

T.C.
SİNOP ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
DİSİPLİNLERARASI NÜKLEER ENERJİ VE ENERJİ
SİSTEMLERİ ANABİLİM DALI



BATARYA ELEKTROLİT MATERYALİ VE OPTOELEKTRONİK
AYGIT OLARAK İYONİK SIVILARIN YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

KÜRŞAT ARDUÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
PROF. DR. MUSTAFA KARAKAYA

SİNOP- 2023

TEZ KABUL

KÜRŞAT ARDUÇ tarafından hazırlanan “**BATARYA ELEKTROLİT MATERYALİ VE OPTOELEKTRONİK AYGIT OLARAK İYONİK SIVILARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı bu çalışma, **15.06.2023** tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda **OYBİRLİĞİ** ile **BAŞARILI** bulunarak, jürimiz tarafından **YÜKSEK LİSANS tezi** olarak kabul edilmiştir.

Başkan (Danışman)	Prof. Dr. Mustafa KARAKAYA Sinop Üniversitesi / Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi	İmza
Üye	Prof. Dr. Murat YILDIZ Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi / Kamil Özdağ Fen Fakültesi	İmza
Üye	Doç. Dr. Selahattin BARDAK Sinop Üniversitesi / Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi	İmza

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Fadime DİRİK

.....

ETİK BEYANI

Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklikyapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Kürşat ARDUÇ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BATARYA ELEKTROLİT MATERYALİ VE OPTOELEKTRONİK AYGIT OLARAK İYONİK SIVILARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

KÜRŞAT ARDUÇ

SİNOP ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
DİSİPLİNLERARASI NÜKLEER ENERJİ VE ENERJİ SİSTEMLERİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. MUSTAFA KARAKAYA

Elektrik-elektronik tabanlı cihazlara olan ilginin artması, teknolojik iletişim kaynaklarının gelişmesi enerji depolama sistemleri üzerine araştırma-geliştirme faaliyetlerini hızlandırmıştır. Bu çalışmada kimyasal enerji depolama teknolojileri sınıfında bilimsel çalışmalar ve endüstriyel üretim tasarım açısından önemli bir potansiyele sahip şarj edilebilir bataryalar ve elektrolit materyal olarak iyonik sıvılar hakkında bilgi verilmiştir. Kimyasal sentezler, elektrokimyasal ve fotovoltaik özellikler alanında iyonik sıvılar için deneysel analizler son yıllarda oldukça artmıştır. Bunun yanında bilimsel çalışmalarda kuantum mekaniksel modelleme tekniklerinin de kullanılması, malzemelerin araştırma geliştirme maliyetlerinde tasarruf sağlamaktadır. Ayrıca iyonik sıvılar için doğrusal olmayan optik ölçüm teknikleri, deneysel çalışmalar ve teorik hesaplamalarda dikkat çekicidir.

Bu tez çalışmasında kuantum mekaniksel hesaplamalar ve elektronik yapı hesaplama yöntemleriyle iyonik sıvıların katyon-anyon etkileşimleri, $[Anyon^-]-n[Li^+]$ yapısal özellikleri, geçiş durumu analizleri, doğrusal olmayan optik özellikleri incelenmiştir. Seçilen ve tasarlanan iyonik sıvı yapıları için güçlü hidrojen bağları ve katyon-anyon bağlanma yetenekleri literatürdeki kristalografik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Hidrojen bağ eksenleri üzerindeki proton pozisyonlarına göre oluşan formlar ve geçiş durumları, potansiyel enerji yüzey taraması ile modelleme yapılmıştır. Katyon-anyon ve $[Anyon^-]-n[Li^+]$ etkileşim enerjileri, Grimme dispersiyon modellerinin D2, D3 versiyonları ve CP yaklaşımı hesaplamaları yardımıyla yapılmıştır. Elektrik dipol moment, polarize edilebilirlik, birinci-ikinci yüksek polarize edilebilirlik değerleri statik ve dinamik olarak hesaplanmıştır. Etkin ve kararlı yapılar, doğrusal olmayan optik özellikler açısından değerlendirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELE: İyonik Sıvılar; Elektrolitler; Optik Etkiler; Yoğunluk Fonksiyon Teori

Haziran 2023, 49 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL PROPERTIES OF IONIC LIQUIDS AS BATTERY ELECTROLYTE MATERIAL AND OPTOELECTRONIC DEVICE

KÜRŞAT ARDUÇ

SINOP UNIVERSITY INSTITUTE OF GRADUATE PROGRAMS
DEPARTMENT OF INTERDISCIPLINARY NUCLEAR ENERGY AND
ENERGY SYSTEMS

SUPERVISOR: Prof. Dr. MUSTAFA KARAKAYA

The increasing interest in electrical-electronic based devices and the development of technological communication resources have accelerated research and development activities on energy storage systems. In this study, information is given about rechargeable batteries, which have an important potential in terms of scientific studies and industrial production design in the class of chemical energy storage technologies, and ionic liquids as electrolyte material. Experimental analysis for ionic liquids has been increasing in recent years in the field of chemical syntheses, electrochemical and photovoltaic properties. In addition to experimental studies, the use of quantum mechanical modeling techniques in scientific studies provides savings in research and development costs of materials. Also, nonlinear optical measurement techniques for ionic liquids are remarkable in experimental studies and theoretical calculations.

In this thesis, cation-anion interactions, $[\text{Anion}^-]-n[\text{Li}^+]$ structural properties, transition state analyzes, nonlinear optical properties of ionic liquids were investigated using quantum mechanical and electronic structure calculation methods. Stronger hydrogen bonding and cation-anion bonding abilities for selected and designed ionic liquid structures were compared with the crystallographic results in the literature. The structures and transition states formed according to the proton positions on the hydrogen bond axes were modeled by potential energy surface scanning. Cation-anion and $[\text{Anion}^-]-n[\text{Li}^+]$ interaction energies were calculated with the help of Grimme dispersion models D2, D3 versions and CP approximation calculations. Electric dipole moment, polarizability, first-second hyperpolarizability values were calculated statically and dynamically. More efficient and stable structures were evaluated in terms of nonlinear optical properties.

KEYWORDS: Ionic Liquids; Electrolytes; Optical Effects; Density Functional Theory

June 2023, 49 pages

TEŞEKKÜR

Değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa KARAKAYA'ya bu tez çalışması sürecinde bana rehberlik ettiği için teşekkür ederim.

Moral ve motivasyon vererek, çalışmalarımı tamamlamam için her zaman yanımda olan kıymetli annem Birsen ARDUÇ ve babam Kadir ARDUÇ'a teşekkür ederim

Sevgili eşim Kübra ARDUÇ'a bu tez çalışmasını tamamlamak için bana verdiği destek, cesaret ve sevgiden dolayı teşekkür ederim.



Kürşat ARDUÇ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ KABUL.....	ii
ETİK BEYANI.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Şarjlı Batarya Teknolojisi	3
2.2. İyonik Sıvılar.....	4
2.3. Doğrusal Olmayan Optik Etkiler Üzerine Uygulamalar	10
3. MATERYAL VE YÖNTEM	11
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	14
4.1. İyonik Sıvıların Yapısal Özellikleri Üzerine Hesaplamalar	14
4.2. İyonik Sıvıların Geçiş Durumu Simülasyonları.....	17
4.3. Elektrolit Materyaller Olarak Anyon-Lityum Etkileşimleri.....	20
4.4. Optoelektronik Malzemeler Olarak İyonik Sıvıların Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri	25
5. SONUÇ	30
KAYNAKLAR	32
ÖZGEÇMİŞ	39

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 4.1 Yoğunluk Fonksiyon Teori yöntemiyle hesaplanan İL1-3 yapılarında hidrojen bağı yapısal parametreleri	16
Tablo 4.2 Yoğunluk Fonksiyon Teori yöntemiyle hesaplanan İL1-3 yapıları için toplam enerji ve anyon-kasyon etkileşim enerji, ΔE , değerleri	19
Tablo 4.3 $[Anyon^-]-n[Li^+]$ etkileşim enerjileri	24
Tablo 4.4 İL1-3 için DFT yöntemiyle hesaplanan elektrik dipol momentler, μ_{tot} (Debye), ve bileşenleri	25
Tablo 4.5 İL1-3 için DFT/B3LYP ile hesaplanan statik $\langle \alpha \rangle$, β_{tot} , $\langle \gamma \rangle$ ve bileşenleri	26
Tablo 4.6 İL1-3 için DFT/B3LYP yaklaşımında hesaplanan frekansa bağlı* $\langle \alpha \rangle(-\omega; \omega)$, $\beta-V$, $\langle \gamma \rangle(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ ve $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 'nin seçilen bileşenleri.	28

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 4.1 İL1-3 için B3LYP fonksiyonel yaklaşımıyla hesaplanan optimize edilmiş moleküler modellemeler.....	15
Şekil 4.2 (a) İL1 ve (b) İL2 için proton konumlarına göre potansiyel enerji yüzey tarama grafikleri	18
Şekil 4.3 Anyon–Lityum etkileşiminde CP yaklaşımıyla etkileşim enerjilerinin grafiği. x eksenini $S-[Li^+]$ mesafelerini gösterir.	22
Şekil 4.4 (a) $[anionX^-]-[Li^+]$, (b) $[anionX^-]-2[Li^+]$, (c) $[anionY^-]-[Li^+]$ ve (d) $[anyonY^-]-2[Li^+]$ etkileşimlerini gösteren B3LYP fonksiyonel yaklaşımıyla optimize edilmiş moleküler modellemeler.....	23

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

SO_2	: Kükürt dioksit
LiClO_4	: Lityum perklorat
Li	: Lityum
Cl	: Klor
NaClO_4	: Sodyum Perklorat
EtSO_4^-	: Etil Sülfat
TiO_2	: Titanyum Dioksit
MWh	: Megawatt Saat
kWh	: Kilowatt Saat
nm	: Nanometre
LiMn_2O_4	: Manganez Spinel
PVP	: Polivinilpiridin
I^-	: İyodür
I_3^-	: Triiyodür
MnO_2	: Manganez Oksit
NaPF_6	: Sodyum Heksafluorofosfat
C	: Karbon
H	: Hidrojen
N	: Azot
O	: Oksijen
D	: Debye
$\text{\AA}$	: Ångström
S	: Kükürt

Kısaltmalar

İL	: İyonik Likit
DSSC	: Boya Duyarlı Güneş Hücresi
LIB	: Lityum İyon Bataryalar
NLO	: Doğrusal Olmayan Optik
THG	: Üçüncü Harmonik Nesil
DFT	: Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
SHG	: İkinci Harmonik Nesil
LSDA	: Lokal Spin Yoğunluk Yaklaşımı
CGS	: Santimetre-Gram-Saniye
CP	: Counterpoise
B3	: Becke'nin Üç Parametrelili Değişim Fonksiyonu
LYP	: Lee-Yang-Parr Korelasyon Değişim Fonksiyoneli
HF	: Hartree-Fock
YDMO	: En Yüksek Dolu Orbital Enerjisi
DBMO	: En Düşük İlgil Edilmemiş Boş Orbital Enerji

1. GİRİŞ

Enerji, geçmişten günümüze kadar hayati bir öneme sahiptir. İnsanlar var olabilmek için enerjiye ihtiyaç duyarlar. Enerji son zamanlara kadar yenilenemeyen kaynaklardan kullanılmıştır, bu enerji kullanımı dünyamızda büyük bir çevresel tahribata yol açmıştır. Küresel ısınma bunun en büyük sonuçlarından. Günümüz teknolojisinde artık yenilenebilir enerji kaynakları büyük bir pay sahibidir. Gün geçtikçe ülkelerdeki nüfus artmakta ve buna bağımlı olarak enerji ihtiyacı artmaktadır. Ülkeler bu ihtiyacı göz önünde bulundurarak yatırımlarını yenilenebilir enerji kaynaklarına yapmaktadır. Toplumda tasarruf bilincini oluşturmak ve israfı en aza indirmek için etkinlikler düzenlenmektedir.

Enerji kaynakları, yenilenemez ve yenilebilir enerji kaynakları olarak iki ana katagoride sınıflandırılmaktadır. Yenilebilir enerji kaynakları doğada bulunan ve tükenmeyen kaynaklardır. Su, rüzgâr, güneş vb. kaynaklar tükenmeyen kaynaklardır, günümüz teknolojisinde bu kaynaklardan en elverişli şekilde faydalanmaya çalışıyoruz. Yakın gelecekte bu kaynakların önemi git gide artacaktır.

İnsanlık günümüzde de birçok alanda yenilenemeyen enerji kaynaklarını kullanmaktadır. Bu bilinçsiz kullanım dünyamızda gözle görülür ölçüde kötü etkiler bırakmaktadır. Karbondioksit salınımının gün geçtikçe arttığı ve küresel ısınmanın göz ardı edilemeyecek kadar etkileri olması bu kaynakların bilinçli kullanımı konusunda insanları düşündürmüştür. Yenilenemeyen kaynaklar bilinçli kullanılırsa dünyamız açısından güzel bir gelecek hayalleri kurabiliriz, bu kaynakların kullanımında oldukça tasarruflu olmalı ve israfı önlemeliyiz.

Gelişen teknoloji ve buna bağımlı olarak kullandığımız cihazlarda gelişmiştir. Örneğin kullandığımız cep telefonları günümüzde adeta vücudumuzun bir parçası haline gelmiştir. İlk dönemde sadece iletişim amaçlı kullanılan telefonlar şu anda hem fotoğraf çekiyor hem ses kaydediyor hem de araştırma için kullanılabilir. Bu birden fazla yönüyle kullanılan cep telefonlarının enerji ihtiyacı da artmıştır.

Savunma sanayi, havacılık, uzay bilimleri iletişim teknolojilerinin, mobil iletişim aygıtlarının ve elektrikli otomotiv sektöründe enerji kaynaklarının hızla gelişmesi; tekrarlı şarj edilebilen bataryalar üzerindeki araştırmalara bağlıdır. Lityum iyon

bataryalar (LİB), lityum polimer bataryalar, sodyum sülfür bataryalar, gümüş çinko bataryalar, nikel metal hidrit bataryalar, nikel kadmiyum bataryalar tekrar şarj edilebilir bataryalar arasındadır. LİB'ler; yüksek enerji verimi, yüksek enerji yoğunluğu, geniş sıcaklık aralığında çalışma yeteneği, hızlı şarj kabiliyeti ve güçlü deşarj kapasitesi bakımından diğer pillere göre avantajlıdır (Polat ve Keleş, 2012; Linden ve Reddy, 2002).

LİB'ler anot, katot ve elektrolit olarak ana bileşenlerden oluşur ve anot materyali negatif elektrot, katot materyali ise pozitif elektrot görevindedir. Katot materyaller genellikle tünel veya tabakalı yapılara sahip metal oksitlerden oluşurken anot materyalleri tabakalı yapılara sahiptir. Bu materyallerin karakteristik özellikleri sebebiyle batarya hücrelerinin şarj ve deşarjında lityum iyonları katot ve anot arasında karşılıklı olarak yer değiştirebilmektedir (Polat ve Keleş, 2012; Ozawa 2009; Nazri ve Pistoia,2009). Katot malzemelerinin daha düşük özgül (spesifik) kapasiteleri anot malzemelerle kıyaslandığında, bataryaların enerji yoğunluğu için sınırlayıcı bir faktördür. Bu yüzden tekrar şarj edilebilen lityum pilleri için yüksek kapasiteli katot malzemeleri optimize etmek ve geliştirmek te teknoloji dünyasında son derece talep görmektedir.

2. GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Şarjlı Batarya Teknolojisi

Bataryalar kimyasal enerjiyi elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme yaparak elektriksel enerjiye çeviren aynı zamanda elektrik enerjisini de kimyasal olarak depolayabilen sistemlerdir.

Elektrokimyasal enerji dönüşümü sağlayan şarjlı bataryalar, deşarj sonrası ters elektrik akım çevrimiyle orijinal durumuna dönüştürülebilirler ve bu çevrimin tekrarlı olması da bu bataryaları birincil pillerden ayıran özelliktir (Brodd, 2009; Turan ve Yönetken, 2016). Emisyon salınımını azaltan veya sıfıra düşüren elektrikli, hibrit araçların güç kaynağı olarak kullanılan şarjlı bataryalara talebin artması, bataryalarda elektrokimyasal özelliklerin geliştirilmesine neden olmuştur (Linden ve Reddy, 2002). Geri dönüşümlü olmaları, temelde şarj sürelerinin kısa olması, şarj-deşarj çevrim ömrünün artışıyla enerji verimliliğine sahip olmaları, kimyasal reksiyonlara karşı batarya bileşenlerinin dayanımı gibi nitelikler bu teknolojilerin geliştirilmesinde önemli başlıklardandır.

Kocaman (2013) çalışmasında, kimyasal enerji depolama teknolojileri olarak şarj edilebilir bataryaların çeşitlilik ve özellikleri hakkında bilgi vermiştir. Buna göre, 100 yıllık pillerin gelişmiş sürümü olan kurşun asit piller, araçların motor kısmında güç sağlamak amacıyla kullanılır. Negatif elektrot kısmında kurşun, pozitif elektrotta ise kurşun dioksit kullanılmakta ve elektrolit olarak sülfürik asit tercih edilmektedir. Akış piller; elektrikli araçlarda, kesintisiz güç kaynaklarında uygulanabilir ve sabit depolama sistemlerinde 1 KWh – 10 MWh aralığında kapasite kullanımına sahiptirler. Lityum-iyon piller % 90 üzeri verimliliğe sahiptirler ve iç dirençleri de düşük olduğundan yaygın olarak kullanılır. Yüksek verimle çalışabilmeleri için maksimum kapasitelerinde uygun sıcaklık değerlerinde bulunmaları gereklidir. Elektrikli araçlarda enerji dağıtım kalitesinin önemli olduğu yerlerde ve sabit depolama yapılacak alanlarda tercih edilen en popüler pillerdir. Diğer pillerle karşılaştırıldığında daha hafiftirler. Bu pillerin dezavantajı ise üretim yapıldığı andan itibaren kullanım ömrü başlamaktadır yani üretimi olduktan sonra şarj edilip edilmeseler de ömürleri üretim tarihinden itibaren azalamaya başlar. Metal-hava pillerde katot kısmında oksijen, anot kısmında demir

lityum, magnezyum gibi metaller bulunmaktadır. Metal–hava piller lityum iyon pillere göre yüksek enerji yoğunluğuna ve ekonomik maliyete sahiptirler. Li-iyon pillere kıyasla, li-metal pillerin enerji depolama potansiyellerinin pilin ağırlığına oranları yüksektir. Lityum-metal bataryaların araştırma geliştirme çalışmaları öncelikli olarak elektrikli araçlar içindir. Sodyum pillerin de ticari olarak kullanımı mevcut fakat öncelikli olarak sabit depolamalı sistemler için uygulanmaktadır. Sodyum pillerde elektrot olarak sodyum ya da sodyum bileşikleri kullanılmaktadır. Nikel kadmiyum piller, sulu potasyum hidroksit elektrolit içerisinde bir nikel ve kadmiyum elektroda sahiptir. Verimlilikleri %75 oranında olup acil aydınlatma alanlarında, telekomünikasyon sistemlerinde, uzay araçlarında ve güneş enerji sistemlerinde geniş kullanım alanına sahiptirler. Kurşun asit pillere göre yüksek enerji yoğunluğuna ve uzun ömre sahiptirler ancak daha maliyetlidirler (Kocaman, 2013).

2.2. İyonik Sıvılar

İyonik sıvı, 100 °C altındaki sıcaklıklarda sıvı tuzlardır ve Paul Walden tarafından 1914'te keşfedilmiştir (Bardak, 2013). Sıvı tuzlar 300-600 °C sıcaklık aralığında sıvı olarak bulunabilen inorganik tuzlardır ve –96 °C kadar çok düşük sıcaklıklarda da sıvı halleri bulunabilir (URL-1, 2022).

Atalay vd. (2015), iyonik sıvıların özellikleri ve kullanım alanları için bilgiler verdiği çalışması mevcuttur. Buna göre iyonik sıvılar bir katyon ve anyon yapıdan oluşur. Genelde anyonlar küçük yapısal zincirlerden oluşurken, katyonlar daha fazla alkil zincirindeki yapılardır. İyonik sıvıları oluşturan anyonlar; Cl, Br, BF₄, CF₃, SO₃, (OTf), (NTf₂) gibi yapılardır. Çözücü özelliği yüksek iyonik sıvıların sıvılaşma sıcaklık aralığı da geniştir. Bu yapıların kimyasal ve fiziksel özellikleri, anyon ve katyonlarındaki alkil zincirinin uzunluğuna göre değişiklik göstermektedir. İyonik sıvıların yapısal özelliklerinde, anyon-katyon etkileşim geometrisine göre genelde anyonlar su ile karışabilme özelliğini belirlerken, katyonlar hidrojen bağlanması gibi özellikleri kapsar. Bu yapılarda anyon değişimleri, yoğunluk ve viskozite gibi özellikleri değiştirmektedir. İyonik sıvıların katyonları organik yapıda ve anyonları da inorganik/organik yapıda ise yanmazlık özelliği ile ekzotermik reaksiyonlar için önemli hale gelir. Ayrıca iyonik sıvılar, organik ve inorganik bileşikleri büyük ölçüde çözebildiğinden aynı fazdaki reaktiflerin farklı bileşimlerin çözülmesi için oldukça önemlidir. Geniş sıcaklık

aralığına sahiptirler ve geleneksel moleküler çözücülere, elektrolit sistemlerine nazaran kimyasal ve elektrokimyasal süreçlerde daha çok kinetik kontrolü sağlanması mümkündür. Bu özelliğinde dolayı ekstraksiyon, çöktürme ve kristalizasyon gibi sıcaklığa bağlı ayırma teknikleri için de avantajdır. Erime noktasının düşük olması elektrokimyasal reaksiyonların kapsamını arttırmaktadır. İyonik sıvılar özelliklerinden yanmazlık, düşük buhar basıncı, organik ve inorganik her bir elemanını çözebilir, termal kararlılık, yüksek ve geniş elektrokimyasal kararlılık gibi avantajlı özellikleriyle bir çok teknoloji ve endüstri alanında kullanılabilir (Atalay vd., 2015).

Şarjlı bataryalardan lityum pilleri ve elektrolit materyal olarak iyonik likitler için deneysel ve hesaplamalı teorik çalışmalar her geçen gün sayı ve nitelik olarak artmaktadır. Bu çalışmaların yakın tarihçesi özetlenirse, lityum pilleri ile ilgili araştırmalar, 1950'lerde başlamış ve Lityum-metal'in; kaynaşmış tuzlar, sıvı SO_2 veya LiClO_4 organik elektrolitler gibi birçok sulu olmayan elektrolitte stabil olduğu görülmüştür (Jasinski, 1967). Lityum birincil pillerin ticarileşmesi, 1960'ların ve 1970'lerin sonlarında nispeten hızlı bir şekilde devam etmiştir (Brandt, 1994). Halen üretilmekte olan oda sıcaklık sistemlerinden bazıları; lityum/sülfür dioksit (Li/SO_2) hücreler (Fraaij ve ark., 1970), lityum/manganez oksit (Li/MnO_2) hücreler (Ikeda vd., 1975), lityum/polikarbon monoflorür ($\text{Li}(\text{CF}_3)_n$) (Fukuda ve Lijima, 1975), lityum/iyodin-polivinilpiridin ($\text{Li}/\text{I}(\text{PVP})$) hücrelerdir (Moser, 1972; Schneider ve Moser, 1972). Exxon tarafından, 1970'lerin ortalarında elektronik saatler için koin tipi bir hücre olarak Li/TiS_2 sisteminin ticarileştirme programının açıklanmasıyla, oda sıcaklığında tekrar şarj edilebilir bataryaların gelişimi yeni bir ivme kazanmıştır (Whittingham, 1976).

1990'larda şarj edilebilir lityum piller için bileşen ve sistem geliştirme çalışmalarında anot materyal olarak Lityum-karbon (LiC_6) (grafit), katot olarak manganez spinel (LiMn_2O_4) yapıları ve elektrolitler olarak ta polimer ve plastikleştirilmiş polimerler dikkat çekmiştir (Brandt, 1994). Son zamanlarda, iki veya daha fazla bileşimsel veya yapısal fazdan oluşan nano yapıları katı hal malzemeleri dikkate alınmıştır (Nazar vd., 2001). LİB' ler için anot malzemeleri olarak grafitinkinden daha yüksek spesifik kapasitelere ulaşmayı amaçlayan metal oksitlerin nano materyalleri üzerine Wang vd. (2010), tarafından ayrıntılı çalışmalar yapılmıştır. Grafen; geniş yüzey alanı, yüksek

iletkenliği, esnekliği ve kimyasal stabilitesi nedeniyle enerji uygulamaları için aktif nano materyalleri barındıran mükemmel bir alt tabakadır (Wang vd., 2010).

Jung vd. (2011), yüksek enerji yoğunluklarına sahip, düşük maliyetli, uzun ömürlü 500 çevrimden daha yüksek bir hıza ve 20 ila 55 °C bir çalışma sıcaklığı aralığına kadar olan hızlarda çevrim yapılabilen bir lityum-iyon pil performansı yayınlamıştır. Yeni bir tuz çözücü elektrolit sınıfıyla ilgili yapılan çalışmada ise, yeni nesil yüksek enerjili şarj edilebilir lityum pillerde metalik lityum anottaki şekil değişikliğinin etkili bir şekilde bastırılması yoluyla çevrimsel ve güvenlik performansının önemli ölçüde artırıldığı gözlenmiştir (Suo vd., 2013).

Yakın zamanda Wang vd. (2018), lityum iyon piller için anottaki katı elektrolit interfaz (SEI) filmlerinin araştırılmasında yenilikçi modelleme işlemi, elektrolit indirgeme reaksiyonlarının kinetiği ve termodinamiği, SEI oluşumu, pil performansı ile SEI özelliklerinin korelasyonu ve yapay SEI tasarımını kapsayan etkili bir çalışma yayınlanmıştır. Giffin (2016) çalışmasında; magnezyum, sodyum, alüminyum, çinko gibi metallere dayanan pil teknolojilerinin, özellikle hammadde bolluğu ve maliyeti açısından avantajlı olduğunu ancak lityum iyon pillerle kıyaslandığında hala araştırma ve geliştirme faaliyetlerinin başlangıç aşamasında olduğunu yayınlamıştır. Son yıllarda, lityuma dayanmayan birçok farklı yeni batarya bileşenleri, araştırmaların konusu olmuş ve geleceğin bataryalarında olası anot ve katot kombinasyonları sunulmuştur. Elektrokimyasal performansı yüksek olan elektrolitler, hücre ömrünü uzatır, elektrokimyasal olarak sistemin yeniden şarj edilebilir olmasını sağlar ve batarya güvenliğini artırmaktadır. İyonik likitler (İL'ler), elektromekanik ve elektrokimyasal alanda ve ağır metallerin geri dönüşümleri, kimyasal algılayıcılar için çözücü malzeme olarak bilimsel literatürde kullanılmaktadır. Anyon ve katyonlar arasında elektrostatik etkileşimler zayıf olduğu için İL'ler 100 °C' nin altında hatta birçok oda sıcaklığında sıvı olan tuzlardır. Bis(tri-floro metansülfonil)imid (TFSI) ve bis(florosülfonil)imid (FSI); etkin stabilite, iletkenlik ve SEI oluşturma yeteneği bakımından pil uygulamalarında en popüler anyonlardır (Giffin, 2016; MacFarlane vd., 2016). Lityum iyon bataryalarda kullanılan İL'lerin bazı avantajlı ve dezavantajlı yönleri vardır. İyonik piller organik elektrolitler olarak, yüksek iyonik iletkenlik ve iyi bir SEI oluşturma kabiliyeti açısından etkin özellikler gösterirken, kimyasal stabilite, genel güvenlik ve çevre dostluğu gibi özellikler açısından dezavantajlıdırlar (Giffin, 2016; Kalhoff vd.,

2015; Xu, 2014) İyon pillerle ilgili çalışmaların önemli bir bölümü, uygun bir lityum tuzunun eklenmesiyle oluşturulan elektrolitleri içermektedir. Sodyum, lityuma kıyasla daha yüksek bir bollukta bulunur. Endüstriyel ve akademik Ar-Ge çalışmalarında sodyum iyon bataryaların büyük bir bölümü, NaClO_4 veya NaPF_6 gibi sodyum tuzları ile organik karbonat elektrolitlerini kullanır (Giffin, 2016). Sodyum triflorometansülfonat (triflat, NaTf), NaClO_4 , NaFSI ve NaPF_6 gibi sodyum tuzları organik elektrolitlerde kullanılmaktadır. Lityum iyon bataryaların dışında sodyumdan başka magnezyumun kullanılması, esas olarak daha yüksek volümetrik enerji yoğunluğu hedefleri ile ilişkilidir ve aynı enerjinin, bir magnezyum metal anodu kullanılarak elde edilebilen daha küçük bir hücrede depolanmasını sağlar. Magnezyum metal anodu, yüksek volümetrik enerji yoğunluğu bakımından diğer metal anotlara göre avantajlıdır. Yani enerjinin daha küçük bir hücrede depolanması mümkündür. Metal anot ve elektrolit arasındaki ara yüzde oluşan interfazın yapısı, magnezyum ve Lityum pilleri arasında en önemli farklardandır (Giffin, 2016).

Oda sıcaklığında erimiş tuzlar, yüksek enerji yoğunluklu piller, fotoelektrokimyasal güneş pilleri, elektrokromik pencereler, elektrokimyasal mekanik aktüatörler, elektrokaplama ve kapasitör gibi çeşitli elektrokimyasal cihazlar için güvenli elektrolitler olarak büyük ilgi görmüştür. Oda sıcaklığında erimiş tuz sistemleri çoğunlukla perflorlu serilerden seçilen çeşitli anyonlarla birlikte tipik olarak, kuaterner amonyum, piridinyum, pirrolidinyum, pirazolyum, triazolyum, fosfonyum ve özellikle imidazolyum gibi organik katyonları içerir. İlginçtir ki, hem lityum bis(triflorometan sülfon) imid ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiTFSI) hem de asetamid (CH_3CONH_2) katı olmasına rağmen, karışımları oda sıcaklığında uygun bir molar oran aralığında sıvıdır (Hu, 2005). Hu vd. (2005) tarafından LiTFSI /asetamid kompleksinin sıvı oluşum mekanizması Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) ve FT-Raman spektroskopisi ile araştırılmıştır. Spektroskopik çalışmalar, TFSI^- anyonlarındaki SO_2 grubunun hidrojen bağı yoluyla asetamid yapısında NH_2 grubu ile etkileşime girmesine karşılık, Li^+ iyonlarının asetamid bileşiğinde C=O grubu ile koordine olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu çalışmada, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamasına dayalı olarak düşük sıcaklık ve yüksek iletkenliğe sahip bir LiX/RCONH_2 erimiş tuz sistemi oluşturmak için LiX ve RCONH_2 ($\text{R} = -\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CF}_3$) arasındaki orta düzeyde etkileşimin uygun olduğu bulunmuştur (Hu, 2005).

Wishart (2009), iyonik sıvıların enerji ve diğer kaynakların üretimi, depolanması, verimli kullanımı gibi uygulamalarına ilişkin çalışmasında; İL'lerin elektrik olarak güneş enerjisinin yakalanması ve dönüştürülmesinde, daha temiz yakıtlar için ham biyokütle veya fosil kaynakların dönüştürülmesi ve gelişmiş nükleer enerji teknolojilerin etkinleştirilmesi üzerine incelemeler yayınlanmıştır. Solar foto dönüşümlerde; boya duyarlı güneş pili (DSSC) elektrolitleri olarak iyonik sıvıların iletkenlikleri, düşük uçuculukları ve termal kararlılıkları detaylı incelenmiştir (Wishart 2009; Grätzel 2003).

DSSC'ler, bir yarı iletken üzerine absorbe edilen metal kompleks veya organik boya kullanır. Boya tarafından bir elektronun yakalanması, TiO_2 'ye bir elektron elde etmek için uyarılmasına neden olur. Oksitlenmiş boya, elektrolit içindeki bir yük taşıyıcısı (iyodür anyonu, I^-) tarafından indirgenir ve elektron ile oksitlenmiş yapılar karşı elektrotta yeniden birleşerek devre tamamlanır. Bu teknolojiye viskoziteyi düşürmek ve böylece boşluk (hole) aktarımını optimum yapmak için I^- ve I_3^- 'e ilave olarak iyonik sıvıların katyon ve anyon karışımları kullanılır. Güneş enerjisinin dönüşümü için diğer bir teknoloji, güneş ışığını bir ısı transfer sıvısı içeren kaplara odaklamak için reflektör dizilerini kullanan sistemlerdir ve solar termal dönüşüm olarak adlandırılır. Isıtılan sıvı termoelektrik dönüşümü veya jeneratöre güç sağlayarak ısıyı elektriğe dönüştüren bir sistem aracılığıyla iletilir. Isıtılmış sıvı elektrik üretimi için yalıtılmış bir ortamda veya kapta çok geniş sıcaklık aralığında dayanmalıdır. Çoğu iyonik sıvılar, bu yüksek aralıklarda sıvı özelliğini korur, kararlıdır ve termal dönüşüm uygulamalarında uygunlukları test edilmiştir. Büyük ölçekli elektrik tesisatlarının yanında Akdeniz ülkelerindeki otel, hastane ve tatil köylerine doğrudan ısıtma ve iklimlendirme sağlamak için yine bu teknolojiler araştırılmakta ve geliştirilmektedir. (Wishart 2009; El Asmar 2008). İL'ler ilk geliştirme aşamalarında iletkenlik, geniş elektrokimyasal aç, sıvı durum (liquidus) aralığı, düşük uçuculuk ve termal olarak aktifleştirilmiş bataryalar gibi yüksek performans özellikleriyle enerji depolama elektrolitleri olarak kullanılmaktaydı. İL'ler neredeyse tüm batarya sistemlerinde araştırılmış olsa da lityum depolama aygıtlarında daha fazla geliştirme ve araştırma faaliyetlerine sahiptir. İL/Lityum ara yüzünde film oluşturulmasıyla ilgili daha fazla araştırma gerektiren konular olmasına rağmen kimyasal ve termal kararlılık özellikleri sebebiyle lityum metal anotlu pillerin gelişimi için İL'ler iyi bir seçimdir. Enerji depolama uygulamalarında diğer bir alan olan

süper kapasitörler, elektrot yüzeylerindeki iyonik türlerin adsorpsiyonu ile yapılan elektrokimyasal çiftli tabakaların oluşumu yoluyla enerji depolar. Süper kapasitörler çok geniş elektrot yüzey alanlarına sahip olacak şekilde tasarlanmıştır ve geleneksel dielektrik kapasitörlerden çok daha fazla yük depolayabilirler. Hızlı bir şekilde şarj ve deşarj edilebilirler ve bu nedenle enerji yoğunlukları daha düşük olmasına rağmen pillerden daha yüksek güç yoğunluklarına sahiptirler. Süper kapasitörlerin mobil elektrik sistemlerinde ve güç dağıtım sistemlerinde de birçok kullanımı vardır. Güç dağıtım sistemleri; enerji tasarrufunu önemli ölçüde iyileştirebilen rejeneratif frenleme, hızlanan elektrikli araçlar, kesintisiz güç kaynakları gibi sistemlerdir. İL'ler iyonik doğası, iletkenliği ve dayanıklılığı nedeniyle pillerin ve yakıt hücrelerinin performanslarını aktif olarak geliştiren süper kapasitörler için etkin özellikli materyallerdir (Wilkes, 2002; Galinski vd. 2006; Wishart 2009).

Taşınabilir elektrikli, elektronik cihazlara olan talebin artması ve elektrikli otomotiv endüstrisine artan ilgi nedeniyle şarj edilebilir piller üzerine yapılan araştırmalar her geçen gün değer kazanmaktadır. Fosil yakıtların azalması ve küresel ısınmanın yaşam üzerindeki olumsuz etkileri, yakın gelecekte enerji depolama cihazlarının önemini daha da artıracaktır. Lityum iyon bataryalar (LIB'ler), enerji depolama cihazları olarak yüksek enerji verimliliği, hızlı şarj, güçlü deşarj özellikleri ve CO₂ emisyonu için çevre dostu olmaları açısından diğer pil sistemlerine göre daha popülerdir (Linden ve Reddy, 2002). Erime noktası oda sıcaklığında veya altında olan erimiş tuzlar olarak tanımlanan İL'lerin ana bileşenleri, organik-inorganik anyonlar ve hacimli, asimetrik katyonlardır (Jin vd. 2014; Lin vd., 2018; Ohno vd., 2005).

Özetle, İL'ler termal ve elektrokimyasal stabilite değerlerinin makul, iyonik iletkenlik değerlerinin yüksek ve buhar basıncının düşük değerlerde olması açısından enerji depolama cihazlarında elektrolit materyal olarak kullanılmaktadır (Jin vd., 2014; Dupont vd., 2002; Rogers ve Seddon 2003; Forsyth vd., 2004). İL'lerin endüstriyel teknolojiye diğer uygulamaları da; robotik teknoloji için elektro elastik malzemeler, biyo-kataliz ve polimerizasyon için çözücüler, protein kristalizasyonu için analitik, termal akışkanlar için ısı depolaması olarak kullanılmasıdır (Hayakawa vd. 2001, Wu vd. 2001). Görünür ışık bölgesinde şeffaf olan İL'ler, optoelektronik uygulamalar için kullanılan seçkin bir özelliği ise etkili çözücüler olmalarıdır. Bazı İL'lerin boya duyarlı

güneş pili (DSSC) teknolojisinde, organik fotovoltaiik (OPV) sistemlerinde ve organik elektronikte kullanımı da oldukça yaygındır.

2.3. Doğrusal Olmayan Optik Etkiler Üzerine Uygulamalar

Literatürde bir kısım araştırmacılar doğrusal olmayan ölçüm teknikleri ve doğrusal olmayan optik (NLO) özelliklerin teorisi adı altında İL'lerin deneysel yaklaşımları ve hesaplamalı analizlerini yayınlamışlardır (Trejo-Durán vd., 2014). Makroskopik görünüm olarak Z-taraması ve mikroskobik görünüm olarak Optik Heterodinli Optik Kerr Etkisi (OHD-OKE), doğrusal (lineer) olmayan ölçümlerde kullanılan önemli deneysel tekniklerdir. Son birkaç yılda deneysel tekniklerle iletkenlik, viskozite, termo-optik doğrusal olmama ve ab initio hesaplamaları ile statik polarizasyon, NLO özellikleri olarak hiperpolarizasyon, harici elektrik alanının etkisi gibi alanlarda İL'ler üzerine çalışmalar yapılmıştır (Thawarkar vd., 2019; Trejo-Duran vd., 2012; Castellanos-Águila ve Trejo-Durán, 2018; Castellanos-Águila vd., 2019; Bardak vd., 2019).

NLO, sinyal işleme, veri depolama, sensörler ve telekom gibi bilgi teknolojisindeki uygulamaları içerir (Garmire, 2013). Elektro-optik özellikler olarak dipol polarizlenebilirlik, hiperpolarizabilite teorik çalışmaları ve kuantumsal hesaplama yöntemleri yeni NLO malzemelerinin tasarımı için önemli bir araştırma alanıdır (Karakas vd., 2016). Doğrusal olmayan optik süreçler, ikinci harmonik jenerasyon (SHG) ve üçüncü harmonik jenerasyon (THG) olarak sınıflandırılır. Frekans uzayının yüksek boyutlu olması nedeniyle, üçüncü dereceden NLO analizi ikinci dereceden daha etkilidir ve ikinci dereceden hiperpolarizasyon tarafından yönetilir (Karakas vd., 2016). İkinci harmonik nesilde, herhangi bir giriş optik dalgası, giriş frekansının iki katı olan bir çıkış dalgasına dönüştürülür ve kristal bir katı nedeniyle yayılan ışık, uygulanan frekansın ikinci ve üçüncü harmoniklerinde ışık üretir (Suresh ve Arivuoli, 2012). Örneğin, Nd:YAG lazerin (1064 nm dalga boyunda) ikinci harmonik nesili ve katıhal lazerleri yeşil ışığın (532 nm dalgaboyunda) en verimli kaynağı olmuştur (Garmire, 2013; Suresh ve Arivuoli, 2012).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

İkincil şarj edilebilir batarya sistemleri için yeni elektrolitler olarak iyonik sıvılar; imidazolyum, pirolidinyum, piridinyum, pirolidinyum, amonim ve fosfonyum gibi hacimli ve asimetrik katyonlardan oluşur. Anyonlar ise klorür, bromür ve iyodür gibi halojenürler ve asetat (AcO^-), tetrafloroborat (BF_4^-), hekzaflüorofosfat (PF_6^-), tetrakloroalüminat (AlCl_4^-), bis(triflorometansülfonil)imid (TFSI $^-$), etil sülfat (EtSO_4^-), disiyanamid ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), tiyosiyanat (SCN^-) gibi farklı inorganik ve organik anyonlardan oluşur (Lin vd., 2018; Ohno, 2005). İyonik sıvılar için kimyasal sentezler, elektrokimyasal ve fotovoltaiik özellikler için deneysel analizlerin yanında kuantum mekaniksel modelleme tekniklerinin kullanılması ile hesaplamalı analizlerde bilimsel literatürü zenginleştirmektedir. Kuantum kimyasal yöntemler genel olarak dalga fonksiyonunun kullanıldığı ab initio yöntemler, yarı deneysel yöntemlerden ve elektron yoğunluğunun kullanıldığı yoğunluk fonksiyon teorisinden oluşur (Atkins ve Friedman, 1997; Koman, 2018). Ayrıca bu yapılar için doğrusal olmayan optik ölçüm teknikleri, deneysel çalışmalar ve teorik hesaplamalar yapılmaktadır (Trejo-Durán ve ark., 2014). İyonik sıvıların yapısal-elektronik özellikleri, anyon-lityum/sodyum/alüminyum etkileşimleri, statik ve dinamik doğrusal olmayan polarize edilebilirlik, ikinci ve üçüncü mertebe yüksek polarize edilebilirlik hesaplarında deneysel çalışmalar ile yüksek uyumluluk sağlayan yoğunluk fonksiyon teorisi metodu yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metoda bağlı olarak zamana bağlı yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT), lokal spin yoğunluk yaklaşımı (LSDA), M05, M06, wB97XD ve DFT-D2/D3 yaklaşımlarının hesaplamalara katkısı önemlidir. Analitik çözümler, bilgisayarlı kuantum hesaplama metotlarının kullanıldığı yazılımlar olan GAMESS, GAUSSIAN 09W, AIMAll, MOLPRO, CACHE gibi paket programlar ile yapılmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi ve diğer bilgisayarlı kuantum mekaniksel hesaplama metotları; fizik, kimya ve malzeme bilimlerini içeren mühendislik alanlarında, bir molekülün yada yoğunlaştırılmış fazın elektronik yapısını incelemeye kullanılır. Yoğunluk fonksiyonel teoride, çok elektronlu sistemlerin özellikleri fonksiyonel yaklaşımlarla tanımlanır. Ayrıca kuantum mekaniksel hesaplamalarla, çok elektronlu sistemlerin ikinci/üçüncü mertebe doğrusal olmayan optik etkileri tanımlayan yüksek polarize edilebilirlik özelliklere sahip oldukları gösterilmektedir.

Bu tez çalışması; elektronik yapı teorisi ve hesaplamalı kuantum mekanik modelleme yöntemi ile seçilen İL'lerin anyon-katyon, anyon- $n\text{Li}^+$ etkileşimleri ve geçiş durum analizleri ile NLO hesaplamalarından oluşmaktadır. NLO hesaplamaları, bu çalışmada elektrik dipol momenti (μ), statik ve frekansa bağlı ($w=1064$ nm'de) dipol polarize edilebilirlik, birinci dipol hiperpolarize edilebilirlik ve dipol yönelimli ikinci dipol hiperpolarize edilebilirlik özellikleri içermektedir. Seçilen İL'ler, son yıllarda literatürde yayınlanan dimetilformamidyum bis(triflorometansülfonil)amid, (İL1) (Cardenas ve O'Hagan, 2016) ve 1-metil-1*H*-imidazol-3-yum metansülfonat (İL2)'dir (Hmissa vd., 2018). Ayrıca İL3 yapısı da teorik hesaplarını bu çalışma içeriğinde planladığımız ve dimetilformamidyum katyonu ile metilsülfonat anyonundan oluşan bir iyon çiftidir.

Çalışmamızda İL'lerin yapısal geometrik optimizasyonları, anyon-katyon/ $n[\text{Li}^+]$ etkileşim enerjileri ve NLO özellikleri için yaptığımız hesaplamaların temelini Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemi oluşturmaktadır (Hohenberg ve Kohn, 1964; Kohn ve Sham, 1965; Parr ve Yang, 1989; Salahub ve Zerner, 1989). DFT hesaplamaları, Hartree-Fock (HF) metodunun her aşamasına, fonksiyonel veya türevlerinin sayısal entegrasyonu olarak ilave adımlar kazandıran bir yöntemdir. Ayrıca hibrit fonksiyonel olarak B3LYP yaklaşımı ve Grimme'nin D2 dağılım modelinin bir versiyonunu kullanan wB97XD fonksiyonel yaklaşım uygulanmıştır (Becke, 1993; Lee vd., 1988; Chai ve Head-Gordon, 2008). Düzeltilmiş ve ham (düzeltilmemiş) etkileşim enerjileri, Counterpoise (CP) yaklaşımı yardımıyla hesaplanmıştır (Boys ve Bernardi, 1970; Sherrill, 2010). B3LYP yaklaşımı ile yapılan CP hesaplamalarına, ampirik dağılım yöntemi olarak Grimme dağılım düzeltme fonksiyonunun D2 ve D3 versiyonları eklenmiştir (Grimme, 2006; Grimme vd., 2010). Deneyisel (ampirik) dağılım yöntemi, kovalent olmayan etkileşimlere özgü parametrelerin değerlerini tanımlayan bir yaklaşımdır (Raju vd., 2011; Cortopassi vd., 2016). Yani DFT/D2-D3 metodu, İL'lerde anyon-katyon ve İL- $n\text{Li}^+$ etkileşimleri için yoğunluk fonksiyon teori ile yapılan hesaplamalara kovalent olmayan etkileşim enerjileri de ilave eder.

Geçiş hali optimizasyonları, Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton (STQN) yöntemi (Peng ve Schlegel, 1993) ve Hartree-Fock (HF) Moleküler Orbital Teori (Roothaan, 1951) uygulamaları ile gerçekleştirilmiştir.

Atomik koordinat giriş dosyaları ve moleküler orbitallerin görselleştirilmesi için Gauss View yazılım program kullanılmıştır (Dennington vd., 2009). Ayrıca tüm

optimizasyonlar, CP düzeltmeleri, ampirik dağılım düzeltmeleri ve NLO hesaplamaları Gaussian 09W paket program kullanılarak yapılmıştır (Frisch vd.,2013).

NLO teorisinde elektrik dipol momenti, Taylor serisi olarak şu şekilde ifade edilir;

$$\mu(t) = \mu^0 + \alpha E(t) + (1/2) \beta E^2(t) + (1/6) \gamma E^3(t) + \dots \quad (1)$$

Burada sırasıyla μ^0 , α ; elektrik dipol moment, lineer elektrik polarize edilebilirlik, β , γ ise birinci ve ikinci dereceden hiperpolarize edilebilirlik değerleridir. Toplam elektrik dipol moment (μ_{tot}), izotropik (ortalama) dipol polarize edilebilirlik ($\langle \alpha \rangle$), toplam birinci statik hiperpolarize edilebilirlik (β_{tot}) ve izotropik (ortalama) ikinci hiperpolarize edilebilirlik ($\langle \gamma \rangle$) sırasıyla aşağıdaki bağıntılarda verilmiştir (Bogaard ve Orr, 1975; Thanthiriwatte ve De Silva, 2002).

$$\mu_{tot} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (2)$$

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3 \quad (3)$$

$$\beta_{tot} = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2} \quad (4)$$

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (5)$$

$\beta - V$ değeri, ikinci dereceden hiperpolarize edilebilirliğin vektör kısmıdır ve aşağıdaki gibi verilir:

$$\beta - V = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (6)$$

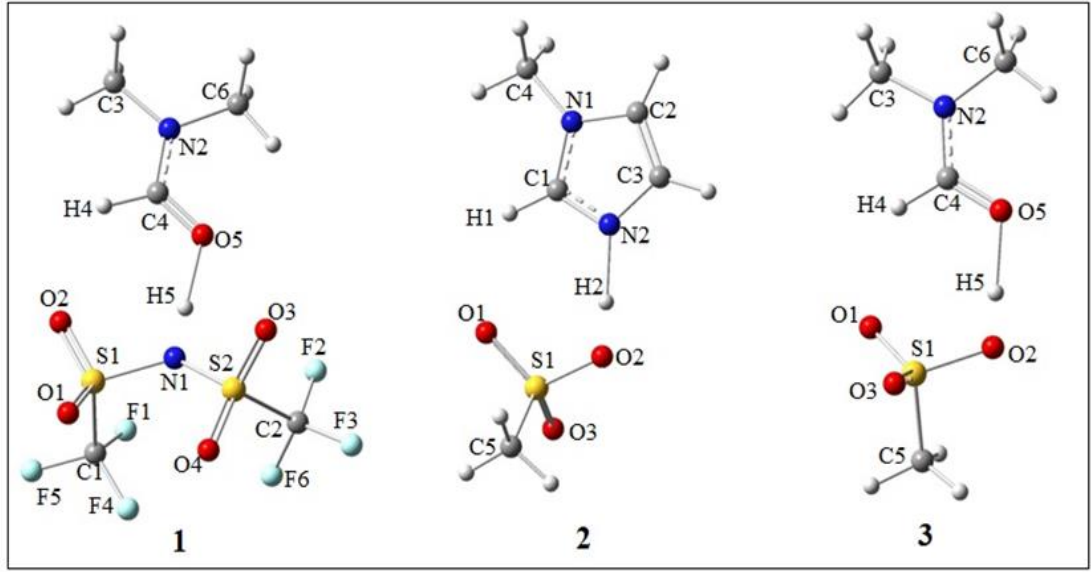
Burada β_x, β_y ve β_z bileşenleri, bir diğer tanımlama ile $\beta_i (i = x, y, z)$, şu şekilde verilir:

$$\beta_i = \frac{1}{3} \sum_{j=x,y,z} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (7)$$

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. İyonik Sıvıların Yapısal Özellikleri Üzerine Hesaplamalar

Seçilen **İL1, 2 ve 3** için optimize edilen modelleme görüntüleri, Şekil 4.1'de verilmiştir. Dimetilformamidyum katyonu ve bis(triflorometansülfonil)amid anyonundan oluşan iyon çifti **İL1**, kristal yapıda iki etkin hidrojen bağına sahiptir (Cardenas ve O'Hagan, 2016). Benzer şekilde **İL2** yapısı, 1-metylimidazolyum katyonu ve metilsülfonat anyonu monoklinik simetri ile güçlü bir hidrojen bağı ile bağlanmıştır (Hmissa vd., 2018). Şekil 4.1'de görüldüğü gibi çalışmamızda; **İL1, 2 ve 3**'ün her biri güçlü (sırasıyla $O5-H5\cdots N1$, $N2-H2\cdots O2$ ve $O5-H5\cdots O2$) ve zayıf ($C4-H4\cdots O2$, $C1-H1\cdots O1$ ve $C4-H4\cdots O1$) hidrojen bağlarına sahiptir. Çalışmamızda, hidrojen bağı parametrelerinde hassas bağ uzunlukları olarak $H5\cdots N1$ ve $H4\cdots O2$ aralıkları, **İL1** için sırasıyla 1,08 Å (B3LYP), 1,08 Å (wB97XD) ve 2,44 Å (B3LYP), 2,36 Å (wB97XD) değerinde hesaplanmıştır. **İL1-3** için sırasıyla $H5\cdots N1$, $H2\cdots O2$ ve $H5\cdots O2$ parametreleri, B3LYP ve wB97XD fonksiyoneli ile 1,02–1,38 Å aralığında hesaplanmıştır. Bu sonuçlar güçlü hidrojen bağlarını işaret etmektedir. **İL1-3** için diğer parametreler $H4\cdots O2$, $H1\cdots O1$ ve $H4\cdots O1$ uzunlukları da 2,13–2,44 Å aralığında hesaplanmıştır. **İL1-3** için hidrojen bağlarının yapısal parametreleri (bağ mesafeleri ve bağ açıları) ayrıntılı olarak Tablo 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1 İL1-3 için B3LYP fonksiyonel yaklaşımıyla hesaplanan optimize edilmiş moleküler modeller

İL1 ve **2** için kuantum mekaniksel modelleme yaklaşımları ile hesaplanan parametreler literatürdeki kristalografik verilerle karşılaştırılmıştır (Cardenas ve O'Hagan, 2016; (Hmissa vd., 2018). Cardenas ve O'Hagan (2016) çalışmasında; **İL1** için $H5 \cdots N1$ etkileşimi 1,98 Å iken, her iki teorik yaklaşımda (B3LYP ve wB97XD) 1,08 Å'dir. Benzer şekilde, **İL2** için $H2 \cdots O2$ etkileşimi Hmissa vd. (2018) kristalografik çalışmada 1,96 Å iken, hesaplamalarımızda 1,06 Å (B3LYP) ve 1,38 Å (wB97XD)'dir (Hmissa vd., 2018). **İL1** için zayıf hidrojen bağı olarak, kristalografik çalışmada $H4 \cdots O2$ mesafesi 2,57 Å ve hesaplamalarımızda 2,44 Å (B3LYP) ve 2,36 Å (wB97XD) değerlerindedir. Tablo 4.1'de B3LYP ve wB97XD fonksiyonel yaklaşımları genellikle yakın yapısal parametre değerlerine sahiptir.

Tablo 4.1 Yoğunluk Fonksiyon Teori yöntemiyle hesaplanan İL1-3 yapılarında hidrojen bağı yapısal parametreleri

	<i>O5—H5···N1</i>				<i>C4—H4···O2</i>			
İL1	<i>O5—H5</i> (Å)	<i>H5···N1</i> (Å)	<i>O5···N1</i> (Å)	<i>O5—H5···N1</i> (°)	<i>C4—H4</i> (Å)	<i>H4···O2</i> (Å)	<i>C4···O2</i> (Å)	<i>C4—H4···O2</i> (°)
Deneysel (Cardenas ve O'Hagan, 2016)	0,74	1,98	2,71	172	0,93	2,57	3,27	132
B3LYP	1,58	1,08	2,65	178	1,10	2,44	3,20	125
wB97XD	1,55	1,08	2,63	179	1,10	2,36	3,14	127
	<i>N2—H2···O2</i>				<i>C1—H1···O1</i>			
İL2	<i>N2—H2</i>	<i>H2···O2</i>	<i>N2···O2</i>	<i>N2—H2···O2</i>	<i>C1—H1</i>	<i>H1···O1</i>	<i>C1···O1</i>	<i>C1—H1···O1</i>
Deneysel (Hmissa vd., 2018)	0,87	1,96	2,78	156				
B3LYP	1,51	1,06	2,58	178	1,08	2,37	3,10	124
wB97XD	1,13	1,38	2,51	175	1,08	2,13	2,90	126
	<i>O5—H5···O2</i>				<i>C4—H4···O1</i>			
İL3	<i>O5—H5</i>	<i>H5···O2</i>	<i>O5···O2</i>	<i>O5—H5···O2</i>	<i>C4—H4</i>	<i>H4···O1</i>	<i>C4···O1</i>	<i>C4—H4···O1</i>
B3LYP	1,54	1,03	2,57	179	1,10	2,30	3,15	132
wB97XD	1,55	1,02	2,57	179	1,10	2,25	3,11	133

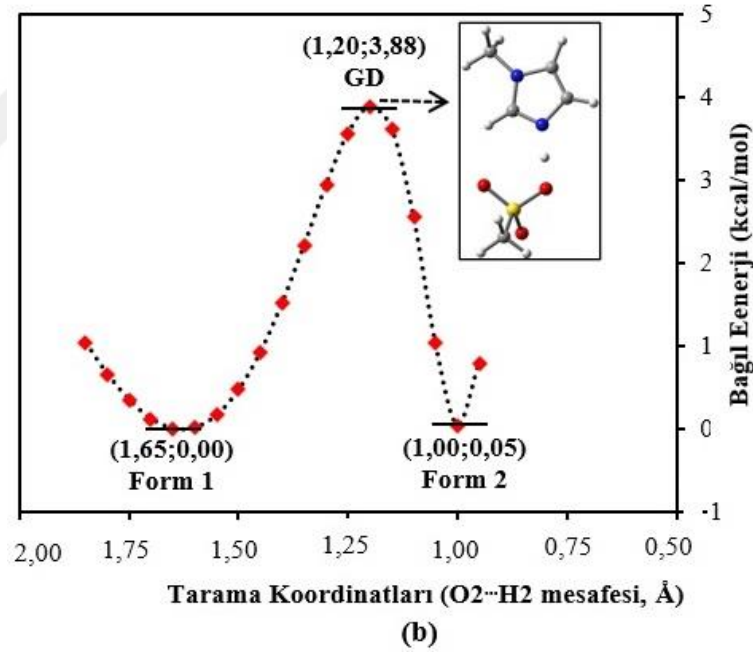
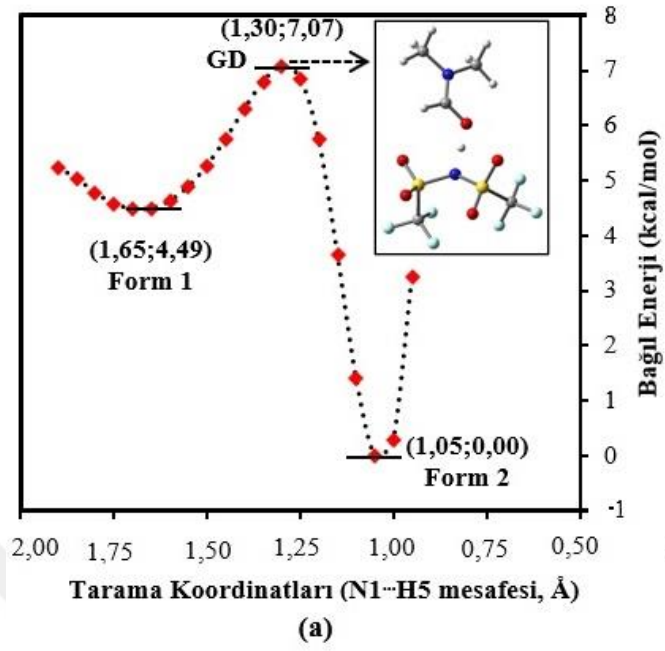
İL'lerin anyon-kasyon etkileşimlerinin bir sonucu olarak hidrojen bağlarındaki köprü açılarındaki değişimler, kristalografik verilerden daha küçük değerlerde hesaplanmıştır. İL1'de hesaplanan *C4—H4···O2* yapısal parametreler kristalografik verilerle kıyaslandığında *O5—H5···N1* değerlerine göre nispeten daha uyumludur. Özellikle, *H5···N1* (İL1) ve *H2···O2* (İL2) mesafeleri için hesaplama sonuçları literatürden elde edilen kristalografik verilere göre farklılık göstermektedir. İL1' de *H5···N1* yapısal parametredeki değişim %45,5 ve İL2' de *H2···O2* parametresinde ise değişim %29,6–45,9 aralığındadır. Diğer bir deyişle, çalışmamızda İL1 ve 2 için de kasyon ve anyon

arasındaki bağlanma yeteneklerinin kristalografik verilere göre daha güçlü olduğu söylenebilir.

4.2. İyonik Sıvıların Geçiş Durumu Simülasyonları

İL1 ve **2'**de anyon katyon arasında güçlü hidrojen bağlarının bulunduğu bu bağlanma aralıklarındaki parametrelerin kristalografik verilerle zayıf uyum nedeniyle, QST2 yaklaşımı ile geçiş durumu (GD) optimizasyonları planlanmıştır. Ayrıca **İL1**, bis(triflorometansülfonil)amin içindeki protonun dimetilformamid yapısındaki oksijene aktarılmasıyla deneysel olarak oluşturulmuştur (Cardenas ve O'Hagan, 2016). Aslında, proton transferinde sıklıkla olduğu gibi, iki tautomer veya yapısal izomerler mevcuttur. Bu nedenle bağlı enerji taramaları protonun güçlü hidrojen bağı eksenlerindeki konumlarına yani **İL1'**de $H5 \cdots N1$ ve **İL2'**de $H2 \cdots O2$ eksenine göre yapılmıştır (Karakaya ve Ucu, 2014; Karakaya ve Yıldız, 2015).

Şekil 4.2, **İL1** ve **İL2** için proton konumlarına göre potansiyel enerji yüzeyi (PEY) tarama grafiğini göstermektedir. Hesaplamalı kuantum kimyasal yöntemi ile yapılan simülasyonlu tarama sürecinde katyon ve anyona bağlı hidrojen atomunun pozisyonları sırasıyla *form 1* ve *form 2* olarak etiketlenmiştir. Ayrıca geçiş durumlarındaki (GD) moleküler yapılar da Şekil 4.2'de görülmektedir. Geçiş durumları, *form 1*, *form 2* yapılarının optimizasyonları ve PEY taramaları, HF yöntemi ile 6-31G (d) temel set seviyesinde elde edilmiştir. $N1-H5$ (**İL1**) ve $O2-H2$ (**İL2**) bağ uzunlukları, 0,05 Å mesafesinde adımlarla sırasıyla 0,95-1,90 Å ve 0,95-1,85 Å aralığında değişkendir (Şekil 4.2). *Form 1* ve *form 2* arasında bağlı enerjiler 4,49 kcal/mol (**İL1**) ve 0,05 kcal/mol (**İL2**) değerlerindedir. **İL1** ve **İL2** için bariyer enerji değerleri de sırasıyla 7,07 ve 3,88 kcal/mol' dür. **İL1** için minimum enerjideki yapı *form 2* ve **İL2** için *form 1*' dir.



Şekil 4.2 (a) İL1 ve (b) İL2 için proton konumlarına göre potansiyel enerji yüzey tarama grafikleri

Tablo 4.2'de yer alan hesaplama sonuçlarında amaç; İL'leri oluşturan anyon-kasyon etkileşim enerjilerini karşılaştırmak ve hesaplama yöntemlerini Counterpoise (CP) ve ampirik dağılım düzeltmeleri ile test etmektir. Anyon-kasyon etkileşim enerjilerinin hesaplandığı optimal yapılar **İL1** için O5–H5 bağ uzunlukları 1,58 Å (B3LYP), 1,55

Å (wB97XD), **İL2** için N2–H2 bağ uzunlukları 1,51 Å (B3LYP), 1,13 Å (wB97XD) ve **İL3** için O5–H5 bağ uzunlukları 1,54 Å (B3LYP), 1,55 Å (wB97XD)' dir. Hesaplamaları yapılan tüm İL yapıların toplam enerjileri, B3LYP fonksiyonel yaklaşımında wB97XD hesaplama metoduna kıyasla daha düşük enerji değerlerine sahiptir. Tablo 4.2' de, düzeltilmemiş ve CP düzeltilmiş etkileşim enerjileri sırasıyla $\Delta E(\text{ham})$ ve $\Delta E(\text{düzeltilmiş})$ olarak sembolize edilmiştir. Ayrıca Grimme dağılım düzeltmesinde D2 ve D3 versiyonları B3LYP yaklaşımındaki CP hesaplamalarına katkı sağlamış ve $\Delta E(\text{düzeltilmiş}+\text{dağılım})$ semboliyle veriler Tablo 4.2' ye eklenmiştir. wB97XD yaklaşımıyla yapılan tüm $\Delta E(\text{ham})$, $\Delta E(\text{düzeltilmiş})$ ve $\Delta E(\text{düzeltilmiş}+\text{dağılım})$ hesaplamaları, B3LYP'ye göre daha yüksek sayısal değerlere sahiptir. Elbette, wB94XD fonksiyonel yaklaşımı dağılım düzeltmesini içerdiğinden, dağılım katkısı CP düzeltilmiş etkileşim enerjilerini değiştirmemektedir. B3LYP yaklaşımında $\Delta E(\text{düzeltilmiş})$ ve $\Delta E(\text{düzeltilmiş}+\text{dağılım})$ arasındaki yüzde değişimleri 2,03–3,17 aralığında hesaplanmıştır. Bu değerler, çok zayıf fiziksel etkileşimler olarak kovalent olmayan etkileşimlerin katkısını göstermektedir.

Tablo 4.2 Yoğunluk Fonksiyon Teori yöntemiyle hesaplanan İL1-3 yapıları için toplam enerji ve anyon-kasyon etkileşim enerji, ΔE , değerleri.

İL Yapıları	Metot	Toplam Enerji (a.b.)*	ΔE_{ham} (kcal/mol)	$\Delta E_{\text{düzeltilmiş}}$ (kcal/mol)	$\Delta E_{\text{düzeltilmiş}+\text{dağılım}}$ (kcal/mol)		$E_{\text{YD-DB}}^{**}$ (eV)
					D2 versiyon	D3 versiyon	
İL1	B3LYP	-2076,317	-144,00	-141,98	-146,09	-146,48	6,96
	wB97XD	-2075,920	-156,53	-154,27	-154,27		10,66
İL2	B3LYP	-929,909	-135,81	-134,32	-137,32	-137,71	6,49
	wB97XD	-929,721	-146,85	-139,61	-139,61		9,21
İL3	B3LYP	-912,890	-133,76	-132,38	-135,07	-135,45	7,01
	wB97XD	-912,711	-144,01	-142,50	-142,50		10,51

*Atomik birim

**En yüksek dolu moleküler orbital (YDMO) ve en düşük boş moleküler orbital (DBMO) arasındaki enerji boşlukları

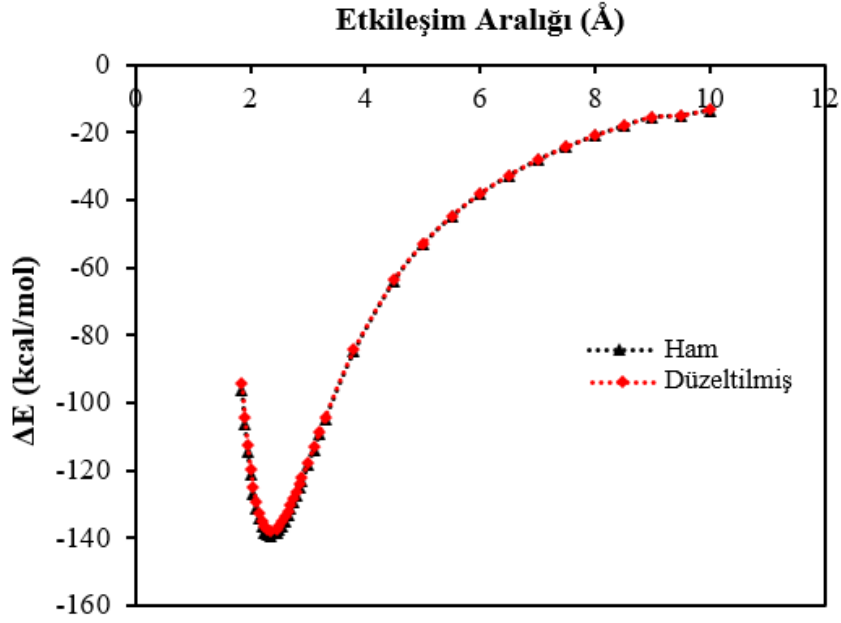
Tablo 4.2' nin son sütununda ise incelenen yapılarda en yüksek dolu moleküler orbital (YDMO) ve en düşük boş moleküler orbital (DBMO) arasındaki enerji değeri farkları verilmiştir. Sınır moleküler orbitaller olarak YDMO ve DBMO enerjileri kuantum kimyasal hesaplamalarında yapıların optiksel ve elektriksel özellikleri tanımlamak için önemlidir (Fleming, 1976; Govindarajan vd., 2012; El-Nahass vd., 2011; Karakaya vd., 2015). YDMO ve DBMO simülasyon görselleri sırasıyla elektron verici ve alıcı olarak hareket eder ve en yüksek dolu orbitaller iyonlaşma potansiyelini tanımlar, en düşük boş moleküler orbitaller de elektron ilgisini tanımlar (Karakaya vd., 2015). Sınır moleküler orbitaller arasındaki enerji farkının ($E_{YD}-E_{DB}$) yüksek değeri yapıda kimyasal zorluk olarak tanımlanırken düşük enerji farkı ise kimyasal yapının daha reaktif olduğu anlamına gelir (Chaitanya, 2012; Karakaya vd., 2015). B3LYP'de hesaplanan sınır moleküler enerji boşlukları, wB97XD'den çok daha küçük değerlerdedir.

4.3. Elektrolit Materyaller Olarak Anyon-Lityum Etkileşimleri

Son yıllarda, bir elektrolit olarak lityum bis-(triflorometansülfonil)imid (LiTFSI) ve İL olarak N-Butil-N-metilpirolidinyum bis-(triflorometansülfonil)imid (Pyr₁₄TFSI) karışımı kullanılarak yeni bir çiftli iyon hücre sistemi üzerinde çalışılmıştır (Placke vd., 2012a; Placke vd., 2012b; Placke vd., 2013; Lux vd., 2013; Rothermel vd., 2014). İL'lerin Li-ion piller için avantajlı özellikleri, geniş sıvı aralığında olmaları ve organik solvent bazlı elektrolit aralığında iyonik iletkenlik sağlamalarıdır. İL'lerin pil sistemlerinde elektrokimyasal reaksiyonlar için çözücü olarak kullanılmasının nedeni, mükemmel oksidatif ve indirgeyici stabilite yönleriyle geleneksel elektrolit çözücülerden üstün olmasıdır (Galinski vd., 2006; Endres vd., 2008; Lewandowski ve Swiderska-Mocek, 2009). İL'lerin grafit anotlarla kullanılmasını sağlamak için, Li₂SO₃, (CH₂OSO₂Li)₂ ve ROSO₂Li gibi katı elektrolit interfaz oluşumunu oluşturan indirgeme ürünleri ve elektrolit katkı maddelerinin eklenmesi önemlidir. Bu konuda daha önceki çalışmalarda kükürt bazlı elektrolit katkı maddeleri, grafit yüzeyindeki aktif fonksiyonel gruplara adsorpsiyon yardımı ile katı elektrolit interfaz tabakasının oluşumunu desteklemiştir (Wrodnigg vd., 1999; Wrodnigg vd., 2001; Mogi vd., 2002, Leggesse vd., 2012; Rothermel vd., 2014). Lityum anot malzemeleri ve lityum hekzaflorofosfat

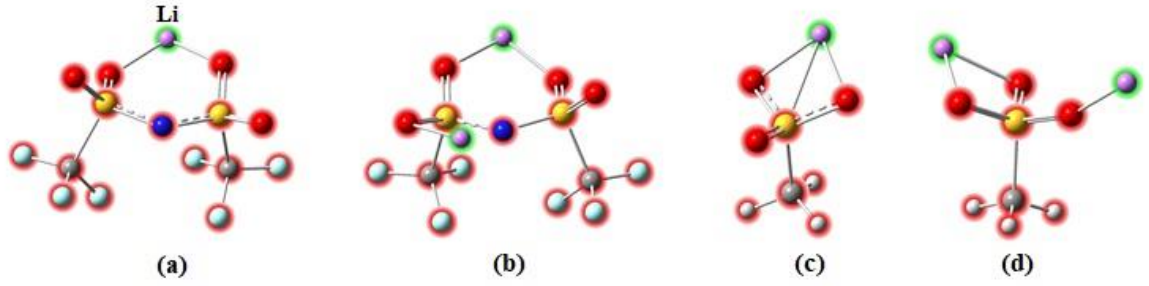
(LiPF₆) elektrolit çözeltileri ile şarj edilebilir pil üretiminde; bis(triflorometan)sülfonimid (TFSI), dietil sülfid (CH₃CH₃OSO₂), etil metil sülfon (CH₃CH₃SO₂) yapıları da solvent ve katkı maddeleri sınıfındadır. Bu yapılar ayrıca sıklıkla kullanılan İL'lerin anyonlarını oluşturur. Ayrıca literatürde LiTFSI, Li-asetamid (CH₃CONH₂), Li(NH₂CONH₂) erimiş tuz elektrolitleri gibi etkileşimleri ve oluşum mekanizmalarını inceleyen spektroskopik ve DFT çalışmaları bulunmaktadır (Liang vd., 2001; Hu vd., 2004; Hu vd., 2009).

Bölüm 4.3'te **İL1** ve **2**'yi oluşturan anyonlar ile lityum arasındaki etkileşimleri, Grimme dağılım düzeltmesinin D2 ve D3 versiyonlarını içeren ve içermeyen CP yaklaşımıyla test etmek istedik. Şekil 4.3'te, [anyonY⁻]-[Li⁺] etkileşiminde S–Li mesafesine göre CP düzeltilmiş ve ham etkileşim enerjilerinin (ΔE) değişiminin grafiği verilmiştir. Çalışmamızda anyonlar için X ve Y, sırasıyla **İL1** ve **2** yapılarını oluşturan bis(triflorometansülfonil)amid ve metansülfonat anyonlarını temsil etmektedir. 2,35 Å S–Li mesafesi içinde minimum ΔE değerleri 137,98 (düzeltilmiş) ve 139,37 kcal/mol'dür (ham). ΔE (ham) ve ΔE (düzeltilmiş) arasındaki ortalama yüzde değişimi 0,73'tür. Önceki bir çalışmada nH₂-oktatiyo[8]sirkülen yapısındaki etkileşim için minimum bağlanma enerjileri 3,2 Å mesafesinde (H₂-tiyofen halkası) hesaplanmıştır (Datta ve Pati, 2007). Ayrıca Şekil 4.3'te S–Li mesafesi arttıkça Temel Set Süperpozisyon Hatası (BSSE) enerjisi azalmaktadır. S–Li aralığı 1,85 Å ve 2,35 Å (minimum ΔE noktası) değerlerinde, BSSE enerjileri sırasıyla 2,15 ve 1,39 kcal/mol değerlerinde hesaplanmıştır.



Şekil 4.3 Anyon–Lityum etkileşiminde CP yaklaşımıyla etkileşim enerjilerinin grafiği. x eksenini S–[Li⁺] mesafelerini gösterir.

Şekil 4.4'te [Anyon[–]]-*n*[Li⁺] yapıları yer almaktadır. İl'ler için anyon-kasyon etkileşim analizine benzer olarak, [anyon[–]]-*n*[Li⁺] etkileşim enerjileri de Grimme Dağılım Düzeltmesi'nin D2 ve D3 versiyonları katkılı CP yaklaşımı ile hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.3'te verilmiştir. Burada amacımız; bis(triflorometansülfonil)amid ve metilsülfonat anyonlarından oluşan [anyon[–]]-*n*[Li⁺] yapıları için Grimme dağılım düzeltmesinin CP yaklaşımına katkısını araştırmak ve literatürde diğer tuz elektrolitleri için elde edilen etkileşim enerjileriyle karşılaştırmaktır. Yoğunluk Fonksiyon Teori'si kapsamında B3LYP tarafından hesaplanan ΔE(düzeltilmiş+dağılım) değerleri de wB94XD fonksiyonel yaklaşımının sonuçları ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.4 (a) $[\text{anionX}^-]-[\text{Li}^+]$, (b) $[\text{anionX}^-]-2[\text{Li}^+]$, (c) $[\text{anionY}^-]-[\text{Li}^+]$ ve (d) $[\text{anionY}^-]-2[\text{Li}^+]$ etkileşimlerini gösteren B3LYP fonksiyonel yaklaşımıyla optimize edilmiş moleküler modeller

Tablo 4.3'te, tüm anyon-Li etkileşiminde wB97XD yaklaşımı ile yapılan ΔE hesaplamaları, B3LYP'ye göre daha yüksek sayısal değerlere sahiptir. Benzer şekilde, tüm $[\text{anyon}^-]-n[\text{Li}^+]$ optimizasyonları için B3LYP yaklaşımında D2 versiyonu ile elde edilen sonuçlar, D3'ten daha yüksek sayısal değerlerdir. Seo vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada $\text{Li}-(\text{TFSI})_2$ yapısı için ΔE (düzeltilmiş) değerler, $-185,0$ (M05-2x), $-178,8$ (MP2) ve $-183,3$ kcal/mol (Moleküler Mekanik, MM) hesaplanmıştır.

Bu çalışmada $[\text{anyonX}^-]-[\text{Li}^+]$ ve $[\text{anyonX}^-]-2[\text{Li}^+]$ için ΔE (düzeltilmiş) değerleri, B3LYP'ye göre sırasıyla $-153,54$ ve $-74,17$ kcal/mol hesaplanmıştır. $[\text{Li}(\text{TFSI})_2]^-$ konformerleri için yapılmış bir DFT çalışmasında ΔE (düzeltilmiş) değerler, $(-188,55$ kcal/mol) $-(-189,41$ kcal/mol) aralığında hesaplanmıştır (Umebayashi vd., 2007). Muhtemel yük taşıyıcıları $[\text{Li}(\text{Anyon})_2]^-$ ve $[\text{Li}(\text{Anyon1})(\text{Anyon2})]^-$ için yapılan bir DFT çalışmasında BSSE düzeltmesinin uygulanmadığı (ΔE_{Ham}) bağlanma enerjisi $-188,33$ kcal/mol olarak hesaplanmıştır (Angenendt ve Johansson, 2011).

Tablo 4.3 [Anyon⁻]-*n*[Li⁺] etkileşim enerjileri

Yapılar	Metot	ΔE_{ham} (kcal/mol)	$\Delta E_{\text{düzeltilmiş}}$ (kcal/mol)	$\Delta E_{\text{düzeltilmiş+dağılım}}$ (kcal/mol)	
				D2 versiyon	D3 versiyon
[anionX ⁻]-[Li ⁺]	B3LYP	-154,71	-153,54	-157,23	-155,84
	wB97XD	-163,23	-161,99	-161,99	
[anionX ⁻]-2[Li ⁺]	B3LYP	-76,54	-74,17	-81,68	-78,60
	wB97XD	-95,22	-92,33	-92,33	
[anionY ⁻]-[Li ⁺]	B3LYP	-125,57	-124,43	-126,66	-125,27
	wB97XD	-130,82	-129,66	-129,66	
[anionY ⁻]-2[Li ⁺]	B3LYP	-53,61	-51,84	-55,76	-53,83
	wB97XD	-69,47	-67,19	-67,19	

Tüm [anyon⁻]-*n*[Li⁺] optimizasyonları için, D2/D3 versiyonları tarafından elde edilen etkileşim enerjileri, CP yaklaşımındaki sayısal değerlerden yüksektir. Daha önce yapılan birçok çalışmada Li⁺ iyon etkileşimlerinin ham veya CP düzeltilmiş enerjiler olarak hesaplandığı göz önüne alındığında, Grimme dağılım modelinin etkili sonuçlar verdiği söylenebilir. Hesaplamalı yaklaşımlar karşılaştırıldığında, wB97XD yaklaşımı aynı zamanda doğrudan dağılım düzeltmesini de içerdiği için B3LYP'de elde edilen tüm ΔE değerlerinden daha etkili sonuçlar vermektedir. Hu ve a. (2005) tarafından yapılan çalışmada, CH₃CONH₂/LiTFSI kompleks sisteminde Li⁺ iyonları ve CO arasındaki zayıf etkileşimin daha yüksek bir iyonik iletkenliğe yol açtığı yayınlanmıştır. Çalışmamızda, [anionY⁻]-*n*[Li⁺] optimizasyonlarının [anionX⁻]-*n*[Li⁺] yapılarına göre daha zayıf etkileşimler içerdiği ve Li iyonlarının metansülfonat anyonu ile etkileşimlerinin diğer anyona göre daha zayıf olduğu görülmektedir.

4.4. Optoelektronik Malzemeler Olarak İyonik Sıvıların Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri

Bu bölümde; İL yapıların elektrik dipol moment (μ_{tot}), statik polarize edilebilirlik ($\alpha(0;0)$), statik birinci yüksek polarize edilebilirlik ($\beta(0;0,0)$), statik ikinci yüksek polarize edilebilirlik ($\gamma(0;0,0,0)$), frekansa bağlı polarize edilebilirlik ($\alpha(-\omega;\omega)$), frekansa bağlı birinci yüksek polarize edilebilirlik ($\beta(-2\omega;\omega,\omega)$), frekansa bağlı ikinci yüksek polarize edilebilirlik ($\gamma(-2\omega;\omega,\omega,0)$) ve tüm bileşenler Yoğunluk Fonksiyon Teori B3LYP yaklaşımında, 6-31++g(d,p) temel seti baz alınarak hesaplanmıştır. Frekansa bağlı hesaplamalar $\lambda=1064$ nm'de ($\omega=0,04282$ a.u.) gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.4'te İL1-3 için μ_{tot} değerleri ve x, y, z bileşenleri listelenmiştir. İL1, 2 ve 3 için hesaplanan μ_{tot} değerleri sırasıyla 8,74, 6,92 ve 5,54 Debye'dir. Debye elektrik dipol momentin CGS (santimetre-gram-saniye) birimidir. 10^{-10} statC (statcoulomb) değerine eşit büyüklükte zıt işaretli iki yükten kaynaklanan dipol moment olarak ta adlandırılır (URL-3). Her üç İL için de elektrik dipol momentlerde x bileşenleri diğer y, z bileşenlerine göre oldukça yüksek ve pozitif değerlerde hesaplanmıştır.

Tablo 4.4 İL1-3 için DFT yöntemiyle hesaplanan elektrik dipol momentler, μ_{tot} (Debye), ve bileşenleri

	μ_{tot}	μ_x	μ_y	μ_z
İL1	8,74	8,17	0,35	-3,08
İL2	6,92	6,26	-0,47	-2,92
İL3	5,54	4,71	1,17	-2,68

Ortalama polarize edilebilirlik ($\langle\alpha\rangle(0;0)$), birinci ve ikinci yüksek polarize edilebilirlik analizlerinin statik değerleri ve seçilen önemli bileşenleri Tablo 4.5'te listelenmiştir. Burada esu, elektrostatik yük birimi olarak verilmiştir ve CGS elektrostatik birimin farklı biçimi olarak Gaussian sistemlerinde kullanılan elektrik yükü için fiziksel bir birimdir. Literatürde Statcoulomb (statC) veya Franklin (Fr) olarak ta verilir (URL-2). Ortalama polarize edilebilirlik hesapları için statik ve frekansa bağlı değerlerde 1 a.b. =

$\sim 0,1482 \times 10^{-24}$ esu eşitliği ile sonuçlar listelenmiştir. Statik ve dinamik birinci yüksek polarize edilebilirlik hesaplamaları ve bileşenlerinde 1 a.b. = $\sim 0,8639 \times 10^{-32}$ esu, ikinci yüksek polarize edilebilirlik bileşenleri için de 1 a.b. = $\sim 0,5037 \times 10^{-39}$ esu eşitlikleri kullanılmıştır.

Fablo 4.5 İL1-3 için DFT/B3LYP ile hesaplanan statik $\langle \alpha \rangle$, β_{tot} , $\langle \gamma \rangle$ ve bileşenleri

	İL1	İL2	İL3		İL1	İL2	İL3
	(x10 ⁻²⁴ esu)				(x10 ⁻³⁰ esu)		
				$\beta_{tot} (0;0,0)$	1,31	1,59	1,17
$\langle \alpha \rangle (0;0)$	21,47	15,53	14,12	$\beta_{ } (z)$	-0,52	-0,59	-0,10
α_{xx}	18,17	19,50	13,31	$\beta_{ }$	0,78	0,64	0,70
α_{yy}	21,71	15,09	12,67	$\beta_{\perp} (z)$	-0,17	-0,20	-0,03
α_{zz}	24,52	12,00	16,37	β_x	1,81	0,47	-3,21
α_{yx}	-0,17	-0,48	0,12	β_y	-2,31	1,10	-1,34
α_{zx}	1,99	0,25	2,87	β_z	-2,60	-2, 96	-0,49
α_{zy}	-0,13	0,08	-0,40	β_{xxx}	0,79	-0,00	-0,08
	(x10 ⁻³⁶ esu)			β_{xxy}	0,04	-0,29	-0,07
$\langle \gamma \rangle (0;0,0,0)$	11,66	12,71	10,34	β_{yxy}	0,22	-0,33	-0,04
$\gamma_{ }$	11,66	12,71	10,34	β_{yyy}	-0,43	-0,06	-0,45
$\gamma_{\perp}$	3,89	4,24	3,45	β_{xxz}	0,54	0,14	-0,21
γ_{xxx}	8,25	14,11	11,54	β_{yxz}	-0,08	0,30	-0,13
γ_{yyy}	11,80	7,77	6,64	β_{yyz}	-0,05	-0,35	0,17
γ_{zzz}	16,37	16,29	12,91	β_{zzz}	-0,41	-0,47	-0,95
γ_{xxyy}	2,90	3,59	2,70	β_{zyz}	-0,38	-0,91	0,08
γ_{xxzz}	3,80	5,14	4,41	β_{zzz}	-1,35	0,75	-0,12
γ_{yyzz}	4,23	3,96	3,21				

$\langle \alpha \rangle(-\omega; \omega)$, β -V, $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ ve seçilen bileşenler de Tablo 4.6'da verilmiştir. $\parallel(z)$ ve $\perp(z)$, sırasıyla z eksenine göre paralel ve dikey bileşenleri temsil eder. $\parallel$, $\perp$ da izotropik paralel ve dik bileşenlerdir. $\langle \alpha \rangle(0; 0)$ ve $\langle \alpha \rangle(-\omega; \omega)$ değerleri **İL1>İL2>İL3** sıralamasına sahipken, $\beta_{tot}(0; 0, 0)$, $\langle \gamma \rangle(0; 0, 0, 0)$ ve $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ değerleri Tablo 4.5 ve 4.6'da **İL2> İL1> İL3** sıralamasına sahiptir. β -V değerlerinde sıralama ise **İL1> İL3> İL2**'dir. Ortalama statik α 'yı içeren bileşenler için **İL1**'de α_{zz} , **İL2**'de α_{xx} , **İL3**'te α_{zz} yüksek değerlerde hesaplanmıştır. $\beta_{tot}(0; 0, 0)$ bileşenleri için **İL1**'de β_{zzz} , **İL2**'de β_{zyz} , **İL3**'te β_{zzz} yüksek değerlerde hesaplanmıştır. $\langle \gamma \rangle(0; 0, 0, 0)$ bileşenleri için **İL1-3**'de γ_{zzzz} yüksek değerlerde hesaplanmıştır.



Tablo 4.6 İL1-3 için DFT/B3LYP yaklaşımında hesaplanan frekansa bağlı* $\langle \alpha \rangle(-\omega; \omega)$, $\beta-V$, $\langle \gamma \rangle(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ ve $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ 'nin seçilen bileşenleri.

	İL1	İL2	İL3		İL1	İL2	İL3
	(x10 ⁻²⁴ esu)				(x10 ⁻³⁰ esu)		
				$\beta-V$	4,23	3,81	3,89
$\langle \alpha \rangle(-\omega; \omega)$	21,64	15,67	14,24	$\beta_{ }(z)$	-0,54	0,44	-0,08
α_{xx}	18,30	13,65	13,43	$\beta_{ }$	0,85	0,76	0,78
α_{yy}	21,88	15,15	12,75	$\beta_{\perp}(z)$	-0,17	0,14	-0,02
α_{zz}	24,74	18,20	16,54	β_x	2,03	-2,66	-3,58
α_{yx}	-0,17	-0,14	0,12	β_y	-2,55	-1,64	-1,49
α_{zx}	2,03	3,07	2,92	β_z	-2,70	2,19	-0,38
α_{zy}	-0,13	0,40	-0,40	β_{xxx}	0,90	0,05	-0,05
	(x10 ⁻³⁶ esu)			β_{yyy}	-0,47	-0,08	-0,50
$\langle \gamma \rangle(-2\omega; \omega, \omega, 0)$	13,67	15,42	12,34	β_{zzz}	-1,49	0,97	-0,08
$\gamma_{ }$	13,64	15,37	12,33				
$\gamma_{\perp}$	4,53	5,06	4,09				
γ_{xxxx}	9,64	17,44	14,04				
γ_{yyyy}	13,53	9,10	7,65				
γ_{zzzz}	19,35	19,73	15,62				
γ_{yyxx}	3,34	4,41	3,16				
γ_{zzxx}	4,62	6,20	5,21				
γ_{zzyy}	4,96	4,80	3,82				

*Frekansa bağlı sonuçlar $\omega = 0,04282$ a.b. değerlerinde hesaplanmıştır.

Ortalama dinamik α 'yı içeren bileşenler için İL1-3'de α_{zz} yüksek değerlerde hesaplanmıştır. $\beta-V$ bileşenleri için İL1'de β_z , İL2'de β_x , İL3'te β_x yüksek değerlerde hesaplanırken $\langle \gamma \rangle(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ bileşenleri için de İL1-3'de γ_{zzzz} yüksek değerlerde

hesaplanmıştır. 1-etil-3-metilimidazolyum ([EMIM]⁺) katyonu ve trifloroasetat ([CF₃COO]⁻) anyonundan oluşan iyonik sıvı yapısında μ_{tot} , $\langle\alpha\rangle(0;0)$ ve $\beta_{tot}(0;0,0)$ değerleri sırasıyla 12,54 Debye, $15,58 \times 10^{-24}$ esu ve $4,04 \times 10^{-30}$ esu olarak yayınlanmıştır (Castellanos-Águila ve Trejo-Durán, 2018). Tablo 4.2’de B3LYP’ye göre en yüksek dolu orbital ile en düşük boş orbital enerji aralığı değerlerinin **İL3>İL1>İL2** sıralamasında olduğu bilinmektedir. İL’lerin düşük enerji aralıklarında (E_{YDMO-DBMO}) $\beta_{tot}(0;0,0)$, $\langle\gamma\rangle(0;0,0,0)$ ve $\gamma(-2\omega;\omega,\omega,0)$ yüksek değerlerde hesaplanmıştır. Daha düşük değerdeki (E_{YDMO-DBMO}) enerji aralığına sahip yapılar, kinetik olarak daha polarize olabilir yani yüksek polarize edilebilirlikleri güçlüdür (Chattaraj ve Poddar, 1998; Castellanos-Águila vd., 2019). Statik ve dinamik γ değerleri yüksek hesaplandığından dolayı **İL2** diğer yapılara göre ikinci ve üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik alanında somut, uygulanabilir etkilere sahiptir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, seçilen iyonik sıvılar üzerinde yapısal parametreler, geçiş durumu simülasyonları, elektrolit materyal olarak anyon-lityum etkileşimleri ve optoelektronik aygıtlar olarak doğrusal olmayan optik etkiler incelenmiştir. Hesaplamalar kuantum mekaniksel modelleme ve elektronik yapı hesaplamaları yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. İlk bölümde iyonik sıvıları oluşturan anyon katyon etkileşimlerindeki zayıf ve güçlü hidrojen bağlarının yapısal parametreleri Yoğunluk Fonksiyon Teoride iki farklı yaklaşımda elde edilmiştir. **İL1** ve **2** yapılarında katyon ve anyon arasındaki bağlanma yetenekleri kristalografik verilere göre daha güçlüdür.

İkinci bölümde **İL1** ve **2**'de güçlü hidrojen bağı parametrelerinin kristalografik verilerle zayıf uyumluluğu sebebiyle, QST2 yaklaşımı ile geçiş durumu (GD) simülasyonları yapılmıştır. Anyon-katyon etkileşimlerinde gerçekleşen proton transferlerinde sıklıkla olduğu gibi, burada da protonun güçlü hidrojen bağı eksenlerindeki konumlara göre potansiyel enerji yüzey taramaları yapılmıştır. Tarama sonuçlarına göre, **İL1** ve **İL2** için bariyer enerji değerleri hesaplanmış ve minimum enerjideki yapılar sırasıyla 2. ve 1. formdaki yapılar olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca iyonik sıvılarda anyon-katyon etkileşim enerjilerini hesaplama yöntemleri arasında karşılaştırmak için CP ve Grimme dağılım düzeltmeleri (D2, D3 versiyonları) çalışılmıştır. Tüm etkileşim enerji hesaplamalarında wB97XD yaklaşımı, B3LYP'ye göre daha yüksek sayısal değerlere sahiptir. ΔE (düzeltilmiş) ve ΔE (düzeltilmiş+dağılım) arasındaki yüzdelik değişimler 2,03–3,17 aralığında hesaplanmıştır. Grimme dağılım düzeltmelerinde bu farklılık, iyonlar arası çok zayıf fiziksel etkileşimler olarak bilinen kovalent olmayan etkileşimlerin katkısını göstermektedir.

Üçüncü bölümde, **İL1** ve **2**'yi oluşturan anyonlar ile lityum arasındaki etkileşimler, Grimme dağılım düzeltmesi ve CP yaklaşımıyla test edilmiştir. Burada anyon yapısındaki S–Li aralığı arttıkça BSSE enerjisinin azaldığı sonucuna varılmıştır. 2,35 Å S–Li aralığında minimum etkileşim enerji değerleri elde edilmiştir.

[Anyon⁻]_n–n[Li⁺] yapıları için CP yaklaşımındaki sonuçlar, literatürde diğer tuz elektrolitleri için elde edilen etkileşim enerjileriyle karşılaştırılmıştır ve uyumlu

sonuçlar elde edilmiştir. Tüm $[\text{anyon}^-]-n[\text{Li}^+]$ optimizasyonlarında D2/D3 versiyonlarıyla elde edilen etkileşim enerjileri, CP yaklaşımındaki değerlerden sayısal olarak yüksektir. Li^+ iyon etkileşimlerinin ham veya CP düzeltilmiş enerjileri alanında yayınlanan çalışmalar göz önüne alındığında, Grimme dağılım modelinin etkili sonuçlar verdiği söylenebilir. Ayrıca, wB97XD yaklaşımı doğrudan dağılım düzeltmesini de içerdiği için $[\text{anyon}^-]-n[\text{Li}^+]$ etkileşimlerindeki tüm ΔE değerlerinde B3LYP'ye göre daha etkili sonuçlar sağlamıştır.

Dördüncü bölümde; iyonik sıvıların statik ve dinamik polarize edilebilirlik, birinci-ikinci yüksek polarize edilebilirlik değerleri hesaplanmıştır. Frekansa bağlı hesaplamalar $\lambda=1064$ nm'de gerçekleştirilmiştir. Statik ve dinamik polarize edilebilirlik değerlerindeki sıralama $\mathbf{\dot{I}L1} > \mathbf{\dot{I}L2} > \mathbf{\dot{I}L3}$ iken, statik ikinci ve üçüncü merteye yüksek polarize edilebilirlik değerleri $\mathbf{\dot{I}L2} > \mathbf{\dot{I}L1} > \mathbf{\dot{I}L3}$ sıralamasına sahiptir. Üçüncü merteye yüksek polarize edilebilirlik değerlerinin frekansa bağlı hesaplarında da $\mathbf{\dot{I}L2} > \mathbf{\dot{I}L1} > \mathbf{\dot{I}L3}$ sıralama sonucu elde edilmiştir. Hesaplama sonuçlarımız literatürde farklı anyon-katyon yapılarından oluşan iyonik sıvılar için statik polarize edilebilirlik ve birinci yüksek polarize edilebilirlik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Çalışmamızda sınır moleküler orbital enerji aralığı değerleri $\mathbf{\dot{I}L3} > \mathbf{\dot{I}L1} > \mathbf{\dot{I}L2}$ sıralamasında sonuçlanmıştır. Dolayısıyla seçilen iyonik sıvılar içinde, daha düşük değerdeki enerji aralığına ($E_{\text{YD-DB}}$) sahip $\mathbf{\dot{I}L2}$ 'nin, kinetik olarak daha polarize olabilir yani yüksek polarize edilebilirlik etkisi daha güçlü olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Al-Wahaibi, L. H., Sert, Y., Uzun, F., Al-karakaya, N. H., Alsouk, A., El-Emam, A. A., & Karakaya, M. (2019). Theoretical and experimental spectroscopic studies, XPS analysis, dimer interaction energies and molecular docking study of 5-(adamantan-1-yl)-N-methyl-1, 3, 4-thiadiazol-2-amine. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 109091, 135. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2019.109091>.
- Angenendt, K., & Johansson, P. (2011). Ionic liquid based lithium battery electrolytes: charge carriers and interactions derived by density functional theory calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(24), 7808-7813. <https://doi.org/10.1021/jp2036108>.
- Atalay, T. S., Kılıçarslan, A., & Sarıdede, M. N. (2015). İyonik Sıvıların hidrometalurjik uygulamaları. Teknik Yazı Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji ve Mühendisliği Odası.
- Atkins, P. W., & Friedman, R. S. (1997). Molecular quantum mechanics. 3rd edition, *Oxford university press*, 545.
- Bardak, C., Atac, A., & Bardak, F. (2019). Effect of the external electric field on the electronic structure, spectroscopic features, NLO properties, and interionic interactions in ionic liquids: A DFT approach. *Journal of Molecular Liquids*, 273, 314. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.043>.
- Bardak, F. (2013). *Dynamics of probes in ionic liquids from ultrafast to ultraslow* [Doctoral dissertation, Texas Tech University].
- Becke, A. D. (1993). *J. Chem. Phys.* 98 , 5648.
- Bogaard, M.P., Orr, B. J. (1975) MTP International Review of Science, Series Two, *Physical Chemistry (Ed) A D Buckingham (London: Butterworths)* Vol. 2, 149.
- Boys, S.F., & Bernardi, F. (1970). *Mol. Phys.* 19, 553.
- Brandt, K. (1994). Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics*, 69(3-4), 173-183. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90408-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90408-1).
- Brodd, R. J. (2009). Secondary Batteries In: Dyer, C.K., Moseley, P.T., Ogumi, Z., Rand, D.A.J., Scrosati, B. &Garche, J. (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources Elsevier, A.B.D.* , 254-261.
- Cardenas, A. J. P., & O'Hagan, M. (2016). Crystal structure of dimethylformamidium bis (trifluoromethanesulfonyl) amide: an ionic liquid. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 72(9), 1290. <https://doi.org/10.1107/S2056989016012251>.
- Castellanos-Águila, J. E., & Trejo-Durán, M. (2018). Theoretical study of the second-order nonlinear optical properties of ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 269, 833-838. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.057>.
- Castellanos-Águila, J. E., Olea-Amezcu, M. A., Hernández-Cocoletzi, H., & Trejo-Durán, M. (2019). *J. Mol. Liq.* 285, 803-810. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.075>.
- Chai, J. D., & Head-Gordon, M. (2008). Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(44), 6615-6620. <https://doi.org/10.1039/B810189B>.
- Chaitanya, K. (2012). *Molecular structure, vibrational spectroscopic (FT-IR, FT-Raman), UV–vis spectra, first order hyperpolarizability, NBO analysis, HOMO and LUMO analysis, thermodynamic properties of benzophenone 2,4-dicarboxylic acid by ab initio HF and density functional method.* *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86, 159-173. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.09.069>

- Chattaraj, P. K., & Poddar, A. (1998). A density functional treatment of chemical reactivity and the associated electronic structure principles in the excited electronic states. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(48), 9944. <https://doi.org/10.1021/jp982734s>.
- Cortopassi, W. A., Kumar, K., & Paton, R. S. (2016). Cation- π interactions in CREBBP bromodomain inhibition: an electrostatic model for small-molecule binding affinity and selectivity. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 14(46), 10926. <https://doi.org/10.1039/C6OB02234K>.
- Datta, A., & Pati, S. K. (2007). Computational design of high hydrogen adsorption efficiency in molecular “sulflower”. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(12), 4487. <https://doi.org/10.1021/jp070609n>.
- Dennington, R., Keith, T., & Millam, J. (2009). GaussView, Version 5.0.9, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- Dupont, J., de Souza, R. F., & Suarez, P. A. (2002). Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chemical reviews*, 102(10), 3667-3692. <https://doi.org/10.1021/cr010338r>.
- El Asmar, T. (2008). React: self-sufficient renewable energy air-conditioning system for Mediterranean countries. *Desalination*, 220(1-3), 600-611.
- El-Nahass, M. M., Kamel, M. A., El-deeb, E. F., Atta, A. A., & Huthaily, S. Y. (2011). *Ab initio HF, DFT and experimental (FT-IR) investigation of vibrational spectroscopy of P-N,N-dimethylaminobenzylidenemalononitrile (DBM)*, 443–450. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.02.055>.
- Endres, F., El Abedin, S. Z., Saad, A. Y., Moustafa, E. M., Borissenko, N., Price, W. E., Wallace, G. G., MacFarlane, D. R., Newman, P. J., & Bund, A. (2008). *On the electrodeposition of titanium in ionic liquids*. <https://doi.org/10.1039/B800353J>.
- Fleming, I. (1976). *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Wiley.
- Forsyth, S. A., Pringle, J. M., & MacFarlane, D. R. (2004). Ionic liquids—an overview. *Australian Journal of Chemistry*, 57(2), 113-119. <https://doi.org/10.1071/CH03231>.
- Fraioly, A. V., Barber W. A. & Fddman A. M. (1970). U.S. Patent 3, 551,205.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S, Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J. & Fox D.J. (2013) Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Fukuda M., & Lijima T., (1975). In: *Power Sources*, Vol. 5 ed. D.H. Collins Academic Press, London, 713.
- Galinski, M., Lewandowski, A., & Stepniak, I. (2006). *Ionic liquids as electrolytes*, 5567-5580. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.016>.
- Galiński, M., Lewandowski, A., & Stepniak, I. (2006). Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica acta*, 51(26), 5567-5580. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.016>.
- Garmire, E. (2013). Nonlinear optics in daily life. *Optics express*, 21(25), 30532-30544. <https://doi.org/10.1364/OE.21.030532>.

- Giffin, G. A. (2016). Ionic liquid-based electrolytes for “beyond lithium” battery technologies. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(35), 13378-13389. <https://doi.org/10.1039/C6TA05260F>.
- Govindarajan, M., Karabacak, M., Suvitha, A., & Periandy, S. (2012). *FT-IR, FT-Raman, ab initio, HF and DFT studies, NBO, HOMO–LUMO and electronic structure calculations on 4-chloro-3-nitrotoluene*, 137–148. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.12.067>
- Govindarajan, M., Karabacak, M., Suvitha, A., & Periandy, S. (2012). *FT-IR, FT-Raman, ab initio, HF and DFT studies, NBO, HOMO–LUMO and electronic structure calculations on 4-chloro-3-nitrotoluene*, 137–148. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.12.067>
- Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2), 145-153.
- Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, 27(15), 1787-1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics*, 132(15), 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- Hayakawa, Y., Kawai, R., Hirata, A., Sugimoto, J. I., Kataoka, M., Sakakura, A., ... & Noyori, R. (2001). Acid/azole complexes as highly effective promoters in the synthesis of DNA and RNA oligomers via the phosphoramidite method. *Journal of the American Chemical Society*, 123(34), 8165-8176. <https://doi.org/10.1021/ja010078v>.
- Hmissa, T., Mathivathanan, L., Thompson, A. P., & Mirjafari, A. (2018). 1-Methyl-1H-imidazol-3-ium methanesulfonate. *IUCrData*, 3(12), x181781.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- Hu, Y., Li, H., Huang, X., & Chen, L. (2004). Novel room temperature molten salt electrolyte based on LiTFSI and acetamide for lithium batteries. *Electrochemistry communications*, 6(1), 28-32. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2003.10.009>.
- Hu, Y., Wang, Z., Li, H., Huang, X., & Chen, L. (2005). *Spectroscopic and DFT studies to understand the liquid formation mechanism in the LiTFSI/acetamide complex system. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(9), 2009-2015. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.07.032>.
- Ikeda, H., Saito, T., & Tamura, H. (1975). Proc. Manganese Dioxide Symp. IC sample Office, Cleveland, OH, 1.
- Jasinski, R. (1967). High-energy batteries.[Book with 377 publications references and 427 patent references].
- Jin, Y., Fang, S., Zhang, J., Zhang, Z., Yu, K., Song, J., & Hirano, S. I. (2014). Functionalized ionic liquids based on trialkylimidazolium cations with alkoxymethyl group at the N-1 position: Synthesis, characterization, and application as electrolytes for a lithium ion battery. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(8), 2860-2871. <https://doi.org/10.1021/ie4022804>.
- Jung, H. G., Jang, M. W., Hassoun, J., Sun, Y. K., & Scrosati, B. (2011). A high-rate long-life Li₄Ti₅O₁₂/Li [Ni_{0.45}Co_{0.1}Mn_{0.45}]O₄ lithium-ion battery. *Nature communications*, 2(1), 516. <https://doi.org/10.1038/ncomms1527>.
- Kalhoff, J., Eshetu, G. G., Bresser, D., & Passerini, S. (2015). Safer electrolytes for lithium-ion batteries: state of the art and perspectives. *ChemSusChem*, 8(13), 2154-2175. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500284>.
- Karakas, A., Ceylan, Y., Karakaya, M., Taser, M., Terlemez, B. B., Eren, N., El Kouari, Y., Lougdali, M., Arof, A. K., Sahraoui, B. (2018). One-photon absorption characterizations, dipole

- polarizabilities and second hyperpolarizabilities of chlorophyll a and crocin. *Open Chemistry*, 16(1), 1242. <https://doi.org/10.1515/chem-2018-0134>.
- Karakas, A., Karakaya, M., Ceylan, Y., El Kouari, Y., Taboukhat, S., Boughaleb, Y., & Sofiani, Z. (2016). Ab-initio and DFT methodologies for computing hyperpolarizabilities and susceptibilities of highly conjugated organic compounds for nonlinear optical applications. *Optical Materials*, 56, 8-17. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.01.036>.
- Karakas, A., Karakaya, M., Taser, M., Ceylan, Y., Gozutok, A., Arof, A. K., & Sahraoui, B. (2016). Computational studies on linear, second and third-order nonlinear optical properties of novel styrylquinolinium dyes. *Chemical physics letters*, 648, 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.01.075>.
- Karakaya, M., & Uzun, F. (2014) Theoretical study of molecular structures, vibrational and NMR spectra on azobenzene derivatives. 88(2), 119. <https://doi.org/10.1007/s12648-013-0398-x>.
- Karakaya, M., & Yildiz, M. (2015) A study on optimum transition state and tautomeric structures of a bis-heterocyclic monoazo dye. 89(2), 107. <https://doi.org/10.1007/s12648-014-0559-6>
- Karakaya, M., Sert, Y., Kürekçi, M., Eskiurt, B., & Çırak, Ç. (2015). Theoretical and experimental investigations on vibrational and structural properties of tolazamide. *Journal of Molecular Structure*, 1095, 87-95. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.04.028>
- Karakaya, M., Sert, Y., Sreenivasa, S., Suchetan, P. A., & Çırak, Ç. (2016). Monomer spectroscopic analysis and dimer interaction energies on N-(4-methoxybenzoyl)-2-methylbenzenesulfonamide by experimental and theoretical approaches. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 142, 169-177. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.01.107>.
- Kocaman, B. (2013). Akıllı şebekeler ve mikro şebekelerde enerji depolama teknolojileri. Bitlis Eren Üniversitesi *Fen Bilimleri Dergisi*, 2(1), 119-127. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/bitlisfen/issue/3702/49005>.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- Koman, S. (2018). *Modern optimizasyon teknikleri ile 3-amino-4-nitraminofurazan molekülünün sürekli enerji değerleri* (Yayın No. 540262) [Yayınlanmış yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi], Yükseköğretim Kurulu Başkanlığı Tez Merkezi 5-20.
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.
- Leggesse, E. G., & Jiang, J.-C. (2012). Theoretical Study of the Reductive Decomposition of Ethylene Sulfite: A Film-Forming Electrolyte Additive in Lithium Ion Batteries. 116, 45, 11025–11033. <https://doi.org/10.1021/jp3081996>.
- Lewandowski, A., & Swiderska-Mocek, A. (2009). J. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.089>.
- Liang, H., Li, H., Wang, Z., Wu, F., Chen, L., & Huang, X. (2001). New binary room-temperature molten salt electrolyte based on urea and LiTFSI. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(41), 9966-9969. <https://doi.org/10.1021/jp0119779>.
- Lin M., Chen H., & Dai H. (2018). Ionic Liquids Based Electrolytes for Rechargeable Batteries, *Material Matters* 13(1) 31-36.
- Lin, M. C., Chen, H., & Dai H. (2018) Ionic Liquids Based Electrolytes for Rechargeable Batteries. *Material Matters*, Vol. 13, no.1.
- Linden, D., & Reddy, T. (2002). Handbook of Batteries (McGraw-Hill) 3rd Edition, Ch 22 ve 35.

- Linden, D., & Reddy, T.B. (2002). Handbook of Batteries, 3rd Edition, McGraw-Hill, Bölüm 22 ve 35.
- Lux, S. F., Terborg, L., Hachmöller, O., Placke, T., Meyer, H. W., Passerini, S., Winter, M., & Nowak, S. (2013). LiTFSI Stability in Water and Its Possible Use in Aqueous Lithium-Ion Batteries: pH Dependency, *Electrochemical Window and Temperature Stability*. DOI 10.1149/2.039310jes.
- MacFarlane, D. R., Forsyth, M., Howlett, P. C., Kar, M., Passerini, S., Pringle, J. M., & Zhang, J. (2016). Ionic liquids and their solid-state analogues as materials for energy generation and storage. *Nature Reviews Materials*, 1(2), 1-15.
- Mogi, R., Inaba, M., Jeong, S. K., Iriyama, Y., Abe, T., Ogumi, Z., & Orikasa, Y. (2002). Effects of Some Organic Additives on Lithium Deposition in Propylene Carbonate. A1578, 149. DOI 10.1149/1.1516770.
- Moser, J. R., & Schneider, A. A. (1972). U.S. Patent 3, 562,674.
- Moser, U. S. (1972). Patent 3,660,163.
- Nazar L. F., Goward G., Leroux F., Duncan M., Huang H., Kerr T., & Gaubicher J. (2002) Nanostructured materials for energy storage. *International Journal of Inorganic Materials* Vol. 3, s 191–200.
- Nazri, G. A., & Pistoia, G. (2008). Lithium batteries: science and technology. *Springer Science & Business Media*.
- Ohno, H. (2005). *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. DOI:10.1002/0471762512.ch6.
- Ohno, H. (2005). *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. DOI:10.1002/0471762512.ch6.
- Ohno, H., Yoshizawa, M., & Mizumo, T. (2005). Ionic conductivity. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, 75-81. DOI:10.1002/0471762512.
- Ozawa, K., (2009). Lithium Ion Rechargeable Batteries, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 5-8.
- Parr, R. G. (1989). W. Yang Density-Functional Theory of Atoms and Molecules Oxford.
- Peng C., & Schlegel, H.B. (1993) “Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods for Finding Transition States,” *Israel J. Chem.*, 33 449-54. DOI: 10.1002/ijch.199300051.
- Placke, T., Bieker, P., Lux, S. F., Fromm, O., Meyer, H. W., Passerini, S., & Winter, M. (2012b). *Dual-ion Cells Based on Anion Intercalation into Graphite from Ionic Liquid-Based Electrolytes*. <https://doi.org/10.1524/zpch.201.2.0222>.
- Placke, T., Fromm, O., Lux, S. F., Bieker, P., Rothermel, S., Meyer, H. W., Passerini, S., & Winter, M. (2012a). *Reversible Intercalation of Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Anions from an Ionic Liquid Electrolyte into Graphite for High Performance Dual-Ion Cells*. DOI 10.1149/2.011211jes.
- Placke, T., Rothermel, S., Fromm, O., Meister, P., Lux, S. F., Huesker, J., Meyer, H. W., Winter, M., & Passerini, S. (2013). *Influence of Graphite Characteristics on the Electrochemical Intercalation of Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide Anions into a Graphite-Based Cathode*. DOI 10.1149/2.027311jes
- Polat, D. P. & Keleş, Ö. (2012). Lityum iyon pil teknolojisi, *Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Mühendisleri Odası*. www.metalurji.org.tr/dergi/dergi162/d162_4248.pdf.
- Raju, R. K., Bloom, J. W., An, Y., & Wheeler, S. E. (2011). Substituent effects on non-covalent interactions with aromatic rings: Insights from computational chemistry. *ChemPhysChem*, 12(17), 3116. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100542>.
- Rogers, R. D., & Seddon, K. R. (2003). Ionic liquids--solvents of the future?. *Science*, 302(5646), 792-793. DOI: 10.1126/science.1090313.

- Roothaan, C. C. J. (1951). "New Developments in Molecular Orbital Theory," *Rev. Mod. Phys.*, 23 (1951) 69. DOI: 10.1103/RevModPhys.23.69.
- Rothermel, S., Meister, P., Fromm, O., Huesker, J., Meyer, H. W., Winter, M., & Placke, T. (2014). Study of the Electrochemical Behavior of Dual-Graphite Cells Using Ionic Liquid-Based Electrolytes. DOI 10.1149/05814.0015ecst.
- Rothermel, S., Meister, P., Schmuelling, G., Fromm, O., Meyer, H. W., Nowak, S., Winter, M., & Placke, T. (2014). Dual-graphite cells based on the reversible intercalation of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anions from an ionic liquid electrolyte. <https://doi.org/10.1039/C4EE01873G>.
- Salahub, D. R. & Zerner, M. C., (1989). The Challenge of D and F Electrons: Theory and Computation. *American Chemical Society*
- Seo, D. M., Borodin, O., Han, S. D., Boyle, P. D., & Henderson, W. A. (2012). Electrolyte solvation and ionic association II. Acetonitrile-lithium salt mixtures: highly dissociated salts. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(9), A1489. DOI 10.1149/2.035209jes.
- Sherrill, C. D. (2010). Counterpoise correction and basis set superposition error. *School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology*.
- Suo, L., Hu, Y. S., Li, H., Armand, M., & Chen, L. (2013). A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nature communications*, 4(1), 1481.
- Suresh, S., & Arivuoli, D. (2012). Nanomaterials for nonlinear optical (NLO) applications: a review. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 30(3), 243-253.
- Thanthiriwatte, K. S., & De Silva, K. N. (2002). Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives—ab initio quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 617(1-3), 169-175.
- Thawarkar, S., Khupse, N. D., Shinde, D. R., & Kumar, A. (2019). Understanding the behavior of mixtures of protic-aprotic and protic-protic ionic liquids: Conductivity, viscosity, diffusion coefficient and ionicity. *Journal of Molecular Liquids*, 276, 986-994. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.024>.
- Trejo-Durán M. , Alvarado-Méndez E. , Estudillo-Ayala J. M. 2014. Nonlinear Optical Properties in Ionic Liquids. *Nova Science Publishers, Inc. Editor: Fred Wilkins*, Chapter 6 ISBN: 978-1-63321-926-7, 183.
- Trejo-Durán, M., Alvarado-Méndez, E., & Estudillo-Ayala, J. M. (2014). Nonlinear optical properties in ionic liquids. *Nonlinear Opt. Fundam. Appl. Technol. Adv*, 179-201.
- Trejo-Duran, M., Alvarado-Mendez, E., Vargas-Rodriguez, E., Estudillo-Ayala, J. M., & Mata-Chavez, R. I. (2012). Nonlinear optical characterization of ionics liquids of 1-methylpyrrolidine family. In *Photonics North 2012*, Vol. 8412, 509-514. SPIE. <https://doi.org/10.1117/12.2001408>
- Turan, D., & Yönetken, A. (2016). Enerji depolama sistemlerinin araştırılması ve analizi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16, 113-121. [https://fenbildergiu.aku.edu.tr/16OS/\(113-121\).pdf](https://fenbildergiu.aku.edu.tr/16OS/(113-121).pdf).
- Umebayashi, Y., Mitsugi, T., Fukuda, S., Fujimori, T., Fujii, K., Kanzaki, R., Takeuchi, M., Ishiguro, S. (2007). Lithium ion solvation in room-temperature ionic liquids involving bis (trifluoromethanesulfonyl) imide anion studied by Raman spectroscopy and DFT calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(45), 13028. <https://doi.org/10.1021/jp076869m>.
- URL-1, 2022. <https://tr.wikipedia.org/wiki/> Erişim tarihi: 24.05.2022
- URL-2, 2023. Wikipedia contributors. Debye. In Wikipedia. <https://en.wikipedia.org/wiki/Debye>. Erişim Tarihi: 18.05.2023.

- URL-3, 2023. Wikipedia contributors. Centimetre–gram–second system of units. In Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Centimetre%E2%80%93gram%E2%80%93second_system_of_units. Erişim Tarihi:18.05.2023
- Wang, A., Kadam, S., Li, H., Shi, S., & Qi, Y. (2018). *Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries*. *npj Computational Materials*, 4(1), 15.
- Wang, H., Cui, L. F., Yang, Y., Sanchez Casalongue, H., Robinson, J. T., Liang, Y., ... & Dai, H. (2010). Mn₃O₄– graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 132(40), 13978-13980. <https://doi.org/10.1021/ja105296a>.
- Whittingham, M. S. (1976). Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science*, 192(4244), 1126-1127.
- Wilkes J. S., in *Ionic Liquids*, ed. Rogers R. D. and Seddon K. R., Amer. Chem. Soc., Washington, 2002, 214–229.
- Wishart, J. F. (2009). Energy applications of ionic liquids. *Energy & Environmental Science*, 2(9), 956-961.
- Wrodnigg, G. H., Besenhard, J. O., Winter, M., & Huesker, J. (1999). *J. Ethylene Sulfite as Electrolyte Additive for Lithium-Ion Cells with Graphitic Anodes*, 146 470. DOI 10.1149/1.1391630.
- Wrodnigg, G. H., Besenhard, J. O., Winter, M., & Huesker, J. (2001). *J. Cyclic and acyclic sulfites: new solvents and electrolyte additives for lithium ion batteries with graphitic anodes?*, 592. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00536-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00536-5).
- Wu, B., Reddy, R. G., & Rogers, R. D. (2001). *Proceedings of Solar Forum Solar Energy: The Power to Choose*.
- Xu, K. (2014). Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chemical reviews*, 114(23), 11503-11618.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kürşat Arduç

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Beykoz Anadolu Lisesi, 2015

Lisans : Sinop Üniversitesi – Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi – Enerji Sistemleri Mühendisliği, 2019

Mesleki Deneyim

İş Yeri : Zafer Elektrik A.Ş. - Stajyer, 2017

İş Yeri : Akdeniz Solar Enerji - Stajyer, 2018

İş Yeri : Solarexen, Enerji Sistemleri Mühendisi, 2022