

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM-SELENYUM PİL
SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ZEYNEP ERDÖL
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM-SELENYUM PİL SİSTEMİNİN
GELİŞTİRİLMESİ

ZEYNEP ERDÖL
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ALİ ATA
II. DANIŞMAN
PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

GEBZE
2023

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**DEVELOPMENT OF SODIUM-SELENIUM
BATTERIES**

ZEYNEP ERDÖL
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ALİ ATA
II. ADVISOR
PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

GEBZE

2023



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/07/2023 tarih ve 2023/40 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 14/08/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Zeynep ERDÖL'ün tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ali ATA

ÜYE

: Prof. Dr. Özgül KELEŞ

ÜYE

: Doç. Dr. Aligül BÜYÜKAKSOY

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Hasan ŞILDIR

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Sibel ÖZENLER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Sodyum-kalkojen piller, özellikle de sodyum-kükürt pilleri, yüksek teorik enerji yoğunlukları ve düşük maliyetleri nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. Ancak, sahip oldukları zorluklar ticarileştirilmeleri büyük oranda kısıtlamaktadır. Selenyum (Se), yüksek elektronik iletkenliği ($1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) ve yoğunluğu ($4.82 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) nedeniyle sodyum bazlı piller için umut verici yeni nesil katot malzemelerinden biri olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, Se katotları iki büyük zorlukla karşı karşıyadır: i) deşarj sırasında son ürün olarak oluşan sodyum selenür (Na_2Se) büyük hacim genişlemesine (%336) sebep olması ve ii) Na_2Se düşük elektronik iletkenliği ve tekrar oksitlenmesi sırasında aşılması gereken yüksek aktivasyon bariyeri. Bu nedenle, bu zorlukları etkili ve uygun maliyetli bir şekilde ele alabilecek yeni yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu tezin temel amacı, hacim genişlemesini azaltarak ve yüksek Na_2Se oksidasyon aktivasyon enerjisini düşürerek, Na-Se pillerinin performansını artırmak için yenilikçi ve uygun maliyetli stratejiler geliştirmektir. Ayrıca, bu iyileştirmelerle ilişkili altta yatan mekanizmaları araştırmayı amaçlamaktadır. Özellikle, bu çalışma literatürde daha önce rapor edilmemiş iki yeni yaklaşım sunmaktadır: 1) Na_2Se oluşumunu/birikimini düzenlemek ve aktivasyon enerjisini düşürmek için katoda elektrokatalizör eklenmesi ve 2) hacim genişlemesinden kaynaklı kapasite düşüşünün azaltılması için yeni biyopolimer bağlayıcı türünün geliştirilmesi. Bu yenilikçi stratejiler, Na-Se pillerinin verimliliğini ve kararlılığını önemli ölçüde geliştirme potansiyeline sahiptir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile, henüz başlangıç aşamasında olan Na-Se pillerinin ilgili zorlukları ele alma ve elektrokimyasal performansını artırma konusunda gelecekteki araştırmalara yol göstermesi hedeflenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Sodyum-Selenyum Pilleri, Elektrokatalizör, Na_2Se , Hacim Genleşmesi, Biyopolimer Bağlayıcı

SUMMARY

Sodium-chalcogen batteries, particularly sodium-sulfur batteries, have attracted considerable interest due to their high theoretical energy density and low cost. However, the commercial application of these batteries is severely hindered by the accompanying challenges. Selenium (Se), another chalcogen member, has been regarded as one of the most promising next generation cathode materials for sodium-based batteries due to its high electronic conductivity ($1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) and density ($4.82 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). However, Se cathodes face two major challenges: i) the large volume expansion during discharge (up to 336%) and ii) the low electronic conductivity of the final product, sodium selenide (Na_2Se), along with its high oxidation activation energy requirement. Therefore, there is an urgent need for novel approaches that can effectively address these challenges in a cost-effective manner.

The main objective of this thesis is to develop innovative and cost-effective strategies to enhance the performance of Na-Se batteries by mitigating volume expansion and reducing the activation energy for Na_2Se oxidation. Furthermore, this research aims to investigate the underlying mechanisms associated with these improvements. Notably, this study introduces two novel approaches that have not been previously reported in the literature: 1) the addition of a small amount of electrocatalyst to regulate Na_2Se formation/precipitation and lower its activation energy, and 2) the development of a new type of biopolymer binder to address volume changes during discharge. The obtained results in this work offer valuable insights and propose new research avenues for advancing the fundamental understanding and development of Na-Se battery technologies. These findings contribute to broader knowledge in this field and will hopefully guide future investigations in improving Na-Se battery's performance and addressing associated challenges.

Keywords: Sodium-Selenium Batteries, Electrocatalyst, Na_2Se , Volume Expansion, Biopolymer Binder

TEŞEKKÜR

Her şeyden önce, tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve destek olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Ali Ata ve Prof. Dr. Rezan Demir Çakan'a,

Tez çalışmam boyunca gösterdiği anlayış ve yardımlar için Türk-Alman Üniversitesi'nin değerli hocalarına,

Batarya Araştırma Laboratuvarında birlikte çalıştığım grup arkadaşlarıma ve tezin yazılması sırasında yorumlarını ve desteklerini esirgemeyen, her daim destek olan Dr. Mehbare Doğrusöz'e ve Mehmet Turan Görüryılmaz'a,

Uzun süren bu serüvende her zaman beni destekleyen, moral veren ve yardımına koşan Dr. Elif Ceylan Cengiz'e ve Burcu Çelik'e,

Benimle doktora sürecinin her aşamalarından geçen, her zaman yanımda olan, anlayış ve sevgilerini esirgemeyen annem, babam ve kardeşlerime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Katkısı, Amacı ve İçeriği	2
2. SODYUM METAL PİL SİSTEMLERİ	5
2.1. Giriş	5
2.2. Sodyum-Kükürt (Na-S) Pil Sistemleri	7
2.3. Sodyum-Oksijen (Na-O ₂) Pil Sistemleri	11
3. SODYUM SELENYUM PİL SİSTEMLERİ	14
3.1. Giriş	14
3.2. Na-Se Pil Sistemlerinin Çalışma Mekanizması	15
3.3. Na-Se Pil Sistemlerinde Karşılaşılan Sorunlar	18
3.4. Na-Se Pil Sistemleri ile İlgili Literatürde Yer Alan Çalışmaların İncelenmesi	20
3.4.1. Se-Karbon Kompozit Katotlarının Geliştirilmesi	21
4. GENEL DENEYSEL YÖNTEM	25
4.1. Se/Karbon Kompozitinin Hazırlanması	25
4.2. Malzeme Karakterizasyonu	25
4.3. Elektrot Filmi Hazırlama	25
4.4. Hücre Oluşturma ve Elektrokimyasal Ölçümler	26
5. SODYUM-SELENYUM PİL SİSTEMİ İÇİN ÇALIŞMA PARAMETRALERİNİN BELİRLENMESİ	28
5.1. Giriş	28
5.2. Deneysel Yöntem	29

5.2.1. Selenyum/Ketjen Siyahı Kompozitinin Hazırlanması	29
5.2.2. Uygun Çözücü Seçimi İçin Hücre Oluşturma ve Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri	29
5.2.3. Uygun Tuz Seçimi İçin Hücre Oluşturma ve Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri	31
5.2.4. Uygun Bağlayıcı Seçimi için Hücre Oluşturma ve Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri	32
5.3. Sonuçlar ve Tartışma	33
5.3.1. Sentez Parametrelerinin Belirlenmesi	33
5.4. Uygun Elektrolit Sisteminin Belirlenmesi	35
5.4.1. Uygun Çözücü Seçimi	35
5.4.2. Uygun Tuz Seçimi	42
5.5. Uygun Bağlayıcı Seçimi	43
5.6. Uygun Elektrolit Katkısının Belirlenmesi	52
6. SODYUM-SELENYUM PİL SİSTEMLERİNDE ELEKTROKATALİZÖR KULLANIMI	61
6.1. Giriş	61
6.2. Organometalik Elektrokatalizörler	63
6.2.1. Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu, Hücre Oluşturma ve Elektrokimyasal Ölçümler	63
6.2.2. Sonuçlar ve Tartışma	65
6.3. Metal Oksit Elektrokatalizörler	84
6.3.1. Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu, Hücre Oluşturma ve Elektrokimyasal Ölçümler	85
6.3.2. Sonuçlar ve Tartışma	87
6.3.2.1. Mn_2O_3 Elektrokatalizörünün Malzeme ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu	87
6.3.2.2. Co_3O_4 Elektrokatalizörünün Malzeme ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu	102
6.3.2.3. $NiCo_2O_4$ Elektrokatalizörünün Malzeme ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu	112
6.4. Metal Sülfür Elektrokatalizörler	123
6.4.1. Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu, Hücre Oluşturma ve Elektrokimyasal Ölçümler	123

6.4.2. Sonuçlar ve Tartışma	124
7. SODYUM-SELENYUM PİL SİSTEMİ İÇİN YENİ BAĞLAYICI SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ	137
7.1. Giriş	137
7.2. Hücre Oluşturma, Elektrokimyasal lmler ve Malzeme Karakterizasyonu	140
7.3. Sonuçlar ve Tartışma	142
8. SONUÇLAR	163
KAYNAKLAR	170
ÖZGEÇMİŞ	197
EKLER	198

SİMGELER ve KISATLMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
°C	: Santigrat Derece
h	: Saat
Hz	: Hertz
mAh·g ⁻¹	: Miliamper*saat/gram
mA·g ⁻¹	: Miliamper/gram
mV·s ⁻¹	: Milivolt/saniye
s	: Saniye
CV	: Döngüsel Voltametri
CMC	: Karboksi Metil Selüloz
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HR-TEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
OCV	: Açık Devre Potansiyeli
Pc	: Ftalosiyanın
SEI	: Katı Elektrolit
SPEIS	: Kademeli Potansiyometrik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
TEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
UV-Vis	: Ultraviyole- Görünür Işık
XRD	: X-Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Lityum ve sodyum özelliklerinin kıyaslanması.	7
2.2: Yüksek sıcaklık (HT) Na-S pilinin şematik gösterimi.	8
2.3: RT Na-S pilinin çalışma prensibi. a) RT Na-S pilinin şematik gösterimi ve b) teorik ve pratik deşarj platosu.	10
2.4: Na-O ₂ pilinin şematik gösterimi.	12
3.1: Selenyum ve kükürtün bazı özelliklerinin kıyaslanması.	15
<u>3.2:</u> Sodyum selenyum pil sisteminin karbonat bazlı elektrolitte çalışma prensibi.	17
3.3: Na-Se pil sistemleri alanında yayınlanan makale sayısının yıllara göre değişim grafiği (Web of Science taramasına göre 01.07.2023 tarihli arama. Anahtar kelimeler: "Na Se batteries"; "sodium selenium batteries").	20
4.1: a) düğme tipi ve b) 2-elektrotlu Swagelok tipi hücrenin şematik gösterimi.	27
5.1: 4-elektrot Swagelok yönteminin şematik gösterimi.	30
5.2: a) Ketjen Black, b) Se ve c) Se/KB kompozitinin SEM görüntüleri. d) Se ve Se/KB kompozitinin XRD desenleri, e) Se/KB kompozitinin termogravimetrik analizi.	34
5.3: Isıl işlemin Na-Se pil sisteminin elektrokimyasal performansına etkisi.	35
5.4: Bağlayıcı içermeyen Se/KB kompozitinin eter-bazlı elektrolitte a) 33.75 mA·g ⁻¹ akım yoğunluğunda birinci deşarj eğrisi (içteki görsel: eter-bazlı elektrolit için çevrim sonrası separatörün fotoğrafı),	37
5.5: a) Separatörlerin deiyonize suya batırıldıktan sonra ölçülen UV-vis spektrumları, b) bağlayıcı içermeyen Se/KB elektrotlarının farklı elektrolit çözeltilerinde açık devre potansiyelinin zamana bağlı değişimi.	38
5.6: Bağlayıcı içermeyen Se/KB kompozitinin eter-bazlı elektrolitte a) Nyquist eğrisi ve b) birinci deşarj eğrisi, bağlayıcı içermeyen Se/KB	39

	kompozitinin karbonat-bazlı elektrolitte c) Nyquist eğrisi ve d) birinci deşarj eğrisi.	
5.7:	Bağlayıcı içermeyen Se/KB kompozitinin farklı elektrolit çözeltilerinde a) 200 kHz, b) 100 kHz ve c) 20 kHz frekanslarında SPEIS eğrileri.	40
5.8:	Se/KB kompozitinin a) eter-bazlı elektrolitte ve b) karbonat-bazlı elektrolitte ilk üç çevrim için galvanostatik şarj-deşarj eğrisi.	41
5.9:	Kullanılan tuzun Na-Se pil sistemine etkisi. a) NaOTf, b) NaClO ₄ ve c) NaPF ₆ tuzlarının ilk 3 çevrim için galvanostatik şarj-deşarj eğrileri, d) kullanılan tuzların çevrim performans eğrileri ve e) Na metalinin farklı sodyum tuzu içeren elektrolite daldırılması.	43
5.10:	Hacim genleşmesinin elektrot filmine etkisinin şematik gösterimi.	44
5.11:	a) PVdF (iç görsel: çevrim sonrası separatör fotoğrafı), b) CMC-SBR ve c) Aljinat bağlayıcıları ile hazırlanan Se/KB kompozitlerinin CV eğrileri.	45
5.12:	a) PVdF, b) CMC-SBR ve c) Aljinat bağlayıcıları ile hazırlanan Se/KB kompozitinin birinci CV taramasından önce ve sonra elde edilen EIS eğrileri, d-f) ilgili bağlayıcıların düşük frekans bölgesinde $R-\omega^{-0.5}$ arasındaki ilişki.	46
5.13:	a) PVdF, b) CMC-SBR ve c) Aljinat içeren Se/KB kompozitinin farklı çevrimler için deşarj/şarj eğrileri, Selenyumun farklı sıcaklıklarda d) NMP ve e) su içerisinde çözünürlük test fotoğrafları.	48
5.14:	Farklı bağlayıcılar içeren Se/KB kompozitinin a) 135 mA·g ⁻¹ akım yoğunluğunda çevrim performans eğrileri ve b) hız performans eğrileri.	49
5.15:	Soyulma testi öncesi ve sonrası için a) CMC-SBR ve b) Aljinat içeren Se/KB kompozitinin yapışma mukavemeti, c) Se/KB kompozitinin CMC ve Aljinat içinde dağıtılmasıyla elde edilen süspansiyonların başlangıç ve 24 saat sonrası fotoğrafları.	52
5.16:	Farklı elektrolit katkısının Na-Se pil performansına etkisi. Kullanılan elektrolit katkılarının a) 5. Çevrimine ait galvanostatik deşarj-şarj eğrileri ve b) çevrim performansları ve c) Sodyum metalinin farklı elektrolit katkıları içinde kararlılık testi.	54

5.17:	FEC katkısı içeren Se/KB kompozitinin a) $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızındaki CV eğrisi, b) $135 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda farklı çevrimler için deşarj-şarj eğrisi, c) $135 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğundaki çevrim performans eğrisi ve d) Hız performans eğrisi.	56
5.18:	a) $0.5 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda FEC katkılı/katkısız simetrik Na Na elektrodun voltaj profili, iç görsel: FEC katkılı/katkısız elektrolit içerisine daldırılan Na metal diskin 6 sonundaki fotoğrafı.	57
5.19:	FEC katkısı içeren ve içermeyen Se/KB kompozitinin a) 1.çevrim, b) 50. çevrim ve c) 100.çevrim deşarj-şarj eğrisi, d) FEC katkısı içeren ve e) FEC katkısı içermeyen Se/KB kompozitin 1. çevrim için voltaj değişim eğrileri.	59
5.20:	FEC katkılı/katkısız Se/KB kompozitinin deşarj çevrimleri sonucu ölçülen direnç değerlerinin çevrim sayısı ile değişim eğrisi.	60
6.1:	Elektrokatalizör içeren ve içermeyen Se/KB elektrot yüzeyinde Na_2Se dönüşümünün şematik gösterimi.	62
6.2:	a) Ftalosiyanin genel molekül yapısı ve belirli molekül grupları ve b) metal ftalosiyanin genel gösterimi.	63
6.3:	a) Tetrakarboksilik asit demir (II) ftalosiyanin, b) Tetraiyodo çinko (II) ftalosiyanin ve c) Tetraiyodo nikel (II) ftalosiyanin moleküler yapısı.	64
6.4:	Farklı metal ftalosiyanin içeren a-b) ZnPc-Se/KB , c-d) FePc-Se/KB ve e-f) NiPc-Se/KB kompozitlerin galvanostatik deşarj-şarj ve çevrim performans eğrileri. ($C=675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	67
6.5:	a) $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında NiPc-Se/KB ve Se/KB numunelerine ait CV eğrileri ve ilgili grafikte b) I ve c) II bölgesine yakınlştırılması sonucu elde edilen eğriler.	70
6.6:	a) NiPc-Se/KB ve b) Se/KB numunesi için farklı tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri.	72
6.7:	a) Katodik akım piki ve b) anodik akım piki için $\log i$ 'ye karşı $\log v$ eğrisi, c) NiPc-Se/KB ve d) Se/KB numunesi için farklı tarama hızlarında kapasitif katkıların oranları.	74

6.8:	a) 1. çevrim ve b) 100. çevrim için NiPc-Se/KB ve Se/KB numunelerinin galvanostatik deşarj-şarj profillerinin $675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda karşılaştırılması.	76
6.9:	a) saf NiPc ve b) saf Ketjen siyahının (KB) ilk üç çevrim için galvanostatik deşarj-şarj eğrileri, farklı oranlarda ağırlıkça NiPc içeren Se/KB numunelerinin c) 5. çevrim galvanostatik deşarj-şarj eğrileri ve d) çevrim performans eğrileri.	77
6.10:	a) NiPc-Se/KB ve Se/KB numunelerinin deşarj sonunda ölçülen çevrim sırasındaki direnç değişimini gösteren eğriler, NiPc-Se/KB ve Se/KB numunelerinin 800 kHz'de b) ilk deşarj çevrimi ve c) ilk şarj çevrimi için SPEIS eğrileri.	79
6.11:	Birinci deşarj-şarj prosesi için farklı kesme voltajlarında NiPc-Se/KB numunesinin ex-situ SEM fotoğrafları ((1) çevrim öncesi; 2) 1.29 V'ye deşarj edilmiş; 3) birinci deşarj çevrimi sonunda (0.1 V); 4) 1 V şarj edilmiş ve 5) birinci şarj çevrimi sonunda (3 V)).	80
6.12:	Birinci deşarj-şarj prosesi için farklı kesme voltajlarında Se/KB numunesinin ex-situ SEM fotoğrafları ((1) çevrim öncesi; 2) 1.29 V'ye deşarj edilmiş; 3) birinci deşarj çevrimi sonunda (0.1 V); 4) 1 V şarj edilmiş ve 5) birinci şarj çevrimi sonunda (3 V)).	81
6.13:	a) Se/KB ve b) NiPc-Se/KB numunelerinin 10. deşarj çevrim sonunda elde edilen ex-situ SEM fotoğrafları.	82
6.14:	a) Pc ve NiPc'nin moleküler yapısı, b) Pc ve NiPc yüzeyinde Na_2Se 'nin hesaplanan bağlanma enerjileri, c) NiPc yüzeyinin elektrostatik potansiyel haritası.	83
6.15:	a) Nikel ftalosiyanın ve b) tetraiyodo nikel ftalosiyanın moleküler orbital dağılımları.	84
6.16:	Sentezlenen kübik Mn_2O_3 'e ait a) XRD analiz sonucu, b) FE-SEM ve c) yüksek çözünürlüklü TEM fotoğrafları.	88
6.17:	a) $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında Mn_2O_3 -Se/KB ve Se/KB numunelerine ait CV eğrileri ve ilgili grafikte b) I ve c) II bölgesi için Tafel eğrileri, d) Mn_2O_3 -Se/KB ve Se/KB numunelerinin ilk deşarj ve şarj CV çevrimi kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri.	90

6.18:	a) $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ ve b) Se/KB numunesi için farklı tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri, c) katodik indirgeme prosesi (R) ve d) anodik oksidasyon prosesi (O) için pik akımının tarama hızı kareköküne karşı çizilmesi ile elde edilen eğriler, e) İndirgenme ve oksidasyon prosesi için hesaplanan Na^+ iyon difüzyon katsayısı	92
6.19:	$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin a) katodik akım piki ve b) anodik akım piki için $\log i$ 'ye karşı $\log v$ eğrisi, c) $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ ve d) Se/KB numunesi için farklı tarama hızlarında kapasitif katkıların oranları.	93
6.20:	a) 1. çevrim ve b) 100. çevrim için $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin galvanostatik deşarj-şarj profillerinin $675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda karşılaştırılması.	95
6.21:	a) saf Mn_2O_3 ve b) saf Ketjen siyahının (KB) ilk üç çevrim için galvanostatik deşarj-şarj eğrileri, farklı oranlarda ağırlıkça Mn_2O_3 içeren Se/KB numunelerinin c) 5. çevrim galvanostatik deşarj-şarj eğrileri ve d) çevrim performans eğrileri.	96
6.22:	a) $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerine ait hız performans eğrileri, b) $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ ve c) Se/KB numunesinin farklı akım yoğunluklarında galvanostatik deşarj-şarj profilleri ve d) Numunelerin farklı akım yoğunluklarında voltaj polarizasyon değerleri.	98
6.23:	a) $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin her bir deşarj çevrimi sonundaki direnç değişimini gösteren eğriler, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin 800 kHz'de b) ilk deşarj çevrimi ve c) ilk şarj çevrimi için SPEIS eğrileri.	100
6.24:	$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ numunesinin a) çevrim öncesi, b) birinci deşarj çevrimi sonunda (0.1 V), c) birinci şarj çevrimi sonunda (3.0 V) ve d) onuncu deşarj çevrimi sonunda elde edilen ex-situ SEM fotoğrafları.	101
6.25:	Se/KB numunesinin a) çevrim öncesi, b) birinci deşarj çevrimi sonunda (0.1 V), c) birinci şarj çevrimi sonunda (3.0 V) ve d) onuncu deşarj çevrimi sonunda elde edilen ex-situ SEM fotoğrafları.	102

6.26:	Sentezlenen Co_3O_4 'e ait a) XRD analiz sonucu, b) FE-SEM ve c) yüksek çözünürlüklü TEM fotoğrafları.	103
6.27:	a) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerine ve b) saf Co_3O_4 numunesine ait $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında elde edilen CV eğrileri.	104
6.28:	a) I ve b) II bölgesi için Tafel eğrileri, c) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin ilk deşarj ve şarj CV çevrimi kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri.	105
6.29:	a) 1. çevrim ve b) 100. çevrim için $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin galvanostatik deşarj-şarj profillerinin $675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda karşılaştırılması.	107
6.30:	a) saf Co_3O_4 ve b) saf Ketjen siyahının (KB) galvanostatik deşarj-şarj eğrileri, farklı oranlarda ağırlıkça Co_3O_4 içeren Se/KB numunelerinin c) 5. çevrim galvanostatik deşarj-şarj eğrileri ve d) çevrim performans eğrileri.	108
6.31:	a) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerine ait hız performans eğrileri, b) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve c) Se/KB numunesinin farklı akım yoğunluklarında galvanostatik deşarj-şarj profilleri ve d) Numunelerin farklı akım yoğunluklarında voltaj polarizasyon değerleri.	109
6.32:	a) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin her bir deşarj çevrimi sonundaki direnç değişimini gösteren eğriler, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin 800 kHz 'de b) ilk deşarj çevrimi ve c) ilk şarj çevrimi için SPEIS eğrileri.	111
6.33:	Birinci deşarj-şarj prosesi için farklı kesme voltajlarında $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numunesinin ex-situ SEM fotoğrafları (çevrim öncesi; 1) birinci deşarj çevrimi sonunda (0.1 V); 2) 1 V şarj edilmiş ve 3) birinci şarj çevrimi sonunda (3 V)).	112
6.34:	Sentezlenen NiCo_2O_4 'e ait a) XRD analiz sonucu, b) FE-SEM ve c) yüksek çözünürlüklü TEM fotoğrafları.	113
6.35:	a) $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerine ve b) saf NiCo_2O_4 numunesine ait $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında elde edilen CV eğrileri.	114

6.36:	a) I ve b) II bölgesi için Tafel eğrileri, c) $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin ilk deşarj ve şarj CV çevrimi kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri.	116
6.37:	a) 1. çevrim ve b) 100. çevrim için $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin galvanostatik deşarj-şarj profillerinin $675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda karşılaştırılması.	117
6.38:	a) saf NiCo_2O_4 ve b) saf Ketjen siyahının (KB) galvanostatik deşarj-şarj eğrileri, farklı oranlarda ağırlıkça NiCo_2O_4 içeren Se/KB numunelerinin c) 5. çevrim galvanostatik deşarj-şarj eğrileri ve d) çevrim performans eğrileri.	118
6.39:	a) $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerine ait hız performans eğrileri, b) $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve c) Se/KB numunesinin farklı akım yoğunluklarında galvanostatik deşarj-şarj profilleri ve d) Numunelerin farklı akım yoğunluklarında voltaj polarizasyon değerleri.	120
6.40:	a) $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin her bir deşarj çevrimi sonundaki direnç değişimini gösteren eğriler, $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin 800 kHz'de b) ilk deşarj çevrimi ve c) ilk şarj çevrimi için SPEIS eğrileri.	121
6.41:	Birinci deşarj-şarj prosesi için farklı kesme voltajlarında $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numunesinin ex-situ SEM fotoğrafları (çevrim öncesi; 1) birinci deşarj çevrimi sonunda (0.1 V); 2) 1 V şarj edilmiş ve 3) birinci şarj çevrimi sonunda (3 V)).	122
6.42:	Mikrodalga yöntemiyle sentezlenen SnS fazına ait a) XRD sonucu ve b) farklı büyütme için FE-SEM fotoğrafları.	125
6.43:	a) SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerine ve b) saf SnS numunesine ait $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında elde edilen CV eğrileri.	126
6.44:	a) I ve b) II bölgesi için Tafel eğrileri, c) SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerinin ilk deşarj ve şarj CV çevrimi kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri.	128
6.45:	a) 1. çevrim ve b) 100. çevrim için SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerinin galvanostatik deşarj-şarj profillerinin $675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda karşılaştırılması.	130

6.46:	a) saf SnS ve b) saf Ketjen siyahının (KB) galvanostatik deşarj-şarj eğrileri, farklı oranlarda ağırlıkça SnS içeren Se/KB numunelerinin c) 5. çevrim galvanostatik deşarj-şarj eğrileri ve d) çevrim performans eğrileri	131
6.47:	a) SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerine ait hız performans eğrileri, b) SnS-Se/KB ve c) Se/KB numunesinin farklı akım yoğunluklarında galvanostatik deşarj-şarj profilleri ve d) Numunelerin farklı akım yoğunluklarında voltaj polarizasyon değerleri	133
6.48:	a) SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerinin her bir deşarj çevrimi sonundaki direnç değişimini gösteren eğriler, SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerinin 800 kHz'de b) ilk deşarj çevrimi ve c) ilk şarj çevrimi için SPEIS eğrileri.	135
6.49:	Birinci deşarj-şarj prosesi için farklı kesme voltajlarında SnS-Se/KB numunesinin ex-situ SEM fotoğrafları (çevrim öncesi; 1) 0.7 V'ye deşarj edilmiş; 3) birinci deşarj çevrimi sonunda (0.1 V); 4) 1 V şarj edilmiş ve 5) birinci şarj çevrimi sonunda (3 V)).	136
7.1:	Niştada bulunan a) amiloz ve b) amilopektin polimerlerinin moleküler yapısı.	140
7.2:	CMC, Niştasta ve CMC-Niştasta filmlerinin a) azot ortamında gerçekleştirilen TGA analiz ve b) FT-IR sonucunu gösteren eğriler.	145
7.3:	a) Niştasta ile hazırlanan elektrot filmi, b) CMC, c) CMC-SBR ve d) CMC-Niştasta numunelerinin soyulma testi sonrası SEM fotoğrafları (iç görseller: soyulma testi sonrası elektrot yüzeylerini göstermektedir).	147
7.4:	CMC-Niştasta ve CMC-SBR numunelerinin a) gerilim-gerinim, b) Young's modülü ve c) elektrot alım oranını gösteren eğriler.	149
7.5:	a) 1. çevrim ve b) 100. çevrim için CMC-Niştasta ve CMC-SBR numunelerinin galvanostatik deşarj-şarj profillerinin $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda karşılaştırılması, c) Numunelerinin çevrim performans eğrileri. ($1 \text{ C} = 675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)	150

7.6:	a) CMC-Nişasta ve CMC-SBR numunelerinin CV eğrileri, b) I ve c) II bۆlgesi için Tafel eğrileri, d) İlgili numunelerin ilk deşarj ve şarj CV eğrisi kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri.	152
7.7:	a) CMC-Nişasta ve b) CMC-SBR numunesi için farklı tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri.	154
7.8:	a) CMC, b) Nişasta, c) CMC-Nişasta (1:1) ve d) CMC-Nişasta (3:1) içeren Se/KB elektrot filminin galvanostatik deşarj-şarj eğrileri ve e) İlgili bağlayıcıların çevrim performans eğrisi.	156
7.9:	a) CMC, b) Nişasta, c) CMC-Nişasta (1:1) ve d) CMC-Nişasta numune yüzeylerinin çevrim ۆncesi ve sonrası SEM fotoğrafları.	157
7.10:	a) 1. evrim ve b) 100. evrim için CMC-Nişasta ve CMC-SBR numunelerinin galvanostatik deşarj-şarj profillerinin 3375 mA·g ⁻¹ akım yoğunluğunda karşılaştırılması.	158
7.11:	a) CMC-Nişasta ve CMC-SBR numunelerine ait hız performans eğrileri, b) CMC-Nişasta ve c) CMC-SBR numunesinin farklı akım yoğunluklarında galvanostatik deşarj-şarj profilleri ve d) Numunelerin farklı akım yoğunluklarında voltaj polarizasyon değerleri.	160
7.12:	a) CMC-Nişasta ve CMC-SBR numunelerinin her bir deşarj çevrimi sonundaki direnç değişimini gۆsteren eğriler, CMC-Nişasta ve CMC-SBR numunelerinin 800 kHz'de b) ilk deşarj çevrimi ve c) ilk şarj çevrimi için SPEIS eğrileri.	161
7.13:	Birinci deşarj-şarj prosesi için farklı kesme voltajlarında CMC-Nişasta numunesinin ex-situ SEM fotoğrafları ((1) evrim ۆncesi; 2) 1.29 V'ye deşarj edilmiş; 3) birinci deşarj çevrimi sonunda (0.1 V); 4) 1 V şarj edilmiş ve 5) birinci şarj çevrimi sonunda (3 V)).	162

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
5.1: Se/KB kompozitinde kullanılan bağlayıcıların sodyum difüzyon katsayısı.	47
5.2: PVdF, CMC-SBR ve Aljinat içeren Se/KB kompozitlerin farklı akım yoğunluklarında elde edilen deşarj kapasiteleri ($1C=675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$).	50
5.3: Kullanılan elektrolit katkısı ve oranları.	53
6.1: Farklı metal ftalosiyanın elektrokatalizörlerini içeren kompozit ve numune kodları.	65
6.2: Farklı metal oksit elektrokatalizörlerini içeren kompozit ve numune kodları.	86
7.1: Farklı bağlayıcılar kullanılarak hazırlanan Se/KB kompozit ve numune kodları.	141
7.2: CMC, Nişasta ve CMC-Nişasta filmlerine ait TGA analiz sonuçları.	143
8.1: Selenyum-Ketjen siyahı (Se/KB) kompozitinin literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslanması.	165
8.2: Na-Se pil sistemlerinde kullanılan elektrokatalizörlerin elektrokimyasal performanslarının kendi aralarında ve literatürde yapılan çalışmalar ile karşılaştırılması. ($1C=675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)	167
8.3: Na-Se pil sistemlerinde kullanılan bağlayıcıların elektrokimyasal performanslarının literatürde yapılan çalışmalar ile karşılaştırılması ($1C=675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$).	169

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması ve endüstriyel gelişmenin bir sonucu olarak küresel enerji tüketimi de gün geçtikçe artmaktadır. Mart 2023 tarihinde ABD Enerji Bilgi İdaresi tarafından yayınlanan rapora göre, küresel enerji tüketiminin 2050 yılına kadar 9.35826 kentilyon Joule ulaşması beklenmektedir [1]. Şu anda toplam elektrik üretiminin yaklaşık %64'ü fosil enerjiden (kömür %38, doğal gaz %23 ve petrol %3) elde edilirken, %10'u nükleer enerjiden ve kalan %26'sı yenilenebilir enerjiden elde edilmektedir [2]. Eşit olmayan coğrafi dağılımından dolayı, bu yakıtlar artan enerji talebini karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Ayrıca fosil yakıtta dayalı enerji üretiminden kaynaklanan bir diğer önemli sorun ise, fosil yakıt tüketimi sırasında atmosfere salınan zararlı yan ürünlerin bir sonucu olarak karbon ayak izinin katlanarak artmasıdır. Örneğin, sülfür dioksit, nitrojen oksit, karbon dioksit (CO₂) ve çeşitli ağır metal partikülleri, çevre kirliliğinin yanı sıra küresel ısınmaya da yol açmaktadır. Araştırmalar, sanayi öncesi devirlere kıyasla yaklaşık 1.0 °C'den daha fazla küresel ısınmaya katkıda bulunduğunu ve bu faaliyetlerin mevcut hızda devam etmesi halinde küresel sıcaklığın 2030 ile 2052 yılları arasında 1.5 °C'ye kadar artacağını göstermektedir [3]. Bu nedenle, geleneksel enerji kaynaklarının yerini küresel ölçekte yenilenebilir enerji kaynaklarının alması büyük önem arz etmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynakları, sürdürülebilir güç kaynakları ve yakıt çeşitliliği sunarak enerji güvenliğini artırmakta, yakıt sızıntısı olasılığını azaltmakta ve ithal yakıtlara olan ihtiyacı azaltmaktadır. Güneş ve rüzgâr enerjisi en bol, en kolay bulunabilen yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Güneşin dünya üzerindeki radyasyonundan sadece 1 saatlik güneş enerjisi elde etmek, tüm dünyanın bir yıllık elektrik enerjisi ihtiyacını karşılamaya yetebilirken, diğer taraftan dünyadaki rüzgâr enerjisinin sadece küçük bir bölümünü kullanmak da dünyanın elektrik ihtiyacını karşılayabilmektedir [2]. Güneş ve rüzgâr enerjisi, hava koşullarına büyük ölçüde bağlı olduğundan düzensiz ve değişken özelliklere sahiptir. Örneğin, rüzgâr enerjisinin voltajı/frekansı mevsimlerdeki anlık geçişlere bağlıyken, güneş enerjisi sadece gündüzleri üretilir ve güneş radyasyonunun yoğunluğuna/mevsimlere göre değişiklik gösterir [4]. Bu nedenle, yenilenebilir enerjiden elde edilen elektrik enerjisi depolanmalıdır. Pil teknolojileri, enerji üretimi ve depolama süreçlerini entegre ederek bu amaca hizmet edebilmektedir.

Endüstriyel üretimde ve günlük hayatta yaygın olarak kullanılan şarj edilebilir lityum-iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu, geniş çalışma sıcaklık aralığı ve uzun çevrim ömrü nedeniyle en umut verici güç kaynaklarından biridir. Ancak, teknoloji ve ekonominin gelişmesinin ve buna bağlı olarak insanların çevre dostu enerjiye olan talebinin artmasıyla birlikte, lityum rezervlerinin azlığı (yer kabuğunda 20 ppm) ve eşit olmayan coğrafi dağılımı (çoğunlukla Güney Amerika'da), ticari Li-iyon pillerin gelecekteki enerji depolama sistemlerinin acil gereksinimlerini karşılamasını zorlaştırmaktadır [5]. Ayrıca, mevcut Li-iyon pillerin en yüksek enerji yoğunluğu değerinin yaklaşık $300 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ olması, uzun mesafeli elektrikli araçlara yönelik talebi karşılamaya yetmemektedir. Son zamanlarda, sodyum-iyon pil sistemleri, her yerde bulunan ve düşük maliyetli sodyum kaynakları nedeniyle, lityum-iyon pillere umut verici bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak, Na-iyon pil sistemlerinde kullanılan anotlar, en son teknoloji Li-iyon pillerin performansını yakalayabilmesi için en önemli kısıt olmaya devam etmektedir [5].

Na metali yüksek spesifik kapasitesi ($1166 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) ve düşük elektrokimyasal potansiyeli (standart hidrojen elektroda (SHE) karşı -2.71 V) nedeniyle Na temelli piller için anot malzemesi olarak potansiyel bir adaydır [6]. Na metalinin yüksek kapasiteli katot malzemeleri ile kullanılmasıyla enerji yoğunluğunun maksimum seviyelere ulaşması sağlanabilir. Bu nedenle, Na metal anot ve kalkojen (kükürt, selenyum, tellür) katot içeren yüksek performanslı sodyum-kalkojen piller (aksi belirtilmedikçe oda sıcaklığı), üstün enerji yoğunluğu nedeniyle giderek artan bir ilgi görmektedir [7]–[9].

Bu pil sistemlerinden biri de sodyum-selenyum pil sistemidir. Bu tezde ise Na-Se pillerde karşılaşılan sorunlara yenilikçi ve düşük maliyetli çözümler sunulmuş ve elde edilen sonuçlar detayları ile tartışılmıştır.

1.1. Tezin Katkısı, Amacı ve İçeriği

Sodyum metali, yeni nesil düşük maliyetli şarj edilebilir piller için en umut verici anot malzemelerinden biridir. Kükürt (S) ve selenyum (Se) gibi kalkojen elementleri, sodyum metal pilleri için katot malzemeleri olarak büyük umut vaat etmektedir. Kalkojen elementleri arasında, kükürt ucuz, çevre dostu ve bol olması nedeniyle, Na'nın "altın partneri" olarak ön plana çıkmaktadır. Ticarileştirilen yüksek sıcaklık sodyum-kükürt (Na-S) pilleri, yüksek teorik enerji yoğunluğu ($750 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$), uzun

ömrü ve düşük kendi kendine deşarj oranından dolayı elektrik şebekeleri gibi sabit enerji depolama uygulamaları için büyük avantaj sağlar. Ancak, yüksek çalışma sıcaklığının güvenlik sorunlarına yol açması ve teorik kapasitenin yalnız üçte birinin elde edilmesi, yüksek sıcaklık (HT) Na-S pillerinin özellikle mobil enerji depolama cihazlarındaki uygulamasını engellemektedir [10]. Bu nedenle araştırmalar, oda sıcaklığında (RT) Na-S piller geliştirilmesine odaklanmıştır.

RT Na-S pilleri, yüksek teorik kapasite ($1672 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) ve teorik enerji yoğunluğu ($2597 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) gibi cazip avantajlara sahiptir. Tüm bu avantajlara rağmen, RT Na-S pillerinin ticarileşebilmesi için çözülmesi gereken ciddi problemler vardır. Bu problemler, i) S'nin düşük elektriksel iletkenliğe sahip olması, ii) yüksek hacim genleşmesi, iii) çevrim sırasında oluşan uzun zincirli ara ürünlerin (sodyum polisülfid) yüksek reaktifliğe ve çözünürlüğe sahip olması, iv) çözünen ara ürünlerin sodyum anoda difüz olarak "mekik etkisi"ne yol açması olarak sıralanabilir [10], [11]. Bu problemleri çözmek için nano boyutta elektrot malzemelerinin tasarımı, yeni elektrolit sistemlerinin geliştirilmesi, separatör yapıların tasarımı, polisülfid difüzyonunu en aza indirmek için yeni bağlayıcıların geliştirilmesi, metal anotların kararlılığının artırılması ve kullanım ömürlerinin uzatılması için yüzey modifikasyonları gibi çeşitli yaklaşımlar önerilmektedir. Bu yaklaşımlar ile Na-S dönüşüm kimyasının temel sorunlarının üstesinden gelmede önemli ilerlemeler kaydedilmesine olanak sağlamıştır. Buna rağmen, laboratuvar araştırmaları ile endüstriyel üretim arasında hala büyük bir boşluk bulunmaktadır.

Selenyum gösterdiği yüksek elektronik iletkenlik ($1\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) ve kükürt ile karşılaştırılabilir hacimsel kapasite değerinden (Se: $3253 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$ ve S: $3467 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$) dolayı RT Na-S pil sistemlerine alternatif olarak ön plana çıkan bir kalkojen elementtir. Ayrıca, selenyum düşük maliyet ve yüksek voltaj kararlılığı gösteren karbonat bazlı elektrolitlerle birlikte çalıştırıldığında, kükürte kıyasla daha kararlıdır. Göstermiş olduğu üstün özelliklere rağmen, Na metal-Se pilleri hakkında az sayıda çalışma bulunmaktadır. Na-Se pillerinin araştırma ve geliştirme çalışmaları başlangıç aşamasında olduğundan, mevcut çalışmalarda elde edilen Se katotların elektrokimyasal performansı beklentileri karşılamamaktadır. Bu durum, deşarj prosesi sırasında meydana gelen %336 oranında hacim genleşmesi, son ürün sodyum selenür (Na_2Se) yüzeyde homojen olmayan dağılımı ve okside olabilmesi için gerekli aktivasyon enerjisinin yüksek olması ile ilişkilidir [12].

Bu tez çalışmasında, sodyum metal pillerde katot malzemesi olarak kullanılmak üzere, ucuz ve çevre dostu yöntemlerle selenyum/Ketjen siyahı (Se/KB) kompozitinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, Na-Se pil sisteminin elektrokimyasal performansının iyileşmesini engelleyen problemler üzerinde durulmuş ve bu problemlere yenilikçi, çevre dostu ve düşük maliyetli çözümler sunulmuştur. Kompozitin elektrokimyasal performansı detaylı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar literatürde bulunan Na-Se pil çalışmaları ile kıyaslanarak performans değerlendirmesi yapılmıştır.

- Sodyum-Selenyum Pil Sistemi İçin Çalışma Parametrelerinin Belirlenmesi

Bölüm 5'te Se'nin hem elektriksel iletkenliğini arttırmak hem de hacim genleşmesinin üstesinden gelmek için düşük maliyetli Ketjen siyahı (KB) kullanılarak Se/KB kompoziti hazırlanmıştır. Se/KB kompozitinin elektrokimyasal performansına elektrolit sistemi, bağlayıcı ve elektrolit katkısının etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir.

- Sodyum-Selenyum Pil Sistemlerinde Elektrokatalizör Kullanımı

Bölüm 6'da toplam teorik kapasiteyi oluşturmaya rağmen literatür tarafından göz ardı edilen son ürün Na_2Se 'nin yüzeyde homojen olmayan birikimi ve çözünmesi sorunu ele alınmıştır. Düşük kapasite, çevrim kararlılığı ve yüksek direnç değerlerine neden olan bu sorunun giderilmesi için kolay ve etkili bir şekilde Se/KB kompozite eklenen elektrokatalizörün etkisi incelenmiştir. Bu amaçla farklı elektrokatalizörler denenmiştir.

- Sodyum-Selenyum Pil Sistemi İçin Yeni Bağlayıcı Sisteminin Geliştirilmesi

Bölüm 7'de literatürde ilk defa şarj edilebilir pil sistemlerinde bağlayıcı olarak kullanılan sodyum karboksi metil selüloz (CMC) ve Nişasta biyopolimeri ucuz ve çevre dostu yöntemle elde edilmiştir. Geliştirilen bağlayıcının hem Se'nin Na_2Se 'ye dönüşümü sırasında meydana gelen hacim genleşmesini tolere ederek, hem de Na_2Se dönüşüm kinetiğini iyileştirerek elektrokimyasal performansı iyileştirdiği tespit edilmiştir.

2. SODYUM METAL PİL SİSTEMLERİ

2.1. Giriş

Dünya nüfusundaki hızlı artış ve tüketici alışkanlıklarındaki değişim, enerji talebi ve kullanımındaki artışın temel sebepleri olarak görülmektedir. Bu durum, bu birincil enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtların talebi karşılamakta yetersiz kalmasına ve aşırı kullanıma bağlı olarak küresel ısınmanın en büyük sorumlularından biri olan karbondioksit (CO_2) başta olmak üzere zararlı gazların emisyonuna neden olmaktadır. Çağımızın en büyük sorunlarından biri olan küresel ısınma, başta insan yaşamı olmak üzere tüm ekosistemi olumsuz etkilemektedir [4]. Bressler tarafından yapılan çalışma, atmosfere salınan bir milyar metrik ton CO_2 emisyonunun küresel çapta 226.000 can kaybından sorumlu olduğunu ortaya koymaktadır [13]. Benzer şekilde, Dünya Sağlık Örgütü, 2030-2050 yılları arasında iklim değişikliğinin olumsuz etkileri nedeniyle yaklaşık 250.000 kişinin hayatını kaybedebileceğini bildirmektedir [14]. Bu nedenle, küresel CO_2 emisyonlarını "net sıfıra" düşürmek ve küresel ısınmayı sınırlamak için yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş yapılması önem taşımaktadır.

Rüzgâr ve güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının benimsenmesi, iklim dostu ve sınırsız olmaları nedeniyle bu sorunlara alternatif bir çözümdür. Ancak, bu doğal kaynakların kullanımı büyük oranda coğrafi konum ve iklim koşullarına bağlı olduğundan, enerji depolama ve talep-arz dengesini karşılamada yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle, düşük maliyetli yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

Lityum (Li) iyon pil sistemleri, sağladıkları yüksek enerji ve güç yoğunlukları nedeniyle elektrokimyasal enerji depolama sistemleri arasında ön plana çıkmaktadır. İlk olarak 1991 yılında Sony Corporation tarafından ticarileştirilen Li-iyon piller, son otuz yıldır günlük hayatımızın vazgeçilmez bir parçası olan cep telefonu ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılmaktadır. Günümüzde ise hibrid elektrikli araçlar, plug-in hibrid elektrikli araçlar ve elektrikli araçlarda ulaşım uygulamalarında en çok tercih edilen depolama sistemidir. CO_2 emisyonunu sıfıra düşürülmesi hedefinde elektrikli araçların yerini alması büyük önem taşımaktadır.

Elektrikli araçlar ilk olarak 1830'larda tasarlanmış olmasına rağmen, içten daha yüksek enerji yoğunlukları ve daha düşük maliyetleri yanmalı motorlu araçlar nedeniyle uzun yıllardır tercih edilmektedir. Ancak, 2009 yılında Tesla'nın yüksek

performanslı spor otomobil piyasaya sürmesiyle birlikte, Li-iyon pil sistemleri elektrikli araçlarda kullanılmaya başlanmıştır. Bununla birlikte, 'beyaz altın' olarak adlandırılan lityumun yer kabuğunda düzensiz dağılımı ve az miktarda bulunması (%0,01), gelecekteki Li-iyon pillerin maliyeti konusunda belirsizlik yaratmaktadır.

90 kWh Li-iyon pil içeren bir elektrikli otomobil, tek bir şarjla 300 km'den fazla yol kat edebilmesi için yaklaşık 12 kg lityum karbonat eşdeğer (1 ton Li metali $\approx$ 5.33 ton lityum karbonat) ihtiyaç vardır [15]. Dünya genelinde yollarda 1.2 milyardan fazla araç bulunmakta olup, bu araçların %20'sinin tamamen elektrikli araçlara dönüştürülmesi halinde 1.44 milyar kg eşdeğer Li'ye ihtiyaç duyulacaktır [16]. Buna bağlı olarak en önemli Li kaynağı olan lityum karbonat talebinin, 2025 yılında 1.24 milyon tona ulaşacağı ve bu miktarın 2020 yılındakinin 3.6 katı olacağı tahmin edilirken, aynı yıl için tahmini lityum karbonat arzının sadece 1.08 milyon ton olacağı öngörülmektedir. Bununla birlikte, düşük enerji yoğunlukları (sadece 100-220 Wh·kg⁻¹) ve yüksek maliyetleri nedeniyle, Li-iyon pilleri kullanarak uzun menzilli elektrikli araçlar veya büyük akıllı şebekeler gibi gelişmekte olan pazarların uygulama ihtiyaçlarını karşılamak zordur. Bu nedenle, artan enerji taleplerini karşılamak için hafif, düşük maliyetli ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip alternatif enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Son yıllarda, sodyum (Na), potasyum (K), magnezyum (Mg) ve alüminyum (Al) pil sistemleri Li'ye alternatif olarak öne çıkmaktadır .

Alkali metal grubunun ikinci elementi olan sodyum (Na), periyodik cetvelde Li'nin hemen altında yer alır ve Li ile benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir (Şekil 2.1). Sodyum, hammadde bulunabilirliği ve maliyet açısından lityuma kıyasla büyük avantaj sunar. Sodyum karbonat (Na₂CO₃), sodyum sülfat ve sodyum klorür gibi mineraller, tuzlu suda ve deniz suyunda doğal olarak biriken düşük maliyetli ve oldukça bol miktarda bulunan Na kaynaklarıdır [6]. Buna bağlı olarak, Na₂CO₃ fiyatı sadece 0.5 \$·kg⁻¹ olup Li hammaddelerinden (LiCO₃: 6.5 \$·kg⁻¹) çok daha düşüktür [6]. Ayrıca, kullanılan akım toplayıcının maliyeti ve ağırlığı açısından da Li muadillerine göre avantaja sahiptir. Alüminyum (Al) akım toplayıcı düşük potansiyellerde Li ile reaksiyona girdiği için, Li iyon pil sistemlerinde akım toplayıcı olarak Al'den daha ağır ve daha maliyetli olan bakır kullanılmaktadır. Buna karşılık, sodyum ile alaşım oluşturmadığı için, Al akım toplayıcı Na pil sistemlerinde kullanır. Böylelikle maliyeti ve pil ağırlığını azaltır [6].

Sodyum, lityuma kıyasla daha büyük atomik kütle ve yarıçapa sahiptir (Şekil 2.1). Bu fark, Na-iyon pillerde anot için daha yüksek bir redoks potansiyeline ve katot için daha düşük bir depolama kapasitesine yol açarak Li-iyon pillerden daha düşük bir enerji yoğunluğu göstermesine neden olur. Buna ek olarak, Li-iyon pillerde kullanılan düşük maliyetli grafit, Na^+ depolanması için uygun değildir. Na-iyon pillerde genellikle sert karbonlar anot olarak tercih edilirken, bu karbonlar hem grafitten daha düşük kapasiteye sahiptir, hem de grafitten 1.5 kat daha pahalıdır. Na-iyon piller, Li-iyon piller için umut verici bir aday olarak görülmesine rağmen, sahip olduğu dezavantajlar büyük ölçekli enerji depolama alanlarında ticari uygulamalarını zorlaştırmaktadır.

Na-iyon pillerde kullanılan tüm anot adayları arasında Na metali en düşük elektrokimyasal potansiyele (-2.714 V karşı SHE) ve en yüksek teorik spesifik kapasiteye ($1166 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) sahiptir. Ayrıca, Na metal anot, gelecekte uygulamalar için büyük potansiyel gösteren sodyum-kalkojen (kükürt (S), selenyum (Se) ve tellür (Te)) pilleri [8] ve sodyum-oksijen/hava pilleri [17] gibi diğer yüksek enerji yoğunluklu depolama sistemlerinde uygulanabilir.

	Li	Na
Yer kabuğunda bulunma oranı (ppm)	20	23600
Karbonatların fiyatı (\$/ton)	6500	500
Voltaj (V) karşı SHE	-3.017	-2.714
Kasyon yarıçapı (Å)	0.68	0.97
Moleküler ağırlık (g/mol)	6.9	22.99
İyonik çapı (Å)	0.76	1.02

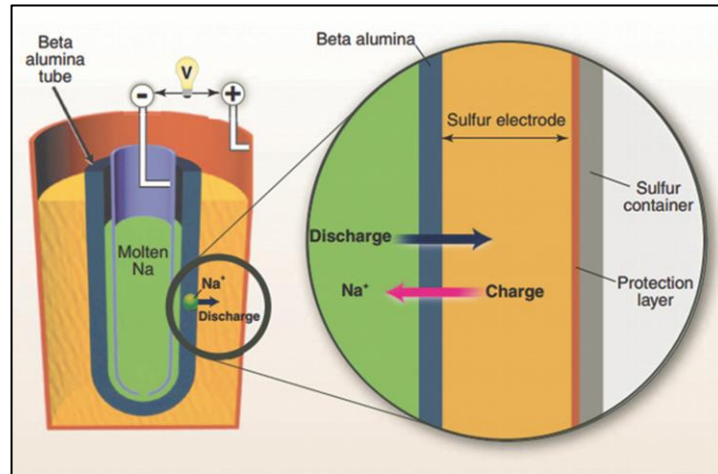
Şekil 2.1: Lityum ve sodyum özelliklerinin kıyaslanması.

2.2. Sodyum-Kükürt (Na-S) Pil Sistemleri

Gelişen enerji depolama uygulamalarının taleplerini karşılamak için, düşük maliyetli, uzun ömürlü ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip şarj edilebilir pil sistemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Mevcut teknolojiler arasında, doğada bol miktarda bulunmaları, çok yüksek enerji yoğunluğuna ve düşük maliyete sahip olmaları gibi avantajları nedeniyle Na-S pilleri büyük ilgi görmektedir. Bu amaçla ilk olarak Kummer ve arkadaşları tarafından 1967 yılında Ford Corporation adına

elektrikli araçlar uygulamaları için yüksek sıcaklıkta çalışan Na-S (HT Na-S) pil sistemleri geliştirilmiştir [18]. Daha sonra, 1965 yılında Dow Chemical Company'den Levine ve arkadaşları tarafından elektrolit olarak ince cam kılcal tüpler kullanılarak Na-S hücreleri yapılmıştır. Yapılan çalışma hem erimiş Na hem de kükürt ile uyumlu uygun bir katı elektrolit bulunamaması nedeniyle başarısız olmuştur. 1983 yılından itibaren, NGK Insulators ve Japonya'da bulunan Tokyo Electric Power Company'nin ortak çabaları ile şebeke ölçeğinde dağıtılmış enerji depolama için HT Na-S pillerinin ticari ölçekli Ar-Ge ve pilot kullanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir [19], [20].

300-350 °C'de çalışan HT Na-S pilleri, beta alümina seramik (β'' -Al₂O₃, BASE) katı elektrolit ile ayrılmış ve eriyik halde bulunan Na metal anot (erime noktası = 98 °C) ve kükürt katottan (erime noktası = 118 °C) oluşur (Şekil 2.2). HT Na-S pillerinin büyük ölçekli uygulamalar için ekonomik ve teknik olarak uygun bir sistem olduğu kanıtlanmış olmasına rağmen, yüksek çalışma sıcaklığı, eriyik halde bulunan Na ve oluşan polisülfidlerin aşındırıcı özelliği, kükürtün yanıcılığı ve olası SO₂ emisyonları nedeniyle ciddi güvenlik ve çevre problemlerine yol açmaktadır [21], [22]. 2011 yılında Japonya'da bulunan Mitsubishi Materials Corporation'ın Tsukuba fabrikasında (Joso City, Ibaraki Prefecture), HT Na-S pil sisteminde gerçekleşen patlamanın neden olduğu büyük yangın bu sorunlara en güzel örnektir [23]. Bu tür sorunlardan kaçınmak için, çalışma sıcaklığının düşürülmesi etkili bir yaklaşımdır.



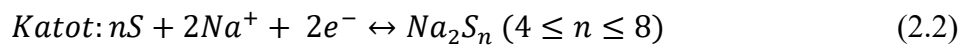
Şekil 2.2: Yüksek sıcaklık (HT) Na-S pilinin şematik gösterimi [24].

İlk olarak çalışma sıcaklığı orta sıcaklık olarak kabul edilen 120-300 °C arasına düşürülmüştür. Lu ve arkadaşları, katı elektrolit (β'' -Al₂O₃) ve bir katolit çözücü (tetraglyme) kullanarak daha düşük çalışma sıcaklığına (150 °C) sahip geliştirilmiş

Na-S pil sistemi tasarlamış ve bataryanın çevrim ömrünün uzamasını sağlamıştır [25]. HT Na-S pilleri ile karşılaştırıldığında, orta sıcaklık Na-S pilleri güvenlik ve maliyet açısından çeşitli avantajlar sağlar. Ayrıca, ara çalışma sıcaklığı Na anodu erimiş halde kalmasını sağlar ve böylelikle dendrit oluşumuna ilişkin güvenlik sorunlarını ortadan kaldırır [25], [26]. Bununla birlikte, yüksek performanslı orta sıcaklık Na-S pillerinin geliştirilmesi hala çeşitli zorluklarla karşı karşıyadır. Örneğin, Na polisülfidlerin orta sıcaklıklardaki sınırlı iletkenliği ve çözünürlüğü, kükürt katotların kullanımını azaltmaktadır. Ayrıca, oluşan Na polisülfidlerin çökmesi Na iyonu geçişini engeller [27]. Bu sorunların üstesinden gelmek için, Na-S pillerinin oda sıcaklığında (RT) geliştirilmesi önemlidir.

Oda sıcaklığında çalışma, yüksek oranda reaktif erimiş Na ve kükürtün neden olduğu potansiyel güvenlik sorunlarını (yanma veya patlama) ve bakım maliyetlerini yüksek sıcaklıkta çalışan Na-S pillerine kıyasla büyük ölçüde azaltır. Bununla birlikte, RT Na-S pilleri yüksek teorik kapasite ($1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) ve HT Na-S pillerinin ($760 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) çok üzerinde teorik enerji yoğunluğu ($1274 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) sağlamaktadır [28], [29]. Na-S pili ilk olarak 2006 yılında Park ve arkadaşları tarafından oda sıcaklığında çalıştırılmış ve 20 çevrim sonunda $40 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ gibi düşük bir kapasite elde edilmiştir [30]. 2006 yılından bu yana, RT Na-S pilleri ile ilgili pek çok araştırma yapılmış olmasına rağmen, kapasite ve çevrim ömrünü beklenen ölçüde iyileştirilememiştir. 2013 yılında Wan ve çalışma grubu, küçük kükürt moleküllerini (S_{2-4}) mikro gözenekli karbon içinde hapsederek 200 döngü sonunda uzun ömürlü ve $955 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ yüksek spesifik enerjili yüksek performanslı bir RT Na-S pili elde etmeyi başarmıştır [31].

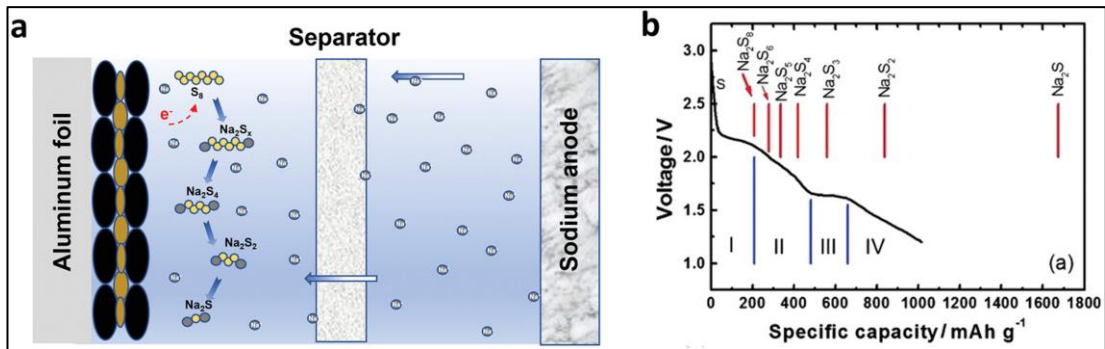
Şekil 2.3a'da RT Na-S pil sisteminin çalışma prensibi verilmiştir. Tipik olarak, RT Na-S pilleri metalik sodyum anot, kükürt veya kükürt içeren kompozit katot, polimer separatör ve sıvı elektrolitten oluşur. RT Na-S pilinin şarj/deşarj sırasındaki anot ve katot reaksiyonları şu şekilde ifade edilebilir [32]:



Genel olarak RT Na-S pilleri, metalik anot ve S katot arasındaki çok aşamalı reaksiyonların gerçekleştiğini gösteren çoklu plato davranışı sergiler (Şekil 2.3b). Kükürt, genellikle taç şeklinde siklo-oktakükürt (siklo- S_8) molekülleri olarak bulunur

ve RT Na-S pillerinin deşarj süreci siklo-S₈'in halkalaşmasını ve bir dizi uzun zincirli (Na_2S_n ($4 \leq n \leq 8$)) ve kısa zincirli (Na_2S_n ($1 \leq n < 4$)) sodyum polisülfid ara ürünlerinin oluşumunu içerir. Ayrıca, RT Na-S pilleri iki temel organik elektrolit sisteminde (karbonat- ve eter bazlı), farklı elektrokimyasal davranışlar sergilemektedir [28], [32]. Eter bazlı elektrolitte, S'nin son deşarj ürünü sodyum sülfüre (Na_2S) dönüşümü, dört bölgeye ayrılmıştır (Şekil 2.3b). Bölge 1, katı S₈'in çözünür uzun zincirli Na_2S_8 'e dönüşümünü temsil ederken, bölge 2 ve 3 Na_2S_8 'nin sırasıyla uzun zincirli çözünür polisülfidlere (Na_2S_n ($6 \leq n \leq 4$)) ve kısa zincirli çözünmez polisülfidlere (Na_2S_n ($3 \leq n \leq 2$)) dönüşümünü temsil eder. Bölge 4 ise, kısa zincirli polisülfitlerin son ürün Na_2S 'ye dönüşümünü gösterir [32], [33].

Eter bazlı elektrolitten farklı olarak, karbonat bazlı elektrolitte tek tip bir mekanizmadan bahsetmek pek mümkün değildir. Yapılan çalışmalar aynı elektrolit kullanılmasına rağmen, S katotlarının farklı şarj/deşarj eğrileri sergilediğini göstermiştir [34]–[36]. Bu durum, nükleofilik polisülfid anyonları ile karbonat ester çözücüler arasında gerçekleşen nükleofilik ekleme veya yer değiştirme reaksiyonları ile açıklanabilir. Çözünür uzun zincirli sodyum polisülfitler ile karbonat çözücüler arasında gerçekleşen "yarı katı faz" nükleofilik reaksiyonları, elektrot yüzeyinde katot elektrolit ara yüzü (CEI) oluşturur ve buna bağlı olarak daha yüksek çevrim kararlılığı elde edilir. Ancak, CEI oluşum reaksiyonu kontrol edilemediği ve çevrim sırasında oluşan CEI elektrolitte çözündüğü için, ilk çevrimden sonra hızlı kapasite kaybı meydana gelir [28], [37].



Şekil 2.3: RT Na-S pilinin çalışma prensibi. a) RT Na-S pilinin şematik gösterimi [33] ve b) teorik ve pratik deşarj platosu [38].

RT Na-S pilleri üzerine yapılan araştırmalar ile umut verici sonuçlar elde edilmiş olmasına rağmen, düşük tersinir kapasite, yüksek kendi kendine deşarj, zayıf çevrim

kararlılığı gibi sorunların üstesinden tam anlamıyla gelinememiştir. RT Na-S pillerinin zayıf elektrokimyasal performans göstermelerinin temel nedenleri şöyle sıralanabilir [28], [32], [33], [39]:

- i) Hem kükürtün ($\approx 10^{-30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) hem de son deşarj ürünlerinin (Na_2S_2 ve Na_2S) yalıtkan olması,
- ii) Deşarj prosesi sırasında meydana gelen hacim genleşmesi (%170),
- iii) Elektrolitte çözünen uzun zincirli sodyum polisülfidlerin, konsantrasyon farkından dolayı separatör gözeneklerinden Na anota difüz olması ve burada Na ile reaksiyona girerek sodyum yüzeyinde çözünmeyen $\text{Na}_2\text{S}_2/\text{Na}_2\text{S}$ oluşturması (mekik etkisi),
- iv) İletken olmayan son ürün Na_2S 'nin elektrot yüzeyinde homojen olmayan birikimi ve Na_2S 'nin yeniden oksidasyonu için gerekli aktivasyon enerjisinin yüksek olması,
- v) Sodyumun anotta homojen olmayan çekirdeklenmesi sonucu yüzeyinde dendrit oluşması.

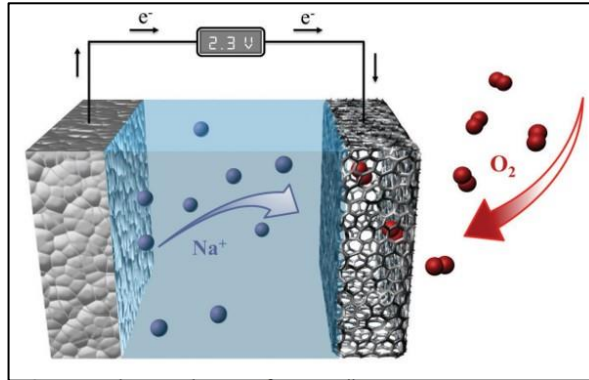
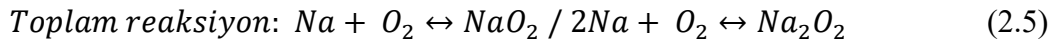
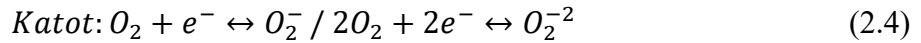
Kükürtün hem elektriksel iletkenliğini arttırmak hem de polisülfid çözünürlüğünü azaltmak için, S yüksek iletkenliğe sahip karbon matrislere hapsedilmesi, yeni akım toplayıcıları ve bağlayıcıların geliştirilmesi, elektrolit bileşiminin ayarlanması, polisülfid çözünürlüğünü azaltmak/ortadan kaldırmak için ara tabaka veya elektrokatalizör kullanımı ve yeni hücre konfigürasyonları vb. gibi etkili çözümler kullanılarak RT Na-S pillerinin performansı laboratuvar ölçeğinde iyileştirilmiştir. Bununla birlikte, laboratuvar araştırmaları ile ticari hücre düzeyindeki performans arasında hala büyük bir uçurum bulunmaktadır [40].

2.3. Sodyum-Oksijen (Na-O_2) Pil Sistemleri

Şarj edilebilir sodyum-oksijen (Na-O_2) pilleri, daha yüksek gravimetrik enerji ve önemli ölçüde daha hafif veya daha uzun ömürlü olmaları nedeniyle mevcut son teknoloji lityum iyon pillere olası bir alternatif olarak büyük ilgi görmektedir. Na-O_2 pilleri katot yüzeyinde moleküler oksijenin elektrokimyasal indirgenmesine dayanır. İhmal edilebilir miktarda "ölü ağırlığa" ihtiyaç duyulması ve teorik enerji yoğunluğunun ($1105 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$) diğer pil sistemlerine kıyasla daha yüksek olması, Na-

O₂ pillerinin avantajlarıdır. Peled ve arkadaşları ilk olarak 2011 yılında Na- O₂ pillerini araştırmıştır [41]. Erimiş sodyum elektrot, farklı katkı maddelerine sahip poliglime/PC (90:10) bazlı elektrolit ve Pt içeren karbon elektrottan oluşan hücre, yakıt hücresi tasarımından esinlenerek hazırlanmıştır. Bölüm 2.3'te anlatılan orta sıcaklık Na-S pillerine benzer şekilde, çalışma orta sıcaklıkta (105-110 °C) yapılmıştır. Sun ve arkadaşları tarafından 2012 yılında oda sıcaklığında çalışan ilk Na-O₂ pili rapor edilmiş ve sodyum metali anot ve elmas benzeri karbon ince film katot olarak kullanılmıştır. Oluşturulan pil, 20 çevrim sonunda 1058 mAh.g⁻¹ deşarj kapasitesi ve %85 Kolombik verimlilik göstermiştir [42].

Şarj edilebilir Na-O₂ pili, Na metal anot ve atmosferden oksijen çeken gözenekli iletken malzemelerden yapılmış bir oksijen elektrodundan (katot) oluşur. Na-O₂ hücrelerinin çalışma mekanizması Şekil 2.4'te şematik olarak gösterilmiştir. Deşarj prosesi sırasında, Na metali, Na⁺ iyonları oluşturmak üzere oksitlenir. Na⁺ iyonları daha sonra elektrolit boyunca katot elektroduna doğru difüz olur ve burada indirgenen oksijen molekülleri ile birleşerek sodyum oksit deşarj ürünleri oluşturur. Na-O₂ hücresinin deşarj döngüsü sırasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [43]:



Şekil 2.4: Na-O₂ pilinin şematik gösterimi [43].

Na-O₂ pilleri, sodyum süperoksitin (NaO₂) kimyasal kararsızlığı, hava elektrotlarının tıkanması/bozulması, organik elektrolitin ayrışması, Na anot korozyonu ve oksijen/süperoksit geçişi gibi çeşitli zorluklara sahiptir. Bu zorluklar, Na-O₂ hücre performansını büyük ölçüde engelleyerek düşük kapasiteye ve sınırlı çevrim ömrüne neden olmaktadır [44].

3. SODYUM SELENYUM PİL SİSTEMLERİ

3.1. Giriş

Sodyum-kükürt (Na-S) ve sodyum-oksijen (Na-O₂) pilleri, mevcut ticari sistemlere kıyasla 2-5 kat daha fazla enerji yoğunluğu sağlama potansiyeline sahip olmalarına rağmen, bölüm 2.2 ve 2.3'te detaylı olarak bahsedilen sorunlar, bu pillerin ticarileşmesini engellemektedir. Bu sorunların üstesinden farklı yöntemlerle gelinmeye çalışılmış, fakat tam anlamıyla başarı elde edilememiştir. Bu nedenle çalışmalar, yeni alternatifler üzerine yoğunlaşmıştır. Periyodik tabloda oksijen ve kükürt ile aynı grupta yer alan selenyum (Se), yüksek elektrik iletkenliği ve spesifik enerji potansiyeli nedeniyle son zamanlarda şarj edilebilir piller için katot malzemesi olarak öne çıkmıştır.

İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından 1818 yılında keşfedilen Se, benzersiz fotoiletken ve fotovoltaiik etkilere sahip olması nedeniyle uzun yıllardır çeşitli ticari uygulamalarda kullanılmaktadır [45]. 1960'lı yıllarda, Li-S sistemlerinin araştırılmaya başlanması ile selenyum da katot malzemesi olarak dikkat çekmiştir. Selenyum bazlı piller ile ilgili ilk çalışma, 1970 yılında Argonne Ulusal Laboratuvarı'nda yapılmış [46], ancak bu çalışmalardan başarılı sonuçlar elde edilmemiştir. Bu durum, zamanla Se katot çalışmalarının azalmasına neden olmuştur. 2012 yılında Amine ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışma ile Se katodunun uygulanabilirliği ile ilgili umut vaat edici sonuçlar elde edilmiş ve şarj edilebilir Na-Se pillerde önemli bir dönüm noktasına ulaşılmıştır [47].

Selenyum, periyodik tablonun 16. grubunun bir üyesi olup, kalkojen grubuna aittir. Se, kükürt ile benzer kimyasal özelliklere sahip olmasına rağmen, gösterdiği farklılıklar ile kükürte göre daha fazla avantaj sağlamaktadır. Şekil 3.1'de Se ve S'nin bazı özellikleri verilmiştir. Se'nin teorik kapasitesi (675 mAh·g⁻¹), geleneksel Li iyon pil sistemlerinin teorik kapasitesinden (LiCoO₂, 274 mAh·g⁻¹) yüksek olmasına rağmen, S'nin teorik kapasitesinden daha düşüktür [48], [49]. Ancak, yüksek yoğunluğu (4.82 g·cm⁻³) nedeniyle Se, S ile karşılaştırılabilir hacimsel kapasite yoğunluğu sağlar [50], [51]. Bu durum, sınırlı depolama alanına taşınabilir cihazlarda ve elektrikli araçlarda daha az yer kaplayarak benzer yoğunluk elde edilmesini sağlar.

Selenyum (1x10⁻³ S·cm⁻¹), S'den (~10⁻³⁰ S·cm⁻¹) yüksek elektriksel iletkenlik gösterir. Bu yüksek iletkenlik, Se'nin elektrokimyasal aktivite, aktif malzeme

kullanım oranı ve elektrokimyasal reaksiyon kinetiği gibi elektrokimyasal özelliklerinin S kıyasla daha iyi olmasını sağlar. Ayrıca Se, S'ye (115 °C) kıyasla daha yüksek bir erime noktasına (221 °C) sahiptir ve bu da yüksek sıcaklıkta daha güvenli çalışma koşulları sunar [48].

Selenyumun yer kabuğunda kükürttten daha az oranda bulunur. Bu durum, S kıyasla daha yüksek maliyetli olmasına yol açsa da mevcut Se rezervleri oldukça fazladır ve enerji ihtiyacı taleplerini tamamen karşılamaya yeter [52]. Se'nin bir diğer dezavantajı ise, S'ye kıyasla daha fazla toksik olmasıdır. Selenyum birçok canlı sistemi için önemli bir elementtir. Ancak, sağlık için gerekli selenyum miktarı ile toksiteye neden olan miktar arasındaki fark oldukça azdır. Yüksek miktarda selenyum alımı selenyum zehirlenmesine neden olurken, az miktarda selenyum alımı da kanser, kardiyovasküler sorunlar, tip 2 diyabet ve akciğer problemleri gibi ciddi hastalıklara sebep olmaktadır [53]. Bu yüzden, Jukes selenyumunu 'gerekli zehir' olarak tanımlamıştır [54]. Ayrıca, yapılan araştırmalar kanser oluşumuna neden olan genleri azalttığı için selenyumun kanserden korunmada önemli rol oynadığını göstermiştir [55]. Bununla birlikte, selenyumun biyoyararlılığı ve toksikliği kimyasal formuna bağlıdır. Elementel selenyumun toksikliği çoğu organizma için ihmal edilebilecek kadar azdır. Doğal sularda bulunan selenat (Se^{+6}) ve selenit (Se^{+4}) selenyumun inorganik formlarıdır ve selenit selenattan on kat daha fazla toksikliğe sahiptir. Biyoyararlılığı en yüksek olan organik selenyum formu selenittir (Se^{-2}) [56].

	Selenyum	Kükürt
Yer kabuğunda bulunma miktarı (mg/kg)	2240	6810000
Yoğunluk (g/cm^3)	4.8	2.07
Voltaj (V) karşı SHE	-0.924	-0.476
Erime noktası ($^{\circ}\text{C}$)	220	114
Elektriksel iletkenlik (S/cm)	1×10^{-3}	5×10^{-30}
Toksiklik (g/kg)	6.7	3
Hacimsel Enerji yoğunluğu ($\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$)	3257	3467
Teorik Kapasite ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	675	1672

Şekil 3.1: Selenyum ve kükürtün bazı özelliklerinin kıyaslanması.

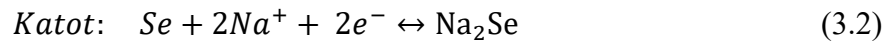
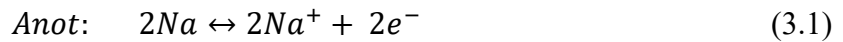
3.2. Na-Se Pil Sistemlerinin Çalışma Mekanizması

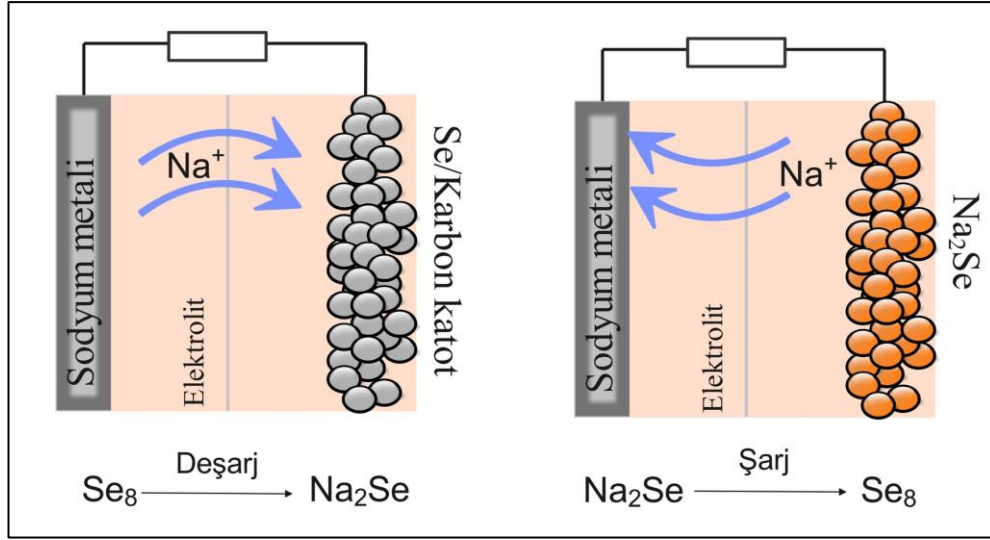
Na-Se pilleri, Na metal anot, Se bazlı katot ve organik elektrolitten oluşur. Na-Se pillerinin teorik kapasitesi ($675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), sodyum metali ve Se arasındaki iki

elektronlu dönüşüm redoks reaksiyonundan kaynaklanır ve genel olarak $Se + 2Na \leftrightarrow Na_2Se$ ile ifade edilir. 2012 yılında Amine ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışma ile Se bazlı pillerin elektrokimyasal davranışının kullanılan elektrolit sistemine göre farklılık gösterdiği doğrulanmıştır [47]. Karbonat bazlı elektrolitlerde, selenyum son ürün Na_2Se 'ye tek basamakta dönüşürken, eter bazlı elektrolitlerde ise bu dönüşüm kademeli olarak gerçekleşir. Ancak, daha sonra yapılan bazı çalışmalar karbonat bazlı elektrolitte de uzun zincirli poliselenit oluştuğunu göstermiştir [57], [58]. Bu nedenle, Na-Se pillerinin reaksiyon mekanizması hala belirsizliğini korumaktadır. Bu bölümde Na-Se pillerinin karbonat bazlı elektrolitteki elektrokimyasal davranışı, dönüşümün tek basamakta ve kademeli olarak gerçekleşmesine göre ayrı ayrı ele alınmıştır.

Na-Se pillerinde genellikle karbonat bazlı elektrolitler tercih edilmiş olup, eter bazlı elektrolitin kullanımı oldukça sınırlıdır [59], [60]. Ayrıca, mevcut çalışmalar Se'nin eter bazlı elektrolitteki çalışma mekanizması ile ilgili yeterli bilgi bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu bölümde Se'nin eter bazlı elektrolitteki elektrokimyasal davranışı ele alınmamıştır.

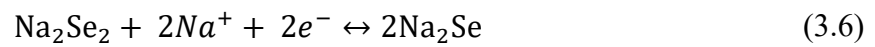
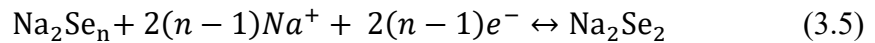
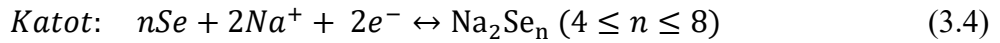
S ile karşılaştırıldığında, Se katodunun bir diğer avantajı da karbonat bazlı elektrolitlerle uyumlu olmasıdır. Karbonat bazlı elektrolitte Se, mekik etkisini önleyebilen tek basamaklı katı-katı dönüşüm reaksiyon ile Na_2Se 'ye dönüşür [61]. Bu durum, karbonat bazlı elektrolitin Se yüzeyinde katı elektrolit arayüzü (SEI) oluşturarak poliselenitlerin çözünmesine izin vermemesi ile açıklanabilir. Deşarj prosesi sırasında, Na metal anot, denklem 3.1'de gösterildiği gibi Na^+ iyonlarına oksitlenir. Daha sonra, Na^+ iyonları elektrolitten katot tarafına geçerek selenyumu indirgeyerek Na_2Se 'yi oluşturur (Denklem 3.2, Şekil 3.2).





Şekil 3.2: Sodyum selenyum pil sisteminin karbonat bazlı elektrolitte çalışma prensibi.

Karbonat bazlı elektrolit kullanıldığında, Se ile Na_2Se arasındaki dönüşümün kademeli olarak da gerçekleştiğini gösteren çalışmalar ilk olarak 2016 yılında yapılmıştır [62], [63]. Kademeli dönüşümde, halka benzeri Se_8 'in son deşarj ürünü Na_2Se 'ye dönüşümü 3 basamakta gerçekleşir. 1. basamakta, halka benzeri yapıdaki Se_8 molekülleri zincir benzeri yapıya dönüşerek uzun zincirli çözünür sodyum poliselenitlere (Na_2Se_n , $4 \leq n \leq 8$) indirgenir. 1.7 V civarında gerçekleşen bu indirgenme katı-sıvı reaksiyonudur. İkinci basamakta ise, oluşan uzun zincirli Na_2Se_n , 1.33 V civarında kademeli olarak kısa zincirli poliselenite (Na_2Se_2) indirgenir. Bu basamaktaki dönüşüm sıvı-sıvı dönüşüm prosesiyle gerçekleşir. En son basamakta, Na_2Se_2 son ürün Na_2Se 'ye katı-katı reaksiyonuyla dönüşür [51], [57], [64].



3.3. Na-Se Pil Sistemlerinde Karşılaşılan Sorunlar

Yüksek iletkenliği nedeniyle umut vaat eden Na-Se pilleri, sistemi oluşturan bileşenlerden kaynaklı sorunlarla karşı karşıyadır. Na-Se pillerinin düşük elektrokimyasal performans ve çevrim kararlılığı göstermesine yol açan bu sorunlar, RT Na-S pillerinde karşılaşılan sorunlara benzerdir ve aşağıdaki gibi sıralanabilir [12], [65], [66]:

- i) **Sodyum ve selenyum arasındaki düşük reaktivite:** Selenyumun elektriksel iletkenliği, S'nin iletkenliğinden çok daha yüksek olmasına rağmen, aktif malzeme kullanım oranı büyük ölçüde sınırlıdır. Bu durum, sodyum iyonlarının moleküler boyutunun büyük olmasına bağlı olarak Na ve Se molekülleri arasındaki reaksiyon aktivitesinin kısıtlanmasından kaynaklıdır. Se moleküllerinin reaksiyon aktivitesini arttırmak için, Se'yi yüksek iletkenliğe sahip konak malzeme içine hapsetmek en etkili yöntemlerden biridir [66], [67].
- ii) **Uzun zincirli sodyum poliselenitlerin oluşumu ve mekik etkisi:** Daha önce bahsedildiği üzere, literatürde yer alan bazı çalışmalar Se'nin karbonat bazlı elektrolitlerde kademeli olarak Na_2Se dönüştüğünü göstermiştir. Deşarj prosesi sırasında, uzun zincirli sodyum poliselenit ara ürünleri elektrolitte çözünür, separatörden geçerek sodyum metal anoda ulaşır ve burada kısa zincirli poliselenitlere indirgenir. Bu durum, aktif malzeme kaybına ve buna bağlı olarak kapasitenin ve çevrim kararlılığının azalmasına yol açar. Aynı zamanda, kısa zincirli sodyum poliselenitlerin sodyum metal anot üzerinde birikmesi, sodyum metal anodun korozyona uğramasına ve elektrot direncinin artmasına neden olur. Ayrıca, uzun zincirli poliselenitlerin çözünmesi yüksek oranda kendi kendine deşarja sebep olur. Poliselenit kaynaklı problemleri çözmek için en sık kullanılan yöntem, S bazlı pil sistemlerinde olduğu gibi, uygun gözenek yapısı ve boyutuna sahip karbon matriks içerisine Se'nin hapsedilmesidir [51], [57], [64].
- iii) **Meydana gelen hacim genleşmesi:** Elementel Se'nin yoğunluğu ($4.82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), Na_2Se 'nin yoğunluğundan ($2.62 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) daha yüksek olduğu için dönüşüm sırasında büyük hacim değişiklikleri (%336) meydana gelir [68]. Çevrim boyunca, tekrarlanan hacim değişikliği katot yapısının bozulmasına, aktif malzeme ile akım toplayıcı arasındaki etkin temasın kaybolmasına ve

elektrokimyasal performansın azalmasına neden olur [69]. Hacim genleşmesini tolere etmek için literatürde yapılan çalışmalar, Se'nin gözenekli karbon konak içine hapsedilmesi [68] ve mekanik özellikleri iyileştirilmiş uygun bağlayıcıların [70] kullanılmasına odaklanmıştır.

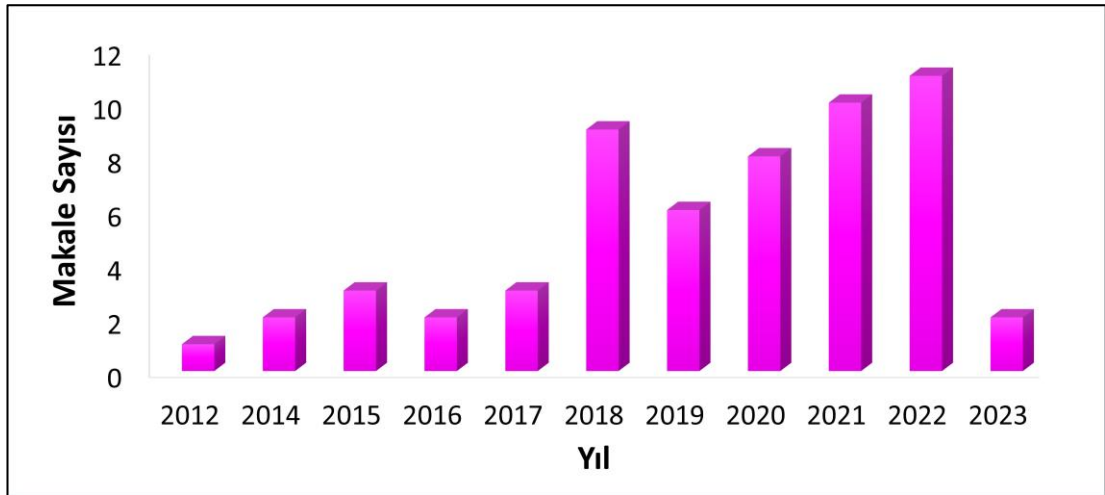
iv) **Son ürün Na₂Se ile ilgili sorunlar:** Bölüm 2.2'de bahsedildiği üzere, kükürt bazlı sistemlerde son ürün olarak oluşan Na₂S'nin kontrol edilemeyen birikimi ve çözünmesi, Na-S pillerinin elektrokimyasal performansını zayıflatmaktadır. Benzer şekilde, teorik kapasiteyi oluşturan Na₂Se'nin deşarj sırasında kontrolsüz çekirdeklenmesi ve büyümesi sonucu elektrot yüzeyinde Na₂Se topakları oluşur. Düşük iletkenliğe sahip bu Na₂Se topaklarını şarj sırasında okside etmek için gerekli aktivasyon enerjisi oldukça büyüktür. Bu durum, dönüşüm kinetiğinin yavaşlamasına ve elektrokimyasal performansın azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca, biriken Na₂Se parçacıkları yüksek aktivasyon enerjisinden dolayı, tam olarak okside olamaz ve yüzeyde “ölü Na₂Se” parçacıkları oluşur. Bu durum, aktif malzeme miktarının azalmasına yol açmaktadır.

v) **Sodyum yüzeyinde dendrit oluşumu ve büyümesi:** Yüksek reaktivliğe sahip Na metali, çoğu organik elektrolit ve Na tuzları ile kendiliğinden reaksiyona girerek SEI tabakası oluşturur. Oluşan SEI tabakası Na metalinin elektrolitle daha fazla reaksiyona girmesine engel olmasına rağmen, deşarj/şarj sırasında meydana gelen büyük hacim değişiklikleri SEI tabakasının bozulmasına neden olur. Na⁺ iyonları, akım yoğunluğunun yerel olarak yoğunlaştığı kusurlu bölgelerde birikerek dendrit oluşturur. Oluşan dendritlerin büyümesiyle separatör delinir ve kısa devre gibi ciddi problemlere yol açar. Ayrıca, oluşan dendritler, uzun süreli çevrim sırasında SEI'nın sürekli hasar görmesine/yenilenmesine yol açarak pillerin Kolombik verimliliğini önemli ölçüde azaltırlar. Na metalin yüzeyini korumak için, uygun elektrolit seçimi, elektrolit katkı maddesi ilavesi ve elektrot/elektrolit arayüz optimizasyonu gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [71]–[73].

3.4. Na-Se Pil Sistemleri ile İlgili Literatürde Yer Alan Çalışmaların İncelenmesi

Şarj edilebilir Na-Se pil sistemleri ile ilgili ilk çalışma 2012 yılında Amine ve çalışma grubu tarafından yapılmıştır [47]. Se bazlı pil sistemleri için dönüm noktası sayılan 2012 yılından bugüne, Na-Se pilleri ile ilgili yayınlanan toplam makale sayısı 57 olup, inceleme makaleleri değerlendirmeye alınmamıştır. Şekil 3.3'te 2023 Temmuz ayına kadar Na-Se pilleri ile ilgili yayınlanan makalelerin yıllara göre dağılımı verilmiştir.

Na-Se pillerinin araştırılması ve geliştirilmesiyle ilgili çalışmalar henüz başlangıç aşamasında olduğundan, karşılaşılan sorunları anlamak ve bu sorunların üstesinden gelmek için yenilikçi, düşük maliyetli ve çevre dostu araştırma stratejilerinin önerilmesi oldukça önemlidir. Hacim genleşmesi ve poliselenit oluşumu gibi zorlukların üstesinden gelmek için literatürde yapılan çalışmaların çoğu, selenyum-karbon kompozit katodunun geliştirilmesine odaklanmaktadır. Ancak, Na_2Se kaynaklı sorunlarla ilgili herhangi bir çalışma mevcut değildir ve bu konuyla ilgili literatürde yayınlanmış bir araştırma bulunmamaktadır. Bu nedenle, mevcut çalışmaları incelerken her bir soruna yönelik yaklaşımlar ayrı ayrı ele alınmamış, bunun yerine tek bir başlık altında incelenmiş ve bir arada değerlendirilmiştir.



Şekil 3.3: Na-Se pil sistemleri alanında yayınlanan makale sayısının yıllara göre değişim grafiği (Web of Science taramasına göre 01.07.2023 tarihli arama. Anahtar kelimeler: "Na Se batteries"; "sodium selenium batteries").

3.4.1. Se-Karbon Kompozit Katotlarının Geliştirilmesi

Deşarj sırasında meydana gelen hacim genişmesi ve uzun zincirli poliselenitlerin çözünmesi, Na-Se pillerinde düşük Kolombik verimliliğe ve hızlı kapasite kaybına yol açar. Bu sorunların çözülmesi ve Na-Se pillerinin elektrokimyasal performansının artırılması için uygun katot malzemelerinin geliştirilmesi büyük önem taşır. Kükürt bazlı pillerde olduğu gibi, selenyumun iletken konak malzemelere hapsedilmesi, elektrokimyasal performansın iyileştirilmesi için kullanılan en yaygın yöntemdir.

2012 yılında yapılan ilk çalışma ile Na-Se pilleri araştırılmaya başlanmış ve eriyik difüzyon yöntemiyle Se/karbon nanotüp (CNT) kompoziti elde edilmiştir. Bu çalışmada, Se'nin CNT içine hapsedilmesiyle karbonat bazlı elektrolitte poliselenit oluşumunun önüne geçildiği belirtilmiştir [47]. Daha sonra yapılan tüm çalışmalarda, farklı boyutlara, farklı şekillere ve farklı gözenekliliğe sahip çeşitli karbon malzemeler, Se'yi hapsedmek için konak olarak kullanılmıştır [74]. Uygun gözenek yapısına sahip karbon konaklar, sadece yüksek oranda Se yüklemesine olanak sağlamakla kalmayıp [75], aynı zamanda elektrolitin elektrot malzemesini ıslatmasını kolaylaştırarak metal-iyon difüzyon yollarını kısaltır [76], [77]. Bu nedenle, Na-Se pillerinin elektrokimyasal performansının iyileşmesini sağlar.

Gözenekli karbon malzemeler, mikro gözenekli (<2 nm), mezogözenekli (2-50 nm) ve makrogözenekli (> 50 nm) olmak üzere 3'e ayrılır. Farklı gözenek boyutları, Se'nin hapsedilmesinde ve poliselenit oluşumunun engellenmesinde farklı rollere sahip olduğundan, Se'nin farklı elektrokimyasal davranış göstermesine yol açar. Genel olarak, mikro gözenekli karbon malzemeler, yüksek spesifik yüzey alanlarına ve büyük adsorpsiyon hacimlerine sahip olduğundan, poliselenitlerin çözünmesini büyük ölçüde kısıtlar [47]. Bununla birlikte, mikro gözenekli karbon malzemelerin Se yükleme kabiliyeti, sınırlı gözenek hacimleri nedeniyle nispeten düşüktür [78]. Makro gözenekli karbon malzemeler ise, hem geniş hacimli alanları sayesinde Se/karbon kompozitlerindeki aktif malzeme yükleme oranının artmasına olanak sağlar hem de açık alan özelliği sayesinde elektrolit penetrasyonunu artırarak reaksiyon kinetiğini geliştirir [79]. Ancak, açık gözenekli yapılarının sonucu olarak poliselenit difüzyonunu engellemede yetersiz kalır [80]. Mezogözenekli karbon malzemeler genellikle Se türleri için büyük hapsedme kabiliyeti, Se ile geniş temas alanları ve yüksek spesifik yüzey alanları ve uygun gözenek boyutları (2-50 nm) sayesinde

iyonlar için difüzyon yolunu kısaltırlar [81]. Ayrıca, mezogözenekli yapı sayesinde mekik etkisi etkin bir şekilde engellenir ve Se yükleme içeriği büyük ölçüde artırılabilir. Bu nedenle, en az iki çeşit gözenek tipine sahip hiyerarşik gözenekli karbon malzemeler, gözenekli karbon malzemelerin avantajlarını birleştirmesi nedeniyle öne çıkmakta ve bu sayede elektrokimyasal performansı büyük ölçüde arttırmaktadır [67], [82].

Çok yüzlü, küre, küp, çubuk, çiçek ve sünger vb. morfolojilere sahip sıfır boyutlu (0D) karbon malzemeler, Na-Se pillerinde kullanılmak üzere çeşitli yollarla sentezlenmektedir. Gözenekli/içi boş yapılara sahip bu şekilli karbon malzemeler, selenyumun reaktivitesini arttırmak ve mekik etkisini azaltmak için konak malzemesi olarak kullanılmıştır [51], [83]. Örneğin, Kim ve çalışma arkadaşları sprey piroliz yöntemiyle farklı gözenek boyutlarına sahip katkılı karbon mikroküreler (NSHPC) sentezlemiş ve Se bu karbonların içine hapsedilmiştir [84]. Çalışmada karbonun aktivasyon sıcaklığı değiştirilerek, içerdiği mikrogözenek-mezogözenek oranı optimize edilmiş, böylece hem hacim genişmesi hem de mekik etkisi etkili bir şekilde önlenmiştir.

Karbon nano tüpler (CNT) ve/veya karbon nano fiberler (CNF) gibi yapıları içeren tek boyutlu (1D) karbon malzemeler, gözenekli/içi boş yapılar, katkılı karbonlar ve çekirdek-kabuk yapıları gibi farklı mimarilerde tasarlanmıştır [85]. Tek boyutlu karbonlar, yüksek mekanik özellikleri ve kararlı kimyasal özellikleri sayesinde aktif malzeme kullanımı ve elektrokimyasal kinetiği iyileştirirler. Wang ve çalışma grubu, Na-Se pilleri için kendinden destekli mikro gözenekli ve çok kanallı karbon nanolifleri (MCNFs) elektroöğirme tekniği ile sentezlemiştir [86]. Bu benzersiz lifli yapı, çevrim sırasında meydana gelen hacim genişlemesini azaltmaya ve poliselenitlerin elektrolit içinde çözünmesini önlemeye yardımcı olmuştur. Eşsiz yapısı sayesinde, Se@MCNFs kompoziti $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda $596 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ gibi yüksek bir kapasite sergilemiştir. Elektroöğirme teknolojisi ile hazırlanan bu tür Se/karbon nanolif kompozitler arasında Se/gözenekli karbon nanolifler (Se@PCNFs) [87], Al_2O_3 kaplı Se/gözenekli N katkılı karbon nanolifler (SC@Se- Al_2O_3) [88] ve Se@hiyerarşik mikro/mezo/mikrogözenekli azot katkılı murray karbon lifler (Se@MCFs) [89] bulunmaktadır. Bu çalışmalar, nanoyapı tasarımının Na-Se pillerinin karşılaştığı temel zorlukların üstesinden gelmek ve performanslarını artırmak için iyi bir yöntem olduğunu güçlü bir şekilde kanıtlamaktadır.

Grafen gibi 2 boyutlu (2D) karbon malzemeler, yüksek elektronik iletkenlikleri, üstün mekanik esneklikleri ve yüksek kimyasal/termal kararlılıkları nedeniyle Na-Se pillerinde kullanılmıştır. Mitlin ve çalışma grubu, Se'yi selülozdan elde edilmiş karbon nano yapraklar (CCNs) içine hapsetmiştir. Çalışmada, elastik 2D CCN'lerin sadece Na iyonları için difüzyon mesafesini kısaltmadığı, aynı zamanda elektronlar için geniş yük transfer alanı sağladığı belirtilmiştir. Ayrıca, bu eşsiz yapı sayesinde çözünür poliselenitlerin oluşumu engellenmiş ve buna bağlı olarak elektrokimyasal performans artmıştır [90]. Benzer sonuçlar, Rogach ve çalışma grubu tarafından hazırlanan termal olarak indirgenmiş grafen oksit/Se kompozit [60] ve Yu'nun çalışma grubu tarafından Se'nin karbon nanotüp (CNT) ile birleştirilmiş çift katkılı gözenekli karbon nano tabakaya hapsedilmesiyle de elde edilmiştir [65].

Na-Se pillerinde kullanılan karbon malzemeler arasında, 3 boyutlu (3D) karbon malzemeler, en kapsamlı araştırılan malzemeler olup, bu malzemeler birçok farklı yöntemle sentezlenmiştir. Bol miktarda nano yapıli birimlerden inşa edilen 3D karbon malzemeler sadece mükemmel kararlılık sergilemekle kalmaz, aynı zamanda oldukça iletken bir ağ sağlar. 3D karbon malzemeler, Na-Se pillerinin elektrokimyasal performansını önemli ölçüde iyileştirmiştir [91]. Luo ve arkadaşları, nano-Se₈'i hapsetmek için konak olarak mezogözenekli karbon küreleri kullanarak, Na-Se pilinin 485 mAh·g⁻¹lik bir başlangıç kapasitesi ve 0.25C hızında 380 çevrim sonunda 340 mAh·g⁻¹ tersinir kapasite gösterdiğini bildirmiştir [92]. Elde edilen üstün performans, karbonun mezogözenekli yapısı sayesinde hem poliselenit oluşumu engellenmiş hem de hacim genişmesini tolere edilmiştir.

Heteroatom katkılama, 2018 yılından itibaren Na-Se pillerinde kullanılmaya başlanmıştır. Li ve çalışma grubu tarafından yapılan ve bu konuda öncü olan çalışmada, çözünür poliselenit oluşumunu engellemek için karbon atomuna heteroatom katkılایarak kemisorpsiyon etkisini incelenmiştir [93]. Heteroatom (N ve O) katkılı hiyerarşik gözenekli karbon (HDHPC) Se kompozitini hapsetmek için kullanılmış ve katot malzemesi olarak geliştirilmiştir. Sentezlenen geniş yüzey alanına ve yüksek gözenek hacmine sahip HDHPC, makro/mezo/mikrogözeneklerin birbirine bağlı olduğu benzersiz yapı göstermiştir. Bu benzersiz yapının, sadece elektronik iletkenliği arttırmakla kalmadığı, aynı zamanda karbon ile Se arasındaki etkileşimi kolaylaştırdığı, elektrotun hacim değişimini etkili bir şekilde tolere ettiği ve çevrim sırasında poliselenit ara ürünlerinin oluşumunu engellediğı belirtilmiştir. Buna bağlı olarak, Se/HDHPC kompozitleri 0.5 C hızında 500 çevrim sonunda 402 mAh·g⁻¹

tersinir kapasite değeri göstermiştir. Daha sonra, N katkılı hiyerarşik çok boşluklu karbon nanoküreler (NHMC'ler) [94], N katkılı mezogözenekli karbon nanosfer (NMCS) [95], N katkılı birbirine bağlı karbon aerogeller [83] N, S çift katkılı hiyerarşik gözenekli karbon (NSHPC) [84] vb. dahil olmak üzere Se'yi hapsetmek için çeşitli katkılı karbon malzemeler üretilmiştir.

Son yıllarda, CoSe, MXene, Fe₃C ve MoSe₂ gibi polar/katalitik malzemeler karbonla birleştirilerek poliselenit oluşumu önlenmeye çalışılmıştır [96]–[99]. Manthiram ve çalışma grubu poliselenit çözünmesini önlemek için, Prusya mavisini kullanarak azot katkılı Fe₃C@C konak malzemesini sentezlemiştir [96]. Fe₃C@C-Se kompoziti 5C hızında 405 mAh·g⁻¹ gibi yüksek spesifik kapasite göstermiştir. Elde edilen gelişmiş elektrokimyasal performans, azot katkılı 3D karbonun elektron taşınmasını ve Na-iyon difüzyonunu büyük ölçüde kolaylaştırması ve Fe₃C matris ile çözünür poliselenit arasındaki güçlü kemisorpsiyon etkileşimi ile ilişkilendirilmiştir.

Bağlayıcı, elektrotun vazgeçilmez yapı taşlarından biridir ve pilin elektrokimyasal performansını iyileştirmek için çok önemlidir. Ancak, Na-Se pillerinde meydana gelen hacim genleşmesini tolere etmek için etkili bağlayıcı geliştirilmesine yönelik sadece bir adet çalışma mevcuttur. Cheng ve arkadaşları ilk kez gelişmiş bağlayıcı tasarımı ile Se katotların elektrokimyasal performansını iyileştirmeyi denemiştir [70]. Sodyum aljinat bağlayıcıya az miktarda Fe⁺³ iyonu ekleyerek, iyonik çapraz bağlama ile yeni nesil bağlayıcı geliştirilmiştir (Fe@SA). Fe⁺³ katkısı SA'nın mekanik dayanımı arttırmış, böylece hacim genleşmesi tolere edilerek yüksek elektrokimyasal performans ve çevrim kararlılığı elde edilmiştir.

4. GENEL DENEYSEL YÖNTEM

4.1. Se/Karbon Kompozitinin Hazırlanması

Bu çalışmada, Se/karbon kompoziti 2 aşamalı yöntemle hazırlanmıştır. Karbon kaynağı olarak ticari Ketjen Siyahı (KB) kullanılmıştır. Kompozit ilk olarak bilyalı değirmende elde edilmiş, ardından Se eriyik difüzyon yöntemiyle karbon içine hapsedilmiştir. Böylelikle Se/KB kompoziti elde edilmiştir.

Tezde yer alan ve Bölüm 5’te detaylı sonuçları gösterilen, Se/KB kompoziti ucuz ve çevre dostu yüksek enerjili bilyalı değirmen (MM400, Rescth) ile hazırlanmıştır. Selenyum ve ticari Ketjen siyahı ağırlıkça 55:45 oranlarında tartılmış ve paslanmaz çelik kavanoza yerleştirilmiştir. Kullanılan paslanmaz çelik bilya-numune ağırlık oranı ve frekans sırasıyla 10:1 ve 25 Hz olarak belirlenmiştir. 10 saat süren işlemin ardından Se/KB kompoziti elde edilmiştir. Ardından, elde edilen kompozit, 260 °C sıcaklıkta hava ortamında 10 saat süreyle ısıtılma tabi tutulmuştur. Böylelikle, kapiller kuvvet ile Se’nin karbonun gözenekleri içine hapsolması sağlanmıştır.

4.2. Malzeme Karakterizasyonu

Malzemelerin özelliklerini belirlemek için farklı karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Bu teknikler şu şekilde sıralanabilir: i) faz analizi için X-ışını kırınımı (XRD, PANalytical Empyrean, Cu K α radyasyon), ii) morfolojik özellikleri belirlemek için Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopisi (FE-SEM, Thermo Fisher Quattro), Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM, Hitachi High Tech HT7700) ve Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskopisi (HRTEM-JEOL JEM 2100F), iii) malzemenin termal davranışını belirlemek için Termogravimetrik Analiz (TGA, TA Instruments Q500), iv) bağ yapısını belirlemek için Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR, Perkin Elmer 100).

4.3. Elektrot Filmi Hazırlama

Elektrot çamuru, aktif malzeme, iletken katkı maddesi, polimer bağlayıcı tozu/çözültisi ve/veya sıvı çözücünden oluşmaktadır. Çamur hazırlama sürecinin pozitif elektrotun elektrokimyasal performansını çamur hazırlama sürecinin etkilediğini

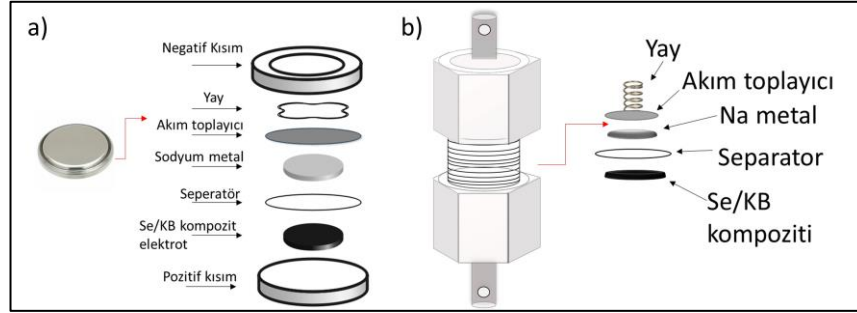
gösterilmiştir [100]. Kim ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada malzemelerin homojen bir şekilde karışmasının spesifik yüzey alanı açısından büyük farklılıklara sahip olan kuru malzemelerin önceden karıştırılması ve sırasıyla bağlayıcı (çözültisi) ve/veya sıvı çözücünün eklenmesiyle elde edilebileceği belirtilmiştir. Lee ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışma ile çözücünün tek adımda veya kademeli olarak elektrot çamuruna eklenmesinin hücre performansına etkisi gösterilmiştir [101]. Yapılan çalışma ile kullanılan çözücünün kademeli olarak katı karışıma eklenmesinin hazırlanan çamurun daha sıvı benzeri davranış sergilemesine ve katı bileşenlerin daha homojen dağılmasına yol açtığı belirtilmiştir. Bu nedenle, elektrot çamuru hazırlarken yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulmuştur. İlk olarak aktif malzeme ve iletken katı malzeme 15 dakika süreyle havanda karıştırılmış, ardından bağlayıcı tozu eklenerek karıştırılmaya devam edilmiştir. Çözücüler ise kademeli olarak çamura eklenmiştir.

Bölüm 5 ve 7’de elektrot çamuru, aktif malzeme/karbon kompoziti, Süper P iletken karbon ve bağlayıcının sırasıyla 80:10:10 oranlarında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Bölüm 6’da ise elektrokatalizör içeren ve içermeyen olmak üzere iki adet elektrot çamuru hazırlanmıştır. Elektrokatalizör içeren elektrot çamuru ise sırasıyla 70:10:10:10 oranlarında aktif malzeme, elektrokatalizör, Süper P iletken karbon ve bağlayıcının karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım homojen hale gelene kadar karıştırıldıktan sonra alüminyum folyo üzerine sürülmüş ve 80 °C vakum fırınında bir gece boyunca bekletilmiştir. Daha sonra, kuruyan elektrot çamurları 11 mm’lik disk şeklinde kesilerek elektrokimyasal testler için kullanıma hazır hale getirilmiştir.

4.4. Hücre Oluşturma ve Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal analizlerde kullanılacak piller, düğme ve 2-elektrotlu Swagelok tipi hücreler kullanılarak hazırlanmıştır. Şekil 4.1’de bu hücrelerin şematik gösterimi verilmiştir. Hücre oluşturmak için ilk olarak hazırlanan elektrot filmleri, argon atmosferi ile dolu eldivenli kabin içerisine alınmıştır. Elektrot filmleri hücreye yerleştirildikten sonra üzerine 0.26 mm kalınlığa sahip cam fiber (Whatman) separatör koyulmuştur. Elektrolit ile ıslatılan separatör üzerine sırasıyla sodyum metali, akım toplayıcı ve yay yerleştirilerek hücreler hazırlanmıştır. Elektrolit miktarı kullanılan hücre tipine göre belirlenmiştir. Düğme tipi ve Swagelok tipi hücreler için sırasıyla

120 ve 100 μ l elektrolit kullanılmıştır. Düğme tipi hücreler hidrolik pres ile kapatılırken, 2-elektrotlu Swagelok hücresi İngiliz anahtarı ile kapatılmıştır.



Şekil 4.1: a) düğme tipi ve b) 2-elektrotlu Swagelok tipi hücrenin şematik gösterimi.

Sodyum bazlı pillerde kullanılan elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansı, genellikle sodyum metal elektrotun hem karşı hem de referans elektrot olarak kullanıldığı 'sodyum yarım hücre konfigürasyonunda' incelenir [102]. Bu konfigürasyon, sınırsız Na kullanımına olanak sağladığı için yeni malzemelerin ön değerlendirmesinde basit ve etkilidir. Yarım hücre testleri çoğunlukla laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilir ve katot veya anot malzemelerinin performansını değerlendirmek için faydalıdır. Ayrıca, malzemelerin özgül kapasite, hız performansı ve çevrilebilirlik gibi elektrokimyasal davranışları, tam hücre testlerinde çalışma elektrodunun gerçek performansını gösteren elektrokimyasal reaksiyon sürecinin verimliliğini ve tersine çevrilebilirliğini gösteren yarım hücre testleri kullanılarak elde edilir [103]. Bununla birlikte, sodyum-iyon pillerin elektrokimyasal performansı, pili oluşturan anot ve katodun davranışından etkilenir. Bu nedenle, ticari uygulamalar için elektrokimyasal ölçümler yapmak üzere tam hücre konfigürasyonu gereklidir. Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen tüm testler “yarım hücre” testleridir.

Elektrokimyasal performansı incelemek için galvanostatik deşarj-şarj ve döngüsel voltametri (CV) ve empedans analizleri yapılmıştır. Tüm testler, 0.1-3.0 V (karşı Na/Na^+) voltaj aralığında VMP-3/MPG Biologic ve Neware marka galvanostat-potansiyostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma boyunca farklı akım yoğunlukları ve tarama hızları kullanıldığından, bu parametreler her bir bölümde detaylı olarak verilmiştir. Tüm hücreler için aktif malzeme miktarı selenyum baz alınarak hesaplanmıştır.

5. SODYUM-SELENYUM PİL SİSTEMİ İÇİN ÇALIŞMA PARAMETRALERİNİN BELİRLENMESİ

5.1. Giriş

Sahip oldukları yüksek teorik kapasite ($1675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) ve düşük maliyetten dolayı, sodyum-kükürt (Na-S) pilleri uzun yıllardır yeni nesil lityum iyon pillerine alternatif olarak görülmektedir. Bununla birlikte, bölüm 2.3'te ele alınan S'nin yalıtkan doğası, meydana gelen hacim genleşmesi ve mekik etkisi nedeniyle, Na-S pilleri düşük elektrokimyasal performans sergiler. Na-S pilleri üzerine yapılan araştırmalar ile laboratuvar ölçeğinde umut verici sonuçlar elde edilmiş olmasına rağmen, çalışmalar ticari hücre düzeyindeki endüstriyel uygulamalar için yetersiz kalmaktadır [40]. Son yıllarda, S ile aynı grupta bulunan Se, sodyum metal pilleri için umut vaat edici katot malzemesi olarak öne çıkmaktadır.

Sodyum-selenyum (Na-Se) pilleri hem Na'nın bolluğu hem de Se'nin yüksek teorik hacimsel kapasitesi nedeniyle son zamanlarda yoğun ilgi görmektedir [65]. Ayrıca kükürte kıyasla, Se'nin çok daha yüksek elektriksel iletkenlik göstermesi, daha yüksek oranda aktif malzeme kullanımına ve daha gelişmiş elektrokimyasal performans göstermesine olanak sağlar. Ancak, S pillerinde olduğu gibi, Na-Se pilleri de bölüm 3'te detaylı olarak ele alınan düşük reaktif aktivite, mekik etkisi, hacim genişlemesi, sodyum dendrit büyümesi gibi sorunlarla karşı karşıyadır [104]. Bu sorunlar kapsamlı bir şekilde ele alınmadan, yüksek kapasite ve çevrim kararlılığı gösteren Na-Se pilleri elde etmek mümkün gözükmemektedir.

Pillerin elektrokimyasal performansı büyük ölçüde elektrot malzemelerinin kararlı yapısına ve üstün özelliklerine bağlıdır. Her ne kadar S ile benzerlik gösterse de Se pillerinin elektrokimyasal performansının geliştirilmesi için farklı performans gereksinimleri vardır. Bu nedenle, Na-Se pillerinin elektrokimyasal mekanizmasının anlaşılması, Se bazlı katot malzemesi tasarımı ve pil sistemlerinin diğer bileşenleri (elektrolit sistemi, bağlayıcı vb.), elektrokimyasal performansının optimize edilmesinde ve Na-iyon depolama sistemlerinin geliştirilmesinde çok önemli rol oynamaktadır. Ancak, Na-Se pillerinde mevcut sorunların üstesinden gelmek için yapılan çalışmalar, Se'yi iletken karbon konak içine hapsederek farklı katot tasarımları

geliştirilmesine yoğunlaşmış olup[68], sistemi oluşturan diğer bileşenler ve elektrokimyasal performansa etkileri göz ardı edilmiştir.

Tez çalışmasının bu bölümünde kompleks karbon sentezlerine ihtiyaç duymadan Se-karbon kompoziti oluşturulup elektrolit, bağlayıcı ve elektrolit katkısı gibi pil sistemlerinin önemli bileşenlerinin, elektrokimyasal performans üzerinde tek başına ve/veya sinerjik etkisi incelenerek en uygun konfigürasyonun belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bu bölümde izlenen yöntemler ve sonuçlar aktarılacaktır.

5.2. Deneysel Yöntem

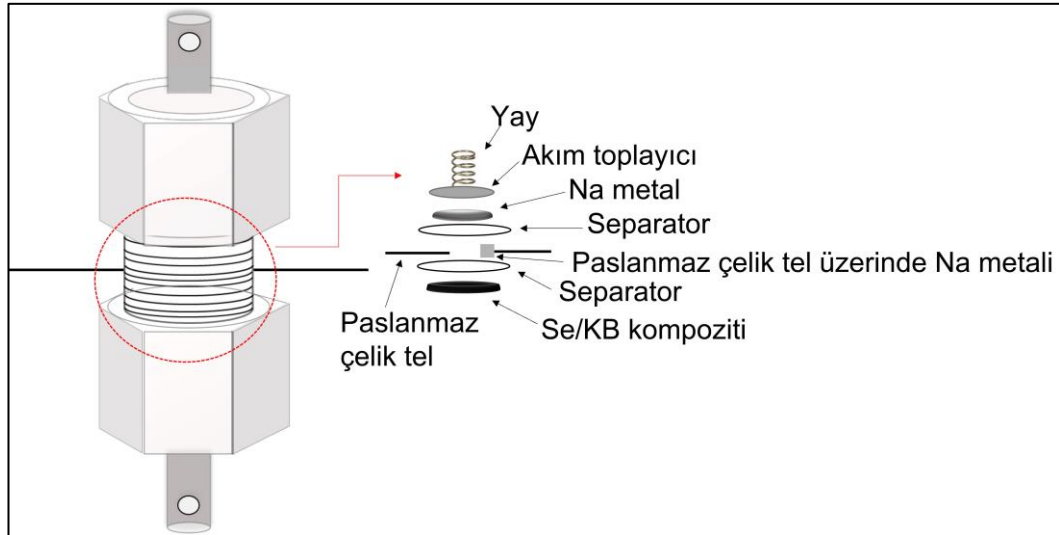
5.2.1. Selenyum/Ketjen Siyahı Kompozitinin Hazırlanması

Se/KB kompoziti eriyik difüzyon (melt-diffusion) yöntemi ile sentezlenmiştir. Se:KB tozları ağırlıkça 55:45 oranlarında havanda karıştırıldıktan sonra paslanmaz çelik kavanoz içerisine yerleştirilerek 10 saat boyunca 25 Hz'de bilyalı değirmende öğütülmüştür. Öğütme işleminden sonra, karışım 260 °C'de 10 saat boyunca kül fırında ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Viskozitenin en düşük olduğu selenyum erime noktasının (220 °C) hemen üzerinde bir sıcaklık seçilmiş ve böylelikle eriyik halde bulunan Se'nin, kapiller kuvvet etkisi ile gözenekli karbon elektrot içine hapsolmesi sağlanmıştır. Nihai ürün Se/KB kompozit olarak adlandırılmıştır.

5.2.2. Uygun Çözücü Seçimi İçin Hücre Oluşturma ve Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri

Farklı elektrolit sistemlerinde poliselenit oluşumu 4-elektrot, 3-elektrot Swagelok ve kademeli potansiyometrik elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Staircase Potentio Electrochemical Impedance Spectroscopy, SPEIS) yöntemleri ile analiz edilmiştir. Sodyum metali anot, bağlayıcı içermeyen Se/KB kompoziti katot olarak kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda elektrot yüzeyindeki Se yüklemesi $5.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ olarak sabit tutulmuştur. Karbonat-bazlı elektrolit sistemi olarak 1 M NaPF₆ (sodium hexafluorophosphate, SigmaAldrich) tuzu içeren EC:DMC (hacimce 1:1 oranında) çözeltisi ve eter-bazlı elektrolit sistemi için 1 M NaCF₃SO₃ (sodium trifluoromethanesulfonate, NaOTf, SigmaAldrich) tuzu içeren tetraetilen glikol dimetil eter (TEGDME) çözeltisi tercih edilmiştir. Tüm testler oda sıcaklığında ve Biologic VMP3 ve MPG-2 potansiyostat/galvanostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.1’de 4-elektrotlu Swagelok hücresinin şematik gösterimi verilmiştir. 4-elektrotlu Swagelok hücresi, tipik 2-elektrotlu Swagelok hücresinin gövdesine ekstra iki elektrot yerleştirilmesiyle oluşturulmuştur. Hücre içerisine yerleştirilen paslanmaz çelik tellerden biri çalışma elektrotu olarak kullanılırken, diğeri ise üzerine küçük bir sodyum metali yerleştirilerek hem karşıt hem de referans elektrotu olarak kullanılmıştır. Standart Na-Se pili, paslanmaz çelik tellerin her iki tarafına da separatör koyularak hazırlanmış ve separatörler ayrı ayrı 100 μ l elektrolit kullanılarak ıslatılmıştır. 4-elektrotlu Swagelok yönteminin temeli, potansiyostat/galvanostatın iki kanalında eş zamanlı olarak galvanostatik ve döngüsel voltametri (CV) analizlerinin yürütülmesine dayanmaktadır [105]. Bir kanalda analiz gerçekleşirken, diğerk kanaldaki ölçüm açık devre potansiyeli (open circuit potential, OCV) modunda bekletilir. Galvanostatik analiz sodyum metali ve bağlayıcı içermeyen Se/KB arasında $33.75 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (C/20, $1\text{C}=675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ Se) akım yoğunluğunda ve her bir 0.1 elektron (e^-) alımından sonra başlatılan CV analizi paslanmaz çelik teller arasında $0.3 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 0.1 V kesme voltajına ulaşılan kadar tekrarlanmıştır.



Şekil 5.1: 4-elektrot Swagelok yönteminin şematik gösterimi.

3-elektrot Swagelok hücresi elektrokimyasal empedans spektroskopisi (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) ölçümleriyle eter- ya da karbonat-bazlı elektrolitlerde poliselenit çözünürlüğü olup olmadığını belirlemek için kullanılmıştır. 3-elektrot Swagelok hücresinde, sodyum metali hem karşıt hem de paslanmaz çelik tel üzerine yerleştirilerek referans elektrot olarak kullanılırken,

bağlayıcı içermeyen Se/KB kompoziti çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. EIS ölçümleri, sodyumun araya girmesi sırasında (sodiation) her bir 0.1 e⁻ alımından sonra 10 mHz ile 1 MHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

SPEIS ölçümleri 2 mHz ile 200 kHz frekansları arasında deşarj prosesi için 3.0-0.1 V aralığında elde edilmiştir. Ölçümler sırasında her 0.1 V'den sonra 10 dakika bekleme süresi uygulanmıştır.

Kullanılan elektrolit sisteminin kendiliğinden deşarj olma (self-discharge) davranışına etkisini incelemek için açık devre potansiyelindeki (OCV) değişim ölçülmüştür. İki elektrotlu Swagelok kullanılarak hücreler 60 gün süreyle OCV modunda bekletilmiş ve değişim, zamanın fonksiyonu olarak gözlemlenmiştir.

UV-vis spektroskopi analizi Shimadzu 2101 UV-vis Spektrofotometre (Tokyo, Japan) ile gerçekleştirilmiştir.

Uygun çözücü seçimi için piller 2-elektrot Swagelok hücresi kullanılarak hazırlanmıştır. Galvanostatik şarj-deşarj testi 0.1-3.0 V (karşı Na/Na⁺) aralığında ve 135 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda (C/5, Se kütlesine bağlı olarak) gerçekleştirilirken, CV testi 0.1 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. 2-elektrot Swagelok hücresi için 100 µl elektrolit kullanılmıştır.

5.2.3. Uygun Tuz Seçimi İçin Hücre Oluşturma ve Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri

Piller, düğme tipi hücreler kullanılarak hazırlanmıştır. Hem referans hem de karşıt elektrot olarak kullanılan Na metalin kalınlığı yaklaşık 300 µm olarak belirlenmiştir. 0.26 mm kalınlığa sahip Whatman marka cam fiber malzeme ise separatör olarak kullanılmıştır. Kullanılan elektrolit miktarı düğme tipi hücreler için 120 µL' de sabit tutulmuştur.

Galvanostatik şarj-deşarj testleri 135 mA·g⁻¹ (C/5) akım yoğunluğunda Neware marka galvanostat-potansiyostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Na-Se pilleri için çalışma voltaj aralığı 0.1-3.0 V (karşı Na/Na⁺) olarak belirlenmiştir.

Elektrolit bozunması ile sodyum metali arasındaki ilişkiyi anlamak için, taze sodyum metali aynı konsantrasyonda farklı sodyum tuzu içeren elektrolit çözeltisine daldırılmıştır. Hazırlanan çözeltiler aralıklarla çalkalanarak eldivenli kabin içerisinde kapağı kapalı olarak 3 ay süreyle bekletilmiştir.

5.2.4. Uygun Bağlayıcı Seçimi için Hücre Oluşturma ve Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri

Elektrot çamuru, Se/KB kompoziti, Süper P ve bağlayıcı ağırlıkça 80:10:10 oranlarında karıştırılarak hazırlanmıştır. Bağlayıcı olarak CMC-SBR çözeltisi, Aljinat ve PVdF tercih edilmiştir. PVdF için N-metil pirolidon (N-methyl pyrrolidone, NMP) organik çözücüsü kullanılırken, diğer bağlayıcılar için saf su kullanılmıştır. Elektrot çamuru, bölüm 4.3'te bahsedilen detaylara dikkat edilerek hazırlanmıştır. Katı malzemeler havanda 15 dakika süreyle karıştırıldıktan sonra, çözücü karışıma kademeli olarak eklenmiştir. Hazırlanan karışım homojen hale gelene kadar karıştırıldıktan sonra alüminyum folyo üzerine sürülmüş ve 80 °C vakum fırınında bir gece boyunca bekletilmiştir. Daha sonra, kuruyan elektrot çamurları 11 mm'lik disk şeklinde kesilerek elektrokimyasal testler için kullanıma hazır hale getirilmiştir. Tüm hücreler için aktif malzeme (Se) yükleme oranı $0.9-1.0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ aralığındadır.

Uygun bağlayıcı seçimi için piller 2-elektrotlu Swagelok ve düğme tipi hücreler kullanılarak hazırlanmıştır. Hücreler istenmeyen reaksiyonları önlemek adına inert argon atmosferi ile dolu eldivenli kabin içerisinde hazırlanmıştır. Hem referans hem de karşıt elektrot olarak kullanılan Na metalinin kalınlığı yaklaşık 300 μm olarak belirlenmiştir. 0.26 mm kalınlığa sahip Whatman marka cam fiber malzeme ise separatör olarak kullanılmıştır. Elektrolit olarak 1 M NaPF_6 tozu içeren EC:DMC çözeltisi kullanılmıştır. Kullanılan elektrolit miktarı 2-elektrotlu Swagelok ve düğme tipi hücreler için sırasıyla 100 μL ve 120 μL ' de sabit tutulmuştur.

Hazırlanan hücrelerin elektrokimyasal performans testleri Biologic VMP-3/MPG-2 ya da Neware marka galvanostat-potansiyostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma voltaj aralığı 0.1-3.0 V (karşı Na/Na^+) olarak belirlenmiştir.

Galvanostatik şarj-deşarj testleri $135 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (C/5) akım yoğunluğunda gerçekleştirilirken, CV testleri $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Hız performans testleri için ise 135, 337, 675, 1350 ve 3375 $135 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunlukları uygulanmıştır.

EIS testleri Biologic VMP-3 kullanılarak 10 mHz ile 1 MHz frekans aralığında yürütülmüştür. Elde edilen EIS verileri ilk CV çevrimi öncesi sonrası olacak şekilde kaydedilmiştir.

Yapışma dayanımı basit soyulma testi ile analiz edilmiştir. Elektrot filminin Al akım toplayıcı tarafı düz bir zemine sabitlenmiş ve elektrot filmi üzerine Scotch bant aynı kuvvet uygulanarak yapıştırılmıştır. Daha sonra bant hızla kaldırılarak elektrot yüzeyinin Al akım toplayıcı yüzeyine yapışma dayanımı görsel olarak incelenmiştir. Her numune, analizin güvenilirliği açısından 3 kez test edilmiştir.

Bağlayıcıların çamur hazırlama işlemi sırasında homojen dağılıp dağılmadığı göstermek için Se/KB:bağlayıcı kolloid sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Aljinat ve CMC için, Se/KB oranı $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ olacak şekilde kolloid numunesi hazırlanıp 10 dakika ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen kolloidler bir gece bekletilerek kararlılıkları görsel olarak analiz edilmiştir.

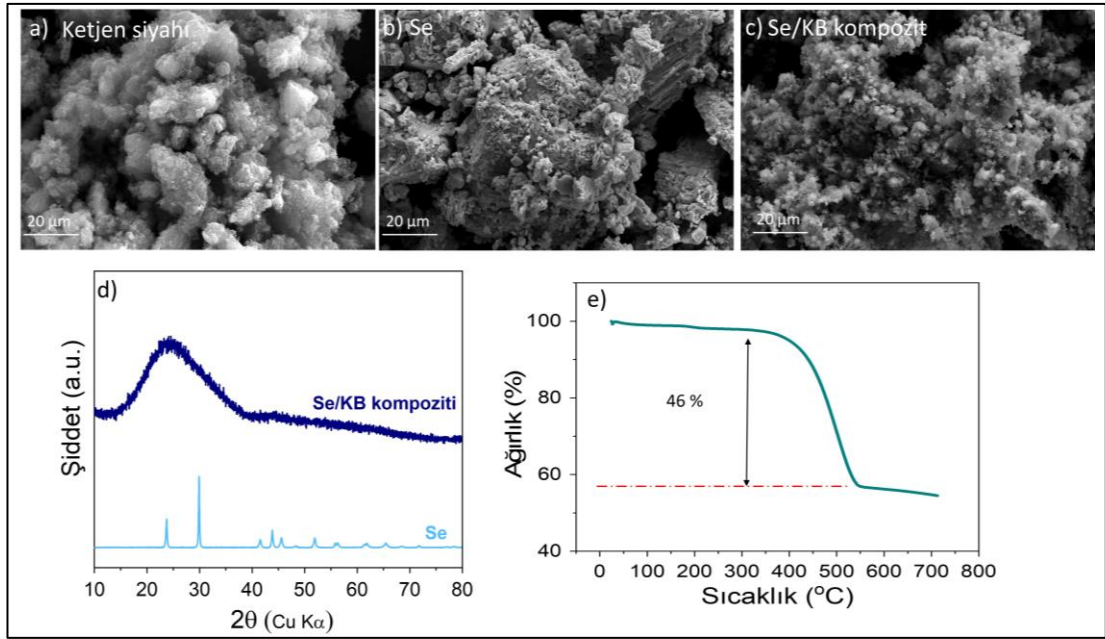
5.3. Sonuçlar ve Tartışma

5.3.1. Sentez Parametrelerinin Belirlenmesi

Karbon esaslı malzemeler sahip oldukları iletkenlik, kararlılık ve çeşitliliklerinden dolayı pil sistemlerinde elektrot malzemesi olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır. Ayrıca, sahip oldukları yüksek iletkenlik ve mekanik dayanımdan dolayı yalıtkan ya da yarı iletken katot malzemelerinin performansını arttırmak için konak malzemesi olarak sıklıkla tercih edilmektedirler. Se/karbon kompozitler, eriyik difüzyon [106], elektro-eğirme (elektrospinning) [107], sprej piroliz [108] ve solvotermal [109] yöntemi ile elde edilmiş ve elektrokimyasal performansları test edilmiştir. Kullanılan yöntemler arasında, eriyik difüzyonu Se-bazlı katot malzemeleri hazırlamak için en yaygın kullanılan fiziksel yöntemlerden biridir.

Şekil 5.2a-c'de sırasıyla KB, Se ve Se/KB kompozitine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Se/KB kompoziti ve saf KB arasında belirgin morfolojik farklılık olmaması, Se partiküllerinin eriyik difüzyon işlemiyle KB'nin gözeneklerine başarılı bir şekilde emdirildiği şeklinde açıklanabilir. Saf Se tozu ve Se/KB kompozitinin X-ışını kırınımı (XRD) desenleri Şekil 5.2d'de sunulmuştur. Saf Se'nin oldukça yüksek kristallik gösterdiği (trigonal Se) ve ısıtılma sonrası elementel Se'nin karakteristik kırınım piklerinin tamamen kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu durum kristalin Se'nin eriyik difüzyon ile karbon gözeneklerinin içine hapsolmesiyle açıklanabilir. 24° (2 Teta)'de görülen geniş pik amorf karbona ait olduğu belirlenmiştir [110]. Amorf karbonlar grafitte kıyasla daha geniş katmanlar arası mesafe ve daha düzensiz yapıya

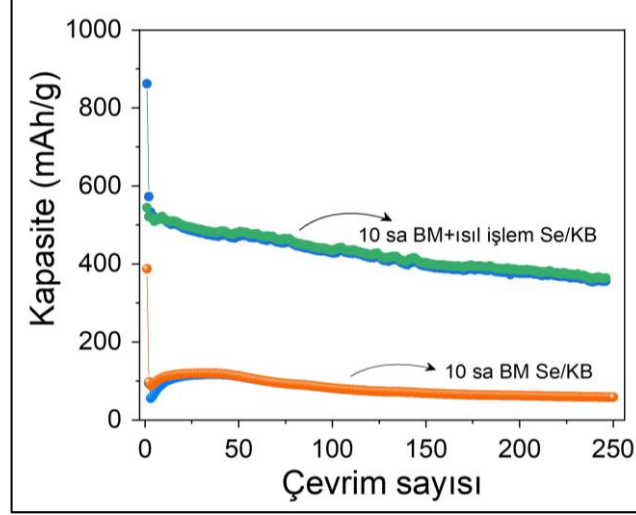
sahip oldukları için daha yüksek sodyum depolama kabiliyeti gösterir [111]. Ayrıca, Se/KB kompozitinin ısı kararlılığı termal gravimetrik analiz ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.2e’de verilmiştir. TGA sonucuna göre, Se’nin karbon gözeneklerine hapsolmasından dolayı, kompozitin kütle kaybı Se’nin erime noktasından (220 °C) hafifçe kaymış ve yaklaşık 350 °C’de belirgin bir şekilde başlamıştır. Kütle kaybı 520 °C’de %46’ya ulaşmış olup TGA analizi sonucu kompozitin neredeyse yarısının selenyumdan oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 5.2: a) Ketjen Black, b) Se ve c) Se/KB kompozitinin SEM görüntüleri. d) Se ve Se/KB kompozitinin XRD desenleri, e) Se/KB kompozitinin termogravimetrik analizi.

Şekil 5.3’te 10 saat bilyalı öğütme (BM) işlemi sonrası uygulanan ısıtma işlemi elektrokimyasal performansa etkisini göstermek için çevrim performans eğrisi verilmiştir. Basit, ucuz ve çevre dostu bir yöntem olan bilyalı öğütme yöntemi, Li iyon pil sistemlerinde malzemelerin de mekanik olarak karıştırılması için kullanılmaktadır. Bilyalı öğütme sırasında, S-bazlı sistemlere benzer şekilde, hızlı hareket eden bilyalardan Se/KB karışımına enerji transferi gerçekleşir ve böylelikle C-C bağlarının kırılıp C-Se bağlarının oluşumu sağlanır [112]. Ancak Şekil 5.3’te görüldüğü gibi bilyalı öğütme işlemi, Se ve karbonun karıştırılmasına yardımcı olsa da ısıtma işlemi Se’nin karbon gözeneklerine nüfuz etmesiyle pil performans artışında kritik öneme sahiptir, bu da katot malzemesi olarak Se kapasitesi kullanımını iyileştirmek için

faydalıdır [113]. Bilyalı öğütme ile hazırlanan kompozitinin oldukça düşük kapasite göstermesi Se ile KB arasında oluşan zayıf temastan dolayı aktif malzeme kullanımının azalması ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 5.3: Isıl işlemin Na-Se pil sisteminin elektrokimyasal performansına etkisi.

5.4. Uygun Elektrolit Sisteminin Belirlenmesi

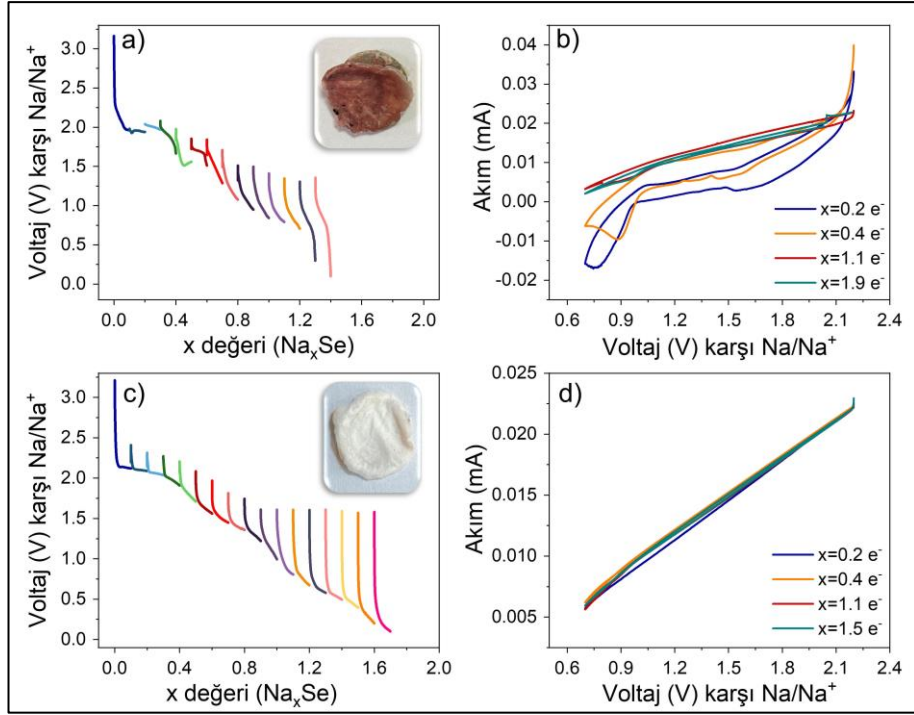
Pil sisteminin önemli bileşenlerinden biri olan elektrolitin fiziksel ve kimyasal özellikleri elektrokimyasal performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Yeni elektrot malzemeleri çalışılırken, elektrolit, akım toplayıcı ve separatör de göz önünde bulundurulmalı ve bu bileşenlerin birbiri ile uyumu pratik uygulamalar için optimize edilmelidir. Uygun elektrolit sistemlerinin geliştirilmesi özellikle yarı hücrelerde elektrot malzemelerinin doğru değerlendirilmesi ve tam hücrelerde üstün performans elde edilmesi için oldukça önemlidir. Bu nedenle, Na-Se pil sistemlerinin elektrokimyasal performansına elektrolit sisteminin etkisi elektrolit çözücüsü, tuzu ve katkı ilavesi çalışmaları ile incelenmiştir.

5.4.1. Uygun Çözücü Seçimi

Amine ve çalışma grubu tarafından 2012 yılında yapılan çalışma, selenyumun kullanılan elektrolit çözücüsüne bağlı olarak farklı elektrokimyasal davranış sergilediğini göstermiştir [47]. Yapılan çalışma ile karbonat bazlı elektrolitte selenyum ile son ürün (Na_2Se) arasındaki dönüşümün tek basamakta gerçekleştiği gösterilmiş olmasına rağmen, karbonat bazlı elektrolitlerde kademeli dönüşüm olduğunu gösteren

alışmalar da mevcuttur [57], [93]. Bu nedenle, Na-Se sistemlerinin çalışma prensibi hala belirsizliğini korumaktadır. Bu bölümde Se'nin elektrolit çözücüsü içerisinde davranışı incelenerek elektrokimyasal dönüşüm davranışı belirlenmiştir.

Selenyumun elektrolit çözücüsü içerisinde çözünür uzun zincirli poliselenit bileşiklerine dönüşüp dönüşmediği eter- ve karbonat-bazlı elektrolitler kullanılarak 4-elektrot Swagelok yöntemi ile analiz edilmiştir [104]. şekil 5.4a ve 5.4c'de bağlayıcı içermeyen Se/KB kompozitinin sırasıyla eter- ve karbonat-bazlı elektrolit için ilk deşarj eğrisi ve şekil 5.4b ve 5.4d'de ilgili pillerin eş zamanlı olarak llen CV analiz sonuçları verilmiştir. şekil 5.4b'de eter-bazlı elektrolitte yaklaşık 1.5 V'de görülen indirgenme piki, Se'nin uzun zincirli çözünür poliselenitlere dönüşmesine atfedilebilir [114]. Eter-bazlı elektrolitten farklı olarak, karbonat-bazlı elektrolitte deşarj işlemi boyunca herhangi bir pike rastlanmamıştır. Bu durum Se'nin tek basamakta kısa zincirli sodyum selenre (Na_2Se) dönüşmesi ile ilişkilendirilebilir. Analiz sonucu hücreler açılarak separatörler rengine değişim olup olmadığı gözlemlenmiş ve ilgili görseller şekil 5.4a ve 5.4b'de i görseller olarak verilmiştir. Eter-bazlı elektrolit separatrnn rengi uzun zincirli poliselenitlerin (Na_2Se_x ($x \geq 4$)) oluşması sonucu kırmızıya döndüğü ve karbonat-bazlı elektrolitin separatrnde herhangi bir renk değişimi olmadığı gözlemlenmiştir.

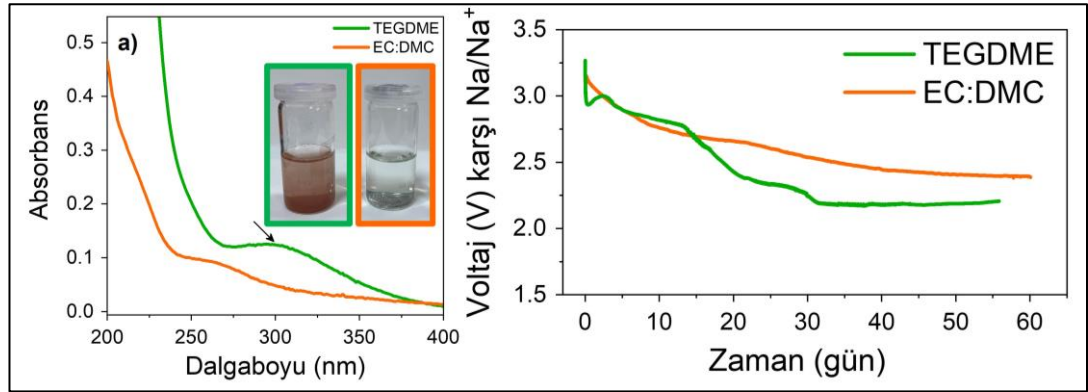


Şekil 5.4: Bağlayıcı içermeyen Se/KB kompozitinin eter-bazlı elektrolitte a) 33.75 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda birinci deşarj eğrisi (içteki görsel: eter-bazlı elektrolit için çevrim sonrası separatörün fotoğrafı), b) seçili e⁻ değerleri için CV taraması, bağlayıcı içermeyen Se/KB kompozitinin karbonat-bazlı elektrolitte a) 33.75 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda birinci deşarj eğrisi (içteki görsel: karbonat-bazlı elektrolit için çevrim sonrası separatörün fotoğrafı), b) seçili e⁻ değerleri için CV taraması.

Separatörde gözlemlenen renk değişiminin çözünür poliselenitlerin varlığından kaynaklandığını göstermek amacıyla, ilgili separatörler deiyonize su içeren küçük cam şişelere daldırılmıştır. Eter-bazlı elektrolit separatörünü içeren çözeltinin renginin su içerisinde yüksek çözünürlüğe sahip poliselenitlerin varlığından dolayı hemen kırmızıya döndüğü ve karbonat-bazlı elektrot separatörünü içeren çözeltinin renginin değişmediği gözlemlenmiştir (Şekil 5.5a, iç görsel). Daha sonra, çözeltiler separatör kalıntılarından arındırmak için süzölmüş ve ex-situ UV-vis spektroskopisi kullanılarak analiz edilmiştir. Şekil 5.5a’da verilen ex-situ UV-vis spektrumunda görülen yaklaşık 305 nm’deki karakteristik absorpsiyon piki ile uzun zincirli poliselenitlerin eter-bazlı elektrolitte oluştuğunu doğrulamıştır [115].

Bir pilin depolanma sürecinde kapasitesini kaybetmesine genellikle kendiliğinden deşarj denir. Kendiliğinden deşarj süreci piller dinlenme halindeyken gerçekleşir ve aktif malzeme kaybı, metal anot yüzey pasivasyonu gibi problemlere yol açtığı için düşük Kolombik verim ve ciddi kapasite kayıplarına neden olur [116]. Bu nedenle deşarj hızı, pilin ömrünü ve verimliliğini belirlemede önemli rol oynar

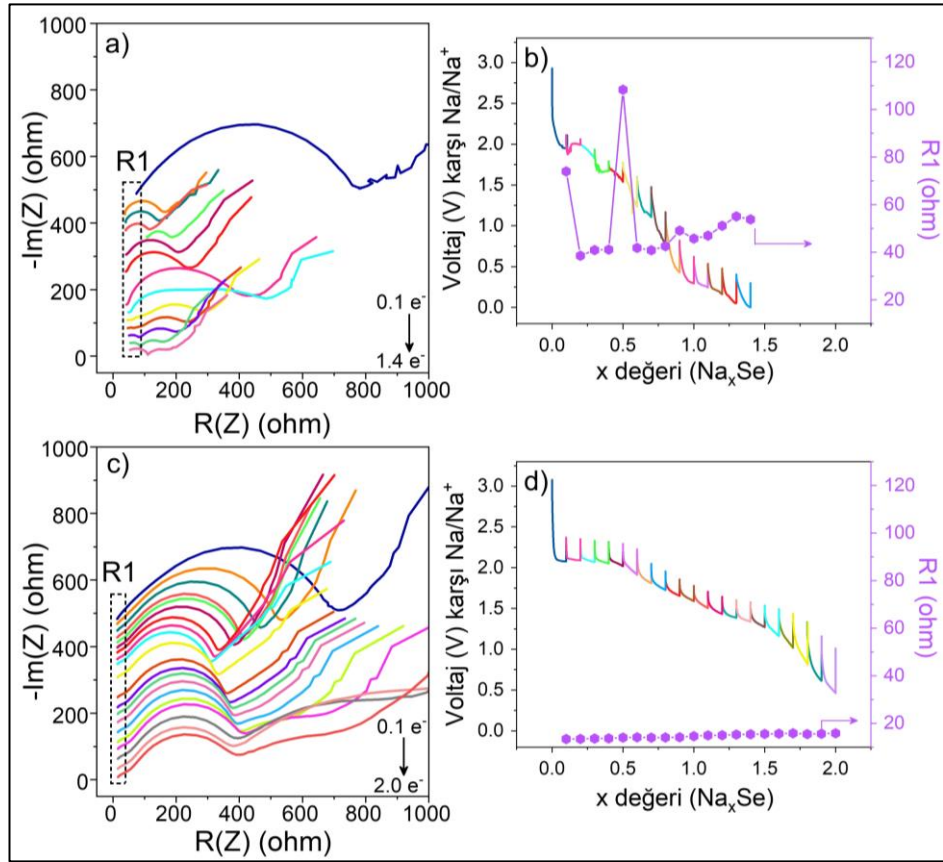
[117]. Düşük kendiliğinden deşarj hızı pil sistemleri için gerekli olsa da elektrolit içinde çözünen aktif türlerden, bu çalışma için poliselenit, dolayı kaçınılmazdır [118]. Na-Se pillerin pratik kullanımına yönelik uygun elektrolitin seçilmesi, pilin kendiliğinden deşarj davranışını anlamada oldukça etkilidir. Kullanılan elektrolitin çözünür poliselenit oluşumuna etkisini incelemek için, bağlayıcı içermeyen Se/KB kompozitinin kendiliğinden deşarj davranışı açık devre potansiyeli ile gözlemlenmiştir. Şekil 5.5b’de farklı elektrolit ile hazırlanan pillerin OCV davranışının zamana bağlı grafiği sunulmuştur. Eter-bazlı elektrolitte başlangıçta çözünür poliselenit oluşumundan dolayı şiddetli voltaj düşmesi gözlemlenmiş ve bu düşüş zamanla devam etmiştir. Bu durum S-bazlı pil sistemlerinde olduğu gibi [119], konsantrasyon farkından dolayı selenyumun çözünerek anota doğru göç etmesi ve burada metalik Na ile reaksiyona girerek poliselenit oluşturmaya başlanabilir. Karbonat-bazlı elektrolitin ise 60 gün boyunca düşük kendiliğinden deşarj hızına işaret eden küçük voltaj değişiklikleri gösterdiği gözlemlenmiştir. Meydana gelen küçük voltaj değişiklikleri Na anot ile elektrolit arasındaki istenmeyen reaksiyonlar ile açıklanabilir. Ayrıca, karbonat-bazlı elektrolitin OCV değerinin yaklaşık 2.6 V civarında sabitlendiği ve kendiliğinden deşarj davranışının karbonat bazlı elektrolit kullanımıyla önemli ölçüde kısıtlandığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.5: a) Separatörlerin deiyonize suya batırıldıktan sonra ölçülen UV-vis spektrumları, b) bağlayıcı içermeyen Se/KB elektrotlarının farklı elektrolit çözeltilerinde açık devre potansiyelinin zamana bağlı değişimi.

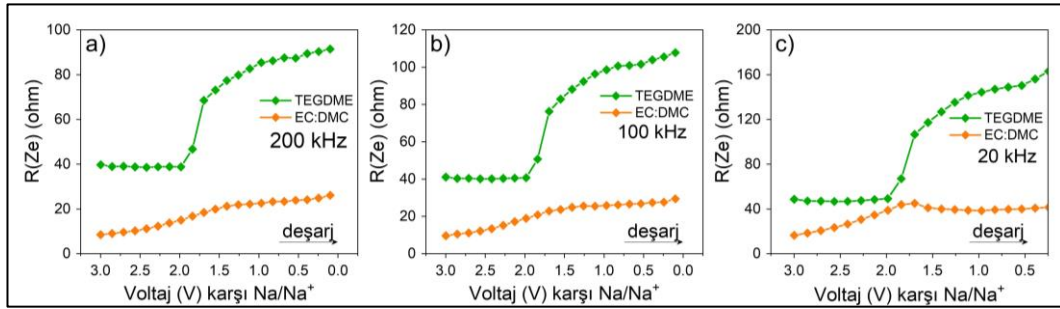
Kullanılan elektrolit çözücüsünün çözünür poliselenitlerin oluşumuna etkisini daha detaylı göstermek için 3-elektrot Swagelok hücresi kullanılarak elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.6’da eter- ve karbonat-bazlı elektrolitte Se/KB kompozitinin Nyquist ve deşarj eğrileri

gösterilmiştir. Kükürt-bazlı pil sistemlerinden bilindiği üzere, yüksek frekans bölgesindeki değişiklikler genellikle çözünen uzun zincirli polisülfidlerin konsantrasyon ve kompozisyonu ile ilişkili olan elektrolit direnci (R_1) ile bağlantılıdır [120]. Elektrolitin iletkenliği ve viskozitesi polisülfidlerin çözünmesinden dolayı değişir ve bu değişiklikler elektrokimyasal performansta farklılıklara neden olur [121]. Şekil 5.6b'den eter-bazlı elektrolitte, Se/KB kompozitinin elektrolit direncinin nominal $\text{Na}_{0.5}\text{Se}$ kompozisyonunda maksimum noktaya ulaştığı tespit edilmiştir. Bu durum elektrolit içerisinde artan poliselenit konsantrasyonun maksimuma ulaşmasıyla ilişkilendirilebilir [121]. Elektrolit direncinin bu noktadan sonra azalması çözünür poliselenitlerin çözünmeyen kısa zincirli poliselenitlere (Na_2Se) dönüşmesine atfedilir. Karbonat-bazlı elektrolitte ise elektrolit direncinin deşarj boyunca neredeyse hiç değişmeden kaldığı belirlenmiştir. Bu durum, Se'nin karbonat-bazlı elektrolitte tek basamakta son ürün olan Na_2Se 'ye dönüşmesiyle ve çözünen ara bileşiklerin oluşmaması ile açıklanabilir.



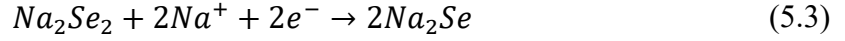
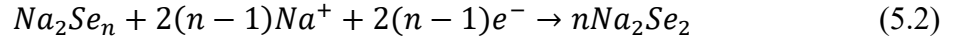
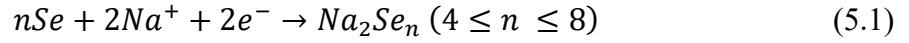
Şekil 5.6: Bağlayıcı içermeyen Se/KB kompozitinin eter-bazlı elektrolitte a) Nyquist eğrisi ve b) birinci deşarj eğrisi, bağlayıcı içermeyen Se/KB kompozitinin karbonat-bazlı elektrolitte c) Nyquist eğrisi ve d) birinci deşarj eğrisi.

Kademeli potansiyometrik elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Staircase Potentio Electrochemical Impedance Spectroscopy, SPEIS) farklı tür elektrolit sistemlerinde Se deşarj mekanizmasını daha iyi anlamak için uygulanmış ve sonuçlar Şekil 5.7a-c’de verilmiştir. SPEIS, elektrotların faz değişikliklerini ve kinetik özelliklerini gözlemlemek için kullanılan farklı frekanslarda her bir voltaj adımı için uygulanabilen bir empedans ölçüm tekniğidir [122]. Şekil 5.7a-c’de verilen eğrilerde 3.0-2.0 V aralığında elektrolit çözeltisinden bağımsız olarak bağlayıcı içermeyen Se/KB kompozitinin elektrolit direncinde herhangi bir değişiklik olmadığını gözlemlenmiştir. 2.0 V değerinden sonra direncin kademeli olarak artması Se’nin çözünür uzun zincirli poliselenitlere dönüşmesi ve uzun zincirli poliselenitlerin çözünmeyen kısa zincirli poliselenitlere dönüşmesine atfedilebilir. Eter-bazlı elektrolitten farklı olarak, karbonat-bazlı elektrolitin direnci neredeyse değişmemiştir. 1.7 V’deki küçük artış Na_2Se oluşumu sırasında partiküllerin yeniden düzenlenmesi ile açıklanabilir [104].

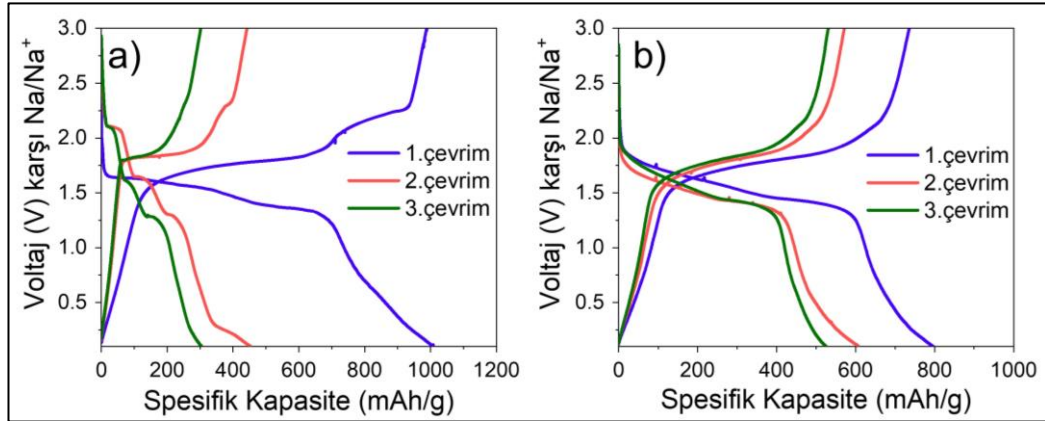


Şekil 5.7: Bağlayıcı içermeyen Se/KB kompozitinin farklı elektrolit çözeltilerinde a) 200 kHz, b) 100 kHz ve c) 20 kHz frekanslarında SPEIS eğrileri.

Çözünür uzun zincirli poliselenitlerin Na-Se pillerinin elektrokimyasal performansına etkisini göstermek için, Se/KB kompozitinin galvanostatik deşarj-şarj davranışı $135 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{C}/5$) akım yoğunluğunda incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.8a’da sunulmuştur. Se/KB eter- ve karbonat-bazlı elektrolit içerisinde farklı davranış sergilemişlerdir. Eter-bazlı elektrolit varlığında Se/KB kompoziti ilk çevrimden itibaren hızlı kapasite kaybı yaşamıştır. Bu durum eter-bazlı elektrolitte selenyumun yüksek çözünürlüğe sahip uzun zincirli poliselenitlere (Na_2Se_x ($x \geq 4$)), ardından uzun zincirli poliselenitlerin daha düşük voltaj değerlerinde kısa zincirli poliselenitlere ve son olarak da çözünmeyen Na_2Se ’ye dönüşmesi ile ilişkilendirilebilir. Gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir:



Eter-bazlı elektrolitte çözünür uzun zincirli poliselenitlerin neden olduğu katı-sıvı reaksiyonlar Se kullanım oranını arttırarak yüksek elektrokimyasal performans sağlaması beklenir. Ancak, S-bazlı pil sistemlerinde meydana gelen polisülfid çözünmesinden kaynaklı problemlere benzer şekilde, eter-bazlı elektrolitte Se'nin çevrim sırasında çözünür uzun zincirli poliselenitlere dönüşmesi ve oluşan poliselenitlerin anota doğru difüz olarak "mekik etkisine" (shuttle effect) neden olması aktif malzeme kaybı ve düşük çevrim kararlılığı ile sonuçlanmıştır [123], [124].



Şekil 5.8: Se/KB kompozitinin a) eter-bazlı elektrolitte ve b) karbonat-bazlı elektrolitte ilk üç çevrim için galvanostatik şarj-deşarj eğrisi.

Selenyum kükürtten 2-3 kat daha nükleofilik ve 4 kat daha elektrofilik olduğu için [125], [126], karbonat-bazlı çözücünün karbonil gruplarına karşı kükürte kıyasla daha yüksek reaktivite göstermesi beklenir [127]. Buna rağmen, yapmış olduğumuz sistematik çalışmalar, Se'nin karbonat-bazlı elektrolit varlığında tek basamakta son ürün olan Na₂Se'ye dönüştüğünü göstermiştir. Bu durum uygun elektrolit koşullarında S-bazlı pillerde olduğu gibi [128], karbonat-bazlı elektrolitte oluşan ince ve kompakt SEI tabakasının Na⁺ iyonu difüzyonuna olanak sağlaması ve solvent moleküllerinin Se'ye saldırmasını önlemesiyle ilişkilendirilebilir. Böylece, katı-katı reaksiyonuyla Se tek basamakta Na₂Se'ye dönüşür. Elde edilen sonuçlara göre tez çalışmalarında

kullanılacak olan elektrolit çözücüsünün poliselenit oluşumuna izin vermediği için daha iyi elektrokimyasal performans sağlayan karbonat-bazlı elektrolit “EC:DMC” olmasına karar verilmiştir.

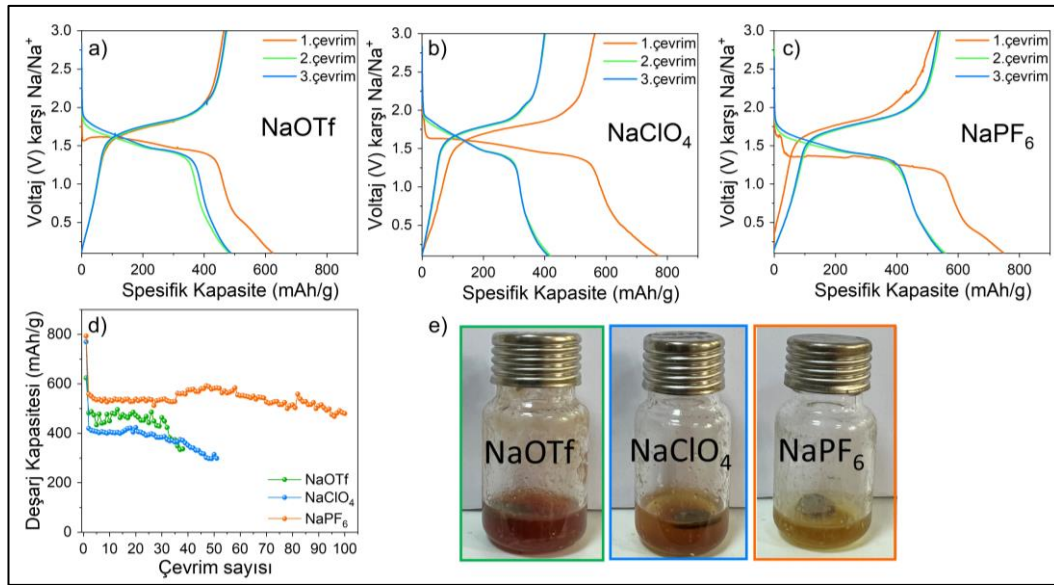
5.4.2. Uygun Tuz Seçimi

Kullanılan elektrolit sisteminin önemli bileşeni olan sodyum tuzları sodyum-bazlı pillerin elektrokimyasal performansının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Na-Se pil sisteminin elektrokimyasal performansına sodyum tuzunun etkisini göstermek için, literatürde en çok kullanılan NaPF_6 , sodium trifluoromethanesulfonate (NaOTf) ve NaClO_4 tuzları tercih edilmiştir. Toksik olmaması ve yüksek termal kararlılığa sahip olmasına rağmen sodyum bis(triflorometilsülfonil)imid (NaTFSI) tuzu, akım toplayıcı olarak kullanılan alüminyum folyo ile reaksiyona girerek korozyona sebep olduğu için tercih edilmemiştir [129]. Kullanılan tuzlar ve kompozisyonları aşağıda verilmiştir;

- 1 M NaPF_6 içeren EC:DMC
- 1 M NaOTf içeren EC:DMC
- 1 M NaClO_4 içeren EC:DMC

Şekil 5.9’da farklı sodyum tuzları ile hazırlanan Se/KB kompozitine ait 0.1-3.0 V aralığında galvanostatik deşarj-şarj profilleri ve çevrim performansı gösterilmiştir. $135 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda yapılan testlerde tüm pillerin tek plato davranışı sergilediği tespit edilmiştir. Yaklaşık 1.7 V’de görülen plato selenyumun son ürün olan kısa zincirli sodyum selenür dönüşmesiyle ilişkilendirilebilir. İlk çevrimde benzer performans gösteren tuzların sonraki çevrimlerde kapasitelerinde farklılıklar olduğu belirlenmiştir. Elektrolitlerin performansı, 45. çevrimden sonra kapasitedeki azalmaya göre $\text{NaPF}_6 > \text{NaOTf} > \text{NaClO}_4$ şeklinde sıralanabilir. NaPF_6 tuzunu içeren pilin daha iyi performans göstermesi diğer tuzlara kıyasla daha düşük latis enerjisine sahip olmasına bağlı olarak daha yüksek iletkenlik ($\text{NaPF}_6 > \text{NaClO}_4 > \text{NaOTf}$) göstermesi ile ilişkilendirilebilir [130]. Aynı konsantrasyon değerlerinde hazırlanan elektrolitlerin içine sodyum metali yerleştirilmiş ve 3 ay boyunca eldivenli kabin içerisinde bekletilmiştir. Şekil 5.9e’den görüleceği üzere, elektrokimyasal çevrim olmadan da Na metali kullanılan tuzlarla farklı hızlarda reaksiyona girmiştir. Tuzların sodyum ile

reaksiyona girmesi sonucu elektrolit içerisinde istenmeyen yan ürünlerin oluşmuş ve buna bağlı olarak elektrolit çözeltisinin rengi değişmiştir [131]. İstenmeyen reaksiyonlar kalın ve elektriksel olarak yalıtkan SEI oluşturmuş ve buna bağlı olarak elektrokimyasal performansın azalmasına yol açmıştır [132]. NaPF₆ tuzuna kıyasla, NaOTf ve NaClO₄ tuzlarının Na metali ile daha fazla reaksiyona girdiği belirlenmiştir. Bu durum daha yüksek HOMO seviyesine sahip NaOTf ve NaClO₄ tuzlarının Na metali ile daha kolay reaksiyona girmesine atfedilebilir [130].



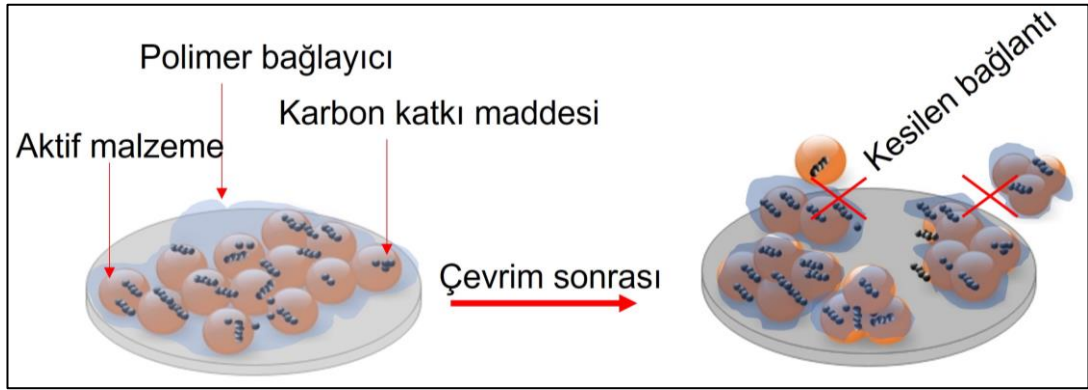
Şekil 5.9: Kullanılan tuzun Na-Se pil sistemine etkisi. a) NaOTf, b) NaClO₄ ve c) NaPF₆ tuzlarının ilk 3 çevrim için galvanostatik şarj-deşarj eğrileri, d) kullanılan tuzların çevrim performans eğrileri ve e) Na metalinin farklı sodyum tuzu içeren elektrolite daldırılması.

Yapılan çalışmalar sonunda tez çalışmalarında kullanılacak olan elektrolitin en iyi performansı veren “1 M NaPF₆ tuzu ile hazırlanan EC:DMC” olmasına karar verilmiştir.

5.5. Uygun Bağlayıcı Seçimi

Selenyum-bazlı katotların en önemli sorunlarından biri, tekrarlayan hacim genişlemesine bağlı olarak elektrot bütünlüğünün bozulması ve bunun sonucunda elektrokimyasal performansın azalmasıdır. Şekil 5.10’da görüleceği üzere, hacim genişlemesi katodun yapısal bütünlüğünü önemli ölçüde bozarak, düşük kapasiteye ve zayıf çevrim kararlılığına neden olur. Selenyum (4.81 g·cm⁻³) ve sodyum selenür (2.62 g·cm⁻³) yoğunlukları ve ağırlıkları göz önüne alındığında, $Se \leftrightarrow Na_2Se$ dönüşümü

yaklaşık olarak %336 (Li-Se pil sisteminde %80) hacim genişlemesine neden olur [68], [69]. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip katot malzemelerinin elektrokimyasal performansı, elektrot malzemelerinin yüzeyi ile güçlü fiziksel/kimyasal etkileşime sahip uygun bir bağlayıcı ile önemli ölçüde iyileştirilir. Elektrot içerisinde küçük bir orana sahip olmasına rağmen, pil sistemlerinin önemli bileşeni olan polimer bağlayıcılar, elektrot bütünlüğünü korumada ve aktif malzeme ile iletken katkı malzemesi arasında güçlü bağ oluşturarak elektronik temasın sürekliliğinin sağlanmasında kritik öneme sahiptir. Uygun bağlayıcı seçimi uzun çevrimler boyunca Se elektrotunun bütünlüğünü korumada önemli rol oynamaktadır [104]. Bu nedenle pil uygulamalarında yaygın olarak kullanılan CMC-SBR çözeltisi, PVdF ve sodyum aljinat (Aljinat) bağlayıcı olarak seçilmiştir.

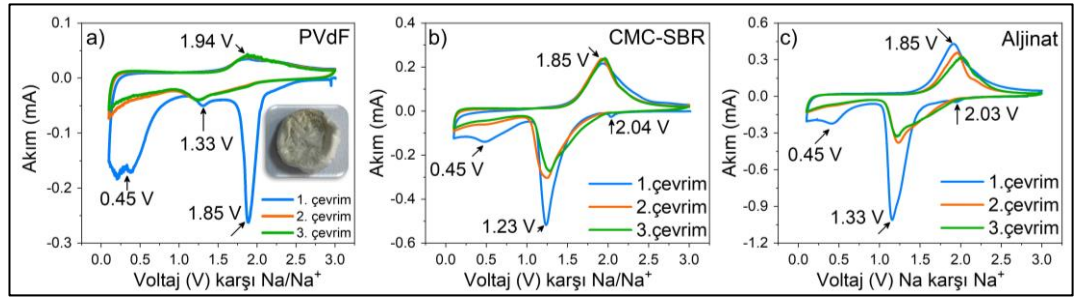


Şekil 5.10: Hacim genişlemesinin elektrot filmine etkisinin şematik gösterimi.

Şekil 5.11a-c'de farklı bağlayıcılar ile hazırlanan Se/KB kompozitlerinin $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ hızda $0.1\text{-}3.0 \text{ V}$ aralığında yapılan CV test sonuçları verilmiştir. Tüm kompozitlerde görülen yaklaşık 0.45 V civarındaki tersinmez geniş pik katı elektrolit arayüz (SEI) tabakası oluşumuna atfedilebilir [39], [40]. Hem CMC-SBR ve hem de Aljinat bağlayıcıları için, sodyumun araya girmesi/çıkması süreci boyunca Se/KB kompozitinin çözünmeyen son ürün Na_2Se 'ye direkt dönüştüğüne işaret eden sadece bir çift redoks piki gözlemlenmiştir [104], [133]. CMC-SBR/Aljinat ile hazırlanan kompozitler sırasıyla $2.04/2.03 \text{ V}$ ve $1.23/1.33 \text{ V}$ 'de iki katodik pik gösterirken, yaklaşık 1.85 V civarında bir anodik pik gösterdiği belirlenmiştir. 2.04 ve 2.03 V 'de görülen küçük pikler Se'nin karbon konak içinde halka benzeri yapıdan, zincir benzeri yapıya dönüşmesine atfedilebilir [134]. Oluşan düzenli yapıdaki zincir benzeri yapı halka benzeri yapıdan daha yüksek elektronik iletkenlik sağladığı için elektrokimyasal

performansın iyileştirilmesi için önemlidir [49]. İlk katodik taramada görülen 1.23 ve 1.33 V'deki keskin indirgenme pikleri ise Se'nin Na_2Se 'ye direkt dönüşmesi ile ilişkilendirilir. Yaklaşık 1.85 V'de görülen yükseltgenme piki ise Na_2Se 'in Se'ye uzun zincirli poliselenit oluşmadan dönüşmesiyle açıklanabilir. Birinci çevrimden sonra, hem CMC-SBR hem de Aljinat bağlayıcılı kompozitler için, katodik pikler daha yüksek potansiyellere kayarken, anodik piklerin sabit kaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, ilk çevrim sırasında hacim artışının neden olduğu elektrokimyasal aktivasyon süreci ile açıklanabilir [41].

PVdF bağlayıcıyla hazırlanan Se/KB kompoziti, CV eğrisi indirgenme bölgesinde diğer bağlayıcılardan farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Bu farklılığı anlayabilmek adına, çevrim sonrası pil açılmış ve separatörde renk değişimi olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.11a'daki iç görsel). Daha sonra detaylı olarak incelenecek olan bu durum, karbon konağın mezogözeneklerinde bulunan Se'nin NMP içerisinde az miktarda çözünmesi ve kristalin Se olarak çökmesi ile açıklanabilir [135].

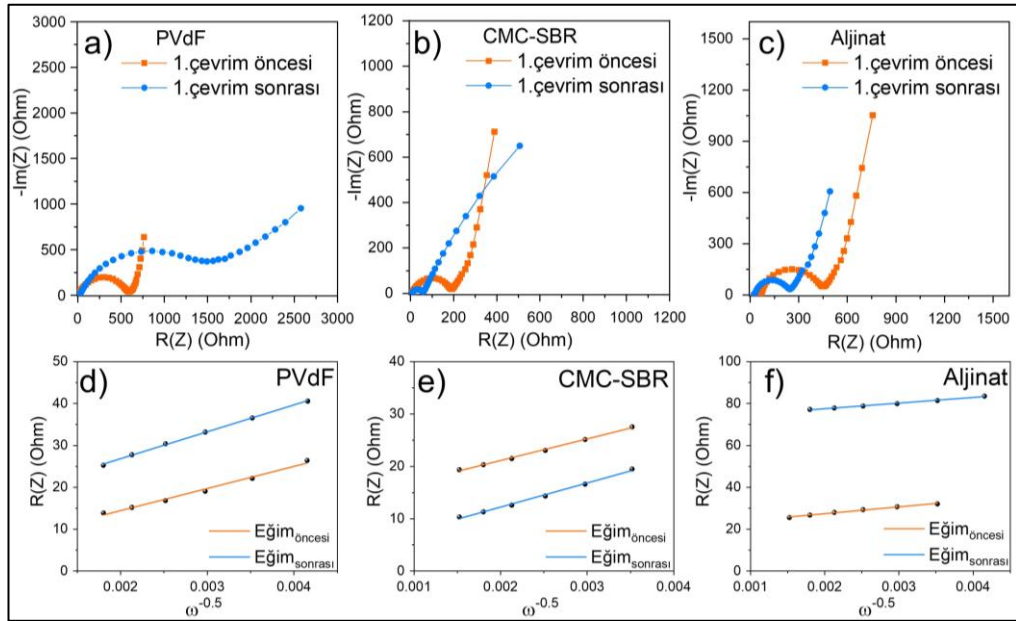


Şekil 5.11: a) PVdF (iç görsel: çevrim sonrası separatör fotoğrafı), b) CMC-SBR ve c) Aljinat bağlayıcıları ile hazırlanan Se/KB kompozitlerinin CV eğrileri.

Kullanılan bağlayıcının elektron/ Na^+ iyon transfer davranışına etkisini belirlemek için, farklı bağlayıcılar ile hazırlanan Se/KB kompozitlerine birinci CV taraması öncesinde ve sonrasında EIS testi uygulanmış ve elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 5.12a-c'de verilmiştir. Tüm bağlayıcıların Nyquist eğrilerinin yarım daire ve yukarı yönlü düz çizgiden oluştuğu belirlenmiştir. Yüksek frekans bölgesinde bulunan yarım daireler katı elektrolit arayüzündeki yük transfer direnci (R_{ct}) ve Se/KB parçacıklarının elektriksel iletkenliğini ifade ederken, düşük frekans bölgesinde bulunan yukarı yönlü düz çizgi ise Na^+ iyon difüzyonu ifade eder [86], [136]. Çevrim öncesi elektrokimyasal temas sınırlı olduğu için tüm bağlayıcıların yük transfer direnci gösterdiği gözlemlenmiştir. İlk çevrim sonrası, PVdF içeren pilin direnci artarken,

CMC-SBR ve Aljinat bağlayıcılarının direnç değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. PVdF içeren kompozitin direnç değerinin artması PVdF'in kademeli olarak Na iyonu ile reaksiyona girmesi sonucu C-F bağının koparak NaF oluşturmaya atfedilebilir [137], [138]. Ayrıca yüksek direnç değeri göstermesi, termoplastik özellik gösteren PVdF elektrolit çözücüsü ile etkileşime girerek şişmesi sonucu aktif malzeme partikülleri ve iletken madde arasındaki temasın kesintiye uğraması ile de ilişkilendirilebilir [139].

CMC-SBR ve Aljinat bağlayıcılarının ise çevrim sonrası azalan R_{ct} değeri göstermesi, CMC-SBR ve Aljinatın sahip olduğu zengin hidroksil ve karboksil grupları sayesinde hacim genişlemesinin üstesinden gelmesiyle ilişkilendirilebilir [140].



Şekil 5.12: a) PVdF, b) CMC-SBR ve c) Aljinat bağlayıcıları ile hazırlanan Se/KB kompozitinin birinci CV taramasından önce ve sonra elde edilen EIS eğrileri, d-f) ilgili bağlayıcıların düşük frekans bölgesinde $R-\omega^{-0.5}$ arasındaki ilişki.

Deşarj-şarj işlemi sırasında araya giren/çıkan sodyum iyonunun kinetik özellikleri dönüşüm reaksiyonunun hızını belirlediği için oldukça önemlidir. Düşük frekans bölgesindeki EIS verileri kullanarak farklı bağlayıcıların sodyum-iyon difüzyon katsayısı (D_{Na^+}), eşitlik (5.4) ile hesaplanmıştır [104], [141]:

$$D_{Na^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 F^4 n^4 C^2 \sigma^2} \quad (5.4)$$

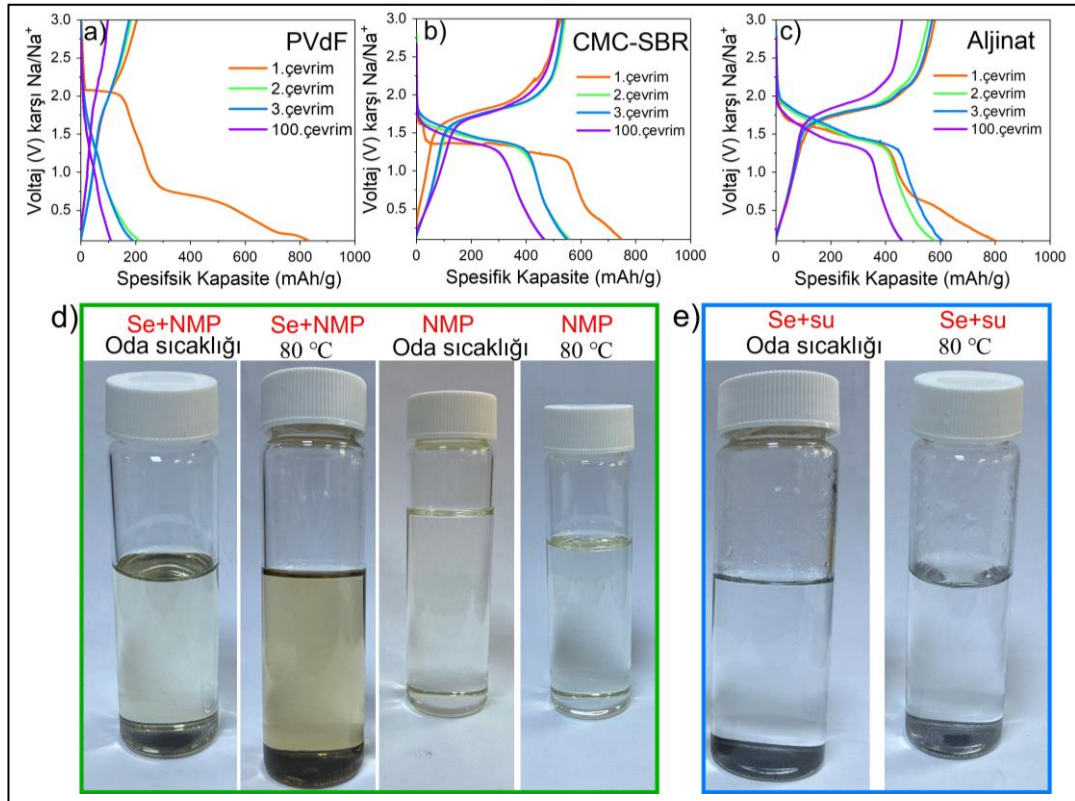
Verilen eşitlikte R evrensel gaz sabitini ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), A elektrot alanını (cm^2), F Faraday sabitini ($\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$), n molekül başına düşen elektron sayısı ($n=1$), C selenyum katotta araya giren/çıkan sodyum iyonuna bağlı olarak Na^+ konsantrasyonunu ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) ve σ sembolü ise Warburg faktörünü temsil etmektedir. Warburg faktörü Şekil 5.12c-e’de verilen eğrilerin eğimi ile hesaplanmıştır. Farklı bağlayıcılar için CV çevrim öncesinde ve sonrasında hesaplanan D_{Na^+} değerleri Tablo 5.1’de verilmiştir. Tablo 5.1’den görüleceği üzere, CMC-SBR ve Aljinat ile hazırlanan kompozitlerin PVdF yüksek sodyum difüzyon katsayısı değeri göstermesi sahip oldukları hidroksil ve karboksil fonksiyonel gruplarının varlığı ile açıklanabilir.

Tablo 5.1: Se/KB kompozitinde kullanılan bağlayıcıların sodyum difüzyon katsayısı.

Bağlayıcı	Çevrim öncesi, D_{Na^+} ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\times 10^{-16}$)	Çevrim sonrası, D_{Na^+} ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\times 10^{-16}$)
PVdF	1.598	1.245
CMC-SBR	1.42	6.437
Aljinat	1.383	6.280

PVdF, CMC-SBR ve Aljinat içeren kompozitlerin galvanostatik deşarj-şarj testleri $135\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda ve 0.1-3.0 V voltaj aralığında gerçekleştirilmiş olup elde edilen eğriler sırasıyla Şekil 5.13a-c’de verilmiştir. Tüm bağlayıcılar 1. çevrimde benzer davranış sergileyerek yaklaşık olarak $800\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ilk deşarj kapasitesine ulaşmıştır. İlk deşarj kapasitesinin Se’nin teorik kapasitesinden ($675\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) yüksek olması katı elektrolit arayüz (SEI) tabakası oluşumu ve karbon matriks ile Na iyonun bazı tersinir reaksiyonları ile ilişkilendirilebilir [58]. Şekil 5.13a’da görüldüğü gibi, PVdF içeren kompozitinde kapasite kaybı CMC-SBR ve Aljinata kıyasla daha çok gerçekleşmiştir. Yüksek kapasite kaybı Se’nin PVdF bağlayıcı için çözücü olarak kullanılan NMP içerisinde kısmi çözünmesi ve bunun sonucunda kristalin Se olarak çökmesine atfedilebilir [142]. Ayrıca, PVdF’in Al akım toplayıcıya zayıf yapışma özelliği göstermesi ve Se’den Na_2Se ’ye dönüşüm sırasında meydana gelen büyük hacim genleşmesinin elektrot filmi yüzeyinde çatlaklara yol açması da kötü elektrokimyasal performansın sebep olabilir. Elde edilen sonuçlar, PVdF bağlayıcının düşük uzama (elongation) gösteren termoplastik doğası ve zayıf van der Waals etkileşimlerinden dolayı elektrotun yapısal bütünlüğü korumadığı ve meydana gelen büyük hacim genleşmesini tolere edemediğini göstermiştir [143],

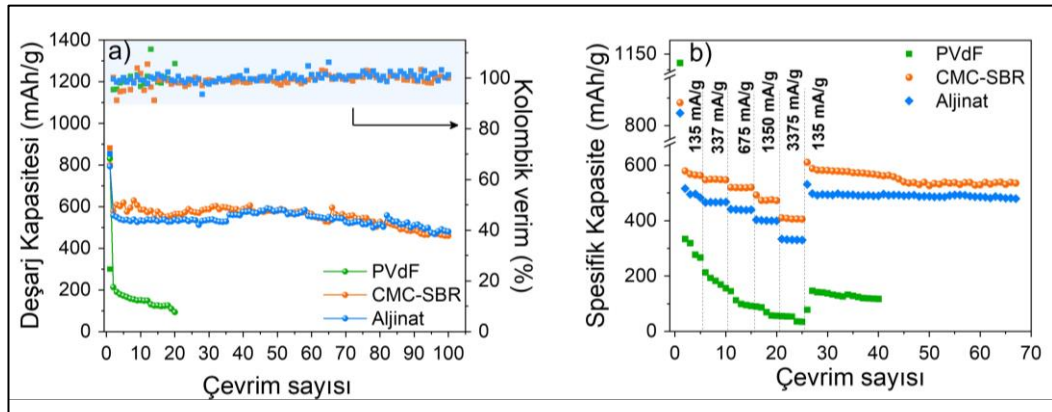
[144]. Selenyumun NMP içerisinde çözündüğünü göstermek amacıyla, elektrot çamuru hazırlarken kullanılan çözücüler (su ve NMP) ile çözünürlük testi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.13d ve 5.13e’de sunulmuştur. 80 °C’de 8 saat boyunca bekleme sonucu elde edilen veriler, Se’nin NMP içerisinde çözünmesine bağlı olarak çözelti renginin değiştiğini göstermiştir. Se su içerisindeki çözeltisi ve boş NMP çözeltisinde ise herhangi bir renk değişikliği gözlemlenmemiştir. PVdF’e kıyasla, CMC-SBR ve Aljinat ile hazırlanan kompozitlerin benzer elektrokimyasal performans davranış sergilediği tespit edilmiştir. Bu durum güçlü hidrojen bağlanması ve iyon-dipol etkileşimlerine yardımcı olan karboksil ve hidroksil gruplarına sahip olmaları nedeniyle [145], CMC-SBR ve Aljinat bağlayıcılarının meydana gelen büyük hacim genişlemesi daha iyi tolere etmesinden kaynaklanabilir.



Şekil 5.13: a) PVdF, b) CMC-SBR ve c) Aljinat içeren Se/KB kompozitinin farklı çevrimler için deşarj/şarj eğrileri, Selenyumun farklı sıcaklıklarda d) NMP ve e) su içerisinde çözünürlük test fotoğrafları.

Pil sistemlerinin çevrim ömrü, pilin performansını kaybetmeden önce tamamlayabileceği şarj ve deşarj çevrimlerinin sayısı olarak tanımlanır [146]. Uzun çevrim performansı şarj edilebilir pil sistemleri için oldukça önemlidir. Bu nedenle,

farklı bağlayıcılar ile hazırlanan Se/KB kompozitlerinin çevrim performansı incelenmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 5.14a'da verilmiştir. PVdF içeren kompozitin ilk çevrim sonucu hızlı kapasite kaybı gösterdiği ve 20 çevrim sonunda kapasitesinin neredeyse tamamını kaybettiği gözlemlenmiştir. PVdF'in NaF oluşturmak üzere Na iyonu ile reaksiyona girmesi yapışma kabiliyetinin azalmasına yol açmış ve buna bağlı olarak pilin elektrokimyasal performansının kötüleşmiştir [137], [147]. CMC-SBR ve Aljinat bağlayıcı içeren kompozitler ise 100 çevrim sonunda sırasıyla $\sim 480 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ve $\sim 460 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ tersinir deşarj kapasitesine ulaşmıştır. CMC-SBR içeren kompozit Aljinata kıyasla görece olarak daha yüksek tersinir kapasite gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum, yüksek esneklik ve güçlü bağlama kuvvetlerine sahip olan elastomerik SBR'nin ve CMC'nin sinerjik etkisi ile açıklanabilir [148], [149]. PVdF, CMC-SBR ve Aljinat içeren kompozitlerin ilk Kolombik verimi (initial Coulombic efficiency, ICE) sırasıyla % 24.67, 72.41 ve 70.12 olduğu belirlenmiştir. Düşük ICE değerleri, SEI tabakasının Şekil 5.11'de gösterilen CV sonuçlarıyla tutarlı olarak ilk çevrimde oluşmasıyla ilişkilidir.



Şekil 5.14: Farklı bağlayıcılar içeren Se/KB kompozitinin a) $135 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda çevrim performans eğrileri ve b) hız performans eğrileri.

Hız kapasitesi (rate capability), hızlı deşarj ve/veya şarj gerektiren elektrikli araçlar ve taşınabilir elektrikli cihazlar gibi birçok pil uygulaması için önemli bir parametredir. Farklı bağlayıcıların Na-Se pil sistemlerine etkisini incelemek için, PVdF, CMC-SBR ve Aljinat içeren Se/KB kompozitinin hız performans testleri farklı akım hızlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen eğriler Şekil 5.14b'de verilirken, sonuçların daha iyi kıyaslanabilmesi için, Tablo 5.2'de de veriler detaylı olarak verilmiştir. PVdF içeren kompozitin yüksek akım yoğunluklarında zayıf hız

performansı göstermiştir. Bu durum, Şekil 5.14'te gösterilen yüksek yük transfer direnci ile ilişkilendirilebilir. Diğer taraftan, hem CMC-SBR hem de Aljinat içeren kompozitleri üstün hız performansı göstermiş ve akım yoğunluğu $135 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ geri döndürüldüğünde deşarj kapasitelerinin neredeyse başlangıç değerlerine ulaştığı belirlenmiştir.

Tablo 5.2: PVdF, CMC-SBR ve Aljinat içeren Se/KB kompozitlerin farklı akım yoğunluklarında elde edilen deşarj kapasiteleri ($1C = 675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$).

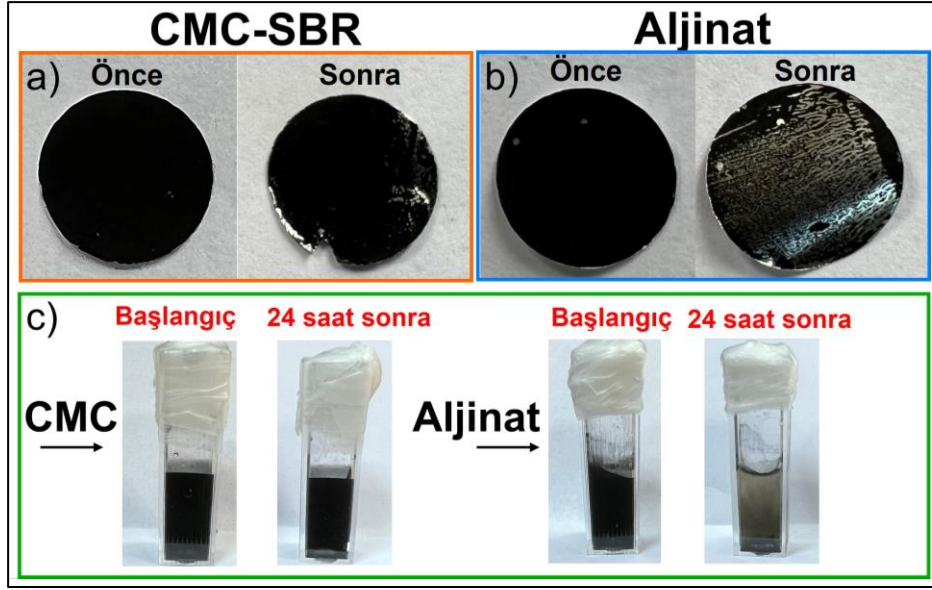
Akım yoğunluğu ($\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)	Deşarj Kapasitesi ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)		
	PVdF	CMC-SBR	Aljinat
135 (C/5)	318.93	579.04	495.16
337 (C/2)	182	549.56	466.40
675 (1C)	98.80	518.75	439.25
1350 (2C)	69.52	473.26	400.25
3375 (5C)	53.95	406	330.94
135 (C/5)	141.49	582.23	401.83

Yapılan sistematik çalışmalar benzer molekül yapılarına sahip olmalarından dolayı, CMC-SBR ve Aljinat bağlayıcıları ile hazırlanan Se/KB kompozitlerinin elektrokimyasal performanslarının birbirine yakın olduğunu göstermiştir. Bağlayıcının mekanik özellikleri elektrot malzemesinin ortaya çıkan reolojik özelliklerini ve dolayısıyla elektrokimyasal özelliklerini etkilediği yapılan çalışmalarla gösterilmiştir [150]. Bu nedenle, CMC-SBR ve Aljinat arasından Na-Se pil sistemleri için en uygun bağlayıcıyı seçmek için yapışma ve bağlayıcı-Se/KB kararlılık testleri uygulanmıştır.

Aktif malzeme ile iletken katkı arasındaki temas ve akım toplayıcı üzerinde bu malzemelerin tutunmasını sağlayan bileşen kullanılan bağlayıcıdır. Bağlayıcıların akım toplayıcıya yapışma özellikleri, yani soyulma dayanımı, elektrotların elektrokimyasal performansını ve ömrünü belirleme de önemli rol oynamaktadır. Bağlayıcının yapışma dayanımı sayesinde aktif malzemeler akım toplayıcıya güçlü bir şekilde bağlanarak şarj/deşarj döngüsü sırasında hacim değişimine karşı dayanıklılık gösterir ve buna bağlı olarak pil performansında iyileşme sağlanır. Polimerin yapışma özelliği göstermesi çoğunlukla van der Waals etkileşimi, elektrostatik birleşme ve

kimyasal kovalent bağ dahil olmak üzere yüzey etkileşimlerine bağlı olduğundan polimer bağlayıcıların yapışma kuvveti büyük ölçüde moleküler yapısına ve yüzey elektronegatifliği ile ilişkilendirilebilir [151]–[153]. Şekil 5.15a ve 5.15b’de aktif malzeme kaplaması ile Al akım toplayıcı arasındaki yapışma dayanımını analiz etmek için uygulanan soyulma testi sonuçları verilmiştir. Test sonucunda, Aljinat ile Al akım toplayıcı arasındaki zayıf yapışma dayanımından dolayı kaplamanın tamamının Al akım toplayıcıdan ayrılıp bantın üzerine geçtiği gözlemlenmiştir. CMC-SBR ile hazırlanan kaplamanın ise neredeyse aynı kaldığı tespit edilmemiştir. Bağlayıcıların yapışma dayanımları arasındaki fark sahip oldukları farklı dönme bariyer enerjileri ile açıklanabilir [154]. Hong ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma ile Aljinatın eksenel bağının dönme bariyer enerjisi CMC'nin ekvatoriyal bağının (molekül eksenine dik olan bağ) dönme bariyer enerjisinden çok daha büyük olduğu ve bunun sonucunda da Aljinat zincirlerinin dönmesinin çok daha zor olduğu gösterilmiştir [154]. Bu fark nedeniyle çevrim sırasında Aljinat zincirlerinin CMC’ye göre daha az yapısal değişiklik gösterdiği ve bu nedenle Aljinatın CMC’ye kıyasla daha zayıf yapışma dayanımı sağladığı tespit edilmiştir.

Aljinat ve CMC-SBR arasından uygun bağlayıcıyı seçmek için, bağlayıcı-Se/KB kompozitinin kararlılığı basit dispersiyon testi ile incelenmiştir. Dispersiyon testi, SBR iyonik karakter sergilemediği için sadece CMC ve Aljinat kullanılarak gerçekleştirilmiştir [154]. Şekil 5.15c, CMC ve Aljinat varlığında Se/KB kompozit süspansiyonun 24 saat sonundaki kararlılığı gösterilmiştir. Başlangıçta her iki bağlayıcı ile hazırlanan süspansiyonda Se/KB kompoziti homojen olarak dağılırken, 24 saat sonunda Aljinat çözeltisi içerisinde dağılan Se/KB parçacıklarının gözle görülebilir bir şekilde topaklaşıp çöktüğü tespit edilmiştir. Meydana gelen topaklaşma elektron ve iyon taşınımı engellediği için Aljinat ile hazırlanan pilin aktif malzeme kullanımını kısıtlamıştır. Bu nedenle yüksek akım yoğunluklarında düşük kapasite değerleri göstermiştir. Aljinatın aksine, CMC çözeltisi içerisinde parçacıkların 24 saat sonunda ilk halini koruduğu ve homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, CMC’nin hidrofobik selüloz zincirleri sayesinde Se/KB hidrofobik partiküllerinin su içerisinde homojen dağılımını sağlayan dağıtıcı ajan (dispersant) olarak davranması ile açıklanabilir [154], [155].



Şekil 5.15: Soyulma testi öncesi ve sonrası için a) CMC-SBR ve b) Aljinat içeren Se/KB kompozitinin yapışma mukavemeti, c) Se/KB kompozitinin CMC ve Aljinat içinde dağıtılmasıyla elde edilen süspansiyonların başlangıç ve 24 saat sonrası fotoğrafları.

Yapılan sistematik çalışmalar sonucu, CMC-SBR ve Aljinat bağlayıcıları sahip oldukları benzer fonksiyonel gruplardan dolayı benzer elektrokimyasal performans sergilediği belirlenmiştir. Ancak, CMC-SBR'nin kompozitin mekanik kararlılığını arttırması deşarj-şarj sırasında meydana gelen hacim genleşmesini daha iyi tolere etmesini sağladığından, Na-Se pil sistemlerinde bağlayıcı olarak en iyi sonucu veren “CMC-SBR” tercih edilmiştir.

5.6. Uygun Elektrolit Katkısının Belirlenmesi

Na-Se pil sistemleri için uygun olduğunu belirlediğimiz karbonat-bazlı elektrolit, eter-bazlı elektrolite göre daha geniş elektrokimyasal pencereye ve daha düşük uçuculuğa sahip olmasına rağmen, sadece uygun Na tuzu bileşimini ve çözücüyü ayarlayarak kararlı SEI tabakası elde etmek zordur. SEI tabakasının sürekli ve düzensiz bir şekilde oluşup bozulması, sodyumun elektrolit bileşenleri ile reaksiyona girmesi sonucu yüzeyinde oluşan dentritik yapıların oluşumunu hızlandırır [156]–[158]. Son yıllarda, Na yüzeyinde dendritlerin oluşumu ve büyümesini önlemek için çeşitli stratejiler denenmiş olup bu stratejiler arasından elektrolit katkıları, düşük maliyetli ve etkili olması açısından ön plana çıkmaktadır. Elektrolit katkısının miktarı genellikle toplam hacmin/ağırlığın 5%'inden fazla olmamasına rağmen, varlığı pil

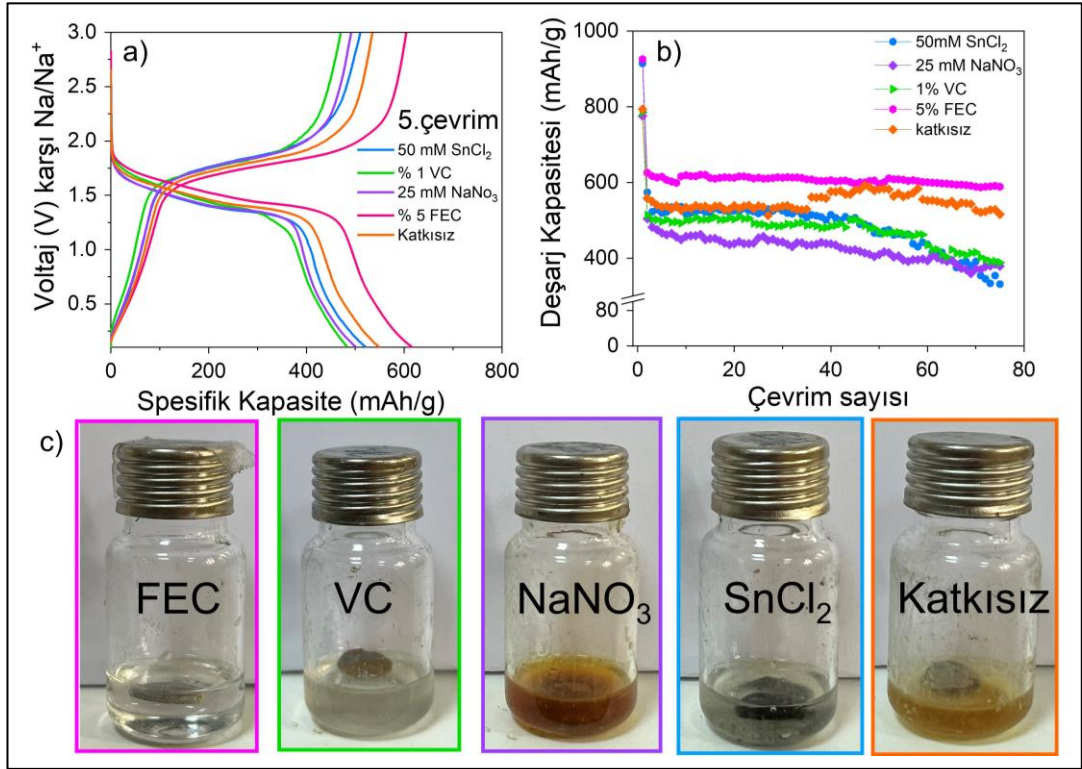
sisteminin şarj edilebilirliğini ve çevrim ömrünü önemli ölçüde arttırdığı yapılan çalışmalarla gösterilmiştir.

Elektrolit katkısının Se/KB kompozitinin elektrokimyasal performansına etkisini incelemek için, literatürde sıklıkla kullanılan elektrolit katkıları tercih edilmiştir. Elektrolit olarak bir önceki çalışmalarda en iyi sonucu veren “1 M NaPF₆ + EC:DMC” kullanılmıştır. Denenen elektrolit katkıları ve oranları Tablo 5.3’te, verilmiş olup kullanılan oranlar literatür çalışmalarına göre belirlenmiştir.

Tablo 5.3: Kullanılan elektrolit katkısı ve oranları.

Elektrolit	Elektrolit katkısı
1 M NaPF ₆ içeren EC:DMC	50 mM SnCl ₂
	Hacimce %1 VC
	25 mM NaNO ₃
	Ağırlıkça %5 FEC

Şekil 5.16a ve 5.16b’de sırasıyla farklı elektrolit katkısı içeren Se/KB kompozitlerinin 5. çevrim için galvanostatik deşarj-şarj eğrileri ve çevrim performans eğrileri verilmiştir. 135 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda gerçekleştirilen analizler sonucu, tüm pillerin Na-Se pil sisteminin tipik özelliği olan tek plato voltaj profili sergilediği gözlemlenmiş ve FEC katkısı içeren pil hariç, diğer elektrolit katkılarının performansı iyileştirmede yetersiz kaldığı tespit edilmiştir. Sodyum-bazlı pil sistemlerinde, SnCl₂, VC ve NaNO₃ katkılarının hepsinin farklı kompozisyonlara sahip kararlı SEI tabakası oluşturarak sodyum metalini koruduğu ve buna bağlı olarak performans iyileştirmesi sağladığı yapılan çalışmalarda gösterilmiştir [159]–[161], ancak etkileri pillerde kullanılan malzemelere, çalışma koşullarına ve elektrolit katkısının konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği için Na-Se pil sistemlerinde istenilen performansı göstermedikleri tespit edilmiştir. Bu durumu daha iyi anlayabilmek için Na metali elektrolit katkılarını içeren elektrolit çözeltilerine daldırılmış ve sonuçlar Şekil 16c’de verilmiştir. NaNO₃ elektrolit katkısı hariç, diğer elektrolit katkılarının sodyum yüzeyini istenmeyen yan reaksiyonlara karşı koruduğu gözlemlenmiştir. NaNO₃ içeren çözeltinin Na ile şiddetli reaksiyon vermesi kullanılan 25 mM NaNO₃ miktarının Na metal yüzeyinde kararlı SEI tabakası oluşturmak için yetersiz kalması ile açıklanabilir [162].

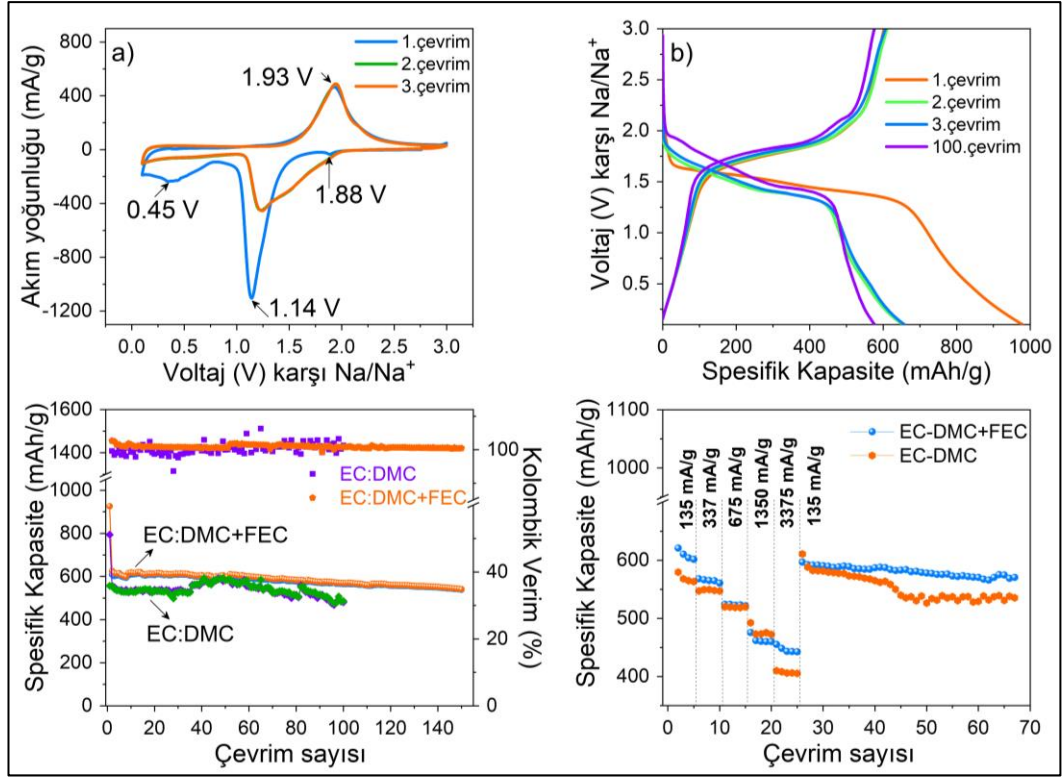


Şekil 5.16: Farklı elektrolit katkısının Na-Se pil performansına etkisi. Kullanılan elektrolit katkılarının a) 5. Çevrimine ait galvanostatik deşarj-şarj eğrileri ve b) çevrim performansları ve c) Sodyum metalinin farklı elektrolit katkıları içinde kararlılık testi.

Elektrolit katkılarının ön değerlendirilmesinin ardından, kullanılan FEC katkısının Se/KB kompozitinin elektrokimyasal performansına etkisini göstermek için, $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ tarama hızında CV testi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.17a’da Se/KB kompozitinin çözünür ara fazlar oluşmadan Na_2Se_x ($x \geq 4$) son ürün Na_2Se ’ye tek basamakta dönüştüğünü gösteren tek çift redoks piki olduğu belirlenmiştir [163]. Anodik ve katodik piklerin pozisyonunda, FEC ilavesinden kaynaklı küçük kaymalar gözlenmiş olsa da Şekil 5.11b’de verilen katkı içermeyen elektrolitteki pik pozisyonları ile uyumlu olduğu tespit edilmiş ve katkısız elektrolite kıyasla ilk çevrim sonrası hem katodik hem de anodik piklerin örtüştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 5.17a). Bu durum FEC’in etilen karbonat ($0.7\text{-}0.8 \text{ Na}$ karşı Na^+) gibi elektrolit bileşenlerine göre yapısındaki F atomundan dolayı daha yüksek potansiyelde indirgenmesine atfedilebilir ($1.1\text{-}1.2 \text{ Na}$ karşı Na^+). Bu tercihli indirgenme durumu, katkı içermeyen elektrolite göre sodyum yüzeyinde polimerik ve çok daha kararlı SEI oluşması ile sonuçlanır [164], [165]. Daha detaylı ele alındığında ise, Vogt ve arkadaşlarının

yapmış olduğu çalışma FEC'in vinilen karbonat ve flor iyonu olarak çözündüğünü ve negatif yüklü flor iyonunun Na^+ ile direkt olarak reaksiyona girerek NaF oluşturduğunu göstermiştir. Ayrıca, oluşan NaF tabakasının sodyum metalinin elektrolit ile daha fazla reaksiyona girmesini engelleyerek dentritik yapı oluşumunun önüne geçtiği çalışmalarda belirlenmiştir [166].

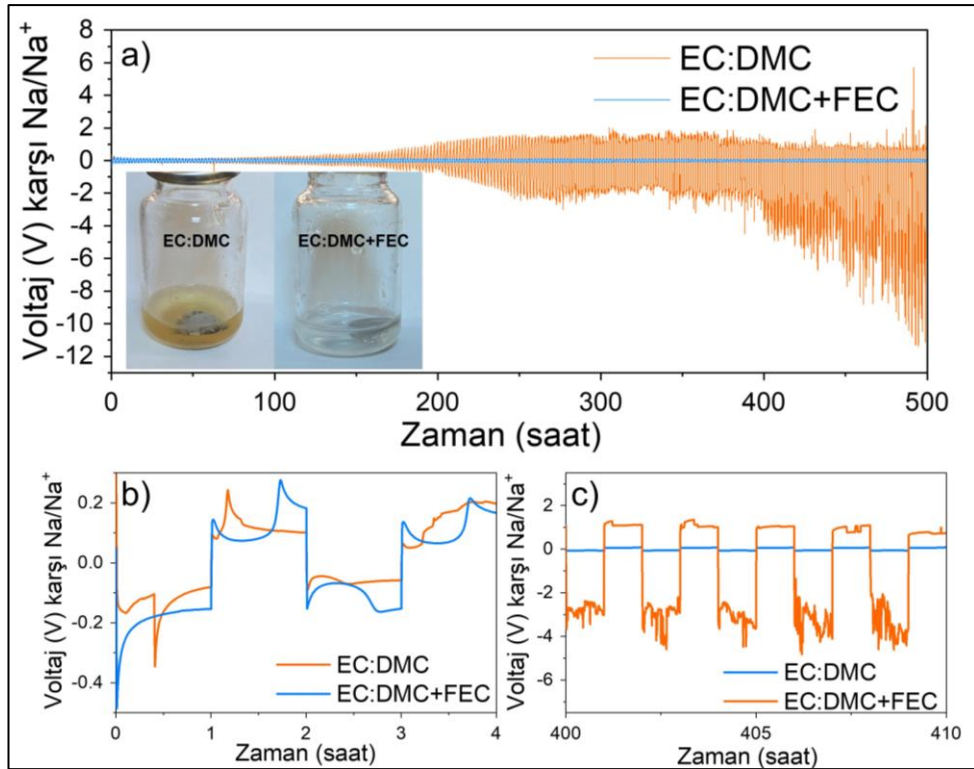
Şekil 5.17b'de FEC içeren kompozitin $135 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda gerçekleştirilen galvanostatik deşarj-şarj eğrisi farklı çevrimler için verilmiştir. Elde edilen eğriler CV eğrisi ile uyumlu olarak, Se'nin tek basamakta Na_2Se 'ye dönüştüğünü gösteren tek plato davranışı sergilemiştir. Se/KB kompozitinin ilk deşarj kapasitesi $1108 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ iken, 100. çevrimde $600 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ deşarj kapasitesine ulaşmıştır. Elektrolit katkısı içeren kompozitin kapasite kaybının katkısız elektrolite kıyasla çok düşük olduğu ve 100. çevrimde teorik kapasitenin ($675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) yaklaşık olarak %89'una ulaştığı tespit edilmiştir. FEC içeren Se/KB kompoziti uzun dönem çevrim performansı Şekil 5.17c'de sunulmuştur. Katkı içermeyen elektrolite kıyasla elde edilen yüksek kapasite ve kararlılık Na yüzeyinde oluşan kararlı-ince SEI tabakası ile açıklanabilir. Bu durum, NaF ve Na polikarbonatlardan oluşan bu ince koruyucu SEI tabakasının yalnızca daha fazla elektrolit bozunmasını önlemekle kalmayıp, aynı zamanda tekrarlanan çevrimler sırasında oluşan hacim genleşmesini karşılamak için esnek bir örtü görevi görmesi ile de ilişkilendirilebilir [167]. Şekil 5.17d'de ise FEC içeren Se/KB kompozitinin üstün hız performansı eğrisi verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, FEC içeren kompozitin hız performansının Na yüzeyinde oluşan kararlı SEI tabakasından dolayı katkı içermeyen kompozite kıyasla arttığını göstermiştir.



Şekil 5.17: FEC katkısı içeren Se/KB kompozitinin a) $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ tarama hızındaki CV eğrisi, b) $135 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda farklı çevrimler için deşarj-şarj eğrisi, c) $135 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğundaki çevrim performans eğrisi ve d) Hız performans eğrisi.

Sodyum metal yüzeyine FEC katkısının etkisini daha iyi anlayabilmek için, Na||Na simetrik hücreleri oluşturularak sodyum birikme ve ayrışma (deposition-dissolution) davranışı incelenmiştir. Şekil 5.18a'da FEC katkılı ve katkısız elektrolit ile hazırlanan simetrik hücre potansiyelinin sabit $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda zamanla değişim eğrisi sunulmuştur. Pozitif potansiyeller sodyum ayrışması sırasında meydana gelen aşırı potansiyelleri temsil ederken, negatif potansiyeller çalışma elektrodu üzerinde Na indirgenmesi sırasında oluşan aşırı potansiyelleri temsil eder [168]. Sodyumun birikme ve ayrışma potansiyelleri arasındaki fark ise voltaj histerisizi olarak tanımlanır [169]. FEC katkısız simetrik hücre, analizin başlarında FEC katkılı hücre ile benzer davranış sergilemesine rağmen, ilerleyen çevrimlerde büyük aşırı potansiyeller (600 mV) ve rastgele voltaj dalgalanmaları sergilemiştir. Bu davranış düzensiz Na çekirdekleri ve SEI tabakasının oluşumu ile ilişkilendirilebilir [170]. FEC katkılı simetrik hücrenin ise 500 saat sonra FEC katkısız hücreye göre daha düşük aşırı potansiyel ($\sim 70 \text{ mV}$) ile daha yüksek döngüsel stabilite gösterdiği gözlemlenmiştir. Elektrolit katkısının sodyum metali üzerindeki etkisini daha net

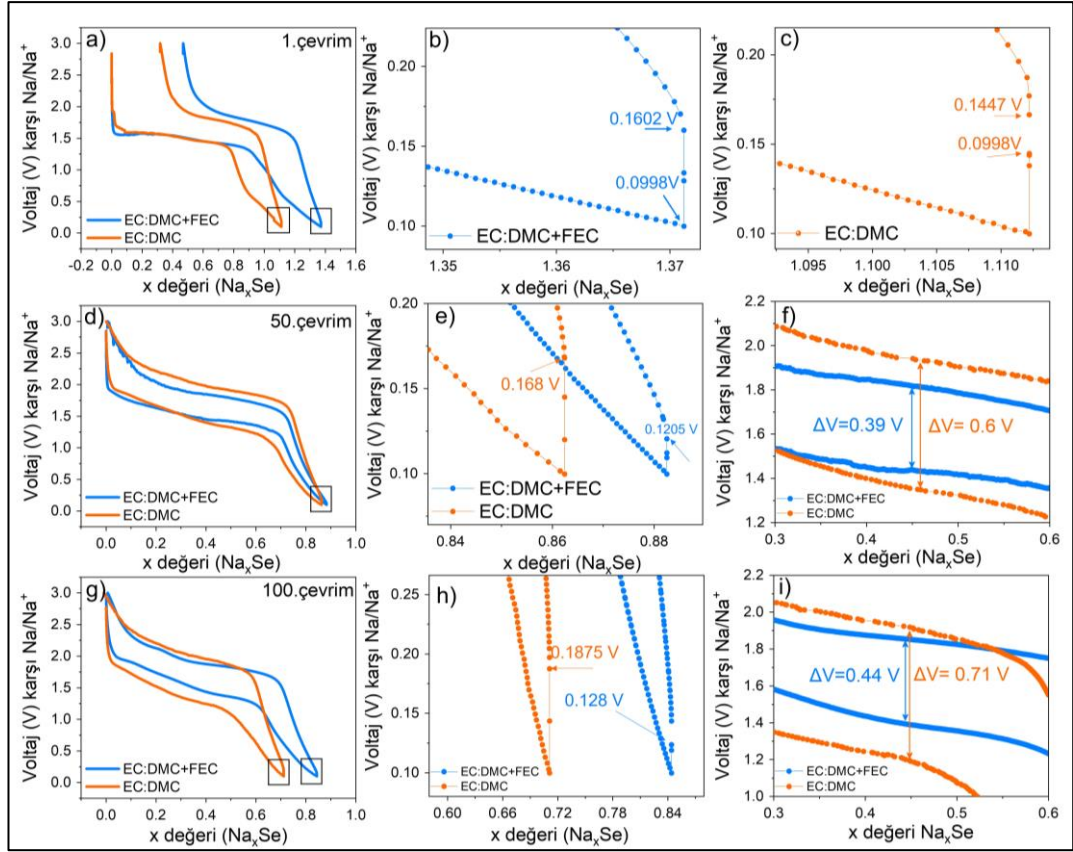
görebilmek adına Şekil 5.18b ve 5.18c’de sırasıyla ilk 4 saat ve 400-410 saatleri arasındaki ölçümlerin büyütülmüş halleri verilmiştir. FEC katkısı içermeyen Na||Na simetrik hücresinin voltaj histerisizinin zamanla hızlı bir şekilde arttığı ve sodyum yüzeyinde oluşan dentritik yapılardan dolayı kısa devre yaptığı gözlemlenmiştir. Bu durum tekrarlayan çevrimler sırasında kararsız SEI tabakasının sürekli oluşup bozulmasıyla açıklanabilir [171]. FEC katkısı içeren simetrik hücre ise Na yüzeyinde oluşan NaF açısından zengin SEI tabakasının dentritik yapı oluşumunun önüne geçmesinden dolayı kararlı çevrim performansı sergilemiştir [73].



Şekil 5.18: a) 0.5 mAh·cm⁻² akım yoğunluğunda FEC katkılı/katkısız simetrik Na||Na elektrodun voltaj profili, iç görsel: FEC katkılı/katkısız elektrolit içerisine daldırılan Na metal diskin 6 sonundaki fotoğrafı, b) ilk 4 saat için simetrik hücrelerin büyütülmüş voltaj profilleri, c) 400 saat ile 410 saat arasındaki simetrik hücrelerin büyütülmüş gerilim profilleri.

Pil sisteminin şarj ve deşarj olması, elektrotlardaki elektron ve iyonların dağılımında dengesizliğe (polarizasyon) ve buna bağlı olarak elektrot potansiyelinin denge potansiyelinden sapmasına sebep olur. Genel olarak voltaj sapmasına yol açan üç temel polarizasyon mevcuttur: ohmik, aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonu. Ohmik polarizasyon elektrot, elektrolit ve separatörün fiziksel direncinden kaynaklı voltaj düşüşüne yol açan elektronlar ile ilgiliyken, aktivasyon polarizasyonu yük

transfer süresindeki ve konsantrasyon polarizasyonu da katı hal difüzyonundaki iyonlar ile ilgilidir [172], [173]. Deşarj-şarj işlemi durduğu zaman-dinlenme aşamasında (akım uygulanmazken), Şekil 5.19’da verilen eğrilerde olduğu gibi voltaj değişimi gözlenir. Bu durum depolarizasyon olarak adlandırılır. Depolarizasyon sırasında ohmik, aktivasyon ve konsantrasyon depolarizasyon oluşabilir. Ohmik depolarizasyon akım toplayıcı, elektrotlar ve elektrolitin ohmik direncinden dolayı oluşan anlık voltaj değişimini ifade eder. Aktivasyon depolarizasyonu yük transfer reaksiyonlarından kaynaklanan aşırı potansiyelin azalmasını ve konsantrasyon depolarizasyonu ise elektrotlar içinde ve elektrolit boyunca difüzyon yoluyla iyonların yoğunluk gradyanlarının azalmasını ve yeniden dağılımını ifade eder [174]. Bu nedenle, voltaj rahatlama (relaxation) davranışı iyon ve elektronların davranışı hakkında direkt bilgi içerir. Deşarj işleminin sonunda dinlenme sırasında (5 saniye), kesme voltajından (son çalışma voltajı), V_o ’dan V_1 ’e ani bir voltaj değişimi olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.19). Bu voltaj değişimi elektronların hızlı tepkisi ve yeniden dağılımı, yani ohmik polarizasyon ile ilişkilendirilebilir [172]. FEC katkısı içeren ve içermeyen Se/KB kompozitlerinin voltaj rahatlama davranışı farklı çevrimler için Şekil 5.19’da sunulmuştur. FEC katkısının ohmik depolarizasyonun sebep olduğu voltaj değişimini ilk çevrim sonrası azalttığı belirlenmiştir. Bu azalış, oluşan ince polimerik SEI tabakası ile ilişkilendirilebilir. Katkısız elektrolitte ise voltaj değerleri sürekli büyüyen kararsız SEI tabakasının iyon difüzyon yolunu tıkamasından dolayı ilk çevrimden sonra artmıştır [174].



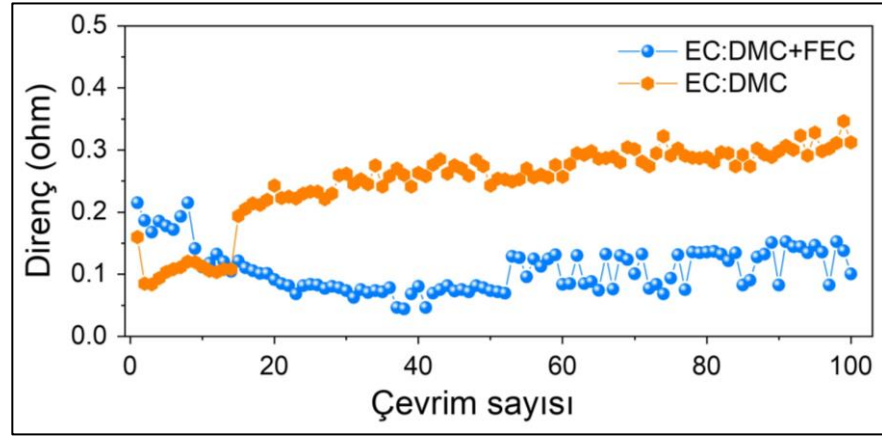
Şekil 5.19: FEC katkısı içeren ve içermeyen Se/KB kompozitinin a) 1.çevrim, b) 50. çevrim ve c) 100.çevrim deşarj-şarj eğrisi, d) FEC katkısı içeren ve e) FEC katkısı içermeyen Se/KB kompozitin 1. çevrim için voltaj değişim eğrileri, FEC katkısı içeren ve içermeyen Se/KB kompozitin 50. çevrim için f) voltaj değişim eğrisi ve g) polarizasyon eğrisi, FEC katkısı içeren ve içermeyen Se/KB kompozitin 100. çevrim için h) voltaj değişim eğrisi ve i) polarizasyon eğrisi.

Her bir deşarj çevrimi sonunda oluşan direnç eşitlik 5.5 kullanılarak Ohm's kanununa göre hesaplanmıştır [175]. Eşitlikte bulunan R , V_1 , V_0 ve $I_{deşarj}$ ifadeleri sırasıyla elde edilen direnç değerini (ohm), dinlenme süresi sonunda ulaşılan voltaj (V_1), deşarj kesme voltajı (V_0) ve çevrim boyunca uygulanan akım değerini ($I_{deşarj}$) ifade etmektedir.

$$R = \frac{(V_1 - V_0)}{I_{deşarj}} \quad (5.5)$$

FEC katkısı içeren ve içermeyen Se/KB kompozitlerinin 100 deşarj çevrimi boyunca ohmik polarizasyona bağlı olarak iç direncinde gerçekleşen değişim Şekil 5.20'de verilmiştir. İlk 15 çevrim boyunca, FEC içeren kompozitin gösterdiği direnç

değerleri FEC içermeyen kompozite kıyasla yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum S-bazlı katotlarda olduğu gibi, Na_2Se 'nin yavaş oluşum kinetiği ile açıklanabilir [176]. 15.çevrimden sonra ise FEC içeren kompozitin direncinin katkısız kompozit direncine kıyasla daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, FEC ilavesinden dolayı sodyum yüzeyinde daha iletken SEI tabakası oluşması ile ilişkilendirilebilir [177].



Şekil 5.20: FEC katkılı/katkısız Se/KB kompozitinin deşarj çevrimleri sonucu ölçülen direnç değerlerinin çevrim sayısı ile değişim eğrisi.

Yapılan sistematik çalışmalar sonucu, Na-Se pil sistemleri için yüksek kararlılık ve çevrim ömrü sunan optimum konfigürasyon şu şekildedir:

Bağlayıcı: CMC-SBR

Elektrolit tuzu: NaPF_6

Elektrolit çözücüsü: EC:DMC (karbonat-bazlı)

Elektrolit katkı maddesi: %5 (ağ.) FEC ilavesi

6. SODYUM-SELENYUM PİL SİSTEMLERİNDE ELEKTROKATALİZÖR KULLANIMI

6.1. Giriş

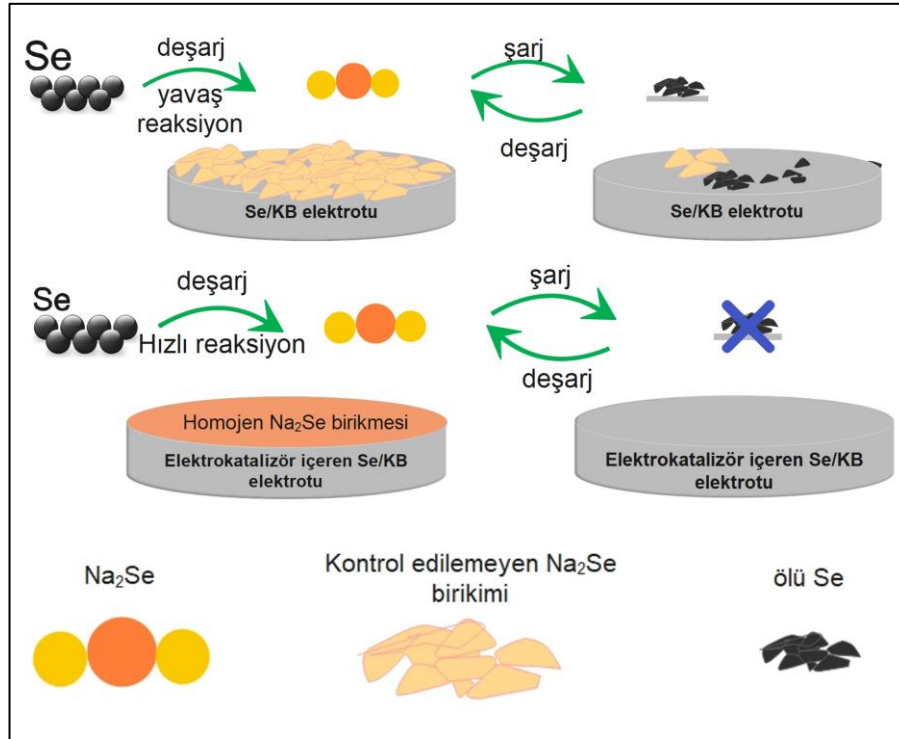
Selenyum bazlı piller ile ilgili önemli çalışmalar yapılmış olmasına rağmen, ticarileşmesinin önünde hala birkaç engel bulunmaktadır. Bu engellerden ilki, sodyumun araya girmesi sırasında Se ile Na_2Se arasındaki yoğunluk farkından dolayı meydana gelen ve Se elektrotun yapısal bütünlüğünü bozarak düşük performans göstermesine neden olan yüksek hacim genleşmesidir ($\sim\%336$) [68]. Bu sorunu çözmek için çalışmalar uzun zamandır gözenekli karbon konaklar ve uygun bağlayıcı sistemler tasarlamaya odaklanmıştır [68,70,87]. Öte yandan, toplam teorik kapasiteyi oluşturan sodyum selenür (Na_2Se) ile ilgili problemler göz ardı edilmiştir. Metal sülfür ($\text{Li}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{S}$) muadillerine benzer şekilde, çevrimler boyunca elektrot yüzeyinde Na_2Se 'nin kontrol edilemeyen birikimi ve çözünmesi yetersiz selenyum kullanımına, büyük voltaj polarizasyonuna, hızlı kapasite düşüşüne ve düşük verimliliğe neden olmaktadır (Şekil 6.1).

Elektrokatalizörler, yeşil enerjinin hem üretiminde hem de depolanmasındaki kritik rolleri nedeniyle genellikle enerji sektörünün bel kemiği olarak kabul edilmektedir. Elektrokatalizörler, elektrotların yüzeyinde veya katı/sıvı ara yüzeylerinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonları, Gibbs enerji değişimini değiştirmeden hızlandıran malzemelerdir [178]. Elektrokatalizör için en önemli iki kriter katalizörün aktivitesi ve kararlılığıdır. Aktivite, katalizör tarafından elektrokimyasal reaksiyonun ne kadar hızlı hızlandırılabilirliğini ölçer. Katalizör ne kadar hızlı reaksiyonu kataliz ederse, o kadar yüksek aktivite gösterir. Katalizör kararlılığı ise, aktivitesi gerekli minimum seviyeye düşmeden önce katalize edilen reaksiyon için ne kadar süre dayanacağını temsil eder. Bu nedenle, katalizörün yüksek kararlılık ve aktivite göstermesi beklenir. Temel olarak iki çeşit katalizör vardır: homojen ve heterojen katalizör. Homojen katalizör kimyasal reaksiyonun reaktantları ile fazdayken, heterojen katalizör reaktantlardan farklı faza sahiptir [179]. Ayrıca, kullanılan elektrolitte yüksek kimyasal kararlılık göstermesi ve düşük maliyetli olması da oldukça önemlidir. Son zamanlarda elektrokatalizörler, reaksiyon kinetiğini hızlandırmaları ve dolayısıyla gelişmiş elektrokimyasal performans sağlamaları nedeniyle kükürt- veya oksijen-bazlı pillerde sıklıkla kullanılmaktadır [180], [181].

Her bir dönüşüm adımı sırasında kataliz süreçlerinin anlaşılması ve kontrol edilmesi, pillerin elektrokimyasal performansının iyileştirilmesinde kilit bir rol oynamaktadır.

Na_2Se kaynaklı sorunların üstesinden iki yaklaşım ile gelmek mümkündür. Yaklaşımlardan ilki katot üzerinde katı bir elektrokatalizör kullanımı, diğeri ise elektrolitte çözünebilir bir katkı maddesi kullanımıdır. Se karbonat-bazlı elektrolitlerde çözünmediğinden [104], katı elektrokatalizörlerin kullanımı Na_2Se birikimini ve ayrışmasını iyileştirmek için daha uygun bir yöntemdir. Literatürde bulunan çalışmalar genel olarak eter bazlı elektrolitte poliselenit adsorpsiyonu için elektrokatalizörlerin geliştirilmesine odaklanmış ve Na_2Se kaynaklı problemleri çözmek için herhangi bir çalışma rapor edilmemiştir.

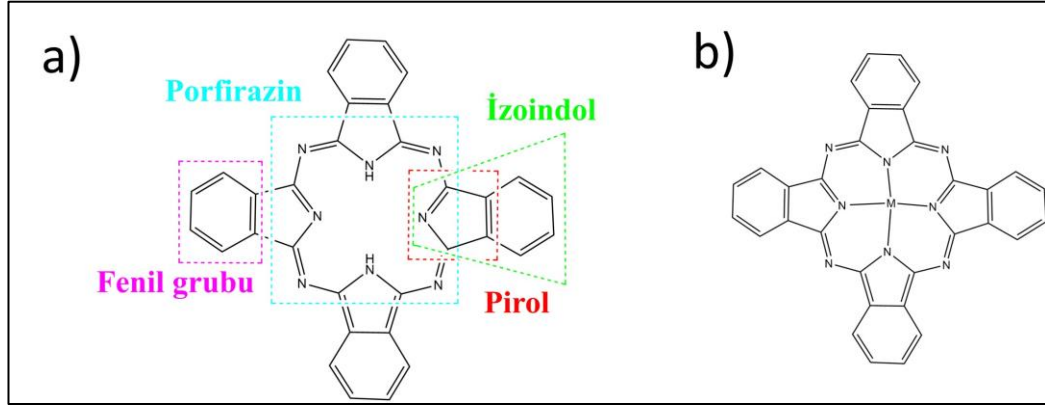
Tez çalışmasının bu bölümünde, kompleks metotlara ihtiyaç duymadan doğrudan Se/KB numunesine farklı türde elektrokatalizör eklemiş ve bu elektrokatalizörlerin Na_2Se dönüşüm kinetiği ve Na-Se pil sistemlerinin elektrokimyasal performansına etkisi incelenmiştir. Çalışmada, en uygun elektrokatalizörün belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu bölümde izlenen yöntemler ve elde edilen sonuçlar aşağıda anlatılmıştır.



Şekil 6.1: Elektrokatalizör içeren ve içermeyen Se/KB elektrot yüzeyinde Na_2Se dönüşümünün şematik gösterimi.

6.2. Organometalik Elektrokatalizörler

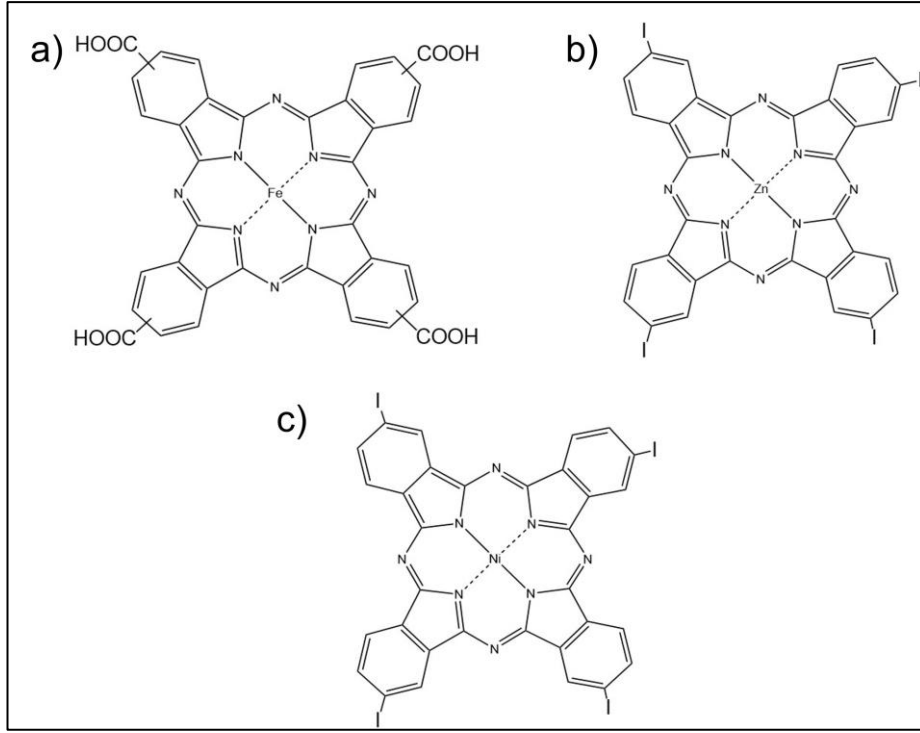
Organometalik malzemelerin alt grubu olan ftalosiyeninler (Pc) ve metal ftalosiyeninler (MPc), benzersiz elektronik yapıları, elektriksel özellikleri, yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle elektrokatalizör olarak pil sistemlerinde kullanılmışlardır [182]. Ftalosiyenin molekülleri, dört porfirazin halkasını birbirine bağlayan bir iç porfirazin halkasından oluşan makrosiklik bileşiklerdir. İzindol grupları karakteristik çarpı benzeri şeklin oluşmasını sağlar (Şekil 6.2a). Fonksiyonel grup katkılanmamış veya metal içermeyen formda, merkez porfirazin halkası, pirolik H atomları olarak adlandırılan iki H atomundan (2H-Pc) oluşur. Fe, Ni, Cu, Co ve Zn gibi çeşitli metaller, düzlemsel bir yapıyı bozmadan pirolik hidrojen atomlarının yerini alır ve merkezinde metal bulunan ftalosiyeninler metaloftalosiyenin (MPc) olarak adlandırılır (Şekil 6.2b). MPc'ler elektrokatalizör olarak metal ve metal oksitlere göre birçok avantaja sahiptir. Üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri, ekstra elektronların metal iyonlarının katalitik aktivitelerini kolayca destekleyebildiği, yeni ve üstün özelliklere yol açan bu konfigürasyondaki N atomlarına atfedilebilir [183], [184].



Şekil 6.2: a) Ftalosiyenin genel molekül yapısı ve belirli molekül grupları ve b) metal ftalosiyenin genel gösterimi.

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

Tez çalışmasında, elektrokatalizör olarak kullanılan metal ftalosiyenin tozu Tarsus Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde görev yapmakta olan Sayın Prof. Dr. Mine İnce Ocakoğlu ve çalışma grubundan temin edilmiş olup molekül yapıları Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.3: a) Tetrakarboksilik asit demir (II) ftalosiyanın, b) Tetraiyodo çinko (II) ftalosiyanın ve c) Tetraiyodo nikel (II) ftalosiyanın moleküler yapısı.

Çalışmanın bu bölümünde metal ftalosiyanın elektrokatalizör içeren ve içermeyen olmak üzere iki adet elektrot çamuru hazırlanmıştır. Elektrokatalizör içermeyen elektrot çamuru, aktif malzeme, Süper P iletken karbon ve bağlayıcının sırasıyla 80:10:10 oranlarında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır (Se/KB olarak adlandırılmıştır). Elektrokatalizör içeren elektrot çamuru ise sırasıyla 70:10:10:10 oranlarında aktif malzeme, elektrokatalizör, Süper P iletken karbon ve bağlayıcının karıştırılmasıyla hazırlanmıştır (Numune Kodu-Se/KB olarak adlandırılmıştır). Kullanılan metal ftalosiyanın elektrokatalizörler ve numune kodları Tablo 6.1’de verilmiştir. Bağlayıcı olarak CMC-SBR çözeltisi kullanılmıştır. Elektrot çamurları hazırlanırken katı malzemeler havanda 15 dakika boyunca karıştırılmış ve ardından bağlayıcı çözeltisi kademeli olarak çamura eklenmiştir. Böylelikle homojen dağılmış çamurlar elde edilmiştir. Daha sonra, çamurlar alüminyum folyo üzerine sürülüp 80 °C’de vakum fırında bir gece boyunca bekletilerek tam kuruma sağlanmıştır. Kuruyan elektrot çamurları 11 mm’lik disk şeklinde kesilerek hücre testleri için kullanıma hazır hale getirilmiştir. Tüm hücreler için aktif malzeme (Se) yükleme oranının 0.8-1.5 mg·cm⁻² aralığında olduğu belirlenmiştir.

Tablo 6.1: Farklı metal ftalosiyanin elektrokatalizörlerini içeren kompozit ve numune kodları.

Kompozit (% ağı. 70)	Elektrokatalizör/Miktarı (% ağı. 10)	Numune Kodu
Se-KB	Tetrakarboksilik asit demir (II) ftalosiyanin	FePc-Se/KB
	Tetraiodo çinko (II) ftalosiyanin	ZnPc-Se/KB
	Tetraiodo nikel (II) ftalosiyanin	NiPc-Se/KB

Piller 2-elektrotlu Swagelok ve düğme tipi hücreler kullanılarak argon atmosferi ile dolu eldivenli kabin içerisinde oluşturulmuştur. Hem referans hem de karşı elektrot olarak kullanılan Na metalin kalınlığı yaklaşık 300 μm olarak belirlenmiştir. 0.26 mm kalınlığa sahip Whatman marka cam fiber malzeme ise separatör olarak kullanılmıştır. 1 M NaPF_6 tozu içeren EC:DMC-5%FEC çözeltisi elektrolit olarak kullanılmış ve elektrolit miktarı 2-elektrotlu Swagelok ve düğme tipi hücreler için sırasıyla 100 μL ve 120 μL de sabit tutulmuştur.

Galvanostatik deşarj-şarj testleri 0.1 – 3.0 V (karşı Na/Na^+) voltaj aralığında 675 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda uygulanmış ve CV ölçümleri 0.1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Spesifik kapasite değerleri Se kütlesi baz alınarak hesaplanmıştır. SPEIS analizi 2 mHz – 200 kHz aralığında ve 5 mV voltaj genliğinde yürütülmüştür. Deşarj-şarj için gerçekleştirilen analizlerde her 0.1 V’de 10 dakikalık dinlenme süresi uygulanmıştır.

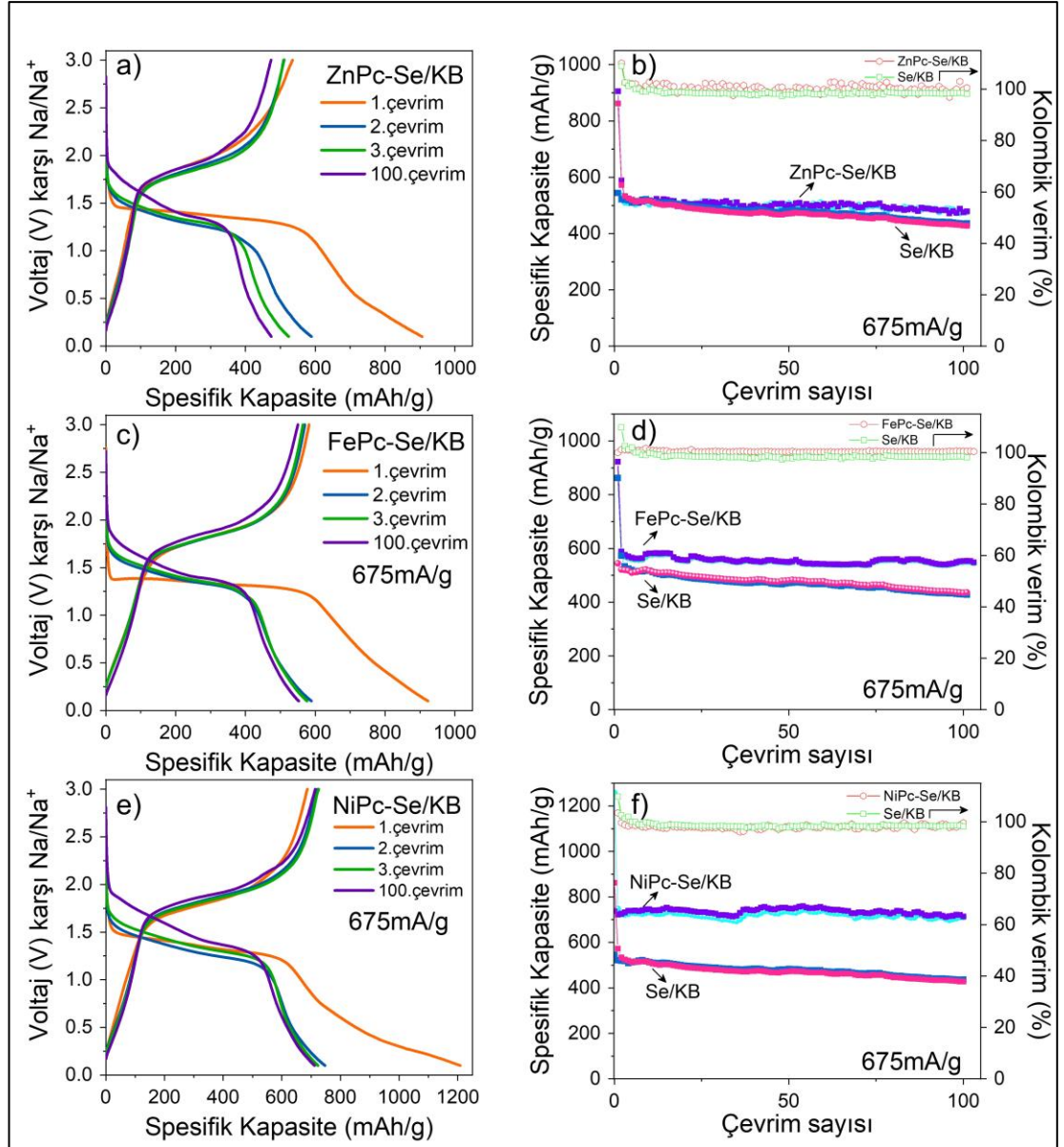
Elektrot yüzeyindeki morfolojik değişimler FE-SEM kullanılarak analiz edilmiştir. 2-elektrotlu Swagelok hücreleri Ar doldurulmuş eldivenli kabinde ex-situ SEM analizleri için açılarak elektrot filmi çıkartılmış ve tuz ve yan ürünleri uzaklaştırmak için dimetil karbonat ile birkaç kez yıkanmıştır.

Tüm simülasyonlar yoğunluk fonksiyonel teorisine (density functional theory, DFT) dayalı Gaussian 09 paketi kullanılarak gerçekleştirilmiştir [185]. B3LYP değişim korelasyonu LANL2DZ temel seti ile kullanılmıştır [186]. Elektrostatik potansiyel (the electrostatic potential, ESP) haritaları ile elektron dağılımları gösterilmiştir [187].

6.2.2. Sonuçlar ve Tartışma

Farklı metal atomları içeren ftalosiyaninler elektrokatalizör olarak kullanılarak Na-Se pillerinin elektrokimyasal performansına etkisi incelenmiştir. Galvanostatik

deşarj-şarj ölçümleri $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiş olup farklı çevrimlere ait voltaj profilleri ve çevrim performansı Şekil 6.4'te verilmiştir. Yapılan çalışmalar, MPc yapısına eklenen fonksiyonel grupların MPc'lerde bulunan merkez metal atomunun elektron yoğunluğunu değiştirerek elektrokatalik özelliklerini geliştirdiklerini göstermiştir [188]. Bu nedenle elektrokatalizör olarak fonksiyonel grup içeren MPc'ler tercih edilmiştir. ZnPc-Se/KB numunesi ilkdeşarjda $900 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ kapasite değerine ulaşmış ve bu kapasite değeri diğer çevrimlerde kademeli olarak azalarak 100. çevrimde $490 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ düşmüştür. Ayrıca Se/KB numunesi ile çevrim performansı karşılaştırıldığında, ağırlıkça %10 oranında Se/KB kompozitine eklenen ZnPc kodlu elektrokatalizörün Na_2Se oluşum ve dönüşüm reaksiyon kinetiğini hızlandırmada yetersiz kaldığı gözlemlenmiştir. Elektrokatalizör olarak FePc kodlu numune kullanıldığında ise, FePc-Se/KB numunesi ilk çevrim sonrası daha düşük kapasite kaybı göstermiş ve 100. çevrim sonunda $570 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ kapasite değerine ulaşmıştır (Şekil 6.3c). Ek olarak, FePc-Se/KB numunesi Se/KB ile kıyaslandığında çevrim performansında artış sağlamıştır. Bu durum, AC7 kodlu numunenin yapısında bulunan karboksilik asit gruplarının merkez Fe atomu etrafında elektronca zengin bir alan oluşturması ile açıklanabilir [189]. Şekil 6.3e ve Şekil 6.3f'de görüldüğü üzere, NiPc-Se/KB numunesi 100. çevrimde dahi teorik kapasitenin ($675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) üstünde performans sergilemiştir. NiPc kodlu numune sadece Se/KB numunesinden değil ayrıca ZnPc ve FePc kodlu numunelerden de yüksek çevrim performansı göstermiştir. Bu nedenle NiPc kodlu numune daha detaylı araştırmalar yapılmak üzere Na-Se sistemleri için elektrokatalizör olarak seçilmiştir.



Şekil 6.4: Farklı metal ftalosiyenin içeren a-b) ZnPc-Se/KB, c-d) FePc-Se/KB ve e-f) NiPc-Se/KB kompozitlerin galvanostatik deşarj-şarj ve çevrim performans eğrileri. ($C=675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)

NiPc-Se/KB ve Se/KB numunelerine ait $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ tarama hızında gerçekleştirilen CV test sonucu Şekil 6.5a'da verilmiştir. Her iki numunenin 1.88 V ve 1.18 V civarında iki katodik pik ve 1.98 V'de bir anodik pik gösterdiği belirlenmiştir. 1.88 V'de görülen katodik pik karbon matrisi içerisinde halka benzeri Se'nin zincir benzeri Se'ye ve 1.18 V civarındaki katodik pik Se'nin tek basamakta Na_2Se 'ye dönüşümüne atfedilebilir. Ek olarak, 1.98 V'de görülen anodik pik ise Na_2Se 'nin Se'ye dönüşümü ile ilişkilendirilir. NiPc-Se/KB ve Se/KB numunelerinin CV eğrileri benzerlik göstermesine rağmen, NiPc-Se/KB numunesinin daha düşük

voltaj polarizasyonu gösterdiği tespit edilmiştir ($\Delta V_{\text{NiPc-Se/KB}} = 0.760 \text{ V}$; $\Delta V_{\text{Se/KB}} = 0.800 \text{ V}$). Bu durum NiPc ilavesinin Na_2Se redoks reaksiyon kinetiğini iyileştirmesi ile açıklanabilir. CV eğrisinde belirtilen I ve II numaralı bölgelere yaklaştırılarak elde edilen eğriler sırasıyla Şekil 6.5b ve Şekil 6.5c’de sunulmuştur. Katodik tarama sırasında (I bölgesi) NiPc-Se/KB numunesi, elektrot yüzeyinde daha hızlı Na_2Se çekirdeklenmesine işaret eden daha düşük polarizasyon göstermiştir. Benzer şekilde, anodik tarama sırasında (II bölgesi) NiPc-Se/KB numunesinin daha düşük aşırı potansiyel gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum Na_2Se oksidasyonunun NiPc varlığında daha hızlı gerçekleşmesi ile açıklanabilir. Tafel eğimi, NiPc elektrokatalizör kullanımının elektrokimyasal kinetik üzerindeki etkisini nicel olarak belirlemek için kullanılmıştır [12], [190]. CV grafiğindeki I ve II bölgeleri için akım yoğunluğunun voltaja karşı grafiğinin çizilmesiyle elde edilen Tafel eğrileri sırasıyla Şekil 6.5d ve 6.5e’de verilmiştir. Tafel eğrileri yardımıyla değişim akım yoğunluğu ve aktivasyon enerjisi parametreleri belirlenmiştir. Değişim akım yoğunluğu eşitlik 6.1’de verilen denklem ile hesaplanmıştır [190].

$$\eta = a + b \times \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (6.1)$$

Eşitlikte verilen η uygulanan voltaj ile başlangıç voltajı arasındaki farkı (aşırı potansiyel), i akım uygulanan voltajda ölçülen akım yoğunluğu ve i_0 değişim akım yoğunluğunu temsil eder. Ayrıca, a ve b parametreleri deneysel Tafel sabitleridir [191]. NiPc-Se/KB numunesinin indirgenme ve oksidasyon sırasında değişim akım yoğunluğu sırasıyla $1.17 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ve $2.31 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ olarak hesaplanırken, elektrokatalizör içermeyen Se/KB numunesinin değişim akım yoğunlukları ise sırasıyla $0.98 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ve $2.25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. NiPc-Se/KB numunesinin daha yüksek değişim akım yoğunluğu sergilemesi, NiPc’nin reaksiyon kinetiğini hızlandırarak deşarj ve şarj sırasında Na_2Se çekirdeklenmesini ve ayrışmasını arttırması ile açıklanabilir. Benzer sonuçlar literatürde kükürt bazlı pil sistemlerinde de elde edilmiştir [190], [192]. NiPc numunesinin katalitik etkisini göstermek için aktivasyon enerjisi (E_a) değeri, Şekil 6.5d ve 6.5f’de verilen Tafel eğrilerinin eğimleri kullanılarak belirlenmiştir. NiPc-Se/KB ve Se/KB numunelerinin hem indirgenme hem de oksidasyon prosesleri için E_a değerleri eşitlik 6.2 kullanılarak hesaplanmıştır [190].

$$E_a = E_a^0 - \frac{RT}{b} \varphi_{katot} \text{ (Oksidasyon / İndirgenme)} \quad (6.2)$$

Eşitlikte verilen E_a ve E_a^0 sırasıyla indirgenme prosesinin aktivasyon enerjisi ve standart aktivasyon enerjisini temsil ederken, b , φ_{katot} , R ve T parametreleri ise sırasıyla Tafel eğrisinin eğimi, CV testi boyunca oluşan tersinmez voltajı, evrensel gaz sabitini ve sıcaklığı temsil eder.

Se'nin çözünmeyen son ürün Na_2Se 'ye indirgenme aktivasyon enerjisi (E_{a1} : $Se \rightarrow Na_2Se$) hesabı aşağıda verilmiştir.

$$E_{a1 (Se/KB)} = E_{a1}^0 + 47 \frac{kJ}{mol} \quad (6.3)$$

$$E_{a1 (NiPc-Se/KB)} = E_{a1}^0 + 40 \frac{kJ}{mol} \quad (6.4)$$

$$\begin{aligned} E_{a1 (NiPc-Se/KB)} - E_{a1 (Se/KB)} &= (E_{a1}^0 + 40) \frac{kJ}{mol} - (E_{a1}^0 + 47) \frac{kJ}{mol} \\ &= -7 \frac{kJ}{mol} \end{aligned} \quad (6.5)$$

Benzer şekilde Na_2Se 'nin Se 'ye yükseltgenme aktivasyon enerjisi (E_{a2} : $Na_2Se \rightarrow Se$) hesabı aşağıda verilmiştir.

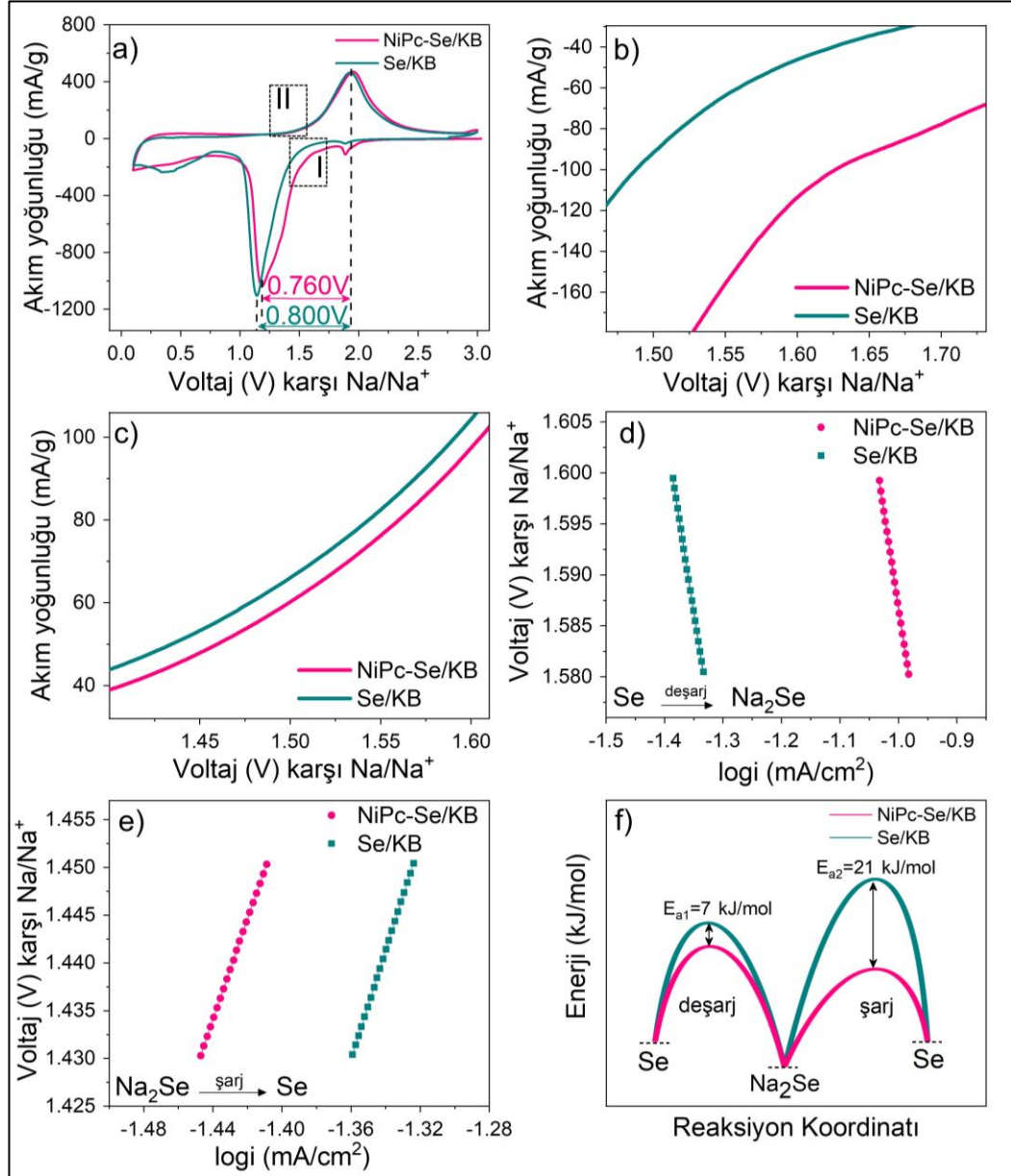
$$E_{a2 (Se/KB)} = E_{a2}^0 - 40 \frac{kJ}{mol} \quad (6.6)$$

$$E_{a2 (NiPc-Se/KB)} = E_{a2}^0 - 61 \frac{kJ}{mol} \quad (6.7)$$

$$\begin{aligned} E_{a2 (NiPc-Se/KB)} - E_{a2 (Se/KB)} &= (E_{a2}^0 - 61) \frac{kJ}{mol} - (E_{a2}^0 - 40) \frac{kJ}{mol} \\ &= -21 \frac{kJ}{mol} \end{aligned} \quad (6.8)$$

Hesaplamalar sonucu elde edilen sonuçların şematik gösterimi Şekil 6.5f'de sunulmuştur. İndirgenme prosesi sırasında E_{a1} değerinin NiPc eklenmesi ile $7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ azaldığı görülmüştür. Bu azalmanın sebebi, NiPc varlığının deşarj işlemi sırasında Na_2Se oluşum oranını artırmasına atfedilir. Benzer şekilde, E_{a2} değerinin 21

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ azalması şarj prosesi sırasında Na_2Se 'nin oksidasyonun hızlandığını göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, NiPc elektrokatalizörünün Na_2Se 'nin dönüşüm kinetiği için faydalı olduğunu kanıtlamıştır. Bu artış, hızlı redoks kinetiğine yardımcı olan ve daha fazla aktif bölge sağlayan NiPc numunesinin yapısındaki oldukça kararlı C-N bağlarına ilişkilendirilir [193].

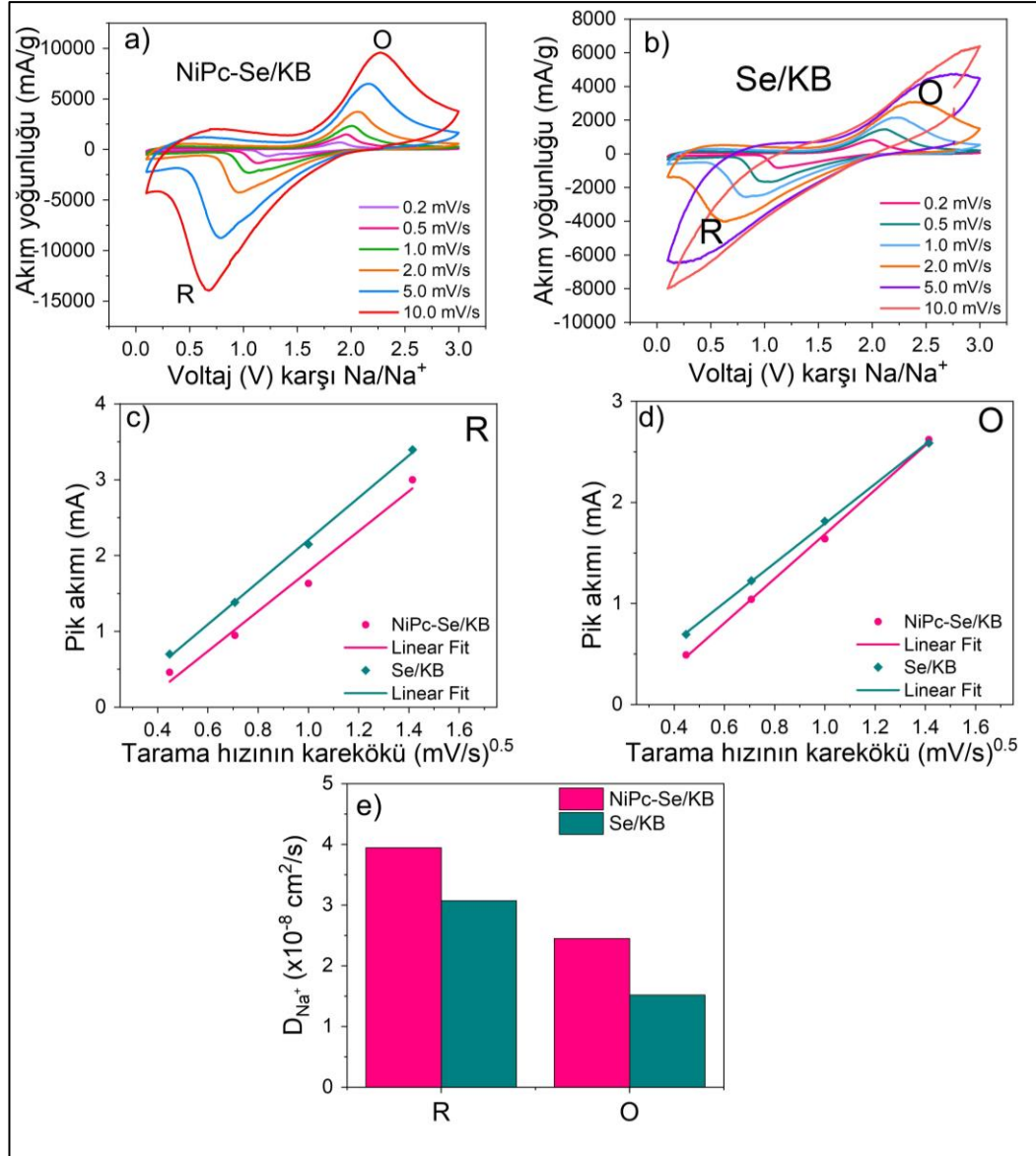


Şekil 6.5: a) $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında NiPc-Se/KB ve Se/KB numunelerine ait CV eğrileri ve ilgili grafikte b) I ve c) II bölgesine yakınlştırılması sonucu elde edilen eğriler, CV eğrisinden elde edilen d) I ve e) II bölgesi için Tafel eğrileri, f) NiPc-Se/KB ve Se/KB numunelerinin ilk deşarj ve şarj CV eğrisi kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjilerinin şematik gösterimi.

NiPc elektrokatalizör katkısının sodyum-iyon transfer davranışına etkisini incelemek için farklı tarama hızlarında CV analizi yapılmış ve elde edilen eğriler NiPc-Se/KB ve Se/KB numuneleri için sırasıyla Şekil 6.6a ve Şekil 6.6b'de verilmiştir. NiPc-Se/KB numunesinin tüm tarama hızlarında belirgin bir katodik ve anodik pik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum NiPc parçacıklarının elektronik iletkenliği ve reaksiyon kinetiğini arttırması ile açıklanabilir. Buna karşılık, Se/KB numunesinin katodik ve anodik piklerinin yüksek tarama hızlarında ($> 2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Şekil 6.6b) oluşmadığı gözlemlenmiştir. 0.2, 0.5, 1.0 ve $2.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızlarındaki CV eğrileri kullanılarak katodik pik (R) ve anodik pik (O) akımları, sırasıyla Şekil 6.6c ve 6.5d'de gösterildiği gibi tarama hızının (v) kareköküne karşı çizilmiştir. Elde edilen eğrilerde tüm numunelerin pik akım değerlerinin tarama hızının karekökü ile doğrusal olarak değiştiği belirlenmiştir. Bu durum gerçekleşen reaksiyonların sodyum iyon difüzyonu tarafından kontrol edildiğini göstermiştir [194]. Bu nedenle hem katodik hem de anodik pik için Na^+ difüzyon katsayısı eşitlik 6.9'da verilen Randles-Sevcik denklemi ile hesaplanmıştır [195].

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{1.5} A (D_{\text{Na}^+})^{0.5} C_{\text{Na}} v^{0.5} \quad (6.9)$$

Eşitlikte bulunan I_p pik akımını (A), n reaksiyonda transfer olan elektron sayısını, A aktif elektrot alanını (cm^2), D_{Na^+} Na^+ iyon difüzyon katsayısını ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), C_{Na} katottaki sodyum iyon konsantrasyonunu ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) ve v tarama hızını ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) temsil eder. Her iki kompozitin R ve O pikleri için Na^+ iyon difüzyon sabitleri Şekil 6.6e'de sunulmuştur. NiPc-Se/KB numunesi için R ve O piklerinin hesaplanan Na^+ iyon difüzyon katsayıları sırasıyla 3.95×10^{-8} ve $2.45 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ olup, her iki difüzyon katsayısı Se/KB numunesinin difüzyon katsayılarından (R piki için $3.06 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ve O piki için $1.52 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) yüksek olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen yüksek difüzyon katsayıları, NiPc ilavesinin sodyum iyon difüzyonunu attırarak Na-Se pillerin reaksiyon kinetiğini geliştirilmesinde önemli rol oynadığını doğrulamıştır [12].



Şekil 6.6: a) NiPc-Se/KB ve b) Se/KB numunesi için farklı tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri, c) katodik indirgeme prosesi (R) ve d) anodik oksidasyon prosesi (O) için pik akımının tarama hızı kareköküne karşı çizilmesi ile elde edilen eğriler, e) İndirgenme ve oksidasyon prosesi için hesaplanan Na^+ iyon difüzyon katsayısı.

NiPc ilavesinin Se/KB elektrotundaki psödokapasitans davranışına etkisi incelenmiştir. Psödokapasitans redoks reaksiyonları elektrolit ile temas halindeki aktif malzeme yüzeyinde ya da yüzeye yakın yerlerde gerçekleştiğinde ortaya çıkar. Bu şekilde, enerji depolama sistemleri için hızlı kapasitif reaksiyonlar yoluyla yüksek hız kapasitesi elde edilebilir. Bu nedenle, yüksek hızlı pil sistemleri için elektrot malzemelerinde geliştirilmiş psödokapasitansın katkısı oldukça önemlidir [196]. Genel olarak, reaksiyon kinetiği mekanizması difüzyon kontrollü ve kapasitif kontrollü davranış olmak üzere iki tipe ayrılır. Difüzyon-kontrollü proses sodyum

iyonunun eklenmesinden kaynaklanan faradaik redoks reaksiyonunu ifade ederken, kapasitif kontrollü proses yüzey faradaik psödokapasitif ve faradaik olmayan çift katmanlı katkıları ifade eder [197]. Yük depolama mekanizması eşitlik 6.10 kullanılarak belirlenmiştir. Eşitlikte yer alan a ve b ayarlanabilir parametrelerdir ve aralarındaki ilişki eşitlik 6.11'deki gibi yeniden yazılabilir.

$$i = av^b \quad (6.10)$$

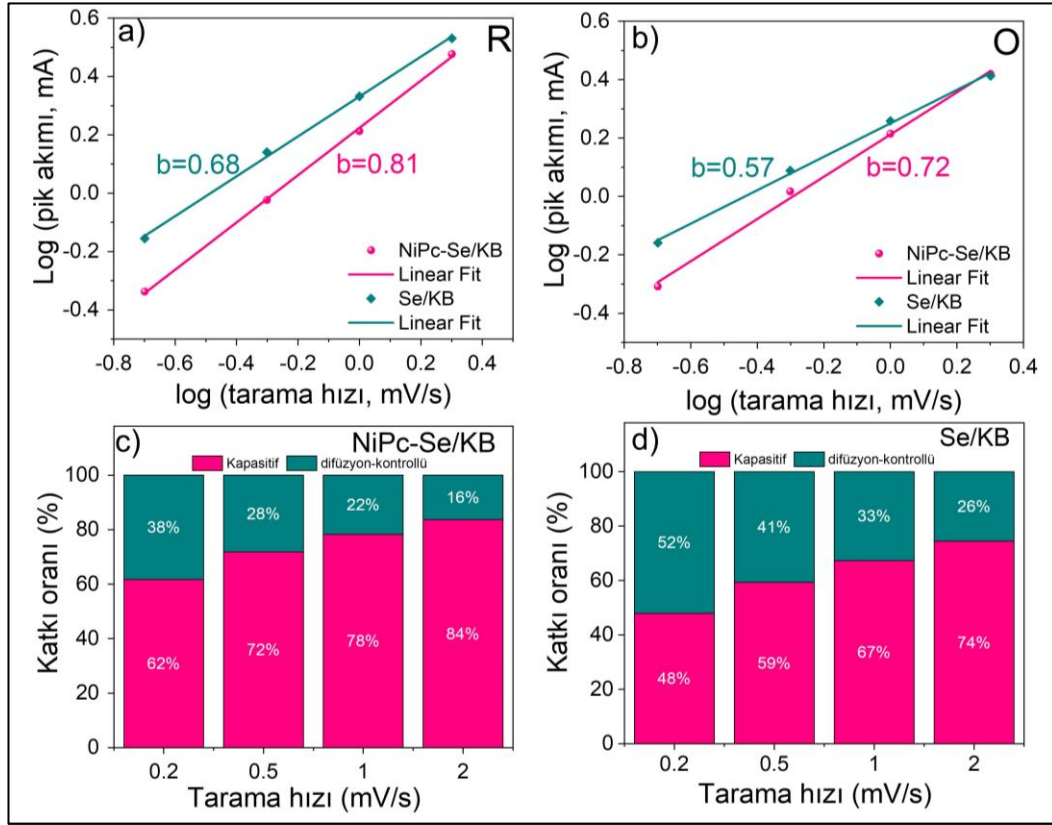
$$\log i = \log a + b \log v \quad (6.11)$$

Eşitlikte bulunan i pik akımını, v tarama hızını temsil eder. b değeri ise $\log i$ 'nin $\log v$ 'ye karşı grafiğinin çizilmesi sonucu elde edilen eğrinin eğimi ile belirlenir. Hesaplanan b değeri 3 farklı değer alabilir. $b=0.5$ olduğunda akım difüzyon kontrolü ile, yani saf pil davranışı ile belirlenir. $b=1$ olduğunda ise akım kapasitif proses, yani saf kapasitif davranış tarafından kontrol edilir. b 'nin 0.1 ile 1 arasında değer alması ise akıma iki prosesinin de katkıda bulunduğu anlamına gelir [198]. Şekil 6.6c ve Şekil 6.6d'de görüldüğü üzere, NiPc-Se/KB numunesinin R ve O pikleri için b değeri sırasıyla 0.81 ve 0.72 olarak hesaplanmış ve Se/KB numunesinin daha küçük b değerleri ($b_R=0.68$ and $b_O=0.57$) gösterdiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan her iki numune için elektrokimyasal sürecin hem difüzyon hem de kapasitif proses tarafından kontrol edildiği belirlenmiştir. Eşitlik 6.12 kullanılarak farklı tarama hızlarında kapasitif veya difüzyon kontrollü prosesin hangisinin ne kadar yük depolama mekanizmasına katkı sağladığı hesaplanmıştır.

$$i_v = k_1 v + k_2 v^{0.5} \quad (6.12)$$

Eşitlikte verilen i_v belirli voltajdaki pik akımını temsil ederken, $k_1 v$ ve $k_2 v^{0.5}$ sırasıyla kapasitif ve difüzyon-kontrollü davranışın akıma katkısını temsil eder. Pik akımının logaritmasının tarama hızının logaritmasına karşı çizdirilmesiyle k_1 ve k_2 katsayıları belirlenmiş ve $k_1 v$ ve $k_2 v^{0.5}$ değerleri hesaplanmıştır. Ardından, kapasitif veya difüzyon kontrollü proseslerin katkı oranları belirlenmiştir. Şekil 6.7c ve 6.7d'de gösterildiği gibi, kapasitif kontrollü redoks süreci katkısının oranı tarama hızındaki artışla birlikte artmıştır. $2.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ tarama hızında, NiPc-Se/KB numunesinin kapasitif

katkı oranının %84'e ulaşmış ve yüksek hızlarda elektrokimyasal sürecin kapasitif ağırlıklı olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar NiPc ilavesinin psödokapasitif yük depolama oranını arttırdığı ve özellikle yüksek tarama hızlarında, katı hal difüzyon süreçleri ve hızlı yük aktarımı ile ilişkili temel kinetik engelleri azalttığı belirlenmiştir [199].



Şekil 6.7: a) Katodik akım piki ve b) anodik akım piki için log i'ye karşı log v eğrisi, c) NiPc-Se/KB ve d) Se/KB numunesi için farklı tarama hızlarında kapasitif katkıların oranları.

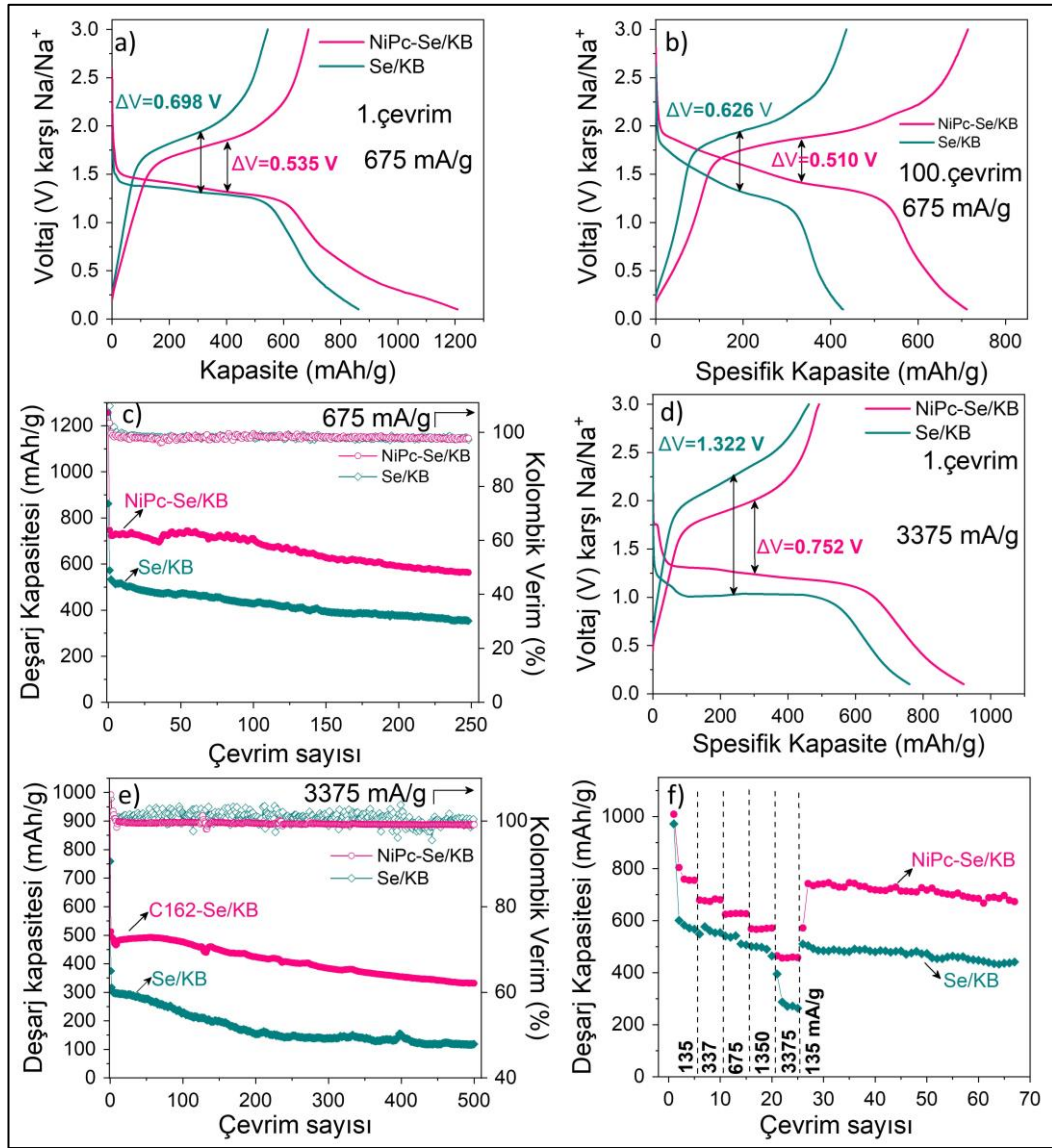
NiPc ilavesinin elektrokimyasal performansa etkisini tespit etmek için $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda galvanostatik deşarj-şarj analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.8a'da NiPc-Se/KB ve Se/KB numunelerinin birinci galvanostatik deşarj-şarj profili sunulmuştur. Her iki numune de reaksiyonun tek basamakta gerçekleştiğini gösteren tek plato davranışı sergilemiştir. NiPc-Se/KB numunesi ilk deşarjda $1208 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ kapasitesine ulaşırken, Se/KB numunesi $862 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ deşarj kapasitesine ulaşmıştır. İlk çevrimdeki yüksek tersinmez kapasite değeri, CV sonuçlarıyla uyumlu olarak, ilk deşarj prosesi sırasında düşük potansiyellerde katı elektrolit arayüzey filminin oluşumuna bağlanabilir. Şekil 6.8b'de görüleceği üzere, yüzüncü çevrim sonunda

NiPc-Se/KB numunesinin, teorik kapasiteye ($675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) kıyasla $711 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ gibi oldukça yüksek bir tersinir deşarj kapasitesi gösterdiği belirlenmiştir. Bu ekstra kapasite, çalışma voltaj aralığında elektrokimyasal olarak aktif olmayıp ancak bazı SEI bileşenlerinin tersinir oluşumu ve ayrışması için etkili bir katalizör olarak çalışan NiPc numunesinde bulunan Ni partiküllerinin varlığı ile ilişkilendirilir [200]. Ayrıca, NiPc içeren numune Se/KB numunesine (0.698 V) kıyasla fark edilir derecede daha düşük voltaj polarizasyonu (0.535 V) ve daha uzun voltaj platosu sergilemiştir. Bu eğilim sonraki döngülerde de devam ederek daha yüksek tersinir kapasiteye yol açmış; bu da NiPc'nin katalitik aktivitesinin hücrenin direncini azalttığını ve Na_2Se oluşumu için daha hızlı çekirdeklenme/ayrışma oranları sağladığını göstermiştir.

NiPc kodlu elektrokatalizörü içeren ve içermeyen numunelerin $3375 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (5C) akım yoğunluğundaki galvanostatik deşarj ve şarj davranışları Şekil 6.8d'de verilmiştir. Se/KB numunesi yüksek voltaj polarizasyonu (1.322 V) ve değişken Kolombik verimlilik davranışı sergilemiştir. Se/KB numunesine kıyasla, NiPc-Se/KB numunesine az miktarda NiPc ilavesinin polarizasyonu önemli ölçüde azalttığı (0.768 V) ve çevrim performansını iyileştirdiği tespit edilmiştir. Şekil 6.8e'de gösterildiği gibi, NiPc-Se/KB numunesi $3375 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda ilk deşarj kapasitesi $920 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ değerine ulaşmış ve 250 çevrim sonunda ise teorik kapasitenin yaklaşık %60'ı olan $405 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ deşarj kapasitesi göstermiştir. NiPc-Se/KB numunesinin yüksek akım yoğunluğunda dahi çevrim başına %0.097'lik çok düşük bir kapasite düşüşü gösterdiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, Se/KB numunesi 250 çevrim sonunda çok daha düşük deşarj kapasitesi değerlerine ulaşmış ($150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) ve çevrim başına %0.2'lik bir kapasite düşüşü göstermiştir. NiPc-Se/KB numunesinin olağanüstü performansı, NiPc kodlu numunenin Şekil 6.3' de verilen yapısında bulunan benzersiz Ni-N4 biriminin sinerjik etkisi nedeniyle Na_2Se 'nin oluşumu ve ayrışmasını etkili bir şekilde düzenlenmesi ile açıklanabilir [193].

NiPc'nin Na_2Se redoks kinetiğini kolaylaştırmadaki rolünü doğrulamak için, farklı akım yoğunluklarında hız performans testi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.8f'de gösterildiği gibi, NiPc-Se/KB numunesi $135, 337, 675, 1350$ ve $3375 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluklarında sırasıyla $759, 673, 627, 567$ ve $456 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ deşarj kapasitesi sağlamış ve bu değerlerin Se/KB numunesinden çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Akım yoğunluğu yeniden $135 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ değerine döndürüldüğünde $738 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ tersinir deşarj kapasitesi geri kazanılmış olup kapasitenin %97'si korunmuştur. Bu durum NiPc ilavesinin deşarj sırasında kontrol edilebilir Na_2Se

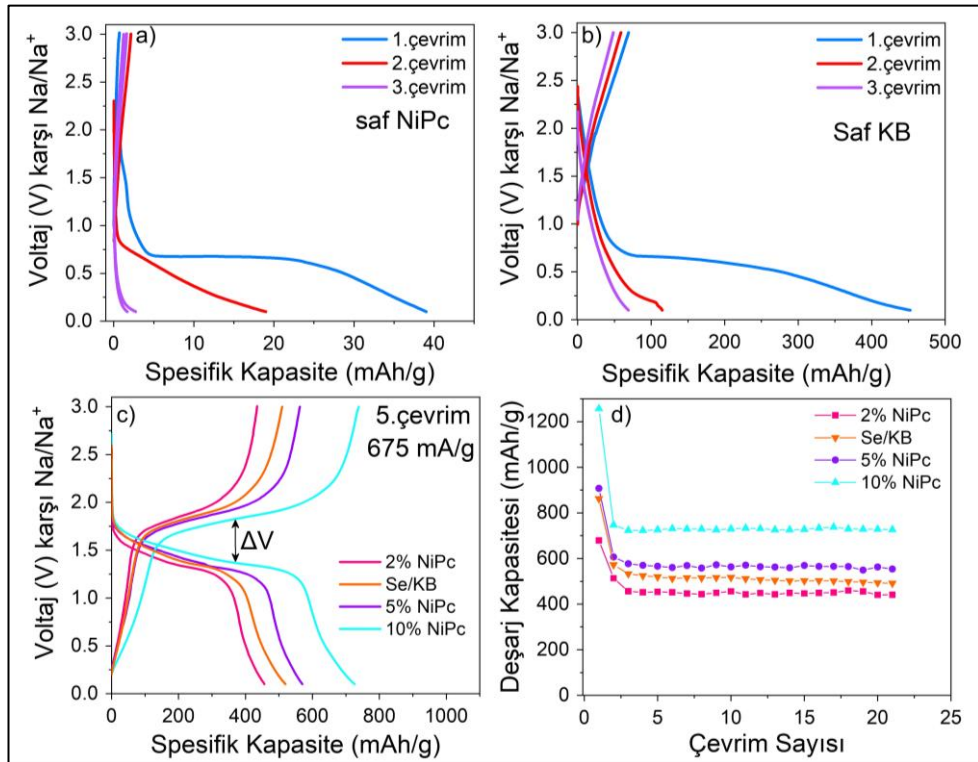
çekirdeklenmesi/oluşumunu ve şarj sırasında Na_2Se oksidasyonunu kolaylaştırması ile ilişkilidir [12].



Şekil 6.8: a) 1. çevrim ve b) 100. çevrim için NiPc-Se/KB ve Se/KB numunelerinin galvanostatik deşarj-şarj profillerinin $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda karşılaştırılması, c) NiPc-Se/KB ve Se/KB numunelerinin çevrim performans eğrileri, d) 1. çevrim için NiPc-Se/KB ve Se/KB numunelerinin galvanostatik deşarj-şarj profillerinin $3375 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda karşılaştırılması e) $3375 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda NiPc-Se/KB ve Se/KB numunelerinin çevrim performans eğrileri ve f) Numunelerin farklı akım yoğunluklarında elde edilen hız performans eğrileri. ($1 \text{ C} = 675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)

Saf NiPc kodlu numunesinin ve saf Ketjen siyahının (KB) elde edilen kapasite değerlerine katkılarının olup olmadığını belirlemek amacıyla $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda elektrokimyasal performansları analiz edilmiştir. Şekil 6.9a ve Şekil

6.9b’de gösterildiği gibi, saf NiPc ve/veya KB elektrodun kapasite katkısının birinci çevrimden sonra oldukça az olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, elektrokimyasal performansı maliyet ve kararlılık ile dengelemek için en uygun NiPc miktarını bulmak önemli olduğundan, en uygun miktarı belirlemek için Se/KB elektrotuna farklı miktarlarda NiPc (toplam miktarın %2’si, 5’i ve 10’u olacak şekilde) eklenmiştir. Şekil 6.9c ve Şekil 6.9d’de farklı NiPc elektrokatalizör miktarlarının elektrokimyasal performansları üzerindeki etkisi verilmiştir. Ağırlıkça %2 oranında NiPc kullanılması elektrokimyasal performansa katkı sağlamamıştır. Bu durum, ağırlıkça eklenen %2’lik NiPc’nin yüksek Na₂Se oksidasyon enerji bariyerinin üstesinden gelmek için yeterli olmaması ile açıklanabilir. Ağırlıkça %5 NiPc ilavesi ile daha yüksek kapasite sağlanmış olmasına rağmen, Se/KB numunesinin elektrokimyasal performansını geliştirmek için en uygun NiPc miktarının en az ağırlıkça %10 olması gerektiği belirlenmiştir. Şekil 6.8’de daha ayrıntılı verildiği gibi, uygun miktarda NiPc (bu çalışma için ağırlıkça %10) eklenmesi ile hem yüksek kapasite değerlerine ulaşılmış hem de Na₂Se çekirdeklenmesi ve ayrışma reaksiyon kinetikleri geliştirilmiştir.

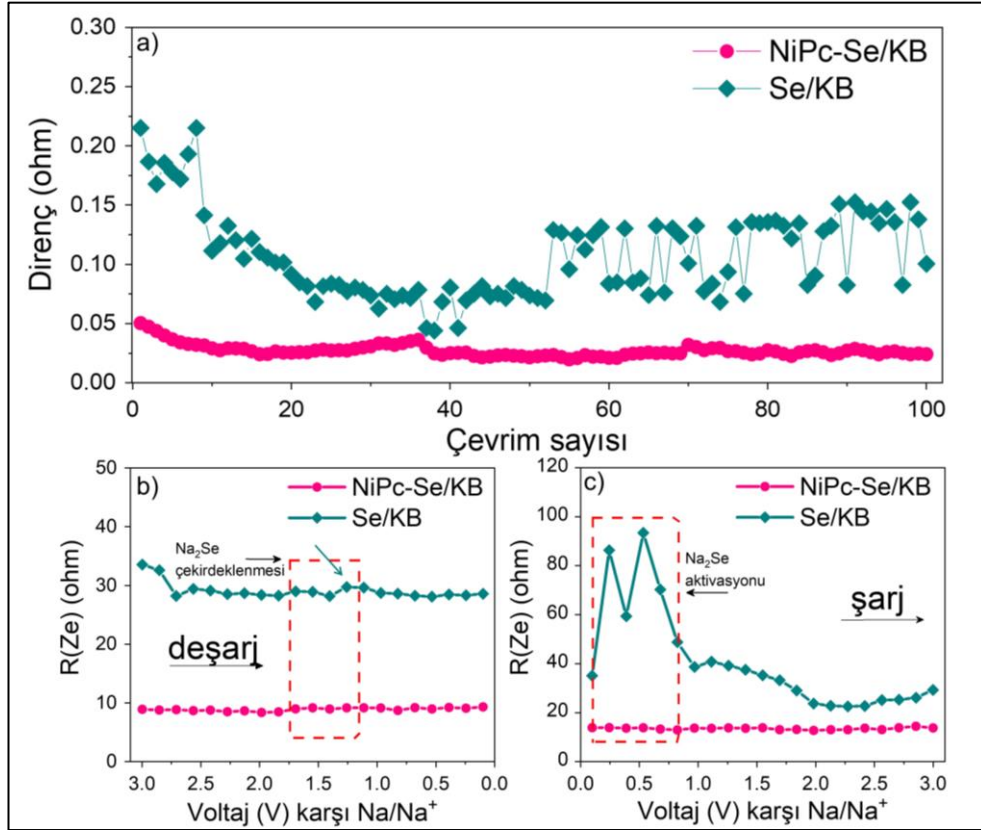


Şekil 6.9: a) saf NiPc ve b) saf Ketjen siyahının (KB) ilk üç çevrim için galvanostatik deşarj-şarj eğrileri, farklı oranlarda ağırlıkça NiPc içeren Se/KB numunelerinin c) 5. çevrim galvanostatik deşarj-şarj eğrileri ve d) çevrim performans eğrileri.

Tetraiodo nikel ftalosiyanin elektrokatalizörü ilavesinin çevrim performansı üzerindeki etkisini açıkça anlamak için her deşarj çevriminin sonundaki direnç değışiklikleri Eşitlik 5.5 kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 6.10a'da ilgili iç direnç değışikliklerinin çevrim boyunca değışimi verilmiştir. Na_2Se 'nin yüksek elektronik dirence ve düşük sodyum iyonu difüzyonuna sahip olması ve şarj prosesinin başında enerji bariyerinin üstesinden gelmek için yüksek bir aşırı potansiyele yol açması çevrim sırasında yüksek direnç değışikliklerine neden olur [201]. Şekil 6.10a'da gösterildiğı gibi, NiPc-Se/KB numunesinin çevrim boyunca Se/KB kıyasla oldukça düşük direnç değerleri göstermiş ve çevrim boyunca direnç neredeyse değışmemiştir. Bu durum nikel ftalosiyanin içindeki iyot atomlarının NiPc 'nin elektrik iletkenliğini arttırması ile açıklanabilir [202]. Ftalosiyanin yapısına fonksiyonel grupların eklenmesi ile iletkenliğı ve çevrim kararlılığını arttırmak mümkündür. İyot katkısı, iki ftalosiyanin halkası arasındaki moleküller arası mesafeyi kısaltıp elektronik bulut örtüşmelerinin artmasına neden olur. Buna bağılı olarak bant genişliğı artar ve enerji boşluğu azalır, böylelikle iletkenlik önemli ölçüde artar [203]. NiPc-Se/KB numunesinin aksine, Se/KB numunesinin iç direncinin yüksek olması ve çevrim boyunca dalgalanması, Na_2Se 'nin kademeli olarak elektrot yüzeyinde biriktiğini göstermiştir. Kükürt bazlı pillere benzer şekilde, Na_2Se 'nin kontrolsüz birikimi elektrotun gözeneklerini kolayca tıkayarak iyon difüzyonunu engellemiş ve Na_2Se 'nin yüzeyde toplanmasına neden olmuştur. Ayrıca, oksidasyon işlemi sırasında, biriken Na_2Se kaçınılmaz olarak Na_2Se 'nin elektrottan ayrılmasına ve Se 'ye tam dönüşümünü engelleyerek yüzeyde "ölü Na_2Se "'nin kademeli olarak birikmesine yol açmıştır. Bu davranış, yüksek arayüzey direncine ve çevrim sırasında sürekli kapasite düşüşüne yol açar [204].

NiPc katkısının Na_2Se oluşum ve ayrışma reaksiyonlarına etkisini daha detaylı incelemek için SPEIS testleri gerçekleştirilmiş ve deşarj ve şarj prosesi boyunca her bir voltaj değeriindeki direnç değışimi analiz edilmiştir. Şekil 6.10b ve 6.10c'de sırasıyla NiPc-Se/KB ve Se/KB numuneleri için deşarj ve şarj prosesi boyunca gerçekleşen direnç değışimi sunulmuştur. NiPc-Se/KB numunesi tüm deşarj-şarj prosesi boyunca 9-13 ohm arasında düşük direnç değerleri göstermiştir. NiPc ilavesinin Na_2Se dönüşümünü büyük ölçüde iyileştirdiğı görülmüştür. Buna karşılık, Se/KB numunesi direncinin, Se 'den Na_2Se 'ye faz değışimi sırasında (~ 1.25 V civarında) hafifçe arttığı ve sonrasında neredeyse sabit kaldığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, şarj işleminin başlangıcında, Na_2Se oksidasyonu için yüksek enerji

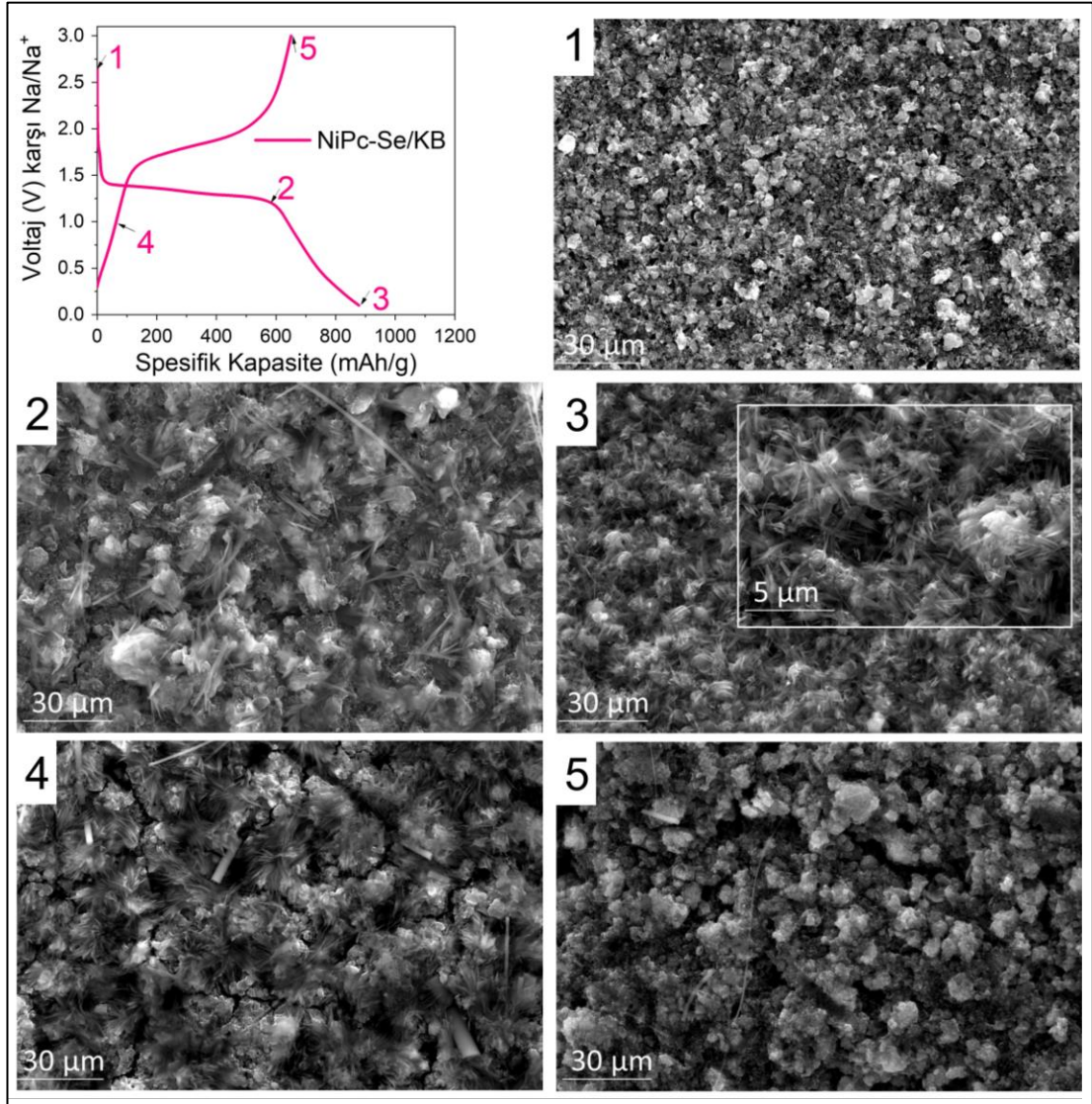
gereksiniminden dolayı Se/KB numunesinin direncinin belirgin şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Deşarj ve şarj işlemleri sırasında NiPc katkısı sayesinde NiPc-Se/KB numunesinin direnç değerlerinde Se/KB kıyasla fark edilebilir azalma tespit edilmiştir. Bu durum NiPc'nin düzgün Na₂Se oluşumu ve ayrışması için enerji bariyerini düşürmesi, Na⁺ iyonu difüzyonu ve yük transferini hızlandırması ile açıklanabilir. Bu bulgular yukarıda tartışılan CV sonuçları ile de tutarlıdır.



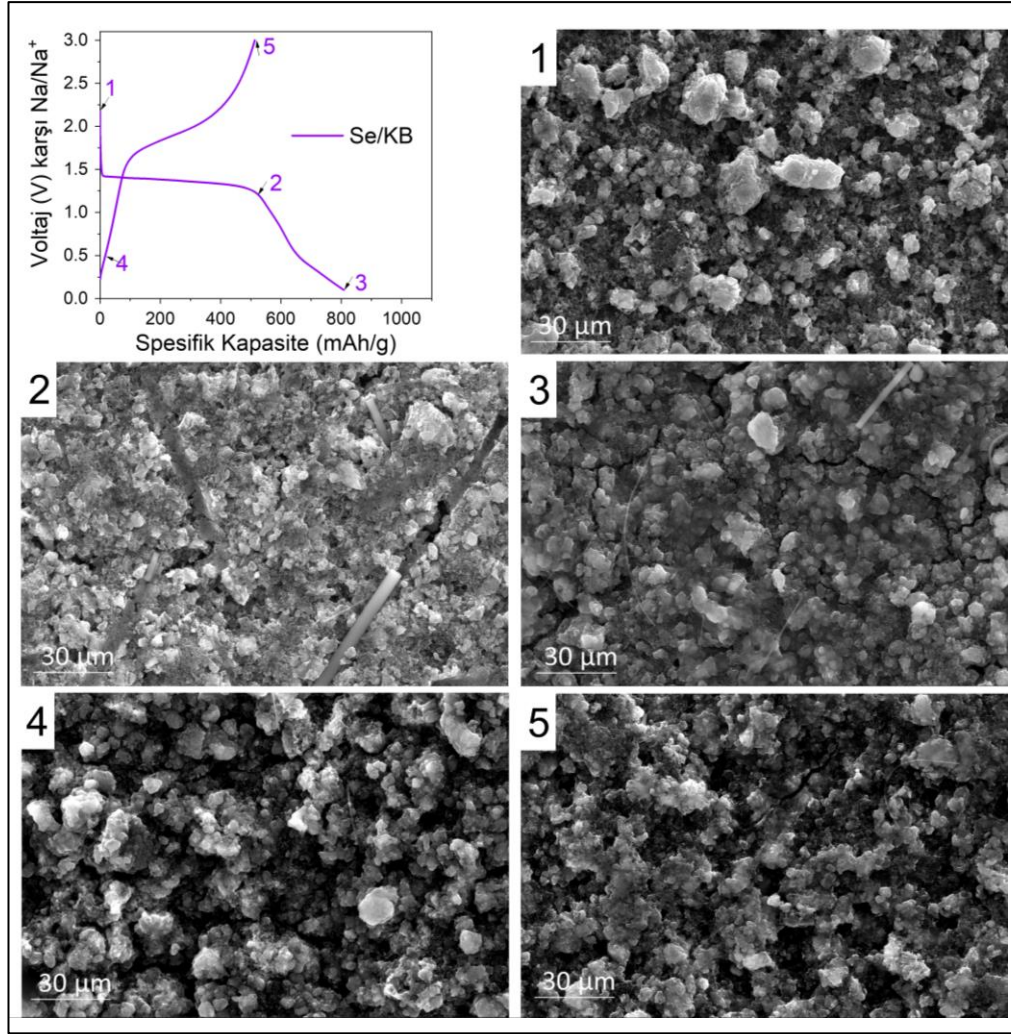
Şekil 6.10: a) NiPc-Se/KB ve Se/KB numunelerinin deşarj sonunda ölçülen çevrim sırasındaki direnç değişimini gösteren eğriler, NiPc-Se/KB ve Se/KB numunelerinin 800 kHz'de b) ilk deşarj çevrimi ve c) ilk şarj çevrimi için SPEIS eğrileri.

NiPc numunesinin Na₂Se oluşumu ve ayrışması üzerindeki etkisi farklı kesme voltajlarında elektrot morfolojisi incelenmiştir. Numuneler, 675 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda farklı kesme voltajlarına deşarj veya şarj edilmiş ve ardından eldivenli kabin içerisinde açılarak elektrot filmi dimetil karbonat ile yıkanıp ex-situ SEM analizi için hazırlanmıştır. NiPc-Se/KB ve Se/KB numunelerinin ex-situ SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 6.11a ve Şekil 6.11b'de verilmiştir. Çevrim öncesi (nokta 1), her iki numune de selenyum partiküllerinin karbon partikülleri ile kaplandığını gösteren benzer morfolojileri sergilemiştir. NiPc-Se/KB numunesi için iğne benzeri yapılar

gözlenmiş ve oluşan yapı deşarj prosesi boyunca korunmuştur (Şekil 6.11a, nokta 2-4). Eşsiz iğne benzeri yapının ilk şarjdan çevrimi sonunda kaybolduğu ve yapının çevrim öncesi haline döndüğü gözlemlenmiştir (Şekil 6.11a nokta 5) [12]. Öte yandan, farklı kesme voltajlarında Se/KB numunesinin morfolojisi, elektrot yüzeyinde oluşan aglomerasyonlar dışında deşarj ve şarj sırasında neredeyse hiç değişmemiştir (Şekil 6.12).

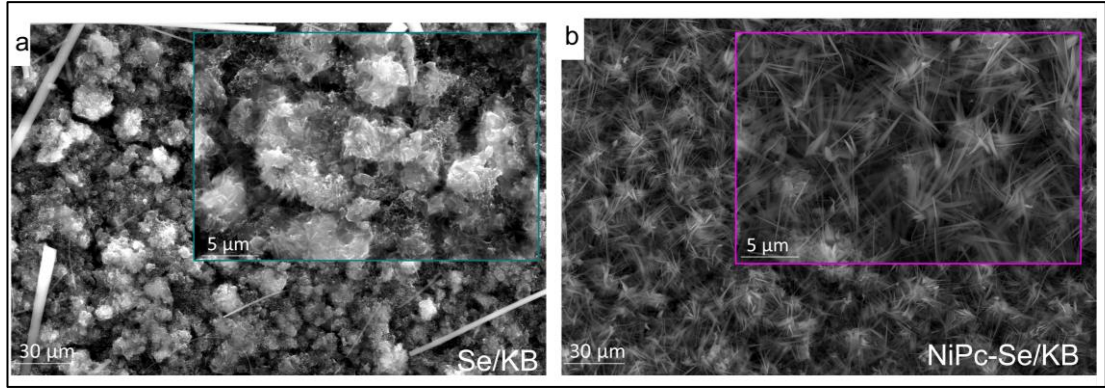


Şekil 6.11: Birinci deşarj-şarj prosesi için farklı kesme voltajlarında NiPc-Se/KB numunesinin ex-situ SEM fotoğrafları ((1) çevrim öncesi; 2) 1.29 V'ye deşarj edilmiş; 3) birinci deşarj çevrimi sonunda (0.1 V); 4) 1 V şarj edilmiş ve 5) birinci şarj çevrimi sonunda (3 V)).



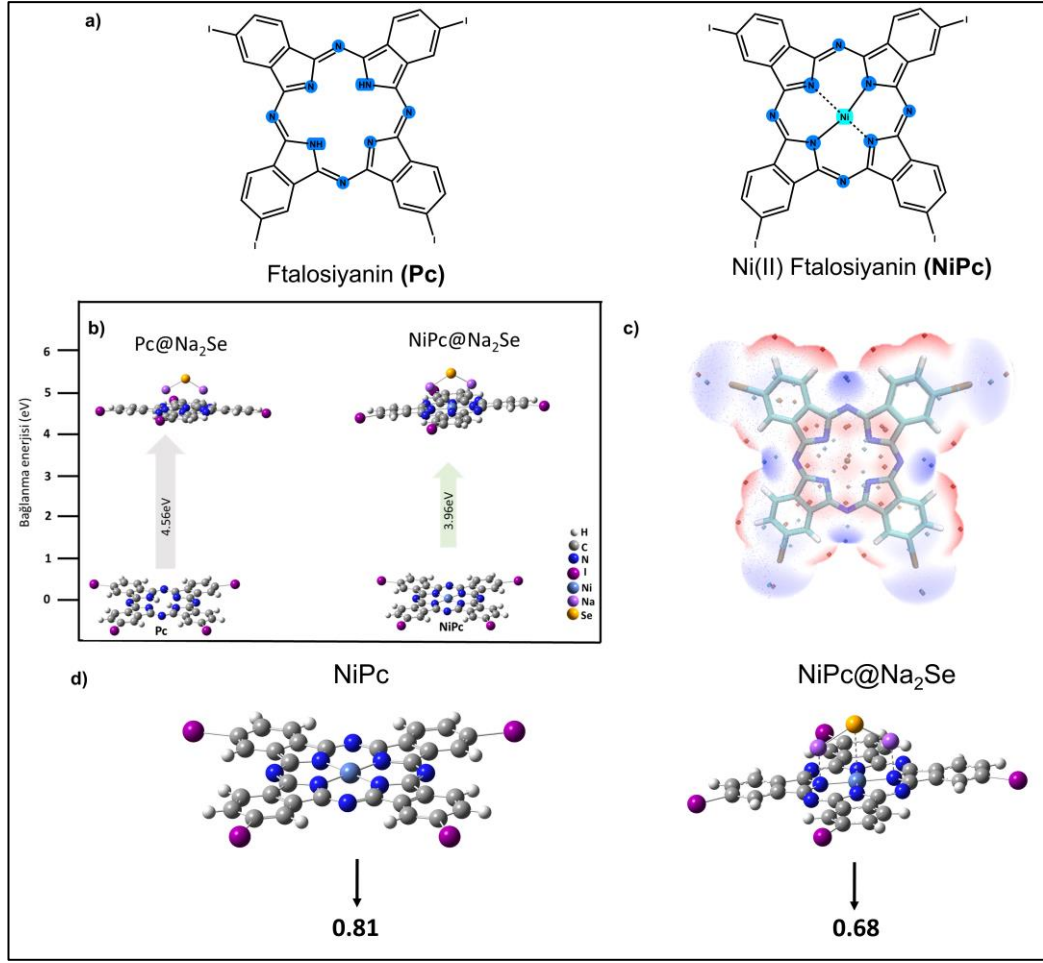
Şekil 6.12: Birinci deşarj-şarj prosesi için farklı kesme voltajlarında Se/KB numunesinin ex-situ SEM fotoğrafları ((1) çevrim öncesi; 2) 1.29 V’ye deşarj edilmiş; 3) birinci deşarj çevrimi sonunda (0.1 V); 4) 1 V şarj edilmiş ve 5) birinci şarj çevrimi sonunda (3 V)).

10. çevrimde 0.1 V değerine deşarj edilen NiPc-Se/KB numunesinin yüzeyi çok sayıda düzgün dağılmış iğne benzeri yapıyla kaplanmış (Şekil 6.13b). 1. ve 10. deşarj çevrimi sonunda elektrot yüzeyinde aynı mikroyapının elde edilmesi, deşarj sırasında sodyum selenürün düzgün çekirdeklenmesi ve birikmesini düzenlemesi ve şarj sırasında ise enerji bariyerini düşürerek kolay bir şekilde okside olmasını sağlaması ile açıklanabilir. Böylelikle az miktarda NiPc katkısı ile küçük direnç değişiklikleri ve yüksek sodyum-iyon difüzyon katsayısı sağlanmıştır. Se/KB numunesinin yüzeyinde oluşan aglomerasyonlar 10. deşarj çevrimi sonunda daha da büyüdüğü belirlenmiştir (Şekil 6.13a). Yüzeyde oluşan homojen olmayan yapılar, Se/KB numunesinin Şekil 6.8’de açıkça görüldüğü gibi yüksek kapasite kaybı göstermesine ve düşük çevrim kararlılığına yol açmıştır.



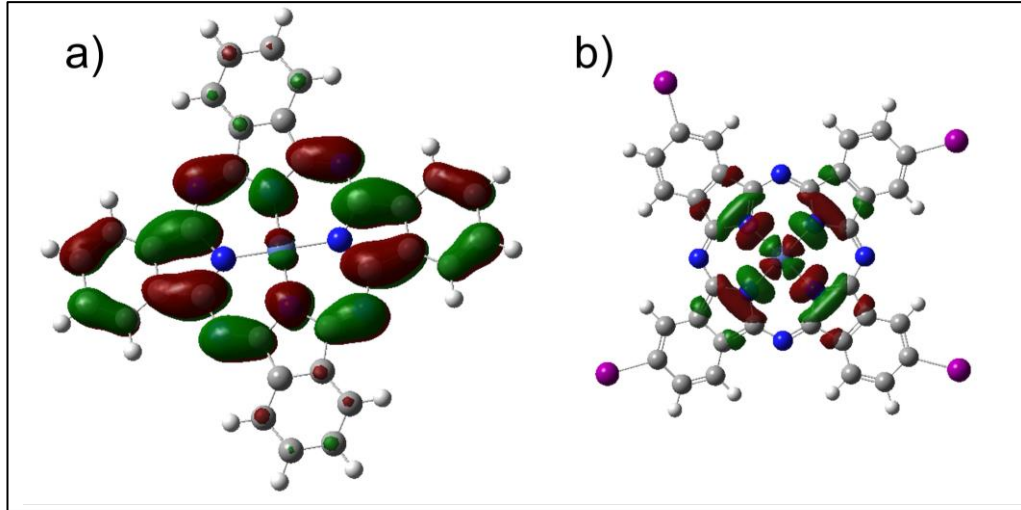
Şekil 6.13: a) Se/KB ve b) NiPc-Se/KB numunelerinin 10. deşarj çevrim sonunda elde edilen ex-situ SEM fotoğrafları.

NiPc elektrokatalizör ilavesinin Na_2Se reaksiyon kinetiğini geliştirmesinin arkasındaki mekanizmayı derinlemesine anlamak için DFT hesaplamaları yapılmıştır. Na_2Se 'nin NiPc kodlu numune ve referans olarak metal içermeyen ftalosiyanın yapıları ile etkileşimi B3LYP/LANL2DZ temel seti kullanılarak incelenmiştir [186]. $\text{Pc}@Na_2\text{Se}$ ve $\text{NiPc}@Na_2\text{Se}$ için en kararlı adsorpsiyon konfigürasyonları Şekil 6.14b'de gösterilmiştir. Na_2Se ve NiPc arasındaki bağlanma enerjisi Pc'ye kıyasla çok daha düşük olması ftalosiyanın merkezinde bulunan Ni atomunun katalitik bölge olması ile açıklanabilir. Ni atomlarının etrafındaki optimize edilmiş elektron dağılımı Na_2Se 'deki Se atomlarına saldırarak Na-Se bağını zayıflatır ve elektronca zengin bir alan oluşturur. Bu etki reaksiyon enerji bariyerini düşürür ve NiPc ile Na_2Se türleri arasında daha güçlü bir kimyasal etkileşime yol açar [205]. Şekil 6.14c'de NiPc'nin elektron bulutunun dağılımını gösterilmiş ve Na_2Se ile NiPc arasındaki olası bağlantı noktası vurgulanmıştır. NiPc yüzeyi, katyon türlerinin etkileşimi için daha negatif alan (mavi renk) ve anyon türleri için daha pozitif alan (kırmızı renk) ile aktif bölgelere sahip olduğu belirlenmiştir [206]. NiPc'nin etkisini daha iyi anlamak için $\text{NiPc}@Na_2\text{Se}$ 'nin atomik yükleri NiPc'deki nikelin atomik yüküyle karşılaştırılmıştır. Şekil 6.14d $\text{NiPc}@Na_2\text{Se}$ 'nin atomik yükünün 0.81'den 0.68'e düşmesi NiPc ile Na_2Se 'nin güçlü etkileşim göstermesi ile açıklanabilir [205].



Şekil 6.14: a) Pc ve NiPc'nin moleküler yapısı, b) Pc ve NiPc yüzeyinde Na₂Se'nin hesaplanan bağlanma enerjileri, c) NiPc yüzeyinin elektrostatik potansiyel haritası (kırmızı ve mavi sırasıyla pozitif ve negatif potansiyeli temsil eder) ve d) NiPc@Na₂Se'nin optimize edilmiş yapısı ve toplam atomik yükü.

Nikel ftalosiyenin yapısına iyot fonksiyonel grubunun eklenmesinin elektrokatalizör davranışı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. İyot katkısı içeren ve içermeyen nikel ftalosiyenin yapılarının işgal edilmiş en yüksek moleküler orbital (HOMO) ve işgal edilmemiş en düşük moleküler orbital (LUMO) seviyeleri Şekil 6.15'te sunulmuştur. NiPc'nin enerji seviyeleri konjuge sisteminin boyutu ayarlanarak veya çevresel konumlarına fonksiyonel gruplar eklenerek değiştirilebilir [207]. İyodun elektron kabul edici özelliği nikel ftalosiyenin molekülünün HOMO ve LUMO enerji seviyelerini değiştirerek enerji seviyesini etkilediği DFT analizi sonucu belirlenmiştir. İyot katkısı içermeyen NiPc'nin enerji seviyesi 2.18 eV iken, iyot ilavesinin moleküldeki elektron dağılımını değiştirerek enerji seviyesinin 1.36 eV değerine düşmesine neden olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.15: a) Nikel ftalosiyenin ve b) tetraiyodo nikel ftalosiyenin moleküler orbital dağılımları.

6.3. Metal Oksit Elektrokatalizörler

Farklı yapı ve bileşimlere sahip geçiş metal oksitleri (GMO), elektrokimyasal depolama sistemleri başta olmak üzere hidrojen evrim reaksiyonları, oksijen evrim/indirgeme reaksiyonlarında da yaygın olarak kullanılmaktadır [208]–[210]. Sahip oldukları düşük maliyet, yüksek potansiyellerde gösterdikleri yüksek kararlılık ve yüksek aktivite gibi avantajlar, geçiş metal oksitlerini elektrokatalizör olarak öne çıkarmaktadır. Ayrıca GMO ve türevleri, elektronik konfigürasyonları, iyi korozyon dirençleri ve çok daha önemlisi optimum M-O bağ mukavemetleri nedeniyle de birçok dönüşüm reaksiyonu için en sık tercih edilen elektrokatalizör türüdür [208].

GMO elektrokatalizörler arasında, çeşitli değerlik durumlarına (Mn^{+2} , Mn^{+3} ve Mn^{+4}) sahip mangan bazlı oksitler, yüksek katalitik aktiviteleri, çeşitli yapıları ve düşük maliyetleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [211], [212]. MnO_2 ve Mn_2O_3 gibi varyasyonlar da dahil olmak üzere MnO_x 'in kimyasal bileşimi ve yapısal değişiklikleri, katalitik özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır [213]. Özellikle Mn_2O_3 , benzersiz kristal yapısı ve yapısında bulunan kusurları nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir [214].

Doğada bol miktarda bulunması, düşük maliyetli olması ve çevreyle uyumluluğunun iyi olması gibi özelliklere sahip olan kobalt oksitler de elektrokatalizör olarak sıklıkla tercih edilmektedir. Kobalt(II) oksit (CoO), kobalt(IV) oksit (CoO_2) ve kobalt(II,III) oksit (Co_3O_4) olmak üzere dört tipik kobalt oksit vardır.

Kobalt oksit türleri arasında, Co_3O_4 mükemmel termal kararlılığı ve olağanüstü fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle öne çıkmaktadır [215].

Son zamanlarda, karışık geçiş metal oksitleri elektrokimyasal ve elektrokatalitik özellikleri nedeniyle çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu malzeme sınıfı içinde, spinel nikel kobaltit oksit ($\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$) umut verici bir malzeme olarak öne çıkmaktadır. Çeşitli sentez yöntemleriyle sentezlenen $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ yüksek gözeneklilik ve spesifik yüzey alanı dahil olmak üzere tek metal içeren GMO kıyasla büyük avantaj sağlamaktadır. Ayrıca iki geçiş metalinin (Ni ve Co) varlığı kompozite daha yüksek elektrik iletkenliği ve elektrokimyasal aktivite sağlamaktadır [216].

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

Mangan (III) oksit, Mn_2O_3 , hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir [217]. Kısaca, 3.3 mmol $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ deiyonize su içerisinde tamamen çözünene kadar karıştırıldıktan sonra çözeltiye 1 M üre çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen çözelti teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarılmıştır. Reaksiyonun temiz bir ortamda gerçekleşmesi için otoklavlar içerisine cam kap koyularak kullanılmıştır. Otoklavlar 120 °C sıcaklıkta bulunan kül fırın içerisine yerleştirilmiş ve belirtilen sıcaklıkta 6 saat süreyle sentez gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kahverengi çökelek saf su ile 5 kere yıkanmış ve 80°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Kurutulan toz daha sonra 450°C sıcaklıkta 4 saat boyunca kalsine edilmiştir. Reaksiyon sonucu siyah renkli toz elde edilmiştir.

Kobalt (II, III) oksit, Co_3O_4 , solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Co_3O_4 sentezi, Jin ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada belirtilen çözücü değiştirilerek gerçekleştirilmiştir [218]. 3 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu ve belirli miktar üre, hacimce 1:1 oranında su ve etilen glikolden oluşan çözücü karışımında tamamen çözünene kadar karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarılmıştır. Mn_2O_3 sentezine benzer şekilde, otoklavlar içerisine cam kap koyulmuştur. Otoklavlar 180 °C sıcaklıkta bulunan kül fırın içerisine yerleştirilmiş ve belirtilen sıcaklıkta 12 saat süreyle sentez gerçekleştirilmiştir. Elde edilen pembe çökelek saf su ile 5 kere yıkanmış ve 80°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Kurutulan toz dakikada 2°C ısıtma hızıyla 400°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkla 2 saat boyunca tavlansmıştır. Reaksiyon sonucu siyah renkli toz elde edilmiştir.

Nikel kobaltit, NiCo₂O₄, mikrodalga destekli hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir [219]. Kısaca, Ni(NO₃)₂.6H₂O ve Co(NO₃)₂.6H₂O tuzları ağırlıkça 1:2 oranında su içinde çözülmüştür. Elde edilen karışıma 0.2 g üre ve 35 mL etilen glikol eklenerek 2 saat karıştırılmıştır. Çözelti mikrodalga reaktöre (Anton Paar Monowave 300) aktarılmış ve 140°C sıcaklıkta 30 dakika süreyle sentez gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan yeşil renkli çökelek deiyonize su ile 5 kere yıkanıp 80°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Son olarak gözenekli NiCo₂O₄ nano tabakaları elde etmek için, kurutulan toz dakikada 1°C sıcaklık artışı ile 300°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkla 3 saat boyunca tavlansmıştır. Reaksiyon sonucu siyah renkli toz elde edilmiştir.

Çalışmanın bu bölümünde metal oksit elektrokatalizör içeren ve içermeyen olmak üzere iki adet elektrot çamuru hazırlanmıştır. Elektrokatalizör içermeyen elektrot çamuru, aktif malzeme, Super P iletken karbon ve bağlayıcının sırasıyla 80:10:10 oranlarında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır (Se/KB olarak adlandırılmıştır). Elektrokatalizör içeren elektrot çamuru ise sırasıyla 70:10:10:10 oranlarında aktif malzeme, elektrokatalizör, Super P iletken karbon ve bağlayıcının karıştırılmasıyla hazırlanmıştır (Metal oksit-Se/KB olarak adlandırılmıştır). Kullanılan metal oksit elektrokatalizörler ve numune kodları Tablo 6.2'de verilmiştir. Bağlayıcı olarak CMC-SBR çözeltisi kullanılmıştır. Elektrot çamurları hazırlanırken bölüm 4.3'te belirtilen yöntem takip edilmiş ve böylelikle homojen dağılmış çamurlar elde edilmiştir. Daha sonra, çamurlar alüminyum folyo üzerine sürülüp 80 °C vakum fırında tam olarak kuruması için bir gece boyunca bekletilmiştir. Kuruyan elektrot çamurları 11 mm'lik disk şeklinde kesilerek hücre testleri için kullanıma hazır hale getirilmiştir. Tüm hücreler için aktif malzeme (Se) yükleme oranı 0.8-1.5 mg·cm⁻² aralığındadır.

Tablo 6.2: Farklı metal oksit elektrokatalizörlerini içeren kompozit ve numune kodları.

Kompozit (% ağı. 70)	Elektrokatalizör/Miktarı (% ağı. 10)	Numune Kodu
Se-KB	Mangan (III) oksit	Mn ₂ O ₃ -Se/KB
	Kobalt(II, III) oksit	Co ₃ O ₄ -Se/KB
	Nikel kobaltit	NiCo ₂ O ₄ -Se/KB

Piller 2-elektrotlu Swagelok ve düğme tipi hücreler kullanılarak inert argon atmosferi ile dolu eldivenli kabin içerisinde oluşturulmuştur. Hem referans hem de karşıt elektrot olarak kullanılan Na metalin kalınlığı yaklaşık 300 µm olarak

belirlenmiştir. 0.26 mm kalınlığa sahip Whatman marka cam fiber malzeme ise separatör olarak kullanılmıştır. Elektrolit olarak 1 M NaPF₆ tozu içeren EC:DMC-5%FEC çözeltisi kullanılmış olup elektrolit miktarı 2-elektrotlu Swagelok ve düğme tipi hücreler için sırasıyla 100 µL ve 120 µL’ de sabit tutulmuştur.

Galvanostatik deşarj-şarj testleri 0.1 – 3.0 V (karşı Na/Na⁺) voltaj aralığında 675 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda gerçekleştirilirken, döngüsel voltametri (CV) ölçümleri 0.1 mV·s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Spesifik kapasite değerleri Se kütlesi baz alınarak hesaplanmıştır. SPEIS analizi 2 mHz – 200 kHz aralığında ve 5 mV voltaj genliğinde yürütülmüştür. Deşarj-şarj için gerçekleştirilen analizlerde her 0.1 V’de 10 dakikalık dinlenme süresi uygulanmıştır.

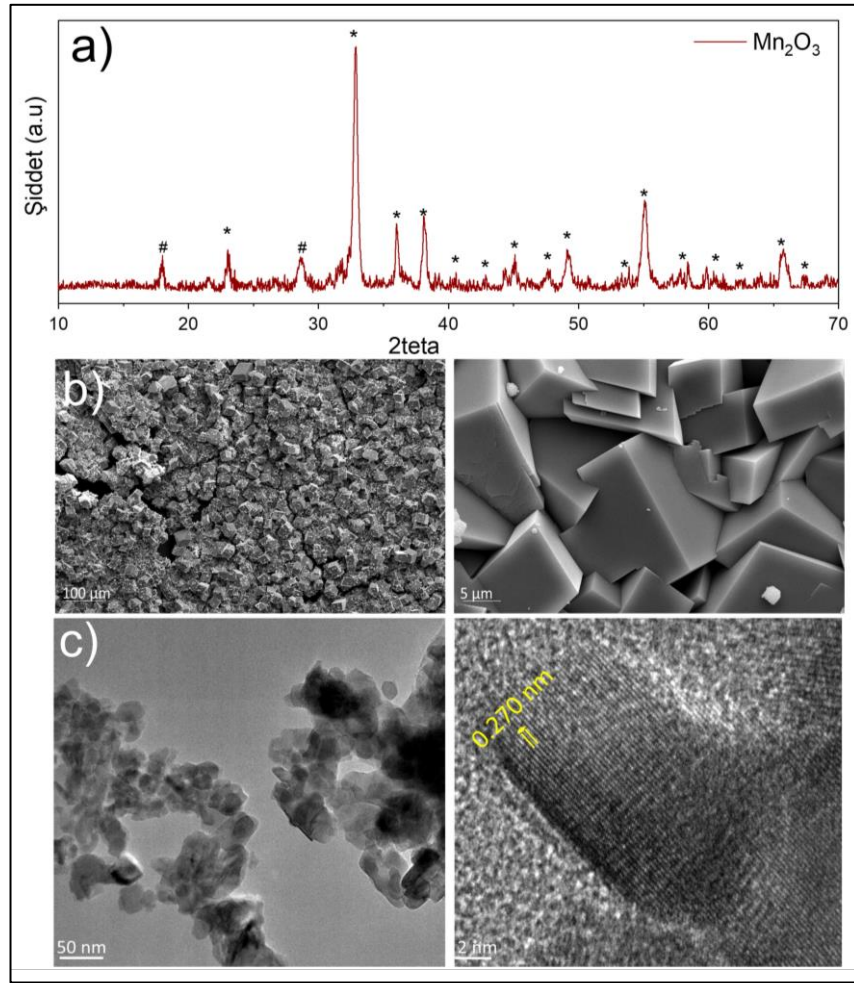
Elektrot yüzeyindeki morfolojik değişimler, FE-SEM kullanılarak analiz edilmiştir. Ex-situ SEM analizleri için, 2-elektrotlu Swagelok hücreleri eldivenli kabin içerisinde açılarak elektrot filmi çıkartılmış ve ardından tuz ve yan ürünleri uzaklaştırmak için dimetil karbonat ile birkaç kez yıkanmıştır.

6.3.2. Sonuçlar ve Tartışma

6.3.2.1. Mn₂O₃ Elektrokatalizörünün Malzeme ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen Mn₂O₃ ait XRD test sonucu Şekil 6.16a’da verilmiştir. XRD sonucuna göre kübik Mn₂O₃ fazına ait belirgin 2θ açıların 22.97°, 32.69°, 37.95°, 45.01°, 49.42°, 55.24° ve 65.64° ‘te olduğu ve bu açılara sırasıyla (211), (222), (400), (332), (431), (440), ve (622) düzlemlerinin karşılık geldiği belirlenmiştir. Mevcut pikler 41-1442 katalog numaralı kübik bixsit Mn₂O₃ ile eşleşme sağlamıştır [220]. Mn₂O₃ piklerine ek olarak, 18.09° ve 28° açılarında ekstra pik gözlemlenmiştir. Bu zayıf pikler, sentezlenen malzemede bulunan MnO₂ fazı (JCPDS 72-1982) ile ilişkilidir. Elde edilen Mn₂O₃ tozunun morfolojik yapısını incelemek amacıyla FE-SEM analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.16b’de verilmiştir. Mn₂O₃ parçacıkları birbiriyle bağlantılı ve iyi dağılmış küp şeklinde yapı göstermiştir. Benzer sonuç Cao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da elde edilmiştir [221]. Sentezlenen parçacıkların mikro yapısı yüksek çözünürlüklü TEM kullanılarak daha detaylı incelenmiş olup ilgili HRTEM fotoğrafları Şekil 6.16c’de verilmiştir. Kübik Mn₂O₃’ün kafes örgüsünün yapısal olarak düzgün olduğu

gözelemlenmiş ve düzlemler arası mesafe (d) 0.27 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değer (222) düzleminin düzlemler arası mesafesi ile eşleşmiştir [217].



Şekil 6.16: Sentezlenen kübik Mn_2O_3 'e ait a) XRD analiz sonucu, b) FE-SEM ve c) yüksek çözünürlüklü TEM fotoğrafları.

Son ürün Na_2Se 'nin kontrolsüz birikmesi ve ayrışması selenyum kullanımını ve elektrokimyasal performansı etkilediği için, Na_2Se 'nin kontrollü birikim ve ayrışmasını sağlayıp, Na-Se pillerinin performansını ve çevrim kararlılığını arttırmak oldukça önemlidir. Bunun için Se/KB kompozitine ağırlıkça %10 oranında kübik Mn_2O_3 eklenmiş ve Mn_2O_3 elektrokatalizör olarak kullanılmıştır. Mn_2O_3 -Se/KB ve Se/KB numunelerine ait $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında gerçekleştirilen CV test sonucu Şekil 6.17a'da verilmiştir. Her iki numune de Se'nin tek basamakta Na_2Se 'ye dönüşümüne ait karakteristik katodik piki 1.20-1.27 V arasında göstermiştir. Katodik taramada 2.0 V civarındaki görülen küçük indirgenme piki halka benzeri Se'nin zincir benzeri Se'ye tersinmez dönüşümüne ve 0.5 V civarındaki küçük pik ise SEI

oluşumuna atfedilebilir [104]. Ek olarak, anodik tarama sırasında her iki numune için Na₂Se'nin tek basamakta elementel selenyuma dönüşümüne ait pik 1.87-1.96 V aralığında gözlemlenmiştir. Çalışma voltaj aralığında Mn₂O₃ partiküllerine ait herhangi bir redoks pikine rastlanmamış olmaması, Mn₂O₃ partiküllerinin Na-Se pil sisteminde elektrokimyasal sürece aktif bileşen olarak katılmaması ile açıklanabilir. Bölüm 6.2'de ele alınan NiPc numunesine benzer şekilde, Mn₂O₃-Se/KB numunesi Se/KB numunesinden daha düşük bir polarizasyon göstermiştir ($\Delta V_{\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Se/KB}} = 0.606$ V; $\Delta V_{\text{Se/KB}} = 0.763$ V). Bu durum, Mn₂O₃ ilavesinin reaksiyon kinetiğini hızlandırmasına atfedilir [222]. Mn₂O₃ numunesinin reaksiyon kinetiğini nasıl etkilediğini göstermek için Tafel eğrilerinin eğimi belirlenmiş ve bu eğimler kullanılarak aktivasyon enerjisi E_a hesaplanmıştır. Tafel eğrileri CV eğrisinde bulunan I ve II bölgelerinden türetilmiş ve 6.17b ve 6.17c'de verilmiştir [190]. Mn₂O₃-Se/KB ve Se/KB numunelerinin hem indirgenme hem de oksidasyon prosesleri için E_a değeri eşitlik 6.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

Se'nin çözünmeyen son ürün Na₂Se'ye indirgenme aktivasyon enerjisi (E_{a1}: $\text{Se} \rightarrow \text{Na}_2\text{Se}$) hesabı aşağıda verilmiştir.

$$E_{a1 (\text{Se/KB})} = E_{a1}^0 + 62.39 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6.13)$$

$$E_{a1 (\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Se/KB})} = E_{a1}^0 + 38.85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6.14)$$

$$\begin{aligned} E_{a1 (\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Se/KB})} - E_{a1 (\text{Se/KB})} &= (E_{a1}^0 + 38.85) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (E_{a1}^0 + 62.39) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &= -23.54 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned} \quad (6.15)$$

Benzer şekilde Na₂Se'nin Se'ye yükseltgenme aktivasyon enerjisi (E_{a2}: $\text{Na}_2\text{Se} \rightarrow \text{Se}$) hesabı aşağıda verilmiştir.

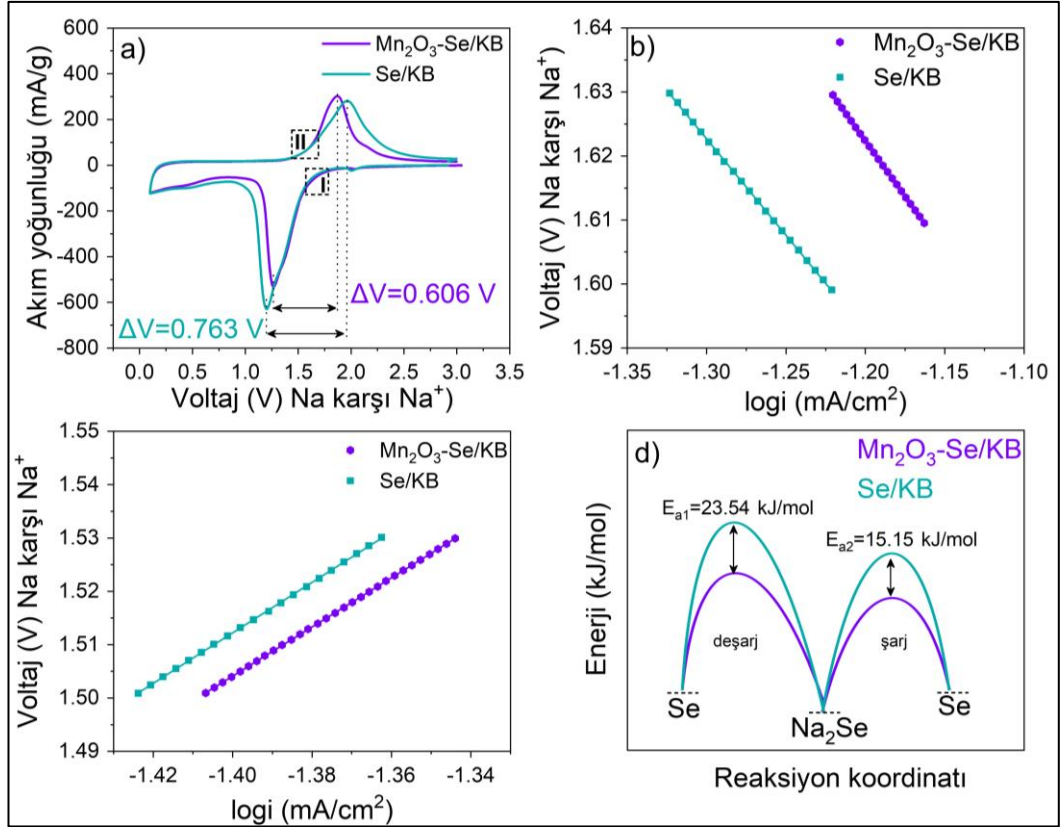
$$E_{a2 (\text{Se/KB})} = E_{a2}^0 - 48.19 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6.16)$$

$$E_{a2 (\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Se/KB})} = E_{a2}^0 - 63.34 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6.17)$$

$$E_{a2}(\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}) - E_{a2}(\text{Se/KB}) = (E_{a2}^0 - 63.34) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (E_{a2}^0 - 48.19) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6.18)$$

$$= -15.15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

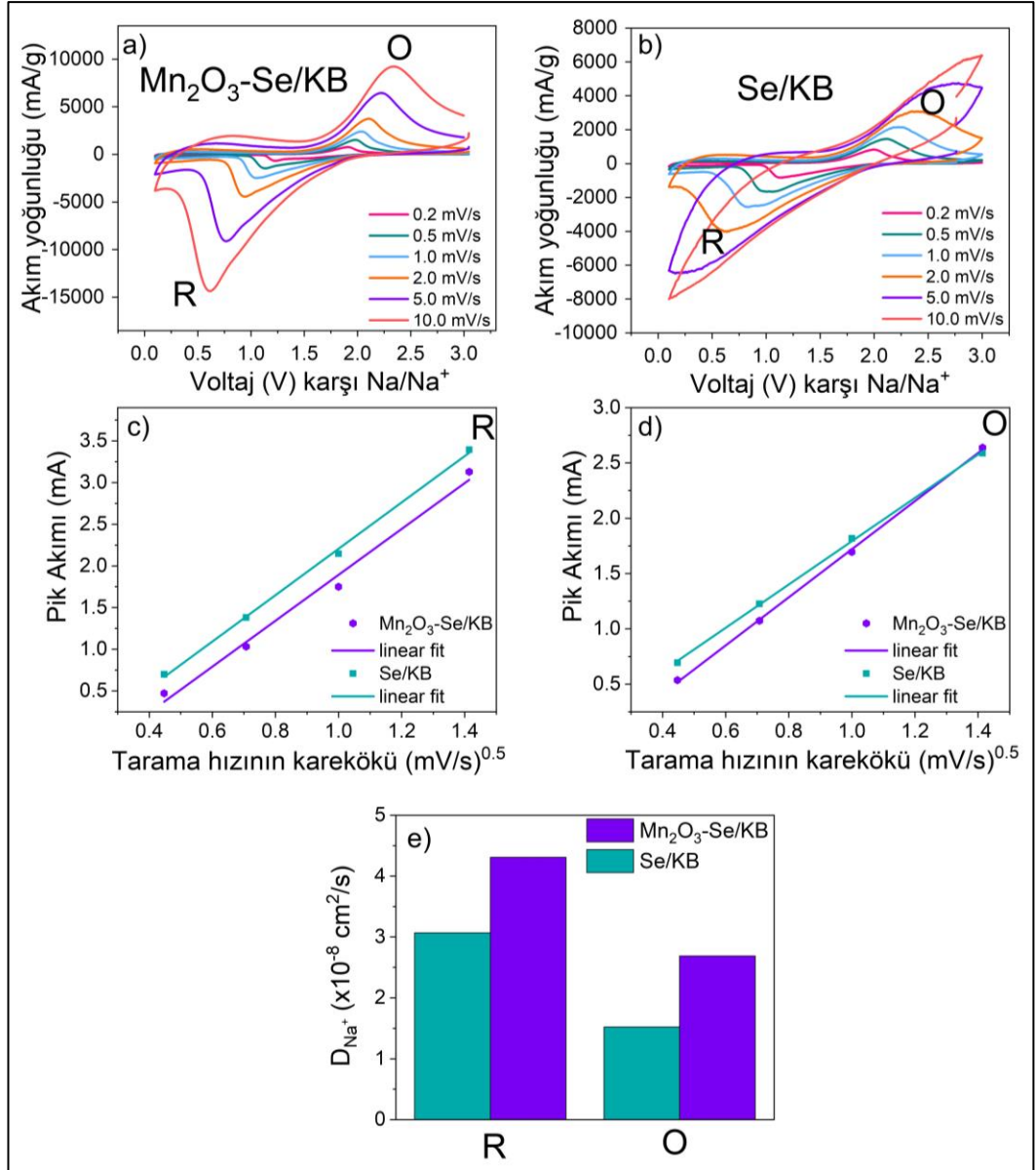
Hesaplamalar sonucu elde edilen sonuçların şematik gösterimi Şekil 6.17d’de sunulmuştur. İndirgenme prosesine ait aktivasyon enerjisinin (E_{a1}) Mn_2O_3 ilavesi ile $23.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ azalması, Na_2Se oluşum oranının Mn_2O_3 katkısı ile artmasına atfedilir. Benzer şekilde, oksidasyon prosesinin aktivasyon enerjisinin (E_{a2}) $15.15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ azalması şarj prosesi sırasında Na_2Se ’nin oksidasyon kinetiğinin hızlandığını göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, Mn_2O_3 elektrokatalizörünün Na_2Se ’nin dönüşüm kinetiği için faydalı olduğunu kanıtlamıştır.



Şekil 6.17: a) $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerine ait CV eğrileri ve ilgili grafikte b) I ve c) II bölgesi için Tafel eğrileri, d) $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin ilk deşarj ve şarj CV çevrimi kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjilerinin şematik gösterimi.

Mn_2O_3 elektrokatalizörünün reaksiyon kinetiğini nasıl etkilediğini daha detaylı anlamak için farklı tarama hızlarında ($0.2\text{--}10.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) CV testi yapılmış ve elde

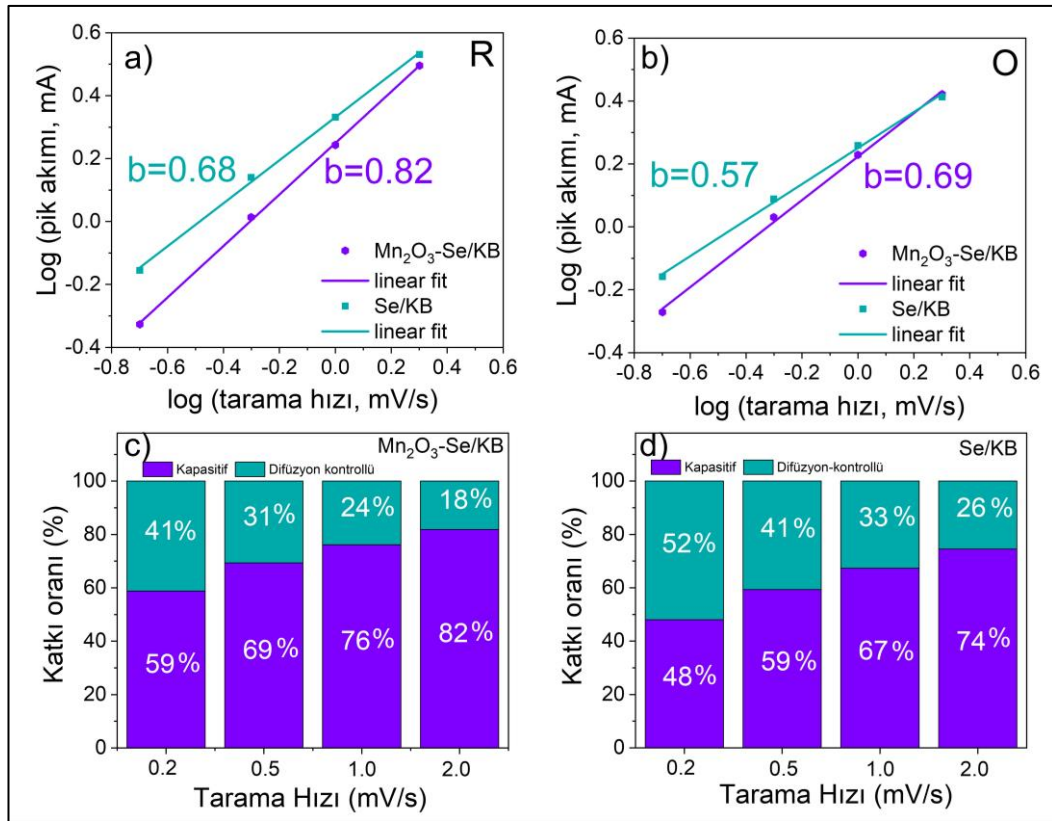
edilen sonuçlar $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numuneleri için sırasıyla Şekil 6.18a ve 6.18b’de gösterilmiştir. Her iki numunenin katodik piklerinin artan tarama hızıyla daha düşük voltajlara kayarken, anodik piklerinin daha yüksek voltajlara kaydığı tespit edilmiştir. 0.2 ve $2.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızları arasında her iki numune de benzer katodik ve anodik pik göstermesine rağmen, $2.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ’den daha yüksek tarama hızlarında Se/KB numunesinin CV eğrilerinde herhangi indirgenme ve oksitlenme pikine rastlanmamıştır. Bu durum, Se/KB numunesinin yüksek kinetik polarizasyon göstermesi ile ilişkilendirilir [223]. Bu nedenle, Na^+ difüzyon katsayısını belirlemek için 0.2 , 0.5 , 1.0 ve $2.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızlarındaki CV eğrileri kullanılmış ve katodik pik (R) ve anodik pik (O) akımları, sırasıyla Şekil 6.18c ve 6.18d’de gösterildiği gibi tarama hızının (v) kareköküne karşı çizilmiştir. Elde edilen eğrilerde tüm numunelerin pik akım değerlerinin tarama hızının karekökü ile doğrusal olarak değiştiği belirlenmiştir. Bu durum gerçekleşen reaksiyonların sodyum iyon difüzyonu tarafından kontrol edildiğini gösterir [194]. Hem katodik hem de anodik pik için Na^+ difüzyon katsayısı eşitlik 6.9’da verilen Randles-Sevcik denklemi ile hesaplanmıştır. Her iki kompozitin R ve O pikleri için Na^+ iyon difüzyon sabitleri Şekil 6.18e’de sunulmuştur. $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ numunesi için R ve O piklerinin hesaplanan Na^+ iyon difüzyon katsayıları sırasıyla 4.31×10^{-8} ve $2.69 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ olup, her iki difüzyon katsayısı Se/KB numunesinin difüzyon katsayılarından (R piki için $3.06 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ve O piki için $1.52 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) yüksek olduğu belirlenmiştir. Elde edilen yüksek difüzyon katsayıları, bölüm 6.2’de ele alınan NiPc numunesi ile benzer şekilde, Mn_2O_3 ilavesinin sodyum iyon difüzyonunu attırarak Na_2Se dönüşüm kinetiğinin geliştirilmesinde önemli rol oynadığını göstermiştir. Mn_2O_3 ilavesinin üstün performans sağlaması, Mn_2O_3 ’ün gelişmiş redoks özelliklerinden ve katalizör yüzeyinde bulunan çok değerlikli $\text{Mn}^{\delta+}$ türlerinin (burada $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$) kolay redoks dönüşümüne bağlanabilir [224].



Şekil 6.18: a) $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ ve b) Se/KB numunesi için farklı tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri, c) katodik indirgeme prosesi (R) ve d) anodik oksidasyon prosesi (O) için pik akımının tarama hızı kareköküne karşı çizilmesi ile elde edilen eğriler, e) İndirgeme ve oksidasyon prosesi için hesaplanan Na^+ iyon difüzyon katsayısı.

Mn_2O_3 ilavesinin Se/KB elektrotundaki psödokapasitans davranışına etkisi incelenmiştir. Eşitlik 6.11’de bulunan $\log i \log v$ ’ye karşı çizilerek her iki numunenin b değeri belirlenmiştir. Şekil 6.19a ve Şekil 6.19b’de görüldüğü üzere, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ numunesinin R ve O pikleri için b değeri sırasıyla 0.82 ve 0.69 olarak hesaplanmış ve Se/KB numunesinin daha küçük b değerleri ($b_R=0.68$ and $b_O=0.57$) gösterdiği tespit edilmiştir. Bölüm 6.2’de ele alınan NiPc-Se/KB numunesinde olduğu gibi, elde edilen sonuçlar her iki numune için elektrokimyasal sürece hem difüzyon hem de kapasitif prosesin katkı sağladığını göstermiştir. Ayrıca eşitlik 6.12 kullanılarak farklı tarama

hızlarında kapasitif veya difüzyon kontrollü prosesin hangisinin ne kadar yük depolama mekanizmasına katkı sağladığı hesaplanmıştır. Pik akımının logaritmasının tarama hızının logaritmasına karşı çizdirilmesiyle k_1 ve k_2 katsayıları belirlenmiş ve $k_1 v$ ve $k_2 v^{0.5}$ değerleri hesaplanmıştır. Ardından, kapasitif veya difüzyon kontrollü proseslerin katkı oranları belirlenmiştir. Şekil 6.19c ve 6.19d’de gösterildiği gibi, kapasitif kontrollü redoks süreci katkısının oranı tarama hızındaki artışla birlikte artmıştır. 2.0 mV·s⁻¹ tarama hızında, Mn₂O₃-Se/KB numunesinin kapasitif katkı oranının %82’e yükseldiği ve yüksek hızlarda elektrokimyasal sürecin kapasitif ağırlıklı olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Mn₂O₃ ilavesinin psödokapasitif yük depolama oranını arttırdığı ve özellikle yüksek tarama hızlarında, katı hal difüzyon süreçleri ve hızlı yük aktarımı ile ilişkili temel kinetik engelleri azalttığı belirlenmiştir [199].

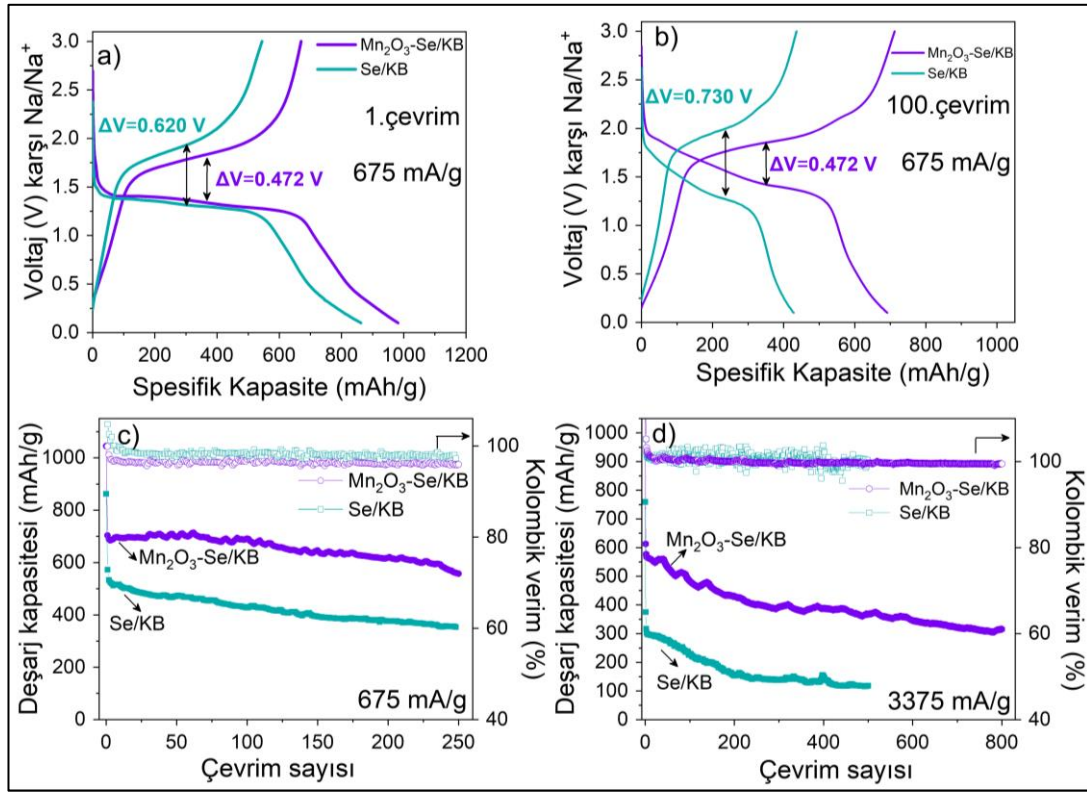


Şekil 6.19: Mn₂O₃-Se/KB ve Se/KB numunelerinin a) katodik akım piki ve b) anodik akım piki için log i'ye karşı log v eğrisi, c) Mn₂O₃-Se/KB ve d) Se/KB numunesi için farklı tarama hızlarında kapasitif katkıların oranları.

Az miktarda kübik Mn₂O₃ ilavesinin Se/KB elektrodunun elektrokimyasal performansına etkisini göstermek için hem Mn₂O₃-Se/KB ve hem de Se/KB

numunelerine $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda galvanostatik deşarj-şarj testi uygulanmıştır. Şekil 6.20a'da numunelerin ilk voltaj profil eğrileri verilmiştir. Her iki numune de Se'nin tek basamakta Na_2Se 'ye dönüşmesine ait tipik tek plato voltaj profili göstermiştir. $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ numunesi $\sim 1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ilk deşarj kapasitesine ulaşmış ve bu değerin Se/KB numunesine ait ilk deşarj kapasite değerinden ($\sim 850 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) yüksek olduğu tespit edilmiştir. İlk çevrimdeki yüksek tersinmez kapasite, CV sonuçlarıyla uyumlu olarak, ilk deşarj prosesi sırasında düşük potansiyellerde SEI filminin oluşumuna bağlanabilir. Ek olarak, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ numunesi Se/KB numunesine kıyasla daha uzun deşarj platosu ve daha küçük voltaj polarizasyonu göstermiştir ($\Delta V_{\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}} = 0.472 \text{ V}$; $\Delta V_{\text{Se/KB}} = 0.620 \text{ V}$). Bu durum Mn_2O_3 'ün Se ve Na_2Se arasındaki faz dönüşüm kinetiğini arttırması ile ilişkilendirilir [225]. Şekil 6.20b'den görüleceği üzere, 100. çevrim sonunda, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ numunesinin voltaj polarizasyon değeri değişmemiş ve $690 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ tersinir kapasite değerine ulaşmıştır. Se/KB numunesinin ise 100. çevrim sonunda voltaj polarizasyonu ($\Delta V_{\text{Se/KB}} = 0.730 \text{ V}$) yüzeyde oluşan kontrolsüz Na_2Se birikiminden dolayı artmış ve Se/KB numunesine ait kapasite değerinin 100 çevrim sonunda $410 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ düşmesine neden olmuştur [226]. Numunelerin $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda elde edilen çevrim performans eğrileri Şekil 6.20c'de verilmiştir. $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ numunesi 250 çevrim sonunda teorik kapasitenin ($675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) yaklaşık %94'üne karşılık gelen yüksek deşarj kapasite değeri ($635 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) göstermiştir. Bu üstün çevrim performansı, gelişmiş redoks reaksiyon kinetiğine yol açan elektrot yüzeyinde Na_2Se 'nin düzgün dağılımına bağlanabilir. Öte yandan, yüzeyde homojen olmayan Na_2Se 'nin birikip topaklaşmasına bağlı olarak Se/KB numunesi, 250 çevrim sonunda yalnızca $353 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\sim\%$ 52) deşarj kapasitesi göstermiş ve zayıf çevrim performansı sergilemiştir. Mn_2O_3 ilavesinin reaksiyon kinetiğini geliştirdiğini göstermek için, yüksek akım yoğunluğu altında ($5C=3375 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin çevrim performansları incelenmiştir. Şekil 6.20d'den görüleceği üzere, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ numunesi yüksek Kolombik verimlilik, çevrim başına %0.05 oranında kapasite azalması ve 800 çevrim sonunda $313 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (teorik kapasitenin %46'sı) deşarj kapasitesi sergilemiştir. Se/KB numunesinin deşarj kapasitesi çevrim boyunca büyük ölçüde azalmış ve 500 çevrim sonunda $119 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (teorik kapasitenin %18'i) kapasite değerine ulaşmıştır. $3375 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda elde edilen

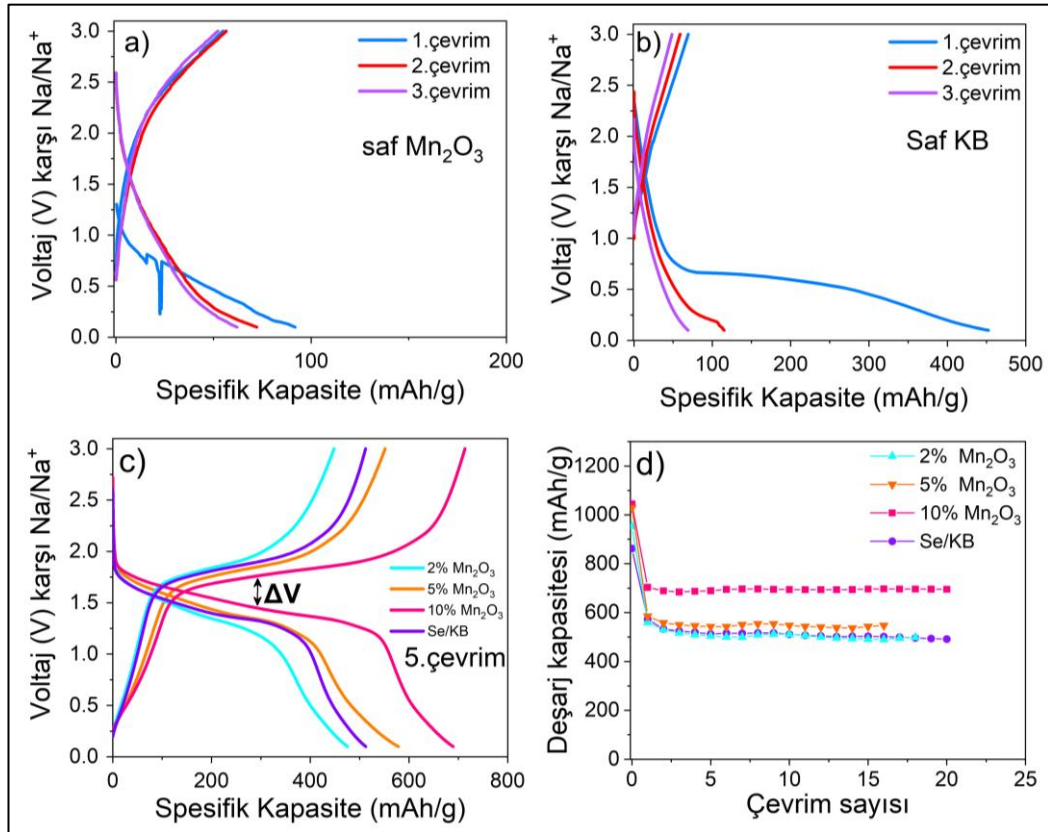
sonuçlar, az miktarda Mn_2O_3 ilavesinin çekirdeklenme kinetiğini iyileştirdiğini ve üstün elektrokimyasal kararlılığa yol açtığını kanıtlamıştır.



Şekil 6.20: a) 1. çevrim ve b) 100. çevrim için Mn_2O_3 -Se/KB ve Se/KB numunelerinin galvanostatik deşarj-şarj profillerinin $675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda karşılaştırılması, c) Mn_2O_3 -Se/KB ve Se/KB numunelerinin çevrim performans eğrileri, d) $3375 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda Mn_2O_3 -Se/KB ve Se/KB numunelerinin çevrim performans eğrileri. ($1 \text{ C} = 675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)

Saf Mn_2O_3 ve saf Ketjen siyahı (KB) parçacıklarının elde edilen kapasite değerlerine katkıları belirlemek için $675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda elektrokimyasal performansları analiz edilmiştir. Şekil 6.21a ve Şekil 6.21b’de gösterildiği gibi, saf Mn_2O_3 ve/veya KB elektrotlarının elde edilen performansa katkısının ilk çevrimden sonra azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, elektrokimyasal performans üzerinde etkili olan en uygun Mn_2O_3 miktarını belirlemek için Se/KB elektrotuna farklı miktarlarda Mn_2O_3 (toplam miktarın %2’si, 5’i ve 10’u olacak şekilde) eklenmiştir. Şekil 6.21c ve Şekil 6.21d’de farklı Mn_2O_3 miktarlarının elektrokimyasal performans üzerindeki etkisi verilmiştir. Şekil 6.21c’de gösterildiği gibi, ağırlıkça %2 oranında Mn_2O_3 kullanılması elektrokimyasal performansa katkı sağlamamıştır. Bu durum, ağırlıkça %2 NiPc ilavesi gibi, ağırlıkça %2’lik Mn_2O_3 ilavesinin yüksek Na_2Se oksidasyon

enerji bariyerinin üstesinden gelmek için yeterli olmaması ile açıklanabilir. Mn_2O_3 miktarındaki artış ile daha yüksek kapasite ve gelişmiş çevrim kararlılığı sağlanmış olup en iyi performansı ağırlıkça %10 katkısının sağladığı belirlenmiştir. Şekil 6.20’de daha ayrıntılı verildiği gibi, ağırlıkça %10 oranında Mn_2O_3 eklenmesi ile hem yüksek kapasite değerlerine ulaşılmış hem de Na_2Se çekirdeklenmesi ve ayrışma reaksiyon kinetikleri geliştirilmiştir.

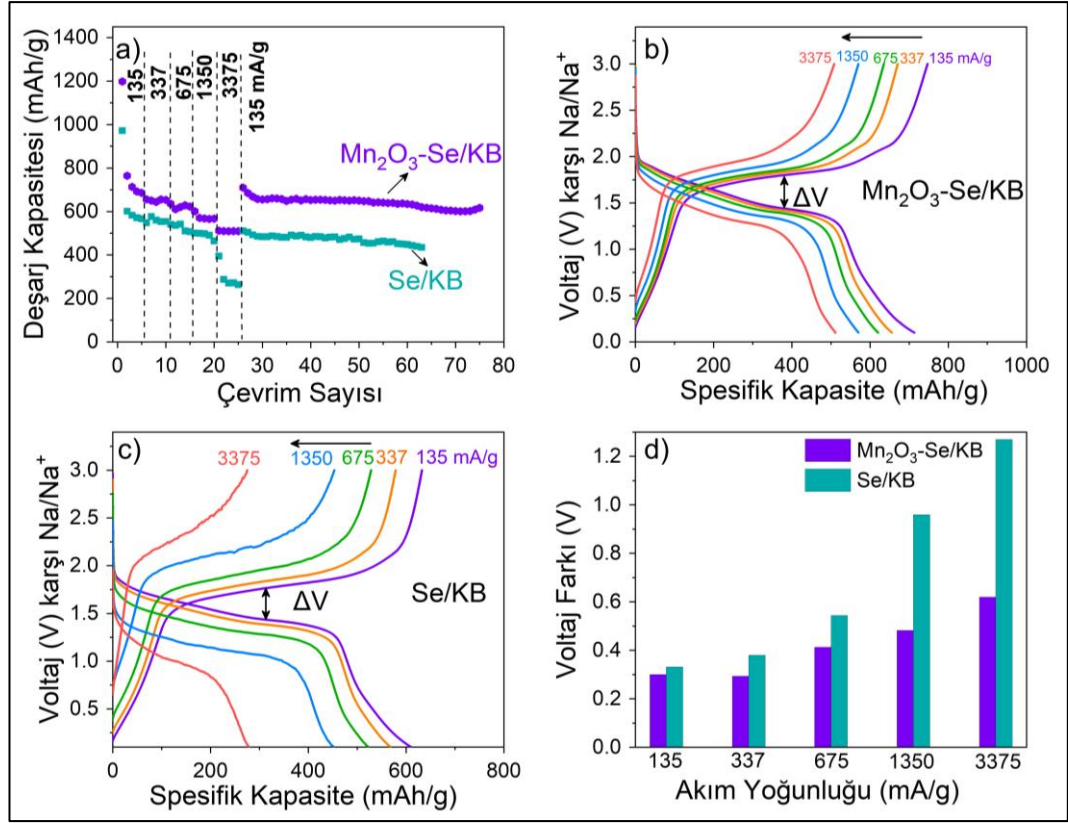


Şekil 6.21: a) saf Mn_2O_3 ve b) saf Ketjen siyahının (KB) ilk üç çevrim için galvanostatik deşarj-şarj eğrileri, farklı oranlarda ağırlıkça Mn_2O_3 içeren Se/KB numunelerinin c) 5. çevrim galvanostatik deşarj-şarj eğrileri ve d) çevrim performans eğrileri.

Mn_2O_3 ilavesinin Se ve Na_2Se arasındaki dönüşüm kinetiğini hızlandırdığını doğrulamak için Mn_2O_3 -Se/KB ve Se/KB numunelerine farklı akım yoğunluklarında hız performans testi uygulanmıştır. Şekil 6.22a’da gösterildiği gibi, Mn_2O_3 -Se/KB numunesi Se/KB numunesine kıyasla daha üstün hız performansı sergilemiştir. Mn_2O_3 -Se/KB numunesinin deşarj kapasitesi $135 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (C/5) akım yoğunluğunda $680 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ değerine ulaşırken, akım yoğunluğu $337 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (C/2) yükseldiğinde $643 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ulaşmıştır. Akım yoğunluğu $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (C) ve $1350 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (2C) olduğunda

ise sırasıyla 620 ve 567 mAh·g⁻¹ kapasite değerleri elde edilmiştir. Akım değeri test edilen en yüksek akım yoğunluğu olan 3375 mA·g⁻¹ olduğunda ise 509 mAh·g⁻¹ gibi yüksek bir kapasite değeri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, Mn₂O₃ ilavesinin reaksiyon kinetiğini arttırarak yüksek akım yoğunluklarında dahi yüksek kapasite ve kararlılık sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca, farklı akım yoğunluğunda gerçekleştirilen çevrimler sonunda akım yoğunluğu 135 mA·g⁻¹ değerine döndürüldüğünde iyi elektrokimyasal tersinirlik ve yapısal kararlılıktan dolayı Mn₂O₃-Se/KB numunesinin kapasitesini büyük ölçüde geri kazandığı görülmüştür. Buna karşılık, Se/KB numunesinde akım yoğunluğunun artmasıyla hızlı kapasite kayıpları yaşanmış ve bu kayıp özellikle 3375 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda daha da artmıştır. Bu durum katı-katı reaksiyonu olan Se-Na₂Se ve Na₂Se-Se reaksiyonlarının yüksek akım yoğunluklarında gerçekleşmesi için difüzyon hızının düşük kalması [227] ve yüzeyde oluşan ölü Na₂Se topaklarının Se kullanımını azaltması ile ilişkilendirilir .

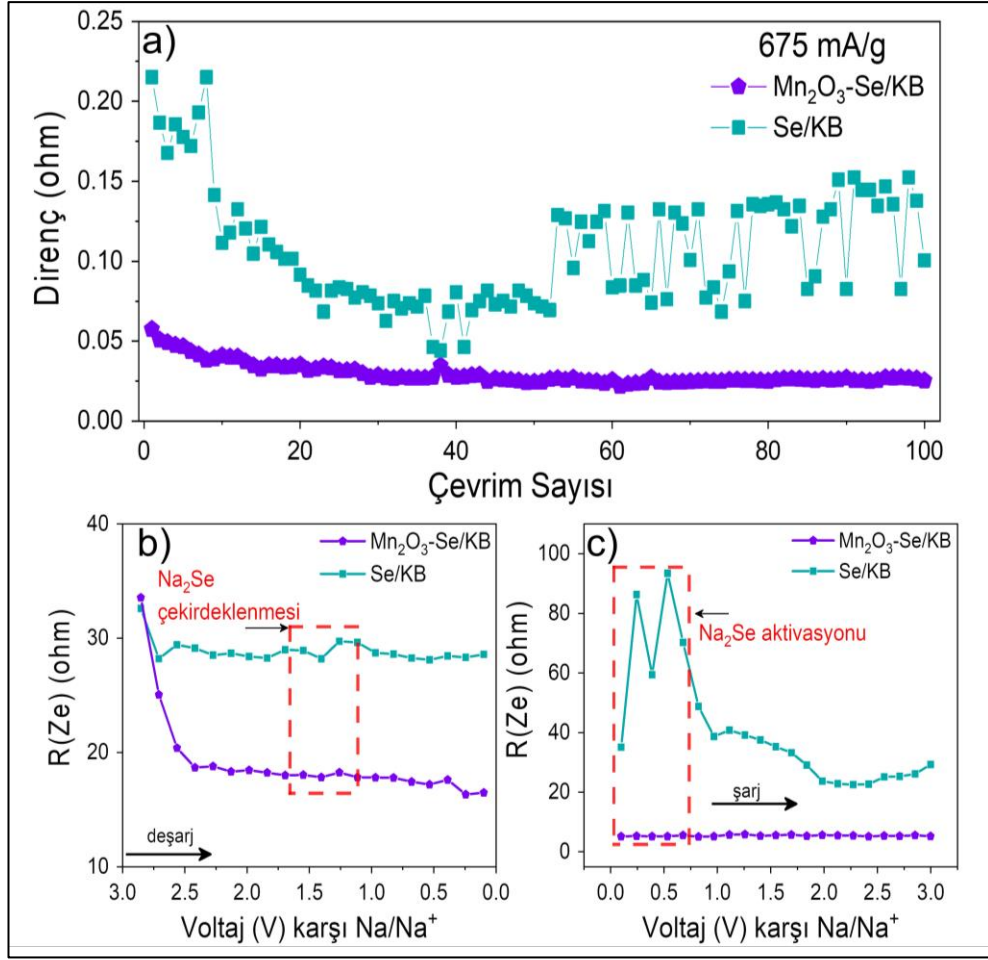
Mn₂O₃ ilavesinin yüksek hız performansına etkisini daha detaylı göstermek adına her iki numunenin farklı akım yoğunluklarındaki galvanostatik deşarj ve şarj profilleri Şekil 6.22b ve 6.22c’de sunulmuştur. Akım yoğunluğunun artmasıyla Mn₂O₃-Se/KB numunesine ait deşarj voltaj platoları negatif ve şarj voltaj platoları ise pozitif yönde kaymıştır. Mn₂O₃ ilavesinin dönüşüm reaksiyonlarını hızlandırmasından dolayı, Mn₂O₃-Se/KB numunesi 3375 mA·g⁻¹ gibi yüksek akım yoğunluğunda dahi deşarj-şarj voltaj platosunu korumuştur [228]. Se/KB numunesinde ise akım yoğunluğunun artmasıyla voltaj polarizasyonun arttığı ve önemli ölçüde kapasite kaybı yaşandığı gözlemlenmiştir (Şekil 6.22c). Ek olarak, Şekil 6.23d’de farklı akım yoğunluklarında voltaj polarizasyon değerleri verilmiştir. Tüm akım yoğunluklarında, Mn₂O₃-Se/KB numunesinin voltaj polarizasyon değerlerinin Se/KB numunesine kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum Mn₂O₃’ün Na₂Se dönüşüm kinetiğini arttırarak polarizasyonu azaltması ile ilişkilendirilir [229].



Şekil 6.22: a) $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerine ait hız performans eğrileri, b) $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ ve c) Se/KB numunesinin farklı akım yoğunluklarında galvanostatik deşarj-şarj profilleri ve d) Numunelerin farklı akım yoğunluklarında voltaj polarizasyon değerleri.

Na-Se pillerinin elektrokimyasal performansı genellikle çözünmeyen Na_2Se 'nin tersinmez oluşum ve ayrışımıyla belirlenir. Bu nedenle, Mn_2O_3 ilavesinin deşarj prosesi boyunca Na_2Se dönüşümüne etkisi iç direnç değerinin görece büyüklüğü ölçülerek analiz edilmiştir. Eşitlik 5.5 kullanılarak her bir deşarj çevrimi sonundaki direnç değişimi hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.23a'da verilmiştir. Aynı elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinden dolayı her iki numunenin iç direnci çevrim boyunca düşüş sergilemiş olmasına rağmen, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ numunesinin iç direncindeki azalmanın Mn_2O_3 ilavesinden dolayı daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ numunesinin direnci 25 çevrim boyunca azalmış ve sonraki çevrimlerde de sabit kalmıştır. Dirençteki bu azalış, Mn_2O_3 'ün elektrot yüzeyinde homojen Na_2Se oluşum ve birikimine olanak sağlaması ile açıklanabilir. $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Se/KB}$ numunesine kıyasla, Se/KB numunesinin iç direnci ise özellikle 50. çevrimden sonra büyük dalgalanmalar göstererek artmıştır.

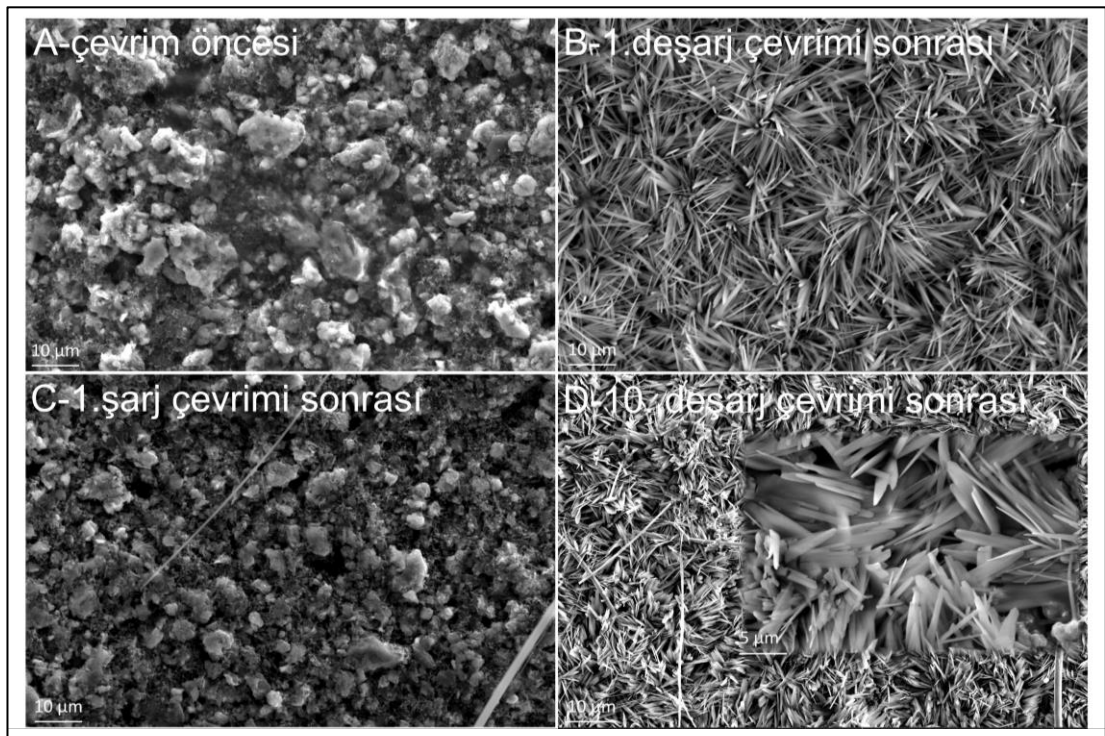
Se'nin Na₂Se'ye elektrokimyasal indirgenme ve oksidasyon yollarını netleştirmek için SPEIS testi yapılmıştır. Şekil 6.23b'de deşarj prosesi sırasında her 0.1 V değerinde ölçülen dirençteki değişim eğrileri verilmiştir. Deşarj prosesinin başında (3 V) her iki numune de benzer direnç değeri (~ 33 Ω) göstermiş olmasına rağmen, Mn₂O₃-Se/KB numunesinin direnci deşarj prosesinin ilerlemesiyle azalmış ve sonrasında sabit kalmıştır. Elde edilen sonuç Mn₂O₃'ün kontrollü Na₂Se çekirdeklenmesi tetiklediğini ve yüzeyde homojen Na₂Se birikimine yol açtığını doğrulamıştır. Ek olarak, Mn₂O₃'ün Na₂Se ayrışmasını nasıl etkilediğini açıkça göstermek için şarj prosesi sırasındaki direnç değerleri, numuneler 675 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda tam deşarj edildikten sonra ölçülmüştür. Şekil 6.23c'de gösterildiği gibi, Mn₂O₃-Se/KB direnç değerleri, Na₂Se'nin kontrol edilebilir ayrışmasından dolayı belirgin bir değişiklik göstermemiş ve böylelikle az miktarda Mn₂O₃ varlığı, Na₂Se'nin oksidasyonu için gerekli yüksek aktivasyon enerjisini büyük ölçüde azaltmıştır. Öte yandan, Se/KB numunesinde yüzeyde biriken Na₂Se topaklarını okside etmek için gerekli enerji aşılamadığından şarj prosesinin başında yüksek direnç dalgalanmaları gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ile Mn₂O₃'ün varlığı sayesinde, Na₂Se'nin numune içinde düzgün bir şekilde dağıldığını ve Na₂Se'yi okside ederek Se'ye dönüştüğünü kanıtlamıştır.



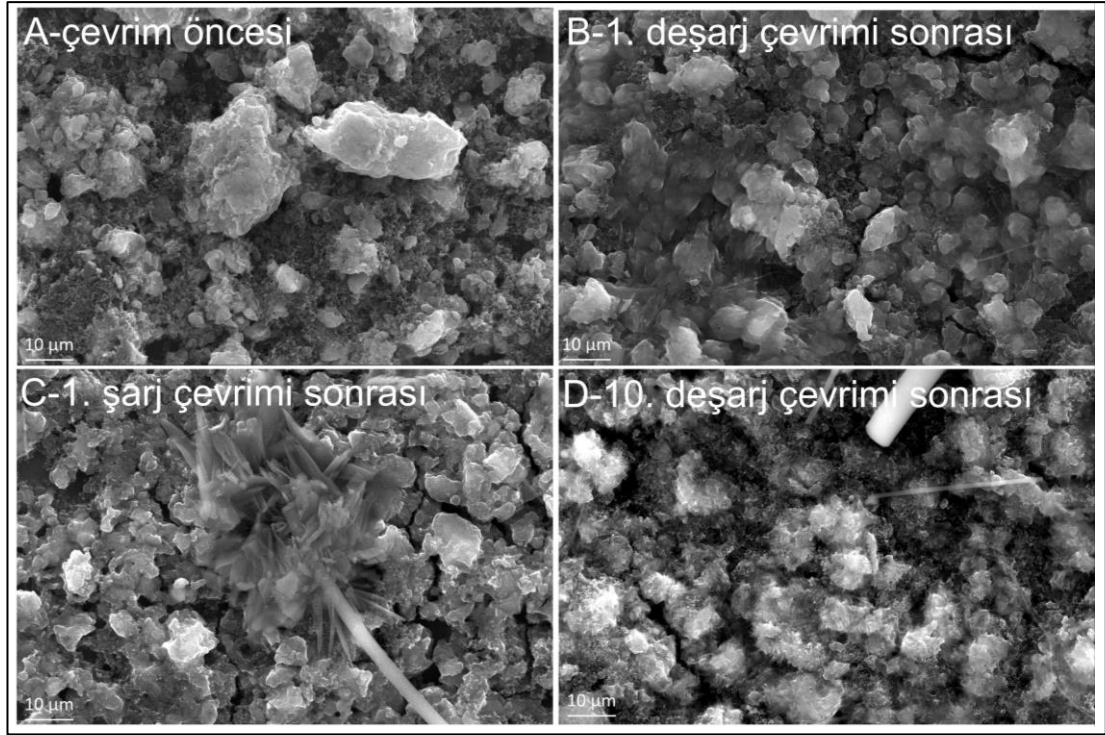
Şekil 6.23: a) Mn₂O₃-Se/KB ve Se/KB numunelerinin her birdeşarj çevrimi sonundaki direnç değişimini gösteren eğriler, Mn₂O₃-Se/KB ve Se/KB numunelerinin 800 kHz'de b) ilkdeşarj çevrimi ve c) ilkşarj çevrimi için SPEIS eğrileri.

Na₂Se'nin birikim ve ayrışma morfolojisini düzenlemede Mn₂O₃'ün etkisini incelemek için numuneler, 675 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda bir kere tamdeşarj veya şarj edilmiştir. Ardından, hazırlanan piller kabin içerisinde açılarak elektrot filmi dimetil karbonat ile yıkanıp ex-situ SEM analizi için hazırlanmıştır. Mn₂O₃-Se/KB ve Se/KB numunelerinin ex-situ SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 6.24 ve Şekil 6.25'te verilmiştir. Çevrim öncesi numuneler, karbon matriks üzerinde eşit dağılmış Se parçacıklarını içeren benzer morfoloji gösterdiği gözlemlenmiştir (Şekil 6.24a ve Şekil 6.25a). 1.deşarj çevriminin ardından, Mn₂O₃-Se/KB numunesinin yüzeyinde düzgün dağılmış nano çubuk benzeri bir katman oluşmuştur (Şekil 6.24b). Bu eşsiz yapı ilk şarj çevrimi sonrası ortadan kaybolmuş ve numunenin yapısı çevrim öncesi haline dönmüştür (Şekil 6.24c). Morfolojinin bu değişimi elektrokimyasal sürecin yüksek tersinirliğini görsel olarak kanıtlamıştır. Ayrıca, 10.deşarj çevrimi sonunda, Mn₂O₃-

Se/KB eşsiz nano çubuk yapısını korumuş (Şekil 6.24d) ve böylelikle Mn_2O_3 'ün çevrim sırasında homojen Na_2Se çekirdeklenmesi ve çökmesine yol açtığı doğrulanmıştır. Öte yandan, Se/KB numunesinin yüzeyindeki büyük Na_2Se topaklarının ilk şarjdan sonra tamamen Se'ye dönüşmediği tespit edilmiştir (Şekil 6.25c). Bu durum, Mn_2O_3 içermeyen Se/KB numunesinin Na_2Se topaklarını çözmek ve oksitlemek için gereken büyük aktivasyon enerjisini yenemediğini göstermiş ve buna bağlı olarak şarj prosesi sırasında yavaş reaksiyon kinetiği ve düşük hız performansları ile sonuçlanmasına yol açmıştır. Elde edilen sonuçlar yukarıda detaylı olarak verilen elektrokimyasal analizlerle de tutarlıdır.



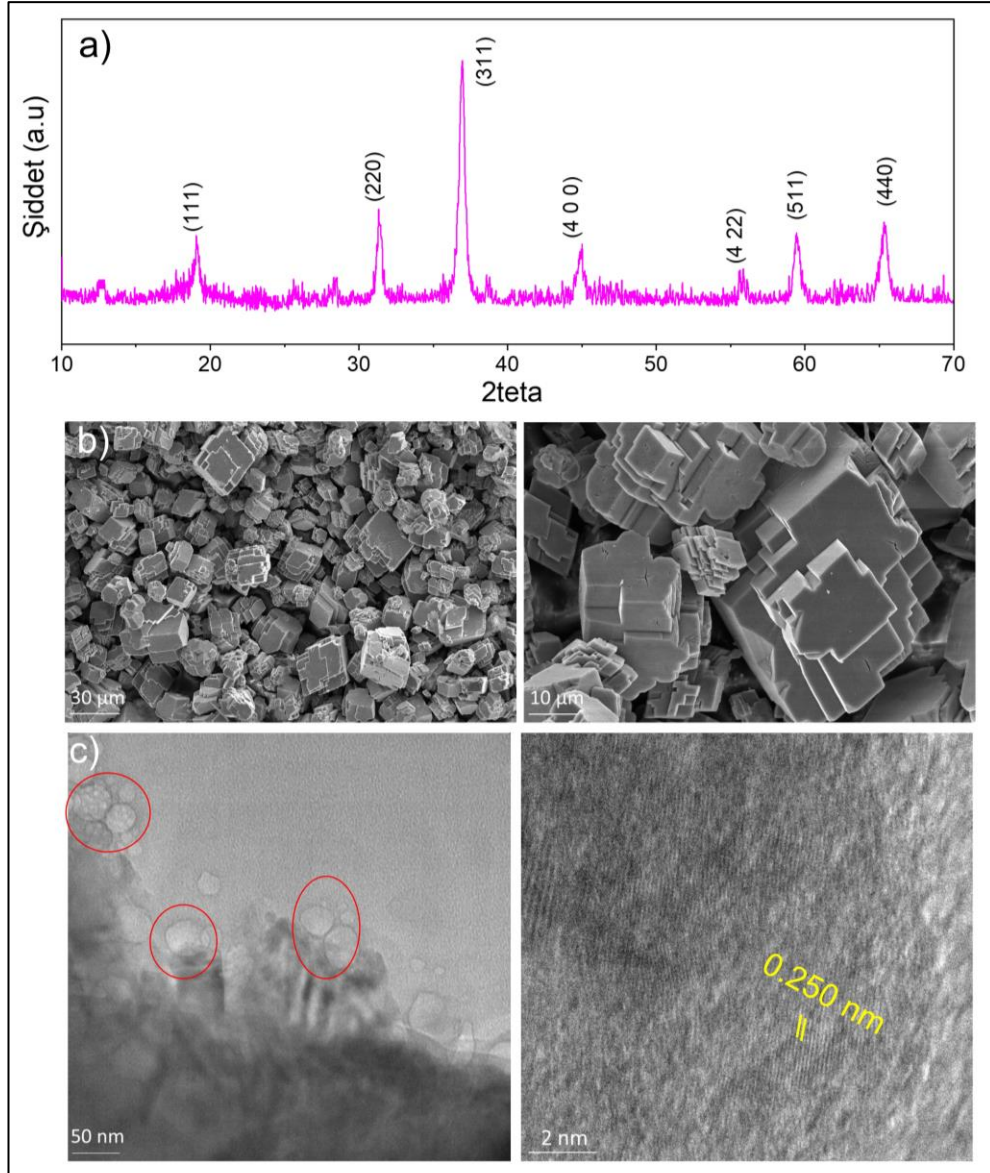
Şekil 6.24: Mn_2O_3 -Se/KB numunesinin a) çevrim öncesi, b) birincideşarj çevrimi sonunda (0.1 V), c) birinci şarj çevrimi sonunda (3.0 V) ve d) onuncudeşarj çevrimi sonunda elde edilen ex-situ SEM fotoğrafları.



Şekil 6.25: Se/KB numunesinin a) çevrim öncesi, b) birinci deşarj çevrimi sonunda (0.1 V), c) birinci şarj çevrimi sonunda (3.0 V) ve d) onuncu deşarj çevrimi sonunda elde edilen ex-situ SEM fotoğrafları.

6.3.2.2. Co_3O_4 Elektrokatalizörünün Malzeme ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

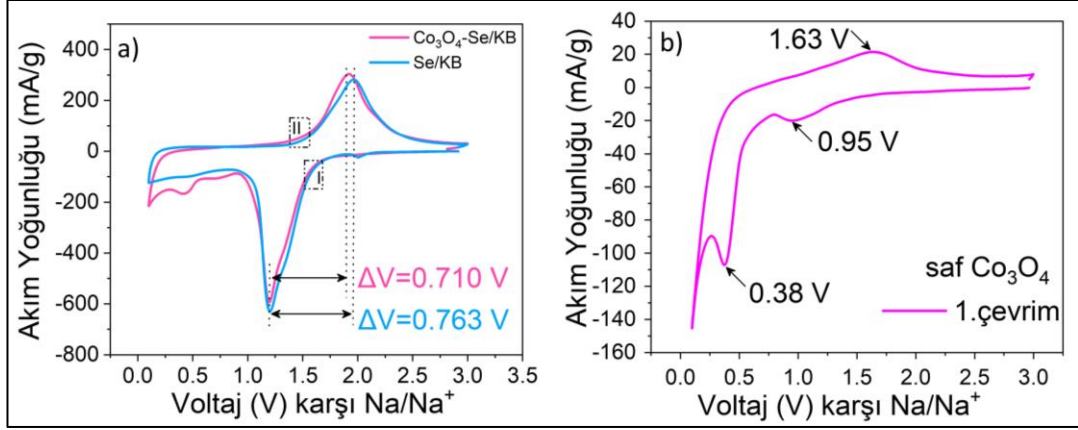
Solvothermal yöntem ile sentezlenen Co_3O_4 tozunun faz saflığı ve kristal yapısı Şekil 6.26a'da gösterildiği gibi XRD analizi kullanılarak araştırılmıştır. Kırınım pikleri sentez sonrası elde edilen Co_3O_4 'ün (Katalog numarası: 00-042-1467) kübik spinel yapıda olduğunu göstermiştir ($2\theta = 18.96^\circ$ (111), 33.35° (220), 36.9° (311), , 44.92° (400), 55.61° (422), 59.45° (511) ve 65.3 (440)) [230]. Ayrıca, herhangi bir safsızlığa ait pike rastlanmamış olması sentezlenen numunenin yüksek saflıkta olduğunu göstermiştir. Sentezlenen Co_3O_4 parçacıklarının morfolojisi FE-SEM ile analiz edilmiş olup ilgili görseller Şekil 6.26b'de verilmiştir. Co_3O_4 düzensiz kenarlara sahip çok sayıda yarı küp (quasi-cube) yapısı göstermiştir [231]. Yarı küp yapısının katmanlı yapılarla bir araya geldiği ve oluşan parçacıkların birbirinden tamamen ayrılmış olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 6.26c'de Co_3O_4 'ün yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri sunulmuştur. Co_3O_4 atomlarının $d_{(311)}=0.25$ nm ile kübik dizilimi gözlenmiştir [232]. Böylelikle XRD analizinden elde edilen kübik kristal yapı doğrulanmıştır.



Şekil 6.26: Sentezlenen Co_3O_4 'e ait a) XRD analiz sonucu, b) FE-SEM ve c) yüksek çözünürlüklü TEM fotoğrafları.

Şekil 6.27a'da $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin 0.1-3.0 V voltaj aralığında $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında gerçekleştirilen CV eğrileri sunulmuştur. CV eğrileri, Se ile Na_2Se arasındaki dönüşümün tek basamakta gerçekleştiğine işaret eden bir çift indirgenme (1.20 V) ve yükseltgenme (1.92 V) piki göstermiştir. Bu piklere ek olarak, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numunesinin katodik taramada 0.44 V ve 0.74 V değerlerinde ekstra pik gösterdiği belirlenmiştir. Anodik taramada ise ekstra pike rastlanmamıştır. Piklerin kaynağını belirlemek için aynı şartlarda saf Co_3O_4 numunesine CV testi uygulanmış olup elde edilen eğri Şekil 6.27b'de verilmiştir. Saf Co_3O_4 numunesi katodik taramada sırasıyla Co_3O_4 yapısında bulunan Co^{+3} ve Co^{+2} 'nin Co 'ya

indirgenmesi ve SEI oluşumu ile ilişkili olarak 0.95 V ve 0.38 V değerlerinde pik gösterirken, anodik taramada Co'nun Co^{+3} ve Co^{+2} 'e yükseltgendiğine işaret eden 1.63 V'de pik göstermiştir [233].



Şekil 6.27: a) Co₃O₄-Se/KB ve Se/KB numunelerine ve b) saf Co₃O₄ numunesine ait 0.1 mV·s⁻¹ tarama hızında elde edilen CV eğrileri.

Aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanarak solvotermal yöntemle sentezlenen Co₃O₄ ilavesinin reaksiyon kinetiğine etkisi gösterilmiştir. Şekil 6.27a'da gösterilen I ve II bölgelerinden Tafel eğrileri elde edilmiş (Şekil 6.28a ve 6.28b) ve bu eğrilerden Tafel eğimi belirlenmiştir. Co₃O₄-Se/KB ve Se/KB numunelerinin hem indirgenme hem de oksidasyon prosesleri için E_a değeri eşitlik 6.2 kullanılarak hesaplanmış ve şematik gösterimi Şekil 6.28c verilmiştir. Se'nin Na₂Se'ye indirgenme enerjisini temsil eden E_{a1} değeri, Se/KB numunesine Co₃O₄ ilavesiyle 2.54 kJ·mol⁻¹ azalmıştır. E_{a2} değeri 2.05 kJ·mol⁻¹ azalarak Na₂Se'nin Se'ye dönüşümünün kolaylaştığını göstermiştir. Aktivasyon enerjilerindeki azalış, Co⁺³ ve Co⁺² iyonlarının sırasıyla oktahedral ve tetrahedral bölgeleri işgal ettiği Co⁺²Co⁺³O₄ yapısına sahip spinel Co₃O₄ ilavesinin homojen Na₂Se çekirdeklenme ve oluşum oranını artırmasına atfedilir [234].

Se'nin çözünmeyen son ürün Na₂Se'ye indirgenme aktivasyon enerjisi (E_{a1} : $\text{Se} \rightarrow \text{Na}_2\text{Se}$) hesabı aşağıda verilmiştir.

$$E_{a1 (\text{Se/KB})} = E_{a1}^0 + 41.90 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6.19)$$

$$E_{a1 (\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB})} = E_{a1}^0 + 39.36 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6.20)$$

$$E_{a1}(\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}) - E_{a1}(\text{Se/KB}) = ((E_{a1}^0 + 39.36) - (E_{a1}^0 + 41.90)) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6.21)$$

$$= -2.54 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

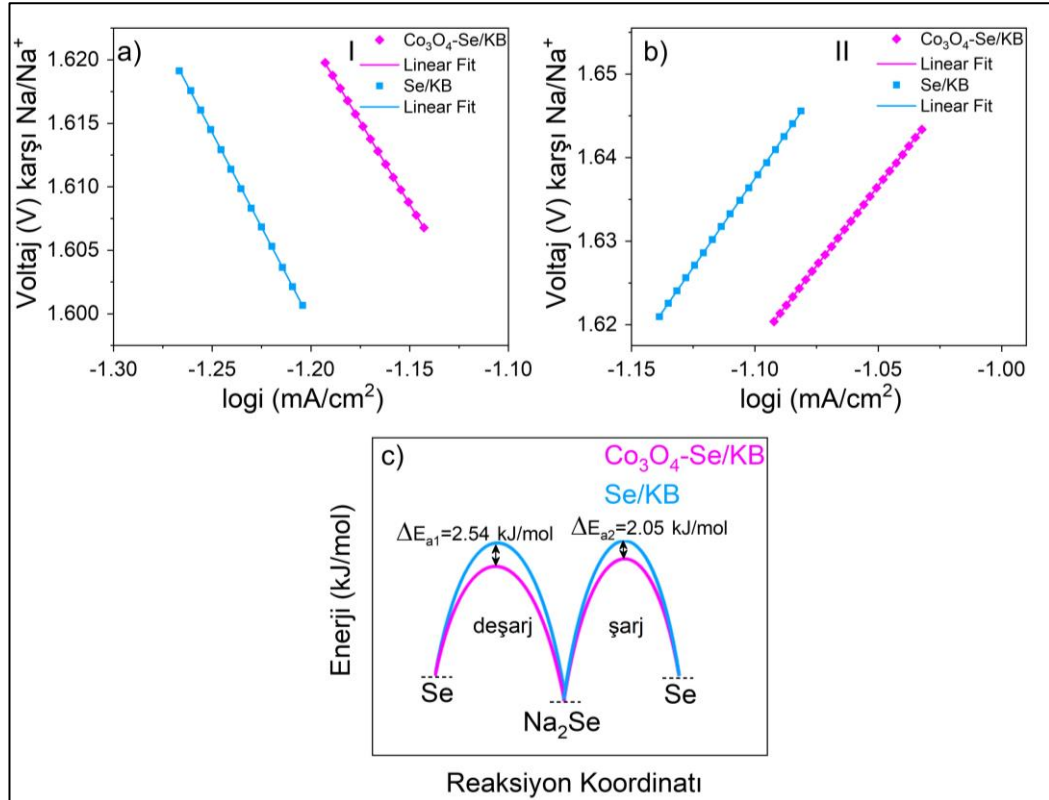
Benzer şekilde Na_2Se 'nin Se 'ye yükseltgenme aktivasyon enerjisi ($E_{a2}: \text{Na}_2\text{Se} \rightarrow \text{Se}$) hesabı aşağıda verilmiştir.

$$E_{a2}(\text{Se/KB}) = E_{a2}^0 - 30.75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6.22)$$

$$E_{a2}(\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}) = E_{a2}^0 - 32.80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6.23)$$

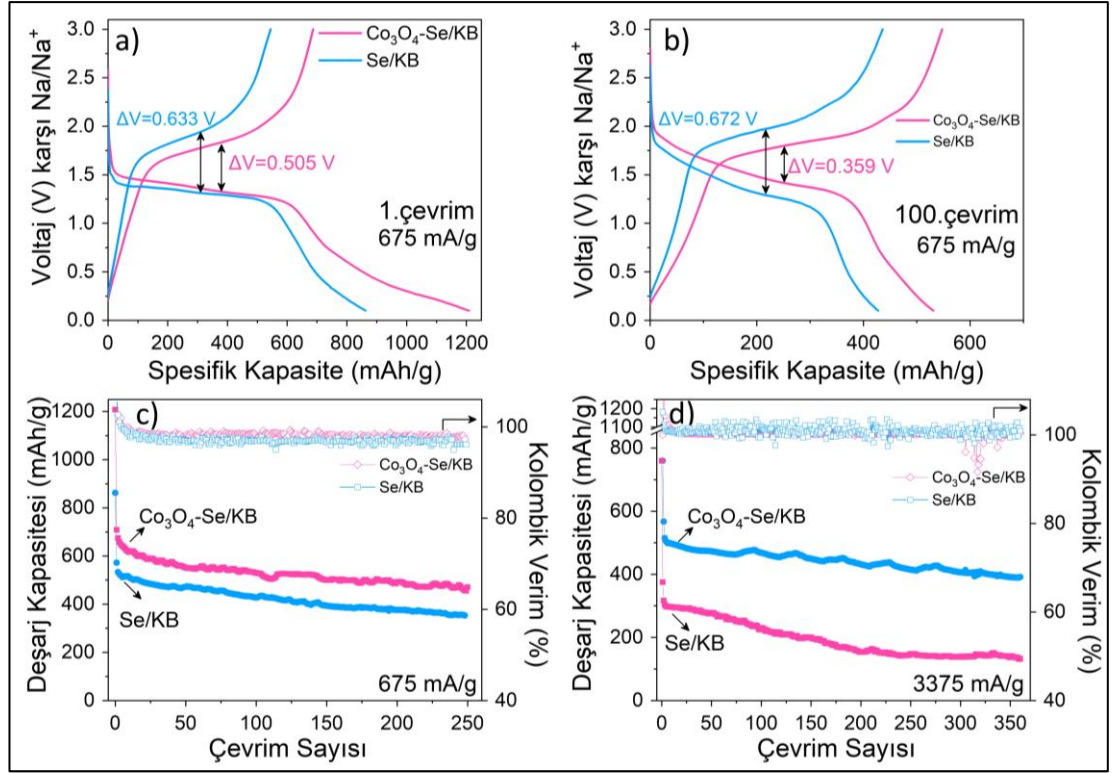
$$E_{a2}(\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}) - E_{a2}(\text{Se/KB}) = ((E_{a2}^0 - 32.80) - (E_{a2}^0 - 30.75)) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6.24)$$

$$= -2.05 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



Şekil 6.28: a) I ve b) II bölgesi için Tafel eğrileri, c) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin ilk deşarj ve şarj CV çevrimi kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjilerinin şematik gösterimi.

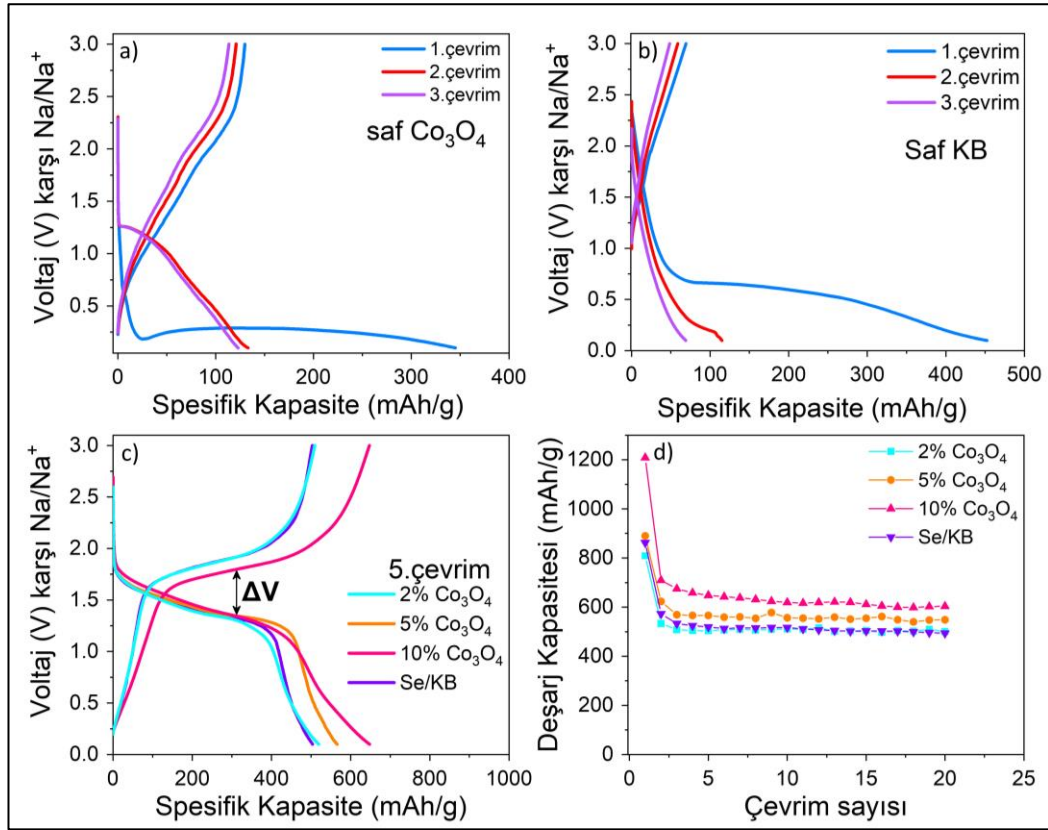
Şekil 6.29'de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin $675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda gerçekleştirilen galvanostatik deşarj-şarj ve çevrim performans eğrileri karşılaştırılmıştır. Şekil 6.29a'da verilen ilk çevrim voltaj eğrilerinden görüleceği üzere, her iki numune de Na-Se pil sistemine ait karakteristik tek plato davranışı sergilemiştir. Numuneler, ilk çevrimde SEI oluşumuna bağlı olarak teorik kapasitenin ($675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) üzerinde tersinmez kapasite değerleri göstermiştir. Se/KB numunesine kıyasla, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numunesi daha uzun deşarj platosu göstermiş ve Co_3O_4 ilavesi ile Se/KB numunesinin voltaj polarizasyonunu 0.633 V 'den 0.505 V değerine düşmüştür. Co_3O_4 'ün bölüm 6.2 ve 6.3'te detaylı olarak elenen alınan NiPc ve Mn_2O_3 numuneleriyle benzer davranış gösterdiği belirlenmiştir. Numunelerin 100. galvanostatik deşarj-şarj platoları Şekil 6.29b'de verilmiştir. 100. çevrim sonunda, numuneler voltaj platolarını korurken, Se/KB numunesinde önemli kapasite kaybı yaşandığı tespit edilmiştir. $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numunesi ise $532 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ tersinir deşarj kapasitesi göstermiş ve ilk çevrimden düşük voltaj polarizasyonu (0.359 V) göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, Co_3O_4 ilavesinin Na_2Se dönüşüm kinetiğini geliştirerek reaksiyonu hızlandırdığını doğrulamıştır. $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerine ait $675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda elde edilen çevrim performans eğrileri Şekil 6.29c'de verilmiştir. 250 çevrim sonunda, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numunesi $470 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ tersinir deşarj kapasite değerine ulaşmış ve Se/KB numunesine kıyasla daha yüksek çevrim kararlılığı göstermiştir. Co_3O_4 ilavesi ile redoks reaksiyonlarının hızlandığını göstermek için $3375 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda numunelerin çevrim performansları incelenmiştir. Şekil 6.29d'de verilen eğrilerden açıkça görüleceği üzere, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numunesi Se/KB numunesinden daha yüksek tersinir deşarj kapasitesi ve daha kararlı Kolombik verimlilik göstermiştir.



Şekil 6.29: a) 1. çevrim ve b) 100. çevrim için $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin galvanostatik deşarj-şarj profillerinin $675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda karşılaştırılması, c) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin çevrim performans eğrileri, d) $3375 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin çevrim performans eğrileri. ($1 \text{ C} = 675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)

$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numunesine saf Co_3O_4 ve saf KB parçacıklarının elde edilen kapasite değerlerine herhangi bir katkısının olup olmadığı $675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda gerçekleştirilen galvanostatik deşarj-şarj analizi ile belirlenmiştir. Şekil 6.30a ve Şekil 6.30b’de gösterildiği gibi, saf Co_3O_4 ve/veya KB elektrotlarının elde edilen performansa 1. çevrimde sağladıkları katkı sırasıyla 350 ve $450 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ olup, sonraki sonrası çevrimlerde bu katkı giderek azalmıştır. Saf NiPc ve Mn_2O_3 elektrotları ile kıyaslandığında, saf Co_3O_4 elektrotunun 2. ve 3. çevrimde de $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ’ın üzerinde kapasite sağladığı belirlenmiştir. Elektrot çamuru hazırlama aşamasında toplam miktarın %2’si, %5’i ve %10’u olacak şekilde Co_3O_4 karışıma eklenerek reaksiyon kinetiğini arttıracak en uygun oran belirlenmiştir. Şekil 6.30c ve Şekil 6.30d’de farklı oranlarda Se/KB numunesine eklenen Co_3O_4 ’nin elektrokimyasal performansa etkisi sunulmuştur. Ağırlıkça %2 oranında eklenen Co_3O_4 ’e ait numunenin voltaj profilinin Se/KB numunesi ile birebir örtüştüğü ve eklenen Co_3O_4 ’ün reaksiyon kinetiğini arttırmada başarısız olduğu tespit edilmiştir. %5 oranında eklenen Co_3O_4 katkısı ile elektrokimyasal performansta artış gözlenmiş

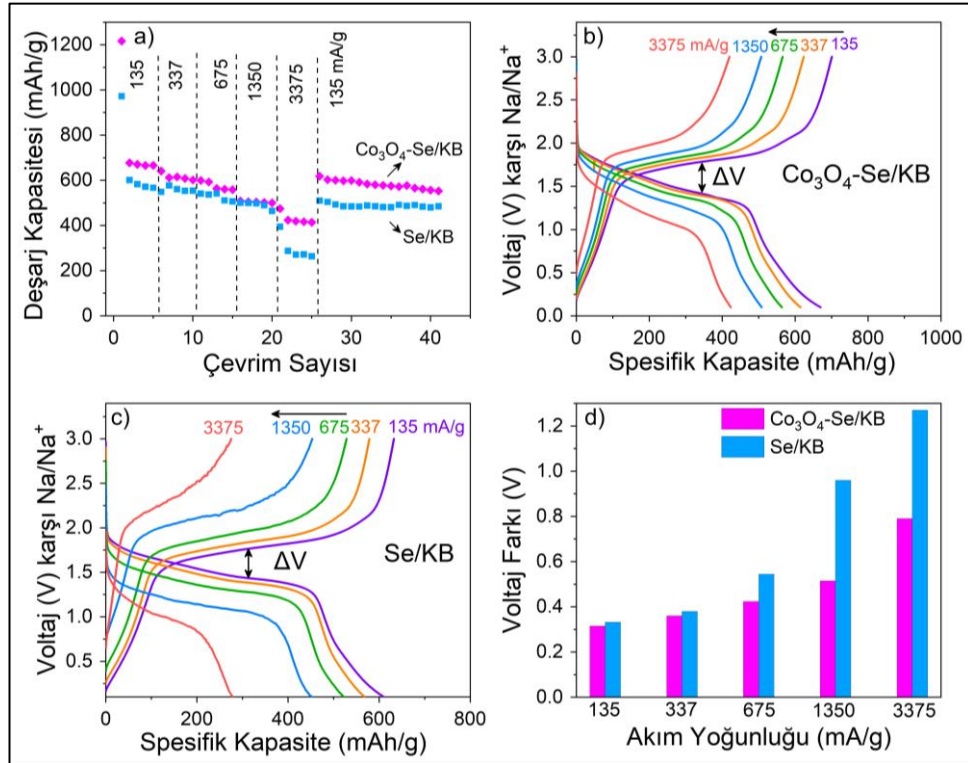
olmasına rağmen, en yüksek performans ağırlıkça %10 Co_3O_4 ilavesi ile sağlanmıştır. Böylelikle Şekil 6.29’da daha ayrıntılı verildiği gibi, Na_2Se çekirdeklenmesi reaksiyon kinetiği geliştirilmesi için kullanılacak Co_3O_4 miktarının en az ağırlıkça %10 olması gerektiği doğrulanmıştır.



Şekil 6.30: a) saf Co_3O_4 ve b) saf Ketjen siyahının (KB) galvanostatik deşarj-şarj eğrileri, farklı oranlarda ağırlıkça Co_3O_4 içeren Se/KB numunelerinin c) 5. çevrim galvanostatik deşarj-şarj eğrileri ve d) çevrim performans eğrileri.

Co_3O_4 -Se/KB ve Se/KB numunelerinin farklı akım yoğunluklarında hız performans analiz sonuçları Şekil 6.31a’da gösterilmiştir. NiPc ve Mn_2O_3 ilave edilen Se/KB numuneleri gibi, Co_3O_4 -Se/KB numunesi Se/KB numunesine kıyasla daha üstün hız performansı sergilemiştir. Co_3O_4 -Se/KB numunesinin deşarj kapasitesi $135 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{C}/5$) akım yoğunluğunda $670 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ değerine ulaşırken, akım yoğunluğu $337 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{C}/2$) yükseldiğinde $615 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ulaşmıştır. Akım yoğunluğu $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (C) ve $1350 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (2C) olduğunda ise sırasıyla 564 ve $503 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ kapasite değerleri göstermiştir. Akım değeri test edilen en yüksek akım yoğunluğu olan $3375 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ulaştığında ise $419 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ yüksek kapasite değeri sergilemiştir. Ayrıca farklı akım yoğunluğunda gerçekleştirilen çevrimler sonunda akım yoğunluğu $135 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

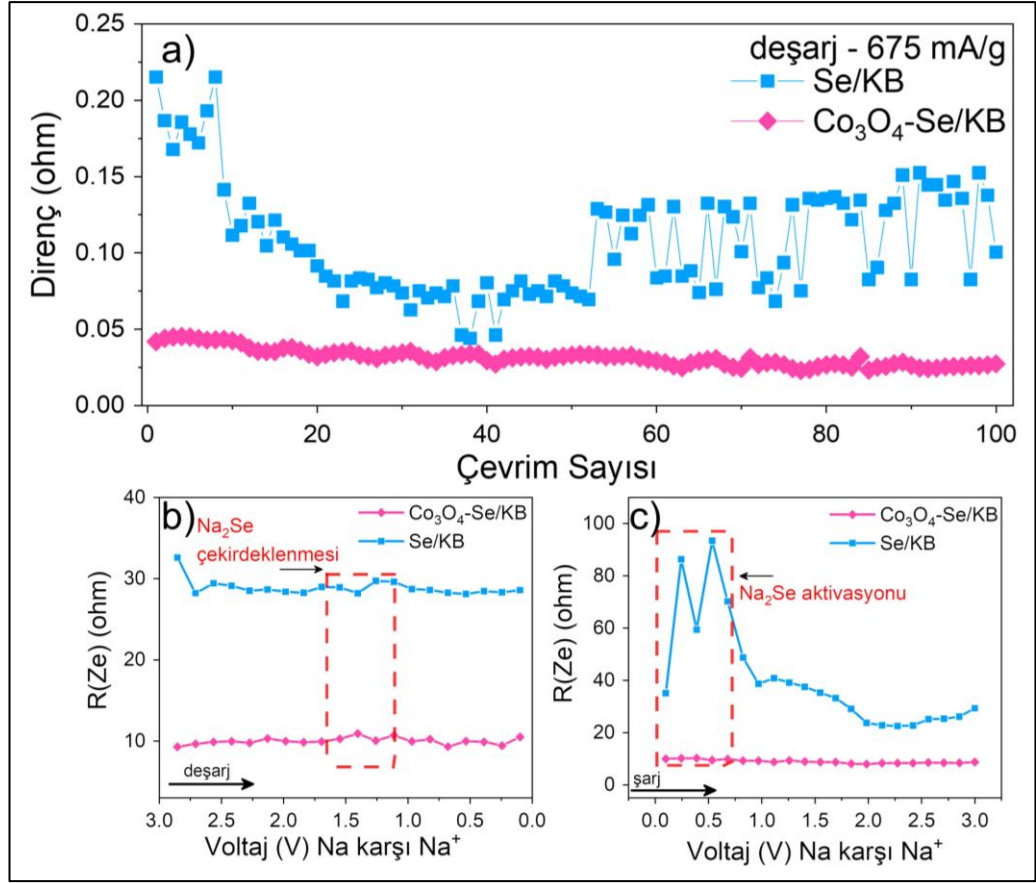
değerine döndürüldüğünde, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numunesi $598 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ kapasite değeri göstermiş ve başlangıç kapasitesini büyük ölçüde geri kazanmıştır. Elde edilen sonuçlardan, Co_3O_4 ilavesinin reaksiyon kinetiğini artırarak yüksek akım yoğunluklarında dahi yüksek kapasite ve kararlılık sağladığı belirlenmiştir. Buna karşılık, Se/KB numunesinin kapasitesi akım yoğunluğunun artmasıyla önemli ölçüde azalmıştır. Numunelerin farklı akım yoğunluklarındaki galvanostatik deşarj ve şarj profilleri Şekil 6.31b ve 6.31c’de gösterilmiştir. Her iki numunenin de voltaj polarizasyonu akım yoğunluğunun artmasıyla artmıştır. Ancak, Se/KB numunesinin voltaj polarizasyonu yüzeyde biriken Na_2Se topaklarından dolayı daha çok artmış ve akım yoğunluğunun artmasıyla önemli ölçüde kapasite kaybı yaşadığı tespit edilmiştir (Şekil 6.31c). Ek olarak, numunelerin farklı akım yoğunluklarında voltaj polarizasyon değerleri Şekil 6.31d’de sunulmuştur. Akım yoğunluğunun artmasıyla Se/KB numunesinin voltaj polarizasyonun çok daha fazla arttığı gözlemlenmiştir. $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numunesinin daha düşük voltaj polarizasyonu göstermesi yapısında bulunan Co^{+3} ve Co^{+2} iyonları ile açıklanabilir.



Şekil 6.31: a) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerine ait hız performans eğrileri, b) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve c) Se/KB numunesinin farklı akım yoğunluklarında galvanostatik deşarj-şarj profilleri ve d) Numunelerin farklı akım yoğunluklarında voltaj polarizasyon değerleri.

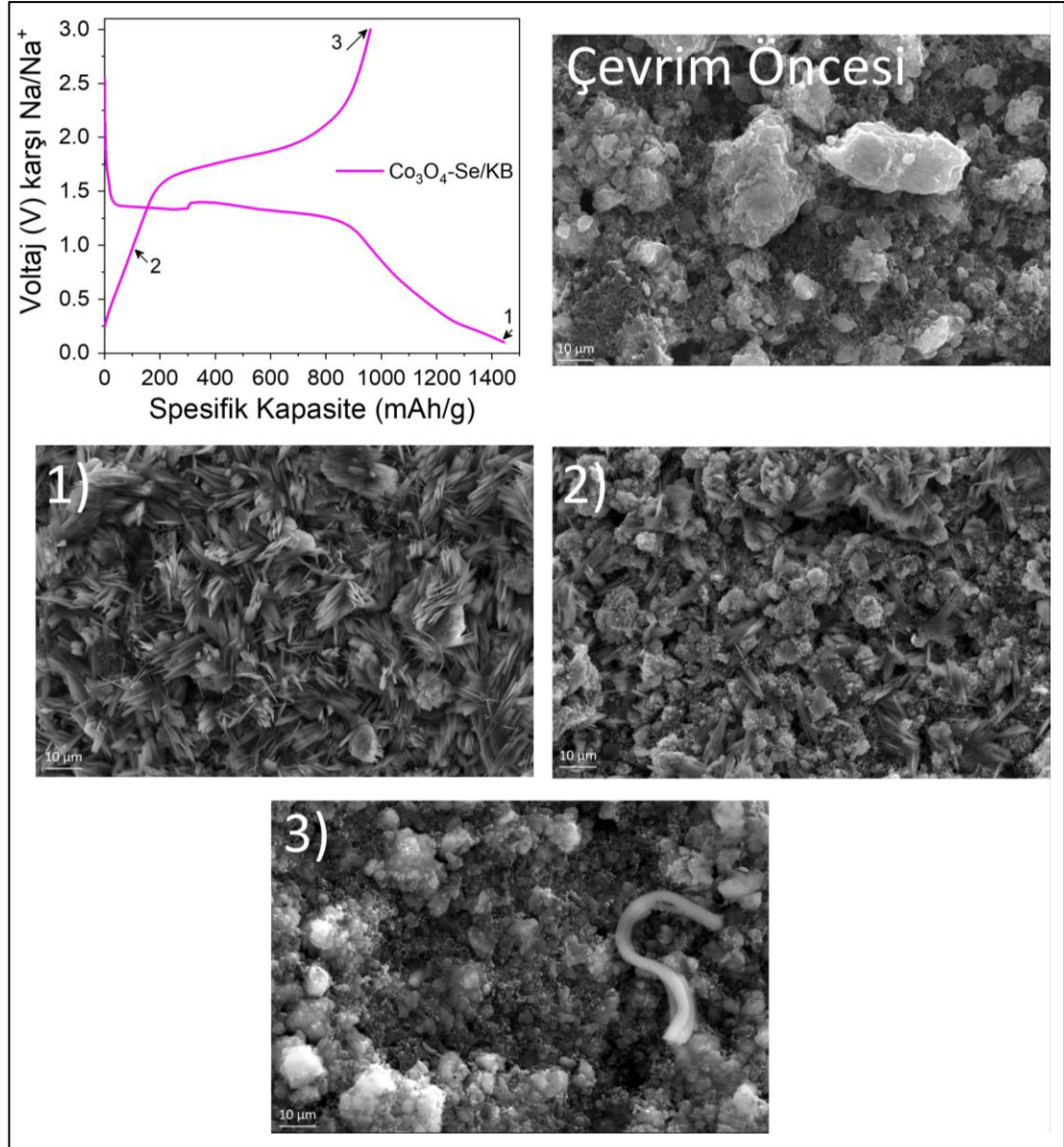
Küp benzeri yapıya sahip Co_3O_4 ilavesinin çevrim boyunca redoks kinetiğine etkisi, her bir deşarj çevrimi sonunda iç direnç değerinin görece büyüklüğü ölçülerek belirlenmiş ve numunelerin iç direnç değişimleri eşitlik 5.5 kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 6.32a'da görüleceği üzere, Co_3O_4 ilavesi ile Se/KB numunesinin iç direnci Se/KB numunesi kıyasla daha çok azalmıştır. Elde edilen sonuçların, bölüm 6.2'de ele alınan NiPc numunesi ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Co_3O_4 yapısı Na_2Se oksitlenme enerjisini düşürerek yüzeyde yüksek dirence yol açan ölü Na_2Se oluşumunun önüne geçmiştir. Daha önce ele alındığı üzere, Se/KB numunesinin iç direnci çevrim ilerledikçe yüzeyde ölü Na_2Se birikmesinden dolayı büyük dalgalanmalar göstermiştir.

Deşarj ve şarj prosesi boyunca, Co_3O_4 ilavesinin Se/KB numunesinin direncini nasıl etkilediği anlamak için SPEIS testi yapılmış ve her 0.1 V değerinde ölçülen direnç değerleri Şekil 6.32b'de gösterilmiştir. Mn_2O_3 -Se/KB numunesinde olduğu gibi, deşarj prosesi boyunca Co_3O_4 -Se/KB numunesi Se/KB kıyasla düşük direnç değerleri göstermiştir. Direncin azalması, Co_3O_4 ilavesinin daha homojen Na_2Se çekirdeklenme ve oluşumu sağlaması ile açıklanabilir. Elde edilen sonuçlar hesaplanan aktivasyon enerji değerleri ile uyumluluk göstermiştir. Ek olarak, Co_3O_4 'nin redoks kinetiğini nasıl etkilediğini daha detaylı göstermek için şarj prosesi sırasındaki direnç değerleri, numuneler $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda tam deşarj edildikten sonra ölçülmüştür. Şekil 6.32c'de gösterildiği gibi, Co_3O_4 -Se/KB direnç değerleri, Na_2Se 'nin kontrol edilebilir ayrışmasından dolayı belirgin bir değişiklik göstermemiş ve böylelikle az miktarda Co_3O_4 varlığının Na_2Se 'nin oksidasyonu için gerekli yüksek aktivasyon enerjisini büyük ölçüde azaltmıştır. Öte yandan, Se/KB numunesi şarj edildiği zaman, yüzeyde oluşan düzensiz Na_2Se topaklarını okside etmek için gerekli aktivasyon enerjisi yüksek olduğundan dolayı yüksek direnç dalgalanmaları gözlemlenmiştir. Şarj prosesinin ilerlemesiyle, Na_2Se 'nin Se'ye dönüşmesine bağlı olarak direnç azalmış olmasına rağmen, yüzeyde biriken Na_2Se 'lerin tamamı okside edilemediği için Co_3O_4 -Se/KB numunesinden yüksek direnç değerleri elde edilmiştir.



Şekil 6.32: a) Co₃O₄-Se/KB ve Se/KB numunelerinin her bir deşarj çevrimi sonundaki direnç değişimini gösteren eğriler, Co₃O₄-Se/KB ve Se/KB numunelerinin 800 kHz'de b) ilk deşarj çevrimi ve c) ilk şarj çevrimi için SPEIS eğrileri.

Şekil 6.33'te Co₃O₄-Se/KB numunesinin farklı kesme voltajlarında yüzey morfolojisini belirlemek için yapılan ex-situ SEM analizlerinin fotoğrafları verilmiştir. Ex-situ SEM analizi için, Co₃O₄-Se/KB hücreleri 675 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda numaralar ile belirtilen kesme voltajlarına deşarj veya şarj edildikten sonra eldivenli kabin içerisinde açılmış ve ardından separatör ve elektrolit kalıntılarını uzaklaştırmak için dimetil karbonat ile yıkanmıştır. Bölüm 6.2'de ele alınan Se/KB numunesi (Şekil 6.12, 1 noktası) ile Co₃O₄-Se/KB numunesinin çevrim öncesi morfolojileri benzerlik göstermiştir. 1. deşarj çevriminin sonunda (nokta 1), Co₃O₄-Se/KB numunesi yüzeyinde yoğun iğne benzeri yapı gözlemlenmiştir. Şarj prosesinin ilerlemesiyle, oluşan iğne benzeri yapı yok olmuş ve 1. şarj çevrimi sonunda çevrim öncesi haline dönmüştür (Nokta 2-3). Gözlemlenen iğne benzeri yapının, bölüm 6.2 ele alınan NiPc ilave edilen Se/KB numunesinin ex-situ SEM fotoğrafları ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 6.11).

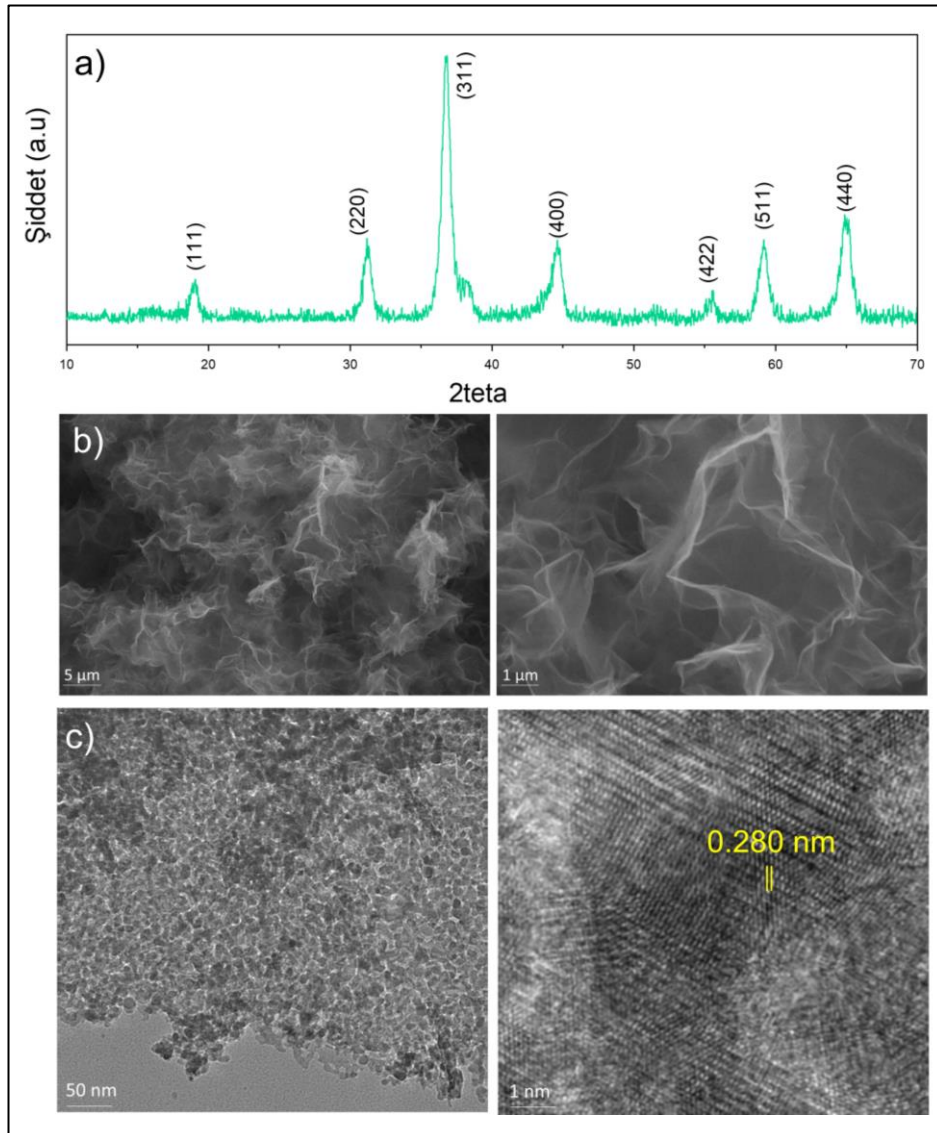


Şekil 6.33: Birinci deşarj-şarj prosesi için farklı kesme voltajlarında $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numunesinin ex-situ SEM fotoğrafları (çevrim öncesi; 1) birinci deşarj çevrimi sonunda (0.1 V); 2) 1 V şarj edilmiş ve 3) birinci şarj çevrimi sonunda (3 V)).

6.3.2.3. NiCo_2O_4 Elektrokatalizörünün Malzeme ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

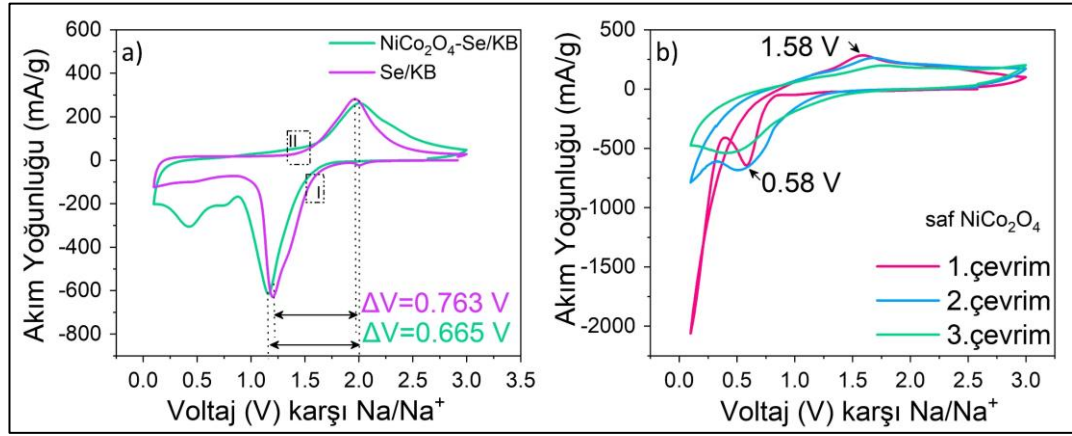
Mikrodalg destekli hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan NiCo_2O_4 tozunun XRD sonucu Şekil 6.34a’da verilmiştir. 300 °C tavlandıktan sonra elde edilen NiCo_2O_4 fazının XRD deseni 00-020-0781 katalog numaralı kübik yapıdaki nikel kobaltit ile eşleşmiş ve nikel kobaltit pikleri dışında herhangi bir safsızlığa ait pike rastlanmamıştır [219]. NiCo_2O_4 fazına ait belirgin kırınım pikleri $2\theta=18.91^\circ$, 31.18° , 36.78° , 44.64° , 55.67° , 59.23° ve 65° ’de olduğu ve açılarının sırasıyla (111), (220),

(311), (400), (422), (511) ve (440) düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Sentezlenen NiCo_2O_4 tozunun yapısını belirlemek amacıyla FE-SEM analizi yapılmıştır. Şekil 6.34b’de görüleceği üzere, görece olarak düşük sıcaklıkta (300 °C) tavlama işleminden sonra birbiriyle bağlantılı çok sayıda nano yaprak (nanosheet) benzeri yapı oluşmuştur. NiCo_2O_4 ’ün nano yaprak şeklindeki yapısını daha detaylı incelemek için TEM ve HRTEM analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 6.34c’de gösterilmiştir. NiCo_2O_4 ’ün çok sayıda NiCo_2O_4 partikülünden oluştuğu ve çok sayıda partiküller arası gözenek içerdiği tespit edilmiştir. Ek olarak, nano yapıdaki NiCo_2O_4 ’ün (220) düzlemine karşılık gelen düzlemler arası mesafe (d) 0.28 nm olarak hesaplanmıştır [235].



Şekil 6.34: Sentezlenen NiCo_2O_4 ’e ait a) XRD analiz sonucu, b) FE-SEM ve c) yüksek çözünürlüklü TEM fotoğrafları.

NiCo₂O₄-Se/KB ve Se/KB numunelerine 0.1 mV·s⁻¹ tarama hızında CV analizi gerçekleştirilmiş olup elde edilen CV eğrileri Şekil 6.35a'da sunulmuştur. Her iki numune, Se ile Na₂Se arasındaki dönüşümün tek basamakta gerçekleştiğini gösteren katodik taramada 1.20 V civarında ve anodik taramada 1.96 V civarında olmak üzere iki belirgin pik göstermiştir. 0.5 V civarında görülen geniş pik, diğer elektrokatalizör numunelerinde olduğu gibi, SEI oluşumu ile ilişkilidir. NiCo₂O₄-Se/KB numunesinin tüm piklere ek olarak, 0.6 V civarında küçük ekstra bir pik gösterdiği belirlenmiştir. Bu pik Co⁺² ve Ni⁺² iyonlarının metalik Co ve Ni'ye indirgenmesi ve Na₂O oluşturmaya atfedilebilir [236]. Anodik taramada NiCo₂O₄ ile ilgili herhangi bir pike rastlanmamıştır. Oluşan pikin NiCo₂O₄ ile ilişkili olduğunu doğrulamak için, saf NiCo₂O₄'nin elektrot filmi hazırlanmış ve 0.1 mV·s⁻¹'de CV testi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.35b'de açıkça görüleceği üzere, saf NiCo₂O₄'ün CV eğrisinde NiCo₂O₄-Se/KB numunesinden farklı olarak anodik taramada 1.58 V civarında pik olduğu belirlenmiştir. Bu pik metalik Co ve Ni'nin nikel ve kobalt oksitlere dönüşmesi ile açıklanabilir [236].



Şekil 6.35: a) NiCo₂O₄-Se/KB ve Se/KB numunelerine ve b) saf NiCo₂O₄ numunesine ait 0.1 mV·s⁻¹ tarama hızında elde edilen CV eğrileri.

Nano yapılı NiCo₂O₄ ilavesinin reaksiyon kinetiğine etkisi aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmasıyla gösterilmiştir. E_a değerini hesaplamak için Tafel eğrileri I ve II bölgelerinden türetilmiş ve elde edilen eğriler Şekil 6.36a ve Şekil 6.36b'de verilmiştir. NiCo₂O₄-Se/KB ve Se/KB numunelerinin hem indirgenme hem de oksidasyon prosesleri için E_a değeri eşitlik 6.2 kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçların şematik gösterimi Şekil 6.36c'de sunulmuştur. Nano yapılı NiCo₂O₄ ilavesi ile Se'nin Na₂Se'ye indirgenmesine ait E_{a1} değeri 3.34 kJ·mol⁻¹ azalmıştır. Bu durum,

NiCo₂O₄'nin eşsiz yapısında çok fazla açık alana ve elektroaktif bölgelere sahip mezogözeneklerin bulundurmasına ve buna bağlı olarak homojen Na₂Se çekirdeklenme ve oluşum oranını artırmasına atfedilir [219]. Literatürde yapılan çalışmalar NiCo₂O₄'ün morfolojisi, elektronik iletkenliği ve gözenekliliğinin, elektrokatalizörlerin elektrokimyasal performansını iyileştirmede önemli rol oynadığını göstermiştir [237], [238]. Na₂Se'nin Se'ye dönüşümü sırasında ise E_{a2} değeri, NiCo₂O₄ ilavesi ile 9.37 kJ·mol⁻¹ azalmıştır. Bu azalış, NiCo₂O₄'nin yapısındaki katı hal redoks çifti (Co⁺³/Co⁺² ve Ni⁺³/Ni⁺²) sayesinde olağanüstü elektrokatalitik aktivite sergilemesi ve Na₂Se dönüşümünü kolaylaştırması ile açıklanabilir [239].

Se'nin çözünmeyen son ürün Na₂Se'ye indirgenme aktivasyon enerjisi (E_{a1} : $Se \rightarrow Na_2Se$) hesabı aşağıda verilmiştir.

$$E_{a1 (Se/KB)} = E_{a1}^0 + 39.40 \frac{kJ}{mol} \quad (6.25)$$

$$E_{a1 (NiCo_2O_4-Se/KB)} = E_{a1}^0 + 36.06 \frac{kJ}{mol} \quad (6.26)$$

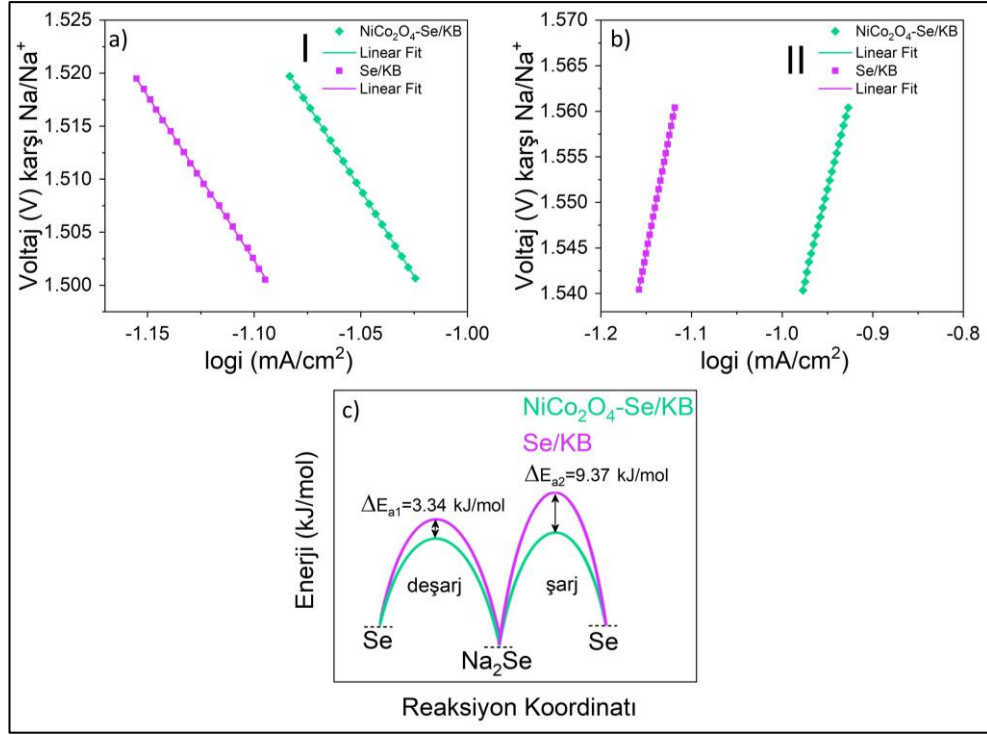
$$\begin{aligned} E_{a1 (NiCo_2O_4-Se/KB)} - E_{a1 (Se/KB)} &= ((E_{a1}^0 + 36.06) - (E_{a1}^0 + 39.40)) \frac{kJ}{mol} \quad (6.27) \\ &= -3.34 \frac{kJ}{mol} \end{aligned}$$

Benzer şekilde Na₂Se'nin Se'ye yükseltgenme aktivasyon enerjisi (E_{a2} : $Na_2Se \rightarrow Se$) hesabı aşağıda verilmiştir.

$$E_{a2 (Se/KB)} = E_{a2}^0 - 19.96 \frac{kJ}{mol} \quad (6.28)$$

$$E_{a2 (NiCo_2O_4-Se/KB)} = E_{a2}^0 - 29.81 \frac{kJ}{mol} \quad (6.29)$$

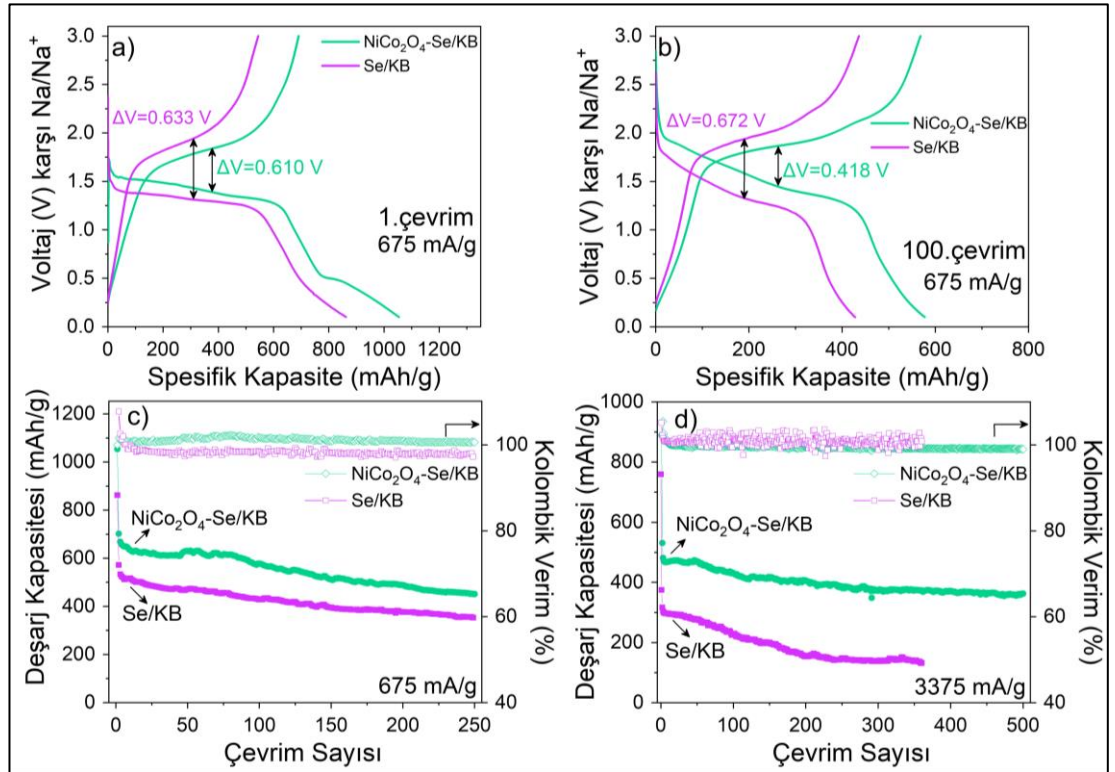
$$\begin{aligned} E_{a2 (NiCo_2O_4-Se/KB)} - E_{a2 (Se/KB)} &= (E_{a2}^0 - 19.96) - (E_{a2}^0 - 29.81) \frac{kJ}{mol} \quad (6.30) \\ &= -9.37 \frac{kJ}{mol} \end{aligned}$$



Şekil 6.36: a) I ve b) II bölgesi için Tafel eğrileri, c) NiCo₂O₄-Se/KB ve Se/KB numunelerinin ilkdeşarj ve şarj CV çevrimi kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjilerinin şematik gösterimi.

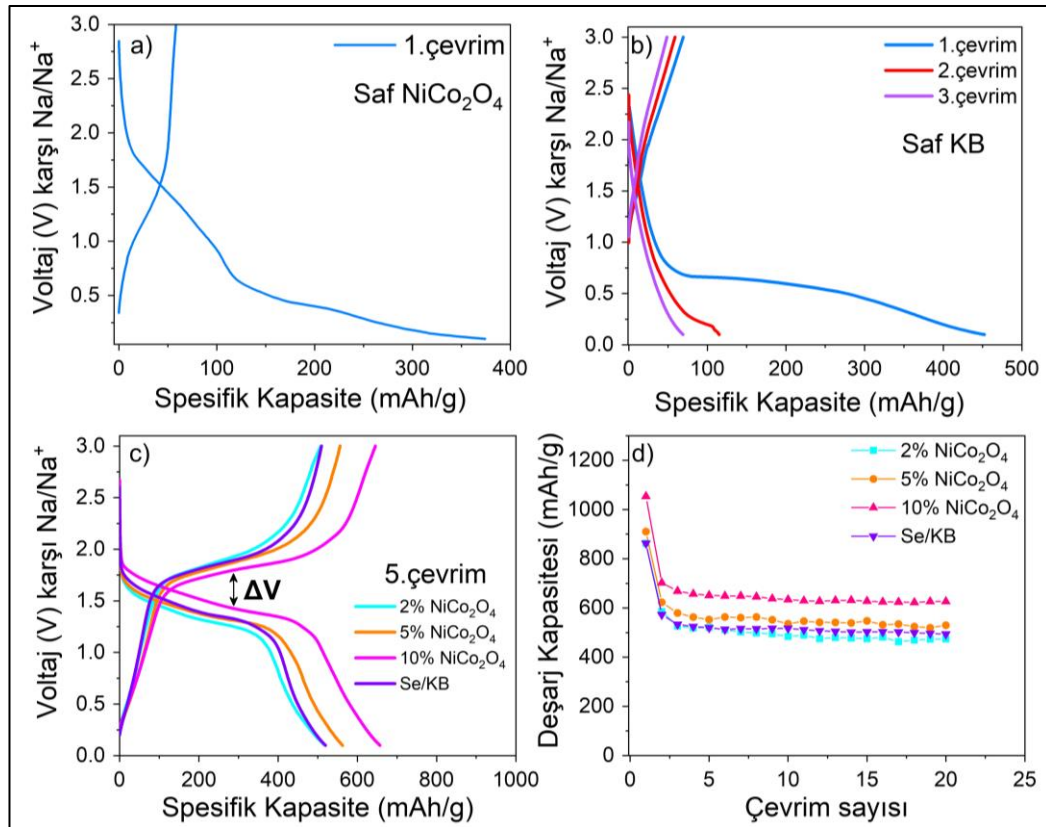
Şekil 6.37’de nano yapılı NiCo₂O₄’ün elektrokimyasal performansa etkisini tespit etmek için gerçekleştirilen galvanostatikdeşarj-şarj testleri ile çevrim performansı sunulmuştur. Şekil 6.37a’da NiCo₂O₄-Se/KB ve Se/KB numunelerinin birinci galvanostatikdeşarj-şarj profili verilmiştir. Se/KB numunesi tipik tek plato voltaj profili gösterirken, NiCo₂O₄-Se/KB numunesideşarj eğrisinde yaklaşık 0.5 V civarında ekstra plato göstermiştir. Bu ekstra plato Şekil 6.35a’da verilen CV eğrisi ile uyumlu olarak NiCo₂O₄’te bulunan Co⁺²/Ni⁺² iyonlarının Co/Ni metallerine indirgenmesi ile ilişkilidir. Ek olarak, NiCo₂O₄-Se/KB numunesi ilkdeşarj çevriminin sonunda 1054 mAh·g⁻¹ kapasitesi değerine ulaşırken, Se/KB numunesi 862 mAh·g⁻¹deşarj kapasitesine ulaşmıştır. Katı elektrolit arayüzey filminin oluşumuna ek olarak 0.5 V civarında gerçekleşen dönüşüm de ilk çevrimde elde edilen yüksek tersinmez kapasite değerine katkı sağlamıştır. Yukarıda detaylı olarak ele alınan diğer elektrokatalizörlerde olduğu gibi, NiCo₂O₄-Se/KB numunesi Se/KB numunesine kıyasla daha uzundeşarj platosu ve daha küçük voltaj polarizasyonu göstermiştir ($\Delta V_{\text{NiCo}_2\text{O}_4-\text{Se/KB}} = 0.610 \text{ V}$; $\Delta V_{\text{Se/KB}} = 0.633 \text{ V}$). Şekil 6.37b’den görüleceği üzere, 100. çevrim sonunda, NiCo₂O₄-Se/KB numunesinin tersinirdeşarj kapasitesi 577 mAh·g⁻¹’a ulaşmış ve voltaj polarizasyonu (0.418 V) düşmüştür. Numunelerin 675

$\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda elde edilen çevrim performans eğrileri Şekil 6.37c'de verilmiştir. $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numunesi 250 çevrim sonunda yüksek deşarj kapasite değeri ($448 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) gösterdiği ve NiCo_2O_4 ilavesi ile çevrim kararlılığının arttığı belirlenmiştir. Katalizörün aktif merkezleriyle teması kolaylaştıran birbiriyle bağlantılı nano yapısı sayesinde, NiCo_2O_4 redoks reaksiyon kinetiğini arttırmış ve elektrot yüzeyinde Na_2Se 'nin homojen yayılmasını sağlamıştır [240]. Se/KB numunesine NiCo_2O_4 ilavesi ile Na_2Se dönüşüm kinetiğinin geliştiğini göstermek için $3375 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda numunelerin çevrim performansları incelenmiş ve ilgili eğriler Şekil 6.37d'de verilmiştir. $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numunesi kararlı Kolombik verimlilik sergilemiş ve 500 çevrim sonunda $362 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ tersinir deşarj kapasite göstermiştir. Se/KB numunesinin ise deşarj kapasitesi yüzeyde oluşan ve yüksek enerji bariyerinden dolayı oksitlenemeyen Na_2Se parçacıklarının birikmesinden dolayı çevrim ilerledikçe büyük ölçüde azalmış ve 500 çevrim sonunda neredeyse $100 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ altına düşmüştür.



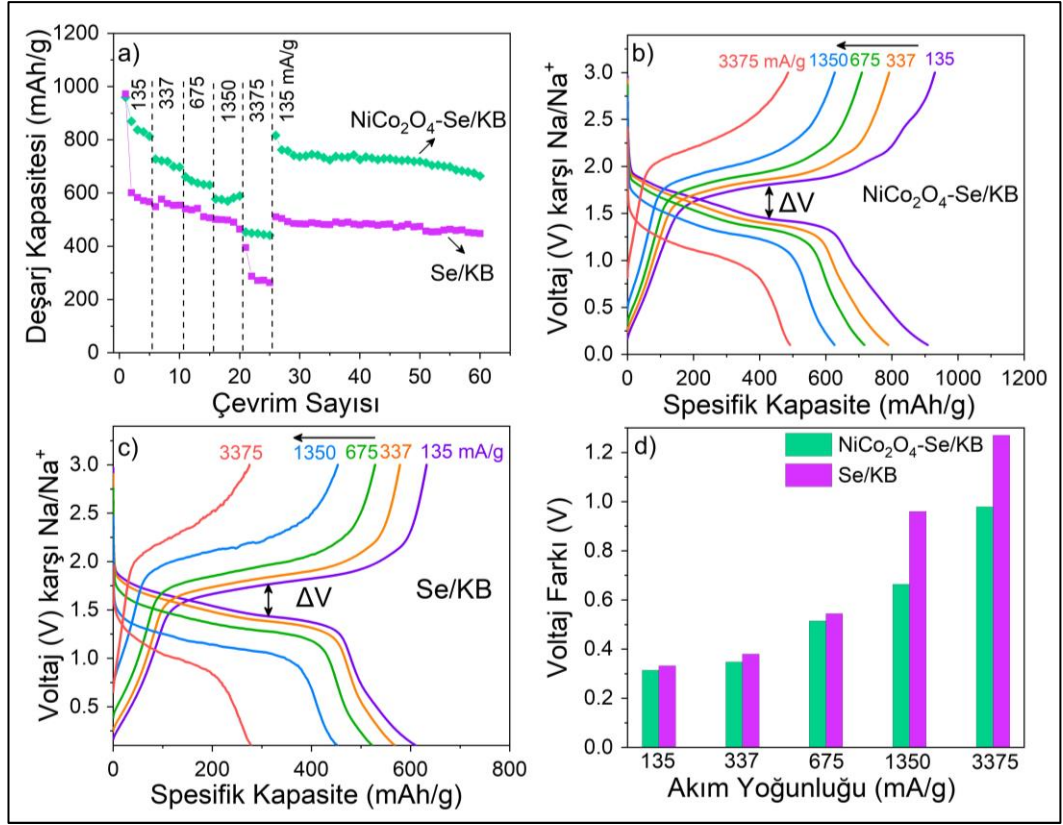
Şekil 6.37: a) 1. çevrim ve b) 100. çevrim için $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin galvanostatik deşarj-şarj profillerinin $675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda karşılaştırılması, c) $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin çevrim performans eğrileri, d) $3375 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin çevrim performans eğrileri. ($1 \text{ C} = 675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)

Saf NiCo_2O_4 ve saf KB parçacıklarının, NiCo_2O_4 -Se/KB numunesinin kapasitesine katkısı $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda gerçekleştirilen galvanostatik deşarj-şarj analizi ile belirlenmiştir. Şekil 6.38a ve Şekil 6.38b’de gösterildiği gibi, saf NiCo_2O_4 ve/veya KB elektrotlarının elde edilen performansa en yüksek katkıyı 1. çevrimde sağladıkları ve sonrası çevrimlerde bu katkının giderek azaldığı tespit edilmiştir. Elektrot çamuru hazırlama aşamasında toplam miktarın %2’si, %5’i ve %10’u olacak şekilde NiCo_2O_4 karışıma eklenmiş ve böylelikle Na_2Se dönüşümünü arttıracak en uygun oran belirlenmiştir. Farklı oranlarda Se/KB numunesine eklenen NiCo_2O_4 ’nin elektrokimyasal performansa etkisi Şekil 6.38c ve Şekil 6.38d’de verilmiştir. Bölüm 6.2’de ele alınan NiPc numunesi ve 6.2’de incelenen diğer metal oksitlerde olduğu gibi, ağırlıkça %2 ve %5 oranındaki katkıların elektrokimyasal performansı arttırmadığı belirlenmiştir. Böylelikle Şekil 6.37’de daha ayrıntılı verildiği gibi, Na_2Se çekirdeklenmesi reaksiyon kinetiği geliştirilmesi için kullanılacak NiCo_2O_4 miktarının en az ağırlıkça %10 olması gerektiği doğrulanmıştır.



Şekil 6.38: a) saf NiCo_2O_4 ve b) saf Ketjen siyahının (KB) galvanostatik deşarj-şarj eğrileri, farklı oranlarda ağırlıkça NiCo_2O_4 içeren Se/KB numunelerinin c) 5. çevrim galvanostatik deşarj-şarj eğrileri ve d) çevrim performans eğrileri.

Şekil 6.39a'da $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ ve Se/KB numunelerinin farklı akım yoğunluklarında hız performans analiz sonuçları verilmiştir. $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numunesi Se/KB numunesine kıyasla daha üstün hız performansı sergilemiştir. $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numunesinin deşarj kapasitesi $135 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ($\text{C}/5$) akım yoğunluğunda $837 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ değerine ulaşırken, akım yoğunluğu $337 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ($\text{C}/2$) yükseldiğinde $720 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ulaşmıştır. Akım yoğunluğu $675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (C) ve $1350 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (2C) olduğunda ise sırasıyla 637 ve $569 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ kapasite değerleri göstermiştir. Akım değeri test edilen en yüksek akım yoğunluğu olan $3375 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ulaştığında ise $447 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ yüksek kapasite değeri sergilemiştir. Ayrıca farklı akım yoğunluğunda gerçekleştirilen çevrimler sonunda akım yoğunluğu $135 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ değerine döndürüldüğünde, $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numunesi $758 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ kapasitesi değeri göstermiş ve başlangıç kapasitesini büyük ölçüde geri kazanmıştır. Elde edilen sonuçlardan, NiCo_2O_4 ilavesinin reaksiyon kinetiğini arttırarak yüksek akım yoğunluklarında dahi yüksek kapasite ve kararlılık sağladığı belirlenmiştir. Bu durum nano yapıya sahip NiCo_2O_4 'ün Na^+ iyonları ve elektronlar için kısa bir difüzyon yolu sağlamasına bağlı olarak hızlı reaksiyon kinetiğine ve mükemmel hız performansına katkıda bulunması ile açıklanabilir [241]. Buna karşılık, bölüm 6.2'de detaylı anlatıldığı üzere Se/KB numunesinin kapasitesi akım yoğunluğunun artmasıyla önemli ölçüde azalmıştır. Numunelerin farklı akım yoğunluklarındaki galvanostatik deşarj ve şarj profilleri Şekil 6.39b ve Şekil 6.39c'de gösterilmiştir. Her iki numunenin de voltaj polarizasyonu akım yoğunluğunun artmasıyla artmıştır. Ancak, Se/KB numunesindeki artış daha yüksek olduğu için önemli ölçüde kapasite kaybı yaşamıştır (Şekil 6.39c). Ek olarak, Şekil 6.39d'de farklı akım yoğunluklarında voltaj polarizasyon değerleri verilmiştir. Akım yoğunluğunun artmasıyla Se/KB numunesinde voltaj polarizasyonun çok daha fazla arttığı gözlemlenmiştir. $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numunesinin daha düşük voltaj polarizasyonu göstermesi sahip olduğu eşsiz nano yapı sayesinde elektron transferini ve redoks reaksiyonunu hızlandırması ile açıklanabilir.

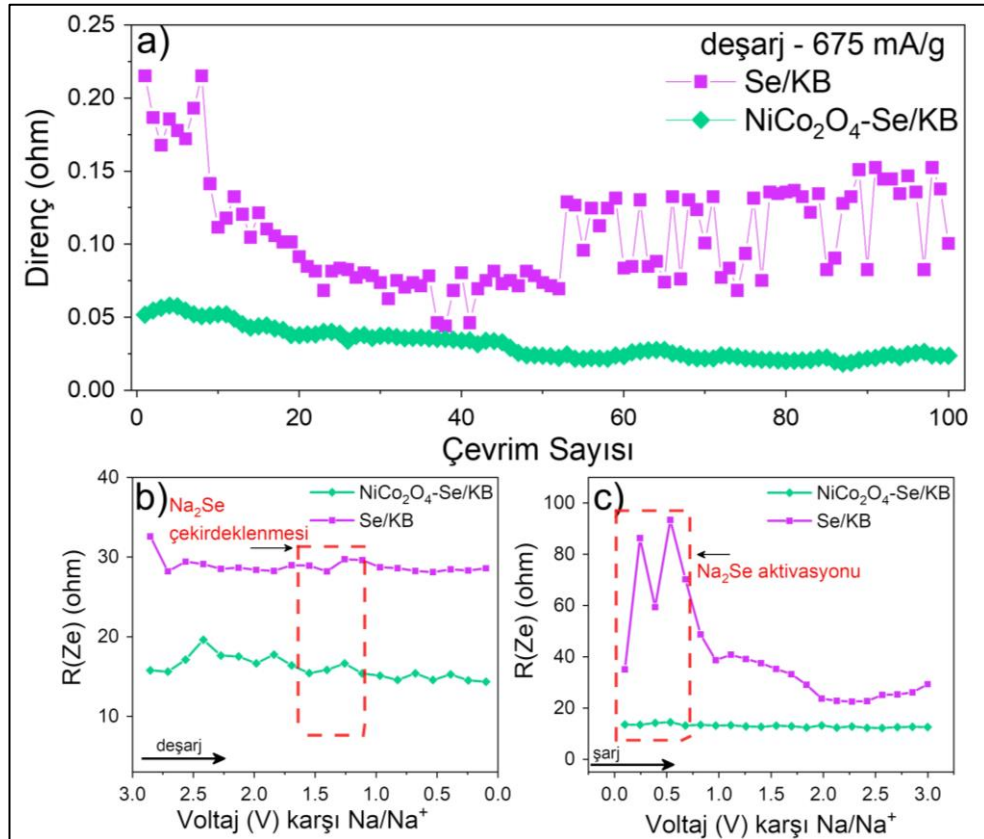


Şekil 6.39: a) NiCo₂O₄-Se/KB ve Se/KB numunelerine ait hız performans eğrileri, b) NiCo₂O₄-Se/KB ve c) Se/KB numunesinin farklı akım yoğunluklarında galvanostatik deşarj-şarj profilleri ve d) Numunelerin farklı akım yoğunluklarında voltaj polarizasyon değerleri.

Nano yapıya sahip NiCo₂O₄ ilavesinin çevrim boyunca Na₂Se dönüşümüne etkisi her bir deşarj çevrimi sonunda iç direnç değerinin görece büyüklüğü ölçülerek analiz edilmiştir. Numunelerin iç direnç değişimleri eşitlik 5.5 kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.40a'da verilmiştir. Kullanılan diğer elektrokatalizörlerde de görüldüğü gibi, Se/KB numunesine NiCo₂O₄ ilavesiyle iç dirençteki azalma artmıştır. NiCo₂O₄'nin eşsiz yapısı, Na₂Se oksitlenme enerjisini düşürerek yüzeyde yüksek dirence yol açan ölü Na₂Se oluşumunun önüne geçmiştir. Daha önce ele alındığı üzere, Se/KB numunesinin iç direnci çevrim ilerledikçe yüzeyde ölü Na₂Se birikmesinden dolayı büyük dalgalanmalar göstermiştir.

Deşarj ve şarj prosesi boyunca, NiCo₂O₄ ilavesinin Se/KB numunesinin direncini nasıl etkilediği anlamak için SPEIS testi yapılmış ve her 0.1 V değerinde ölçülen direnç değerleri Şekil 6.40b'de gösterilmiştir. Kullanılan diğer elektrokatalizörler gibi, deşarj prosesi boyunca NiCo₂O₄-Se/KB numunesinin Se/KB numunesinden düşük direnç değerleri gösterdiği tespit edilmiştir. Bu azalış, NiCo₂O₄

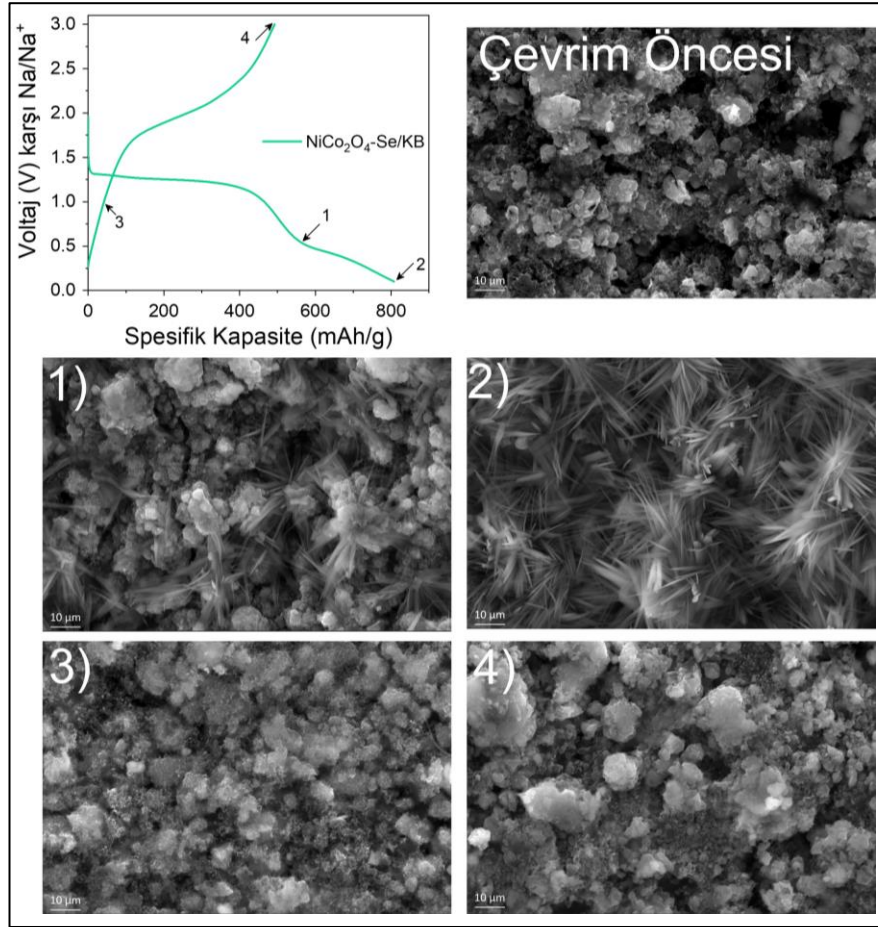
ilavesinin daha homojen Na_2Se çekirdeklenme ve oluşumu sağlaması ile ilişkilidir. Elde edilen sonuçların hesaplanan aktivasyon enerji değerleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ek olarak, NiCo_2O_4 'nin Na_2Se 'nin Se 'ye dönüşümünü nasıl etkilediğini daha detaylı göstermek için şarj prosesi sırasındaki direnç değerleri, numuneler $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda tam deşarj edildikten sonra ölçülmüştür. Şekil 6.40c'de gösterildiği gibi, NiCo_2O_4 - Se/KB direnç değerleri, Na_2Se 'nin kontrol edilebilir ayrışmasından dolayı belirgin bir değişiklik göstermemiş ve böylelikle az miktarda NiCo_2O_4 varlığı, Na_2Se 'nin oksidasyonu için gerekli yüksek aktivasyon enerjisini büyük ölçüde azaltmıştır. Öte yandan, Se/KB numunesinde Na_2Se 'yi oksitlemek ve çözmek için yüksek enerji gerektiren büyük ve homojen olmayan Na_2Se topaklaşması nedeniyle şarj prosesinin başında yüksek direnç dalgalanmaları gözlemlenmiştir.



Şekil 6.40: a) NiCo_2O_4 - Se/KB ve Se/KB numunelerinin her bir deşarj çevrimi sonundaki direnç değişimini gösteren eğriler, NiCo_2O_4 - Se/KB ve Se/KB numunelerinin 800 kHz'de b) ilk deşarj çevrimi ve c) ilk şarj çevrimi için SPEIS eğrileri.

Şekil 6.41'te NiCo_2O_4 - Se/KB numunesinin farklı kesme voltajlarında yüzey morfolojisini belirlemek için yapılan ex-situ SEM analizlerinin fotoğrafları verilmiştir.

675 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda belirtilen farklı kesme voltajlarına deşarj ve şarj edilen NiCo₂O₄-Se/KB hücreleri eldivenli kabin içerisinde açılmış ve elektrot filmi dimetil karbonat ile yıkanmıştır. NiCo₂O₄-Se/KB numunesinin çevrim öncesi morfolojisi hem diğer elektrokatalizör içeren Se/KB numuneleri ile hem de bölüm 6.2’de ele alınan Se/KB numunesi (Şekil 6.12, 1 noktası) ile benzerlik göstermiştir. NiCo₂O₄-Se/KB Nokta 1 ile belirtilen 0.5 V değerine deşarj edildiğinde, elektrot yüzeyinde iğne benzeri yapının oluşmaya başladığı görülmüştür. NiCo₂O₄-Se/KB numunesi tamamen deşarj edildiğinde ise (nokta 2, 0.1 V), yüzeyde oluşan iğne benzeri yapının belirginleşip yüzeyi tamamen kapladığı gözlemlenmiştir. Şarj prosesinin ilerlemesiyle, oluşan iğne benzeri yapı yok olmuş ve 1. şarj çevrimi sonunda çevrim öncesi haline dönmüştür (Nokta 2-3). NiCo₂O₄-Se/KB numunesinin farklı voltajlarda gösterdiği yüzey morfolojilerinin, Mn₂O₃- ve Co₃O₄-Se/KB numunelerinin yüzey morfolojisi ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 6.24 ve 6.33).



Şekil 6.41: Birinci deşarj-şarj prosesi için farklı kesme voltajlarında NiCo₂O₄-Se/KB numunesinin ex-situ SEM fotoğrafları (çevrim öncesi; 1) birinci deşarj çevrimi sonunda (0.1 V); 2) 1 V şarj edilmiş ve 3) birinci şarj çevrimi sonunda (3 V)).

6.4. Metal Sülfür Elektrokatalizörler

Sülfür, en basit inorganik sülfür anyonu olan S^{2-} ile temsil edilen bir bileşiktir. Sülfür anyonu, metal veya yarı metal katyon veya katyonlarla birleşerek MS, M_2S , M_3S_4 ve MS_2 stokiyometrilere sahip metal sülfür (MS) bileşiklerini oluşturur [242]. MS'ler yüksek teorik kapasiteleri nedeniyle şarj edilebilir pil sistemlerinde anot malzemesi olarak öne çıkmaktadır. Son yıllarda MS'ler sahip oldukları üstün elektrokatalitik özelliklerinden dolayı oksijen evrim reaksiyonu (OER), hidrojen evrim reaksiyonu (HER) ve kükürt bazlı pillerde dönüşüm reaksiyonları da dahil olmak üzere çeşitli reaksiyonlar için elektrokatalizör olarak kullanılmaktadır. MS'ler kolay sentezlenebilmesi, çevre dostu olması ve doğal hammadde kaynaklarının bol bulunmasından dolayı diğer elektrokatalizörlere göre oldukça avantajlıdır [243], [244]. Ayrıca, MS'lerin çoğu metalik ya da yarı metalik yapıda olduğu için hızlı elektron/iyon taşınımına olanak sağlayan yüksek içsel elektronik iletkenliğe sahiptir [244].

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

Tez çalışmasının bu aşamasında elektrokatalizör olarak Dr. Mehbare Doğrusöz'ün kendi doktora çalışması için sentezlemiş olduğu metal sülfür tozu (SnS) kullanılmıştır [245]. Kısaca, belirli miktar kalay klorür ($SnCl_2$) ile tiyoüre (CH_4N_2S) etilen glikol içerisinde homojen oluncaya kadar karıştırılmış ve elde edilen çözelti mikro dalga reaktörüne aktarılmıştır. $185\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta 45 dakika süreyle sentez gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen siyah renkli çökelek etil alkol ve deiyonize su ile yıkanıp $80^{\circ}C$ sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

Metal sülfür elektrokatalizör içeren ve içermeyen olmak üzere iki adet elektrot çamuru hazırlanmıştır. Elektrokatalizör içermeyen elektrot çamuru, aktif malzeme, Süper P iletken karbon ve bağlayıcının sırasıyla 80:10:10 oranlarında (Se/KB olarak adlandırılmıştır) ve elektrokatalizör içeren elektrot çamuru ise sırasıyla 70:10:10:10 oranlarında aktif malzeme, elektrokatalizör, Süper P iletken karbon ve bağlayıcının karıştırılmasıyla hazırlanmıştır (SnS-Se/KB olarak adlandırılmıştır). Bağlayıcı olarak CMC-SBR çözeltisi kullanılmıştır. Homojen çamur elde etmek için, katı malzemeler önce havanda karıştırılmış ve ardından bağlayıcı çözeltisi kademeli olarak karışma

eklenmiştir. Daha sonra, çamurlar alüminyum folyo üzerine sürülüp 80 °C’de vakum fırında bir gece boyunca bekletilerek tam kuruma sağlanmıştır. Kuruyan elektrot çamurları 11 mm’lik disk şeklinde kesilerek hücre testleri için kullanıma hazır hale getirilmiştir. Tüm hücreler için aktif malzeme (Se) yükleme oranı 0.8-1.5 mg·cm⁻² aralığındadır.

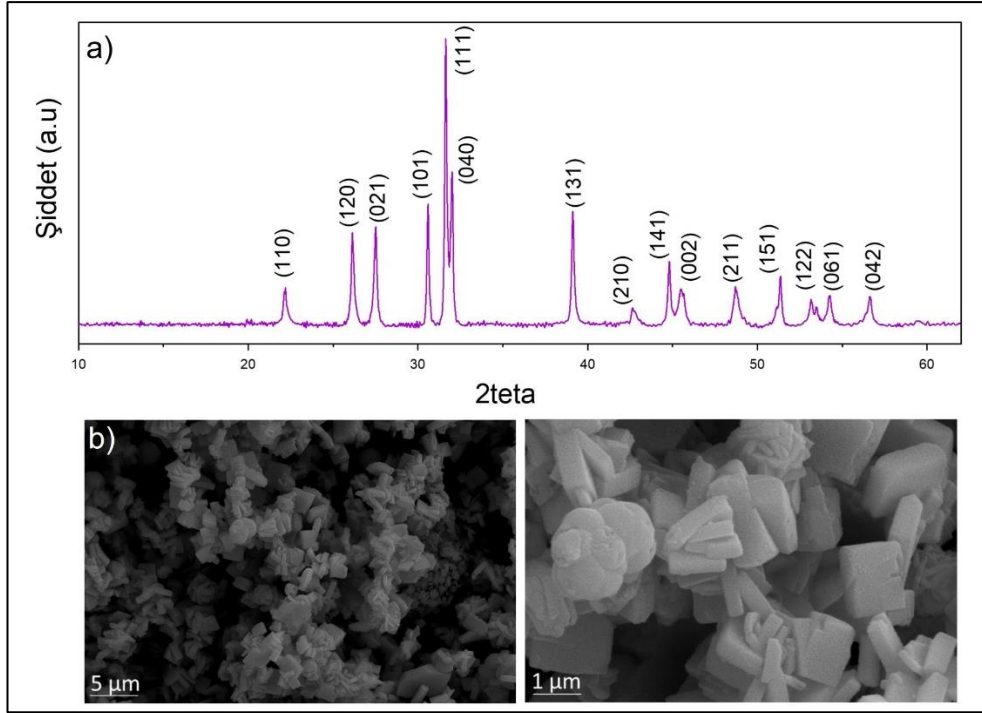
Piller 2-elektrotlu Swagelok ve düğme tipi hücreler kullanılarak inert argon atmosferi ile dolu eldivenli kabin içerisinde oluşturulmuştur. Kalınlığı 300 µm olarak belirlenen sodyum metali hem referans hem de karşıt elektrot görevi görmüş, 0.26 mm kalınlığa sahip Whatman marka cam fiber malzeme ise separatör olarak kullanılmıştır. 1 M NaPF₆ tozu içeren EC:DMC-%5FEC çözeltisi elektrolit olarak kullanılmış ve elektrolit miktarı 2-elektrotlu Swagelok ve düğme tipi hücreler için sırasıyla 100 µL ve 120 µL’ de sabit tutulmuştur.

Galvanostatik deşarj-şarj testleri 0.1 – 3.0 V (karşı Na/Na⁺) voltaj aralığında 675 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda uygulanmış ve CV ölçümleri 0.1 mV·s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Spesifik kapasite değerleri Se kütlesi baz alınarak hesaplanmıştır. SPEIS analizi 2 mHz – 200 kHz aralığında ve 5 mV voltaj genliğinde yürütülmüştür. Deşarj-şarj için gerçekleştirilen analizlerde her 0.1 V’de 10 dakikalık dinlenme süresi uygulanmıştır.

Elektrot yüzeyindeki morfolojik değişimler FE-SEM kullanılarak analiz edilmiştir. 2-elektrotlu Swagelok hücreleri Ar doldurulmuş eldivenli kabinde ex-situ SEM analizleri için açılarak elektrot filmi çıkartılmış ve tuz ve yan ürünleri uzaklaştırmak için dimetil karbonat ile birkaç kez yıkanmıştır.

6.4.2. Sonuçlar ve Tartışma

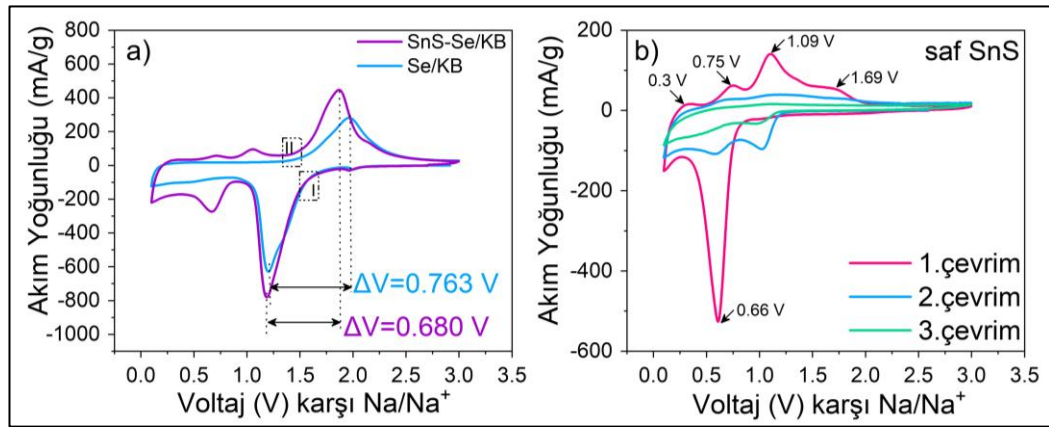
Şekil 6.42a’da mikrodalga yöntemiyle sentezlenen SnS tozlarına ait XRD sonucu verilmiştir. Mevcut pikler 39-0354 katalog numaralı ortorombik SnS (Herzenbergit) ile tam eşleşme sağlamıştır [246]. Herzenbergit SnS’nin karakteristik pikleri dışında herhangi bir pik tanımlanmaması SnS’nin yüksek saflıkta sentezlendiğini göstermiştir. 2θ = 31.64° açısında gözlemlenen (111) düzlemine ait pikin yoğunluğu kristal büyümenin bu yönde olduğuna işaret etmiştir [247]. Şekil 6.42b’de SnS tozlarına ait farklı büyütme için FE-SEM fotoğrafları sunulmuştur. Sentezlenen SnS parçacıklarının tuğla benzeri (brick-like) yapı gösterdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 6.42: Mikrodalga yöntemiyle sentezlenen SnS fazına ait a) XRD sonucu ve b) farklı büyütme için FE-SEM fotoğrafları.

SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerine ait, $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında gerçekleştirilen CV test sonucu Şekil 6.43a’da verilmiştir. Her iki numunenin de 1.88 V ve 1.19 V civarında iki katodik pik ve 1.87/1.94 V’de bir anodik pik gösterdiği belirlenmiştir. 1.88 V’de görülen katodik pik karbon matriks içerisinde halka benzeri Se’nin zincir benzeri Se’ye ve 1.19 V civarındaki katodik pik Se’nin tek basamakta Na_2Se ’ye dönüşümüne atfedilebilir. Ek olarak, 1.87/1.94 V’de görülen anodik pik ise Na_2Se ’nin Se’ye dönüşümü ile ilişkilendirilir. Bölüm 6.2 ve 6.3’te detaylı olarak incelenen diğer elektrokatalizörlerden farklı olarak, SnS-Se/KB numunesinin katodik taramasında 0.66 V civarında ve anodik taramasında 0.71 V, 1.05 V ve 2.14 V değerlerinde ekstra pikler gözlemlenmiştir. Bu ekstra piklerin kaynağını anlamak adına saf SnS numunesi kullanılarak $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında CV analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.43b’de verilen CV eğrisinden saf SnS numunesinin ilk taramada 0.66 V civarında bir katodik pik ve 0.3, 0.75, 1.09 ve 1.69 V değerlerinde 4 anodik pik gösterdiği tespit edilmiştir. Oluşan pikler mikrodalga yöntemiyle sentezlenen SnS elektrokatalizörünün çalışma voltaj aralığında elektrokimyasal olarak aktif olduğunu ve Na ile reaksiyona girerek yan ürünler oluşturduğunu göstermiştir. Kükürt bazlı pil sistemlerinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Wang ve çalışma arkadaşlarının yürütmüş olduğu çalışma, çalışma voltaj aralığının elektrokatalizörün

elektrokimyasal olarak aktif olup olmaması üzerinde önemli rol oynadığını göstermiştir. Çalışmada molibden sülfür (MoS_2) Na-S pil sistemleri için elektrokatalizör olarak kullanmış ve MoS_2 'nin çalışma voltaj aralığı değiştirildiğinde Na ile reaksiyona girerek deşarj ürünü (Na_xMoS_2) oluşturduğu belirtilmiştir [248]. Tez çalışmasında kullanılan voltaj aralığı 0.1-3.0 V olup, yapılan çalışmalar Na-Sn alaşımlama reaksiyonunun düşük voltaj değerlerinde (< 0.8 V) gerçekleştiğini göstermiştir [249]. 0.66 V'de bulunan katodik pik, SnS'de bulunan Sn metal nano taneciklerinin Na ile reaksiyona girerek Na_2S ve Na_xSn alaşımı oluşturmaya ve katı elektrolit arayüzey (SEI) tabakasının oluşmasına bağlanabilir [250]. Ayrıca, ilk katodik taramada tek pik gözlenmesi aktivasyon prosesinin gerçekleşmesi ile açıklanabilir [249]. 0.3 V, 0.75 V ve 1.09 V'de görülen anodik pikler Na_xSn alaşımının kademeli olarak Sn metaline dönüşümü ile ilişkilendirilirken, 1.69 V'de görülen küçük anodik pik ise Sn metalinin SnS'ye dönüşmesi ile ilişkilidir [251], [252]. Benzer sonuçlar, SnS parçacıklarının anot malzemesi olarak kullanıldığı sodyum iyon pillerde de elde edilmiştir [251], [252]. Gerçekleşen bütün yan reaksiyonlara rağmen, SnS ilavesi polarizasyonu düşürerek Na_2Se redoks reaksiyon kinetiğini iyileştirdiği görülmüştür. ($\Delta V_{\text{SnS-Se/KB}} = 0.680$ V; $\Delta V_{\text{Se/KB}} = 0.763$ V).



Şekil 6.43: a) SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerine ve b) saf SnS numunesine ait 0.1 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ tarama hızında elde edilen CV eğrileri.

SnS numunesinin reaksiyon kinetiğine etkisini göstermek için Tafel eğrileri kullanılarak aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. Tafel eğrileri CV eğrisinde bulunan I ve II bölgelerinden türetilmiş olup Şekil 6.44a ve 6.44b'de verilmiştir [253]. SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerinin hem indirgenme hem de oksidasyon prosesleri için E_a değeri, eşitlik 6.2 kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçların şematik

gösterimi Şekil 6.44c’de sunulmuştur. İndirgenme prosesi sırasında E_{a1} değerinin SnS ilavesi ile $2.99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ azalması, SnS varlığının deşarj işlemi sırasında homojen Na_2Se çekirdeklenmesi ve oluşum oranını artırmaya atfedilir. Öte yandan, E_{a2} değerinin SnS ilavesi ile $2.64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ artması şarj prosesi sırasında Na_2Se ’nin oksidasyonunu yavaşlattığını göstermektedir. Bu durum çevrim sırasında Na ile reaksiyona giren SnS’nin miktarının azalması ile açıklanabilir. Ayrıca SnS’nin Na ile reaksiyonu sonucu yüzeyde oluşan Na_2S ’nin de aktivasyon enerjisinin artmasında rol oynadığı tahmin edilmektedir. Na-S pil sistemlerinden bildiği üzere, yüzeyde oluşan Na_2S ’nin tamamının okside olması için gerekli aktivasyon enerjisi yüksektir [254]. Bu nedenle, kullanılan SnS elektrot yüzeyinde oluşan Na_2S ve Na_2Se ’nin tamamını okside etmek için yetersiz kalmış ve buna bağlı olarak hesaplanan E_{a2} değeri Se/KB numunesine göre yüksek çıkmıştır.

Se’nin çözünmeyen son ürün Na_2Se ’ye indirgenme aktivasyon enerjisi ($E_{a1}: \text{Se} \rightarrow \text{Na}_2\text{Se}$) hesabı aşağıda verilmiştir.

$$E_{a1 (\text{Se/KB})} = E_{a1}^0 + 31.97 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6.31)$$

$$E_{a1 (\text{SnS-Se/KB})} = E_{a1}^0 + 29.00 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6.32)$$

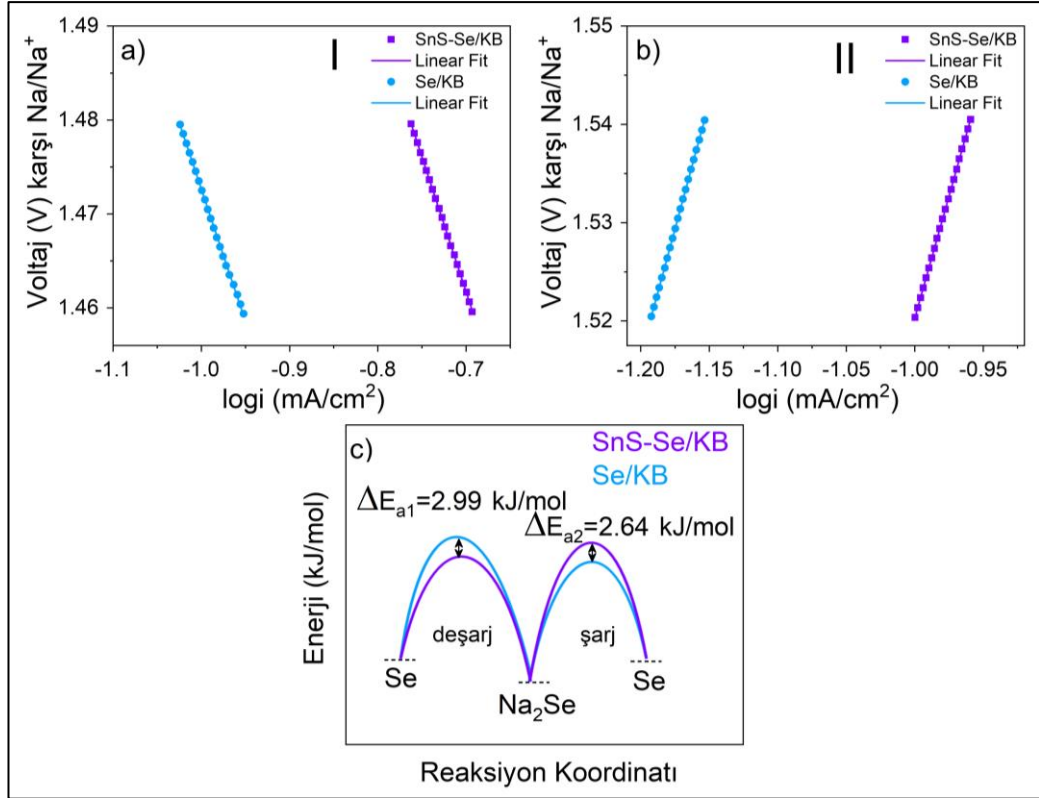
$$\begin{aligned} E_{a1 (\text{SnS-Se/KB})} - E_{a1 (\text{Se/KB})} &= (E_{a1}^0 + 29.00) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (E_{a1}^0 + 31.97) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6.33) \\ &= -2.99 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Benzer şekilde Na_2Se ’nin Se’ye yükseltgenme aktivasyon enerjisi ($E_{a2}: \text{Na}_2\text{Se} \rightarrow \text{Se}$) hesabı aşağıda verilmiştir.

$$E_{a2 (\text{Se/KB})} = E_{a2}^0 - 20.45 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6.34)$$

$$E_{a2 (\text{SnS-Se/KB})} = E_{a2}^0 - 17.81 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6.35)$$

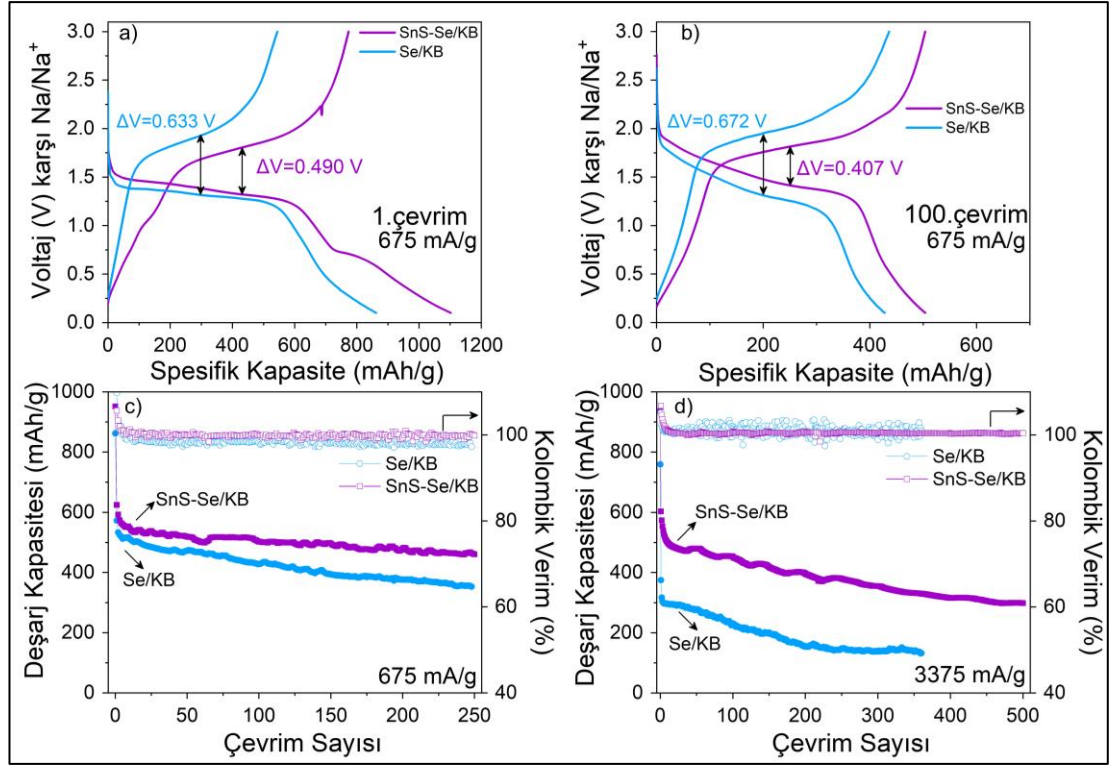
$$\begin{aligned} E_{a2 (\text{SnS-Se/KB})} - E_{a2 (\text{Se/KB})} &= (E_{a2}^0 - 17.81) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (E_{a2}^0 - 20.45) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6.36) \\ &= 2.64 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$



Şekil 6.44: a) I ve b) II bölgesi için Tafel eğrileri, c) SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerinin ilk deşarj ve şarj CV çevrimi kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjilerinin şematik gösterimi.

Şekil 6.45'ta mikrodalga yöntemiyle sentezlenen SnS'nin elektrokimyasal performansa etkisini tespit etmek için gerçekleştirilen galvanostatik deşarj-şarj testleri ile çevrim performansı sunulmuştur. Şekil 6.45a'da SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerinin birinci galvanostatik deşarj-şarj profili verilmiştir. Se/KB numunesi tipik tek plato voltaj profili gösterirken, SnS-Se/KB numunesinin deşarj eğrisinde yaklaşık 0.7 V civarında ekstra plato gösterdiği belirlenmiştir. Bu ekstra plato Şekil 6.43a'da verilen CV eğrisi ile uyumlu olarak Sn'nin Na iyonu ile reaksiyona girmesiyle oluşan Na_xSn bileşiği ile ilişkilidir. Ek olarak, SnS-Se/KB numunesi ilk deşarjda $1105 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ kapasitesine ulaşırken, Se/KB numunesi $862 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ deşarj kapasitesine ulaşmıştır. Katı elektrolit arayüzey filminin oluşumuna ek olarak 0.7 V civarında SnS'nin Na_xSn ve Na_2S 'ye dönüşümü de ilk çevrimde elde edilen yüksek tersinmez kapasite değerine katkı sağlamıştır. SnS-Se/KB numunesi Se/KB numunesine kıyasla daha uzun deşarj platosu ve daha küçük voltaj polarizasyonu göstermiş olması ($\Delta V_{\text{SnS-Se/KB}} = 0.490 \text{ V}$; $\Delta V_{\text{Se/KB}} = 0.633 \text{ V}$), SnS'nin Se ve Na_2Se arasındaki faz dönüşüm kinetiğini arttırması ile ilişkilendirilir [225]. Şekil

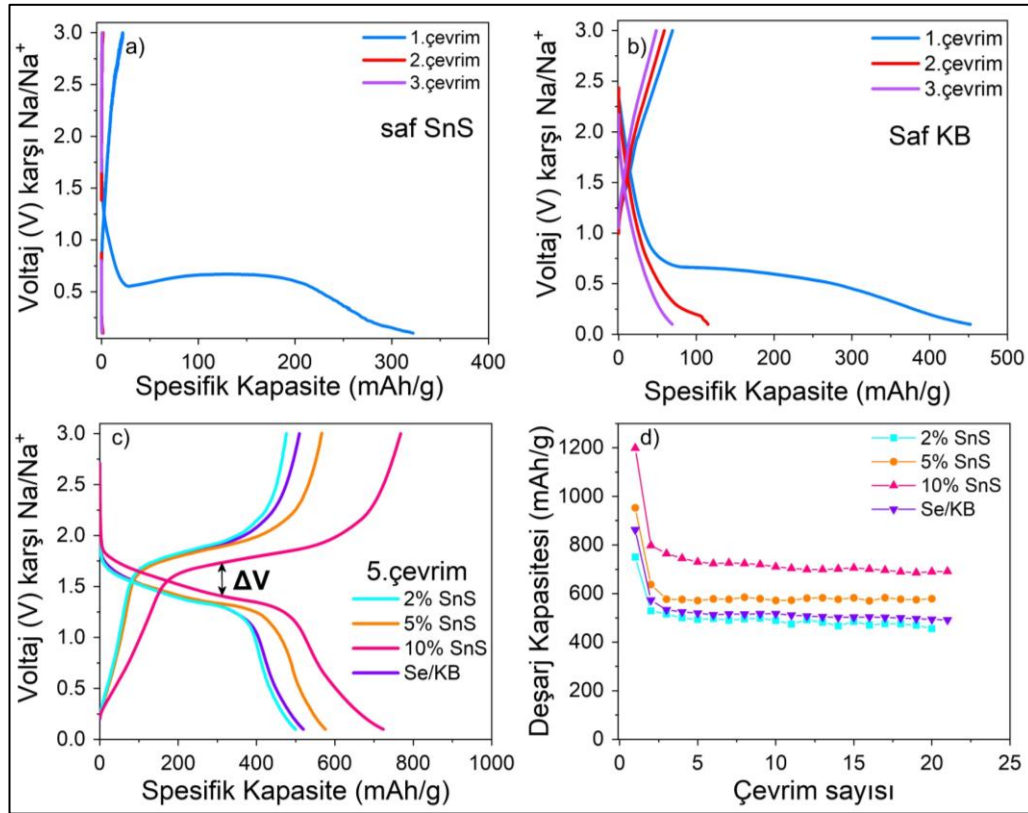
6.45b'den görüleceği üzere, 100. çevrim sonunda elde edilen kapasite değerleri kıyaslandığında, SnS-Se/KB numunesinin tersinir deşarj kapasitesinin Se/KB numunesine kıyasla daha yüksek olduğu ($Q_{SnS-Se/KB} = 506 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; $Q_{Se/KB} = 410 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) ve ek olarak voltaj polarizasyonun azaldığı belirlenmiştir. Numunelerin $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda elde edilen çevrim performans eğrileri Şekil 6.45c'de verilmiştir. SnS-Se/KB numunesi 250 çevrim sonunda yüksek deşarj kapasite değeri ($460 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) göstermiştir. Kullanılan diğer elektrokatalizörlerde olduğu gibi, üstün çevrim performansı, gelişmiş redoks reaksiyon kinetiğine yol açan elektrot yüzeyinde, Na_2Se 'nin düzgün dağılımına bağlanabilir. Se/KB numunesi ise yüzeyde kontrolsüz birikip topaklaşan Na_2Se 'den dolayı 250 çevrim sonunda yalnızca $353 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ deşarj kapasitesine ulaşmış ve zayıf çevrim performansı sergilemiştir. SnS ilavesinin reaksiyon kinetiğini geliştirdiğini göstermek için, yüksek akım yoğunluğu altında ($5C=3375 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerinin çevrim performansları incelenmiştir. Şekil 6.45d'den görüleceği üzere, SnS-Se/KB numunesi yüksek Kolombik verimlilik değerine ulaşmış ve 500 çevrim sonunda dahi $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ deşarj kapasite göstermiştir. Se/KB numunesinin ise deşarj kapasitesi çevrim boyunca büyük ölçüde azalmış ve 500 çevrim sonunda $119 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (teorik kapasitenin %18'i) kapasite değerine ulaşmıştır. $3375 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda elde edilen sonuçlar her ne kadar SnS ilavesinin çekirdeklenme kinetiğini iyileştirdiğini gösterse de deşarj ve şarj prosesleri sırasında gerçekleşen yan reaksiyonlar elektrokimyasal performansın beklenen düzeyde artmasına engel olmuştur.



Şekil 6.45: a) 1. çevrim ve b) 100. çevrim için SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerinin galvanostatik deşarj-şarj profillerinin 675 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda karşılaştırılması, c) SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerinin çevrim performans eğrileri, d) 3375 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerinin çevrim performans eğrileri. (1 C = 675 mA·g⁻¹)

Saf SnS ve saf KB parçacıklarının elde edilen kapasite değerlerine katkılarını belirlemek amacıyla elektrokimyasal performansları analiz edilmiştir. Şekil 6.46a ve Şekil 6.46b'de gösterildiği gibi, saf SnS ve/veya KB elektrotlarının elde edilen performansa katkısı ilk çevrimden sonra azalmıştır. Na₂Se dönüşüm kinetiğini geliştirecek en uygun SnS miktarını belirlemek için toplam miktarın %2'si, %5'i ve %10'u olacak şekilde SnS Se/KB elektrotuna eklenmiştir. Şekil 6.46c ve Şekil 6.46d'de farklı SnS miktarlarının elektrokimyasal performans üzerindeki etkisi verilmiştir. Şekil 6.46c'de gösterildiği gibi, ele alınan diğer elektrokatalizörlere benzer şekilde ağırlıkça %2 oranında kullanılan SnS'nin elektrokimyasal performansa katkı sağlamadığı tespit edilmiştir. Bu durum ağırlıkça %2'lik SnS'nin yüksek Na₂Se oksidasyon enerji bariyerinin üstesinden gelmek için yeterli olmamasına ek olarak, SnS'nin çalışma voltaj aralığında elektrokimyasal olarak aktif olması ile de açıklanabilir. Kullanılan SnS miktarı arttıkça Se/KB numunesinden daha iyi elektrokimyasal performans elde edilmiştir. Şekil 6.45'te daha ayrıntılı verildiği gibi, Se/KB numunesine kıyasla hem yüksek kapasite değerlerine ulaşılması hem de Na₂Se

çekirdeklenmesi reaksiyon kinetiğinin geliştirilmesi için kullanılacak SnS miktarının en az ağırlıkça %10 olması gerektiği belirlenmiştir.

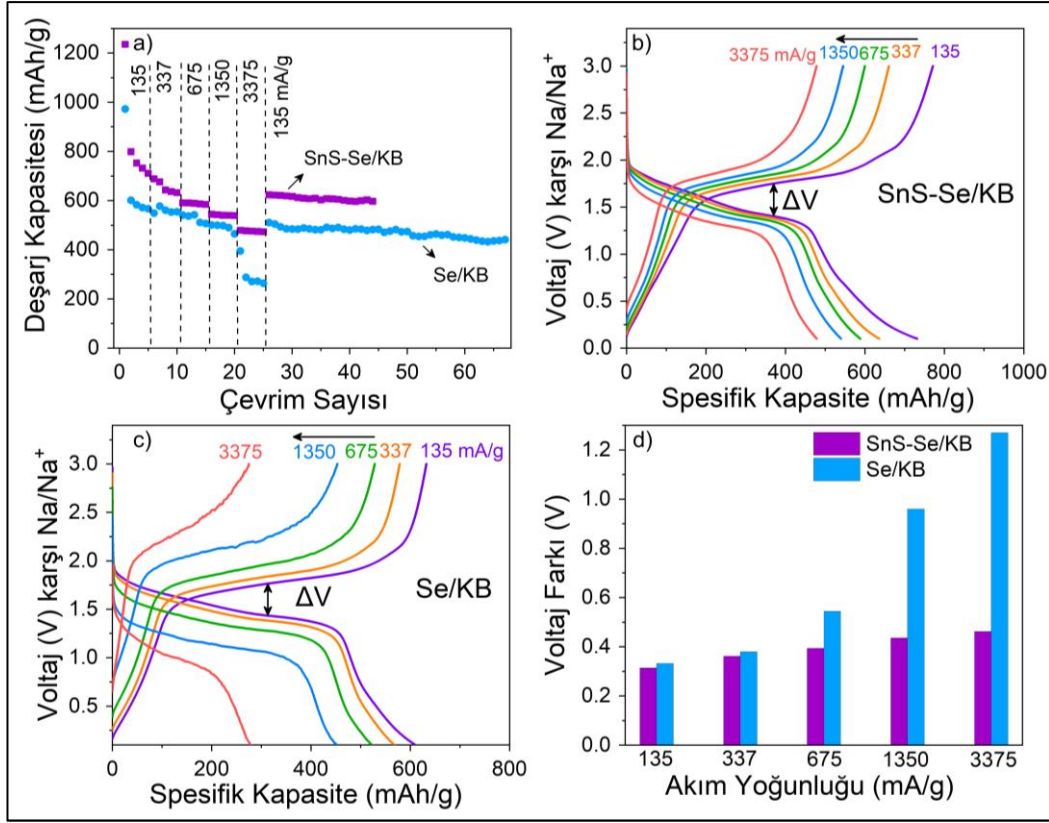


Şekil 6.46: a) saf SnS ve b) saf Ketjen siyahının (KB) galvanostatik deşarj-şarj eğrileri, farklı oranlarda ağırlıkça SnS içeren Se/KB numunelerinin c) 5. çevrim galvanostatik deşarj-şarj eğrileri ve d) çevrim performans eğrileri.

SnS-Se/KB ve Se/KB numuneleri farklı akım yoğunluklarında hız performans analizi yapılmış olup elde edilen eğriler Şekil 6.47a'da verilmiştir. Çalışma voltaj aralığında elektrokimyasal olarak aktif olan SnS, Na ile reaksiyona girerek yan ürünler oluşturmaya rağmen, SnS-Se/KB numunesi Se/KB numunesine kıyasla daha üstün hız performansı sergilemiştir. SnS-Se/KB numunesinin deşarj kapasitesi $135 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (C/5) akım yoğunluğunda $752 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ değerine ulaşırken, akım yoğunluğu $337 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (C/2) yükseldiğinde $642 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 'a ulaşmıştır. Akım yoğunluğu $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (C) ve $1350 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (2C) olduğunda ise sırasıyla 590 ve $539 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ kapasite değerleri elde edilmiştir. Akım değeri test edilen en yüksek akım yoğunluğu olan $3375 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ olduğunda ise $475 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ yüksek kapasite değeri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, SnS ilavesinin reaksiyon kinetiğini arttırarak yüksek akım yoğunluklarında dahi yüksek kapasite ve kararlılık sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca

farklı akım yoğunluğunda gerçekleştirilen çevrimler sonunda akım yoğunluğu $135 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ değerine döndürüldüğünde, SnS-Se/KB numunesi kapasitesini ($607 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) büyük ölçüde geri kazanmıştır. Buna karşılık, bölüm 6.3'te detaylı anlatıldığı üzere Se/KB numunesi akım yoğunluğunun artmasıyla hızlı kapasite kayıpları yaşamış ve bu kayıplar özellikle $3375 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda daha da fazla artmıştır.

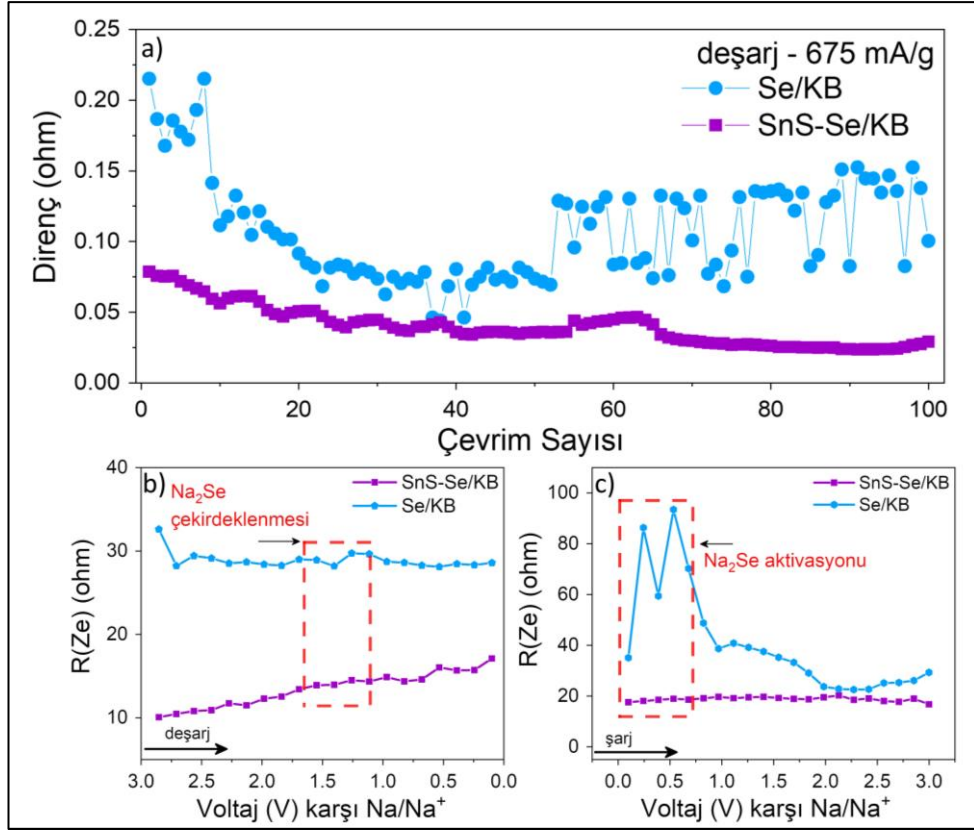
SnS ilavesinin hız performansına etkisini daha detaylı göstermek adına her iki numunenin farklı akım yoğunluklarındaki galvanostatik deşarj ve şarj profilleri Şekil 6.47b ve 6.47c'de sunulmuştur. Akım yoğunluğunun artmasıyla, SnS-Se/KB numunesine ait deşarj ve şarj voltaj platoları negatif ve pozitif yönde kayma göstermiş olsa da platoların şekli korunmuştur. Se/KB numunesinin ise akım yoğunluğunun artmasıyla voltaj polarizasyonu artmış ve buna bağlı olarak önemli ölçüde kapasite kaybı yaşanmıştır (Şekil 6.47c). Ek olarak, Şekil 6.47d'de farklı akım yoğunluklarında voltaj polarizasyon değerleri verilmiştir. SnS kaynaklı reaksiyonların gerçekleşmesi için yeterli süre olduğundan, düşük akım yoğunluklarında numunelerin voltaj polarizasyon değerleri benzerlik göstermiştir [255]. Akım yoğunluğunun artmasıyla Se/KB numunesinin voltaj polarizasyonunun çok daha fazla arttığı gözlemlenmiştir. Düşük voltaj polarizasyonu SnS ilavesinin elektron transferini ve redoks reaksiyonunu hızlandırması ile açıklanabilir [256].



Şekil 6.47: a) SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerine ait hız performans eğrileri, b) SnS-Se/KB ve c) Se/KB numunesinin farklı akım yoğunluklarında galvanostatik deşarj-şarj profilleri ve d) Numunelerin farklı akım yoğunluklarında voltaj polarizasyon değerleri.

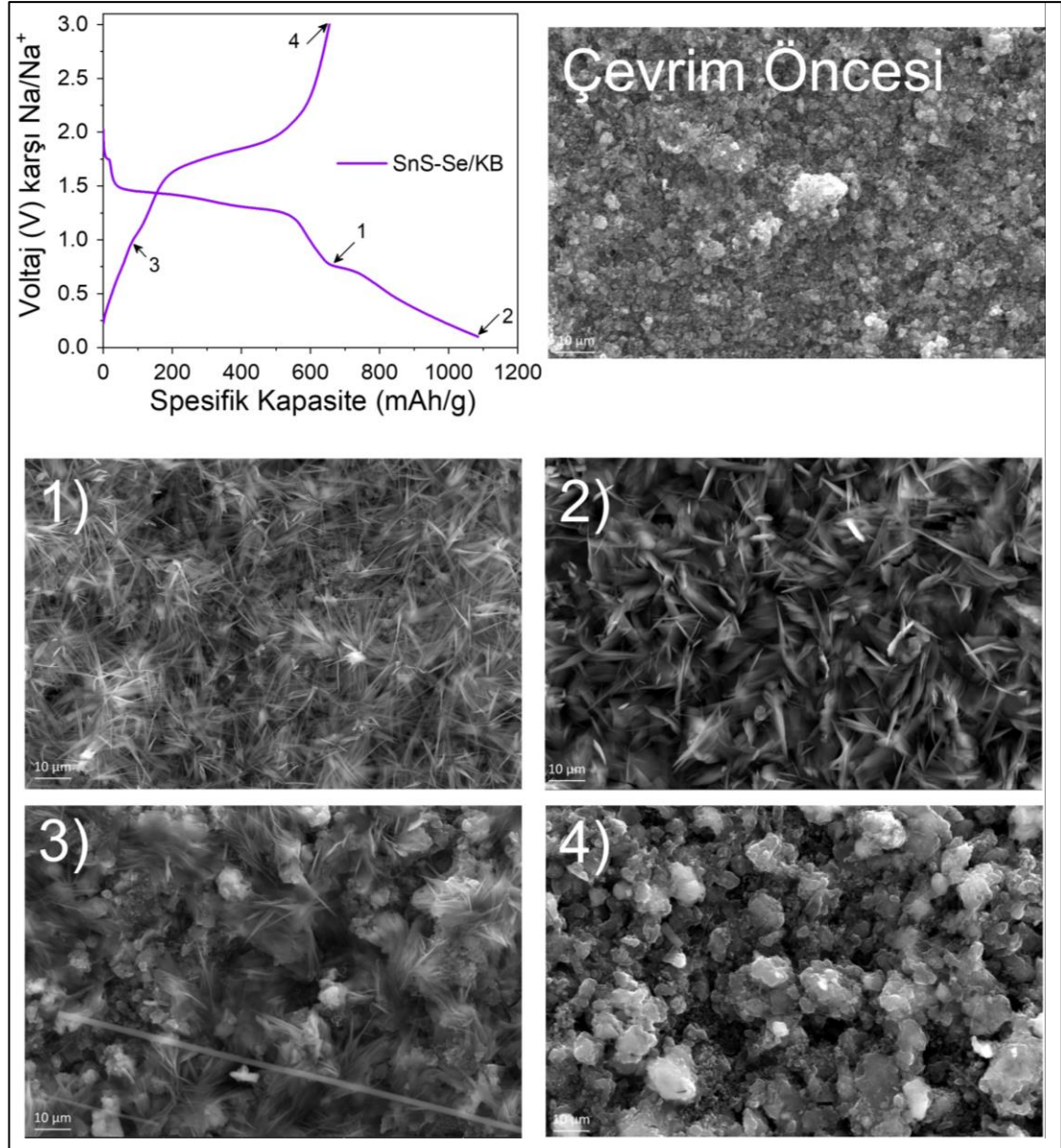
SnS ilavesinin deşarj prosesi boyunca Na_2Se dönüşümüne etkisi iç direnç değerinin görece büyüklüğü ölçülerek analiz edilmiştir. Eşitlik 5.5 kullanılarak her bir deşarj çevrimi sonundaki direnç değişimi hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.48a’da verilmiştir. Her iki numunenin direnci, çevrim boyunca azalma eğiliminde olmasına rağmen, SnS-Se/KB numunesinin iç direncindeki azalmanın SnS ilavesinden dolayı daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ölçülen direnç değerlerinin Se/KB numunesine kıyasla daha düşük olması, SnS ilavesinin elektrot yüzeyinde biriken Na_2Se parçacıklarının daha kolay oksitlenmesine yol açması ile açıklanabilir. Bölüm 6.2 ve 6.3’te kullanılan elektrokatalizörler ile kıyaslandığında ise, SnS-Se/KB daha yüksek direnç değeri göstermiştir. Bu durum SnS’nin Na ile reaksiyona girerek Na_xSn ve Na_2S oluşturması ile açıklanabilir. SnS-Se/KB numunesine kıyasla, Se/KB numunesinin iç direnci ise özellikle 50. çevrimden sonra büyük dalgalanmalar göstererek artmıştır. Deşarj prosesi sırasında homojen olmayan Na_2Se oluşumu ve çekirdeklenmesinin Se/KB numunesinin yüzeyinde düzensiz Na_2Se topaklarının oluşmasına neden olması ile açıklanabilir.

SnS ilavesinin deşarj ve şarj prosesi boyunca direnç üzerindeki etkisini göstermek için SPEIS testi yapılmıştır. Şekil 6.48b’de deşarj prosesi sırasında her 0.1 V değerinde dirençteki değişim eğrileri verilmiştir. Deşarj prosesi boyunca SnS-Se/KB numunesi için ölçülen direnç değerleri Se/KB numunesinin direnç değerlerinden düşük olmasına rağmen, SnS-Se/KB numunesinin direncinin zamanla arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, Bölüm 6.2 ve 6.3’teki elektrokatalizörler ile kıyaslandığında, SnS-Se/KB numunesinin deşarj boyunca farklı davranış sergilediği gözlemlenmiştir. Se/KB numunesine kıyasla direncin azalması SnS ilavesinin daha homojen Na₂Se çekirdeklenmesi ve oluşumu sağlaması ile ilişkilidir. Deşarj prosesinin sonlarına doğru direncin artması ise elektrokimyasal olarak aktif SnS’nin Na ile reaksiyona girmesi sonucu Na_xSn ve/veya Na₂S gibi yan ürünlerin oluşmasına bağlanabilir [257]. Ek olarak, SnS’nin Na₂Se ayrışmasını nasıl etkilediğini açıkça göstermek için şarj prosesi sırasındaki direnç değerleri, numuneler 675 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda tam deşarj edildikten sonra ölçülmüştür. Şekil 6.48c’de gösterildiği gibi, şarj prosesi boyunca SnS-Se/KB direnç değerleri, Na₂Se’nin kontrol edilebilir ayrışmasından dolayı belirgin bir değişiklik göstermemiştir. Hesaplanan E_{a2} aktivasyonundan farklı olarak, düşük direnç değerleri SnS ilavesi ile yüzeyde oluşan Na₂Se’nin Se’ye büyük oranda dönüştüğünü göstermiştir. Öte yandan, Se/KB numunesinde Na₂Se’yi oksitlemek ve çözmek için yüksek enerji gerektiren büyük ve homojen olmayan Na₂Se topaklaşması nedeniyle şarj prosesinin başında yüksek direnç dalgalanmaları gözlemlenmiştir.



Şekil 6.48: a) SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerinin her bir deşarj çevrimi sonundaki direnç değişimini gösteren eğriler, SnS-Se/KB ve Se/KB numunelerinin 800 kHz'de b) ilk deşarj çevrimi ve c) ilk şarj çevrimi için SPEIS eğrileri.

SnS-Se/KB numunesinin farklı kesme voltajlarında yüzey morfolojisini belirlemek için ex-situ SEM analizi yapılmış ve ilgili fotoğraflar Şekil 6.49'de verilmiştir. SnS-Se/KB hücreleri $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda numaralar ile belirtilen kesme voltajlarına deşarj veya şarj edildikten sonra eldivenli kabin içerisinde açılmıştır. Elektrot filmi dimetil karbonat ile yıkanıp kurutularak ex-situ FE-SEM analizi için hazırlanmıştır. Çevrim öncesi SnS-Se/KB numunesi ile Se/KB numunesi (Şekil 6.12, 1 noktası) benzer morfoloji sergilemiştir. SnS-Se/KB numunesi 0.7 V civarında iğne benzeri yapının yüzeyin büyük çoğunluğunu kapladığı gözlemlenmiştir (Nokta 1). 1. deşarj çevriminin sonunda ise iğne benzeri yapı daha yoğun hale gelmiş ve belirginleşmiştir (Nokta 2). Şarj prosesinin ilerlemesiyle, oluşan iğne benzeri yapı yok olmuş ve 1. şarj çevrimi sonunda çevrim öncesi haline dönmüştür (Nokta 3-4). Gözlemlenen mikro yapının, bölüm 6.2 Şekil 6.11'de ele alınan NiPc numunesinin ex-situ FE-SEM fotoğrafları ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 6.49: Birinci deşarj-şarj prosesi için farklı kesme voltajlarında SnS-Se/KB numunesinin ex-situ SEM fotoğrafları (çevrim öncesi; 1) 0.7 V'ye deşarj edilmiş; 3) birinci deşarj çevrimi sonunda (0.1 V); 4) 1 V şarj edilmiş ve 5) birinci şarj çevrimi sonunda (3 V)).

7. SODYUM-SELENYUM PİL SİSTEMİ İÇİN YENİ BAĞLAYICI SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ

7.1. Giriş

Önceki bölümlerde de açıklandığı gibi, sahip olduğu yüksek hacimsel kapasite değeri ve Se'nin yüksek elektronik iletkenliği nedeniyle sodyum-selenyum piller kükürt bazlı pil sistemlerine alternatif olarak büyük ilgi görmektedir. Kükürt ile aynı grupta yer almasına rağmen, Se bazlı pillerin deşarj-şarj davranışları, elektrolit çözücüsünün türüne bağlı olarak farklılık göstermektedir. Örneğini eter bazlı elektrolit kullanıldığında Se'nin Na_2Se 'ye dönüşümü kademeli olarak gerçekleşirken, karbonat bazlı elektrolitte tek basamakta Na_2Se 'ye dönüşüm meydana gelmektedir [104]. Ancak, yine de kükürt pilleri ile karşılaştırıldığında Na-Se pil sistemlerinin pratik uygulaması için i) elektrotun yapısal bütünlüğünü bozarak ciddi kapasite kayıplarına yol açan Se'nin Na_2Se 'ye dönüşümü sırasında meydana gelen büyük hacim genişmesi (%336) ve ii) düşük Kolombik verimlilik ve aktif malzeme kaybına yol açan son ürün Na_2Se 'nin düzensiz oluşumu ve oksidasyonu gibi bazı karmaşık zorlukların üstesinden gelinmesi gerekmektedir.

Na-Se pil sistemlerinin önemli problemlerinden biri olan Na_2Se dönüşüm kinetiği yapılan çalışmalarda genellikle göz ardı edilmesine rağmen, farklı morfolojilere sahip karbon konaklara Se hapsedilmesi yoluyla katot malzemeleri geliştirilerek, hacim genişmesinin önüne geçmek için büyük çaba sarf edilmiştir [68], [108], [258]. Geliştirilen bu malzemeler, Na-Se pil sistemlerinin spesifik kapasitesi, çevrim kararlılığı ve ömrü ile ilgili önemli gelişmeler sağlamış olmasına rağmen, kompleks sentez yöntemleri ve maliyet göz önüne alındığında pratik uygulamalar için yetersiz kalmaktadır.

Aktif malzemeleri ve iletken katkı maddelerini homojen ve etkili bir şekilde birbirine bağlayarak metal akım toplayıcı üzerinde parçacık-parçacık yapışmasını sağlayan bağlayıcı, elektrotların vazgeçilmez ve aktif olmayan anahtar bileşenidir. Bağlayıcı, deşarj ve şarj çevrimleri sırasında elektrotun genel morfolojik bütünlüğü ve kararlılığında belirleyici bir rol oynamaktadır. Bu nedenle, büyük hacim değişiminin neden olduğu mekanik stresi azaltmak için hem yüksek mekanik dayanıma hem de esnekliğe sahip bir bağlayıcı geliştirmek çok önemlidir [259]. Literatürde yapılan

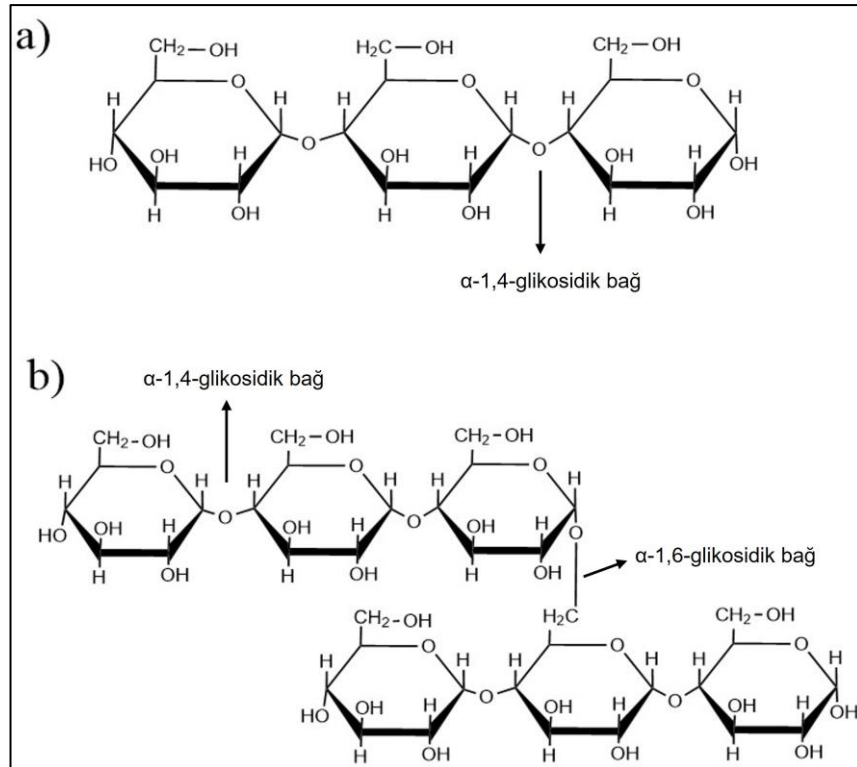
çalışmalar, zengin fonksiyonel gruplara sahip su bazlı bağlayıcıların elektrokimyasal performansı etkili bir şekilde arttırdığını göstermiştir [259]–[261]. Yapılan araştırmalar meydana gelen hacim genleşmesini tolere etmek ve elektrotun yapısal bütünlüğünü korumak için, geliştirilen bağlayıcıların üç boyutlu (3D), çapraz bağlı yapıda olması gerektiğini göstermiştir. 3D çapraz bağlı polimerler hem kimyasal hem de fiziksel çapraz bağlama yolları kullanılarak farklı polimerizasyon yöntemleriyle sentezlenebilir. Elektrotun mekanik dayanımı arttırmak için CMC-poliakrilik asit (PAA), PAA-polivinil alkol (PVA), PAA-Alg gibi kimyasal çapraz bağlanma yapabilen bağlayıcılar sıklıkla literatürde kullanılmıştır [262]. Kimyasal çapraz bağlı bağlayıcıların, polimer zincirleri arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle gerilmeye ve geri dönüşü olmayan deformasyona karşı yüksek mekanik direnç sergilediğini, ancak çapraz bağlanmanın doğasının aynı zamanda polimer ağının sertliğini artırarak ağın kademeli ve geri dönüşü olmayan bir şekilde kırılmasına neden olduğunu, dolayısıyla da uzun vadede hücre performansının geliştirilmesinde etkili olmadığını göstermiştir [262].

Son yıllarda, çevre dostu ve düşük maliyetli olmalarından dolayı fiziksel çapraz bağlanma ile biyopolimer bağlayıcı hazırlama çalışmaları hız kazanmıştır. Hidrojen bağlı bölgeleri gibi tersine çevrilebilir fiziksel çapraz bağlanma etkileşimleri, kendi kendini iyileştirme kabiliyetine katkıda bulunur. Bu nedenle, bu biyopolimer bağlayıcılar, özellikle silikon pil sistemlerinde yüksek hacim genleşmesi kaynaklı sorunları gidermek ve kükürt pil sistemlerinde hem hacim genleşmesi hem de çözünen ara ürünlerden kaynaklanan sorunları çözmek için kullanılmıştır [261]–[264]. Hu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, fiziksel olarak çapraz hidrojen bağlı polimerik bağlayıcı sentezlenmiş ve yüksek performanslı Si anotlar için etkili olduğu rapor edilmiştir. Bu kapsamda, literatürde sıklıkla ayrı ayrı kullanılan PAA ve poli(etilen oksit) (PEO) dimetil sülfoksit içerisinde belirli oranda karıştırılarak bağlayıcı çözeltisi elde edilmiş ve PAA-PEO arasındaki fiziksel çapraz bağlanma sayesinde elektrotun elektrot performansının iyileştiği belirtilmiştir [261]. Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada ise Li-S pil sistemleri için 3D çapraz bağlı tannik asit (TA)/(PEO) kompleksine dayanan çok işlevli bağlayıcı geliştirilmiştir [264]. Ağırlıkça 3:1 oranında karıştırılarak elde edilen TA/PEO bağlayıcı polimerinin sadece hacim genleşmesini tolere etmediği, aynı zamanda çözünür polisülfid bileşiklerinin neden olduğu “mekik etkisini” azalttığı belirtilmiştir.

Nişasta, bitkilerin fotosentetik dokusunda üretilen/depolanan ve patates, buğday, mısır ve pirinç gibi birçok temel gıdada bol miktarda bulunan bir biyopolimerdir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ucuz ve biyolojik olarak parçalanabilir bir polimer olması, nişastayı gıda ve gıda dışı uygulamalar için cazip bir malzeme haline getirmektedir [265]. Değişken kristalin ve amorf bölgeler içeren yarı kristalin bir malzeme olarak bilinen nişasta, zincir uzunluğu ve dallanma derecesi bakımından farklılık gösteren amiloz (Şekil 7.1a) ve amilopektin (Şekil 7.1b) olmak üzere iki polimerden (homopolisakkarit) oluşur. Amiloz, α -(1-4) bağlantıları ile bağlanmış glikoz birimlerinin doğrusal bir polimeriyken, amilopektin, β -(1-6) bağlantıları ile bağlanmış periyodik dallara sahip doğrusal glikoz birimlerinin oldukça dallanmasıyla oluşmuş bir polimeridir. Moleküller arası etkileşimden dolayı, amiloz ve amilopektin sırasıyla sarmal yapıya ve dal sarmal yapıya sahiptir [265], [266]. Nişasta yapısında bulunan hidroksil grubunun varlığı, çok yönlü hidrojen bağlarının oluşumunu sağlar. Böylece Si anot elektrotta Si partikülleri ile etkileşimi arttırmak için bağlayıcı olarak kullanılmıştır [260], [266]. Ancak, işlem görmemiş nişasta, geleneksel polimerlere kıyasla güçlü bir hidrofilik karakter (su hassasiyeti) ve zayıf mekanik özellikler gibi çeşitli dezavantajlara sahip pil sistemlerinde kullanımını kısıtlamıştır. Nişastanın modifikasyonu ve farklı bir polimer ile karıştırılması yöntemleri ile bu olumsuzluklar giderilmeye çalışılmıştır. You ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, oksitlenmiş nişasta (OS) CMC ile kimyasal olarak çapraz bağlanarak Si anotta meydana gelen hacim genişmesini tolere edip etmediği araştırılmıştır. Çalışmada, nişasta su ile karıştırılarak 80 °C'de jelatinleştirilmiş ve ardından sıcaklık 55 °C'ye düşürölüp demir sülfat ve boraks karışımı çözeltiye yavaş yavaş eklenmiştir. Elde edilen karışıma hidrojen peroksit eklendikten OS elde edilmiştir. Ardından, çapraz bağlanma ajanı olarak kullanılan boraks yardımıyla, OS ve CMC arasında 3D ağ yapısı oluşturulmuş ve bu sayede çevrim sırasında meydana gelen hacim genişmesinin tolere edildiği belirtilmiştir [266]. Jin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise mısır nişastası, emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile florlanmış ve sonuçta hidrolize mısır nişastası sentezlenmiştir. Flor gruplarının yapıya eklenmesi ile, yapıda bulunan tüm fonksiyonel grupların (hidroksil grupları, flor içeren gruplar ve karbonil grupları) tersinir etkileşime girmesi sonucu elektrokimyasal performansın geliştiği gösterilmiştir [260].

Tez çalışmasının bu bölümünde, kompleks metotlara ihtiyaç duyulmadan, Na-Se pil sistemleri için yeni nesil bağlayıcı geliştirilmiş ve bu bağlayıcının deşarj

sırasında meydana gelen hacim genişlemesine ve Na_2Se dönüşüm kinetiğine etkisi incelenmiştir. Çevre dostu bir diğer polisakkarit olan CMC ile nişastanın birleştirilmesiyle elde edilen hidrojel, kirli sudan ağır metal ayrıştırılması, ilaç dağıtım sistemleri ve gıda sektöründe biyobozunur film olarak kullanılmaktadır [267]–[269]. Ancak, CMC-Nişasta karışımı daha önce herhangi bir ön işlem ve ekstra kimyasal gerekmeksizin fiziksel çapraz bağlanma ile elde edilmemiş olup, pil sistemlerinde bağlayıcı olarak kullanılmamıştır. Bu bölümde izlenen yöntemler ve elde edilen sonuçlar aşağıda anlatılmıştır.



Şekil 7.1: Nişastada bulunan a) amiloz ve b) amilopektin polimerlerinin moleküler yapısı.

7.2. Hücre Oluşturma, Elektrokimyasal Ölçümler ve Malzeme Karakterizasyonu

Çalışmanın bu bölümünde elektrot çamuru, aktif malzeme, Süper P iletken karbon ve bağlayıcının sırasıyla 80:10:10 oranlarında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Literatürde ilk kez bağlayıcı olarak kullanılacak olan CMC-Nişasta karışımı ağırlıkça 2:1 oranlarında çamura eklenmiştir. Elde edilen performansı daha iyi değerlendirebilmek ve kıyaslama yapabilmek için, CMC, Nişasta, CMC-SBR ve

ağırlıkça 1:1 oranlarında CMC-Nişasta da bağlayıcı olarak denenmiştir. Kullanılan bağlayıcılar ve numune kodları Tablo 7.1’de verilmiştir. Elektrot çamurları, bölüm 4.3’te detaylı olarak anlatılan detaylar göz önünde bulundurarak hazırlanmış ve böylelikle homojen dağılmış çamurlar elde edilmiştir. Daha sonra, çamurlar alüminyum folyo üzerine sürülüp 80 °C’de vakum fırında bir gece boyunca bekletilerek tam kuruma sağlanmıştır. Kuruyan elektrot çamurları 11 mm’lik disk şeklinde kesilerek hücre testleri için kullanıma hazır hale getirilmiştir. Tüm hücreler için aktif malzeme (Se) yükleme oranı 0.8-1.5 mg·cm⁻² aralığındadır.

Tablo 7.1: Farklı bağlayıcılar kullanılarak hazırlanan Se/KB kompozit ve numune kodları.

Kompozit (% ağı. 80)	Bağlayıcı/Miktarı (% ağı. 10)	Numune Kodu
Se-KB	Karboksi metil selüloz	CMC
	Nişasta	Nişasta
	Karboksi metil selüloz-stiren bütadien kauçuk	CMC-SBR
	Karboksi metil selüloz-Nişasta (1:1)	CMC-Nişasta (1-1)
	Karboksi metil selüloz-Nişasta (2:1)	CMC-Nişasta
	Karboksi metil selüloz-Nişasta (3:1)	CMC-Nişasta (3-1)

Piller 2-elektrotlu Swagelok ve düğme tipi hücreler kullanılarak inert argon ile dolu eldivenli kabin içerisinde oluşturulmuştur. Hem referans hem de karşıt elektrot olarak kullanılan Na metalin kalınlığı yaklaşık 300 µm olarak belirlenmiştir. 0.26 mm kalınlığa sahip Whatman marka cam fiber malzeme ise separatör olarak kullanılmıştır. Elektrolit olarak 1 M NaPF₆ tozu içeren EC:DMC-5%FEC çözeltisi kullanılmıştır. Kullanılan elektrolit miktarı 2-elektrotlu Swagelok ve düğme tipi hücreler için sırasıyla 100 µL ve 120 µL’ de sabit tutulmuştur.

Galvanostatik deşarj-şarj testleri 0.1 – 3.0 V (karşı Na/Na⁺) voltaj aralığında 675 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda gerçekleştirilirken, CV ölçümleri 0.1 mV·s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Spesifik kapasite değerleri Se kütlesi baz alınarak hesaplanmıştır. SPEIS analizi 2 mHz – 200 kHz aralığında ve 5 mV voltaj genliğinde yürütülmüş olup deşarj-şarj için gerçekleştirilen analizlerde her 0.1 V’de 10 dakikalık dinlenme süresi uygulanmıştır.

Elektrot yüzeyindeki morfolojik değişimler, FE-SEM kullanılarak analiz edilmiştir. 2-elektrotlu Swagelok hücreleri Ar doldurulmuş eldivenli kabinde ex-situ

SEM analizleri için açılarak elektrot filmi çıkartılmış ve yüzeyde bulunan yan ürünleri uzaklaştırmak için dimetil karbonat ile birkaç kez yıkanmıştır.

CMC-Nişasta bağlayıcısının kimyasal yapısı, Bruker Alpha marka Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrum (FTIR) ile belirlenmiştir. FTIR spektrumu, 4000-400 cm^{-1} aralığında 2 cm^{-1} çözünürlüğünde taranarak elde edilmiştir.

CMC, CMC-SBR ve CMC-Nişasta bağlayıcılarının yapışma dayanımı soyulma testi ile analiz edilmiştir. Elektrot filminin Al akım toplayıcı tarafı düz bir zemine sabitlenerek elektrot filmi üzerine aynı kuvvet uygulanarak Scotch bant yapıştırılmıştır. Daha sonra bant hızla kaldırılarak elektrot yüzeyinin Al akım toplayıcı yüzeyine yapışma dayanımı görsel olarak incelenmiştir. Her numune, analizin güvenilirliği açısından 3 kez test edilmiştir.

Elektrolit absorplama oranını (s) belirlemek için ilk olarak CMC-SBR ve CMC-Nişasta içeren Se/KB kompozit filminin işlem öncesi kuru ağırlıkları (m_1) ölçülmüştür. Ardından elektrolit çözeltisine daldırılmış ve oda sıcaklığında eldivenli kabin içerisinde bekletilmiştir. Farklı bağlayıcıları içeren kompozitin farklı zamanlardaki kuru ağırlıklarını (m_2) ölçmeden önce, elektrot filmi yüzeyindeki elektrolit kalıntılarını uzaklaştırmak için dimetil karbonat ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Elektrolit absorplama oranı eşitlik 7.1 kullanılarak hesaplanmıştır [266].

$$s = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (7.1)$$

CMC-Nişasta ve CMC-SBR bağlayıcı filmleri, malzemelerin belirli oranda su içerisinde çözündürülmesi ve teflon kâğıt üzerine dökülerek kurutulmasıyla elde edilmiştir. 0.02 mm kalınlığa sahip filmler, çekme gerilimi ölçümleri için 22 mm (uzunluk) ve 6.5 mm (genişlik) olacak şekilde kesilmiştir. Bağlayıcıların çekme gerilim değerleri çekme basma test cihazı (Devotrans BP D NN) kullanılarak ölçülmüştür. Çekme testi numunelerin dikey konumda yerleştirilmesiyle 5 $\text{mm} \cdot (\text{dakika})^{-1}$ hızında gerçekleştirilmiştir.

7.3. Sonuçlar ve Tartışma

CMC ilavesinin nişastanın termal kararlılığı üzerindeki etkisini göstermek için, CMC, nişasta ve CMC-Nişasta bağlayıcı filmlerine TGA analizi yapılmış ve ilgili

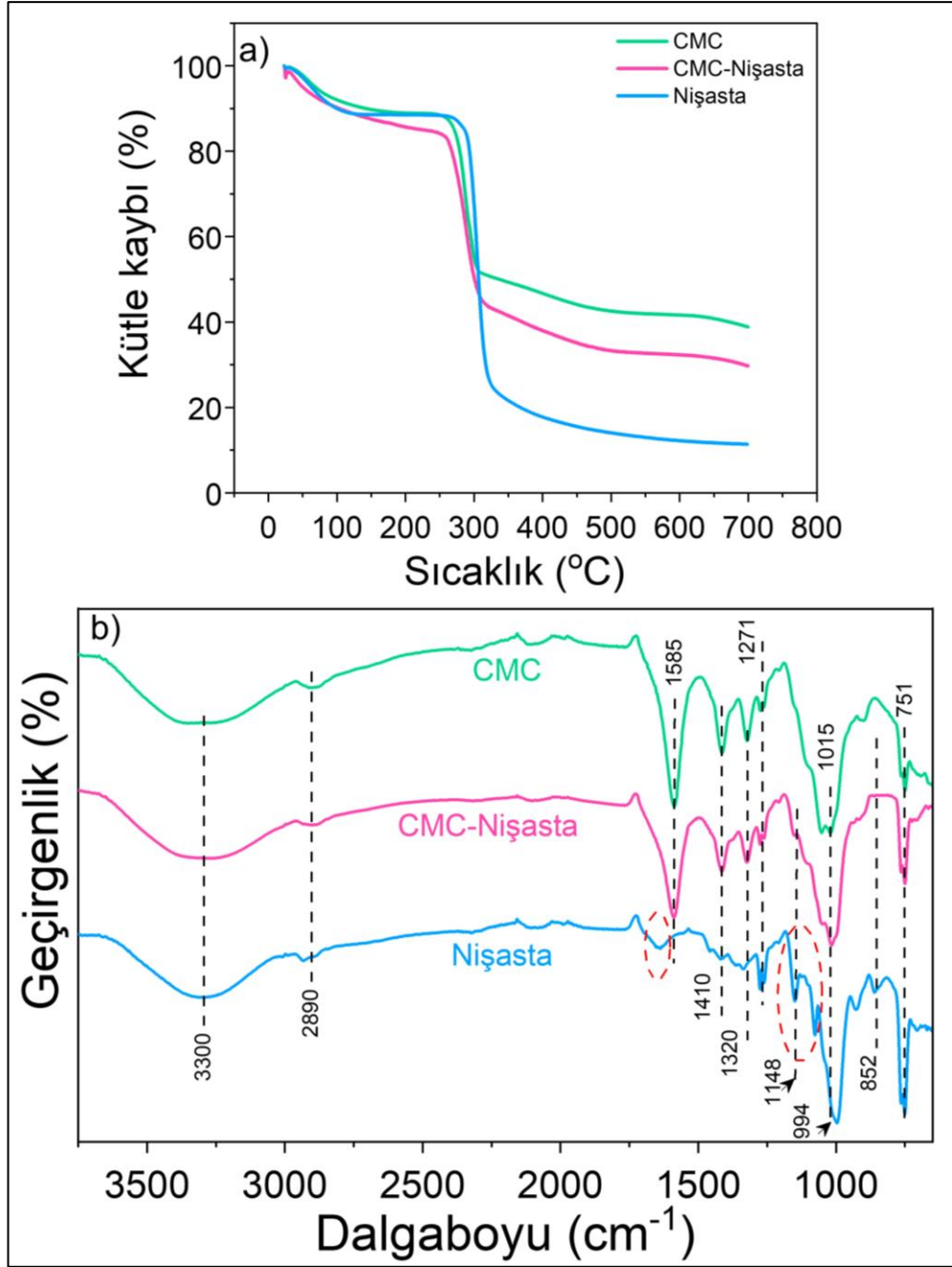
TGA eğrileri Şekil 7.2a'da gösterilmiştir. Tüm filmlerde ilk kütle kaybı absorbe edilen suyun buharlaşmasına bağlı olarak 95 °C civarında başlamıştır. Saf mısır nişastasının ana ağırlık kaybının başlangıç sıcaklığı 267 °C iken, CMC ilavesiyle bu sıcaklık 257 °C'ye düşmüştür. Bu düşüş, CMC ilavesi ile nişasta-nişasta zincirinin moleküller arası etkileşiminin azalması ve nişastada bulunan -OH grupları ile CMC yapısında bulunan COO- grupları arasındaki hidrojen bağı etkileşiminin artması ile açıklanabilir [270]. Bozulmadan sonra, Nişasta ve CMC filmlerinin nihai kütle kaybı sırasıyla %88.0 ve %58.0 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, CMC-Nişasta filmi, saf nişasta filminden daha düşük nihai kütle kaybına (%66.0) uğrayarak daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir (Tablo 7.2). Benzer sonuçlar, yüksek hacim genleşmesi gösteren Si anot malzemeler için geliştirilen bağlayıcılarda da elde edilmiştir [271], [272].

Tablo 7.2: CMC, Nişasta ve CMC-Nişasta filmlerine ait TGA analiz sonuçları.

Numune Kodu	T _{onset} (°C)	Kütle Kaybı (%)	T _{pik} (°C)
Nişasta	286.76	88	305
CMC	269.97	58	286.59
CMC-Nişasta	257	66	288

CMC ve nişastanın ağırlıkça 2:1 oranında karıştırılmasıyla elde edilen yeni nesil bağlayıcının kimyasal yapısını belirlemek için, CMC, Nişasta ve CMC-Nişasta bağlayıcı filmlerine FT-IR analizi yapılmış ve karşılaştırmalı sonuçlar Şekil 7.2b'de sunulmuştur. Tüm spektrumlarda görülen 3300 cm⁻¹ dalga boyundaki geniş pik O-H gerilmesi ile ilişkiliyken, 2900 cm⁻¹'deki küçük pik glikoz birimlerinden gelen C-H bağının asimetrik gerilme titreşimi ile ilişkilidir. Mısır nişastasına ait karakteristik pikler 1148 ve 750 cm⁻¹ arasında gözlenmiştir [273]. 1148 cm⁻¹ ve 1072 cm⁻¹'de bulunan pikler nişasta yapısında bulunan anhidro-glikoz halkasında bulunan C-O-H grubundaki C-O bağ gerilme titreşimlerine karşılık gelirken, aynı halkada bulunan C-O-C grubundaki C-O bağlarının gerilme titreşimine ait pikler 924 cm⁻¹, 854 cm⁻¹ ve 751 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır [274]. Ek olarak, 1639 cm⁻¹ civarındaki pik, nişastanın amorf bölgelerinde absorbe olan su molekülünde bulunan -OH gruplarının makas titreşimlerine aittir. CMC'ye ait FT-IR spektrumunda 1585 cm⁻¹ civarında görülen pik COO- gerilim titreşimlerine aitken, 1410 cm⁻¹'deki pik -CH₂ makas titreşimlerine aittir. 1320 cm⁻¹'de görülen pik ise -OH bükülme titreşimlerine karşılık gelmektedir.

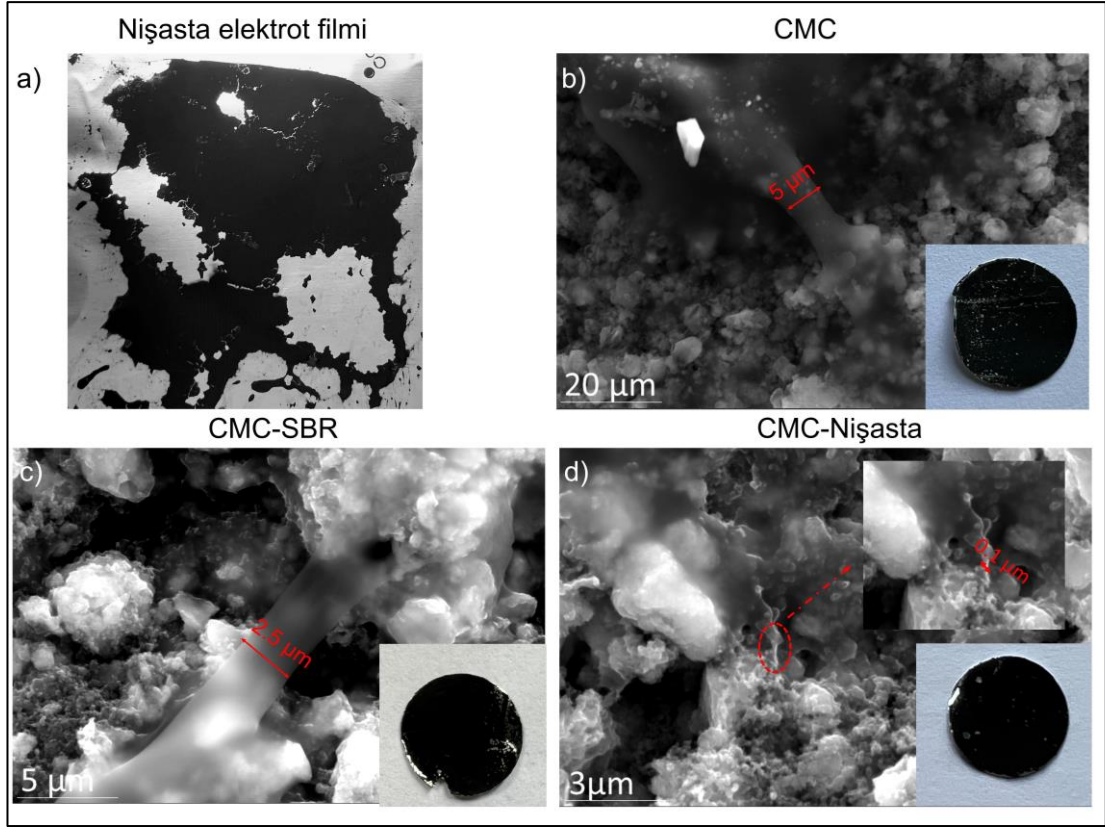
Polisakkarit iskeletinin C-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 1040-1066 cm^{-1} aralığında görülmüştür [275]. Nişasta filmine ait 1148 cm^{-1} ve 1072 cm^{-1} 'de bulunan belirgin piklerin, CMC-Nişasta filmine ait spektrumunda daha düşük yoğunlukta olması, CMC ile nişastanın çapraz bağlanması sırasında nişastanın kristalliliğinin bozulduğunu göstermiştir [274]. Saf nişasta spektrumunda bulunan 994 cm^{-1} 'deki pikin, CMC-Nişasta filmine ait spektrumda 1015 cm^{-1} 'e kayması, CMC ve nişasta arasında oluşan güçlü hidrojen bağlarının piki daha yüksek dalga boyuna kaydırması ile açıklanabilir. Ayrıca, saf nişastadan farklı olarak, CMC-Nişasta karışımının spektrumunda 1320, 1410 ve 1585 cm^{-1} 'de ekstra pik oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu pikler, CMC ve nişasta arasında hidrojen bağlarının oluşumuna ve karboksilik asit grubu türevlerin varlığına atfedilebilir [275]. FT-IR ve TGA analiz sonuçları, elektrot filmi hazırlama sürecinde CMC ve Nişasta arasında fiziksel çapraz bağlanma oluştuğunu göstermiştir. Benzer sonuçlar literatürde de elde edilmiştir [261], [276]. Nişasta yapısında bulunan hidroksil gruplarının daha çok hidrojen vermeyi tercih etmesi [277], CMC yapısında bulunan COO- gruplarını hidrojen alıcı durumuna getirmiştir. Böylelikle, iki malzeme karıştırıldığında, CMC ve Nişasta arasında zincirler arası hidrojen bağı oluşmuştur [261].



Şekil 7.2: CMC, Nişasta ve CMC-Nişasta filmlerinin a) azot ortamında gerçekleştirilen TGA analiz ve b) FT-IR sonucunu gösteren eğriler.

Bölüm 5.3.3'te daha önce belirtildiği gibi, bir polimer bağlayıcının yapışma dayanımı ve mekanik özellikleri, Se/KB numunesinin kararlılığını belirlemede çok önemlidir. Bu nedenle, yeni nesil CMC-Nişasta, saf CMC ve saf Nişasta bağlayıcıları ile hazırlanan elektrot filmlerinin yapışma dayanımını belirlemek için soyulma testi yapılmış ve test sonrası elektrot yüzeyleri FE-SEM ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, bölüm 5.3.3'te Na-Se pil sistemleri için hacim genişlemesini en iyi tolere edebilen CMC-SBR numunesi ile de kıyaslanmıştır. Elektrot filmlerinin üzerine aynı

kuvvetle bant yapıştırılıp, bandın yüzeyden uzaklaştırılması ile bağlayıcının sağladığı yapışma dayanımı gözlemlenmiştir. Ardından, soyulma testi uygulanan elektrot filmlerinin SEM fotoğrafları çekilmiş ve Şekil 7.3'te verilmiştir. Şekil 7.3a'da açıkça görüldüğü üzere, Nişasta numunesinin elektrot filmi, nişasta suda çözünmediği için test öncesinde pul pul dökülmüş ve bu nedenle Nişasta numunesine soyulma testi uygulanamamıştır. Bu durum nişasta bağlayıcısı ile akım toplayıcı arasındaki etkileşimin zayıf olduğunu göstermiştir [278]. CMC numunesine nişasta ve SBR ilavesi yapıldığında, yüzeyden uzaklaşan partikül sayısının azaldığı gözlemlenmiştir. Ancak, bu azalmanın CMC-Nişasta'da daha belirgin olduğu görülmüştür. Ayrıca, bandın yüzeyden uzaklaşmasıyla yüzeyde ince tel şeklinde (filament) yapı oluştuğu gözlenmiştir. CMC numunesinde daha fazla partikül elektrot yüzeyinden ayrıldığı için, filament yapısı yüzeye daha yakın yerde oluşmuştur. CMC'ye hem SBR hem de Nişasta ilavesiyle filament çapı azalmıştır, ancak Nişasta ilavesiyle çapın daha çok azaldığı belirlenmiştir. Şekil 7.3d 'de de görüleceği gibi, çapraz bağlı CMC-Nişasta bağlayıcısının 3 boyutlu ağ yapısı, CMC'nin yapışma dayanımını büyük ölçüde artırmıştır. Bu artış, CMC-Nişasta bağlayıcısının saf CMC ve CMC-SBR bağlayıcıları ile kıyaslandığında hem daha güçlü bir etkileşimle Se partiküllerini bağladığını hem de Al yüzeyiyle etkili bir şekilde etkileşime girdiği göstermiştir. CMC ile nişasta arasında oluşan çok boyutlu hidrojen bağı sayesinde meydana gelen hacim değişikliklerini, CMC-Nişasta bağlayıcısının CMC-SBR'ye kıyasla daha iyi tolere edebileceği tespit edilmiştir .

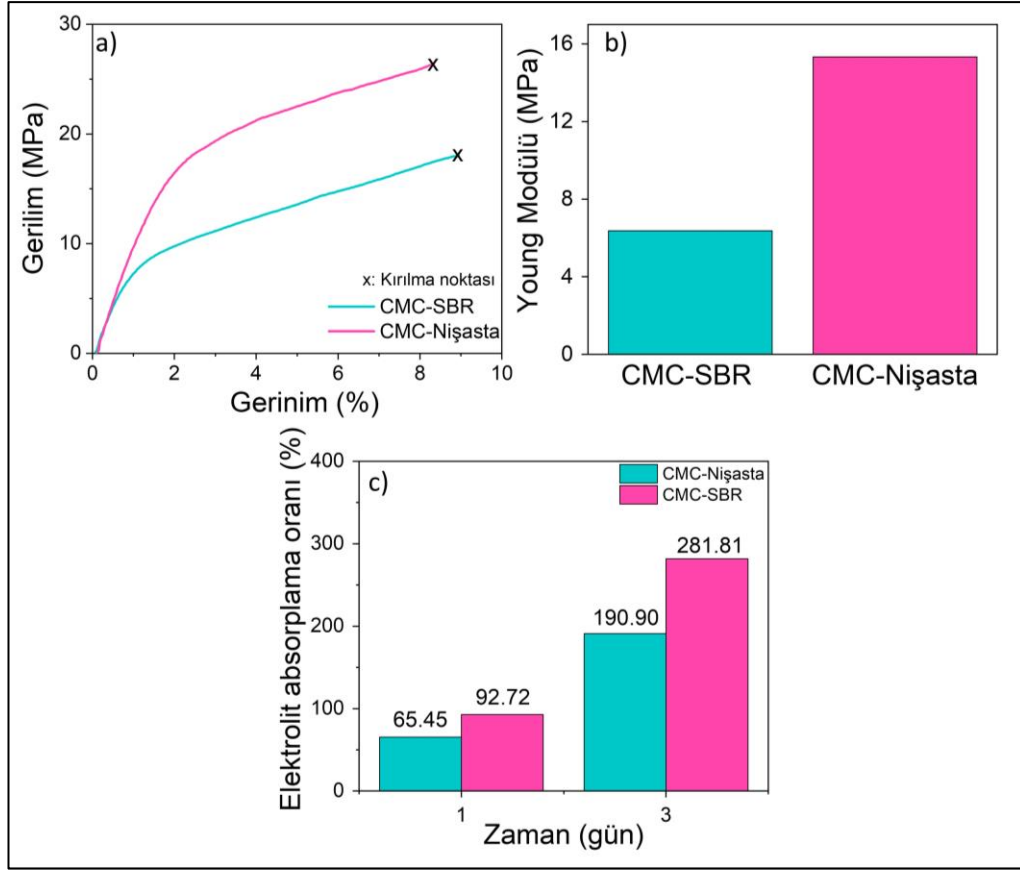


Şekil 7.3: a) Nişasta ile hazırlanan elektrot filmi, b) CMC, c) CMC-SBR ve d) CMC-Nişasta numunelerinin soyulma testi sonrası SEM fotoğrafları (iç görseller: soyulma testi sonrası elektrot yüzeylerini göstermektedir).

Bağlayıcının mekanik özellikleri verimli bir bağlayıcı elde etmek için oldukça önemli olup özellikle gerilebilirlik (çekme gerinmesi) ve mekanik sağlamlığın (çekme gerilimi) iyi dengelenmesi gerekir. Örneğin, yumuşak elastomerik bağlayıcılar hacim genişlemesi sırasında meydana gelen şekil değişimi tolere etmede iyiye, oluşan basınçtan kurtulmak için gerekli olan mekanik dayanım açısından çok zayıf olabilir [279]. Yüksek mekanik dayanım, Se'nin Na_2Se 'ye dönüşümüyle oluşan hacim genişlemesinin sebep olduğu iç mekanik gerilmelerin tolere edilmesi ve tekrarlanan deşarj ve şarj prosesi sırasında elektriksel iletken ağı korunması için oldukça önemlidir [262]. Bu nedenle, soyulma testi sonucu en iyi yapışma dayanımı gösteren CMC-SBR ve CMC-Nişasta bağlayıcı filmlerinin mekanik dayanımını belirlemek için çekme testi uygulanmış ve sonuçlar Şekil 7.4a'da sunulmuştur. CMC-Nişasta bağlayıcı filminin çekme dayanımının (26.4 MPa) CMC-SBR bağlayıcı filmi çekme dayanımından (18 MPa) yüksek olduğu görülmüştür. Şekil 7.4b'de bağlayıcı filmlerinin Young modülü değerleri verilmiştir. CMC-Nişasta bağlayıcı filminin Young modülü değeri 15.33 MPa iken, CMC-SBR bağlayıcı filminin Young modülünün sadece 6.37 MPa olduğu

belirlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar, geliştirilmiş Young modülünün büyük hacim değişikliği meydana geldiğinde mekanik kararsızlığa dayanmada önemli bir rol oynadığı göstermiştir [280]. CMC-Nişasta bağlayıcısının çok daha gelişmiş mekanik özellikler sunması, CMC-Nişasta bağlayıcısının yapısında bulunan -COOH ve -OH grupları arasında oluşan moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağı etkileşimlerinin 3 boyutlu çapraz bağlanma oluşturmaları ile açıklanabilir [281]. Kwok ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, çapraz bağlı bağlayıcının katot bileşenleri ile akım toplayıcı arasında bağlanmayı arttıran 3D ağ oluşturduğunu ve bu bağlantı sayesinde gerilme dayanımı ve Young modülünü geliştirerek elektrot bütünlüğünün korunduğu belirtilmiştir [282].

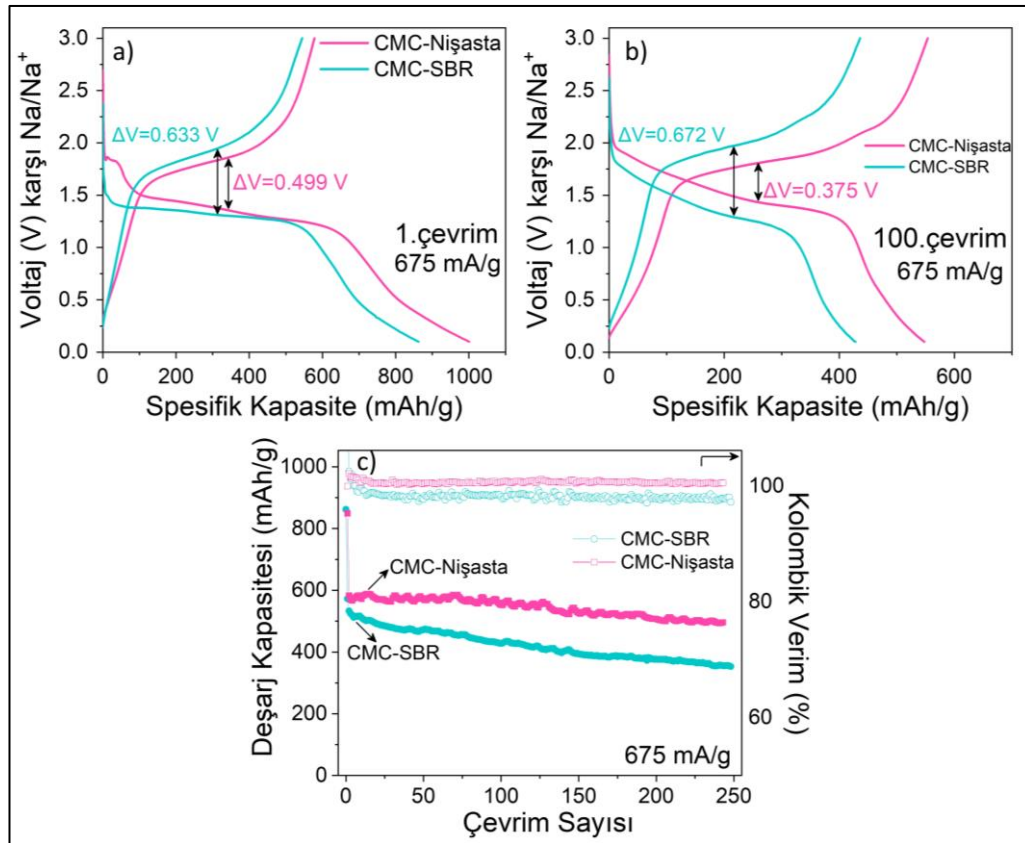
Polimerik bağlayıcıların kullanılan elektrolitte çözünmesi, bağlayıcılar arasındaki veya bağlayıcı ile aktif malzeme partikülleri arasındaki moleküler etkileşim gücünü azaltır. Bu nedenle, bağlayıcının daha yüksek elektrolit alımı, bağlayıcının yumuşamasına ve buna bağlı olarak bağlayıcı ile aktif malzeme partikülü arasındaki zayıf yapışma dayanımı göstermesine yol açar. Bu zayıf bağlanma nedeniyle pil performansı düşer. CMC-Nişasta ve CMC-SBR ile hazırlanan Se/KB elektrot filmlerinin elektrolit absorplama oranını belirlemek için, filmler farklı sürelerde elektrolit çözeltisinde bekletilmiş ve eşitlik 7.1 kullanılarak elektrolit absorplama oranları hesaplanmıştır. Şekil 7.4c'de CMC-Nişasta filminin CMC-SBR filminden daha düşük elektrolit absorpladığını göstermiştir. Düşük absorplama oranı, çapraz bağlı CMC-Nişasta'nın elektrolitin filme sızmasını önleyen yoğun ağ oluşturmaları ile açıklanabilir [266]. Ayrıca elde edilen sonuçlar, CMC-Nişasta bağlayıcısının, elektrotun sadece yapısal bütünlüğünü korumakla kalmayıp, aynı zamanda belirli oranda absorplama ile yeterli elektrolit ıslanabilirliği sağladığını göstermiştir.



Şekil 7.4: CMC-Nişasta ve CMC-SBR numunelerinin a) gerilim-gerinim, b) Young's modülü ve c) elektrot alım oranını gösteren eğriler.

Geliştirilen yeni nesil bağlayıcının (CMC-Nişasta), deşarj prosesi sırasında meydana gelen büyük hacim genişlemesini tolere edip etmeyeceğini belirlemek için $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda elektrokimyasal performansı analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar bölüm 5.3'te detaylı olarak ele alınan ve hacim genişlemesini diğer geleneksel bağlayıcılara kıyasla daha iyi tolere edebilen CMC-SBR bağlayıcısı ile kıyaslanmıştır. Şekil 7.5a'da CMC-Nişasta ve CMC-SBR numunelerinin $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda gerçekleştirilen galvanostatik deşarj-şarj testinin 1. çevrim sonucu verilmiştir. Her iki numune de Na-Se pil sistemine ait karakteristik tek plato voltaj profilini sergilemiştir. CMC-Nişasta numunesi ilk çevrimde $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ kapasite değerine ulaşırken, CMC-SBR numunesi $862 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ kapasiteye ulaşmıştır. Bölüm 5 ve 6'da bahsedildiği gibi, ilk çevrimde oluşan teorik kapasiteden yüksek tersinmez kapasite SEI oluşumu ile ilişkilidir. Ek olarak, CMC-Nişasta numunesi ilk çevrimde CMC-SBR numunesinden daha düşük voltaj polarizasyonu ve daha uzun deşarj-şarj platosu göstermiştir ($\Delta V_{\text{CMC-Nişasta}}=0.499 \text{ V}$; $\Delta V_{\text{CMC-SBR}}=0.633$). Şekil 7.5b'den görüleceği üzere, 100. çevrim sonunda CMC-Nişasta numunesi $547.87 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$

tersinir kapasite göstermiş ve voltaj polarizasyonu 0.375 V'ye düşmüştür. Şekil 7.5c'de numunelerin çevrim performans eğrileri verilmiştir. 250 çevrim sonunda, CMC-Nişasta numunesi yüksek çevrim kararlılığı (%100) ve teorik kapasitenin ($675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) yaklaşık %74'üne karşılık gelen yüksek deşarj kapasite değeri ($500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) göstermiştir. Öte yandan, CMC-SBR bağlayıcısı ile hazırlanan numune, 250 çevrim sonunda $353 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ kapasite değerine ulaşmış ve Kolombik eğim eğrisinde ciddi dalgalanmalar göstermiştir. Elde edilen sonuçlar CMC-SBR bağlayıcısına kıyasla, CMC-Nişasta bağlayıcısının göstermiş olduğu üstün mekanik dayanım sayesinde meydana gelen hacim genişlemesini daha iyi tolere ettiğini göstermiştir. Bu durum, CMC ve Nişasta arasındaki tersinir hidrojen bağlarıyla oluşan 3 boyutlu polimer ağı sağladığı üstün mekanik dayanım ve parçacıklar arası sağladığı yüksek bağlanma ile açıklanabilir [276].



Şekil 7.5: a) 1. çevrim ve b) 100. çevrim için CMC-Nişasta ve CMC-SBR numunelerinin galvanostatik deşarj-şarj profillerinin $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda karşılaştırılması, c) Numunelerinin çevrim performans eğrileri. ($1 \text{ C} = 675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)

Şekil 7.6a'da CMC-Nişasta ve CMC-SBR numunelerinin $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ tarama hızında elde edilen CV eğrileri verilmiştir. CV eğrilerinin, Se ile Na_2Se arasındaki

dönüşüme ait karakteristik katodik ve anodik piklerini sergilediği gözlemlenmiştir. Yaklaşık 2.01-1.90 V civarında ve 1.20 V'de görülen katodik pikler sırasıyla halka benzeri Se'nin zincir benzeri Se'ye dönüşmesi ve Se'nin tek basamakta Na₂Se'ye dönüşmesi ile ilişkilendirilir. 1.86-1.96 V civarında görülen anodik pik ise Na₂Se'nin Se'ye tek basamakta dönüşümüne karşılık gelmiştir. Ayrıca, CMC-Nişasta numunesinin voltaj polarizasyonun CMC-SBR numunesine kıyasla düşük olduğu belirlenmiştir. Düşük voltaj polarizasyon değeri, CMC-Nişasta numunesinin redoks kinetiğini hızlandırması ile ilişkilendirilir [283]. CMC-Nişasta bağlayıcısının Na₂Se dönüşüm kinetiğini nasıl etkilediğini belirlemek için Tafel eğrileri kullanılarak aktivasyon enerjisi (E_a) değeri hesaplanmıştır. CV eğrisinde bulunan I ve II bölgeleri için, akım yoğunluğunun logaritmasının voltaja karşı grafiği çizilerek Tafel eğrileri elde edilmiş ve Şekil 7.6b ve Şekil 7.6c'de sunulmuştur. CMC-Nişasta ve CMC-SBR numunelerinin hem indirgenme hem de oksidasyon prosesleri için E_a değeri eşitlik 6.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

Se'nin çözünmeyen son ürün Na₂Se'ye indirgenme aktivasyon enerjisi (E_{a1} : $Se \rightarrow Na_2Se$) hesabı aşağıda verilmiştir.

$$E_{a1 (CMC-SBR)} = E_{a1}^0 + 53.28 \frac{kJ}{mol} \quad (7.2)$$

$$E_{a1 (CMC-Nişasta)} = E_{a1}^0 + 38.18 \frac{kJ}{mol} \quad (7.3)$$

$$\begin{aligned} E_{a1 (CMC-Nişasta)} - E_{a1 (CMC-SBR)} &= (E_{a1}^0 + 38.18) \frac{kJ}{mol} - (E_{a1}^0 + 53.28) \frac{kJ}{mol} \quad (7.4) \\ &= -15.11 \frac{kJ}{mol} \end{aligned}$$

Benzer şekilde Na₂Se'nin Se'ye yükseltgenme aktivasyon enerjisi (E_{a2} : $Na_2Se \rightarrow Se$) hesabı aşağıda verilmiştir.

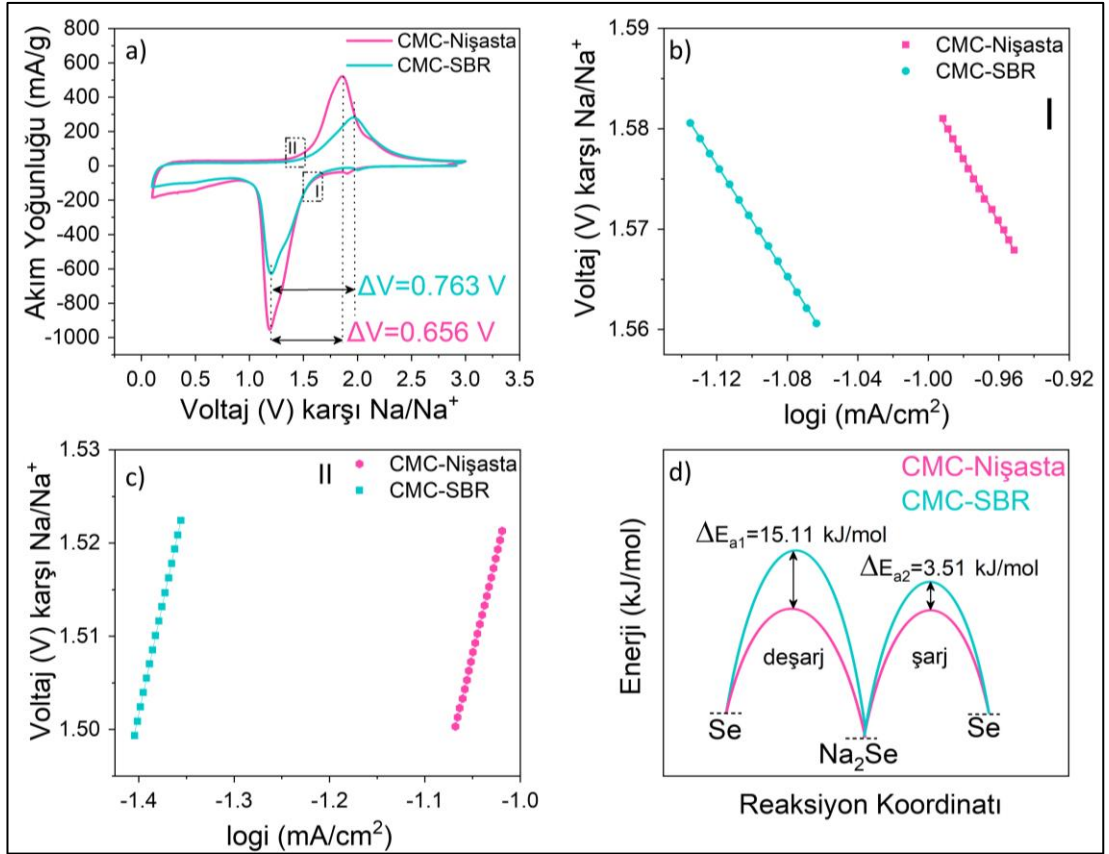
$$E_{a2 (CMC-SBR)} = E_{a2}^0 - 23.29 \frac{kJ}{mol} \quad (7.5)$$

$$E_{a2 (CMC-Nişasta)} = E_{a2}^0 - 26.80 \frac{kJ}{mol} \quad (7.6)$$

$$E_{a2} (CMC-Ni\text{şasta}) - E_{a2} (CMC-SBR) = ((E_{a2}^0 - 26.80) - (E_{a2}^0 - 23.29)) \frac{kJ}{mol} \quad (7.7)$$

$$= -3.15 \frac{kJ}{mol}$$

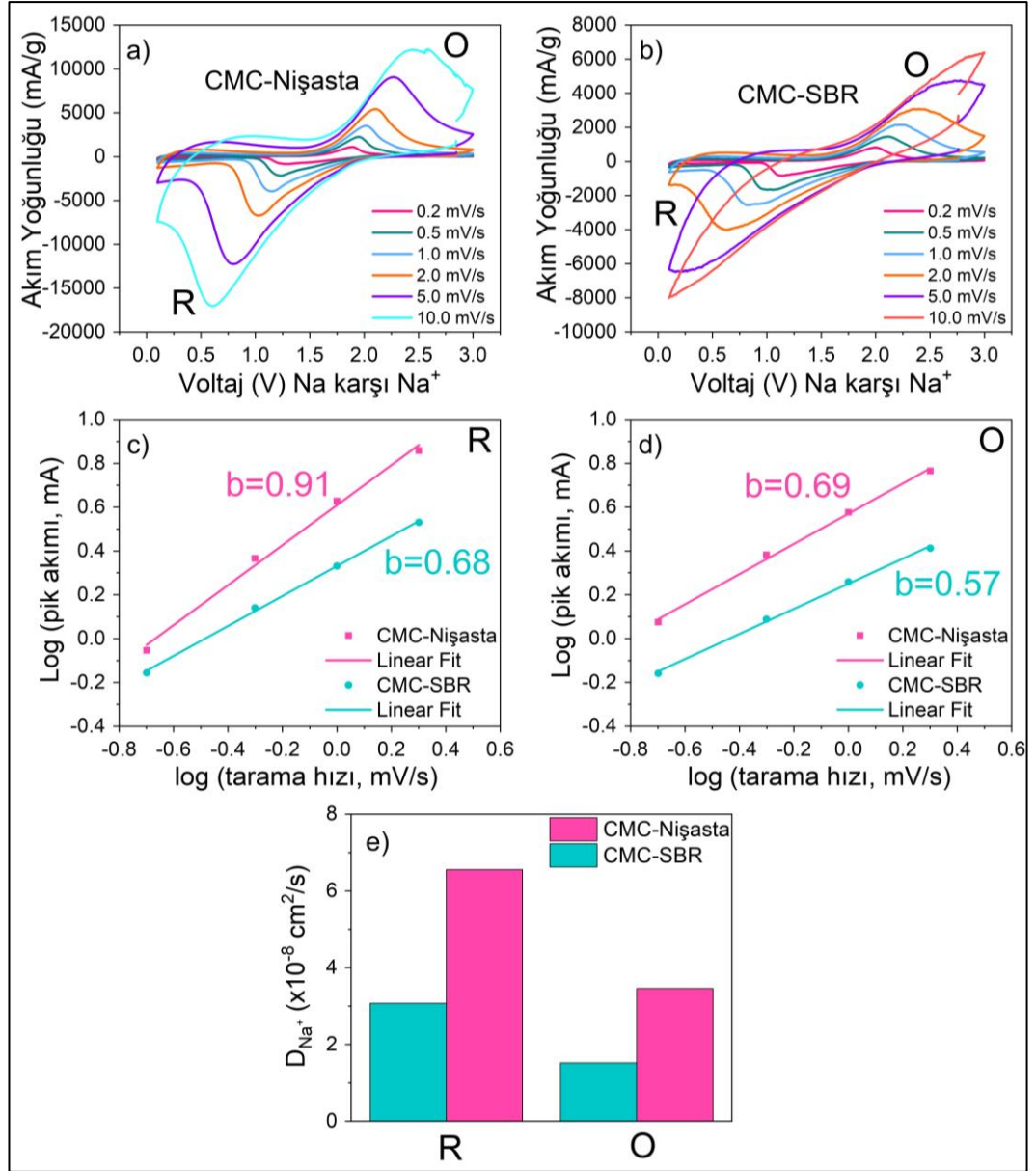
Hesaplanan aktivasyon enerjilerinin görselleştirilmiş hali Şekil 7.6d'de verilmiştir. CMC-Nişasta bağlayıcısı, indirgenme ve oksidasyon prosesi sırasında Na₂Se dönüşümü için gerekli olan aktivasyon enerjilerini sırasıyla 15.11 ve 3.15 kJ·mol⁻¹ düşürmüştür. Elde edilen sonuçlar, CMC-Nişasta bağlayıcısının sadece büyük hacim genleşmesini tolere etmediği aynı zamanda Na₂Se dönüşüm kinetiğini de hızlandırdığını göstermiştir [284].



Şekil 7.6: a) CMC-Nişasta ve CMC-SBR numunelerinin CV eğrileri, b) I ve c) II bölgesi için Tafel eğrileri, d) İlgili numunelerin ilk deşarj ve şarj CV eğrisi kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Farklı polimerik bağlayıcıların, meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği üzerindeki etkisini daha net bir şekilde değerlendirmek için farklı tarama hızlarında CV taraması gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 7.7a ve 7.7b'de

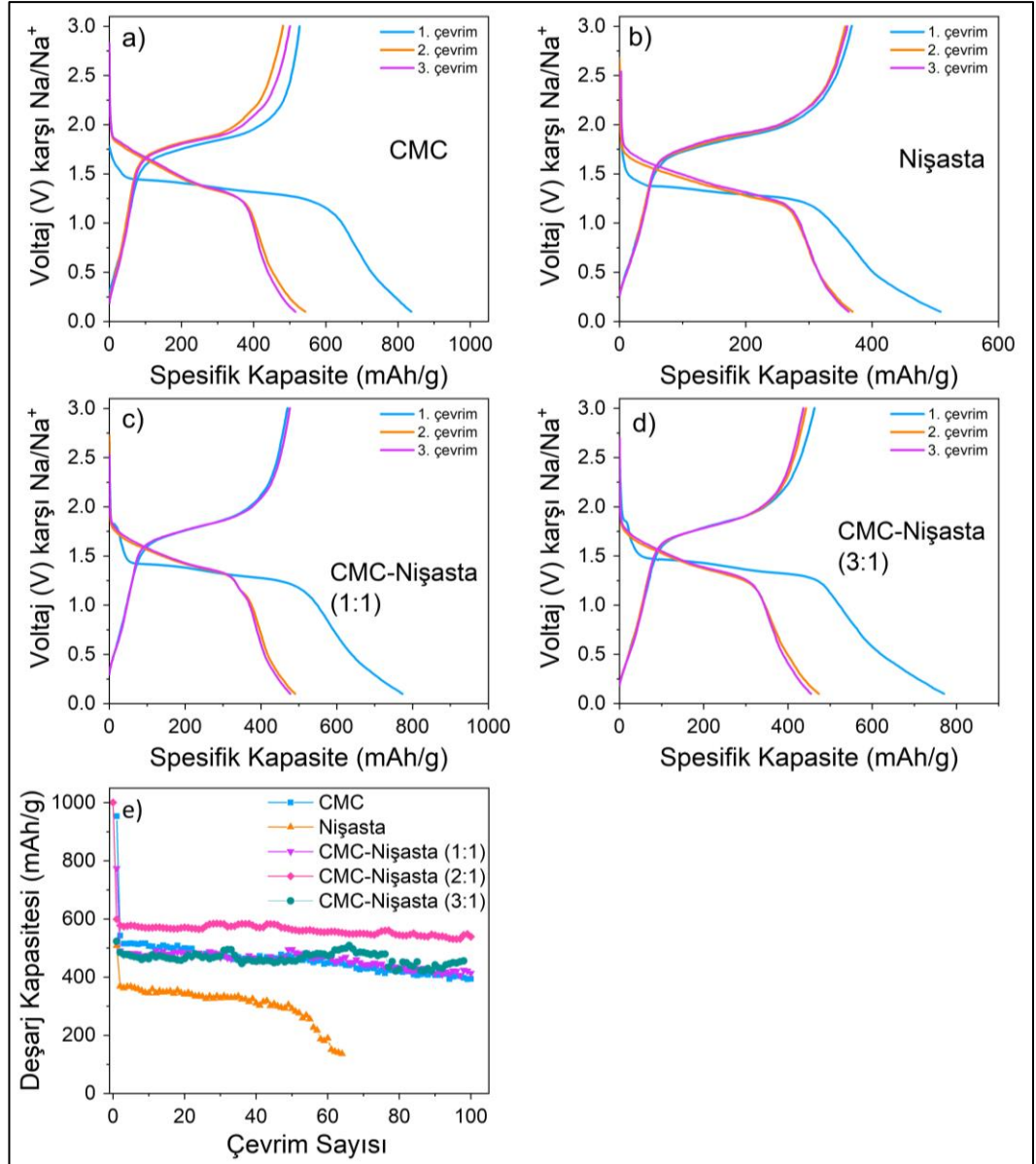
sunulmuştur. Artan tarama hızıyla, CMC-Niştasta numunesi CV eğrilerindeki katodik ve anodik piklerin simetrik şeklini bđyđk olđđde korumuşken, CMC-SBR numunesine ait katodik ve anodik pikler kaybolmuştur. CMC-Niştasta numunesinin yđksek tarama hızlarında pik varlığını koruması, CMC-Niştasta bağlayıcısının reaksiyon kinetiğini arttırmasına atfedilebilir. Hızlı deşarj-şarj işlemi sırasında voltaj polarizasyonunun artmasına bağlı olarak, tarama hızı arttıka anodik ve katodik piklerde sırasıyla pozitif negatif kayma meydana gelmiştir [285]. Elektrotun iyonik iletkenliği, ızellikle yđksek hızda, çevrim performansını etkileyen ıznelmi bir faktordđr. Polimerlerin iyonik iletkenliğinin, özđnmüş iyonların polimer zincirleri boyunca hareketine dayandığı bilinmektedir [286]. Bu nedenle, CMC-Niştasta bağlayıcısının Na⁺ iyon difüzyonunu arttırarak daha ızstđn elektrokimyasal performansa yol açtığını doğrulamak için farklı tarama hızlarında (0.2, 0.5, 1.0 ve 2.0 mV·s⁻¹) elde edilen CV eğrilerini kullanarak Na⁺ difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Tarama hızının karekđküne karşı katodik pik (R) ve anodik pik (O) akımları çizilerek sırasıyla şekil 7.7c ve 7.7d’de gđsterilen eğriler elde edilmiştir. Katodik ve anodik akım yoğunlukları ile tarama hızının karekđkđ arasındaki doğrusal ilişki, her iki bağlayıcının difüzyon kontrollđ reaksiyonlara olanak sağladığını gđstermiřtir. Hem katodik hem de anodik pik için Na⁺ difüzyon katsayısı eşitlik 6.9’da verilen Randles-Sevcik denklemi ile hesaplanmıştır. Her iki kompozitin R ve O pikleri için Na⁺ iyon difüzyon sabitleri şekil 7.7e’de sunulmuştur. CMC-Niştasta numunesi için R ve O piklerinin hesaplanan Na⁺ iyon difüzyon katsayıları sırasıyla 6.56×10^{-8} ve $3.46 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ olarak bulunmuş, her iki difüzyon katsayısının CMC-SBR numunesinin difüzyon katsayılarından (R piki için $3.06 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ve O piki için $1.52 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) yđksek olduğu belirlenmiştir. Elde edilen yđksek difüzyon katsayıları, CMC-Niştasta bağlayıcısının sadece hacim genleşmesini engellemediği, ayrıca sodyum iyon difüzyonunu attırarak Na-Se pillerin reaksiyon kinetiğini geliştirilmesinde ıznelmi rol oynadığını gđstermiřtir.



Şekil 7.7: a) CMC-Nişasta ve b) CMC-SBR numunesi için farklı tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri, c) katodik indirgeme prosesi (R) ve d) anodik oksidasyon prosesi (O) için pik akımının tarama hızı kareköküne karşı çizilmesi ile elde edilen eğriler, e) İndirgenme ve oksidasyon prosesi için hesaplanan Na⁺ iyon difüzyon katsayısı.

Aktif malzemenin elektrokimyasal performansının belirlenmesinde, bağlayıcının mekanik özellikleri ve etkileşen gruplarının yoğunluğu arasında ilişki oldukça önemlidir. Bu nedenle, CMC ve nişastanın ağırlıkça 2:1 oranlarında karıştırılmasıyla elde edilen çapraz bağlı yeni nesil bağlayıcının en uygun oranda hazırlandığını göstermek için saf CMC, saf nişasta ve ağırlıkça 1:1 oranında karıştırılan CMC-Nişasta bağlayıcı olarak denenmiştir. Numunelerin 675 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen elektrokimyasal galvanostatik deşarj-şarj ve karşılaştırmalı

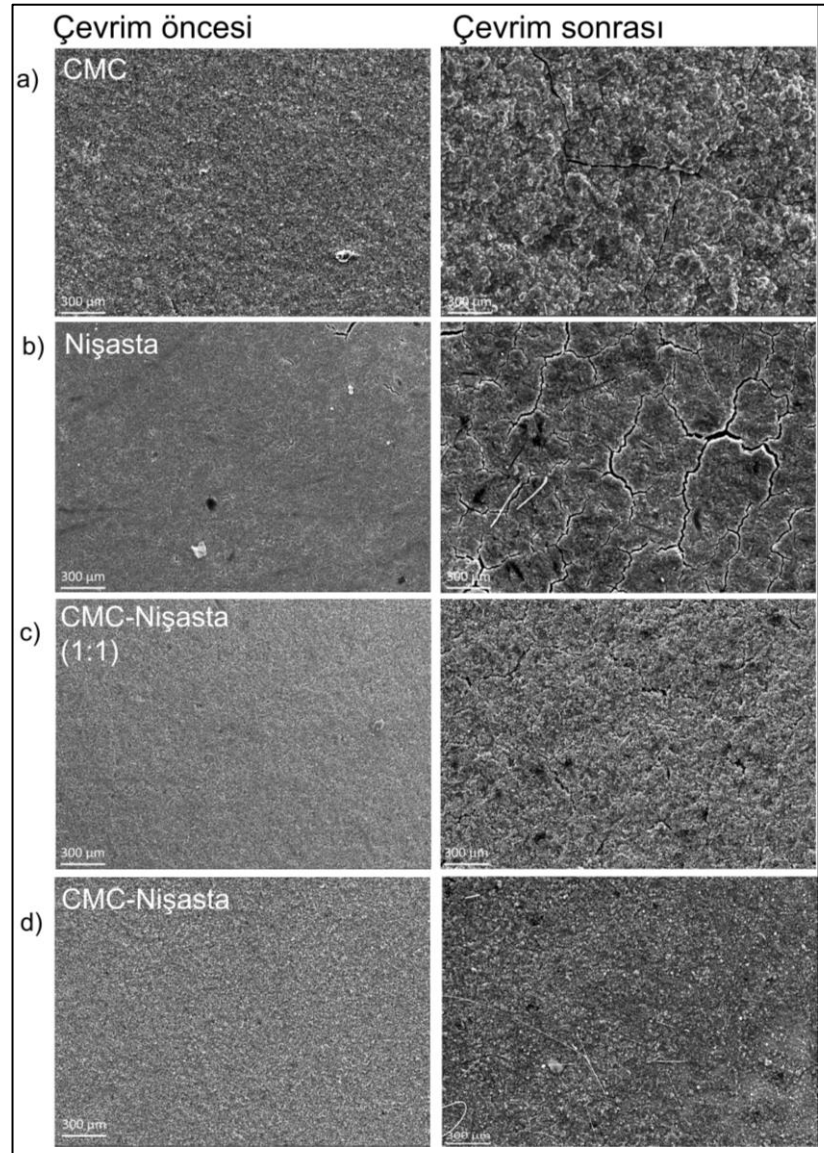
çevrim performans eğrileri Şekil 7.8’de sunulmuştur. Galvanostatik deşarj-şarj profilleri karşılaştırıldığında tüm numunelerin Na-Se pil sistemine ait tek plato voltaj profili sergilediği gözlemlenmiştir. İlk çevrimde, CMC ve CMC-Nişasta (1:1) numuneleri sırasıyla 836 ve 733 mAh·g⁻¹ deşarj kapasitesine ulaşırken, Nişasta numunesi 508 mAh·g⁻¹ deşarj kapasite değerine ulaşmıştır. Nişasta numunesinin teorik kapasite değerinden daha düşük başlangıç kapasite değeri göstermesi, nişastanın oda sıcaklığında su içerisinde çözünmemesi ile ilişkilendirilir. Nişasta granülleri, amorf çekirdek etrafında çevrili olan ve sırasıyla yarı kristal ve amorf büyüme halkalarından oluşan yapılar içerir. Yarı kristal granüllerdeki güçlü hidrojen bağlarından dolayı, suda çözünmeyen nişasta ile hazırlanan elektrot çamuru homojen olarak hazırlanamamış ve düşük elektrokimyasal performans elde edilmiştir (Şekil 7.8d) [287]. CMC, CMC-Nişasta (1:1) ve CMC-Nişasta (3:1) numunelerinin çevrim performansları, devam eden çevrimlerde benzerlik göstermiş olmasına rağmen, CMC-Nişasta numunesine kıyasla düşük elektrokimyasal performans sergilemişlerdir. Saf CMC ve CMC-Nişasta (3:1) bağlayıcısının CMC-Nişasta karışımından daha düşük performans göstermesi, CMC’nin son derece kırılgan ve sert yapı göstermesi ile ilişkilendirilir [288]. Bununla birlikte, ilave edilen nişasta miktarının artması sonucu etkileşime giren COOH grupları azalmış ve buna bağlı olarak CMC-Nişasta (1:1) numunesi düşük elektrokimyasal performans sergilemiştir [276]. Elde edilen sonuçlar, CMC ve nişastanın karıştırılmasıyla elde edilen yeni nesil bağlayıcı için en uygun karışım oranının ağırlıkça 2:1 olduğunu doğrulamıştır.



Şekil 7.8: a) CMC, b) Nişasta, c) CMC-Nişasta (1:1) ve d) CMC-Nişasta (3:1) içeren Se/KB elektrot filminin galvanostatik deşarj-şarj eğrileri ve e) İlgili bağlayıcıların çevrim performans eğrisi.

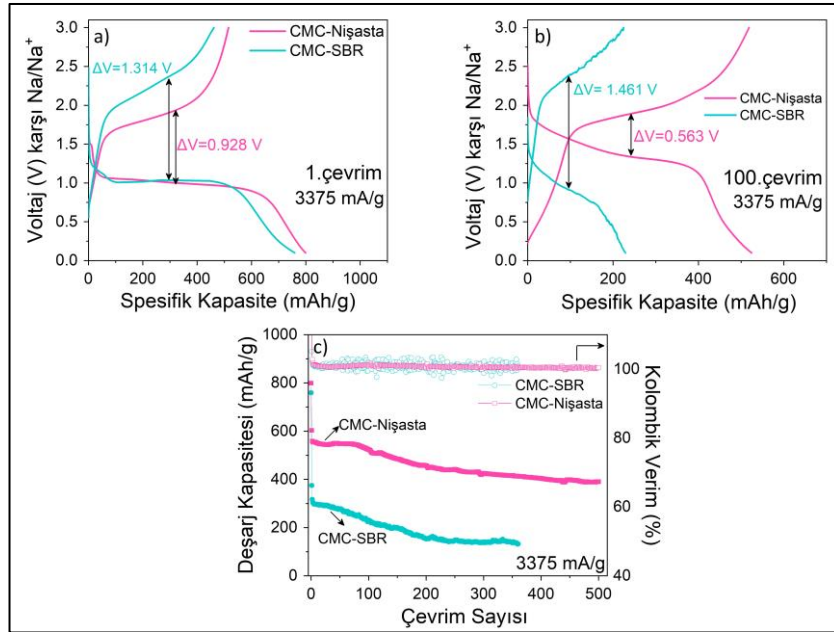
Şekil 7.9’da CMC, Nişasta, CMC-Nişasta (1:1) ve CMC-Nişasta (2:1) numunelerinin çevrim öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları sunulmuştur. Çevrim öncesi Nişasta bağlayıcısı hariç, diğer bağlayıcı yüzeylerinde herhangi bir çatlağa rastlanmamıştır. Şekil 7.3a’da görüleceği üzere, çevrim öncesi nişasta numunesinin elektrot çamurunun homojen olmaması numune yüzeyinde çatlaklara yol açmıştır. 675 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda 10 kez deşarj-şarj edildikten sonra, hücreler eldivenli kabin içerisinde ex-situ SEM analizi için açılmış ve elektrot filmleri DMC ile birkaç kez yıkanıp kurutulmuştur. Çevrim sonrası CMC, Nişasta ve CMC-Nişasta (1:1)

numune yüzeylerinde çatlaklar oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu durum deşarj sırasında büyük hacim genişmesinin meydana gelmesi ve hacim genişmesinin kompozit elektrot üzerinde mekanik stres oluşturarak, elektrot malzemesinin ayrışmasına yol açması ile açıklanabilir. 10 çevrim sonunda, CMC-Nişasta (2:1) numunesinin yüzeyinde çevrim sonrası neredeyse hiç değişiklik gözlemlenmemiştir (Şekil 7.9d). Elektrot yüzeyinde topaklaşma ve çatlakların oluşmaması, CMC-Nişasta bağlayıcısının etkili bir şekilde hacim genişmesini tolere ettiği ve böylelikle yüzeyde oluşan SEI'nın sürekli oluşup bozulmasının önüne geçmesi ile açıklanabilir.



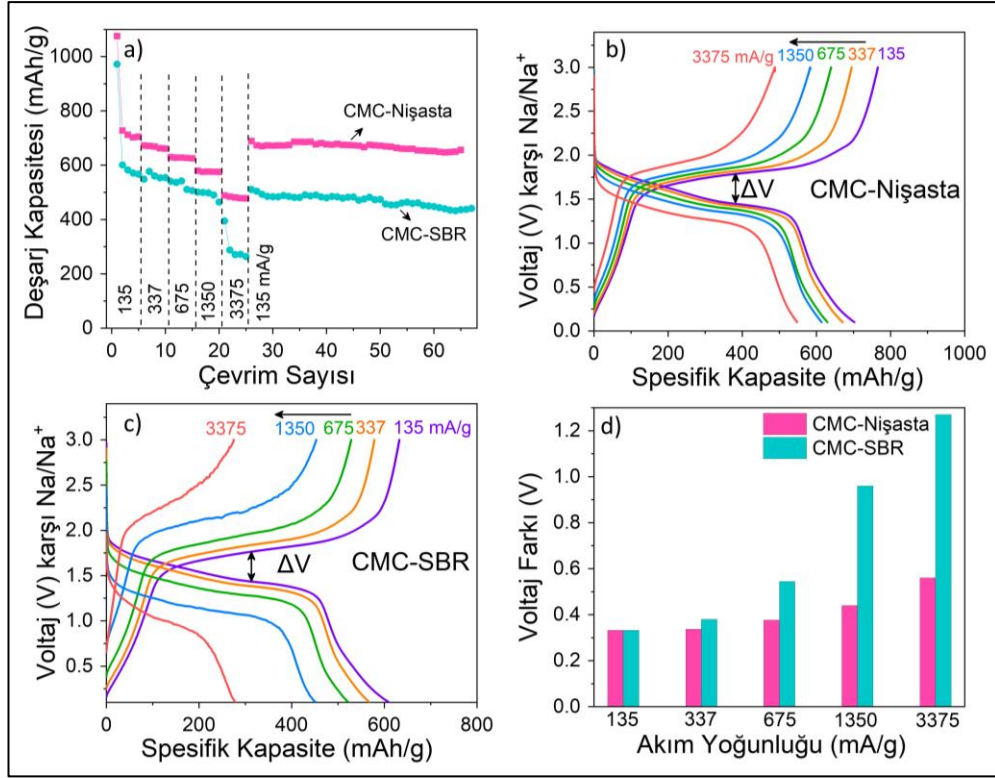
Şekil 7.9: a) CMC, b) Nişasta, c) CMC-Nişasta (1:1) ve d) CMC-Nişasta numune yüzeylerinin çevrim öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları.

CMC-Nişasta bağlayıcısının reaksiyon kinetiğini hızlandığını detaylı olarak göstermek için, CMC-SBR ve CMC-Nişasta numunelerine $3375 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ($5C$) akım yoğunluğunda galvanostatik deşarj-şarj testi yapılmış ve sonuçlar Şekil 7.10'da sunulmuştur. 1. çevrim sonunda, her iki numune de benzer deşarj kapasiteleri görülmesine rağmen, CMC-Nişasta numunesinin voltaj polarizasyonunun ($\Delta V=0.928 \text{ V}$) CMC-SBR bağlayıcıya kıyasla ($\Delta V = 1.314 \text{ V}$) daha düşük olduğu gözlenmiştir. 100. çevrim sonunda, CMC-Nişasta numunesi voltaj platosunu korumuş ve $524 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ gibi yüksek deşarj kapasite değerine ulaşmıştır. Bu yüksek kapasite değerinin teorik kapasitenin yaklaşık %78'ine karşılık geldiği tespit edilmiştir. Öte yandan, CMC-SBR numunesi yüksek akım yoğunluğu altında voltaj platosunu koruyamamış ve yalnızca $229 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ kapasite değerine ulaşmıştır. Şekil 7.10c'de numunelerin uzun dönem çevrim performansı verilmiştir. 500 çevrim sonunda, CMC-Nişasta numunesi, CMC-SBR numunesine kıyasla sadece daha yüksek kapasite değerlerine ulaşmamış, ayrıca yüksek çevrim kararlılığı da göstermiştir. Bu durum, CMC-Nişasta bağlayıcısının sahip olduğu esnek hidrojen bağları sayesinde hem hacim genişlemesini daha iyi tolere etmesi hem de Na_2Se dönüşüm kinetiğini geliştirmesi ile ilişkilendirilir.



Şekil 7.10: a) 1. çevrim ve b) 100. çevrim için CMC-Nişasta ve CMC-SBR numunelerinin galvanostatik deşarj-şarj profillerinin $3375 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda karşılaştırılması, c) Numunelerinin çevrim performans eğrileri ve d) CMC-Nişasta numunesinin farklı E/Se oranları için $3375 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda çevrim performansı. ($1 C = 675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)

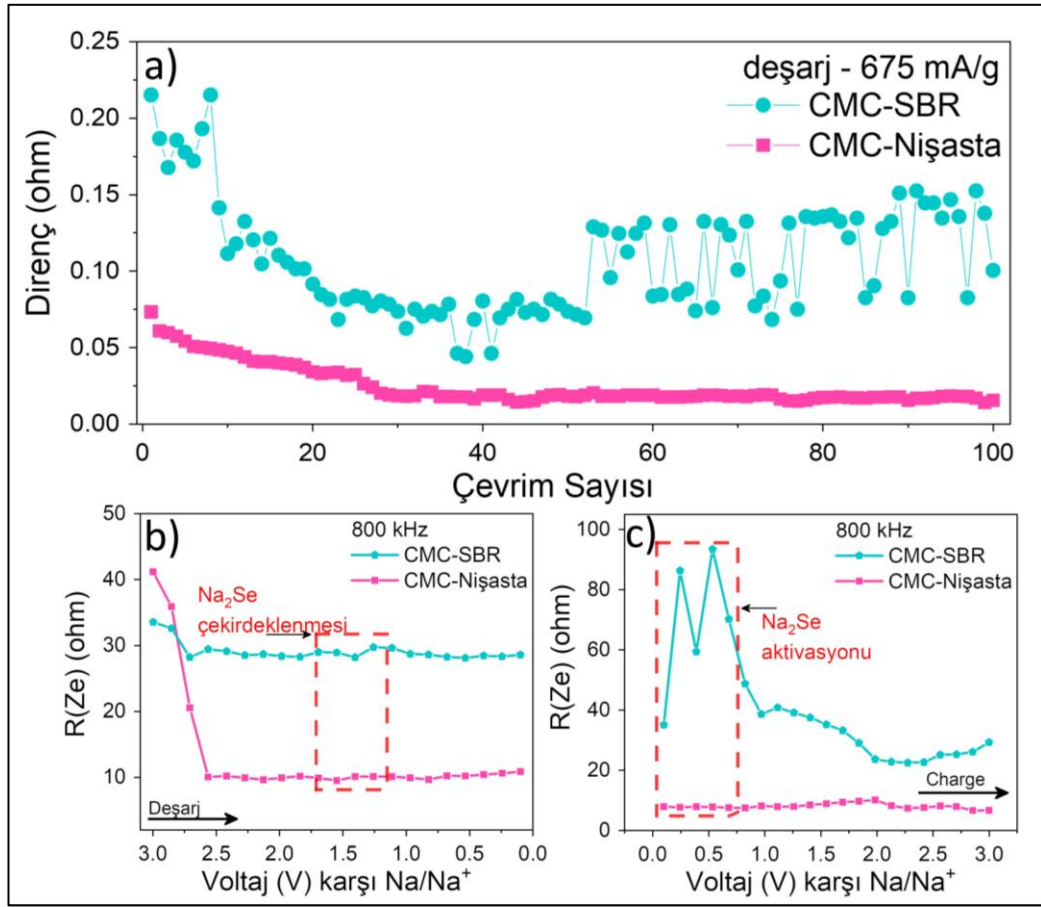
CMC-Nişasta ve CMC-SBR numunelerine, farklı akım yoğunluklarında hız performans testi uygulanmıştır. şekil 7.11a'da gösterildiği gibi, CMC-Nişasta numunesi CMC-SBR numunesine kıyasla daha üstün hız performansı sergilemiştir. CMC-Nişasta numunesi, $135 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (C/5) ve $337 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (C/2) akım yoğunluklarında sırasıyla $712 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ve $668 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ deşarj kapasitesi göstermiştir. Akım yoğunluğu $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (C) yükseldiğinde ise $627 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ kapasite değerine ulaşırken, $1350 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (2C) olduğuında $576 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ kapasite değerine ulaşmıştır. Akım değerı test edilen en yüksek akım yoğunluğu olan $3375 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ olduğuında ise $481 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ gibi yüksek bir kapasite değerı elde edilmiştir. Ayrıca, farklı akım yoğunluğuında gerçekteştirilen hız performans testinin sonunda akım yoğunluğu $135 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ değerine döndürüldüğuünde, hızlı reaksiyon kinetiği ve yapısal kararlılıktan dolayı CMC-Nişasta numunesinin kapasitesini büyük ölçüde geri kazandığı görülmüştür [289]. Buna karşılık, artan akım yoğunluğuyla birlikte CMC-SBR numunesinin kapasite değerlerinin hızlı bir şekilde azaldığı ve $135 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğuına geri döndüldüğuünde ise ancak 270 mAh/g kapasite değerine ulaşabildiği belirlenmiştir. Çapraz bağlı CMC-Nişasta bağlayıcısının yüksek hız performansına etkisini daha detaylı göstermek adına her iki numunenin farklı akım yoğunluklarındaki galvanostatik deşarj ve şarj profilleri şekil 7.11b ve şekil 7.11c'de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Akım yoğunluğu arttıkça CMC-SBR numunesinin voltaj platosunu koruyamamasına rağmen, CMC-Nişasta numunesine ait deşarj-şarj voltaj platolarının şeklini koruduğu belirlenmiştir. Ek olarak, şekil 7.11d'de farklı akım yoğunluklarında voltaj polarizasyon değerleri verilmiştir. Test edilen en düşük akım yoğunluğu değerı hariç ($135 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$), CMC-Nişasta numunesinin voltaj polarizasyon değerlerinin CMC-SBR numunesine kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir. Hücrenin çevrim performansı, redoks reaksiyonları için gerekli olan elektronların ve sodyum iyonlarının difüzyonuna son derece bağlıdır [264]. Bu anlamda, mükemmel yapışma ve mekanik kararlılığına sahip CMC-Nişasta bağlayıcısı, aktif malzeme ve iletken katkı maddesi arasında daha iyi temas kurarak elektronlar ve sodyum iyonları için iyi bir dağıtım ağı oluşturmuştur. Elde edilen sonuçlar, CMC-Nişasta bağlayıcı kullanmanın daha hızlı reaksiyon kinetiği ve daha iyi elektrot bütünlüğu sağladığını doğrulamıştır.



Şekil 7.11: a) CMC-Nişasta ve CMC-SBR numunelerine ait hız performans eğrileri, b) CMC-Nişasta ve c) CMC-SBR numunesinin farklı akım yoğunluklarında galvanostatik deşarj-şarj profilleri ve d) Numunelerin farklı akım yoğunluklarında voltaj polarizasyon değerleri.

Çapraz bağlı CMC-Nişasta numunesinin uzun çevrimler boyunca Na_2Se dönüşümünü nasıl etkilediğini belirlemek için, her bir deşarj çevrimi sonunda iç direnç değerinin görece büyüklüğü eşitlik 5.5 kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.12a’da verilmiştir. CMC-SBR numunesine kıyasla, CMC-Nişasta numunesi daha düşük ve kararlı iç direnç değerleri göstermiştir. Bu durum, CMC-Nişasta bağlayıcısının daha yüksek kimyasal difüzyon verimliliği ve daha kararlı ve homojen Na_2Se çekirdeklenmesi/oluşumu sağladığını doğrulamıştır [290]. Ayrıca, deşarj ve şarj prosesi boyunca çapraz bağlı CMC-Nişasta bağlayıcısının Se/KB kompozitinin direncini nasıl etkilediği anlamak için SPEIS testi yapılmış ve her 0.1 V değerinde ölçülen direnç değerleri Şekil 7.12b ve Şekil 7.12c’de gösterilmiştir. Deşarj ve şarj prosesi boyunca, CMC-Nişasta numunesi CMC-SBR numunesinden düşük direnç değerleri göstermiştir. Bu azalış, CMC-Nişasta bağlayıcısının daha hızlı Na_2Se çekirdeklenmesi ve aktivasyonu, daha yüksek Na^+ difüzyon hızı ve hızlandırılmış redoks kinetiği için düşük enerji bariyeri oluşturması ile ilişkilendirilir [290], [291].

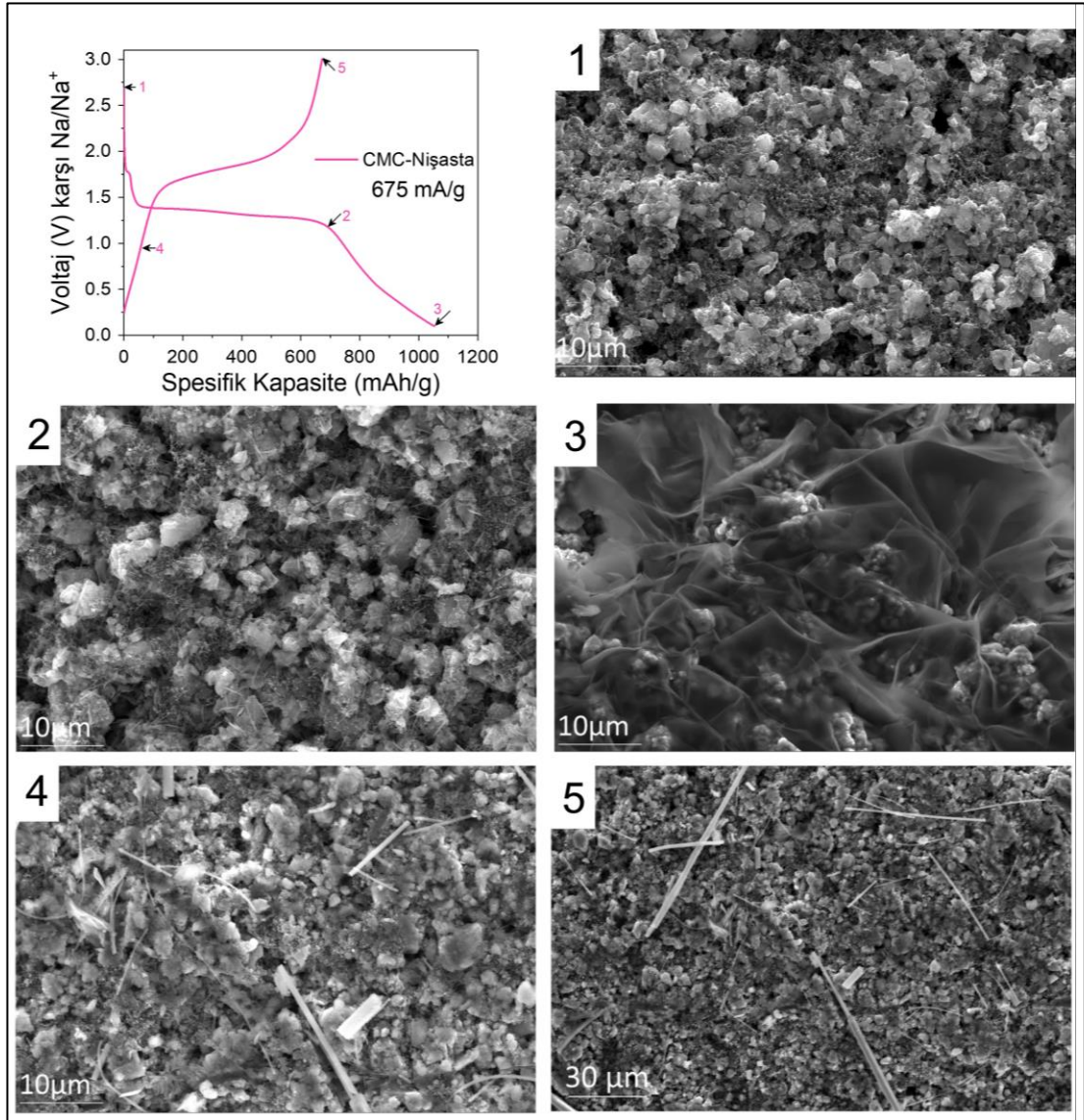
Elde edilen sonuçların Şekil 7.6e’de gösterilen aktivasyon enerji değerleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.12: a) CMC-Nișasta ve CMC-SBR numunelerinin her bir deşarj çevrimi sonundaki direnç değişimini gösteren eğriler, CMC-Nișasta ve CMC-SBR numunelerinin 800 kHz’de b) ilk deşarj çevrimi ve c) ilk şarj çevrimi için SPEIS eğrileri.

Şekil 7.13’te CMC-Nișasta numunesinin farklı kesme voltajlarında yüzey morfolojisini belirlemek için yapılan ex-situ SEM analizlerinin fotoğrafları verilmiştir. 675 mA·g⁻¹ akım yoğunluğunda belirtilen farklı kesme voltajlarına deşarj ve şarj edilen hücreler eldivenli kabin içerisinde açılmış ve elektrot filmi dimetil karbonat ile yıkanmıştır. CMC-Nișasta numunesinin çevrim öncesi morfolojisi, bölüm 6.2’de ele alınan Se/KB numunesi (burada CMC-SBR olarak belirtilmiştir, Şekil 6.12, 1 noktası) ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. CMC-Nișasta numunesi, Nokta 1 ile belirtilen 0.5 V değerine deşarj edildiğinde, elektrot yüzeyinde şeffaf örtü benzeri yapının oluşmaya başladığı görülmüştür. Numune tamamen deşarj edildiğinde ise (nokta 2, 0.1 V), yüzeyde oluşan şeffaf örtü benzeri yapının belirginleşip yüzeyi tamamen kapladığı

gözlemlenmiştir. Şarj prosesinin ilerlemesiyle, şeffaf örtü benzeri eşsiz yapının yok olduğu ve yapının 1. şarj çevrimi sonunda çevrim öncesi haline döndüğü gözlemlenmiştir (Nokta 4-5). CMC-Nişasta arasındaki tersinir hidrojen bağlarının deşarj-şarj prosesi sırasında hacim genişlemesini tolere ederek çatlak oluşumunun önüne geçtiği görülmüştür [292].



Şekil 7.13: Birinci deşarj-şarj prosesi için farklı kesme voltajlarında CMC-Nișasta numunesinin ex-situ SEM fotoğrafları ((1) çevrim öncesi; 2) 1.29 V'ye deşarj edilmiş; 3) birinci deşarj çevrimi sonunda (0.1 V); 4) 1 V şarj edilmiş ve 5) birinci şarj çevrimi sonunda (3 V)).

8. SONUÇLAR

Kükürt ile aynı grupta bulunan selenyum, sahip olduğu üstün özellikler nedeniyle gelecek vaat eden katot malzemelerinden biri olarak görülmektedir. Ancak, zayıf elektrokimyasal performans ve çevrim kararlılığı sergilemeleri Na-Se pil sistemlerinin ticarileşmesinin önünde büyük engel oluşturmaktadır. Düşük elektrokimyasal performansa neden olan sorunlar şöyle sıralanabilir: i) Se parçacıklarının sodyum ile düşük reaksiyon aktifliği göstermesi, ii) uzun zincirli çözünür poliselenitlerin oluşumu ve difüz olması, iii) yüksek reaktivitesi nedeniyle güvenlik sorunlarını beraberinde getiren Na metal anot kullanımı ve iv) elektrot yüzeyinde çözünmeyen sodyum selenürün (Na_2Se) homojen olmayan oluşumu/birikimi ve oksitlenmesidir. Bu amaçla, tez çalışmasında Na-Se pil sistemlerinde karşılaşılan zorluklar sistemli bir şekilde ele alınmış ve bu sorunlara çevre dostu, hızlı ve uygun maliyetli yaklaşımlar sunarak elektrokimyasal performansa etkisi incelenmiştir.

Bölüm 5'te, selenyumun reaksiyon aktivitesini artırmak için ucuz ve çevre dostu Ketjen siyahı (KB) karbon kaynağı olarak tercih edilmiş ve Se/KB kompoziti, basit ve kimyasal içermeyen bir yöntem olan bilyalı değirmen kullanılarak elde edilmiştir. Ardından, pil sistemlerinin temel bileşenleri olan elektrolit sistemi, bağlayıcı ve elektrolit katkısının Se/KB numunesinin elektrokimyasal performansına etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir. Kükürt pil sistemlerinden bildiğimiz üzere, çözünür ara ürünlerin oluşumu ve anot malzemesine difüz olması “mekik etkisine” neden olmakta ve buna bağlı olarak pil düşük elektrokimyasal performans göstermektedir. Amine ve çalışma grubu, kükürtten farklı olarak, karbonat bazlı elektrolitte Se'nin son ürün Na_2Se 'ye tek basamakta dönüştüğünü göstermiş olmasına rağmen [47], eter bazlı elektrolitte olduğu gibi karbonat bazlı elektrolitte de kademeli dönüşüm olduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur [57], [93]. Bu nedenle, Na-Se pillerinde çözünür uzun zincirli poliselenitlerin oluşup oluşmadığını belirlemek için ilk olarak uygun çözücü tayini yapılmıştır. Modifiye edilmiş 3- ve 4-elektrotlu Swagelok kullanılarak, karbonat bazlı elektrolitte Se ve Na_2Se arasındaki dönüşümün tek basamakta gerçekleştiği doğrulanmıştır.

Uygun elektrolit sistemi belirlendikten sonra, Na-Se pil sistemlerinin en önemli sorunu hacim genişmesi üzerinde kullanılan bağlayıcının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla PVdF, Aljinat ve CMC-SBR geleneksel bağlayıcıları tercih edilmiş olup,

yapılan kapsamlı analizler sonucu CMC-SBR'nin hacim genleşmesini daha iyi tolere ettiği belirlenmiştir. Daha sonra, ciddi güvenlik problemlerine neden olan Na yüzeyinde dendritlerin oluşumu ve büyümesini önlemek için farklı elektrolit katkı maddeleri denenmiştir. Denenen elektrolit katkı maddeleri arasında FEC, sodyum yüzeyinde NaF içeren kararlı SEI tabakası oluşturarak elektrokimyasal performansı iyileştirmiştir. Optimum parametreleri kullanılarak en iyi sonuçların elde edildiği Se/KB numunesinin performansı Tablo 8.1'de literatürde yer alan çalışmalarla kıyaslanmıştır. Tablo 8.1'den açıkça görüleceği üzere, literatürde yer alan selenyum-karbon kompozitleri kompleks, uzun ve maliyetli yöntemlerle sentezlenmiştir. Bu çalışmada ise karbon kaynağı olarak ucuz ve çevre dostu ticari Ketjen siyahı kullanılarak Se/KB kompoziti elde edilmiştir. Ayrıca, uygun elektrolit sistemi, bağlayıcı ve elektrolit katkısının sinerjik etkisi ile hacim genleşmesinin üstesinden gelinmiş ve literatürle kıyaslanabilir elektrokimyasal performans elde edilmiştir.

Tablo 8.1: Selenyum-Ketjen siyahı (Se/KB) kompozitinin literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslanması.

Numune Kodu	Karbon kaynağı	Sentez Yöntemi	Se yükleme miktarı (%ağ.)	Bağlayıcı	Elektrolit	Akım yoğunluğu	Spesifik deşarj kapasitesi (mAh/g)	Çevrim Sayısı	Ref.
<u>Se/KB</u>	Ketjen Siyahı	1. Bilyalı değirmen (10h) 2. Isıl işlem (10h, hava atmosferi)	46	CMC-SBR	1 M NaPF ₆ EC-DMC-%5FEC	135 mA·g ⁻¹ (0.2C)	580	150	<u>Bu çalışma (Bölüm 5)</u>
NOCF-Se-5	Ni-bazlı metal organik kafes	1. İki aşamalı karbon sentezi 2. Isıl işlem (12h, Argon atmosferi)	-	CMC	1 M NaClO ₄ PC-%5FEC	0.1C	512	100	[293]
Se-HPC	Metal organik kafes	1. Karbon sentezi 2. Isıl işlem (20h, Argon atmosferi)	56	Aljinat	1 M NaClO ₄ EC-DEC -%5FEC	0.5C	370	50	[67]
Se@NOPCC	Ön işlem görmüş kavak çiçeği	1. Karbon sentezi 2. İki aşamalı ısıtıl işlem (24h, Argon atmosferi)	50.8	CMC	1.0 M NaClO ₄ PC-% 5FEC	50 mA·g ⁻¹	378.7	1600	[294]
Se@N-MCPS	ZIF-8 nanokristalleri	1. İki aşamalı karbon sentezi 2. Isıl işlem (20h, Argon atmosferi)	59.23	CMC	1.0 M NaClO ₄ PC-% 5FEC	100 mA·g ⁻¹	612	100	[58]
MPC/Se-AL ₂ O ₃	PVdF	1. Karbon sentezi 2. Isıl işlem (12h, Argon atmosferi) 3. Atomik tabaka biriktirme	-	Bağlayıcı yok	1 M NaClO ₄ EC-DEC -% 3FEC	0.1C	570	100	[295]
MPC/Se	PVdF	1. Karbon sentezi 2. Bilyalı değirmen (1h) 3. Isıl işlem (12h, Argon atmosferi)	48	Aljinat	1 M NaClO ₄ EC-DEC-% 3FEC	0.1C	350	200	[296]
Se@PCNFs	PAN-F127/DMF	1. Elektrosponning 2. Karbon sentezi 3. Isıl işlem (12h, Argon atmosferi)	-	Bağlayıcı yok	1 M NaClO ₄ EC-DEC	0.05 A·g ⁻¹	520	80	[297]

Bölüm 6’da Na-Se pil sistemlerinde son ürün olarak oluşan ve olumsuz etkileri literatür tarafından göz ardı edilen Na_2Se ’nin dönüşümünü hızlandırmak ve Na-Se pillerinin elektrokimyasal performansını arttırmak için elektrokatalizör kullanılmıştır. Kullanılan elektrokatalizörler herhangi bir ön işlem olmadan Se/KB numunesine çamur hazırlama aşamasında eklenmiştir. Elektrokatalizör olarak farklı malzeme türleri (NiPc , Mn_2O_3 , Co_3O_4 , NiCo_2O_4 ve SnS tozları) denenmiş ve elektrokatalizörlerin çevrimler boyunca elektrot yüzeyinde düzensiz Na_2Se oluşumu/birikimi ve ayrışmasını kolaylaştırıp kolaylaştırmadığı incelenmiştir. Elektrokatalizörlerin etkisi CV analizi, Tafel eğrileri ve aktivasyon enerjisindeki değişiklikler ile doğrulanmıştır. Ayrıntılı deneysel sonuçlar ile elektrokatalizör ilavesinin, daha homojen ve hızlı Na_2Se oluşumu sağladığı ve şarj sırasında aktivasyon enerjisini (E_a) azaltarak redoks kinetiğini önemli ölçüde geliştirdiği tespit edilmiştir. Se/KB numunesine kıyasla, elektrokatalizör içeren numuneler mükemmel hız performansı, umut verici çevrim kararlılığı ve $675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ akım yoğunluğunda yüksek spesifik kapasite değerleri sergilemiştir. Ayrıca, yüksek akım yoğunluğunda ($3375 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) dahi mükemmel çevrim kararlılığı elde edilmiştir. Daha da önemlisi, Na_2Se ’nin katalitik dönüşümünü geliştirdiği için tüm elektrokatalizörlerin hızlı şarj olan Na-Se pillerinin geliştirilmesi için uygun olduğu belirlenmiştir.

Tez çalışmasında kullanılan elektrokatalizörlerin hepsi elektrokatalizör içermeyen Se/KB numunesinden yüksek deşarj kapasitesi göstermiş olmasına rağmen, SnS-Se/KB numunesinin elektrokimyasal performansa katkısının düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum, bölüm 6.3’te detaylı bir şekilde ele alındığı üzere, SnS ’nin çalışma voltaj aralığında elektrokimyasal olarak aktif olması ve Na ile reaksiyona girerek yan ürünleri oluşturması ile ilişkilidir [248]. Ayrıca, sahip oldukları eşsiz yapılar ve katı hal redoks çiftleri ($\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$, $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+2}$ ve $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$) sayesinde Mn_2O_3 ve $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Se/KB}$ numuneleri olağanüstü elektrokatalitik aktivite sergileyerek Na-Se pil sistemlerinin elektrokimyasal performansını en çok arttıran elektrokatalizör olmuşlardır [224], [239]. Na_2Se dönüşüm kinetiğini hızlandırıp elektrokimyasal performansı geliştirmek için elektrokatalizör ilavesi ile ilgili literatürde herhangi bir çalışma yapılmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, elektrokatalizörün Na-Se pilleri üzerindeki etkisini (örneğin, hız kapasitesi ve çevrim ömrü) açıkça göstermek için, çalışmamız literatürdeki elektrokatalizör içermeyen diğer çalışmalar ile kıyaslanmıştır. Tablo 8.2’de kullanılan elektrokatalizörlerin elektrokimyasal performanslarının kendi aralarında ve literatürde yapılan çalışmalar

ile karşılaştırılması verilmiştir. Tablo 8.2’den açıkça görüleceği üzere, az miktarda elektrokatalizör ilavesiyle Se/KB numunesi literatüre kıyasla yüksek akım yoğunluğunda dahi üstün elektrokimyasal performans sergilemiştir. Daha da önemlisi, Na₂Se’nin katalitik dönüşümünü geliştirdiği için tüm elektrokatalizörlerin hızlı şarj olan Na-Se pillerinin geliştirilmesi için uygun olduğu belirlenmiştir.

Tablo 8.2: Na-Se pil sistemlerinde kullanılan elektrokatalizörlerin elektrokimyasal performanslarının kendi aralarında ve literatürde yapılan çalışmalar ile karşılaştırılması. (1C=675 mA·g⁻¹)

Numune Kodu	Akım yoğunluğu (mA·g ⁻¹)	Spesifik deşarj kapasitesi (mAh·g ⁻¹)	Çevrim sayısı	Kapasite korunumu (%)	Ref.
<i>Se/KB</i>		132	500	98	
<i>NiPc-Se/KB</i>		332	500	97	
<i>Mn₂O₃-Se/KB</i>	3375 (5C)	368	500	99	Bu çalışma (Bölüm 6)
<i>Co₃O₄-Se/KB</i>		390	360	99	
<i>NiCo₂O₄-Se/KB</i>		362	500	99	
<i>SnS-Se/KB</i>		298	500	99	
<i>SPC/Se</i>	135 (0.2C)	412	500	61.4	[298]
<i>MMC-1/Se</i>	337.5 (0.5C)	572	150	93	[258]
<i>NSHPC-650/Se</i>	337.5 (0.5C)	445	400	68	[108]
<i>Se/PBC</i>	337.5 (0.5C)	330	500	92	[68]
<i>Se/HDHPC</i>	337.5 (0.5C)	402	500	65	[93]

Bölüm 7’de Na-Se pil sistemleri için çevre dostu ve ucuz doğal polisakkaritler kullanılarak yeni nesil bağlayıcı geliştirilmiştir. Günlük hayatımızda mutfakta sıklıkla kullanılan nişastanın CMC ile ağırlıkça 2:1 oranında karıştırılmasıyla elde edilen biyopolimer, literatürde ilk defa pil sistemlerinde bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Son yıllarda, fiziksel çapraz bağlanma yöntemi hazırlanan bağlayıcılar, hacim genleşmesinin üstesinden gelmek için hem Si anot malzemeleri için hem de kükürt pil

sistemlerinde kullanılmıştır. Fiziksel çapraz bağlanma yöntemi ilave kimyasal ve ön işlem gerektirmez. Ayrıca, kimyasal çapraz bağlanmaya kıyasla daha basit, temiz ve ekonomik bir yöntemdir [261]. Çamur hazırlama aşamasında aktif malzeme ve iletken karbon katkı malzeme karışımına eklenen CMC ve Nişasta arasında fiziksel çapraz bağlanma olduğu yapılan TGA ve FTIR analizi ile doğrulanmıştır. Fiziksel çapraz bağlanma ile CMC ve Nişasta arasında 3 boyutlu ağ yapısı oluşmuş ve bu ağ yapısı sayesinde CMC-Nişasta biyopolimeri, elektrot filminin mekanik dayanımını arttırmıştır. Ayrıca, geliştirilen biyopolimer elektrolit absorplama oranını da düşürerek elektrot bütünlüğünün korunmasını sağlamıştır.

Geliştirilen bağlayıcının Na-Se pil sistemlerinin elektrokimyasal performansını büyük ölçüde iyileştirdiğini göstermek için, elde edilen sonuçlar Bölüm 5'te hacim genişmesini diğer geleneksel bağlayıcılara göre daha iyi tolere ettiği belirlenen CMC-SBR bağlayıcısı ile kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlar, geliştirilen yeni nesil biyopolimer bağlayıcının sadece hacim genişmesini CMC-SBR'ye göre daha iyi tolere etmekle kalmadığını, aynı zamanda Na_2Se kinetiğini de geliştirerek elektrokimyasal performansı arttırdığını göstermiştir. Bu tez çalışmasında geliştirilen ve daha önce pil sistemlerinde bağlayıcı olarak kullanılmamış olan CMC-Nişasta biyopolimer bağlayıcısı ile elde edilen Se/KB numunesinin performansı Tablo 8.3'te literatürdeki diğer çalışmalarla kıyaslanmıştır. Literatürde Na-Se pil sistemleri için yeni nesil bağlayıcı geliştirilmesi ile ilgili tek bir çalışma yer aldığından, kıyaslamada geleneksel bağlayıcıların kullanıldığı çalışmalara da yer verilmiştir. Bu tabloya göre, ucuz ve çevre dostu CMC-Nişasta biyopolimer bağlayıcısı, $3375 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ gibi yüksek akım yoğunluğunda dahi literatürde bulunan çalışmalardan üstün performans sergilemiştir. Dolayısıyla, CMC-Nişasta biyopolimer bağlayıcısının geliştirilmesinin, Na-Se pil sisteminin elektrokimyasal performansının iyileştirilmesinde yenilikçi, çevre dostu ve uygun maliyetli yöntem olması açısından önemli bir avantaj sağladığı gösterilmiştir.

Tablo 8.3: Na-Se pil sistemlerinde kullanılan bağlayıcıların elektrokimyasal performanslarının literatürde yapılan çalışmalar ile karşılaştırılması ($1C=675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$).

Kompozit	Bağlayıcı	Akım yoğunluğu ($\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)	Spesifik deşarj kapasitesi ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Çevrim sayısı	Ref.
<i>Se/KB</i>	CMC-Nişasta	3375 (5C)	390	500	Bu çalışma (Bölüm 7)
<i>BPC/Se</i>	Fe^{+3} katkılı sodyum aljinat	135 (0.2C)	617	100	[70]
<i>SPC/Se</i>	CMC-SBR	135 (0.2C)	412	500	[298]
<i>MMC-1/Se</i>	CMC	337.5 (0.5C)	572	150	[258]
<i>NSHPC-650/Se</i>	CMC	337.5 (0.5C)	445	400	[108]
<i>Se/PBC</i>	Aljinat	337.5 (0.5C)	330	500	[68]
<i>Se/HDHPC</i>	Aljinat	337.5 (0.5C)	402	500	[93]

Lityum iyon pillere alternatif olarak görülen kükürt temelli piller, S'nin yalıtkan olması ve çözünür polisülfid ara ürünlerinden kaynaklı problemlerden dolayı ticarileşmekten oldukça uzaktır. Bu nedenle, S ile aynı grupta bulunan selenyum temelli piller, vaat ettikleri yüksek hacimsel enerji yoğunluğu ile sınırlı depolama alanına sahip elektrikli araçlar ve taşınabilir cihazlar için cazip hale gelmiştir. Önümüzdeki yıllarda, Na-Se pil sistemlerinin öneminin daha da artması beklenmektedir. Bu nedenle bu tez çalışmasında, Na-Se pil sistemlerinde karşılaşılan zorluklar ele alınmış ve bu sorunları ortadan kaldırmak için literatürden farklı çözüm yöntemleri sunulmuştur. Na-Se pil sistemlerinin elektrokimyasal performansı artırılmış ve kullanılan yenilikçi, çevre dostu ve düşük maliyetli yöntemler ile elde edilen sonuçların literatüre katkı sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] U.S. Energy Information Administration, (2023), “Annual Energy Outlook 2023”, <https://www.eia.gov/outlooks/aeo/> (Erişim Tarihi: 10/06/2023).
- [2] L. Zhao, T. Zhang, W. Li, T. Li, L. Zhang, X. Zhang, Z. Wang, (2022), “Engineering Of Sodium-Ion Batteries: Opportunities And Challenges”, Engineering.
- [3] The Paris Agreement, (2015), “United Nations Framework Convention On Climate Change”, <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement> (Erişim Tarihi: 14/10/2023).
- [4] N. Javed, T. Noor, N. Iqbal, S.R. Naqvi, (2023), “A Review On Development Of Metal–Organic Framework-Derived Bifunctional Electrocatalysts For Oxygen Electrodes In Metal–Air Batteries”, RSC Adv. 13, 1137–1161.
- [5] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, (2014), “Research Development On Sodium-Ion Batteries”, Chem Rev. 114, 11636–11682.
- [6] H. Wang, E. Matios, J. Luo, W. Li, (2020), “Combining Theories And Experiments To Understand The Sodium Nucleation Behavior Towards Safe Sodium Metal Batteries”, Chem Soc Rev. 49, 3783–3805.
- [7] S. Kim, J. Yang, D. Liu, Y. Huang, Y. Lee, (2021), “Bio-Derived Materials Achieving High Performance In Alkali Metal–Chalcogen Batteries”, Adv Funct Mater. 31, 2008354.
- [8] X.L. Huang, S.X. Dou, Z.M. Wang, (2022), “Fibrous Cathode Materials For Advanced Sodium-Chalcogen Batteries”, Energy Storage Mater. 45, 265–280.
- [9] H.-J. Peng, J.-Q. Huang, Q. Zhang, (2017), “A Review Of Flexible Lithium–Sulfur And Analogous Alkali Metal–Chalcogen Rechargeable Batteries”, Chem Soc Rev. 46, 5237–5288.
- [10] Y. Wang, B. Zhang, W. Lai, Y. Xu, S. Chou, H. Liu, S. Dou, (2017), “Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries: A Comprehensive Review On Research Progress And Cell Chemistry”, Adv Energy Mater. 7, 1602829.
- [11] Z. Yan, L. Zhao, Y. Wang, Z. Zhu, S. Chou, (2022), “The Future For Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries: From Persisting Issues To Promising Solutions And Practical Applications”, Adv Funct Mater. 32, 2205622.
- [12] Z. Erdol, A.C. Yüzer, N. Kılıç, M. Ince, A. Ata, R. Demir-Cakan, (2023), “Tetraiodo Nickel Phthalocyanine Electrocatalyst Enables Superior Na–Se Battery Performances By Enhancing The Utilization Of Na₂Se”, J Power Sources. 579, 233297.

- [13] R.D. Bressler, (2021), “The Mortality Cost Of Carbon”, Nat Commun. 12, 4467.
- [14] World Health Organization, (2017), “Climate Change And Health”, <https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/climate-change-and-health> (Erişim Tarihi: 22/06/2023).
- [15] J. Song, B. Xiao, Y. Lin, K. Xu, X. Li, (2018), “Interphases In Sodium-Ion Batteries”, Adv Energy Mater. 8, 1–24.
- [16] S. Davis, R. Boundy, (2022), “Transportation Energy Data Book”, 40.Baskı, Oak Ridge, TN (United States).
- [17] X. Bi, R. Wang, K. Amine, J. Lu, (2019), “A Critical Review On Superoxide-Based Sodium–Oxygen Batteries”, Small Methods. 3, 1800247.
- [18] J.T. Kummer, N. Weber, (1967), “A Sodium-Sulfur Secondary Battery”, SAE Technical Papers 670179, 1003–1007.
- [19] H. Abe, (2001), “High-Temperature Secondary Battery Based Energy Storage And Power Compensation System”, US20010043013A1.
- [20] T. Gotou, F. Kawamura, N. Sagawa, H. Yusa, (1986), “Power Storage System Using Sodium-Sulfur Batteries”, US4578325A.
- [21] X. Lu, B.W. Kirby, W. Xu, G. Li, J.Y. Kim, J.P. Lemmon, V.L. Sprenkle, Z. Yang, (2013), “Advanced Intermediate-Temperature Na–S Battery”, Energy Environ. Sci. 6, 299–306.
- [22] J. Wang, J. Yang, Y. Nuli, R. Holze, (2007), “Room Temperature Na/S Batteries With Sulfur Composite Cathode Materials”, Electrochem Commun. 9, 31–34.
- [23] NGK INSULATORS Ltd, (2011), “NAS Battery Fire Incident And Response”, https://www.ngk-insulators.com/en/news/20111028_9299.html. (Erişim Tarihi: 11/06/2023)
- [24] D. Bruce, K. Haresh, T. Jean-Marie, (2011), “Electrical Energy Storage For The Grid: A Battery Of Choices”, Science, 334, 928–935.
- [25] X. Lu, B.W. Kirby, W. Xu, G. Li, J.Y. Kim, J.P. Lemmon, V.L. Sprenkle, Z. Yang, (2013), “Advanced Intermediate-Temperature Na–S Battery”, Energy Environ. Sci. 6, 299–306.
- [26] B. Sun, P. Xiong, U. Maitra, D. Langsdorf, K. Yan, C. Wang, J. Janek, D. Schröder, G. Wang, (2020), “Design Strategies To Enable The Efficient Use Of Sodium Metal Anodes In High-Energy Batteries”, Advanced Materials. 32, 1903891.

- [27] G. Nikiforidis, M.C.M. Van De Sanden, M.N. Tsampas, (2019), “High And Intermediate Temperature Sodium–Sulfur Batteries For Energy Storage: Development, Challenges And Perspectives”, *RSC Adv.* 9, 5649–5673.
- [28] Y. Wang, D. Zhou, V. Palomares, D. Shanmukaraj, B. Sun, X. Tang, C. Wang, M. Armand, T. Rojo, G. Wang, (2020), “Revitalising Sodium–Sulfur Batteries For Non-High-Temperature Operation: A Crucial Review”, *Energy Environ Sci.* 13, 3848–3879.
- [29] S. Zhang, Y. Yao, Y. Yu, (2021), “Frontiers For Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries”, *ACS Energy Lett.* 6, 529–536.
- [30] C.-W. Park, J.-H. Ahn, H.-S. Ryu, K.-W. Kim, H.-J. Ahn, (2006), “Room-Temperature Solid-State Sodium/Sulfur Battery”, *Electrochemical And Solid-State Letters.* 9, A123.
- [31] S. Xin, Y.-X. Yin, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, (2014), “A High-Energy Room-Temperature Sodium-Sulfur Battery”, *Advanced Materials.* 26, 1261–1265.
- [32] M.S. Syali, D. Kumar, K. Mishra, D.K. Kanchan, (2020), “Recent Advances In Electrolytes For Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries: A Review”, *Energy Storage Mater.* 31, 352–372.
- [33] Y. Lei, H. Liu, Z. Yang, L. Zhao, W. Lai, M. Chen, H. Liu, S. Dou, Y. Wang, (2023), “A Review On The Status And Challenges Of Cathodes In Room-Temperature Na-S Batteries”, *Adv Funct Mater.* 33, 2212600.
- [34] B. Zhang, T. Sheng, Y. Wang, S. Chou, K. Davey, S. Dou, S. Qiao, (2019), “Long-Life Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries By Virtue Of Transition-Metal-Nanocluster–Sulfur Interactions”, *Angewandte Chemie International Edition.* 58, 1484–1488.
- [35] B.-W. Zhang, T. Sheng, Y.-D. Liu, Y.-X. Wang, L. Zhang, W.-H. Lai, L. Wang, J. Yang, Q.-F. Gu, S.-L. Chou, H.-K. Liu, S.-X. Dou, (2018), “Atomic Cobalt As An Efficient Electrocatalyst In Sulfur Cathodes For Superior Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries”, *Nat Commun.* 9, 4082.
- [36] N. Wang, Y. Wang, Z. Bai, Z. Fang, X. Zhang, Z. Xu, Y. Ding, X. Xu, Y. Du, S. Dou, G. Yu, (2020), “High-Performance Room-Temperature Sodium–Sulfur Battery Enabled By Electrocatalytic Sodium Polysulfides Full Conversion”, *Energy Environ Sci.* 13, 562–570.
- [37] J. Wu, Y. Tian, Y. Gao, Z. Gao, Y. Meng, Y. Wang, X. Wang, D. Zhou, F. Kang, B. Li, G. Wang, (2022), “Rational Electrolyte Design Toward Cyclability Remedy For Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries”, *Angewandte Chemie International Edition.* 61.
- [38] X. Yu, A. Manthiram, (2014), “Capacity Enhancement And Discharge Mechanisms Of Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries”, *Chemelectrochem.* 1, 1275–1280.

- [39] L. Wang, T. Wang, L. Peng, Y. Wang, M. Zhang, J. Zhou, M. Chen, J. Cao, H. Fei, X. Duan, J. Zhu, X. Duan, (2022), “The Promises, Challenges And Pathways To Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries”, *Natl Sci Rev.*, 9.
- [40] Z. Yan, L. Zhao, Y. Wang, Z. Zhu, S. Chou, (2022), “The Future For Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries: From Persisting Issues To Promising Solutions And Practical Applications”, *Adv Funct Mater.* 32, 2205622.
- [41] E. Peled, D. Golodnitsky, H. Mazor, M. Goor, S. Avshalomov, (2011), “Parameter Analysis Of A Practical Lithium- And Sodium-Air Electric Vehicle Battery”, *J Power Sources.* 196, 6835–6840.
- [42] Q. Sun, Y. Yang, Z.-W. Fu, (2012), “Electrochemical Properties Of Room Temperature Sodium–Air Batteries With Non-Aqueous Electrolyte”, *Electrochem Commun.* 16, 22–25.
- [43] H. Yadegari, Q. Sun, X. Sun, (2016), “Sodium-Oxygen Batteries: A Comparative Review From Chemical And Electrochemical Fundamentals To Future Perspective”, *Advanced Materials.* 28, 7065–7093.
- [44] X. Lin, Q. Sun, J.T. Kim, X. Li, J. Zhang, X. Sun, (2023), “Superoxide-Based Na-O₂ Batteries: Background, Current Status And Future Prospects”, *Nano Energy.* 112, 108466.
- [45] V.S. Saji, C.W. Lee, (2013), “Selenium Electrochemistry”, *RSC Adv.* 3, 10058–10077.
- [46] Chemical & Engineering News Archive, (1970), “BATTERIES: Li-Se On The Way”, 48, 9.
- [47] A. Abouimrane, D. Dambournet, K.W. Chapman, P.J. Chupas, W. Weng, K. Amine, (2012), “A New Class Of Lithium And Sodium Rechargeable Batteries Based On Selenium And Selenium-Sulfur As A Positive Electrode”, *J Am Chem Soc.* 134, 4505–4508.
- [48] J. Sun, Z. Du, Y. Liu, W. Ai, K. Wang, T. Wang, H. Du, L. Liu, W. Huang, (2021), “State-Of-The-Art And Future Challenges In High Energy Lithium–Selenium Batteries”, *Advanced Materials.* 33, 2003845.
- [49] C.P. Yang, Y.X. Yin, Y.G. Guo, (2015), “Elemental Selenium For Electrochemical Energy Storage”, *Journal Of Physical Chemistry Letters.* 6, 256–266.
- [50] H. Wang, Y. Jiang, A. Manthiram, (2018), “Long Cycle Life, Low Self-Discharge Sodium–Selenium Batteries With High Selenium Loading And Suppressed Polyselenide Shuttling”, *Adv Energy Mater.* 8.

- [51] B. Kalimuthu, K. Nallathamby, (2017) “Designed Formulation Of Se-Impregnated N-Containing Hollow Core Mesoporous Shell Carbon Spheres: Multifunctional Potential Cathode For Li-Se And Na-Se Batteries”, *ACS Appl Mater Interfaces*. 9, 26756–26770.
- [52] X.L. Huang, C. Zhou, W. He, S. Sun, Y.L. Chueh, Z.M. Wang, H.K. Liu, S.X. Dou, (2021), “An Emerging Energy Storage System: Advanced Na-Se” Batteries, *ACS Nano*. 15, 5876–5903.
- [53] B.S. Kumar, K.I. Priyadarsini, (2014), “Selenium Nutrition : How Important Is It?”, *Biomedicine & Preventive Nutrition*. 4, 333–341.
- [54] T.H. Jukes, (1983), “Selenium, An “Essential Poison,”” *J Appl Biochem*..
- [55] G.F. Combs, W.P. Gray, (1998), “Chemopreventive Agents : Selenium”, 79, 179–192.
- [56] R. Piech, W.W. Kubiak, (2007), “Determination Of Trace Selenium On Hanging Copper Amalgam Drop Electrode”, *Electrochim Acta*. 53, 584–589.
- [57] Q. Xu, T. Yang, W. Gao, R. Zhan, Y. Zhang, S. Bao, X. Li, Y. Chen, M. Xu, (2019), “Jackfruit-Like Electrode Design For Advanced Na-Se Batteries”, *J Power Sources*. 443, 227245.
- [58] S. Li, H. Yang, R. Xu, Y. Jiang, Y. Gong, L. Gu, Y. Yu, (2018), “Selenium Embedded In MOF-Derived N-Doped Microporous Carbon Polyhedrons As A High Performance Cathode For Sodium-Selenium Batteries”, *Mater. Chem. Front*. 2, 1574–1582.
- [59] X. Yang, S. Wang, D.Y.W. Yu, A.L. Rogach, (2019), “Direct Conversion Of Metal-Organic Frameworks Into Selenium/Selenide/Carbon Composites With High Sodium Storage Capacity”, *Nano Energy*. 58, 392–398.
- [60] X. Yang, J. Wang, S. Wang, H. Wang, O. Tomanec, C. Zhi, R. Zboril, D.Y.W. Yu, A. Rogach, (2018), “Vapor-Infiltration Approach Toward Selenium/Reduced Graphene Oxide Composites Enabling Stable And High-Capacity Sodium Storage”, *ACS Nano*. 12, 7397–7405.
- [61] Z. Liu, W. Hu, H. Deng, (2020), “Chemistry Of Defects In Crystalline Na₂Se: Implications For The Na–Se Battery”, *The Journal Of Physical Chemistry C*. 124, 27930–27936.
- [62] S. Xin, L. Yu, Y. You, H.P. Cong, Y.X. Yin, X.L. Du, Y.G. Guo, S.H. Yu, Y. Cui, J.B. Goodenough, (2016), “The Electrochemistry With Lithium Versus Sodium Of Selenium Confined To Slit Micropores In Carbon”, *Nano Lett*. 16, 4560–4568.
- [63] Q. Li, H. Liu, Z. Yao, J. Cheng, T. Li, Y. Li, C. Wolverton, J. Wu, V.P. Dravid, (2016), “Electrochemistry Of Selenium With Sodium And Lithium: Kinetics And Reaction Mechanism”, *ACS Nano*. 10, 8788–8795.

- [64] Q. Xu, T. Liu, Y. Li, L. Hu, C. Dai, Y. Zhang, Y. Li, D. Liu, M. Xu, (2017), “Selenium Encapsulated Into Metal–Organic Frameworks Derived N-Doped Porous Carbon Polyhedrons As Cathode For Na–Se Batteries”, *ACS Appl Mater Interfaces*. 9, 41339–41346.
- [65] Y. Yao, M. Chen, R. Xu, S. Zeng, H. Yang, S. Ye, F. Liu, X. Wu, Y. Yu, (2018), “CNT Interwoven Nitrogen And Oxygen Dual-Doped Porous Carbon Nanosheets As Free-Standing Electrodes For High-Performance Na-Se And K-Se Flexible Batteries”, *Advanced Materials*. 30, 1805234.
- [66] X.L. Huang, C. Zhou, W. He, S. Sun, Y.-L. Chueh, Z.M. Wang, H.K. Liu, S.X. Dou, (2021), “An Emerging Energy Storage System: Advanced Na–Se Batteries”, *ACS Nano*. 15, 5876–5903.
- [67] Q. Xu, H. Liu, W. Du, R. Zhan, L. Hu, S. Bao, C. Dai, F. Liu, M. Xu, (2018), “Metal-Organic Complex Derived Hierarchical Porous Carbon As Host Matrix For Rechargeable Na-Se Batteries”, *Electrochim Acta*. 276, 21–27.
- [68] C. Ma, H. Wang, X. Zhao, X. Wang, Y. Miao, L. Cheng, C. Wang, L. Wang, H. Yue, D. Zhang, (2020), “Porous Bamboo-Derived Carbon As Selenium Host For Advanced Lithium/Sodium–Selenium Batteries”, *Energy Technology*. 8, 1901445.
- [69] F.A. Perras, S. Hwang, Y. Wang, E.C. Self, P. Liu, R. Biswas, S. Nagarajan, V.H. Pham, Y. Xu, J.A. Boscoboinik, D. Su, J. Nanda, M. Pruski, D. Mitlin, (2020), “Site-Specific Sodiation Mechanisms Of Selenium In Microporous Carbon Host”, *Nano Lett*. 20, 918–928.
- [70] L. Cheng, Y. Sun, C. Ma, J. Feng, J. Liu, A. Liu, H. Yue, F. Du, D. Zhang, (2022), “Constructing Durable Ultra-High Loading And Areal Capacity Lithium/Sodium-Selenium Batteries Via A Robust Aqueous Network Binder”, *Chem. Eng. J*. 431, 133703.
- [71] B. Sun, P. Xiong, U. Maitra, D. Langsdorf, K. Yan, C. Wang, J. Janek, D. Schröder, G. Wang, (2020), “Design Strategies To Enable The Efficient Use Of Sodium Metal Anodes In High-Energy Batteries”, *Advanced Materials*. 32, 1903891.
- [72] X. Xu, K. Lin, D. Zhou, Q. Liu, X. Qin, S. Wang, S. He, F. Kang, B. Li, G. Wang, (2020), “Quasi-Solid-State Dual-Ion Sodium Metal Batteries For Low-Cost Energy Storage”, *Chem*. 6, 902–918.
- [73] B. Lee, E. Paek, D. Mitlin, S.W. Lee, (2019), “Sodium Metal Anodes: Emerging Solutions To Dendrite Growth”, *Chem Rev*. 119, 5416–5460.
- [74] J. Jin, X. Tian, N. Srikanth, L.B. Kong, K. Zhou, (2017), “Advances And Challenges Of Nanostructured Electrodes For Li–Se Batteries”, *J Mater Chem A Mater*. 5, 10110–10126.

- [75] L. Zeng, X. Chen, R. Liu, L. Lin, C. Zheng, L. Xu, F. Luo, Q. Qian, Q. Chen, M. Wei, (2017), “Green Synthesis Of A Se/HPCF–Rgo Composite For Li–Se Batteries With Excellent Long-Term Cycling Performance”, *J Mater Chem A Mater.* 5 , 22997–23005.
- [76] H. Zhang, J. Nai, L. Yu, X.W. Lou, (2017), “Metal-Organic-Framework-Based Materials As Platforms For Renewable Energy And Environmental Applications”, *Joule*, 1, 77–107.
- [77] C. Wang, J. Kim, J. Tang, M. Kim, H. Lim, V. Malgras, J. You, Q. Xu, J. Li, Y. Yamauchi, (2020), “New Strategies For Novel MOF-Derived Carbon Materials Based On Nanoarchitectures”, *Chem.* 6, 19–40.
- [78] R. Xu, Y. Yao, H. Wang, Y. Yuan, J. Wang, H. Yang, Y. Jiang, P. Shi, X. Wu, Z. Peng, Z. Wu, J. Lu, Y. Yu, (2020), “Unraveling The Nature Of Excellent Potassium Storage In Small-Molecule Se@Peapod-Like N-Doped Carbon Nanofibers”, *Advanced Materials.* 32, 2003879.
- [79] J. He, Y. Chen, W. Lv, K. Wen, P. Li, Z. Wang, W. Zhang, W. Qin, W. He, (2016), “Three-Dimensional Hierarchical Graphene-CNT@Se: A Highly Efficient Freestanding Cathode For Li–Se Batteries”, *ACS Energy Lett.* 1, 16–20.
- [80] Y.J. Hong, Y.C. Kang, (2017), “Selenium-Impregnated Hollow Carbon Microspheres As Efficient Cathode Materials For Lithium-Selenium Batteries”, *Carbon N Y.* 111, 198–206.
- [81] Q. Cai, Y. Li, L. Wang, Q. Li, J. Xu, B. Gao, X. Zhang, K. Huo, P.K. Chu, (2017), “Freestanding Hollow Double-Shell Se@Cnx Nanobelts As Large-Capacity And High-Rate Cathodes For Li-Se Batteries”, *Nano Energy.* 32, 1–9.
- [82] M. Jia, C. Mao, Y. Niu, J. Hou, S. Liu, S. Bao, J. Jiang, M. Xu, Z. Lu, (2015), “A Selenium-Confined Porous Carbon Cathode From Silk Cocoons For Li–Se Battery Applications”, *RSC Adv.* 5, 96146–96150.
- [83] Y. Deng, L. Gong, Y. Pan, X. Cheng, H. Zhang, (2019), “A Long Life Sodium–Selenium Cathode By Encapsulating Selenium Into N-Doped Interconnected Carbon Aerogels”, *Nanoscale.* 11, 11671–11678.
- [84] J.K. Kim, Y.C. Kang, (2020), “Encapsulation Of Se Into Hierarchically Porous Carbon Microspheres With Optimized Pore Structure For Advanced Na–Se And K–Se Batteries”, *ACS Nano.* 14, 13203–13216.
- [85] X. Yang, H. Wang, D.Y.W. Yu, A.L. Rogach, (2018), “Vacuum Calcination Induced Conversion Of Selenium/Carbon Wires To Tubes For High-Performance Sodium–Selenium Batteries”, *Adv. Funct. Mater.* 28, 1–7.
- [86] B. Yuan, X. Sun, L. Zeng, Y. Yu, Q. Wang, (2018), “A Freestanding And Long-Life Sodium–Selenium Cathode By Encapsulation Of Selenium Into Microporous Multichannel Carbon Nanofibers”, *Small.* 14, 1–7.

- [87] L. Zeng, W. Zeng, Y. Jiang, X. Wei, W. Li, C. Yang, Y. Zhu, Y. Yu, (2015), “A Flexible Porous Carbon Nanofibers-Selenium Cathode With Superior Electrochemical Performance For Both Li-Se And Na-Se Batteries”, *Adv Energy Mater.* 5, 1401377.
- [88] D. Ma, Y. Li, J. Yang, H. Mi, S. Luo, L. Deng, C. Yan, P. Zhang, Z. Lin, X. Ren, J. Li, H. Zhang, (2018), “Atomic Layer Deposition-Enabled Ultrastable Freestanding Carbon-Selenium Cathodes With High Mass Loading For Sodium-Selenium Battery”, *Nano Energy.* 43, 317–325.
- [89] W.-D. Dong, C.-Y. Wang, C.-F. Li, F.-J. Xia, W.-B. Yu, L. Wu, H.S.H. Mohamed, Z.-Y. Hu, J. Liu, L.-H. Chen, Y. Li, B.-L. Su, (2021), “The Free-Standing N-Doped Murray Carbon Framework With The Engineered Quasi-Optimal Se/C Interface For High-Se-Loading Li/Na-Se Batteries At Elevated Temperature”, *Mater Today Energy.* 21, 100808.
- [90] J. Ding, H. Zhou, H. Zhang, T. Stephenson, Z. Li, D. Karpuzov, D. Mitlin, (2017), “Exceptional Energy And New Insight With A Sodium-Selenium Battery Based On A Carbon Nanosheet Cathode And A Pseudographite Anode”, *Energy Environ Sci.* 10, 153–165.
- [91] X. Li, S. Zheng, L. Jin, Y. Li, P. Geng, H. Xue, H. Pang, Q. Xu, (2018), “Metal-Organic Framework-Derived Carbons For Battery Applications”, *Adv Energy Mater.* 8, 1800716.
- [92] C. Luo, Y. Xu, Y. Zhu, Y. Liu, S. Zheng, Y. Liu, A. Langrock, C. Wang, (2013), “Selenium@Mesoporous Carbon Composite With Superior Lithium And Sodium Storage Capacity”, *ACS Nano.* 7, 8003–8010.
- [93] X. Zhao, L. Yin, T. Zhang, M. Zhang, Z. Fang, C. Wang, Y. Wei, G. Chen, D. Zhang, Z. Sun, F. Li, (2018), “Heteroatoms Dual-Doped Hierarchical Porous Carbon-Selenium Composite For Durable Li-Se And Na-Se Batteries”, *Nano Energy.* 49, 137–146.
- [94] X. Hu, J. Li, G. Zhong, Y. Liu, J. Yuan, S. Lei, H. Zhan, Z. Wen, (2020), “Hierarchical Multicavity Nitrogen-Doped Carbon Nanospheres As Efficient Polyselenide Reservoir For Fast And Long-Life Sodium-Selenium Batteries”, *Small.* 16, 2005534.
- [95] W. Sun, K. Guo, J. Fan, Y. Min, Q. Xu, (2021), “Confined Selenium In N-Doped Mesoporous Carbon Nanospheres For Sodium-Ion Batteries”, *ACS Appl Mater Interfaces.* 13, 16558–16566.
- [96] H. Wang, Y. Jiang, A. Manthiram, (2019), “N-Doped Fe₃C@C As An Efficient Polyselenide Reservoir For High-Performance Sodium-Selenium Batteries”, *Energy Storage Mater.* 16, 374–382.
- [97] X. Yang, S. Wang, D.Y.W. Yu, A.L. Rogach, (2019), “Direct Conversion Of Metal-Organic Frameworks Into Selenium/Selenide/Carbon Composites With High Sodium Storage Capacity”, *Nano Energy.* 58, 392–398.

- [98] F. Xiao, P. Hu, Y. Wu, Q. Tang, N. Shinde, Y. Liu, (2021), “A Mose_2/N -Doped Hollow Carbon Sphere Host For Rechargeable Na–Se Batteries”, *Dalton Transactions*. 50, 7705–7714.
- [99] J. Li, J. Song, L. Luo, H. Zhang, J. Feng, X. Zhao, X. Guo, H. Dong, S. Chen, H. Liu, G. Shao, Thomas.D. Anthopoulos, Y. Su, F. Wang, G. Wang, (2022), “Synergy Of Mxene With Se Infiltrated Porous N-Doped Carbon Nanofibers As Janus Electrodes For High-Performance Sodium/Lithium–Selenium Batteries”, *Adv Energy Mater.* 12, 2200894.
- [100] K.M. Kim, W.S. Jeon, I.J. Chung, S.H. Chang, (1999), “Effect Of Mixing Sequences On The Electrode Characteristics Of Lithium-Ion Rechargeable Batteries”, *J Power Sources*. 83, 108–113.
- [101] G.-W. Lee, J.H. Ryu, W. Han, K.H. Ahn, S.M. Oh, (2010), “Effect Of Slurry Preparation Process On Electrochemical Performances Of LiCoO_2 Composite Electrode”, *J Power Sources*. 195, 6049–6054.
- [102] J. Conder, C. Villevieille, (2019), “How Reliable Is The Na Metal As A Counter Electrode In Na-Ion Half Cells?”, *Chemical Communications*. 55, 1275–1278.
- [103] X. Chen, Y. Zheng, W. Liu, C. Zhang, S. Li, J. Li, (2019), “High-Performance Sodium-Ion Batteries With A Hard Carbon Anode: Transition From The Half-Cell To Full-Cell Perspective”, *Nanoscale*. 11, 22196–22205.
- [104] Z. Erdol, A. Ata, R. Demir-Cakan, (2022), “Assessment On The Stable And High-Capacity Na–Se Batteries With Carbonate Electrolytes”, *Chemelectrochem*. 9.
- [105] R. Dominko, R. Demir-Cakan, M. Morcrette, J.M. Tarascon, (2011), “Analytical Detection Of Soluble Polysulphides In A Modified Swagelok Cell”, *Electrochem Commun*. 13, 117–120.
- [106] Q. Xu, T. Liu, Y. Li, L. Hu, C. Dai, Y. Zhang, Y. Li, D. Liu, M. Xu, (2017), “Selenium Encapsulated Into Metal–Organic Frameworks Derived N-Doped Porous Carbon Polyhedrons As Cathode For Na–Se Batteries”, *ACS Appl Mater Interfaces*. 9, 41339–41346.
- [107] H. Wang, S. Li, Z. Chen, H.K. Liu, Z. Guo, (2014), “A Novel Type Of One-Dimensional Organic Selenium-Containing Fiber With Superior Performance For Lithium–Selenium And Sodium–Selenium Batteries”, *RSC Adv*. 4, 61673–61678.
- [108] J.K. Kim, Y.C. Kang, (2020), “Encapsulation Of Se Into Hierarchically Porous Carbon Microspheres With Optimized Pore Structure For Advanced Na–Se And K–Se Batteries”, *ACS Nano*. 14, 13203–13216.

- [109] R. Qiu, R. Fei, T. Zhang, X. Liu, J. Jin, H. Fan, R. Wang, B. He, Y. Gong, H. Wang, (2020), “Biomass-Derived, 3D Interconnected N-Doped Carbon Foam As A Host Matrix For Li/Na/K-Selenium Batteries”, *Electrochim Acta.* 356, 136832.
- [110] Y. Cao, L. Xiao, M.L. Sushko, W. Wang, B. Schwenzer, J. Xiao, Z. Nie, L. V. Saraf, Z. Yang, J. Liu, (2012), “Sodium Ion Insertion In Hollow Carbon Nanowires For Battery Applications”, *Nano Lett.* 12, 3783–3787.
- [111] S. Sarkar, S. Roy, Y. Hou, S. Sun, J. Zhang, Y. Zhao, (2021), “Recent Progress In Amorphous Carbon-Based Materials For Anodes Of Sodium-Ion Batteries: Synthesis Strategies, Mechanisms, And Performance”, *Chemsuschem.* 14, 3693–3723.
- [112] M. Huang, X. Wang, C. Liu, G. Fang, J. Gao, Y. Wang, D. Zhou, (2021), “Facile Ball Milling Preparation Of Sulfur-Doped Carbon As Peroxymonosulfate Activator For Efficient Removal Of Organic Pollutants”, *J Environ Chem Eng.* 9, 106536.
- [113] K. Han, Z. Liu, H. Ye, F. Dai, (2014), “Flexible Self-Standing Graphene-Se@CNT Composite Film As A Binder-Free Cathode For Rechargeable Li-Se Batteries”, *J Power Sources.* 263, 85–89.
- [114] G. Xu, H. Sun, C. Luo, L. Estevez, M. Zhuang, H. Gao, R. Amine, H. Wang, X. Zhang, C. Sun, Y. Liu, Y. Ren, S.M. Heald, C. Wang, Z. Chen, K. Amine, (2019), “Solid-State Lithium/Selenium–Sulfur Chemistry Enabled Via A Robust Solid-Electrolyte Interphase”, *Adv Energy Mater.* 9, 1802235.
- [115] S. Lee, H. Lee, N. Ha, J.T. Lee, J. Jung, K. Eom, (2020), “In Battery Electrochemical Polymerization To Form A Protective Conducting Layer On Se/C Cathodes For High-Performance Li–Se Batteries”, *Adv Funct Mater.* 30, 2000028.
- [116] M. Liu, Q. Li, X. Qin, G. Liang, W. Han, D. Zhou, Y.-B. He, B. Li, F. Kang, (2017), “Suppressing Self-Discharge And Shuttle Effect Of Lithium-Sulfur Batteries With V_2O_5 -Decorated Carbon Nanofiber Interlayer”, *Small.* 13, 1602539.
- [117] J.-K. Kim, Y. Kim, S. Park, H. Ko, Y. Kim, (2016), “Encapsulation Of Organic Active Materials In Carbon Nanotubes For Application To High-Electrochemical-Performance Sodium Batteries”, *Energy Environ Sci.* 9, 1264–1269.
- [118] X. Zhao, L. Yin, Z. Yang, G. Chen, H. Yue, D. Zhang, Z. Sun, F. Li, (2019), “An Alkali Metal–Selenium Battery With A Wide Temperature Range And Low Self-Discharge”, *J Mater Chem A Mater.* 7, 21774–21782.
- [119] L. Wang, J. Liu, S. Yuan, Y. Wang, Y. Xia, (2016), “To Mitigate Self-Discharge Of Lithium–Sulfur Batteries By Optimizing Ionic Liquid Electrolytes”, *Energy Environ Sci.* 9, 224–231.

- [120] S. Waluś, C. Barchasz, R. Bouchet, F. Alloin, (2020), “Electrochemical Impedance Spectroscopy Study Of Lithium–Sulfur Batteries: Useful Technique To Reveal The Li/S Electrochemical Mechanism”, *Electrochim Acta.* 359, 136944.
- [121] V.S. Kolosnitsyn, E. V Kuzmina, E. V Karaseva, S.E. Mochalov, (2011), “A Study Of The Electrochemical Processes In Lithium-Sulphur Cells By Impedance Spectroscopy”, *J Power Sources.* 196, 1478–1482.
- [122] Q. Huang, M.J. Loveridge, R. Genieser, M.J. Lain, R. Bhagat, (2018), “Electrochemical Evaluation And Phase-Related Impedance Studies On Silicon–Few Layer Graphene (FLG) Composite Electrode Systems”, *Sci Rep.* 8, 1386.
- [123] Y. Zhou, Z. Li, Y.C. Lu, (2017), “A Stable Lithium–Selenium Interface Via Solid/Liquid Hybrid Electrolytes: Blocking Polyselenides And Suppressing Lithium Dendrite”, *Nano Energy.* 39, 554–561.
- [124] X. Zhao, L. Yin, T. Zhang, M. Zhang, Z. Fang, C. Wang, Y. Wei, G. Chen, D. Zhang, Z. Sun, F. Li, (2018), “Heteroatoms Dual-Doped Hierarchical Porous Carbon-Selenium Composite For Durable Li–Se And Na–Se Batteries”, *Nano Energy.* 49, 137–146.
- [125] D. Steinmann, T. Nauser, W.H. Koppenol, (2010), “Selenium And Sulfur In Exchange Reactions: A Comparative Study”, *J Org Chem.* 75, 6696–6699.
- [126] H.J. Reich, R.J. Hondal, (2016), “Why Nature Chose Selenium”, *ACS Chem Biol.* 11, 821–841.
- [127] Y. Cui, A. Abouimrane, J. Lu, T. Bolin, Y. Ren, W. Weng, C. Sun, V.A. Maroni, S.M. Heald, K. Amine, (2013), “(De)Lithiation Mechanism Of Li/Sesx (X = 0–7) Batteries Determined By In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction And X-Ray Absorption Spectroscopy”, *J Am Chem Soc.* 135, 8047–8056.
- [128] X. Chen, L. Yuan, Z. Li, S. Chen, H. Ji, Y. Qin, L. Wu, Y. Shen, L. Wang, J. Hu, Y. Huang, (2019), “Realizing An Applicable “Solid → Solid” Cathode Process Via A Transplantable Solid Electrolyte Interface For Lithium–Sulfur Batteries”, *ACS Appl Mater Interfaces.* 11, 29830–29837.
- [129] Z. Lin, Q. Xia, W. Wang, W. Li, S. Chou, (2019), “Recent Research Progresses In Ether- And Ester-Based Electrolytes For Sodium-Ion” Batteries, *Infomat.* 1, 376–389.
- [130] Z. Tian, Y. Zou, G. Liu, Y. Wang, J. Yin, J. Ming, H.N. Alshareef, (2022), “Electrolyte Solvation Structure Design For Sodium Ion Batteries”, *Advanced Science.* 9, 2201207.

- [131] K. Pfeifer, S. Arnold, J. Becherer, C. Das, J. Maibach, H. Ehrenberg, S. Dsoke, (2019), “Can Metallic Sodium Electrodes Affect The Electrochemistry Of Sodium-Ion Batteries? Reactivity Issues And Perspectives”, *Chemsuschem.* 12, 3312–3319.
- [132] N.J. Gimble, A.L. Prieto, (2022), “Spontaneous Solid Electrolyte Interface Formation In Uncycled Sodium Half-Cell Batteries: Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy To Explore The Pre-Passivation Of Sodium Metal By Fluoroethylene Carbonate Before Potentials Are Applied”, *Sustain Energy Fuels.* 6, 4736–4740.
- [133] G.L. Xu, H. Sun, C. Luo, L. Estevez, M. Zhuang, H. Gao, R. Amine, H. Wang, X. Zhang, C.J. Sun, Y. Liu, Y. Ren, S.M. Heald, C. Wang, Z. Chen, K. Amine, (2019), “Solid-State Lithium/Selenium–Sulfur Chemistry Enabled Via A Robust Solid-Electrolyte Interphase”, *Adv Energy Mater.* 9, 1–14.
- [134] Z. Li, L. Yuan, Z. Yi, Y. Liu, Y. Huang, (2014), “Confined Selenium Within Porous Carbon Nanospheres As Cathode For Advanced Li-Se Batteries”, *Nano Energy.* 9, 229–236.
- [135] C.P. Yang, S. Xin, Y.X. Yin, H. Ye, J. Zhang, Y.G. Guo, (2013), “An Advanced Selenium-Carbon Cathode For Rechargeable Lithium-Selenium Batteries”, *Angewandte Chemie - International Edition.* 52, 8363–8367.
- [136] X. Hong, J. Jin, Z. Wen, S. Zhang, Q. Wang, C. Shen, K. Rui, (2016), “On The Dispersion Of Lithium-Sulfur Battery Cathode Materials Effected By Electrostatic And Stereo-Chemical Factors Of Binders”, *J Power Sources.* 324, 455–461.
- [137] C. Wang, L. Su, N. Wang, D. Lv, D. Wang, J. Yang, Y. Qian, (2022), “Unravelling Binder Chemistry In Sodium/Potassium Ion Batteries For Superior Electrochemical Performances”, *J Mater Chem A Mater.* 10, 4060–4067.
- [138] K. Kubota, S. Komaba, (2015), “Review—Practical Issues And Future Perspective For Na-Ion Batteries”, *J Electrochem Soc.* 162, A2538–A2550.
- [139] H. Huang, (2016), “The Effect Of Commercialized Binders On Silicon Oxide Anode Material For High Capacity Lithium Ion Batteries”, *Int J Electrochem Sci.* 8697–8708.
- [140] Y. Ma, J. Ma, G. Cui, (2018), “Small Things Make Big Deal: Powerful Binders Of Lithium Batteries And Post-Lithium Batteries”, *Energy Storage Mater.* 0–1.
- [141] J. Tu, K. Wu, H. Tang, H. Zhou, S. Jiao, (2017), “Mg–Ti Co-Doping Behavior Of Porous Lifepo₄ Microspheres For High-Rate Lithium-Ion Batteries”, *J Mater Chem A Mater.* 5, 17021–17028.

- [142] C.P. Yang, S. Xin, Y.X. Yin, H. Ye, J. Zhang, Y.G. Guo, (2013), “An Advanced Selenium-Carbon Cathode For Rechargeable Lithium-Selenium Batteries”, *Angewandte Chemie - International Edition*. 52, 8363–8367.
- [143] U. Kasavajjula, C. Wang, A.J. Appleby, (2007), “Nano- And Bulk-Silicon-Based Insertion Anodes For Lithium-Ion Secondary Cells”, *J Power Sources*. 163, 1003–1039.
- [144] S.-Y. Lee, Y. Choi, S.-H. Kwon, J.-S. Bae, E. Duck Jeong, (2019), “Cracking Resistance And Electrochemical Performance Of Silicon Anode On Binders With Different Mechanical Characteristics”, *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*. 74, 216–222.
- [145] T. Kwon, J.W. Choi, A. Coskun, (2018), “The Emerging Era Of Supramolecular Polymeric Binders In Silicon Anodes”, *Chem Soc Rev*. 47, 2145–2164.
- [146] J.B. Goodenough, Y. Kim, (2011), “Challenges For Rechargeable Batteries”, *J Power Sources*. 196, 6688–6694.
- [147] V.M. Nagulapati, D.S. Kim, J. Oh, J.H. Lee, J. Hur, I.T. Kim, S.G. Lee, (2019), “Enhancing The Electrochemical Performance Of Sbte Bimetallic Anodes For High-Performance Sodium-Ion Batteries: Roles Of The Binder And Carbon Support Matrix”, *Nanomaterials*. 9, 1134.
- [148] R. Zhang, X. Yang, D. Zhang, H. Qiu, Q. Fu, H. Na, Z. Guo, F. Du, G. Chen, Y. Wei, (2015), “Water Soluble Styrene Butadiene Rubber And Sodium Carboxyl Methyl Cellulose Binder For ZnFe₂O₄ anode Electrodes In Lithium Ion Batteries”, *J Power Sources*. 285, 227–234.
- [149] M. He, L.-X. Yuan, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, Y.-H. Huang, (2011), “Enhanced Cyclability For Sulfur Cathode Achieved By A Water-Soluble Binder”, *The Journal Of Physical Chemistry C*. 115, 15703–15709.
- [150] C.M. Costa, E. Lizundia, S. Lanceros-Méndez, (2020), “Polymers For Advanced Lithium-Ion Batteries: State Of The Art And Future Needs On Polymers For The Different Battery Components”, *Prog Energy Combust Sci*. 79, 100846.
- [151] L. Zhang, X. Jiao, Z. Feng, B. Li, Y. Feng, J. Song, (2021), “A Nature-Inspired Binder With Three-Dimensional Cross-Linked Networks For Silicon-Based Anodes In Lithium-Ion Batteries”, *J Power Sources*. 484, 229198.
- [152] V.V.N. Phanikumar, V.R. Rikka, B. Das, R. Gopalan, B. V. Appa Rao, R. Prakash, (2019), “Investigation On Polyvinyl Alcohol And Sodium Alginate As Aqueous Binders For Lithium-Titanium Oxide Anode In Lithium-Ion Batteries”, *Ionics (Kiel)*. 25, 2549–2561.
- [153] H. Yuan, J.-Q. Huang, H.-J. Peng, M.-M. Titirici, R. Xiang, R. Chen, Q. Liu, Q. Zhang, (2018), “A Review Of Functional Binders In Lithium-Sulfur Batteries”, *Adv Energy Mater*. 8, 1802107.

- [154] X. Hong, J. Jin, Z. Wen, S. Zhang, Q. Wang, C. Shen, K. Rui, (2016), “On The Dispersion Of Lithium-Sulfur Battery Cathode Materials Effected By Electrostatic And Stereo-Chemical Factors Of Binders”, *J Power Sources*. 324 455–461.
- [155] B. Jin, Y. Li, J. Qian, X. Zhan, Q. Zhang, (2020), “Environmentally Friendly Binders For Lithium-Sulfur Batteries”, *Chemelectrochem*. 7, 4158–4176.
- [156] X. Chen, X. Shen, B. Li, H. Peng, X. Cheng, B. Li, X. Zhang, J. Huang, Q. Zhang, (2018), “Ion–Solvent Complexes Promote Gas Evolution From Electrolytes On A Sodium Metal Anode”, *Angewandte Chemie*. 130, 742–745.
- [157] B. Lee, E. Paek, D. Mitlin, S.W. Lee, (2019), “Sodium Metal Anodes: Emerging Solutions To Dendrite Growth”, *Chem Rev*. 119, 5416–5460.
- [158] L. Zhang, C. Tsolakidou, S. Mariyappan, J.-M. Tarascon, S. Trabesinger, (2021), “Unraveling Gas Evolution In Sodium Batteries By Online Electrochemical Mass Spectrometry”, *Energy Storage Mater*. 42, 12–21.
- [159] X. Zheng, H. Fu, C. Hu, H. Xu, Y. Huang, J. Wen, H. Sun, W. Luo, Y. Huang, (2019), “Toward A Stable Sodium Metal Anode In Carbonate Electrolyte: A Compact, Inorganic Alloy Interface”, *Journal Of Physical Chemistry Letters*. 10, 707–714.
- [160] X. Wang, L. Fu, R. Zhan, L. Wang, G. Li, M. Wan, X.-L. Wu, Z.W. Seh, L. Wang, Y. Sun, (2021), “Addressing The Low Solubility Of A Solid Electrolyte Interphase Stabilizer In An Electrolyte By Composite Battery Anode Design”, *ACS Appl Mater Interfaces*. 13, 13354–13361.
- [161] W. Zhang, L. Xing, J. Chen, H. Zhou, S. Liang, W. Huang, W. Li, (2020), “Improving The Cyclic Stability Of MoO_2 Anode For Sodium Ion Batteries Via Film-Forming Electrolyte Additive”, *J Alloys Compd*. 822, 153530.
- [162] A. Ghosh, A. Kumar, A. Roy, M.R. Panda, M. Kar, D.R. Macfarlane, S. Mitra, (2019), “Three-Dimensionally Reinforced Freestanding Cathode For High-Energy Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries”, *ACS Appl Mater Interfaces*. 11, 14101–14109.
- [163] X. Yang, H. Wang, D.Y.W. Yu, A.L. Rogach, (2018), “Vacuum Calcination Induced Conversion Of Selenium/Carbon Wires To Tubes For High-Performance Sodium–Selenium Batteries”, *Adv. Funct. Mater*. 28, 1–7.
- [164] G.M. Veith, M. Doucet, R.L. Sacci, B. Vacaliuc, J.K. Baldwin, J.F. Browning, (2017), “Determination Of The Solid Electrolyte Interphase Structure Grown On A Silicon Electrode Using A Fluoroethylene Carbonate Additive”, *Sci Rep*. 7, 6326.

- [165] M. Dahbi, T. Nakano, N. Yabuuchi, S. Fujimura, K. Chihara, K. Kubota, J.-Y. Son, Y.-T. Cui, H. Oji, S. Komaba, (2016), “Effect Of Hexafluorophosphate And Fluoroethylene Carbonate On Electrochemical Performance And The Surface Layer Of Hard Carbon For Sodium-Ion Batteries”, *Chemelectrochem.* 3, 1856–1867.
- [166] L.O. Vogt, M. El Kazzi, E. Jämstorp Berg, S. Pérez Villar, P. Novák, C. Villevieille, (2015), “Understanding The Interaction Of The Carbonates And Binder In Na-Ion Batteries: A Combined Bulk And Surface Study”, *Chemistry Of Materials.* 27, 1210–1216.
- [167] L. Ji, M. Gu, Y. Shao, X. Li, M.H. Engelhard, B.W. Arey, W. Wang, Z. Nie, J. Xiao, C. Wang, J.-G. Zhang, J. Liu, (2014), “Controlling SEI Formation On Snsb-Porous Carbon Nanofibers For Improved Na Ion Storage”, *Advanced Materials.* 26, 2901–2908.
- [168] G. Bieker, M. Winter, P. Bieker, (2015), “Electrochemical In Situ Investigations Of SEI And Dendrite Formation On The Lithium Metal Anode”, *Physical Chemistry Chemical Physics.* 17, 8670–8679.
- [169] S. Xia, J. Lopez, C. Liang, Z. Zhang, Z. Bao, Y. Cui, W. Liu, (2019), “High-Rate And Large-Capacity Lithium Metal Anode Enabled By Volume Conformal And Self-Healable Composite Polymer Electrolyte”, *Advanced Science.* 6, 1802353.
- [170] Q. Wang, C. Zhao, X. Lv, Y. Lu, K. Lin, S. Zhang, F. Kang, Y.-S. Hu, B. Li, (2019), “Stabilizing A Sodium-Metal Battery With The Synergy Effects Of A Sodiophilic Matrix And Fluorine-Rich Interface”, *J Mater Chem A Mater.* 7, 24857–24867.
- [171] K. Doi, Y. Yamada, M. Okoshi, J. Ono, C.P. Chou, H. Nakai, A. Yamada, (2019), “Reversible Sodium Metal Electrodes: Is Fluorine An Essential Interphasial Component?”, *Angewandte Chemie - International Edition.* 58, 8024–8028.
- [172] K. Qian, B. Huang, A. Ran, Y.-B. He, B. Li, F. Kang, (2019), “State-Of-Health (SOH) Evaluation On Lithium-Ion Battery By Simulating The Voltage Relaxation Curves”, *Electrochim Acta.* 303, 183–191.
- [173] V.J. Ovejas, A. Cuadras, (2019), “State Of Charge Dependency Of The Overvoltage Generated In Commercial Li-Ion Cells”, *J Power Sources.* 418, 176–185.
- [174] G. Fan, X. Zhang, (2023), “Battery Capacity Estimation Using 10-Second Relaxation Voltage And A Convolutional Neural Network”, *Appl Energy.* 330, 120308.

- [175] H.-G. Schweiger, O. Obeidi, O. Komesker, A. Raschke, M. Schiemann, C. Zehner, M. Gehnen, M. Keller, P. Birke, (2010), “Comparison Of Several Methods For Determining The Internal Resistance Of Lithium Ion Cells”, *Sensors*. 10, 5604–5625.
- [176] R. Demir-Cakan, (2015), “Targeting The Role Of Lithium Sulphide Formation For The Rapid Capacity Fading In Lithium-Sulphur Batteries”, *J Power Sources*. 282, 437–443.
- [177] X.-Q. Zhang, X.-B. Cheng, X. Chen, C. Yan, Q. Zhang, (2017), “Fluoroethylene Carbonate Additives To Render Uniform Li Deposits In Lithium Metal Batteries”, *Adv Funct Mater*. 27, 1605989.
- [178] L. Wei, N. Tian, Z.-Y. Zhou, Y.-X. Jiang, S.-G. Sun, (2018), “Electrocatalyst Preparation By Electrodeposition”, In: *Encyclopedia Of Interfacial Chemistry*, Elsevier, 507–520.
- [179] L. Feng, X. Sun, S. Yao, C. Liu, W. Xing, J. Zhang, (2014), “Electrocatalysts And Catalyst Layers For Oxygen Reduction Reaction”, *Rotating Electrode Methods And Oxygen Reduction Electrocatalysts*. 67–132.
- [180] X. Shen, S. Zhang, Y. Wu, Y. Chen, (2019), “Promoting Li–O₂ Batteries With Redox Mediators”, *Chemsuschem*. 12, 104–114.
- [181] Z.-W. Zhang, H.-J. Peng, M. Zhao, J.-Q. Huang, (2018), “Heterogeneous/Homogeneous Mediators For High-Energy-Density Lithium-Sulfur Batteries: Progress And Prospects”, *Adv Funct Mater*. 28, 1707536.
- [182] G. Bottari, O. Trukhina, M. Ince, T. Torres, (2012), “Towards Artificial Photosynthesis: Supramolecular, Donor–Acceptor, Porphyrin- And Phthalocyanine/Carbon Nanostructure Ensembles”, *Coord Chem Rev*. 256, 2453–2477.
- [183] H. Gao, R. Yu, Z. Ma, Y. Gong, B. Zhao, Q. Lv, Z. Tan, (2022), “Recent Advances Of Organometallic Complexes In Emerging Photovoltaics”, *Journal Of Polymer Science*. 60, 865–916.
- [184] D.-Y. Wang, R. Liu, W. Guo, G. Li, Y. Fu, (2021), “Recent Advances Of Organometallic Complexes For Rechargeable Batteries”, *Coord Chem Rev*. 429, 213650.
- [185] G. M. J. Frisch, W. Trucks, H.B.; Schlegel, G.E.; Scuseria, M.A.; Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V.; Barone, B.; Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M.; Caricato, X.; Li, H.P.; Hratchian, A.F.; Izmaylov, J.; Bloino, G.; Zheng, J.L.; Sonnenberg, M.J. Frisch, G.W.; Trucks, H.B.; Schlegel, G.E.; Scuseria, M.A.; Robb, G.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, V.; Barone, B.; Mennucci, H.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, M.; Caricato, X.; Li, H.P.; Hratchian, A.F.; Izmaylov, J.; Bloino, G.; Zheng, J.L.; Sonnenberg, K.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, R.; Fukuda, J.; Hasegawa, M.; Ishida, T.; Nakajima, Y.; Honda, O.; Kitao, H.; Nakai, T.; Vreven, J.E.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta,

- F.; Ogliaro, M.; Bearpark, J.J.; Heyd, E.; Brothers, K.N.; Kudin, R.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, K.; Normand, J.; Raghavachari, A.; Rendell, J.C.; Burant, S.S.; Iyengar, J.; Tomasi, M.; Cossi, N.; Rega, J.M.; Millam, M.; Klene, J.E.; Knox, J.B.; Cross, V.; Bakken, C.; Adamo, J.; Jaramillo, R.; Gomperts, R.E.; Stratmann, O.; Yazyev, A.J.; Austin, R.; Cammi, C.; Pomelli, J.W.; Ochterski, R.L.; Martin, K.; Morokuma, V.G.; Zakrzewski, G.A.; Voth, P.; Salvador, S.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, A.D.; Daniels, Ö.; Farkas, J.B.; Foresman, J.V.; Ortiz, J.; Cioslowski, D.J. Fox, (2009), "Gaussian 09", Revision E. 01; Gaussian, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT. 11.
- [186] M. Cheviri, S. Lakshmipathi, (2020) "Cobalt Phthalocyanine Is A Suitable Scaffold For Lithium Polysulfide ($\text{Li}_2\text{Sn N} = 2-8$)", *Chem Phys Lett.* 739, 136942.
- [187] T. Lu, F. Chen, (2012), "Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer", *J Comput Chem.* 33, 580–592.
- [188] D.S. Jeong, H.S. Shin, J. Yang, (2022), "Influence Of The Molecular Structure Of Metal-Phthalocyanine On Electrocatalytic Reactions", *Sci China Mater.* 65, 3324–3333.
- [189] S. Yuan, J. Peng, Y. Zhang, D.J. Zheng, S. Bagi, T. Wang, Y. Román-Leshkov, Y. Shao-Horn, (2022), "Tuning The Catalytic Activity Of Fe-Phthalocyanine-Based Catalysts For The Oxygen Reduction Reaction By Ligand Functionalization", *ACS Catal.* 12, 7278–7287.
- [190] W. Hua, H. Li, C. Pei, J. Xia, Y. Sun, C. Zhang, W. Lv, Y. Tao, Y. Jiao, B. Zhang, S. Qiao, Y. Wan, Q. Yang, (2021) "Selective Catalysis Remedies Polysulfide Shuttling In Lithium-Sulfur Batteries", *Adv. Mater.* 33, 2101006.
- [191] Y.-H. Fang, Z.-P. Liu, (2014), "Tafel Kinetics Of Electrocatalytic Reactions: From Experiment To First-Principles", *ACS Catal.* 4, 4364–4376.
- [192] W. Tian, B. Xi, Y. Gu, Q. Fu, Z. Feng, J. Feng, S. Xiong, (2020), "Bonding Vse2 Ultrafine Nanocrystals On Graphene Toward Advanced Lithium-Sulfur Batteries", *Nano Res.* 13, 2673–2682.
- [193] J. Chen, H. Li, C. Fan, Q. Meng, Y. Tang, X. Qiu, G. Fu, T. Ma, (2020), "Dual Single-Atomic Ni-N 4 And Fe-N 4 Sites Constructing Janus Hollow Graphene For Selective Oxygen Electrocatalysis", *Advanced Materials.* 32, 2003134.
- [194] F. Liu, G. Sun, H. Bin Wu, G. Chen, D. Xu, R. Mo, L. Shen, X. Li, S. Ma, R. Tao, X. Li, X. Tan, B. Xu, G. Wang, B.S. Dunn, P. Sautet, Y. Lu, (2020), "Dual Redox Mediators Accelerate The Electrochemical Kinetics Of Lithium-Sulfur Batteries", *Nat Commun.* 11, 5215.
- [195] C. Ye, H. Jin, J. Shan, Y. Jiao, H. Li, Q. Gu, K. Davey, H. Wang, S.-Z. Qiao, (2021), "A Mo_5N_6 Electrocatalyst For Efficient Na_2S Electrodeposition In Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries", *Nat Commun.* 12, 7195.

- [196] L. Zhang, K. Zhao, Y. Luo, Y. Dong, W. Xu, M. Yan, W. Ren, L. Zhou, L. Qu, L. Mai, (2016), “Acetylene Black Induced Heterogeneous Growth Of Macroporous Co_2O_3 Nanosheet For High-Rate Pseudocapacitive Lithium-Ion Battery Anode”, *ACS Appl Mater Interfaces*. 8, 7139–7146.
- [197] X. Xie, S. Zhou, G. Fang, J. Lin, Y. Wan, G. Cao, A. Pan, (2023), “Interface Engineering Enhances Pseudocapacitive Contribution To Alkali Metal Ion Batteries”, *ACS Appl Energy Mater*. 6, 1877–1887.
- [198] Q. Zhang, W.-B. Zhang, P. Hei, Z. Hou, T. Yang, J. Long, (2020), “Cop Nanoprism Arrays: Pseudocapacitive Behavior On The Electrode-Electrolyte Interface And Electrochemical Application As An Anode Material For Supercapacitors”, *Appl Surf Sci*. 527, 146682.
- [199] L. Wu, J. Lang, R. Wang, R. Guo, X. Yan, (2016), “Electrospinning Synthesis Of Mesoporous $\text{Mn}(\text{OH})_2$ @Double-Carbon Nanofibers For Sodium-Ion Battery Anodes With Pseudocapacitive Behavior And Long Cycle Life”, *ACS Appl Mater Interfaces*. 8, 34342–34352.
- [200] I. Elizabeth, A.K. Nair, B.P. Singh, S. Gopukumar, (2017), “Multifunctional Ni-NiO-CNT Composite As High Performing Free Standing Anode For Li Ion Batteries And Advanced Electro Catalyst For Oxygen Evolution Reaction”, *Electrochim Acta*. 230, 98–105.
- [201] Y. Yang, G. Zheng, S. Misra, J. Nelson, M.F. Toney, Y. Cui, (2012), “High-Capacity Micrometer-Sized Li_2S Particles As Cathode Materials For Advanced Rechargeable Lithium-Ion Batteries”, *J Am Chem Soc*. 134, 15387–15394.
- [202] B.N. Achar, P.K. Jayasree, (1999), “Novel ‘Synthetic Metals’ Based On Symmetrically Tetrasubstituted Nickel Phthalocyanines”, *Synth Met*. 104, 101–106.
- [203] J. Chen, J. Guo, T. Zhang, C. Wang, N. Ding, Q. Zhang, H. Yang, X. Liu, D. Li, Z. Li, S. Zhong, S. Wang, (2016), “Electrochemical Properties Of Carbonyl Substituted Phthalocyanines As Electrode Materials For Lithium-Ion Batteries”, *RSC Adv*. 6, 52850–52853.
- [204] W. Gao, Z. Wang, C. Peng, S. Kang, L. Cui, (2021), “Accelerating The Redox Kinetics By Catalytic Activation Of “Dead Sulfur” In Lithium–Sulfur Batteries”, *J Mater Chem A Mater*. 9, 13442–13458.
- [205] X. Yu, S. Lai, S. Xin, S. Chen, X. Zhang, X. She, T. Zhan, X. Zhao, D. Yang, (2021), “Coupling Of Iron Phthalocyanine At Carbon Defect Site Via π - π Stacking For Enhanced Oxygen Reduction Reaction”, *Appl Catal B*. 280, 119437.
- [206] J. Zhang, T. Lu, (2021), “Efficient Evaluation Of Electrostatic Potential With Computerized Optimized Code”, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 23, 20323–20328.

- [207] X. Zarate, E. Schott, T. Gomez, R. Arratia-Pérez, (2013), “Theoretical Study Of Sensitizer Candidates For Dye-Sensitized Solar Cells: Peripheral Substituted Dizinc Pyrazinoporphyrazine–Phthalocyanine Complexes”, *J Phys Chem A*. 117, 430–438.
- [208] C. Das, N. Sinha, P. Roy, (2013), “Transition Metal Non-Oxides As Electrocatalysts: Advantages And Challenges”, *Small*. 18, 2202033.
- [209] W. Xiong, H. Yin, T. Wu, H. Li, (2023), “Challenges And Opportunities Of Transition Metal Oxides As Electrocatalysts”, *Chemistry – A European Journal*. 29.
- [210] X. Liu, J.-Q. Huang, Q. Zhang, L. Mai, (2017), “Nanostructured Metal Oxides And Sulfides For Lithium-Sulfur Batteries”, *Adv. Mater.*, 29, 1601759.
- [211] L. Bigiani, C. Maccato, T. Andreu, A. Gasparotto, C. Sada, E. Modin, O.I. Lebedev, J.R. Morante, D. Barreca, (2020), “Quasi-1D Mn₂O₃ Nanostructures Functionalized With First-Row Transition-Metal Oxides As Oxygen Evolution Catalysts”, *ACS Appl. Nano Mater.* 3, 9889–9898.
- [212] B. Liu, Y. Sun, L. Liu, S. Xu, X. Yan, (2018), “Advances In Manganese-Based Oxides Cathodic Electrocatalysts For Li-Air Batteries”, *Adv. Funct. Mater.*, 28, 1704973.
- [213] F. Cheng, J. Shen, W. Ji, Z. Tao, J. Chen, (2009), “Selective Synthesis Of Manganese Oxide Nanostructures For Electrocatalytic Oxygen Reduction”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 1, 460–466.
- [214] L. Bigiani, C. Maccato, T. Andreu, A. Gasparotto, C. Sada, E. Modin, O.I. Lebedev, J.R. Morante, D. Barreca, (2020), “Quasi-1D Mn₂O₃ Nanostructures Functionalized With First-Row Transition-Metal Oxides As Oxygen Evolution Catalysts”, *ACS Appl Nano Mater.* 3, 9889–9898.
- [215] J. Mei, T. Liao, G.A. Ayoko, J. Bell, Z. Sun, (2019), “Cobalt Oxide-Based Nanoarchitectures For Electrochemical Energy Applications, *Prog Mater Sci*. 103, 596–677.
- [216] C. Belkessam, S. Bencherif, M. Mechouet, N. Idiri, J. Ghilane, (2020), “The Effect Of Heteroatom Doping On Nickel Cobalt Oxide Electrocatalysts For Oxygen Evolution And Reduction Reactions”, *Chempluschem*. 85, 1710–1718.
- [217] K.K. Hazarika, C. Goswami, H. Saikia, B.J. Borah, P. Bharali, (2018), “Cubic Mn₂O₃ Nanoparticles On Carbon As Bifunctional Electrocatalyst For Oxygen Reduction And Oxygen Evolution Reactions”, *J. Mol. Catal.* 451, 153–160.
- [218] L. Jin, X. Li, H. Ming, H. Wang, Z. Jia, Y. Fu, J. Adkins, Q. Zhou, J. Zheng, (2014), “Hydrothermal Synthesis Of Co₃O₄ With Different Morphologies Towards Efficient Li-Ion Storage”, *RSC Adv.* 4, 6083.

- [219] A.K. Mondal, D. Su, S. Chen, K. Kretschmer, X. Xie, H.-J. Ahn, G. Wang, (2015), “A Microwave Synthesis Of Mesoporous NiCo₂O₄ Nanosheets As Electrode Materials For Lithium-Ion Batteries And Supercapacitors”, *Chemphyschem.* 16, 169–175.
- [220] H. Li, N. Yuan, J. Qian, B. Pan, (2022), “Mn₂O₃ As An Electron Shuttle Between Peroxymonosulfate And Organic Pollutants: The Dominant Role Of Surface Reactive Mn(IV) Species”, *Environ. Sci. Technol.* 56, 4498–4506.
- [221] J. Cao, Y. Zhu, K. Bao, L. Shi, S. Liu, Y. Qian, (2009), “Microscale Mn₂O₃ Hollow Structures: Sphere, Cube, Ellipsoid, Dumbbell, And Their Phenol Adsorption Properties”, *The Journal Of Physical Chemistry C.* 113, 17755–17760.
- [222] L. He, S. Shao, C. Zong, B. Hong, M. Wang, Y. Lai, (2022), “Electrode Interface Engineering In Lithium–Sulfur Batteries Enabled By A Trifluoroacetamide-Based Electrolyte”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 14, 31814–31823.
- [223] X. Qian, X. Yang, L. Jin, D. Rao, S. Yao, X. Shen, K. Xiao, S. Qin, J. Xiang, (2017), “High Rate Lithium-Sulfur Batteries Enabled By Mesoporous TiO₂ Nanotubes Prepared By Electrospinning”, *Mater. Res. Bull.* 95, 402–408.
- [224] L. Cheng, Y. Men, J. Wang, H. Wang, W. An, Y. Wang, Z. Duan, J. Liu, (2017), “Crystal Facet-Dependent Reactivity Of α -Mn₂O₃ Microcrystalline Catalyst For Soot Combustion”, *Appl. Catal. B Environ.* 204, 374–384.
- [225] J. Qian, Y. Xing, Y. Yang, Y. Li, K. Yu, W. Li, T. Zhao, Y. Ye, L. Li, F. Wu, R. Chen, (2021), “Enhanced Electrochemical Kinetics With Highly Dispersed Conductive And Electrocatalytic Mediators For Lithium–Sulfur Batteries”, *Adv. Mater.* 33, 2100810.
- [226] Y. Tsao, M. Lee, E.C. Miller, G. Gao, J. Park, S. Chen, T. Katsumata, H. Tran, L.-W. Wang, M.F. Toney, Y. Cui, Z. Bao, (2019), “Designing A Quinone-Based Redox Mediator To Facilitate Li₂S Oxidation In Li-S Batteries”, *Joule.* 3, 872–884.
- [227] L. Li, L. Chen, S. Mukherjee, J. Gao, H. Sun, Z. Liu, X. Ma, T. Gupta, C.V. Singh, W. Ren, H. Cheng, N. Koratkar, (2017), “Phosphorene As A Polysulfide Immobilizer And Catalyst In High-Performance Lithium–Sulfur Batteries”, *Advanced Materials.* 29, 1602734.
- [228] M.S. Garapati, R. Sundara, (2020), “Enhancing Polysulfide Confinement And Redox Kinetics By Electrocatalytic Interlayer For Highly Stable Lithium–Sulfur Batteries”, *Electrochim. Acta.* 362, 137035.

- [229] X. Fan, S. Chen, W. Gong, X. Meng, Y. Jia, Y. Wang, S. Hong, L. Zheng, L. Zheng, C.W. Bielawski, J. Geng, (2021), “A Conjugated Porous Polymer Complexed With A Single-Atom Cobalt Catalyst As An Electrocatalytic Sulfur Host For Enhancing Cathode Reaction Kinetics”, *Energy Storage Mater.* 41, 14–23.
- [230] D. Bosubabu, J. Sivaraj, P. Gurunathan, K. Ramesha, (2020), “Hollow Co_3O_4 Microspheres Grafted With Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes As Efficient Sulfur Host For High Performing Lithium–Sulfur Batteries”, *Energy & Fuels.* 34, 16810–16818.
- [231] J. Sun, Y. Wang, Y. Zhang, C. Xu, H. Chen, (2019), “Egg Albumin-Assisted Hydrothermal Synthesis Of Co_3O_4 Quasi-Cubes As Superior Electrode Material For Supercapacitors With Excellent Performances”, *Nanoscale Res Lett.* 14, 340.
- [232] P.G. Choi, T. Fuchigami, K. Kakimoto, Y. Masuda, (2020), “Effect Of Crystal Defect On Gas Sensing Properties Of Co_3O_4 Nanoparticles”, *ACS Sens.* 5, 1665–1673.
- [233] D. Xin, J. Dai, J. Liu, Q. Wang, W. Li, (2017), “Mesocrystal Hexagonal Co_3O_4 Nanosheets For High Performance Lithium And Sodium-Ion Batteries”, *Mater Lett.* 209, 388–391.
- [234] R. Xiao, D. Luo, J. Wang, H. Lu, H. Ma, E.M. Akinoglu, M. Jin, X. Wang, Y. Zhang, Z. Chen, (2022), “Oxidation States Regulation Of Cobalt Active Sites Through Crystal Surface Engineering For Enhanced Polysulfide Conversion In Lithium–Sulfur Batteries”, *Advanced Science.* 9, 2202352.
- [235] J. Du, G. Zhou, H. Zhang, C. Cheng, J. Ma, W. Wei, L. Chen, T. Wang, (2013), “Ultrathin Porous NiCo_2O_4 Nanosheet Arrays On Flexible Carbon Fabric For High-Performance Supercapacitors”, *ACS Appl Mater Interfaces.* 5, 7405–7409.
- [236] K. Zhou, Z. Hong, C. Xie, H. Dai, Z. Huang, (2015), “Mesoporous NiCo_2O_4 Nanosheets With Enhance Sodium Ion Storage Properties”, *J Alloys Compd.* 651 24–28.
- [237] T. Wang, Y. Guo, B. Zhao, S. Yu, H.-P. Yang, D. Lu, X.-Z. Fu, R. Sun, C.-P. Wong, (2015), “ NiCo_2O_4 Nanosheets In-Situ Grown On Three Dimensional Porous Ni Film Current Collectors As Integrated Electrodes For High-Performance Supercapacitors”, *J Power Sources.* 286, 371–379.
- [238] H. Fu, Y. Liu, L. Chen, Y. Shi, W. Kong, J. Hou, F. Yu, T. Wei, H. Wang, X. Guo, (2019), “Designed Formation Of NiCo_2O_4 With Different Morphologies Self-Assembled From Nanoparticles For Asymmetric Supercapacitors And Electrocatalysts For Oxygen Evolution Reaction”, *Electrochim Acta.* 296, 719–729.

- [239] L. Zhang, S. Zhang, K. Zhang, G. Xu, X. He, S. Dong, Z. Liu, C. Huang, L. Gu, G. Cui, (2013), “Mesoporous NiCo₂O₄ Nanoflakes As Electrocatalysts For Rechargeable Li–O₂ Batteries”, *Chemical Communications*. 49, 3540.
- [240] C. Mahala, M. Basu, (2017), “Nanosheets Of NiCo₂O₄ /NiO As Efficient And Stable Electrocatalyst For Oxygen Evolution Reaction”, *ACS Omega*. 2, 7559–7567.
- [241] M. Islam, G. Ali, M. Jeong, K.Y. Chung, K. Nam, H. Jung, (2021), “Electrochemical Storage Behavior Of NiCo₂O₄ Nanoparticles Anode With Structural And Morphological Evolution In Lithium-Ion And Sodium-Ion Batteries”, *Int J Energy Res*. 45, 15036–15048.
- [242] S. Chandrasekaran, L. Yao, L. Deng, C. Bowen, Y. Zhang, S. Chen, Z. Lin, F. Peng, P. Zhang, (2019), “Recent Advances In Metal Sulfides: From Controlled Fabrication To Electrocatalytic, Photocatalytic And Photoelectrochemical Water Splitting And Beyond”, *Chem Soc Rev*. 48, 4178–4280.
- [243] S. Khan, A. Mahmood, A. Ul Haq Ali Shah, G. Rahman, A. Khan, N. Ullah, (2022), “Challenges And Innovative Strategies Related To Synthesis And Electrocatalytic/Energy Storage Applications Of Metal Sulfides And Its Derivatives”, *Journal Of Electroanalytical Chemistry*. 923, 116760.
- [244] X.L. Huang, S.X. Dou, Z.M. Wang, (2021), “Metal-Based Electrocatalysts For Room-Temperature Na–S Batteries”, *Mater Horiz*. 8, 2870–2885.
- [245] M. Dogrusoz, (2022), “Metal Sülfür Bileşiklerinin Sodyum Iyon Bataryalarda Elektrot Malzemesi Olarak Kullanılması”, *Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi*.
- [246] M. Sathish, S. Mitani, T. Tomai, A. Unemoto, I. Honma, (2012), “Nanocrystalline Tin Compounds/Graphene Nanocomposite Electrodes As Anode For Lithium-Ion Battery”, *Journal Of Solid State Electrochemistry*. 16, 1767–1774.
- [247] M. Saleem, G. Mehboob, M.S. Ahmed, S.N. Khisro, M.Z. Ansar, K. Mehmood, Rafiq-Tul-Rasool, M.K. Alamgir, A. Ejaz, M. Ghazanfar, S. Hussain, A. Ahmed, J.M. Ashfaq, (2020), “Electrochemical Properties Of Tin Sulfide Nanosheets As Cathode Material For Lithium-Sulfur Batteries”, *Front Chem*. 8.
- [248] Y. Wang, Y. Lai, J. Chu, Z. Yan, Y. Wang, S. Chou, H. Liu, S.X. Dou, X. Ai, H. Yang, Y. Cao, (2021), “Tunable Electrocatalytic Behavior Of Sulfidated MoS₂ Active Sites Toward Efficient Sulfur Redox Reactions In Room-Temperature Na–S Batteries”, *Advanced Materials*. 33, 2100229.
- [249] X. Xiong, C. Yang, G. Wang, Y. Lin, X. Ou, J.-H. Wang, B. Zhao, M. Liu, Z. Lin, K. Huang, (2017), “SnS Nanoparticles Electrostatically Anchored On Three-Dimensional N-Doped Graphene As An Active And Durable Anode For Sodium-Ion Batteries”, *Energy Environ Sci*. 10, 1757–1763.

- [250] S.H. Choi, Y.C. Kang, (2015,) “Aerosol-Assisted Rapid Synthesis Of Sns-C Composite Microspheres As Anode Material For Na-Ion Batteries”, *Nano Res.* 8, 1595–1603.
- [251] D. Chao, C. Zhu, P. Yang, X. Xia, J. Liu, J. Wang, X. Fan, S. V. Savilov, J. Lin, H.J. Fan, Z.X. Shen, (2016), “Array Of Nanosheets Render Ultrafast And High-Capacity Na-Ion Storage By Tunable Pseudocapacitance”, *Nat Commun.* 7, 12122.
- [252] X. Xiong, C. Yang, G. Wang, Y. Lin, X. Ou, J.-H. Wang, B. Zhao, M. Liu, Z. Lin, K. Huang, (2017), “Sns Nanoparticles Electrostatically Anchored On Three-Dimensional N-Doped Graphene As An Active And Durable Anode For Sodium-Ion Batteries”, *Energy Environ Sci.* 10, 1757–1763.
- [253] L. Du, Q. Wu, L. Yang, X. Wang, R. Che, Z. Lyu, W. Chen, X. Wang, Z. Hu, (2019), “Efficient Synergism Of Electrocatalysis And Physical Confinement Leading To Durable High-Power Lithium-Sulfur Batteries”, *Nano Energy.* 57, 34–40.
- [254] H. Zhang, B. Song, W. Zhang, B. An, L. Fu, S. Lu, Y. Cheng, Q. Chen, K. Lu, (2023), “Bidirectional Tandem Electrocatalysis Manipulated Sulfur Speciation Pathway For High-Capacity And Stable Na-S Battery”, *Angewandte Chemie.* 135.
- [255] J. Wu, N. You, X. Li, H. Zeng, S. Li, Z. Xue, Y. Ye, X. Xie, (2019), “Sio 2 @Mos 2 Core-Shell Nanocomposite Layers With High Lithium Ion Diffusion As A Triple Polysulfide Shield For High Performance Lithium-Sulfur Batteries”, *J Mater Chem A Mater.* 7, 7644–7653.
- [256] Y. Qi, N. Chai, Q. Gu, J. Chen, M. Lu, X. Zhang, B. Zhang, (2022), “Catalytic Polysulfide Conversion In Lithium-Sulfur Batteries By Platinum Nanoparticles Supported On Carbonized Microspheres”, *Chemical Engineering Journal.* 435, 135112.
- [257] P.K. Dutta, U.K. Sen, S. Mitra, (2014), “Excellent Electrochemical Performance Of Tin Monosulphide (Sns) As A Sodium-Ion Battery Anode”, *RSC Adv.* 4, 43155–43159.
- [258] J.K. Kim, Y.C. Kang, (2022), “Deliberate Introduction Of Mesopores Into Microporous Activated Carbon Toward Efficient Se Cathode Of Na-Se Batteries”, *Int J Energy Res.* 46, 3396–3408.
- [259] M.-J. Guo, C.-C. Xiang, Y.-Y. Hu, L. Deng, S.-Y. Pan, C. Lv, S.-X. Chen, H.-T. Deng, C.-D. Sun, J.-T. Li, Y. Zhou, S.-G. Sun, (2022), “A Dual Force Cross-Linked Γ -PGA-PAA Binder Enhancing The Cycle Stability Of Silicon-Based Anodes For Lithium-Ion Batteries”, *Electrochim Acta.* 425, 140704.

- [260] B. Jin, D. Wang, L. Song, Y. Cai, A. Ali, Y. Hou, J. Chen, Q. Zhang, X. Zhan, (2021), “Biomass-Derived Fluorinated Corn Starch Emulsion As Binder For Silicon And Silicon Oxide Based Anodes In Lithium-Ion Batteries”, *Electrochim Acta.* 365, 137359.
- [261] Y. Hu, D. Shao, Y. Chen, J. Peng, S. Dai, M. Huang, Z.-H. Guo, X. Luo, K. Yue, (2021), “A Physically Cross-Linked Hydrogen-Bonded Polymeric Composite Binder For High-Performance Silicon Anodes”, *ACS Appl Energy Mater.* 4, 10886–10895.
- [262] J. Zhang, N. Wang, W. Zhang, S. Fang, Z. Yu, B. Shi, J. Yang, (2020), “A Cycling Robust Network Binder For High Performance Si-Based Negative Electrodes For Lithium-Ion Batteries”, *J Colloid Interface Sci.* 578, 452–460.
- [263] S. Lim, H. Chu, K. Lee, T. Yim, Y.-J. Kim, J. Mun, T.-H. Kim, (2015), “Physically Cross-Linked Polymer Binder Induced By Reversible Acid–Base Interaction For High-Performance Silicon Composite Anodes”, *ACS Appl Mater Interfaces.* 7, 23545–23553.
- [264] H. Zhang, X. Hu, Y. Zhang, S. Wang, F. Xin, X. Chen, D. Yu, (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 Mater.* 17, 293–299.
- [265] C.P. Palanisamy, B. Cui, H. Zhang, S. Jayaraman, G. Kodiveri Muthukaliannan, (2020), “A Comprehensive Review On Corn Starch-Based Nanomaterials: Properties, Simulations, And Applications”, *Polymers (Basel).* 12, 2161.
- [266] R. You, X. Han, Z. Zhang, L. Li, C. Li, W. Huang, J. Wang, J. Xu, S. Chen, (2019), “An Environmental Friendly Cross-Linked Polysaccharide Binder For Silicon Anode In Lithium-Ion Batteries”, *Ionics (Kiel).* 25, 4109–4118.
- [267] S. Parvaneh, M. Pourmadadi, M. Abdouss, S.A. Pourmousavi, F. Yazdian, A. Rahdar, A.M. Díez-Pascual, (2023), “Carboxymethyl Cellulose/Starch/Reduced Graphene Oxide Composite As A Ph-Sensitive Nanocarrier For Curcumin Drug Delivery”, *Int J Biol Macromol.* 241, 124566.
- [268] H. Mittal, A. Al Alili, P.P. Morajkar, S.M. Alhassan, (2021), “GO Crosslinked Hydrogel Nanocomposites Of Chitosan/Carboxymethyl Cellulose – A Versatile Adsorbent For The Treatment Of Dyes Contaminated Wastewater”, *Int J Biol Macromol.* 167, 1248–1261.
- [269] T. Fekete, J. Borsa, E. Takács, L. Wojnárovits, (2017), “Synthesis Of Carboxymethylcellulose/Starch Superabsorbent Hydrogels By Gamma-Irradiation”, *Chem Cent J.* 11, 46.
- [270] R. Suriyatem, R.A. Auras, P. Rachtanapun, (2019), “Utilization Of Carboxymethyl Cellulose From Durian Rind Agricultural Waste To Improve Physical Properties And Stability Of Rice Starch-Based Film”, *J Polym Environ.*, 286–298.

- [271] J. Nam, E. Kim, R. K.K., Y. Kim, T.-H. Kim, (2020), “A Conductive Self Healing Polymeric Binder Using Hydrogen Bonding For Si Anodes In Lithium Ion Batteries”, *Sci Rep.* 10, 14966.
- [272] K.K. Rajeev, E. Kim, J. Nam, S. Lee, J. Mun, T.-H. Kim, (2020), “Chitosan-Grafted-Polyaniline Copolymer As An Electrically Conductive And Mechanically Stable Binder For High-Performance Si Anodes In Li-Ion Batteries”, *Electrochim Acta.* 333, 135532.
- [273] E.A. Arik Kibar, F. Us, (2014), “Evaluation Of Structural Properties Of Cellulose Ether-Corn Starch Based Biodegradable Films”, *International Journal Of Polymeric Materials And Polymeric Biomaterials.* 63, 342–351.
- [274] U. Basilio-Cortés, L. González-Cruz, G. Velazquez, G. Teniente-Martínez, C. Gómez-Aldapa, J. Castro-Rosas, A. Bernardino-Nicanor, (2019), “Effect Of Dual Modification On The Spectroscopic, Calorimetric, Viscosimetric And Morphological Characteristics Of Corn Starch”, *Polymers (Basel).* 11, 333.
- [275] S. Qin, H. Sun, X. Wan, Y. Wu, X. Lin, H. Kan, D. Hou, Z. Zheng, X. He, C. Liu, (2023), “Carboxymethylcellulose Reinforced Starch Films And Rapid Detection Of Spoiled Beverages”, *Front Bioeng Biotechnol.* 10.
- [276] J. Wang, C. Wan, J. Hong, (2020), “Polymer Blends Of Pectin/Poly(Acrylic Acid) As Efficient Binders For Silicon Anodes In Lithium-Ion Batteries”, *Chemelectrochem.* 7, 3106–3115.
- [277] C. Zhiguang, H. Junrong, P. Huayin, W. Keipper, (2022), “The Effects Of Temperature On Starch Molecular Conformation And Hydrogen Bonding”, *Starch - Stärke.* 74, 2100288.
- [278] R. Rohan, T.-C. Kuo, C.-Y. Chiou, Y.-L. Chang, C.-C. Li, J.-T. Lee, (2018), “Low-Cost And Sustainable Corn Starch As A High-Performance Aqueous Binder In Silicon Anodes Via In Situ Cross-Linking”, *J Power Sources.* 396, 459–466.
- [279] J. Wang, C. Wan, J. Hong, (2020), “Polymer Blends Of Pectin/Poly(Acrylic Acid) As Efficient Binders For Silicon Anodes In Lithium-Ion Batteries”, *Chemelectrochem.* 7, 3106–3115.
- [280] D. Wang, Q. Zhang, J. Liu, E. Zhao, Z. Li, Y. Yang, Z. Guo, L. Wang, S. Zhang, (2020), “A Universal Cross-Linking Binding Polymer Composite For Ultrahigh-Loading Li-Ion Battery Electrodes”, *J Mater Chem A Mater.* 8, 9693–9700.
- [281] J.-T. Wang, Y.-P. Chuang, C.-C. Wang, J.-L. Hong, (2022), “Hydrogen Bonds To Balance Mechanical And Adhesive Properties Of Pectin/Polyacrylic Acid Blends As Efficient Binders For Cathode In Lithium-Sulfur Battery”, *Mater Today Commun.* 31, 103211.

- [282] C.Y. Kwok, Q. Pang, A. Worku, X. Liang, M. Gauthier, L.F. Nazar, (2019), “Impact Of The Mechanical Properties Of A Functionalized Cross-Linked Binder On The Longevity Of Li–S Batteries”, *ACS Appl Mater Interfaces*. 11, 22481–22491.
- [283] B. Jin, L. Yang, J. Zhang, Y. Cai, J. Zhu, J. Lu, Y. Hou, Q. He, H. Xing, X. Zhan, F. Chen, Q. Zhang, (2019), “Bioinspired Binders Actively Controlling Ion Migration And Accommodating Volume Change In High Sulfur Loading Lithium–Sulfur Batteries”, *Adv Energy Mater*. 9, 1902938.
- [284] L. Man, Y. Yang, H. Wang, Y. Wang, Y. An, J. Bao, C. Wang, Z. Yang, (2021), “In Situ-Cross-Linked Supramolecular Eco-Binders For Improved Capacity And Stability Of Lithium–Sulfur Batteries”, *ACS Appl Energy Mater*. 4, 3803–3811.
- [285] N. Akhtar, H. Shao, F. Ai, Y. Guan, Q. Peng, H. Zhang, W. Wang, A. Wang, B. Jiang, Y. Huang, (2018), “Gelatin-Polyethylenimine Composite As A Functional Binder For Highly Stable Lithium-Sulfur Batteries”, *Electrochim Acta*. 282, 758–766.
- [286] Z. Li, Y. Zhang, T. Liu, X. Gao, S. Li, M. Ling, C. Liang, J. Zheng, Z. Lin, (2020), “Silicon Anode With High Initial Coulombic Efficiency By Modulated Trifunctional Binder For High-Areal-Capacity Lithium-Ion Batteries”, *Adv Energy Mater*. 10, 1903110.
- [287] J. Wang, F. Ren, J. Yu, L. Copeland, S. Wang, S. Wang, (2019), “Toward A Better Understanding Of Different Dissolution Behavior Of Starches In Aqueous Ionic Liquids At Room Temperature”, *ACS Omega*. 4, 11312–11319.
- [288] J.-Y. Eom, L. Cao, (2019), “Effect Of Anode Binders On Low-Temperature Performance Of Automotive Lithium-Ion Batteries”, *J Power Sources*. 441, 227178.
- [289] Z. Wan, Y. Huang, X. Zeng, X. Guo, Z. Wu, M. Tian, G. Wu, M. Ling, Z. Li, X. Gao, C. Liang, (2021), “Peach Gum As An Efficient Binder For High-Areal-Capacity Lithium–Sulfur Batteries”, *Sustainable Materials And Technologies*. 30, E00334.
- [290] Q. Gong, L. Hou, T. Li, Y. Jiao, P. Wu, (2022), “Regulating The Molecular Interactions In Polymer Binder For High-Performance Lithium–Sulfur Batteries”, *ACS Nano*. 16, 8449–8460.
- [291] T. Zhang, F. Hu, W. Shao, S. Liu, H. Peng, Z. Song, C. Song, N. Li, X. Jian, (2021), “Sulfur-Rich Polymers Based Cathode With Epoxy/Ally Dual-Sulfur-Fixing Mechanism For High Stability Lithium–Sulfur Battery”, *ACS Nano*. 15, 15027–15038.
- [292] R. Guo, S. Zhang, J. Wang, H. Ying, W. Han, (2020), “One-Pot Synthesis Of A Copolymer Micelle Crosslinked Binder With Multiple Lithium-Ion Diffusion Pathways For Lithium–Sulfur Batteries”, *Chemsuschem*. 13, 819–826.

- [293] F. Xiao, X. Yang, T. Yao, H. Wang, A.L. Rogach, (2022), “Encapsulation Of Selenium In MOF-Derived N,O-Codoped Porous Flower-Like Carbon Host For Na-Se Batteries”, *Chemical Engineering Journal*. 430, 132737.
- [294] D. Zhao, L. Wang, M. Qiu, N. Zhang, (2021), “Amorphous Se Restrained By Biomass-Derived Defective Carbon For Stable Na–Se Batteries”, *ACS Appl Energy Mater.* 4, 7219–7225.
- [295] M.H. Aboonasr Shiraz, H. Zhu, J. Liu, (2020), “Nanoscale Al₂O₃ Coating To Stabilize Selenium Cathode For Sodium-Selenium Batteries”, *J Mater Res.* 35, 747–755.
- [296] M.H.A. Shiraz, P. Zhao, J. Liu, (2020), “High-Performance Sodium–Selenium Batteries Enabled By Microporous Carbon/Selenium Cathode And Fluoroethylene Carbonate Electrolyte Additive”, *J Power Sources.* 453, 227855.
- [297] L. Zeng, W. Zeng, Y. Jiang, X. Wei, W. Li, C. Yang, Y. Zhu, Y. Yu, (2015), “A Flexible Porous Carbon Nanofibers-Selenium Cathode With Superior Electrochemical Performance For Both Li-Se And Na-Se Batteries”, *Adv Energy Mater.* 5.
- [298] Q. Zhao, Y. Meng, L. Su, W. Cen, Q. Wang, D. Xiao, (2022), “Nitrogen/Oxygen Codoped Hierarchical Porous Carbons/Selenium Cathode With Excellent Lithium And Sodium Storage Behavior”, *J Colloid Interface Sci.* 608, 265–274.

ÖZGEÇMİŞ

Zeynep Erdöl, 2012 yılında Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliğini Onur derecesiyle tamamladı. 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında başladığı yüksek lisans öğrenimini 2016 yılında yüksek onur derecesiyle tamamladı. Aynı yıl doktora eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana bilim Dalında başladı. 2017 yılından itibaren Türk-Alman Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Teknolojileri bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Z. Erdol, A. Ata, R. Demir-Cakan, Assessment on the Stable and High-Capacity Na–Se Batteries with Carbonate Electrolytes, ChemElectroChem. 9 (2022). <https://doi.org/10.1002/celc.202200465>.

Z. Erdol, A.C. Yüzer, N. Kılıç, M. Ince, A. Ata, R. Demir-Cakan, Tetraiodo nickel phthalocyanine electrocatalyst enables superior Na–Se battery performances by enhancing the utilization of Na₂Se, J Power Sources. 579 (2023) 233297. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233297>.