

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

**NASICON TÜRÜ MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ VE
PİLLERDE UYGULANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Samet USTA

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

Ocak 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NASICON TÜRÜ MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ VE
PİLLERDE UYGULANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Samet USTA

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 17.01.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



**Prof. Dr.
Hatem AKBULUT
Jüri Başkanı**



**Doç. Dr.
Yahya ALTUNPAK
Üye**



**Doç. Dr.
Emrah BULUT
Üye**

BEYAN

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

Samet USTA

17.01.2019

TEŞEKKÜR

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

Laboratuvar olanakları konusunda yardımlarını esirgemeyen bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocalarım Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e ve Dr. Öğr. Üyesi Özgür CEVHER'e teşekkür ederim.

Bu proje ERA NET MED Tübitak 315M535 nolu "Sodyum İyon Piller: Enerji Depolama ve Dönüşüm için Ucuz Bir Çözüm" isimli proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Tübitak MAG çalışanlarına katkılarından ötürü teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tüm öğrenim hayatım ve bu çalışma boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLOLAR LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
SODYUM İYON PİLLER... ..	7
2.1. Pillerin Temel Bileşimi	7
2.1.1. Anotlar	10
2.1.1.1. Karbon esaslı anotlar	11
2.1.1.2. Karbon içermeyen anotlar	12
2.1.2. Katotlar	13
2.1.2.1. Tabakalı oksitler Na_xMO_2	14
2.1.2.2. Tünel oksitler Na_xMO_2	15
2.1.2.3. Polianyonik Bileşikler	15
2.1.2.4. Fosfatlar	16
2.1.2.5. Pirofosfatlar	19
2.1.2.6. Florofosfatlar	19
2.1.2.7. Sülfatlar	20
2.1.3. Elektrolitler	21

2.2. NASICON'un Yapısal Özellikleri	22
2.2.1. Elektrot olarak NASICON	23
2.2.2. NASICON'un hazırlanışı	26

BÖLÜM 3.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1. NVP Malzemesinin Üretimi	27
3.2. NaMNC Malzemesinin Üretimi	27
3.3. NaMNF Malzemesinin Üretimi	28
3.4. Malzeme Karakterizasyonu	28
3.4.1. X- ışınları difraksiyonu	28
3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	30
3.5. Elektrokimyasal Karakterizasyon	32
3.5.1. Dönüşümlü voltametri (CV) testi	33
3.5.2. Galvanostatik çevrim testi	40

BÖLÜM 4.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	42
4.1. NVP Malzemesinin Karakterizasyonu ve Deneysel Sonuçları	42
4.1.1. NVP malzemesinin elektrokimyasal performansı	45
4.1.2. NVP malzemesinin deneysel sonuçları	47
4.2. NaMNC Malzemesinin Karakterizasyonu ve Deneysel Sonuçları	47
4.2.1. NaMNC malzemesinin elektrokimyasal performansı	50
4.2.2. NaMNC malzemesinin deneysel sonuçları	52
4.3. NaMNF Malzemesinin Karakterizasyonu ve Deneysel Sonuçları	52
4.3.1. NaMNF malzemesinin elektrokimyasal performansı	55
4.3.2. NaMNF malzemesinin deneysel sonuçları	57

BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR	58
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	77



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

3D	: 3 boyutlu
CV	: Dönüşümlü voltametri
C	: Coulomb
DMC	: Dimetil karbonat
E	: Potansiyel
E_a	: Aktivasyon enerjisi
EC	: Etilen karbonat
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
ESW	: Elektrokimyasal kararlılık aralığı
F	: Faraday sabiti
GPE	: Jel polimer elektrolitler
HC	: Sert karbon
I	: Akım
iea	: Uluslararası enerji ajansı
I_{pk}	: Pik akımı
j	: Akım yoğunluğu
k	: Reaksiyon hız sabiti
k_B	: Boltzman sabiti
LE	: Solvent bazlı sıvı elektrolitler
LFP	: $LiFePO_4$ (NASICON yapıları lityum-demir-fosfat bileşiği)
LIB	: Lityum iyon pil
μ	: Mobilite
n	: İyon sayısı
NASICON	: Sodyum süper iyonik iletken
NaMNC	: P2- tipi $Na_{0,67}[Mn_{0,65}Co_{0,2}Ni_{0,15}]O_2$
NaMNF	: P2- tipi $Na_{0,67}[Mn_{0,65}Fe_{0,2}Ni_{0,15}]O_2$

NiMH	: Nikel-Metal Hidrit piller
NMP	: N-Metil 2-Pirolidon,
NTP	: $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON yapılı sodyum-titanyum-fosfat)
NVP	: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON yapılı sodyum-vanadyum-fosfat)
Pa	: Paskal
PEO	: Poli etilen oksit
PVDF	: Polivinilidenflorit
PVA	: Poli Vinil Alkol
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SIB	: Sodyum iyon pil
SPE	: Katı polimer elektrolit
T_{Pa}	: Tera paskal
TPES	: Toplam birincil enerji arzı
VTF	: Vogel-Tammann-Fulcher eşitliği
XRD	: X-Işınları kırınımı
WEC	: Dünya Enerji Konseyi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. 1973 yılı yakıt tüketimine bağlı küresel CO ₂ emisyonu (Milyon Ton).	2
Şekil 1.2. 2015 yılı yakıt tüketimine bağlı küresel CO ₂ emisyonu (Milyon Ton).	2
Şekil 1.3. 1973 yılında dünya genelindeki enerji paylaşımı	3
Şekil 1.4. 2015 yılında dünya genelindeki enerji paylaşımı	3
Şekil 1.5. 1973 yılında dünya genelindeki petrol paylaşımı	3
Şekil 1.6. 2012 yılında dünya genelindeki petrol paylaşımı	4
Şekil 1.7. Yirminci yüzyılda Li ₂ CO ₃ malzemesinin ton başına fiyat değişimi	5
Şekil 1.8. Yirminci yüzyılda sodyum külünün ton başına fiyat değişimi	5
Şekil 1.9. Yirminci yüzyılda lityumun tüketim değişimi	5
Şekil 1.10. Yirminci yüzyılda sodyumun tüketim değişimi	6
Şekil 2.1. Bir elektrokimyasal hücrenin deşarj ve şarj işleminin taslağı	8
Şekil 2.2. Genel olarak pillerin bileşenleri	8
Şekil 2.3. Sodyumun HC içine yerleşmesi (sol) ve grafit içindeki lityum (sağ) ..	11
Şekil 2.4. O ₃ -tipi tabakalı oksitler b) P ₂ -tipi tabakalı oksitler c) O ₂ -tipi tabakalı oksitler, d) Birnessit tipi tabakalı oksitler e) Tünel oksitler. büyük harfler (A,B,C) oksijen-iyon çerçevelerinin, paketlenme şekillerini tanımlamak için kullanılmıştır	14
Şekil 2.5. a) Olivin NaMPO ₄ , b) NASICON Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ c) Triklirik Na ₂ MP ₂ O ₇ d) Ortorombik Na ₂ MP ₂ O ₇ , e) Ortorombik Na ₄ M ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ , f) Ortorombik Na ₂ MPO ₄ F, g) Monoklinik Na ₂ MPO ₄ F h) Tetragonal Na ₃ M ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ (M = geçiş metali)	16
Şekil 2.6. Kompleks biçimlerdeki NVP malzemesinin TEM görüntüleri: (a, b) karbon destekli, (c, d) karbon kaplama, (e, f) karbon yerleştirme	17
Şekil 2.7. NASICON tipi NTP malzemesinin yapısı	23
Şekil 2.8. Na/Na _{1+x} Ti ₂ (PO ₄) ₃ hücresinin şarj/deşarj eğrisi	24
Şekil 2.9. NTP malzemesinin şarj ve deşarj fazı	25

Şekil 2.10. Sol-jel teknolojisinde yer alan farklı aşamaların ve rotaların şematik gösterimi	26
Şekil 3.1. X-ışınları kırınımının gösterimi	29
Şekil 3.2. Rigaku D/Max 2000 X-ışını difraktometresi	29
Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan taramalı elektron mikroskobu... ..	32
Şekil 3.4. MBraun MB10 Compact marka eldivenli kutu	32
Şekil 3.5. CR2016 buton tipi hücre özellikleri ve bileşenleri	33
Şekil 3.6. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametrde potansiyel taramasının zamanla	değişimi 34
Şekil 3.7. Doğrusal taramalı voltametrde akım-potansiyel eğrileri ve akımın tarama hızıyla	değişimi 35
Şekil 3.8. a) Geri dönüşümlü difüzyon kontrollü reaksiyonun b) Çözünmez bir filmin yeniden yükseltgenme ve elektro indirgenme reaksiyonunun c) Yarı tersinir reaksiyonun d) Tersinir olmayan reaksiyonun dönüşümlü voltametrde	35
Şekil 3.9. Tersinir bir elektrot reaksiyonun dönüşümlü voltamogramı	36
Şekil 3.10. Pik akımının tarama hızı ile	değişimi 38
Şekil 3.11. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda, CV ile yapılan farklı tarama hızlarında, anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması. a) 0,13 V/s, b) 1,3 V/s, c) 4 V/s, d) 13 V/s hızıyla	değişimi 39
Şekil 3.12. Dönüşümlü voltametrde pik akımının tarama hızının karekökü ile	değişimi 39
Şekil 3.13. Gamry Reference 600 ve 3000 model Potansiyostat/Galvanostat cihazları	40
Şekil 3.14. Sekiz kanal galvanostatik şarj-deşarj pil test cihazı	41
Şekil 4.1. NVP katot malzemesinin XRD paterni	42
Şekil 4.2. Farklı büyütme oranlarında verilen NVP malzemesinin SEM görüntüleri a) 50000 ve b) 5000x	43
Şekil 4.3. NVP malzemesinin haritalama görüntüleri	44
Şekil 4.4. NVP katot malzemesinin potansiyel-akım (CV) eğrileri	45

Şekil 4.5. NVP katot malzemesinin galvanostatik şarj-deşarj profilleri	46
Şekil 4.6. NVP katot malzemesinin kapasite-çevrim sayısı grafiği	46
Şekil 4.7. NaMNC katot malzemesinin XRD paterni	48
Şekil 4.8. Farklı büyötmelerde verilen NaMNC malzemesinin SEM göröntüleri a) 1000x ve b) 10000x	48
Şekil 4.9. NaMNC malzemesinin haritalama göröntüleri	49
Şekil 4.10. NaMNC katot malzemesinin potansiyel-akım (CV) eğrileri	51
Şekil 4.11. NaMNC katot malzemesinin galvanostatik şarj-deşarj profilleri	51
Şekil 4.12. NaMNC katot malzemesinin kapasite-çevrim sayısı grafiği	52
Şekil 4.13. NaMNF katot malzemesinin XRD paterni	53
Şekil 4.14. Faklı büyötmelerde verilen NaMNF malzemesinin SEM göröntüleri a) 1000x ve b) 10000x	53
Şekil 4.15. NaMNF malzemesinin haritalama göröntüleri	54
Şekil 4.16. NaMNF katot malzemesinin potansiyel-akım (CV) eğrileri	56
Şekil 4.17. NaMNF katot malzemesinin galvanostatik şarj-deşarj profilleri	56
Şekil 4.18. NaMNF katot malzemesinin kapasite-çevrim sayısı grafiği	57

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. 1973 ve 2012 yılları arasında dünya çapında birincil enerji arzı, nihai enerji tüketimi ve elektrik üretimi Mtoe (Megaton eşdeğer petrol)....	4
Tablo 1.2. Lityum ve sodyum kaynaklarının karşılaştırılması ve ana elektro-kimyasal özellikleri.....	5
Tablo 1.3. Nikel-metal hidrit (NiMH), lityum iyon (LIB) ve sodyum iyon pil (SIB) teknolojileri için hücre voltajlarının, tipik elektrot malzemelerinin ve hücre başına düşen yaklaşık enerji yoğunluklarının karşılaştırılması	6
Tablo 2.1. Ticari olarak kullanılan lityum-iyon pilinin bileşimi	9
Tablo 2.2. Anot malzemelerinin ilave potansiyeli-kapasite karşılaştırması.....	10
Tablo 2.3. SIB'lerde kullanılan anot ve katotların; reaksiyon mekanizması, moleküler ağırlık, (M_w [$g \cdot mol^{-1}$]), teorik elektron transfer sayısı (n) ve teorik kapasitelerinin (Q [$mAh \cdot g^{-1}$]) karşılaştırması.....	13
Tablo 2.4. Farklı çeşitlerdeki SIB elektrolitlerinin karşılaştırılması	22

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Sodyum iyon piller, NASICON yapılı malzemeler, P2-tipi malzemeler, sol-jel metodu, NVP, NaMNF, NaMNC

Artan enerji ihtiyaçlarını karşılamak üzere kullanılan fosil yakıtların, çevre ve insan sağlığına olan olumsuz etkileri, bilim insanlarını alternatif enerji kaynakları arayışına sokmuştur. Rüzgar ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarını daha verimli kullanabilmek için de yeni enerji depolama alanlarına ihtiyaç duyulmuştur. Aynı zamanda artan mobil erişilebilirlik ihtiyacı da performanslı çalışan, enerji depolama alanlarına olan gereksinimi arttırmıştır. Son yıllarda elektrikli araçların yaygınlaşması da enerji depolama alanındaki rekabeti arttırmıştır. Lityum-iyon pil (LIB) teknolojisi şu anda hibrid ve tam elektrikli araçlar için tercih edilen enerji depolama teknolojisidir. Ancak lityum rezervinin giderek azalıyor oluşu, geri dönüşümünde yaşanan problemler, coğrafi ve politik kısıtlamalardan kaynaklanan maliyet artışı, üretimin yüksek maliyetlerde gerçekleşmesine neden olmuştur.

Sodyum metali yerkabuğunda ağırlıkça %2,6 oranında bulunmaktadır. Bu oranıyla en çok bulunan altıncı element ve en çok bulunan birinci alkali metaldir. Bu yüzden, lityuma en iyi alternatif, kimyasal olarak da birbirine yakın ve benzer özelliklere sahip olan sodyumdur. Bu nedenle sodyum iyon piller, son on yılda yoğun bir şekilde yeniden incelenmiş ve teknolojik açıdan uygulanabilir olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada, sol jel yöntemi kullanılarak hazırlanan, sodyum süper iyonik iletken (NASICON) yapılı $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP), P2- tipi $\text{Na}_{0,67}[\text{Mn}_{0,65}\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,15}]\text{O}_2$ (NaMNF) ve P2- tipi $\text{Na}_{0,67}[\text{Mn}_{0,65}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,15}]\text{O}_2$ (NaMNC) katot malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri çeşitli analiz yöntemleriyle incelenmiştir. Ayrıca üretilen malzemeler, pozitif elektrot olarak, CR2016 buton tipi pil içerisine yerleştirilerek, elektrokimyasal testleri yapılmıştır. Elektrokimyasal test sonuçları, sol jel yöntemiyle üretilen katotların, gayet iyi bir elektrokimyasal performans sergilediğini göstererek, sodyum iyon piller için gerçekten umut vaat ettiğini doğrulamaktadır.

SYNTHESIS OF NASICON TYPE MATERIALS AND THEIR APPLICATION IN BATTERIES

SUMMARY

Keywords: Sodium ion batteries, NASICON structured materials, P2-type materials, sol-gel method, NVP, NaMNF, NaMNC

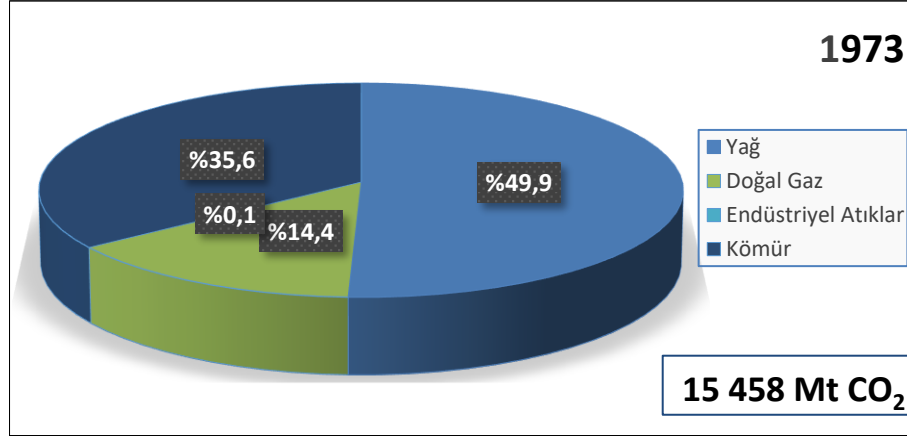
The negative effects of fossil fuels to environmental and human health, which are used to supplying increased energy needs, have put the scientists in search of alternative energy sources. New energy storage areas have been needed to use renewable energy resources such as wind and solar energy more efficiently. At the same time, the need for increased mobile accessibility has also increased the need for energy-efficient storage sites. The widespread use of electric vehicles in recent years has also increased competition in energy storage. Lithium-ion battery (LIB) technology is currently preferred energy storage technology for hybrid and fully electric vehicles. However, Lithium cost is steadily increasing, due to geographical and political constraints, the problems in recycling and day by day decreasing of Li reserve.

Sodium metal comprises about 2.6% by weight of the earth's crust. Considering this rate, sodium is the sixth most abundant element and the first alkali metal. Thus, sodium is the best alternative to lithium due to its so similar chemical properties. For this reason, sodium ion battery field has been intensively re-studied over the past decade and show us that technologically it is practicable.

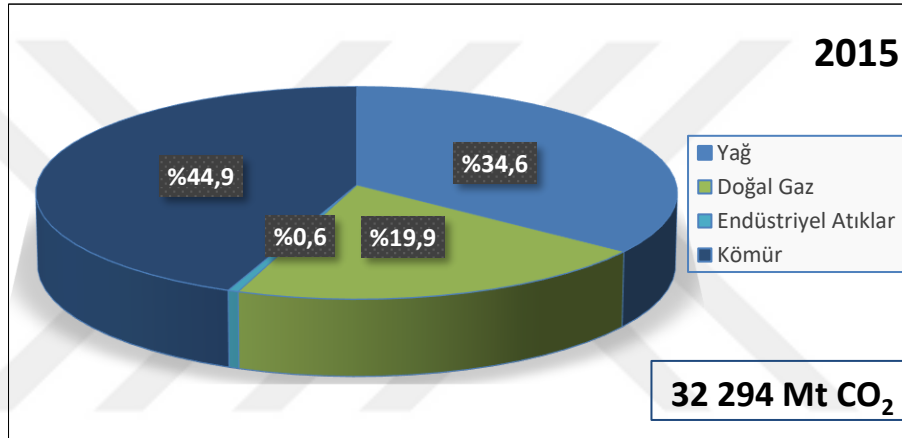
In this study, the physical and chemical properties of NASICON structured NVP, P2-type NaMNF and NaMNC cathode materials prepared by sol-gel method were investigated by various analytical methods. In addition, the produced materials were electrochemically tested by placing in the CR2016 button-type battery as the positive electrode. The electrochemical test results demonstrate that the cathodes produced by the sol-gel method exhibit a good electrochemical performance and confirm that produced cathodes really show promise for sodium ion batteries.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1760 yılında dünya, genel nüfusun yaşam standardı üzerinde büyük etkiye sahip bir dönüm noktası yaşadı. “1. sanayi devrimi” olarak bilinen bu olay, 1840 yılına kadar sürmüştür [1]. Bu dönemde sanayi, el üretim yöntemlerinden makinelere geçmiş, yeni kimyasal üretim ve demir üretim süreçleri geliştirilmiş, takım tezgâhlarının geliştirilmesi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Odun ve biyolojik yakıtların yerini kömür olarak, günümüzde de kullanılan, bitki ve hayvan atıklarının, yer altında uzun yıllar boyunca oksijen almadan yüksek basınç ve sıcaklığa maruz kalması sonucu oluşan “fosil” yakıt dönemine girilmiştir. Günümüzde de halen kullanılmakta olan petrol, 1840’ta “2. sanayi devrimi” ile kullanılmaya başlanarak, tekstil ve kimya endüstrilerinin geliştirilmesini sağlamış ve daha sonra da otomotiv endüstrisine katkıda bulunmuştur [2, 3]. Fakat artarak büyüyen rekabet ve enerji yarışı, halk sağlığını ciddi şekilde etkileyen, endüstriyel kirlilikleri de beraberinde getirmiştir. İlk felaket, Londra’daki kömür kullanımına bağlı olarak, 1873 yılında meydana gelen, “katil sis” adı verilen olayla yaşanmıştır. Bu ciddi hava kirliliği, yalnızca üç gün içerisinde, 1150’nin üzerinde can kaybına neden olmuştur. Sağlıkla ilgili endişeler, iklim değişikliği, CO₂ emisyonları, seviyeleri ve sera gazlarının etkisi, genel olarak 1992 yılında Kyoto protokolünün kurulmasıyla ciddi biçimde tartışılmıştır. Fakat bugün itibarıyla, Kyoto protokolü direktifleri, gerçekten başlatıldı mı ve gerçekten takip edildi mi? Örneğin Pekin’deki aşırı kömür kullanımı nedeniyle, nefes almanın akciğerlere verdiği zararın, günlük 40 sigarayla eşdeğer olduğu ve aynı zamanda bu kirliliğin, Çin’de her yıl 4000 kişinin ölümüne sebep olduğu bilinmektedir [4]. Yapılan çalışma ve araştırmalara rağmen, çevre sağlığını ciddi şekilde tehdit eden bu kötü gidiş, durdurulmadığı gibi sonuçlar daha da kötüye gitmiş ve dünya genelinde, yakıt tüketimine bağlı küresel CO₂ emisyonu, 1973 yılından bu yana, Şekil 1.1. ve Şekil 1.2.’de görüldüğü gibi iki katına çıkmıştır [5].

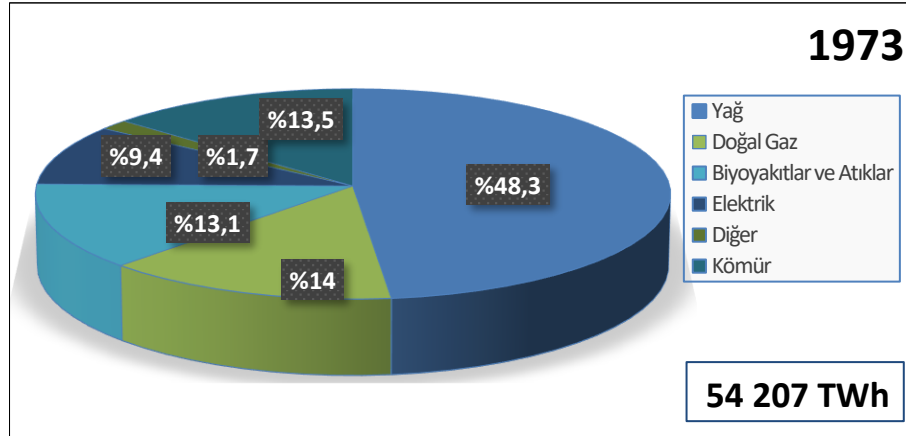


Şekil 1.1. 1973 yılı yakıt tüketimine bağlı küresel CO₂ emisyonu (Milyon Ton) [5].

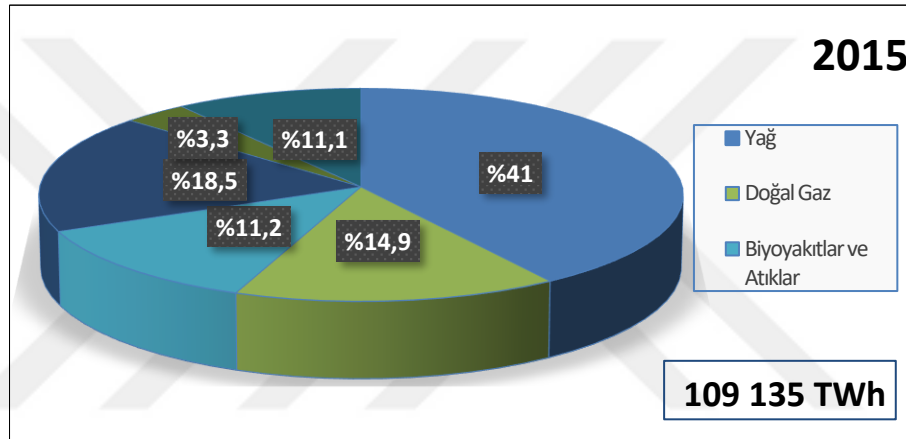


Şekil 1.2. 2015 yılı yakıt tüketimine bağlı küresel CO₂ emisyonu (Milyon Ton) [5].

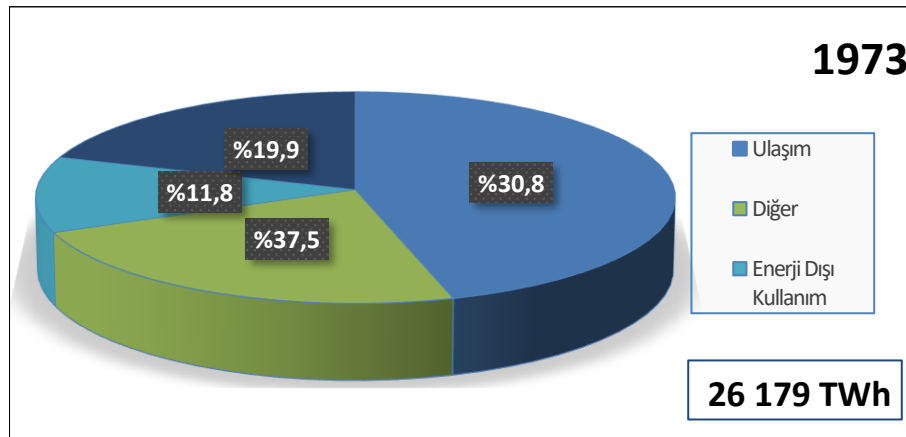
Dünya Enerji Konseyi (WEC) değerlerine göre enerji dağılımında, fosil yakıt bazlı enerji kullanımı, 2015 yılında halen %70'e yakındır (Şekil 1.2.) [5]. Ayrıca Uluslararası Enerji Ajansı (iea) verilerine göre, toplam birincil enerji kaynakları (TPES) doğrultusunda, dünya genelindeki nihai enerji tüketimi ve elektrik üretimi, yıllar boyunca büyük artışlar göstermiştir. (Tablo 1.1.) [5, 10, 11]. Kaçınılmaz bir şekilde, fosil yakıtların dünya rezervinin tükenmesi sorunu ile karşı karşıyayız. Bu nedenle, değişken bir verimle çalışan yenilenebilir enerjinin, elektrik enerjisi olarak, minimum kayıpla depolamasına yönelik araştırmalara, son 20 yılda çok fazla yoğunlaşmıştır. Geliştirilmiş enerji depolama aygıtları, güneş pilleri ve rüzgâr türbinlerinden elde edilen enerjinin, maksimum verimle depolanabilmesini sağlayarak, fosil yakıtların çevre ve insan sağlığına olan olumsuz etkilerini en aza indirmemize yardımcı olacaktır.



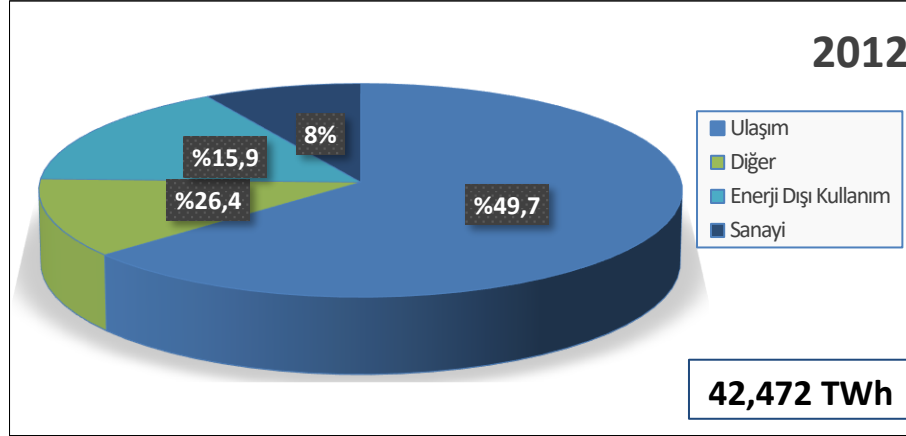
Şekil 1.3. 1973 yılında dünya genelindeki enerji paylaşımı [5].



Şekil 1.4. 2015 yılında dünya genelindeki enerji paylaşımı [5].



Şekil 1.5. 1973 yılında dünya genelindeki petrol paylaşımı [5].

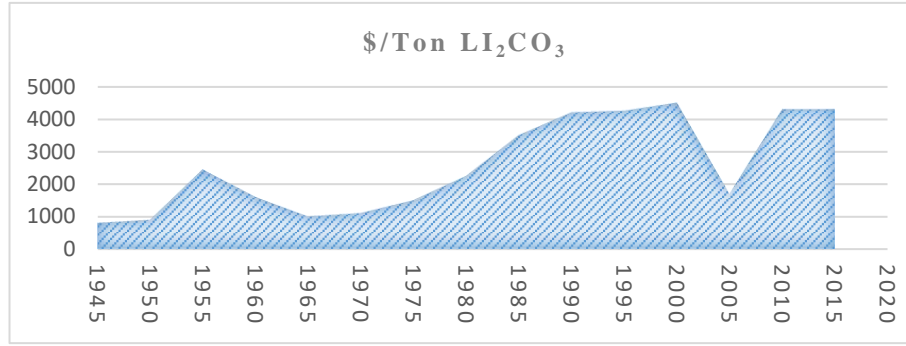


Şekil 1.6. 2012 yılında dünya genelindeki petrol paylaşımı [5].

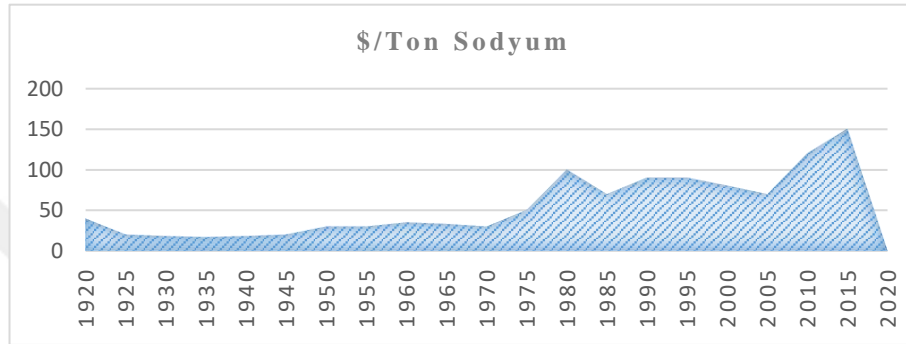
Tablo 1.1. 1973 ve 2012 yılları arasında dünya çapında birincil enerji arzı, nihai enerji tüketimi ve elektrik üretimi Mtoe (Megaton eşdeğer petrol).

Yıl	Toplam Enerji Kaynağı	Nihai Enerji Tüketimi	Elektrik Üretimi	Referans
1973	71013	54335	6129	[5]
1990	102569	-	11821	[5]
2000	117687	-	15395	[5]
2010	147899	100914	21431	[10]
2011	152504	103716	22126	[11]
2012	155505	104426	22668	[10]
2015	158714	105035	22386	[11]

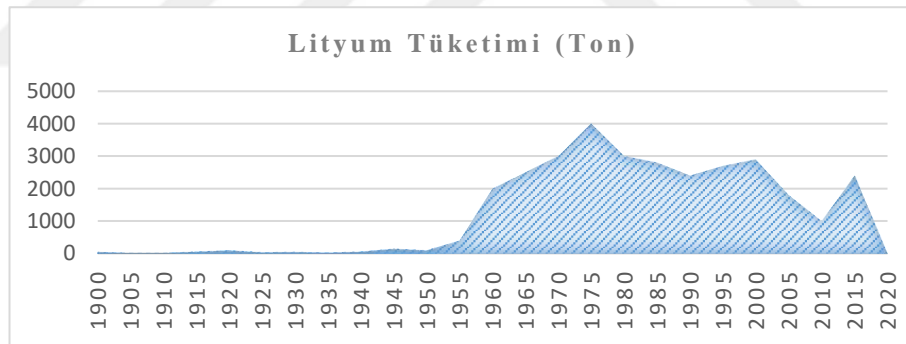
Lityum-iyon pil (LIB) teknolojisi şu anda hibrit ve tam elektrikli araçlar için tercih edilen enerji depolama teknolojisidir. Uluslararası Motorlu Araç İmalatçıları Örgütü (OICA) verilerine göre 2018 yılının ilk çeyreğinde satılan elektrikli araç sayısı, 1,2 milyona ulaşmıştır. Üstelik halen büyüyen taşınabilir elektronik cihaz pazarı, büyük elektrik depolama tesisleri, seramik endüstrisi ve lityum için büyüyen farmasotik ihtiyacı da mevcut lityum kaynaklarının giderek azalmasına neden olmaktadır [16]. Doğada, lityum karbonat (Li_2CO_3) halinde bulunan lityumun, azalan kaynakları ve artan tüketimi karşısında fiyat artışı da kaçınılmazdır (Şekil 1.7., Şekil 1.9.). Ayrıca bu faktörler, sadece enerji depolamak için gereken Li_2CO_3 fiyatını değil, tüm gereksinimler için fiyat etiketini değiştirecektir. Bu nedenle, alternatif elektrik enerji depolama teknolojilerini ortaya koymak yararlıdır (Tablo 1.2.) [12-14].



Şekil 1.7. Yirminci yüzyılda Li₂CO₃ malzemesinin ton başına fiyat değişimi [5].



Şekil 1.8. Yirminci yüzyılda sodyum külünün ton başına fiyat değişimi [5].

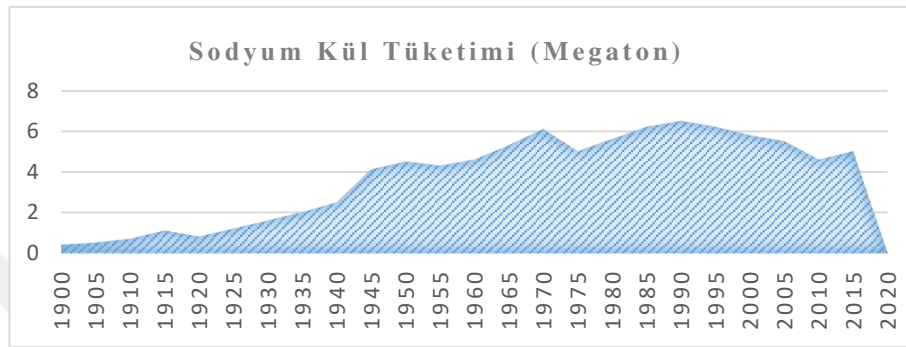


Şekil 1.9. Yirminci yüzyılda lityumun tüketim değişimi [5].

Tablo 1.2. Lityum ve sodyum kaynaklarının karşılaştırılması ve ana elektrokimyasal özellikleri [12-14].

Özellik	Lityum(Li ₂ CO ₃)	Sodyum (Soda Külü)
Dünya üretimi (ton)	37	52000
Dünya rezervi (ton)	13000	24000000
Dünya kaynakları (ton)	39500	>50000000
Fiyat (\$/ton)	4500	155
Teorik kapasite (mAh g⁻¹)	3829	1165
Elektrokimyasal potansiyel E₀	0	0,3

Dünya üzerinde en çok bulunan altıncı element olan sodyum ve türevleri, temel kimyasallar (sodyum bikarbonat, sodyum kromat, sodyum fosfat ve sodyum silikat), ev eşyaları, yiyecek, içecek, tıbbi ürünler, tuvalet malzemeleri ve kozmetik gibi çeşitli uygulamalar için dünya çapında üretilmekte ve tüketilmektedir (Şekil 1.10.). Enerji depolama konusunda da kimyasal olarak lityuma benzer özelliklere sahip olması nedeniyle sodyum metali, lityuma karşı en iyi alternatiftir.



Şekil 1.10. Yirminci yüzyılda sodyumun tüketim değişimi [5].

1990'lı yılların başında lityum iyon pil konseptinin ortaya çıkmasından önce, 1970'li ve 1980'li yıllarda ciddi olarak düşünülmüş olan sodyum tabanlı pil teknolojileri son on yılda yoğun bir şekilde yeniden incelenmiş ve teknolojik açıdan uygulanabilir olduğu görülmüştür. Tablo 1.3.'te sodyum iyon pilleri, nikel-metal hidrit pilleri ve lityum iyon pillerinin bazı özellikleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Tablo 1.3. Nikel-metal hidrit (NiMH), lityum iyon (LIB) ve sodyum iyon pil (SIB) teknolojileri için hücre voltajlarının, tipik elektrot malzemelerinin ve hücre başına düşen yaklaşık enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [12-14].

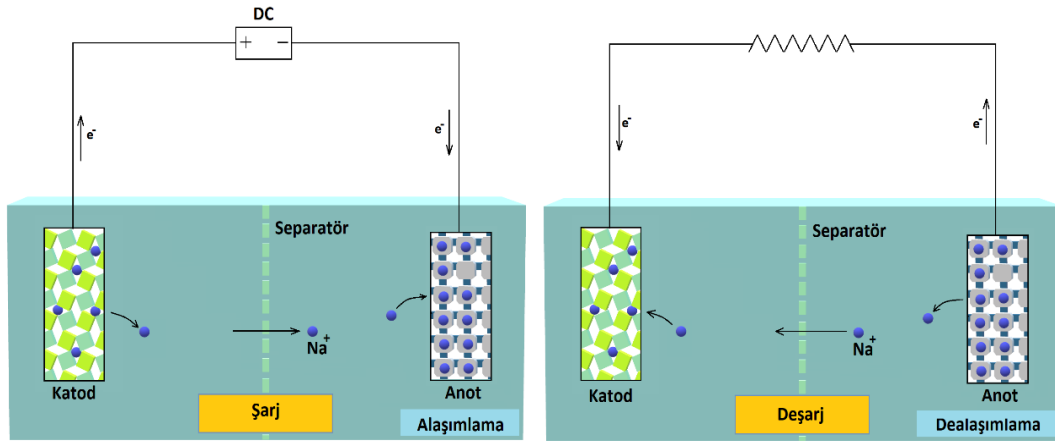
Özellik/pil teknolojileri	NiMH	LIB	SIB
Nominal gerilim (V)	1,2	3,7	3,65
Anot malzemesi	TiNi ₂ içerisinde H	Grafit	Sert karbon
Katot malzemesi	NiOOH	LiCoO ₂ veya Li(Ni _x Co _y Al _z)O ₂ (NCA)	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ (NVPF)
Enerji aralığı (Wh.kg⁻¹)	30-80	175-240	78-365

BÖLÜM 2. SODYUM İYON PİLLER

2.1. Pillerin Temel Bileşimi

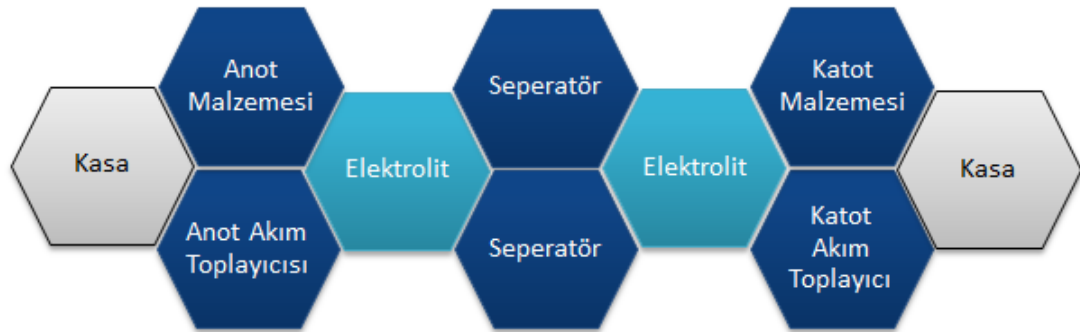
Piller, elektrik enerjisini kimyasal enerji biçiminde depolayan cihazlardır. Genel olarak piller pozitif elektrot (katot), negatif elektrot (anot), izotropik iyon geçişine izin veren aynı zamanda kısa devreyi engelleyen bir ayırıcı ve iyon taşınımı sağlayan, çözünmüş tuzlar içeren bir elektrolitten oluşur. Yapılarındaki aktif malzemelerin sahip olduğu kimyasal enerjiyi, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları vasıtasıyla, elektrik enerjisine çevirirler. Bu yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları, harici olarak pile bağlanan elektrik devresi boyunca, elektrot/elektrolit ara yüzeyleri ile elektrotların elektro aktif bölgeleri arasındaki elektron değişimi ile gerçekleşmektedir. Deşarj, kimyasal enerjiden, elektrik enerjisine olan dönüşümün, kendiliğinden gerçekleşen redoks prosesini ifade eder. Deşarj sırasında, katot indirgenme reaksiyonuna uğrarken, anot yükseltgenme reaksiyonuna uğrayan elektrodu ifade eder.

Pilin en temel elektrokimyasal birimine hücre denir. İki veya daha fazla hücre, paralel, seri veya karışık olarak bağlandığında meydana gelen yapı için ise pil terimi kullanılmaktadır. Deşarj sırasında, hücre harici bir devreye bağlandığında elektronlar anottan katoda doğru hareket eder. Bu esnada anot, elektron vererek yükseltgenirken, katot elektron alarak indirgenir. Elektrik devresi elektrolit içerisindeki negatif yüklü iyonların (anyonların) ve pozitif yüklü iyonların (katyonların) sırası ile anot ve katoda hareket etmesi ile tamamlanır. Şekil 2.1.'deki şematik taslak, sodyum iyon piller için "sallanan sandalye" kavramına dayanan bir pilin yapısını göstermektedir.



Şekil 2.1. Bir elektrokimyasal hücrenin deşarj ve şarj işleminin taslağı

Şekil 2.2., bir hücrenin bileşenlerini gösteren şematik bir çizelgedir. Aktif malzemelerin kütlesi (katot ve anot), ince elektrot sistemli bir pilde, toplam kütle için yaklaşık %30'unu kaplar. Bu ince formatlı pil sistemleri için geçerlidir. Ancak pil kütle için %70'ine varan, daha kalın elektrotlar içeren, daha kalın pil sistemleri için, yeni elektrot malzemeleri tasarlanarak üretmek de mümkündür. Bu bilgi bir pil hücrenin pratik kapasitesini, teorik değerlere dayanarak hesaplamak için kullanılabilir. Pil sistemi, enerji yoğunluğunu artırmak için daha kalın bir elektrot ile tasarlanırsa bu ağırlık yüzdesi değişebilir. Tablo 2.1., ayrıntılı boyut parametreleri ve malzeme maliyeti ile pratik lityum iyon pillerin kompozisyonunu göstermektedir. Lityum-iyon pillerin (ve diğer kimyasalların) derin tekno-ekonomik analizi farklı çalışmalarda ayrıntılı olarak incelenmiştir.



Şekil 2.2. Genel olarak pillerin bileşenleri

Tablo 2.1. Ticari olarak kullanılan lityum-iyon pilinin bileşimi [167].

3,6 Ah için hücre boyutu		144x251x3mm	
Malzeme özellikleri ve miktarları			Malzeme fiyatı 100.000 pil
LiMn ₂ O ₄ katot enerji aralığı	mAh/g	75	
Katot kaplama kalınlığı (1 kenar)	Mikron	30	
Alan başına katot malzeme oranı (1 kenar)	g/cm ²	0,011	
LiMn ₂ O ₄ katot aktif malzeme miktarı	g	48	18 US\$/kg
Katot malzeme alanı (toplam)	cm ²	4,364	
Katot sayısı	2 Kenar tabaka	10	
Yığın başına katot malzeme alanı (2 tabaka)	cm ²	218	
Numunenin katot boyutu	12cm x 20cm (cm ²)	240	
Al katot akım taşıyıcı alanı	12cm x 21cm x 10 (cm ²)	2,520	0,3 US\$/m ²
Katot akım taşıyıcı kalınlığı	Mikron	15	
Separatör kalınlığı	Mikron	25	
Katot ve seperatörün toplam kalınlığı	Mikron	1,250	
PVDF bağlayıcı miktarı (katot oranı 3 wt%)	g	1,7	
Karbon karası iletken miktarı (katot oranı 10 wt%)	g	5,5	5 US\$/kg
NMP çözeltisi (12 wt% PVDF/NMP)	g	13,8	10 US\$/kg
Karbon anot enerji aralığı	mAh/g	180	
Anot kaplama kalınlığı (1 kenar)	Mikron	35	
Alan başına anot malzeme oranı (1 kenar)	g/cm ²	0,004	
Karbon anot aktif malzeme miktarı	g	20	15 US\$/kg
Anot aktif malzeme alanı (toplam)	cm ²	5000	
Anot sayısı	2 Kenar tabaka	11	
Yığın başına katot malzeme alanı (2 tabaka)	cm ²	227	
Anot numune boyutu	12,5cm x 20,5cm (cm ²)	256	
Cu anot akım toplayıcı alanı	12,5cm x 21,5cm x 11 (cm ²)	3,146	1,2 US\$/m ²
Anot akım toplayıcı kalınlığı	Mikron	10	
Anotun toplam kalınlığı	Mikron	880	
PVDF bağlayıcı miktarı (anot oranı 3 wt%)	g	0,6	
NMP çözeltisi (12 wt% pvdf/nmp)	g	5,2	10 US\$/kg
Seperator alanı	13cm x 20,5cm x 20 tabaka (cm ²)	5,330	1,3 US\$/m ²
Elektrolit miktarı	g	40	13 US\$/kg

Tablo 2.1. (Devamı)

Asil metal (katot için Al)	Tane	1	0,01 US\$/tane
Asil metal (anot için Cu)	Tane	1	0,02 US\$/tane
Al/PP paketi	15cm x 25,5cm x 2 x 1,5 (cm ²)	1,186	5 US\$/m ²
Al/PP paket kalınlığı	Mikron	150	
Asil metal	Set	1	0,85 US\$/set
Asil metal (pozitif uç Al)	Tane	1	0,4 US\$/tane
Asil metal (negatif uç Cu)	Tane	1	0,45 US\$/tane
Toplam hücre kalınlığı	mm	2,43	
Hücre üretim verimi (malzeme kullanımı ve geçiş oranı)	Elektrot üretim süreci	%93,0	
	İstifleme süreci	%98,0	
	Hücre montaj süreci	%98,0	
	Oluşum süreci	%96,0	

2.1.1. Anotlar

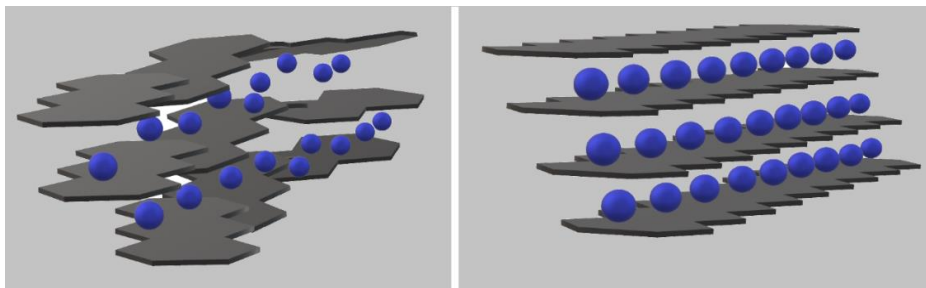
Tablo 2.2. Anot malzemelerinin ilave potansiyeli-kapasite karşılaştırması

Anot malzemeler	İlave potansiyeli [V vs. Na ⁺ /Na ⁰]	Kapasite [mAh g ⁻¹]	Referans
Sert karbon	0,005	300	[22]
Sert karbon C1600	0,005	416	[26]
Na₂Ti₃O₇	0,3	178	[27]
TiO₂	1,5	150	[28]
NiCo₂O₄	> 2,0	200	[152]
Sb₂O₄	0,5	800	[29]
SnSb/C	0,2	544	[153]
NaTi₂(PO₄)₃	2,1	130	[30]
Ni₃S₂	0,8	400	[154]
MoS₂	1,2	1000	[155]
SnS/C	1,2	1050	[156]
SnS₂/C	1,2	750	[156]
Sn₄P₃	<1,0	800	[157]
NiP₃	0,4	1000	[158]
Na₁₅Sn₄	<0,2	847	[159, 160]
Na₃Sb	0,7	660	[160]
Fe₃O₄*	1.1	643/366	[52]
Fe₂O₃*	1.0	618/200	[161, 162]
α - MoO₃*	1.4	771/410	[163]
CuO*	0,8	935/640	[164]
Na₂C₈H₄O₄	0,29	250	[165]

Lityum metale göre sodyum temelli anotlar, ergime sıcaklıkları nispeten daha düşük olduğu için birçok sorunu beraberinde getirir (98°C) [19]. Bu yüzden, bilim dünyası, alternatif anot uygulamaları üzerine çalışmalar yapmaktadır. Tablo 2.2.'de popüler anot uygulamaları listelenmiştir. İlk çalışmalar, yüksek kapasitesi, (372 mAh g^{-1}) düşük potansiyeli ($<0,1\text{V}$ vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^{\circ}$) ve kararlılığı nedeniyle grafit üzerine yoğunlaşmıştır.

2.1.1.1. Karbon esaslı anotlar

Farklı türdeki karbon esaslı elektrotlar, kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. 1993 yılında, Doeff ve arkadaşları, PEO- NaCF_3SO_3 elektroliti kullanarak, kok petrol (NaC_{30}) ve Sawinigan Black (NaC_{15}) gibi karbon esaslı sodyum ilaveli malzemeleri incelemiştir [20,21]. Bu şekilde sodyum iyon pillerde, karbonlu malzemeler kullanılarak elde edilen en yüksek kapasite 85 mAh g^{-1} olarak ölçülmüştür. Anot olarak sert karbon (HC) kullanan Prof. Dahn ve ark., sıvı elektrolitin polimer elektrolite göre daha başarılı olduğunu görmüşlerdir [22]. HC, grafen tabakalarının rasgele istiflenmesinden ve tabakalarının iri olmasından dolayı nano gözenekli yapıya sahip olması nedeniyle grafitleştirilemeyen bir karbondur. HC şu anda SIB'lerde kullanılan standart bir negatif elektrottur. HC'un düzensiz yapısı, herhangi bir yönden sodyum iyonlarının, tersinir bir biçimde yerleşebilmesine olanak sağlar (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Sodyumun HC içine yerleşmesi (sol) ve grafit içindeki lityum (sağ)

Yakın bir zamanda şekerin pirolizinden sentezlenmiştir ve 300 mAh g^{-1} gibi bir teorik kapasite göstermiştir [22]. Aynı zamanda HC oldukça düşük bir ilave potansiyeline sahiptir ($0,005\text{V}$ vs. $\text{Na}^+/\text{Na}^{\circ}$) [20, 23-25]. Bu da yüksek potansiyelli katotlara sahip yüksek enerji yoğunluklu ve uzun ömürlü SIB hücresi üretimine olanak sağlar.

Ancak yüksek akım, metalik sodyumun kaplanmasına neden olacağı için hücreyi dengesiz ve güvensiz hale getirebilir. Yakın zamanda, reaktif olmayan bir gaz ile 1600°C’de ısıtılmış, bir aromatik halka ile organik polimerden, yaklaşık olarak 10 m²g⁻¹ özgül yüzey alanına sahip, “C1600” adlı HC üretilmiş ve farklı elektrolitler kullanılarak SIB’lerdeki performansı incelenmiştir. Bu çalışmada en iyi performans EC: DMC içinde 1 M NaClO₄ içeren elektrolit kullanılarak elde edilmiştir [26]. İlk kapasitesi 413 mAh g⁻¹ olarak elde edilmiştir. Termal davranışının, benzer bileşenlerle elde edilen lityum hücreye oranla daha iyi olduğu gözlenmiştir [27].

2.1.1.2. Karbon içermeyen anotlar

Son on yılda karbonlu anotlara alternatifler araştırılmış ve birkaç metal alaşım ve oksitlerinin bu alanda yüksek kapasite ve çevrim özelliği sergilediği görülmüştür (Tablo 2.2.). Titanyum oksit esaslı anotlara verilebilecek en iyi örnek olan Na₂Ti₃O₇; çevrim özelliği, kolombik verimliliği, 0,3 V’taki Na⁺/Na⁰ ilave potansiyeli, sodyumun yapıya ilavesinde ve çıkarılmasındaki tersinirliği açısından iyi bir performans sergilemiştir [28-34]. En büyük dezavantajı, çevrim kapasitesindeki düşüştür. Kıyaslama açısından, tabakalı NaTiO₂ sadece ~1V’ta (Na⁺/Na⁰) elektrokimyasal olarak aktiftir ve sadece 0,3-0,5 V aralığında, sodyum iyonu ilavesine izin vermektedir. Buna karşılık, amorf nanotel yapısındaki TiO₂ en iyi haliyle, ~1,5 V’ta (Na⁺/Na⁰) 0,4 Na ilavesine izin vermektedir [29]. 1,5 V’ta (Na⁺/Na⁰) ilave potansiyeli çok yüksek olmasına rağmen bu değer katotlar için uygundur ancak hücre voltajı çok düşük olacaktır. Ayrıca titanyum esaslı bir anot olan NaTi(PO₄)₃’ün ~2,7V’ta (Na⁺/Na⁰) ilave potansiyeli daha da yüksektir. Titanyum oksitlerinin yanında, yapı içerisine iyon ilavesi prensibine dayanmayan, redoks mekanizması sergileyen bileşiklerin dönüşüm reaksiyonları araştırılmaktadır. Bu malzemelerde, çoklu elektron reaksiyonları gerçekleşir. Ancak oksidasyon ve redüksiyon arasındaki voltaj gecikmesi bir dezavantajdır. LIB ve SIB pillerin her ikisinde de dönüşüm mekanizmasının sergilediği davranışlar aynıdır. Elektrokimyasal olarak sodyumla alaşım oluşturan Sb₂O₄ gibi oksit malzemeler çevrim sırasında, yüksek spesifik kapasite değerleri göstermektedir. Ancak alaşım üzerindeki yüksek hacimsel genişmeden dolayı kararlılık sorunları vardır. Mezo gözenekli bir karbon yapısı üzerine

SnO₂ nanopartikül takviyesi yapılarak, bu sorun bir nebze hafifletilmiş ve SIB hücrelerinde, LIB hücrelerine kıyasla daha çok performans artışı görülmüştür [35]. Sonuç olarak bu anotlar, alaşımlama/dealaşımlama mekanizması, Na⁺/Na^o için düşük reaksiyon potansiyeli, yüksek teorik kapasite (667 mA^g⁻¹) ve düşük maliyet açısından etkili bir performans sergilemektedirler [35-37]. Ayrıca çevrim kapasitesi, kapasite kararlılığı ve kolombik verimliliğinin iyi korunduğu, yüksek akım yoğunluğunda yapılan 2000'den fazla çevrim sonucu kanıtlanmıştır [35].

2.1.2. Katotlar

Tablo 2.3. SIB'lerde kullanılan anot ve katotların; reaksiyon mekanizması, moleküler ağırlık, (Mw [g.mol⁻¹]), teorik elektron transfer sayısı (n) ve teorik kapasitelerinin (Q [mAh g⁻¹]) karşılaştırması [168].

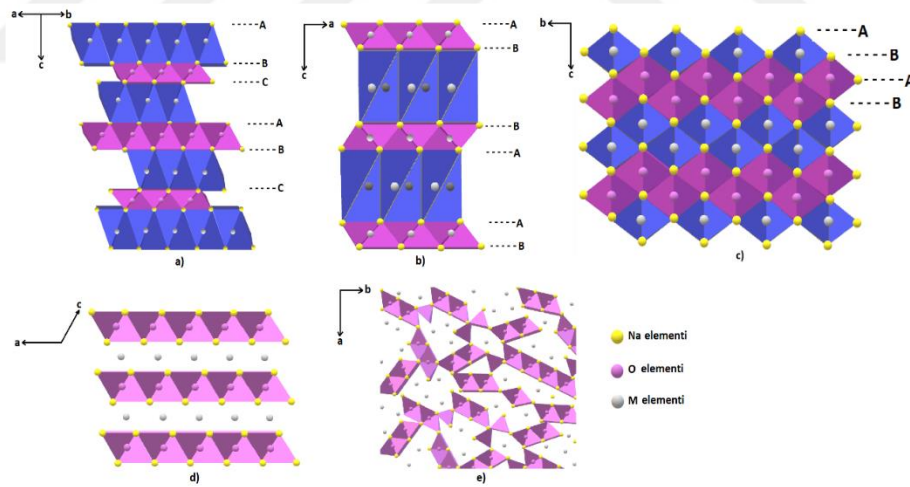
Malzeme	Reaksiyon mekanizması	Mw [g.mol ⁻¹]	n	Q [mAh g ⁻¹]
NaMnO ₂	NaMnO ₂ ↔ Na _{1-x} MnO ₂ + xNa ⁺ + xe ⁻	109,9	1	243
NaNiO ₂	NaNiO ₂ ↔ Na _{1-x} NiO ₂ + xNa ⁺ + xe ⁻	113,7	1	235
NaCrO ₂	NaCrO ₂ ↔ Na _{1-x} CrO ₂ + xNa ⁺ + xe ⁻	107,0	1	250
Na[Ni _{0,5} Mn _{0,5}]O ₂	Na[Ni _{0,5} Mn _{0,5}]O ₂ ↔ Na _{1-x} [Ni _{0,5} Mn _{0,5}]O ₂ + xNa ⁺ + xe ⁻	111,8	1	239
Na[Fe _{0,5} Ni _{0,25} Mn _{0,25}]O ₂	Na[Fe _{0,5} Ni _{0,25} Mn _{0,25}]O ₂ ↔ Na _{1-x} [Fe _{0,5} Ni _{0,25} Mn _{0,25}]O ₂ + xNa ⁺ + xe ⁻	111,3	1	241
Na[Ni _{0,60} Co _{0,05} Mn _{0,35}]O ₂	Na[Ni _{0,60} Co _{0,05} Mn _{0,35}]O ₂ ↔ Na _{1-x} [Ni _{0,60} Co _{0,05} Mn _{0,35}]O ₂ + xNa ⁺ + xe ⁻	112,4	1	238
NaFePO ₄	NaFePO ₄ ↔ Na _{1-x} FePO ₄ + xNa ⁺ + xe ⁻	173,8	1	154
Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ ↔ Na _{3-x} V ₂ (PO ₄) ₃ + xNa ⁺ + xe ⁻	455,8	2	117
Na ₂ FeP ₂ O ₇	Na ₂ FeP ₂ O ₇ ↔ Na _{2-x} FeP ₂ O ₇ + xNa ⁺ + xe ⁻	275,8	1	97
Na ₄ Co ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	Na ₄ Co ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ ↔ Na _{4-x} Co ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ + xNa ⁺ + xe ⁻	632,7	3	127
Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ ↔ Na _{3-x} V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ + xNa ⁺ + xe ⁻	417,8	2	128
NaFe[Fe(CN) ₆]	NaFe[Fe(CN) ₆] ↔ Na _{1-x} Fe[Fe(CN) ₆] + xNa ⁺ + xe ⁻	290,6	2	184
Fe[Fe(CN) ₆]	Fe[Fe(CN) ₆] + xNa ⁺ + xe ⁻ ↔ Na _x Fe[Fe(CN) ₆]	267,6	2	200
Na ₄ C ₈ H ₂ O ₆	Na ₄ C ₈ H ₂ O ₆ ↔ Na _{4-x} C ₈ H ₂ O ₆ + xNa ⁺ + xe ⁻	286,0	2	187

SIB hücrelerinde kullanılan katotlar genellikle yapılarında sodyum içerirler, böylece gereken Na⁺ yük taşıyıcı ihtiyacı karşılanır ve hücrenin deşarjı sırasında da bir arada kalırlar. (Tablo 2.3.) Bu sodyum iyonları, ilk şarjda, yüksek gerilim uygulanarak elde

edilebilir. Tabakalı sodyum geçiş oksitleri, Na_xMO_2 ($M =$ geçiş metali Co, Mn, Fe, Ni vb.) kontrollü sentezi ve yüksek elektrokimyasal aktivitesi nedeniyle SIB'ler için gelecek vaat eden katot malzemeleri olarak görülmektedir. Na_xMO_2 yapısındaki, Na-Na, Na-M, ve M-M etkileşimlerdeki, itici kuvvetlerin azalmasının neden olabileceği, serbest katyonik dağılımın dengelenmesi, sentez koşullarına ve sodyum içeriğine hassas derecede bağlıdır. Elektroaktif oksit katotları tabakalı ve tünelli olmak üzere iki sınıfa ayırabiliriz.

2.1.2.1. Tabakalı oksitler Na_xMO_2

O3 fazları ($x > 0,8$) ve P2 fazları ($x < 0,8$); SIB'lerde kullanılan tabakalı oksitlerin en yaygın polimorflarıdır. O3 fazı, ABCABC şeklinde sıkı paketlenmiş oksijen-iyon çerçevesindeki sodyum tabakalarından ve geçiş metal tabakalarından (M) oluşmuştur (Şekil 2.4a). Burada Na^+ iyonları ve M iyonları, sodyum tabakalarının ve geçiş metali tabakalarının oktohedral konumlarına yerleşmişlerdir.



Şekil 2.4. a) O3-tipi tabakalı oksitler b) P2-tipi tabakalı oksitler c) O2-tipi tabakalı oksitler, d) birnessit tipi tabakalı oksitler e) Tünel oksitler. Büyük harfler (A, B, C) oksijen-iyon çerçevesinin, paketlenme şekillerini tanımlamak için kullanılmıştır.

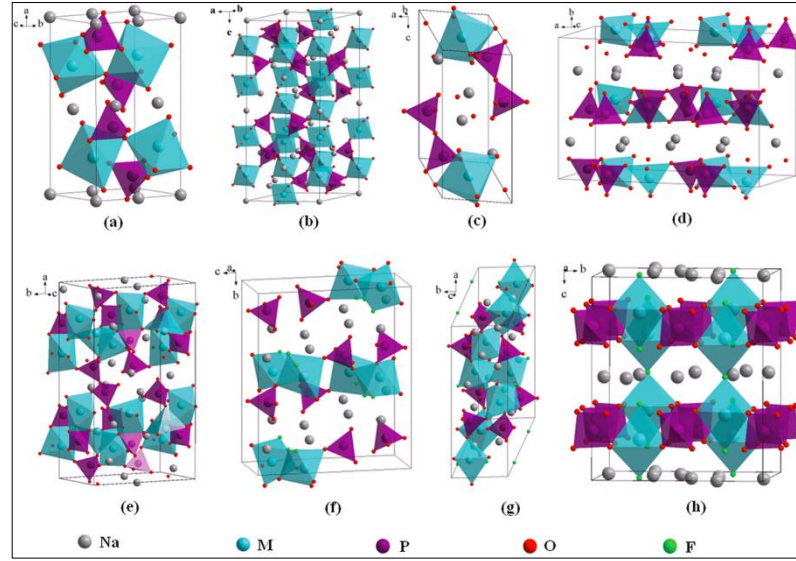
P2 fazında ise Na^+ ve M iyonları, sodyum tabakalarının trigonal prizmatik bölgelerine, ABBAABBA şeklinde istiflenmişlerdir (Şekil 2.4b). Na^+ iyonları, kenar paylaşımlı $(\text{MO}_2)_n$ sekizyüzlüsüyle oluşan tabakalar arasında, tersinir bir şekilde alışveriş yapabilir. Her iki faz da hava ortamında katıhal reaksiyonu, birlikte çökeltme ve hidrotermal yöntemlerle kolayca sentezlenebilir [38–40].

2.1.2.2. Tünel oksitler Na_xMO_2

M^{4+} iyonları ve M^{3+} iyonlarının yarısı oktohedral bölgelere (MO_6) yerleşirken, M^{3+} iyonları kare-piramit (MO_5) bölgelere yerleşerek, tünel Na_xMO_2 kristalini ortorombik yapı haline getirmektedir (Şekil 2.4e). Kenar paylaşımli MO_5 birimleri büyük S-şekilli tünelleri (yarım doldurma) ve daha küçük tünelleri (tam doldurma) oluşturan köşeler tarafından bir üçlü ve iki çift oktahedral zincire bağlanmıştır. Elde edilen tünel yapısı, Na^+ iyonlarının esas olarak c yönünde dağılmasına izin vermektedir. Tünel $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$, SIB'lerde, 121 mAh g^{-1} 'lik teorik kapasitesi ile, katot malzemesi olarak kullanılmak üzere yaygın olarak araştırılmaktadır [41–47]. Katihal reaksiyon yöntemi, hidrotermal yöntemler, yakma yöntemi ve sol-jel yöntemi gibi çeşitli yöntemlerle sentezlenebilir [41,43,46,48]. Sauvage ve ark. tarafından katihal senteziyle hazırlanan $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$ partiküllerinin çevrim sırasında artan polarizasyonu nedeniyle, hücre düşük bir tersinir kapasite (0,1 C'de yaklaşık 80 mAh g^{-1}) ve zayıf bir çevrim ömrü vermiştir. 50 çevrim sonunda kapasitenin sadece %50'si korunabilmiştir [41]. Sentezleme yöntemleri arasında en iyi performans, Xu ve ark. Sol-jel yöntemi ile ultra uzun $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$ mikrometre altı plakalar elde ederek, 100 çevrim sonunda, 120 mAh g^{-1} 'den yüksek bir kapasite ile ulaşılmıştır [46].

2.1.2.3. Polianyonik bileşikler

Polianyonik bileşikler, yapısal çeşitlilikleri ve kararlılıklarının yanı sıra anyonların güçlü indükleyici etkileri nedeniyle, SIB'ler için sodyum esaslı katotlar olarak yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Genellikle yüksek çalışma potansiyeli ve mükemmel bir çevrim performansına sahiptirler. Mevcut polianyonik bileşikler ağırlıklı olarak fosfatları [NaFePO_4 ve $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$], pirofosfatları [$\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ ve $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$], florofosfatları [$\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$, $\text{Na}_3(\text{VO}_x)_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$; (M = Fe, Co, Mn)] ve sülfatları [$\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] içerirler. Şekil 2.5.'te bazı polianyonik katot malzemelerinin temsili kristal yapıları gösterilmektedir.



Şekil 2.5. a) Olivin NaMPO_4 , b) NASICON $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ c) Triklirik $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$, d) Ortotorombik $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$, e) Ortotorombik $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, f) Ortotorombik $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$, g) Monoklinik $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ h) Tetragonal $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (M = geçiş metali) [168].

2.1.2.4. Fosfatlar

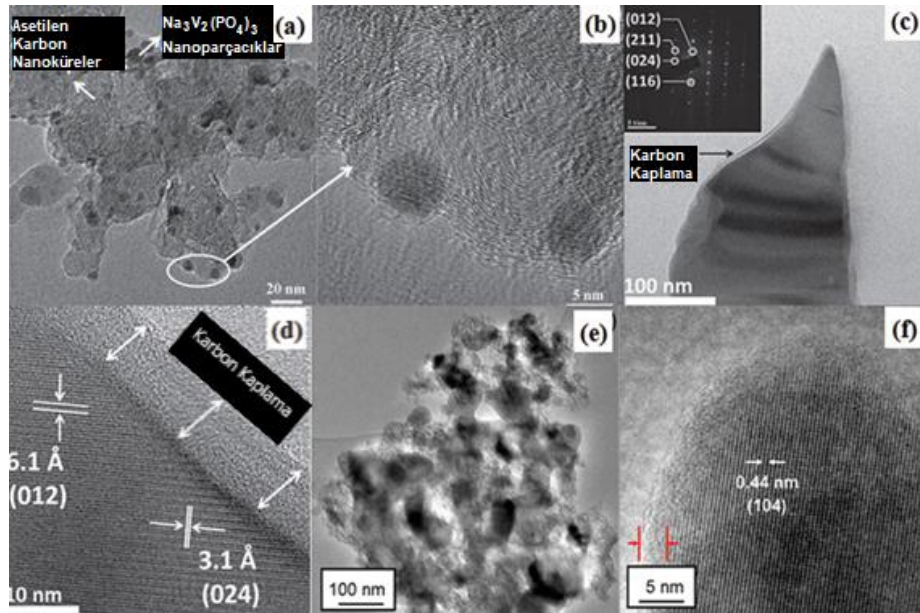
a. NaFePO_4 :

Olivin NaFePO_4 , metal atomlarının (Na ve Fe) oktahedral bölgelerinin ortasına ve P atomlarının da altıgen-sıkı paketlenmiş oksijen dizisinin tetrahedral bölgelerinin sekizde biri ile birleşmesiyle oluşturmaktadır. Farklı boyut ve yüklere sahip Na ve Fe iyonları, kristalografik açıdan belirgin iki oktahedral bölgede tercih edilmektedir [49]. Olivin fazında, kenar paylaşımlı sodyum oktohedrası, alternatif a-c düzlemlerinde, c-eksenine paralel, doğrusal zincirler oluşturur ve her sodyum oktahedron kenarı iki demir oktahedra ve iki fosfor tetrahedra ile paylaşılır. $\text{Fe}^{3+/2+}$ çiftinin tek elektron reaksiyonuna dayanan, olivin NaFePO_4 katodu, 154 mAh g^{-1} yüksek teorik kapasitesi ve 2,9 V çalışma potansiyeli (Na^+/Na^-) vermektedir [50]. Ancak olivin NaFePO_4 , şarj/deşarj işlemi sırasında, NaFePO_4 ve FePO_4 arasında gerçekleşen hücre uyumsuzluğu nedeniyle tersinir olmayan bir şarj/deşarj süreci sergilemektedir [50,51]. Olivin NaFePO_4 'ün uygulamalardaki kapasitesi, zayıf elektron iletkenliği ve tek boyutlu (1D) difüzyon kanalı nedeniyle teorik kapasiteden çok daha düşüktür [52,53]. Şarj/deşarj performansı, karbon kaplama ve parçacık boyutu küçültme tekniklerine yüksek oranda bağlıdır. Ayrıca NaFePO_4 'ün termodinamik olarak kararlı olan fazının

olivine değil, marikit olduğu belirtilmektedir [54]. Bu nedenle, yüksek sıcaklıktaki klasik katı-hal reaksiyonları, olivin NaFePO_4 sentezi için uygun değildir. Marikit mineralindeki katyonik itetim kanalı eksikliği nedeniyle de SIB'ler için marikit, elektrokimyasal olarak inaktif bir malzemedir [54].

b. NASICON $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$:

3,4V'ta sergilediği geri dönüşümlü $\text{V}^{4+/3+}$ redoks reaksiyonu ve uygun iyon-difüzyon kanallarını sağlaması nedeniyle SIB'ler için gelecek vaat eden bir katot adaydır. NVP'de, PO_4 tetrahedra ve VO_6 oktahedranın köşe paylaşımları, üç boyutlu bir $[\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$ iskelet oluşturur. Yapısında, Na (1) ve Na (2) ara yüzeylerinde olmak üzere üç Na^+ iyonu içerir [55]. Fakat Na^+ iyonlarının sadece üçte ikisi 4,5 V altında NVP'den çıkartılabilmektedir. Bu da 117 mAh g^{-1} gibi düşük bir kapasiteye neden olmaktadır. NVP'nin elektrokimyasal performansı, reaksiyon kinetiklerinin kolaylaştırılması sayesinde, karbon desteği, kaplama veya yerleştirme teknikleri ile önemli ölçüde iyileştirilmiştir [56-68]. Karbon destekli NVP/C; NVP nanopartiküllerinin karbon altlıklar (Şekil 2.6. a ve b), üzerine biriktirilmesi ile sağlanmaktadır.



Şekil 2.6. Kompleks biçimlerdeki NVP malzemesinin TEM görüntüleri: (a, b) karbon destekli, (c, d) karbon kaplama, (e, f) karbon yerleştirme [60-63].

Bu yapılarda, karbon matrisin boyutu, NVP/C performansını önemli ölçüde etkilemektedir. OD asetilen karbon nano küreleri üzerine dağılmış olan NVP nanopartikülleri, uygun sodyum difüzyon yolu ve elektron taşınımı sayesinde, 1D karbon nanotüp ve 2D grafitten daha iyi elektrokimyasal performans sergilemektedir [60]. Bu yapı 0,5 C'de 117,5 mAh g⁻¹, 5 C'de 97 mAh g⁻¹ ve 200 çevrim boyunca %96,4 tersinir kapasite göstermiştir. Şekil 2.6.'da gösterilen, NVP/C nanokompoziti, NVP partikülleri üzerindeki karbonun termal olarak parçalanmasıyla elde edilen ince tabakalı karbon tabakası ile sıkıca kaplanmasıyla üretilmiştir. Bu yapıda karbon içeriği elektrokimyasal performansı belirleyen önemli bir parametredir. Çok düşük içerik performansı yeterince arttıramazken, çok yüksek içerik, iyonik aktarımı zorlaştırması nedeniyle performansa zarar vermektedir. Ağırlıkça %6 karbon içeriğine sahip karbon kaplı NVP, 1 C'de gösterdiği 114 mAh g⁻¹ tersinir kapasitesinin yanı sıra, 30000 çevrimden sonra (40 C) kapasite muhafazası %50 olan uzun süreli bir çevrim ömrü sergilemektedir. NVP'nin elektrokimyasal performansı katyonik ilavelerle de geliştirilebilir. Yakın zamanlarda Aragón ve ark. basit bir sol-jel yöntemi ile bir dizi Na₃V_{2-x}Fe_x(PO₄)₃/C (0 ≤ x ≤ 0,5) sentezleyerek, demir ilavesinin NVP'nin elektrokimyasal performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir [69]. Na₃V_{1,9}Fe_{0,1}(PO₄)₃/C, vanadyumun oksidasyonunda etkili bir şekilde yükseltilmesine bağlı olarak en iyi elektrokimyasal performansı göstermektedir. Li ve ark. Farklı miktarlarda magnezyum katkılanmış Na₃V_{2-x}Mg_x(PO₄)₃/C kompozitleri hazırlayarak, magnezyum katkısının; kristal yapı ve elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır [70]. Magnezyum katkılı Na₃V_{1,95}Mg_{0,05}(PO₄)₃/C gibi yapıların, hız kapasitesinde ve çevrim performansında belirgin bir gelişme sergilediği görülmüştür. Bu sonuçlar parçacık boyutuna ve yapısal kararlılığa ek olarak iyonik ve elektronik iletkenliklerin iyileştirilmesine de bağlıdır. Ek olarak NVP, enerji açısından olumlu arayer boşlukları ve mevcut V^{3+/2+} redoks çifti nedeniyle SIB'ler için anot olarak da kullanılabilir. Anot yaklaşık 100 mAh g⁻¹ tersinir Na ilave kapasitesi ve iki çalışma potansiyel aralığı (1,6V ve 0,3V) verebilir [71].

2.1.2.5. Pirofosfatlar

a. Pirofosfat $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ (M = Fe, Mn, Co):

Yapısal çeşitliliği, kararlılığı ve iyi Na^+ iyon mobilitesi nedeniyle SIB'ler için uygun bir katot materyalidir. Geçiş metali türüne ve sentez koşullarına bağlı olarak, $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$, triklinik, ortorombik ve tetragonal yapılar gibi farklı polimorfik formlara kristalleşebilir. Triklinik faz, $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ve $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ için termodinamik olarak en kararlı fazdır, ancak ortorombik faz, $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ için en erişilebilir fazdır. Triklinik $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, Na iyon taşınımı için, köşe paylaşımli Fe_2O_{11} dimerleri ve köprülenmiş P_2O_7 gruplarının oluşturduğu bir 3D kanaldan meydana gelmiştir. 2,0 V'tan 4,5 V'a kadar olan şarj sırasında, malzeme tek fazlı bir dönüşüm ve ardışık iki fazlı reaksiyon gerçekleştirerek, 90 mAh g^{-1} teorik kapasite ve 3,0 V ortalama çalışma potansiyeli göstermektedir [72-74]. Triklinik $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ 'de benzer şekilde $80\text{-}90 \text{ mAh g}^{-1}$ teorik kapasite ve 3,7 V'luk ortalama çalışma potansiyeli vermektedir [75,76].

b. Pirofosfat $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (M = Co, Fe):

Karışık fosfat/pirofosfat gruplarına sahip, ilginç bir polianyon esaslı bileşik grubudur [77-81]. SIB'lerde bir katot malzemesi olarak, $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$; 4,4 V'luk yüksek bir çalışma potansiyeli ve 34 mA g^{-1} akımda, 95 mAh g^{-1} tersinir kapasite sağlar [79]. İlk şarj/deşarj çevriminde, elektrolit ayrışımına bağlı olarak düşük kolombik verimlilik göstermesine rağmen, $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, 100 çevrimden sonra herhangi bir kapasite azalması olmaksızın uzun bir çevrim ömrü sergilemektedir [79].

2.1.2.6. Florofosfatlar

a. $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M = Fe, Co, Mn):

Karbon kaplı $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, yaklaşık 100 mAh g^{-1} tersinir kapasite ve 3,0 V'luk çalışma potansiyeline sahiptir. Karbon kaplı $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ elektrodu ise, 100 mAh g^{-1} tersinir kapasite ve 4,3 V'luk bir çalışma potansiyeli göstermiştir. Bu değerler, karbon

kaplanmış $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ malzemesini; $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ailesinin en yüksek spesifik enerjili (400 mWh g^{-1} 'den fazla) malzemesi yapmıştır [82,83]. Ayrıca bir mikro/nano-yapılı $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F/C}$ kompoziti; 1,5-4,5 V potansiyel aralığında, $120,7 \text{ mAh g}^{-1}$ tersinir kapasite sağlamıştır [84]. Performans artışı esas olarak nanoboyutta partikül eldesine, mezo-gözenekli yapıya ve karbon içeriğine bağlıdır [84].

b. $\text{Na}_3(\text{VO}_x)_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ ($0 \leq x \leq 1$):

NaVPO_4F malzemesi sert karbon anotlu, 3,7 V'luk bir Na-iyon hücresinde katot malzemesi olarak ilk defa Barker ve ark. tarafından kullanılmıştır [85]. Sonraki zamanlarda, Zhuo ve ark. ve Lu ve ark. birbirlerinden bağımsız olarak, düşük potansiyel aralığı ($3,4 \text{ V Na}^+/\text{Na}^\circ$) gösteren NaVPO_4F 'nin monoklinik bir yapısını önermişlerdir ancak kullandıkları numunelerin, 100 mAh g^{-1} 'den bile az tersinir kapasiteleri olduğunu görmüşlerdir. Yakın zamanda Ruan ve ark. geliştirilmiş bir elektrokimyasal performansa sahip olan ve 50 çevrimden sonra $120,9 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik yüksek bir tersinir kapasite ve %97,7'lik iyi bir kapasite korunumu gösteren, grafen kaplanmış NaVPO_4F 'yi elde etmişlerdir [86].

2.1.2.7. Sülfatlar

Yukarıdaki polianyonik bileşiklere ek olarak, Yamada ve ark. tarafından bildirildiği gibi Alluaudite tipi $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ve Kröhnkite tipi $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'te, SIB'ler için katot adayı olan birkaç sülfat adaydır [87,88]. $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 3,8 V ortalama çalışma potansiyeli ($\text{Na}^+/\text{Na}^\circ$) ve 100 mAh g^{-1} 'i aşan bir tersinir kapasite sağlamaktadır. Ayrıca ek bir katot optimizasyonu olmadan iyi bir hız kapasitesi ve kararlı bir çevrim ömrü göstermektedir. Buna karşılık, yapay tabakalardan oluşan monoklinik yapıdaki $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bu yapısı sayesinde, sarmal Na^+ difüzyon kanalı ile sodyum iyonunun yüksek tersinirlikte ilave ve çıkarma reaksiyonları gerçekleştirmesine olanak sağlar. Ancak bu bileşik, büyük molekül ağırlığından dolayı yaklaşık 70 mAh g^{-1} 'lik düşük bir deşarj kapasitesi ve 3,25 V'luk bir ortalama çalışma potansiyeli sağlar [88].

2.1.3. Elektrolitler

SIB'lerin vazgeçilmez bir parçası olarak, elektrolitler, elektrotlar kadar önemlidir. Genellikle bir sodyum tuzunun bir çözücü ile veya bir katı-polimerik veya seramik ile kombinasyonundan oluşur ve sodyum iyonlarının bir elektrottan diğerine iletilmesini sağlarlar. Sıvı elektrolitler için, iyonik iletkenlik; Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) eşitliği ile tanımlanabilir [89-91]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-B}{T-T_0}\right) \quad (2.1)$$

Burada σ ; iyonik iletkenlik, T_0 ; cam geçiş sıcaklığı, (T_g) ye bağlı bir sıcaklık, σ_0 ; T_0 'daki iyonik iletkenlik, T mutlak sıcaklık ve B aktivasyon enerjisidir.

Polimerler iletim mekanizmasına bağlı olarak, Arrhenius (Denklem 2.2) veya VTF eşitliği doğrultusunda hareket edebilir [92, 93]. Arrhenius denklemi:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

Burada σ_0 ; sonsuz T 'deki iletkenlik, E_a ; aktivasyon enerjisi, k_B ; Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır. Ayrıca σ ; iyon sayısının (n_i), mobilitesinin (μ_i) ve yükünün (q_i) toplam iletkenlik denkleminin (Denklem 2.3) bir fonksiyonu olarak da ifade edilebilir:

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (2.3)$$

İyonik iletimi ve uygun hız kapasitesini sağlamak için iyonik iletkenliğinin; $>1 \text{ mS cm}^{-1}$ olması gerekmektedir. Aynı zamanda, SIB elektrolitlerinin; düşük elektron iletkenlik göstermeleri, geniş bir sıcaklık aralığında hareket edebilmeleri ve büyük ESW'lerinin (Elektrokimyasal kararlılık aralığı) olması gerekir. Ayrıca toksik olmayan, çevre dostu ve düşük maliyet gibi özellikler de oldukça önemlidir [94]. SIB'ler için genellikle kullanılan matris türüne göre değişen, uygun elektrolit tipleri vardır (Tablo 2.4.).

Tablo 2.4. Farklı çeşitlerdeki SIB elektrolitlerinin karşılaştırılması [94].

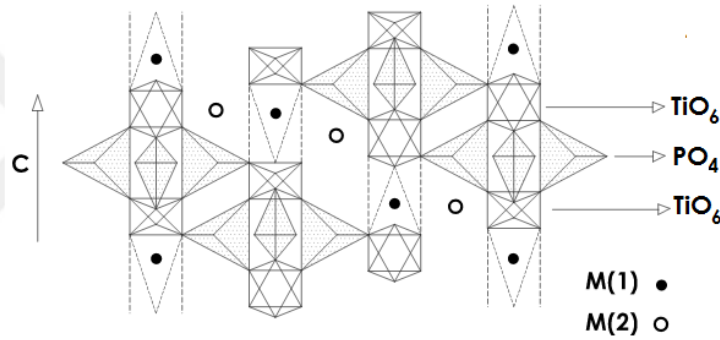
	Sıvı elektrolit (LE)	Polimer	Jel polimer	Seramik	İL
Numune	EC: PC: DMC içerisinde 1M NaClO ₄	PEO içerisinde NaTFSI	Succinonitrile/PEO içerisinde NaCF ₃ SO ₃	Na-Zr-Si-P-O	BMIImTFSI içerisinde NaTFSI
ESW [V vs. Na ⁺ /Na ^o]	1-(4-5)	1-(4-5)	N/A	1-8	1-7,5
Termal kararlılık	+	++	+++	+++	+++
İyonik iletkenlik RT [mS cm ⁻¹]	100-1000	0,1	1	0,3-1	1-10
Yanabilirlik	+	++	++	+++	++
Referans	[21]	[131]	[132]	[133]	[134]

En yaygın elektrolit çeşitlerinden organik solvent bazlı sıvı elektrolitler (LE), yanıcılıkları ve sızıntı riskleri nedeniyle potansiyel olarak tehlikeli olabilir. Seramik β -Al₂O₃ gibi yüksek sıcaklık Na-S (Sodyum-sülfür) pillerinde yaygın olarak kullanılan katı hal elektrolitleri, potansiyel olarak SIB'lerin güvenliğini arttırmaktadır [95]. Jel polimer elektrolitler (GPE) genel olarak, polimer matrikse sabitlenmiş sıvı elektrolitlere benzer şekilde, sodyum tuzu içeren, yüksek dielektrik bir organik çözücünden oluşmaktadır. Literatürde, polietilenoksit (PEO) ve polivinil alkol (PVA) gibi dikkat çeken birçok GPE formülasyonu bildirilmiştir [96, 97]. GPE'lerin en büyük avantajı, "kuru" katı polimer elektrolitlerle (SPE'ler) karşılaştırıldığında sıvı iletkenlik mekanizmasına benzer bir iyonik hareketlilik sağlamasıdır. Ayrıca, LE'lere kıyasla, GPE'ler üstün mekanik özelliklere sahip olmalarının yanında, daha hızlı şarj/deşarj ve daha yüksek güç yoğunluklarına izin verebilmektedirler [98-100]. LE'lere kıyasla en büyük dezavantajı ise iyon hareketliliğini düşüren polimerik yapı nedeniyle nispeten düşük iyon geçirgenliğidir [101, 102]. LE'nin halen tercih ediliyor olmasının temel nedeni yüksek iletkenlik (>10 mS cm⁻¹) sağlıyor olmasıdır.

2.2. NASICON'un Yapısal Özellikleri

Bilim insanları, yüksek sıcaklık katı hal aygıtları için uygun bir katı elektrolit bulma arzusu ile hareket ederek, iyonik iletkenlerin özelliklerini araştırmaya yönelik büyük çabalar sarf etmiştir. NASICON'lar [Sodyum (NA), Süper (S), İyonik (I), İletken (CON)] ilk kez 1976'da yüksek sıcaklık pil uygulamalarında, katı elektrolit olarak

kullanılmak üzere Goodenough, Hong ve ark. tarafından önerilmiştir [103]. NASICON tipi bileşikler, yüksek sıcaklıkta gelişmiş sodyum/kükürt ve sodyum/nikel klorür pilleri için potansiyel bir katı elektrolit ve/veya ayırıcı olarak incelenmiştir [104]. NASICON katı iyonik iletkenlerdeki iyon taşınım mekanizması, malzemenin kristal yapısındaki atom bozukluğuyla ilgilidir; malzeme içerisindeki boş ve çatlak bölgeler, geniş sıçrama alanları sağlarken, bu sıçrama prosesi için gerekli olan düşük aktivasyon enerjisi, hızlı iyon taşınımına imkan vermektedir [104-109]. $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, köşe PO_4 tetrahedra ile paylaşan TiO_6 oktahedradan oluşmuş, R-3c uzay grubunun rombohedral kristal yapısına sahiptir [110]. Na^+ iyonun, NASICON tipi yapı çerçevesinde yer alması için mevcut iki farklı alan çeşidi vardır: M1 ve M2 (Şekil 2.7.) [111].



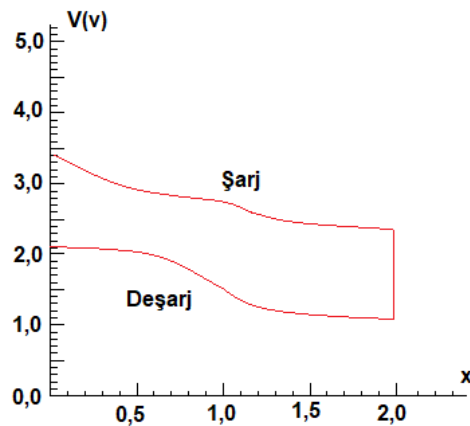
Şekil 2.7. NASICON tipi NTP malzemesinin yapısı [81].

Kenar paylaşımlı veya yüzey paylaşımlı yapı yerine, köşe paylaşımlı olması nedeniyle, NASICON tipi materyallerin nispeten daha açık bir çerçevesi vardır ve bu da hızlı iyonik ilaveye ve çıkarmaya imkan vermektedir [106, 108, 112-116]. $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, yapısında çok kuvvetli bağlara sahip olan TiO_6 oktahedra ve PO_4 tetrahedra barındırmaktadır. Buna ek olarak, literatürde bu tür materyallerin yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları da açıklanmıştır [106, 117].

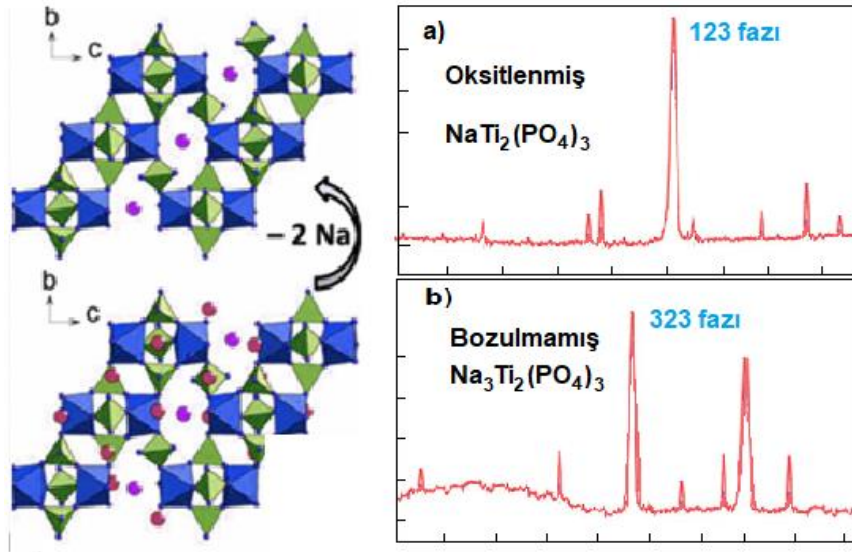
2.2.1. Elektrot olarak NASICON

Modern pil sistemlerinde “elektrot ilave reaksiyonu” kavramı çok önemlidir. Geleneksel elektrokimyasal sistemlerde reaksiyonlar elektrot yüzeylerinde meydana gelir. En az 100 çevrim ömrüne sahip daha kararlı elektrot ve pillere duyulan ihtiyaç

nedeniyle, modern pil sistemleri, elektrokimyasal reaksiyonların aktif malzemelerin gövdesi içinde gerçekleşen elektrot tipleri yerine yeni sınıf malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır. Genel olarak, kristal yapı içindeki işlevsel iyonları tersinir şekilde kabul edebilen ve uygun yük dengeleme olanağı sunan kristal türlerinde, her çevrimde yaşanacak olan tahribat, reaksiyona giren ürünleri içeren bir ara yüzey bölgesi bulunmadığından minimal seviyeye indirilmiş olacaktır. Bu çalışmada “ilave” ve “çıkarma” terimleri ev sahibi olarak tanımlanan kristal yapıya $[\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3]$, girip çıkmakta olan misafir iyon (Na^+) karşılık gelmektedir [118]. “İnterkalasyon” ve “deinterkalasyon” terimleri ise benzer şekilde ilave/çıkarma işlemleri sırasında dahili bir faz değişimine uğramayan, katmanlı yapı içine, farklı materyal türlerinin sokulması veya çıkarılması durumuna karşılık gelmektedir. Bu tür malzemelerin düşük elektronik iletkenliğinin, pil uygulamalarındaki potansiyeli engellemesi nedeniyle saf-faz $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 'ün elektrokimyasal özellikleri, ilk olarak Delmas ve ark. tarafından karakterize edilmiştir [110,119]. Grup NTP içerisine Na^+ iyonunun yapıya tersinir şekilde eklenebilmesini sağlamıştır. NTP ve $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri, iki fazlı bir ilave ve çıkarma mekanizması göstermektedir [110]. NTP'nin düşük elektronik iletkenliği nedeniyle, pratikte bu malzemenin elektrotlara uygulanması mümkün değildir. Şekil 2.8., NTP malzemesinin Na^+ 'ya karşı organik elektrolit içindeki şarj/deşarj eğrisini göstermektedir ve polarizasyonun, pratikte kabul edilemeyeceği açıktır [110]. Şekil 2.9., NTP'nin oksitlenmiş ve bozulmamış fazlarını göstermektedir [112].



Şekil 2.8. $\text{Na}/\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ hücresinin şarj/deşarj eğrisi [27].

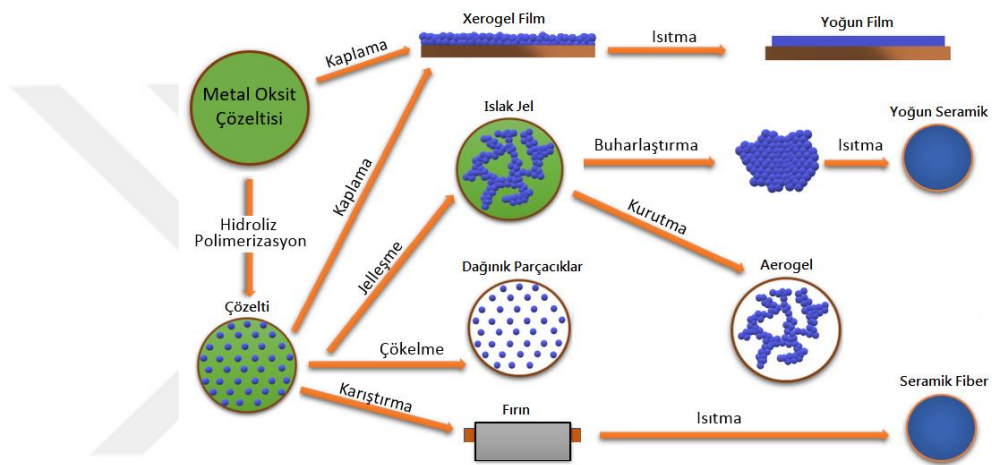


Şekil 2.9. NTP malzemesinin şarj ve deşarj fazı [27].

Aynı zamanda araştırmacılar, element takviyesi, karbon kaplama ve parçacık boyutlarını küçültme gibi teknikler kullanarak, LiFePO_4 malzemesinin de elektrokimyasal özelliklerinin önemli oranda iyileştirilebileceğini fark ettiler. LFP malzemesinin pil uygulamalarında başarılı bir şekilde uygulanabiliyor olması, düşük elektronik iletkenliğe sahip olan elektrot malzemelerin de, özelliklerinin geliştirilerek, pil uygulamalarında elektrot malzemeleri olarak kullanılabilceğini göstererek bilim insanlarına esin kaynağı olmuştur. LFP malzemesinin en önemli özellikleri, düşük maliyetli, iyi bir elektrokimyasal performansa sahip oluşu ve doğa dostu oluşudur. Aynı zamanda, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 'te yukarıda bahsedilen önemli özelliklere sahiptir. Son zamanlarda elektrot malzemeleri olarak kullanılan NASICON tipi materyallerin, potansiyellerinin incelenmesi üzerine çok fazla araştırma yapılmaktadır. Haibo Wang ve ark. lityum-iyon pil uygulamasında anot olarak $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 'ü önermişlerdir [120]. Jia-Yan Luo ve ark. 2007 yılında anot olarak $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ içeren lityum iyon pil uygulaması yapmışlardır [121]. Sun Park ve ark. karbon ısıtma işlemi ve sol-jel yöntemi ile sentezledikleri $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ malzemesi ile sodyum iyon pil uygulamaları için umut vaat eden anot özelliklerine sahip bir malzeme üretmişlerdir [122]. Sodyum iyon pil sistemleri, lityum kaynaklarının tükenmekte olduğu ve büyük ölçekli enerji depolama aygıtlarına duyulan ihtiyaç nedeniyle geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu bağlamda $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, sodyum iyonu pil uygulaması için umut vaat eden anot özelliklerine sahiptir [123-127].

2.2.2. NASICON'un hazırlanışı

Sol-jel yöntemi, homojen materyallerin hazırlanması için ucuz ve etkili bir tekniktir [128-130]. Şekil 2.10.'da gösterildiği gibi, sol-jel işlemi esas olarak çözelti, jelleşme, kurutma ve yoğunlaştırma gibi birkaç aşamayı içermektedir. Bu süreçte, başlangıç çözelti morfolojisi dağınık parçacıklardan oluşur ve aşamalı olarak sürekli polimer ağlar oluşmaya başlar. Süreç tamamlandığında ise sıvı ve katı fazlar içeren sürekli bir "jel" oluşur.



Şekil 2.10. Sol-jel teknolojisinde yer alan farklı aşamaların ve rotaların şematik gösterimi

Sıvıyı uzaklaştırmak için uygulanan kontrollü bir kurutma işleminden sonra jel, xerogel (katı jel) yapı olarak adlandırılan üç boyutlu bir ağa geçer. Xerogel'in mikro/makro yapıları, sıvının uzaklaştırma oranından büyük ölçüde etkilenebilir. İyi bir ürün elde etmek için, çoğu zaman ilave bir ısıl işlem veya sinterleme işlemi gereklidir. "Xerogel" in ilave ısıl işlemi ile nihai sinterleme, yoğunlaşma ve tane büyümesi sayesinde, yoğunlaşma, mekanik özellikler ve yapısal kararlılıkta iyileştirmeler sağlanabilir. Sol-jel yöntemi, düşük çalışma sıcaklıklarında üretime imkan vermesi; granüler, fiber ve film malzemeleri gibi farklı morfolojilerde ürün elde etmeyi sağlaması, ayrıca uçucu hale gelme, yüksek erime sıcaklıkları veya kristalleşme ile ilgili problemlerden ötürü geleneksel yöntemlerle elde edilmesi güç olan bileşiklerin, sentezini mümkün kılması nedeniyle oldukça avantajlı bir yöntemdir.

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. NVP Malzemesinin Üretimi

NASICON yapılı $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP), şelatlama maddesi olarak sitrik asit kullanılarak ve uygun kalsinasyon işlemi yapılarak gerçekleştirilen bir sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Tüm reaktifler analitik olarak saftır ve daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır. 80°C 'de sürekli karıştırılan 60 mL, 0,2 M sitrik asit çözeltisine, NH_4VO_3 (4 mmol) eklenmiştir. Homojen bir çözelti elde edildikten sonra, stokiyometrik miktarda sırasıyla, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (6 mmol) ve Na_2CO_3 (3 mmol) ilave edilmiştir. Çözelti viskoz bir jel elde edilene kadar 80°C 'de sürekli karıştırılmaya devam edilmiştir. Nihai jel, 120°C 'de vakumlu fırında 12 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen katı öğütülerek, N_2 atmosferi altında, 350°C 'de 5 saat kalsine edilmiştir. Daha sonra elde edilen toz yeniden öğütülmüş ve N_2 atmosferi altında 700°C 'de 12 saat süreyle kalsine edilerek, NASICON yapılı NVP katot malzemesi elde edilmiştir.

3.2. NaMNC Malzemesinin Üretimi

Tabakalı geçiş metali oksit yapısındaki, P2-tipi $\text{Na}_{0,67}[\text{Mn}_{0,65}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,15}]\text{O}_2$ numunesi sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Stokiyometrik miktarda NaNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ malzemeleri, saf su içerisinde 30 dakika süreyle devamlı karıştırılmıştır. Homojen bir çözelti elde edildikten sonra karışım, saf su içerisinde ağırlıkça %60'lık oranda çözdürülmüş sitrik asit çözeltisine, damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti 80°C 'de homojen bir jel elde edene kadar yaklaşık 4 saat sürekli olarak karıştırılmıştır. İstenen özellikteki viskoz jel 120°C 'de 24 saat kurutulmuştur. Daha sonra katı malzeme, öğütülerek nitratin ayrışması ve suyun ortadan kaldırılması için 6 saat boyunca hava ortamında 450°C 'de ısıl işleme tabi tutulmuştur. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, nihai ürünü elde etmek için hava

ortamında 900 °C’de 15 saat kalsine edilmiştir. Böylece P2-tipi NaMNC katot malzemesi elde edilmiştir.

3.3. NaMNF Malzemesinin Üretimi

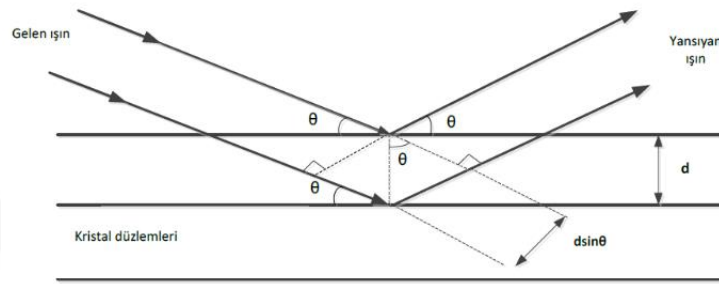
Tabakalı geçiş metali oksit yapısındaki, P2-tipi $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,65}\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$ malzemesi sitrik asit kullanılarak sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Sitokiyometrik oranlarda sodyum, demir, nikel ve manganezin nitratları sitrik asit çözeltisine damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 70 °C’de yaklaşık olarak 4 saat boyunca viskoz bir jel elde edilene kadar devamlı olarak karıştırılmıştır. Ortaya çıkan jel, 120 °C’de 24 saat kurutulmuş ve 450 °C’de hava ortamında 6 saat süreyle kalsinasyona tabi tutularak nitratin ayrıştırılması ve suyun atılması sağlanmıştır. Son olarak elde edilen malzemeye, hava ortamında 900 °C’de 15 saat kalsinasyon işlemi uygulanarak, P2-tipi NaMNF katot malzemesi elde edilmiştir.

3.4. Malzeme Karakterizasyonu

3.4.1. X-ışınları difraksiyonu

X-ışını, görünmeyen, yüksek giriciliğe sahip, görünür ışıktan daha kısa dalgaboylu (yüksek frekanslı) elektromanyetik bir dalgadır. X-ışınları için dalga boyu aralığı 10^{-8} - 10^{-11} m olup, buna karşılık gelen frekans aralığı da $3 \cdot 10^{16}$ – $3 \cdot 10^{19}$ Hz civarındadır. X-ışınları kısaca, atomların iç yörüngelerindeki elektronların elektronik geçişi (Karakteristik X-ışınları) ya da yüksek enerjili elektronların, yörünge etkisiyle yavaşlaması sonucu oluşan (Sürekli X-ışınları) kısa dalga boylu, yüksek enerjili elektromanyetik ışımaya olarak tanımlanabilir. Sürekli X-ışınları (Bremsstrahlung) geniş bir frekans aralığını kapsadığı için beyaz ışığa karşılık gelirken, karakteristik X-ışınları ise tek renkli ışığa (monokromatik) karşılık gelir ve dalga boyu kendini meydana getiren hedef metalin yapısıyla doğrudan ilgili olduğu için karakteristik spektrum olarak adlandırılır. 1912 yılında Max von Laue tarafından, tek kristalli yapılarda denenmiş olan X-ışınları kırınım yöntemi, gönderilen tek renkli ışınların numuneye çarparak, farklı açılarda yansması ve bu yansımaların analizi vasıtasıyla, atomik

ölçekte kristal yapı tayinini mümkün kılan bir yöntemdir. Numune üzerine gönderilen ışınlar yansımaya uğrarlar ve bu ışınlar belirli doğrultularda yoğunlaşır (Şekil 3.1.). Oluşan bu doğrultular kristalin, atom düzlemlerinden yansıyan dalgalar arasındaki yapıcı girişime karşılık gelir. Kırınım deseni bir fotoğraf filmi üzerine kaydedilir. X-ışınları kırınım desenlerinden elde edilen veriler, kristal yapının araştırılmasında kullanılan en önemli ve temel olarak kabul edilen Bragg Kanunu ile analiz edilir.



Şekil 3.1. X-ışınları kırınımınının gösterimi

Numuneye gönderilen X-ışınları, kristal düzlemlerinde kırınıma uğrarlar, aralarında “d” kadar mesafe bulunan kristal düzlemlerinden saçılan “λ” dalga boylu X-ışınları, “θ” açısını oluşturarak yansır. 2θ değeri ise yansıyan ve geldiği doğrultuda devam eden X-ışınları demeti arasındaki açıdır. Bragg yasası aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Kırınımın gerçekleşebilmesi için, düzlemler arası mesafenin, ışığın dalga boyu ile aynı büyüklükte olması ve ışını yansıtan noktaların düzgün yapıli olması gerekmektedir.



Şekil 3.2. Rigaku D/Max 2000 X-ışını difraktometresi

Tez çalışması kapsamında üretilen numunelerin faz yapıları, 2°/dakika'lık bir tarama hızında X-ışını toz difraksiyon modeli Şekil 3.2.' de gösterilen Rigaku D/Max 2000 X-ışını difraktometresi (CuK_α radyasyonu, $\lambda=1,5360\text{Å}$) ile karakterize edilmiştir.

3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

İnceleme sırasında 2000 büyütme bir üst sınır veren optik mikroskoplar daha küçük ve ince yapıları incelemesinde yetersiz kalmaktadır. Elektron mikroskopları görünen ışık yerine kuantum mekaniği prensibine dayanarak, hızlandığında dalga karakteri sergileyen elektron ışınlarını kullandığı için daha küçük yapıların incelenmesini mümkün kılmaktadır. Kuantum mekaniğine göre yüksek hıza sahip parçacıklar dalga özelliği sergiler ve sahip oldukları dalga boyunun büyüklüğü hızlarıyla ters orantılıdır. Bu da küçük dalga boylarıyla daha derin ayrıntıları görebilmemize olanak sağlar. Yüksek potansiyelle hızlandırılmış bir elektron 0,003 nm dalga boyuna erişebilir. Elde edilen elektronun davranışlarını inceleyerek görüntü elde etme prensibi optik mikroskopla hemen hemen aynıdır. Bu tip mikroskoplar yansıyan ve malzemenin içinden geçen elektronları değerlendirme modlarında çalışabilirler.

Taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen numunenin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır. Kullanılan elektronların enerjisi 200-300 eV'tan 100 keV'a kadar değişebilir. Yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekte toplanarak, objektif mercek ile odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle numune yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir. Elektron demetinin, incelenen numune yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyaller birçok aşamada incelenir. Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, numune yüzeyindeki atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu, ortaya çıkan ikincil elektronlardır. Enerjileri en fazla 50 eV civarında olan elektronlar, numune yüzeyinin yaklaşık 10 nm'lik derinliğinden ortaya çıkarlar.

Foto çoğaltıcı tüp yardımıyla toplanan ikincil elektronlar, numunenin tarama sinyaliyle karşılaştırılarak, yüzey görüntüsü elde edilir. Elektron demeti ile numune yüzeyi arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılan elektronlardır.

Geri saçılan elektronlar, yüzeyin yaklaşık 300 nm'ye kadar olan derin bölgelerinden gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Foto çoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle quadrant foto dedektörler (katihal dedektörleri) yardımıyla tespit edilir. Gelen elektron demetinin, numune yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşme ise (yaklaşık 1000 nm derinlik civarında), karakteristik X-ışınlarının çıktığı durumdur (enerjileri keV mertebesindedir). Numuneye çarpan elektron, atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olur. Enerjinin dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçerken ortamdan bir X-ışını yayılır ve buna da karakteristik X-ışını adı verilir. 10 mm çapındaki bir Si (Li) dedektörle algılanan X-ışınları, sinyal yükselticiye aktararak, çok kanallı analizöre ve daha sonra da mikroskop sistemine bağlı olan bilgisayara gönderilir. Ortaya çıkan her atoma özel olarak değişen bu belirleyici X-ışını, numunenin, element bakımından yapısını nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur. Ancak element-bileşim analizi yapılabilmesi için standart SEM cihazına, analizi gerçekleştirebilecek ilave bir aksam gereklidir.

İnceleme öncesinde numune yüzeyine herhangi bir dağlama veya parlatma işleminin uygulanmasına gerek olmasa da istendiği takdirde bu işlemler de yapılabilir. Ancak incelenecek numune yüzeyinin, kesinlikle iletken olması veya iletken çok ince bir metalik kaplama yapılması gerekmektedir. Bu yöntemle x10 küçüklüğünde ve x50000 büyüklüğünden fazla büyütme yapmak mümkün olup, derinlik algısı bakımından da iyileştirmeler yapılabilir.

Bu tez çalışmasında, NASICON yapılı NVP, P2-tipi NMNF ve NMNC katot malzemeler, Sakarya Üniversitesi laboratuvarlarında, Şekil 3.3.'te gösterilen, JEOL marka JSM 6060 model SEM taramalı elektron mikroskobu kullanılarak test edilmiştir.



Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan taramalı elektron mikroskobu

3.5. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Elektrokimyasal testlerin yapılabilmesi için CR2016 buton tipi hücreler, argon gazı ile doldurulmuş, Şekil 3.4.'te gösterilen MBraun MB10 Compact marka eldivenli kutuda hazırlanmıştır. Katot olarak; üretilen NASICON yapılı NVP, P2- tipi NaMNC ve P2 tipi NaMNF malzemeleri kullanılmıştır. Anot olarak ise sodyum metali kullanılmıştır. Elektrotların temasını engelleyerek iyon geçişini sağlayan separatör olarakta mikro porlu polipropilen (Cellgard 2300) kullanılmıştır.



Şekil 3.4. MBraun MB10 Compact marka eldivenli kutu

Çalışma elektrotu, ağırlıkça %70 aktif madde, %20 karbon karası ve N-Metil-2-pirolidin (NMP) içerisinde çözdürülmüş %10 polivinilidin florid (PVDF) bağlayıcı ile hazırlanan çamurun, Al folyo üzerine sıvanması ile elde edilmiştir. Sıvama işlemi Dr. Blade yardımıyla, 200 μm kalınlık ve 5 mg/cm^2 yoğunlukta olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Elektrotlar, vakumlu fırında, 12 saat boyunca 80 $^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulmuş ve CR2016 buton pil modeline uygun olarak kesilmiştir. Elektrotların iyon

iletkenliğini sağlayacak olan elektrolit çözeltisi ise; 1M'lık NaClO_4 tuzu, hacimce %50 dimetil karbonat ve %50 etilen karbonat içermektedir. Hücre Şekil 3.5.'te gösterilen düzende oluşturulduktan sonra, mekanik kollu bir pres yardımıyla kapatılmıştır.

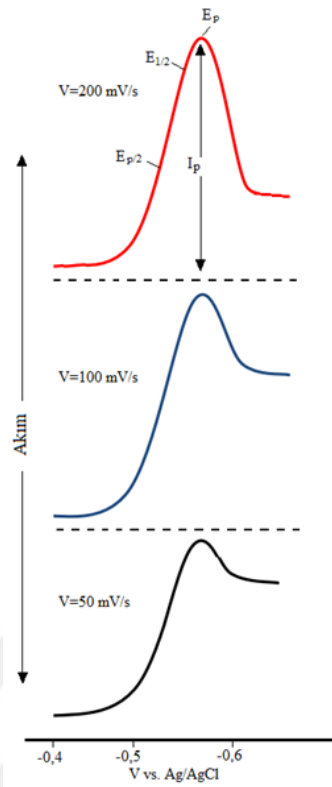


Şekil 3.5. CR2016 buton tipi hücre özellikleri ve bileşenleri

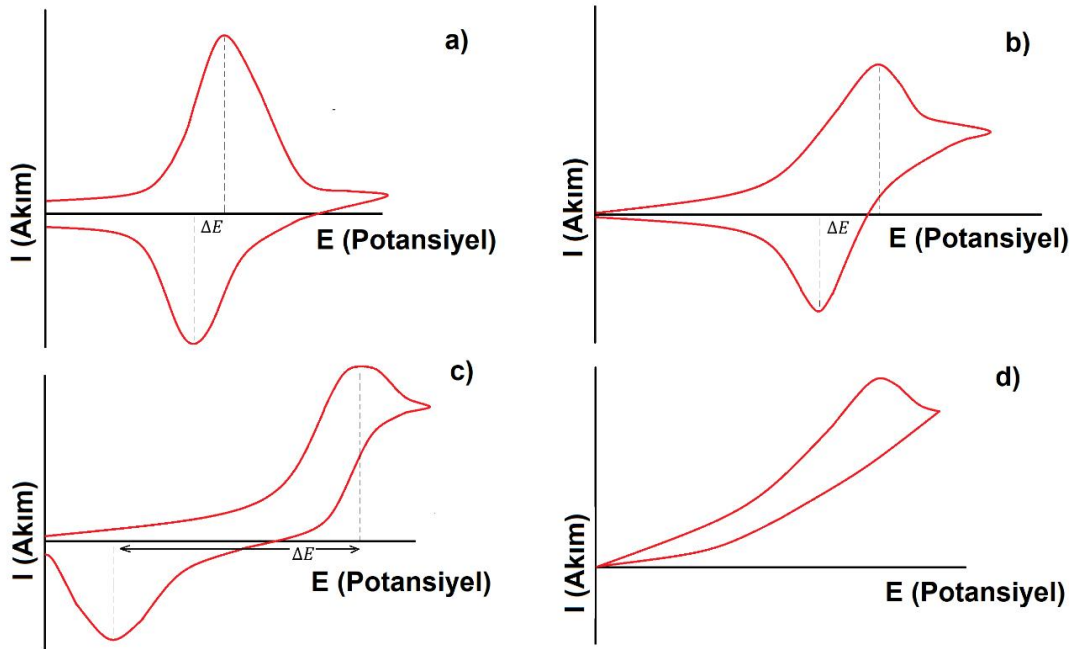
Elektrokimyasal performans, MTI BST8-MA Battery Analyser cihazı ile yapılmış olup, dönüşümlü voltametri (CV) testleri, Gamry Instrument Version 5.67 cihazı ile Sakarya Üniversitesi Laboratuvarlarında yapılmıştır.

3.5.1. Dönüşümlü voltametri (CV) testi

Elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan teknik, potansiyelin zamanla değiştiği, dönüşümlü voltametri tekniğidir. Analizi etkileyen parametrelerden biri olan tarama hızı, zamana bağlı olarak değişen potansiyel ile belirlenir. Uygulanan tarama hızı yani, potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 3.6.'da verilmiştir. Eğer potansiyel taraması, E_1 başlangıç potansiyeli ve E_2 bitiş potansiyeli arasında yapılırsa, doğrusal taramalı voltametri adını alır (LSV). Dönüşümlü voltametride ise E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra tarama, ilk yöne göre ters olacak şekilde aynı tarama hızıyla yapılır. Ters tarama sonucunda potansiyel başlangıç noktası olan E_1 'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E_3 potansiyelinde de bitebilir. İleri taramada indirgenme olduğunda, ters taramada yükseltgenme meydana gelir. LSV elektrokimyada, analitik çalışmalar için uygun bir metod olmasına rağmen elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, alaşımlama-dealaşımlama olaylarının araştırılmasında ve kinetik çalışmalarda CV tekniği daha çok kullanılmaktadır.



Şekil 3.7. Doğrusal taramalı voltametri de akım-potansiyel eğrileri ve akımın tarama hızıyla değişimi [166].

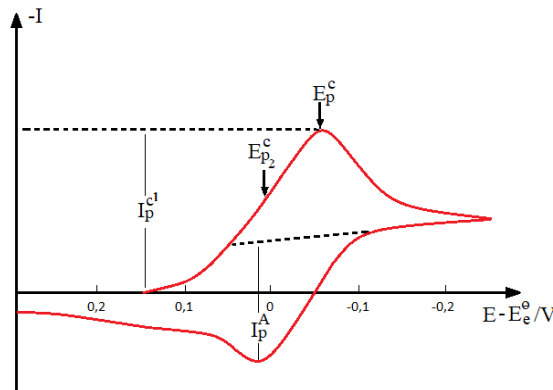


Şekil 3.8. a) Geri dönüşümlü difüzyon kontrollü reaksiyonun b) çözünmez bir filmin yeniden yükseltgenme ve elektro indirgenme reaksiyonunun c) yarı tersinir reaksiyonun d) tersinir olmayan reaksiyonun dönüşümlü voltametri [166].

Elektrot proseslerinde dönüşümlü voltametri nitel ve nicel gözlem verir. Difüzyon kontrollü reaksiyon geri dönüşümlü ise hemen hemen simetrik bir akım pik çifti elde edilir. Piklerin potansiyel farkı ΔE aşağıdaki bağıntı ile elde edilebilir ve değer tarama hızından bağımsızdır.

$$\Delta E = \frac{2,3RT}{nF} \quad (3.2)$$

Difüzyon kontrollü olmayan tersinir olarak yeniden oksidasyona uğramış maddenin ΔE değeri oldukça küçük olmalıdır (Şekil 3.8b ve Şekil 3.9.). İdeal durumda Şekil 3.8a'da görüldüğü gibi sifıra yakın olması gereken ΔE değeri, yarı dönüşümlü proses için akım pikleri birbirinden daha ayrıktır ve köşeleri daha keskin olup yuvarlatılmıştır (Şekil 3.8c). Akım pikinin potansiyelden bağımsız hale gelip tamamen difüzyon kontrollü olduğu durumda ise hesaplanan ΔE değerinden daha büyük olup tamamen geri dönüşümsüz bir elektrot elde edilmiş demektir ve tek bir pik üretir (Şekil 3.8d).



Şekil 3.9. Tersinir bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramı [166].



Eğer elektrot reaksiyonu (Denklem 3.3) şeklindeyse, elektron aktarımı dışında bir kimyasal reaksiyon bulunmuyor, elektrot yüzeyinde absorpsiyon olayı meydana gelmiyor ve başlangıçta çözeltide yalnızca A maddesi bulunuyorsa, I – E grafiği pik şeklinde gözlenir ve tarama hızı arttıkça pik yüksekliği artar. Dönüşümlü voltametri de E_p, akımın maksimum olduğu noktadaki pik potansiyelini ifade eder. Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığında tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar B

bulunacağından, E_0 değerinden itibaren, daha pozitif potansiyellerde B yükseltgenmeye başlar. Bu yüzden ters taramada da anodik pik oluşur. Ters tarama esnasında E_0 değerine kadar indirgenmeye yani yüzeyde B oluşmaya devam eder. Nernst eşitliğine göre, ters taramada potansiyel pozitifleştikçe, B yüzey konsantrasyonu azalır ve yeteri kadar pozitif değerlere ulaşıldığında ise sifıra yaklaşır. Fakat bu sırada yüzeyde oluşan B, çözeltiye doğru difüzleneceğinden ters tarama akımı katodik akımdan biraz daha düşük olur.

25°C sıcaklıkta tersinir bir elektrot reaksiyonunun pik akımı, aşağıdaki Randles–Sevcik eşitliği ile ifade edilir.

$$(I_p)_{ters} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_A^{1/2} C_A v^{1/2} \quad (3.4)$$

Burada, I_p : Pik akımı (amper), D_A : A malzemesinin difüzyon katsayısı (cm^2/s), v : tarama hızı (V/s) ve C_A : A malzemesinin çözelti konsantrasyonudur (mol/cm^3). Tersinir durumda E_p tarama hızına bağlı olmayıp, bir tersinir indirgenme reaksiyonunda E_p ile $E_{1/2}$ arasındaki ilişki şu şekilde ifade edilir.

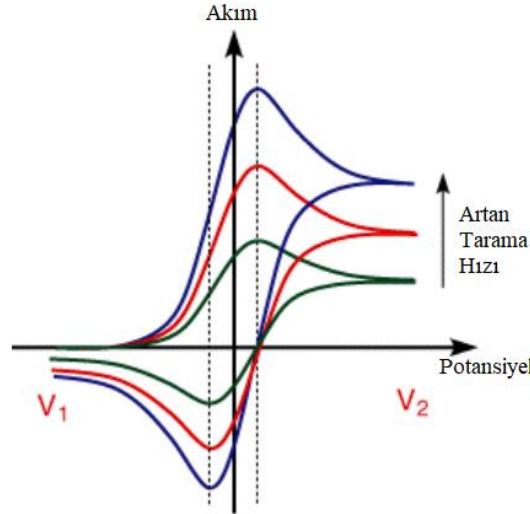
$$E_p = E_{1/2} - 1,1 \frac{RT}{nF} \quad (3.5)$$

Burada, n ; Aktarılan elektron sayısı (eq/mol), F ; Faraday sabiti (C/eq), R ; İdeal gaz sabiti (J/K mol), T ; Sıcaklık (K), E_p ; Pik potansiyeli (V) ve $E_{1/2}$; Yarı dalga potansiyelidir (V).

CV tekniği ile sistemin tersinirlik testi yapılabilir ancak bunun için sistemin aşağıdaki kriterlere uyması gerekmektedir.

- $I_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusal olmalıdır.
- $E_p^k - E_p^a = 59/n$ mV veya $E_p - E_{p/2} = 57/n$ mV olmalıdır.
- E_p , tarama hızı ile değişmemelidir.
- $i_p^a / i_p^k = 1$ olmalı ve bu oran tarama hızı ile değişmemelidir.
- E_p 'ten daha negatif potansiyellerde akım, $t^{-1/2}$ ile orantılı olmalıdır.

Şekil 3.10. tersinir bir sistemin davranışını göstermektedir. Bu şekilden artan tarama hızı ile pik akımının arttığı ve pik potansiyelinin değişmediği görülmektedir.

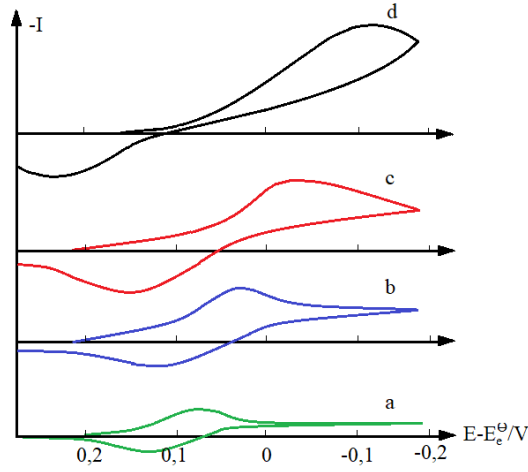


Şekil 3.10. Pik akımının tarama hızı ile değişimi hızıyla değişimi [166].

Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyük olduğu için elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerlidir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B]}{[A]} \quad (3.6)$$

Tersinmez sistemlerde Nernst eşitliği; elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından geçerli değildir. Bu durumda CV voltamogramının şekli de tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda çok düşük bir tarama hızı yapıldığında, elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksek olur ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttırıldıkça elektron aktarım hızı ile kütle aktarım hızı, aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile belli olur (Şekil 3.11.).

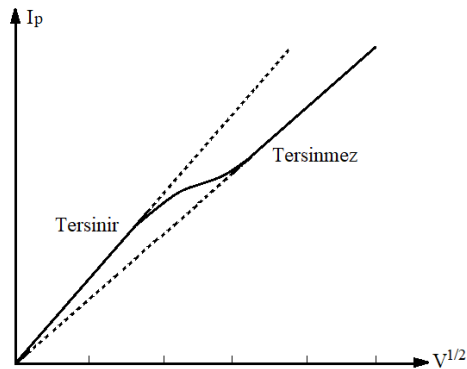


Şekil 3.11. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda CV ile yapılan farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin uzaklaşması. a) 0,13 V/s, b) 1,3 V/s, c) 4 V/s, d) 13 V/s hızıyla değişimi [166].

Dönüşümlü voltametriye, aşağıdaki gözlemler yardımıyla, reaksiyonun tersinmez olup olmadığını belirlebilir.

- Anodik pik gözlenmez.
- I_p^k , tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak değişir.
- E_p^k kayması tarama hızındaki 10 kat artmada $30/\alpha_c n \alpha$ kadardır.
- $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_c n \alpha)$ mV'dur.

Yarı tersinir reaksiyonlarda elektron aktarım hızı ve akım difüzyon hızı ile kontrol edilir. Tersinmez, yarı tersinir ve tersinir durumlar için akım, tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirilirse Şekil 3.12.'deki gibi bir grafik elde edilir.



Şekil 3.12. Dönüşümlü voltametriye pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi [166].

Reaksiyonun tarama hızının artışı ile tersinir durumdan tersinmez duruma geçişi Şekil 3.12.' de görülmektedir.

Dönüşümlü voltametrinde, aşağıdaki gözlemler yardımıyla, reaksiyonun yarı tersinir olup olmadığı belirlenebilir.

- I_p , $v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
- E_p^k , tarama hızı ile değişir bu değişim genellikle tarama hızının artması ile negatif değerlere kayma yönündedir.
- $I_p^a / I_p^k = 1$ olmalıdır. ($\alpha = 0,5$ ise)
- $E_p^k - E_p^a$ farkı düşük tarama hızlarında $59/n$ 'e yaklaşmalıdır.

Bu tez çalışmasında, NASICON yapılı NVP, P2-tipi NMNF ve NMNC katot malzemelerinin çevrimsel voltametri testleri Şekil 3.13.' te görülen Gamry marka Reference 600 ve 3000 model Potansiyostat/Galvanostat cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.13. Gamry marka Reference 600 ve 3000 model Potansiyostat/Galvanostat cihazları

3.5.2. Galvanostatik çevrim testi

Piller için şarj ve deşarj profillerinin elde edilmesini sağlayan galvanostatik çevrim testinde hücre, sabit akım kullanılarak alt ve üst voltaj limitleri galvanostatik olarak şarj ve deşarj edilir. Bir sodyum iyon pilde, alt ve üst voltaj limitleri sodyum ile gerçekleşen alaşımın esnasındaki elektrot malzemelerinin Gibbs serbest enerjisi ile belirlenir.

Alaşım türü negatif elektrotların alt limitleri genellikle 10-50 mV, üst limitleri ise 1-3 V civarındadır. Düşük potansiyelerde sodyum elektrot yüzeyinde birikmeler meydana gelerek sodyum dendritlerinin oluşarak büyümesine sebep olur dolayısıyla güvenlik sorunu ortaya çıkar bu yüzden alt limitler 0 V'dan daha yüksek seçilir. Galvanostatik çevrim kullanarak, sodyum iyon pillerin çevrim ömrü, potansiyel aralığı, sodyum ile alaşımlama esnasında oluşan fazlar ve farklı kinetikler aracılığıyla elektrotlardaki faz dönüşümleri hakkında bilgi edinebiliriz.

Bu tez çalışmasında, NASICON yapılı NVP, P2-tipi NMNF ve NMNC katot malzemelerinin, galvanostatik çevrim testleri, Şekil 3.14.'te görülen MTI marka BST8-WA (1 mA) ve BST8-MA (10 mA) model 8 kanal pil test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



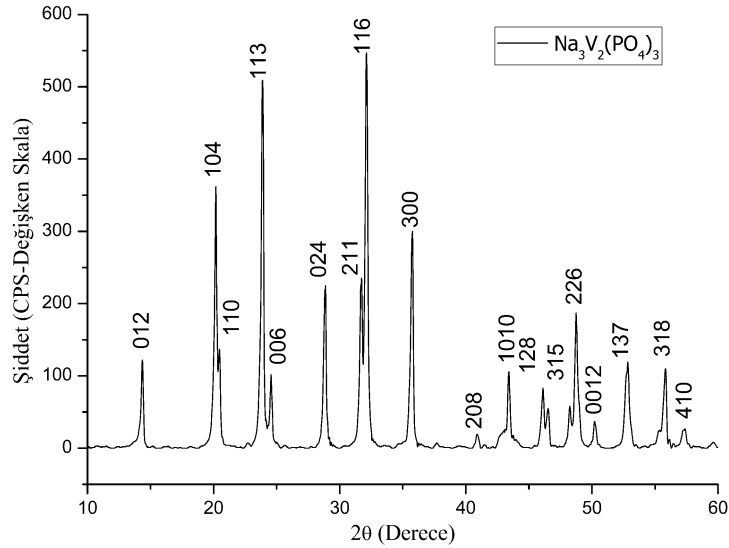
Şekil 3.14. Sekiz kanal galvanostatik şarj-deşarj pil test cihazı

BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. NVP Malzemesinin Karakterizasyonu ve Deneysel Sonuçları

Hazırlanan numunelerin yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (JEOL-JSM 6060) ile incelenmiştir. Ayrıca faz yapıları, 2°/dakika'lık bir tarama hızında, X ışınları kırınımı (Rigaku D/Max 2200 X-ışını difraktometresi, Cu K α radyasyonu, $\lambda=1,5360\text{\AA}$) ile karakterize edilmiştir.

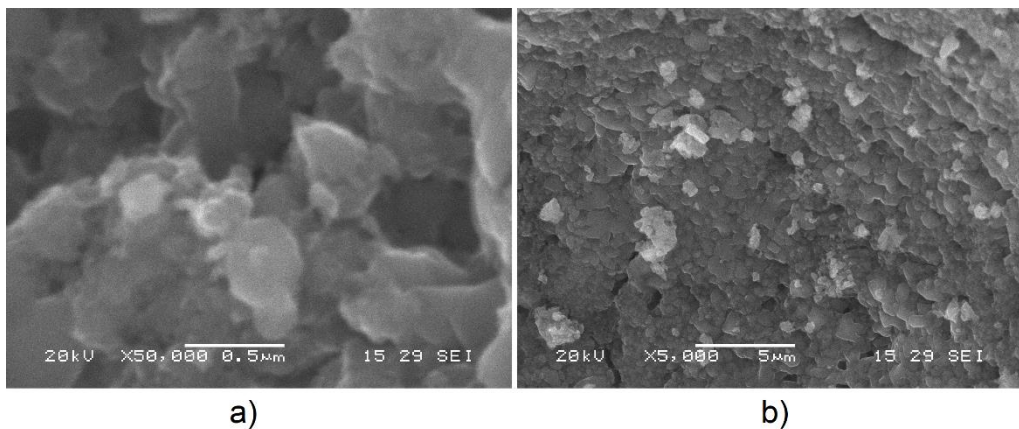
Şekil 4.1.'de hazırlanan NVP malzemesinin X-ışını kırınım paterni (XRD) gösterilmektedir. Numunenin keskin kırınım pikleri, iyi bir kristallik göstermekte olup, kırınım deseninin, JCPDS No 53-0018 ile uyumlu olduğu görülmektedir [131,135].



Şekil 4.1. NVP katot malzemesinin XRD paterni

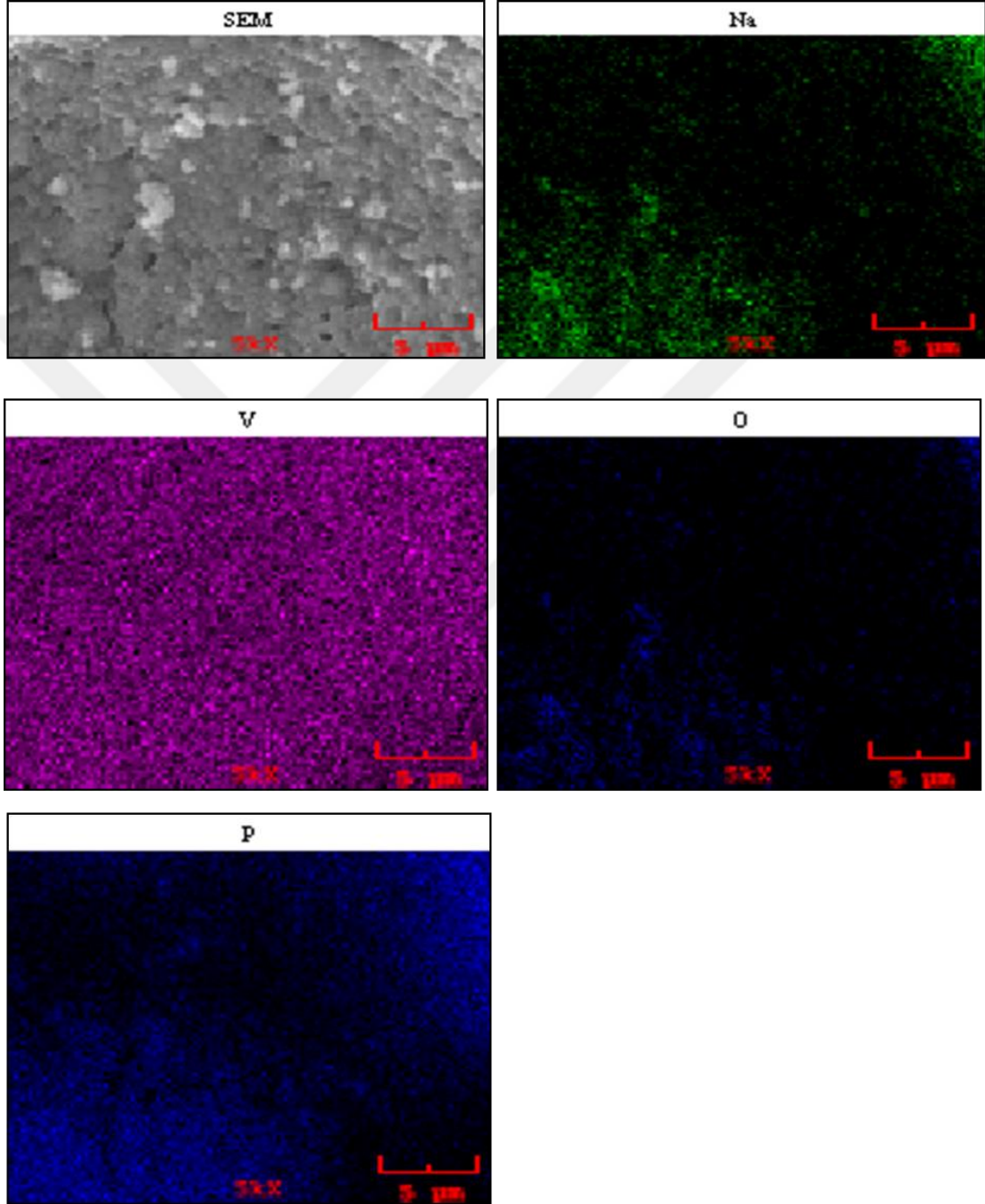
Elde edilen XRD sonuçlarında herhangi bir empürite pikine rastlanmamış olması, numunenin yüksek saflıkta olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda NVP, rombohedral birim hücre altında R-3c uzay grubuyla, bir NASICON iskeletine sahiptir. Yapı, iki tip boşluğun (M1, M2) sodyum iyonlarını depolayabileceği açık bir 3D yapıya sahiptir. Matris, 3 PO₄ tetrahedra ile ayrılmış 2 VO₆ oktahedra'nın temel gruplarından oluşur ve her VO₆ oktahedra, üç PO₄ tetrahedra ile ortak köşe oksijen atomunu paylaşmaktadır. Açık çerçeve yapısı sodyum iyonunun difüzyonu için uygundur [132,136].

Sentezlenen NVP tozların morfolojik özellikleri Şekil 4.2.'de gösterilmektedir. Şekil 4.2a ve b'de parçacık boyutunun normal bir morfolojide ortalama 400 nm olduğu görülmektedir. Bazı parçacıklar, üretim esnasında yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen katı hal kalsinasyonun birkaç saat sürmesinden dolayı hafifçe aglomere olarak, biraz daha büyük kitle parçacıkları oluşturmuşlardır. Daha büyük spesifik yüzey alanına sahip olan nano ölçekli NVP parçacıkları, çevrim süresince sodyum iyonları ve elektronların transferine, pozitif katkıda bulunmaktadır. Bu durum daha küçük spesifik yüzey alanlarına sahip olan büyük partiküllerden çok daha iyi bir elektrokimyasal performans sağlamaktadır. Ayrıca, daha büyük spesifik yüzey alanı, elektrot ve elektrolit arasındaki temas alanını genişleterek, elektrokimyasal reaksiyon sırasında daha iyi bir sodyum iyon difüzyonu sağlamaktadır.



Şekil 4.2. Farklı büyütmelerde verilen NVP malzemesinin SEM görüntüleri a) 50000x ve b) 5000x

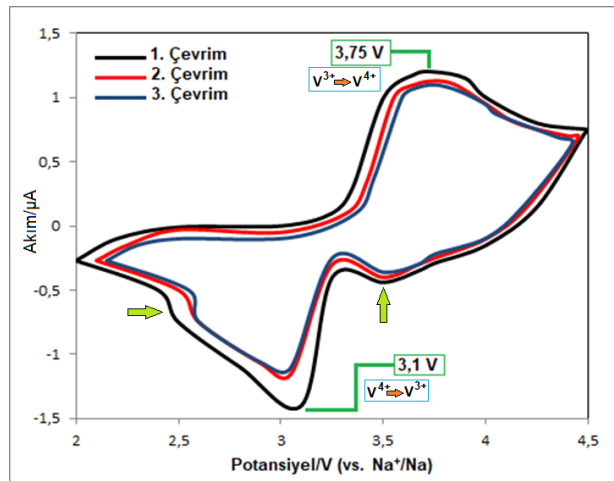
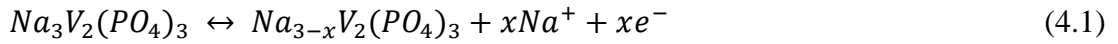
Şekil 4.3. Na, V ve P'nin uzaysal dağılımını gösteren, seçilmiş bölgenin elementel haritalanmasını göstermektedir. Na, V ve P'nin düzgün dağılımı açıkça görülebilmektedir.



Şekil 4.3. NVP malzemesinin haritalama görüntüleri

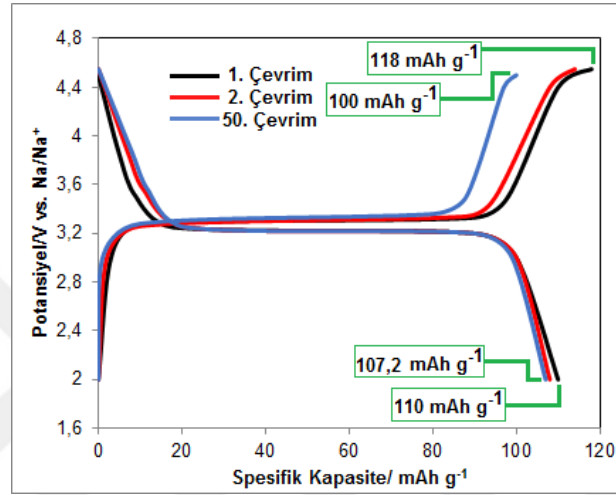
4.1.1. NVP malzemesinin elektrokimyasal performansı

NVP katodunun elektrokimyasal testlerini gerçekleştirebilmek için, hacimce eşit oranda karıştırılmış, EC/DEC organik bileşikler içerisinde, 1 M NaClO₄ tuzunun çözülmesi ile elde edilen elektrolit kullanılmıştır. NVP elektrodunun, metalik sodyum anoda karşı, elektrokimyasal davranışını incelemek için 2,0-4,5 V (vs. Na/Na⁺) potansiyel aralığında ve 0,2 mV/s'lik tarama hızında, dönüşümlü voltametri deneyleri gerçekleştirilmiştir. NVP malzemesinin ilk üç çevrimine karşılık gelen CV test sonuçları, Şekil 4.4.'te gösterilmiştir. Ok işaretleriyle belirtilmiş olan noktalarda görülen zayıf pikler, iyon pozisyonlarının değişmesine bağlı olarak değişen NASICON yapısının yeniden düzenlenmesine bağlanmıştır. İki iyonun, NASICON yapısının Na(2) bölgelerine giriş çıkışına istinaden gerçekleşen, V³⁺/V⁴⁺ redoks tepkimelerine karşılık gelen, 3,75 ve 3,1 V (vs. Na/Na⁺) aralığındaki iyi tanımlanmış redoks tepe noktası çifti açıkça görülebilir. Bu da sodyum iyonunun, alaşımlama/dealaşımlama reaksiyonları bakımından, gayet iyi bir tersinirliğe sahip olduğunu göstermektedir. Gerçekleşen tepkimeye ilişkin eşitlik aşağıdaki gibidir (Eşitlik 4.1.).



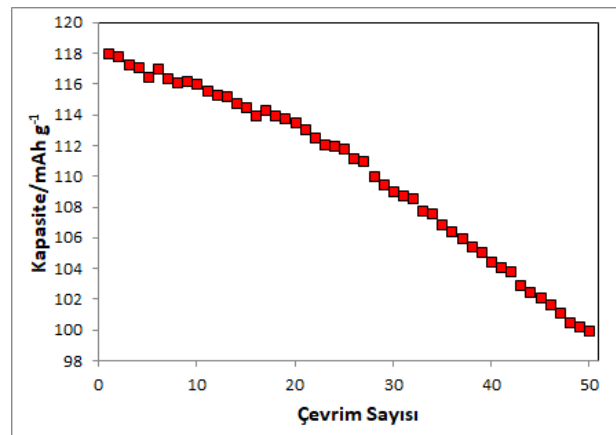
Şekil 4.4. NVP katot malzemesinin potansiyel-akım (CV) eğrileri

NVP elektrodunun galvanostatik çevrim testleri, 2-4,5 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5.'te NVP elektrodunun şarj/deşarj eğrileri gösterilmektedir. CV eğrileriyle uyumlu ve V^{3+}/V^{4+} redoks tepkimelerine karşılık gelen voltaj platoları elde edilmiştir. İlk çevrimde 118 mAh g^{-1} şarj kapasitesi gösteren NVP elektrodu, 50. çevrime kadar 18 mAh g^{-1} 'lik bir kapasite düşüşü sergileyerek, çevrim sonunda 100 mAh g^{-1} değerinde şarj kapasitesi göstermiştir.



Şekil 4.5. NVP katot malzemesinin galvanostatik şarj-deşarj profilleri

Nanopartiküller, sodyum iyonlarının, kısa difüzyon mesafesi sayesinde hızlı şekilde alaşımlama ve dealaşımlama yapmasını sağlamaktadır [140]. Ayrıca voltaj platolarının her şarj vedeşarj eğrisi için düz oluşu şarj-deşarj işleminin oldukça kararlı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.6.'da, 50 çevrime maruz kalan NVP katodunun şarj kapasitesinin, 118 mAh g^{-1} 'den, 100 mAh g^{-1} 'e düştüğü açıkça görülebilmektedir.



Şekil 4.6. NVP katot malzemesinin kapasite-çevrim sayısı grafiği

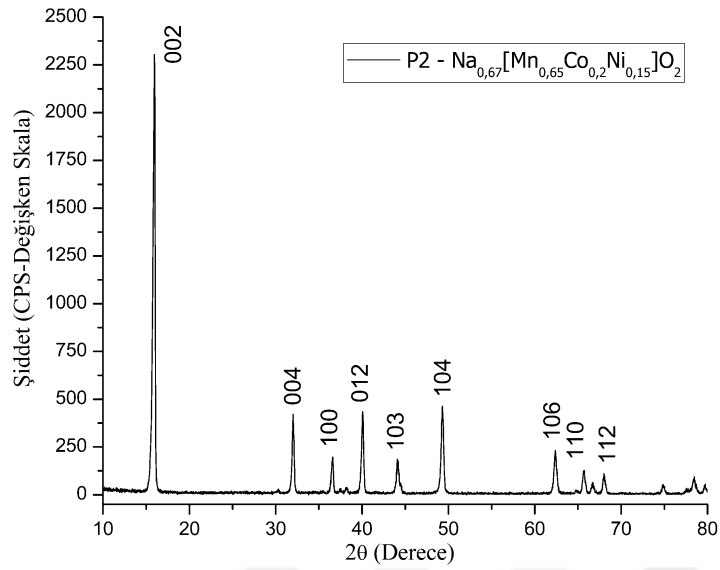
4.1.2. NVP malzemesinin deneysel sonuçları

Özetle, sol-jel metodu ve akabinde gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi ile NVP malzemesi başarılı bir şekilde imal edilmiştir. Üretilen NVP malzemesinin elektrokimyasal performansı, NaClO₄ tuzu içeren bir elektrolit kullanılarak yapılmıştır. NASICON yapılı NVP malzemesinin CV eğrileri incelendiğinde, V³⁺/V⁴⁺ yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarına karşılık gelen, 3,75 ve 3,1 V (vs. Na/Na⁺) aralığında elde edilen belirgin redoks tepe noktası çifti ile sodyum iyonunun alışılama/dealışılama reaksiyonları bakımından, gayet iyi bir tersinirliğe sahip olduğu kanıtlanmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen elektrokimyasal test sonuçları ile bu deneyde elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. NASICON yapısındaki nano ölçekli parçacık boyutu, elektrokimyasal performansa katkıda bulunarak, alışılama ve dealışılama hızını önemli oranda etkilemektedir. Ancak, elektrot malzemesinin kısmi olarak çözünmesi çevrim özelliğini sınırlandırmaktadır. Ucuz ve sürdürülebilir enerji depolama aygıtlarının gelişimi için çevrim kararlılığını iyileştirmek ve bunun için de çok daha fazla çalışma yapılmalıdır.

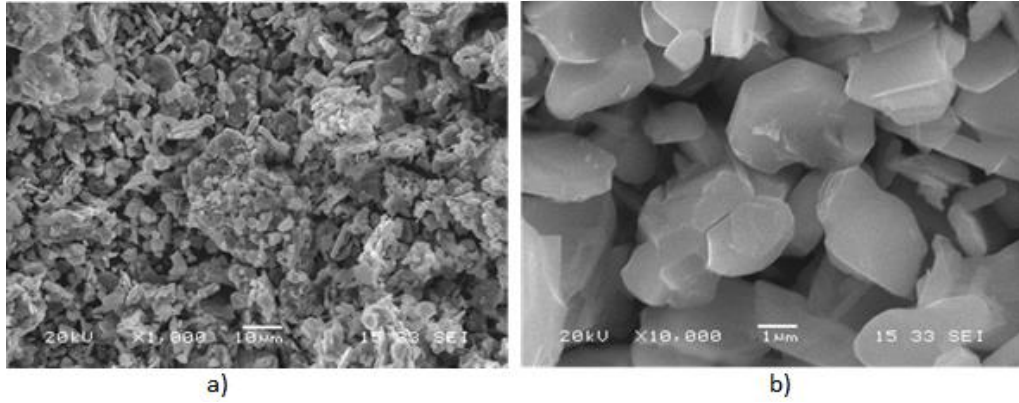
4.2. NaMNC Malzemesinin Karakterizasyonu ve Deneysel Sonuçları

Hazırlanan numunelerin yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (JEOL-JSM 6060) ile incelenmiştir. Ayrıca faz yapıları, 2°/dakika'lık bir tarama hızında, X ışınları kırınımı (Rigaku D/Max 2200 X-ışını difraktometresi, Cu K α radyasyonu, $\lambda=1,5360\text{\AA}$) ile karakterize edilmiştir.

Tabakalı geçiş metali oksit Na_xMO₂, yapısı, stokiometrik oranlarına bağlı olarak P2, P3, O2, O3 gibi farklı kafes yapılarında kristalleşebilir. Gösterimde kullanılan P ve O harfleri, yapının prizmatik veya oktahedral bölgelerindeki sodyumun alan koordinasyonunu, sayılar ise birim hücredeki MO₂ tabakalarının sayısını belirtmektedir. Şekil 4.7., elde edilen NaMNC malzemesinin, X-ışını kırınım desenlerini göstermektedir. XRD paternlerinde, hiçbir empürite pikine rastlanmamıştır.

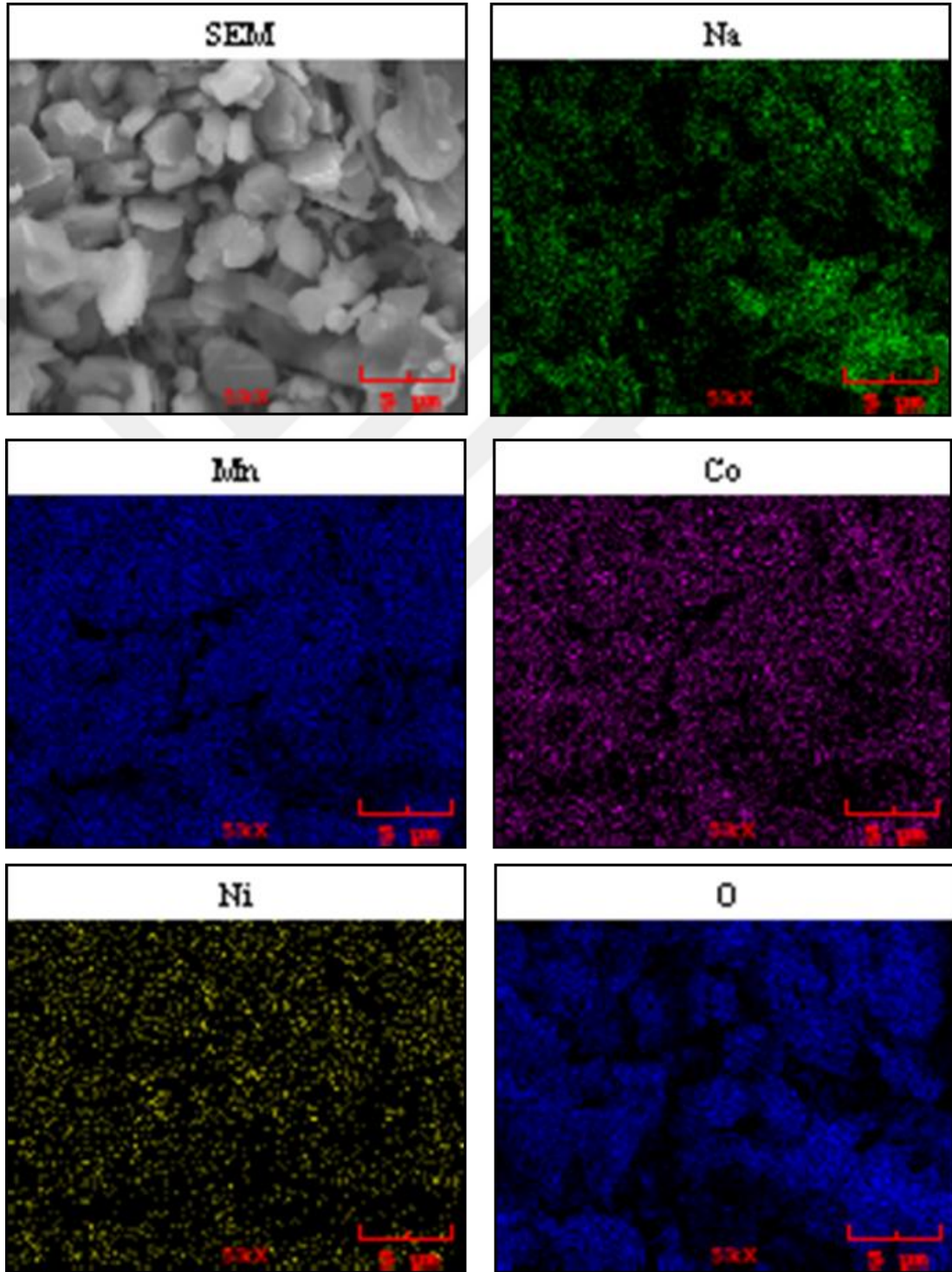


Şekil 4.8.'deki SEM görüntülerinden, NaMNC numunesinin, 1-5 μm arasında bir tane boyutuna ve yaklaşık 0,5 μm 'lik bir kalınlığa sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8. Farklı büyütmelerde verilen NaMNC malzemesinin SEM görüntüleri a) 1000x ve b) 10000x

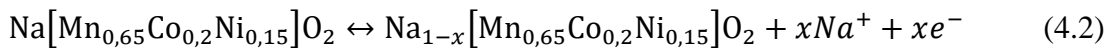
Şekil 4.9.'da Na, Mn, Co ve Ni'in uzaysal dağılımını gösteren, seçilmiş bölgenin elementel haritalanması gösterilmektedir. Na, Mn, Co ve Ni'in düzgün dağılımı açıkça görülebilmektedir.

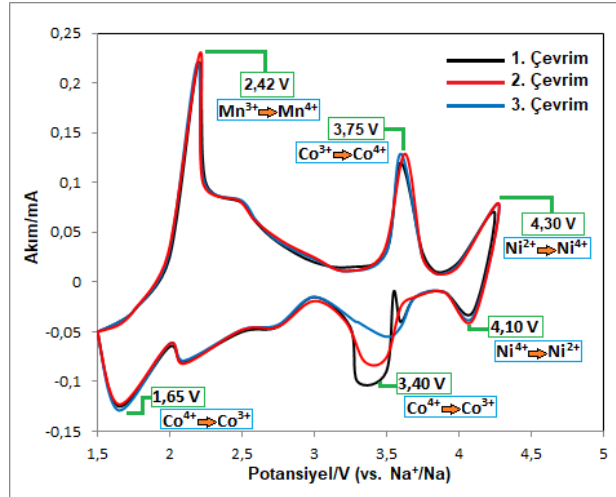


Şekil 4.9. NaMNC malzemesinin haritalama görüntüleri

4.2.1. NaMNC malzemesinin elektrokimyasal performansı

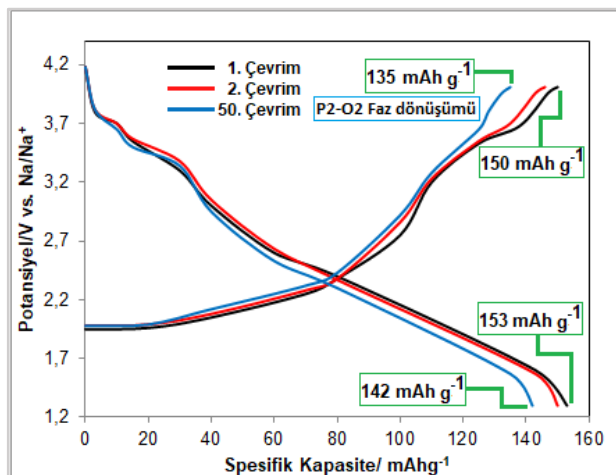
Sodyumun alaşımlanma/dealaşımlanmasına ilişkin hücre içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal değişim süreci, dönüşümlü voltametri ve galvanostatik çevrim testleri ile karakterize edilmiştir. Testler, hacimce eşit oranda karıştırılmış, EC/DEC organik bileşikler içerisinde, 1 M NaClO₄ tuzunun çözündürülmesi ile elde edilen elektrolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10.'da NaMNC elektroduna ait CV eğrileri gösterilmektedir. Testle elde edilen pikler incelendiğinde, Ni²⁺/Ni⁴⁺, Co³⁺/Co⁴⁺ ve Mn³⁺/Mn⁴⁺ çiftlerinin tersinir redoks tepkimelerine, 4,30, 3,75 ve 2,42 V potansiyellerinde girdikleri görülmektedir. Mn bazlı tabakalı bileşiklerin daha önceki çalışmalarında diğer tabakalı, NaMnO₂, Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂ ve NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ katot malzemeleri için daha karmaşık CV pikleri gözlenmiştir [142-145]. Bu karmaşıklık sodyumun sahip olduğu boşluk düzeninin değişmesine ve/veya oksijen düzlemlerinin kaymasına neden olan iyon geçişlerine bağlanmıştır [143]. NaMNC malzemesi, geçiş metali tabakalarında birçok metali bir arada bulundurarak, farklı fazların geçişine izin verebilmesinden dolayı üç çift çok daha basit ve simetrik CV piki vermiştir. Daha önceki çalışmalarda rapor edilen ve aynı zamanda bu çalışmada da elde edilen dönüşümlü voltametri sonuçlarında da açık bir şekilde görülebilen piklerden, 2,0 V civarında görülen piklerin, Mn⁴⁺/Mn³⁺ redoks tepkimesiyle ilişkili olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.10.) [48,53,55]. 3,0 V'un üzerinde görülen piklerin de elektrokimyasal olarak aktif olan Ni²⁺ ve Co³⁺ iyonlarına bağlı olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. 2.0 V ve 3.0 V civarında görülen diğer zayıf piklerin, yapı içerisindeki boşluklara yerleşen Na⁺ iyonları tarafından oluştuğu düşünülmektedir. Burada elde edilen karmaşık CV eğrilerinin tamamı tam olarak açıklanamasa da daha önceki çalışmalarla kıyaslama yapılarak yorumlanabilmektedir. Bu bağlamda önceki çalışmalarda, Co'nun elektrokimyasal performansına etkisi araştırılmış ve şaşırtıcı bir şekilde Co bulunan numunelerin CV testlerinde daha az redoks piki gözlenmiştir [150,151]. Co'nun CV testini etkilediği ifade edilse de kesin bir neden bulunmamıştır. Sodyum iyonuna ilişkin reaksiyon denklemi Eşitlik 4.2'de verilmiştir.



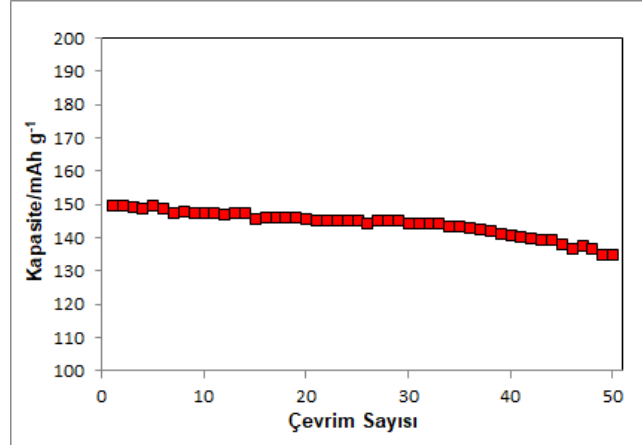


Şekil 4.10. NaMNC katot malzemesinin potansiyel-akım (CV) eğrileri

Geçiş metali oksit içerikli katotlara sahip SIB'lerde görülen çoklu voltaj platolarının genel olarak nedeni; burada görülen platolar için de geçerli olan karmaşık faz dönüşümleri ve yapı içerisine gerçekleşen Na^+ iyon geçişleridir. 1,5-4,2 V potansiyel aralığında gerçekleştirilen şarj/deşarj test sonuçlarında, 3,7 V civarında açıkça görülebilen voltaj platolarının, P2-O2 faz dönüşümüne ait olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.11.). NaMNC'nin şarj kapasitesi, birinci çevrim için 150 mAh g^{-1} 'dir ve bu değer 50. çevrime kadar 135 mAh g^{-1} 'e düşmüştür. Kolombik verimlilik %90 olarak hesaplanmıştır. Deşarj kapasitesi ilk çevrim için 153 mAh g^{-1} olarak ölçülmüş ve 50. çevrimde 11 mAh g^{-1} 'lık bir kapasite düşüşü göstererek, 142 mAh g^{-1} 'e düştüğü gözlenmiştir. Şekil 4.12.'deki kapasite-çevrim sayısı grafiğinden, NaMNC katot malzemesinin kapasitesini yüksek oranda koruduğu görülebilmektedir.



Şekil 4.11. NaMNC katot malzemesinin galvanostatik şarj-deşarj profilleri



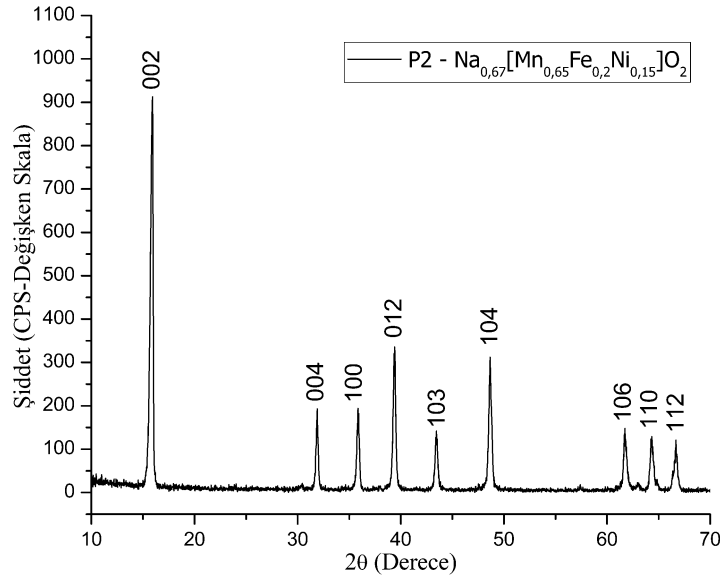
Şekil 4.12. NaMNC katot malzemesinin kapasite-çevrim sayısı grafiği

4.2.2. NaMNC malzemesinin deneysel sonuçları

Saf P2 tipindeki NaMNC mikropalakaları sol-jel yöntemi ile XRD analizlerinde herhangi bir empüriteye rastlanmadan başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. NaMNC malzemesi yüksek kapasiteli Na⁺ iyonu depolamak üzere katot olarak test edilmiş ve 150 mAh g⁻¹'lik oldukça yüksek bir kapasiteye ulaşmıştır. 50 çevrim sonrasında bile 15 mAh g⁻¹'lik yavaş bir kapasite bozunumu sergileyerek daha önce rapor edilen, NaMnO₂ bileşiklerine kıyasla çok daha iyi bir çevrim performansı göstermiştir. NaMNC katotu için yapılan elektrokimyasal testler ve CV verilerinin yanı sıra, Ni, Co ve Mn'nin dengeli bir atomik stokiyometriyle stabilize edilmiş tabakalı yapısına bağlı olarak, bu malzemenin 4,25 V'luk yüksek bir potansiyelde şarj edilebilir olduğu görülmüştür. Ayrıca daha önce çalışılan benzer malzemelerden daha istikrarlı bir çevrim performansına sahip olduğu ve çok düşük bir kapasite kaybı yaşadığı görülmektedir [144,145].

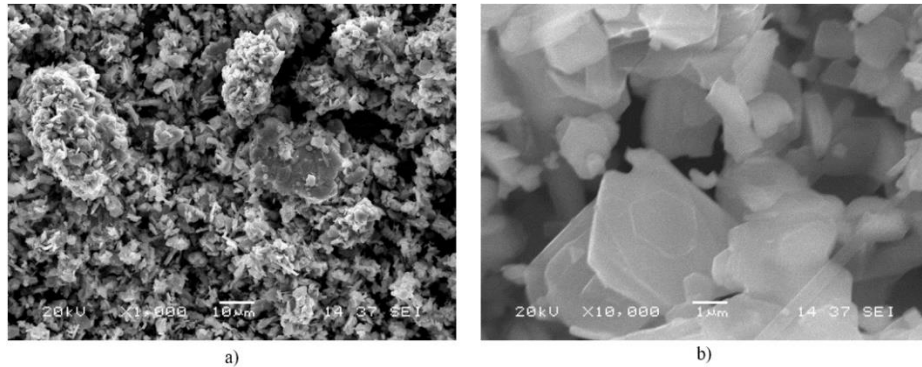
4.3. NaMNF Malzemesinin Karakterizasyonu ve Deneysel Sonuçları

Hazırlanan numunelerin yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (JEOL-JSM 6060) ile incelenmiştir. Ayrıca faz yapıları, 2°/dakika'lık bir tarama hızında, X ışınları kırınımı (Rigaku D/Max 2200 X-ışını difraktometresi, Cu K α radyasyonu, $\lambda=1,5360\text{\AA}$) ile karakterize edilmiştir. Yüksek saflıkta üretilen NaMNF



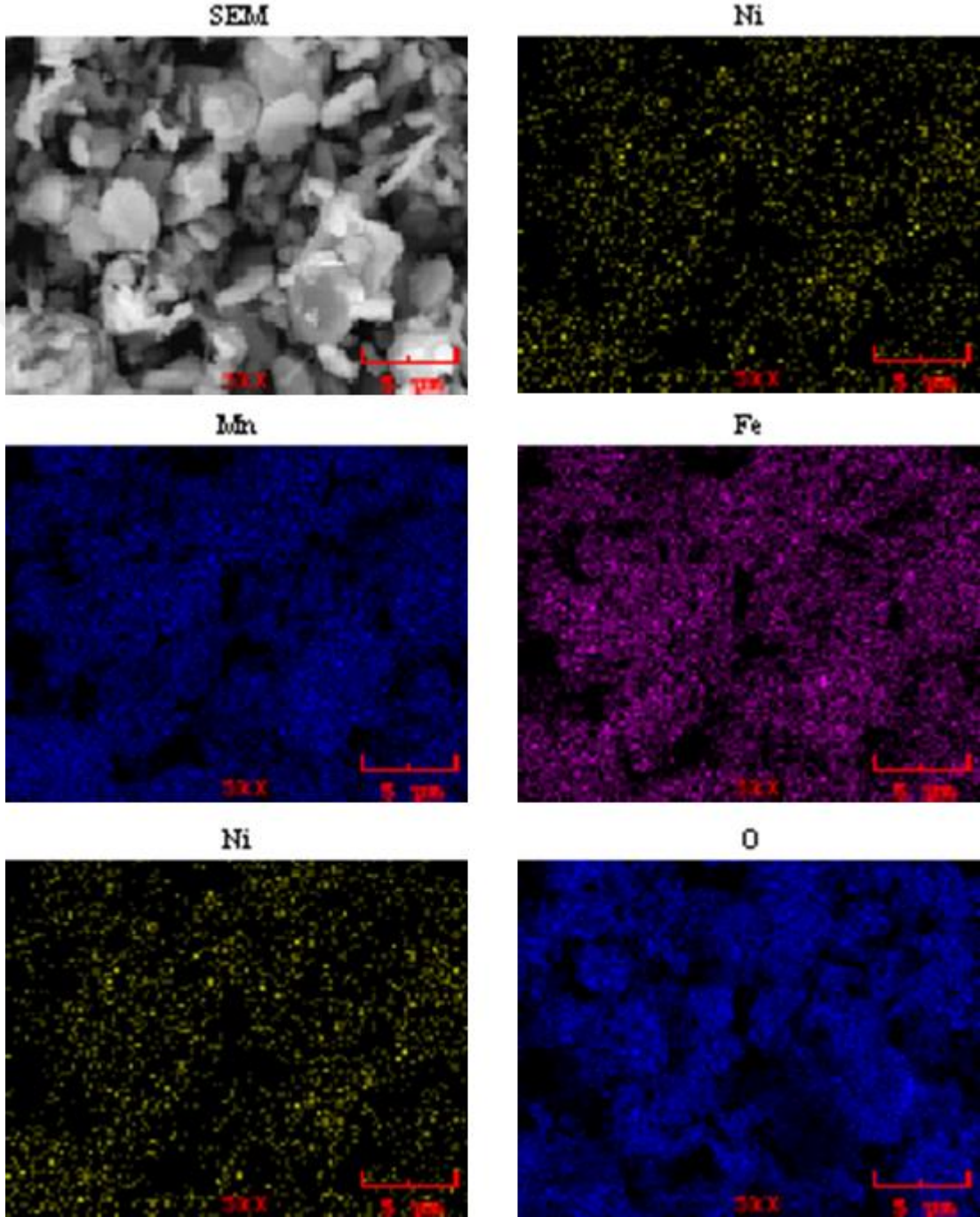
Şekil 4.13. NaMNF katot malzemesinin XRD paterni

malzemesinin, X-ışını kırınım (XRD) deseni Şekil 4.13.'te gösterilmektedir. Difraksiyon desenlerinde hiçbir empürite pikine rastlanmamıştır. P2 yapısının prizma bölgelerindeki sodyum iyonları, tabakalı yapı oluşturmak için MO_2 tabakaları arasında sıkışmıştır. Prizmatik bölgedeki sodyum iyonlarının, kenar veya yüzey paylaşımına göre iki farklı türü vardır. Hücrenin şarj ve deşarj süreci boyunca, yapıya sürekli olarak iyon giriş çıkışı olacağından, sodyum iyonları arasındaki elektrostatik iticiliği en aza indirmek üzere, her iki bölgede aynı oranda sodyum iyonu bulunması gerekmektedir [146]. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen NaMNF'nin SEM görüntüleri Şekil 4.14.'te gösterilmektedir. Numune, Mortemard de Boisse ve ark tarafından bildirilen $\text{P2-Na}_{0,71}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ gözlemine benzer şekilde plaka şeklinde parçacıklar sergilemektedir [147].



Şekil 4.14. Farklı büyütmelerde verilen NaMNF malzemesinin SEM görüntüleri a) 1000x ve b) 10000x

Şekil 4.15.'te Na, Mn, Fe ve Ni'in uzaysal dağılımını gösteren, seçilmiş bölgenin elementel haritalanması gösterilmektedir. Na, Mn, Co ve Ni'in düzgün dağılımı açıkça görülebilmektedir.

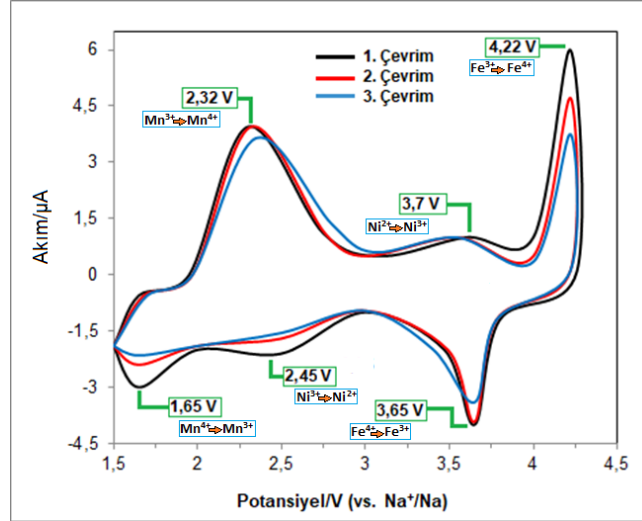


Şekil 4.15. NaMNF malzemesinin haritalama görüntüleri

Önceki çalışmalarda nikel içermeyen P2 tipi NaMF malzemeleri de üretilmiştir [147]. NaMF ve NaMNF numunelerinin partikül büyüklüklerinin dağılımları eşit olmamakla birlikte, NaMNF numunesinin partikül büyüklüğünün, NaMF numunesinden 1-2 μm daha büyük olduğu gözlenmiştir, bu da yapıda Ni ilavesi kullanılarak numunelerdeki kristal büyümesinin daha da kolaylaştırılabileceğini, dolayısıyla daha iyi kristallikte malzemeler üretilabileceğini göstermektedir. Daha iyi kristallik gösteren NaMNF malzemesi ile sodyum iyonunun yapıya daha başarılı bir şekilde giriş çıkış yapabilmesi sağlanabilir [147].

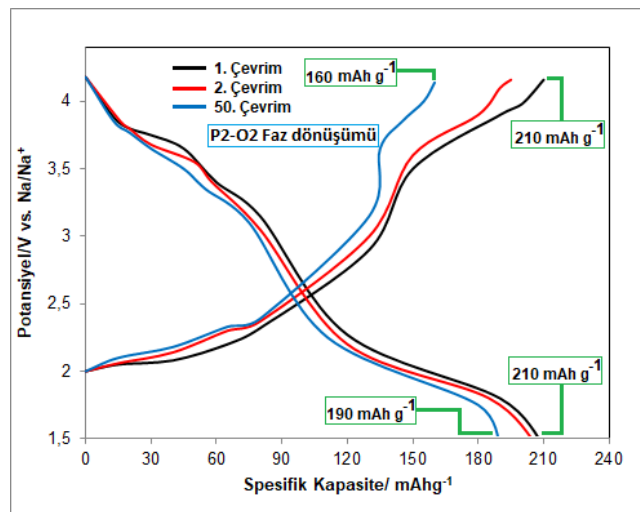
4.3.1. NaMNF malzemesinin elektrokimyasal performansı

Sodyumun alaşımlanma/dealaşımlanmasına ilişkin hücre içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal değişim süreci, dönüşümlü voltametri ve galvanostatik çevrim testleri ile karakterize edilmiştir. Testler, hacimce eşit oranda karıştırılmış, EC/DEC organik bileşikler içerisinde, 1 M NaClO_4 tuzunun çözdürülmesi ile elde edilen elektrolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.16.'da NaMNF elektrodunun, 0,1 mV/s'lik tarama hızında gerçekleştirilen, döngüsel voltametri testine istinaden elde edilen CV eğrileri gösterilmektedir. CV eğrileri, sırasıyla $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ redoks reaksiyonlarına karşılık gelen, 4,22/3,65 V, ve 2,32/1,65 V potansiyellerindeki katodik/anodik pik noktalarını göstermektedir [148]. Literatürde NaMF katotuna ait çalışmalarda 3,65 V'ta görülen indirgenme pikinin, NaMNF katoduna göre çok daha kısa olduğu görülmektedir [147]. Bu kısa farkın NaMNF katodunda karşımıza çıkan ve 3,7 V'ta görülen, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ redoks tepkimesine bağlı olarak gerçekleşen pik ile ilgili olduğu düşünülmektedir. $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ redoks reaksiyonuna karşılık gelen, 2,32 V ve 1,65 V' ta görülen piklerin NaMF katoduyla benzer olduğu görülmüştür. NaMF ile NaMNF'nin redoks pikleri karşılaştırıldığında, NaMNF katotunun, iyi bir kararlılık sergilediği ve çevrim testlerinde daha az polarizasyon gösterdiği görülmektedir, bu da yapıya nikel eklenerek, yapısal kararlılığın ve reaksiyon tersinirliğinin olumlu yönde arttırılabileceğini kanıtlamaktadır.



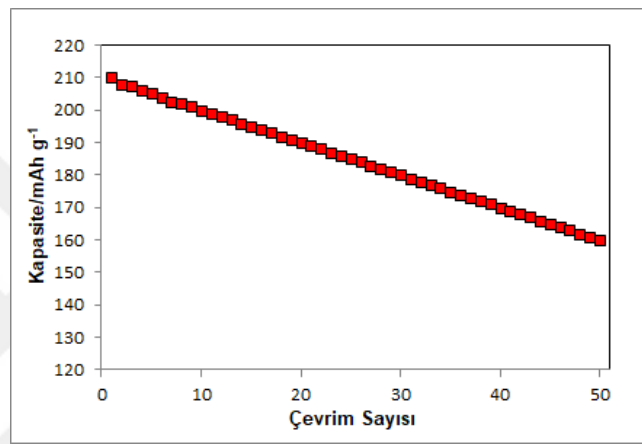
Şekil 4.16. NaMNF katot malzemesinin potansiyel-akım (CV) eğrileri

Burada görülen karmaşık faz dönüşümleri ve yapı içerisine gerçekleşen Na^+ iyon geçişlerinin neden olduğu platolar, SIB'lerde kullanılan geçiş metali oksit içerikli katotların hepsinde gözlenmektedir. 1,5-4,2 V potansiyel aralığında gerçekleştirilen şarj/deşarj test sonuçlarında, 3,7 V civarında açıkça görülebilen voltaj platolarının, P2-O2 faz dönüşümüne ait olduğu düşünülmektedir. Elde edilen şarj/deşarj eğrileri Şekil 4.17.'de gösterilmiştir. NaMNF elektrodundan, 1 mol Na^+ iyonunun sökülmesi ile birlikte, geçiş metalinin (Fe ve Mn) yükseltgenmesine dayanan teorik kapasitesinin, (260 mAh.g^{-1}) yaklaşık %80'ine karşılık gelen 210 mAh.g^{-1} 'lik bir şarj kapasitesi sağladığı görülmektedir.



Şekil 4.17. NaMNF katot malzemesinin galvanostatik şarj-deşarj profilleri

NaMNF elektroduna ait kapasite-çevrim sayısı grafiği, Şekil 4.18.'de gösterilmiştir. NaMF elektrodunun çevrim performansını inceleyen Dingding ve ark., ilk çevrim için 204 mAh.g^{-1} ve 30. çevrim için 136 mAh.g^{-1} şarj kapasitesi elde ederek, kapasitesinin %66'sını koruyabildiğini görmüşlerdir [149]. Bu çalışmada, ilk çevrimde şarj kapasitesi, 210 mAh.g^{-1} olan NaMNF elektrodunun, 50. çevrime kadar %76'lık kapasitesini muhafaza ederek, 160 mAh.g^{-1} 'lik bir şarj kapasitesine ulaştığı görülmektedir (Şekil 4.18.). Buradan da anlaşılacağı üzere yapıda bulunan nikel, elektrot performansını olumlu yönde etkilemektedir.



Şekil 4.18. NaMNF katot malzemesinin kapasite-çevrim sayısı grafiği

4.3.2. NaMNF malzemesinin deneysel sonuçları

Özetle, saf P2-tipi NaMNF mikro plakaları, sol-jel yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve bu katmanlı yapı, yüksek kapasiteli Na^+ iyonu depolamak üzere katot malzemesi olarak test edilmiştir. Elektrokimyasal performans testleri sonucunda, tabakalı P2-tipi NaMNF'nin, 1,5-4,3 V potansiyel aralığında, 210 mAh.g^{-1} 'lik bir başlangıç şarj kapasitesi sağladığı ve 50 çevrim sonunda bile, kapasitesinin % 76'sını koruyabildiği gözlenmiştir. NaMNF ve NaMF malzemeleri kademeli olarak karşılaştırılmıştır. Nihai olarak nikel ilavesinin kristal büyümesini hızlandırdığı ve sodyum iyon difüzyonunu kolaylaştırarak, elektrokimyasal performansa önemli ölçüde katkı sağladığı görülmüştür. Tabakalı geçiş metali oksit temelli katot çalışmaları göz önünde bulundurulduğunda, yüksek enerji yoğunluğu, iyi çevrim performansı ve düşük maliyeti ile NaMNF malzemesi, gelecekte sodyum iyon piller için umut vaat eden katot malzeme adayları arasındadır.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, sol-jel metodu kullanılarak yüksek saflıkta NASICON tipi NVP malzemesi, P2-tipi NaMNC ve NaMNF malzemeleri üretilerek, yakın gelecekte daha da yaygınlaşması öngörülen sodyum iyon pillerde, katot malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Pil testleri, CR2016 buton hücreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak JCPDS No 53-0018 ile uyumlu olduğu görülen, yüksek saflıktaki NVP katot malzemesi, 118 mAh g⁻¹'lik bir şarj kapasitesi sergileyerek kapasitesinin %84'ünü korumuştur. Dönüşümlü voltametri testlerinde, 3,75 ve 3,1 V (vs. Na/Na⁺) aralığında iyi tanımlanmış redoks tepe noktası çifti göstererek, sodyum iyonunun, alaşımlama/dealaşımlama reaksiyonları bakımından, gayet iyi bir tersinirliğe sahip olduğunu göstermiştir. Voltaj platolarının her şarj ve deşarj eğrisi için düz oluşu da şarj-deşarj işleminin oldukça kararlı olduğunu göstermiştir. NASICON yapısında bulunan nano ölçekli parçacık boyutu elektrokimyasal performansa katkıda bulunmuştur. Dolayısıyla ortalama tane boyutu, 400 nm olarak üretilen NVP malzemesinin tane boyutunu, daha da küçülterek elektrokimyasal performansı arttırabilmek mümkün gözükmektedir. Ancak, elektrot malzemesinin kısmi olarak çözünmesi çevrim özelliğini sınırlandırmaktadır. NVP yüzeyi karbon kaplanarak, bu problem çözülebilir ayrıca karbonun elektronik iletkenliğe yapacağı katkı sayesinde pil performansı da önemli oranda iyileştirilebilir.

Tane boyutu 1-5 µm arasında ve yaklaşık 0,8 µm kalınlığa sahip olacak şekilde üretilen NaMNC malzemesi, galvanostatik çevrim testinde, ilk çevrim için 150 mAh g⁻¹'lik bir şarj kapasitesi göstermiştir. 50 çevrim sonunda kapasitesinin %90'ını koruyarak, üretilen malzemeler arasında kapasitesini en yüksek oranda koruyan malzeme olmuştur. Daha önceki çalışmalarda Co içermeyen NaMN katot malzemesinin CV testleri ile bu çalışmadaki Co bulunan NaMNC numunesi karşılaştırıldığında şaşırtıcı bir şekilde, Co bulunan numunenin CV testlerinde daha az yükseltgenme/indirgenme

pikine rastlanmıştır [150,151]. Ayrıca deney sonuçları diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, daha önce çalışılan benzer malzemelerden daha istikrarlı bir çevrim performansına sahip olduğu ve çok düşük bir kapasite kaybı yaşadığı görülmüştür. Ni, Co ve Mn'in dengeli bir atomik stokiyometriyle stabilize edilmiş tabakalı yapısına bağlı olarak, bu malzemenin 4,25 V'luk daha yüksek bir voltajla şarj edilebilir olduğu görülmüştür. Yüksek voltaj ve akım yoğunluğunda şarj edilebilir olma özelliğinin, günümüz mobil cihazları için aranan en büyük özelliklerden biri olduğunu göz önünde bulundurursak, bu malzemenin iyi bir katot malzeme adayı olduğunu söyleyebiliriz.

Mortemard de Boisse ve ark. tarafından bildirilen, P2-tipi NaMNF malzemesinin karakterizasyon sonuçlarına benzer şekilde, bu çalışmada üretilen NaMNF malzemesinin de tabakalı yapılar içerdiği görülmüştür. İlk çevrimde 210 mAh g⁻¹'lik bir şarj ve deşarj kapasitesi gösteren üretilen malzemeler arasında en yüksek kapasite değerine sahip malzeme olduğu görülmüştür. Daha önceki çalışmalarla yapılan karşılaştırmalardan, açıkça nikel ilavesinin kristal büyümesini hızlandırdığı ve sodyum iyon difüzyonunu kolaylaştırarak elektrokimyasal performansa önemli ölçüde katkı sağladığı sonucu çıkmaktadır. Yine tabakalı geçiş metali oksit temelli katot çalışmaları göz önünde bulundurulduğunda, yüksek enerji yoğunluğu, iyi çevrim performansı ve düşük maliyeti ile NaMNF katot malzemesi, gelecekte sodyum iyon piller için umut vaat eden katot malzeme adayları arasındadır.

KAYNAKLAR

- [1] Allen, G.C., The First Industrial Revolution. *The Economic Journal*, 77(305): 138-140, 1967.
- [2] D. Altschiller, *Libr J*, 132 (2007) 94-94.
- [3] Heaton, H., The Industrial Revolution. *American Historical Review*, 64(2): 351-353, 1959.
- [4] Robert A. Rohde, Richard A. Muller, *Air Pollution in China: Mapping of Concentrations and Sources*, 1-5, 2015.
- [5] IEA, International Energy Agency, *Key World Energy Statistics*, 28, 29, 44, 2017.
- [6] Nishi, Y., The development of lithium ion secondary batteries. *Industrial Success Story*, 1(5): 406-413, 2001.
- [7] Megahed, S., Lithium-ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 51(1,2): 79-104, 1994.
- [8] Nishi, Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *Journal of Power Sources*, 100(1,2): 101-106, 2001.
- [9] Tarascon, J.M., Armand, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature International Journal of Science*, 414: 359-367, 2001.
- [10] International Energy Agency, *Key World Energy Statistics*, 6: 24-28, 2012.
- [11] International Energy Agency, *Key World Energy Statistics*, 6: 24-28, 2013.
- [12] Shibata, A., Sato, K., Development of vanadium redox flow battery for electricity storage. *Power Engineering Journal* 13(3): 130-135, 1999.

- [13] Aurbach, D., Gofer, Y., Lu, Z., Schechter, A., Chusid, O., Gizbar, H., Cohen, Y., Ashkenazi, V., Moshkovich, M., Turgeman, R., Levi, E., A short review on the comparison between Li battery systems and rechargeable magnesium battery technology. *Journal of Power Sources*, 97(8): 28-32, 2001.
- [14] Blurton, K.F., Sammells, A.F., Metal/air batteries: Their status and potential-a review. *Journal of Power Sources* 4(4): 263-279, 1979.
- [15] www.oica.net. Erişim Tarihi: 15.08.2018.
- [16] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2013/mcs2013.pdf>;
Erişim Tarihi: 11.07.2018.
- [17] Slater, M.D., Kim D., Lee E., Johnson C.S., Special Issue: Grand Challenges in Energy Storage. *Advanced Functional Materials*, 23(8): 947-958, 2013.
- [18] Cairns, E.J., Batteries, Overview, *Encyclopedia of Energy*, 1:117-126, 2004.
- [19] Doeff, M.M., Ma, Y.P., Visco, S.J., Dejonghe, L.C.J., Electrochemical Insertion of Sodium into Carbon. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(12): 169-170, 1993.
- [20] Doeff, M.M., Peng, M.Y., Ma, Y.P., Dejonghe L.C.J., Orthorhombic Na_xMnO_2 as a Cathode Material for Secondary Sodium and Lithium Polymer Batteries, 141(11): 145-147, 1994.
- [21] Ponrouch, A., Goni, A.R., Palacin, M.R., High capacity hard carbon anodes for sodium ion batteries in additive free electrolyte. *Electrochem Communications*, 27: 85-88, 2013.
- [22] Stevens, D.A., Dahn, J.R., The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials. *Journal of the Electroanalytical Society*, 148(8): 803-811, 2001.
- [23] Thomas, P., Billaud, D., Electrochemical insertion of sodium into hard carbons. *Electrochimica Acta-Journal*, 47(20): 3303-3307, 2002.
- [24] Alcantara, R., Jimenez-Mateos J.M., Lavela, P., Tirado, J.L., Carbon black: a promising electrode material for sodium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 3(11): 639-642, 2001.
- [25] Kikuchi, T., Kurakane, K., Yamamoto, T., Hattori, T., Makidera, M., Patent U.S., US 2010/0248041 A1, 2010.

- [26] Zhao, J., Zhao L.W., Chihara, K., Okada, S., Yamaki, J.I., Matsumoto, S., Kuze, S., Nakane, K., Electrochemical and thermal properties of hard carbon-type anodes for Na-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 244(6): 752-757, 2013.
- [27] Senguttuvan, P., Rouse, G., Seznec, V., Tarascon, J.M., Palacin M.R., $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: Lowest Voltage Ever Reported Oxide Insertion Electrode for Sodium Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 23(18): 4109-4111, 2011.
- [28] Xiong, H., Slater, M.D., Balasubramanian, M., Johnson, C. S., Rajh, T., Amorphous TiO_2 Nanotube Anode for Rechargeable Sodium Ion Batteries, Energy Conversion and Storage. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(20): 2560-2565, 2011.
- [29] Sun, Q., Ren, Q., Li, H., Fu, Z.W., High capacity Sb_2O_4 thin film electrodes for rechargeable sodium battery. *Electrochemistry Communications*, 13(12): 1462-1464, 2011.
- [30] Park, S., Gocheva, I., Okada, S., Yamaki, J.I., Electrochemical Properties of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Anode for Rechargeable Aqueous Sodium-Ion Batteries. *Batteries and Energy Storage*, 158(10): 1067-1070, 2011.
- [31] Delmas, C., Maazaz, A., Hagenmuller, P., Crystal chemistry and fast ionic conductivity of sodium and potassium phases having cristobalite-related structures. *Solid State Ionics*, 9-10(1): 83-88, 1983.
- [32] Alcantara, R., Jaraba, M., Lavela, P., Tirado J.L., NiCo_2O_4 Spinel: First Report on a Transition Metal Oxide for the Negative Electrode of Sodium-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 14(7): 2847-2848, 2002.
- [33] Komaba, S., Mikumo, T., Ogata A., Electrochemical activity of nanocrystalline Fe_3O_4 in aprotic Li and Na salt electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 10(9): 1276-1279, 2008.
- [34] Koo, B., Chattopadhyay, S., Shibata, T., Prakapenka, V.B., Johnson, C.S., Rajh, T., Shevchenko, E.V., In-situ Characterization Techniques for Nanomaterials. *Chemistry of Materials*, 25(2): 245-252, 2013.
- [35] Jahel, A., Ghimbeu, C.M., Darwiche, A., Vidal, L., Hajjar-Garreau, S., Vix-Guterl, C., Monconduit, L., Exceptionally highly performing Na-ion battery anode using crystalline SnO_2 nanoparticles confined in mesoporous carbon. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(22): 11960-11969, 2015.
- [36] Wu, P., Du, N., Zhang, H., Yu, J.X., Qi, Y., Yang, D.R., Carbon-coated SnO_2 nanotubes: template-engaged synthesis and their application in lithium-ion batteries, *Nanoscale*, 3(2): 746-750, 2011.

- [37] Wang, C.Y., Su, D.W., Wang, C.Y., Wang, G.X., Ahn, H.J., Single Crystalline $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ Nanoplates as Cathode Materials for Sodium Ion Batteries with Enhanced Performance. *Chemistry-A European Journal*, 19(33): 10884-10889, 2013.
- [38] Billaud, J., Clément R.J., Armstrong A.R., Canales-Vázquez J., Rozier P., Grey C.P., Bruce P.G., $\beta\text{-NaMnO}_2$: a high-performance cathode for sodium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*. 136(49): 17243-17248, 2014.
- [39] Park, K., Han, D., Kim, H., Chang, W.S., Choi, B., Anass, B., Lee, S., Characterization of a P2-type chelating-agent-assisted $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ cathode material for sodium-ion batteries. *RSC Advances*, 4(43): 22798-22802, 2014.
- [40] Su, D., Wang, C., Ahn, H.J., Wang, G., Single Crystalline $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ Nanoplates as Cathode Materials for Sodium Ion Batteries with Enhanced Performance. *Chemistry a European Journal*, 19(33): 10884-10889, 2013.
- [41] Sauvage, F., Laffont, L., Tarasco, J.M., Baudrin, E., Study of the insertion/deinsertion mechanism of sodium into $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ *Inorganic Chemistry*, 46(8): 3289-3294, 2007.
- [42] Hosono, E., Saito, T., Hoshino, J., Okubo, M., Saito, Y., Nishio-Hamane, D., Kudo, T., Zhou, H.S., High Power Na-ion Rechargeable Battery with single-crystalline $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ nanowire electrode. *Journal of Power Sources*, 217: 43-46, 2012.
- [43] Kim, D.J., Ponraj, R., Kannan, A.G., Lee, H.W., Fathi, R., Ruffo, R., Mari, C.M., Kim, D.K., Diffusion behavior of sodium ions in $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ in aqueous and non-aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources*, 244: 758-763, 2013.
- [44] Li, Z., Young, D., Xiang, K., Carter, W.C., Chiang, Y.M., Towards High Power High Energy Aqueous Sodium Ion Batteries: The $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ System, *Advanced Energy Materials*, 3(3): 290-294, 2013.
- [45] Zhao, L.W., Ni, J.F., Wang, H.B., Gao, L.J., Branch-structured $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-CNT}$ hybrids with improved lithium storage capability. *Journal of Materials Chemistry A*, 34(3): 6650-6655, 2013.
- [46] Xu, M.W., Niu, Y.B., Chen, C.J., Song, J., Bao, S.J., Li, C.M., Synthesis and application of ultra-long $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ submicron slabs as a cathode material for Na-ion batteries. *RSC Advances*, 4(72): 38140-38143, 2014.

- [47] Zhan, P., Wang, S., Yuan, Y., Jiao, K.L Jiao, S.Q., Facile Synthesis of Nanorod-like Single Crystalline $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ for High Performance Sodium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(6): A1028-A1032, 2015.
- [48] Saint, J.A., Doeff, M.M., Wilcox, J., Electrode Materials with the $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Structure: Effect of Titanium Substitution on Physical and Electrochemical Properties, *Chemistry of Materials*, 20(10): 3404-3411, 2008.
- [49] Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., Goodenough, J.B., Phospho olivines as Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(4): 1188-1194, 1997.
- [50] Casas-Cabanas, M., Roddatis, V.V., Saurel, D., Kubiak, P., Carretero-González, J., Palomares, V., Serras, P., Rojo, T., Crystal chemistry of Na insertion/deinsertion in $\text{FePO}_4\text{-NaFePO}_4$. *Journal of Materials Chemistry*, 22(34): 17421-17423, 2012.
- [51] Galceran, M., Saurel, D., Acebedo, B., Roddatis, V.V., Martin, E., Rojo, T., Casas-Cabanas, M., The Mechanism of NaFePO_4 (de) Sodiation Determined by in situ X-ray diffraction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(19): 8837-8842, 2014.
- [52] Oh, S.M., Myung, S.T., Hassoun, J., Scrosati, B., Sun, Y.K., Reversible NaFePO_4 electrode for sodium secondary batteries. *Electrochemistry Communications*, 22: 149-152, 2012.
- [53] Sun, A., Beck, F.R., Haynes, D., Poston, J.A., Narayanan, S.R., Kumta P.N., Manivannan, A., Synthesis, characterization, and electrochemical studies of chemically synthesized NaFePO_4 . *Journal of Materials Science*, 177(20): 1729–1733, 2012.
- [54] Koleva, V., Boyadzhieva, T., Zhecheva, E., Nihtianova, D., Simova, S., Tyuliev, G., Stoyanova, R., Precursor-based methods for low-temperature Synthesis of Defectless NaMnPO_4 with an olivine- and maricite-type structure. *CrystEngComm* 15(44): 9080-9089, 2013.
- [55] Kabbour, H., Coillot, D., Colmont, M., Masquelier, C., Mentré, O., Am, J., $\alpha\text{-Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (M=Ti,Fe): Absolute Cationic Ordering in NASICON-Type Phases. *Journal of the American Chemical Society*, 133(31): 11900-11903, 2011.
- [56] Zhou, Y.P., Rui, X.H., Sun, W.P., Xu, Z.C., Zhou, Y., Ng, W.J., Yan, Q.Y., Fong, E., Biochemistry-Enabled 3D Foams for Ultrafast Battery Cathodes. *American Chemical Society*, 9(4): 4628-4635, 2015.

- [57] Jian, Z.L., Zhao, L., Pan, H.L., Hu, Y.S., Li, H., Chen, W., Chen, L.Q., Carbon Coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as Novel Electrode Material for Sodium ion Batteries. *Electrochemistry Communications*, 14(1): 86-89, 2012.
- [58] Jian, Z., Han, W., Lu, X., Yang, H., Hu, Y., Zhou, J., Zhou, Z., Li, J., Chen, W., Chen, D., Chen, L., Superior electrochemical performance and storage mechanism of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode for room-temperature sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 3(2): 156-160, 2013.
- [59] Liu, J., Tang, K., Song, K.P., Aken, P.A., Yu, Y., Maier, J., Electrospun $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanofibers as stable cathode materials for sodium-ion batteries. *Nanoscale*, 6(10): 5081-5086, 2014.
- [60] Li, S., Dong, Y.F., Xu, L., Xu, X., He, L., Mai, L.Q., Effect of Carbon Matrix Dimensions on the Electrochemical Properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Nanograins for High Performance Symmetric Sodium Ion Batteries. *Advances Materials* 26(21): 3545-3553, 2014.
- [61] Duan, W., Zhu, Z., Li, H., Hu, Z., Zhang, K., Cheng, F., Chen, J., $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@C$ core-shell nanocomposites for rechargeable sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 23(2): 8668-8675, 2014.
- [62] Saravanan, K., Mason, C.W., Rudola, A., Wong, K.H., Balaya, P., he First Report on Excellent Cycling Stability and Superior Rate Capability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for Sodium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 3(4) 444-450, 2013.
- [63] Zhu, C., Song, K.P., Van Aken, P.A., Maier, J., Yu, Y., Carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ embedded in porous carbon matrix: an ultrafast Na-storage cathode with the potential of outperforming Li cathodes. *Nano Letters*, 14(4): 2175-2180, 2014.
- [64] Jung, Y.H., Lim, C.H., Kim, D.K., Graphene-supported $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a high rate cathode material for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 1(37): 11350-11354, 2013.
- [65] Kang, J., Baek, S., Mathew, V., Gim, J., Song, J., Park, H., Chae, E., Rai, A.K., Kim, J., High rate performance of a $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode prepared by pyro-synthesis for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 22(39): 20857-20860, 2012.
- [66] Yang, J., Han, D.W., Jo, M.R., Song, K., Kim, Y.I., Chou, S.L., Liu, H.K., Kang, Y.M., $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ particles partly embedded in carbon nanofibers with superb kinetics for ultra-high power sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(3): 1005-1009, 2015.

- [67] Wang, Q.Y., Zhao, B.D., Zhang, S., Gao, X.H., Deng, C., Superior sodium intercalation of honeycomb-structured hierarchical porous $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ microballs prepared by a facile one-pot synthesis *Journal of Materials Chemistry A*, 3(15): 7732-7740, 2015.
- [68] Shen, W., Wang, C., Liu, H., Yang, W., Towards Highly Stable Storage of Sodium Ions: A Porous $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Cathode Material for Sodium Ion Batteries. *Chemistry—A European Journal*, 19(43): 14712-14718, 2013.
- [69] Aragón, M.J., Lavela, P., Ortiz, G.F., Tirado, J.L., Effect of Iron Substitution in the Electrochemical Performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as Cathode for Na-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(2): A3077-A3083, 2015.
- [70] Li, H., Yu, X., Bai, Y., Wu, F., Wu, C., Liu, L.Y., Yang, X.Q., Effects of Mg doping on the remarkably enhanced electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(18): 9578–9586, 2015.
- [71] Jian, Z.L., Sun, Y., Ji, X.L., A new low-voltage plateau of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as an anode for Na-ion batteries. *Chemical Communications*, 51(29): 6381-6383, 2015.
- [72] Barpanda, P., Ye, T., Nishimura, S., Chung, S.C., Yamada, Y., Okubo, M., Zhou, H.S., Yamada, A., Sodium iron pyrophosphate: A novel 3.0 V iron-based cathode for sodium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 24: 116-119, 2012.
- [73] Barpanda, P., Liu, G.D., Ling, C.D., Tamaru, M., Avdeev, M., Chung, Yamada, S.C., Yamada, A., $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$: A Safe Cathode for Rechargeable Sodium-ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 25(17): 3480-3487, 2013.
- [74] Kim, H., Shakoor, R.A., Park, C., Lim, S.Y., Kim, J.S., Jo, Y.N., Cho, W., Miyasaka, K., Kahraman R., Jung, Y., Choi, J.W., $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ as a promising iron based pyrophosphate cathode for sodium rechargeable batteries: a combined experimental and theoretical study. *Advanced Functional Materials* 23(9): 1147-1155, 2013.
- [75] Barpanda, P., Ye, T., Avdeev, M., Chung, S.C., Yamada, A., A new polymorph of $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ as a 3.6 V cathode material for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(13): 4194-4197, 2013.

- [76] Park, C.S., Kim, H., Shakoor, R.A., Yang, E., Lim, S.Y., Kahraman, R., Jung, Y., Choi, J.W., Anomalous manganese activation of a pyrophosphate cathode in sodium ion batteries: a combined experimental and theoretical study. *Journal of the American Chemical Society*, 135(7): 2787-2792, 2013.
- [77] Sanz, F., Parada, C., Amador, U., Monge, M.A., Valero, C.R., $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, a New Sodium Cobalt Phosphate Containing a Three-Dimensional System of Large Intersecting Tunnels. *Journal of Solid State Chemistry*, 123(1):129-139, 1996.
- [78] Sanz F., Parada, C., Rojo, J.M., Ruiz-Valero, C., Synthesis, Structural Characterization, Magnetic Properties, and Ionic Conductivity of $\text{Na}_4\text{MII}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (MII=Mn,Co,Ni). *Chemistry of Materials*, 13(4): 1334-1340, 2001.
- [79] Nose, M., Nakayama, H., Nobuhara, K., Yamaguchi, H., Nakanishi, S., Iba, H., $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$: A novel storage material for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 234:175-179, 2013.
- [80] Nose, M., Shiotani, S., Nakayama, H., Nobuhara, K., Nakanishi, S., Iba, H., $\text{Na}_4\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$: High potential and high capacity electrode material for sodium-ion batteries. *Electrochemistry Communication*, 34: 266-269, 2013.
- [81] Jang, J.Y., Kim, H., Lee, Y., Lee, K.T., Kang, K., Choi, N.S., Cyclic carbonate based-electrolytes enhancing the electrochemical performance of $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ cathodes for sodium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 44: 74-77, 2014.
- [82] Kubota, K., Yokoh, K., Yabuuchi, N., Komaba, S., $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ as a High-voltage Electrode Material for Na-ion Batteries. *Electrochemistry*, 82(10): 909-911, 2014.
- [83] Zou, H., Li, S.D., Wu, X.B., McDonald, M.J., Yang, Y., Spray-Drying Synthesis of Pure $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ as Cathode Material for Sodium Ion Batteries. *ECS Electrochemistry Letters*, 4(6): A53-A55, 2015.
- [84] Zhong, Y.J., Wu, Z.G., Tang, Y., Xiang, W., Guo, X.D., Zhong, B.H., Micro-nano structure $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{C}$ as cathode material with excellent sodium storage properties. *Materials Letters*, 145: 269-272, 2015.
- [85] Barker, J., Saidi, M.Y., Swoyer, J.L., A Sodium-Ion Cell Based on the Fluorophosphate Compound NaVPO_4F . *Electrochemical and Solid State Letters*, 6(1): A1-A4, 2003.

- [86] Ruan, Y.L., Wang, K., Song, S.D., Han, X., Cheng, B.W., Graphene modified sodium vanadium fluorophosphate as a high voltage cathode material for sodium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 160: 330-336, 2015.
- [87] Barpanda, P., Oyama, G., Nishimura, S.I., Chung, S.C., Yamada, A., A 3,8-V earth-abundant sodium battery electrode. *Nature Communications*, 5: 4358-..., 2014.
- [88] Barpanda, P., Oyama, G., Ling, C.D., Yamada, A., Kröhnkite-Type $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as a Novel 3,25V Insertion Compound for Na-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 26(3): 1297-1299, 2014.
- [89] Vogel H., The temperature dependence law of the viscosity of fluids. *Physikalische Zeitschrift*, 22: 645-646, 1921.
- [90] Tammann, G., Hesse, W., Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Z Anorg Allg Chem*, 156(1): 245-257, 1926.
- [91] Fulcher, G.S., Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 8(6): 339-355, 1925.
- [92] Croce, F., Appetecchi, G.B., Persi, L., Scrosati, B., Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature*, 394: 456-458, 1998.
- [93] Croce, F., Settini, L., Scrosati, B., Zane, D., Nanocomposite, PEO-LiBOB polymer electrolytes for low temperature, lithium rechargeable batteries. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 9: 3-9, 2006.
- [94] Xu, K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*, 104(10): 4303-4417, 2004.
- [95] J.T. Kummer, N. Weber, *Sae Transactions*, 76 (1968) 88-99.
- [96] Mohan, V.M., Raja, V., Bhargav, P.B., Sharma, A.K., Rao, V.V.R.N., Structural, electrical and optical properties of pure and NaLaF4 doped PEO polymer electrolyte films. *Journal of Polymer Research*, 14 (4): 283-290, 2007.
- [97] P.B. Bhargav, V.M. Mohan, A.K. Sharma, V.V.R.N. Structural and electrical properties of pure and NaBr doped poly (vinyl alcohol) (PVA) polymer electrolyte films for solid state battery applications. *Ionics*, 13(6): 441-446, 2007.
- [98] Link, S., El-Sayed, M.A., Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(21): 4212-4217, 1999.

- [99] Koga, K., Ikeshoji, T., Sugawara, K., Size- and Temperature-Dependent Structural Transitions in Gold Nanoparticles. *Physical Review Letters*, 92(11), 2004.
- [100] Ghosh, S.K., Pal, T., Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications. *Chemical Reviews*, 107(11): 4797-4862, 2007.
- [101] Peled, E., Menachem, C., BarTow, D., Melman, A., Improved Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries-Chemically Bonded Solid Electrolyte Interface and Nanochannel Formation. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(1): L4-L7, 1996.
- [102] Su, K., Wei, Q.H., Zhang, X., Mock, J.J., Smith, D.R., Schultz, S., Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles. *Nano Letters*, 3(8): 1087-1090, 2003.
- [103] Goodenough, J.B., Hong, H.Y.P., Kafalas, J.A., Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures. *Materials Research Bulletin*, 11(2): 203-220, 1976.
- [104] Besenhard, J.O., *Handbook of battery materials*, WILEY-VCH, New York, 1999.
- [105] Son, J.N., Kim, S.H., Kim, M.C., Kim, G.J., Aravindan, V., Lee, Y.G., Lee, Y.S., Superior charge-transfer kinetics of NASICON-type Li₃V₂(PO₄)₃ cathodes by multivalent Al³⁺ and Cl⁻ substitutions. *Electrochimica Acta*, 97: 210-215, 2013.
- [106] Anantharamulu, N., Rao, K.K., Rambabu, G., Kumar, B.V., Radha, V., Vithal, A wide-ranging review on NASICON type materials. *Journal of Materials Science*, 46(9), 2821-2837, 2011.
- [107] Losilla, E.R., Aranda, M.A.G., Bruque, S., París, M.A., Sanz, J., West, A.R., Understanding Na Mobility in NASICON Materials: A Rietveld, ²³Na and ³¹P MAS NMR, and Impedance Study. *Chemistry of Materials*, 10(2): 665-673, 1998.
- [108] Cretin, M., Khireddine, H., Fabry, P., NASICON structure for alkaline ion recognition. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 43(1-3): 224-229, 1997.
- [109] Von Alpen, U., Bell, M.F., Wichelhaus, W., Phase transition in NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂). *Materials Research Bulletin*, 14(10): 1317-1322, 1979.

- [110] Delmas, C., Cherkaoui, F., Nadiri, A., Hagenmuller, P., A NASICON-type phase as intercalation electrode: $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. *Materials Research Bulletin*, 22(5): 631-639, 1987.
- [111] Qui, D.T., Capponi, J.J., Joubert, J.C., Shannon, R.D., Crystal structure and ionic conductivity in $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ *Journal of Solid State Chemistry*, 39(2): 219-229, 1981.
- [112] Senguttuvan, P., Rouse, G., Arroyo y de Dompablo, M.E., Vezin, H., Tarascon, J.M., Palacín, M.R., Low-Potential Sodium Insertion in a NASICON-Type Structure through the Ti(III)/Ti(II) Redox Couple. *Journal of the American Chemical Society*, 135(10): 3897-3903, 2013.
- [113] El Jazouli, A., Nadiri, A., Dance, J.M., Delmas, C., Le Flem, G., Relationships between structure and magnetic properties of titanium(III) NASICON-type phosphates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 49(7): 779-783, 1988.
- [114] Pinus, I.Y., Khoroshilov, A.V., Gavrichev, K.S., Tarasov, V.P., Yaroslavtsev, A.B., On cationic mobility in NASICON phosphates $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_{0.9}\text{Ti}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$. *Solid State Ionics*, 212: 112-116, 2012.
- [115] Nanjundaswamy, K.S., Padhi, A.K., Goodenough, J.B., Okada, S., Ohtsuka, H., Arai, H., Yamaki, J., Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds. *Solid State Ionics*, 92(1-2): 1-10, 1996.
- [116] Tillement, O., Angenault, J., Couturier, J.C., Quarton, M., Electrochemical studies of mixed valence NASICON. *Solid State Ionics*, 53-56(1): 391-399, 1992.
- [117] Alamo, J., Roy, R., Crystal chemistry of the $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, NZP or CTP, structure family. *Journal of Materials Science*, 21(2): 444-450, 1986.
- [118] Huggins, R. A., *Advanced Batteries* 213-234, 2009.
- [119] Delmas, C., Nadiri A., Soubeyroux, J., The NASICON-type titanium phosphates $\text{Ati}_2(\text{PO}_4)_3$ (A=Li, Na) as electrode materials. *Solid State Ionics*, 28-30(1): 419-423, 1988.
- [120] Wang, H., Huang, K., Zeng, Y., Yang, S., Chen, L., Electrochemical properties of TiP_2O_7 and $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as anode material for lithium ion battery with aqueous solution electrolyte. *Electrochimica Acta*, 52(9): 3280-3285, 2007.

- [121] Luo, J.Y., Xia, Y.Y., Aqueous Lithium ion Battery $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ with High Power and Energy Densities as well as Superior Cycling Stability. *Advanced Functional Materials*, 17(18): 3877-3884, 2007.
- [122] Park, S., Gocheva, I., Okada, S., Yamaki, J.I., Electrochemical Properties of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Anode for Rechargeable Aqueous Sodium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(10): A1067-A1070, 2011.
- [123] Palomares, V., Serras, P., Villaluenga, I., Hueso, K.B., Carretero-Gonzalez, J., Rojo, T., Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy & Environmental Science*, 5(3): 5884-5901, 2012.
- [124] Kim, S-W., Seo, D-H., Ma, X., Ceder, G., Kang, K., Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 2(7): 710-721, 2012.
- [125] Pan, H., Hu, Y.S., Chen, L., Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy & Environmental Science*, 6(8): 2338-2360, 2013.
- [126] Kondo, H., Aqueous Secondary Battery, United States Patent Application Publication, 2011.
- [127] Wu, W., Yan, J., Wise, A., Rutt, A., Whitacre, J.F., Using Intimate Carbon to Enhance the Performance of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Anode Materials: Carbon Nanotubes vs Graphite. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(4): A561-A567, 2014.
- [128] Brinker, C. J., Scherer, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*; Access Online via Elsevier, 1990.
- [129] Hench, L.L., West, J.K., The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90(1): 33-72, 1990.
- [130] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Sol-Gel_Technology_Scheme.png#filelinks
Erişim tarihi 24.06.2018.
- [131] Li, G.Q., Jiang, D.L., Wang, H., Lan, X.Z., Zhong, H.H., Jiang, Y., Glucose-assisted synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite as an electrode material for high-performance sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 265: 325-334, 2014.

- [132] Jian, Z.L., Zhao, L., Pan, H.L., Hu, Y.S., Li, H., Chen, W., Chen, L.Q., Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 14 (1): 86-89, 2012.
- [133] Saravanan, K., Mason, C.W., Rudola, A., Wong, K.H., Balaya, P., The First Report on Excellent Cycling Stability and Superior Rate Capability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for Sodium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 3(4): 444-450, 2013.
- [134] Song, W.X., Ji, X.B., Zhu, Y.R., Zhu, H.J., Li, F.Q., Chen, J., Lu, F., Yao, Y.P., Banks, C.E., Aqueous Sodium Ion Battery using a $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Electrode. *ChemElectroChem*, 1(5): 871-876, 2014.
- [135] Jung, Y.H., Lim, C.H., Kim, D.K., Graphene-supported $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a high rate cathode material for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(37): 11350-11354, 2013.
- [136] Park, S.I., Gocheva, I., Okada, S., Yamaki, J., Electrochemical Properties of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Anode for Rechargeable Aqueous Sodium-Ion Batteries. *The Electrochemical Society*, 158 (10): A1067-A1070, 2011.
- [137] Kang, J., Baek, S., Mathew, V., Gim, J., Song, J., Park, H., Chae, E., Rai, A.K., Kim, J., High rate performance of a $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode prepared by pyro-synthesis for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 22(39): 20857-20860, 2012.
- [138] Liu, J., Tang, K., Song, K.P., Aken, P.A.V., Yu, Y., Maierb, J., Nitrogen doped porous carbon fibres as anode materials for sodium ion batteries with excellent rate performance. *Nanoscale*, 6(3): 5081-5086, 2014.
- [139] Qiao, Y.Q., Wang, X.L., Xiang, J.Y., Zhang, D., Liu, W.L., Tu, J.P., Electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials using stearic acid as a carbon source. *Electrochim. Acta*, 56(5): 2269-2275, 2011.
- [140] Guo, Y.G., Hu, Y.S., Sigle, W., Maier, J., Superior Electrode Performance of Nanostructured Mesoporous TiO_2 (Anatase) through Efficient Hierarchical Mixed Conducting Networks. *Advanced Materials*, 19(16): 2087-2091, 2007.
- [141] Chen, S.Y., Mi, C.H., Su, L.H., Gao, B., Fu, Q.B., Zhang, X.G., Improved performances of mechanical-activated $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWNTs}$ cathode for aqueous rechargeable lithium batteries. 39(10):1943-1948, 2009.

- [142] Caballero, A., Hernan, L., Morales, J., Sanchez, L., Pena, J.S., Aranda, M.A.G., Synthesis and characterization of high-temperature hexagonal P2-Na_{0,6} MnO₂ and its electrochemical behaviour as cathode in sodium cells. *Journal of Materials Chemistry*, 12(4): 1142–1147, 2002.
- [143] Ma, X., Chen, H., Ceder, G., Electrochemical Properties of Monoclinic NaMnO₂ *Journal of The Electrochemical Society*, 158(12) A1307–A1312, 2011.
- [144] Lu, Z., Dahn, J.R., In Situ X-Ray Diffraction Study of P₂ Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ *Journal of The Electrochemical Society*, 148(11): A1225–A1229, 2001.
- [145] Sathiya, M., Hemalatha, K., Ramesha, K., Tarascon, J.M., Prakash, A.S., Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of the Layered Sodium Insertion Cathode Material: NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂. *Chemistry Materials*, 24(10): 1846-1853, 2012.
- [146] Berthelot, R., Carlier, D., Delmas, C., Electrochemical investigation of the P₂-Na_xCoO₂ phase diagram. *Nature Materials*, 10(1): 74–80, 2011.
- [147] Mortemard de Boisse, B., Carlier, D., Guignard, M., Delmas, C., Structural and Electrochemical Characterizations of P₂ and New O₃-Na_xMn_{1-y}Fe_yO₂ Phases Prepared by Auto-Combustion Synthesis for Na-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(4): A569-A574, 2013.
- [148] Thorne, J.S., Dunlap, R.A., Obrovac, M.N., Structure and electrochemistry of Na_xFe_xMn_{1-x}O₂ (1,0≤x≤0,5) for Na-ion battery positive electrodes *Journal of The Electrochemical Society* 160(2): A361-A367, 2013.
- [149] Yuan, D., Hu X., Qian J., Wu F., Mao R., Ai X., Yang H., Cao Y., P2-type Na_{0,67}Mn_{0,65}Fe_{0,2}Ni_{0,15}O₂ Cathode Material with High-capacity for Sodium-ion Battery. *Electrochimica Acta*, 116, 300-305, 2014.
- [150] Cheng, J. H., Pan, C. J., Lee, J. F., Chen, J. M., Guignard, M., Delmas, C., Carlier, D., Hwang, B. J. Simultaneous Reduction of Co³⁺ and Mn⁴⁺ in P2-Na_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂ As Evidenced by X-ray Absorption Spectroscopy during Electrochemical Sodium Intercalation. *Chem. Mater.*, 26, 1219–1225, 2014.
- [151] Guo, S., Liu, P., Yu, H., Zhu, Y., Chen, M., Ishida, M., Zhou, H. A Layered P2- and O3-Type Composite as a High-Energy Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 54, 5894–5899, 2015.

- [152] Chadwick, A.V., Savin, S.L.P., Fiddy, S., Alcantara, R., Lisbona, D.F., Lavela, P., Ortiz, G.F., Tirado J.L., Formation and Oxidation of Nanosized Metal Particles by Electrochemical Reaction of Li and Na with NiCo₂O₄: X-ray Absorption Spectroscopic Study. *J Phys Chem C*, 111, 4636-4642, 2007.
- [153] Xiao, L.F., Cao, Y.L., Xiao, J., Wang, Kovarik, W. L., Nie, Z.M., Liu, J., High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications. *Chem Commun*, 48, 3321-3323, 2012.
- [154] Kim, J.S., Ahn, H.J., Ryu, H.S., Kim, D.J., Cho, G.B., Kim, K.W., Nam, T.H., Ahn, J.H., The discharge properties of Na/Ni 3S₂ cell at ambient temperature. *J Power Sources*, 178, 852-856, 2008.
- [155] Zhu, C.B., Mu, X.K., van Aken, P.A., Yu, Y., Maier, J., Single-layered ultrasmall nanoplates of MoS₂ embedded in carbon nanofibers with excellent electrochemical performance for lithium and sodium storage. *Angew Chem Int Edit*, 53, 2152-2156, 2014.
- [156] Zhou, T.F., Pang, W.K., Zhang, C.F., Yang, J.P., Chen, Z.X., Liu, H.K., Guo, Z.P., Enhanced Sodium-Ion Battery Performance by Structural Phase Transition from Two-Dimensional Hexagonal-SnS₂ to Orthorhombic-SnS. *Acs Nano*, 8, 8323-8333, 2014.
- [157] Kim, Y., Kim, Y., Choi, A. Woo, S., Mok, D., Choi, N.S., Jung, Y.S., Ryu, J.H., Oh, S.M. Lee, K.T., Tin Phosphide as a Promising Anode Material for Na Ion Batteries. *Adv Mater*, 26, 4139-4144, 2014.
- [158] Fullenwarth, J., Darwiche, A., Soares, A., Donnadieu, Monconduit, B. L., NiP₃: a promising negative electrode for Li- and Na-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2, 2050-2059, 2014.
- [159] Chevrier, V.L., Ceder, G., Challenges for Na-ion Negative Electrodes. *J Electrochem Soc*, 158, A1011-A1014, 2011.
- [160] Darwiche, A., Marino, C., Sougrati, M.T., Fraise, B., Stievano, L., Monconduit, L., Better Cycling Performances of Bulk Sb in Na-Ion Batteries Compared to Li-Ion Systems: An Unexpected Electrochemical Mechanism. *J Am Chem Soc*, 134, 20805-20811, 2012.
- [161] Lopez, M.C., Lavela, P., Ortiz G.F., Tirado, J.L., *Electrochem Commun*, 27, 152-155, 2013.
- [162] Valvo, M., Lindgren, F. Lafont, U., Bjorefors, F., Edstrom, K., Towards more sustainable negative electrodes in Na-ion batteries via nanostructured iron oxide. *J Power Sources*, 245, 967-978, 2014.

- [163] Hariharan, S., Saravanan, K., Balaya, P., A novel high performance anode material for sodium-ion batteries. *Electrochem Commun*, 31, 5-9, 2013.
- [164] Yuan, S., Huang, X.L., Ma, D.L., Wang, H.G., Meng, F.Z., Zhang, X.B., Engraving Copper Foil to Give Large Scale Binder Free Porous CuO Arrays for a High Performance Sodium Ion Battery Anode. *Adv Mater*, 26, 2273-2279, 2014.
- [165] Zhao, L., Zhao, J.M., Hu, Y.S., Li, H., Zhou, Z.B., Armand, M., Chen, L.Q., Disodium Terephthalate ($\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$) as High Performance Anode Material for Low Cost Room Temperature Sodium Ion Battery. *Adv Energy Mater*, 2, 962-965, 2012.
- [166] <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching-notes/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles> Erişim tarihi 21.08.2018.
- [167] Takeshita, H., The 24th International Battery Seminar and Exhibit, Pre-Seminar Tutorial II. 2007.
- [168] Xiang, X., Zhang, K, and Chen, J., Recent Advances and Prospects of Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Mater.*, 27, 5343–5364, 2015.

ÖZGEÇMİŞ

Samet USTA, 13.02.1990'da Bursa'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Bursa'da tamamladı. 2008 yılında Süleyman Çelebi Lisesi'nden mezun oldu. 2009 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümü'nü 2014 yılında bitirdi. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı.

