullanılacak olan katot malzemesinin en iyi elektrokimyasal sonuçların görüldüğü **“55-45 oranında 10 h BM + CMC-SBR”** ve elektrolit olarak **“1 M LiPF₆ + EC-DMC”** seçilmiştir. Karbonat bazlı elektrolitlere kıyasla eter bazlı elektrolitlerde kapasite düşüşü daha belirgin olmasına rağmen, Li-S pillerde olduğu gibi kapasite kaybını önlemeye yönelik çeşitli yöntemlerin uygulanması ile, Li-Se pil sistemlerinde de eter bazlı elektrolitler literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, bu tez çalışmasında hem elektrolit etkisinin incelendiği hem de eter bazlı elektrolitlerde çözünen poliselenitlerin adsorplanma kapasitesinin incelenmesi için ara tabakanın kullanıldığı **Bölüm 6**’da elektrolit olarak **“1 M LiTFSI + TEGDME”** çözeltisi de kullanılmıştır.



6. LİTYUM SELENYUM PİL SİSTEMLERİNİN ÇALIŞMA MEKANİZMASININ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

6.1. Giriş

Elektrolit, elektrokimyasal performansı doğrudan etkilediği için farklı reaksiyon yolları sergileyen Li-Se pillerinde kritik bir bileşendir [38]. Literatür özetinde de bahsedildiği gibi Li-Se pilleri alanında eter bazlı veya karbonat bazlı elektrolitler olmak üzere genel olarak iki tür elektrolit kullanılmaktadır. Eter bazlı elektrolitlerde selenyum önce poliselenitlerin ara ürünlerine (Li_2Se_n , $4 < n < 8$) ve daha sonra katı-sıvı-katı dönüşüm mekanizması sonucu Li_2Se 'ye indirgenir. Öte yandan, karbonat bazlı elektrolitlerde Se, ara poliselenitler oluşmadan doğrudan Li_2Se 'ye indirgenir ve bu da tek adımlı bir katı-katı reaksiyona yol açar [42]. Literatürde Li-Se pillerinin farklı elektrolitlerdeki çalışma mekanizmasını belirlemek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Örneğin, in-situ X-ışını Kırınımı (XRD) ve X-ışını Absorpsiyon Spektroskopisi (XAS) kullanarak, Cui ve arkadaşları eter bazlı elektrolitlerde ara poliselenit fazlarının oluştuğunu ve çözündüğünü bildirmiştir [38]. Ayrıca, eter bazlı elektrolitlerdeki Li-S pillerin mekanizmasını araştırmak için de çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Wu ve arkadaşları Raman spektroskopisi kullanarak deşarj işlemi sırasında uzun zincirli ve kısa zincirli polisülfidlerin gözlemlendiğini göstermiştir [96]. Aynı zamanda, Zheng ve arkadaşları ile Patel ve arkadaşları yüksek performanslı sıvı kromatografisi ve UV-vis spektroskopisi kullanarak elektrolitte oluşan polisülfürleri sırasıyla nitel ve nicel olarak belirlemişlerdir [97],[98]. Farklı karakterizasyon teknikleri aracılığıyla pillerin temel mekanizmasının anlaşılması, elektrot/elektrolit malzemelerinin ve hücre tasarımının gelecekteki optimizasyonuna rehberlik edebilir ve böylece pillerin elektrokimyasal performansının iyileştirilmesine katkıda bulunabilir. Bu nedenle, elektrolit çözücüsünün geliştirilmiş Li-Se hücre performansları üzerindeki etkisini daha iyi anlamak için ayrıntılı bir analiz yapmak kritik öneme sahiptir. Tez çalışmasının bu bölümünde elektrolit etkisinin Li-Se piller üzerine etkisini incelemek için farklı yöntemler kullanılmıştır.

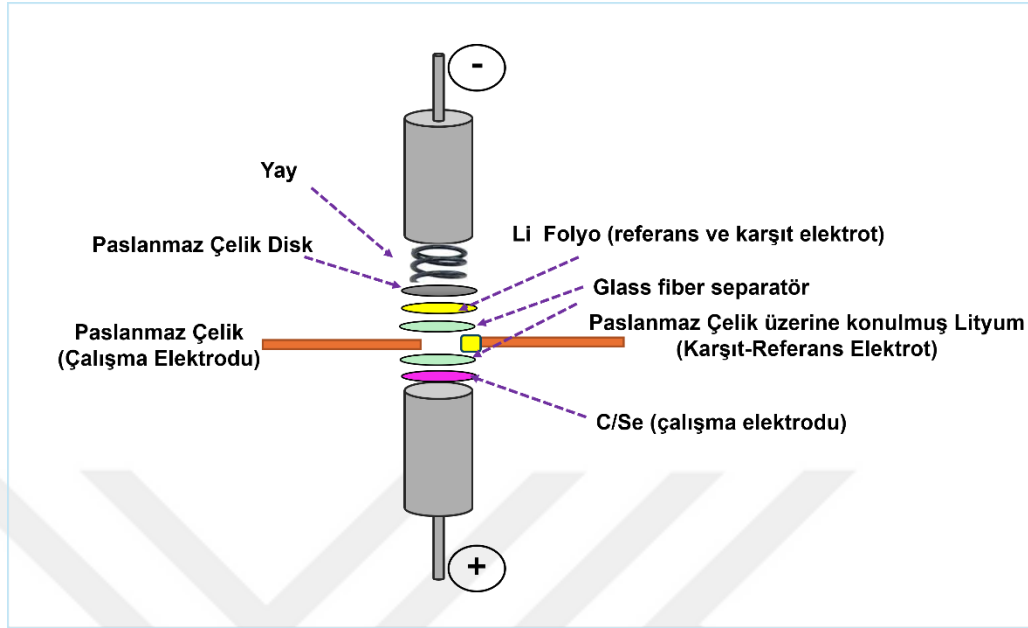
6.2. 4-elektrot in-situ CV ve EIS ile Çözünme Mekanizmasının İncelenmesi

Tezin bu bölümünde Li-Se pillerin iki farklı elektrolit içerisinde çalışma mekanizmalarını incelemek için iki farklı elektrokimyasal yöntem kullanılmıştır. Bunlardan biri, modifiye edilmiş 4 elektrotlu Swagelok hücresidir. Bu elektrokimyasal hücre, hem farklı elektrolit çözücülerde çözünür poliselenit fazlarının oluşup oluşmadığını belirleyebilmek hem de çözünür poliselenit türlerini kantitatif olarak saptamak için kullanılmıştır. Elektrolitte çözünen poliselenit türlerinin varlığı/miktarı, hücre işlemi sırasında in-situ döngüsel voltametri ölçümleri (in-situ CV) ile belirlenmiştir. Bir diğer yaklaşım ise hem eter bazlı hem de karbonat bazlı elektrolitlerde poliselenitlerin çözünürlüğünü araştırmak için, in-situ empedans (EIS) analizidir. Bu amaçla 3 elektrotlu Swagelok hücreleri kullanılmıştır. Elektrolitte çözünen poliselenit türleri elektrolitte viskozite değişimine yol açmakta ve bu da batarya döngüsü sırasında EIS analizi ile izlenebilmektedir. Daha önce Li-S pillerde kullanılan bu iki in-situ elektrokimyasal yöntem [99], Li-Se pillerin farklı elektrolit bileşimlerinde davranışını incelemek amacıyla bu tez çalışmasında ilk defa kullanılmıştır.

6.2.1. Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu, Hücre Oluşturma ve Elektrokimyasal Ölçümler

Şekil 6.1 modifiye edilmiş 4 elektrotlu Swagelok hücresini şematik olarak göstermektedir. Galvanostatik çevrimler için dik tarafa yerleştirilmiş iki elektrot kullanılırken, CV ölçümleri için de yan taraflarda iki elektrot daha kullanılmıştır. CV sırasında elektrot olarak 316L kalite paslanmaz çelik teller (iki separatör arasına yerleştirilmiş) kullanılmıştır. Hem karşıt hem de referans elektrot olarak kullanılan 316L kalite paslanmaz çelik tellerden birinin üzerine bir parça lityum yerleştirilmiştir. CV, paslanmaz çelik tel ve lityum arasında 0,3 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan hücrenin testleri, Biologic VMP-3 galvanostat/potansiyostattan iki kanal kullanılarak eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, 1,0 V ile 3,0 V (Li/Li^+ ya karşı) arasındaki C/20 akım yoğunluğunda galvanostatik ölçüm yapılmış ve her 0,1 elektron girişinde hücrenin çalışması kesilmiştir. Her 0,1 elektron yerleştirmesinden hemen sonra, paslanmaz çelik ve Li ile kaplanmış paslanmaz çelik elektrotlar arasında CV taraması başlatılmış

ve galvanostatik ölçümler OCV modunda tutulmuştur. Deşarj ve şarj bitimine kadar eter ve karbonat bazlı elektrolitler ile hücreler bu şekilde çalışmıştır.



Şekil 6.1: Modifiye edilmiş 4 elektrotlu Swagelok hücresinin şematik gösterimi.

Katot kompozitleri, Selenyum (Se) ve Ketjen siyahı (KB) karbonu ile (ağırlıkça 55:45) 10 saat boyunca bilyeli değirmen kullanılarak elde edilmiştir. Daha sonra Se/KB kompozitleri 260 °C’de 10 saat ısıtılma tabi tutulmuştur. Elde edilen kompozitler, tüm elektrokimyasal ölçümler için elektro aktif malzeme olarak kullanılmıştır. Her hücre için Se yüklemesi yaklaşık 5,5 mg/cm² dir. Elektrolit çözeltileri olarak EC/DMC (hacimce 1:1) içinde çözünmüş 1 M LiPF₆ ve TEGDME içinde çözünmüş 1 M LiTFSI kullanılmıştır.

Ayrıca, iki farklı elektrolit bileşimi için poliselenitlerin çözünürlüğünü gözlemlemek ve karşılaştırmak için in-situ elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır. Bu amaçla, 3 elektrotlu Swagelok hücreleri kullanılmış ve elde edilen hücreler eter ve karbonat bazlı elektrolitler ile test edilmiştir. Bu 3 elektrotlu konfigürasyonlarda, katot kompoziti çalışma elektrodu olarak kullanılırken Li metali hem referans hem de karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Bu testler Biologic VMP3 galvanostat/potansiyostat kullanarak 200 kHz ile 2 mHz aralığında ve lityuma karşı 5 mV büyüklüğünde voltaj uygulanarak gerçekleştirilmiştir. CV ölçümlerinde olduğu gibi, EIS ölçümleri için de galvanostatik çevrim sırasında 0,1 elektron eklendikten

sonra hücre sonlandırılmıştır. Bu Swagelok tipi hücreler yüksek saflıkta argon (Ar) gazı ile dolu olan eldivenli kabin içerisinde oluşturulmuştur.

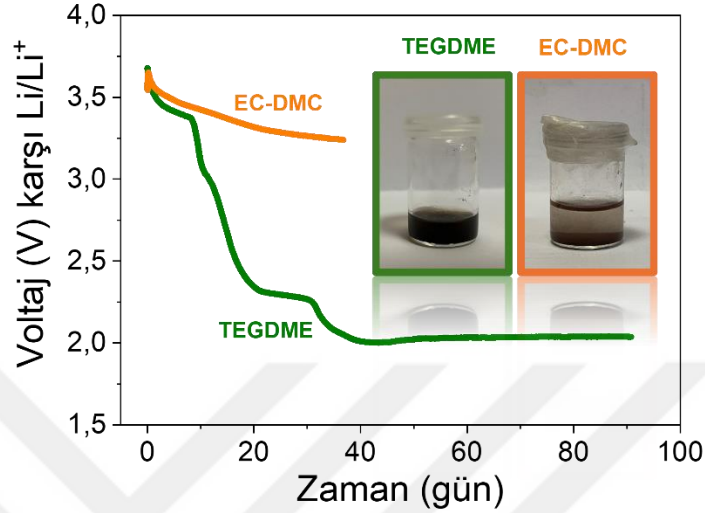
Li_2Se_5 tozu elde etmek için stokiometrik oranlarda selenyum tozu ve lityum parçacıkları, etilen glikol dietil eter içerisinde $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 gün boyunca karıştırılmıştır. Sonrasında, tozun çözelti içerisinde çökmesi için çözelti 1 gece bekletilmiş ve ardından sıvı kısım pipet ile alınmıştır. Kurutma işlemi için $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 gün bekletilmiştir. Elde edilen tozlar ile döngülü voltametri ölçümleri için 4 elektrotlu hücrenin güvenilirliğini kontrol etmek amacıyla TEGDME çözeltilerinde farklı konsantrasyonlarda Li_2Se_5 çözeltileri hazırlanmıştır. Çözünmüş Li_2Se_5 'in kullanıldığı bu deneylerde, ilave selenyum bulunmadan sadece Ketjen siyahı eklenmiştir. Elektrolit ve katolit miktarı tüm hücreler için 0,2 mL olacak şekilde ayarlanmıştır.

6.2.2. Sonuçlar ve Tartışma

Tezin 5. Bölümünde, sentezlenen Se/KB kompozitinin karakterizasyonuna yer verilmiştir. Elektrokimyasal testlere geçmeden önce, iki farklı elektrolit bileşimindeki poliselenitlerin davranışını anlamak için çözünürlük testi uygulanmıştır. Bunu yapmak için, 2 mL EC-DMC veya TEGDME solüsyonlarına hazırlanan Li_2Se_5 tozları ilave edilmiştir. **Şekil 6.2**'deki fotoğraflarda gösterildiği gibi, EC-DMC çözeltisinde Li_2Se_5 tozları çöklerken, TEGDME'de koyu kahverengi bir renk olduğu ortaya çıkmış ve bu durum poliselenit türlerinin eter bazlı çözücüde yüksek oranda çözünür olduğunu göstermiştir.

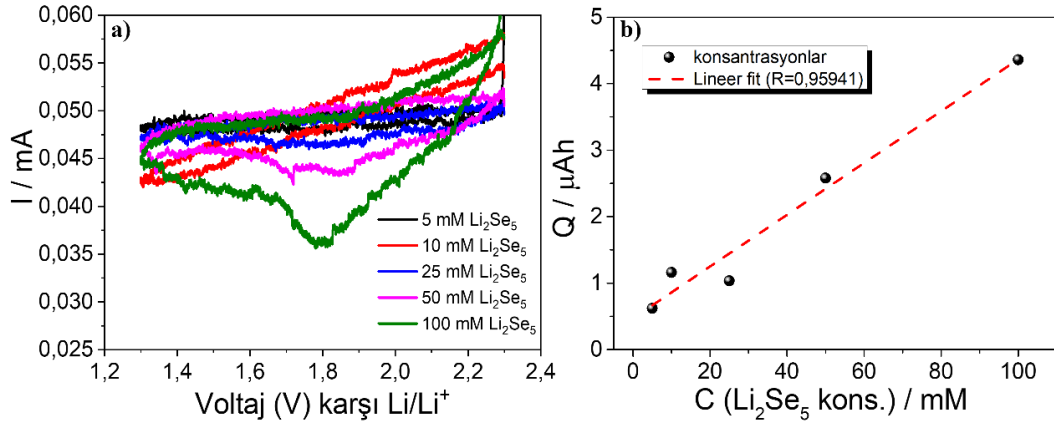
Buna ek olarak, selenyum-Ketjen siyahı (Se/KB) kompoziti ile açık devre voltajı (OCV) değişimleri ile kendi kendine deşarj davranışı (self-discharge) izlenmiştir. Li-S pillerde de görüldüğü gibi [100], Li-Se pil sistemi de poliselenitlerin eter çözücüler içinde çözünmesi nedeniyle oluşan kendi kendine deşarj olgusundan etkilenmektedir [101]. Kendi kendine deşarj davranışının düşük olması, şarj edilebilir pil sistemlerinde istenen ve önemli bir özelliktir. Ancak, oluşturulan hücrede herhangi bir akım uygulanmasa da hücrede indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları oluşmakta ve bu da polisülfidlerin hücre içerisinde çözünüp aktif malzemenin kaybına neden olmaktadır. Bu durum Li-S pillerde kendi kendine deşarj davranışına yol açar, böylece zamanla hücrenin açık devre voltajı azalır [102]. **Şekil 6.2** zamana karşı Se/KB kompozit hücrelerinin açık hücre voltajlarının (OCV) değişimini gösterir. İlgili hücreler açık hücre voltajında (OCV) bekletilmiş ve herhangi bir akım uygulanmamıştır. Li-Se

hücrelerinde, EC-DMC solventleri uzun bekleme süresi boyunca düşük OCV değişikliklerine neden olurken, TEGDME solventleri çözünmüş poliselenit türleri nedeniyle büyük değişikliklere neden olmuştur.



Şekil 6.2: Açık devre voltaj değişimlerinin zaman içinde farklı elektrolitlerde kendi kendine deşarj olgusunun araştırılması. Fotoğraflar: EC-DMC ve TEGDME solventleri için çözünürlük testi.

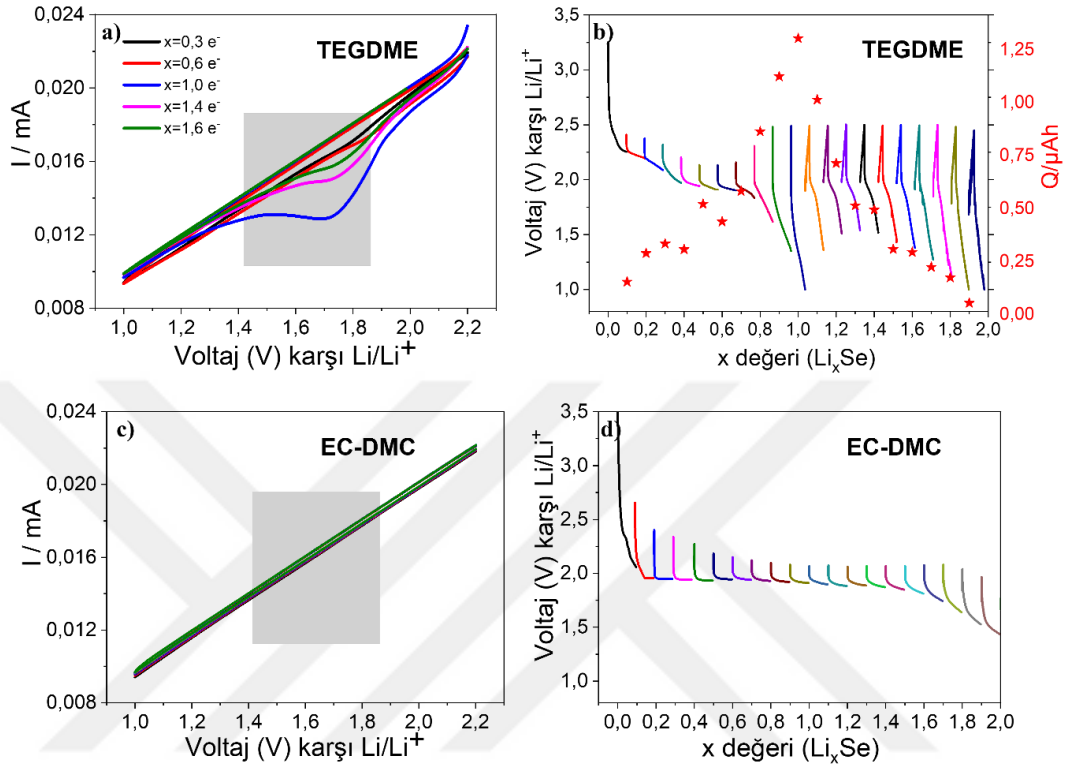
İlk in-situ elektrokimyasal test olarak, hücrenin iyi çalışıp çalışmadığını kontrol etmek için kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır. Bunun için kimyasal olarak sentezlenen poliselenit türleri (Li_2Se_5), eter bazlı elektrolit (TEGDME) içinde çözündürülmüştür. Bu kalibrasyon kontrolünde, EC-DMC çözeltisinde poliselenitler çökelediği için TEGDME bazlı elektrolit kullanılmıştır. **Şekil 6.3**, farklı konsantrasyonlarda, çözünmüş Li_2Se_5 içeren katolitlerin döngüsel voltametri sonuçlarını göstermektedir. Farklı konsantrasyonlarda Li_2Se_5 ile hazırlanan elektrolit çözeltileri, CV ölçümlerinde farklı katodik pikler göstermiştir. Bu katodik pikler, elektrolit içinde çözünmüş poliselenitlerin konsantrasyonları ile ilişkilendirilebilir. 1,5 V ila 2,0 V (Li/Li^+ ya karşı) aralığında her katodik tepe noktasının integrasyonu ile kümülatif yük (Q) hesaplanmıştır. Li_2Se_5 konsantrasyonuna karşı kümülatif yük çizildiğinde, ~0,96 korelasyon katsayısı ile doğrusal bir korelasyon elde edilmiştir (**Şekil 6.3b**). Sonuçlar, bu elektrokimyasal tekniğin, daha önce Li-S pil sisteminde kanıtlandığı gibi [99], çözünür poliselenitlerin tespiti ve kantitatif analiz için kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 6.3: Kalibrasyon sonuçları. a) TEGDME’de farklı konsantrasyondaki Li_2Se_5 çözeltileri için CV taramaları, b) Farklı Li_2Se_5 konsantrasyonlarına karşı kümülatif yük.

Daha sonra, bu iki elektrolit çözeltisinin (eter bazlı TEGDME ve karbonat bazlı EC-DMC) elektrokimyasal performanslarını karşılaştırmak için modifiye edilmiş 4-elektrotlu Swagelok hücreleri kullanılmıştır. Ölçümlerde biri CV, diğeri galvanostatik testler olmak üzere 2 ayrı kanal kullanılmıştır. **Şekil 6.4a**, TEGDME bazlı elektrolit için galvanostatik döngüde her 0,1 elektron alımından sonra kaydedilen CV sonuçlarını gösterir. Başka bir deyişle, galvanostatik ölçümler açık devre voltajı (OCV) modundayken, ardından CV testi yapılmıştır. CV’deki indirgenme piklerinin görülmesi (**Şekil 6.4a**), elektrolit içinde poliselenitlerin çözünmesi ile ilişkilidir. **Şekil 6.4b**’de gösterilen kümülatif yükler, bu indirgeme piklerinin entegrasyonu kullanılarak ölçülmüştür. Kümülatif yükler başlangıçta artar, belirli bir bileşimde maksimuma ulaşır ve sonra azalır. Bu sonuç, eter bazlı elektrolitlerde deşarj sırasında ara fazların çözünmesini doğrular. Grafik incelendiğinde, Se’nin ilk önce yüksek poliselenit zincirlerine (Li_2Se_x , $8 > x > 4$) ve ardından Li_2Se oluşumuna yol açan daha düşük zincirlere indirgenmesiyle iki indirgeme platosu gözlemlenmiştir. **Şekil 6.4c ve 6.4d**, EC-DMC elektrolitinde elde edilen sonuçları göstermektedir. EC-DMC için CV hesaplamalarında indirgenme piki gözlenmemiştir (**Şekil 6.4c**). Ayrıca, TEGDME çözücüsünün aksine, deşarj eğrisinde (**Şekil 6.4d**) 2,0 V civarında tek aşamalı bir indirgeme platosu vardır ve bu, Se’nin indirgenmesinin ara poliselenit türleri olmadan doğrudan Li_2Se oluşumuna yol açtığını gösterir [16],[36],[42]. In-situ elektrokimyasal test sonuçları, karbonat bazlı elektrolitlerde çözünür lityum poliselenitlerinin oluşmadığını doğrulamıştır. Bu sonuçlar, literatür raporları ile uyumludur [38],[42]. Bu sonuçlar, karbonil gruplarına yönelik nükleofilik saldırılar nedeniyle Li-S pillerinin

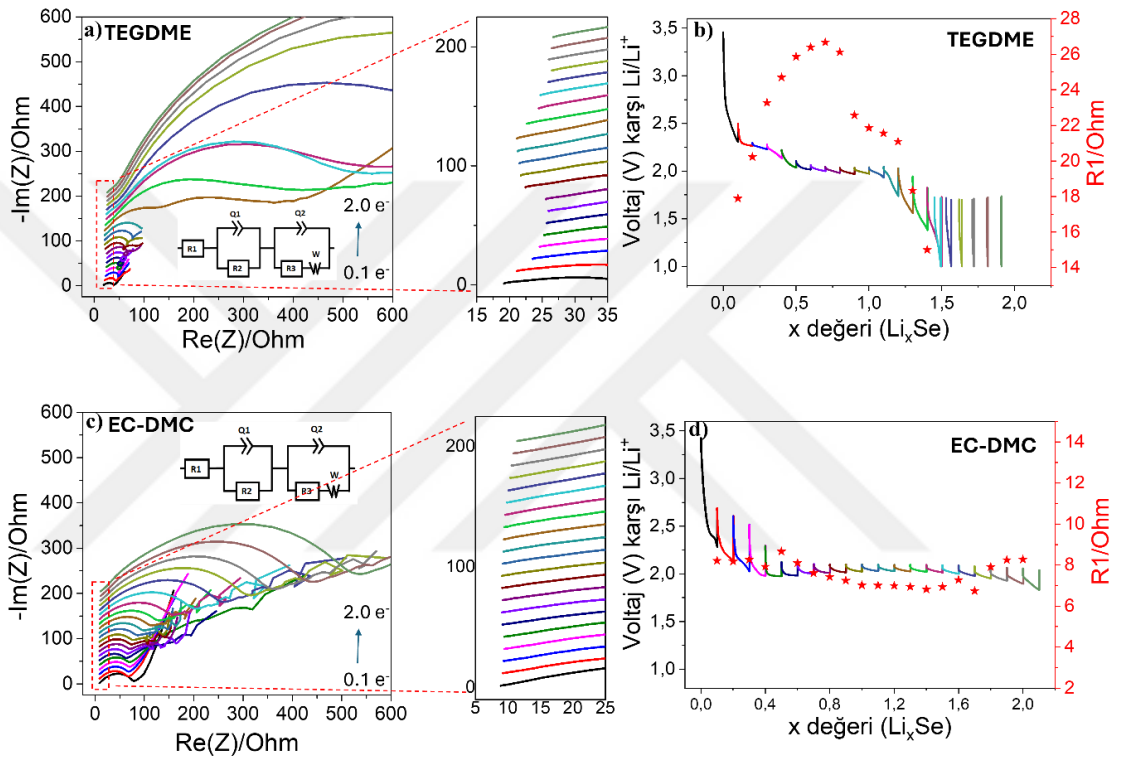
karbonat bazlı elektrolitlerle uyumlu olmamasına karşın [26],[103], Li-Se pil sistemlerinin Se radikalının böyle bir etkileşime girmeksizin işlevsel olabilmesinin dikkat çekici olduğunu göstermektedir [60].



Şekil 6.4: a) TEGDME için CV taramaları, b) TEGDME içeren hücrenin ilk deşarj sonucu ve kümülatif yükü, c) EC-DMC için CV taramaları, d) EC-DMC içeren hücrenin ilk deşarj sonucu.

Poliselenitlerin hem eter bazlı hem de karbonat bazlı elektrolitlerdeki çözünürlüğünü daha fazla araştırmak için, 3-elektrot hücresi ile elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi yapılmıştır. **Şekil 6.5**, eter bazlı ve karbonat bazlı elektrolitlere sahip hücrelerin deşarj eğrilerini ve Nyquist grafiklerini göstermektedir. Empedansın (R1) gerçek kısmının Yüksek Frekans (HF) kesişimi, çoğunlukla elektrolit direncini temsil eder [104]. Li-S pillerde de görüldüğü gibi [105], Li-Se pillerde çevrim performansı, çevrimler sırasında Li anot tarafında ciddi hasara neden olan poliselenit birikimi nedeniyle elektrolit türünden önemli ölçüde etkilenir. Ayrıca, lityum poliselenitlerin çözünmesi, elektrolitin viskozitesini ve direncini artırır: çözünür poliselenitlerin konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa, elektrolit direnci de o kadar yüksek olur [106]. Bu durum, Li iyon difüzyonunu da engeller. **Şekil 6.5b**'ye bakıldığında TEGDME çözücüsüne sahip hücre için elektrolit direnci (R1) değerinin

önce arttığı, ardından keskin bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Bu elektrolit direncindeki değişim, çözeltideki poliselenit konsantrasyonu ve selenyumun ilk olarak uzun zincirli poliselenitlere ardından daha kısa zincirli poliselenitlere dönüşmesi ile açıklanabilir. Öte yandan, **Şekil 6.5c** ve **6.5d**'de gösterildiği gibi, EC-DMC çözeltisindeki HF kesişimi, aynı değerde hemen hemen sabit kalır; bu durum, 4-elektrot ile de gözlemlendiği gibi karbonat bazlı elektrolitlerde poliselenitlerin çözünmez olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.5: (a,b) Eter bazlı elektrolitlerde (c,d) karbonat bazlı elektrolitlerde Li-Se hücrelerinin Nyquist grafikleri ve deşarj eğrileri.

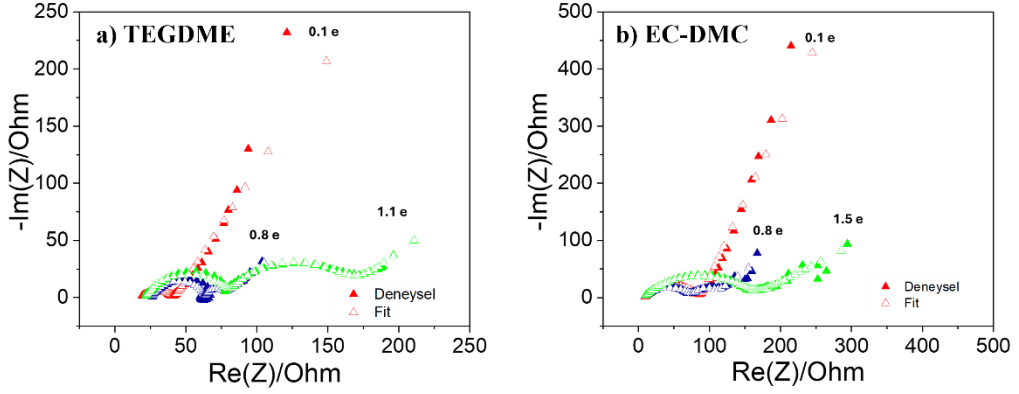
Elektrolit direncine ek olarak, tüm hücreler deşarj sırasında HF yarım daireler göstermektedir. Bu yarım daireler SEI oluşumu ile ilişkili bir direnç (R2) ve paralel yerleştirilmiş bir kapasitör (Q1) ile yorumlanır [107]-[110]. Orta frekanslı yarım daire, yük transfer direnci (R3) ve pasif film/elektrot arayüzünün elektriksel çift katman kapasitansı (Q2) ile temsil edilebilir. TEGDME ve EC-DMC elektrotları için eşdeğer devre verileri sırasıyla **Tablo 6.1** ve **Tablo 6.2**'de görülmektedir. Ayrıca EC-DMC ve TEGDME için Nyquist grafiklerinin bazı deneysel ve eşdeğer devre eğrileri **Şekil 6.6**'da gösterilmiştir.

Tablo 6.1: Deşarj işleminde TEGDME için eşdeğer devre verileri.

e^-	$R1$	$R2$	$R3$	R_{toplam}
0.1	17.89	24.3	16.38	58.57
0.2	20.23	24.1	70.07	114.4
0.3	23.27	25.72	109.5	158.49
0.4	24.7	25.62	171.9	222.22
0.5	25.86	22.59	82.83	131.28
0.6	26.39	24.96	3.404	54.754
0.7	26.67	30.5	1.17e-08	57.17
0.8	26.12	11.26	37.22	74.6
0.9	22.57	39	21.35	82.92
1	21.86	46.69	44.62	113.17
1.1	21.56	81.4	58.98	161.94
1.2	21.09	72.67	277.3	371.06
1.3	18.34	350,7	51.1	420.14
1.4	15	466.6	172.9	654.5
1.5	10.44	299.6	950.3	1260.34
1.6	5.759	752.7	230.6	989.059
1.7	9.568	1593	497.7	2100.268
1.8	13.36	2158	671.9	2843.26
1.9	15.62	2561	734.9	3311.52
2	17.66	2870	818	3705.66

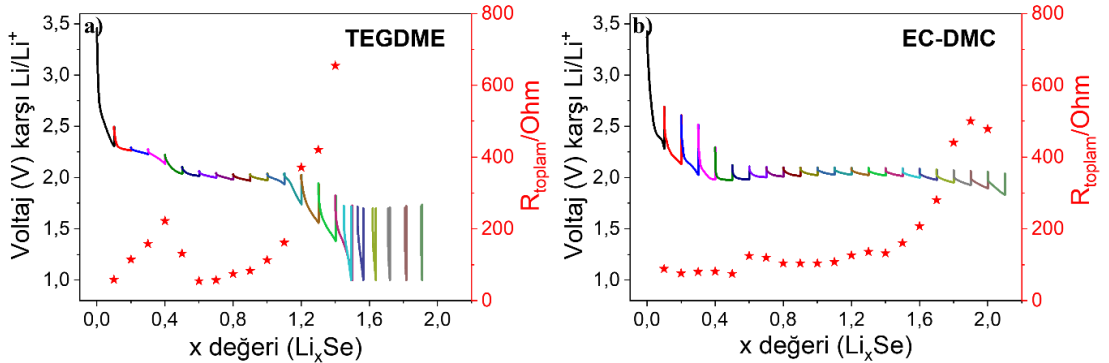
Tablo 6.2: Deşarj işleminde EC-DMC için eşdeğer devre verileri.

e^-	$R1$	$R2$	$R3$	R_{toplam}
0.1	8.21	79	1.477	88.687
0.2	8.178	67.08	1.105	76.363
0.3	8.265	67.46	4.499	80.224
0.4	7.928	72.18	1.479	81.587
0.5	8.66	53.18	13.09	74.93
0.6	8.097	56.96	59.77	124.827
0.7	7.608	48.86	63.58	120.048
0.8	7.283	25.56	71.23	104.073
0.9	7.248	23.88	72.76	103.888
1	7.017	76.36	20.46	103.837
1.1	7.008	15.88	84.77	107.658
1.2	6.997	97.71	21.68	126.387
1.3	6.94	114.4	14.73	136.07
1.4	6.815	125	0.555	132.37
1.5	6.939	153.6	0.36e-04	160.5394
1.6	7.275	200.1	0.003281	207.3783
1.7	6.738	273.4	0.2227	280.3607
1.8	7.,91	336.4	96.02	440.33
1.9	8.251	388.5	103.6	500.351
2	8.276	469.1	0.8735	478.2495



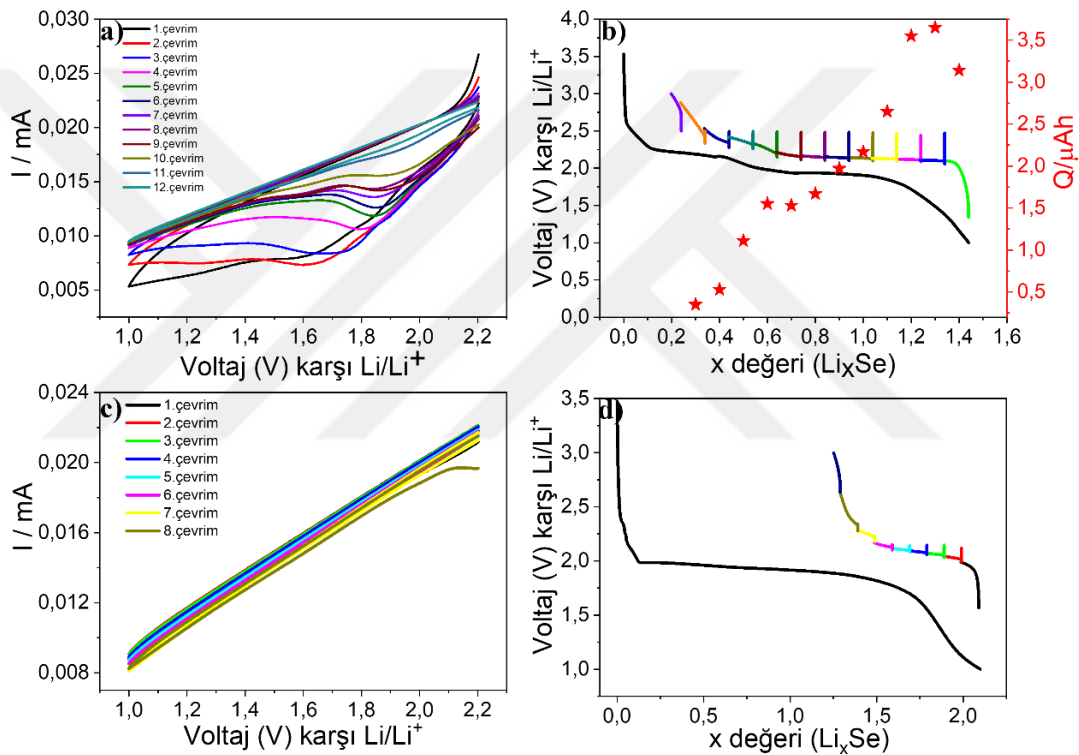
Şekil 6.6: a) TEGDME ve b) EC-DMC için deneysel ve eşdeğer devre fit eğrileri.

İlk deşarjdaki toplam direnç değişimleri ($R_{\text{toplam}} = R_1 + R_2 + R_3$) hem eter hem de karbonat bazlı elektrolitler için karşılaştırılmıştır. TEGDME poliselenitlerin çözünmesi nedeniyle büyük dalgalanmalara yol açarken (Şekil 6.7a), EC-DMC elektrolitinde toplam direnç değerindeki değişim daha az baskındır (Şekil 6.7b). Bununla birlikte, Şekil 6.7’deki her iki şekilden de açıkça anlaşıldığı gibi eter veya karbonat bazlı elektrolitlerin kullanılmasından bağımsız olarak deşarj sonunda ani bir direnç artışı gözlenmiştir. Bunun nedeni, daha az iletken olduğu bilinen en az indirgenmiş tür olan Li_2Se ’nin oluşumuyla ilişkilendirilebilir. Ayrıca, Se’den Li_2Se oluşumu, hızlı kapasite düşüşüne yol açan elektron bağlantılarının çökmesine neden olabilecek $\sim 97\%$ hacim değişikliklerine neden olur [62], [111]. Benzer bulgular Li-S hücre kimyasında da gözlenmiştir [30]; sadece çözülmüş polisülfid türleri değil aynı zamanda çözünmeyen Li_2S de kapasite azalmasından sorumludur.



Şekil 6.7: a) Eter bazlı elektrolit ve b) karbonat bazlı elektrolitte hücrenin deşarj eğrisi ve toplam direnç değeri (R_{toplam}).

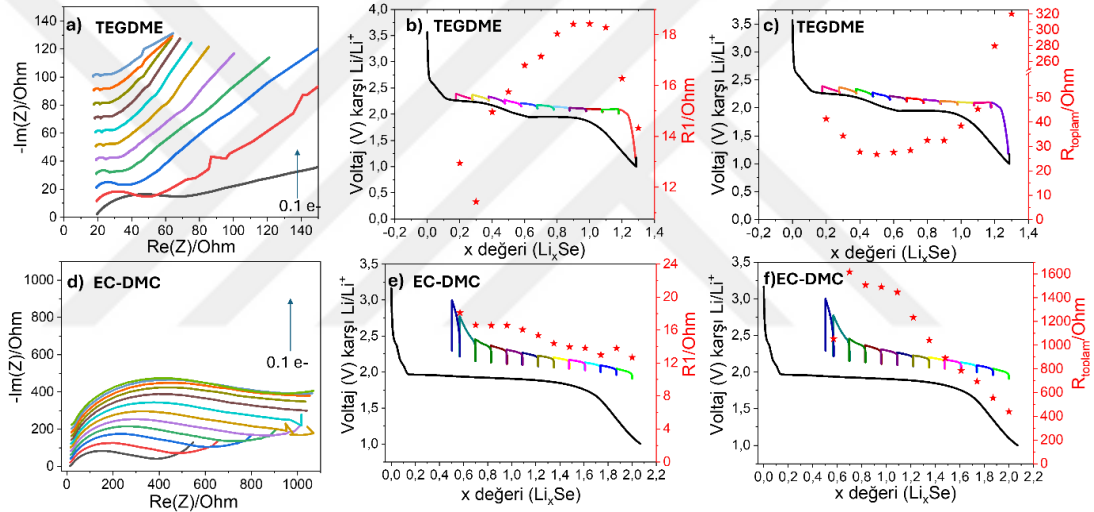
Ayrıca, bu elektrokimyasal yöntemler hem eter hem de karbonat bazlı elektrolitlerde Li-Se hücrelerinin şarj sürecini araştırmak için de kullanılmıştır. TEGDME ve EC-DMC için in-situ CV sonuçları **Şekil 6.8**'de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre, beklendiği gibi, şarj işlemi deşarj işlemine benzer bir eğilim göstermiştir. Çözünürlük önce Li_2Se 'nin orta ve uzun zincirli poliselenitlere dönüştürülmesi sırasında artmış, ardından TEGDME'de uzun zincirli poliselenitlerin elementel seleniyuma dönüştürülmesi sırasında azalmıştır (**Şekil 6.8a ve 6.8b**). Ayrıca, yukarıda **Şekil 6.4c**'de tartışılan deşarj işlemlerinde de kanıtlandığı gibi, EC-DMC'de şarj sırasında hiçbir katodik pik gözlemlenmemiştir (**Şekil 6.8c**).



Şekil 6.8: Şarj işlemi için a) TEGDME'de CV taramaları, b) TEGDME'de hücrenin ilk şarjı sırasındaki elektrokimyasal sonuç ve buna karşılık gelen kümülatif şarj, c) EC-DMC için CV taramaları, d) EC-DMC'de hücrenin ilk şarjı sırasındaki elektrokimyasal sonuç.

Şekil 6.9 şarj işlemi sırasında her iki elektrolit için in-situ EIS sonuçlarını göstermektedir. Eşdeğer devre verileri de sırasıyla TEGDME ve EC-DMC için **Tablo 6.3** ve **Tablo 6.4**'te gösterilmiştir. **Şekil 6.9**'a bakıldığında TEGDME ve EC-DMC çözeltilerinin elektrolit direncine karşılık gelen değerlerinin (R_1) in-situ CV sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür. TEGDME'deki R_1 değerleri, önce ara çözünebilir poliselenitlerin oluşması nedeniyle artmış, daha sonra ara poliselenitlerin elementel

Se'ye dönüşmesine bağlı olarak azalmıştır (Şekil 6.9b). EC-DMC çözeltisinde ise hemen hemen sabit kalmıştır (Şekil 6.9e). TEGDME'de toplam dirençteki (R_{toplam}) değişim incelendiğinde (Şekil 6.9c), katı-sıvı-katı dönüşümlerine atfedilebilecek ani bir direnç düşüşü ve ardından bir artış gözlenmiştir. EC-DMC'de değişen toplam direnç (R_{toplam}) ile ilgili olarak (Şekil 6.9f), şarj işleminde katı katot yüzeyinde katı elektrolit arayüzeyi (SEI) filminin oluşumuna atfedilebilecek sürekli bir direnç artışı gözlemlenmiştir. SEI oluşumu dinamik bir süreçtir ve yaklaşık 10. çevrimden sonra olgunlaşır ve yüzey dirençlerindeki değişim farkı azalır [112]. Tüm bu testler sonucunda, eter bazlı elektrolitlerde çözünmüş poliselenit oluşumunun kanıtlandığı ve kullanılan EIS ve CV ölçümlerinin Li-Se pillerin şarj sürecini araştırmak için de kullanılabileceği söylenebilir.



Şekil 6.9: a) TEGDME için Nyquist grafiği, b) R1 ile Li-Se hücrelerinin deşarj-yük eğrileri ve c) Eter bazlı elektrolitlerde (R_{toplam}) ile Li-Se hücrelerinin deşarj-yük eğrileri, d) EC-DMC için Nyquist grafiği, e) R1 ile Li-Se hücrelerinin deşarj-yük eğrileri f) karbonat bazlı elektrolitlerde (R_{toplam}) ile Li-Se hücrelerinin deşarj-yük eğrileri.

Tablo 6.3: Şarj işleminde TEGDME için eşdeğer devre verileri.

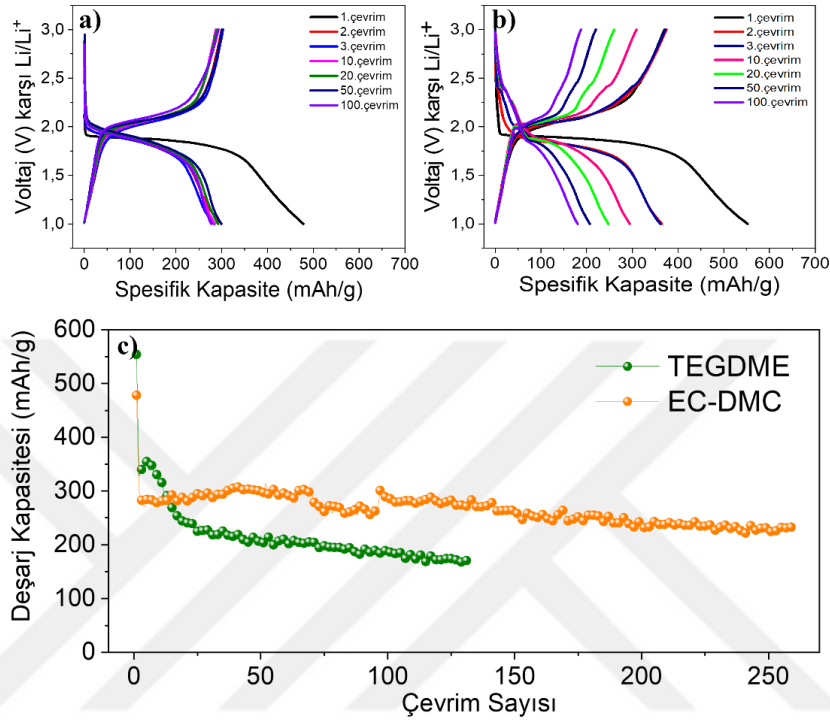
e^-	$R1$	$R2$	$R3$	R_{toplam}
0.1	14.33	22.37	283.6	320.3
0.2	16.28	240.4	23.04	279.72
0.3	18.29	10.78	16.22	45.29
0.4	18.43	6.292	13.68	38.402
0.5	18.42	7.84	6.129	32.389
0.6	18.04	3.831	10.61	32.481
0.7	17.15	6.744	4.492	28.386
0.8	16.8	4.548	6.19	27.538
0.9	15.76	2.529	8.457	26.746
1	14.96	1.897	10.9	27.757
1.1	11.43	22.13	0.7479	34.31
1.2	12.95	28.19	0.1189	41.26

Tablo 6.4: Şarj işleminde EC-DMC için eşdeğer devre verileri.

e^-	$R1$	$R2$	$R3$	R_{toplam}
0.1	12.67	241.4	184.9	438.97
0.2	13.8	318.7	221.5	554
0.3	12.98	246.7	434	693.68
0.4	13.82	478.9	292.1	784.82
0.5	13.96	578	298.6	890.56
0.6	14.37	342.9	684.4	1041.67
0.7	15.37	419.5	797.8	1232.67
0.8	16.05	521.5	908.4	1445.95
0.9	16.56	976.2	497.3	1490.06
1	16.54	980.1	509.7	1506.34
1.1	16.61	882	719.2	1617.81

Elektrolit türüne bağlı olarak poliselenitlerin çözünürlük durumu ele alındıktan sonra, iki elektrolit sisteminde de galvanostatik deşarj-şarj testleri yapılmıştır. **Şekil 6.10**, 0,2C akım yoğunluğundaki Li-Se hücrelerinin çevrim performansını göstermektedir. TEGDME çözücüsü Se'nin uzun ve orta zincirli poliselenitlere dönüşmesinden kaynaklanan 2 deşarj platosuna sahipken (**Şekil 6.10b**), EC-DMC çözücüsü daha önce belirtildiği gibi doğrudan Li_2Se oluşumu nedeniyle tek aşamalı bir indirgeme fenomeni göstermiştir (**Şekil 6.10a**). Beklendiği gibi, EC-DMC çözeltisi içeren hücreler TEGDME çözeltisi içeren hücrelerden daha iyi elektrokimyasal performans göstermiştir; bu da TEGDME'de hem mekik etkisine hem de Li anodun zehirlenmesine neden olan çözünmüş poliselenit türlerinin oluşumuna bağlanabilir (**Şekil 6.10c**). Ayrıca, ilk birkaç döngüdeki kapasite değerlerinin eter bazlı elektrolitlerde daha yüksek olduğu görülmüştür, bu da karbonat bazlı elektrolitlerde katı matris içindeki daha yavaş difüzyona bağlanabilir. Eter bazlı elektrolitlerde, uzun

sürekli döngülerde gözlemlenen hızlı kapasite kaybının yanı sıra redoks reaksiyonunu hızlandırabilen çözünebilir türler içinde reaksiyon meydana gelir. Böylece, çok daha uygun maliyetli karbonat bazlı elektrolitler, Li-Se pilleri alanında kullanılabilir ve böylece mekik etkisini ortadan kaldırır.



Şekil 6.10: Se/KB kompozitlerinin 0,2 C akım yoğunluğundaki deşarj-şarj eğrileri a) EC-DMC ve b) TEGDME, c) çevrim performansı.

6.3. UV-vis ile Çözünme Mekanizmasının İncelenmesi

Tezin bu bölümünde, ilk olarak poliselenitlerin eter bazlı elektrolitlerdeki varlığı ve çözünürlüğü UV-vis spektroskopisi kullanılarak araştırılmış ve karbonat bazlı çözücülerle karşılaştırılmıştır. Li-Se pillerinin mekanizmasını anlamak için UV-vis kuvvetleri hem eter bazlı (TEGDME) hem de karbonat bazlı (EC-DMC) elektrolitlerde elektrokimyasal hücre olarak kullanılmıştır. Poliselenitlerin bu elektrolitlerdeki çözünürlüğü UV-vis spektroskopisi kullanılarak renk değişimleri gözlemlenerek incelenmiş ve çevrim sonrasında elektrolitteki poliselenit türlerinin varlığı belirlenmiştir.

Li-Se pillerinde poliselenitlerin çözünmesi Li-S pillerindekilere benzer şekilde mekik etkisine neden olmasına rağmen, yine de eter bazlı elektrolitler karbonat bazlı

elektrolitlere bir alternatif olarak düşünülebilir. Bunun nedeni, karbonat bazlı elektrolitlerdeki tek adımlı katı-katı reaksiyonunun yüksek reaksiyon bariyeridir, bu da Se katotların düşük oranlı kapasite ve düşük aktif malzeme kullanımı sergilemesine neden olur [42],[78]. Buna karşılık, eter bazlı elektrolitler katı-sıvı-katı dönüşüm mekanizması nedeniyle elektron taşınımını ve Li-iyon difüzyonunu kolaylaştırır [77]. Ayrıca, bataryaların güvenliğini artırmak için yanıcı olmayan elektrolitlerin geliştirilmesi çok önemlidir. TEGDME çözücüsünün parlama noktası (140 °C) EC'ninkinden (160 °C) biraz daha düşük olmasına rağmen, DMC 18 °C gibi çok düşük bir parlama noktasına sahiptir. Bu nedenle, EC-DMC karışımı yüksek yanıcılık problemiyle karşı karşıya kalırken, TEGDME düşük yanıcılığın yanı sıra düşük erime ve yüksek kaynama noktalarına sahiptir [113],[114]. Eter bazlı çözücülerin bu avantajlarına ek olarak, hücre oluşturma sırasında uygun yaklaşımların kullanılması, çözünmüş poliselenitlerin Li metal anot tarafına göçünü önleyebilir. Şimdiye kadar, elektrokimyasal performansı artırmak için karbonların, katalizörlerin ve ara tabakaların kullanımı gibi birçok farklı strateji önerilmiştir. Li-S pilleri için Manthiram ve çalışma arkadaşları mekik etkisinden kaçınmak amacıyla ilk ara tabaka konseptini geliştirmişlerdir [115]. Bu çalışmadan esinlenerek, Li-S piller için çok sayıda ara tabaka türü (örneğin oksitler [116],[117], sülfürler [118],[119] ve klorürler [120],[121]) gösterilmiştir. Literatür özetinde bahsedildiği gibi Li-Se pillerinde de ara tabakaların kullanımına ilişkin birçok sayıda makale bulunmaktadır ve ara tabakaların yüksek performans elde etmek için etkili bir yöntem olduğu gösterilmiştir [88],[122]. Literatürde kullanılan ara tabakalar tipik olarak karbon bazlıdır. Ancak, karbon malzemeler polisülfürleri fiziksel olarak adsorbe edebildikleri için hücrelerin performansını artırmak için yeterli değildir. Bu nedenle adsorban olarak oksitler, sülfürler ve klorürler gibi farklı malzemeler kullanılmaktadır. Özellikle metal oksitler polisülfürleri bağlamak için çok etkilidir. Metal oksitlerdeki oksijen ile polisülfitlerdeki lityum arasındaki güçlü bağ polisülfür türlerinin ayrışmasına yol açabilir. Bu nedenle, orta düzeyde adsorpsiyon kabiliyetine sahip malzemelerin kullanılması önerilmiştir [120],[121]. Bu amaçla, kalay (II) klorür (SnCl_2) adsorban olarak kullanılmıştır. SnCl_2 'nin adsorpsiyon kapasitesi eter bazlı elektrolit içinde UV-vis spektroskopisi ile gösterilmiştir. Ayrıca, SnCl_2 içeren ve içermeyen çeşitli konsantrasyonlarda Li_2Se_5 /TEGDME çözeltileri hazırlanmış ve adsorbe edilen Li_2Se_5 miktarı nicel olarak ölçülmüş ve elektrokimyasal testlerle ilişkilendirilmiştir. Daha önce Li-S pilleri (oPANVP/ SnCl_2) [120] alanında kullanılan SnCl_2 içeren oksitlenmiş

poli(akrilonitril-ko-vinilpirolidon) nanofiberlerden oluşan bir ara tabaka, çözünür poliselenitlerin eter bazlı elektrolitlerde hapsoldüğünü göstermek için test edilmiştir. Bu ara tabakanın da adsorpsiyon kapasitesi araştırılmış ve UV-vis spektroskopisi ile kantitatif olarak gösterilmiştir. Sonuç olarak tez çalışmasının bu kısmında, Li-Se pillerin UV-vis spektroskopisi ile farklı elektrolitlerin davranışının incelenmesi, aynı zamanda UV-vis spektroskopisi ile yapılan adsorban çalışması ve ara tabaka kullanımı ile elde edilen elektrokimyasal performansın ilişkilendirilmesi hedeflenmiştir.

6.3.1. Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu, Hücre Oluşturma ve Elektrokimyasal Ölçümler

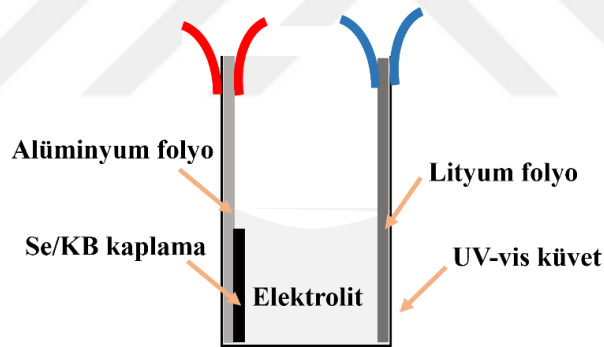
Diğer bölümlerde de olduğu gibi, Se/KB kompozit malzeme, CMC-SBR bağlayıcı ve iletken karbon olarak Super P'nin 8:1:1 kütle oranında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Her bir hücre için elektrot kütle yüklemesi 1,0-1,5 mg/cm² arasındadır. Lityum folyolar hem karşı hem de referans elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisi olarak EC-DMC (hacimce 1:1) içinde çözölmüş 1 M LiPF₆ ve TEGDME içinde çözölmüş 1M LiTFSI kullanılmıştır. Ara tabakalar anot ve katot malzemeleri arasına yerleştirilmiştir. Ara tabaka yaklaşık ~2 mg/cm² ağırlığındadır.

Ara tabaka olarak elektrospun nanofiberler üretmek için poli(akrilonitril-ko-vinilpirolidon) (PANVP) kopolimeri kullanılmıştır. Ağırlıkça %7 PANVP ve ağırlıkça %20 (polimer ağırlığına göre) SnCl₂-H₂O içeren bir çözelti, 15 kV voltajda 0,5 ml/h akış hızıyla elektrospunlanarak düz bir kolektör üzerinde rastgele nanolifler toplanmıştır. Ardından, nanolif mat hava altında 5 °C/dk ısıtma hızıyla 200 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Elde edilen malzeme, oPANVP/SnCl₂ olarak adlandırılmıştır. Bu malzeme sentezi Sabancı Üniversitesi Öğretim Üyesi Dr. Serap Hayat Soytas tarafından sağlanmıştır ve malzemenin karakterizasyonu başka bir çalışmada rapor edilmiştir [120]. Ara tabaka kullanılarak hazırlanan hücreler, argon gazı dolu eldivenli kabin içinde CR2032 tipi düğme hücre olarak monte edilip kullanılmıştır. Galvanostatik deşarj-şarj analizleri Neware Battery test sisteminde 0,5-3,0 V vs Li/Li⁺ voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir.

CV testleri Li/Li⁺ 'ye karşı 0,5-3,0 V voltaj aralığında 5 ila 0,2 mV/s arasında farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Çevrim sırasında ara tabakanın kullanıldığı ve kullanılmadığı hücreler için poliselenitlerin çözünürlüğünü gözlemlemek ve karşılaştırmak için EIS ölçümleri yapılmıştır. Bu amaçla, çalışma elektrodu olarak

katot kompoziti ve hem referans hem de karşı elektrot olarak Li metali ile 3 elektrotlu Swagelok hücreleri hazırlanmıştır. Bu testler Biologic VMP3 galvanostat/potansiyostat ile 200 kHz-2 mHz aralığında, lityuma karşı 5 mV büyüklüğünde voltaj uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Hücre, EIS ölçümlerini gerçekleştirmek için galvanostatik döngü sırasında her 0,1 elektron girişinden sonra sonlandırılmıştır.

Şekil 6.11 ise döngü sırasında meydana gelen renk değişimlerinin net bir şekilde görülebilmesi için kullanılan UV-vis küvet hücresinin şematik çizimini göstermektedir. Çalışma elektrodu olarak alüminyum folyo üzerine Se/KB kaplama ve hem karşı hem de referans elektrot olarak lityum folyo kullanılmıştır. Elektrotların alanı 1 cm²'dir ve elektrotlar elektrolit çözeltisi içine daldırılmıştır. Elektrolit miktarı her bir küvet hücre için 1,5 mL olacak şekilde ayarlanmıştır. Galvanostatik deşarj-şarj ölçümleri, C/10 akım yoğunluğunda Li/Li⁺ a karşı 1,0 ile 3,0 V arasındaki voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir. Döngüden sonra, her elektrolit bileşimi UV-vis spektroskopisi analizine tabi tutulmuştur.

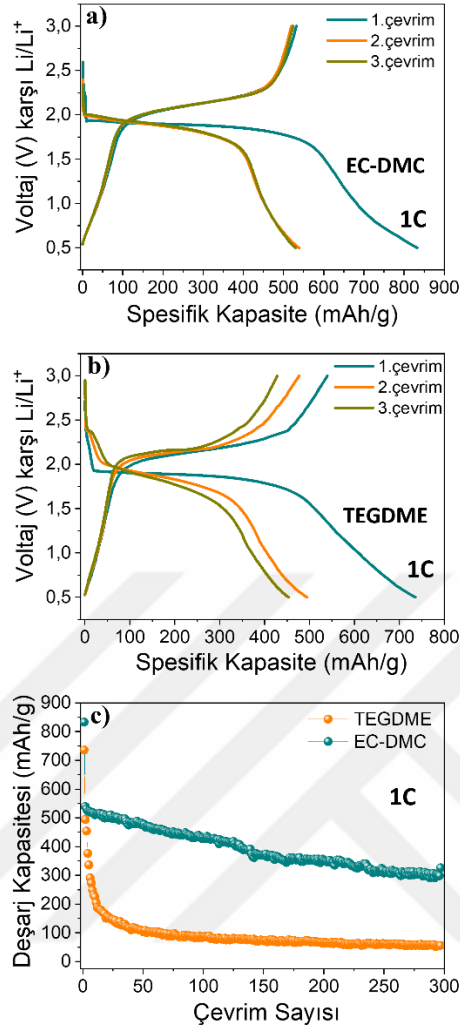


Şekil 6.11: UV-vis küvet hücresinin şematik gösterimi.

Adsorpsiyon testlerinde kullanılmak üzere, Li₂Se₅ tozu elde etmek için stokiyometrik oranlarda selenyum tozu ve lityum parçacıkları, etilen glikol dietil eter içerisinde 150°C'de 2 gün boyunca karıştırılmıştır. Sonrasında, tozun çözelti içerisinde çökmesi için çözelti 1 gece bekletilmiş ve ardından sıvı kısım pipet ile alınmıştır. Kurutma işlemi için 150°C'de 1 gün bekletilmiştir. Elde edilen tozlar ile TEGDME çözeltilerinde farklı konsantrasyonlarda Li₂Se₅ çözeltileri hazırlanmıştır.

6.3.2. Sonuçlar ve Tartışma

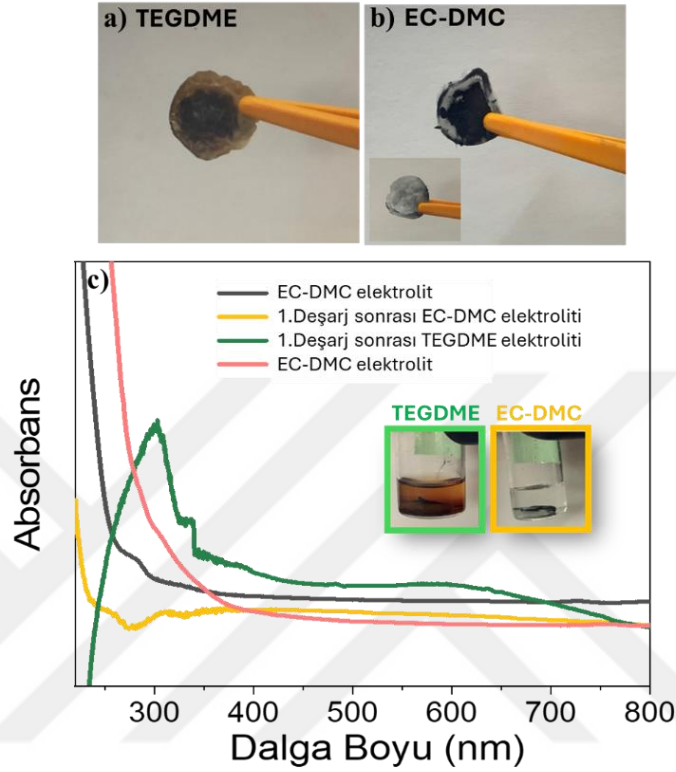
Öncelikle iki farklı elektrolit bileşimine sahip Li-Se hücrelerinin elektrokimyasal performanslarını gözlemlemek için galvanostatik deşarj-şarj ölçümleri gerçekleştirilmiştir. **Şekil 6.12a ve 6.12b** sırasıyla EC-DMC ve TEGDME içeren hücrelerin deşarj-şarj eğrisini göstermektedir. Görülebileceği gibi, karbonat bazlı elektrolitlerde doğrudan Li_2Se oluşumu nedeniyle yaklaşık 2,0 V'ta tek aşamalı bir reaksiyon meydana gelirken, eter bazlı elektrolit iki plato sergiler, bu da selenyumun önce uzun zincirli poliselenitlere ve ardından daha önce gösterildiği gibi Li_2Se_2 - Li_2Se 'ye dönüştüğünü gösterir. Elektrokimyasal döngü sırasında poliselenitlerin çözünmesiyle ilgili olan bu durum, mekik etkisine yol açarak hızlı kapasite azalmasına ve zayıf döngü kararlılığına neden olur. **Şekil 6.12c** iki tip elektrolitin çevrim performansını göstermektedir. EC-DMC çözücüsü içeren hücre 1C akım yoğunluğunda 300 döngüden sonra ~300 mAh/g kapasite sağlamaktadır. Bununla birlikte, TEGDME içeren hücrede ise hızlı kapasite azalması görülmüştür.



Şekil 6.12: Li-Se hücrelerinin a) EC-DMC, b) TEGDME'deki deşarj-şarj eğrileri ve c) 1C'de çevrilen çevrim performansının karşılaştırılması.

Tezin bu bölümünde elektrolitlerde çözünmüş poliselenitlerin oluşumunu belirlemek için UV-vis spektroskopisi testleri kullanılmıştır. Se/KB kompoziti ile her iki elektrolitte de test edilen hücreler ilk deşarjdan sonra argon dolu eldivenli kabinde demonte edilmiştir. **Şekil 6.13a ve 6.13b** separatörlerin renk değişimini göstermektedir; separatörün rengi EC-DMC'de beyaz kalırken, TEGDME'de kahverengimsi olmuştur. Daha sonra bu separatörler EC-DMC ve TEGDME elektrolitlerine daldırılmıştır (**Şekil 6.13c**). Separatörler elektrolit çözücülerinde 24 saat bekletildikten sonra çözücüler UV-vis spektroskopisi ile test edilmiştir. Karşılaştırma için saf elektrolit çözeltileri de test edilmiştir. **Şekil 6.13c** farklı çözeltilerin UV-vis spektrumlarını göstermektedir. Sadece separatörün içinde 24 saat bekletildiği TEGDME çözeltisi, çözünmüş poliselenit türleri nedeniyle yaklaşık 310

nm’de bir absorpsiyon piki göstermiştir [123]. Böylece, separatörlerde gözlenen renk değişimi ve UV-vis analiz sonuçları, eter bazlı elektrolitlerde çözünmüş poliselenitlerin oluşumunu doğrulamaktadır.

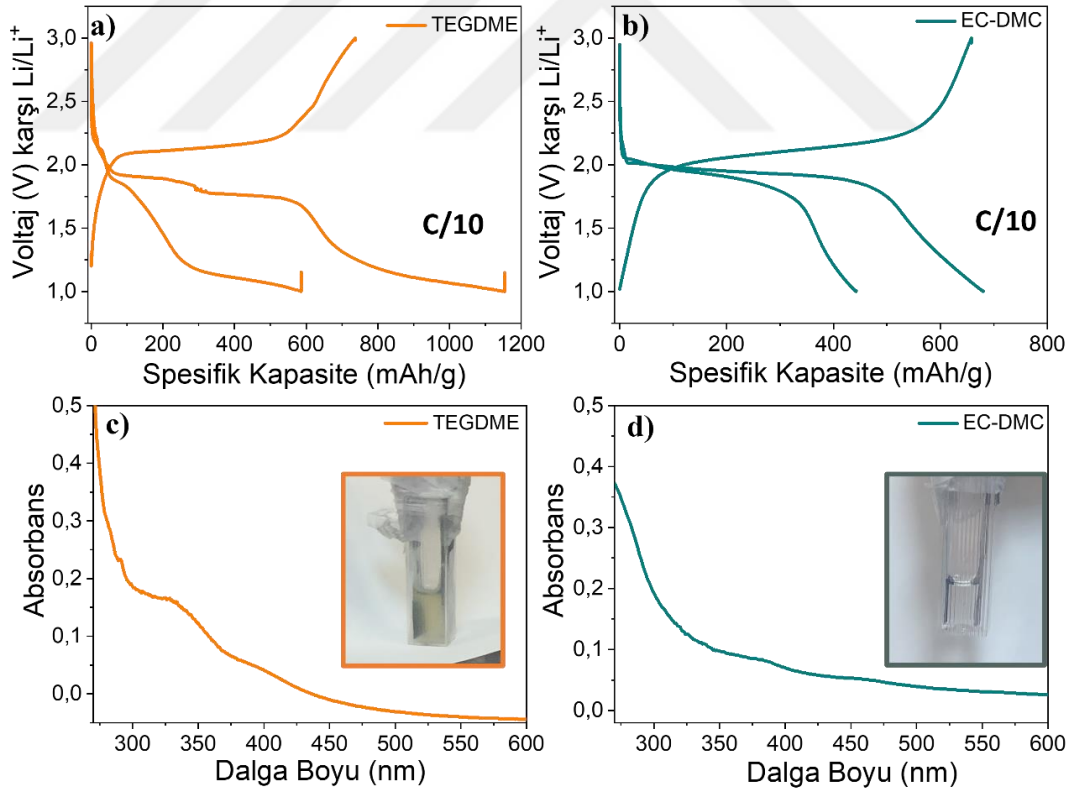


Şekil 6.13: Farklı elektrolitlerde ilk deşarjdan sonra separatör fotoğrafları: a) TEGDME, b) EC-DMC. c) Saf elektrolit çözücülerini ile kullanılmış separatörlerin (1. deşarjdan sonra) içine daldırıldığı çözücülerin UV-vis spektrumları. İç görüntüler: ilk deşarjdan sonra separatörler farklı elektrolitlere daldırılmış ve 24 saat bekletilmiştir.

Ayrıca, poliselenitlerin hem eter bazlı hem de karbonat bazlı elektrolitlerdeki çözünürlüğünü daha fazla araştırmak için UV-Vis kuvvetleri kullanılarak ex-situ UV-vis spektroskopisi ölçümü yapılmıştır. UV-Vis kuvvetleri, herhangi bir renk değişikliğini gözlemlemek ve döngüden sonra elektrolitlerdeki poliselenitlerin çözünmesini değerlendirmek için bir hücre olarak kullanılmıştır. **Şekil 6.14a ve 6.14b**, nispeten yavaş olan C/10 akım hızında eter bazlı ve karbonat bazlı elektrolitlere sahip kuvvet hücrelerinin deşarj-şarj eğrilerini göstermektedir. Beklendiği gibi, selenyumun önce uzun zincirli poliselenitlere dönüştüğü ve daha sonra eter bazlı elektrolitte Li_2Se_2 - Li_2Se 'ye indirgendiği fark edilirken, karbonat bazlı elektrolitte tek aşamalı dönüşüm

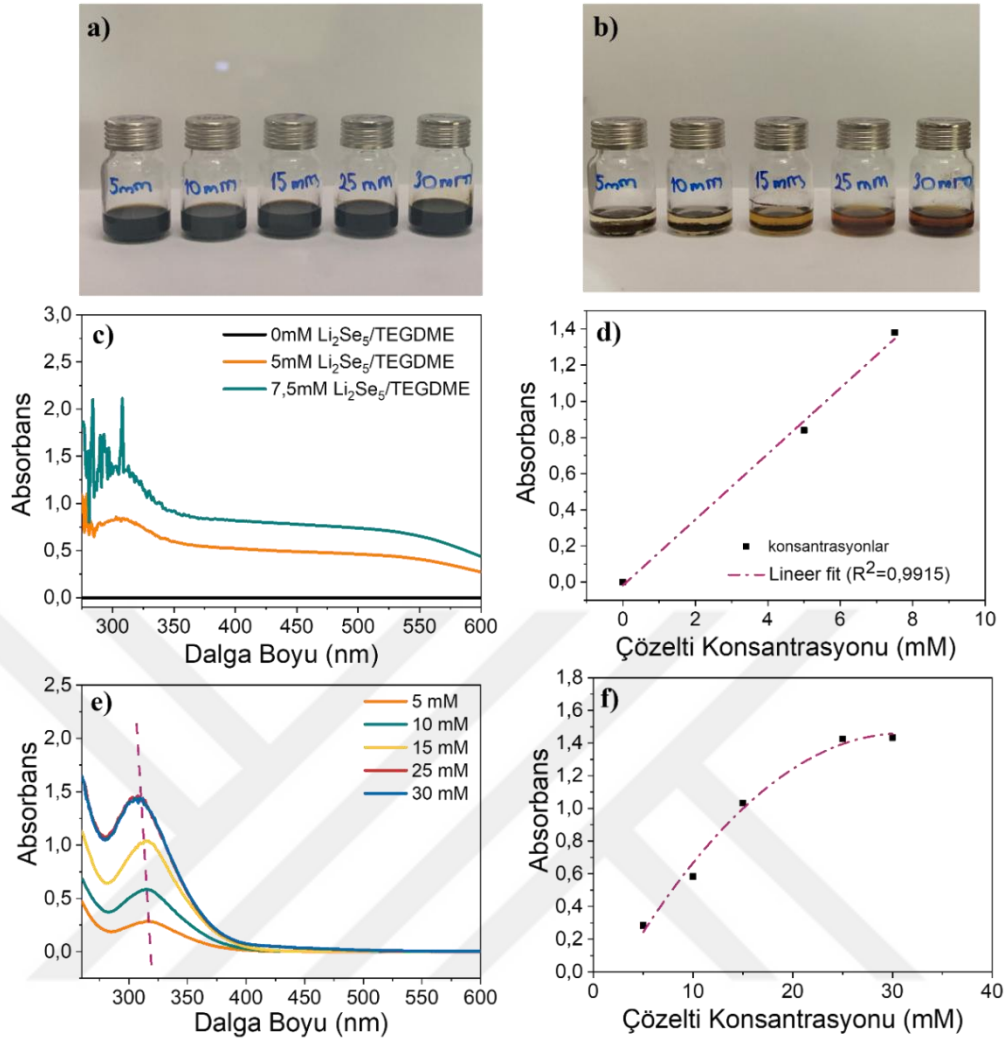
(Şekil 6.14b) selenyumun ara poliselenitler oluşmadan doğrudan Li_2Se 'ye dönüştüğünü doğrulamaktadır.

İkinci deşarjdan sonra, bu elektrolitlerde çözünebilir poliselenitlerin oluşumunu araştırmak için UV-Vis ölçümleri yapılmıştır. Şekil 6.14c'de gösterildiği gibi, eter bazlı elektrolitler yaklaşık 310 nm'de karakteristik bir absorpsiyon piki sergilerken [123], karbonat bazlı elektrolitli hücre herhangi bir karakteristik absorpsiyon piki sergilememiştir (Şekil 6.14d), bu da elektrolitte çözünebilir poliselenit eksikliğine bağlanmaktadır. Şekil 6.14c ve 6.14d'deki iç fotoğraflar EC-DMC çözücüsünün renginin deşarj sonunda şeffaf kaldığını, TEGDME elektrolitinin renginin ise değiştiğini göstermektedir ki bu da çözünebilir poliselenitlerin oluşumuna işaret etmektedir. Bu sonuçlar önceki literatür raporları ile uyumludur [16],[36]. Bu sonuçlar doğrultusunda, poliselenitleri çözmemesi ve Li-Se pilleri için çok daha uygun maliyetli olması nedeniyle karbonat bazlı elektrolitlerin tercih edilebilir olduğu söylenebilir.



Şekil 6.14: Li-Se hücrelerinin a) TEGDME ve b) EC-DMC içindeki deşarj-şarj eğrileri; çevrim sonunda toplanan c) TEGDME ve d) EC-DMC çözücülerinin UV-vis spektrumları. İçteki görüntüler: EC-DMC ve TEGDME çözücülerinin 2. deşarjın sonunda elektrolitlerin fotoğrafları.

Katı-katı reaksiyonlarının aksine katı-sıvı-katı reaksiyonlarına izin veren eter bazlı çözücülerin potansiyel kullanımının araştırılması, yüksek hızlı çevrimlerde hala elverişli olabilir. Ancak, mekik etkisinin neden olduğu hızlı kapasite azalmasını önlemek için uygun bir yaklaşım gereklidir. Bu nedenle, çözünebilir poliselenitler için adsorban kullanımının batarya performansı üzerindeki etkisi incelenmelidir. Bu bağlamda, burada SnCl_2 tozu eter bazlı elektrolitte bir adsorban olarak çalışılmıştır. İlk olarak, TEGDME çözeltilerinde farklı konsantrasyonlarda (5, 10, 15, 25, 30 mM) Li_2Se_5 çözeltisi hazırlanmıştır (**Şekil 6.15a**). Bu çözeltiler, Li_2Se_5 'in TEGDME'deki yüksek çözünürlüğünü gösteren koyu kahverengi renkte görünmektedir. 2 mL Li_2Se_5 çözeltilerine SnCl_2 tozu (20 mg) eklendikten 5 gün sonra renk açık kahverengiye dönmüştür, bu da tozun adsorpsiyon yeteneğini görsel olarak göstermektedir (**Şekil 6.15b**). **Şekil 6.15b**'deki çözeltilerin renk değişiminden, SnCl_2 'nin adsorpsiyon kapasitesinin konsantrasyon arttıkça azaldığı yorumu yapılabilir. Daha sonra, Li_2Se_5 /TEGDME çözeltileri adsorpsiyondan önce ve sonra UV-vis spektroskopisi kullanılarak test edilmiştir. SnCl_2 adsorbanı tarafından adsorbe edilen poliselenit miktarı kantitatif olarak hesaplanmıştır. **Şekil 6.15c**, TEGDME çözücüsünün ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Li_2Se_5 /TEGDME çözeltilerinin UV absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Bu grafikten elde edilen absorbans değerleri ile kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. TEGDME içindeki Li_2Se_5 konsantrasyonlarına karşı UV absorbans değerlerinin kalibrasyon eğrisi çizildiğinde, R^2 değeri 0,99 olan doğrusal bir çizgi elde edilmiştir (**Şekil 6.15d**). Ayrıca, adsorpsiyondan sonra Li_2Se_5 /TEGDME çözeltilerinin UV-vis spektrumları **Şekil 6.15e**'de gösterilmiştir. **Şekil 6.15e**'den elde edilen absorbans değerleri ile çözeltilerin konsantrasyonları arasındaki ilişki **Şekil 6.15f**'de sunulmuştur. **Şekil 6.15f**'deki absorpsiyon değerleri ve kalibrasyon eğrisi (**Şekil 6.15d**) kullanılarak SnCl_2 tarafından adsorbe edilen poliselenit miktarı hesaplanmıştır. **Tablo 6.5**, poliselenitlerin TEGDME çözücüsündeki adsorpsiyon sonuçlarını özetlemektedir; burada qe, SnCl_2 üzerinde adsorbe edilen poliselenit miktarıdır (mg/g). Burada elde edilen sonuçlar, pil performans testleri için gereken optimum adsorban miktarına da ışık tutabildiği için önemlidir.



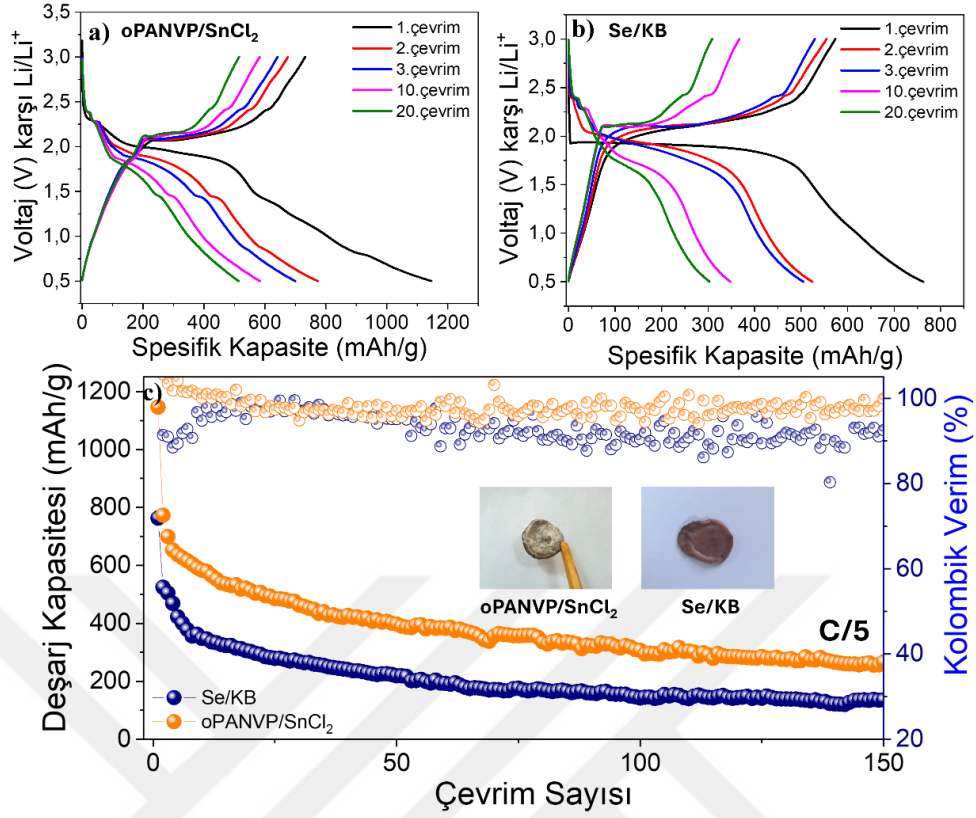
Şekil 6.15: a) Farklı konsantrasyonlardaki Li₂Se₅/TEGDME çözeltileri, b) 5 gün sonra 20 mg SnCl₂ içeren 2 mL Li₂Se₅/TEGDME çözeltileri, c) Farklı konsantrasyonlardaki Li₂Se₅/TEGDME çözeltilerinin UV absorpsiyon spektrumları, d) TEGDME'deki Li₂Se₅ konsantrasyonuna karşı UV absorpsiyonunun kalibrasyon eğrisi, e) SnCl₂ adsorpsiyonundan sonra Li₂Se₅/TEGDME çözeltilerinin UV absorpsiyon spektrumları, f) SnCl₂ adsorpsiyonundan sonra TEGDME'deki Li₂Se₅ konsantrasyonuna karşı UV absorpsiyonu.

Tablo 6.5: Farklı konsantrasyonlardaki TEGDME çözücülerinde poliselenitlerin adsorpsiyon sonuçları.

Çözeltilerin Konsantrasyonları	Adsorplanan Li ₂ Se ₅ Miktarı (mM)	Adsorplanan Li ₂ Se ₅ Miktarı (mg)	q _e , mg/g
5 mM	3.4	2.8	141
10 mM	6.8	5.5	277
15 mM	9.3	7.6	380
25 mM	17.1	14	700
30 mM	22.1	18	900

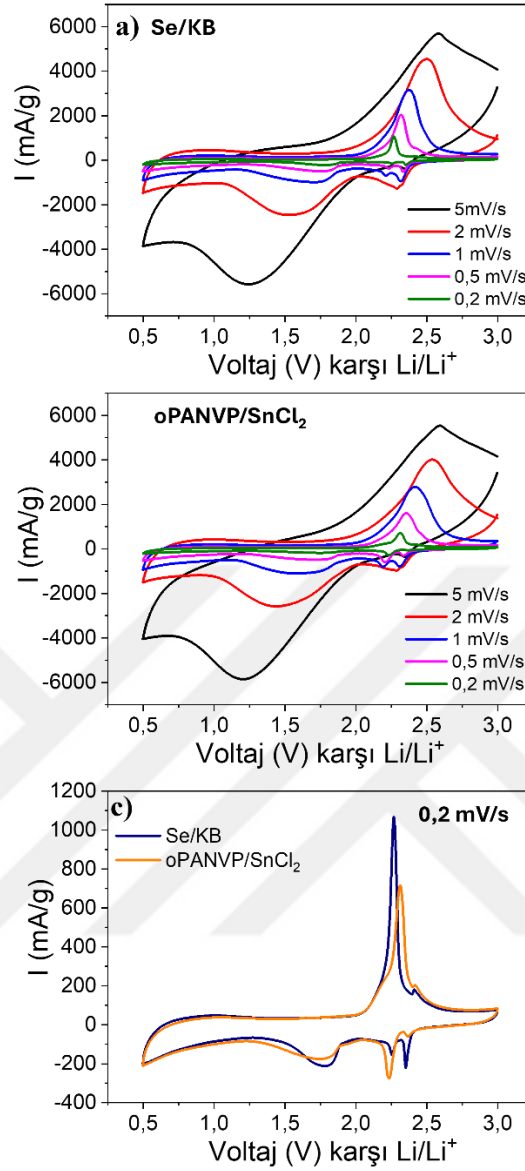
SnCl_2 'nin çözünmüş poliselenit türlerini adsorbe etme kabiliyetine dayanarak, eter bazlı elektrolitte adsorbanların kullanılmasının Li-Se pillerin elektrokimyasal döngü performansını artırabileceği sonucuna varılabilir. Bu amaçla, daha önce Li-S pillerinde ara tabaka olarak kullanılan oPANVP/ SnCl_2 'nin Li-Se pilleri üzerindeki adsorpsiyon etkisini araştırmak için kullanılmıştır.

Bunun için, galvanostatik deşarj-şarj testleri uygulanmış ve ara tabakanın kullanıldığı ve kullanılmadığı hücrelerin elektrokimyasal performansı karşılaştırılmıştır. **Şekil 6.16a ve 6.16b** sırasıyla ara tabakalı ve ara tabakasız hücrelerin deşarj-şarj eğrisini göstermektedir. **Şekil 6.16c**, bu hücrelerin C/5 akım yoğunluğundaki uzun vadeli döngü performansını göstermektedir. oPANVP/ SnCl_2 ara tabakanın kullanıldığı hücre 150 döngüden sonra 266 mAh/g kapasite gösterirken, ara tabakanın olmadığı hücre 135 mAh/g kapasite ile sonuçlanmıştır. Bu iyileştirilmiş sonuçlar, ara katmanın poliselenitleri hapsedme kabiliyetine bağlanabilir. Ayrıca, her iki elektrotun Kolombik verimliliği (CE) karşılaştırıldığında, 50 döngüden sonra ara tabaka içermeyen hücrenin verimliliğinin daha düşük olduğu ve CE değerlerinde bir dalgalanma olduğu görülmektedir. Ayrıca, **Şekil 6.16c**'deki iç fotoğraflardan da görüldüğü gibi, ara tabakalı hücrenin separatöründe renk değişiminin olmamasından da anlaşılabileceği üzere, çözünür poliselenitleri etkili bir şekilde adsorbe etmektedir denilebilir.



Şekil 6.16: a) Ara tabaka içeren, b) ara tabaka içermeyen hücrelerin deşarj-şarj eğrileri ve c) C/5 akım yoğunluğunda çevrilen ara tabaka içeren ve ara tabaka içermeyen hücrenin çevrim performansı. İç görüntüler: 150 döngüden sonra ara tabaka içeren ve ara tabaka içermeyen separator fotoğrafları.

Ayrıca hem ara tabakanın kullanıldığı hem de kullanılmadığı hücreye farklı tarama hızları 0,5-3,0 V aralığında elektrokimyasal davranışı araştırmak için döngüsel voltametri (CV) uygulanmıştır (Şekil 6.17). Hem ara tabaka içeren hem de ara tabaka içermeyen hücrelerde benzer bir döngü modeli gözlenmiştir. Tipik selenyum redoks fenomeni her iki hücrede de özellikle 1 mV/s'den sonra gözlenmemiştir. 0,2 mV/s yavaş tarama hızına odaklanıldığında, katodik taramada 2,35, 2,24 ve 1,77 V civarındaki üç indirgeme piki Se'nin uzun zincirli poliselenitlere (Li_2Se_n , $8 > n > 4$) indirgenmesine ve ardından sırasıyla Li_2Se_2 ve Li_2Se 'ye dönüştüğüne atfedilmiştir. Anodik taramada, yaklaşık 2,28 (ana pik) ve 2,41 V (omuz piki) (karşı Li/Li^+) değerindeki iki oksidasyon piki sırasıyla Li_2Se 'nin poliselenitlere ve ardından selenyuma dönüşümüne karşılık gelmektedir [124],[125].



Şekil 6.17: a) Ara tabaka içermeyen ve b) ara tabaka içeren hücrelerde 5 mV/s'den 0,2 mV/s'ye kadar farklı tarama hızlarında CV eğrileri, c) 0,2 mV/s tarama hızında ara tabaka içeren ve ara tabaka içermeyen hücrelerin CV eğrileri.

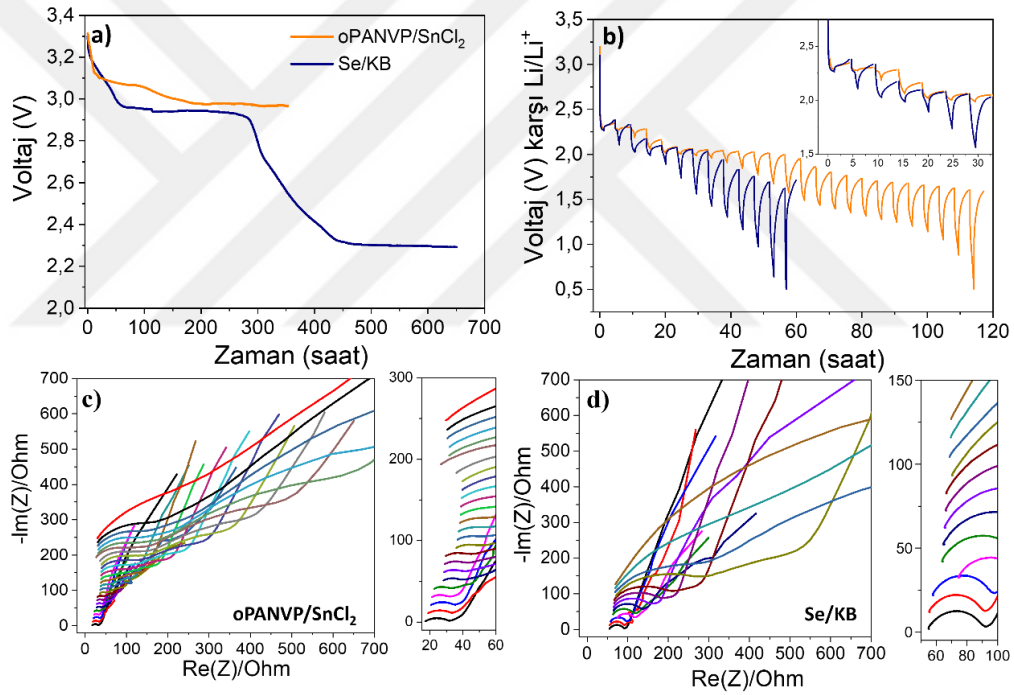
SnCl₂ ara tabakanın elektrolit içinde çözünmüş poliselenitlerin tutulması üzerindeki etkisinin detaylı bir şekilde anlaşılması için, UV-vis spektroskopisi kullanılarak yapılan adsorpsiyon testlerinden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi, ara tabaka kullanılan hücreninki ile karşılaştırılmıştır. UV-vis ile adsorpsiyon testinin gerçekleştirilmesiyle, hücrede kullanılan ara tabaka ile adsorbe edilebilecek poliselenit miktarının hesaplanması mümkün olmaktadır. Bir hücrede 1 mg aktif malzeme (Se) kullanıldığında, 0,15 mL elektrolitte oluşan poliselenit (Li₂Se₅) miktarı yaklaşık 16 mM olup, bu da yaklaşık 1 mg poliselenite karşılık gelmektedir. **Tablo 6.5**'ten, 16 mM

çözültiden adsorbe edilen poliselenit miktarı, bir gram SnCl_2 başına ~400 mg olarak hesaplanabilir. oPANVP/ SnCl_2 ara tabakası yaklaşık %10 SnCl_2 (0,2 mg) içerir (EDS sonuçlarından [120]). Bu durumda, 0,2 mg SnCl_2 yaklaşık 0,08 mg Li_2Se_5 adsorbe edebilir.

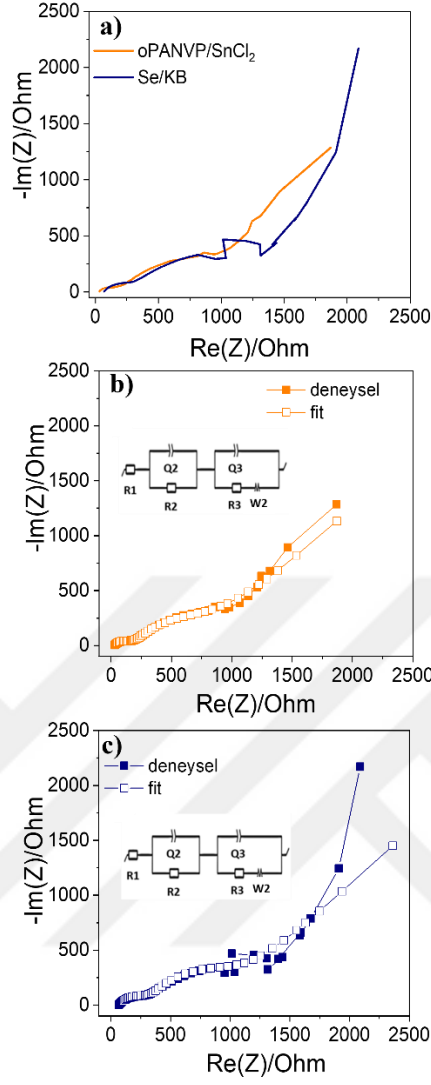
Sonuç olarak, SnCl_2 içeren ara tabakanın hücrede oluşan Li_2Se_5 'in yaklaşık %8'ini adsorbe ettiği söylenebilir. **Şekil 6.16c**'den görüldüğü üzere, nispeten az miktarda poliselenit adsorbe etmesine rağmen kayda değer bir kapasite artışına yol açmaktadır. Daha fazla ara tabaka kullanımı adsorbe edilen poliselenit miktarını artırabilirken, hücre direncinde artış veya toplam enerji yoğunluğunda düşüş gibi dezavantajları da beraberinde getirebilir. Hem elektrokimyasal hem de UV-vis absorpsiyon testlerinin sonuçları göz önüne alındığında, UV-vis analizinin nicel değerlerin bir yaklaşımı olarak kullanılabileceği ve Li-Se pillerinde poliselenitlerin rolü için önemli kanıtlar sağladığı sonucuna varılabilir.

oPANVP/ SnCl_2 ara tabakanın elektrokimyasal özellikler üzerindeki etkinliğini anlamak için, açık devre voltajı (OCV) değişimleri gözlemlenerek kendi kendine deşarj davranışı incelenmiştir [101]. **Şekil 6.18a**, ara tabaka içeren ve ara tabaka içermeyen hücrenin OCV profillerini göstermektedir. Ara tabakanın kullanılmadığı hücre önemli OCV değişimleri sergilerken, oPANVP/ SnCl_2 ara tabakalı hücre minimum OCV değişiklikleri göstermiştir. Bu, oPANVP/ SnCl_2 ara tabakasının poliselenitlerin göçünü önlemeye yardımcı olduğunu göstermektedir. oPANVP/ SnCl_2 ara tabakasının poliselenitlerin çözünürlüğü üzerindeki etkisini daha fazla araştırmak için, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), yalnızca separatörün kullanıldığı ve oPANVP/ SnCl_2 'nin ara tabaka olarak kullanıldığı 3 elektrotlu ölçümlerle gerçekleştirilmiştir. **Şekil 6.18b**, ara tabakalı ve ara tabakasız hücrelerin gerilime karşı zaman profilini göstermektedir. İlk olarak, dinlenme sürelerindeki gevşeme davranışından, yük aktarım kinetiğinin ara tabakanın olduğu hücrede çok daha hızlı olduğunu gözlemleyebiliriz, bu da elektrolitte daha az çözünen bileşiklere atfedilebilir. **Şekil 6.18c ve 6.18d** ise sırasıyla ara tabakanın kullanıldığı ve kullanılmadığı Li-Se hücrelerinin Nyquist grafiklerini göstermektedir. Hücreler, R_1 'in elektrolit direncini gösterdiği **Şekil 6.19b ve c'de** iç şekil olarak gösterilen eşdeğer devre şemasına göre yerleştirilmiştir. Elektrolit dirençleri karşılaştırıldığında, ara tabakasız hücredeki elektrolit direnç değerlerinin ara tabaka içeren hücredekinden daha büyük olduğu görülmüştür, bu da ara tabaka tarafından poliselenit adsorpsiyonuna atfedilebilir.

Elektrolit direncine (R_1) ek olarak, deşarj sonu için Nyquist grafikleri ara tabakalı ve ara tabakasız hücreler için karşılaştırılmıştır (**Şekil 6.18**). Deşarj sırasında meydana gelen yüksek frekanslı depresif yarım daireler açıkça görülmektedir. Bu depresif yarım daireler, SEI üretimine (Q_1) bağlı bir direnç olan (R_2) ile paralel bir kapasitör yerleştirilerek açıklanmaktadır [107],[108]. Orta frekanslı çökük yarım daire, yük transfer direnci (R_3) ve pasif film/elektrot arayüzünün elektriksel çift katman kapasitansı (Q_2) ile temsil edilebilir. Eşdeğer devre fit verileri **Tablo 6.6**'da gösterilmiştir. Ara tabaka içeren ve ara tabaka içermeyen hücreler karşılaştırıldığında, oPANVP/ SnCl_2 ara tabakası olmayan hücrenin toplam direncinin (940,92 Ohm) ara tabaka içeren hücreninkinden (783,7 Ohm) daha yüksek olduğu görülmüştür, bu da ara tabakası kullanımı ile çözünür poliselenitlerin hapsolmasına bağlanabilir.



Şekil 6.18: a) Hücrelerin açık devre gerilimine (OCV) karşı zaman profili, b) Ara tabaka içeren ve ara tabaka içermeyen hücrelerin gerilime karşı zaman profili, c) Ara tabaka içeren ve d) ara tabaka içermeyen Li-Se hücrelerinin Nyquist grafikleri.



Şekil 6.19: a) Deşarj sonunda ara tabaka içeren ve ara tabaka içermeyen hücrelerin Nyquist grafikleri, b) Ara tabaka içeren ve c) ara tabaka içermeyen hücreler için deneysel ve eşdeğer devre fit eğrileri.

Tablo 6.6: Deşarjın sonunda ara tabaka içeren ve içermeyen hücreler için eşdeğer devre verileri.

	<i>Deşarj Durumu</i>	<i>R1</i>	<i>R2</i>	<i>R3</i>	<i>R_{toplam}</i>
<i>oPANVP/SnCl₂</i>	Deşarj sonu	26.8	600.6	156.3	783.7
<i>Se/KB</i>	Deşarj sonu	65.32	596.6	279	940.92

7. LİTYUM SELENYUM PİL SİSTEMLERİNDE ELEKTROKATALİZÖR KULLANIMI

7.1. Giriş

Yeni nesil enerji depolama sistemleri arayışında, lityum-selenyum (Li-Se) piller, umut verici bir alternatif olarak kabul edilse de Li-Se piller, deşarj sırasında hacim genişlemesi, eter bazlı elektrolitlerdeki mekik etkisi ve yavaş redoks kinetiği gibi çeşitli zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu zorluklar aktif malzeme olan selenyumun yetersiz kullanımına ve düşük çevrim performansına neden olmaktadır [76]. Bugüne kadar, Li-Se pillerle ilgili yukarıda bahsedilen zorlukları ele almak için çok sayıda strateji önerilmiştir. Literatürdeki baskın yaklaşım, selenyum partiküllerinin çeşitli malzemeler içinde kapsüllenmesini içerir [126]-[128]. Ayrıca, Li-Se pillerin elektrokimyasal performansını artırmak için alternatif bağlayıcılar, elektrolitler ve ara tabaka çalışmaları da raporlanmıştır [55],[129],[130]. Bu gelişmeler önemli ilerlemeler sağlamış olsa da Li-Se pillerin tam olarak optimize edilmesini engelleyen bazı temel zorluklar hâlâ aşılamamıştır.

Daha önce de bahsedildiği gibi selenyumun, çözülmüş poliselenit türlerinin oluşumunun etkili bir şekilde bastırıldığı uygun maliyetli karbonat bazlı elektrolitlerde üstün performans sergilediği gösterilmiştir. Bu benzersiz uyumluluk, Li-Se pillerini yüksek hacimsel enerji yoğunluklarına ulaşmak için umut verici bir aday olarak konumlandırmaktadır. Bununla birlikte, karbonat bazlı elektrolitler deşarj sırasında son selenyum indirgeme ürünü olan Li_2Se oluşumu nedeniyle kapasite azalmasına neden olur. Li_2Se zayıf elektronik iletkenliği ile karakterize edilir, elektrot üzerinde kontrol edilemeyen birikintiler oluşturma eğilimindedir ve önemli hacimsel genişlemeye (~%97) neden olur. Ayrıca, Se'nin Li_2Se 'ye indirgenmesi ve Li_2Se 'nin Se'ye ters oksidasyonu, sınırlı lityum-iyon difüzyonu nedeniyle katı-katı bir ortamda daha zordur ve yavaş redoks kinetiğine yol açar [42],[131]. Ayrıca, Li_2Se birikintileri genellikle elektrot yüzeyini kaplayarak elektrokimyasal performansı düşürür. Son zamanlarda, bu önemli engellerin üstesinden gelebilmek için elektrotta elektrokatalizör/elektroadsorbent kullanımı oldukça umut verici bir yaklaşım olarak ortaya çıkmaktadır.

Elektroadsorbent/elektrokatalizörler özellikle Li-S pilleri alanında büyük ilgi görmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar ile bu malzemelerin elektrot malzemelerine dahil edilmesinin reaksiyon kinetiğini önemli ölçüde artırdığı ve böylece elektrot üzerinde Li_2S çökmesini azalttığı gösterilmiştir. Bu da polisülfid mekik etkisini önemli bir şekilde bastırmakta ve kükürt kullanımını iyileştirmektedir. Ayrıca, bu tür katkı maddeleri redoks işlemi sırasında elektron taşınmasını kolaylaştırarak elektrot polarizasyonunu azaltır ve hücre performansını artırır [132]. Li-S pillerin reaksiyon kinetiğini hızlandırmak için tek atomlu katalizörler, metal sülfürler, nitrürler ve oksitler dahil olmak üzere çeşitli katalizörler kullanılmıştır [132]-[135]. Benzer şekilde, lityum-selenyum (Li-Se) piller de hem bazı sorunlarla karşı karşıyadır hem de önemli avantajlar barındırır. Son çalışmalar, reaksiyon kinetiğini teşvik etmek ve elektrot yüzeyinde poliselenit büyümesini en aza indirmek, böylece pil performansını artırmak için Li_2Se 'nin biriktirilmesi ve ayrıştırılmasının önemini vurgulamıştır [66],[131],[136],[137]. Bu tür katkı maddeleri, Li_2Se 'nin kontrollü birikimini ve ayrışmasını kolaylaştırarak performans sınırlamalarını hafifletebilir ve yüksek verimli Li-Se pillerin geliştirilmesini sağlayabilir.

Bu çalışmada, Se/KB numunesine iki farklı elektroadsorbent/elektrokatalizör doğrudan eklenmiş ve bu katkıların hem Li_2Se dönüşüm sürecine hem de Li-Se pillerin elektrokimyasal performansına etkileri incelenmiştir. Uygulanan yöntemler ve elde edilen sonuçlar bu bölümde açıklanmıştır.

7.2. MIL-91(Al) Elektrokatalizörü

Organik bağlayıcılarla koordine edilmiş metal iyonları veya kümelerinden oluşan Metal-Organik Çerçeveler (MOF'lar), olağanüstü spesifik yüzey alanları, yapısal çeşitlilikleri ve yüksek gözeneklilikleri nedeniyle pil teknolojilerinde umut verici adaylar olarak ortaya çıkmıştır. MIL (Materials of Institute Lavoisier) serisi bu sınıfta özellikle dikkat çekicidir. Tarascon ve çalışma arkadaşlarının öncü çalışması lityum iyon depolama için MIL-53(Fe) kullanımını göstermiş [138], daha sonra Li-S piller için kükürt barındırıcı olarak MIL-68(Fe) [139] ve MIL-100(Cr)'e kadar uzanmıştır [140]. Sonraki çalışmalar polisülfid çözünmesini azaltmak ve Li-S pillerde reaksiyon kinetiğini geliştirmek için çeşitli MIL tabanlı çerçeveler kullanmıştır. Örneğin, MIL-47, polisülfid adsorbanı olarak işlev gören ve polisülfitlerin kemisorpsiyonunu ve katalitik dönüşümünü destekleyen karbon içeren bir V_3S_4 nano tabaka kabuğu

(V₃S₄@C) üretmek için bir öncü görevi görmüştür [141]. Benzer şekilde, Wu ve ekip arkadaşları polisülfidleri bloke etmek ve katalitik dönüşümlerini hızlandırmak için bir MIL-53(Al)@CNT ara tabakası tasarlamıştır [142]. Başka bir örnek, Li-S pillerde ara tabaka görevi gören ve polisülfid dönüşümünü katalize eden karbon kumaş üzerindeki MIL-101(Cr) filmlerini içermektedir [143].

Li-Se pilleri alanında, MIL tabanlı çerçeveler sınırlı çalışmalarla da olsa potansiyel göstermiştir. Örneğin, 3D MIL-68(Al)@MWCNT yapıları selenyum hapsetmek, daha sonra çözünür poliselenitleri yakalamak ve eter bazlı çözücülerde lityum-iyon difüzyonunu kolaylaştırmak için konakçı olarak kullanılmıştır. Moleküler dinamik simülasyonları, MIL-68(Al)'in poliesenitler için güçlü bir afiniteye sahip olduğunu ve etkili bir şekilde hapsedilmelerini sağladığını göstermiştir [125]. Ayrıca, CoFe₂O₂ ve PW₁₁V dahil olmak üzere MIL-88A(Fe,Co)'dan türetilen kompozitler selenyum konakçıları olarak kullanılmıştır. Bu konfigürasyonda, PW₁₁V redoks reaksiyonlarını geliştirmek için bir elektrokatalizör görevi görürken, MIL-88A(Fe,Co)'dan türetilen gözenekli karbon kabuk lityum-iyon difüzyon yollarını kısaltarak hızlı iyon transferini mümkün kılmaktadır [136].

Tez çalışmasının bu bölümünde, MIL-91(Al), lityum-selenyum (Li-Se) pillerinde karbonat bazlı elektrolitlerde kullanılmak üzere tasarlanmış bir elektrokatalizör/elektrodsorbent olarak kullanılmıştır. MIL-91(Al)'ın aktivitesi, Li₂Se ve Se arasındaki katı-katı dönüşüm reaksiyonlarını geliştirmek için sistematik olarak incelenmiştir. Bu malzemenin redoks kinetiğini iyileştirme potansiyeli vurgulanarak, deşarj işlemi sırasında Li₂Se'nin kontrollü çökmesini ve şarj işlemi sırasında Se'nin oksidasyonunu kolaylaştırması hedeflenmiştir.

7.2.1. Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu, Hücre Oluşturma ve Elektrokimyasal Ölçümler

Tez çalışmasında, elektrokatalizör/elektrodsorbent olarak kullanılan MIL-91(Al) tozu CNRS, PSL Üniversitesinde görev yapmakta olan Dr. Vanessa Pimenta ve çalışma grubundan temin edilmiştir.

Elektrokimyasal testler üzerine etkisini görebilmek için elektrokatalist olarak kullanılan MIL-91(Al) içeren ve içermeyen iki farklı elektrot hazırlanmıştır. MIL-91(Al) içermeyen elektrotlar hazırlamak için Se/KB kompozitleri karbon Super P ve CMC-SBR bağlayıcı ile 8:1:1 ağırlık oranında karıştırılmıştır. MIL-91(Al) içeren

elektrotlar için çamur bileşimi ağırlıkça %70 aktif malzeme, ağırlıkça %10 MIL-91(Al), ağırlıkça %10 karbon Süper P ve ağırlıkça %10 CMC-SBR içermektedir. Tüm karışımlar, alüminyum folyo üzerine dökülmeden önce oda sıcaklığında 24 saat boyunca sürekli olarak karıştırılmıştır. Dökülen filmler 80 °C’de bir fırında kurutulmuş ve elektrotlar daha sonra 11 mm çapında diskler halinde kesilmiştir. Elektrotların selenyum kütle yüklemesi 0,5 ila 1 mg/cm² arasında değişmiştir. Spesifik kapasite ve akım yoğunluğu değerleri selenyum kütlesine göre hesaplanmıştır. Elektrolit çözeltisi, hacimsel olarak 1:1 oranda EC-DMC karışımında çözünmüş 1 M LiPF₆ içermektedir. Lityum metali hem referans hem de karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

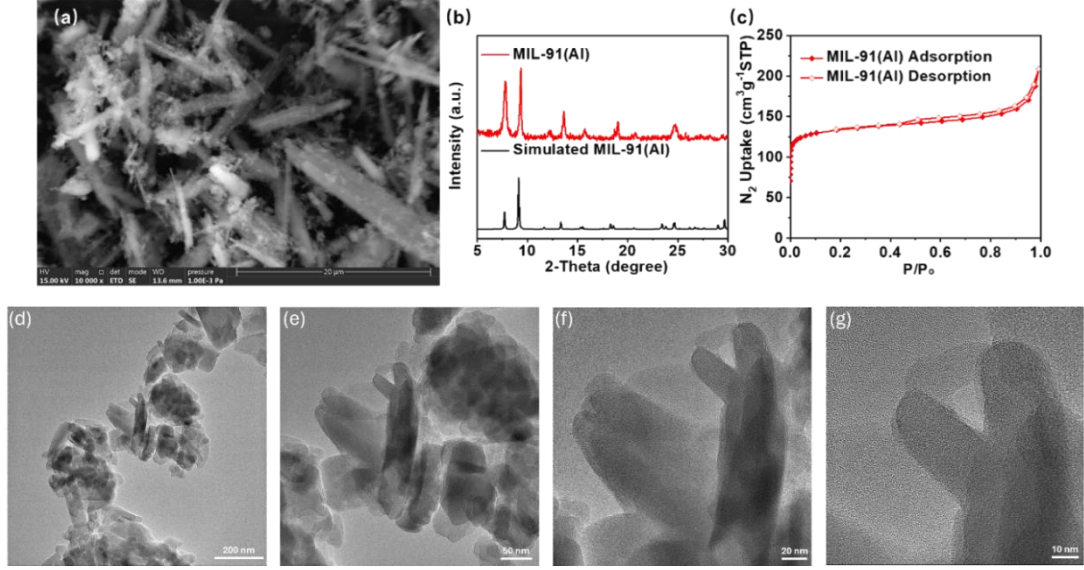
Tüm elektrokimyasal deneyler ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik şarj-deşarj testleri çeşitli akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiş olup 1 C değeri 675 mA/g olarak tanımlanmıştır. Döngüsel voltammetri (CV) ölçümleri 0,1 mV/s tarama hızında Li/Li⁺’ye karşı 0,5-3,0 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği (GITT), 0,1 C akım yoğunluğunda şarj/deşarj döngüleri sırasında denge durumlarına ulaşmak için 1 saatlik bir akım darbesi ve ardından 5 saatlik bir gevşeme süresi kullanılarak kullanılmıştır. Kademeli potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi (SPEIS), logaritmik aralıkta on yılda altı nokta ile 10 mHz ila 100 kHz frekans aralığında 10 mV AC genliği kullanılarak 25 mV artışlarla gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmadaki hesaplamalı analizler Gent Üniversitesinde görev yapmakta olan Prof. Veronique Van Speybroeck ve ekibi tarafından yapılmıştır. Ab initio hesaplamaları VASP v6.4.2 ile gerçekleştirilmiştir [144]. Li₂Se adsorbatının periyodik etkileşimlerini önlemek için 1 × 2 × 1 periyodik MIL-91(Al) süper hücresi kullanılmış ve karşılıklı uzayın örnekleme Γ noktası ile sınırlandırılmıştır. Enerji kesimi 1400 eV olan bir düzlem dalga temel seti kullanılmıştır. Tüm hesaplamalarda PBE fonksiyoneli [145] kullanılmış ve dağılım etkileşimleri Becke-Johnson sönmüleme fonksiyonu ile Grimme’nin DFT-D3 yöntemi kullanılarak hesaba katılmıştır [146], [147]. Kendiliğinden tutarlı alan yakınsaması 1 × 10⁻⁷ eV olarak ayarlanmış ve iyonik konumlar ve hücre parametreleri, kuvvetler atom başına 5 meV/Å değerini aşmayana kadar optimize edilmiştir. Potansiyel enerji yüzeyinde yerel bir minimum olduğunu doğrulamak için adsorbat üzerinde kısmi bir Hessian titreşim analizi gerçekleştirilmiştir.

Makine öğrenme potansiyeli (MLP), şirket içi Psiflow moleküler simülasyon motorunda kullanılarak MACE [148] mimarisi üzerine inşa edilmiştir [149]. Referans hesaplamalar CP2K v.2024.1'de [150] gerçekleştirilmiş ve tutarlılık için PBE D3BJ teori seviyesi kullanılmıştır. Gauss Düzlem Dalga yönteminde, üçlü zeta temel fonksiyonları, tüm elemanlar için Goedecker-Teter-Hutter psödopotansiyelleri [151] ile birlikte 1000 Ry'lik bir düzlem dalga kesimi ve karşılıklı uzayda Γ -nokta örnekleme ile birleştirilmiştir. Moleküler dinamik (MD) simülasyonları 300 K ve 1 bar dış basınçta, i-PI yazılım motoru [152], 0,5 fs zaman adımı, 100 ps zaman sabitli Langevin termostadı ve 200 ps zaman sabitli Martyna-Tuckerman-Tobias-Klein barostadı [153] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Radyal dağılım fonksiyonları 0,01 Å radyal çözünürlükle hesaplanmış ve gürültüyü azaltmak için küçük bir hareketli ortalama penceresi üzerinde düzeltilmiştir.

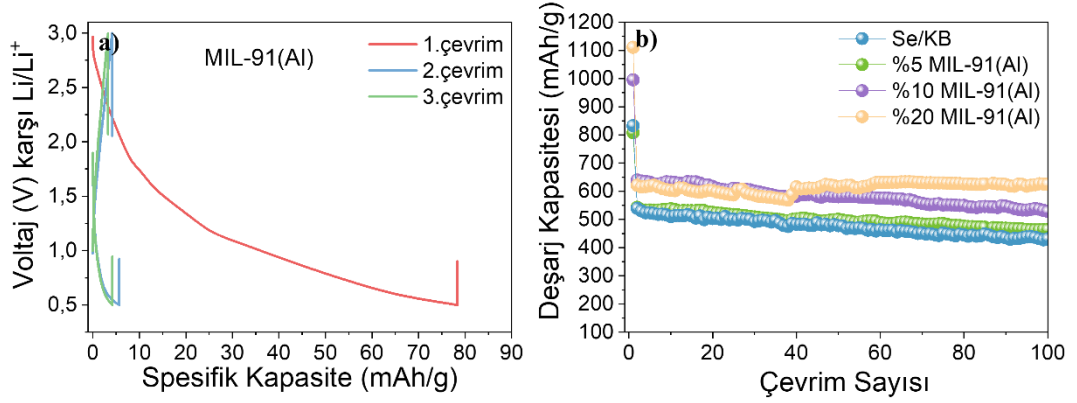
7.2.2. Sonuçlar ve Tartışma

MIL-91(Al), daha önce literatürde yayınlanan prosedüre göre sentezlenmiştir [154], [155]. MIL-91(Al), gözenekler içinde P=O ve P-OH grupları gibi polar bölgelerin yanı sıra bağlayıcıdan (N,N'-piperazinbis(metilenfosfonik asit) gelen N polar bölgeleri sergileyen ultramikrogözenekli yapıya (4 Å civarında gözenekler) sahip bir alüminyum fosfonattır. Önceki çalışmalar, bu polar bölgelerin varlığının CO₂ [156] veya H₂O gibi küçük moleküllerin seçici adsorpsiyonuna güçlü bir şekilde katkıda bulunduğunu göstermiştir [157]. MIL-91(Al) kristalitleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak görüntülenmiş ve yaklaşık 200 nm genişliğinde ve 3 µm uzunluğunda çubuk benzeri parçacıklar olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 7.1a). X-ışını toz kırınımı (PXRD) desenleri (Şekil 7.1b) simüle edilen desenlerle tutarlıdır ve numunelerin kristalliliğini ve faz saflığını doğrulamaktadır. MIL-91(Al)'in mikro gözenekliliğini değerlendirmek için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ölçülmüş ve ilgili spesifik yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Spesifik yüzey alanı 500(±10) m²/g olarak belirlenmiştir (Şekil 7.1c) ve bu değer daha önce bildirilen değerlerle uyumludur. Şekil 7.1(d-g) MIL-91(Al)'in geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizini göstermektedir. TEM sonuçları, MIL-91(Al)'in SEM sonuçlarıyla tutarlı olarak ortalama 200 nm genişliğinde çubuk benzeri bir yapı sergilediğini ortaya koymaktadır.



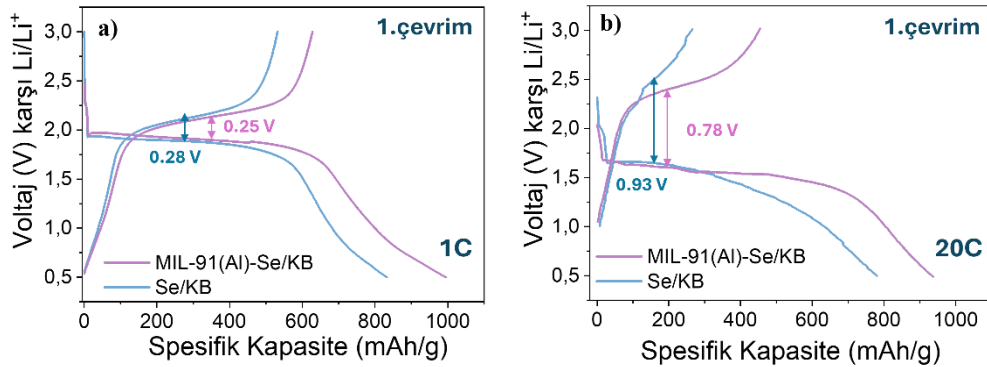
Şekil 7.1: a) MIL-91(Al)'in SEM görüntüleri, b) MIL-91(Al)'in PXRD deseni. ($\lambda_{Cu}=1.5406 \text{ \AA}$), c) 77 K'de ($P_0=1 \text{ atm}$) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, d-g) MIL-91(Al)'in TEM görüntüleri.

Elektrot olarak kullanılan saf MIL-91(Al), **Şekil 7.2a**'da gösterildiği gibi, elektrokimyasal olarak neredeyse aktif değildir. Buna ek olarak, farklı miktarlarda MIL-91(Al) (elektrotun toplam ağırlığının %5, 10 ve 20'si) ile hazırlanan elektrotlar da test edilmiştir (**Şekil 7.2b**). MIL-91(Al) katkı maddesi olarak kullanıldığında olumlu bir etki gözlenirken, ağırlıkça %20 MIL-91(Al) kullanıldığında kapasite değeri ağırlıkça %10'a kıyasla neredeyse aynı kalmıştır. Bu durumda, elektrot için kapasiteye doğrudan katkı sağlayamayacak bir katkı maddesinin kullanılmasının elzem olmadığı düşünülerek ve diğer katkı oranlarına göre daha iyi elektrokimyasal tepki gösterdiği için detaylı elektrokimyasal analizler ağırlıkça %10 MIL-91(Al) bazlı katot ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.2: a) 1C’de (675 mA/g) ilk üç döngü için saf MIL-91(Al)’in deşarj ve şarj eğrileri, b) 1C’de farklı miktarlarda MIL-91(Al) katalizörlü Li-Se bataryalarının döngü performansları.

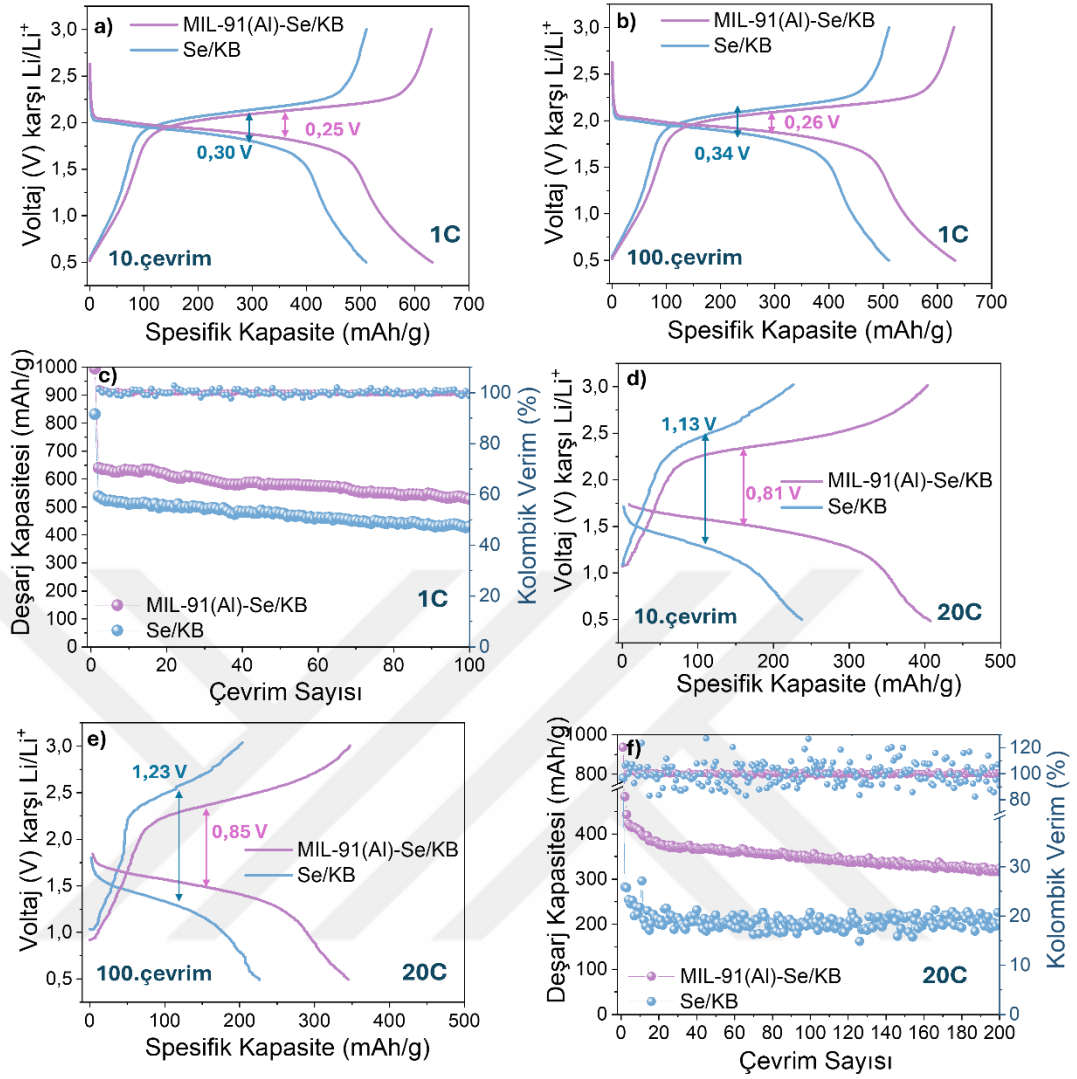
Kompozitlerin elektrokimyasal performansını değerlendirmek için, Li-Se piller hem MIL-91(Al) içeren hem de içermeyen şekilde oluşturulmuş ve galvanostatik çevrim testlerine tabi tutulmuştur. Elektrotların 1C ve 20C’deki ilk deşarj ve şarj profilleri sırasıyla **Şekil 7.3a ve 7.3b’de** verilmiştir. Özellikle, her iki kompozitin ilk deşarj kapasiteleri teorik kapasiteyi (675 mAh/g) aşmaktadır; bu durum katı elektrolit arayüzey (SEI) tabakasının oluşumu ve elektrolit ayrışması ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 7.3: MIL-91(Al) içeren ve içermeyen hücrelerin a) 1C ve b) 20C için ilk çevrimde galvanostatik deşarj-şarj voltaj profilleri.

Şekil 7.4a’da gösterilen 1C’deki 10. deşarj ve şarj profilleri, MIL-91(Al) içeren kompozitin MIL-91(Al) içermeyen muadiline kıyasla önemli ölçüde daha yüksek bir deşarj kapasitesi sağladığını ortaya koymaktadır. **Şekil 7.4a’da** gösterildiği gibi, MIL-91(Al) içeren kompozit, MIL-91(Al) içermeyen kompozit için gözlemlenen $\Delta V = 0,30$ V ile karşılaştırıldığında, $\Delta V = 0,25$ V’luk bir voltaj boşluğu ile daha düşük polarizasyon göstermektedir. Bu azalma, MIL-91(Al) aktivitesi tarafından

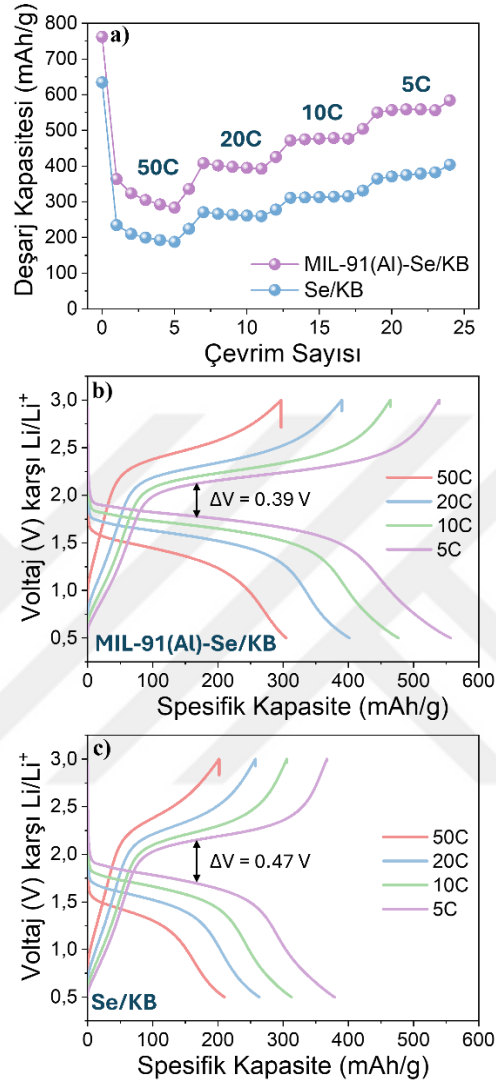
kolaylaştırılan gelişmiş elektrokimyasal kinetiğin altını çizmektedir. 1C'de 100 döngü boyunca (**Şekil 7.4b**), MIL-91(Al) içeren kompozitin polarizasyonu neredeyse sabit kalırken ($\Delta V = 0,26$ V), MIL-91(Al) içermeyen kompozit için polarizasyon önemli ölçüde artar ($\Delta V = 0,34$ V) ve bu durum MIL-91(Al)'in katalitik etkinliğini daha da doğrular. Her iki elektrotun 1C'de uzun süreli döngü kararlılığı **Şekil 7.4c**'de gösterilmiştir. 100 döngüden sonra, MIL-91(Al) içermeyen kompozit yaklaşık 427 mAh/g deşarj kapasitesini korurken, MIL-91(Al) içeren kompozit yaklaşık 530 mAh/g'lık üstün bir deşarj kapasitesine ulaşır. **Şekil 7.4d ve 7.4e**, 20C'lik yüksek bir akım yoğunluğunda 10. ve 100. galvanostatik deşarj ve şarj profillerini göstermektedir. MIL-91(Al) içeren kompozit, MIL-91(Al) içermeyen kompozite ($\Delta V = 1,13$ V) kıyasla önemli ölçüde daha düşük polarizasyon ($\Delta V = 0,81$ V) sergilemektedir. Her iki kompozit için de 100 döngüden sonra aşırı potansiyel farkında kademeli bir artış olmasına rağmen, MIL-91(Al) içermeyen sistemde artış belirgin şekilde daha fazladır, bu da MIL-91(Al)'in yüksek akım yoğunluğu koşullarında bile elektrokimyasal kinetiği etkili bir şekilde geliştirdiğini göstermektedir. 20C'de uzun vadeli çevrim kararlılığı **Şekil 7.4f**'te gösterilmiştir. 200 döngüden sonra, MIL-91(Al) içermeyen kompozit yaklaşık 200 mAh/g deşarj kapasitesi sağlarken, MIL-91(Al) içeren kompozit teorik kapasitenin yaklaşık %50'sine karşılık gelen yaklaşık 320 mAh/g'lık daha yüksek bir kapasiteye ulaşmaktadır. Ayrıca, Kolombik verimliliğinin analizi, MIL-91(Al)-içeren kompozitin istikrarlı performansının tam aksine, katkının kullanılmadığı hücrede önemli dalgalanmalar olduğunu vurgulamaktadır. Bu sonuçlar, az miktarda MIL-91(Al)'in bile özellikle yüksek akım yoğunluğu koşullarında Li-Se pillerin elektrokimyasal performansını önemli ölçüde artırdığını kesin olarak göstermektedir.



Şekil 7.4: MIL-91(Al) içeren ve içermeyen hücrelerin 1C'deki galvanostatik deşarj-şarj voltaj profilleri a) 10. çevrim ve b) 100. çevrim, c) 1C'deki çevrim performansları, MIL-91(Al) içeren ve içermeyen hücrelerin 20C'deki galvanostatik deşarj-şarj voltaj profilleri d) 10. çevrim ve e) 100. çevrim, f) 20C'deki çevrim performansları.

Her iki elektrotun 50C ile 5C arasında değişen akım yoğunlukları boyunca hız performansı **Şekil 7.5a**'da sunulmuştur. MIL-91(Al) içeren kompozit, MIL-91(Al) içermeyen kompozite göre kıyasla sürekli olarak daha yüksek deşarj kapasiteleri göstermekte ve MIL-91(Al) içermeyen kompozitin nispeten düşük hız performansının altını çizmektedir. Özellikle MIL-91(Al) içeren hücre için 50C, 20C, 10C ve 5C'de sırasıyla 304, 397, 476 ve 558 mAh/g deşarj kapasiteleri elde edilmiştir. **Şekil 7.5b ve 7.5c**, MIL-91(Al) içeren hücrenin tüm akım yoğunluklarında daha küçük voltaj boşlukları sergilediği bu yüksek akım hızlarında karşılaştırmalı deşarj-şarj profilleri

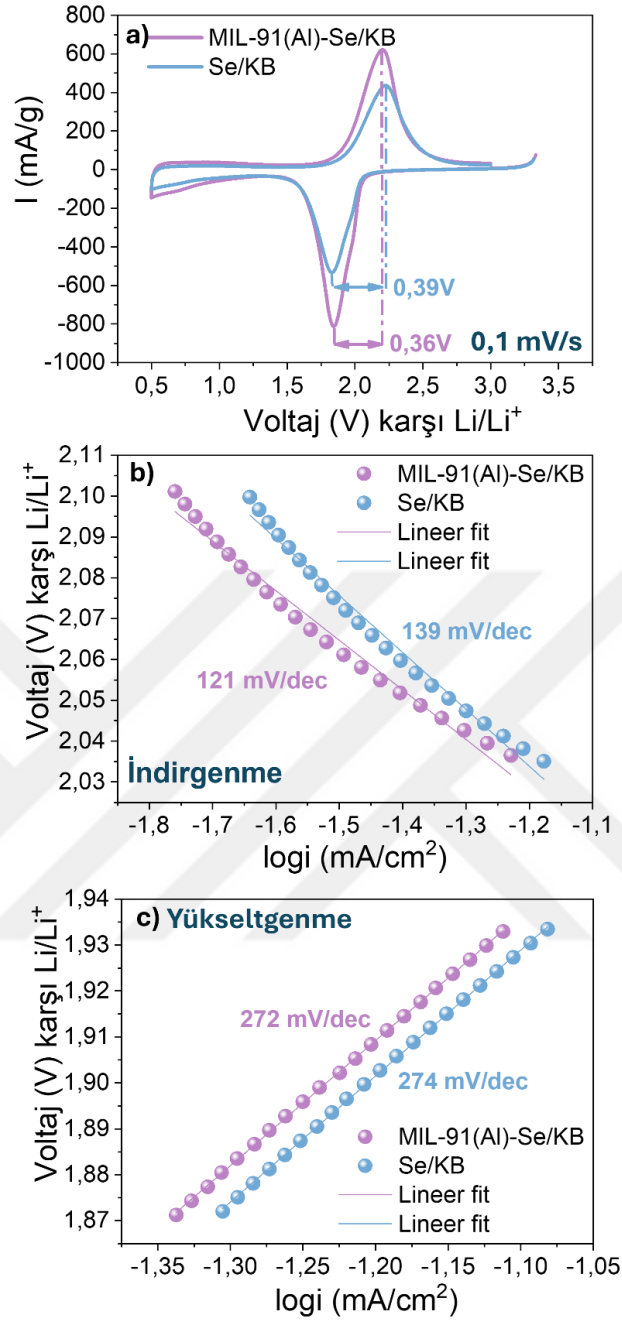
sunmaktadır. Polarizasyondaki bu azalma, MIL-91(Al)'in Se ve Li_2Se arasındaki katı-katı dönüşümünü hızlandırmadaki rolünü vurgulamaktadır.



Şekil 7.5: a) Kompozitlerin hız performansları, b) MIL-91(Al) içeren ve c) MIL-91(Al) içermeyen kompozit için çeşitli akım yoğunluklarında galvanostatik deşarj-şarj voltaj profilleri.

MIL-91(Al)'in Li-Se pillerdeki elektrokimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkisini daha fazla aydınlatabilmek için 0,1 mV/s tarama hızında 0,5-3,0 V voltaj aralığında döngüsel voltametri (CV) testleri gerçekleştirilmiştir. **Şekil 7.6a** hem MIL-91(Al) içeren hem de MIL-91(Al) içermeyen elektrotların CV eğrilerini göstermektedir. Yaklaşık 1,8 V'deki indirgeme piki Se'nin Li_2Se 'ye dönüşümüne karşılık gelirken, 2,3 V civarındaki oksidasyon piki Li_2Se 'nin selenyuma oksidasyonunu ifade etmektedir. MIL-91(Al) içeren elektrot, MIL-91(Al) içermeyen elektroda göre önemli ölçüde daha

yüksek akım tepkileri sergileyerek gelişmiş katalitik aktiviteye işaret etmektedir [158]. Ek olarak, katodik ve anodik pikler arasındaki potansiyel fark (ΔV) reaksiyon kinetiği hakkında fikir vermektedir. MIL-91(Al) içermeyen elektrot 0,39 V'luk daha büyük bir ΔV gösterirken, MIL-91(Al) bazlı elektrot 0,36 V'luk daha dar bir ΔV elde eder, bu da MIL-91(Al) varlığının Se/Li₂Se dönüşüm kinetiğini geliştirdiğini göstermektedir [159],[160]. Katalitik aktiviteyi nicel olarak değerlendirmek için, CV eğrilerinden elde edilen Tafel eğimleri hem indirgeme hem de oksidasyon süreçleri için analiz edilmiştir [161]. mV/dek cinsinden ifade edilen Tafel eğimi, akımı bir büyüklük sırasına göre artırmak için gereken voltajı temsil eder. Daha düşük bir Tafel eğimi, daha verimli bir katalizörün göstergesidir; çünkü daha yüksek akım yoğunluklarına ulaşmak için daha az aşırı potansiyel (overpotential) gereklidir [162]. **Şekil 7.6b**'de gösterildiği gibi, MIL-91(Al) içeren hücre, katalizör içermeyen hücre için 139 mV/dek'e kıyasla indirgeme işlemi için 121 mV/dek'lik daha küçük bir Tafel eğimi sergileyerek önemli ölçüde iyileştirilmiş reaksiyon kinetiği göstermektedir. Benzer şekilde, oksidasyon işlemi için MIL-91(Al) bazlı kompozit, MIL-91(Al) içermeyen kompozit için 274 mV/dek'ye kıyasla 272 mV/dek'lik biraz daha düşük bir Tafel eğimi elde eder (**Şekil 7.6c**). Bu bulgu, katalitik etkinin indirgeme işlemi sırasında daha belirgin olmasına rağmen, MIL-91(Al)'in Li₂Se oksidasyonunda da küçük ama fark edilir bir artış sağladığını göstermektedir.



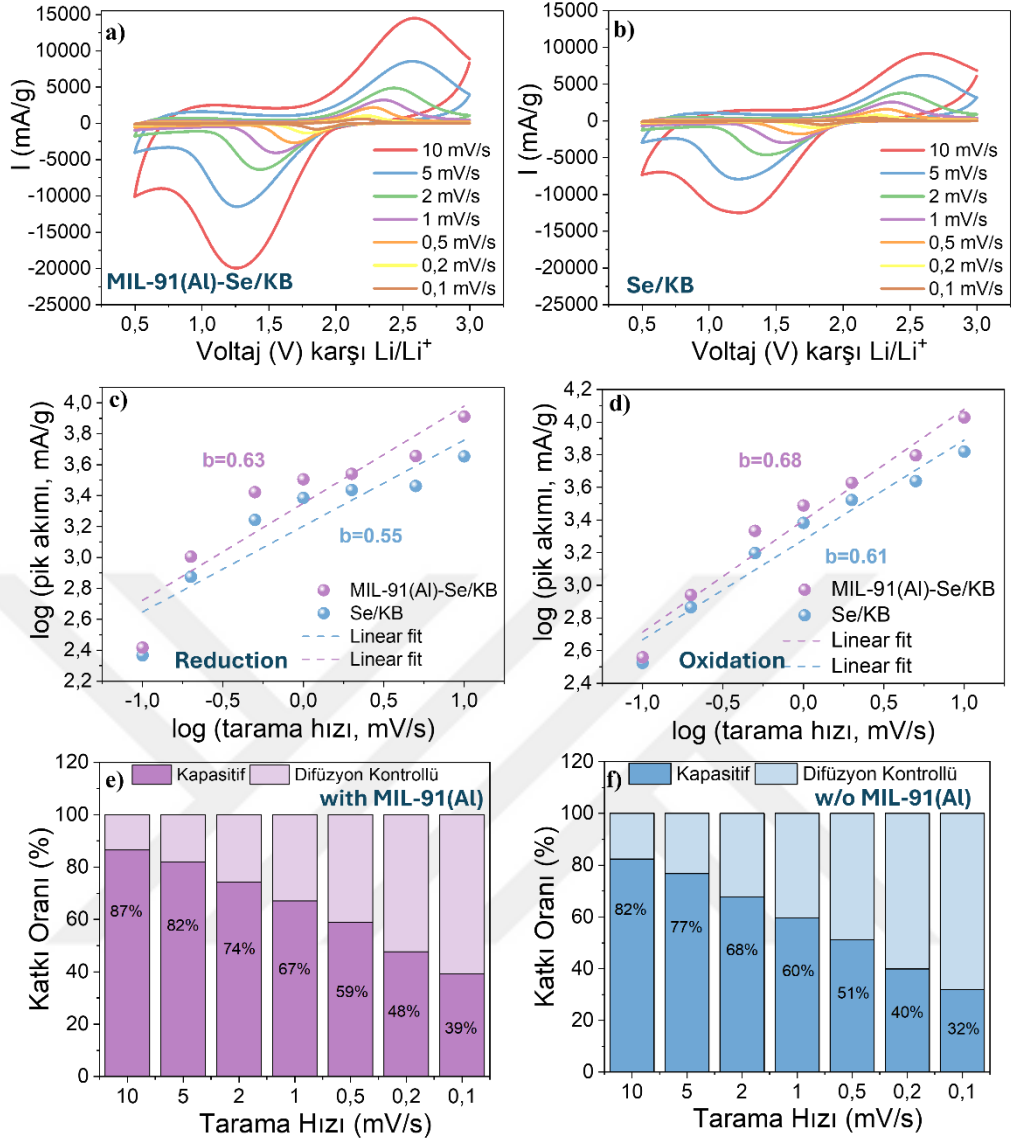
Şekil 7.6: a) MIL-91(Al) içeren ve MIL-91(Al) içermeyen kompozitlerin 0.1 mV/s tarama hızında CV profilleri, b) ilk indirgeme işleminde ve c) ilk oksidasyon işleminde katotların Tafel grafikleri.

MIL-91(Al)'in Li_2Se dönüşüm reaksiyonunun kinetiğini geliştirmedeki rolünü daha fazla araştırmak için, kapasitans ve difüzyon kontrollü süreçlerden gelen katkılar, güç yasası (power-law) denklemi kullanılarak değişen tarama hızlarında (0.1 ila 10 mV/s) sistematik olarak değerlendirilmiştir: $i = a v^b$. Burada, i akım yoğunluğunu, v tarama hızını ve hem a hem de b fit parametreleridir. $\log(i)$ vs $\log(v)$ eğiminden çıkarılan b -

değeri, yük depolama dinamikleri hakkında bilgi verir. b 0,5'e eşit olduğunda, süreç difüzyon tarafından kontrol edilir; b 1'e eşit olduğunda, davranış kapasitifdir [65]. **Şekil 7.7a ve Şekil 7.7b** sırasıyla MIL-91(Al) içeren ve MIL-91(Al) içermeyen kompozitlerin CV profillerini göstermektedir. **Şekil 7.7c ve 7.7d**'de gösterildiği gibi, MIL-91(Al)-içeren kompozit, MIL-91(Al)-içermeyen kompozit için 0,55 ve 0,61 ile karşılaştırıldığında, indirgeme ve oksidasyon pikleri için sırasıyla 0,63 ve 0,68 b -değerleri sergilemiştir. Bu sonuçlar, her iki kompozitin de kapasitif ve difüzyon kontrollü süreçleri içeren hibrit bir mekanizma gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, MIL-91(Al) içeren kompozit daha güçlü bir kapasitif katkı sergilemiş ve bu da MIL-91(Al)'in hızlı şarj depolamayı kolaylaştırmadaki etkinliğini göstermiştir. Ayrıca, elektrotların toplam kapasitesi üzerindeki kapasitans veya difüzyon kontrollü katkıyı hesaplamak için aşağıdaki denklem (7.1) kullanılmıştır.

$$i_v = k_1 v + k_2 v^{0,5} \quad (7.1)$$

Burada i_v belirli bir voltajdaki tepe akımıdır ve $k_1 v$ ve $k_2 v^{0,5}$ sırasıyla kapasitif ve difüzyon kontrol davranışının akım katkılarını temsil eder. Batarya elektrotlarındaki elektrokimyasal kinetiğin kapsamı, kapasitif davranışlarıyla içsel olarak bağlantılıdır; kapasitif kontrollü katkının daha yüksek bir oranı, hızlandırılmış redoks reaksiyon kinetiği anlamına gelir ve böylece genel elektrokimyasal performansı artırır. **Şekil 7.7e ve 7.7f** sırasıyla MIL-91(Al) içeren ve içermeyen kompozitler için değişen tarama hızlarında kapasite katkılarını göstermektedir. Özellikle, kapasitif katkı daha yüksek tarama hızlarıyla aşamalı olarak artmaktadır. Örneğin, 10 mV/s tarama hızında, MIL-91(Al) içeren ve içermeyen kompozitler için kapasitif katkılar sırasıyla %87 ve %82 olarak belirlenmiştir. Bu, MIL-91(Al)'in kompozite dahil edilmesiyle kolaylaştırılan üstün Li-iyon transfer kinetiğini göstermekte ve Li-Se pillerin elektrokimyasal performansını optimize etmedeki rolünün altını çizmektedir.



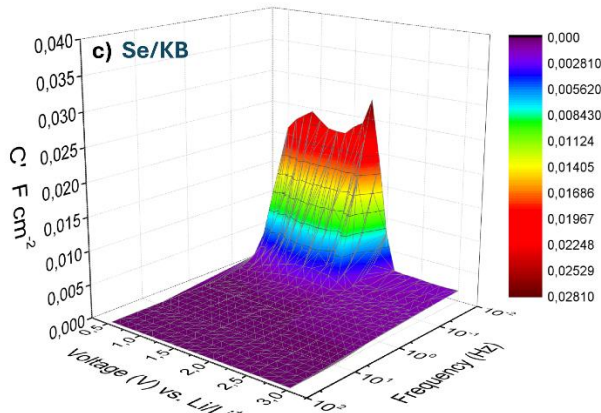
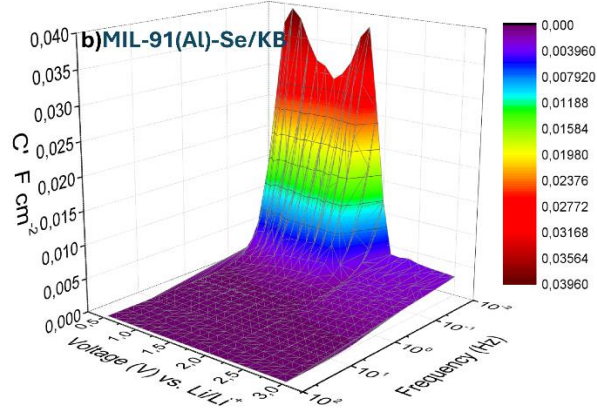
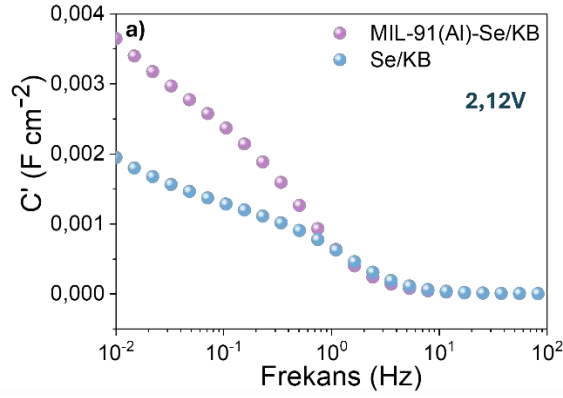
Şekil 7.7: a) MIL-91(Al) içeren ve b) MIL-91(Al) içermeyen kompozit için farklı tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri, c) indirgeme ve d) oksidasyon piklerindeki Log (tarama hızı) vs. log (pik akımı) eğrileri, e) MIL-91(Al) içermeyen ve f) MIL-91(Al) içeren kompozit için farklı tarama hızlarında kapasite katkısı.

MIL-91(Al)'in kinetik üzerindeki etkisini daha fazla araştırmak için kademeli potansiyo-elektrokimyasal empedans spektroskopisi (SPEIS) kullanılmıştır. Kapasitif, psödokapasitif ve pil benzeri elektrot sistemleri gibi yük depolama dinamikleri, empedans spektroskopisinden elde edilen veriler kullanılarak sınıflandırılabilir [163], [164]. Yukarıdaki CV analiziyle karşılaştırıldığında, bu teknik yük depolama mekanizmalarının daha kapsamlı bir görünümünü sunar. Bunu yapmak için 2D ve 3D Bode analizleri gerçekleştirilir. **Şekil 7.8a**, yarım dalga potansiyelinde ($E_{1/2}$) dikkate

alınan frekansa (f) karşı gerçek kapasitansın (C') 2D Bode grafiğini göstermektedir. Her iki kompozit için de $E_{1/2}$ 2,12V olarak seçilmiştir. Belirli bir frekansta elektrotta tersine çevrilebilir şekilde depolanan yük miktarı C' parametresi ile ölçülür. MIL-91(Al) içeren elektrot 10 mHz'de $\sim 0,04 \text{ F/cm}^2$ C' değeri sergilerken, MIL-91(Al) içermeyen elektrot için daha düşük kapasitans değeri elde edilmiştir. Ayrıca, daha yüksek frekanslarda, MIL-91(Al) içermeyen elektroda kıyasla MIL-91(Al) içeren hücrede daha yüksek C' değeri elde edilir, bu da MIL-91(Al) içeren kompozitin yüzeyinde daha yüksek adsorpsiyon meydana gelmesine bağlanabilir. Ek olarak, düşük frekanslı (10 mHz ile 100 Hz) empedans verileri kullanılarak yük depolama dinamiklerini anlamak için frekansa (f) karşı gerçek kapasitansın (C') 3D Bode grafikleri elde edilmiştir (**Şekil 7.8b ve 7.8c**). 3D Bode grafikleri için kapasitansın (C') gerçek kısmı aşağıdaki denklem (7.2) kullanılarak hesaplanabilir:

$$C' = \frac{-Z''(\omega)}{2\pi f |Z(\omega)|^2} \quad (7.2)$$

Burada ω açısal frekans, f frekans (Hz), Z'' empedansın hayali kısımları ve $|Z(\omega)|$ empedansın mutlak değeridir (Ω). **Şekil 7.8**'den de görülebileceği gibi, MIL-91(Al) içeren ve içermeyen hücreler, her iki kompozit için de karmaşık yük depolama dinamiklerini içeren düşük frekanslarda benzer sonuçlar göstermiştir. Bununla birlikte, MIL-91(Al) eklenmiş hücreye kıyasla, Li^+ eklenmesi ile bağlantılı tepe benzeri özellikler MIL-91(Al) içermeyen hücrede daha az belirgindir. Kapasitif bölgede (3,0-2,0V), MIL-91(Al) bazlı kompozit için gerçek kapasitans değeri MIL-91(Al) içermeyen kompozitten biraz daha yüksektir [165]. Bu sonuçlar, hücreye MIL-91(Al) eklenmesinin psödokapasitif katkıyı artırdığını ve Li-Se pillerin reaksiyon kinetiğinin iyileşmesine yol açtığını doğrulamaktadır.



Şekil 7.8: a) Gerçek kapasitansın (F/cm^2) frekansa (Hz) karşı 2D Bode grafiği, b) MIL-91(Al)-Se/KB numunesi ve c) Se/KB numunesi için gerçek kapasitansın (F/cm^2) frekansa (Hz) ve potansiyele (V) karşı 3D Bode grafiği.

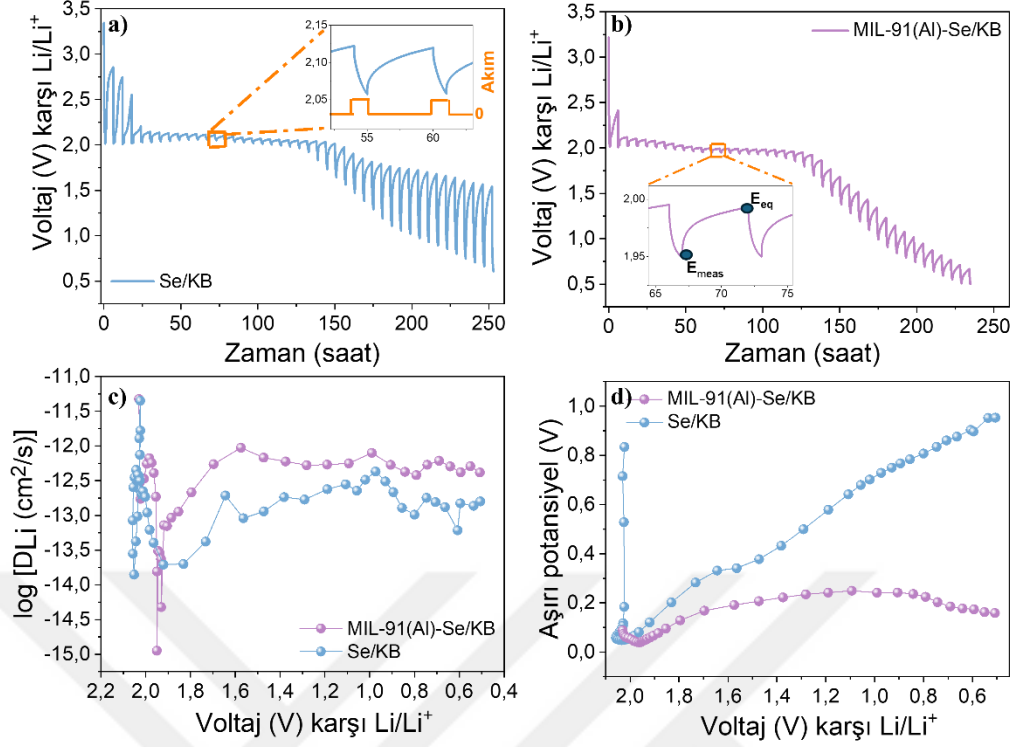
MIL-91(Al)'in etkisini belirlemek için galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği (GITT) testi de kullanılmıştır. **Şekil 7.9a** ve **7.9b** sırasıyla MIL-91(Al)-içermeyen ve MIL-91(Al) içeren hücrelerin ilk deşarj profillerin sunmaktadır. Burada, elektrottaki Li^+ (D_{Li^+}) difüzyon katsayısı denklem (7.3) temel alınarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir [166],[167]:

$$D_{Li^+} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_S}{\Delta E_\tau} \right)^2 \quad (7.3)$$

Burada τ akım darbesinin süresi, m_B aktif maddenin kütlesi, V_M molar hacim (16,45 cm³/mol), M_B moleküler ağırlık (78,96 g/mol) ve S elektrotun elektrolit ile toplam temas alanıdır (1,1 cm²). ΔE_S , gevşemeden sonra iki ardışık kararlı voltaj arasındaki farktır ve ΔE_τ , tek bir titrasyon adımı sırasındaki geçici voltaj değişimidir. İlk deşarj sırasında elektrotların D_{Li^+} değerleri, GITT profillerine dayalı olarak Denklem (7.3) ile hesaplanmıştır. **Şekil 7.9c**'den görülebileceği gibi, MIL-91(Al) içeren ve içermeyen hücrenin D_{Li^+} değeri 10⁻¹¹ ve 10⁻¹⁵ cm²/s arasında değişmektedir. MIL-91(Al) içeren kompozit, deşarj sırasında daha yüksek difüzyon katsayılarına sahiptir ve bu da gelişmiş reaksiyon kinetiğini desteklemektedir. Ek olarak, GITT kullanılarak, aşırı potansiyel farkı (μ) değerleri, akım darbesinin sonunda ölçülen hücre voltajı (E_{meas} =ölçülen voltaj) ile gevşeme periyodunun sonundaki voltaj (E_{eq} =denge voltajı) arasındaki farkla, Denklem (7.4)'te gösterildiği gibi ölçülmüştür [168].

$$\mu = |E_{meas} - E_{eq}| \quad (7.4)$$

Şekil 7.9d, MIL-91(Al) içeren ve içermeyen kompozitler için deşarj işlemi sırasında aşırı potansiyelin gelişimini göstermektedir. Başlangıçta, MIL-91(Al) içermeyen kompozit daha yüksek bir aşırı potansiyel farkı sergiler ve Li₂Se oluşumunu indükledikten sonra, MIL-91(Al) içermeyen kompozit, MIL-91(Al) içeren kompozite kıyasla aşırı potansiyelde belirgin bir artış yaşar. Bu bulgular, MIL-91(Al)'in Li-iyon difüzyonunu artırmada, Li₂Se'nin kontrolsüz birikimini azaltmada ve elektrotun aşırı potansiyelini etkili bir şekilde azaltmada ve böylece genel elektrokimyasal performansı iyileştirmedeki önemli rolünün altını çizmektedir [160],[169].



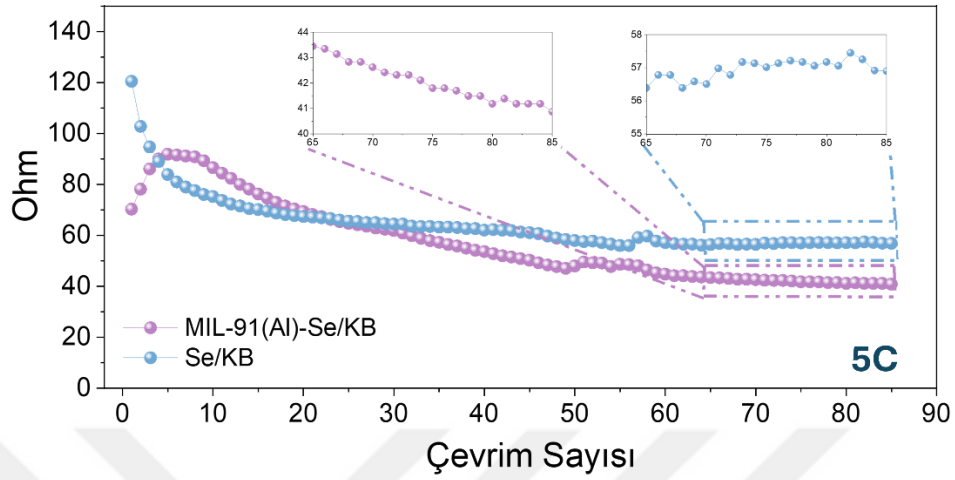
Şekil 7.9: a) Se/KB ve b) MIL-91(Al)-Se/KB numuneleri için zamanın bir fonksiyonu olarak ilk deşarj döngüsü sırasında GITT eğrileri, c) GITT verilerinden hesaplanan Li^+ difüzyon katsayısı (D_{Li^+}), d) deşarj sırasında MIL-91(Al) içeren ve içermeyen hücrenin aşırı potansiyel değişimleri.

MIL-91(Al)'in döngü performansı üzerindeki etkisini kapsamlı bir şekilde değerlendirmek için, 5C'de gerçekleştirilen her deşarj döngüsünün sonundaki iç dirençler ölçülmüştür. Elektrotun elektrokimyasal kararlılığının ve MIL-91(Al)'in rolünün ayrıntılı bir analizini sağlayan 85 döngü üzerindeki direnç değişimleri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [170].

$$R \text{ (Ohm)} = \frac{(V_2 - V_1)}{I_{\text{deşarj}}} \quad (7.5)$$

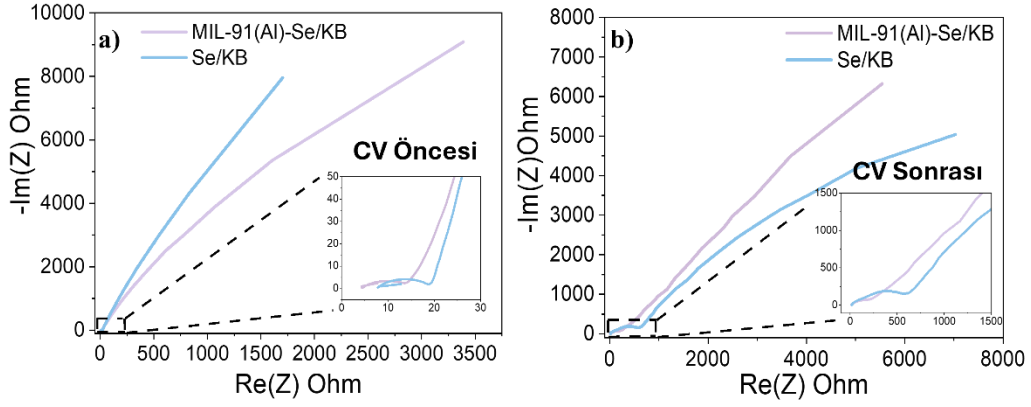
Burada R iç direnç, $I_{\text{deşarj}}$ dinlenmeden önceki deşarj akımı değeri, V_1 deşarjın sonundaki voltaj, V_2 ise beş saniyelik dinlenme aralığını takip eden voltajdır. **Şekil 7.10**, her iki elektrotun 85 döngü boyunca direnç değişimlerini göstermektedir. Başlangıçta, yaklaşık 50 döngü boyunca her iki elektrot için de iç dirençte bir azalma eğilimi gözlenmiştir. Bununla birlikte, sonraki döngülerde, MIL-91(Al) içeren elektrot iç dirençte kademeli bir düşüş sergilemeye devam ederken, katalizör içermeyen elektrot kayda değer dalgalanmalar sergilemiştir (**Şekil 7.10'un iç kısmı**). Bu

dalgalanmalar, katalizörün yokluğunda Li_2Se 'nin geri dönüşümsüz oluşumunu ve ayrışmasını göstermektedir.



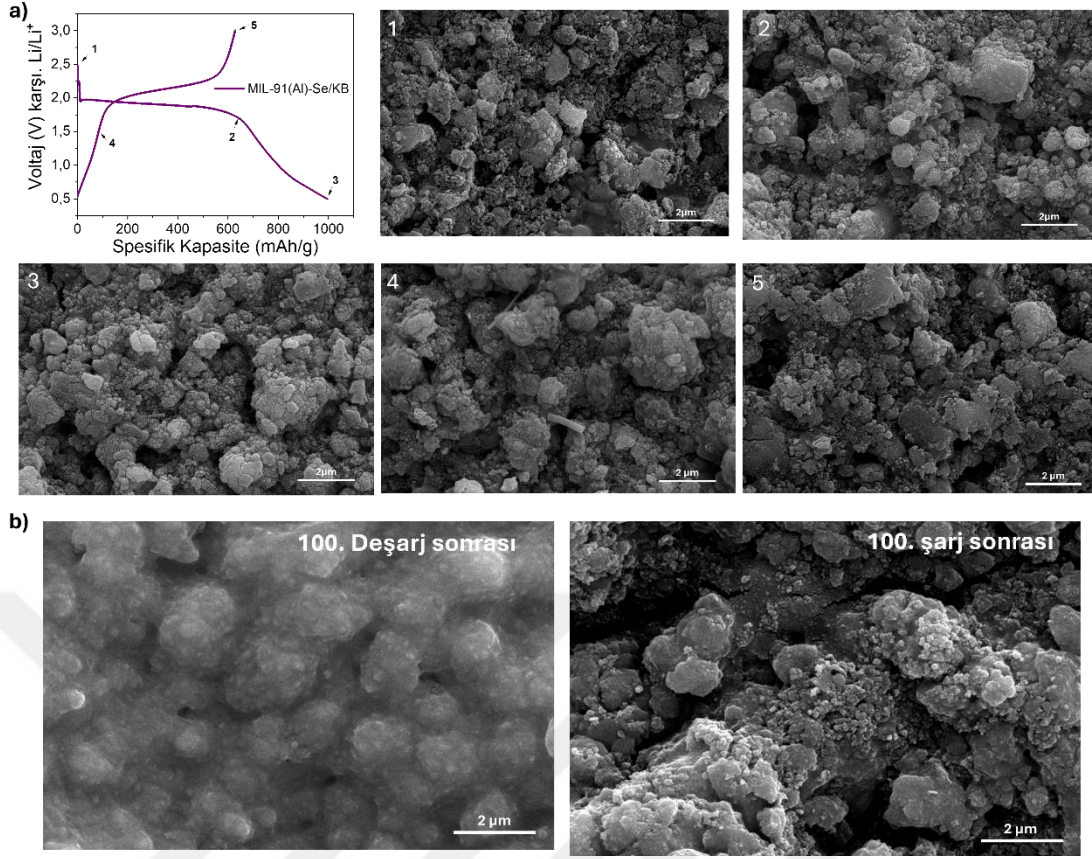
Şekil 7.10: MIL-91(Al) içeren ve içermeyen kompozit için deşarj sonunda ölçülen döngü sırasındaki iç direnç değişiklikleri.

MIL-91(Al)'in elektrokimyasal davranış üzerindeki etkisi elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi ile de araştırılmıştır. **Şekil 7.11a ve 7.11b** sırasıyla CV döngülerinin başlangıcındaki ve sonrasındaki deneysel verilerin Nyquist grafiklerini göstermektedir. Bu grafiklerin büyütülmüş hali de **Şekil 7.11a ve 7.11b**'nin içinde gösterilmektedir. CV döngülerinden sonra, MIL-91(Al) içeren kompozit, MIL-91(Al) içermeyen kompozite kıyasla daha düşük yük transfer direnci göstermiştir. Bu da MIL-91(Al) içeren katodun daha iyi yük aktarım kinetiğine sahip olduğunu göstermekte ve elektrokatalizörün elektrokimyasal reaksiyon kinetiğini destekleyebileceğini düşündürmektedir [64].



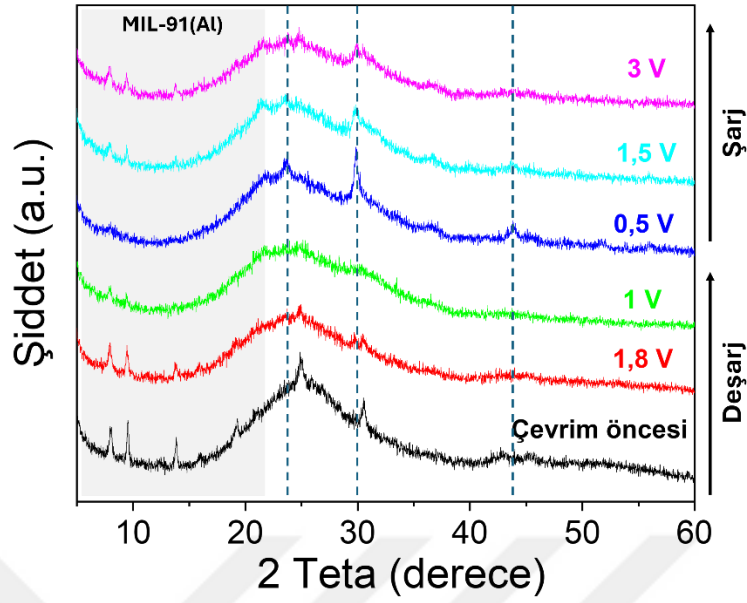
Şekil 7.11: a) CV öncesi b) CV sonrası için Se/KB ve MIL-91(Al)-Se/KB kompozitlerinin Nyquist grafikleri.

Elektrot yapısının kararlılığını daha fazla değerlendirmek amacıyla, MIL-91(Al) içeren elektrot için 1C’de çevrilen farklı deşarj ve şarj durumlarında SEM analizi de yapılmıştır (**Şekil 7.12a**). Çeşitli durumlardaki SEM görüntüleri sürekli olarak benzer morfolojileri ortaya koymaktadır. Hem deşarj hem de şarj döngülerinin sonunda yapısal heterojenlik ve aglomerasyonun olmaması, ilk döngü sırasında yapısal bütünlüğün iyi korunduğunu göstermektedir. Ayrıca, hücreler 20C’de 100 tam deşarj ve şarj döngüsünü tamamladıktan sonra sökülmüş ve ex-situ SEM kullanılarak analiz edilmiştir. MIL-91(Al) içeren kompozitin SEM görüntüleri **Şekil 7.12b**’de sunulmuştur. Deşarj durumundaki 100 döngüden sonra, elektrot yüzeyinin SEI ve Li_2Se oluşumuna benzeyen bir tabaka ile kaplı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, 100 döngüden sonra 3,0 V’a şarj edildiğinde, bu yapı kaybolur ve elektrot orijinal morfolojisine geri döner. Bu sonuçlar MIL-91(Al)’in Li_2Se ’nin düzgün çekirdeklenmesini ve birikmesini etkili bir şekilde düzenlediğini, tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon yolu sağladığını ve MIL-91(Al) ile Se katodunun kararlılığını artırdığını göstermektedir.



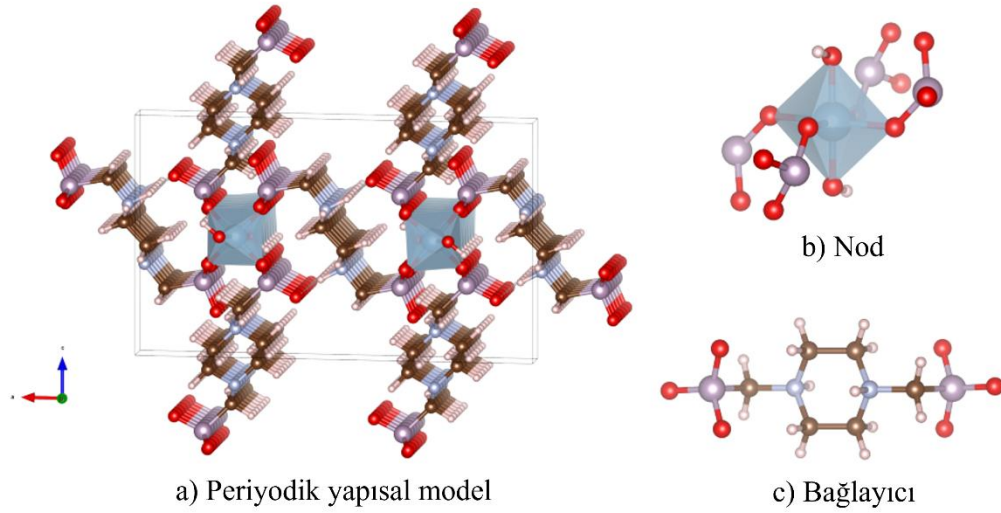
Şekil 7.12: a) MIL-91(Al)-tabanlı kompozitin 1C’de ilk deşarj ve şarj sırasında SEM analizi. 1) Döngüden önce; 2) 1,8 V deşarjda; 3) ilk deşarj platosunun sonunda (0,5 V); 4) 1,5 V şarjda ve 5) ilk şarjın sonunda (3 V), b) 20C’de deşarj ve şarj durumunun sonunda durdurulan 100. döngüden sonra MIL-91(Al) ile kompozitin ex situ SEM görüntüleri.

Ayrıca, Se’den Li_2Se ’ye tek aşamalı katı-katı dönüşümü doğrulamak için, ilk döngü sırasında farklı deşarj ve şarj durumlarındaki hücreler açılmış ve XRD ile karakterize edilmiştir (Şekil 7.13). 5° ve 25° arasındaki bölge, Şekil 7.1’de de gösterildiği gibi MIL-91(Al)’in karakteristik piklerini sergilemektedir. Bu pikler deşarj ve şarj sırasında neredeyse hiç değişmeden kalmıştır, bu da yapısal bir değişiklik meydana gelmediğini göstermektedir. Buna ek olarak, karakteristik Li_2Se pikleri ($\sim 23^\circ$, 30° , 44° de çizgi olarak gösterilen bölgeler) deşarj ilerledikçe daha belirgin hale gelir ve 0,5 V’ta maksimum yoğunluğa ulaşır. Daha sonra Li_2Se pikinin yoğunluğu şarj adımları ilerledikçe zayıflar. Döngü sırasında Li_2Se dışında hiçbir ara deşarj ürünü gözlenmemiştir, bu da Se’den Li_2Se ’ye tek aşamalı bir katı-katı dönüşümünü ve tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon yolunu göstermektedir [41],[171].



Şekil 7.13: 1C hızında karbonat bazlı elektrolit içindeki Se katodun ex-situ XRD deseni.

MIL-91(Al)'in adsorpsiyon sürecindeki rolünü anlamak için son Se indirgeme türünün (Li_2Se) statik optimizasyonları ve dinamik analizleri de yapılmıştır. **Şekil 7.14**, AlO_6 oktahedraların paralel trans köşe paylaşımli zincirlerinden oluşan ultra mikro gözenekli bir MOF olan mikro gözenekli MIL-91(Al) yapısını göstermektedir. Merkezdeki Al^{+3} katyonları, iki köşe paylaşımli OH grubu ve dört anyonik bağlayıcı olan N,N'-Piperazinbismetilenfosfonat tarafından oktahedral olarak koordine edilir. Bağlayıcılar, oksijen atomlarından biri aracılığıyla iki komşu inorganik düğüm (nod) arasında köprü kurar. Bu durum, $-\text{CPO}_3$ uç grubunun üçüncü oksijeninin serbet (dangling) kalmasına olanak tanır; böylece bu bağ yapmamış oksijen yakındaki bir organik bağlayıcının hidrojen atomu ile hidrojen bağı oluşturmak çerçeveye ek stabilite kazandırır.



Şekil 7.14: a) Paralel AlO_6 trans zincirlerine sahip $1 \times 2 \times 1$ MIL-91 süper hücresinin yapısal modeli, b) Al^{+3} katyonları iki köşe paylaşımlı hidroksil grubu ve dört anyonik c) bağlayıcı tarafından oktahedral olarak koordine edilir. (Renk kodu: Al mavi, P mor, O kırmızı, C kahverengi ve H beyaz)

Li_2Se 'nin MIL-91(Al)'deki adsorpsiyonunu incelemek için, adsorbatın optimizasyon sırasında gözeneklerde kendini yeniden düzenlemesi için yeterli alan sağlamak ve periyodik etkileşimleri önlemek amacıyla statik hesaplamaların temeli olarak $1 \times 2 \times 1$ süper hücre oluşturulmuştur. Periyodik süper hücre optimize edilmiş ve birim hücre parametreleri **Tablo 7.1**'de toplanmıştır. Tüm bu hesaplamalı analizler Gent Üniversitesinde görev yapmakta olan Prof. Veronique Van Speybroeck ve ekibi tarafından yapılmıştır.

Tablo 7.1: $1 \times 2 \times 1$ MIL-91(Al) süper hücresinin optimize edilmiş hacim ve kafes parametreleri.

Hacim ($\text{\AA}^3$)	a ($\text{\AA}$)	b ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	α ($^\circ$)	β ($^\circ$)	γ ($^\circ$)
2951,56	18,76	13,90	11,33	91,05	88,79	91,85

Li_2Se 'nin adsorpsiyon enerjisi aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

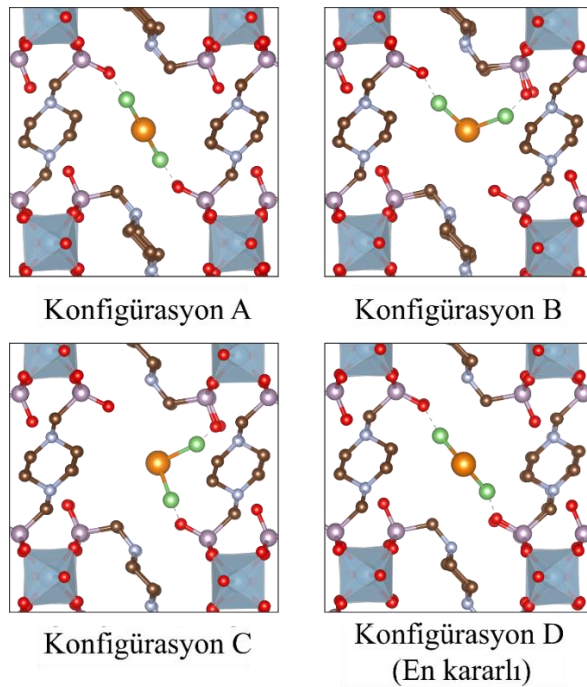
$$\Delta E_{0,\text{ads}} = E_{0,\text{Li}_2\text{Se}(\text{ads})} - (E_{0,\text{Li}_2\text{Se}(\text{g})} + E_{0,\text{MIL-91(Al)}}) \quad (7.6)$$

Adsorpsiyon enerjisini hesaplamak için, adsorbat MOF boşluğunun merkezine yerleştirilmiştir; farklı rastgele yönelimlerde hesaplanmış ve bir geometri optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Hesaplanan 0K'deki adsorpsiyon enerjileri, adsorbat Li_2Se ve MIL-91(Al) arasındaki artan etkileşim enerjisi sırasına göre **Tablo 7.2**'de rapor edilmiştir.

Tablo 7.2: MIL-91(Al) içindeki Li_2Se 'nin statik optimizasyonları ve dinamik analizleri. (MIL-91(Al)'in adsorpsiyon sürecindeki rolünü aydınlatmak için yapılmıştır.)

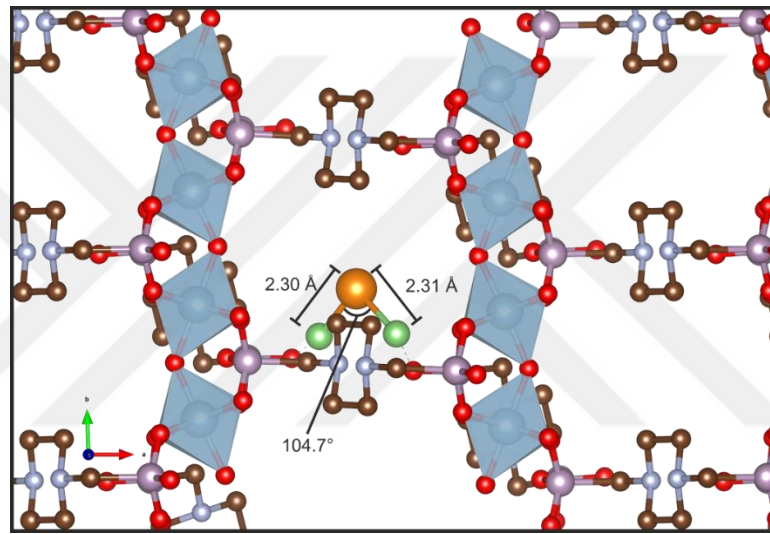
Konfigürasyon	$\Delta E_{0,ads} \text{ (eV)}$	$\Delta E_{0,ads} \text{ (kJ/mol)}$	Li-Se-Li açt (°)
Li_2Se (vakum)	-	-	105
A	-2,84	-274,3	179,9
B	-2,88	-278	94,7
C	-2,94	-283,4	84,1
D	-3,26	-314,3	104,7

Şekil 7.15, geometri optimizasyonundan belirlenen dört farklı kararlı konfigürasyonu göstermektedir. A, B ve C konfigürasyonları benzer adsorpsiyon enerjileri öngörmektedir. Li-Se-Li bağ açısı, yapısal optimizasyonun ardından farklı konfigürasyonlar arasında önemli farklılıklar göstermektedir. A konfigürasyonunda, Li-Se-Li adsorbatının doğrusal bir geometri sergileyeceği tahmin edilmektedir. A konfigürasyonundaki adsorbat ac-düzleminde bulunmaz, ancak Li_2Se farklı Al zincirlerinin P-O bağı ile etkileşime girmek için uzanır. Diğer tüm konfigürasyonlarda (B, C ve D), Li_2Se ac-düzleminde bulunur ve birbirine daha yakın bulunan serbest oksijenlere tutunarak Li-Se-Li açısını gevşetir ve yapıyı stabilize eder. D konfigürasyonunun MIL-91(Al) içinde Li_2Se 'nin en kararlı konfigürasyonu olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 7.15: En düşük adsorpsiyon enerjisinden (A, sol üst) en yüksek adsorpsiyon enerjisine (D, sağ alt) doğru sıralanmış, MIL-91(Al) içinde adsorbe edilmiş Li_2Se 'nin 0 K'deki optimize edilmiş konfigürasyonları. (Renk kodu: Se turuncu, Li yeşil, Al mavi, P mor, O kırmızı, C kahverengi)

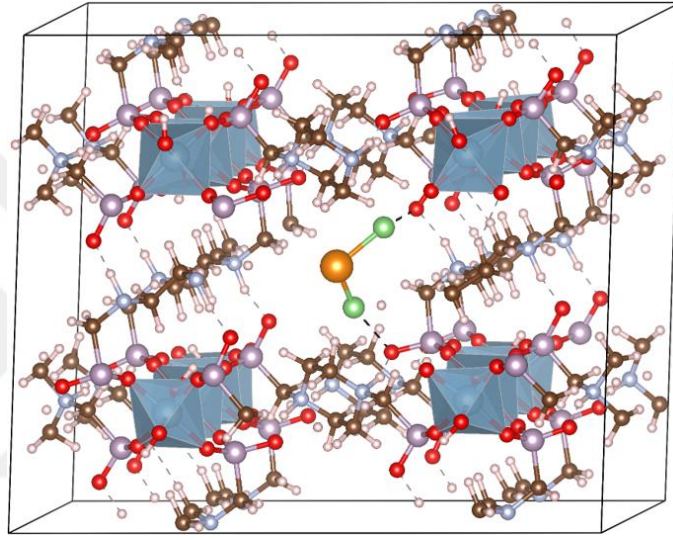
Şekil 7.16, adsorbatın bükülmüş geometrisini açıkça gösteren optimize edilmiş modelin c yönü boyunca görünümünü göstermektedir. D konfigürasyonunun kararlılığı, Li_2Se molekülünün, Li ve Se atomlarını periyodik tabloda sırasıyla H ve O H ve O ile aynı gruplarda yer alması nedeniyle, basit bir H_2O molekülüne olan benzerliği ile açıklanabilir. Bu benzerlik, vakumda optimize edilmiş geometrinin 105° 'lik bir Li-Se-Li bağ açısını öngörmesiyle de örtüşmektedir (**Tablo 7.2**), bu da bir su molekülünün H-O-H açısına yakındır. Bu nedenle, adsorbe edilmiş Li_2Se 'nin en kararlı konfigürasyonu, Li_2Se 'de en az miktarda geometrik gerilime yol açan konfigürasyondur.



Şekil 7.16: Statik hesaplamalarla tahmin edildiği gibi MIL-91(Al)'de Li_2Se adsorpsiyonunun en kararlı konfigürasyonunun c yönü boyunca görünümü. (Netlik için hidrojen atomları görselleştirilmemiştir. Renk kodu: Se turuncu, Li yeşil, Al mavi, P mor, O kırmızı, C kahverengi)

Statik optimizasyonları özetlemek gerekirse, dört konfigürasyonun tümünde, organik bağlayıcının fosfonat grubunun serbest bağ yapmamış oksijeninin (**Şekil 7.14**) metal organik çerçeve ve adsorbat etkileşimlerine hakim olduğu kanıtlanmıştır. MIL-91(Al) içinde adsorbe edilen Li_2Se 'nin, adsorpsiyondan sonraki geometri vakumda Li_2Se geometrisine benzediğinde daha kararlı olacağı tahmin edilmektedir. Bununla birlikte, $-\text{CPO}_3$ grubunun serbest oksijeninin önemi, statik hesaplamalar her zaman sıfır sıcaklıkta (0 K) yapıldığından ve statik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar sonlu sıcaklık etkileri hesaba katıldığında geçerli olmayabileceğinden muhtemelen abartılmış olabilir. Burada tanımlanan dört konfigürasyondan başka kararlı konfigürasyonlar da mümkün olabilir.

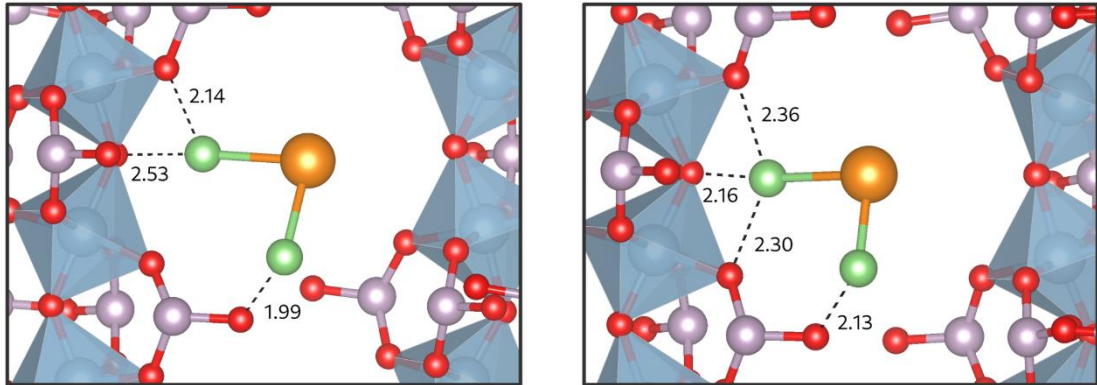
Statik hesaplamalarımızı desteklemek için Li_2Se -MIL-91(Al) sistemlerinin dinamikleri araştırılmıştır. Moleküler Dinamik (MD) simülasyonları için $1 \times 2 \times 2$ 'lik bir MIL-91(Al) süper hücresi seçilmiştir, çünkü güçlü periyodik yapaylıklardan kaçınmalı ve konuk moleküller için bol miktarda konfigürasyonel özgürlük sağlamalıdır. **Şekil 7.17'**deki sistem 500'den fazla atom içerdiğinden, ab initio tanımlaması pikosaniye zaman ölçekli simülasyonlar için çok maliyetlidir. Bu nedenle, atomik etkileşimleri tanımlamak ve verimli simülasyon sağlamak için önce bir makine öğrenimi potansiyeli (MLP) eğitilmiştir.



Şekil 7.17: Li_2Se misafiri ile ev sahibi çerçeve olarak hizmet verecek $1 \times 2 \times 2$ MIL-91(Al) süper hücresi.

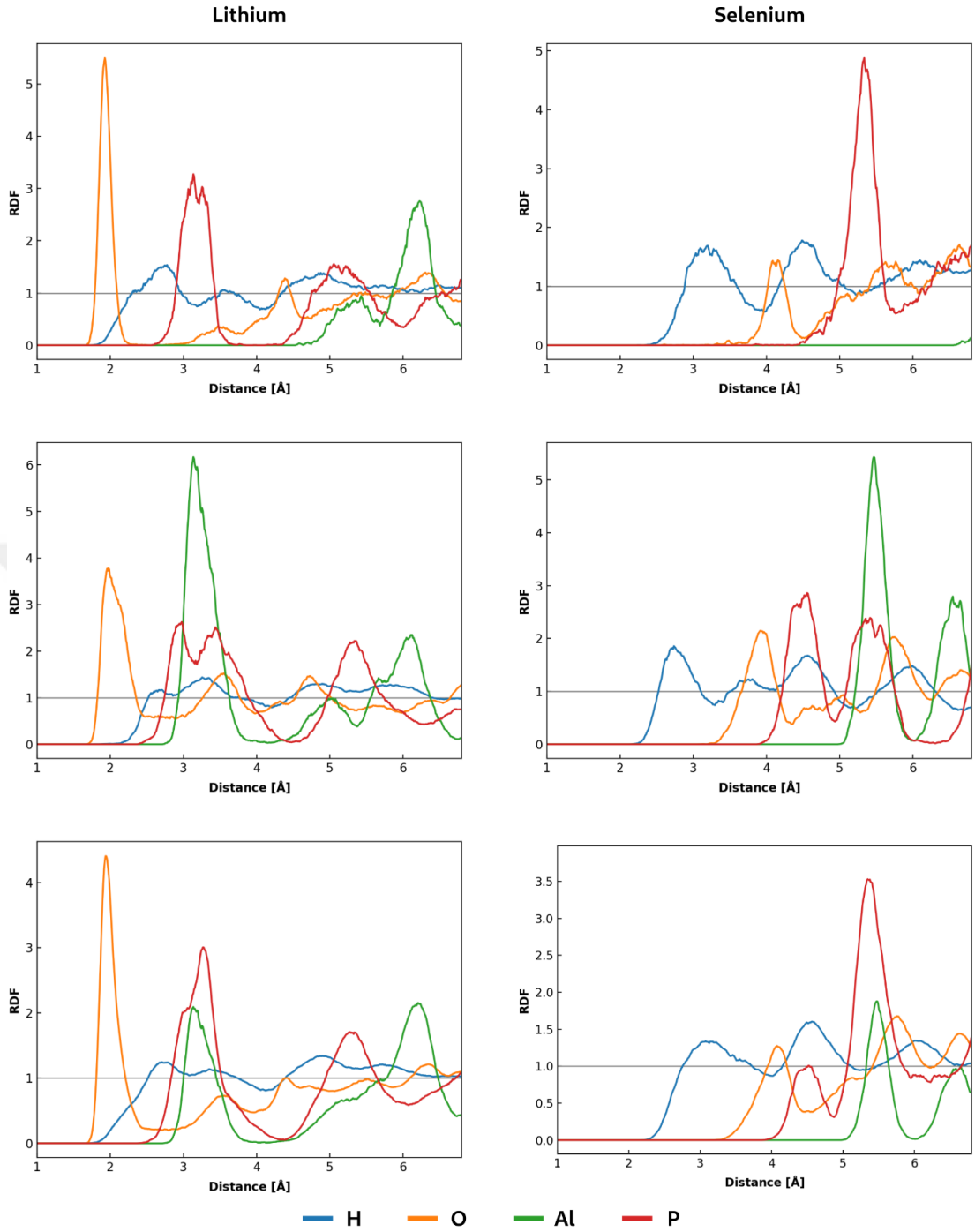
MLP kullanılarak ev sahibi süper hücre ile birkaç MD çalışması gerçekleştirilmiştir. Her simülasyonda, konuk molekül ana gözenek kanalı boyunca (yani, ac düzleminin ortasındaki b eksenine boyunca) rastgele yönlendirme ve başlangıç atomik hızları ile rastgele yerleştirilmiştir. Toplamda, yaklaşık 400 ps simülasyon verisi toplanmıştır. Bu yörüngeler statik hesaplamaları doğrulamaktadır. Gözenek içindeki merkezi bir konumdan başlayarak, Li_2Se molekülü hızlı bir şekilde çerçeve içindeki iki bağlantı noktasına doğru çekilir. Başlangıç koşullarına bağlı olarak, Li_2Se farklı atomik ortamlarda adsorbe olmuştur. İki baskın etkileşim bölgesi bulunmuştur: serbest bir P-O bağının yakınında ve bitişik Al oktahedralarından O atomları arasına yerleştirilmiş (**Şekil 7.18**). Zaman zaman Li atomlarından biri farklı bir etkileşim bölgesine atlamakta, ancak bu olaylar yalnızca birkaç pikosaniyede bir gerçekleşmektedir.

Ayrıca, statik hesaplamalarda keşfedilen kararlı doğrusal konformasyon da gözlemlenmiştir. (Şekil 7.15).



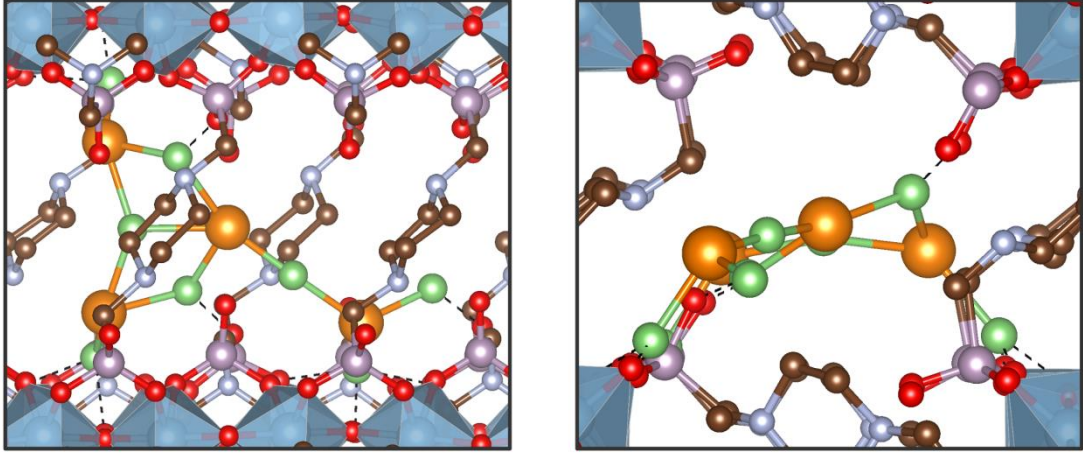
Şekil 7.18: Bağ yapmamış (serbest) bir P-O bağı ve bitişik Al oktahedradan iki (sol) veya üç (sağ) O atomu ile etkileşime giren bir Li_2Se molekülünü gösteren MD anlık görüntüleri. (Netlik için yalnızca Al, O, P, Li ve Se atomları çizilmiştir. Gösterilen mesafeler (Å cinsinden) tamamen temsili niteliktedir; bu yapılar optimize edilmemiştir)

Daha somut sonuçlar elde etmek için Li ve Se atomları ile ana çerçeve arasındaki radyal dağılım fonksiyonları (RDF'ler) hesaplanmıştır. Şekil 7.19'da RDF özelliklerinin simülasyon boyunca Li_2Se molekülünün ana adsorpsiyon bölgesine büyük ölçüde bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, her RDF, Li'nin O ile güçlü bir şekilde etkileşime girdiğini, Se'nin ise genellikle gözenek kütlesine doğru yöneldiğini ve elektrostatik olarak H atomlarına doğru çekildiğini açıkça göstermektedir. Daha sonra, rastgele ekleme işlemi tekrarlayarak birden fazla misafir içeren sistemlere bakılmıştır. Gözenek daha güçlü bir şekilde işgal edildiğinden, Li_2Se türleri arasındaki etkileşimler önemli hale gelmektedir.



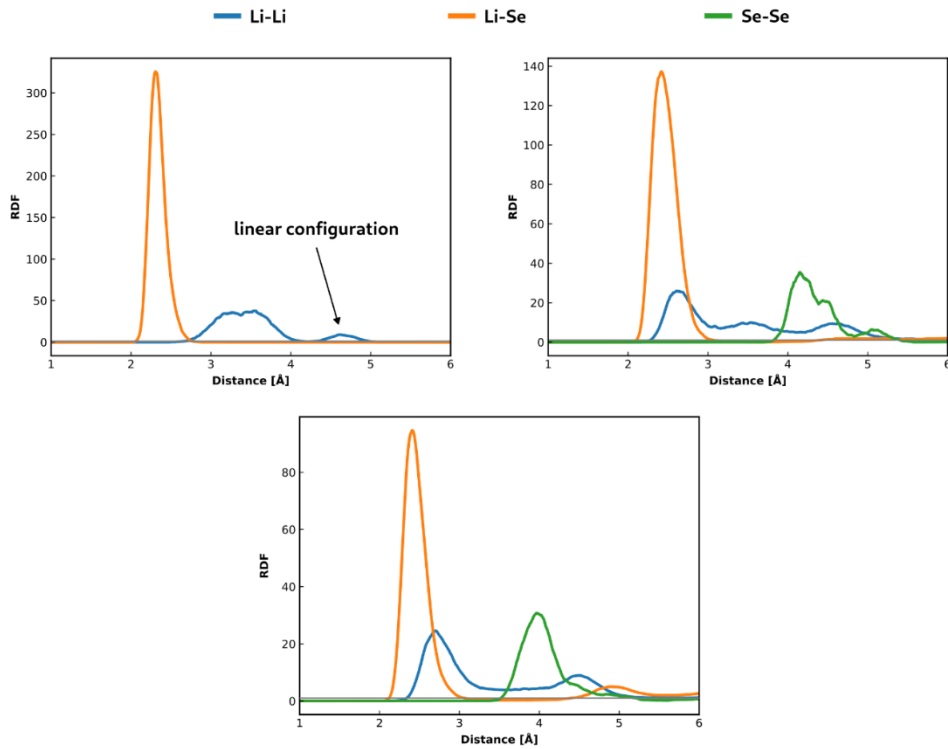
Şekil 7.19: Li (solda) ve Se'nin (sağda) ana çerçevenin atomlarıyla radyal dağılım fonksiyonları. Üst: Li_2Se 'nin kararlı D konfigürasyonu etrafında gezindiği bir yörüngenin RDF'si (Şekil 7.16). Orta: Li_2Se 'nin Al zincirine bağlandığı bir yörüngenin RDF'si (Şekil 7.18). Altta: Tüm yörüngeler üzerinde toplanmış RDF (~400 ps simülasyon verisi).

Daha spesifik olarak, moleküller arası çekimler yapılandırılmış bir Li-Se ağı oluşturabilir (Şekil 7.20).



Şekil 7.20: MIL-91 kanalı içinde yapılandırılmış bir ağ oluşturan 4 Li_2Se molekülünün MD yörüngelerinden alınan yakınlaştırılmış görüntüsü. (Hidrojen atomları gizlenmiştir)

Şekil 7.21, Li ve Se için değişen miktarlarda Li_2Se molekülleri içeren RDF'leri göstermekte olup konuk atomların (kısa menzilli) düzen sergilemediğini ve amorf bir Li_2Se fazı ile karşı karşıya olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.21: Bir (solda), iki (ortada) veya dört (altta) Li_2Se konuk molekülü ana çerçevede Li ve Se atomları arasındaki radyal dağılım fonksiyonları.

Li-Se pillerde, Li_2Se çekirdeklenmesini sırasıyla deşarj ve şarj işlemi sırasında birikme ve daha sonra ayrışma izler. Li_2Se çekirdeklenmesi sırasında, elektrot yeterli aktif bölgeye sahipse, lityum iyonları elektrot yüzeyine daha kolay adsorbe olabilir ve bu da Li_2Se 'nin homojen ve kontrollü büyümesine yol açar. Öte yandan, elektrot üzerindeki aktif bölgelerin sayısı yetersizse, Li_2Se düzensiz bir şekilde büyüyebilir ve elektrot yüzeyinde izole edilmiş “ölü Li_2Se ” bölgeleri oluşturabilir. Bu çalışmada, MOF yapısı içindeki organik ligandlar ve metal koordinasyonu aktif bölgeler oluşturmakta ve böylece çekirdeklenmesini ve birikmesini kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, organik ligandların varlığı Li-iyon taşınımını artırır ve reaksiyon kinetiğinin hızlanmasına yardımcı olur. Sonuçlar bir bütün olarak deneysel performansla uyumludur ve MIL-91(Al)'in iç direnci azaltarak ve Li_2Se 'yi stabilize ederek döngü stabilitesini artırdığını göstermektedir. Statik ve dinamik analizler, Li_2Se ve MIL-91(Al) arasındaki güçlü etkileşimleri ortaya koymakta, bu da elektrokimyasal kararlılıkta ve döngü sırasında direnç eğilimlerinde gözlemlenen gelişmeleri desteklemektedir.

7.3. CuCo_2O_4 Elektrokatalizörü

Geleneksel mono-oksitlerle karşılaştırıldığında, ikili metal oksitler daha fazla sayıda katalitik bölge sağlar, böylece elektrokimyasal performansı artırır ve pil sistemlerinde redoks reaksiyon kinetiğini hızlandırır [5],[172]. Farklı kristal yapıları sahip çeşitli ikili metal oksitler arasında spinel tipi geçiş metal oksitleri, enerji depolama ve dönüştürme sistemleri [173], biyomedikal teknolojiler [174] ve optik cihazlar [175] dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Bu spinel oksitler, A ve B'nin sırasıyla iki ve üç değerlikli metal katyonlarını temsil ettiği AB_2O_4 genel formülü ile tanımlanır (A, B = Co, Zn, Ni, Fe, Cu, Mn, vb.) [176]. Birden fazla metal türü arasında elektron taşınmasıyla ilişkili düşük aktivasyon enerjisi nedeniyle, spinellerin içsel çok değerliliği hem elektrik iletkenliğini hem de katalitik aktiviteyi önemli ölçüde artırır [177]. Spinel tipi geçiş metal oksitleri arasında, kobalt bazlı bileşikler mükemmel katalitik özellikleri, maliyet etkinliği ve yüksek kimyasal kararlılıkları nedeniyle özellikle caziptir. Bununla birlikte, kobaltın yüksek maliyeti ve toksisitesi, daha çevre dostu ve ekonomik olarak uygulanabilir alternatiflerin ikame edilmesini gerektirmektedir [178]. Bu bağlamda, literatürde bildirilen spinel kobaltitlerden biri olan CuCo_2O_4 , düşük maliyeti, yaygın bulunabilirliği ve uygun

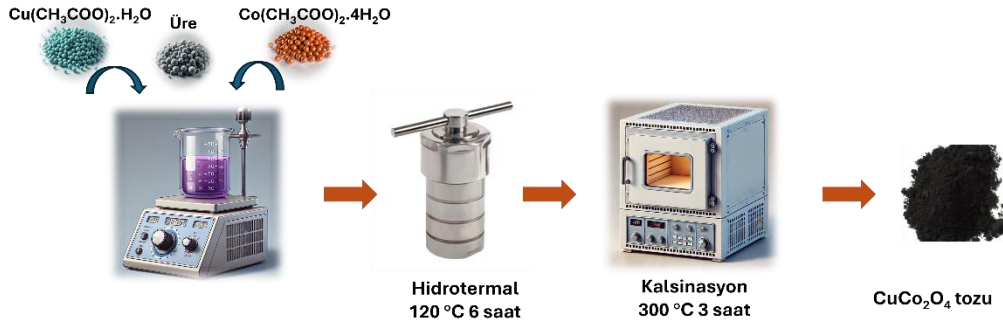
stabilitesi ve katalitik aktivitesi ile dikkat çekmiştir [179]. CuCo_2O_4 bugüne kadar Li-iyon piller için anot malzemesi olarak [180], süperkapasitörlerde aktif malzeme olarak [181], Li-hav a[182] ve Li-S pillerde elektrokatalizör olarak [183] araştırılmıştır.

Li-S bataryalarında yapılan çalışmalar incelendiğinde, Pu ve çalışma arkadaşları, kükürt katotları için bir ana malzeme olarak azot katkılı bakır kobaltat nanopartikülleri ($\text{N-CuCo}_2\text{O}_4$) sentezlemiştir. Çalışmaları, $\text{N-CuCo}_2\text{O}_4$ ve polisülfidler arasında güçlü etkileşimler kurulduğunu ve $\text{N-CuCo}_2\text{O}_4$ nanopartiküllerinin katalizör olarak etkili bir şekilde işlev gördüğünü ve polisülfid dönüşümünü önemli ölçüde hızlandırdığını göstermiştir [184]. Bir başka raporda, azot katkılı karbon nanofiber hibritlerle entegre edilmiş çiçek benzeri bakır kobaltat (CuCo_2O_4) yapısı, lityum/polisülfid piller için Li_2S_6 katolit içeren bir membran elektrot olarak tasarlanmıştır. Bulgular, CuCo_2O_4 nano tabakalarının redoks reaksiyonlarını katalitik olarak artırabildiğini ve çözünür ve çözünmez fazlar arasındaki tersinir dönüşümü kolaylaştırabildiğini ortaya koymuştur [183]. Li-S pillerde yapılan bu çalışmalara rağmen, bildiğimiz kadarıyla, spinel tipi geçiş metali oksit CuCo_2O_4 'ün Li-Se pillerinde uygulanması henüz rapor edilmemiştir.

Tez çalışmasının bu bölümünde, Li-Se pilleri için bir elektrokatalizör olarak mezogözenekli CuCo_2O_4 , basit hidrotermal ve kalsinasyon işlemlerinin bir kombinasyonu ile sentezlenmiştir. Bu malzemenin redoks kinetiğini iyileştirme potansiyeli vurgulanarak, deşarj işlemi sırasında Li_2Se 'nin kontrollü çökmesini ve şarj işlemi sırasında Se'nin oksidasyonunu kolaylaştırması hedeflenmiştir.

7.3.1. Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu, Hücre Oluşturma ve Elektrokimyasal Ölçümler

İlk olarak, elektrokatalizör olarak kullanılmak üzere CuCo_2O_4 literatürdeki gibi üre destekli hidrotermal yöntem ve havada kalsinasyon ile sentezlenmiştir [185] (Şekil 7.22). 10 mmol üre, 2 mmol $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve 4 mmol $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 60 mL deiyonize su içinde çözölmüştür. Berrak çözelti daha sonra Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarılmış ve 120 °C'de 6 saat boyunca hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Ortam sıcaklığına soğutulduktan sonra çökelti santrifüj ile ayrılmış, etanol ve deiyonize su ile yıkanmış ve ardından 80 °C'de 6 saat boyunca kurutulmuştur. Sentezlenen malzeme 300 °C'de 3 saat boyunca kalsine edilerek CuCo_2O_4 tozu elde edilmiştir. Elektrokatalizör olarak kullanılmak üzere sentezlenen CuCo_2O_4 , bu tez çalışmasında CCO olarak kısaltılarak kullanılmıştır.



Şekil 7.22: CuCo_2O_4 'ün hazırlanması için şematik diyagram.

Elektrokatalizör içermeyen kompozit, Se/KB kompozitleri, karbon Super P ve CMC-SBR'nin 8:1:1 ağırlık oranında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Elektrokimyasal testlerde, CCO elektrokatalizörünün Se katodu üzerindeki etkisini anlamak için ağırlıkça %10 CCO eklenmiştir. Elektrokatalizör içeren kompozitler ise ağırlıkça %70 aktif malzeme (Se/KB), %10 CuCo_2O_4 , %10 karbon Super P ve %10 CMC-SBR bileşimine sahip bir çamur kullanılarak formüle edilmiştir. Hazırlanan karışımlar oda sıcaklığında 24 saat boyunca sürekli olarak karıştırılmıştır. Çamurlar bir sıyırma bıçağı kullanılarak alüminyum folyo üzerine dökülmüş ve daha sonra 80 °C'de bir fırında kurutulmuştur. Elektrotlar daha sonra 11 mm çapında diskler halinde kesilmiştir. Elektrotlar üzerindeki aktif selenyum kütlesinin alansal yüklemesi 0,8 ile 1,5 mg/cm^2 arasında değişmiştir. Spesifik kapasite ve akım yoğunluğu hesaplamaları selenyuma göre yapılmıştır. Elektrolit çözeltisi, 1:1 hacim oranında EC-DMC içinde çözünmüş 1 M LiPF_6 'dan oluşmaktadır. Lityum metali hem referans hem de karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Galvanostatik deşarj-şarj testleri, 1 C'nin 675 mA/g olduğu farklı akım yoğunluklarında uygulanmıştır. GITT, 0,1 C akım yoğunluğunda şarj/deşarj işlemleri sırasında bir denge durumu elde etmek için 1 saatlik bir akım darbesi ve ardından 5 saatlik bir gevşeme süreci ile gerçekleştirilmiştir. SPEIS 25 mV aralıklarla, 10 mHz ile 100 kHz frekans aralığında 10 mV AC genliği kullanılarak logaritmik aralıkta on yılda altı nokta ile gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

CuCo_2O_4 'ün kristal yapısını incelemek için X-ışını kırınımı (XRD, Rigaku Smartlab) kullanılmıştır. CuCo_2O_4 'ün morfolojisi ve element analizi Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) ile donatılmış SEM FEI/Philips XL30 FEG ESEM ile analiz

edilmiştir. CuCo_2O_4 'ün yapısını daha fazla analiz etmek için yüksek açılı dairesel karanlık alan (HAADF) dedektörü ile donatılmış geçirimli elektron mikroskobu (TEM, JEOL JEM 2100 F) kullanılmıştır. Gözenek boyutu dağılımını karakterize etmek için N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü yapılmıştır (QuantaChrome Autosorb iQ2). X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi SPECS PHOIBOS 150 yüklü parçacık analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın bu bölümündeki hesaplamalı analizler Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Öğretim Üyesi Doç. Dr. Murat Oluş ÖZBEK tarafından yapılmıştır. Tüm yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları, Viyana Ab initio Simülasyon Paketi (VASP) [186],[187] kullanılarak gerçekleştirildi. Projector Augmented Wave (PAW) yöntemi ve Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli [145] kullanıldı. Co 3d orbitalleri için Dudarev yöntemi kullanılarak bir Hubbard U düzeltmesi uygulandı [146] ve U değeri 3.32 eV olarak alındı [188]. Düzlem dalga enerji kesim değeri 500 eV olarak belirlendi. Gauss yayma yöntemi kullanıldı (sigma değeri 0.1 eV) ve spin polarizasyonu etkinleştirildi.

Li_2Se ve CuCo_2O_4 'ün hacimsel yapıları ilk olarak optimize edildi. Li_2Se kristali, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ uzay grubu içinde modellendi ve gevşetilmiş kafes parametresi $a = 4.234 \text{ Å}$ olarak elde edildi. $8 \times 8 \times 8$ Γ -merkezli k-noktası ağı kullanıldı. CuCo_2O_4 spinel yapısı, Imma uzay grubunda optimize edildi ve kafes parametreleri $a = 5.759 \text{ Å}$, $b = 5.803 \text{ Å}$, $c = 8.266 \text{ Å}$ olarak belirlendi. Bu yapı için $8 \times 8 \times 6$ Monkhorst-Pack k-noktası ağı kullanıldı.

Yalıtılmış adsorbatları modellemek için, tekli Li, LiSe ve Li_2Se türleri, periyodik görüntülerle en az 10 Å ayırım sağlayacak şekilde vakum kutularına yerleştirildi ve Γ -noktası örnekleme kullanılarak hesaplamalar yapıldı. Adsorpsiyon enerjileri şu formül ile hesaplandı:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbat+yüzey}} - (E_{\text{yüzey}} + E_{\text{adsorbat}}) \quad (7.7)$$

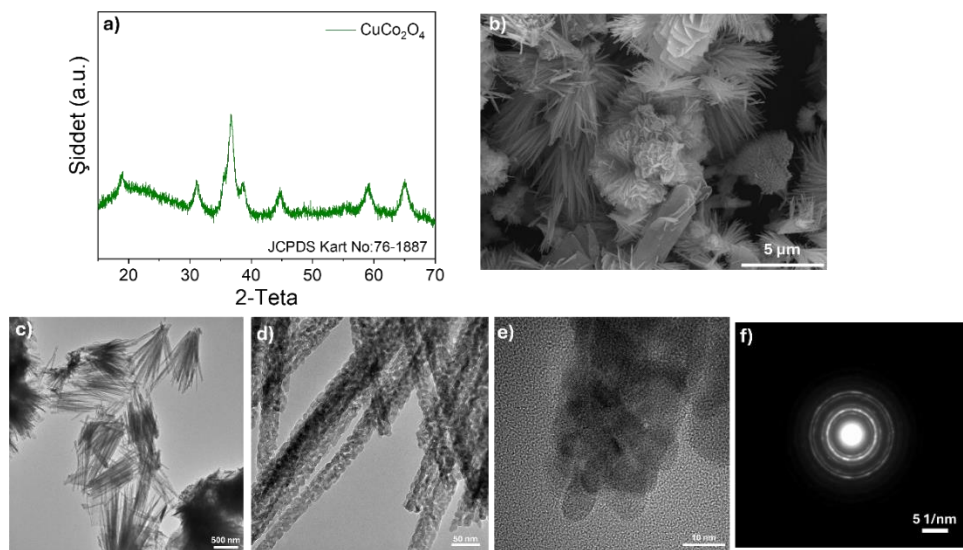
CuCo_2O_4 'ün (311) yüzeyi, deneysel X-ışını kırınımı (XRD) analizine dayanarak seçildi. Üç farklı yüzey sonlandırması (Co-üstü, Cu-üstü ve O-üstü) aynı stokiyometri altında inşa edildi ve karşılaştırıldı.

Tüm yüzey modelleri, 12 atom katmanı (3 formül birimi) içeren $p(1 \times 1)$ plakalar şeklinde oluşturuldu ve z yönünde 15 Å vakum bölgesi bırakıldı. Geometri

optimizasyonu sırasında alttaki üç atom katmanı sabitlenirken, kalan katmanlar tamamen gevşetildi. Bu plakalar için $2 \times 3 \times 1$ Monkhorst-Pack k-noktası ağı kullanıldı.

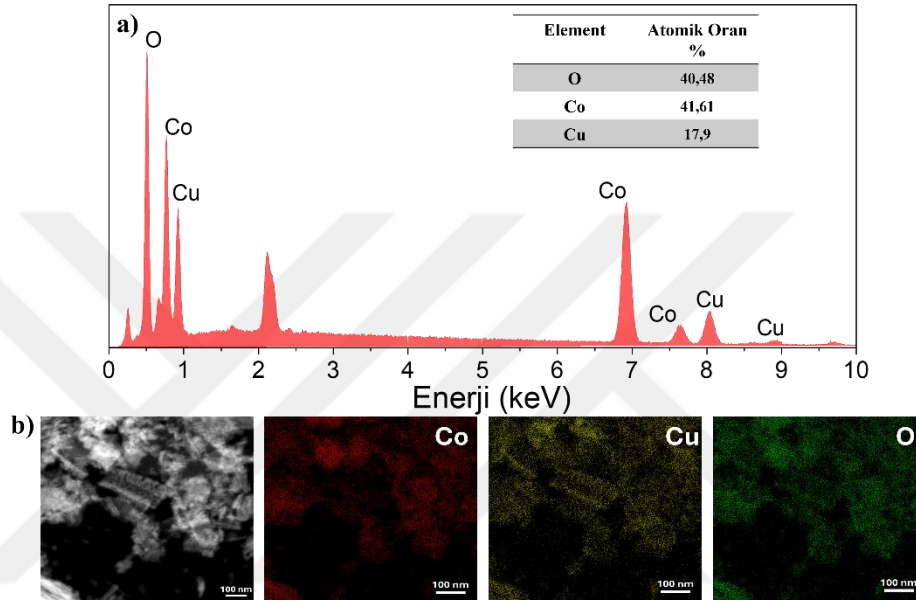
7.3.2. Sonuçlar ve Tartışma

İlk olarak CuCo_2O_4 'ün kristal yapısını karakterize etmek için X-ışını kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır. **Şekil 7.23a**'da gösterildiği gibi, $18,9^\circ$, $31,1^\circ$, $36,7^\circ$, $38,5^\circ$, $44,8^\circ$, $55,3^\circ$, $59,1^\circ$ ve $65,0^\circ$ 'lik 2θ açılarında gözlemlenen kırınım pikleri CCO'nun spinel fazının oluşumunu doğrulamaktadır (JCPDS Kart No: 76-1887) [185],[189]. Bragg denkleminde dayanarak, (311) düzleminin d aralığı yaklaşık 0,24 nm olarak belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılan morfolojik analiz (**Şekil 7.23b**), sentezlenen CCO'nun belirgin bir iğne benzeri morfoloji sergilediğini ortaya koymaktadır. Yapısal özellikleri ayrıntılı olarak incelemek için ayrıca geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. **Şekil 7.23c**'de gösterildiği gibi, SEM görüntülerinde gözlemlenen iğne benzeri morfoloji TEM analizi ile desteklenmektedir. **Şekil 7.23d ve 7.23e** ayrıca malzemenin yaklaşık 10 nm boyutunda çok sayıda küçük nanopartikülden oluştuğunu ve mezogözenekli bir ağ oluşturmak üzere birbirine bağlandığını göstermektedir. Ek olarak, CCO'nun d-aralığı hakkında bilgi sağlamak için seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) kullanılmıştır. **Şekil 7.23f**'te sunulan SAED deseni, CCO'nun (311) düzlemine karşılık gelen yaklaşık 0,25 nm'lik bir kafes aralığını göstermektedir.



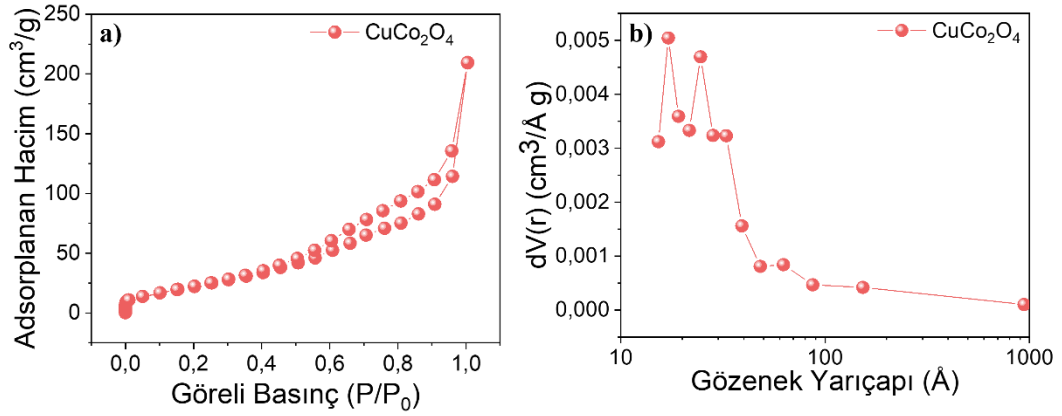
Şekil 7.23: a) CuCo_2O_4 'ün XRD deseni, b) CuCo_2O_4 'ün SEM görüntüsü, c-e) CuCo_2O_4 'ün farklı büyütmelerdeki TEM görüntüleri, f) CuCo_2O_4 'ün SAED deseni.

Ayrıca, CCO üzerindeki element dağılımı, **Şekil 7.24**'te enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve element haritalaması yapılarak analiz edilmiştir. **Şekil 7.24a**, CCO oluşumunu doğrulayan Co, Cu ve O'ya karşılık gelen pikleri ortaya koymaktadır. CuCo_2O_4 'ün HAADF-STEM görüntüsü ve ilgili element eşlemeleri **Şekil 7.24b**'de gösterilmektedir. Bu sonuçlar da CuCo_2O_4 'te Cu, Co ve O'nun varlığını ve homojen dağılımını göstermektedir.



Şekil 7.24: a) CuCo_2O_4 'ün EDS spektrumu, b) CuCo_2O_4 'ün HAADF-STEM görüntüsü ve karşılık gelen element eşlemeleri.

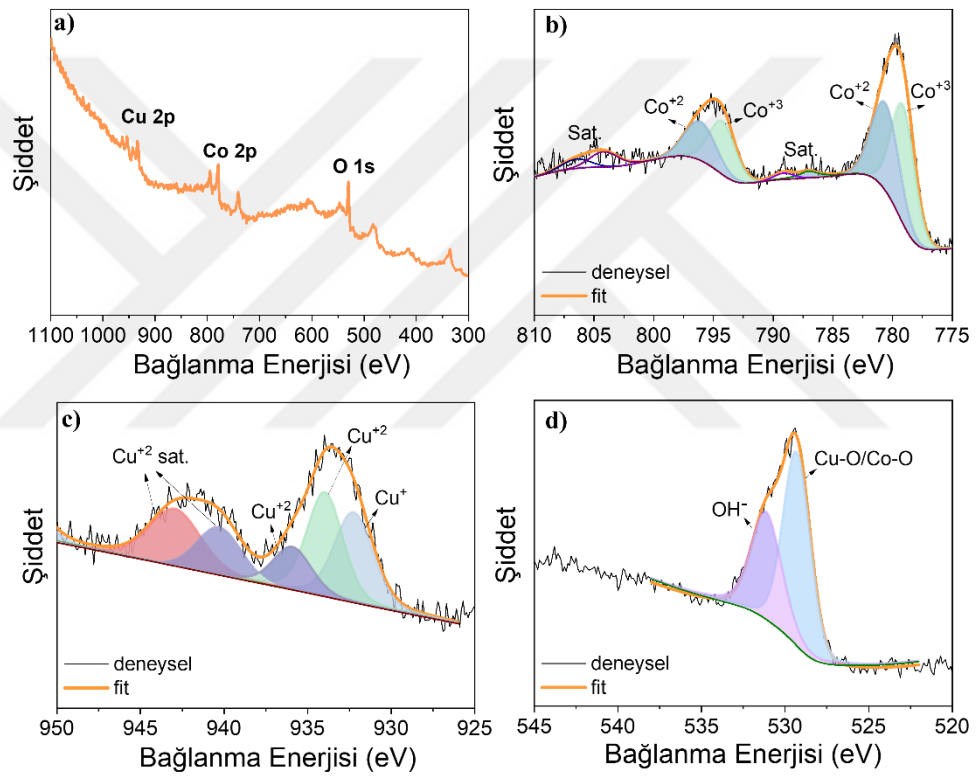
Şekil 7.25, CuCo_2O_4 numunesine ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerini ve gözenek boyutu dağılım eğrilerini göstermektedir. Sentezlenen CuCo_2O_4 'ün izotermi, tipik bir Tip IV davranışı sergileyerek mezogözenekli bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Özgül yüzey alanı ise $83,814 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca, elde edilen gözenek boyutu dağılım eğrisine göre (**Şekil 7.25b**), CuCo_2O_4 'ün ortalama gözenek yarıçapı yaklaşık 7 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan sentezlenen CuCo_2O_4 'ün yüksek yüzey alanına ve mezogözenekli yapıya sahip olduğu sonucuna varılabilir. Katalizörlerde var olan mezogözenekler, yalnızca daha fazla miktarda deşarj ürünü barındırmakla kalmaz, aynı zamanda etkin bir kütle taşınımı ortamı da sağlamaktadır [190].



Şekil 7.25: CuCo₂O₄'ün a) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, b) gözenek boyutu dağılım eğrileri.

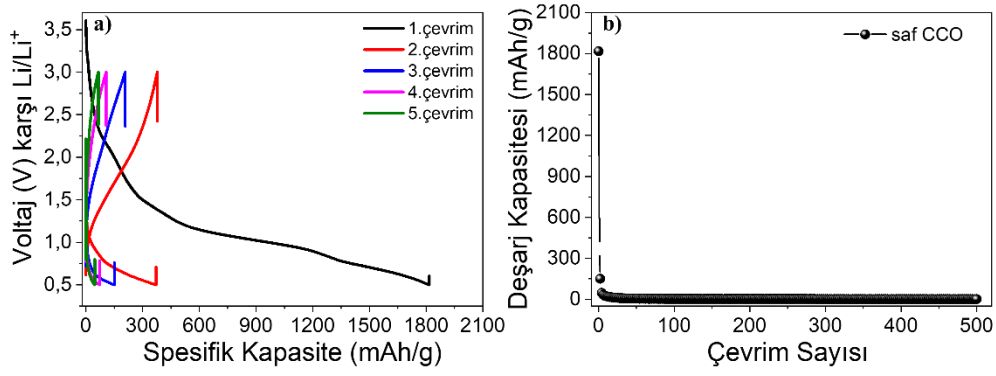
Elementel yapı ve oksidasyon durumları hakkında daha derin bilgi edinmek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi yapılmıştır. **Şekil 7.26a**, Cu, Co ve O'nun varlığını doğrulayan XPS araştırma spektrumunu göstermektedir. Yüksek çözünürlüklü Co 2p spektrumu (**Şekil 7.26b**), sırasıyla Co 2p_{3/2} ve Co 2p_{1/2}'ye karşılık gelen 779,7 eV ve 794,9 eV'de pikler sergilemektedir. Bu iki pik arasındaki 15,2 eV'lik bağlanma enerjisi farkı, Co⁺² ve Co⁺³ oksidasyon durumlarının bir arada var olduğunu doğrulamaktadır [1819],[191]. Özellikle, 779,3 eV ve 794,4 eV'deki ilk pik seti Co⁺³'a atfedilirken, 780,8 eV ve 796,2 eV'deki ikinci set Co⁺²'a karşılık gelmektedir [192]. Ayrıca, hem Co 2p_{3/2} hem de Co 2p_{1/2} bileşenleri için zayıf uydu pikleri CuCo₂O₄'ün spinel yapısının karakteristiğidir [191],[192]. **Şekil 7.26c** CCO'nun Cu 2p spektrumunu göstermektedir. Cu2p_{3/2} spektrumu 932,3 eV, 934,0 eV ve 936,0 eV'de sırasıyla oktahedral bölgelerde Cu⁺, Cu⁺² ve tetrahedral bölgelerde Cu⁺²'yi gösteren üç farklı pikten oluşmaktadır [179],[191]. Cu⁺ iyonlarının varlığı, X-ışınlarının etkisi altında Cu⁺² iyonlarının Cu⁺ iyonlarına indirgenmesi ile açıklanabilir [179]. 934,0 eV'deki baskın pik, Cu⁺² iyonlarının öncelikle oktahedral bölgelerde bulunduğunu ve bunun enerjik olarak en kararlı konfigürasyon olduğu fikrini güçlendirdiğini göstermektedir [192]. Ek olarak, Cu2p_{3/2} bileşeni için 943 eV ve 940,4 eV'deki pikler, Cu⁺² varlığını doğrulayan uydu piklerine atfedilmiştir. O 1s spektrumu iki ana pike ayrıştırılmıştır (**Şekil 7.26d**). 529,6 eV'deki pik metal-oksijen bağı (Cu-O veya Co-O) ile ilişkilendirilirken [185], 531,1 eV'deki pik yapıdaki -OH grubunun varlığını göstermektedir [193]. Tüm karakterizasyon ve analizlere dayanarak, spinel yapılu CuCo₂O₄ başarılı bir şekilde sentezlendiği söylenebilir.

Bununla birlikte, XPS ve EDS ölçümlerinden elde edilen Cu/Co oranları arasında bir tutarsızlık gözlenmiştir. EDS analizi CuCo_2O_4 'ün beklenen bileşimiyle tutarlı stokiyometrik bir Cu/Co oranı gösterirken, XPS yaklaşık 1:1'lik bir Cu/Co oranı ortaya koymuştur. Bu varyasyon, iki teknik arasındaki örnekleme derinliğindeki doğal farklılıklardan kaynaklanmaktadır: EDS toplu kompozisyon bilgisi sağlarken ($\sim 1 \mu\text{m}$), XPS sığ bir bölgeyi ($\sim 1\text{-}10 \text{ nm}$) araştıran yüzeye duyarlı bir tekniktir. XPS'de gözlemlenen daha yüksek Cu/Co oranı, bakırın yüzeyde zenginleştiğini göstermektedir; bu da Cu^{+2} iyonlarının spinel yapılarda yüzeye doğru göç etme eğilimine bağlanabilir [179].



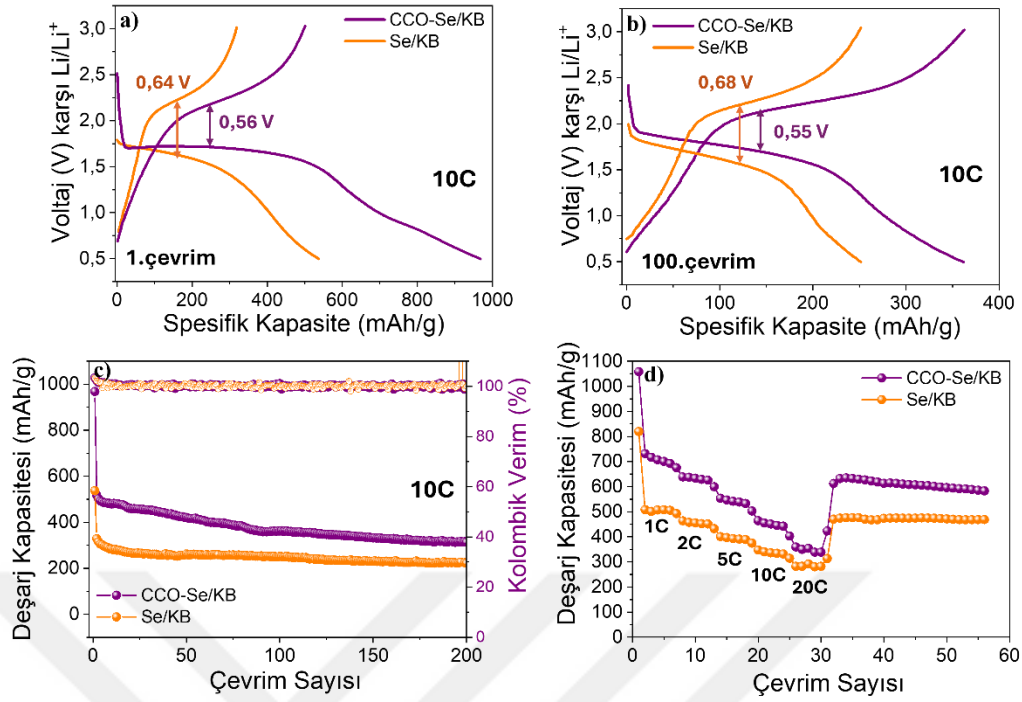
Şekil 7.26: CuCo_2O_4 'ün XPS analizi a) araştırma spektrumu, b) Co2p, c) Cu2p ve d) O1s'nin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.

Kompozitlerin elektrokimyasal performansını araştırmak için CCO içeren ve içermeyen hücrelerle galvanostatik çevrim testleri gerçekleştirilmiştir. Öncelikle saf CCO elektrokimyasal olarak test edilmiştir. **Şekil 7.27**'de ilk 5 çevrim için deşarj ve şarj eğrileri ve çevrim performansı gösterilmektedir. Her iki grafikten de görüldüğü gibi, saf CCO elektrokimyasal olarak aktif olmadığı ve CCO elektrodunun kapasite katkısının ihmal edilebilir olduğu açıktır.



Şekil 7.27: Saf CuCo_2O_4 'ün 1C hızda (675 mA/g) a) ilk beş döngü için deşarj ve şarj eğrileri, b) çevrim performansı.

Şekil 7.28, 10C'lik yüksek akım yoğunluğunda CCO içeren ve CCO içermeyen hücrelerin 1. deşarj ve şarj profillerini göstermektedir. CCO içeren kompozit, CCO içermeyen kompozite kıyasla önemli ölçüde daha yüksek bir deşarj kapasitesi sunmaktadır. **Şekil 7.28a**'da gösterildiği gibi, CCO içeren kompozit ($\Delta V = 0,56$ V), CCO içermeyen kompozite ($\Delta V = 0,64$ V) kıyasla daha düşük bir polarizasyon değerine sahiptir. Daha düşük voltaj aralığı, CCO elektrokatalizörünün elektrokimyasal kinetiği geliştirdiğini doğrulamaktadır. 10C'de 100 döngü boyunca (**Şekil 7.28b**), CCO içeren kompozitin aşırı potansiyeli neredeyse sabit kalırken ($\Delta V = 0,55$ V), CCO içermeyen kompozit için aşırı potansiyel önemli ölçüde artar ($\Delta V = 0,68$ V), bu da CCO'nun katalitik verimliliğini daha da doğrular. Her iki elektrotun 10C'de uzun vadeli döngü kararlılığı **Şekil 7.28c**'de gösterilmektedir. 200 döngüden sonra, CCO içermeyen kompozit yaklaşık 224 mAh/g deşarj kapasitesini korurken, CCO içeren kompozit yaklaşık 315 mAh/g'lık üstün bir deşarj kapasitesine ulaşmaktadır. **Şekil 7.28d**, 50C'den 5C'ye kadar farklı akım yoğunluklarında her iki elektrodun hız kapasitesini göstermektedir. CCO içermeyen elektrot ile karşılaştırıldığında, CCO içeren kompozit sürekli olarak üstün hız performansları sergilemektedir. 1C, 2C, 5C, 10C ve 20C'de CCO içeren hücrenin deşarj kapasiteleri sırasıyla 707, 633, 541, 450 ve 353 mAh/g olarak okunmuştur. Bu bulgular, az miktarda CCO'nun bile dahil edilmesinin çekirdeklenme kinetiğini geliştirdiğini ve sistemin elektrokimyasal kararlılığını önemli ölçüde desteklediğini göstermektedir.

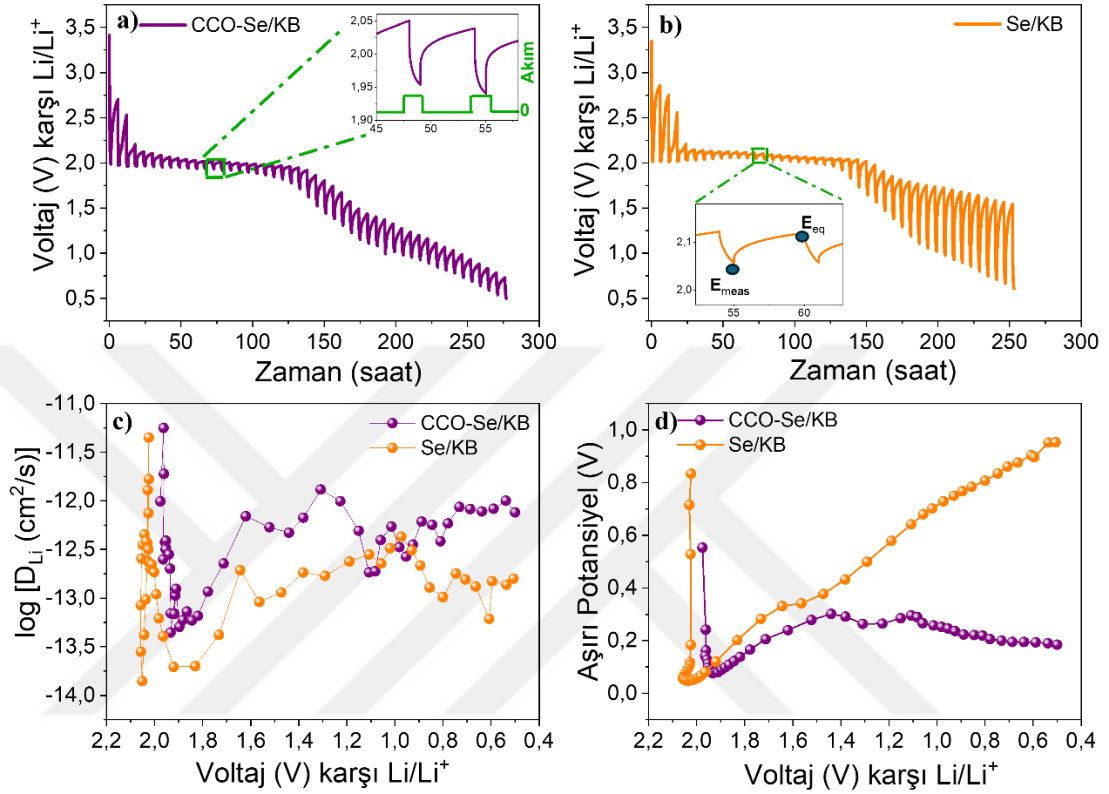


Şekil 7.28: CCO içeren ve CCO içermeyen hücrelerin a) 1. döngü ve b) 100. Döngü için 10C'deki galvanostatik deşarj-şarj voltaj profilleri, c) 10C'deki döngü performansları, d) Kompozitlerin hız performansları.

CCO'nun elektrokimyasal performans üzerindeki etkisini aydınlatmak için GITT kullanılmıştır. Hem CCO içermeyen hem de CCO içeren elektrotlar için GITT ölçümlerinden elde edilen ilk deşarj profilleri sırasıyla **Şekil 7.29a ve 7.29b**'de sunulmuştur. GITT profillerine dayanarak, ilk deşarj sırasında elektrotların D_{Li^+} değerleri Denklem (7.3) kullanılarak hesaplanmıştır. **Şekil 7.29c**, CCO içeren ve içermeyen hücreler için D_{Li^+} değerlerinin 10^{-11} ve 10^{-14} cm^2/s arasında değiştiğini göstermektedir. CCO içeren kompozit, CCO içermeyen kompozite kıyasla deşarj sırasında daha yüksek difüzyon katsayıları sergileyerek reaksiyon kinetiğinin iyileştiğini göstermektedir. Ek olarak, GITT analizi ile aşırı potansiyel (μ) değerleri, Denklem (7.4)'de gösterildiği gibi, akım darbesinin sonunda ölçülen hücre voltajı (E_{meas} =ölçülen voltaj) ile gevşeme periyodunun sonundaki voltaj (E_{eq} =denge voltajı) arasındaki fark ile ölçülmüştür [168].

Şekil 7.29d, deşarj işlemi sırasında CCO içeren ve içermeyen kompozitlerde aşırı potansiyelin değişimini göstermektedir. Başlangıçta, CCO içermeyen kompozit daha yüksek bir aşırı potansiyel sergiler ve Li_2Se oluşumunu indükledikten sonra, CCO içermeyen kompozit, CCO içeren kompozite kıyasla aşırı potansiyel farkında belirgin

bir artış yaşar. Bu bulgular, CCO'nun Li-iyon difüzyonunu iyileştirmedeki, Li_2Se 'nin kontrolsüz birikimini azaltmadaki ve elektrotun aşırı potansiyelini etkili bir şekilde azaltmadaki ve böylece genel elektrokimyasal performansı artırmadaki önemli rolünün altını çizmektedir [169].

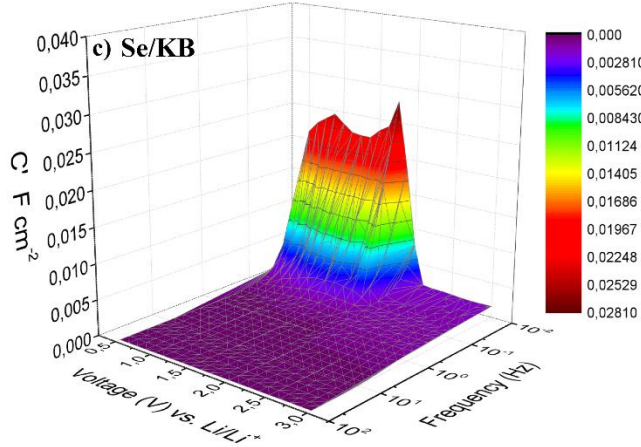
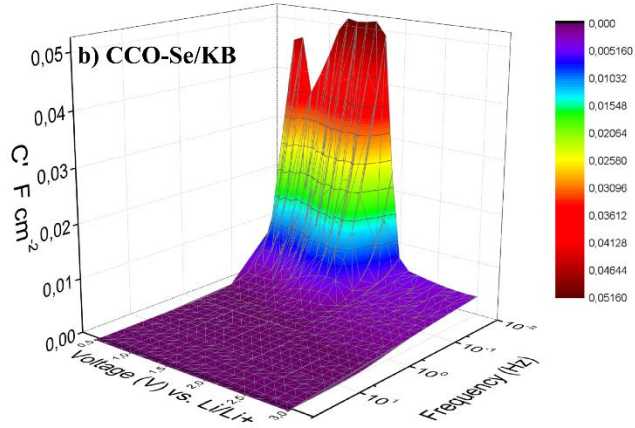
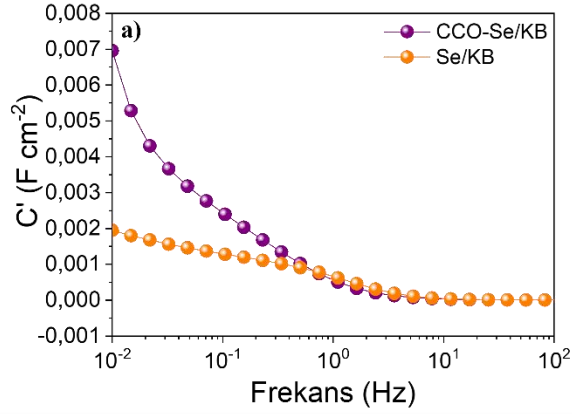


Şekil 7.29: a) CCO içermeyen ve b) CCO bazlı numune için zamanın bir fonksiyonu olarak ilk deşarj döngüsü sırasında GITT eğrileri, c) GITT verilerinden hesaplanan Li^+ difüzyon katsayısı (D_{Li^+}), d) deşarj sırasında CCO içeren ve içermeyen hücrenin aşırı potansiyel değişimleri.

CCO elektrokatalizörünün performans üzerindeki etkisini daha fazla açıklığa kavuşturmak için SPEIS analizi yapılmıştır. **Şekil 7.30a**, yarı dalga potansiyelinde ($E_{1/2}$) dikkate alınan frekansa (f) karşı gerçek kapasitansın (C') 2D Bode grafiğini göstermektedir. CCO içeren ve içermeyen kompozit için de $E_{1/2} \sim 2.1\text{V}$ olarak seçilmiştir. Farklı frekanslarda ölçülen kapasitans değerleri, sistemin yük depolama mekanizmalarını ve kinetik süreçlerini anlamak için önemli ipuçları sağlar. Düşük frekanslar, sistemin yük depolama özelliklerinin tam olarak ortaya çıktığı bölgeyi temsil eder. CCO içeren elektrot 10 mHz'de $\sim 0.007 \text{ F/cm}^2 C'$ değeri sergilerken, CCO içermeyen elektrot için daha düşük bir kapasitans elde edilmiştir. Ayrıca, daha yüksek frekanslarda, CCO bazlı elektrotta CCO içermeyen elektroda kıyasla daha yüksek C'

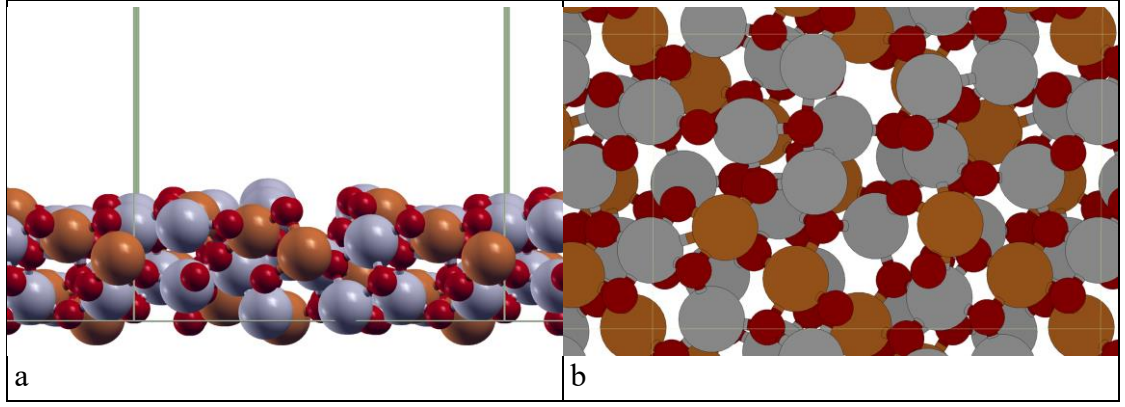
değeri elde edilir, bu da CCO içeren kompozitin yüzeyinde daha yüksek adsorpsiyon meydana gelmesine bağlanabilir. Başka bir deyişle, CCO'nun yüzey redoks süreçleri veya yüzey etkileşimleri yoluyla psödokapasitif davranışa katkıda bulunduğu sonucuna varılabilir.

Ayrıca, farklı frekans ve voltaj koşulları altında yük depolama dinamiklerini araştırmak için frekansa (f) ve voltaja (V) karşı gerçek kapasitansın (C') 3D Bode grafikleri elde edilmiştir. (**Şekil 7.30b ve 7.30c**). 3D Bode grafikleri için kapasitansın (C') gerçek kısmı aşağıdaki Denklem (7.2) kullanılarak ölçülmüştür. **Şekil 7.30**, hem CCO içeren hem de CCO içermeyen hücrelerin, her iki kompozitin karmaşık yük depolama dinamiklerini içeren düşük frekanslarda benzer sonuçlar sergilediğini göstermektedir. CCO içeren kompozit düşük frekanslarda (10^{-2} Hz) daha yüksek kapasitans değerleri sergilemiş ve bu da CCO içermeyen kompozite kıyasla psödokapasitif davranışın baskın olduğunu göstermiştir. Kapasitif bölgede (3,0-2,0V), CCO bazlı kompozit için gerçek kapasitans değeri CCO içermeyen kompozitten biraz daha yüksektir [165]. Bu bulgular, CCO'nun hücreye dahil edilmesinin kapasitif katkıyı artırdığını ve bunun da Li-Se pilleri için daha iyi reaksiyon kinetiği sağladığını doğrulamaktadır.



Şekil 7.30: a) Gerçek kapasitansın (F/cm^2) frekansa (Hz) karşı 2D Bode grafiği, b) CCO içeren ve c) CCO içermeyen kompozit için gerçek kapasitansın (F/cm^2) frekansa (Hz) karşı potansiyele (V) karşı 3D Bode grafiği.

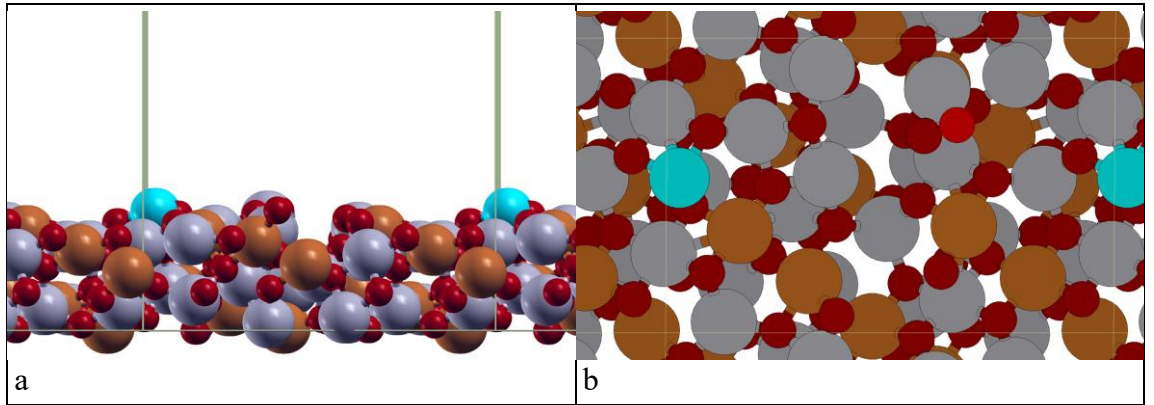
Yapılan DFT analizi ile, Co ile sonlandırılmış (311) yüzey (**Şekil 7.31**), sırasıyla +29 kJ/mol ve +87 kJ/mol bağlı enerjilere sahip Cu ve O ile sonlandırılmış yüzeylere kıyasla en kararlı yüzey olarak bulunmuştur.



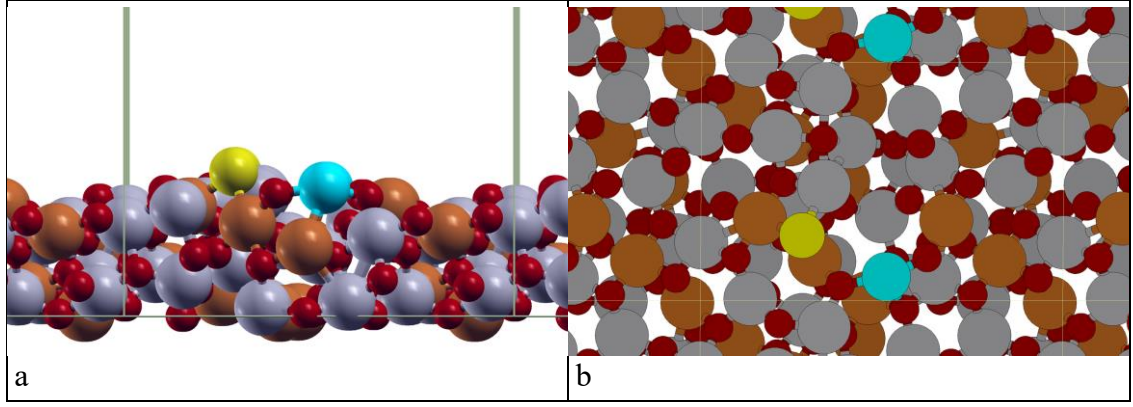
Şekil 7.31: Co-sonlu CuCo_2O_4 yüzey levhasının (a) yandan ve (b) üstten görünümü. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı)

İlk testler, Li_2Se 'nin gevşeme üzerine kendiliğinden adsorbe olmuş $\text{Li}^* + \text{LiSe}^*$ 'ye bariyer olmadan ayrıştığını göstermiştir. Bir geçiş durumunu tanımlamak için yapılan Nudged Elastic Band (NEB) hesaplamaları, ihmal edilebilir aktivasyon enerjisine işaret ederek yakınsamayı başaramamıştır.

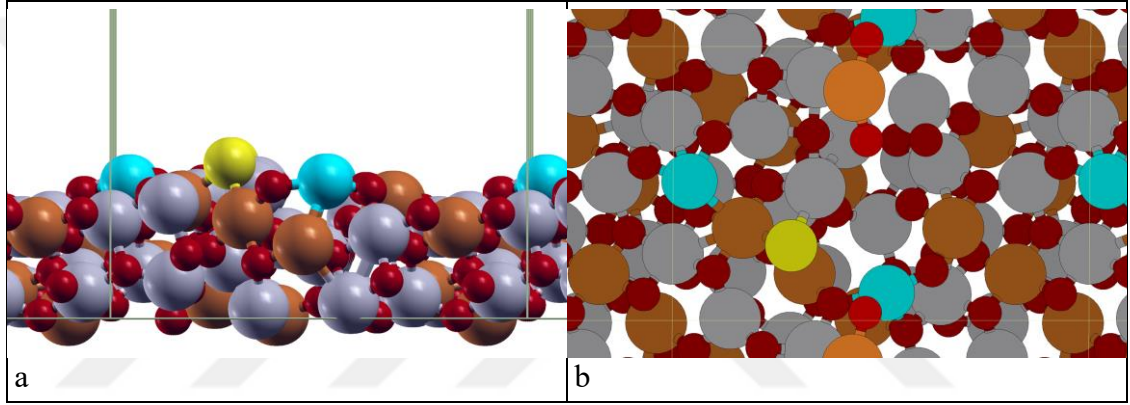
Tercih edilen adsorpsiyon bölgelerini belirlemek için 20 Li, 16 LiSe ve 11 Li_2Se konfigürasyonu test edilmiştir. Bağlı enerjiler **Tablo 7.3-7.5**'te özetlenmiştir. En kararlı konfigürasyonlar **Şekil 7.32-7.34**'te gösterilmiştir.



Şekil 7.32: Co-sonlu CuCo_2O_4 yüzey levhası üzerine adsorbe edilmiş tek Li-atomunun (a) yandan ve (b) üstten görünümü. Bu pozisyon **Tablo 7.3**'de 05 olarak gösterilmiştir. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: turkuaz)



Şekil 7.33: Co-sonlu CuCo_2O_4 yüzey levhası üzerine adsorbe edilmiş LiSe molekülünün (a) yandan ve (b) üstten görünüşleri. Bu pozisyon **Tablo 7.4**'de 13 olarak gösterilmiştir. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: turkuaz, Se: sarı)



Şekil 7.34: Co-sonlu CuCo_2O_4 yüzey levhası üzerine adsorbe edilmiş Li_2Se molekülünün (a) yandan ve (b) üstten görünüşleri. Bu pozisyon **Tablo 7.5**'te 10 olarak gösterilmiştir. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: turkuaz, Se: sarı)

Tablo 7.3: CuCo₂O₄(311) yüzeyinde Li (atom) adsorpsiyonunun bağıl enerjileri.

<i>Pozisyon</i>	<i>ΔE (kJ/mol)</i>
05	0.00
08	6.85
01	7.98
14	12.84
10	16.18
02	22.03
13	25.90
18	55.69
09	69.15
03	83.05
19	91.46
07	103.64
17	116.60
11	120.94
15	122.32
16	127.41
20	128.36
04	156.19
12	156.51
06	169.58

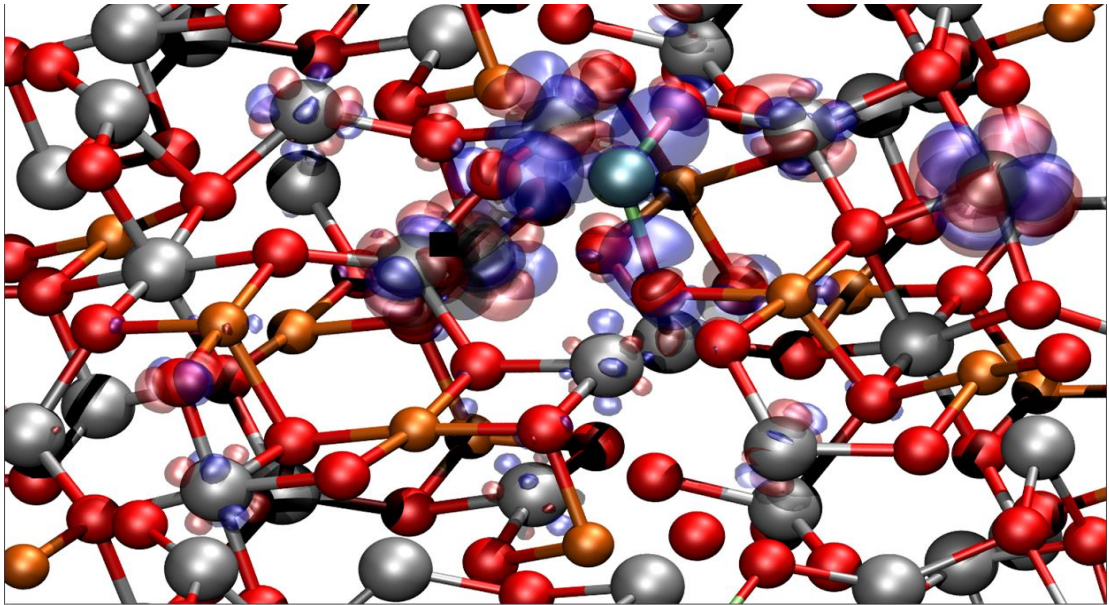
Tablo 7.4: CuCo₂O₄(311) yüzeyinde LiSe (molekül) adsorpsiyonunun bağıl enerjileri.

<i>Pozisyon</i>	<i>ΔE (kJ/mol)</i>
13	0.00
14	59.57
05	113.74
12	158.86
15	198.36
27	226.49
26	318.61
04	268.98
11	281.72
24	393.73
10	395.27
18	415.67
01	364.69
25	488.01
21	605.17
17	824.70

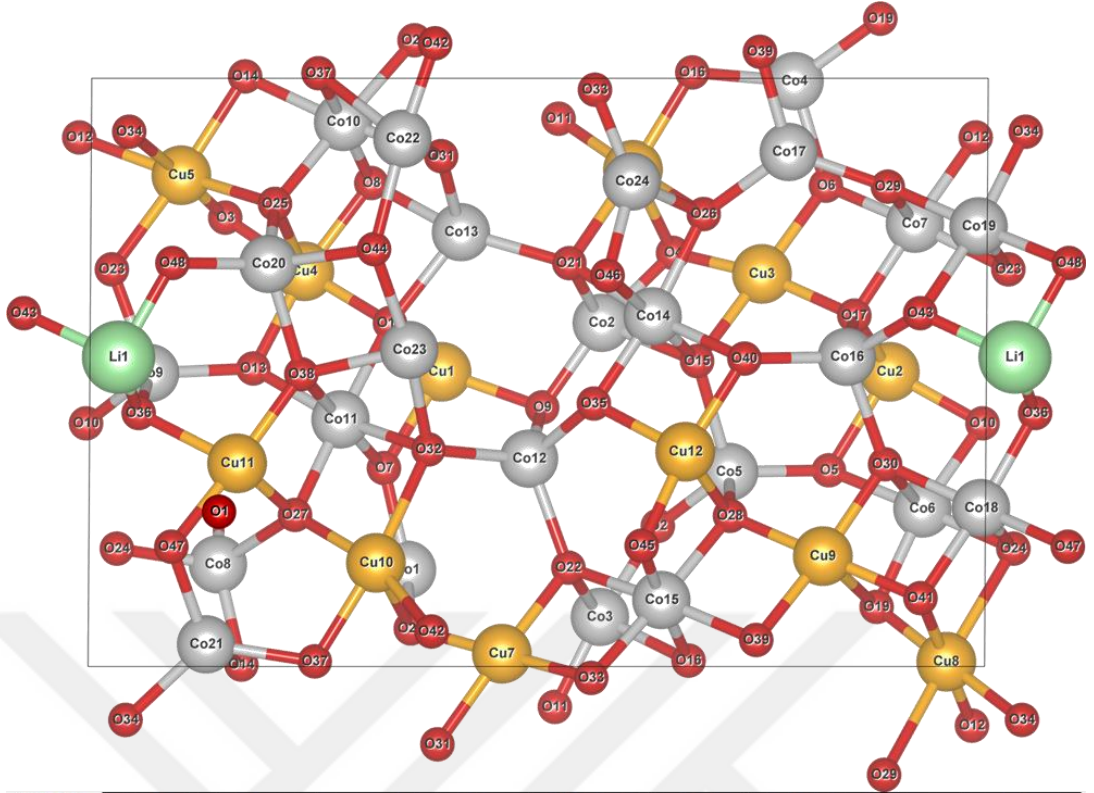
Tablo 7.5: $\text{CuCo}_2\text{O}_4(311)$ yüzeyinde Li_2Se (molekül) adsorpsiyonunun bağıl enerjileri. Enerjiler, Li_8Se_4 birim hücresinden Li_2Se parçasının (kristal olarak gösterilmiştir) ve vakumda Li_2Se molekülünün (molekül olarak gösterilmiştir) enerjisine dayanarak hesaplanmıştır.

Konfigürasyon	E_{ads} (kJ/mol, kristal)	E_{ads} (kJ/mol, molekül)
10	-556	-920
9	-198	-563
8	-194	-558
5	-182	-547
4	-98	-464
2	-63	-430
7	-50	-416
6	-3	-369
3	31	-334
1	104	-260

Bader yük analizi ise, Li atomlarının sürekli olarak $\sim 0,89-0,90 e^-$ vererek Li^+ 'ye tam iyonizasyonun sağladığını göstermiştir. Bu durum, tek Li adsorpsiyonu için yük farkı grafiğinde (CHGDIFF) görselleştirilmiştir (Şekil 7.35); bu grafikte Li etrafında elektron tükenmesi ve komşu O atomları üzerinde birikme görülmektedir. Karşılık gelen Bader yükleri Şekil 7.36'de sunulmuştur.



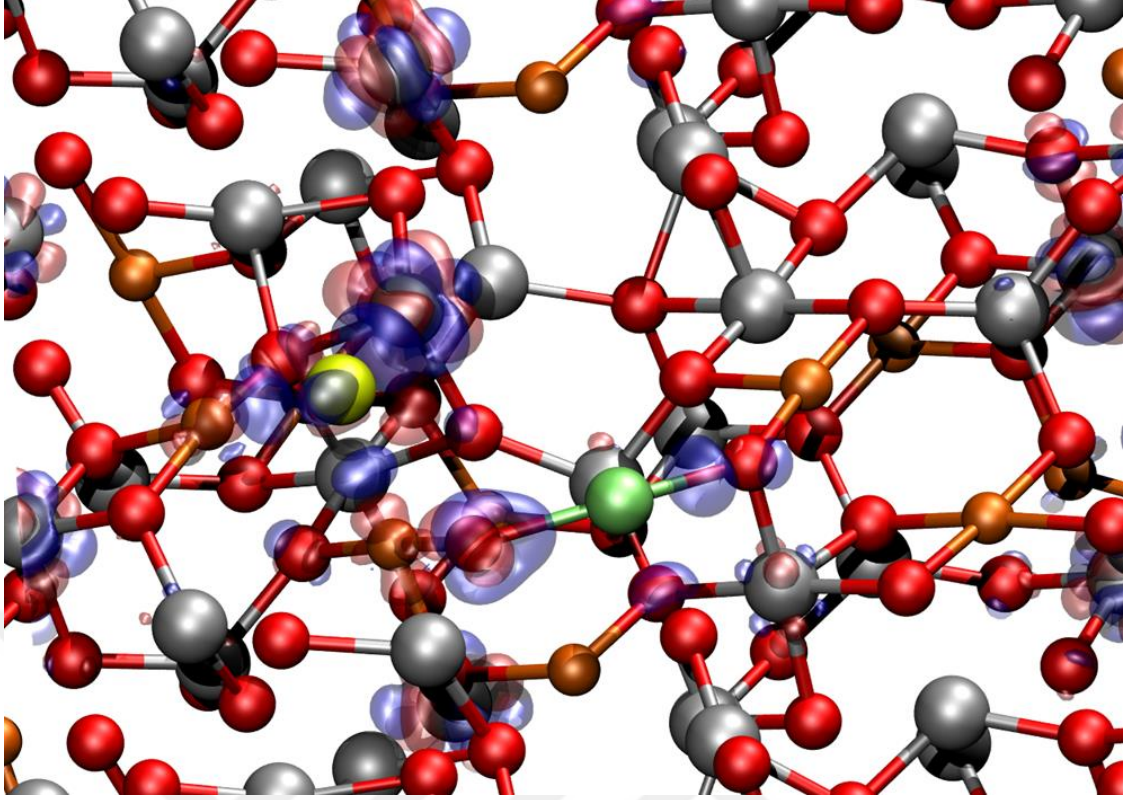
Şekil 7.35: Co-sonlu $\text{CuCo}_2\text{O}_4(311)$ üzerinde tek Li adsorpsiyonu için yük yoğunluğu fark haritası. Kırmızı hacimler elektron birikimini, mavi hacimler ise tükenmesini göstermektedir. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: yeşil)



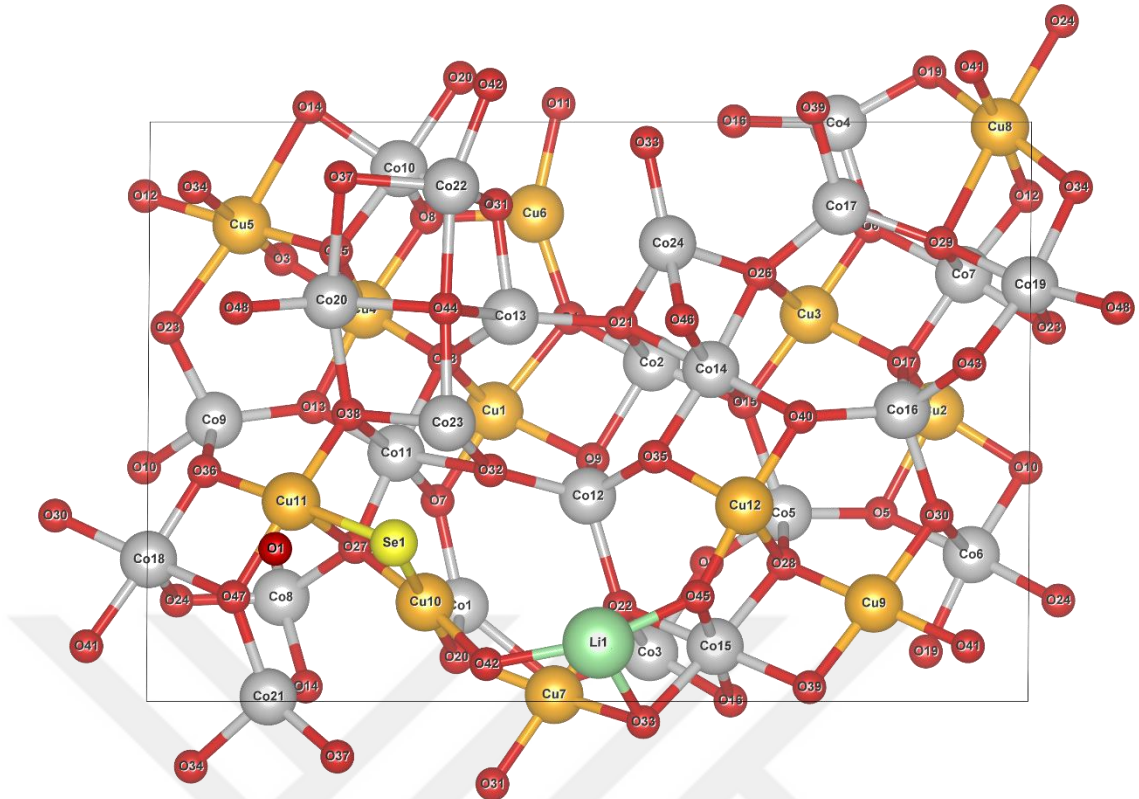
LABEL	CHARGE	LABEL	CHARGE	LABEL	CHARGE	LABEL	CHARGE	LABEL	CHARGE
Co1	1.1364	Co20	1.5214	O3	-0.7543	O22	-1.0843	O41	-0.9213
Co2	1.4556	Co21	1.3297	O4	-0.9686	O23	-1.0611	O42	-0.8811
Co3	1.4600	Co22	1.4721	O5	-1.0563	O24	-1.0135	O43	-1.0747
Co4	1.3011	Co23	1.2913	O6	-1.0542	O25	-1.0202	O44	-1.1870
Co5	1.5248	Co24	1.3624	O7	-1.0309	O26	-1.1414	O45	-0.7204
Co6	1.4637	Cu1	0.9197	O8	-0.9206	O27	-1.0288	O46	-0.8666
Co7	1.4587	Cu2	0.9011	O9	-1.0857	O28	-1.0123	O47	-1.0695
Co8	1.4824	Cu3	1.1851	O10	-1.0124	O29	-1.1049	O48	-1.1189
Co9	1.5560	Cu4	1.2804	O11	-0.9687	O30	-1.0722	Li1	0.8934
Co10	1.4514	Cu5	1.3592	O12	-0.8714	O31	-1.0701		
Co11	1.4275	Cu6	1.1372	O13	-0.9585	O32	-1.1222		
Co12	1.3836	Cu7	1.1677	O14	-0.9911	O33	-1.0105		
Co13	1.3335	Cu8	1.2800	O15	-1.0537	O34	-1.0381		
Co14	1.4423	Cu9	1.2173	O16	-1.1201	O35	-0.9627		
Co15	1.5339	Cu10	1.0704	O17	-1.0684	O36	-1.1199		
Co16	1.5355	Cu11	1.0837	O18	-1.0998	O37	-1.0476		
Co17	1.2592	Cu12	1.1814	O19	-1.0596	O38	-1.1104		
Co18	1.4622	O1	-0.6117	O20	-1.0387	O39	-1.0140		
Co19	1.4555	O2	-1.0118	O21	-1.1229	O40	-1.0433		

Şekil 7.36: Co-sonlu $\text{CuCo}_2\text{O}_4(311)$ yüzeyine tek bir Li-atomunun adsorbe edildiği sistem için Bader yükleri. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: yeşil, Se: sarı)

LiSe ve Li_2Se vakalarında, Se atomları sürekli olarak $-0,33 e^-$ kısmi yük sergiler. LiSe için CHGDIFF grafiği (Şekil 7.37), yüzeye yayılan delokalize elektron yoğunluğu ile Se üzerinde sınırlı yük birikimini doğrular. Tam yük verileri Şekil 7.38’de gösterilmektedir.



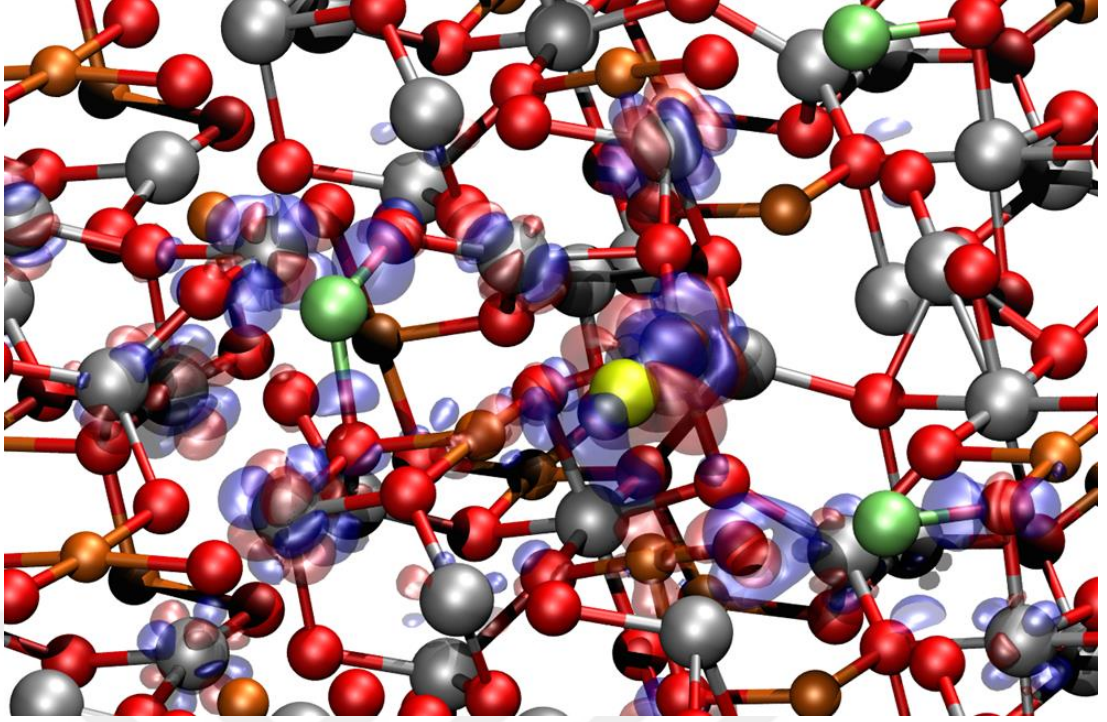
Şekil 7.37: Co-sonlu $\text{CuCo}_2\text{O}_4(311)$ üzerinde LiSe adsorpsiyonu için yük yoğunluğu fark haritası. Kırmızı hacimler elektron birikimini, mavi hacimler ise tükenmesini göstermektedir. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: yeşil, Se: sarı)



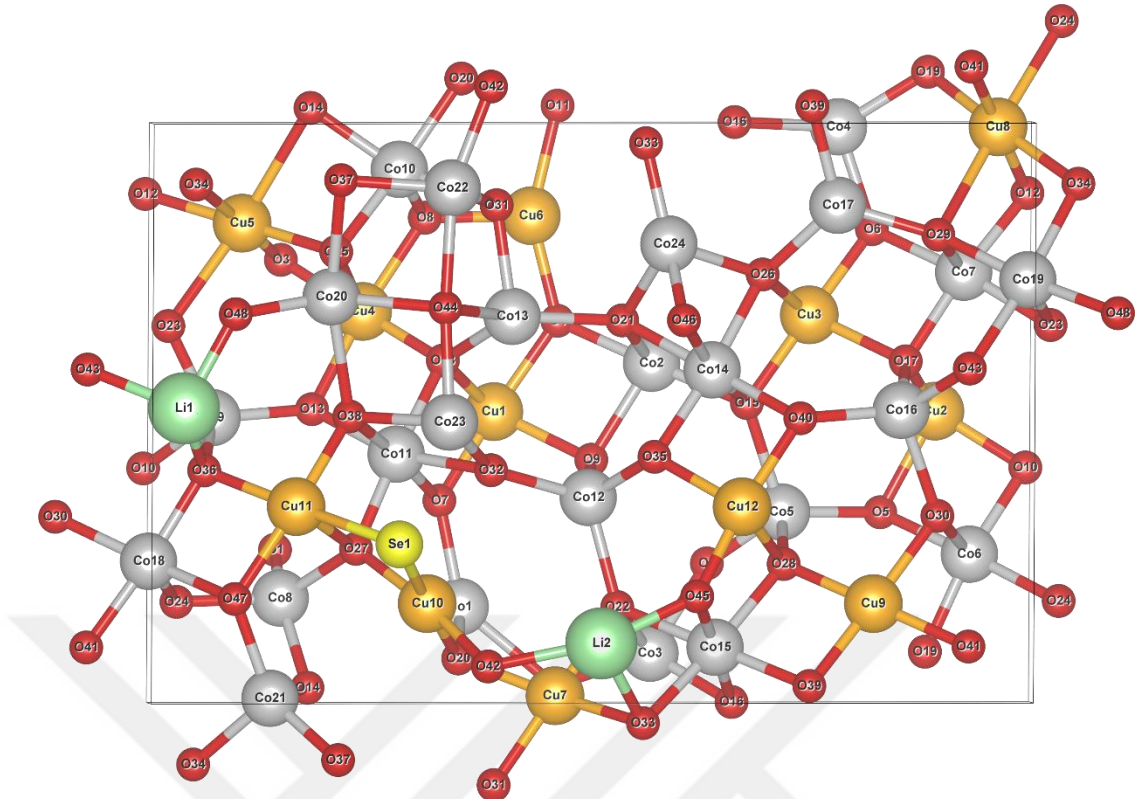
LABEL	CHARGE	LABEL	CHARGE	LABEL	CHARGE	LABEL	CHARGE	LABEL	CHARGE
Co1	1.3001	Co20	1.5306	O3	-0.7907	O22	-1.0994	O41	-0.9187
Co2	1.3055	Co21	1.5473	O4	-1.0633	O23	-1.0439	O42	-1.0879
Co3	1.5270	Co22	1.3657	O5	-1.0537	O24	-0.9936	O43	-1.0842
Co4	1.2918	Co23	1.1772	O6	-1.0822	O25	-1.0080	O44	-1.2412
Co5	1.5366	Co24	1.4372	O7	-1.0152	O26	-1.0839	O45	-0.9910
Co6	1.4792	Cu1	1.1837	O8	-0.9322	O27	-0.9994	O46	-0.8188
Co7	1.4351	Cu2	0.9428	O9	-0.9931	O28	-1.0227	O47	-1.0541
Co8	1.4621	Cu3	1.0537	O10	-0.9935	O29	-1.1068	O48	-1.0895
Co9	1.5614	Cu4	1.2924	O11	-1.1380	O30	-1.0700	Li1	0.8900
Co10	1.4521	Cu5	1.2944	O12	-0.8785	O31	-1.1427	Li2	0.9033
Co11	1.4599	Cu6	1.0277	O13	-0.9349	O32	-1.1224	Se1	-0.3316
Co12	1.5082	Cu7	1.1491	O14	-1.0889	O33	-1.1103		
Co13	1.3530	Cu8	1.2775	O15	-1.1440	O34	-1.0115		
Co14	1.4145	Cu9	1.2262	O16	-1.0942	O35	-0.9467		
Co15	1.4360	Cu10	0.9916	O17	-1.0617	O36	-1.1043		
Co16	1.5459	Cu11	1.0110	O18	-1.0367	O37	-1.0878		
Co17	1.3037	Cu12	1.1691	O19	-1.0454	O38	-1.0256		
Co18	1.4678	O1	-0.6214	O20	-1.0508	O39	-0.9922		
Co19	1.4419	O2	-0.9668	O21	-1.1364	O40	-1.0427		

Şekil 7.38: Co-sonlu $\text{CuCo}_2\text{O}_4(311)$ yüzeyine bir LiSe molekülünün adsorbe edildiği sistem için Bader yükleri. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: yeşil, Se: sarı)

Li_2Se için, her iki Li atomu da yük verirken Se $-0,33 e^-$ de kalır. İkinci elektron, **Şekil 7.39'**de görselleştirildiği gibi oksit yüzeyi tarafından emilir. Bader analizi, belirli O (örn. O44, O45) ve Co atomları (örn. Co1, Co12) üzerindeki birikimi doğrulamaktadır. Tam yük haritaları **Şekil 7.40'ta** verilmiştir.



Şekil 7.39: Co-sonlu $\text{CuCo}_2\text{O}_4(311)$ üzerinde Li_2Se adsorpsiyonu için yük yoğunluğu fark haritası. Kırmızı hacimler elektron birikimini, mavi hacimler ise tükenmesini göstermektedir. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: yeşil, Se: sarı)



LABEL	CHARGE	LABEL	CHARGE	LABEL	CHARGE	LABEL	CHARGE	LABEL	CHARGE
Co1	1.3001	Co20	1.5306	O3	-0.7907	O22	-1.0994	O41	-0.9187
Co2	1.3055	Co21	1.5473	O4	-1.0633	O23	-1.0439	O42	-1.0879
Co3	1.5270	Co22	1.3657	O5	-1.0537	O24	-0.9936	O43	-1.0842
Co4	1.2918	Co23	1.1772	O6	-1.0822	O25	-1.0080	O44	-1.2412
Co5	1.5366	Co24	1.4372	O7	-1.0152	O26	-1.0839	O45	-0.9910
Co6	1.4792	Cu1	1.1837	O8	-0.9322	O27	-0.9994	O46	-0.8188
Co7	1.4351	Cu2	0.9428	O9	-0.9931	O28	-1.0227	O47	-1.0541
Co8	1.4621	Cu3	1.0537	O10	-0.9935	O29	-1.1068	O48	-1.0895
Co9	1.5614	Cu4	1.2924	O11	-1.1380	O30	-1.0700	Li1	0.8900
Co10	1.4521	Cu5	1.2944	O12	-0.8785	O31	-1.1427	Li2	0.9033
Co11	1.4599	Cu6	1.0277	O13	-0.9349	O32	-1.1224	Se1	-0.3316
Co12	1.5082	Cu7	1.1491	O14	-1.0889	O33	-1.1103		
Co13	1.3530	Cu8	1.2775	O15	-1.1440	O34	-1.0115		
Co14	1.4145	Cu9	1.2262	O16	-1.0942	O35	-0.9467		
Co15	1.4360	Cu10	0.9916	O17	-1.0617	O36	-1.1043		
Co16	1.5459	Cu11	1.0110	O18	-1.0367	O37	-1.0878		
Co17	1.3037	Cu12	1.1691	O19	-1.0454	O38	-1.0256		
Co18	1.4678	O1	-0.6214	O20	-1.0508	O39	-0.9922		
Co19	1.4419	O2	-0.9668	O21	-1.1364	O40	-1.0427		

Şekil 7.40: Co-sonlu $\text{CuCo}_2\text{O}_4(311)$ yüzeyine bir Li_2Se molekülünün adsorbe edildiği sistem için Bader yükleri. (Co: gri, Cu: turuncu, O: kırmızı, Li: yeşil, Se: sarı)

8. LİTYUM SELENYUM PİL SİSTEMLERİNDE BAĞLAYICI KULLANIMI

8.1. Giriş

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, kükürte alternatif olarak selenyum (Se), kükürt ile karşılaştırılabilir hacimsel enerji yoğunluğu, uygun maliyetli karbonat elektrolitlerle uyumluluğu ve daha yüksek elektronik iletkenliği nedeniyle dikkat çekmiş böylece Se katodu pratik uygulamalar için umut vaat eden bir katot malzemesi olarak düşünülmeye başlanmıştır [14],[37]. Bununla birlikte, Li-Se piller karbonat bazlı elektrolitlerle uyumlu çalışsa da çevrim süreçleri sırasında Se katodun Li_2Se 'ye dönüşümü ile hacim genişlemesi (~97%) meydana gelmesi ve son ürün olan Li_2Se 'nin elektrot üzerinde düzensiz birikimi gibi çeşitli zorluklarla karşılaşmaktadır [62],[111].

Düşük Kolombik verimlilik ve aktif malzeme kaybına yol açan bu sorunları ele almak ve Li-Se pillerinin elektrokimyasal performansını iyileştirmek için literatürde, özellikle Se'nin farklı ana malzemelere hapsedilmesi yoluyla katot elektrotlarının geliştirilmesi [194],[195], farklı katalizörlerin kullanılması [66],[131] ve farklı elektrolitlerin kullanılması [73] gibi önemli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlar literatürde Li-Se piller için önemli gelişmeler sağlamıştır ancak pratik uygulamalar için yine de yetersiz kalmaktadır.

Elektrotun kritik bir bileşeni olan bağlayıcının geliştirilmesi, aktif malzemeleri ve iletken maddeyi akım toplayıcıya bağladığı için özellikle önemlidir, bu nedenle elektrotların yapısal bütünlüğü ve mekanik kararlılığı büyük ölçüde bağlayıcılara bağlıdır. Böylece pil sisteminin uzun vadeli elektrokimyasal performansını ve dayanıklılığını doğrudan etkiler [196]. Li-iyon pillerde yaygın olarak kullanılan bir bağlayıcı olan poliviniliden florür (PVdF) mükemmel kimyasal stabilite sergilemesine rağmen, basit doğrusal mimarisi zayıf moleküller arası etkileşimlerle sonuçlanır ve uzun süreli döngü boyunca etkinliğini sınırlar. Ayrıca, PVdF için bir çözücü olarak toksik NMP kullanımı önemli çevresel kaygılara yol açmakta, bu da daha sürdürülebilir ve yapısal olarak sağlam bağlayıcı alternatiflerinin geliştirilmesini gerektirmektedir [197],[198]. Geçtiğimiz yıllarda, elektrotların yapısal bütünlüğünü geliştirmek ve hücre performansını artırmak için birçok karboksil ve hidroksil grubuna sahip çeşitli fonksiyonel polimer su bazlı bağlayıcılar kapsamlı bir şekilde

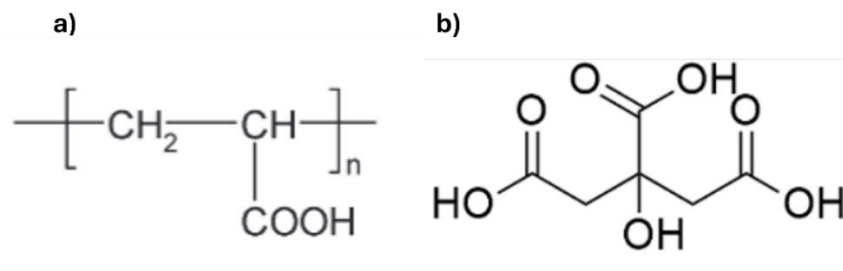
araştırılmıştır [199]-[201]. Bununla birlikte, sert bağlayıcıların kullanılması, uzun süreli döngüden sonra elektrottaki hacim değişikliğini karşılayamaz ve elektrotun yapısal olarak çökmesine neden olur. Bu nedenle, hacim değişikliklerini tamponlamak ve elektrotların yapısal bütünlüğünü korumak için uygun bir bağlayıcının esneklik, sertlik ve yapışkanlık gibi iyi mekanik niteliklere sahip olması gerekir [202],[203].

Son yıllarda, üç boyutlu (3D) çapraz bağlayıcı bağlayıcılar tasarlanmıştır. Bu bağlayıcılar mekanik strese dayanabilir ve şarj/deşarj döngüsü sırasında büyük hacim dalgalanmalarına uyum sağlayarak kendi kendini iyileştirme özellikleri sergileyebilir. Çapraz bağlama stratejileri genel olarak iki kategoriye ayrılabilir: kovalent bağlar ve hidrojen bağı, iyonik etkileşimler, π - π etkileşimleri gibi supramoleküler etkileşimler yoluyla oluşturulanlar [204]. Bunlar arasında, tersinir fiziksel çapraz bağlanma etkileşimi olarak hidrojen bağı, kendi kendini iyileştirme kabiliyeti için çok önemlidir [205],[206]. Dikkat çekici bir şekilde, bu kendi kendini iyileştirme mekanizması ile yapıya lityum alma/verme süreçleri sırasında elektrotta oluşan çatlaklar, kullanılan bağlayıcı polimer tarafından kendiliğinden onarılabilmekte ve böylece elektrotların yapısal bütünlüğü korunabilmektedir. Literatürde, özellikle Li-iyon pil sistemleri için silikon anotlarda yüksek hacim genişlemesinden kaynaklanan sorunların üstesinden gelmek ve lityum-kükürt (Li-S) pil sistemlerinde hem hacim genişlemesinden hem de çözünmüş ara ürünlerden kaynaklanan sorunları çözmek için çeşitli hidrojen bağlı polimerik bağlayıcılar önerilmiştir.

Örneğin, Zhang ve çalışma arkadaşları Li-S pil sistemleri için 3D-çapraz bağlı tannik asit (TA)/polietilen oksit (PEO) bağlayıcı tasarlamış ve sonuçlar TA/PEO polimer bağlayıcının hem elektrot yapısal bütünlüğünü koruduğunu hem de çözünür polisülfid bileşiklerinin neden olduğu mekik etkisini etkili bir şekilde bastırdığını göstermiştir [207]. Chen ve çalışma arkadaşları, zengin hidrojen bağlarına sahip tannik asit (TA) ve poli(akrilik asit) (PAA) içeren kendi kendini iyileştiren bir bağlayıcı hazırlamıştır. Bu bağlayıcı, silikon anot için güçlü bir yapışma mukavemeti sergilemekte ve anodun şarj/deşarj işlemleri sırasında gerilimi tamponlamasını sağlamaktadır [208]. Başka bir çalışmada, Wang ve çalışma arkadaşları hidrojen bağlarına dayalı olarak kendi kendini iyileştiren sitrik asit ve poliakrilik asidin çapraz bağlanmasıyla elde edilen (CA-PAA) bir bağlayıcı sentezlemiştir. Bağlayıcının mükemmel elastik özelliklerinin, büyük hacim değişikliğini etkili bir şekilde karşılayabileceği vedeşarj ve şarj işlemi sırasında silikon elektrotların stresini serbest bırakabileceği görülmüştür [209].

Son zamanlarda, Li-Se pillerde, döngü sırasında Se elektrottaki hacim genişlemesini hafifletmek için az sayıda bağlayıcı araştırılmıştır. Yapılan bu bağlayıcı çalışmalarından literatür özeti **Bölüm 3.4.1.1**'de bahsedilmiştir. Tez çalışmasının bu bölümünde de silikon anotta rapor edilen kendi kendini iyileştiren bir bağlayıcı olarak fiziksel çapraz bağlayıcı polimer olan CA-PAA bağlayıcısı [209], Li-Se piller için ilk kez kullanılmış ve bu bağlayıcının Li-Se pil performansı üzerine etkisi incelenmiştir.

Poliakrilik asit (PAA), yüksek molekül ağırlıklı suda çözünebilen bir akrilik asit homopolimeridir. Karboksilik gruplar içeren sentetik doğrusal bir polimerdir. Ticari olarak beyaz bir toz olarak mevcuttur ve şeffaf, kırılma filmi oluşturabilir. Farklı pil sistemlerinde suda çözünebilen bağlayıcı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [95], [210]. Sitrik asit (CA) molekülü ise bir adet hidroksil grubu ve üç adet karboksil grubu içeren doğal bir organik asittir [211]. Ayrıca sitrik asit nişasta [212], polivinil alkol [213], kitosan [214] gibi kimyasallarla çapraz bağlayıcı olarak kullanılan ucuz ve çevre dostu bir kimyasaldır. Fiziksel çapraz bağlama genellikle polimer molekülleri ile sitrik asidin düşük sıcaklıklarda doğrudan karıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Böylece CA, polimer molekülleriyle hidrojen bağları veya iyonik etkileşimler gibi kovalent olmayan bağlar aracılığıyla çapraz bağ oluşturur [215]. PAA ve CA polimerlerinin moleküler yapıları **Şekil 8.1**'de gösterilmiştir. Tez çalışmasının bu bölümünde PAA ve CA'nın çapraz bağlanmasıyla elde edilen polimer bağlayıcıda, sitrik asit (CA) selenyum hacmindeki değişimin neden olduğu mekanik gerilimleri hafifletmek için yapının gerilebilirliğini artırmak için kullanılırken, PAA'nın sert yapısı selenyum elektrodun genel mekanik stabilitesini sağlar. Bu arada, polimerin yapısal birimleri arasındaki yoğun hidrojen bağları kendi kendini iyileştirme özellikleri sağlayarak selenyum elektrotta daha güçlü mekanik ve elektriksel bağlantılara yol açar. Bu çalışmada kullanılan yöntemler ve bunlarla elde edilen sonuçlara aşağıda yer verilmiştir.



Şekil 8.1: a) PAA ve b) CA polimerlerinin moleküler yapıları.

8.2. Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu, Hücre Oluşturma ve Elektrokimyasal Ölçümler

Çalışmanın bu bölümünde öncelikle, PAA-CA bağlayıcısını elde etmek için, 45 ml deiyonize suya 2,5 g poli(akrilik asit) (PAA) ve 2,5 g sitrik asit (CA) eklenmiş ve karışım 100 °C’de 5 saat boyunca karıştırılmıştır. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra ağırlıkça %10 PAA-CA çözeltisi elde edilmiştir. Daha sonra elektrot malzemesi, Se/KB kompozitleri, karbon Süper P ve PAA/PAA-CA’nın 8:1:1 ağırlık oranında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Elde edilen çamur karışımları oda sıcaklığında 24 saat boyunca sürekli olarak karıştırılmış ve bir sıyrma bıçağı ile alüminyum folyo üzerine dökülmüş ve ardından 80 °C’de bir fırında kurutulmuştur. Elektrotlar 11 mm çapında diskler halinde kesilmiştir. Elektrotların alansal toplam kütle yüklemesi 2-4 mg/cm²’dir. Spesifik kapasite ve akım yoğunluğu selenyum kütlesine göre hesaplanmıştır. Elektrolit çözeltisi olarak hacimsel olarak 1:1 oranında EC-DMC içinde çözünmüş 1 M LiPF₆ (lityum hekzaflorofosfat) kullanılmıştır. Lityum metal folyo hem referans hem de karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Piller 2-elektrotlu Swagelok ve düğme tipi hücreler kullanılarak inert argon ile dolu eldivenli kabin içerisinde oluşturulmuştur. Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik deşarj-şarj testleri, 1 C’nin 675 mA/g olduğu farklı akım yoğunluklarında uygulanmıştır. Döngüsel voltammetri (CV) testleri 0,5-3,0 V gerilim aralığında Li/Li⁺ ‘ye karşı 0,1 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

PAA-CA bağlayıcısının kimyasal bileşimi ve yapısını analiz etmek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. FTIR spektrumu, 4000-800 cm⁻¹ aralığında 2 cm⁻¹ çözünürlüğünde taranarak elde edilmiştir. Ayrıca, PAA ve CA arasındaki çapraz bağlanma ağını göstermek için Termogravimetrik analiz (TGA) analizi yapılmıştır. Hazırlanan bağlayıcıların kristal yapısını araştırmak için X-ışını kırınımı (XRD) analizi kullanılmıştır.

Bağlayıcının gerilme-gerinim değerleri Devotrans DVT BP D NN cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Bunun için su içinde hazırlanan PAA ve PAA-CA bağlayıcıları teflon üzerine dökülmüş, kuruduktan sonra bağlayıcı filmleri elde edilmiştir. Çekme gerilimi ölçümleri için, 0,3 mm kalınlığında olan filmler 20 mm uzunluğunda ve 10 mm genişliğinde olacak şekilde kesilmiştir ve çekme testi 5 mm/dk hızında gerçekleştirilmiştir.

Bağlayıcının kendi kendini iyileştirme kabiliyeti, optik mikroskop altında oda sıcaklığında çizik testi ile değerlendirilmiştir. PAA ve PAA-CA içeren elektrotlar için bir neşter kullanılarak yaklaşık 15 μm 'lik bir çizik oluşturulmuştur. 4 gün sonra, hasarın iyileşme oranını ölçmek için elektrotlar tekrar optik mikroskop ile incelenmiştir.

PAA ve PAA-CA bağlayıcılarının yapışma dayanımını ölçmek için bant ile bir soyulma testi gerçekleştirilmiştir. Selenyum elektrot filmleri düz bir yere sabitlenmiş, daha sonra her iki elektrota da bant yapıştırılmış ve aynı kuvvet uygulanarak çekilmiştir.

Elektrotların morfolojisi ve mikroyapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, Se elektrotların 3D AFM görüntülerini elde etmek ve döngü öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük değerini ölçmek için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Ex-situ SEM analizleri ve AFM analizleri için 2-elektrotlu Swagelok hücreleri Ar doldurulmuş eldivenli kabinde açılarak elektrot filmi çıkartılmış ve yüzeyde bulunan yan ürünleri uzaklaştırmak için dimetil karbonat ile birkaç kez yıkanmıştır.

Çalışmanın bu bölümündeki hesaplamalı analizler Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Öğretim Üyesi Doç. Dr. Murat Oluş ÖZBEK tarafından yapılmıştır. Periyodik Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) hesaplamaları Viyana Ab initio Simülasyon Paketi (VASP) [186],[187] kullanılarak, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) değişim-korelasyon fonksiyonu [145] ile düzlem dalga temel setleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gauss yayma ($\sigma = 0,01 \text{ eV}$) ile birlikte 500 eV'lik bir düzlem dalga kesme enerjisi kullanılmıştır. Dağılım etkileşimleri Grimme- D3 yöntemi kullanılarak dahil edilmiştir [146]. Levha modellerinin asimetrik kullanımı nedeniyle gerekli dipol düzeltmeleri uygulanmıştır. Sunulan tüm sonuçlar, tüm iyonlar üzerindeki artık kuvvetler $0,01 \text{ eV}/\text{\AA}$ 'nin altına düşene kadar yapıların gevşetilmesiyle elde edilmiştir.

Yığın selenyum (Se, uzay grubu $P3_121$) ve yığın lityum selenidin (Li_2Se , uzay grubu $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) örgü parametreleri, $15 \times 15 \times 15$ 'lik bir Monkhorst-Pack k-noktası ağı kullanılarak optimize edilmiş ve $a = b = 4.502 \text{ \AA}$ ve $c = 5.050 \text{ \AA}$ ($\alpha = \beta = 90,0^\circ$, $\gamma = 120,0^\circ$) ve Li_2Se için $a = 5,988 \text{ \AA}$.

Kararlı elektrot yüzeyleri, her biri 15 $\text{\AA}$ vakum katmanına sahip beş atomik katman kalınlığında $p(4 \times 4)$ Se(0001) levha ve $p(3 \times 2)$ $\text{Li}_2\text{Se}(111)$ levha olarak modellenmiştir.

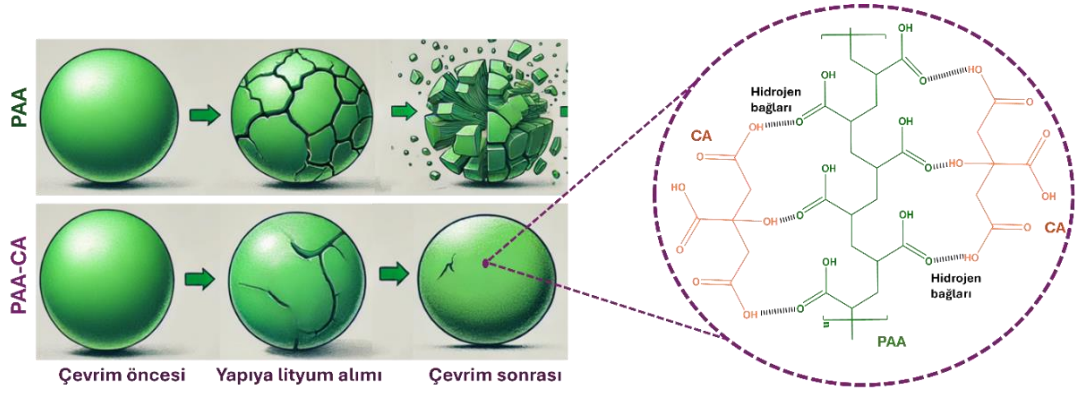
Yüzey gevşemesi ve adsorpsiyon çalışmaları için, her bir levhanın alt iki katmanını yığın yapısını temsil edecek şekilde sabitlenirken, diğer tüm atomların gevşemesine izin verildi. Se(0001) ve Li₂Se(111) için yüzey hesaplamalarında (2x2x1) boyutlarında bir Monkhorst-Pack k-noktası ağı kullanılmış ve uygun k-uzay örnekleme sağlanmıştır.

Poli(akrilik asit) (PAA) molekülü, sitrik asit (CA) molekülleri ve elektrot yüzeyleri ile etkileşimleri yakalamak için 20 karbon atomlu bir polimerik zincir olarak modellenmiştir. İzole moleküler sistemler (PAA, CA ve PAA+2CA) için elektronik özellikler tek bir Γ -noktası (1x1x1) kullanılarak hesaplanmış ve periyodik görüntüler arasında minimum 10 Å vakum ayrımı sağlanmıştır.

Atomik yükleri belirlemek ve moleküler ve yüzey etkileşimleri üzerine yükün yeniden dağılımını analiz etmek için Bader yük analizi kullanılmıştır [216]. Hidrojen bağı ve adsorpsiyon için etkileşim enerjileri $\Delta E = E_{AB} - (E_A + E_B)$ kullanılarak hesaplanmıştır; burada E_{AB} etkileşen sistemin toplam enerjisini, E_A ve E_B ise ayrı ayrı izole edilmiş bileşenlerin enerjilerini göstermektedir. Ek olarak, yük yoğunluğu farkları ($\Delta\rho$) şu şekilde hesaplanmıştır: $\Delta\rho_{AB} = \rho_{AB} - (\rho_A + \rho_B)$ (moleküler etkileşim veya adsorpsiyon üzerine elektron yeniden dağılımını görselleştirmek için)

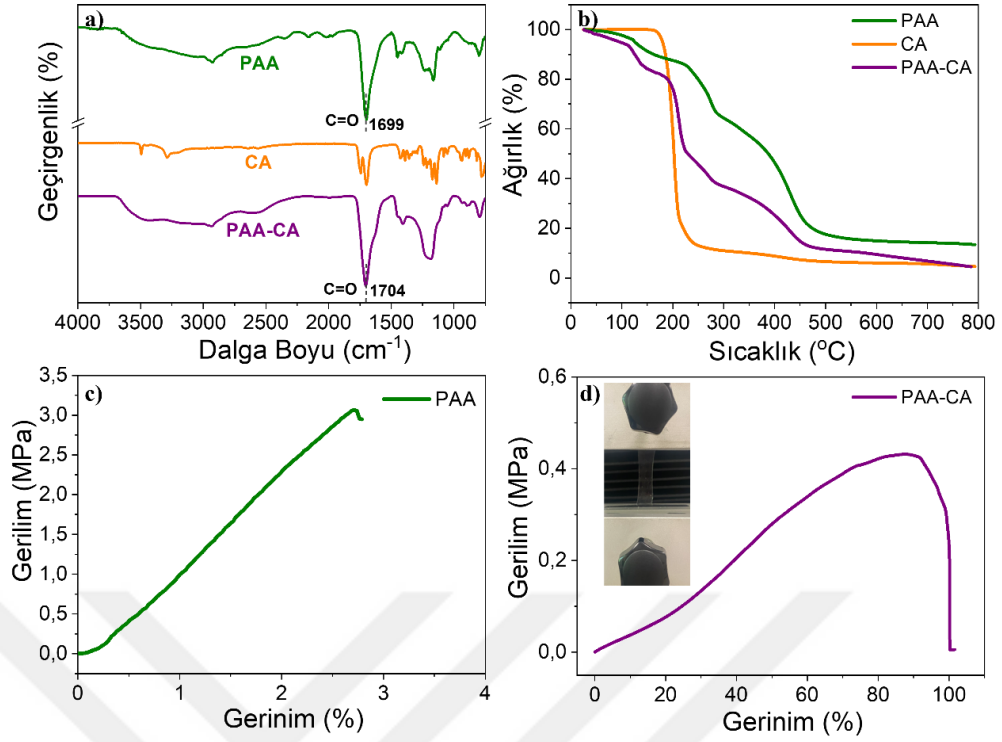
8.3. Sonuçlar ve Tartışma

Çevrim süreçleri sırasında PAA ve PAA-CA bağlayıcılı Se katotların şematik diyagramı ve PAA-CA bağlayıcının çapraz bağlanma mekanizması Şekil 8.2’de gösterilmiştir. PAA oda sıcaklığında kırılğan bir yapı sergileyerek yapıya lityum alma/verme döngüleri sırasında elektrotun hacimsel genişlemesini karşılayamaz hale gelir. Hacim değişikliklerini tolere edememesi, elektrot içinde çatlama ve tozlaşmaya yol açmakta [205] ve sonuçta elektron yollarının çökmesine ve hızlı kapasite düşüşüne neden olmaktadır [217]. Buna karşılık, fiziksel olarak çapraz bağlanmış PAA-CA bağlayıcı selenyum elektrodun stabilitesini koruyabilir. CA bileşeni, tersine çevrilebilir hidrojen bağları yoluyla PAA’ya bağlanarak bağlayıcıya esneklik, güçlü yapışma ve kendi kendini iyileştirme özellikleri kazandırır, bu da elektrotun mekanik stabilitesini ve elektrokimyasal performansını artırır.



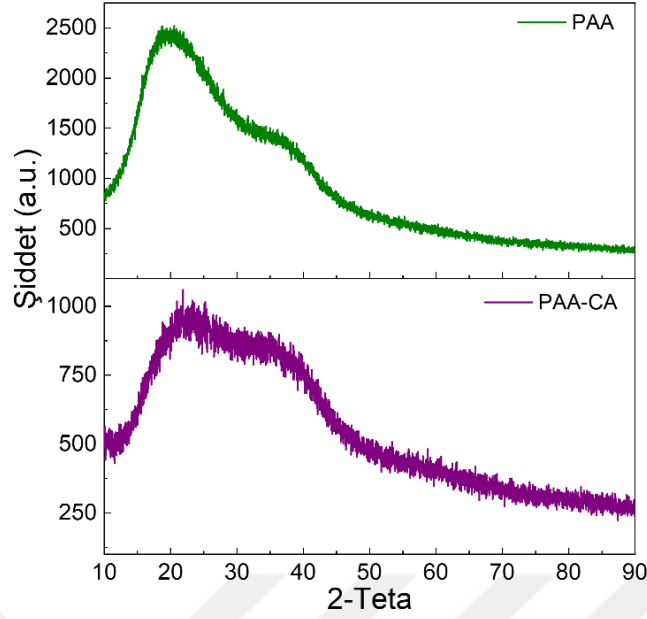
Şekil 8.2: Çevrim süreçleri sırasında PAA ve PAA-CA bağlayıcılı Se katotların şematik gösterimi ve PAA-CA bağlayıcının çapraz bağlanma mekanizması.

PAA ve PAA-CA'nın bileşimini analiz etmek için ilk olarak FTIR analizi yapılmıştır. Bir malzemedeki etkileşim, söz konusu fonksiyonel gruba karşılık gelen FTIR spektrum pikinde bir kaymaya neden olacaktır. **Şekil 8.3a'da** görüldüğü gibi, hidrojen bağıyla doğrudan ilişkili olan PAA'nın 1699 cm^{-1} 'deki karbonil C=O germe bağı, CA eklendikten sonra 1704 cm^{-1} 'e kaymıştır. Fonksiyonel grup pik dalgalarındaki kayma, PAA ve CA arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerinin kanıtı olmuştur [218]. **Şekil 8.3b'de** PAA, CA ve PAA-CA için termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları sunulmaktadır. Saf CA'nın TGA analizi çok düşük termal kararlılık ortaya koyarken, PAA-CA çapraz bağlı yapının TGA yanıtı önemli ölçüde geliştirilmiş termal kararlılık sergilemektedir. Bu, PAA-CA'nın termal stabilitesinin PAA ve CA'nın bireysel stabiliteleri arasında bir uzlaşmayı temsil eden çapraz bağların oluşumunu göstermektedir. Ayrıca, PAA ve çapraz bağlı PAA-CA bağlayıcı filmlerin mekanik özelliklerini belirlemek için gerilme-gerinim testi yapılmıştır. **Şekil 8.3c'de** gösterildiği gibi, saf PAA polimer bağlayıcı, sadece %3'lük bir gerilme ile 3 MPa'lık bir modül gösterir ve bu da PAA bağlayıcının kırılganlığını gösterir. Buna karşılık, PAA-CA polimeri %90'ın üzerinde bir uzama ve 0,4 MPa'lık azaltılmış bir modül (**Şekil 8.3d**) sergileyerek gelişmiş esnekliğe işaret etmektedir (**Şekil 8.3d'deki iç fotoğraf**) [209]. Bu, CA'nın dahil edilmesinin bağlayıcı ağı esnekliğini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. PAA'nın sert yapısı Se bazlı katotlarda bağlayıcı olarak tek başına kullanıldığında kırılganlığa neden olurken, esneyebilen PAA-CA polimeri döngü sırasında hacim değişikliklerini etkili bir şekilde tamponlayabilir.



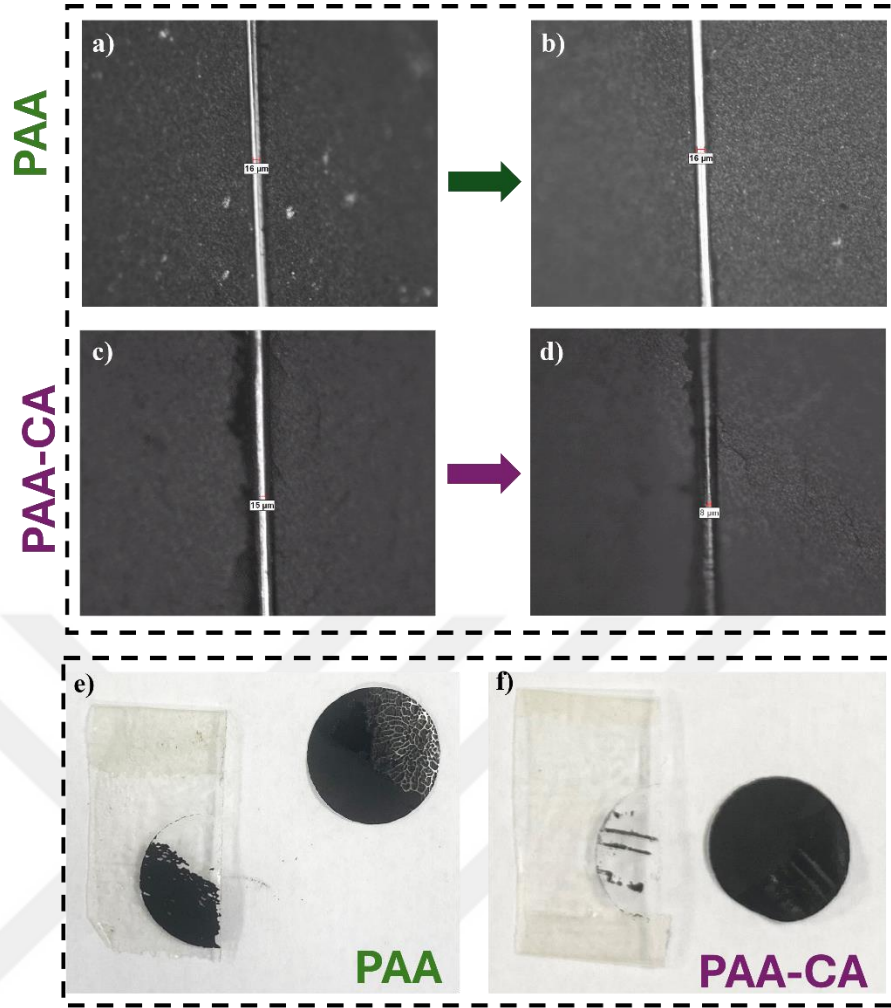
Şekil 8.3: a) PAA ve PAA-CA bağlayıcı filmlerin FTIR spektrumları, b) PAA, CA ve PAA-CA'nın TGA sonuçları, c) PAA ve d) PAA-CA bağlayıcı filmlerin çekme testi.

Ek olarak Şekil 8.4'te gösterildiği gibi iki bağlayıcı filme de XRD analizi uygulanmıştır. Bu analiz PAA-CA membranının önemli ölçüde uzamasıyla ilişkili olan CA ilavesi üzerine PAA'nın kristalliliğinde önemli bir azalma olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar gerilme-gerinim testinden elde edilen verileri desteklemektedir.



Şekil 8.4: PAA ve PAA-CA bağlayıcının XRD modeli.

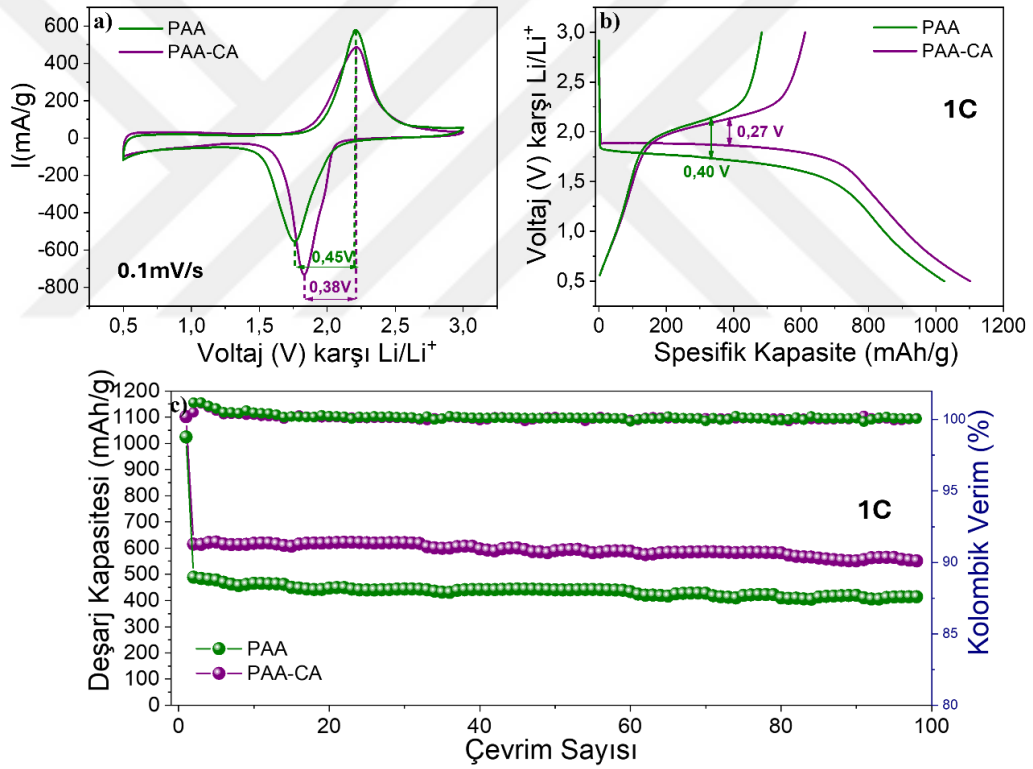
Kendi kendini iyileştirme (self-healing) özellikleri, çevrim sırasında Se katodundaki çatlakları onarmak ve böylece elektrotun kararlılığını ve dayanıklılığını artırmak için çok önemlidir. PAA-CA polimerinin kendi kendini iyileştirme kabiliyetini değerlendirmek için optik mikroskop kullanılmıştır. PAA veya PAA-CA içeren elektrotların üzerine bir neşter kullanılarak yaklaşık 15 μm 'lik bir çizik atılmıştır. 4 gün sonra, hasar iyileşmesinin boyutunu değerlendirmek için elektrotlar optik mikroskop altında yeniden incelenmiştir. **Şekil 8.5** hem PAA hem de PAA-CA elektrotlarının optik görüntülerini göstermektedir. PAA-CA içeren elektrotta hasar yaklaşık %50'lik bir iyileşme etkinliği sergilerken (**Şekil 8.5d**), PAA elektrotta gözlemlenebilir bir kendi kendini iyileştirme tepkisi görülmemiştir (**Şekil 8.5b**). Bu da PAA-CA bağlayıcının esnekliği ve kendi kendini iyileştirme kabiliyetinin, hacim genişlemesini azaltmada ve çevrim sırasında selenyum elektrotlardaki çatlakları onarmada önemli bir rolü olacağını göstermektedir. Ayrıca hem PAA hem de PAA-CA bağlayıcılara sahip elektrotlar üzerinde bant kullanılarak bir yapışma testi gerçekleştirilmiştir. Test sonrası Se elektrotlarının dijital fotoğrafları PAA ve PAA-CA için sırasıyla **Şekil 8.5e** ve **8.5f**'de gösterilmektedir. Sonuçlar, PAA-CA bağlayıcının PAA bağlayıcıya kıyasla daha üstün yapışma gücü sergilediğini ortaya koymuş ve Se bazlı katotlar için geliştirilmiş performansını daha da vurgulamıştır.



Şekil 8.5: a) PAA bağlayıcılı hasarlı ve b) iyileşmemiş elektrotun, c) PAA-CA bağlayıcılı hasarlı ve d) iyileşmiş elektrotun optik mikroskop görüntüleri, e) PAA ve f) PAA-CA bağlayıcının yapışma kabiliyeti testi.

Kendiliğinden iyileşme özelliği gösteren PAA-CA bağlayıcısının Se katotların elektrokimyasal performansı üzerindeki etkisi düğme hücreler kullanılarak incelenmiştir. **Şekil 8.6a**, 0,1 mV/s’de Li/Li^+ ’ya karşı 0,5-3,0 V voltaj penceresinde PAA ve çapraz bağlı PAA-CA bağlayıcılı kompozitlerin döngüsel voltametri sonuçlarını göstermektedir. Yaklaşık 1,6 V civarındaki indirgeme piki Se’nin Li_2Se ’ye doğrudan dönüşümünü temsil ederken, 2,3 V civarındaki oksidasyon piki Li_2Se ’nin selenyuma geri dönüşümüne karşılık gelmektedir [42]. Ayrıca, PAA-CA bağlayıcılı kompozit, saf PAA bağlayıcılı kompozitten daha yüksek akım tepkileri göstermektedir. Aynı zamanda, PAA’lı elektrotta katodik ve anodik pikler arasındaki potansiyel boşluk ($\Delta V=0,45$ V) PAA-CA bağlayıcılı elektrottan ($\Delta V=0,38$ V) daha yüksektir, bu da PAA-CA polimer bağlayıcılı hücrede daha hızlı redoks reaksiyonunu gösterebilir [159]. Ayrıca **Şekil 8.6b**, PAA ve çapraz bağlı PAA-CA bağlayıcılara

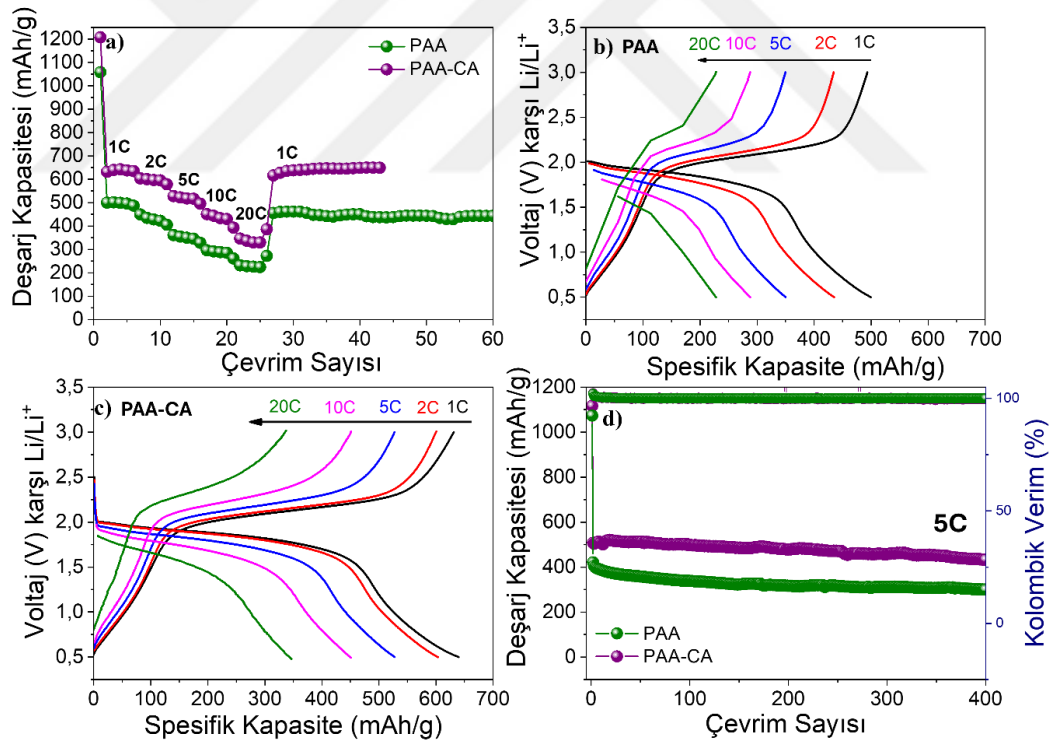
sahip kompozitlerin 1C hızında ilk deşarj ve şarj profillerini göstermektedir. PAA-CA içeren kompozit, saf PAA içeren kompozitten daha yüksek deşarj kapasitesi ve daha düşük polarizasyon sergilemektedir; bu da Se partikülleri ile elektrottaki Karbon Süper P ve akım toplayıcı arasındaki gelişmiş elektronik temasla bağlantılıdır [55]. Ayrıca, PAA-CA bağlayıcı kullanıldığında ilk Kolombik verimliliği (%56), PAA bağlayıcıya (%47) göre daha yüksektir, bu da Li-iyon taşınmasını kolaylaştıran gelişmiş bağlayıcı özelliğinin varlığına işaret etmektedir [219]. Her iki elektrotun 1 C'deki uzun vadeli döngü kararlılığı ise **Şekil 8.6c'de** gösterilmektedir. PAA içeren kompozit 100 döngüden sonra düşük deşarj kapasitesi (~408 mAh/g) sergilerken, PAA-CA içeren kompozit 100 döngüden sonra daha yüksek deşarj kapasitesi (~551 mAh/g) göstermiştir.



Şekil 8.6: a) 0,1 mV/s tarama hızında hücrelerin döngüsel profilleri, b) hücrelerin 1 C'deki ilk galvanostatik deşarj-şarj voltaj profilleri, c) 1 C'deki döngü performansları.

Şekil 8.7a her iki elektrotun 1 C'den 20 C'ye kadar farklı akım yoğunluklarında hız performansını göstermektedir. PAA-CA polimerli hücre için 1 C, 2 C, 5 C, 10 C ve 20 C'de sırasıyla 638, 599, 517, 436 ve 333 mAh/g deşarj kapasiteleri elde edilmiştir. Akım yoğunluğu 1 C'ye geri döndürüldüğünde, PAA-CA içeren kompozitin orijinal

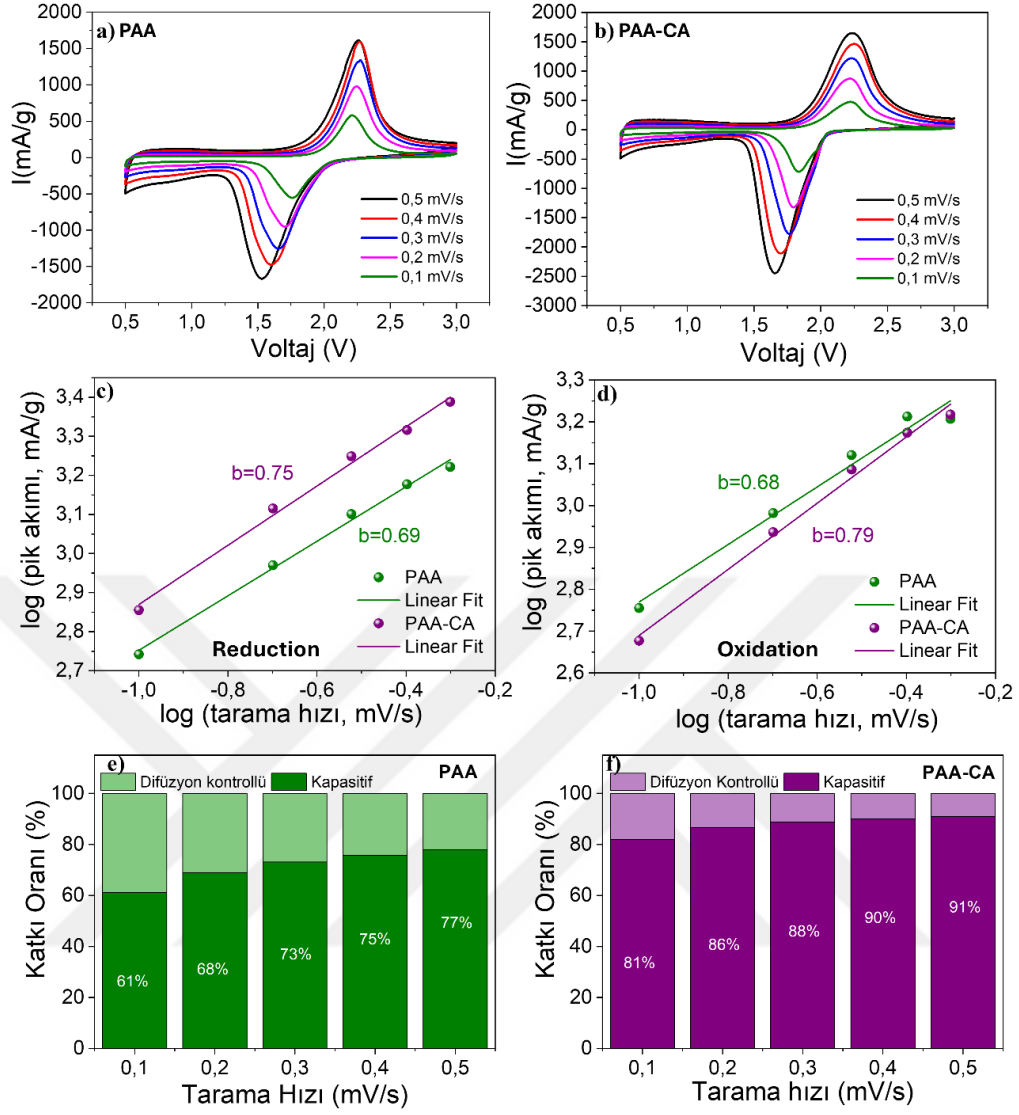
kapasitesi farklı akımlarda çevrimden sonra büyük ölçüde geri kazanılabilir. Dinamik hidrojen bağlarına sahip PAA-CA çapraz bağlayıcısının kendi kendini iyileştirme kabiliyeti sağladığı ve mükemmel hız kabiliyeti gösterdiği söylenebilir. Ayrıca **Şekil 8.7b ve 7c**, PAA ve çapraz bağlı PAA-CA bağlayıcılı kompozitlerin çeşitli akımlardaki deşarj ve şarj profillerini göstermektedir. PAA-CA içeren kompozit, PAA içeren kompozitten daha yüksek deşarj kapasiteleri sunarak PAA-CA içeren elektrotun iyi elektrokimyasal performansını ve yapısal stabilitesini göstermektedir. **Şekil 8.7d** bu kompozitlerin 5 C'de 400 çevrim boyunca uzun vadeli döngü performansını göstermektedir. PAA-CA bazlı kompozit, 400 çevrim sonra 433 mAh/g kapasite ile mükemmel döngü kararlılığı sağlarken, PAA bağlayıcılı kompozit 400 çevrimden sonra 300 mAh/g kapasite sergilemektedir. Yukarıdaki sonuçlar, PAA-CA kendiliğinden iyileşen bağlayıcı kullanımının elektrotun yapısal stabilitesini geliştirdiğini ve yüksek akım yoğunluğunda bile üstün elektrokimyasal stabiliteye yol açtığını kanıtlamaktadır.



Şekil 8.7: a) Kompozitlerin hız performansları, b) PAA ve c) PAA-CA bağlayıcılı elektrotlar için çeşitli akım yoğunluklarında galvanostatik deşarj-şarj voltaj profilleri, d) 5 C'deki döngü performansları.

PAA-CA ve PAA bağlayıcılı elektrotların kinetik sürecini araştırmak için CV testleri 0,1 ile 0,5 mV/s arasındaki tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir (**Şekil 8.8a ve 8.8b**).

Pik akım değeri (i) ve tarama hızı (v) arasındaki korelasyonu veren güç yasası denklemi ($\log[i] = b \log[v] + \log[a]$) kullanılarak, kompozitlerin b-değeri ile yük depolama davranışı yorumlanmıştır [202]. **Şekil 8.8c'de** gösterildiği gibi, indirgeme pikleri için PAA ve PAA-CA içeren elektrot sırasıyla 0,69 ve 0,75 b değerlerine sahiptir. Bununla birlikte, oksidasyon pikleri için PAA ve PAA-CA içeren elektrotlar için b değerleri sırasıyla 0,68 ve 0,79'dur. Bu sonuçlar PAA-CA içeren elektrodun PAA içeren elektroda göre daha kapasitif davranış sergilediğini göstermektedir. Ek olarak, kapasitif veya difüzyon kontrollü sürecin katkısının oranı denklem (7.1) ile ölçülmüştür. **Şekil 8.8e ve 8.8f** sırasıyla PAA ve PAA-CA içeren elektrot için farklı tarama hızlarında kapasitif katkıların oranını göstermektedir. Tarama hızı 0,1'den 0,5 mV/s'ye yükseldiğinde, PAA-CA içeren elektrottaki kapasitif katkı oranının %81'den %91'e yükseldiği görülebilir. Kapasitif katkının oranı elektrotların reaksiyon kinetiği ile ilişkilidir. Elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında hücredeki hızlı Li-iyon transferi, yüksek kapasitif katkı ile açıklanabilir ve bu da elektrokimyasal performansların artmasına neden olur [65].



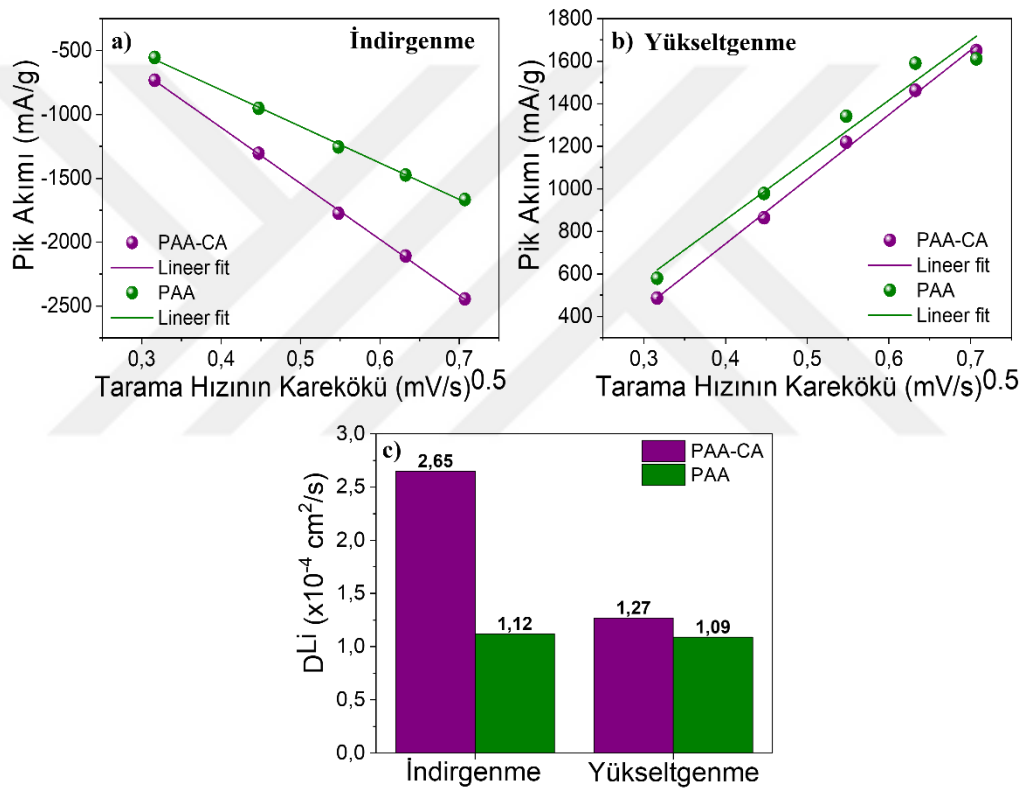
Şekil 8.8: a) PAA ve b) PAA-CA içeren elektrotun 0,1-0,5 mV/s'lık farklı tarama hızlarında CV grafiği, c) indirgenme ve d) yükseltgenme için log i_p 'ye karşı log v grafiğinden elde edilen b-değeri, e) PAA ve f) PAA-CA içeren elektrot için farklı tarama hızlarında kapasitif katkıların oranı.

Aynı zamanda hem katodik hem de anodik pikler için Li^+ iyonlarının difüzyon katsayıları Randles-Sevcik denklemi (Denklem (8.1)) kullanılarak belirlenmiştir [220],[221].

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{1.5} A (D_{\text{Li}^+})^{0.5} C_{\text{Li}} v^{0.5} \quad (8.1)$$

Eşitlikte bulunan I_p tepe akımını (A), n reaksiyona katılan elektron sayısını, A aktif elektrot alanını (cm^2), D_{Li^+} Li^+ iyon difüzyon katsayısını (cm^2/s), C_{Li} elektrolitteki lityum-iyon konsantrasyonunu (mol/cm^3) ve v tarama hızını (V/s) göstermektedir.

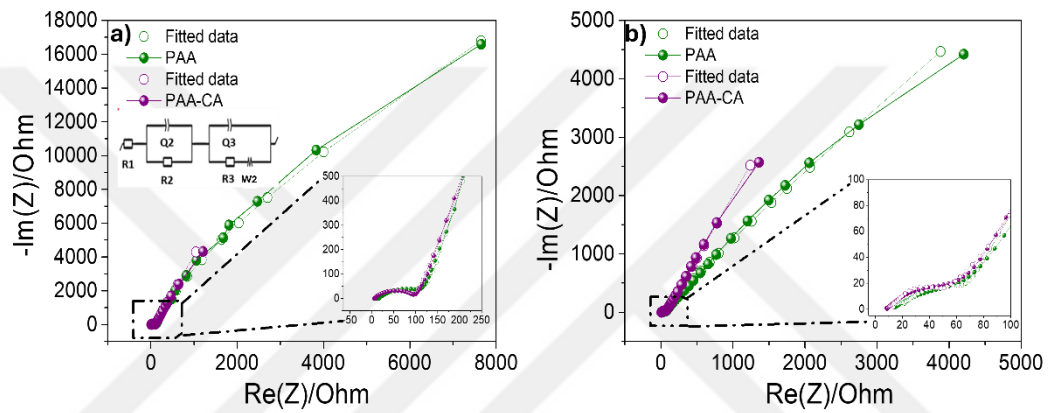
Katodik ve anodik pik akımları tarama hızının karekökü ile doğrusal olarak değişir (Şekil 8.9a ve 8.9b). Her iki kompozitte indirgeme ve oksidasyon pikleri için Li^+ iyon difüzyon katsayıları Şekil 8.9c’de sunulmuştur. PAA-CA içeren kompozit için hesaplanan Li^+ iyonu difüzyon katsayıları indirgeme için $2,65 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve oksidasyon için $1,27 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ olup, her ikisi de PAA içeren kompozitinkinden (indirgeme için $1,12 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve oksidasyon için $1,09 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) daha yüksektir. Artan difüzyon katsayıları, PAA-CA bağlayıcı kullanımının Li^+ iyon taşınımını arttırdığını ve böylece lityum-selenyum pillerin reaksiyon kinetiğinin iyileştirilmesine katkıda bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 8.9: a) Katodik indirgenme süreci, b) tarama hızlarının kareköküne karşı anodik oksidasyon süreci, c) indirgenme ve oksidasyon süreci için hesaplanan lityum-iyon difüzyon katsayısı.

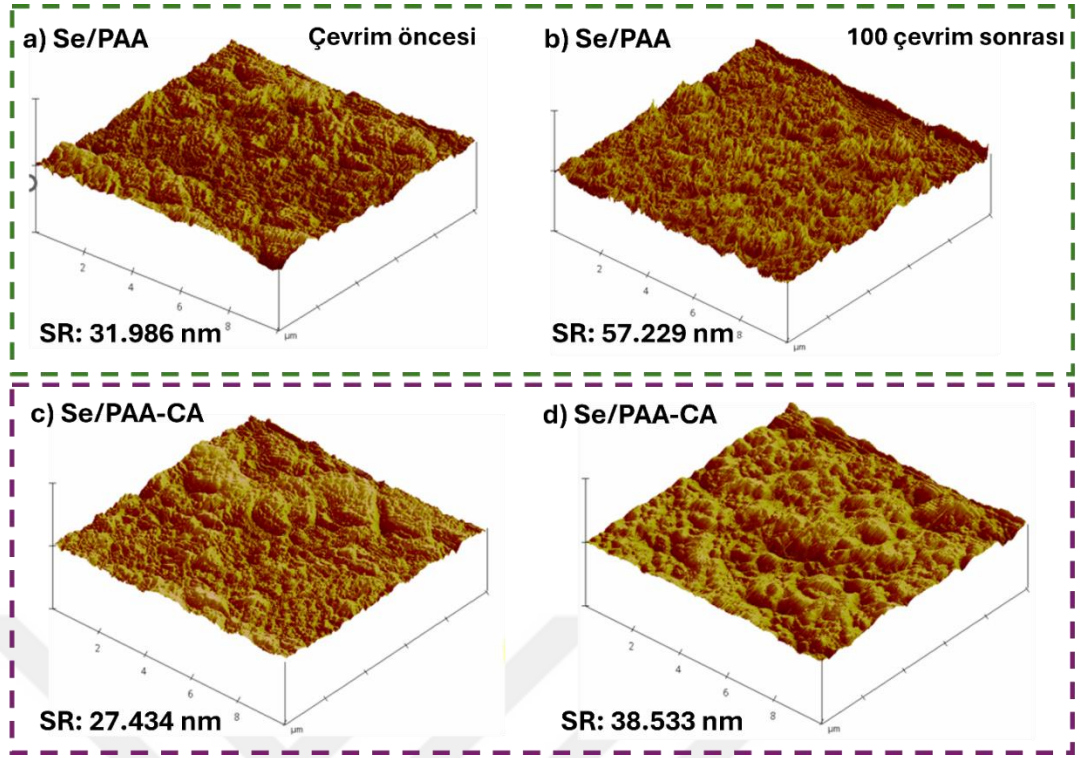
PAA-CA bağlayıcının elektrokimyasal davranış üzerindeki etkisi EIS analizi ile de incelenmiştir. Şekil 8.10a ve 8.10b sırasıyla CV döngülerinin başlangıcındaki ve sonrasındaki deneysel ve uygun verilerin Nyquist grafiklerini göstermektedir. Bu grafiklerin büyütülmüş hali ve eşdeğer devre de Şekil 8.10a ve 8.10b’de ek olarak gösterilmiştir. CV döngülerinden önce, PAA-CA içeren kompozit, R_{toplam} 162,18 ohm (R_1 : 12,21, R_2 : 131,1, R_3 : 18,87) olan PAA içeren kompozite kıyasla daha düşük

toplam direnç değeri olan $R_{\text{toplamlam}}$:108,187 ohm (R_1 : 5,403, R_2 : 95,52, R_3 : 7,264) sunar. CV analizinden sonra, $R_{\text{toplamlam}}$ değeri her iki bağlayıcı için de azalmıştır; ancak, PAA-CA içeren kompozit, PAA içeren kompozit $R_{\text{toplamlam}}$: 97,49 ohm (R_1 : 12,66, R_2 : 71,38, R_3 : 13,45) ile karşılaştırıldığında $R_{\text{toplamlam}}$:70,2396 ohm (R_1 : 8,429, R_2 : 60,88, R_3 : 0,9306) gibi önemli ölçüde daha düşük bir direnç değeri sergilemiştir. Bu durum, elektrot malzemeleri ile bağlayıcı arasındaki iyi temasın elektrot-elektrolit arayüzünde daha iyi yük transfer kinetiğine sahip olduğunu göstermekte ve PAA-CA bağlayıcının iyon elektron taşınımını kolaylaştırabileceğini ve elektrokimyasal reaksiyon kinetiğini teşvik edebileceğini düşündürmektedir.



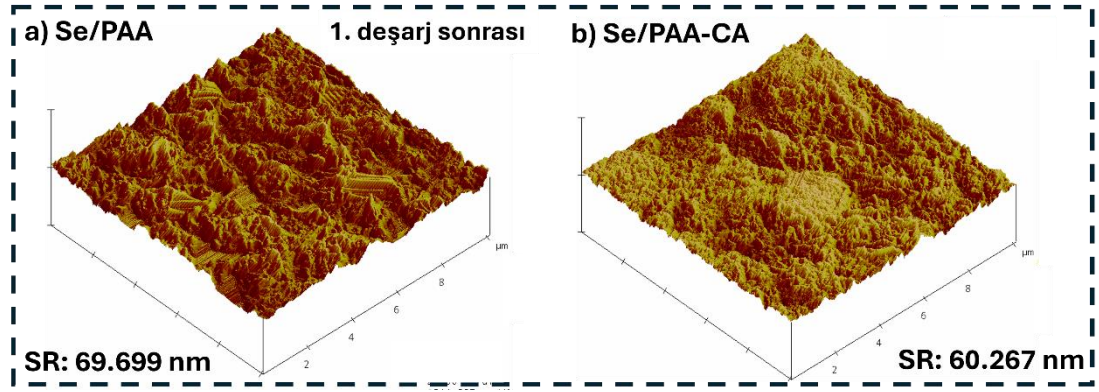
Şekil 8.10: a) CV öncesi ve b) CV sonrası PAA-CA ve PAA bağlayıcılı kompozitlerin Nyquist grafikleri.

Bağlayıcı etkisini araştırmak için, her iki hücredeki Se elektrotlarının yüzey morfolojisi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak analiz edilmiştir. **Şekil 8.11**'de PAA ve PAA-CA bağlayıcıların çevrim öncesi ve sonrası yüzey morfolojisi ve yüzey pürüzlülük (SR) değerleri gösterilmektedir. Çevrimden önce, Se/PAA ve Se/PAA-CA elektrotları sırasıyla 31,986 nm ve 27,434 nm yüzey pürüzlülüğü göstermektedir. 1 C'de 100 çevrimden sonra, Se/PAA elektrot %78,9'luk bir artış oranıyla 57,229 nm'lik pürüzlü bir yüzey sergiler. Buna karşılık, Se/PAA-CA'nın yüzey pürüzlülüğü 38,533 nm'ye yükselerek %40'lık daha düşük bir artış oranı gösterir.



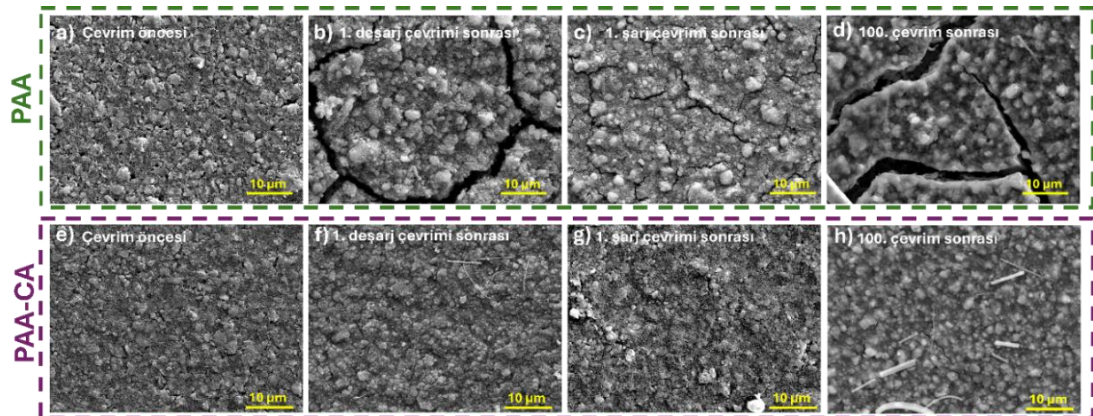
Şekil 8.11: (a ve c) a) Se/PAA ve c) Se/PAA-CA elektrotlarının çevrim öncesi AFM görüntüsü, (b ve d) 1 C’de 100 döngüden sonra b) Se/PAA ve d) Se/PAA-CA elektrotlarının AFM görüntüsü.

Şekil 8.12 ise, PAA ve PAA-CA bağlayıcılar için ilk deşarj döngüsünün ardından ek AFM görüntüleri sunmaktadır. İlk deşarjdan sonra, PAA içeren elektrodun yüzey pürüzlülüğü 69,699 nm’ye ulaşırken, Se/PAA-CA elektrodu 60,267 nm’lik bir yüzey pürüzlülüğü sergilemiştir. Bu durum, yapıya lityum alma nedeniyle yüzey pürüzlülüğünde önemli bir değişiklik olduğunu göstermektedir. Lityumun yapıdan çıkması ile, her iki elektrotun da yüzey pürüzlülüğü yapıya lityum alma aşamasına kıyasla azalmış ve her iki elektrot da büzülme yaşamıştır. Özellikle, Se/PAA-CA elektrot için yüzey pürüzlülüğündeki daha küçük değişiklik, esnek PAA-CA bağlayıcının Se elektrot yapısını stabilize etme ve döngü sırasında meydana gelen hacim değişikliklerini etkili bir şekilde azaltma yeteneğinin altını çizmektedir [222].



Şekil 8.12: a) PAA ve b) PAA-CA bağlayıcı için ilk deşarjdan sonra AFM görüntüleri.

Farklı bağlayıcıların çevrim sırasında elektrotun elektrokimyasal kararlılığı üzerindeki etkisini göstermek için SEM analizi de yapılmıştır. **Şekil 8.13**'te saf PAA ve PAA-CA bağlayıcılı kompozitlerin ilk deşarj ve şarjdan sonra ve 100 çevrimin sonunda yüzey morfolojileri sunulmaktadır. PAA içeren Se elektrot hem deşarj hem de şarj sonrasında büyük çatlaklar göstermiştir, bu da Se katodun uyumlu bir mekanik ve iletken ağ oluşturma kabiliyetine zarar vermektedir. Buna karşılık, PAA-CA polimer bağlayıcılı Se katot minimum çatlak oluşumu sergilemiştir. Bu gözlem, PAA-CA bağlayıcının kendi kendini iyileştirme özelliklerinin elektrotun yapısal bütünlüğünü korumak için çok önemli olduğunu ve böylece elektrokimyasal performansını artırdığını göstermektedir [223].



Şekil 8.13: (a-d) PAA ve (e-h) PAA-CA bağlayıcı ile kaplanmış Se katotların ilk deşarj ve şarjdan sonra ve 100 çevrim sonunda SEM görüntüleri.

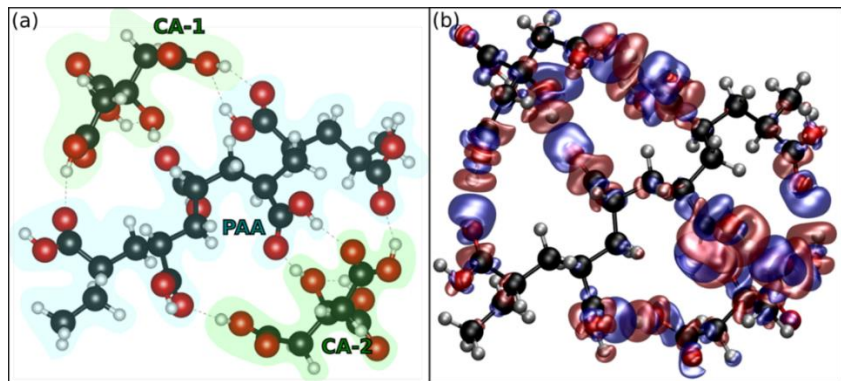
Bağlayıcının Se ve onun en az indirgenmiş türü olan Li_2Se ile adsorpsiyon sürecini nasıl etkilediğine dair daha detaylı araştırma yapmak için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) analizleri de gerçekleştirilmiştir. CA-PAA sisteminin etkileşim

enerjisinin yanı sıra CA, PAA ve CA-PAA'nın Se(0001) ve Li₂Se(111) üzerindeki adsorpsiyon enerjilerinin tümü 97-99 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır (**Tablo 8.1**). Bu enerjiler, bu sistemlerin net bir şekilde ayırt edilmesi için yeterince ayırt edici değildir. Adsorpsiyon enerjileri tek başına deneysel olarak gözlemlenen farklılıkları açıklayamadığından, deneysel gözlemlerin altında yatan olguları anlamak için ayrıntılı yük analizi ve elektronik yapı davranışlarının incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

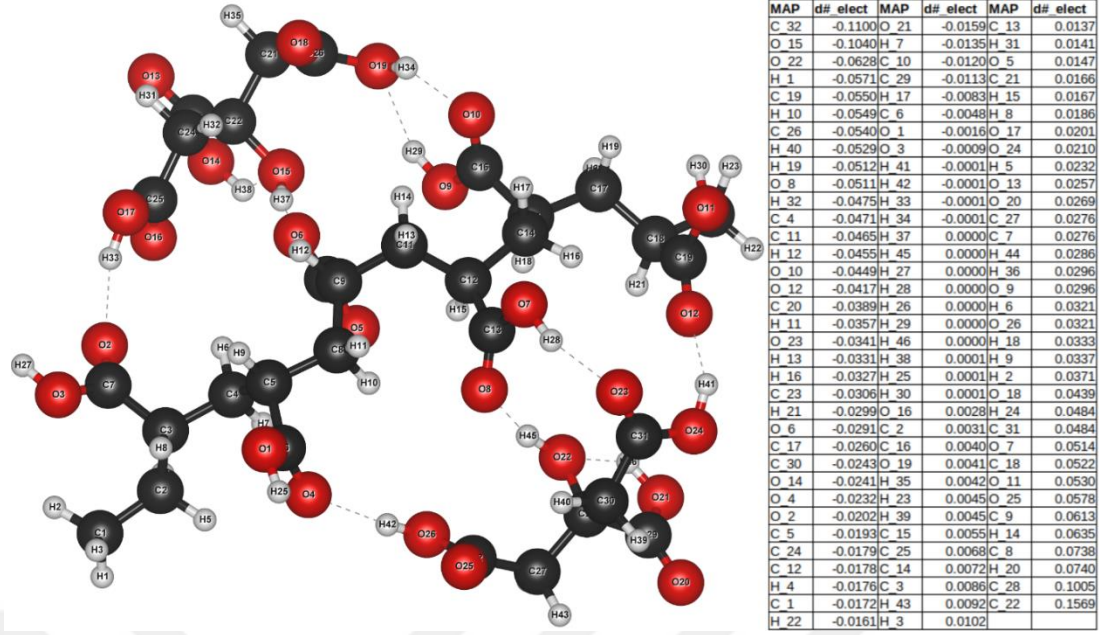
Tablo 8.1: Adsorpsiyon enerjileri. (PAA+2CA durumu için etkileşim (H-bağı) enerjileri)

<i>Sistem</i>	<i>dE (kJ/mol)</i>
<i>PAA+2CA</i>	-97.8
<i>Se(0001) üzerine adsorplanan CA</i>	-97.5
<i>Se(0001) üzerine adsorplanan PAA</i>	-97.5
<i>Se(0001) üzerine adsorplanan PAA-CA</i>	-97.6
<i>Li₂Se(111) üzerine adsorplanan CA</i>	-96.6
<i>Li₂Se(111) üzerine adsorplanan PAA</i>	-96.8
<i>Li₂Se(111) üzerine adsorplanan PAA-CA</i>	-97.7

Araştırılan ilk nokta sitrik asit (CA) ve poli(akrilik asit) (PAA) arasındaki etkileşim (H-bağı) olmuştur. H-bağı, 1 PAA ve 2 CA molekülünden oluşan nispeten küçük sistem için bile -97,8 kJ/mol açığa çıkararak güçlü etkileşimlere ve artan kararlılığa işaret eder. **Şekil 8.14**'te gösterildiği gibi, CA ve PAA molekülleri arasındaki H-bağları, etkileşim üzerine geometri ve yükün yeniden dağılımında belirgindir. Yük değişikliklerinin nicel bir analizi **Şekil 8.15**'te görülebilir.



Şekil 8.14: a) 2 CA ve 1 PAA molekülü arasındaki H-bağı. Kesikli çizgiler O ve H atomları arasındaki H-bağını temsil etmektedir. b) CA-PAA etkileşimi üzerine yük yoğunluğundaki değişim. Kırmızı ve mavi bölgeler sırasıyla elektron kazancını ve kaybını gösterir. (C: siyah, O: kırmızı, H: açık gri)



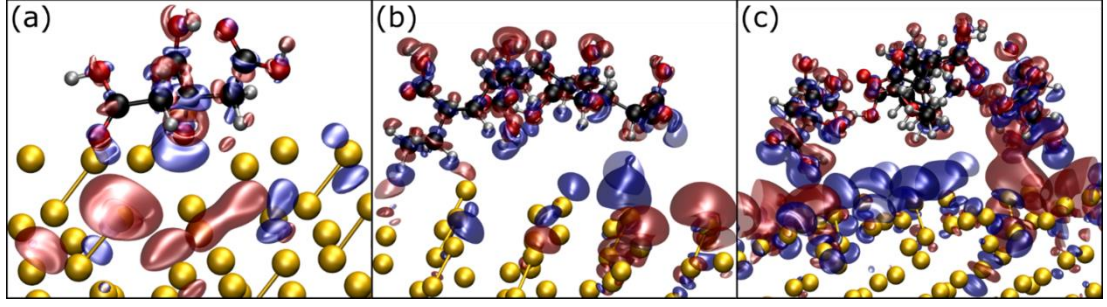
Şekil 8.15: Vakumdaki izole CA ve PAA moleküllerine göre CA-PAA etkileşimi üzerine atomik yüklerdeki değişiklikler. Sayılar, her bir etiketli atom için elektron sayısındaki değişimi göstermektedir (negatif değerler elektron kaybını; pozitif değerler elektron kazancını gösterir). (C: siyah, O: kırmızı, H: açık gri)

Tablo 8.2'de gösterildiği gibi, CA-PAA sisteminin HOMO-LUMO boşluğundaki tek CA ve PAA moleküllerine kıyasla önemli azalma, gelişmiş elektron yeniden dağılımını ve elektronik kararlılığı daha da desteklemektedir.

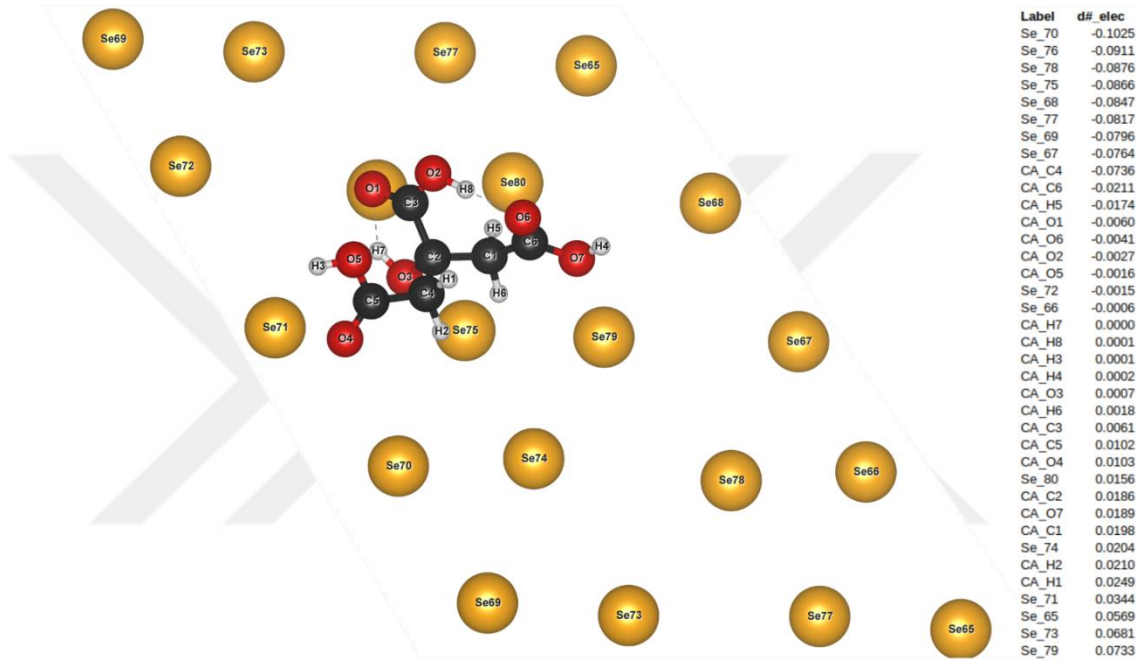
Tablo 8.2: Verilen sistemler için HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve HOMO-LUMO aralığı.

Sistem	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Boşluk (eV)
Vakumda CA	-0,1650	3,8874	4,0524
Vakumda PAA	-0,1330	4,5742	4,7072
Vakumda CA-PAA	-0,1632	3,4028	3,5660
Se(0001) üzerine adsorplanan CA	-0,0216	0,0216	0,0433
Se(0001) üzerine adsorplanan PAA	-0,0268	0,0268	0,0536
Se(0001) üzerine adsorplanan PAA-CA	-0,0277	0,0277	0,0555
Li ₂ Se(111) üzerine adsorplanan CA	-0,1818	2,6959	2,8777
Li ₂ Se(111) üzerine adsorplanan PAA	-0,1658	2,3361	2,5020
Li ₂ Se(111) üzerine adsorplanan PAA-CA	-0,0706	2,5001	2,5707

Şekil 8.16'te gösterildiği gibi, Se(0001) yüzeyinde CA adsorpsiyonu zayıf etkileşimler yoluyla gerçekleşir, burada belirli Se atomlarıyla etkileşime girer ve yükleri boşaltır (Şekil 8.17).

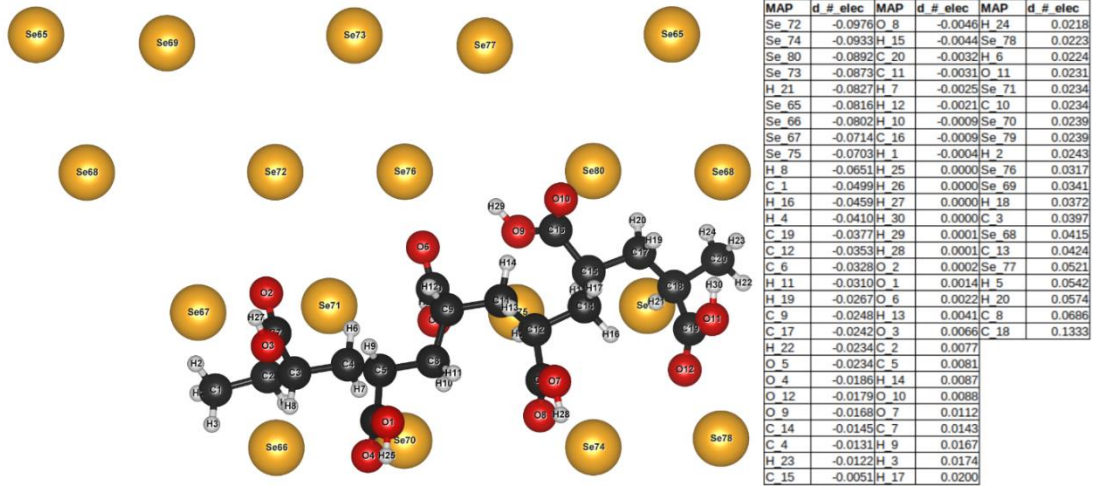


Şekil 8.16: Se(0001) yüzeyinde (a) CA adsorpsiyonu (b) PAA adsorpsiyonu (c) CA-PAA eş adsorpsiyonu üzerine yük yoğunluğundaki değişim.



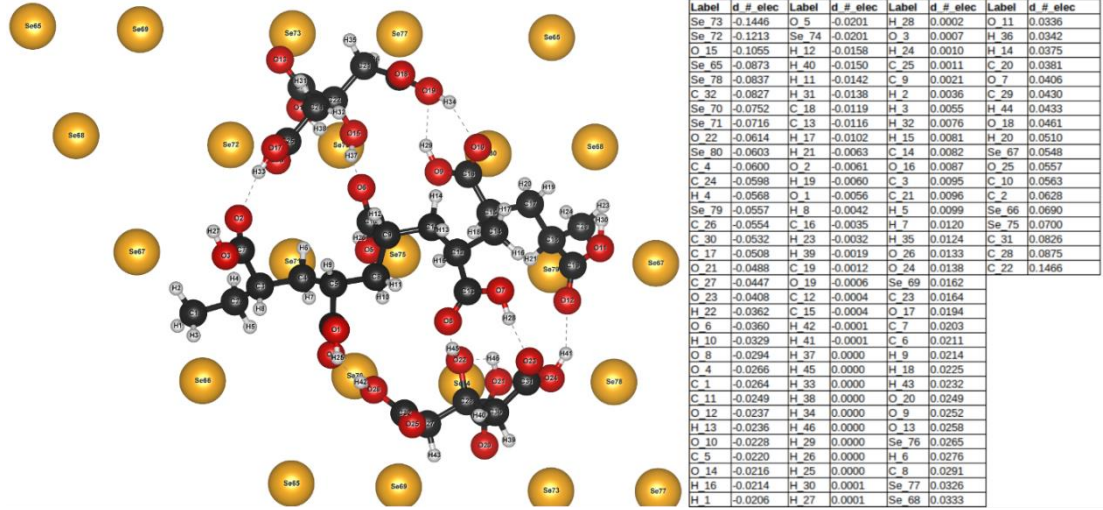
Şekil 8.17: Temiz yüzeye ve izole CA vakumuna göre Se(0001) yüzeyinde CA adsorpsiyonu üzerine atomik yüklerdeki değişiklikler. Sayılar, etiketlenen her atom için elektron sayısındaki değişimi (negatif değerler elektron kaybını; pozitif değerler elektron kazancını gösterir) gösterir. (C: siyah, O: kırmızı, H: açık gri, Se: turuncu)

Yük transferi, 0,0433 eV'lik azalmış bir HOMO-LUMO boşluğunun eşlik ettiği nispeten lokalize olup, bağlanma esas olarak karboksil ve hidroksil fonksiyonel gruplarını içerir. Benzer bir model, 0,0536 eV'lik biraz daha geniş bir HOMO-LUMO boşluğu sunan PAA adsorpsiyonu için de gözlenmektedir. Bu durumda, yük transferi daha az lokalizedir (Şekil 8.18), bu da gelişmiş ancak hala sınırlı bir kararlılığa işaret etmektedir.



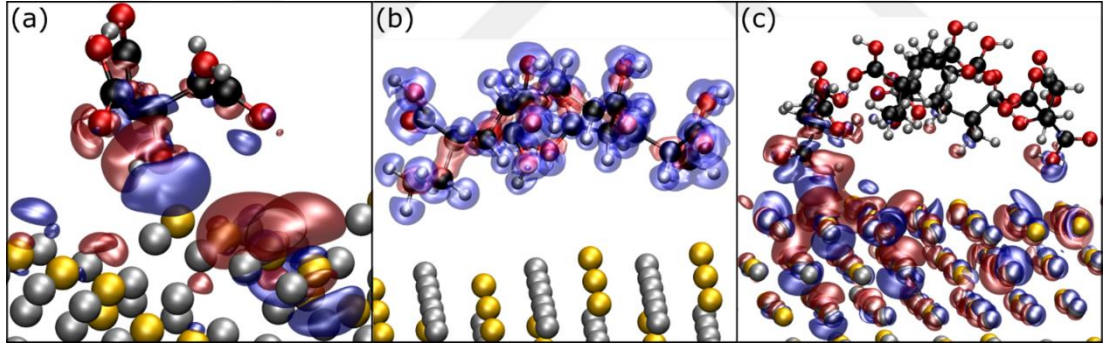
Şekil 8.18: Temiz yüzeye ve vakumda PAA'ya göre Se(0001) yüzeyinde PAA adsorpsiyonu üzerine atomik yüklerdeki değişiklikler. Sayılar, her bir etiketli atom için elektron sayısındaki değişimi göstermektedir (negatif değerler elektron kaybını; pozitif değerler elektron kazancını gösterir). (C: siyah, O: kırmızı, H: açık gri, Se: turuncu)

CA-PAA Se(0001) yüzeyi ile etkileşime girdiğinde, yük transferi CA veya PAA'nın ayrı ayrı adsorpsiyonuna kıyasla daha fazla delokalize olur (Şekil 8.19), bu da daha güçlü bir etkileşime işaret eder. Se atomları, PAA ve CA fonksiyonel gruplarıyla bağlanmaya aktif olarak katıldıkları anlamına gelen belirgin bir yük azalması sergiler. PAA ve Se yüzeyi arasındaki etkileşim, CA'nın varlığıyla daha da güçlenerek daha kararlı ve eşit dağılımlı bir yük transferine yol açmaktadır. Bu gözlem, iki molekül arasındaki sinerjik etkinin altını çizmektedir. Hesaplama sonuçları, Se elektrotları üzerinde PAA-CA bağlayıcıları için gelişmiş yapışma gösteren deneysel sonuçları güçlü bir şekilde desteklemektedir. Bu sonuçlar elektrokimyasal bulgularla uyumludur ve PAA-CA'nın elektrot iletkenliğini değiştirmeden yüzey boyunca düzgün bir yük dağılımını kolaylaştırarak yapısal bozulmayı azalttığını ortaya koymaktadır. Ancak bu, kendi kendini iyileştirme özelliklerini tam olarak açıklamamaktadır, çünkü mekanik esneklik de yük transferinin ötesinde bir rol oynamalıdır.



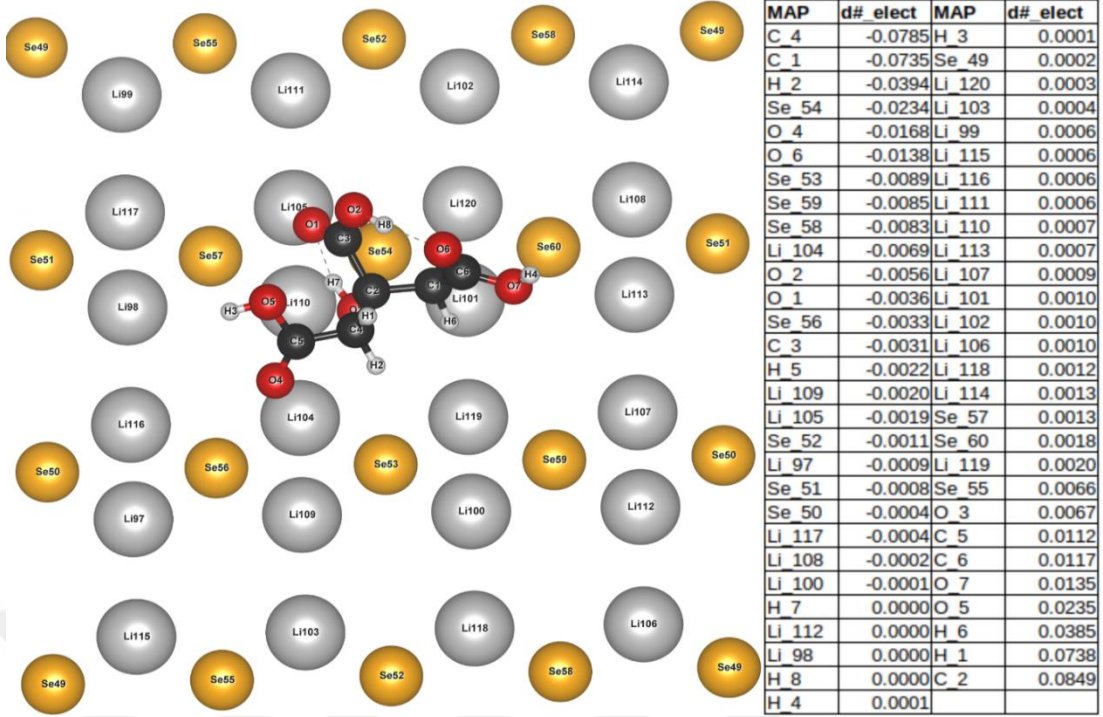
Şekil 8.19: Temiz yüzeye ve vakumda CA-PAA'ya göre Se(0001) yüzeyinde CA-PAA adsorpsiyonu üzerine atomik yüklerdeki değişiklikler. Sayılar, etiketlenen her atom için elektron sayısındaki değişimi (negatif değerler elektron kaybını; pozitif değerler elektron kazancını gösterir) gösterir. (C: siyah, O: kırmızı, H: açık gri, Se: turuncu)

Şekil 8.20, Li₂Se(111) yüzeyinde CA, PAA ve CA+PAA adsorpsiyonu üzerine yükün yeniden dağılımını göstermektedir.

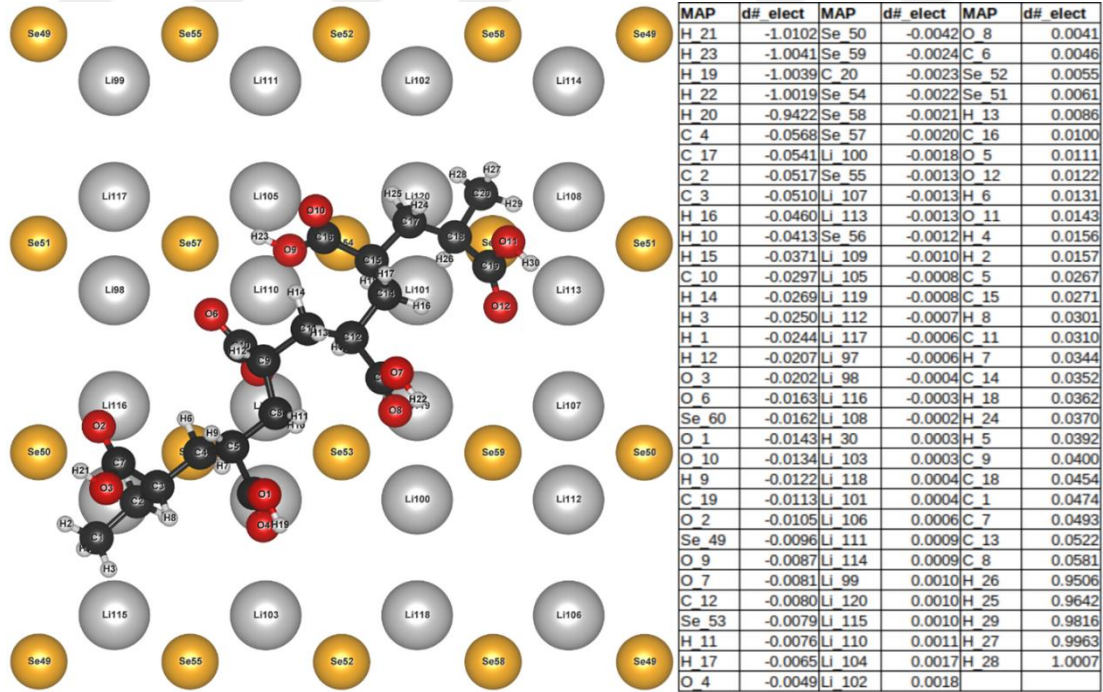


Şekil 8.20: Li₂Se(111) yüzeyinde (a) CA adsorpsiyonu (b) PAA adsorpsiyonu (c) CA-PAA eş adsorpsiyonu üzerine yük yoğunluğundaki değişim.

Nispeten büyük HOMO-LUMO boşluğu (2,8777 eV) ve CA adsorpsiyonunda Li atomları etrafında lokalize olan yük transferi (Şekil 8.21) minimum etkileşim ve kararlılık anlamına gelir. PAA adsorpsiyonunun daha küçük bant aralığı ve daha dağınık yük transferi (Şekil 8.22) orta düzeyde kararlılık anlamına gelmektedir.

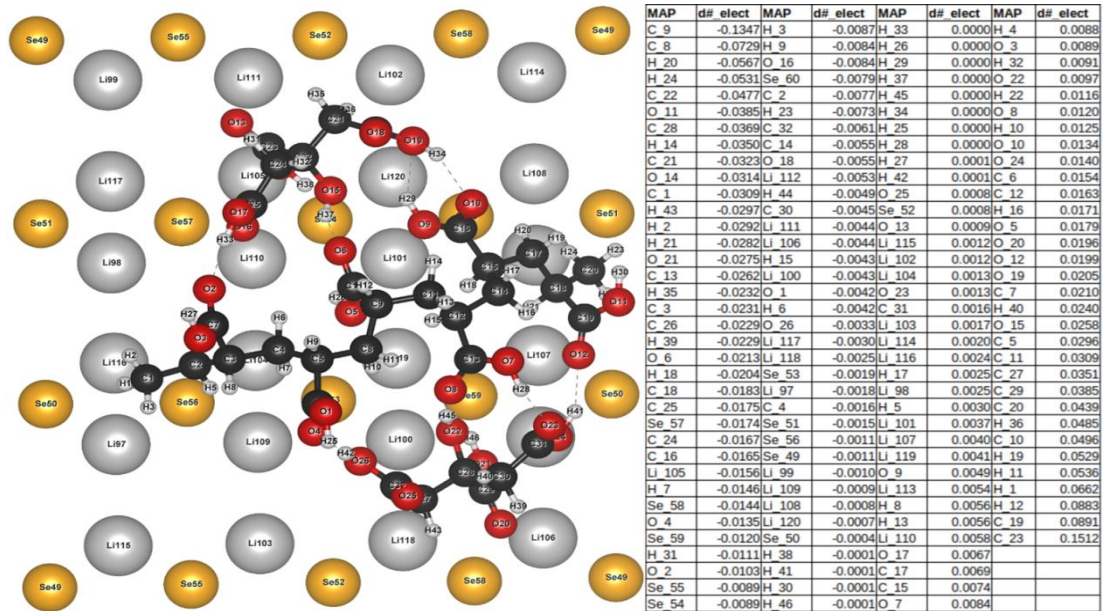


Şekil 8.21: Temiz yüzeye ve vakumda CA-PAA'ya göre $\text{Li}_2\text{Se}(111)$ yüzeyinde CA adsorpsiyonu üzerine atomik yüklerdeki değişiklikler. Sayılar, her bir etiketli atom için elektron sayısındaki değişimi gösterir (negatif değerler elektron kaybını; pozitif değerler elektron kazancını gösterir). (C: siyah, O: kırmızı, H: açık gri, Se: turuncu, Li: gri)



Şekil 8.22: Temiz yüzeye ve vakumda CA-PAA'ya göre $\text{Li}_2\text{Se}(111)$ yüzeyinde PAA adsorpsiyonu üzerine atomik yüklerdeki değişiklikler. Sayılar, etiketlenen her atom için elektron sayısındaki değişimi (negatif değerler elektron kaybını; pozitif değerler elektron kazancını gösterir) gösterir. (C: siyah, O: kırmızı, H: açık gri, Se: turuncu, Li: gri)

Se(0001)'in aksine, Li_2Se adsorpsiyondan sonra önemli bir bant aralığını korur, bu da CA ve PAA ile etkileşimin yüzeyi tamamen metalleştirmediğini ve Li_2Se 'nin yarı iletken doğasını koruduğunu gösterir. Öte yandan, $\text{Li}_2\text{Se}(111)$ yüzeyinde CA ve PAA birlikte adsorbe olduğunda, 2,5707 eV'lik gözlemlenen bant boşluğu ve hem Li hem de Se atomlarını içeren kapsamlı ve dengeli elektron yeniden dağılımı (Şekil 8.23), gelişmiş yüzey stabilizasyonunun bir göstergesidir. Li atomları Se atomlarına kıyasla daha fazla yük alır, bu da Li bölgelerinin etkileşime hâkim olduğunu doğrular. Li_2Se 'deki Se atomları Se(0001)'e göre daha zayıf yük boşalması gösterir. Yük delokalizasyonu Li_2Se üzerinde daha zayıftır, yani PAA-CA Li_2Se 'yi stabilize eder ancak Se(0001) kadar güçlü değildir. Li_2Se , bağlayıcı adsorpsiyonundan sonra bile daha yarı iletken bir karakter sergiler, bu da PAA-CA'nın ciddi elektronik değişikliklere neden olmadığını gösterir. Hesaplamalı bulgular, PAA-CA'nın Li_2Se 'nin elektrokimyasal kararlılığını neden koruduğunu ve Li_2Se döngü testlerinde gözlemlenen bant aralığı azalmasını önemli ölçüde etkilemediğini açıklayabilir. Bununla birlikte, Li_2Se elektrotların neden zaman içinde hala bozulduğunu tam olarak açıklamazlar, bu da ek stabilizatörlerin veya elektrolit etkilerinin bir rol oynadığını düşündürür. Benzer şekilde, DFT tek başına Li_2Se 'deki iyonik difüzyonu yakalayamaz, bu da moleküler dinamik simülasyonlarının döngü sırasında uzun vadeli bağlayıcı stabilitesini ortaya çıkarabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 8.23: Temiz yüzeye ve vakumda CA-PAA'ya göre $\text{Li}_2\text{Se}(111)$ yüzeyinde CA-PAA adsorpsiyonu üzerine atomik yüklerdeki değişiklikler. Sayılar, etiketlenen her atom için elektron sayısındaki değişimi (negatif değerler elektron kaybını; pozitif değerler elektron kazancını gösterir) gösterir. (C: siyah, O: kırmızı, H: açık gri, Se: turuncu, Li: gri)

9. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Selenyum, periyodik tabloda kükürt ile aynı grupta yer almakta olup, sahip olduğu avantajlı özellikler sayesinde gelecek vadeden katot malzemeleri arasında değerlendirilmektedir. Ancak, Li-Se pil sistemlerinin sınırlı elektrokimyasal performansı bu teknolojinin ticarileşmesini ciddi şekilde engellemektedir. Bu performans düşüklüğüne yol açan temel problemler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Eter bazlı elektrolitlerde çözünebilir poliselenit bileşiklerinin oluşması ve mekik etkisine sebep olması,
- Karbonat bazlı elektrolitlerde katı-katı dönüşüm mekanizmasından dolayı yavaş reaksiyon kinetiği,
- Se katodu lityum ile reaksiyona girdiğinde deşarj sırasında son ürün olan ve iletken olmayan lityum selenür (Li_2Se) oluşumu ve bu sebeple hacim genişlemesi meydana gelmesi,
- Pil güvenliğini tehdit eden metalik lityumun anot olarak kullanılması.

Bu doğrultuda, tez kapsamında öncelikle farklı elektrolit sistemlerinde çözünme mekanizması farklı in-situ ve ex-situ yöntemlerle incelenmiş, daha sonra Li-Se pillerinde meydana gelen bu problemlerin üstesinden gelebilmek için çözüm yöntemleri geliştirilerek pil performansına etkileri incelenmiştir.

Bölüm 5'te selenyumun elektrokimyasal etkinliğini artırmak için düşük maliyetli ve çevre dostu bir karbon malzemesi olan Ketjen siyahı kullanılarak Se/KB kompoziti bilyalı değirmen kullanılarak kolay bir yöntem olan mekanokimyasal tekniğiyle elde edilmiştir. Ardından, Se/karbon oranı ve öğütme süresi gibi değişkenlerin yanı sıra, elektrolit ve bağlayıcı gibi temel hücre bileşenleri de optimize edilerek uygun parametreler genel hatlarıyla belirlenmiştir.

Pillerin elektrokimyasal performansı kullanılan elektrolit ile yakından ilişkilidir. Yapılan çalışmalar, Li-S pillerde olduğu gibi Li-Se pillerde de eter bazlı elektrolitlerde farklı zincir uzunluklarında poliselenitlerin oluşarak çözünebildiğini göstermektedir. Buna karşın, karbonat bazlı elektrolitlerde poliselenit oluşumu gözlenmemiş ve Se, doğrudan Li_2Se 'ye dönüşmüştür. Bu da karbonat bazlı elektrolitlerin döngüsel performans açısından avantaj sağlayabileceğini göstermektedir. Ancak bazı çalışmalar, bu tür elektrolitlerde poliselenitlerin çözünmesini önlemek için ara

ürünlerin gözenekli karbon yapılar içine hapsedilmesi gerektiğini öne sürmektedir. Bu nedenle, elektrolit çözücülerinin Li-Se pil performansı üzerindeki etkilerinin detaylı bir şekilde incelenmesi önemlidir.

Bölüm 6'da karbonat ve eter bazlı elektrolitlerde poliselenitlerin varlığını araştırmak amacıyla, ara poliselenit türlerinin yerinde incelenmesine yönelik olarak 4-elektrotlu döngüsel voltametri (CV) ve 3-elektrotlu elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniklerinden yararlanılmıştır. Eter bazlı elektrolitlerle kullanılan modifiye edilmiş 4-elektrotlu Swagelok hücrelerinde, çözülmüş poliselenit türlerinin oluştuğu tespit edilmiştir. CV eğrilerinin katodik piklerinin entegrasyonu ile elde edilen kümülatif yükler, eter bazlı elektrolitteki çözünebilir poliselenit konsantrasyonu ile ilişkilendirilmiştir. Aksine, karbonat bazlı elektrolitlerde hem deşarj hem de şarj işlemleri sırasında CV piki gözlenmemiştir; bu durum çözülmüş poliselenit türlerinin oluşmadığına işaret etmektedir. 3-elektrot hücresi ile yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizlerinde, TEGDME çözücüsüne sahip hücre için elektrolit direnci değerinin önce arttığı, ardından keskin bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Bu elektrolit direncindeki değişim, çözeltideki poliselenit konsantrasyonu ve selenyumun ilk olarak uzun zincirli poliselenitlere ardından daha kısa zincirli poliselenitlere dönüşmesi ile açıklanmıştır. EC-DMC çözeltisindeki elektrolit direnci değeri ise aynı değerde hemen hemen sabit kalır; bu durum, 4-elektrot ile de gözlemlendiği gibi karbonat bazlı elektrolitlerde poliselenitlerin çözünmez olduğunu göstermiştir. OCV izleme testi (kendi kendine deşarj olaylarını gözlemleme) ile de elde edilen bu sonuçlar doğrulanmıştır. Böylece, elektrolit çözücülerinin Li-Se pil performansı üzerindeki etkileri, karmaşık cihazlara ihtiyaç duyulmadan, modifiye edilmiş Swagelok hücreleri ile kolay ve ekonomik bir şekilde araştırılmıştır.

Daha sonra Li-Se hücrelerinin farklı elektrolitlerdeki elektrokimyasal davranışlarını izlemek için bir UV-vis kuvvet hücresi kullanılmıştır. Hem kuvvet hücrelerindeki elektrolitlerin renk değişimleri hem de ex-situ UV-vis spektroskopisi analizleri ile elde edilen karakteristik absorpsiyon pikleri, eter bazlı elektrolit çözücüsünde poliselenit türlerinin oluşumuna işaret etmiştir. Daha sonra, SnCl_2 tozunun çözülmüş poliselenitler için adsorpsiyon kabiliyeti UV-vis spektroskopisi kullanılarak araştırılmış ve adsorbe edilen poliselenit miktarı bir kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplanmıştır. Böylece, daha önce kükürt bileşiklerinin adsorpsiyonu için kullanılan SnCl_2 'nin, poliseleniti de adsorpladığı ve adsorpsiyon kapasitesinin kantitatif olarak

hesaplanabildiği gösterilmiştir. Elektrokimyasal testlerde, oPANVP/SnCl₂ ara tabakası SnCl₂'nin adsorpsiyon yeteneğini göstermek için kullanılmıştır. oPANVP/SnCl₂ ara tabakası kullanıldığında elektrokimyasal performansın arttığı gözlemlenmiştir. UV-vis spektroskopisi ve elektrokimyasal testlerden elde edilen sonuçlar, az miktarda SnCl₂'nin bile pilde oluşan poliselenitleri adsorbe edebildiğini göstermiştir. Ayrıca, oPANVP/SnCl₂ ara tabaksının poliselenitlerin hapsedilmesi üzerindeki etkisi OCV izleme testleri (kendi kendine deşarj) ve EIS testleri ile de doğrulanmıştır. Çalışmanın bu kısmında, Li-Se pillerinde eter bazlı elektrolitlerdeki çözünür poliselenitleri hapsetmek için adsorban olarak kullanılan ara tabakanın önemi vurgulanmıştır.

Bölüm 7'de, karbonat bazlı elektrolitlerde oluşan son ürün Li₂Se'nin dönüşümünü kolaylaştırmak ve sistemin genel performansını artırmak için, Li-Se pillerde elektrokatalizör/elektroadsorbent yaklaşımı uygulanmıştır. Kullanılan elektroadsorbent/elektrokatalizörler Se/KB katot malzemesine katkı maddesi olarak doğrudan eklenerek kullanılmıştır. Elektroadsorbent/elektrokatalizörler ile hazırlanan katot elektrotların, elektroadsorbent/elektrokatalizör içermeyen katot elektrotlar ile kıyaslanarak çevrim boyunca elektrot yüzeyinde oluşan Li₂Se yapılarının oluşumu ve çözünmesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bunun için Fransa, PSL Üniversitesinden temin edilen metal organik çerçeve çeşitlerinden MIL-91(Al) ve basit hidrotermal yöntem ile sentezlenen spinel yapıdaki CuCo₂O₄ elektrokatalizör olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal test sonuçları, her iki çalışma için de elektrokatalizör içeren kompozitlerin içermeyen kompozitlere kıyasla üstün hız kabiliyeti, döngü kararlılığı ve daha düşük polarizasyon sergilediğini ortaya koymuştur. Elektrokatalizör varlığı, GITT ile belirlenen daha yüksek Li⁺ difüzyon katsayılarının kanıtladığı gibi elektrot içindeki Li-iyon taşınımını artırmıştır. 2D ve 3D Bode analizi, elektrokatalizör ile hücrenin daha hızlı yük depolama dinamiklerini gösteren daha yüksek oranda kapasitif katkı göstermiştir. Bu sonuçlar, Se ↔ Li₂Se'nin tek adımlı katı-katı dönüşüm reaksiyonunu etkili bir şekilde geliştirdiği kanıtlamaktadır. MIL-91(Al) içeren hücre, 200 döngüden sonra 20 C'lik yüksek akım yoğunluğunda bile 320 mAh/g'lık yüksek kapasite gösteriyorken, CuCo₂O₄ içeren hücre 200 döngüden sonra 10C'lik yüksek akım yoğunluğunda 315 mAh/g'lık kayda değer bir spesifik kapasiteye ulaşmaktadır.

Ayrıca, DFT hesaplamaları ve moleküler dinamik simülasyonları, Li₂Se'nin MIL-91(Al) çerçevesi içindeki adsorpsiyon mekanizmasına ilişkin içgörü sağlayarak

adsorbat (Li_2Se) ve MOF arasındaki güçlü etkileşimi vurgulamaktadır. Li_2Se , MIL-91(Al) organik bağlayıcısındaki fosfonat grubuna ait yakın konumdaki serbest (bağ yapmamış) oksijenlere tutunur. Böylece, Li-Se-Li bağ açısının gevşemesine neden olur ve genel yapının stabilizasyonunu sağlar. Bu bulgular, MIL-91(Al)'in Li_2Se 'nin kontrollü birikimini ve ayrışmasını etkili bir şekilde teşvik ederek Li-Se pillerinin genel elektrokimyasal performansını geliştirdiğini göstermektedir. CuCo_2O_4 için gerçekleştirilen DFT analizi, Co ile sonlandırılmış (311) yüzeyin, Cu ve O ile sonlandırılmış yüzeylere kıyasla termodinamik olarak en kararlı konfigürasyon olduğunu ortaya koymuştur. Nudged Elastic Band (NEB) hesaplamaları ise, Li_2Se 'nin ihmal edilebilir bir aktivasyon enerjisiyle $\text{Li} + \text{LiSe}$ 'ye bariyersiz bir şekilde kendiliğinden ayrışabildiğini doğrulamıştır. Bader yük analizi de Li_2Se 'de Li atomları yük aktarırken Se'nin $-0.33 e^-$ yükünü koruduğunu ve ikinci elektronun oksit yüzeyindeki belirli O ve Co atomları üzerinde biriktiğini doğrulamaktadır.

Kullanılan elektrokatalizörlerin Li-Se pilleri üzerindeki etkisini açıkça göstermek için, bu çalışmalar ile önceki çalışmalar arasındaki bir karşılaştırma **Tablo 9.1**'de sunulmuştur. Her iki elektrokatalizörün kullanıldığı sonuçlardan da açıkça görülmektedir ki; Se/KB kompozitine az miktarda elektrokatalizör eklenmesi, kompozitin yüksek akım yoğunluğunda bile mükemmel elektrokimyasal performans elde etmesini sağlamıştır.

Tablo 9.1: Li-Se pil sistemlerinde kullanılan elektrokatalizörlerin elektrokimyasal performanslarının kendi aralarında ve literatürde yapılan çalışmalar ile karşılaştırılması.

<i>Kompozit</i>	<i>Akım Yoğunluğu (1C=675/678 mA/g)</i>	<i>Spesifik Kapasite (mAh/g)</i>	<i>Çevrim Sayısı</i>	<i>Elektrolit tipi</i>	<i>Ref.</i>
<i>MIL-91(Al)/Se</i>	1C	530	100	Karbonat	<i>Bu çalışma [224] (Bölüm 7)</i>
	20C	320	200		
<i>CCO/Se</i>	10C	315	200	Karbonat	
<i>Se@CPCF</i>	0.2C	500	500	Karbonat	[131]
<i>APPC/Se@PDA</i>	0.2C	536	220	Karbonat	[171]
	2C	645	700		
<i>NiS₂-HPC/Se</i>	0.5C	569	500	Karbonat	[65]
	1C	549	400		
<i>Ni-NC/Se</i>	0.2C	495	200	Karbonat	[137]
	4C	225	1000		
<i>ZnCo-NC/Se</i>	0.2C	549	100	Karbonat	[225]
	2C	396	1000		
<i>Se/Co-NC</i>	1C	480	200	Karbonat	[226]
<i>Se/CoTe₂-MD</i>	0.5C	454	200	Eter	[227]
<i>Se@3D MIL-68 (Al)@MWCNTs</i>	0.2C	453	200	Eter	[125]
<i>Se@MoC@FC</i>	0.2C	482	100	Ether	[228]
<i>Se@CoSnO₃/CNTs</i>	0.2C	330	200	Ether	[172]

Tüm bu sonuçlar, elektrokatalizör kullanımının Li-Se pillerinin elektrokimyasal performansını arttırmak için etkili bir yaklaşım olduğuna ve Li-Se bataryalarının uygulamalarını kolaylaştırma potansiyeline sahip olduğuna dair ikna edici kanıtlar sunmaktadır.

Bölüm 8'de hidrojen bağlarıyla zenginleştirilmiş ve kendi kendini iyileştirme özelliklerine sahip elastik bir çapraz bağlayıcı olan PAA-CA, selenyum katotlarda kullanılmak üzere basit bir yöntemle sentezlenmiştir. PAA-CA bağlayıcılı elektrot, selenyum katot ve alüminyum folyo arasında güçlü bir yapışma göstermiştir. Yüzey morfolojisinin AFM ve SEM karakterizasyonları, PAA-CA bağlayıcının lityum alma/verme süreçleri sırasında hacim değişikliklerini etkili bir şekilde karşıladığını ve böylece Se elektrodunun yapısal stabilitesini koruduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, kendi kendini iyileştiren PAA-CA bağlayıcının hücre içinde hızlı lityum-iyon taşınmasını kolaylaştırdığı görülmüştür. Bu olağanüstü özellikler sayesinde, PAA-CA bağlayıcılı hücre, 100 döngüden sonra 1C'de (1C = 675 mA/g) yaklaşık 551 mAh/g'lık yüksek bir özgül kapasite ve 400 döngüden sonra 5 C'lik yüksek akım yoğunluğunda

bile yaklaşık 433 mAh/g'lık dikkate değer bir özgül kapasite sergilemiştir. Hesaplamalı analiz, PAA ve CA arasındaki güçlü hidrojen bağına ortaya çıkararak vakumda bant boşluklarının azalmasına neden olmuş, bağlayıcı esnekliği ve kendi kendini iyileştirme ile ilgili deneysel iddiaları desteklemiştir. Hem Se(0001) hem de Li₂Se(111) yüzeylerinde, CA-PAA adsorpsiyonu gelişmiş stabilite ve yük transferine yol açmaktadır. Hesaplama sonuçları, PAA-CA'nın elektrokimyasal performansı olumsuz etkilemeden yapışma ve yüzey stabilitesini artırdığını gösteren deneysel bulguları güçlü biçimde desteklemektedir.

Literatürde bağlayıcılar özelinde yalnızca iki çalışma bulunmakta olup, bu durum söz konusu alanın sınırlı incelendiğini göstermektedir. Kullanılan PAA-CA bağlayıcısının Li-Se pillerine etkisini net bir şekilde ortaya koymak amacıyla, bu çalışmada elde edilen sonuçlar önceki literatürle karşılaştırmalı olarak **Tablo 9.2**'de verilmiştir. Elde edilen veriler, bu bağlayıcı kompozitin yüksek akım yoğunluklarında dahi etkileyici bir elektrokimyasal performans sergilediğini göstermektedir.

Tablo 9.2: Li-Se pil sistemlerinde kullanılan PAA-CA bağlayıcısı ve literatürde raporlanan bağlayıcı çalışmalarının elektrokimyasal performanslarının karşılaştırılması.

<i>Bağlayıcı</i>	<i>Akım Yoğunluğu (1C=675 mA/g)</i>	<i>Spesifik Kapasite (mAh/g)</i>	<i>Çevrim Sayısı</i>	<i>Elektrolit tipi</i>	<i>Ref.</i>
<i>PAA-CA</i>	1C	551	100	Karbonat	Bu çalışma
	5C	433	400		
<i>Fe@SA</i>	0.2C	402	200	Karbonat	[54]
	1C	368	2000		
<i>OG (Bamya Sakızı)</i>	0.2C	218	100	Eter	[55]

Bu tez çalışmasında, lityum-selenyum (Li-Se) pil sistemlerinde karşılaşılan temel zorluklar kapsamlı şekilde incelenmiş ve bu zorluklara yönelik çeşitli çözüm önerileri geliştirilmiştir. Uygulanan yöntemler sayesinde Li-Se pil sistemlerinin elektrokimyasal performansı önemli ölçüde iyileştirilmiş; elde edilen bulgular ile literatüre anlamlı ve özgün katkılar sunulmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Liu Z., Liu G., Cheng L., Gu J., Yuan H., Chen Y., Wu Y., (2024), "Development of sustainable and efficient recycling technology for spent Li-ion batteries: Traditional and transformation go hand in hand", *Green Energy & Environment*, 9 (5), 802-830.
- [2] Nyamathulla S., Dhanamjayulu C., (2024), "A review of battery energy storage systems and advanced battery management system for different applications: Challenges and recommendations", *Journal of Energy Storage*, 86, 111179.
- [3] Emrani A., Berrada A., (2024), "A comprehensive review on techno-economic assessment of hybrid energy storage systems integrated with renewable energy", *Journal of Energy Storage*, 84, 111010.
- [4] Mitali J., Dhinakaran S., Mohamad A. A., (2022), "Energy storage systems: a review", *Energy Storage and Saving*, 1 (3), 166-216.
- [5] Jin Y., Deng N., Li Y., Wang H., Zhang M., Kang W., Cheng B., (2024), "Advanced preparation and application of bimetallic materials in lithium-sulfur batteries: A review", *Journal of Energy Chemistry*, 88, 469-512.
- [6] Jin W., Zhang X., Liu M., Zhao Y., Zhang P., (2024), "High-Performance Li-S Batteries Boosted by Redox Mediators: A Review and Prospects", *Energy Storage Materials*, 67, 103223.
- [7] Ma L., Wu J., Li Y., Lv Y., Li B., Jin Z., (2021), "Rational design of carbon nanotube architectures for lithium–chalcogen batteries: Advances and perspectives", *Energy Storage Materials*, 42, 723-752.
- [8] Liu J., Wang F., Wei H., Liu Y., Zhai X., Wen S., Zhang Q., (2024), "Fabrication and application of binder-free cathodes in high-performance lithium-chalcogen (S, Se, Te) batteries: A review", *Chinese Chemical Letters*, 110475.
- [9] Wang W.-P., Zhang J., Yin Y.-X., Duan H., Chou J., Li S.-Y., Yan M., Xin S., Guo Y.-G., (2020), "A Rational Reconfiguration of Electrolyte for High-Energy and Long-Life Lithium–Chalcogen Batteries", *Advanced Materials*, 32 (23), 2000302.
- [10] Fu A., Wang C., Pei F., Cui J., Fang X., Zheng N., (2019), "Recent Advances in Hollow Porous Carbon Materials for Lithium–Sulfur Batteries", *Small*, 15 (10), 1804786.
- [11] Xie Z. H., Huang Z. X., Rong M. Z., Zhang M. Q., (2020), "Imparting high robustness and suppression ability of shuttle effect to sulfur cathode in the Li–S battery via a novel multifunctional binder", *Materials Today Energy*, 18, 100555.
- [12] Liu L., Hou Y., Wu X., Xiao S., Chang Z., Yang Y., Wu Y., (2013), "Nanoporous selenium as a cathode material for rechargeable lithium–selenium batteries", *Chemical Communications*, 49 (98), 11515-11517.

- [13] Luo C., Xu Y., Zhu Y., Liu Y., Zheng S., Liu Y., Langrock A., Wang C., (2013), "Selenium@Mesoporous Carbon Composite with Superior Lithium and Sodium Storage Capacity", *ACS Nano*, 7 (9), 8003-8010.
- [14] Li Z., Yuan L., Yi Z., Liu Y., Huang Y., (2014), "Confined selenium within porous carbon nanospheres as cathode for advanced Li–Se batteries", *Nano Energy*, 9, 229-236.
- [15] Jiang S., Zhang Z., Lai Y., Qu Y., Wang X., Li J., (2014), "Selenium encapsulated into 3D interconnected hierarchical porous carbon aerogels for lithium–selenium batteries with high rate performance and cycling stability", *Journal of Power Sources*, 267, 394-404.
- [16] Xu G.-L., Liu J., Amine R., Chen Z., Amine K., (2017), "Selenium and Selenium–Sulfur Chemistry for Rechargeable Lithium Batteries: Interplay of Cathode Structures, Electrolytes, and Interfaces", *ACS Energy Letters*, 2 (3), 605-614.
- [17] He B., Liu D., Cheng Z., Miao Z., Rao Z., Zhang H., Yuan L., Li Z., Huang Y., (2022), "Enabling Selenium-Rich SeS Cathodes to Work in Carbonate-Based Electrolytes", *Advanced Energy Materials*, 12 (1), 2102832.
- [18] Chang Z., Xu J., Zhang X., (2017), "Recent Progress in Electrocatalyst for Li-O₂ Batteries", *Advanced Energy Materials*, 7 (23), 1700875.
- [19] Abraham K. M., Jiang Z., (1996), "A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery", *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (1), 1.
- [20] Ogasawara T., Débart A., Holzapfel M., Novák P., Bruce P. G., (2006), "Rechargeable Li₂O₂ Electrode for Lithium Batteries", *Journal of the American Chemical Society*, 128 (4), 1390-1393.
- [21] Chen K., Yang D.-Y., Huang G., Zhang X.-B., (2021), "Lithium–Air Batteries: Air-Electrochemistry and Anode Stabilization", *Accounts of Chemical Research*, 54 (3), 632-641.
- [22] Wang H., Wang X., Li M., Zheng L., Guan D., Huang X., Xu J., Yu J., (2020), "Porous Materials Applied in Nonaqueous Li–O₂ Batteries: Status and Perspectives", *Advanced Materials*, 32 (44), 2002559.
- [23] Ji X., Lee K. T., Nazar L. F., (2009), "A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries", *Nature Materials*, 8 (6), 500-506.
- [24] Bruce P. G., Freunberger S. A., Hardwick L. J., Tarascon J.-M., (2012), "Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage", *Nature Materials*, 11 (1), 19-29.
- [25] Yang Y., Zheng G., Cui Y., (2013), "Nanostructured sulfur cathodes", *Chemical Society Reviews*, 42 (7), 3018-3032.

- [26] Yim T., Park M.-S., Yu J.-S., Kim K. J., Im K. Y., Kim J.-H., Jeong G., Jo Y. N., Woo S.-G., Kang K. S., Lee I., Kim Y.-J., (2013), "Effect of chemical reactivity of polysulfide toward carbonate-based electrolyte on the electrochemical performance of Li-S batteries", *Electrochimica Acta*, 107, 454-460.
- [27] Gao J., Lowe M. A., Kiya Y., Abruña H. D., (2011), "Effects of Liquid Electrolytes on the Charge–Discharge Performance of Rechargeable Lithium/Sulfur Batteries: Electrochemical and in-Situ X-ray Absorption Spectroscopic Studies", *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (50), 25132-25137.
- [28] Zhou L., Danilov D. L., Qiao F., Wang J., Li H., Eichel R.-A., Notten P. H. L., (2022), "Sulfur Reduction Reaction in Lithium–Sulfur Batteries: Mechanisms, Catalysts, and Characterization", *Advanced Energy Materials*, 12 (44), 2202094.
- [29] Tan J., Ma L., Wang Y., Yi P., Ye C., Fang Z., Li Z., Ye M., Shen J., (2024), "Lithium Sulfur Batteries: Insights from Solvation Chemistry to Feasibility Designing Strategies for Practical Applications", *Energy & Environmental Materials*, 7 (4), e12688.
- [30] Demir-Cakan R., (2015), "Targeting the role of lithium sulphide formation for the rapid capacity fading in lithium-sulphur batteries", *Journal of Power Sources*, 282, 437-443.
- [31] Kumar R., Liu J., Hwang J.-Y., Sun Y.-K., (2018), "Recent research trends in Li-S batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (25), 11582-11605.
- [32] Deng C., Wang Z., Feng L., Wang S., Yu J., (2020), "Electrocatalysis of sulfur and polysulfides in Li-S batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (38), 19704-19728.
- [33] Yang X., Li X., Adair K., Zhang H., Sun X., (2018), "Structural Design of Lithium–Sulfur Batteries: From Fundamental Research to Practical Application", *Electrochemical Energy Reviews*, 1 (3), 239-293.
- [34] Pathak A. D., Cha E., Choi W., (2024), "Towards the commercialization of Li-S battery: From lab to industry", *Energy Storage Materials*, 72, 103711.
- [35] Saji V. S., Lee C.-W., (2013), "Selenium electrochemistry", *RSC Advances*, 3 (26), 10058-10077.
- [36] Yang C.-P., Yin Y.-X., Guo Y.-G., (2015), "Elemental Selenium for Electrochemical Energy Storage", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6 (2), 256-266.
- [37] Abouimrane A., Dambournet D., Chapman K. W., Chupas P. J., Weng W., Amine K., (2012), "A New Class of Lithium and Sodium Rechargeable Batteries Based on Selenium and Selenium–Sulfur as a Positive Electrode", *Journal of the American Chemical Society*, 134 (10), 4505-4508.

- [38] Cui Y., Abouimrane A., Lu J., Bolin T., Ren Y., Weng W., Sun C., Maroni V. A., Heald S. M., Amine K., (2013), "(De)Lithiation Mechanism of Li/SeS_x (x = 0–7) Batteries Determined by in Situ Synchrotron X-ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy", *Journal of the American Chemical Society*, 135 (21), 8047-8056.
- [39] Li X., Liang J., Hou Z., Zhang W., Wang Y., Zhu Y., Qian Y., (2015), "A New Salt-Baked Approach for Confining Selenium in Metal Complex-Derived Porous Carbon with Superior Lithium Storage Properties", *Advanced Functional Materials*, 25 (32), 5229-5238.
- [40] Web 1, (2024), <http://large.stanford.edu/courses/2024/ph240/yuan1/docs/usgs-mcs-2024.pdf>, (Erişim Tarihi: 05/06/2025).
- [41] Yang C.-P., Xin S., Yin Y.-X., Ye H., Zhang J., Guo Y.-G., (2013), "An Advanced Selenium–Carbon Cathode for Rechargeable Lithium–Selenium Batteries", *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (32), 8363-8367.
- [42] Cui Y., Abouimrane A., Sun C.-J., Ren Y., Amine K., (2014), "Li–Se battery: absence of lithium polyselenides in carbonate based electrolyte", *Chemical Communications*, 50 (42), 5576-5579.
- [43] Sun J., Du Z., Liu Y., Ai W., Wang K., Wang T., Du H., Liu L., Huang W., (2021), "State-Of-The-Art and Future Challenges in High Energy Lithium–Selenium Batteries", *Advanced Materials*, 33 (10), 2003845.
- [44] Zhang H., Jia D., Yang Z., Yu F., Su Y., Wang D., Shen Q., (2017), "Alkaline lignin derived porous carbon as an efficient scaffold for lithium-selenium battery cathode", *Carbon*, 122, 547-555.
- [45] Jia M., Lu S., Chen Y., Liu T., Han J., Shen B., Wu X., Bao S.-J., Jiang J., Xu M., (2017), "Three-dimensional hierarchical porous tubular carbon as a host matrix for long-term lithium-selenium batteries", *Journal of Power Sources*, 367, 17-23.
- [46] Wang J., Han W.-Q., (2022), "A Review of Heteroatom Doped Materials for Advanced Lithium–Sulfur Batteries", *Advanced Functional Materials*, 32 (2), 2107166.
- [47] Luo X.-W., Zhou M.-R., Ran M.-J., Xun D.-X., He J.-L., Hu Z.-Y., Mohamed H. S. H., Liu J., Chen L.-H., Li Y., Su B.-L., (2024), "2D ZIF-8 derived N-doped porous carbon nanosheets for high-performance Li-Se batteries", *Chemical Engineering Journal*, 488, 150885.
- [48] Gu X.-X., Kuang L.-Y., Lin J., Qiao S., Ma S., Li Y., Wang Q., Dai J.-H., Zhou X., Zhou H.-Y., Chen T.-Z., (2023), "Highly porous nitrogen-doped biochar nanosheets for high-performance Li–Se batteries", *Rare Metals*, 42 (3), 822-829.
- [49] Zhao X., Yin L., Zhang T., Zhang M., Fang Z., Wang C., Wei Y., Chen G., Zhang D., Sun Z., Li F., (2018), "Heteroatoms dual-doped hierarchical porous carbon-selenium composite for durable Li–Se and Na–Se batteries", *Nano Energy*, 49, 137-146.

- [50] Lu P., Liu F., Zhou F., Qin J., Shi H., Wu Z.-S., (2021), "Lignin derived hierarchical porous carbon with extremely suppressed polyselenide shuttling for high-capacity and long-cycle-life lithium–selenium batteries", *Journal of Energy Chemistry*, 55, 476-483.
- [51] Xia Q., Hu J., Chen Q., Zhang L., (2022), "N/S Co-doped microporous carbon derived from PSSH-Melamine salt solution as cathode host for Lithium-Selenium batteries", *Journal of Colloid And Interface Science*, 610, 643-652.
- [52] Wang H., Li S., Chen Z., Liu H. K., Guo Z., (2014), "A novel type of one-dimensional organic selenium-containing fiber with superior performance for lithium–selenium and sodium–selenium batteries", *RSC Advances*, 4 (106), 61673-61678.
- [53] Yi Z., Yuan L., Sun D., Li Z., Wu C., Yang W., Wen Y., Shan B., Huang Y., (2015), "High-performance lithium–selenium batteries promoted by heteroatom-doped microporous carbon", *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (6), 3059-3065.
- [54] Cheng L., Sun Y., Ma C., Feng J., Liu J., Liu A., Yue H., Du F., Zhang D., (2022), "Constructing durable ultra-high loading and areal capacity lithium/sodium-selenium batteries via a robust aqueous network binder", *Chemical Engineering Journal*, 431, 133703.
- [55] Xia Y., Tong J., Lu C., He X., Gan Y., Huang H., Zhang J., Xia X., Zhang W., Xiao Z., Fang R., (2024), "Natural okra gum as functional binder enables highly stable Lithium–Selenium batteries", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 187, 111865.
- [56] Xu Q.-T., Xue H.-G., Guo S.-P., (2019), "Status and prospects of SexSy cathodes for lithium/sodium storage", *Inorganic Chemistry Frontiers*, 6 (6), 1326-1340.
- [57] Luo C., Zhu Y., Wen Y., Wang J., Wang C., (2014), "Carbonized Polyacrylonitrile-Stabilized SeS_x Cathodes for Long Cycle Life and High Power Density Lithium Ion Batteries", *Advanced Functional Materials*, 24 (26), 4082-4089.
- [58] Xu G.-L., Ma T., Sun C.-J., Luo C., Cheng L., Ren Y., Heald S. M., Wang C., Curtiss L., Wen J., Miller D. J., Li T., Zuo X., Petkov V., Chen Z., Amine K., (2016), "Insight into the Capacity Fading Mechanism of Amorphous Se₂S₅ Confined in Micro/Mesoporous Carbon Matrix in Ether-Based Electrolytes", *Nano Letters*, 16 (4), 2663-2673.
- [59] Lu C., Fang R., Wang K., Xiao Z., kumar G. G., Gan Y., He X., Huang H., Zhang W., Xia Y., (2021), "Supercritical CO₂ Synthesis of Freestanding Se_{1-x}S_x Foamy Cathodes for High-Performance Li-Se_{1-x}S_x Battery", Volume 9 - 2021.
- [60] Eftekhari A., (2017), "The rise of lithium–selenium batteries", *Sustainable Energy & Fuels*, 1 (1), 14-29.

- [61] Lu C., Zhang W., Fang R., Xiao Z., Huang H., Gan Y., Zhang J., He X., Liang C., Zhu D., Xia Y., (2021), "Facile and efficient synthesis of Li₂Se particles towards high-areal capacity Li₂Se cathode for advanced Li–Se battery", *Sustainable Materials and Technologies*, 29, e00288.
- [62] Wu F., Lee J. T., Xiao Y., Yushin G., (2016), "Nanostructured Li₂Se cathodes for high performance lithium-selenium batteries", *Nano Energy*, 27, 238-246.
- [63] Lim W.-G., Kim S., Jo C., Lee J., (2019), "A Comprehensive Review of Materials with Catalytic Effects in Li–S Batteries: Enhanced Redox Kinetics", *Angewandte Chemie International Edition*, 58 (52), 18746-18757.
- [64] Wu K., Wang J., Xu C., Jiao X., Hu X., Guan W., (2021), "Hollow Spherical α -MoO₃: An Effective Electrocatalyst of Polyselenides for Lithium–Selenium Batteries", *ACS Applied Energy Materials*, 4 (9), 10203-10212.
- [65] Li J., Yan D., Wang Y., Wu R., Niu X., Jiang J., Qin J., Yu L., Blackwood D. J., Chen J. S., (2023), "NiS₂ nanoparticles decorated hierarchical porous carbon for high-performance lithium-selenium batteries", *Electrochimica Acta*, 472, 143422.
- [66] Wu K., He H., Xue Q., Zhang C., Qi X., Cabot A., Hu X., (2023), "CoSe₂-decorated carbon nanofibers: A catalytic electrode for uniform Li₂Se nucleation in lithium-selenium batteries", *Chemical Engineering Journal*, 466, 142988.
- [67] Feng J., Shi C., Dong H., Zhang C., Liu W., Liu Y., Wang T., Zhao X., Chen S., Song J., (2023), "Design of ZnSe-CoSe heterostructure decorated in hollow N-doped carbon nanocage with generous adsorption and catalysis sites for the reversibly fast kinetics of polysulfide conversion", *Journal of Energy Chemistry*, 86, 135-145.
- [68] Zhang J., He H., Liu L., Wang G., Chen J., Hu Z., Hu X., (2024), "Built-in electric field by CoSe₂-CoS₂ mott schottk heterostructure: Promoting rapid conversion and ordered deposition of polyselenides in lithium selenium batteries", *Chemical Engineering Journal*, 483, 149401.
- [69] Feng J., Zhang C., Liu W., Yu S., Wang L., Wang T., Shi C., Zhao X., Chen S., Chou S., Song J., (2024), "Enabling Efficient Anchoring-Conversion Interface by Fabricating Double-Layer Functionalized Separator for Suppressing Shuttle Effect", *Angewandte Chemie International Edition*, 63 (41), e202407042.
- [70] Tian H., Tian H., Wang S., Chen S., Zhang F., Song L., Liu H., Liu J., Wang G., (2020), "High-power lithium–selenium batteries enabled by atomic cobalt electrocatalyst in hollow carbon cathode", *Nature Communications*, 11 (1), 5025.
- [71] Xia Q., Zou Y., Yan K., Bao L., Chen H., Yue H., (2024), "In-situ texturing hollow carbon host anchored with Fe single atoms accelerating solid-phase redox for Li-Se batteries", *Journal of Colloid And Interface Science*, 667, 282-290.
- [72] Zhang Q., Cai L., Liu G., Li Q., Jiang M., Yao X., (2020), "Selenium-Infused Ordered Mesoporous Carbon for Room-Temperature All-Solid-State Lithium–

Selenium Batteries with Ultrastable Cyclability", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12 (14), 16541-16547.

[73] Mendes T. C., Nguyen C., Barlow A. J., Cherepanov P. V., Forsyth M., Howlett P. C., MacFarlane D. R., (2020), "A safe Li–Se battery in an ionic liquid-based electrolyte operating at 25–70 °C by using a N,S,O tri-doped mesoporous carbon host material", *Sustainable Energy & Fuels*, 4 (5), 2322-2332.

[74] Qi X., Yang Y., Jin Q., Yang F., Xie Y., Sang P., Liu K., Zhao W., Xu X., Fu Y. J. A. C., (2020), "Two-plateau Li-Se chemistry for high volumetric capacity Se cathodes", 132 (33), 14012-14018.

[75] Zhao J., Guo W., Fu Y., (2020), "Performance enhancement of Li–Se batteries by manipulating redox reactions pathway", *Materials Today Energy*, 17, 100442.

[76] Han K., Liu Z., Ye H., Dai F., (2014), "Flexible self-standing graphene–Se@CNT composite film as a binder-free cathode for rechargeable Li–Se batteries", *Journal of Power Sources*, 263, 85-89.

[77] Zhou Y., Li Z., Lu Y.-C., (2017), "A stable lithium–selenium interface via solid/liquid hybrid electrolytes: Blocking polyselenides and suppressing lithium dendrite", *Nano Energy*, 39, 554-561.

[78] Kalimuthu B., Nallathamby K., (2018), "Optimization of Structure and Porosity of Nitrogen Containing Mesoporous Carbon Spheres for Effective Selenium Confinement in Futuristic Lithium–Selenium Batteries", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (5), 7064-7077.

[79] Che H., Chen S., Xie Y., Wang H., Amine K., Liao X.-Z., Ma Z.-F., (2017), "Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries", *Energy & Environmental Science*, 10 (5), 1075-1101.

[80] Ryu H.-S., Ahn H.-J., Kim K.-W., Ahn J.-H., Cho K.-K., Nam T.-H., Kim J.-U., Cho G.-B., (2006), "Discharge behavior of lithium/sulfur cell with TEGDME based electrolyte at low temperature", *Journal of Power Sources*, 163 (1), 201-206.

[81] Liu J., Zhou Y., Yan T., Gao X.-P., (2024), "Perspectives of High-Performance Li–S Battery Electrolytes", *Advanced Functional Materials*, 34 (4), 2309625.

[82] Huang Y., Zhao L., Li L., Xie M., Wu F., Chen R., (2019), "Electrolytes and Electrolyte/Electrode Interfaces in Sodium-Ion Batteries: From Scientific Research to Practical Application", *Advanced Materials*, 31 (21), 1808393.

[83] Li Y., Lu J., Cheng X., Shi H., Zhang Y., (2018), "Interfacial lithiation induced leapfrog phase transformation in carbon coated Se cathode observed by in-situ TEM", *Nano Energy*, 48, 441-447.

[84] Zhou X., Gao P., Sun S., Bao D., Wang Y., Li X., Wu T., Chen Y., Yang P., (2015), "Amorphous, Crystalline and Crystalline/Amorphous Selenium Nanowires

and Their Different (De)Lithiation Mechanisms", *Chemistry of Materials*, 27 (19), 6730-6736.

[85] Fang R., Zhou G., Pei S., Li F., Cheng H.-M., (2015), "Localized polyselenides in a graphene-coated polymer separator for high rate and ultralong life lithium–selenium batteries", *Chemical Communications*, 51 (17), 3667-3670.

[86] Zhang F., Guo X., Xiong P., Zhang J., Song J., Yan K., Gao X., Liu H., Wang G., (2020), "Interface Engineering of MXene Composite Separator for High-Performance Li–Se and Na–Se Batteries", *Advanced Energy Materials*, 10 (20), 2000446.

[87] Wang C.-Y., Dong W.-D., Wang L., Wu L., Hu Z.-Y., Chen L.-H., Li Y., Su B.-L., (2022), "Dual catalysis-adsorption function modified separator towards high-performance Li-Se battery", *Applied Surface Science*, 599, 153932.

[88] Zhang Z., Zhang Z., Zhang K., Yang X., Li Q., (2014), "Improvement of electrochemical performance of rechargeable lithium–selenium batteries by inserting a free-standing carbon interlayer", *RSC Advances*, 4 (30), 15489-15492.

[89] Gu X., Tong C.-J., Rehman S., Liu L.-M., Hou Y., Zhang S., (2016), "Multifunctional Nitrogen-Doped Loofah Sponge Carbon Blocking Layer for High-Performance Rechargeable Lithium Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (25), 15991-16001.

[90] Lee S.-Y., Choi Y., Kwon S.-H., Bae J.-S., Duck Jeong E., (2019), "Cracking resistance and electrochemical performance of silicon anode on binders with different mechanical characteristics", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 74, 216-222.

[91] Kwon T.-w., Choi J. W., Coskun A., (2018), "The emerging era of supramolecular polymeric binders in silicon anodes", *Chemical Society Reviews*, 47 (6), 2145-2164.

[92] Salihoglu O., Demir-Cakan R., (2017), "Factors Affecting the Proper Functioning of a 3Ah Li-S Pouch Cell", *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (13), A2948.

[93] Zhang R., Yang X., Zhang D., Qiu H., Fu Q., Na H., Guo Z., Du F., Chen G., Wei Y., (2015), "Water soluble styrene butadiene rubber and sodium carboxyl methyl cellulose binder for ZnFe₂O₄ anode electrodes in lithium ion batteries", *Journal of Power Sources*, 285, 227-234.

[94] Karkar Z., Guyomard D., Roué L., Lestriez B., (2017), "A comparative study of polyacrylic acid (PAA) and carboxymethyl cellulose (CMC) binders for Si-based electrodes", *Electrochimica Acta*, 258, 453-466.

[95] Zhang Z., Bao W., Lu H., Jia M., Xie K., Lai Y., Li J., (2012), "Water-Soluble Polyacrylic Acid as a Binder for Sulfur Cathode in Lithium-Sulfur Battery", *ECS Electrochemistry Letters*, 1 (2), A34.

- [96] Wu H.-L., Huff L. A., Gewirth A. A., (2015), "In Situ Raman Spectroscopy of Sulfur Speciation in Lithium–Sulfur Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (3), 1709-1719.
- [97] Zheng D., Liu D., Harris J. B., Ding T., Si J., Andrew S., Qu D., Yang X.-Q., Qu D., (2017), "Investigation of the Li–S Battery Mechanism by Real-Time Monitoring of the Changes of Sulfur and Polysulfide Species during the Discharge and Charge", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (5), 4326-4332.
- [98] Patel M. U. M., Demir-Cakan R., Morcrette M., Tarascon J.-M., Gaberscek M., Dominko R., (2013), "Li-S Battery Analyzed by UV/Vis in Operando Mode", *ChemSusChem*, 6 (7), 1177-1181.
- [99] Dominko R., Demir-Cakan R., Morcrette M., Tarascon J.-M., (2011), "Analytical detection of soluble polysulphides in a modified Swagelok cell", *Electrochemistry Communications*, 13 (2), 117-120.
- [100] Lacey M. J., Yalamanchili A., Maibach J., Tengstedt C., Edström K., Brandell D., (2016), "The Li–S battery: an investigation of redox shuttle and self-discharge behaviour with LiNO₃-containing electrolytes", *RSC Advances*, 6 (5), 3632-3641.
- [101] Zhao X., Yin L., Yang Z., Chen G., Yue H., Zhang D., Sun Z., Li F., (2019), "An alkali metal–selenium battery with a wide temperature range and low self-discharge", *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (38), 21774-21782.
- [102] Manthiram A., Fu Y., Chung S.-H., Zu C., Su Y.-S., (2014), "Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries", *Chemical Reviews*, 114 (23), 11751-11787.
- [103] Cuisinier M., Hart C., Balasubramanian M., Garsuch A., Nazar L. F., (2015), "Radical or Not Radical: Revisiting Lithium–Sulfur Electrochemistry in Nonaqueous Electrolytes", *Advanced Energy Materials*, 5 (16), 1401801.
- [104] Drvarič Talian S., Moškon J., Dominko R., Gaberšček M., (2019), "Impedance response of porous carbon cathodes in polysulfide redox system", *Electrochimica Acta*, 302, 169-179.
- [105] Tang B., Wu H., Du X., Cheng X., Liu X., Yu Z., Yang J., Zhang M., Zhang J., Cui G., (2020), "Highly Safe Electrolyte Enabled via Controllable Polysulfide Release and Efficient Conversion for Advanced Lithium–Sulfur Batteries", *Small*, 16 (5), 1905737.
- [106] Cañas N. A., Hirose K., Pascucci B., Wagner N., Friedrich K. A., Hiesgen R., (2013), "Investigations of lithium–sulfur batteries using electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 97, 42-51.
- [107] Uctepe A., Demir E., Tekin B., Dursun B., Ozturk O., Sel O., Demir-Cakan R., (2020), "Prompt microwave-assisted synthesis of carbon coated Si nanocomposites as anode for lithium-ion batteries", *Solid State Ionics*, 354, 115409.

- [108] Dees D., Gunen E., Abraham D., Jansen A., Prakash J., (2005), "Alternating Current Impedance Electrochemical Modeling of Lithium-Ion Positive Electrodes", *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (7), A1409.
- [109] Franger S., Bach S., Farcy J., Pereira-Ramos J. P., Baffier N., (2003), "An electrochemical impedance spectroscopy study of new lithiated manganese oxides for 3 V application in rechargeable Li-batteries", *Electrochimica Acta*, 48 (7), 891-900.
- [110] Paloukis F., Elmasides C., Farmakis F., Selinis P., Neophytides S. G., Georgoulas N., (2016), "Electrochemical Impedance Spectroscopy study in micro-grain structured amorphous silicon anodes for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 331, 285-292.
- [111] Gu X., Tang T., Liu X., Hou Y., (2019), "Rechargeable metal batteries based on selenium cathodes: progress, challenges and perspectives", *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (19), 11566-11583.
- [112] Demir-Cakan R., Morcrette M., Gangulibabu, Guéguen A., Dedryvère R., Tarascon J.-M., (2013), "Li-S batteries: simple approaches for superior performance", *Energy & Environmental Science*, 6 (1), 176-182.
- [113] Di Lecce D., Carbone L., Gancitano V., Hassoun J., (2016), "Rechargeable lithium battery using non-flammable electrolyte based on tetraethylene glycol dimethyl ether and olivine cathodes", *Journal of Power Sources*, 334, 146-153.
- [114] Li Y., Wu F., Li Y., Liu M., Feng X., Bai Y., Wu C., (2022), "Ether-based electrolytes for sodium ion batteries", *Chemical Society Reviews*, 51 (11), 4484-4536.
- [115] Su Y.-S., Manthiram A., (2012), "Lithium-sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer", *Nature Communications*, 3 (1), 1166.
- [116] Liang G., Wu J., Qin X., Liu M., Li Q., He Y.-B., Kim J.-K., Li B., Kang F., (2016), "Ultrafine TiO₂ Decorated Carbon Nanofibers as Multifunctional Interlayer for High-Performance Lithium-Sulfur Battery", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (35), 23105-23113.
- [117] Kong W., Yan L., Luo Y., Wang D., Jiang K., Li Q., Fan S., Wang J., (2017), "Ultrathin MnO₂/Graphene Oxide/Carbon Nanotube Interlayer as Efficient Polysulfide-Trapping Shield for High-Performance Li-S Batteries", *Advanced Functional Materials*, 27 (18), 1606663.
- [118] Ma Z., Li Z., Hu K., Liu D., Huo J., Wang S., (2016), "The enhancement of polysulfide absorption in LiS batteries by hierarchically porous CoS₂/carbon paper interlayer", *Journal of Power Sources*, 325, 71-78.
- [119] Hang Liu Z., Mao X., Wang S., Li T., Luo Y., Xing J., Fei B., Pan Z., Qun Tian Z., Kang Shen P., (2022), "A bifunctional interlayer fabricated by FeS₂-embedded N-doped carbon nanocages with efficient polysulfide trapping-catalyzing capability for robust Li-S batteries", *Chemical Engineering Journal*, 447, 137433.

- [120] Cengiz E. C., Ozturk O., Hayat Soytaş S., Demir-Cakan R., (2019), "Freestanding oxidized poly(acrylonitrile-co-vinylpyrrolidone)/SnCl₂ nanofibers as interlayer for Lithium-Sulfur batteries", *Journal of Power Sources*, 412, 472-479.
- [121] Zhang Q., Wang Y., Seh Z. W., Fu Z., Zhang R., Cui Y., (2015), "Understanding the Anchoring Effect of Two-Dimensional Layered Materials for Lithium-Sulfur Batteries", *Nano Letters*, 15 (6), 3780-3786.
- [122] Li J., Zhang C., Wu C.-J., Tao Y., Zhang L., Yang Q.-H., (2017), "Improved performance of Li-Se battery based on a novel dual functional CNTs@graphene/CNTs cathode construction", *Rare Metals*, 36 (5), 425-433.
- [123] Xia Y., Lu C., Fang R., Huang H., Gan Y., Liang C., Zhang J., He X., Zhang W., (2019), "Freestanding layer-structure selenium cathodes with ultrahigh Se loading for high areal capacity Li-Se batteries", *Electrochemistry Communications*, 99, 16-21.
- [124] Lei Z., Lei Y., Liang X., Yang L., Feng J., (2020), "High stable rate cycling performances of microporous carbon spheres/selenium composite (MPCS/Se) cathode as lithium-selenium battery", *Journal of Power Sources*, 473, 228611.
- [125] Li C., Wang Y., Li H., Liu J., Song J., Fusaro L., Hu Z.-Y., Chen Y., Li Y., Su B.-L., (2021), "Weaving 3D highly conductive hierarchically interconnected nanoporous web by threading MOF crystals onto multi walled carbon nanotubes for high performance Li-Se battery", *Journal of Energy Chemistry*, 59, 396-404.
- [126] Fan S., Zhang Y., Li S.-H., Lan T.-Y., Xu J.-L., (2017), "Hollow selenium encapsulated into 3D graphene hydrogels for lithium-selenium batteries with high rate performance and cycling stability", *RSC Advances*, 7 (34), 21281-21286.
- [127] He J., Lv W., Chen Y., Xiong J., Wen K., Xu C., Zhang W., Li Y., Qin W., He W., (2017), "Three-dimensional hierarchical C-Co-N/Se derived from metal-organic framework as superior cathode for Li-Se batteries", *Journal of Power Sources*, 363, 103-109.
- [128] Kundu D., Krumeich F., Nesper R., (2013), "Investigation of nano-fibrous selenium and its polypyrrole and graphene composite as cathode material for rechargeable Li-batteries", *Journal of Power Sources*, 236, 112-117.
- [129] Qi X., Yang Y., Jin Q., Yang F., Xie Y., Sang P., Liu K., Zhao W., Xu X., Fu Y., Zhou J., Qie L., Huang Y., (2020), "Two-Plateau Li-Se Chemistry for High Volumetric Capacity Se Cathodes", *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (33), 13908-13914.
- [130] Mukkablā R., Kuldeep, Killi K., Shivaprasad S. M., Deepa M., (2018), "Metal Oxide Interlayer for Long-Lived Lithium-Selenium Batteries", *Chemistry – A European Journal*, 24 (65), 17327-17338.
- [131] Dong W.-D., Li C.-F., Li H.-Y., Wu L., Mohamed H. S. H., Hu Z.-Y., Chen L.-H., Li Y., Su B.-L., (2022), "The chain-mail Co@C electrocatalyst accelerating

one-step solid-phase redox for advanced Li–Se batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 10 (14), 8059-8067.

[132] Li J., Niu Z., Guo C., Li M., Bao W., (2021), "Catalyzing the polysulfide conversion for promoting lithium sulfur battery performances: A review", *Journal of Energy Chemistry*, 54, 434-451.

[133] Zhao H., Yang Q., Zhu D., Yang W., Shi Z., Li X., Ding Y., Guo W., Gu J., Song Y., Sun J., (2024), "Cooperative Co single atoms and Co₂P nanoparticles as catalytic tandem for boosting redox kinetics in Li–S batteries", *Materials Today Energy*, 40, 101504.

[134] Pu J., Shen Z., Zheng J., Wu W., Zhu C., Zhou Q., Zhang H., Pan F., (2017), "Multifunctional Co₃S₄@sulfur nanotubes for enhanced lithium-sulfur battery performance", *Nano Energy*, 37, 7-14.

[135] Wu C., Wu J., Li J., Zou Z., Yang H. B., Wu X., Zeng Q., Dai F., Sun W., Li C. M., (2024), "The Enhancement Mechanism of Different Single-Transition Metal Atomic Catalysts/Sulfur Cathode on High-Performance of Li–S Batteries", *Small*, 20 (1), 2304938.

[136] Fan L., Wang M., Dong X., Gao G.-g., Yu J., Liu H., Liu X., (2022), "V-substitution function on polyoxometalate catalyst for rapid conversion of polyselenides in Li-Se batteries", *Chemical Engineering Journal*, 449, 137819.

[137] Li J., Jiang J., Zhou Y., Chen M., Xiao S., Niu X., Wu R., Yu L., Blackwood D. J., Chen J. S., (2023), "Nickel single-atom catalysts on porous carbon nanosheets for high-performance lithium-selenium batteries", *Energy*, 285, 129434.

[138] Férey G., Millange F., Morcrette M., Serre C., Doublet M.-L., Grenèche J.-M., Tarascon J.-M., (2007), "Mixed-Valence Li/Fe-Based Metal–Organic Frameworks with Both Reversible Redox and Sorption Properties", *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (18), 3259-3263.

[139] Fateeva A., Horcajada P., Devic T., Serre C., Marrot J., Grenèche J.-M., Morcrette M., Tarascon J.-M., Maurin G., Férey G., (2010), "Synthesis, Structure, Characterization, and Redox Properties of the Porous MIL-68(Fe) Solid", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010 (24), 3789-3794.

[140] Demir-Cakan R., Morcrette M., Nouar F., Davoisne C., Devic T., Gonbeau D., Dominko R., Serre C., Férey G., Tarascon J.-M., (2011), "Cathode Composites for Li–S Batteries via the Use of Oxygenated Porous Architectures", *Journal of the American Chemical Society*, 133 (40), 16154-16160.

[141] Tan K., Tan Z., Liu S., Zhao G., Liu Y., Hou L., Yuan C., (2023), "Synergistic design of core–shell V₃S₄@C hosts and homogeneous catalysts promoting polysulfide chemisorption and conversion for Li–S batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 11 (5), 2233-2245.

- [142] Wu F., Li Q., Jin G., Luo Y., Du X., Li J., Zhang Z., (2023), "An orderly arranged dual-role MIL-53(Al) nanorods array rooted on carbon nanotube film for long-life and stable lithium-sulfur batteries", *Nano Research*, 16 (2), 2409-2420.
- [143] Zhang F., Niu T., Wu F., Wu L., Wang G., Li J., (2021), "Highly oriented MIL-101(Cr) continuous films grown on carbon cloth as efficient polysulfide barrier for lithium-sulfur batteries", *Electrochimica Acta*, 392, 139028.
- [144] Kresse G., Hafner J., (1993), "Ab initio molecular dynamics for liquid metals", *Physical Review B*, 47 (1), 558-561.
- [145] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., (1996), "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Physical Review Letters*, 77 (18), 3865-3868.
- [146] Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H., (2010), "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu", *J Chem Phys*, 132 (15), 154104.
- [147] Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L., (2011), "Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory", *Journal of Computational Chemistry*, 32 (7), 1456-1465.
- [148] Batatia I., Batzner S., Kovács D. P., Musaelian A., Simm G. N. C., Drautz R., Ortner C., Kozinsky B., Csányi G., (2025), "The design space of E(3)-equivariant atom-centred interatomic potentials", *Nature Machine Intelligence*, 7 (1), 56-67.
- [149] Vandenhaute S., Cools-Ceuppens M., DeKeyser S., Verstraelen T., Van Speybroeck V., (2023), "Machine learning potentials for metal-organic frameworks using an incremental learning approach", *npj Computational Materials*, 9 (1), 19.
- [150] Kühne T. D., Iannuzzi M., Del Ben M., Rybkin V. V., Seewald P., Stein F., Laino T., Khaliullin R. Z., Schütt O., Schiffmann F., Golze D., Wilhelm J., Chulkov S., Bani-Hashemian M. H., Weber V., Borštnik U., TAILLEFUMIER M., Jakobovits A. S., Lazzaro A., Pabst H., Müller T., Schade R., Guidon M., Andermatt S., Holmberg N., Schenter G. K., Hehn A., Bussy A., Belleflamme F., Tabacchi G., Glöß A., Lass M., Bethune I., Mundy C. J., Plessl C., Watkins M., VandeVondele J., Krack M., Hutter J., (2020), "CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations", *J Chem Phys*, 152 (19), 194103.
- [151] Goedecker S., Teter M., Hutter J., (1996), "Separable dual-space Gaussian pseudopotentials", *Physical Review B*, 54 (3), 1703-1710.
- [152] Litman Y., Kapil V., Feldman Y. M. Y., Tisi D., Begušić T., Fidanyan K., Fraux G., Higer J., Kellner M., Li T. E., Pócs E. S., Stocco E., Trenins G., Hirshberg B., Rossi M., Ceriotti M., (2024), "i-PI 3.0: A flexible and efficient framework for advanced atomistic simulations", *J Chem Phys*, 161 (6), 062504.
- [153] Martyna G. J., Hughes A., Tuckerman M. E., (1999), "Molecular dynamics algorithms for path integrals at constant pressure", *J Chem Phys*, 110 (7), 3275-3290.

- [154] Serre C., Groves J. A., Lightfoot P., Slawin A. M. Z., Wright P. A., Stock N., Bein T., Haouas M., Taulelle F., Férey G., (2006), "Synthesis, Structure and Properties of Related Microporous N,N'-Piperazinebismethylenephosphonates of Aluminum and Titanium", *Chemistry of Materials*, 18 (6), 1451-1457.
- [155] Muschi M., Devautour-Vinot S., Aureau D., Heymans N., Sene S., Emmerich R., Ploumistos A., Geneste A., Steunou N., Patriarche G., De Weireld G., Serre C., (2021), "Metal–organic framework/graphene oxide composites for CO₂ capture by microwave swing adsorption", *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (22), 13135-13142.
- [156] Benoit V., Pillai R. S., Orsi A., Normand P., Jobic H., Nouar F., Billemon P., Bloch E., Bourrelly S., Devic T., Wright P. A., de Weireld G., Serre C., Maurin G., Llewellyn P. L., (2016), "MIL-91(Ti), a small pore metal–organic framework which fulfils several criteria: an upscaled green synthesis, excellent water stability, high CO₂ selectivity and fast CO₂ transport", *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (4), 1383-1389.
- [157] Dovgaliuk I., Nouar F., Serre C., Filinchuk Y., Chernyshov D., (2017), "Cooperative Adsorption by Porous Frameworks: Diffraction Experiment and Phenomenological Theory", *Chemistry – A European Journal*, 23 (70), 17714-17720.
- [158] Xu H., Jiang Q., Shu Z., Hui K. S., Wang S., Zheng Y., Liu X., Xie H., Ip W.-F., Zha C., Cai Y., Hui K. N., (2024), "Fundamentally Manipulating the Electronic Structure of Polar Bifunctional Catalysts for Lithium-Sulfur Batteries: Heterojunction Design versus Doping Engineering", *Advanced Science*, 11 (20), 2307995.
- [159] He L., Shao S., Zong C., Hong B., Wang M., Lai Y., (2022), "Electrode Interface Engineering in Lithium–Sulfur Batteries Enabled by a Trifluoroacetamide-Based Electrolyte", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14 (28), 31814-31823.
- [160] Wang Z., Liu C., Wang Y., Zhang S., Huang M., Bai J., Wang H., Liu X., (2024), "Nitrogen-doped carbon nanofiber loaded MOF-derived NiCo bimetallic nanoparticles accelerate the redox transformation of polysulfide for lithium- sulfur batteries", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 959, 118185.
- [161] Cai J., Sun Z., Cai W., Wei N., Fan Y., Liu Z., Zhang Q., Sun J., (2021), "A Robust Ternary Heterostructured Electrocatalyst with Conformal Graphene Chainmail for Expediting Bi-Directional Sulfur Redox in Li–S Batteries", *Advanced Functional Materials*, 31 (23), 2100586.
- [162] van der Heijden O., Park S., Vos R. E., Eggebeen J. J. J., Koper M. T. M., (2024), "Tafel Slope Plot as a Tool to Analyze Electrocatalytic Reactions", *ACS Energy Letters*, 9 (4), 1871-1879.
- [163] Ko J. S., Lai C.-H., Long J. W., Rolison D. R., Dunn B., Nelson Weker J., (2020), "Differentiating Double-Layer, Pseudocapacitance, and Battery-like Mechanisms by Analyzing Impedance Measurements in Three Dimensions", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12 (17), 20145-20145.

- [164] Patil S. S., Patil P. S., (2023), "3D Bode analysis of nickel pyrophosphate electrode: A key to understanding the charge storage dynamics", *Electrochimica Acta*, 451, 142278.
- [165] Ko J. S., Sassin M. B., Rolison D. R., Long J. W., (2018), "Deconvolving double-layer, pseudocapacitance, and battery-like charge-storage mechanisms in nanoscale LiMn₂O₄ at 3D carbon architectures", *Electrochimica Acta*, 275, 225-235.
- [166] Hong C., Leng Q., Zhu J., Zheng S., He H., Li Y., Liu R., Wan J., Yang Y., (2020), "Revealing the correlation between structural evolution and Li⁺ diffusion kinetics of nickel-rich cathode materials in Li-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (17), 8540-8547.
- [167] Li Y., Ji J., Yao J., Zhang Y., Huang B., Cao G., (2021), "Sodium ion storage performance and mechanism in orthorhombic V₂O₅ single-crystalline nanowires", *Science China Materials*, 64 (3), 557-570.
- [168] Kim J., Park S., Hwang S., Yoon W.-S., (2022), "Principles and Applications of Galvanostatic Intermittent Titration Technique for Lithium-ion Batteries", *J. Electrochem. Sci. Technol*, 13 (1), 19-31.
- [169] Zhao X., Gao T., Ren W., Zhao C., Liu Z.-H., Li L., (2022), "Highly active CoP-Co₂N confined in nanocarbon enabling efficient electrocatalytic immobilizing-conversion of polysulfide targeting high-rate lithium-sulfur batteries", *Journal of Energy Chemistry*, 75, 250-259.
- [170] Erdol Z., Ata A., Demir-Cakan R., (2024), "Sodium-Selenium Batteries with Outstanding Rate Capability by Introducing Cubic Mn₂O₃ Electrocatalyst", *ChemSusChem*, 17 (2), e202300998.
- [171] Cao Y., Lei F., Li Y., Qiu S., Wang Y., Zhang W., Zhang Z., (2021), "A MOF-derived carbon host associated with Fe and Co single atoms for Li-Se batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (29), 16196-16207.
- [172] Li H., Dong W., Cao Y., Barakat T., Laboureur M., Ran M.-J., Hu Z.-Y., Zhang H., Jin C.-B., Li Y., Su B.-L., (2024), "Taming the anchor and conversion of polyselenides with a self-reinforcing host in lithium-selenium batteries", *Chemical Engineering Journal*, 495, 153877.
- [173] Zhao L., Yang M., Zhang Z., Ji Y., Teng Y., Feng Y., Liu X., (2018), "Hierarchical micro/nanostructured Co₃O₄@MnCo₂O₄ core-shell nanowire arrays on Ni foam for electrochemical energy storage", *Inorganic Chemistry Communications*, 89, 22-26.
- [174] Kefeni K. K., Msagati T. A. M., Nkambule T. T. I., Mamba B. B., (2020), "Spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications and their toxicity", *Materials Science and Engineering: C*, 107, 110314.

- [175] Kushwaha A. K., Uğur Ş., Akbudak S., Uğur G., (2017), "Investigation of structural, elastic, electronic, optical and vibrational properties of silver chromate spinels: Normal (CrAg_2O_4) and inverse (Ag_2CrO_4)", *Journal of Alloys and Compounds*, 704, 101-108.
- [176] Park M.-S., Kim J., Kim K. J., Lee J.-W., Kim J. H., Yamauchi Y., (2015), "Porous nanoarchitectures of spinel-type transition metal oxides for electrochemical energy storage systems", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (46), 30963-30977.
- [177] Zhang C. Y., Lu X., Han X., Yu J., Zhang C., Huang C., Balcells L., Manjón A. G., Jacas Biendicho J., Li J., Arbiol J., Sun G., Zhou J. Y., Cabot A., (2023), "Identifying the Role of the Cationic Geometric Configuration in Spinel Catalysts for Polysulfide Conversion in Sodium–Sulfur Batteries", *Journal of the American Chemical Society*, 145 (34), 18992-19004.
- [178] Nakhowong R., Chueachot R., (2017), "Synthesis and magnetic properties of copper cobaltite (CuCo_2O_4) fibers by electrospinning", *Journal of Alloys and Compounds*, 715, 390-396.
- [179] La Rosa-Toro A., Berenguer R., Quijada C., Montilla F., Morallón E., Vázquez J. L., (2006), "Preparation and Characterization of Copper-Doped Cobalt Oxide Electrodes", *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (47), 24021-24029.
- [180] Pawar S. M., Pawar B. S., Hou B., Ahmed A. T. A., Chavan H. S., Jo Y., Cho S., Kim J., Seo J., Cha S., Inamdar A. I., Kim H., Im H., (2019), "Facile electrodeposition of high-density CuCo_2O_4 nanosheets as a high-performance Li-ion battery anode material", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 69, 13-17.
- [181] Vijayakumar S., Lee S.-H., Ryu K.-S., (2015), "Hierarchical CuCo_2O_4 nanobelts as a supercapacitor electrode with high areal and specific capacitance", *Electrochimica Acta*, 182, 979-986.
- [182] Liu Y., Cao L.-J., Cao C.-W., Wang M., Leung K.-L., Zeng S.-S., Hung T. F., Chung C. Y., Lu Z.-G., (2014), "Facile synthesis of spinel CuCo_2O_4 nanocrystals as high-performance cathode catalysts for rechargeable Li–air batteries", *Chemical Communications*, 50 (93), 14635-14638.
- [183] Bi M., Chao M., Zhang C., Yu H., Zhang X., Liu H., Zhang T., Mi J., Shen X., Yao S., (2023), "Self-assembled flower-like structure of copper cobaltate nanosheets supported on nitrogen-doped carbon nanofibers as functional electrocatalyst for lithium/polysulfides batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, 934, 167916.
- [184] Pu J., Han M., Wang T., Zhu X., Lu M., Chen J., Liu W., Dai Y., Tan Y., (2022), "The enhanced confinement effect of double shell hollow mesoporous spheres assembled with nitrogen-doped copper cobaltate nanoparticles for enhancing lithium–sulfur batteries", *Electrochimica Acta*, 404, 139597.

- [185] Wang P.-X., Shao L., Zhang N.-Q., Sun K.-N., (2016), "Mesoporous CuCo₂O₄ nanoparticles as an efficient cathode catalyst for Li-O₂ batteries", *Journal of Power Sources*, 325, 506-512.
- [186] Kresse G., Joubert D., (1999), "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method", *Physical Review B*, 59 (3), 1758-1775.
- [187] Kresse G., Furthmüller J., (1996), "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Physical Review B*, 54 (16), 11169-11186.
- [188] Lu Z., Chen G., Li Y., Wang H., Xie J., Liao L., Liu C., Liu Y., Wu T., Li Y., Luntz A. C., Bajdich M., Cui Y., (2017), "Identifying the Active Surfaces of Electrochemically Tuned LiCoO₂ for Oxygen Evolution Reaction", *Journal of the American Chemical Society*, 139 (17), 6270-6276.
- [189] Feng Y., Liu W., Wang Y., Gao W., Li J., Liu K., Wang X., Jiang J., (2020), "Oxygen vacancies enhance supercapacitive performance of CuCo₂O₄ in high-energy-density asymmetric supercapacitors", *Journal of Power Sources*, 458, 228005.
- [190] Ma T. Y., Zheng Y., Dai S., Jaroniec M., Qiao S. Z., (2014), "Mesoporous MnCo₂O₄ with abundant oxygen vacancy defects as high-performance oxygen reduction catalysts", *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (23), 8676-8682.
- [191] Li P., Sun W., Yu Q., Yang P., Qiao J., Wang Z., Rooney D., Sun K., (2016), "An effective three-dimensional ordered mesoporous CuCo₂O₄ as electrocatalyst for Li-O₂ batteries", *Solid State Ionics*, 289, 17-22.
- [192] Wu H., Sun W., Shen J., Mao Z., Wang H., Cai H., Wang Z., Sun K., (2018), "Electrospinning Derived Hierarchically Porous Hollow CuCo₂O₄ Nanotubes as an Effectively Bifunctional Catalyst for Reversible Li-O₂ Batteries", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (11), 15180-15190.
- [193] Sun M., Liu J., Wang S., Wang Z., Song X., (2021), "Solvothermal synthesis of hollow spherical CuCo₂O₄ as high-performance non-enzymatic glucose sensors", *Ionics*, 27 (5), 2257-2266.
- [194] Liu T., Dai C., Jia M., Liu D., Bao S., Jiang J., Xu M., Li C. M., (2016), "Selenium Embedded in Metal-Organic Framework Derived Hollow Hierarchical Porous Carbon Spheres for Advanced Lithium-Selenium Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (25), 16063-16070.
- [195] Zhang J., Xu Y., Fan L., Zhu Y., Liang J., Qian Y., (2015), "Graphene-encapsulated selenium/polyaniline core-shell nanowires with enhanced electrochemical performance for Li-Se batteries", *Nano Energy*, 13, 592-600.
- [196] Chou S.-L., Pan Y., Wang J.-Z., Liu H.-K., Dou S.-X., (2014), "Small things make a big difference: binder effects on the performance of Li and Na batteries", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (38), 20347-20359.

- [197] Zhao Y., Liang Z., Kang Y., Zhou Y., Li Y., He X., Wang L., Mai W., Wang X., Zhou G., Wang J., Li J., Tavajohi N., Li B., (2021), "Rational design of functional binder systems for high-energy lithium-based rechargeable batteries", *Energy Storage Materials*, 35, 353-377.
- [198] Dogrusoz M., Demir-Cakan R., (2020), "Mechanochemical synthesis of SnS anodes for sodium ion batteries", *International Journal of Energy Research*, 44 (13), 10809-10820.
- [199] Magasinski A., Zdyrko B., Kovalenko I., Hertzberg B., Burtovyy R., Huebner C. F., Fuller T. F., Luzinov I., Yushin G., (2010), "Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2 (11), 3004-3010.
- [200] Park H.-K., Kong B.-S., Oh E.-S., (2011), "Effect of high adhesive polyvinyl alcohol binder on the anodes of lithium ion batteries", *Electrochemistry Communications*, 13 (10), 1051-1053.
- [201] Zhang L., Zhang L., Chai L., Xue P., Hao W., Zheng H., (2014), "A coordinatively cross-linked polymeric network as a functional binder for high-performance silicon submicro-particle anodes in lithium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (44), 19036-19045.
- [202] Li Z., Li D., Sun X., Xue Y., Shi Y., Fu Y., Luo C., Lin Q., Gui X., Xu K., (2024), "Ion-conductive and mechanically robust chitosan-based network binder for silicon/graphite anode", *Journal of Energy Storage*, 93, 112264.
- [203] Dogrusoz M., Devic T., Ahsen A. Ş., Demir-Cakan R., (2021), "A gallic acid based metal organic framework derived NiS/C anode for sodium ion batteries", *Sustainable Energy & Fuels*, 5 (13), 3363-3372.
- [204] Marinow A., Katcharava Z., Binder W. H., (2023), "Self-Healing Polymer Electrolytes for Next-Generation Lithium Batteries", *Polymers*, 15 (5).
- [205] Hu Y., Shao D., Chen Y., Peng J., Dai S., Huang M., Guo Z.-H., Luo X., Yue K., (2021), "A Physically Cross-Linked Hydrogen-Bonded Polymeric Composite Binder for High-Performance Silicon Anodes", *ACS Applied Energy Materials*, 4 (10), 10886-10895.
- [206] Zhao J., Xie M., Yang K., Wei D., Zhang C., Wang Z., Yang X., (2023), "Three-dimensionally multiple protected silicon anode toward ultrahigh areal capacity and stability", *Journal of Colloid And Interface Science*, 646, 538-546.
- [207] Zhang H., Hu X., Zhang Y., Wang S., Xin F., Chen X., Yu D., (2019), "3D-crosslinked tannic acid/poly(ethylene oxide) complex as a three-in-one multifunctional binder for high-sulfur-loading and high-stability cathodes in lithium-sulfur batteries", *Energy Storage Materials*, 17, 293-299.
- [208] Chen J., Li Y., Wu X., Min H., Wang J., Liu X., Yang H., (2024), "Dynamic hydrogen bond cross-linking binder with self-healing chemistry enables high-

performance silicon anode in lithium-ion batteries", *Journal of Colloid And Interface Science*, 657, 893-902.

[209] Wang Y., Xu H., Chen X., Jin H., Wang J., (2021), "Novel constructive self-healing binder for silicon anodes with high mass loading in lithium-ion batteries", *Energy Storage Materials*, 38, 121-129.

[210] Komaba S., Shimomura K., Yabuuchi N., Ozeki T., Yui H., Konno K., (2011), "Study on Polymer Binders for High-Capacity SiO Negative Electrode of Li-Ion Batteries", *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (27), 13487-13495.

[211] Zabiszak M., Nowak M., Taras-Goslinska K., Kaczmarek M. T., Hnatejko Z., Jastrzab R., (2018), "Carboxyl groups of citric acid in the process of complex formation with bivalent and trivalent metal ions in biological systems", *JOURNAL OF INORGANIC BIOCHEMISTRY*, 182, 37-47.

[212] Reddy N., Yang Y., (2010), "Citric acid cross-linking of starch films", *Food Chemistry*, 118 (3), 702-711.

[213] Wen L., Liang Y., Lin Z., Xie D., Zheng Z., Xu C., Lin B., (2021), "Design of multifunctional food packaging films based on carboxymethyl chitosan/polyvinyl alcohol crosslinked network by using citric acid as crosslinker", *Polymer*, 230, 124048.

[214] Yildiz E., Emir A. A., Sumnu G., Kahyaoglu L. N., (2022), "Citric acid cross-linked curcumin/chitosan/chickpea flour film: An active packaging for chicken breast storage", *Food Bioscience*, 50, 102121.

[215] Zhang W., Roy S., Assadpour E., Cong X., Jafari S. M., (2023), "Cross-linked biopolymeric films by citric acid for food packaging and preservation", *Advances in Colloid and Interface Science*, 314, 102886.

[216] Yu M., Trinkle D. R., (2011), "Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration", *J Chem Phys*, 134 (6), 064111.

[217] Jang W., Kim S., Kang Y., Yim T., Kim T.-H., (2023), "A high-performance self-healing polymer binder for Si anodes based on dynamic carbon radicals in cross-linked poly(acrylic acid)", *Chemical Engineering Journal*, 469, 143949.

[218] Lin X., Wen Y., Wang J., Wang S., Sun X., Liu H., Xu X., (2024), "Co-operation of hydrogen bonds and dynamic covalent bonds enables an energy-dissipative crosslinked binder for silicon-based anodes", *Green Chemistry*, 26 (4), 2078-2086.

[219] Guo R., Zhang S., Ying H., Yang W., Wang J., Han W.-Q., (2019), "New, Effective, and Low-Cost Dual-Functional Binder for Porous Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (15), 14051-14058.

[220] Huang Z., Wang L., Xu Y., Fang L., Li H., Zhu B., Song Y., (2022), "Bifunctional binder enables controllable deposition of polysulfides for high-loading Li-S battery", *Chemical Engineering Journal*, 443, 136347.

- [221] Zheng H., Ma L., Yi P., Fang Z., Yuan Y., Shen J., Ye M., (2024), "Multifunctional water-soluble binders for Li–S batteries", *Nanoscale*, 16 (44), 20765-20773.
- [222] Li Z., Wu G., Yang Y., Wan Z., Zeng X., Yan L., Wu S., Ling M., Liang C., Hui K. N., Lin Z., (2022), "An Ion-Conductive Grafted Polymeric Binder with Practical Loading for Silicon Anode with High Interfacial Stability in Lithium-Ion Batteries", *Advanced Energy Materials*, 12 (29), 2201197.
- [223] Wang F., Ma X., Li Y., Liu H., Wu Q., Guan X., Liu H., Wang X. X., Xu J., (2023), "Room-Temperature Rapid Self-Healing Polymer Binders for Si Anodes in Highly Cycling-Stable and Capacity-Maintained Lithium-Ion Batteries", *ACS Applied Energy Materials*, 6 (6), 3538-3548.
- [224] Mutlu-Cetinkaya T., Dobbelaere P., Temmerman W., Lu W., Pimenta V., Van Speybroeck V., Demir-Cakan R., (2025), "MIL-91(Al) to Boost Solid–Solid Conversion Reactions in Li-Se Batteries", *Energy & Environmental Materials*, e70038.
- [225] Zhou Q., Qi X., Zhou Y., Li J., Jiang J., Li H., Niu X., Wu R., Chen J. S., (2023), "Zinc-cobalt-bimetallic catalyst on three-dimensional ordered nitrogen-doped porous carbon for high-performance lithium-selenium batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, 942, 168944.
- [226] Gao F., Yue X.-A., Xu X.-Y., Xu P., Zhang F., Fan H.-S., Wang Z.-L., Wu Y.-T., Liu X., Zhang Y., (2023), "A N/Co co-doped three-dimensional porous carbon as cathode host for advanced lithium–selenium batteries", *Rare Metals*, 42 (8), 2670-2678.
- [227] He Z., Yang L., He H., Lei W., Yu T., Huang Q., Liao H., Hu X., (2024), "A dual-functional matrix with high absorption and electrocatalysis to suppress the shuttle effect in lithium–selenium batteries", *New Journal of Chemistry*, 48 (29), 13097-13106.
- [228] Ma X., Yuan C., Liu G., Wang L., Yan T., Zeng P., Zhang L., (2023), "Steering the liquid–solid redox conversion of lithium–selenium batteries through ultrafine MoC catalyst", *Chemical Communications*, 59 (75), 11208-11211.

ÖZGEÇMİŞ

Tutku MUTLU ÇETİNKAYA, 2015 yılında Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü tamamladı. Aynı yıl Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde başladığı yüksek lisans eğitimini 2018 yılında tamamlayıp hemen ardından, doktora eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında başladı. 2018 yılından itibaren Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.



TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Mutlu, T., & Demir-Cakan, R., (2021), “Carbonate or ether-based electrolyte for Li-Se batteries: An in-situ study of intermediate polyselenide formation”, *Electrochimica Acta*, 390, 138825. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138825>

Mutlu-Cetinkaya, T., Hayat Soytaş, S., & Demir-Cakan, R., (2024), “Targeting the dissolution of polyselenides: an investigation involving UV–vis spectroscopy and interlayer development”, *Energy Technology*, 12 (12), 2401187. <https://doi.org/10.1002/ente.202401187>

Mutlu-Cetinkaya, T., Dobbelaere, P., Temmerman, W., Lu, W., Pimenta, V., Van Speybroeck, V., Demir-Cakan, R., (2025), “MIL-91(Al) to boost solid-solid conversion reactions in Li-Se batteries”, *Energy and Environmental Materials*, <https://doi.org/10.1002/eam2.70038>

Mutlu-Cetinkaya, T., Ozbek, M. Olus., Demir-Cakan, R., (2025), “Towards Durable Lithium-Selenium Batteries with Sustainable, Self-Healing Poly(acrylic acid)-Citric Acid Binders”, *ACS Applied Energy Materials*, kabul edildi, basım aşamasında

Mutlu-Cetinkaya, T., Ozbek, M. Olus., Ali S. Ahsen, Demir-Cakan, R., (2025), “Deciphering the Role of CuCo_2O_4 as an Electrocatalyst in Enhancing Solid-State Redox Kinetics of Li-Se Batteries”, hazırlık aşamasında