

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

**SODYUM İYON PİLLER İÇİN KARBON TAKVİYELİ YENİLİKÇİ  
KATOT ELEKTROTLARIN SENTEZİ VE ELEKTROKİMYASAL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ayşenur ÖZCAN**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**ŞUBAT 2023**



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

**SODYUM İYON PİLLER İÇİN KARBON TAKVİYELİ YENİLİKÇİ  
KATOT ELEKTROTLARIN SENTEZİ VE ELEKTROKİMYASAL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ayşenur ÖZCAN**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER**

**ŞUBAT 2023**







## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “SODYUM İYON PİLLER İÇİN KARBON TAKVİYELİ YENİLİKÇİ KATOT ELEKTROTLARIN SENTEZİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(17/02/2023).

Ayşenur ÖZCAN





*Annem, Babam, Kardeşim ve Dedem'e*



## **TEŞEKKÜR**

Tezimin hazırlanması sırasında bilgisinden ve tecrübelerinden faydalandığım, bana her türlü imkanı sağlayan değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e ve Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım süresi boyunca benden bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Aslıhan GÜLER, Hatice GÜNGÖR, Deniz KURUAHMET, Mustafa Mahmut SİNGİL'e, canım dostum Gülbike YALDIZ'a ve bana destek olan tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olduğunu hissettiğim en değerlilerim olan babam Onur ÖZCAN'a, annem Fatma ÖZCAN'a, dedem Kamil ÖZCAN'a ve kardeşim Oğuz ÖZCAN'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ayşenur ÖZCAN



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>ix</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>xi</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>xiii</b>
<b>SİMGELER</b> .....	<b>xv</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>xvii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>xix</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>xxi</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xxiii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Pillere İlişkin Temel Kavramlar .....	4
1.2. Pil Çeşitleri .....	6
1.2.1. Primer (birincil) piller .....	6
1.2.2. Sekonder (ikincil) piller .....	6
<b>2. SODYUM ENERJİ DEPOLAMA PİLLERİ</b> .....	<b>9</b>
2.1. Sodyum İyon Pillerin Çalışma Prensibi .....	10
2.2. Sodyum İyon Pil İçin Parametreler .....	11
2.3. Sodyum İyon Piller İçin Anot Malzemeler .....	12
2.3.1. Karbon esaslı anot malzemeler .....	13
2.3.2. Dönüşüm mekanizmalı anot malzemeler .....	14
2.3.3. Alaşım bazlı anot malzemeler .....	16
2.3.4. Organik bileşikler .....	17
2.4. Sodyum İyon Piller İçin Katot Malzemeler .....	18
2.4.1. Katmanlı geçiş metal oksitler .....	19
2.4.2. Polianyonik bileşikler .....	21
2.4.3. Prusya mavisi .....	22
2.4.4. Organik bileşikler .....	23
2.4.5. Katmanlı P2-tipi $\text{NaNiMnO}_2$ .....	23
2.5. Elektrolit .....	24
2.6. Bağlayıcılar .....	25
<b>3. SODYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN KARBON ESASLI TAKVİYE ELEMANLARI</b> .....	<b>29</b>
3.1. Grafen Özellikleri .....	29
3.2. Grafen Sentez Yöntemleri .....	30
3.2.1. Mekanik soyma yöntemi .....	30
3.2.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi .....	31
3.2.3. Kimyasal indirgeme yöntemi .....	32
3.2.4. Epitaksiyel büyüme yöntemi .....	32
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>35</b>
4.1. Genel Bakış .....	35
4.2. $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ Tozunun Sentezi .....	35

4.3. Grafen Oksit Üretimi.....	36
4.4. Numune Karakterizasyonu .....	36
4.4.1. X-ışını kırınımı (XRD).....	37
4.4.2. Raman spektroskopisi .....	37
4.5. Elektrot Hazırlığı ve Pillerin Montajı.....	38
4.5.2. Anot için sodyum elektrotlarının hazırlanması .....	39
4.5.3. Elektrolit hazırlığı .....	39
4.5.4. Yarım hücre montajı.....	39
4.6. Elektrokimyasal Ölçümler.....	40
4.6.1. Çevrimsel voltogram testi (CV) .....	40
4.6.2. Galvonastatik şarj-deşarj .....	41
<b>5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>43</b>
5.1. TG-DTA Analizleri .....	43
5.2. X-ışınları Analizleri.....	44
5.3. FESEM ve EDS Analizleri.....	45
5.4. Elektrokimyasal Analizler .....	48
<b>6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>53</b>
6.1. Sonuçlar.....	53
6.2. Öneriler.....	54
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>57</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>67</b>

## KISALTMALAR

<b>CV</b>	: Çevrimsel voltametri
<b>CVD</b>	: Kimyasal buhar biriktirme yöntemi
<b>DEC</b>	: Dietil karbonat
<b>DMC</b>	: Dimetil karbonat
<b>DME</b>	: Dimetoksietan
<b>DTA</b>	: Diferansiyel termal analiz
<b>EC</b>	: Etilen karbonat
<b>EDS</b>	: Elementel dağılım spektroskopisi
<b>EIS</b>	: Empedans spektroskopisi
<b>FESEM</b>	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
<b>ICDD</b>	: Uluslararası kırınım verileri merkezi
<b>LIB</b>	: Lityum iyon pil
<b>PAA</b>	: Poliakrilik asit
<b>PBA</b>	: Prusya mavisi analogları
<b>PC</b>	: Propilen karbonat
<b>PVdF</b>	: Polivinilden florür
<b>R<sub>ct</sub></b>	: Arayüzey direnci
<b>R<sub>s</sub></b>	: Çözelti direnci
<b>SEI</b>	: Katı elektrolit arayüzeyi
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>SIB</b>	: Sodyum iyon pil
<b>TCNE</b>	: Tetrasiyanoetilen
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik analiz
<b>TMO</b>	: Geçiş metal oksit
<b>TMP</b>	: Geçiş metal fosfit
<b>TMS</b>	: Geçiş metal sülfür
<b>Z<sub>w</sub></b>	: Warburg işlemi
<b>XRD</b>	: X-ışını kristalografisi





## SİMGELER

$E^{\circ}$	: Redoks potansiyeli [Birim]
$V$	: Voltaj [Birim]
$Q$	: Kapasite [Birim]
$E$	: Enerji [Birim]
$I$	: Akım
$C$	: Galvanostatik döngü hızı [Birim]
$^{\circ}C$	: Sıcaklık
$M_w$	: Moleküler ağırlık
$T_m$	: Erime sıcaklığı
$\sigma_{max}$	: Maksimum iletkenlik
$T_b$	: Kaynama noktası
$T_f$	: Parlama noktası
$\eta$	: Viskozite
$\epsilon$	: Dielektrik sabiti
$\lambda$	: X-ışınlarının dalga boyu
$\theta$	: Gelen ışın ile yansıtıcı kafes düzlem arasındaki açı



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 1.1.</b> Sodyum ve lityum elementlerinin kıyaslanması .....	2
<b>Tablo 2.1.</b> Şarj/deşarj işlemi sırasında elektron değişimi.....	11
<b>Tablo 2.2.</b> Yaygın olarak kullanılan bazı sodyum tuzlarının ve organik çözücülerin temel özellikleri ( $M_w$ ; moleküler ağırlık, $T_m$ ; erime sıcaklığı, $\sigma_{max}$ ; maksimum iletkenlik, $T_b$ ; kaynama noktası, $T_f$ ; parlama noktası, $\eta$ ; viskozite, $\epsilon$ ; dielektrik sabiti) .....	25
<b>Tablo 3.1.</b> Grafenin diğer karbonlu malzemelerle karşılaştırılması .....	30
<b>Tablo 5.1.</b> Çevrim öncesi ve 250 döngü sonrası sert karbon yarı hücre için $R_s$ , $R_{ct}$ ve $Na^+$ difüzyon katsayısı ( $DNa^+$ ) değerleri. ....	51



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1. Elementlerin yeryüzünde bulunma oranları.....	2
Şekil 1.2. Bir pilin temel parçaları .....	4
Şekil 1.3. Birincil pilin çalışma mekanizması .....	6
Şekil 1.4. İkincil pilin çalışma mekanizması .....	7
Şekil 2.1. Sodyum iyon pillerin şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.2. Sodyum iyon pillerde kullanılan anot malzemeleri ve kapasite değerleri .	13
Şekil 2.3. Anot malzemeleri üzerine Na <sup>+</sup> depolanması sırasında gerçekleşen mekanizmalar .....	13
Şekil 2.4. Grafit ve sert karbonun tabakaları arasındaki genişlik seviyesi ve interkalasyon şeması .....	14
Şekil 2.5. Sodyum iyon piller için dönüşüm mekanizmalı anot malzemeleri ve kapasite değerleri .....	15
Şekil 2.6. Sodyum iyon piller için kullanılan katot malzemelerin sınıflandırılması .	19
Şekil 2.7. Sodyum iyon piller için kullanılan katot malzemeleri ve kapasite değerleri .....	19
Şekil 2.8. Na <sub>x</sub> TMO <sub>2</sub> Katmanlı malzemelerinin yapıları ve faz geçişleri.....	20
Şekil 2.9. Polianyonik bileşiklerin kristal yapısı: (a) Na <sub>4</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sup>3</sup> ve (b) NaFePO <sub>4</sub> (Yeşil: Na, Mavi: V/Fe ve Kırmızı:O) .....	22
Şekil 2.10. Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sup>3</sup> bileşiğinin kristal yapısı (siyah ve kırmızı toplar Na <sup>+</sup> iyonunun konumunu, oklar ise iletim yolunu temsil etmektedir) .....	22
Şekil 2.11. Bağlayıcıların bağlanma işlevi a) doğrudan bağlanma b) dolaylı bağlanma .....	26
Şekil 2.12. Tercih edilen bağlayıcılar: Poliviniliden Florür (PVdF), Sodyum Karboksimetil Selüloz (Na-CMC) ve Poliakrilik Asit (PAA) .....	27
Şekil 3.1. Karbon elementinin allotropları.....	29
Şekil 3.2. Scotch bant kullanarak grafinin grafitten mekanik soyulmasının şematik gösterimi (a) bandın yapıştırılması, (b) bandın kaldırılması, (c) bandın yüzeye bastırılması, (d) grafinin transferi işlem adımları .....	31
Şekil 3.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi İle Grafit Sentezi .....	31
Şekil 3.4. Kimyasal indirgeme yöntemi ile grafit oksit üretim aşamaları.....	32
Şekil 3.5. Epitaksiyel Büyüme Yöntemi.....	33
Şekil 4.1. Katot malzemesinin üretimi.....	35
Şekil 4.2. Yarım hücre montajı.....	40
Şekil 5.1. Na <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> tozlarına ait TG ve DTA eğrileri .....	43
Şekil 5.2. Na <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> ve G/ Na <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> katot elektrotlarına ait XRD analizi .....	44
Şekil 5.3. a) Na <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> tozlarına ait farklı büyütme FESEM görüntüsü, b) G/ Na <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> tozlarına ait farklı büyütme FESEM görüntüsü.....	45

<b>Şekil 5.4.</b> Na <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> tozlarına ait a) farklı büyütmelemlerde FESEM görüntüsü, b) noktasal elementel haritalama analizi ve c) EDS analizi sonuçları .....	46
<b>Şekil 5.5.</b> Na <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> tozlarına ait a) farklı büyütmelemlerde FESEM görüntüsü, b) noktasal elementel haritalama analizi ve c) EDS analizi sonuçları .....	47
<b>Şekil 5.6.</b> Na <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> elektrotta ait CV analiz eğrileri.....	48
<b>Şekil 5.7.</b> Na <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> elektrotlara ait a) galvanostatik şarj-deşarj ve b) çevrim sayısına spesifik deşarj kapasitesi eğrisi .....	49
<b>Şekil 5.8.</b> NMO ve G/NMO ait yarı hücrelerinin (a) EIS analizleri b) Zreel ile $\omega^{-1/2}$ grafikleri arasındaki ilişki.....	50

# SODYUM İYON PİLLER İÇİN KARBON TAKVİYELİ YENİLİKÇİ KATOT ELEKTROTLARIN SENTEZİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

## ÖZET

Sürdürülebilir enerji alternatifleri, sürekli artan enerji ihtiyaçları, artan fosil yakıt tüketimi ve çevresel bozulma nedeniyle son on yılda küresel bir talep haline gelmektedir. Lityum iyon piller, taşınabilir elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır ve genel olarak elektrikli araçlar, hibrit elektrikli araçlar için en iyi aday olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte lityum iyon pillere karşı artan talep, dünyadaki lityum rezervlerinin sınırlı olması ve yer kabuğundaki düzensiz dağılımı sebebiyle lityum fiyatlarında artışa yol açmaktadır. Lityum ile karşılaştırıldığında, sodyum rezervlerinin bolluğu ve düşük maliyeti nedeniyle enerji depolaması için ekonomik bir potansiyel sunar. Sodyum, lityuma benzer kimyasal özelliklere sahip ikinci en hafif ve en küçük alkali metal olarak, sürdürülebilir enerji depolama ihtiyaçlarını karşılamak için ideal bir alternatif olarak kabul edilmiştir. Sodyum iyon pillerin elektrokimyasal performansında ilerleme sağlamak için çok sayıda araştırmacı, yüksek performanslı elektrot malzemeleri üzerinde yoğun çaba göstermiştir.

Sodyum iyon pillerin özgül enerji, özgül güç ve çevrim ömrü açısından elektrokimyasal performansı katot malzemeleriyle yakından ilişkilidir. Şimdiye kadar sodyum iyon piller için, tabakalı geçiş metal oksitleri, Prusya mavisi bileşikleri ve polianyonik bileşikler gibi bir dizi katot malzemesi geniş çapta incelenmiştir. Çeşitli katot malzemeleri arasında bulunan bir dizi katmanlı oksit ( $\text{NaMO}_2$ ,  $M = \text{Cr, Co, Fe, Ti, V, Mn, Ni}$  ve 2 veya 3 elementin karışımı), basit yapıları, yüksek kapasiteleri ve sentez kolaylığı nedeniyle sodyum iyon piller için iyi bir aday olmaktadır.

Birçok katot malzemeleri arasında bulunan tabakalı P2 tipine sahip olan  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  yapısında bulunan mangan, toprakta bol bulunması ve düşük maliyetli olması gibi avantajlara sahiptir. Yapıda bulunan bir diğer element olan  $\text{Ni}^{+2}$  iyon katkısı, yüksek voltajlarda ( $>4\text{V}$ )  $\text{Mn}^{+3}$  iyonunun çözünmesine önleyerek katmanlı yapıyı stabilize edip toplam hücre voltajını arttırması beklenir. Ayrıca  $\text{Mn}^{+3}$  iyonlarının Jahn-Teller distorsiyonunun neden olduğu ciddi kapasite azalmasının, katmanlı P2 tipi  $\text{Na}_{0.5}\text{MO}_2$  bileşiklerine  $\text{Ni}^{+2}$  katkısı ile en aza indirilebileceği bilinmektedir.

Bu yüksek lisans çalışmasında,  $\text{Ni}^{+2}$  katkılı  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  katot malzemesinin hem elektrokimyasal hem de yapısal özellikleri grafen takviyesi yapılarak geliştirilmiştir. Bu kapsamda  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  katot malzemesi sol-jel yöntemi ile takviye malzemesi olarak kullanılan grafen ise Hummers metodu ile üretilmiştir. Üretilen malzemelerin karakterizasyonu için X-ışını difraksiyonu (XRD), termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termal analizi (DTA), alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), elementel dağılım spektroskopisi (EDS) ve noktasal haritalama analizleri kullanılmıştır. Elektrokimyasal analizlerde empedans

spektroskopisi (EIS), çevrimsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj/deşarj testleri yapılmıştır.

Sentezlenmiş P2 tipi tabakalı  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  katot aktif malzemesi 0,5C'de 2,2 ile 4 V potansiyel aralığında 250 döngü sonunda toplam kapasitesinin %80'ni korumuştur. P2 tipi elektrot ilk döngüde 130 mAh g<sup>-1</sup>'lik bir kapasite değeri sergilemiştir. Katot aktif elektrot malzemesinin 250 döngü sonunda elde edilmiş şarj-deşarj testleri aynı zamanda P2 tipi elektrotun oldukça umut vaat eden bir elektrot olduğunu göstermiştir.



# **SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF CARBON REINFORCED INNOVATIVE CATHODE ELECTRODE FOR SODIUM ION BATTERIES**

## **SUMMARY**

Energy storage has become a growing global concern over the past decade as a result of the massive increases in the price of refined fossil fuels and the environmental consequences of their use, as well as increased energy demand. This has increased calls for environmentally sound alternative sources for both energy production and storage.

Sustainable energy alternatives have become a global demand in the last decade due to the ever-increasing energy demand, increasing fossil fuel consumption and environmental degradation. Although wind and solar-generated electricity is becoming increasingly popular in many industrialized countries, these sources provide intermittent energy; therefore, energy storage systems are required for load (charge) balancing.

Secondary batteries are renewable, environmentally friendly, safe and economical and are the most researched sources as energy storage systems. Lithium-ion batteries are the most studied as secondary batteries. The main reason why lithium-ion batteries used in energy storage are most preferred is their long life, recyclability, high capacity and light weight. In this context, lithium-ion batteries (LIBs) with high gravimetric and volumetric energy densities are widely used in portable electronic devices and are generally considered the best candidates for electric vehicles, hybrid electric vehicles. However, the increasing demand for lithium-ion batteries causes lithium prices to increase due to the limited lithium reserves in the world and its uneven distribution in the earth's crust. The lithium market is not only volatile due to the geographic concentration of the metal, but also comes under severe criticism from its extraction due to heavy water use and other aspects of its environmental footprint.

Compared to lithium, it offers an economical energy storage potential due to the abundance of sodium reserves and its low cost. Sodium, the second lightest and smallest alkali metal with chemical properties similar to lithium, has been recognized as an ideal alternative to meet sustainable energy storage needs. To advance the electrochemical performance of sodium-ion batteries, many researchers have made extensive efforts on high-performance electrode materials.

The electrochemical performance of sodium ion batteries in terms of specific energy, specific power and cycle life is closely related to the cathode materials. So far, a number of cathode materials such as layered transition metal oxides, Prussian blue compounds and polyanionic compounds have been extensively studied for sodium ion batteries. Among the various cathode materials, multilayer oxides ( $\text{NaMO}_2$ ,  $M=\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$  and a mixture of 2 or 3 elements) are suitable for sodium ion batteries due to their simple structure and high performance capacity and ease of synthesis is a candidate.

Among many cathode materials,  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ , which has the layered P2 type, has advantages such as abundant manganese in the soil and low cost.  $\text{Ni}^{+2}$  ion contribution, which is another element in the structure, is expected to stabilize the layered structure and increase the total cell voltage by preventing the dissolution of  $\text{Mn}^{+3}$  ions at high voltages ( $>4\text{V}$ ). It is also known that the serious capacity reduction caused by Jahn-Teller distortion of  $\text{Mn}^{+3}$  ions can be minimized by  $\text{Ni}^{+2}$  contribution to layered P2 type  $\text{Na}_{0.5}\text{MO}_2$  compounds. In this master's study, both the electrochemical and structural properties of the  $\text{Ni}^{+2}$  doped  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  cathode material were improved by adding graphene.

In this context,  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  cathode material was produced by sol-gel method and graphene used as reinforcement material by Hummers method. X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), elemental distribution spectroscopy (EDS) and point mapping analyzes were used for the characterization of the produced products. materials. In electrochemical analysis, impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge/discharge tests were performed.

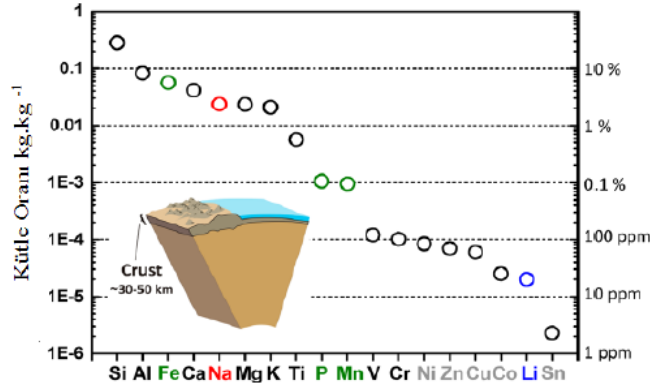
The synthesized P2 type layered  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  cathode active material retained 80% of its total capacity after 250 cycles in the potential range of 2.2 to 4 V at  $0.5^\circ\text{C}$ . The P2 type electrode exhibited a capacitance value of 130 mAh  $\text{g}^{-1}$  in the first cycle. Charge-discharge tests of the cathode active electrode material at the end of 250 cycles also showed that the P2 type electrode is a very promising electrode.

## 1. GİRİŞ

Enerji kaynakları arasında yer alan fosil yakıtlar çevre kirliliğine neden olmaktadır. Ayrıca fosil yakıtlardan elde edilen enerji verimi oldukça düşüktür. Bu kapsamda elde edilen enerjinin sadece %30'u elektrik enerjisine dönüşebilmekte olup geri kalan %70'i ise ısıya dönüşür. Böylece çıkan karbon gazının atmosfere salınımı sonucu çevre sıcaklığı ve karbon emisyonunun artmasına yol açar. Emisyonun artması sonucu çevre kirliliği meydana gelir. Ayrıca dünyadaki insan nüfusunun artması ile birlikte ilerleyen zamanlarda enerjiye olan talebinde aynı oranlarda artması beklenmektedir. Artan enerji talebi ve fosil yakıtların neden olduğu çevre kirliliği; su, deniz dalgası, güneş, rüzgar ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini artırmaktadır. Bu kaynakların dünyanın her yerinde kolaylıkla bulunabilmesi, sonsuz olması ve çevresel etkilerinin çok az olması bakımından büyük önem taşımaktadır. Elde edilen enerjinin depolanmasını gerektiren nedenler arasında yenilenebilir enerji kaynaklarının mevsim, bulunduğu konum ve zamana göre farklılık göstermesi yer almaktadır [1].

Enerji depolama, artan enerji talebinin bir sonucu olarak rafine fosil yakıtların fiyatındaki büyük artışlar ve bunların kullanımının çevresel sonuçlarıyla birlikte son on yılda büyüyen küresel bir endişe haline gelmiştir. Bu, hem enerji üretimi hem de depolama için çevreye duyarlı alternatif kaynaklara yönelik çağrılarını artırmıştır [2]. Günümüzde bataryalar, yakıt hücreleri ve süperkapasitörler enerji depolamada en iyi sonucu sağlayan dönüşüm sistemleri olarak bilinmektedir. Piller ve süperkapasitörler karşılaştırıldıklarında bataryalar yani diğer bir deyişle piller, süperkapasitörlere göre daha yüksek enerji ve düşük güç yoğunluğuna sahipken süperkapasitörler tam tersi özellikleri bünyesinde bulundurmaktadır [1]. Yüksek enerji dönüşüm verimliliği ve esnekliği nedeniyle ikincil piller, enerji depolama teknolojileri arasında en umut verici araçlardan biri olmuştur [3]. Günümüzde yüksek voltaj, yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ve ortam sıcaklığında çalışabilme yeteneği nedeniyle lityum iyon piller tercih edilmektedir. Lityumu çekici kılan bazı özellikleri ise; hafif bir element olması, iyonik yarıçapının küçük olması ve çok düşük bir redoks potansiyeline sahip ( $E^\circ \text{Li}^+/\text{Li} = -3.04 \text{ V}$ 'ye karşı standart hidrojen elektrodu) olması yüksek voltaj ve yüksek

enerji yoğunluğuna sahip hücreleri mümkün kılmaktadır [2]. Bütün bu özelliklere sahip olmasından dolayı lityum iyon piller; hibrit araçlar, taşınabilir cihazlar, cep telefonları vb. gibi alanlarda tercih edilen enerji depolama cihazı olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte özellikle elektrikli araçlar, hibrit elektrikli araçlar ve güç şebekesi depolama gibi büyük ölçekli uygulamalara yönelik artan talepler nedeniyle lityumun mevcudiyeti konusunda ciddi bir endişe ortaya çıkmıştır [2, 4]. Lityum, yer kabuğunda yaygın ancak eşit olmayan bir şekilde (özellikle Güney Amerika'da) dağılmıştır. Ek olarak Şekil 1.1'de görüldüğü gibi lityum, yer kabuğunda bol miktarda bulunan bir element değildir ve göreceli olarak lityum bolluğu sadece 20 ppm'dir [5].



**Şekil 1.1.** Elementlerin yeryüzünde bulunma oranları [6].

Sodyum iyon pillerin öneminin artmasındaki nedenler arasında dünyadaki enerji ihtiyaçlarının artması, lityum rezervlerinin ciddi oranda azalması ve yüksek üretim maliyeti yer almaktadır [1, 6]. Sodyum ve lityum elementlerinin kıyaslanması Tablo 1.1'de gösterilmektedir. Tabloya bakıldığında sodyum elementi için verilen değerlerin, lityum elementi için verilen değerlere çok yakın olduğu ve sodyum elementi rezervinin bol miktarda olması nedeniyle daha uygun maliyete sahip olduğu anlaşılmaktadır [6, 7].

**Tablo 1.1.** Sodyum ve lityum elementlerinin kıyaslanması [8].

Karşılaştırma Türü	Sodyum ( <sub>11</sub> Na)	Lityum ( <sub>3</sub> Li)
Katyon yarıçapı (Å)	0,97	0,68
Atomik ağırlık (g/mol)	23	6,9
Standart Hidrojen Elektrot Potansiyeli (E°=V)	-2,70	-3,04
Ergime Noktası (°C)	97,7	180,5
Maaliyet (Karbonatlı bileşikleri (\$/ton))	120	4000
Teorik kapasite (mAh/g)	1165	3829

Mevcut şarj edilebilir piller arasında önemli bir seçenek olan sodyum iyon pilleri, lityum iyon pilleri ile karşılaştırıldıklarında elektrokimyasal aktivitelerinin zayıf olduğu görülmektedir. Bu durumun iki temel nedeni bulunmaktadır. İlki, sodyum elementi düşük iyonlaşma enerjisine sahiptir. Bu kapsamda iyonlaşma enerjisinin düşük olması pilin çalışma potansiyelini azaltmakta olup ayrıca düşük enerji yoğunluklu pil eldesine neden olmaktadır. Kıyaslamaya göre bir diğer neden ise, sodyum iyonlarının atomik ağırlığının daha yüksek olması ve daha büyük yarıçapına sahip olmasından kaynaklı difüzyon çok yavaş meydana gelmekte ve sodyumlamadan sonra daha fazla oranda hacimsel genleşme meydana gelmektedir [6, 7, 9]. Büyük yarıçapına sahip olan sodyum iyonlarının geçişini kolaylaştırılması üzerine birçok araştırma yapılmıştır ve bundan kaynaklı meydana gelen olumsuzlukların kullanılan elektrot yapılarının özelleştirilmesiyle çözülebileceği öngörülmüştür [6]. Bu kapsamda enerji yoğunlukları mevcutta tercih edilen pillere göre düşük olsa da, sodyum iyon pillerin yer kabuğunda bulunan yüksek rezervleri, düşük üretim maliyeti sayesinde enerji depolama sistemleri için en uygun yatırım haline gelmektedirler [1, 7, 9].

Sodyum iyon pil üretimde kullanılan maddeler birçok faktöre etki etmektedir. Bu faktörler; şarj/deşarj çevrim sayısı, kapasite kaybı, pilin çalışma ömrü, maliyeti, güvenli olması ve enerji/güç yoğunluğu şeklinde sıralanabilir. Böylelikle pillerde kullanılan pozitif elektrot malzemesi, üretimde ki maliyet ve performansı önemli derecede etkilediği bilinmektedir. Yüksek spesifik enerjiye sahip olan sodyum iyon piller için yüksek kapasite ve elektrot potansiyeline sahip pozitif elektrotlara gereksinim ihtiyacı artmaktadır [1]. Öncelikle kullanılan katot malzemesi, oksitler, sülfidler ve florürler olarak 3 farklı şekilde incelenmiştir [10, 11].

Katot malzemeleri geçiş metal oksitlerinden oluşur ve katot malzemenin katmanlı yapıya sahip olması sodyum iyonlarının depolama mekanizmasını destekleyerek şarj/deşarj işleminin gerçekleşmesini sağlamaktadır. Şarj/deşarj sırasında katot malzemesinde bozulma ve kapasite kaybı yaşanılabilir. Yaşanılan bu olumsuzluklar istenmeyen bir olaydır ve katot malzemesinin yeteri kadar homojen olmaması neden olabilir. Bu tür olumsuzlukların yaşanmaması için katot malzemenin farklı sentez yöntemleri araştırılmıştır [11]. Bu yöntemler arasında en sık karşılaşılan sol-jel ve katı hal prosesidir. Yöntemler arasında sol-jelin esas avantajı bütün işlem sürecinin basit

ve kontrollü bir şekilde ilerlemesi olmaktadır. Böylece sol-jel prosesinin kontrollü ilerlemesi, çok yüksek saflık ve homojenlikte, düzenli kristal yapısında ve iyi tanımlanmış nanopartiküllerin sentezine imkan sağlar [12].

Bu çalışmada sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenen  $Ni^{+2}$  katkılı  $Na_{0.5}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_2$  katot malzemesine Hummers methodu ile üretilmiş grafen takviyesi yapılarak elde edilen malzemenin elektrokimyasal özellikleri incelenecektir.

### 1.1. Pillere İlişkin Temel Kavramlar

Piller, yapısındaki aktif malzemede bulunan kimyasal enerjinin, depolanmasını ve elektriksel bir forma dönüştürülebilmesini sağlayan cihazdır. Gerçekleşen reaksiyonlar, elektronların aktif bir malzemedan diğer malzemeye elektrik devresi yoluyla transferini ve oluşan yük değişkenliğinin engellemesi için yük geçişlerini içermektedir [8, 13].



Şekil 1.2. Bir pilin temel parçaları

Şekil 1.2'de görüldüğü gibi pil temel olarak katot (pozitif elektrot), anot (negatif elektrot) ve elektrolitten oluşmaktadır;

1. Anot (indirgeyici elektrot); elektrokimyasal reaksiyon sırasında elektronların üzerinden geçerek elektriksel devreye aktığı ve aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyon sırasında yükseltgenen bir elektrottur. Anotlardan kararlı olmaları, iyi bir iletkenlik sağlamaları, yüksek kapasite göstermeleri ve düşük maliyete sahip olmaları beklenmektedir.
2. Katot (yükseltgeyici elektrot); elektriksel devreden geçen elektrotları üzerine toplayan elektrottur. Bu elektrot üzerinde elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında indirgenme gerçekleşir. Katotun elektrolit ile temas etmesi sonucu kararlı bir yapıda oksitleyici ve belirli bir çalışma voltajına sahip olması beklenmektedir.

3. Elektrolit, anot ile katot arasındaki iyon geçişini ve elektrik akımının devreyi tamamlaması için gerekli olan iyonik iletken bir ortamdır. Elektrolit, çeşitli tuzların su, asit ya da organik çözücülerde çözünmesiyle elde edilmektedir. Pilin çalışması esnasında kısa devreye neden olabilen elektrolitten beklenen en önemli özellikler ise elektronik olarak yalıtkan olması, pil içerisinde bulunan anot ve katot ile reaksiyona girmemesi ve düşük maliyete sahip olmasıdır [13].

Seperatör ise elektrolit ile ıslatılır böylece anot ve katotun temasının engellenmesi sonucu olası iç kısa devreyi önleyerek şarj/deşarj sırasında iyonların hareketini kolaylaştıran bir katalizör görevi görür [8, 13, 14].

Bir pilin elektrokimyasal özelliklerinin açıklanmasında belirli tanımlamalar bulunmaktadır.

Kapasite (Q): Pil tarafından depolanan yük olarak tanımlanır. Coulomb (C) veya Amper saat (Ah) olarak ifade edilir. Kapasitenin hesaplanmasında Faraday yasası kullanılır;

$$Q = I \cdot t = x \cdot n \cdot F \quad (1.1)$$

I: Akım, t: Zaman, x: Mol sayısı, n: Transfer edilen elektron sayısı, F: Faraday sabiti (96 485 C mol<sup>-1</sup>)

Aktif malzemenin kütlesi başına elde edilen enerji, spesifik enerji (Whkg<sup>-1</sup>) olarak tanımlanmaktadır. Spesifik kapasite hesaplanması;

$$Q = \frac{I \Delta t}{3.6m} \quad (1.2)$$

I(mA): şarj/deşarj akımı, Δt: şarj/deşarj süresi, m(g): aktif malzeme kütlesini ifade eder.

Enerji (E): Aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$E = Q \cdot V \quad (1.3)$$

Q: Kapasite, V: Hücre voltajı

Enerji Joule (J) olarak ifade edilirken, piller Watt saat (Wh) şeklinde gösterilmektedir.

Güç (P) : Aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$P = I \cdot V = Q \cdot \frac{V}{t} = E \cdot t \quad (1.4)$$

I: Pilden çekilen akım, V: Voltaj, Q: Yük, E: Enerji

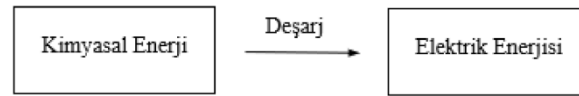
Spesifik güç ( $Wkg^{-1}$ ) veya güç yoğunluğu ( $W L^{-1}$ ) şeklinde gösterilir.

## 1.2. Pil Çeşitleri

Genel olarak piller, birincil ve ikincil piller olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Birincil piller, tekrar şarj edilmeyi gerektirmezken ikincil piller ise tekrar şarj edilebilen pillerdir. İkincil kaynaklar yenilenebilir enerji sistemlerdir ve şarj edilebilir bataryaların büyük bir kısmını oluşturmaktadır [15].

### 1.2.1. Primer (birincil) piller

Birincil piller elektriksel olarak kolayca veya etkili bir şekilde şarj edilememektedir bu nedenle yalnızca bir kez kullanılır ve atılır. Şekil 1.3'de birincil pillerin çalışma mekanizması gösterilmiştir [16]. Birincil piller, şarj edilebilir (ikincil) pillere göre daha ucuz ve küçük boyutlu olduğu için yaygın kullanım alanlarına sahiptir [17]. Bu tip pillere örnek olarak alkali piller verilebilir.



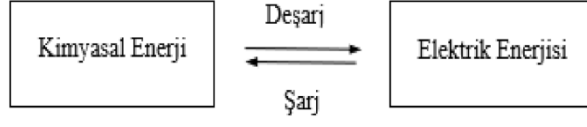
Şekil 1.3. Birincil pilin çalışma mekanizması

### 1.2.2. Sekonder (ikincil) piller

İkincil piller, şarj edilebilir pillerdir. Elektrik akımlarını geçerek yeniden şarj olmalarına veya hücre potansiyellerini yeniden kazanmalarına izin veren tersinir hücre reaksiyonlarından oluşur. Şekil 1.4'de ikincil pillerin çalışma mekanizması gösterilmiştir. Birincil pillerin aksine, ikincil pillere birçok kez şarj/deşarj işlemi uygulanabileceği için daha uzun ömüre sahiptirler. Sekonder piller, elektrik enerjisi için depolama cihazlarıdır bu yüzden “depolama pilleri” veya “akümülatörler” olarak da isimlendirilirler. Sekonder piller, yüksek enerji depolama, hızlı şarj olma ve ömürlerinin uzun olması gibi avantajlara sahiptir fakat fiyat yüksekliği, yoğun şarj sonucunda ısıl bozunma bunun sonucunda ise depolama kabiliyetlerinde düşüşlerin olması gibi dezavantajları da vardır. Yinede birincil pillere kıyasla daha avantajlı oldukları için bir adım öne çıkmaktadır [18, 19].



Günümüzde ikincil pillerin kullanım alanları oldukça genişlemiştir. Örneğin dizüstü bilgisayarlar, telefonlar ve taşınabilen elektronik cihazlarda tercih edilmektedir. Bu tip pillere kurşun asitli piller örnek verilebilir. Bunlar genellikle otomobil motorlarında bulunur [17, 20].



**Şekil 1.4.** İkincil pilin çalışma mekanizması



## 2. SODYUM ENERJİ DEPOLAMA PİLLERİ

Sodyum iyon pillere ilişkin araştırmalar 1980 yılında başlamıştır ve 1990'lı yıllarda lityum iyon pillerin ticari uygulamasının başarıyla sonuçlanmasından sonra sodyum iyon pillerin araştırılması önemli ölçüde azalmıştır. Ancak sodyum iyon piller için kayda değer araştırmalar son yıllarda önemini tekrar kazanıp, günümüzde önemli bir konu haline gelmiştir [9]. Sodyum metalinin sahip olduğu avatajlara bakıldığında yeryüzünde bol miktarda rezerve sahip olması, uygun redoks potansiyeli ( $E^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71$  standart hidrojen potansiyeli) ve düşük maliyete sahip olması ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle sodyum iyon piller enerji depolama uygulama çalışmalarında önemli bir yere sahip olup gelecek uygulamalar için çok büyük önem teşkil etmektedir [21].

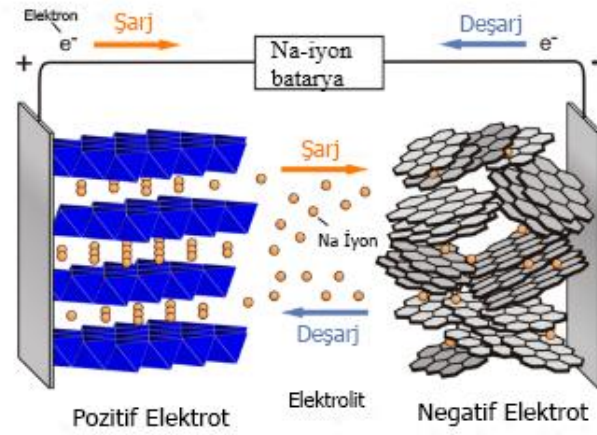
Sodyum elementi, lityum elementinden sonra gelen en hafif, en kk alkali metaller arasında yer alır ve yeryüzünde çok miktarda bulunur [22]. Lityum elementine kıyasla okyanusta da büyük sodyum kaynakları bulunmaktadır [23]. Sodyum iyonu yeryüzünde bol miktarda bulunmasına rağmen yüksek reaktifliğe sahip olmasından dolayı serbest olarak bulunmaz, dönüşüm gerektirir. Sodyum elementinin bol miktarda bulunması, dağılımı ve maliyeti göz önüne alındığında lityuma en ideal alternatif olduğu görülmektedir [22, 24].

Sodyum iyon piller, lityum iyon piller gibi kimyasal enerjiyi depolayıp elektrik enerjisine dönüştürür [25]. Bununla birlikte sodyum iyon pillerin elektrokimyasal yapısı ve çalışma mekanizması lityum iyon pillere çok benzerdir [26]. Fakat karşılaştırıldıklarında sodyum iyon pillerdeki çevrim ömrü, spesifik kapasite, sınırlı interkalasyon kabiliyeti, düşük elektronegatiflik gibi etkili niteliklerin tam olarak istenilen değerlerde olmamasının ana sebebi ise sodyum iyon yarıçapının ( $0,98 \text{ \AA}$ ) lityum iyon yarıçapından ( $0,76 \text{ \AA}$ ) daha yüksek boyuta sahip olmasıdır. İyonik yarıçapının büyük bir boyuta sahip olması, elektrokimyasal süreçlerde sodyum iyonlarının difüzyon kinetiklerinin, hücre potansiyelinin, elektronegatifliğin ve iyonizasyon enerjisinin düşmesinde önemli rol oynamaktadır. Ayrıca iyonik yarıçapın büyük olması, fazlar arası dönüşüm tersinirliğinde de zayıflamaya sebep olmaktadır.

Günümüzde bu dezavantajlar, elektrot malzemelerinin partikül boyutunun kontrol edilmesi, morfolojilerinin kontrol edilmesi veya sentezlenen malzemeye farklı bileşenler eklenmesi sonucunda en az seviyeye indirilmeye çalışılmaktadır [27–29].

## 2.1. Sodyum İyon Pillerin Çalışma Prensibi

Sodyum iyon piller; katot, anot, organik elektrolit ve gözenekli separatörden oluşmaktadır. Elektrolit, iyonik difüzyonu sağlamaktadır. Separatör ise katot ile anot arasında kısa devreyi engellemek ve izotropik iyon geçişini kolaylaştırmak için elektrotlar arasında bariyer işlevi görmektedir [30]. Sodyum iyon pillerin şematik görüntüsü Şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Sodyum iyon pillerin şematik gösterimi [5].

Sodyum iyonlarının katottan anota geçmesiyle şarj, anottan katoda geçmesiyle deşarj işlemi meydana gelmektedir. Deşarj işlemi sırasında, elektronlar anottan katoda doğru transfer edilir. Katotta meydana gelen indirgeme işleminden kaynaklı elektron kazanımı gerçekleşirken anotta ise yükseltgenme sırasında elektron harcanması gerçekleşir. Bu işlem şarj işlemi sırasında tam tersi olarak meydana gelir [26]. Tablo 2.1’de görüldüğü gibi şarj işleminde pozitif elektrot anot iken negatif elektrot katottur. Elektrokimyasal denge meydana gelene kadar redoks reaksiyonu bu şekilde devam eder ve reaksiyon boyunca elektrolit nötrlüğünü korumaktadır [31].

**Tablo 2.1.** Şarj/deşarj işlemi sırasında elektron değişimi.

	Şarj	Deşarj
Pozitif Elektrot	Anot	Katot
Negatif Elektrot	Katot	Anot

## 2.2. Sodyum İyon Pil İçin Parametreler

Sodyum iyon pillerde spesifik kapasite, enerji yoğunluğu, toz yoğunluğu, çevrim ömrü, C oranları, coulomb verimliliği, çevresel etkiler, güvenlik sorunu ve fiyatının yanı sıra çevresel etkiler dahil olmak üzere elektrot malzemelerinin kalitesini değerlendirmek için çeşitli parametreler kullanılır [1, 21].

### a. Spesifik (Özgül) Kapasite ve Hacimsel Kapasite

En önemli özelliklerden biri, sırasıyla kütle veya hacme dayalı özgül kapasite veya hacimsel kapasitedir. Spesifik kapasite ( $Q(\text{mAh/g})$ ) teorik olarak aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$Q = \frac{z.F}{3.6m} \quad (2.1)$$

$z$ : Elektrokimyasal reaksiyona katılan elektron mol sayısı,  $F$ : Faraday Sabiti ( $9,648670 \times 10^4$  coulomb/mol) ve  $m$ : Molar ağırlıktır. Hacimsel kapasite ( $\text{mAh/cm}^3$ ), spesifik kapasitenin malzeme yoğunluğu ile çarpılmasıyla elde edilir.

### b. Özgül Enerji ve Enerji Yoğunluğu

Spesifik yoğunluk ( $\text{Wh/kg}$ ) ve enerji yoğunluğu ( $\text{Wh/L}$ ), sırasıyla ağırlık veya hacime dayalı olarak voltaj ve tersinir kapasite ile ilişkilidir. Voltaj, seçilen aktif malzeme ve redoks işlemi ile belirlenir. Spesifik yoğunluk ( $E$ ) aşağıda verilen denklem ile hesaplanmaktadır.

$$E = \int V.I dt \quad (2.2)$$

Denklemde verilen  $V$ : Voltaj,  $I$ : Akımdır.

### c. C-Hızı

C-hızı, bir pilin şarj/deşarj işlemleri sırasında kullanılan akımdır. Aşağıdaki formüle göre hesaplanabilir:

$$C = \frac{I}{Q} \quad (2.3)$$

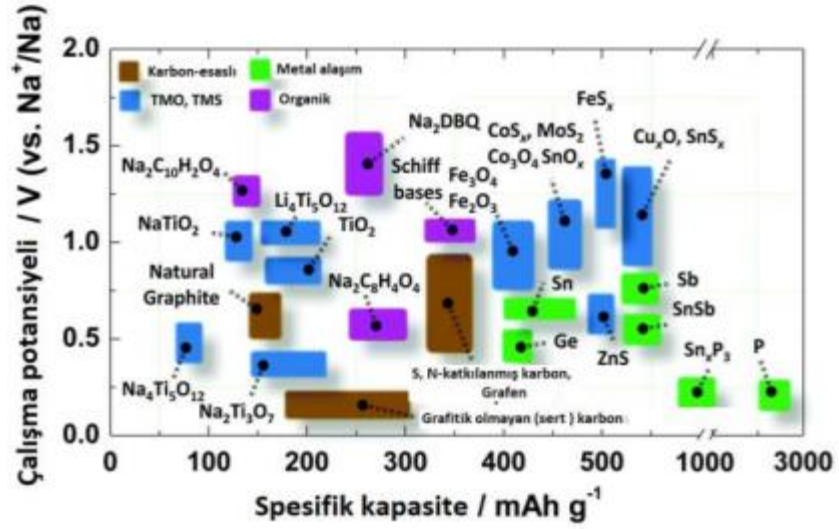
I: Şarj/deşarj aşamalarında uygulanan akımı, Q: Teorik kapasiteyi temsil eder. Böylece 0,1 C'lik bir akım kullanılmasında pilin tamamen şarj olması için teorik olarak 10 saat sürenin gerektiği anlamına gelmektedir.

#### d. Çevrim Ömrü ve Kulombik Verimlilik

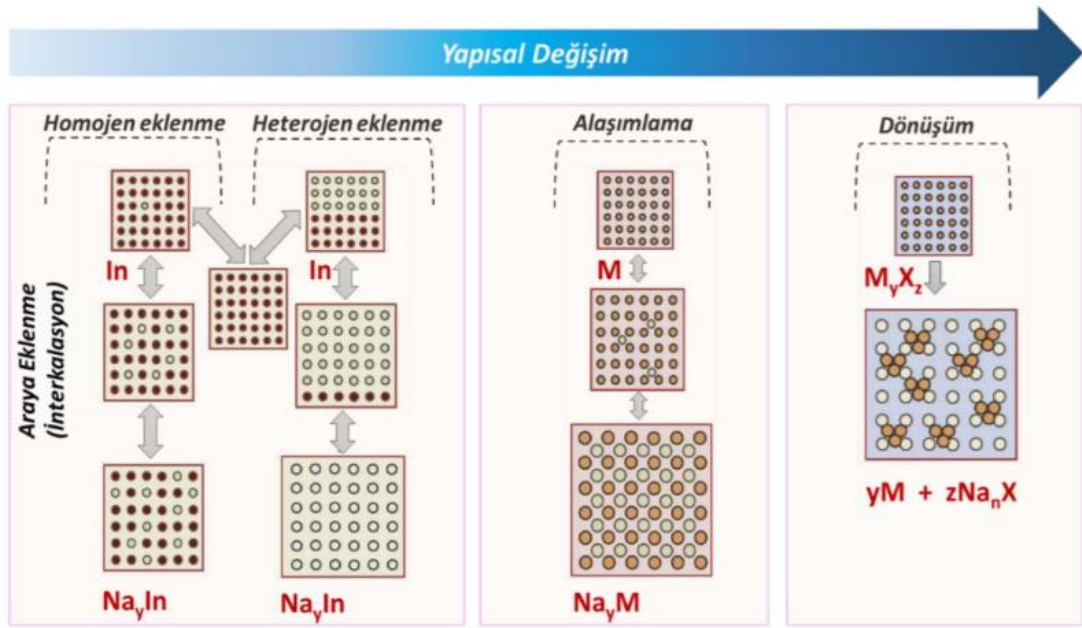
Pil çevrim ömrü her zaman, pilin kapasitesi başlangıç değerinin % 80'ine düşmeden önce geçirebileceği tam şarj/deşarj döngülerinin sayısı olarak tanımlanır. Kulombik verimlilik isedeşarj kapasitesinin şarj kapasitene olan oranını ifade etmektedir [21].

### 2.3. Sodyum İyon Piller İçin Anot Malzemeler

Bataryalar için kullanılan anot malzemeler, elektrokimyasal hücrenin mekanizması için önemlidir. Bunun nedeni ise anotun, hücrenin performansını etkilemesi ve aktif maddede şarj/deşarja yön vermesidir. Ayrıca bataryaların şarj/deşarj işlemi sırasında negatif elektrot yüzeyinde bir tabaka meydana gelir, bu tabakaya katı elektrolit interfaz (SEI) tabakası denir. Bu tabaka oluştuğunda çevrim esnasında elektronların elektrot ve elektrolit arasında transferi gerçekleşir buna karşılık anot SEI oluşumuna bağlı olarak elektrolitin davranışını yönetir. Bu nedenle negatif elektrotun pozitif elektrottan daha fazla tersinir kapasite göstermesi beklenmektedir [32]. Bunun yanı sıra ideal bir anot malzemesi, yüksek gravimetrik ve volumetrik kapasite, indirgeyici yapı olarak verimli, iyi iletken ve yüksek enerji yoğunluğuna dönüştürülebilen büyük bir hücre voltajına izin vermek için düşük bir şarj/deşarj voltajı sergilemelidir [21]. Ayrıca anot malzemelerinin saf metalik sodyuma mümkün olduğunca yakın potansiyele sahip olması, elektrolitle tepkimeye girmemesi ve çözünmemesi istenmektedir. Fakat saf metalik sodyum, sodyum iyon pillerde anot olarak kullanıldığında dendritik yapıya ve kısa devreye neden olmaktadır. Sodyum metalinin oda sıcaklığındaki çoğu elektrolit içerisinde dendrit oluşturması ve reaktivitesinin yüksek olmasından dolayı SIB'lar için tercih edilmemektedir [33–35]. Sodyum iyon pillerde kullanılan çeşitli anot malzemeleri ve kapasite değerleri Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Bu anot malzemelerde kullanılan üç farklı Na<sup>+</sup> depolama mekanizmaları gözlemlenmektedir. Bunlar, interkalasyon (Na<sup>+</sup> iyonunu araya ekleme), alaşımlama ve dönüşüm olmak üzere üç farklı şekilde gerçekleşmektedir. Bu mekanizmalar Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Sodyum iyon pillerde kullanılan anot malzemeleri ve kapasite değerleri [36].



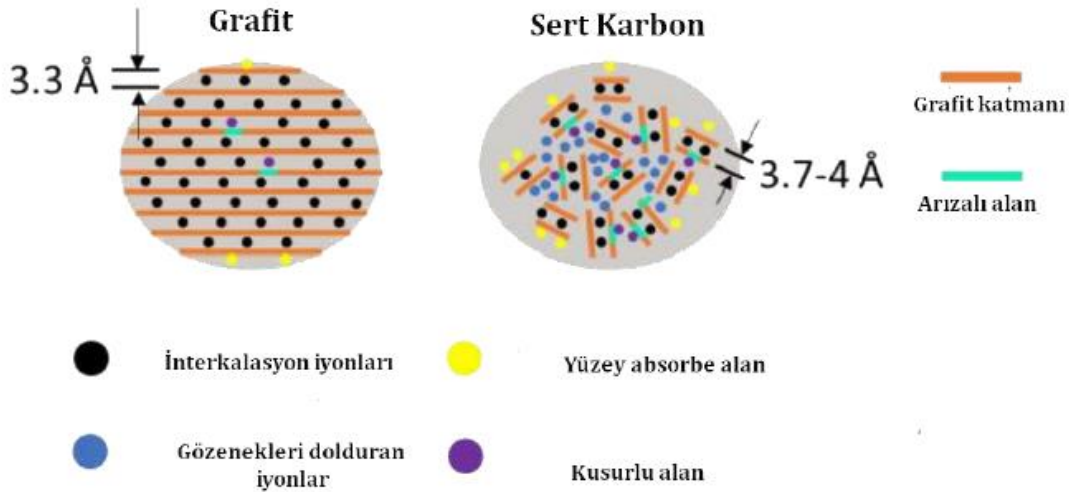
Şekil 2.3. Anot malzemeleri üzerine Na<sup>+</sup> depolanması sırasında gerçekleşen mekanizmalar [37].

### 2.3.1. Karbon esaslı anot malzemeler

Saf karbon metalinin önemi gün geçtikçe daha da önemli bir hale gelmektedir. Bunun nedenleri karbonun, farklı özelliklerde allotroplarının olması, uygun maliyetli olması ve kolay elde edilmesi sayesinde çok geniş uygulama alanına sahip olmasıdır. Karbonlu malzemeler, kristalografik yapısına göre düzenli karbonlar (grafitik) ve düzensiz karbonlar (grafitik olmayan) olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Bunlar

içerisinde bulunan düzensiz karbonlar ise kendi içinde sert ve yumuşak karbonlar olarak ayrılmaktadır [38–40].

Enerji depolama uygulamaları için karbonlu malzemeler deneysel ve teorik olarak araştırılmaktadır. Genellikle lityum iyon pillerde negatif elektrot olarak grafit kullanılmaktadır. Grafit; yüksek kapasite, düşük ortalama voltajı ve iyi iletkenliğe sahiptir. Fakat sodyum iyon yarıçapının lityum iyon yarıçapına kıyasla daha büyük olmasından dolayı sodyum iyon pillerde grafit tercih edilmemektedir [41, 42]. Şekil 2.4’de grafit ve sert karbonun katmanları arasındaki genişliği ve interkalasyon şeması gösterilmektedir. Buna karşılık 1000 °C’ye yakın sıcaklıklarda üretilen sert karbonlar sodyum iyon piller için umut veren negatif elektrotlardan biri olarak kabul edilmektedir [43].



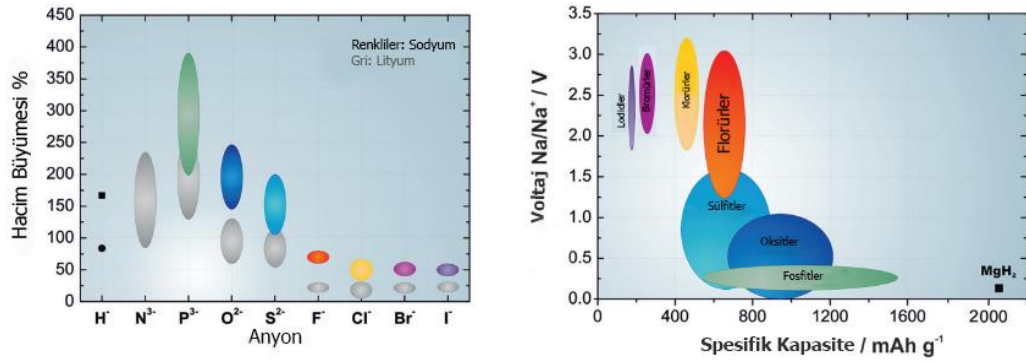
**Şekil 2.4.** Grafit ve sert karbonun tabakaları arasındaki genişlik seviyesi ve interkalasyon şeması [44].

### 2.3.2. Dönüşüm mekanizmalı anot malzemeler

Bazı geçiş metali oksit (TMO) [45–47], geçiş metali sülfür (TMS) [48, 49] ve geçiş metali fosfit (TMP) [50, 51] bileşikleri, dönüşüm reaksiyonları yoluyla Na<sup>+</sup> iyonlarını alabilir (Şekil 2.5’de sodyum iyon pillerde tercih edilen dönüşüm mekanizmalı anot malzemeleri ve kapasite değerleri verilmiştir). Geçiş metaline bağlı olarak, eklemeye-çıkarma veya alaşımlama-dealaşımlama, dönüşüm reaksiyonları ile birleştirilmiştir. LIB’lerdeki reaksiyona benzer şekilde, dönüştürme malzemeleri, yüksek teorik spesifik kapasiteleri nedeniyle SIB’ler için potansiyel anot malzemeleri olarak kabul edilmiştir. Bununla birlikte, sodasyon-desodasyon sürecinde büyük hacimli genişleme/büzülme meydana gelmiştir ve elektrotların bozunması hızlanmıştır, bu



durum elektriksel temasın kaybına ve ardından kapasitenin hızlı bir şekilde azalmasına yol açmıştır. Ayrıca, büyük iyon boyutundan (1.02 Å) dolayı Na<sup>+</sup> iyonlarının yavaş hareketliliği, teorik kapasitelerini tam olarak kullanmak için hala bir zorluktur. Son yıllarda, bu tür problemlerle başa çıkmak için, SIB'ler için anotlar olarak yüksek performanslı dönüşüm malzemelerinin geliştirilmesini kolaylaştıran nano teknoloji ve/veya karbon iletme tekniğindeki gelişmeler gibi stratejiler uygulamaya konmuştur [52].



**Şekil 2.5.** Sodyum iyon piller için dönüşüm mekanizmalı anot malzemeleri ve kapasite değerleri [52].

Geçiş metal oksit (TMO) bazlı anot malzemeleri;

Alcantara ve ark. ilk olarak SIB'lar için bir anot malzemesi olarak NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel oksit kullanarak dönüştürme malzemesi konseptini tanıttı. Bununla birlikte Alcantara ve ark. Na<sub>2</sub>O ve metallerin olduğu bir metal oksit ile sodyumun tersine çevrilebilir bir dönüşüm reaksiyonunu (2.1) tanımlamıştır [45]:



Bu çalışmanın ardından birçok araştırma grubu, demir oksit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [53, 54], kobalt oksit (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [55, 56], kalay (di)oksit (SnO, SnO<sub>2</sub>) [57, 58], bakır oksit (CuO) [59, 60], nikel oksit (NiO, NiO/Ni) [47] ve mangan oksit (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [61] gibi çeşitli geçiş metal oksitleri araştırmıştır.

Geçiş metali sülfür (TMS) bazlı anot malzemeleri;

Geçiş metali sülfür (TMS) malzemeleri, elektrokimyasal dönüşüm reaksiyonları ve geçiş metal oksitlerinin kullanımı yoluyla yüksek teorik kapasiteye sahip umut verici sodyum depolama malzemeleri olarak büyük ilgi görmüştür. Ek olarak, ilgili geçiş metali oksitleriyle karşılaştırıldığında, geçiş metali sülfidleri, sodyasyon/desodyasyon

işlemi sırasında büyük avantajlara sahiptir. Metal sülfürdeki M–S bağları, Na<sup>+</sup> iyonlarıyla dönüşüm reaksiyonları için kinetik olarak uygun olabilen metal oksitlerdeki karşılık gelen M–O bağlarından daha zayıftır [62]. Sonuç olarak, geçiş metali sülfürler, daha küçük hacim değişimleri nedeniyle gelişmiş mekanik stabilite ve sodiasyon-desodiasyon işlemi sırasında Na<sub>2</sub>S'nin Na<sub>2</sub>O'nunkinden daha iyi tersine çevrilebilirliği nedeniyle daha yüksek başlangıç Coulombic verimliliği gösterir [63]. Bu nedenle, çeşitli metal sülfürler, kobalt sülfürler (CoS, CoS<sub>2</sub>) [64, 65], molibden sülfürler (Mo<sub>2</sub>S, MoS<sub>2</sub>) [66], demir sülfürler (FeS, FeS<sub>2</sub>) [67], kalay sülfürler (SnS, SnS<sub>2</sub>) [68] vb. gibi LIB'ler ve SIB'ler için yüksek kapasiteli anot malzemeleri olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Geçiş metali elementlerine bağlı olarak, metal sülfür malzemelerin Na<sup>+</sup> iyonu depolama mekanizması, dönüşüm reaksiyonu ve/veya birleşik ekleme ve alaşımlama reaksiyonu olarak sınıflandırılabilir.

Geçiş metali fosfit (TMP) bazlı anot malzemeleri;

Fosfor bazlı geçiş metali fosfit (TMP) bileşikler, SIB'ler için umut verici anot malzemeleri olarak araştırılmıştır. Fosforlu anodun daha hızlı kapasite azalmasının ana nedeninin, sodiasyon-desodiasyon prosesi sırasında sürekli pulverizasyon olduğu iyi bilinmektedir. Bu problemle başa çıkmak için bir strateji, ikincil metaller kullanarak ikili bir metal-fosfit formu üretmektir. Bunun nedeni, eğer bu elementler şarj-deşarj işlemi sırasında bir ara bileşik oluşturabilirse, pulverizasyon kısmen onarılabilir ve pulverizasyon birikimi sonlandırılabilir. Bu nedenle, dönüştürme ve alaşımlamadan oluşan birleşik iki aşamalı reaksiyon, büyük hacim genişlemesi sorunlarının üstesinden gelmenin çok etkili bir yoludur. Bu işlemin mükemmel bir örneği, Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>'ün kalay fosfor bileşikleridir. Kim ve ark. kolay yüksek enerjili mekanik bilyalı öğütme ile Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>'ün intermetalik bir bileşimini hazırlanmışlar ve SIB'ler için bir anot malzemesi olarak elektrokimyasal performansı göstermişlerdir [69, 70].

### **2.3.3. Alaşım bazlı anot malzemeler**

Dönüştürme malzemelerine benzer şekilde, alaşım malzemeleri de SIB'ler için çekici anotlar olarak önerilebilir, çünkü bunlar konukçu yapıda çok sayıda sodyum iyonunu nispeten düşük bir çalışma potansiyeliyle (1.0 V'un altında) depolayabilirler. Tek atom başına sodyum ile çoklu reaksiyonlar, alaşımlama-dealaşımlama reaksiyonları sırasında yüksek bir spesifik kapasite üretirler. Periyodik tablodaki grup 14 veya 15 elementteki metaller (Sn, Bi), metaloidler (Si, Ge, As, Sb) ve poliatomik ametal bileşikler (P), SIB'ler için potansiyel anot malzemeleri olarak geniş çapta

araştırılmaktadır. Alaşım esaslı anot malzemeler, sodyum ile elektrokimyasal ekleme/çıkarma reaksiyonu sırasında nispeten küçük hacimli genişlemelerle makul bir kapasite sağlamışlardır. Bununla birlikte, ana malzemeye ve elektrokimyasal sodyum seviyelerine bağlı olarak, büyük  $\text{Na}^+$  iyonu, alaşımlama-dealaşımlama reaksiyonu sırasında büyük hacim değişikliklerine neden olmaktadır. Pil ambalajının dayattığı kısıtlamalar altındaki bu tekrarlayan hacim değişiklikleri, aktif partiküllerde karmaşık mekanik streslere yol açar ve sonuç olarak bunların kırılmasına veya toz haline gelmesine yol açar. Günümüze kadar alaşım bazlı anot malzemelerin sodyum ile olan etkileşimleri, elektrokimyasal ve mekanik tepkileri geliştirilmek için araştırılmaktadır [69, 71, 72].

#### **2.3.4. Organik bileşikler**

Organik bileşikler, Li-iyon ve/veya Na-iyon piller için potansiyel anot malzemeleri olarak şimdiye kadar daha az ilgi görmüştür, bunun başlıca nedeni inorganik malzemelerin hem araştırma hem de ticari uygulamalardaki başarısıdır. Bununla birlikte, ikincil pillerde, özellikle taşınabilir cihazlar için düşük üretim maliyetleri ve çevre dostu olma ile birlikte esneklik gibi yeni gereksinimler, inorganik elektrot malzemelerinin sınırına ulaşmaktadır. Bu bağlamda, organik bileşiklerin kimyasal çeşitlilikleri, ayarlanabilir redoks özellikleri, hafiflikleri, mekanik esneklikleri ve uygun maliyetli yönleri dahil olmak üzere çeşitli avantajları vardır ve bu nedenle pillerde kullanım için geniş bir uygulama alanı sunar. Son zamanlarda, uyarlanmış çerçevelere ve metal iyonlarına sahip oksokarbon tuzları, Zaho ve diğerleri [73] tarafından şarj edilebilir (Li, Na, K) pillerde elektrotlar olarak tanıtıldı. Hepsinden önemlisi, SIB'ler için inorganik bileşikler, esas olarak  $\text{Na}^+$ 'nın daha büyük iyon yarıçapı nedeniyle zayıf döngü kararlılığı sergilemesidir. Buna karşılık, organik karbonil malzemelerin redoks reaksiyonu, yumuşak yapıları nedeniyle alkali iyonlarının iyonik boyutundan daha az etkilenir. Bu nedenle, konjuge karboksilatlar-, imidler- ve kinonlar- ve Schiff baz grupları dahil olmak üzere başlıca organik karbonil bileşikleri, SIB'ler için umut verici alternatif anot malzemeleri olarak geniş çapta araştırılmaktadır. Bu avantajlara rağmen, yüksek performanslı karbonlu ve/veya inorganik bileşiklerle rekabet etmek için halen üç ana zorluk bulunmaktadır:

- (1) Son derece düşük elektronik iletkenlikten kaynaklanan yavaş reaksiyon kinetiği,
- (2)  $\text{Na}^+$  iyonu ekleme/çıkarma işlemi sırasında büyük bir hacim değişikliğinin neden olduğu partikül pulverizasyonu ve

(3) Çevrim üzerine organik çözücüde kimyasal kararsızlık.

Bu tür eşikler, döngü sırasında ciddi kapasite azalmasına ve aktif kütle kaybına neden olabilir [74, 75].

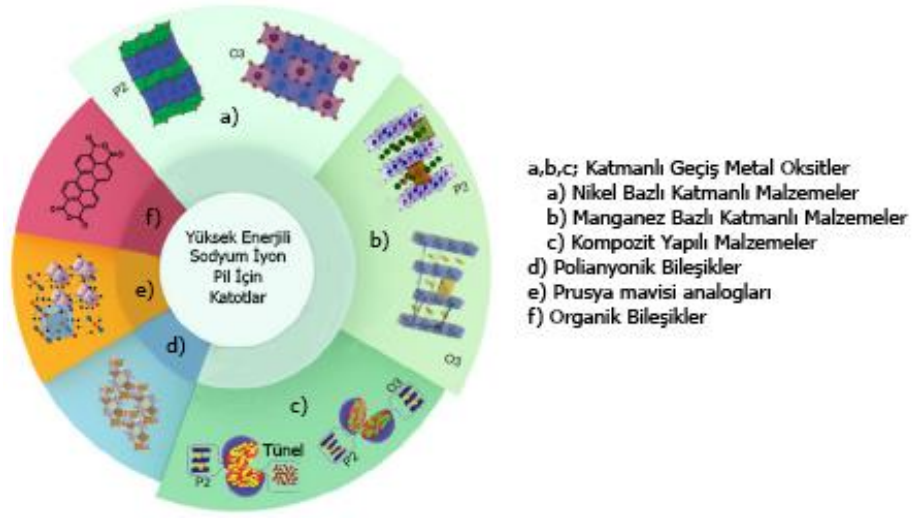
#### 2.4. Sodyum İyon Piller İçin Katot Malzemeler

SIB'lerdeki katotlar, kapsamlı çalışmaların konusu olmuştur. Bu elektrotlar, esas olarak katot malzemesinin teorik kapasitesi ve termodinamiği ile sınırlı olan tam bir hücrenin enerji yoğunluğunu, voltajını ve hız kapasitesini belirler. Ayrıca, pilin en pahalı bileşeni katot malzemesidir. Bu nedenle, SIB'ların teknolojisi için yetkin katot malzemeleri geliştirmek çok önemlidir. Katot genellikle  $\text{Na}^+$  içeren bileşiklerden oluşur, bu nedenle pilin çalışması için genellikle deşarj durumda monte edilen  $\text{Na}^+$  iyonları sağlar ve bu  $\text{Na}^+$  iyonları ilk şarj sırasında katottan yüksek potansiyelde çıkarılır. İyi bir SIB katodu aşağıdaki gereksinimlere sahip olmalıdır;

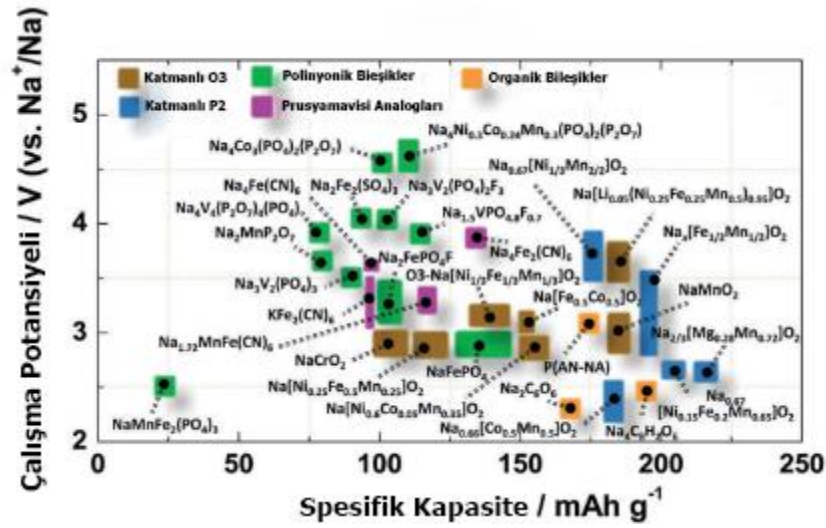
- $\text{Na}^+$  iyonu, tekrarlanan interkalasyon/de-interkalasyona maruz kaldığında değişikliğe uğramayan kararlı yapıya sahip olmalıdır.
- Yapısında kolaylıkla indirgenebilir/oksidlenebilir bir geçiş metali iyonuna sahip olmalıdır.
- Geçiş metali başına çok sayıda  $\text{Na}^+$  iyonu, tercihen en az bir  $\text{Na}^+$  iyonu depolamalı ve yüksek kapasiteye yol açan, tercihen 4 V civarında (elektrolitin kararlılığı ile sınırlandırıldığı üzere) yüksek voltaja sahip olmalıdır.
- Şarj/deşarj sırasında  $\text{Na}^+$  iyonlarıyla hızla reaksiyona girerek yüksek güç yoğunluğuna yol açmalıdır.
- İyi bir elektronik iletken, tercihen bir metal olmalıdır, böylece toplam enerji yoğunluğunun azalmasına neden olan minimum miktarda aktif olmayan iletken seyrelticilere ihtiyaç duyar.

Yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip SIB'ler için uygun bir katot bulmadaki temel zorluk,  $\text{Na}^+$ 'nın farklı kinetik difüzyonuna ve  $\text{Na}^+$  depolama mekanizmasına ve  $\text{Na}$ 'nın (0.98 Å) daha düşük elektrokimyasal potansiyeline ( $\text{Na}$  için 2.71 V,  $\text{Li}$  için 3.04 V) yol açan,  $\text{Li}^+$ 'dan (0.76 Å) daha büyük iyonik yarıçaplarından kaynaklanmaktadır. SIB'lar için kullanılan katot malzemeleri katmanlı geçiş metal oksitleri, polianyonik bileşikler, prusya mavisi analogları, organik bileşikler vb. şeklinde

sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.6.) [37, 69, 76]. Sodyum iyon pillerde sıklıkla kullanılan bazı katot malzemeleri ve kapasite değerleri Şekil 2.7’de gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Sodyum iyon piller için kullanılan katot malzemelerin sınıflandırılması [76].

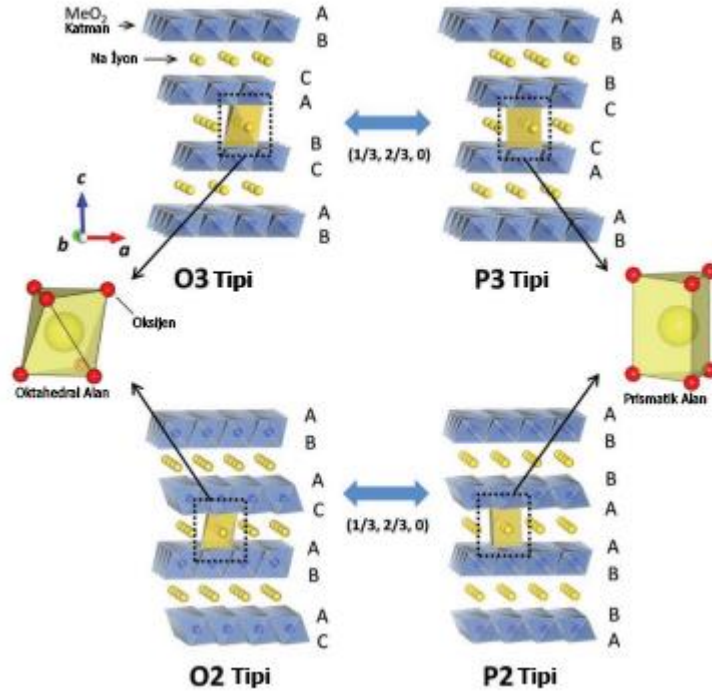


Şekil 2.7. Sodyum iyon piller için kullanılan katot malzemeleri ve kapasite değerleri [36].

#### 2.4.1. Katmanlı geçiş metal oksitler

Katmanlı geçiş metal oksitleri (katmanlı malzemeler), yüksek ortalama çalışma voltajları, yüksek özgül kapasiteleri ve kolay sentezleri nedeniyle SIB'ler için en umut verici katot malzemelerinden biri olmuştur. Katmanlı malzemeler ilk olarak 1980'lerin başında Delmas ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Bu malzemelerin genel formülü  $\text{Na}_x\text{TMO}_2$  (TM : Co, Mn, Ni, Fe, Cr, Cu, V vb.) şeklinde ifade edilmektedir[77–79]. Katmanlı metal oksitler, ortak kenarlı  $\text{MeO}_6$  sekizyüzlülerinin

oluşturduğu  $\text{MeO}_2$  katmanları ve bu katmanlar arasına yerleşen  $\text{Na}^+$  iyonlarından oluşmaktadır. Bu katmanlar c eksenini doğrultusunda boyuna farklı istiflenmeleri nedeniyle çeşitli yapılar oluşmaktadır. Bu yapılar Şekil 2.8’de gösterilmektedir. Burada bulunan “P (Prizmatik)” ve “O (Oktehdral)” harfleri,  $\text{Na}^+$  iyonunun konumunu ifade ederken, “2” ve “3” sayıları ise birim hücrenin c eksenini doğrultusundaki  $\text{MeO}_2$  katmanlarının sayısını ifade etmektedir.



**Şekil 2.8.**  $\text{Na}_x\text{TMO}_2$  Katmanlı malzemelerinin yapıları ve faz geçişleri [80].

Şekil 2.8’de de görüldüğü üzere  $\text{Na}_x\text{TMO}_2$  katmanlı malzemelerin oksijen istifleme stilleri, O3 tabakalı fazlarda AB-CA ve BC olmak üzere üç tane  $\text{MeO}_2$  tabakası, P3 tabakalı fazlarda AB-BC ve CA olmak üzere üç tane  $\text{MeO}_2$  tabakası, P2 tabakalı fazlarda AB-BA olmak üzere iki tane  $\text{MeO}_2$  tabakası ve O2 tabakalı fazlarda ise AB-AC olmak üzere iki tane  $\text{MeO}_2$  tabakası arasına yerleşmiş olan  $\text{Na}^+$  iyonları şeklindedir. O3 tipi yapılar, uzay grubu  $R\bar{3}m$  olan 3R fazı olarak adlandırılırken, P2 tipi yapılar da uzay grubu  $p6_3/mmc$  olan 2H fazı olarak isimlendirilmektedir [5, 79, 80].

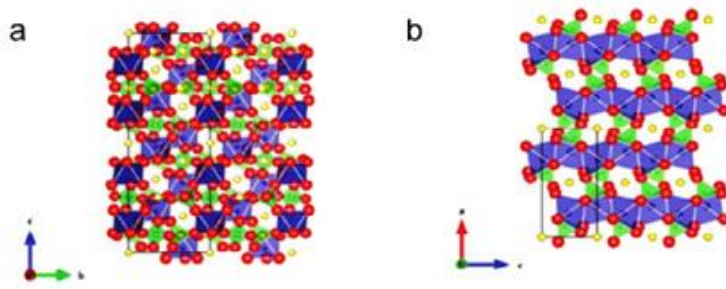
P2 ve O3 tipi yapılarıdaki altıgen kafesin düzlem içi distorsiyonunu göstermek için asal sembol (') kullanılmaktadır. Genellikle Na sayısı (x), P2 yapılarında 0,4 ile 0,7 arasında değişirken, O3 tipi yapılarında ise 0,7 ile 1 arasında değişmektedir. Hem P2 hem de O3

tipi malzemeler için  $\text{Na}^+$  ekstraksiyonu her zaman malzeme faz geçişine yol açmaktadır ve bazıları dönüşümsüzdür bundan dolayı ilgili kimyasal performans etkilenmektedir. P2 tipi yapı için, Me-O bağlarının kırılması ve  $\text{MeO}_2$  tabakalarının kayması nedeniyle, yeni oktahedral alanlar oluşur ve ilk faz, Şekil 2.8'de gösterildiği gibi oksijen yığınının orijinal ABBA yerine benzersiz ABAC oluşturduğu O2 tipi faza dönüşür. O3 tipi yapı için,  $\text{Na}^+$ 'nın bir kısmı O3 tipi yapıdan çıktığında, Me-O bağlarının kırılmadan ve  $\text{MeO}_2$  levhalarının kaymasından sonra prizmatik yerler ve oksijen istiflenmesi Şekil 2.8'de gösterildiği gibi ABCABC'den ABBCA'ya değişerek P3 tipi faza dönüşür [81]. Bazı durumlarda P3 fazı  $\text{Na}^+$  ekstraksiyonu olmadan direkt kristalleştirilebilir. Örneğin, P3 tipi  $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 'nun düşük sıcaklık, P2 tipi  $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 'nun ise yüksek sıcaklık fazları olduğu düşünülmektedir [82]. Fakat O3/P3-P2 tipi faz dönüşümü sodyum iyon piller için imkansızdır bunun nedeni ise bu faz dönüşümü için Me-O bağlarının kırılması ve yüksek sıcaklık gerekmesidir. Ayrıca, O3 tipinin faz geçişi daha karmaşık olmaktadır. Örneğin, O3 tipi  $\text{NaFe}_{0.45}\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ , O3-P3-P'3-O3' faz geçişi sırasında olumsuz etki göstermiştir. Bu nedenle, P2 tipi malzemeler genellikle O3 tipi malzemelerden daha basit faz geçişine maruz kalmakta ve P2 tipi malzemeler nispeten yüksek döngü stabilitesi ve hız kapasitesi sergilemektedir [81].

#### 2.4.2. Polianyonik bileşikler

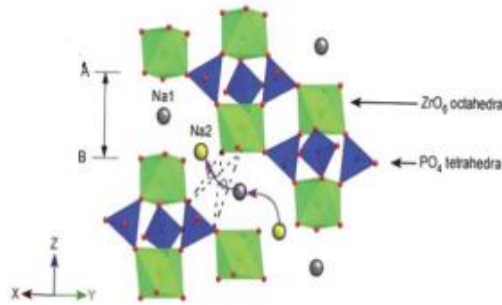
Polianyonik bileşikler, yapısal ve termal kararlılıklarının yanı sıra geçiş metal iyonlarının daha yüksek redoks potansiyeli nedeniyle araştırmacıların yoğun ilgisini çekmiştir. Yüksek döngü performansına sahip olan  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)^3$ 'un kristal yapısı Şekil 2.9a'da gösterilmiştir. Polianyonik bileşikler genel olarak Olivin  $\text{NaMPO}_4$  (M=Fe, Mn, vb.), NASICON-tipi  $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)^3$ , pirofosfatlar ve florofosfatlar şeklinde gruplandırılmaktadır [83–85].

Olivin yapıları  $\text{LiFePO}_4$ , lityum iyon pil uygulamaları için bir katot malzemesi olarak başarıyla ticarileştirildiğinden, sodyum analogu olivin  $\text{NaFePO}_4$ , yüksek teorik spesifik kapasitesi ve iyi voltajı nedeniyle sodyum iyon pil için iyi bir alternatif olmaktadır. Fakat katmanlı geçiş metal oksit grubu ile kıyaslandığında daha az iletkenlik gösterdiği bilinmektedir.  $\text{NaFeO}_4$  katot malzemesinin kristal yapısı Şekil 2.9b'de gösterilmiştir [85].



**Şekil 2.9.** Polianyonik bileşiklerin kristal yapısı: (a)  $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ve (b)  $\text{NaFePO}_4$  (Yeşil: Na, Mavi: V/Fe ve Kırmızı:O) [79].

NASICON-tipi katot malzemelerinin genel yapısı  $\text{NaM}(\text{PO}_4)$  (M: Co, Mn, Ni, V, Fe vb.) şeklinde olup kristal yapısı Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Büyük yapıya sahip olmasından dolayı  $\text{Na}^+$  iyonlarının hızlı bir şekilde iletimini sağlamaktadır. Bu kapsamda süper iyonik iletken olarak isimlendirilmektedir. Bu grupta en sık araştırılan malzeme ise  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 'dir. Yüksek kovalent 3D çerçevesi, kristal yapısı, yüksek teorik enerji yoğunluğu ( $\sim 400$  Wh/kg) ve termal kararlılığı için sodyum iyon piller için tercih edilmektedir [86].



**Şekil 2.10.**  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  bileşiğinin kristal yapısı (siyah ve kırmızı toplar  $\text{Na}^+$  iyonunun konumunu, oklar ise iletim yolunu temsil etmektedir) [86].

### 2.4.3. Prusya mavisi

İlk olarak Lu ve arkadaşları tarafından rapor edilen Prusya-mavi analogları (PBA), katmanlı geçiş metal oksitlerine ve polianyonik bileşiklere alternatif katot malzemeleri olarak araştırılmıştır [87]. Prusya mavisi analoglarının (PBA) genel formülü  $\text{Na}_2\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (M: Fe, Co, Mn, Ni, Cu vb.) şeklindedir. Açık çerçeve yapısı, bol redoks aktif bölge ve güçlü bir yapısal kararlığa sahip olan Prusya mavisi heksasiyanoferrat familyası içerisinde yer almaktadır. Özellikle, kafes içindeki geniş iyonik kanalları ve boşlukları nedeniyle PBA'lar kolay ve tersinir ekleme



reaksiyonları için sodyum iyon piller için alternatif katot malzemeleri olarak ilgi çekici olmuştur [88].

#### 2.4.4. Organik bileşikler

Organik elektrot malzemeleri, enerji verimli sentez süreci ve ucuz kaynaklar nedeniyle çevre dostu ve uygun maliyetlidir. Araştırma, organik bileşiklerin organik elektrolit içindeki yüksek çözünürlüğünden, düşük termal kararlılıktan ve zayıf elektronik iletkenlikten muzdariptir. Yüksek sıcaklıktaki SIB'lerde tetrasiyanoetilenin (TCNE) organik malzemelerinin elektrokimyasal aktiviteleri Ratnakumar ve diğerleri tarafından rapor edilmiştir, ancak TCNE konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, hızlı azalan enerji yoğunluğu ile zayıf kinetik problem ortaya çıkmıştır. Yang'ın grubu tarafından sentezlenen anilin/o-nitroanilin kopolimeri, 50 döngüden sonra başlangıç kapasitesinin %96'sını ( $180 \text{ mAhg}^{-1}$ ) koruyarak mükemmel kapasite tutmanın yanı sıra yüksek kapasiteler göstermiştir [89, 90].

#### 2.4.5. Katmanlı P2-tipi $\text{NaNiMnO}_2$

Sodyum katmanlı geçiş metal oksitleri, büyük kapasiteleri ve yüksek çalışma voltajları nedeniyle sodyum iyon piller için umut verici katot malzemeleri olarak kabul edilmiştir. 2001'de Lu ve arkadaşları,  $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 'nin yüksek çalışma voltajı ile büyük bir kapasite ( $\sim 165 \text{ mAhg}^{-1}$ ) sağladığını bildirdi [91]. Bundan sonra  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  üzerine yapılan sonraki araştırmaların çoğu,  $2.2 \leq V \leq 4.1$  ( $\sim 85 \text{ mAhg}^{-1}$ ) voltaj aralığındaki kapasiteye  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  redoks çiftinin katkıda bulunduğunu ve 4.2 V uzunluğundaki plato ( $\sim 80 \text{ mAhg}^{-1}$ ) etrafındaki kapasitenin  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  çifti ile ilişkili olduğunu bildirdi [92, 93]. 2017'de Ma ve arkadaşları, TM (TM: Geçiş metali)  $\text{Na}_{0.78}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$  bileşiğini tasarladı ve  $\text{Ni}^{2+}$ 'nin 4.1 V'a şarj edildiğinde  $\text{Ni}^{4+}$ 'e oksitlendiğini, 4.2 V'nin üzerindeki platoya ise TM boş pozisyonları nedeniyle  $\text{O}^{2-}/\text{O}_2^{n-}$  çiftinin hakim olduğunu kanıtlamıştır [94]. P2 tipi faz ancak sodyum iyonu eksik bileşiklerdeki gibi düşük Na/M oranı ( $\text{Na}/\text{M} < 1$ ) koşulları sağlanarak ve yüksek sıcaklıkta kalsinasyon ( $> 850 \text{ }^\circ\text{C}$ ) yoluyla elde edilebilir [95].  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  sistemlerinde gözlemlenen yapısal değişiklikleri oldukça başarılıdır. Burada malzemenin sodyum içeriği ile ortorombik tünel tipi bir yapı gösterir. Ek olarak, P2 tipi  $\text{Na}_{0.5}\text{MO}_2$  bileşiği,  $\text{Na}^+$  iyonunun daha büyük boyutunun spinel tipi yapıya dönüşmek için termodinamik bir itici gücün olmamasına yol açarak tabakalı bir faz geçişi sergiler. Bu sıra, geliştirilmiş çevrim kararlılığı elde etmeye yardımcı olur [96, 97]. Ayrıca, geçiş metallerinin  $\text{MO}_2$  tabakalarında birbirine karışması, SIB'ler için şarj-deşarj döngüsü

sırasında yapısal kararlılığı ve elektrokimyasal performansı artırır. Dahn ve ark. ve Carlier ve ark. tabakalı P2 tipi  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  ve  $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  malzemelerinin SIB'ler için katot olarak uygun olduğunu bildirmiştir [91, 95, 98]. Elektrokimyasal performanslarını daha da geliştirmek için birkaç dikkate değer çalışmada yapılmıştır [97]. Bununla birlikte, katyonların ve anyonların stokiometrik yük nötralizasyonu ile kabul edilebilir bir  $\text{Na}^+$  iyon içeriği aralığı için yapısal kararlılığı geliştirmek ve P2 tipi katotların kapasitesini artırmak için daha fazla araştırma gereklidir.

Geçiş metali katmanındaki aktif  $\text{Ni}^{+2}$  iyon ikamesi, yüksek potansiyelerde ( $>4$  V)  $\text{Mn}^{+3}$  iyonunun çözünmesini baskılayarak tabakalı yapıyı stabilize edebilir. Ayrıca,  $\text{Mn}^{+3}$  iyonlarının Jahn-Teller distorsiyonunun neden olduğu ciddi kapasite kaybının, tabakalı P2 tipi  $\text{Na}_{0.5}\text{MO}_2$  bileşiklerinin  $\text{Ni}^{+2}$  ikamesi ile en aza indirilebileceği bilinmektedir [99]. SIB'lerde  $\text{Na}_{0.5}\text{MO}_2$  bileşiklerinde ikame edilen  $\text{Ni}^{+2}$  ile ilgili çalışmaların az olduğu bilinmektedir.

## 2.5. Elektrolit

Sodyum iyon pillerde önemli bir yere sahip olan elektrolitler, anot ve katot elektrotları arasında aktarım ortamı yaratarak  $\text{Na}^+$  iyonlarının iletimini sağlar. Elektrolit, gözenekli bir ayırıcıdan iyon taşınmasını kolaylaştıran katot ve anot arasındaki temas ortamıdır. İyonlar elektrolit içinde çözülmüş varlıklar olarak bulunur ve ilgili elektrotlarda Faradaik reaksiyona (oksidasyon veya indirgeme) uğrar. Elektrolit, elektrik yalıtımı sağlarken yük transfer reaksiyonu için yeterli iyon içerir. İyonların hareket hızı, iyonların çözünme derecesinden ve mevcut zıt iyonların sayısından etkilenir [36, 83, 91]. Elektrolitler, tuzlar ve çözücülerden meydana gelir. İyi bir elektrolitin sahip olması gereken özellikleri;

- i. Elektrolitler, iyonları anot ve katot arasında etkin bir şekilde aktarmak için yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır.
- ii. Kısa devre ve kendi kendine enerji kaybını önlemek için düşük elektronik iletkenliğe sahip olmalıdır.
- iii. İşlem sırasında elektrolitin ayrışmasını önlemek için geniş elektrokimyasal pencereye sahip olmalıdır. Elektrokimyasal pencere, elektrolitin herhangi bir indirgeme veya oksidasyona uğramadığı voltaj aralığıdır. Şarj edilebilir pilin düzgün çalışmasına izin vermek için katot veya anotun şarj transfer reaksiyonuna girdiği voltajdan daha büyük olmalıdır.

- iv. Ayrıca zamanla tükenmemesi için pilin elektrotlar, akım toplayıcı, hücre ambalajı gibi tüm bileşenlerine kimyasal olarak inert olmalıdır.
- v. Aşırı sıcaklıklar, mekanik veya elektrokimyasal koşullar gibi zorlu koşullarda bütünlüğünü korumalıdır.
- vi. Elektrolitteki çözücü, iyonik iletkenliği desteklemek için düşük viskozite ile birlikte düşük erime ve yüksek kaynama noktasına sahip olmalıdır [37].

Tüm bu özellikler, özünde tuzun ve çözücünün doğasına ayrıca katkı maddelerinin olası kullanımına bağlıdır. Sodyum perklorat ( $\text{NaClO}_4$ ) ve sodyum heksaflorofosfat ( $\text{NaPF}_6$ ) gibi farklı sodyum tuzlarıyla kombinasyon halinde birkaç çözücü (Propilen karbonat-PC, Etilen karbonat-EC, Dimetil karbonat-DMC, Dimetoksietan-DME, Dietil karbonat-DEC, Tetrahidrofuran-THF ve Triglyme) ve çözücü karışımı (EC:DMC, EC:DME, EC:PC ve EC:Triglyme) ile elektrolit oluşturulmaktadır. Sodyum iyon pillerde kullanılan elektrolitler için tercih edilen tuzların ve çözücülerin özellikleri Tablo 2.2’de gösterilmektedir [8].

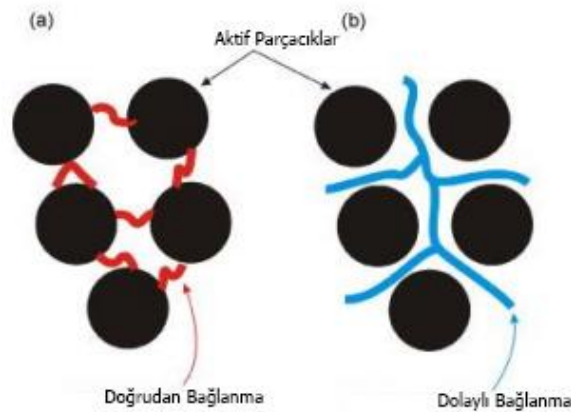
**Tablo 2.2.** Yaygın olarak kullanılan bazı sodyum tuzlarının ve organik çözücülerin temel özellikleri ( $M_w$ ; moleküler ağırlık,  $T_m$ ; erime sıcaklığı,  $\sigma_{max}$ ; maksimum iletkenlik,  $T_b$ ; kaynama noktası,  $T_f$ ; parlama noktası,  $\eta$ ; viskozite,  $\epsilon$ ; dielektrik sabiti) [100].

Tuz	$M_w$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [°C]	$\sigma_{max}$ [mS cm <sup>-1</sup> ] (solvent)		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.0	884	125 (H <sub>2</sub> O)		
NaClO	122.4	468	180 (H <sub>2</sub> O)		
NaBF <sub>4</sub>	109.8	384	1.5 (PC)		
NaPF <sub>6</sub>	167.9	300	6.8 (EC/DMC)		
NaTf	172.1	248	3.7 (EC/DMC)		
NaTFSI	303.1	257	8.8 (PC)		
NaFSI	203.3	118	15.1 (DME)		
Çözücü	$T_m$ [°C]	$T_b$ [°C]	$T_f$ [°C]	$\eta$ (cP) 25°C	$\epsilon$ 25°C
EC	36.4	248	160	19 (40°C)	89.78
PC	-48.8	242	132	2.53	64.92
DMC	4.6	91	18	0.59	3.107
DEC	-74.3	126	31	0.75	2.805
DME	-58	84	0	0.46	7.18
DEGDME	-64	162	57	1.06	7.4
TEGDME	-46	216	111	3.39	7.53

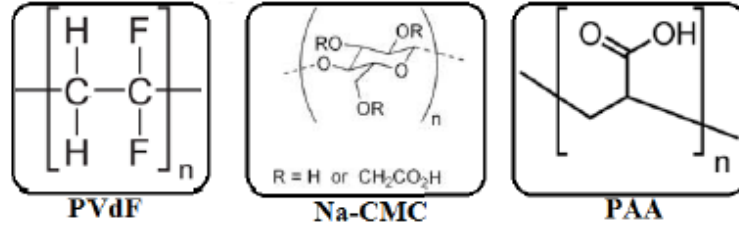
## 2.6. Bağlayıcılar

Elektrot performansını iyileştirmenin bir diğer önemli bileşeni, toz halindeki aktif malzemeler için kullanılan bir bağlayıcının seçimidir. Bağlayıcıların görevlerinden

biri, çeşitli pil bileşenlerini kompakt bir kompozit elektrotta bağlamak ve şarj-deşarj çevrimleri esnasında parçalanmasını engellemektir. Bağlayıcıların bağlanma işlevi, temelde iki farklı yolla elde edilebilir: (i) Bağlayıcı moleküllerin doğrudan bağlanması(adsorpsiyon) veya (ii) Bağlayıcı moleküllerin dolaylı bir şekilde bağlanması şeklindedir. Bağlanma çeşitleri Şekil 2.11’de gösterilmiştir. Elektrot kohezyonunu sağlamada her iki ilkenin de eşit derecede başarılı olduğu görülmektedir; belki de bilinen ana fark, doğrudan bağlama ilkesinin aynı bağlama işlevini elde etmek için daha az miktarda bağlayıcı gerektirmesidir. Ayrıca pil içerisinde bulunan aktif parçacıkların yüzey özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Bu amaçla, doğrudan bağlanma kabiliyetine sahip bağlayıcılar, inert bağlayıcılardan çok daha ilgi çekicidir. Bağlayıcı olarak genellikle Poliviniliden Florür (PVdF), Sodyum Karboksimetil Selüloz (Na-CMC) ve Poliakrilik Asit (PAA) tercih edilmekte olup bu bağlayıcıların yapısı Şekil 2.12’de gösterilmektedir. Poliviniliden florür veya poliviniliden diflorür (PVDF), viniliden diflorürün polimerizasyonu ile üretilmekte olup reaktif olmayan ve saf bir termoplastik floropolimerdir. Floropolimer ailesindeki özel bir plastik malzemedir. Diğer floropolimerlerle karşılaştırıldığında, 177 °C civarındaki nispeten düşük erime noktası nedeniyle daha kolay bir erime işlemine sahiptir. Karboksimetil selüloz olarak genellikle sodyum tuzu kullanılmaktadır. Na-CMC bağlayıcı ise, doğal polimerler olarak selülozdan türetilen çevre dostu ve ucuz bir malzemedir. Elektrokimyasal reaksiyon işlemi sırasında, Na-CMC bağlayıcı, elektrot yüzeyindeki katı elektrolit arayüzü (SEI) pasif tabakasını iyileştirmede önemli bir rol oynayabilir, bu da tersinmez kapasiteyi azaltır ve daha iyi bir çevrim ömrü sağlar [8, 36].



**Şekil 2.11.** Bağlayıcıların bağlanma işlevi a) doğrudan bağlanma b) dolaylı bağlanma [8].

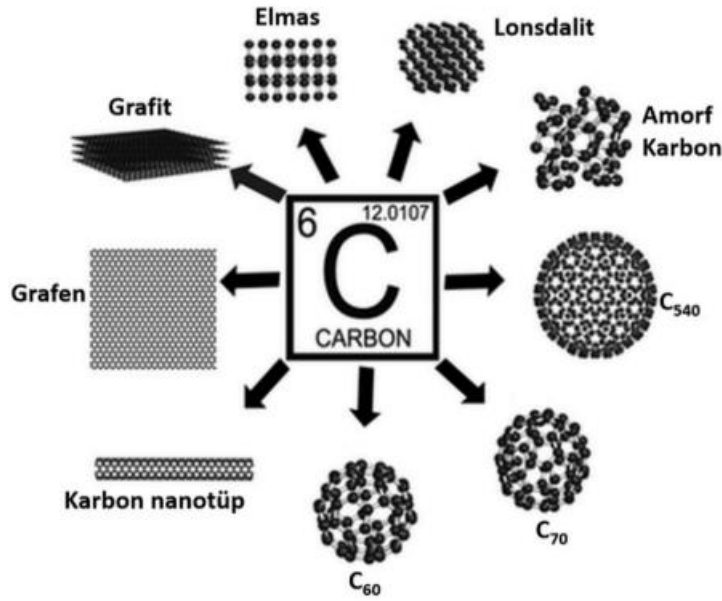


**Şekil 2.12.** Tercih edilen bağlayıcılar: Polivivnilden Florür (PVdF), Sodyum Karboksimetil Selüloz (Na-CMC) ve Poliakrilik Asit (PAA) [8].



### 3. SODYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN KARBON ESASLI TAKVİYE ELEMANLARI

Yerkabuğunun yaklaşık %0,2'sini oluşturan ve doğada çok fazla miktarda bulunan karbon (C), periyodik tablonun 4A grubunda yer alan ametal bir elementtir. Karbon atomlarının kendi aralarında bağlanma gerçekleştiren elektron sayısına göre sp, sp<sup>2</sup> ve sp<sup>3</sup> olmak üzere üç farklı bağlanma geometrisi gösterirler. Bu bağlanma geometrilerine göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Ayrıca karbon elementinin birden fazla allotropu bulunmaktadır. Karbon elementinin allotropları Şekil 3.1'de gösterilmiştir [96, 97].



Şekil 3.1. Karbon elementinin allotropları [101]

#### 3.1. Grafen Özellikleri

Grafitin yapı taşı olan grafen, bal peteği formunda altıgen bir kafes içinde düzenlenmiş bir atom kalınlığında bir karbon atomu tabakasıdır. Günümüzde grafen çok ince olması ve çok yüksek dayanıma sahip olmasıyla bilinmekte ve dikkat çekmektedir. Bunların yanısıra yüksek ısı/elektrik iletkenliğine, ışık emme özelliğine ve entegrasyon potansiyeline sahip olarak hafif bir malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. Grafenin

özelliklerinin diğer karbonlu malzemelerle kıyaslanması Tablo 3.1'de gösterilmektedir.

**Tablo 3.1.** Grafenin diğer karbonlu malzemelerle karşılaştırılması [101].

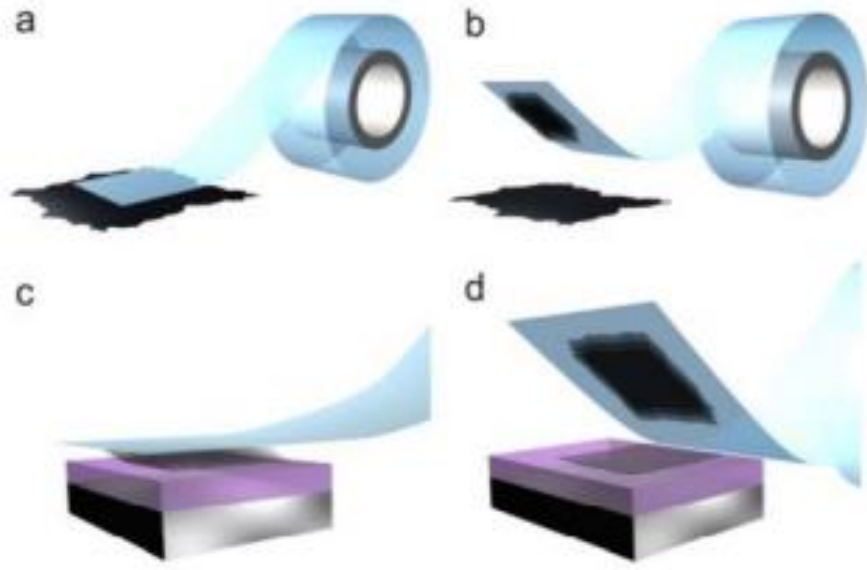
Özellikler	Grafen	Karbon nanotüp	Fulleren	Grafit
<b>Boyut</b>	2	1	0	3
<b>Hibridizasyon</b>	sp <sup>2</sup>	Çoğunlukla sp <sup>2</sup>	Çoğunlukla sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup>
<b>Sertlik</b>	Çok Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek
<b>Dayanıklılık</b>	Esnek, Elastik	Esnek, Elastik	Elastik	Esnek, Elastik değil
<b>Deneysel Mukavemet (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	~ 1,500	~1,300	80-90	~10-20
<b>Elektriksel İletkenlik (S cm<sup>-1</sup>)</b>	~2,000	Yapıya bağlı	10 <sup>-10</sup>	Anizotropik
<b>Termal İletkenlik (W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)</b>	4,840-5,300	3,500	0,4	Anizotropik

## 3.2. Grafen Sentez Yöntemleri

### 3.2.1. Mekanik soyma yöntemi

Grafen üretim yöntemleri arasında yer alan mekanik soyma yöntemi ile tek katmanlı grafen elde edilmesi Geim ve Novoselov tarafından geliştirilen ilk yöntemdir. Scotch bant yöntemi ile grafen elde edilmesi Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Grafit yapısı, grafen katmanlarının Van der Waals bağları ile bağlanması sonucu oluşur. Van der Waals bağlarının zayıf olması sayesinde grafiti oluşturan grafen katmanlarını ayırmak kolay ve uygulanabilir [98, 99].

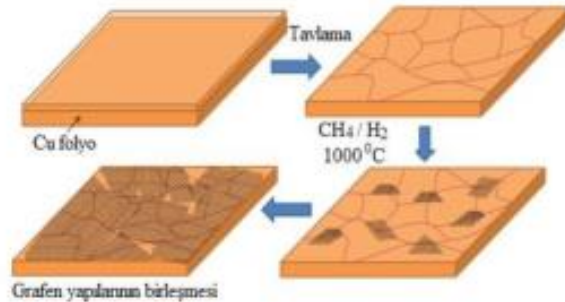




**Şekil 3.2.** Scotch bant kullanarak grafinin grafitten mekanik soyulmasının şematik gösterimi (a) bandın yapıştırılması, (b) bandın kaldırılması, (c) bandın yüzeye bastırılması, (d) grafinin transferi işlem adımları

### 3.2.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

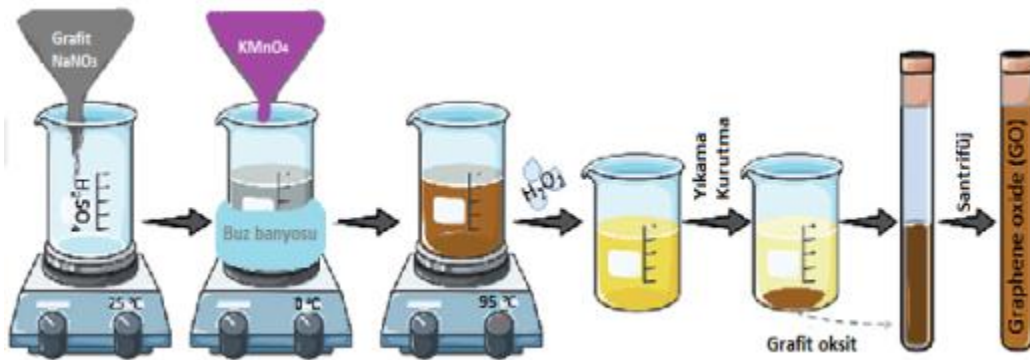
Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD), potansiyel olarak büyük ölçekte nispeten yüksek kalitede grafit üretebilen bir yöntemdir. Bu yöntem, hem tek ve çok katmanlı hem de daha kontrollü olması nedeniyle grafit üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. CVD yöntemi, altlık üzerine hidrokarbon gazı salınımı sonucu gerçekleşmekte olup yapılan işlem sıcak kapalı bir hücrede uygulanır. Isıtılan gazlar altlık ile temas etmesi sonucu altlık yüzeyinde çözünür daha sonrasında soğutulan altlık yüzeyine çöktürülür (Şekil 3.3). CVD yöntemi ile grafit tabakalarının biriktirilmesi için ilk olarak Nikel altlık kullanılmıştır [105]. CVD yönteminde altlık olarak, geçiş metallerin (Cu, Ni, Pd, Ru ve Ir vb.) kullanılması nedeniyle en fazla çeşitliliğe sahip olan bir yöntem olmaktadır [106].



**Şekil 3.3.** Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi İle Grafit Sentezi [103].

### 3.2.3. Kimyasal indirgeme yöntemi

İngiliz bilim insanı Brodie, 1859 yılında %96 karbon içeren grafit tozuna ilave ettiği nitrik asit ve potasyum klorat ile gerçekleştirdiği deney sonucunda grafitin toplam ağırlığının arttığını bulmuştur. Deney sonucu elde edilen malzemeyi karakterize edildiğinde yeni bileşimin yaklaşık %38 oksijen, %2 hidrojen ve %60 karbondan oluştuğunu tespit etmiş ve bu sonuç kapsamında grafitin oksitlenebilir olduğunu bulmuştur [107]. İlerleyen yıllarda Staudenmaier, Brodie'nin gerçekleştirdiği deneyi geliştirmek için çalışmalarda bulunmuş ve Brodie'den farklı olarak eklenen karışımı reaksiyon sırasında kademeli olarak eklemiş ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile karışımın asitliğini artırmıştır. Deney sonuçlarına bakıldığında farklı sonuçlar elde edilmemesine rağmen Staudenmaier reaksiyonun tek bir reaktör içinde gerçekleşmesini böylece daha pratik bir yol izlenmesini bulmuştur [103, 104]. Yaklaşık 60 yıl sonra ise Hummers ve Offemann, sodyum nitrat, sülfirik asit ve potasyum permanganat kombinasyonu ile çok daha etkili ve güvenli grafit oksit üretimine yol göstermiştir [110]. Literatüre bakıldığında grafit oksitten grafen sentezi için genellikle Hummers metodu kullanılmaktadır. Kullanılan bu metotta grafit, sülfirik asit içerisinde sodyum nitrat ve potasyum permanganatla oksitlenme işlemi (denklem 3.1 ve 3.2) gerçekleştirir ve reaksiyonlar sonucu grafit oksite dönüşür [111].

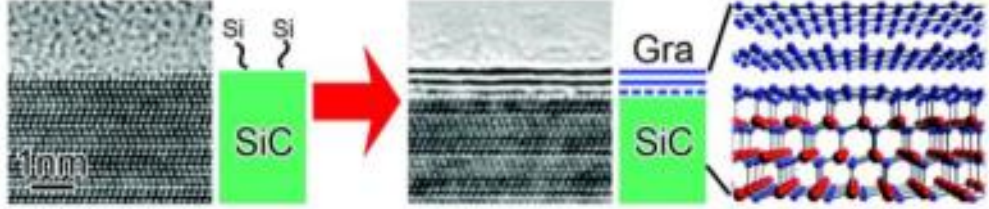


Şekil 3.4. Kimyasal indirgeme yöntemi ile grafen oksit üretim aşamaları [111].

### 3.2.4. Epitaksiyel büyüme yöntemi

Grafenin üretim yöntemlerinden bir diğeri ise epitaksiyel büyüme sentezi olarak isimlendirilmektedir. Epitaksiyel büyüme, grafenin silisyum karbür (SiC) üzerine büyütülmesi ile bilinmektedir. Söz konusu yöntemde belirtilen şartlara göre 1150-

2000 °C sıcaklıklarında ısıtılması sonucu silisyum desorpsiyonu meydana gelirken karbonlar epitaksiyel bir şekilde birleşip grafeni oluşumunu sağlamaktadır. Epitaksiyel büyüme yöntemi Şekil 3.5’de gösterilmektedir. Bu yöntemde işlem gereği çok katmanlı grafen oluşur ve oluşan bu grafen katmanlarının sayısı SiC tabakasının kalınlığına bağlıdır [97, 107].



**Şekil 3.5.** Epitaksiyel Büyüme Yöntemi [102].



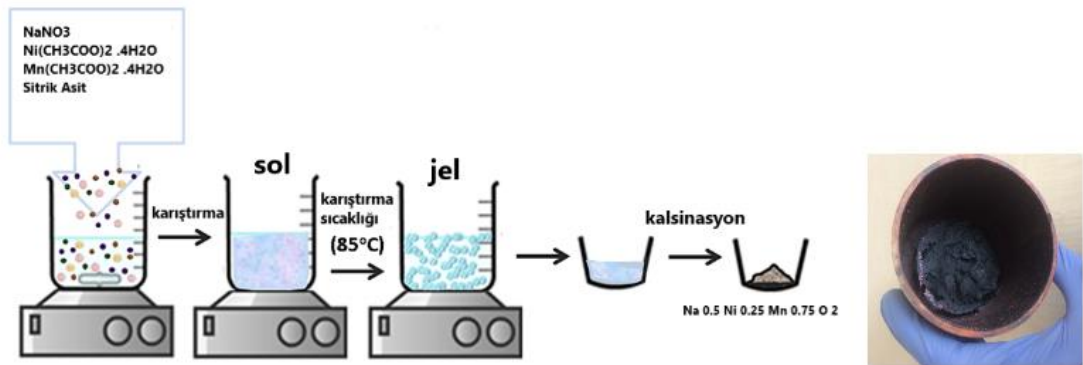
## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Genel Bakış

Bu tez çalışmasında  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  katot malzemesi sol-jel yöntemi ile grafen ise Hummers methodu ile üretilmiştir. Daha sonra numune X-ışını kırınımı (XRD), Raman Spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi bir dizi teknikle karakterize edildi. Elektrokimyasal ölçümler ise elektrot hazırlığı ve yarım hücre montajı yapıldı.

### 4.2. $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ Tozunun Sentezi

Stokiyometrik oranlardaki  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich) distile suda çözülerek solüsyon elde edilmiştir. Daha sonra 3 mol sitrik asit sulu solüsyonu bu solüsyona 2 saat içinde hem damlatılıp hem de yüksek hızda karıştırılarak ilave edilmiştir ve etilendi amin kullanılarak pH seviyesi 8-9 civarında dengelenmiştir. Bu homojen çözelti  $85^\circ\text{C}$ 'de 6 saat sürekli karıştırılarak konsantre hale getirilmiştir ve jel elde edilmiştir. Daha sonra vakumlu etüvde  $120^\circ\text{C}$ 'de 12 saat tutularak kurutma işlemi gerçekleştirilmiş olup sonrasında bu jel  $400^\circ\text{C}$ 'de 5 saat, ardından  $900^\circ\text{C}$ 'de 12 saat hava atmosferinde kalsinasyona tabi tutulmuştur. Son ürün  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  elde edilmiştir.



Şekil 4.1. Katot malzemesinin üretimi

### 4.3. Grafen Oksit Üretimi

Sentezlenen grafen, modifiye edilmiş Hummers methodu kapsamında gerçekleştirilmiş olup yöntemde pulcuklu grafit kullanılmıştır. İşlemden önce pulcuklu grafit ön işleme tabii tutulmuştur. Gerçekleştirilen ön işlemden önce beher içerisine, 50 ml'lik 3:1 oranında HNO<sub>3</sub> (nitrik asit %65, Merck): H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (%95 – 97, Sigma-Aldrich) çözeltisine 1 gr grafit eklenip manyetik karıştırıcı üzerinde kuvvetli bir şekilde (3 saat boyunca) karıştırılmıştır. Çözeltinin içerisindeki grafitin iyice çözünüp, homojen bir dağılıma sahip olmasından sonra çözelti pH derecesini nötr seviyeye getirene dek saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama sonrası nötr pH derecesine sahip olan ürün 12 saat etüvde tutularak kurutulması sağlanmıştır. Ön işlemin ardından kurutulmuş ürün kül fırında 850 °C'de 120 sn boyunca ısıtılma tabii tutulmuştur. Daha sonra 0,5 g NaNO<sub>3</sub> (Sodyum nitrat, Sigma Aldrich) ilaveli 23 ml'lik sülfürik asit çözeltisi içerisine ısıtılma işlemi görmüş malzeme eklenerek 3 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Oksidasyon işleminden sonra soğutulma için ürün buz banyosuna (0 °C) tabii tutulmuştur. Daha sonra istenilen soğuma derecesine gelen karışıma 3,5 gram KMnO<sub>4</sub> (Potasyum permanganat, Merck) yavaş bir şekilde ilave edildi ve işlem sırasında sıcaklığın 20 °C'ye ulaşması engellenmiştir. Buz banyosundan alınan çözelti tekrardan manyetik karıştırıcıya alındı ve kıvam yoğunlaşana kadar karıştırma işlemi devam etmiştir. Daha sonra kıvamı yoğunlaşan çözeltiye 46 ml saf su çok yavaş bir şekilde eklenerek sıcaklık 98 °C'ye çıkarılmıştır ve 15 dk boyunca bekletilmiş olup damlama bittikten sonra çözelti 30 dk daha karıştırma işlemine tabii tutulmuştur. Çözeltinin rengi sarımtırak yeşil gibi bir renk olana kadar 12 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Hidrojen peroksit, Sigma Aldrich) ilaveli 140 ml'lik saf su çözeltiye eklenmiştir. İşlem tamamlandıktan sonra çözeltiye 140 ml saf su ilave edildi ve 1 gece boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonucu çözelti ilk olarak 100 ml'lik HCl (Hidroklorik asit, Sigma-Aldrich) çözeltisi ile daha sonrasında ise çözelti saf su ile yıkanarak pH nötr seviyelere getirilmiştir. Son olarak işlem görmüş malzeme, etüvde kurutulma işlemine tabii tutulmuştur.

### 4.4. Numune Karakterizasyonu

Bu yüksek lisans çalışmasında üretilen grafen takviyeli Na<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> faz bileşenlerinin analizi için X-ışını kırınımı kullanılmıştır. Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) radyasyonu kullanılarak analiz edilmiştir. Tarama, 10° ile 90° arasında 2 °dk'lık hızla

gerçekleştirilmiştir. Moleküler tanımının analizi için Raman Spektroskopisi ölçüm tekniği (Kaiser Raman RXN1) gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tozların yüzey morfolojisi, alan emisyon taramalı elektron mikroskopisi ile incelenmiştir.

#### 4.4.1. X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınım analizi (XRD), bir malzemenin kristalografik yapısı, kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi sağlayan tahribatsız bir tekniktir. Malzemenin her fazı, malzemenin özel kimyası ve atomik düzeni nedeniyle benzersiz bir kırınım modeli üretir. Kırınım modeli, her fazın kırınım modellerinin basit bir toplamıdır. Epp'e göre, numune materyalindeki kusur kırınımlı sinyalin modelini etkiler. Bu durumda, numunenin kusurlu olmasına katkıda bulunan faktörler, bileşim heterojenliği, kristal yapı kusurları, mikro lekeler ve kristalit boyutu olacaktır [113]. XRD kırınım modelinden malzemenin kristal fazının türü ve miktarı belirlenebilir.

Genel olarak, XRD karakterizasyonunun kırınım modelinin kalitatif faz analizi, çok çeşitli kristal numunelerde bir malzemenin faz tanımlamasını kolaylaştırmak için Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (ICDD) gibi standart kristalografik veritabanları ile karşılaştırılmaktadır [114].

XRD hesaplamalarında kullanılan Bragg denklemi (4.1) aşağıda belirtilmektedir.

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (4.1)$$

d: kafes düzlemleri arasındaki mesafeyi,  $\lambda$ : gelen ışının X-ışını dalga boyunu, n: tam sayı katsayısını ve  $\theta$ : kafes düzlemi ile gelme açısını ifade etmektedir [114].

#### 4.4.2. Raman spektroskopisi

Raman Spektroskopisi, kimyasal yapı, faz ve polimorfi, kristallik ve moleküler etkileşimler hakkında ayrıntılı bilgi sağlayan, tahribatsız bir kimyasal analiz tekniğidir. Işığın bir malzeme içindeki kimyasal bağlarla etkileşimine dayanmaktadır. Bir Raman spektrumu, Raman saçılan ışığın yoğunluğunu ve dalga boyu konumunu gösteren bir dizi tepe noktasına sahiptir [115], [116].

Raman spektroskopisi, bir malzemenin kimyasal yapısını inceler ve aşağıdakiler hakkında bilgi sağlar [115], [117]:

- a. Kimyasal yapı ve kimlik
- b. Faz ve polimorfizm
- c. İçsel stres/gerilme

#### d. Kirlenme ve safsızlık

Tipik olarak bir Raman spektrumu, belirli bir molekül veya malzeme için farklı bir kimyasal parmak izidir ve malzemeyi çok hızlı bir şekilde tanımlamak veya diğerlerinden ayırt etmek için kullanılabilir [117].

Raman spektroskopisinin sağladığı avantajlar ise aşağıda sıralanmıştır [116].

1. Maddenin her üç hali içinde uygulanabilir.
2. Hiçbir numune hazırlama işlemine gerek yoktur.
3. Her bir maddeden elde edilen spektrum benzersiz olduğu için maddelerin tanınması için kullanılabilir.
4. Molekül üzerinde bozucu etkisi yoktur.
5. Vakum ortamında çalışmayı gerektirmez.
6. Kısa zaman aralıklarında Raman spektrumları kaydedilebilir.
7. Sulu ortamlarda spektrumlar kolayca kaydedilebilir. IR de bu özellik yoktur.
8. Cam kaplar kullanılabilir (Normal Raman).
9. Fiber optik kablolar kullanılarak spektrum alınabilir.
10. Hızlı analiz sağlar.

#### 4.4.3. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM)

Alan emisyon taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM), malzemelerin mikro yapı görüntüsünü yakalamak için kullanılan ileri bir teknolojidir. FE-SEM tipik olarak yüksek vakumda gerçekleştirilir, çünkü gaz molekülleri elektron demetini ve görüntüleme için kullanılan yayılan ikincil ve geri saçılmış elektronları bozma eğilimindedir. FE-SEM analizi ile farklı büyütme ölçeklerinde topografik ve elementel bilgiler elde edilir. Böylece FE-SEM analizinden elde edilen görüntülerden numunenin tane boyutu ve yerleşimi belirlenmektedir [118, 119].

#### 4.5. Elektrot Hazırlığı ve Pillerin Montajı

##### 4.5.1. Katot elektrotunun hazırlanması

Elektrot, NMP'de %5 PVdF, %15 karbon (Timcal), %80 grafit takviyeli  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  aktif malzeme ile elde edilen bulamaç 15  $\mu\text{m}$  kalınlığında Al folyo



üzerine doktor blade isimli sıvama aparatı ile kaplanmıştır. Sıvama işlemi sonrasında oluşan ürünler 12 saat boyunca ve 120 °C’de vakumlu etüvde kurutulmuştur.

#### **4.5.2. Anot için sodyum elektrotlarının hazırlanması**

Bu çalışmada üretilen grafen takviyeli  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  katoduna karşılık anot elektrodu için sodyum metali kullanılmıştır. Anot elektrodunun hazırlık işlemi MBraun MB10 Compact marka eldivenli kutu içerisinde yapılmıştır bunun sebebi ise kullanılan sodyum metalinin suya ve neme karşı hassasiyetinin fazla olmasıdır. Daha sonra sodyum metalleri, yarım hücre montajında kullanılacak olan 2032 buton pil boyutlarına uygun bir ölçüde kalıplanarak buton pil yapımına uygun hale getirilmiştir.

#### **4.5.3. Elektrolit hazırlığı**

Elektrolit, 1 M  $\text{NaClO}_4$ , etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC) çözeltisinden oluşmaktadır. Çözeltinin oranı (1:1) şeklinde olup işlem eldivenli kutu içerisinde hazırlanmıştır.

#### **4.5.4. Yarım hücre montajı**

İşlemden kullanılan 2032 buton pillerin üretimi argon gazı atmosferinde eldivenli kutu içerisinde gerçekleştirilmiştir. Buton pilin oluşmasını sağlayan bileşenler; pozitif kapak, katot (çalışma elektrodu), anot (metalik sodyum), elektrolit, seperatör, yay ve negatif kapaktır. Separatör olarak cam fiber tercih edilmiştir. Katot elektrotlar CR2032 pil boyutuna uygun olarak kesilmiş olup pozitif kapağa yerleştirilmiştir. Daha sonra elektrot üzerine az miktarda hazırlanmış olan elektrolit damlatılarak katot elektrodunun ıslanması sağlanmıştır. Katot elektrodunun üzerine cam fiber koyularak anot elektrodu ile teması engellenmiş olup böylece kısa devre oluşumu önlenmiş ve iyon geçişinin kolay bir şekilde gerçekleşmesi sağlanmıştır. Bir önceki adımda ki gibi seperatör üzerine elektrolit damlatılmıştır. Son olarak seperatörün üzerine sırasıyla karşıt elektrot olan sodyum metali, yay ve negatif kapak yerleştirilmiş ve presleme işlemi yapılmıştır. Yarım hücre montajı tamamlanan piller 12 saat yaşlandırma işlemine tabi tutulduktan sonra elektrokimyasal testler için hazır hale gelmiştir.



Şekil 4.2. Yarım hücre montajı [120].

#### 4.6. Elektrokimyasal Ölçümler

Galvanostatik şarj/deşarj çevrim testleri, oda sıcaklığında 0.5 C hızında  $\text{Na}^+/\text{Na}$ 'ya karşı 2.2-4 V çalışma potansiyeli aralığında, CV testleri,  $0,2 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında ve 2.6-4 V ( $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) çalışma potansiyeli aralığında, Empedans testleri ise 100 kHz ila 50 mHz frekans aralığında yapılmıştır. CV ve empedans testleri Gamry Instrument Version 5.67 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Galvanostatik şarj-deşarj testleri, toplam çevrim sayısı 250 olarak belirlenmiştir. İşlem MTI BST8-MA pil test cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

##### 4.6.1. Çevrimsel voltogram testi (CV)

Döngüsel voltametri (CV), bir sistemin bir elektrokimyasal reaksiyonda tersinir ve tersinmez davranışını belirlemek için en yaygın kullanılan elektroanalitik tekniklerden biridir. CV, çalışan bir elektrotun potansiyelinin çevrilmesi ve karşılık gelen akımın ölçülmesiyle gerçekleştirilir. Deneyde, çalışma potansiyeli zamana karşı doğrusal olarak artırılır ve önceden ayarlanmış potansiyel değerine ulaşıldıktan sonra, çalışma potansiyeli ters yönde yükseltilir ve başlangıç potansiyeline geri döner. Bu tür potansiyel artış ve azalma döngüleri, gerektiği kadar tekrar edilebilir. Potansiyel değişim hızı, tarama hızı olarak bilinir ve çalışan elektrot ile referans/karşı elektrot arasındaki potansiyel, çalışma potansiyeli olarak adlandırılır. Bir CV grafiğinden, redoks potansiyelleri ve elektrokimyasal reaksiyon hızları hakkında bilgi belirlenebilir [120].

#### **4.6.2. Galvanostatik şarj-deşarj**

Pillerin galvanostatik çevrimi sırasında, şarj ve deşarj akımı genellikle pil kapasitesinden hesaplanan bir C-oranıyla ifade edilir. C oranı, bir pilin maksimum kapasitesine göre şarj edilme veya boşalma hızının bir ölçüsüdür. Örneğin, 1 C'lik bir C oranı, pili bir saat içinde tamamen şarj etmek veya boşaltmak için gerekli akımın uygulandığı veya pilden boşaltıldığı anlamına gelir. Pil araştırmasında, bir pili on saatte şarj etmek ve boşaltmak için 0,1 C'lik bir C oranı kullanmak yaygındır. Kapasite Amper/saat olarak ifade edildiğinden, bir pili şarj etmek veya boşaltmak için gerekli akımı hesaplamak kolaydır. Ayrıca teorik kapasiteden, şarj/deşarj oranı belirlenebildiğinden dolayı elde edilen sonuçlarla anodik ve katodik performans değerlendirilebilir [83, 118].

#### **4.6.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi**

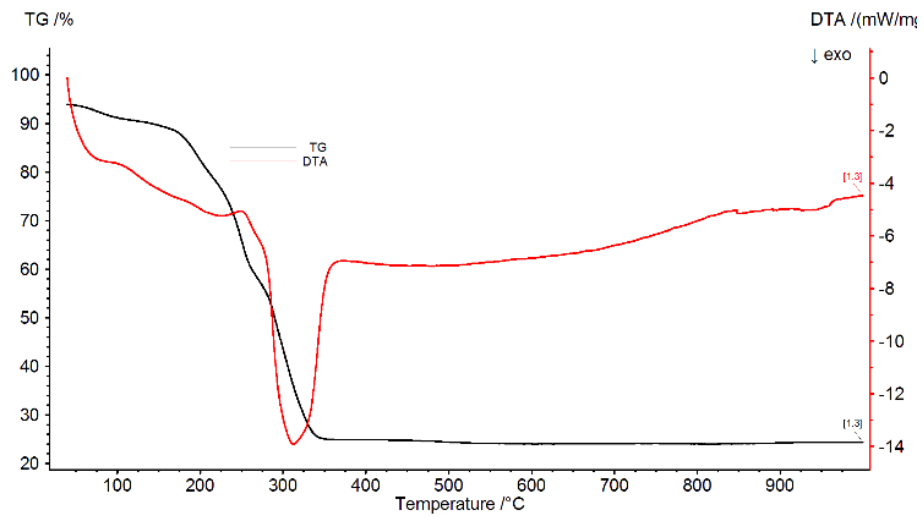
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektron transferi, kütle aktarımı ve kimyasal reaksiyonlar gibi birleştirilmiş elektrokimyasal süreçlerin karmaşık bir dizisini incelemek için kullanılmaktadır. EIS tekniğinin önemli bir avantajı, ölçülen özellikleri önemli ölçüde bozmadan çok küçük genlikli sinyalleri kullanma olasılığının olmasıdır. Bir EIS ölçümü yapmak için, bir numuneye 0,001 Hz ila 100.000 Hz frekans aralığında küçük bir genlik sinyali, genellikle 5 ila 50 mV arasında bir voltaj uygulanır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile elde edilen Nyquist eğrilerinden yola çıkarak malzeme yüzeyinin gözenek yapısı hakkında bilgi edinilebilir.



## 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 5.1. TG-DTA Analizleri

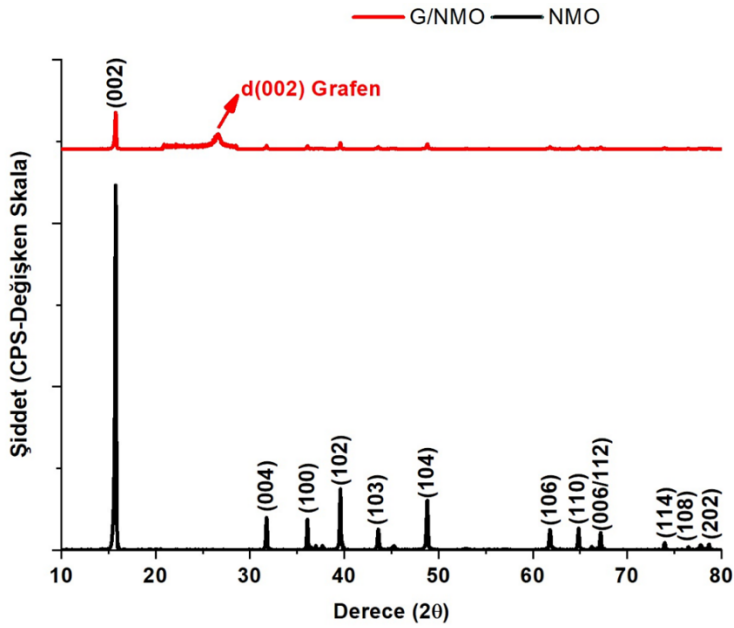
Hava atmosferi altında kararlı geçiş metal oksit oluşumunu göstermek için TGA ve DTA profilleri Şekil 5.1’de gösterilmektedir [99].  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  malzemesinin oluşumu yaklaşık 400 °C’de gerçekleştiği eğrilerden açık bir şekilde görülmektedir. 170 °C’nin altındaki ağırlık kaybı (~%5), yüzeylerde adsorbe edilen fiziksel suyun ve nemin uzaklaştırılmasını gösterirken, 180 °C ile 240 °C arasındaki keskin ağırlık kaybı (~%35) sitrik asidin ayrışarak yapıdan uzaklaşmasını, 240 °C ile 400 °C arasında yaklaşık %40 ağırlık kaybının eşlik ettiği güçlü bir kimyasal reaksiyon ise asetat öncülerinin ayrışmasını ifade etmektedir. Geçiş metali oksit ( $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ ) oluşumuna yol açan eşzamanlı oksidasyon-ayırışma reaksiyonlarından dolayı bu aşamada %75’ten fazla ağırlık kaybı meydana gelmektedir. DTA eğrisinde 180 °C’nin altında gözlemlenen geniş bir endotermik tepe noktası ve 270 °C’de küçük bir ekzotermik tepe noktası, TGA sonuçlarıyla iyi bir uyum içindedir. 325 °C’de meydana gelen ekzotermik pik, geçiş metal oksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, TGA sonuçlarında geçiş metal oksidin ( $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ ) termal stabilitesini gösteren 400 °C’den sonra ağırlık kaybı gözlemlenmemiştir.



Şekil 5.1.  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  tozlarına ait TG ve DTA eğrileri

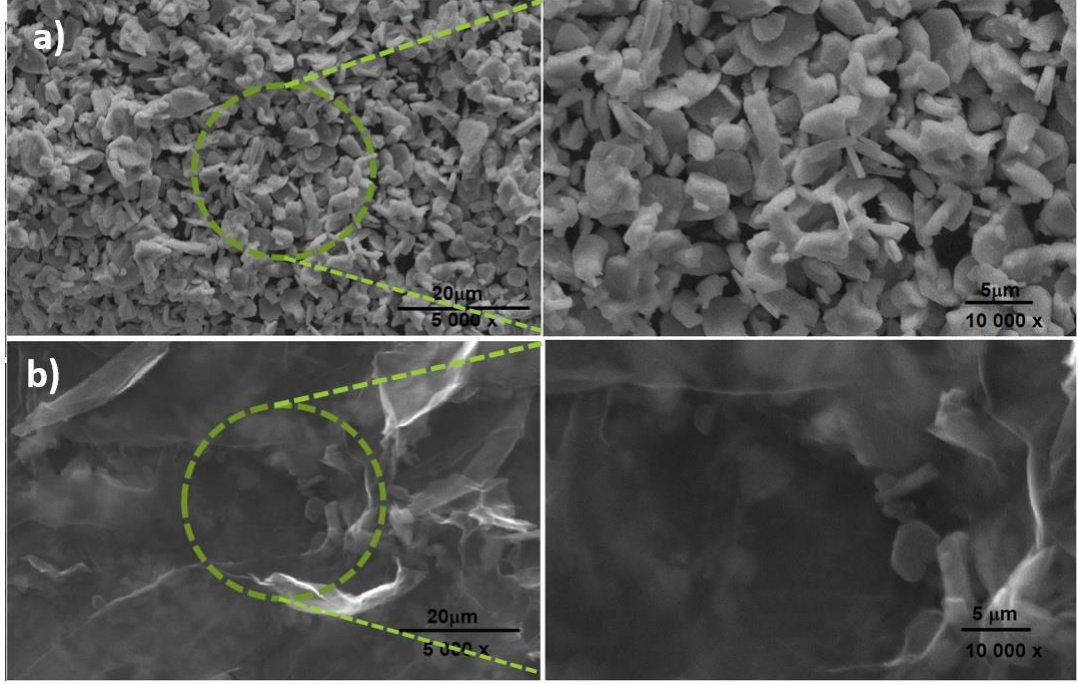
## 5.2. X-ışınları Analizleri

Bu tez çalışması kapsamında sol-jel ile üretilmiş olan  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 'a ait XRD analizi sonucu Şekil 5.2'de gösterilmektedir. JCPDS# 00-054-0894'e kart numarasıyla uyumlu olarak endekslenen XRD analizine göre gözlemlenen güçlü tepe noktaları, P63/mmc uzay grubu ile P2 tipi yapıya endekslenmektedir. P2 fazlı katmanlı oksit,  $\text{MO}_6$  ( $M = \text{Ni}, \text{Mn}$ ) oktahedrayı paylaşan kenardan yapılmış  $\text{MO}_2$  plakalarından oluşmaktadır. Yapıda  $\text{Na}^+$  iyonları,  $\text{NiO}_6$  ve  $\text{MnO}_6$ 'nın düzenli hibrit oktahedral katmanları arasındaki trigonal prizmatik yerleri ve yığınları işgal etmektedir. Elde edilen XRD kırınım desenleri ikincil fazlar olmaksızın numunenin oldukça kristalli bir şekilde elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca  $2\theta = 38^\circ, 46^\circ, 53^\circ$  ve  $58^\circ$ 'de kırınım tepe noktaları gözlenmediği için katmanlı P3 tipi fazı yapıda mevcut değildir. P2 tipi faz oluşumu için yüksek sıcaklıkta kalsinasyon ( $>850^\circ\text{C}$ ) işlemi gelişmiş elektrokimyasal performans elde etmeye yardımcı olmaktadır [91].



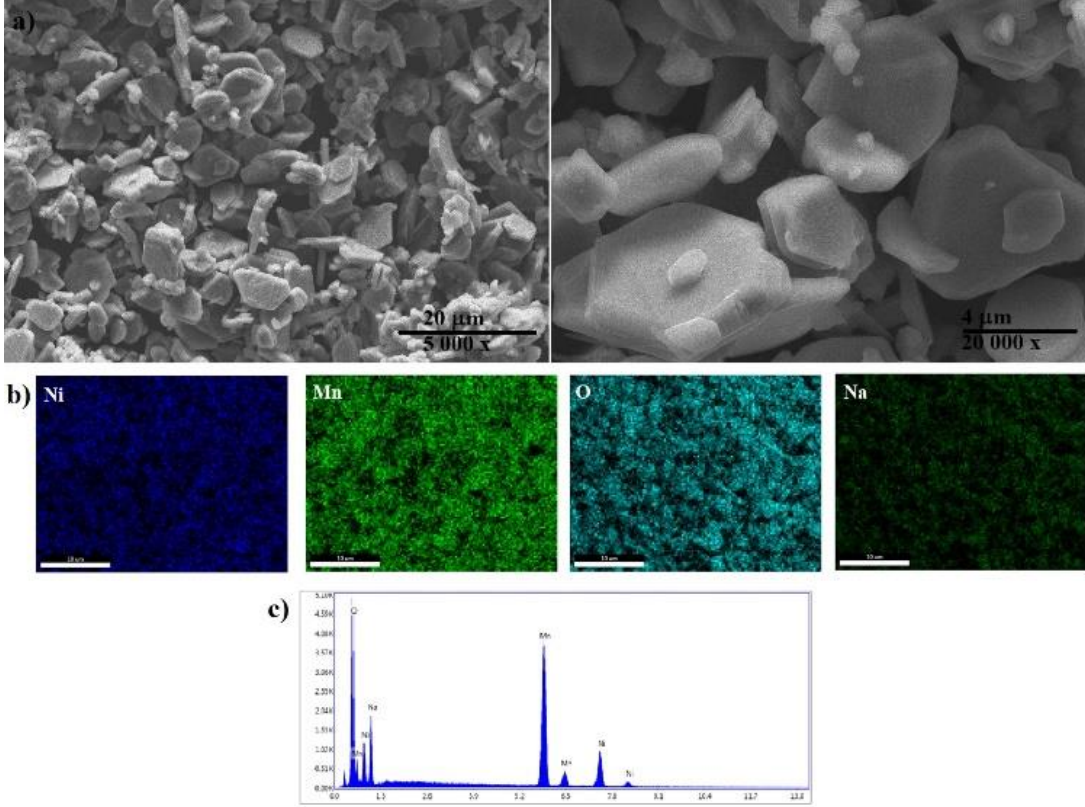
**Şekil 5.2.**  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  ve G/  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  katot elektrotlarına ait XRD analizi

### 5.3. FESEM ve EDS Analizleri



**Şekil 5.3.** a) Na<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> tozlarına ait farklı büyütmelerde FESEM görüntüsü, b) G/ Na<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> tozlarına ait farklı büyütmelerde FESEM görüntüsü

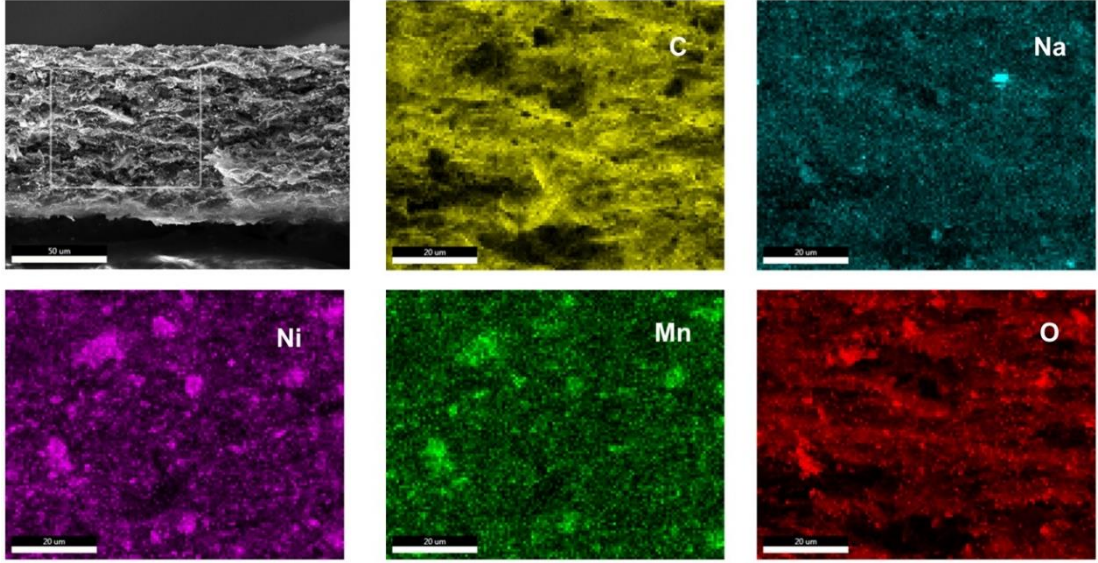
Sentezlenmiş elektrotların morfolojik karakterizasyon alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) (FEI Quanta 600) ile incelenmiştir. Şekil 5.3, farklı büyütmelerde elde edilmiş Na<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> katoda ait FESEM sonuçlarını göstermektedir. Katot malzemesinin morfolojisi ve parçacık boyutu, sodyum-iyon piller için iyi elektrokimyasal performans elde etmede önemlidir. Mevcut morfoloji sodyum geçiş metal oksitlerinin rapor edilen katmanlı yapısına oldukça benzerdir. Pulcuklu morfolojiye sahip Na<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> tozların tane boyutları 0.1-5 mikrometre arasında değişmektedir. Ayrıca, Şekil 5.3b’de Grafen/NMO partikül morfolojisi görülmektedir. NMO partikülleri grafen tabakaları arasında homojen bir şekilde dağıldığı gözükmemektedir. Ayrıca grafenin NMO partiküllerinin aglomerasyonunu engellediği gözlemlenmiştir. NMO partiküllerinin yüzeyleri, düşük elektrik direnci ve iyi mekanik özelliklere sahip benzersiz bir ağ yapısının avantajları sayesinde hacim genişlemesinden kaynaklanan gerilimi azaltmak için iletken bir ağ olarak grafen ile desteklenmiştir.



**Şekil 5.4.**  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  tozlarına ait a) farklı büyütmelerde FESEM görüntüsü, b) noktasal elementel haritalama analizi ve c) EDS analizi sonuçları

Şekil 5.4 farklı büyütmelerde elde edilmiş  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  katota ait FESEM görüntüleri ile EDS ve noktasal analiz sonuçlarını göstermektedir. Katot malzemesinin morfolojisi ve parçacık boyutu, lityum/sodyum-iyon piller için iyi elektrokimyasal performans elde etmede önemlidir. Mevcut morfoloji sodyum geçiş metal oksitlerinin rapor edilen katmanlı yapısına oldukça benzerdir [98]. Pulcuklu morfolojiye sahip  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  tozların tane boyutları 0.1-5 $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. Ayrıca, Şekil 5.4b'de FESEM kullanılarak yapılan elementel haritalama analizine göre, 900 °C'de 12 saat kalsinasyondan sonra elde edilen katmanlı  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 'de Na, Ni, Mn ve O elementlerinin aynı anda oluştuğu ve yapıda homojen dağıldığı açık bir şekilde gösterilmektedir. Şekil 5.4c'de enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDS), sentezlenmiş katmanlı  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  malzemesin de Na, Ni, Mn ve O elementlerinin varlığı açık bir şekilde gösterilmektedir.

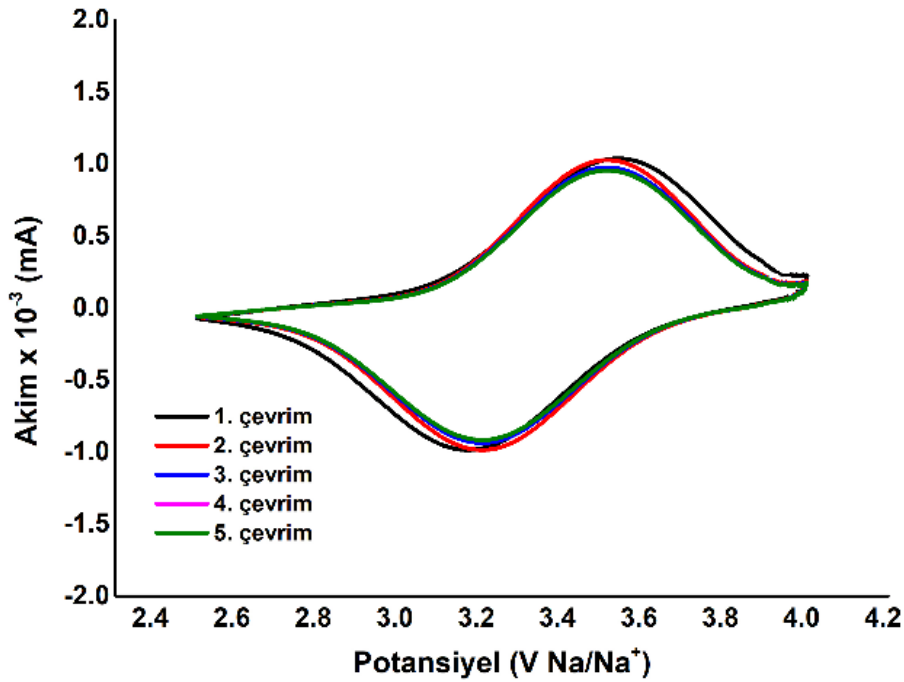




**Şekil 5.5.**  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  tozlarına ait a) farklı büyütmelerde FESEM görüntüsü, b) noktasal elementel haritalama analizi ve c) EDS analizi sonuçları

Ayrıca, Şekil 5.5’de ise EDS Noktasal Haritalama yöntemi kullanılarak G/NMO kompozit yapısına yapılan elementel haritalama analizi görülmektedir. G/NMO hibrit kompozit elektrot numuneleri, NMO parçacıklarının grafen nano tabakaları arasında homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Grafen nano levhalar, yüksek büyütme altında tekdüze olmayan dalgalı bir şekil göstermiştir. Vakumlu filtreleme ile üretilen kompozitsiz elektrotun kararlılığı ve esnekliği, iç yapısındaki grafen nano katmanlarla açıklanmaktadır. NMO parçacıklarının grafen nano katmanları ile çevrili olduğu görülebilir. Grafen nano katmanları, NMO parçacıkları etrafında 3 boyutlu iletken bir ağ yapısı oluşturmuştur. Bu iletken ağ, elektrolit akışını ve elektrot elektroliti arasındaki yan reaksiyonları önleyecektir. Bu nedenle, elektriksel iletkenlik,  $\text{Na}^+$  iyonlarının difüzyonu artırılarak NMO aktif materyallerin elektrokimyasal performansının artmasına neden olabilecektir.

#### 5.4. Elektrokimyasal Analizler

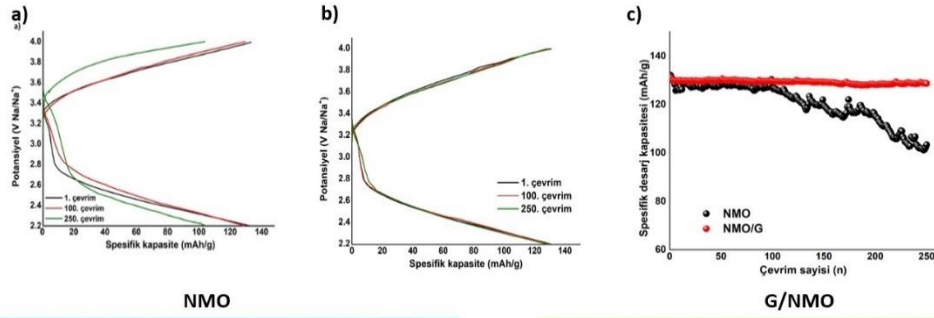


Şekil 5.6.  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  elektrota ait CV analiz eğrileri

Şekil 5.6,  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  elektrotuna ait 2.6 V ile 4 V potansiyel aralığında 0.2 mV/s tarama hızında gerçekleşen çevrimsel voltogram analiz sonucunu göstermektedir.  $\text{Na}^+$  iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyon davranışını incelemek için yapılan bu analizde  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  katot 5 çevrim boyunca tersinir elektrokimyasal özellikler göstermektedir. Güçlü bir şekilde 3.52 V'da görülen anodik pik ve 3.25 V'da görülen güçlü katodik pik  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$  dönüşümünün tersinir olarak gerçekleştiğini göstermektedir [99].

Katmanlı  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  malzemesi için Elektrokimyasal testler 0,1C'de (teorik kapasite  $135 \text{ mAhg}^{-1}$ ) sabit akım yoğunluğunda 2.2 V ile 4 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$  çalışma aralığında gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.7'de gösterilmiştir. Katmanlı  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  malzemesinin şarj-deşarj profilleri ilk bölge  $\text{Mn}^{3+}/4+$ ,  $\text{Ni}^{2+}/4+$  redoks süreçlerine karşılık gelen eğimi (3,9 V'un altındaki bölge) ve ikinci olarak düz bir bölgeyi gösterir [95, 121]. Bu iki bölge, döngü sırasında  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  malzemesinin toplam kapasitesine katkıda bulunur. Katmanlı  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  malzemesi için Elektrokimyasal testler 0,1C'de (teorik kapasite  $135 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) sabit akım yoğunluğunda 2.2 V ile 4 V vs  $\text{Na}^+ /\text{Na}$  çalışma aralığında gerçekleştirilmiştir. İlk döngü sonunda, saf NMO,  $132 \text{ mAh/g}^{-1}$ deşarj kapasitesini gösterirken, G/NMO

hibrit elektrotları da  $132 \text{ mAh g}^{-1}$  deşarj kapasitesini göstermiştir. Ayrıca, saf NMO ve G/NMO elektrotlarından 100 çevrimden sonra  $128 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $129 \text{ mAh g}^{-1}$  spesifik deşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. Aynı numunelerden 250 çevrimden sonra ise  $103 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $127 \text{ mAh g}^{-1}$  spesifik deşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. Tablolardan da görülebileceği üzere saf NMO ve G/NMO katot elektrotlarından 250 döngüden sonra ilk spesifik deşarj kapasitesine kıyasla %80 ve %96,2 kapasite kazanımı sağlamıştır. Grafen nano tabakalarının iletkenliği gerek iyonik gerekse elektriksel iletkenliğe son derece önemli katkılarda bulunmuştur. Grafenin 3B iletken yapısı ve grafen nano tabakalarının ise daha geniş yüzeyi sayesinde, katot elektrot ve elektrolit arasındaki Na iyon hareketi için daha fazla yol sağlanmış, polarizasyonu azaltmıştır.



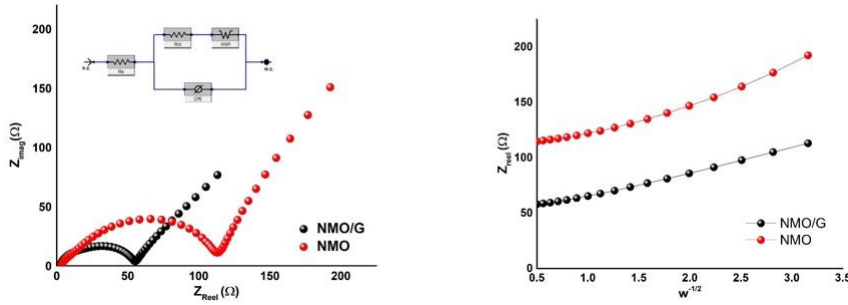
NMO		
Çevrim Sayısı	Spesifik Deşarj Kapasitesi ( $\text{mAh g}^{-1}$ )	Kapasite korunumu (%)
1.	132	100
100.	128	96.4
250.	103	80

G/NMO		
Çevrim Sayısı	Spesifik Deşarj Kapasitesi ( $\text{mAh g}^{-1}$ )	Kapasite korunumu (%)
1.	132	100
100.	129	97.8
250.	127	96.2

**Şekil 5.7.**  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  elektrotlara ait a) galvanostatik şarj-deşarj ve b) çevrim sayısına spesifik deşarj kapasitesi eğrisi

Elektroda sodyum (de)interkalasyonun kinetiği, SIB'ler için arayüzün dinamik özelliklerini temsil eden eşdeğer bir devre ile EIS analizi ile incelenmiştir ve Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Katmanlı P2 tipi  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  malzemesinin elektrokimyasal özelliklerini anlamak için, Nyquist grafiğinin karmaşık düzleminde gösterildiği gibi, fabrikasyon Na yarı hücreleri için 100 kHz ila 50 mHz frekans aralığında EIS ölçümleri kaydedildi. Yüksek frekanslı yarım daire, sodyum elektrot üzerinde bulunan pasif tabakanın yük transfer direnci ve arayüzey direncinin bir kombinasyonu olan sistemin genel arayüzey direncine ( $R_{ct}$ ) atfedilebilir [91]. Düşük frekans bölgesindeki eğimli çizgi, bir Warburg işlemi ( $Z_w$ ) [yoluyla aktif malzeme parçacıkları ve elektrolit arasındaki arayüzde  $\text{Na}^+$  iyonlarının difüzyonuna

atfedilebilir. Bu elektrokimyasal empedans bileşenlerinin dışında, yüksek frekans ucunda elektrolitin bir çözelti direnci ( $R_s$ ) sunduğu görülebilir.



**Şekil 5.8.** NMO ve G/NMO ait yarı hücrelerinin (a) EIS analizleri b)  $Z_{reel}$  ile  $\omega^{-1/2}$  grafikleri arasındaki ilişki

Şekilde görüldüğü üzere elektrodun arayüzey ve elektrokimyasal değişimlerini gözlemlemek için, NMO ve G/NMO elektrotlarına EIS analizi uygulanmıştır. Şekilden aynı zamanda grafen takviyesi ile  $R_s$  direncinin önemli ölçüde azaldığı anlaşılmaktadır.  $R_s$  direnci, aynı zamanda elektrotların kalitesi ve akım toplayıcı ile aktif malzeme arasındaki bağlanmanın bir ölçüsüdür. NMO ve G/NMO elektrotlarının  $R_s$  dirençleri sırasıyla 3.52, 2.59  $\Omega$  olarak değerlendirildiğinde, bu artışın göreceli olarak çok yüksek olmadığı ve grafen takviyesi ile elektrodun kalitesinde artış gözlenmediği söylenebilmektedir. Elektrotların  $R_{ct}$  dirençleri değerlendirildiğinde, NMO ve G/NMO elektrotlarının  $R_{ct}$  dirençlerinin sırasıyla 113.9 ve 49.42  $\Omega$  olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde grafen takviyesiyle birlikte yük transfer direncinde ciddi azalmaların gerçekleştiği gözlenmiştir. Grafen takviyesiyle elektrokimyasal polarizasyona sebep olan, elektrot-elektrolit arayüzeyindeki yük transferini baskılayan yapının çok fazla tahrip olmaması sebebiyle  $R_{ct}$  direncinde önemli miktarda azalma meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca grafen takviyesinin difüzyon hızlarında da önemli artışlar gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde grafen takviyesiyle birlikte yük transfer direncinde önemli düşüşler gerçekleştiği gözlenmiştir. Artan çevrim sayısı ile elektrokimyasal polarizasyona sebep olan, elektrot-elektrolit arayüzeyindeki yük transferini baskılayan yapının çok fazla tahrip olmaması sebebiyle  $R_{ct}$  direncinde fazla artış gözlenmediği görülmektedir. Elektrotun  $Na^+$  difüzyon katsayısını aşağıdaki denklem ile hesaplanır.

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2}$$

burada  $D$ , iyon difüzyon katsayısıdır;  $R$ , gaz sabitidir;  $T$ , çalışma sıcaklığıdır;  $A$ , aktif elektrodun yüzey alanıdır;  $n$ , redoks reaksiyonunda aktarılan elektronların sayısıdır;  $F$ , Faraday sabitidir;  $C$ , sodyum iyonunun konsantrasyonudur;  $\sigma$ ,  $Z_{reel}$ 'nin  $\omega^{-1/2}$ 'ye ( $\omega$  açısal frekanstır) karşı grafiğinden çıkarılabilen Warburg faktörüdür. Hesaplamalar Tablo 5.1'de verilmiştir.

**Tablo 5.1.** Çevrim öncesi ve 250 döngü sonrası sert karbon yarı hücre için  $R_s$ ,  $R_{ct}$  ve  $Na^+$  difüzyon katsayısı ( $D_{Na^+}$ ) değerleri.

	$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	$\sigma$	$D$ (cm <sup>2</sup> /s)
<b>Çevrim öncesi</b>	3.52	113.9	19.6	$2.28 \times 10^{-8}$
<b>250. Çevrim</b>	2.59	49.42	18.9	$2.46 \times 10^{-8}$



## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, altıgen tabakalı P2 tipi yapıya sahip  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  katot aktif malzemesi sitrik asit destekli sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Tabakalı  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  malzemesinin elektrokimyasal özellikleri, sodyum iyon piller için katot olarak test edildiğinde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ise aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

- ✓ Bu çalışmada, altıgen tabakalı P2 tipi yapıya sahip  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  katot aktif malzemesi sitrik asit destekli sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Tabakalı  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  malzemesinin elektrokimyasal özellikleri, sodyum iyon piller için katot olarak incelenmiştir.
- ✓ Sentez sonrası gerçekleştirilmiş olan X-ışınları analizleri elde edilmiş ürünün tam stokiometrik  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  malzemesi olduğu saptanmış ve herhangi bir empürite fazına rastlanmamıştır.
- ✓ Elde edilmiş ürüne yapılan FESEM analizleri sonrasında elde edilen  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  partiküllerinin pulcuklu yapıda ve ortalama çaplarının ise 0.1-5 mikrometre arasında değiştiği görülmüştür.
- ✓ Vakum filtrasyon sonrası elde edilmiş grafen takviyeli ürünlerde ise  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  partiküllerinin grafen yapıları arasında homojen bir dağılım gösterdiği FESEM analizleri ile doğrulanmıştır.
- ✓ Saf  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  elektrotuna uygulanmış çevrimsel voltamometri analizleri, sentezlenmiş ürünün başarılı bir anot elektrotu olduğunu göstermiştir. 5 döngü sonunda elde edilen eğrilerin integral alanında herhangi bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir.
- ✓ Tüm ürünlere yapılmış empedans spektroskopisi testi sonrasında yük transfer dirençleri, saf  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  partikülleri ve grafen /  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  partikülleri hibrid nano kompozitleri için sırasıyla 113.9 ve 49.42  $\Omega$  olarak elde edilmiştir.

- ✓ Katot malzemesi, 0.5C'de 2,2 ila 4 V potansiyel aralığında test edilmiş ve 132 mAh g<sup>-1</sup>'lık çok yüksek bir deşarj kapasitesi edilmiştir.

Grafen takviyesi ile 250 döngü sonunda ise toplam kapasitesinin yaklaşık olarak %96.2'si korunmuştur. Sentezlenmiş ürünün NIB'lar için umut vaat eden bir katot malzemesi olduğu görülmektedir.

## 6.2. Öneriler

Bu tez çalışmasından elde ettiğimiz tecrübeler esas alınarak söz konusu katot elektrotlarının elektrokimyasal özelliklerinin daha da artırılabilmesi için aşağıdaki gelecek çalışmalarının planlanması uygun bulunmuştur.

Sodyum iyon bataryalarda kullanılan katot elektrotları, uygulamada Li iyon pil malzemeleri gibi düşük yoğunluk, zayıf elektronik iletkenlik ve yüksek yüzey yan reaksiyon riski gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Son yıllarda, bu dezavantajlarının üstesinden gelmek ve Li iyon pillerdeki genel performanslarını artırmak için başlangıçta yarı iletkenlerde yaygın bir kavram olan çekirdek-kabuk nano yapıları malzemeler sodyum iyon piller alanına da girmiştir. Çeşitli çekirdek ve kabuk bileşimlerine sahip sodyum geçiş metali oksitler ve karbon kabuklara sahip katot malzemeleri dahil olmak üzere çekirdek-kabuk modellerinden yararlanmak için birçok çaba gösterilmiştir. Çekirdek-kabuk yapıları malzemeler, bu çalışmadan sentezlenmiş katot elektrotlarının gelişmiş elektrokimyasal kapasite ve döngüsel kararlılık göstereceği düşünülmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenmiş katot elektrotları, düşük şarj/deşarj hızlarında iyi çevrim performansı göstermektedir. Ancak, hızlı döngü sırasında kapasiteleri nispeten düşük olduğu bilinen bir gerçektir. Bu nedenle, daha yüksek konsantrasyonlarda Na içeren farklı elektrot malzemelerinin sentezi de gerçekleştirilmeli ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmalıdır.

Ni atomları redoks reaksiyonunun ana parçası olduğundan ve P3 tipi Na<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> katot elektrotunun kapasitelerine katkıda bulunduğundan, P3 tipi Na<sub>0.5</sub>Mn<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> olarak tasarlanacak katot elektrotlarında Ni konsantrasyonunun artırılması da araştırılmalıdır. Ancak bu işlem yoluyla, Na<sub>0.5</sub>Mn<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> elektrotunda daha belirgin kapasite azalmalarına yol açacaktır. Bu nedenle, Mn ve Ni arasındaki optimal mol oranı araştırılmalıdır.



P3 tipi  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  olarak tasarlanmış katot elektrotları, 1,5-4,5 V potansiyel aralığında normal P3 tipi malzemedan daha yüksek başlangıç kapasiteleri vermiş olsa da, 1,5-4,5 V potansiyel aralığında ciddi kapasite düşüşü göstermesi ticari uygulamalarını sınırlamaktadır.  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  stokiyometrisine sahip P3 tipi malzemenin daha büyük çalışma potansiyelinde döngü performansını iyileştirmek için katkılama veya yüzey modifikasyonu işlemleri de yapılabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Özdemir, N. (2013). Sodyum İyon Pillerde Kullanılan O<sub>3</sub>-NaNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Fe<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Katot Aktif Maddesinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İyileştirilmesi. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53, Issue 9).
- [2] Yaksic, A., ve Tilton, J. E. (2009). Using the cumulative availability curve to assess the threat of mineral depletion: The case of lithium. *Resources Policy*, 34(4), 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2009.05.002>
- [3] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., & Aurbach, D. (2011). Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review. *Energy and Environmental Science*, 4(9), 3243–3262. <https://doi.org/10.1039/c1ee01598b>
- [4] Manikandan, P., Ramasubramonian, D., Shaijumon, M. M. (2016). Layered P2-type Na<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> as a high performance cathode material for sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 206, 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.138>
- [5] Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., Komaba, S. (2014). Research development on sodium-ion batteries. *Chemical Reviews*, 114(23), 11636–11682. <https://doi.org/10.1021/cr500192f>
- [6] Singil, M. (2017). *Nano kristalin kalay ve kalay esaslı alaşımların sentezi ve sodyum iyon pil uygulamaları* [Yüksek lisans tezi] Sakarya Üniversitesi.
- [7] Slater, M. D., Kim, D., Lee, E., & Johnson, C. S. (2013). Sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 23(8), 947–958. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200691>
- [8] Massaccesi, V., (2016). *Electrode materials for Na-ion batteries : a new route for low-cost energy storage* [Yüksek lisans tezi] Tecnico Lisboa Üniversitesi.
- [9] Pan, H., Hu, Y. S., & Chen, L. (2013). Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy and Environmental Science*, 6(8), 2338–2360. <https://doi.org/10.1039/c3ee40847g>
- [10] Manthiram, A. (2020). A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nature Communications*, 11(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15355-0>
- [11] Ecer, S. (2020). Sodyum iyon bataryalar için na<sub>2/3</sub>co<sub>1/3</sub>ni<sub>1/3</sub>mn<sub>1/3</sub>o<sub>2</sub> katot aktif malzemesinin sentezi ve karakterizasyonu [Yüksek lisans tezi]. İstanbul Medeniyet Üniversitesi
- [12] Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., & Kalpaklı Y. (2013). General principles of sol-gel. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 31(4), 456-476.
- [13] Tekin, B. (2019). *Sulu elektrolit sodyum iyon bataryalar için katot malzemelerin geliştirilmesi* [Doktora tezi]. Gebze Teknik Üniversitesi.

- [14] Linden, D. (1995). *Handbook of batteries* (4). In Fuel and energy abstracts.
- [15] Winter, M., ve Brodd, R. J. (2004). What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104(10), 4245–4269. <https://doi.org/10.1021/cr020730k>
- [16] Kiehne, H. A. (2003). *Battery technology handbook* (118). CRC Press.
- [17] Avgin, M. S., Yilmaz, A. S., & Ünsal, M. (2014). Lityum iyon bataryaların deşarj durumu davranışlarının genetik ifade programlama ile kestirimi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(1).
- [18] Polat, D., Keleş, Ö. (2012). Lityum İyon Pil Teknolojisi. *Türk Mühendis ve Mimarlar Odalar Birliği METALURJİ MÜHENDİSLERİ ODASI*, (162), 42–48. [https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi162/d162\\_4248.pdf](https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi162/d162_4248.pdf)
- [19] Julien, C., Mauger, A., Vijh, A., & Zaghbi, K. (2016). Lithium batteries. *Springer, Cham*, 29-68. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-19108-9>
- [20] Aifantis, K. E., & Hackney, S. A. (Eds.). (2010). *High Energy Density Lithium Batteries*. Wiley-VCH.
- [21] Ellis, B. L., & Nazar, L. F. (2012). Sodium and sodium-ion energy storage batteries Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 16(4), 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2012.04.002>
- [22] Muñoz-márquez, M. Á., Saurel, D., Gómez-cámer, J. L., Casas-cabanas, M., Castillo-martínez, E., & Rojo, T. (2017). Na-Ion Batteries for Large Scale Applications : A Review on Anode Materials and Solid Electrolyte Interphase Formation. *Advanced Energy Materials*, (7), 1–31. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700463>
- [23] Lin, Y. M., Abel, P. R., Gupta, A., Goodenough, J. B., Heller, A., & Mullins, C. B. (2013). Sn–Cu nanocomposite anodes for rechargeable sodium-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 5(17), 8273-8277. <https://doi.org/10.1021/am4023994>
- [24] Kim, S. W., Seo, D. H., Ma, X., Ceder, G., & Kang, K. (2012). Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2(7), 710-721. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200026>
- [25] Armand, M., & Tarascon, J. M. (2008). Building better batteries. *Nature*, 451(7179), 652-657. <https://doi.org/10.1038/451652a>
- [26] Hong, S. Y., Kim, Y., Park, Y., Choi, A., Choi, N. S., & Lee, K. T. (2013). Charge carriers in rechargeable batteries: Na ions vs. Li ions. *Energy & Environmental Science*, 6(7), 2067-2081. <https://doi.org/10.1039/c3ee40811f>
- [27] Zhang, Q., Lu, Y., Miao, L., Zhao, Q., Xia, K., Liang, J., Chou, S., & Chen, J. (2018). An Alternative to Lithium Metal Anodes: Non-dendritic and Highly Reversible Sodium Metal Anodes for Li–Na Hybrid Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(45), 14796-14800. <https://doi.org/10.1002/anie.201808592>

- [28] Wang, Y., Chen, R., Chen, T., Lv, H., Zhu, G., Ma, L., Wang, C., Jin, Z., & Liu, J. (2016). Emerging non-lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 4, 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.04.001>
- [29] Palomares, V., Serras, P., Villaluenga, I., Hueso, K. B., Carretero-González, J., & Rojo, T. (2012). Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy & Environmental Science*, 5(3), 5884-5901. <https://doi.org/10.1039/C2EE02781J>
- [30] Tang, J., Dysart, A. D., & Pol, V. G. (2015). Advancement in sodium-ion rechargeable batteries. *Current opinion in chemical engineering*, 9, 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.08.007>
- [31] Mikolajczak, C., Kahn, M., White, K., & Long, R. T. (2011). *Introduction to lithium-ion cells and batteries*. In *Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment*. Springer.
- [32] Bommier, C., & Ji, X. (2018). Electrolytes, SEI formation, and binders: a review of nonelectrode factors for sodium-ion battery anodes. *Small*, 14(16), 1703576. <https://doi.org/10.1002/sml.201703576>
- [33] Lee, B., Paek, E., Mitlin, D., & Lee, S. W. (2019). Sodium metal anodes: emerging solutions to dendrite growth. *Chemical reviews*, 119(8), 5416-5460. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00642>
- [34] Iermakova, D. I., Dugas, R., Palacín, M. R., & Ponrouch, A. (2015). On the comparative stability of Li and Na metal anode interfaces in conventional alkyl carbonate electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(13), A7060. <https://doi.org/10.1149/2.0091513jes>
- [35] Li, Y., Lu, Y., Zhao, C., Hu, Y. S., Titirici, M. M., Li, H., ... & Chen, L. (2017). Recent advances of electrode materials for low-cost sodium-ion batteries towards practical application for grid energy storage. *Energy Storage Materials*, 7, 130-151. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.002>
- [36] Hwang, J. Y., Myung, S. T., & Sun, Y. K. (2017). Sodium-ion batteries: present and future. *Chemical Society Reviews*, 46(12), 3529-3614. <https://doi.org/10.1039/C6CS00776G>
- [37] Perveen, T., Siddiq, M., Shahzad, N., Ihsan, R., Ahmad, A., & Shahzad, M. I. (2020). Prospects in anode materials for sodium ion batteries-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119, 1-30. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109549>
- [38] Rangaraj, V. M., Edathil, A. A., Kadirvelayutham, P., & Banat, F. (2020). Chicken feathers as an intrinsic source to develop ZnS/carbon composite for Li-ion battery anode material. *Materials Chemistry and Physics*, 248, 122953. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122953>
- [39] Franklin, R. E. (1951). Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 209(1097), 196-218. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0197>
- [40] Özsin, G. (2011). Production and characterization of activated carbon from pistachio-nut shell [Yüksek lisans tezi]. Orta Doğu Teknik Üniversitesi.

- [41] Xue, L., Fu, K., Li, Y., Xu, G., Lu, Y., Zhang, S., ... & Zhang, X. (2013). Si/C composite nanofibers with stable electric conductive network for use as durable lithium-ion battery anode. *Nano Energy*, 2(3), 361-367. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.11.001>
- [42] Stevens, D. A., & Dahn, J. R. (2001). The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(8), 803-881. <https://doi.org/10.1149/1.1379565>
- [43] Komaba, S., Murata, W., Ishikawa, T., Yabuuchi, N., Ozeki, T., Nakayama, T., Ogata, A., Gotoh, K., & Fujiwara, K. (2011). Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-Ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 21(20), 3859-3867. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100854>
- [44] Xiao, B., Rojo, T., & Li, X. (2019). Hard carbon as sodium-ion battery anodes: progress and challenges. *ChemSusChem*, 12(1), 133-144. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801879>
- [45] Alcántara, R., Jaraba, M., Lavela, P., & Tirado, J. L. (2002). NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel: first report on a transition metal oxide for the negative electrode of sodium-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 14(7), 2847-2848. <https://doi.org/10.1021/cm025556v>
- [46] Lu, Y. C., Ma, C., Alvarado, J., Kidera, T., Dimov, N., Meng, Y. S., & Okada, S. (2015). Electrochemical properties of tin oxide anodes for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 284, 287-295. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.042>
- [47] Zou, F., Chen, Y. M., Liu, K., Yu, Z., Liang, W., Bhaway, S. M., ... & Zhu, Y. (2016). Metal organic frameworks derived hierarchical hollow NiO/Ni/graphene composites for lithium and sodium storage. *ACS nano*, 10(1), 377-386. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b05041>
- [48] Bao, S. J., Li, C. M., Guo, C. X., & Qiao, Y. (2008). Biomolecule-assisted synthesis of cobalt sulfide nanowires for application in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 180(1), 676-681. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.085>
- [49] Hu, Z., Zhu, Z., Cheng, F., Zhang, K., Wang, J., Chen, C., & Chen, J. (2015). Pyrite FeS<sub>2</sub> for high-rate and long-life rechargeable sodium batteries. *Energy & Environmental Science*, 8(4), 1309-1316. <https://doi.org/10.1039/C4EE03759F>
- [50] Fullenwarth, J., Darwiche, A., Soares, A., Donnadiou, B., & Monconduit, L. (2014). NiP<sub>3</sub>: a promising negative electrode for Li- and Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(7), 2050-2059. <https://doi.org/10.1039/C3TA13976J>
- [51] Mao, J., Fan, X., Luo, C., & Wang, C. (2016). Building self-healing alloy architecture for stable sodium-ion battery anodes: a case study of tin anode materials. *ACS applied materials & interfaces*, 8(11), 7147-7155. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00641>

- [52] Nayak, P. K., Yang, L., Brehm, W., & Adelhelm, P. (2018). From lithium-ion to sodium-ion batteries: advantages, challenges, and surprises. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(1), 102-120. <https://doi.org/10.1002/anie.201703772>
- [53] Komaba, S., Mikumo, T., Yabuuchi, N., Ogata, A., Yoshida, H., & Yamada, Y. (2009). Electrochemical insertion of Li and Na ions into nanocrystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for rechargeable batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(1), A60. <https://doi.org/10.1149/1.3254160>
- [54] Ming, J., Ming, H., Yang, W., Kwak, W. J., Park, J. B., Zheng, J., & Sun, Y. K. (2015). A sustainable iron-based sodium ion battery of porous carbon-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> with high performance. *Rsc Advances*, 5(12), 8793-8800. <https://doi.org/10.1039/C4RA14733B>
- [55] Jian, Z., Liu, P., Li, F., Chen, M., & Zhou, H. (2014). Monodispersed hierarchical Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spheres intertwined with carbon nanotubes for use as anode materials in sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 13805-13809. <https://doi.org/10.1039/c4ta02516d>
- [56] Deng, Q., Wang, L., & Li, J. (2015). Electrochemical characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MCNTs composite anode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Science*, 50(11), 4142-4148. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8975-3>
- [57] Wang, Y. X., Lim, Y. G., Park, M. S., Chou, S. L., Kim, J. H., Liu, H. K., Dou, S. Z., & Kim, Y. J. (2014). Ultrafine SnO<sub>2</sub> nanoparticle loading onto reduced graphene oxide as anodes for sodium-ion batteries with superior rate and cycling performances. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(2), 529-534. <https://doi.org/10.1039/C3TA13592F>
- [58] Su, D., Xie, X., & Wang, G. (2014). Hierarchical Mesoporous SnO<sub>2</sub> Microspheres as High Capacity Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Chemistry—A European Journal*, 20(11), 3192-3197. <https://doi.org/10.1002/chem.201303702>
- [59] Zhang, X., Qin, W., Li, D., Yan, D., Hu, B., Sun, Z., & Pan, L. (2015). Metal-organic framework derived porous CuO/Cu<sub>2</sub>O composite hollow octahedrons as high performance anode materials for sodium ion batteries. *Chemical Communications*, 51(91), 16413-16416. <https://doi.org/10.1039/C5CC06924F>
- [60] Lu, Y., Zhang, N., Zhao, Q., Liang, J., & Chen, J. (2015). Micro-nanostructured CuO/C spheres as high-performance anode materials for Na-ion batteries. *Nanoscale*, 7(6), 2770-2776. <https://doi.org/10.1039/C4NR06432A>
- [61] Jiang, Y., Hu, M., Zhang, D., Yuan, T., Sun, W., Xu, B., & Yan, M. (2014). Transition metal oxides for high performance sodium ion battery anodes. *Nano Energy*, 5, 60-66. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.02.002>
- [62] Zhou, Q., Liu, L., Huang, Z., Yi, L., Wang, X., & Cao, G. (2016). Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>@ polyaniline nanotubes as high-performance anode materials for sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(15), 5505-5516. <https://doi.org/10.1039/C6TA01497F>

- [63] Ryu, W. H., Jung, J. W., Park, K., Kim, S. J., & Kim, I. D. (2014). Vine-like MoS<sub>2</sub> anode materials self-assembled from 1-D nanofibers for high capacity sodium rechargeable batteries. *Nanoscale*, 6(19), 10975-10981. <https://doi.org/10.1039/C4NR02044H>
- [64] Feng, L. L., Li, G. D., Liu, Y., Wu, Y., Chen, H., Wang, Y., ... & Zou, X. (2015). Carbon-armored Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> nanoparticles as all-pH efficient and durable H<sub>2</sub>-evolving electrocatalysts. *ACS applied materials & interfaces*, 7(1), 980-988. <https://doi.org/10.1021/am507811a>
- [65] Shadik, Z., Cao, M. H., Ding, F., Sang, L., & Fu, Z. W. (2015). Improved electrochemical performance of CoS<sub>2</sub>-MWCNT nanocomposites for sodium-ion batteries. *Chemical Communications*, 51(52), 10486-10489. <https://doi.org/10.1039/C5CC02564H>
- [66] Hu, Z., Wang, L., Zhang, K., Wang, J., Cheng, F., Tao, Z., & Chen, J. (2014). MoS<sub>2</sub> nanoflowers with expanded interlayers as high-performance anodes for sodium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(47), 12794-12798. <https://doi.org/10.1002/anie.201407898>
- [67] Kim, T. B., Jung, W. H., Ryu, H. S., Kim, K. W., Ahn, J. H., Cho, K. K., Cho, G. B., Nam, T. H., Ahn, I. S., & Ahn, H. J. (2008). Electrochemical characteristics of Na/FeS<sub>2</sub> battery by mechanical alloying. *Journal of alloys and compounds*, 449(1-2), 304-307. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.113>
- [68] Liu, Y., Kang, H., Jiao, L., Chen, C., Cao, K., Wang, Y., & Yuan, H. (2015). Exfoliated-SnS<sub>2</sub> restacked on graphene as a high-capacity, high-rate, and long-cycle life anode for sodium ion batteries. *Nanoscale*, 7(4), 1325-1332. <https://doi.org/10.1039/C4NR05106H>
- [69] Kim, Y., Ha, K. H., Oh, S. M., & Lee, K. T. (2014). High-capacity anode materials for sodium-ion batteries. *Chemistry—A European Journal*, 20(38), 11980-11992. <https://doi.org/10.1002/chem.201402511>
- [70] 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. (2014). Tin phosphide as a promising anode material for Na-ion batteries. *Advanced materials*, 26(24), 4139-4144. <https://doi.org/10.1002/adma.201305638>
- [71] Chevrier, V. L., & Ceder, G. (2011). Challenges for Na-ion negative electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(9), A1011. <https://doi.org/10.1149/1.3607983>
- [72] Mortazavi, M., Ye, Q., Birbilis, N., & Medhekar, N. V. (2015). High capacity group-15 alloy anodes for Na-ion batteries: Electrochemical and mechanical insights. *Journal of Power Sources*, 285, 29-36. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.051>
- [73] Zhao, Q., Wang, J., Lu, Y., Li, Y., Liang, G., & Chen, J. (2016). Oxocarbon salts for fast rechargeable batteries. *Angewandte chemie international edition*, 55(40), 12528-12532. <https://doi.org/10.1002/anie.201607194>
- [74] Häupler, B., Wild, A., & Schubert, U. S. (2015). Carbonyls: powerful organic materials for secondary batteries. *Advanced Energy Materials*, 5(11), 1402034. <https://doi.org/10.1002/aenm.201402034>



- [75] Park, Y., Shin, D. S., Woo, S. H., Choi, N. S., Shin, K. H., Oh, S. M., Lee, K. T., & Hong, S. Y. (2012). Sodium terephthalate as an organic anode material for sodium ion batteries. *Advanced Materials*, 24(26), 3562-3567. <https://doi.org/10.1002/adma.201201205>
- [76] Gao, R. M., Zheng, Z. J., Wang, P. F., Wang, C. Y., Ye, H., & Cao, F. F. (2020). Recent advances and prospects of layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 30, 9-26. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.04.040>
- [77] Rai, A. K., Anh, L. T., Gim, J., Mathew, V., & Kim, J. (2014). Electrochemical properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x \sim 0.71$ ) cathode for rechargeable sodium-ion batteries. *Ceramics International*, 40(1), 2411-2417. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.013>
- [78] Sabi, N., Doubaji, S., Hashimoto, K., Komaba, S., Amine, K., Solhy, A., Manoun, B., Bilal, E., & Saadoun, I. (2017). Layered  $\text{P}_2\text{-Na}_{2/3}\text{Co}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2$  as a high-performance cathode material for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 342, 998-1005. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.025>
- [79] Delmas, C., Fouassier, C., & Hagemuller, P. (1980). Structural classification and properties of the layered oxides. *Physica B+C*, 99(1-4), 81-85. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90214-4](https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90214-4)
- [80] Pu, X., Wang, H., Zhao, D., Yang, H., Ai, X., Cao, S., Chen, Z., & Cao, Y. (2019). Recent progress in rechargeable sodium-ion batteries: toward high-power applications. *Small*, 15(32), 1805427. <https://doi.org/10.1002/sml.201805427>
- [81] Paulsen, J. M., Thomas, C. L., & Dahn, J. R. (2000).  $\text{O}_2$  Structure  $\text{Li}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ : A New Layered Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. I. Electrochemical Properties. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(3), 861. <https://doi.org/10.1149/1.1393283>
- [82] Kim, D., Cho, M., & Cho, K. (2018). Rational design of  $\text{Na}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Cr}_{1/6})\text{O}_2$  exhibiting cation-anion-coupled redox reactions with superior electrochemical, thermodynamic, atomic, and chemomechanical properties for advanced sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(37), 18036-18043. <https://doi.org/10.1039/C8TA02435A>
- [83] Wen, Y. (2015). *Development of Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries* [Doktora tezi]. Queensland University
- [84] Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., & Goodenough, J. B. (1997). Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the electrochemical society*, 144(4), 1188. <https://doi.org/10.1149/1.1837571>
- [85] Oh, S. M., Myung, S. T., Hassoun, J., Scrosati, B., & Sun, Y. K. (2012). Reversible  $\text{NaFePO}_4$  electrode for sodium secondary batteries. *Electrochemistry communications*, 22, 149-152. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.06.014>
- [86] Jian, Z., Hu, Y. S., Ji, X., & Chen, W. (2017). Nasicon-structured materials for energy storage. *Advanced Materials*, 29(20), 1601925. <https://doi.org/10.1002/adma.201601925>

- [87] Lu, Y., Wang, L., Cheng, J., & Goodenough, J. B. (2012). Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries. *Chemical communications*, 48(52), 6544-6546. <https://doi.org/10.1039/C2CC31777J>
- [88] Qian, J., Wu, C., Cao, Y., Ma, Z., Huang, Y., Ai, X., & Yang, H. (2018). Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 8(17), 1702619. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702619>
- [89] Ratnakumar, B. V., Di Stefano, S., Williams, R. M., Nagasubramanian, G., & Bankston, C. P. (1990). Organic cathode materials in sodium batteries. *Journal of applied electrochemistry*, 20(3), 357-364. <https://doi.org/10.1007/BF01076041>
- [90] Qian, J., Chen, Y., Wu, L., Cao, Y., Ai, X., & Yang, H. (2012). High capacity Na-storage and superior cyclability of nanocomposite Sb/C anode for Na-ion batteries. *Chemical Communications*, 48(56), 7070-7072. <https://doi.org/10.1039/C2CC32730A>
- [91] Lu, Z., & Dahn, J. R. (2001). In situ X-ray diffraction study of P<sub>2</sub>Na<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(11), A1225. <https://doi.org/10.1149/1.1407247>
- [92] Yang, Q., Wang, P. F., Guo, J. Z., Chen, Z. M., Pang, W. L., Huang, K. C., Guo, Y. G., Wu, X. L., & Zhang, J. P. (2018). Advanced P<sub>2</sub>-Na<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>7/12</sub>Fe<sub>1/12</sub>O<sub>2</sub> cathode material with suppressed P<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> phase transition toward high-performance sodium-ion battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(40), 34272-34282. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b12204>
- [93] Wang, L., Sun, Y. G., Hu, L. L., Piao, J. Y., Guo, J., Manthiram, A., Ma, J., & Cao, A. M. (2017). Copper-substituted Na<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.3-x</sub>Cu<sub>x</sub>Mn<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> cathode materials for sodium-ion batteries with suppressed P<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> phase transition. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(18), 8752-8761. <https://doi.org/10.1039/C7TA00880E>
- [94] Ma, C., Alvarado, J., Xu, J., Clément, R. J., Kodur, M., Tong, W., Grey, C. P., & Meng, Y. S. (2017). Exploring oxygen activity in the high energy P<sub>2</sub>-type Na<sub>0.78</sub>Ni<sub>0.23</sub>Mn<sub>0.69</sub>O<sub>2</sub> cathode material for Na-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 139(13), 4835-4845. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00164>
- [95] Lee, E., Lu, J., Ren, Y., Luo, X., Zhang, X., Wen, J., Miller, D., Dewahl, A., Hackney, S., Key, B., Kim, D., Slater, M. D., & Johnson, C. S. (2014). Layered P<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> intergrowth cathode: toward high power Na-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 4(17), 1400458. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400458>
- [96] Kim, S., Ma, X., Ong, S. P., & Ceder, G. (2012). A comparison of destabilization mechanisms of the layered Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> and Li<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> compounds upon alkali de-intercalation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(44), 15571-15578. <https://doi.org/10.1039/C2CP43377J>
- [97] Lei, Y., Li, X., Liu, L., & Ceder, G. (2014). Synthesis and stoichiometry of different layered sodium cobalt oxides. *Chemistry of Materials*, 26(18), 5288-5296. <https://doi.org/10.1021/cm5021788>

- [98] Carlier, D., Cheng, J. H., Berthelot, R., Guignard, M., Yoncheva, M., Stoyanova, R., Hwang, B. J., & Delmas, C. (2011). The P2-Na  $2/3$  Co  $2/3$  Mn  $1/3$  O  $2$  phase: structure, physical properties and electrochemical behavior as positive electrode in sodium battery. *Dalton Transactions*, 40(36), 9306-9312. <https://doi.org/10.1039/C1DT10798D>
- [99] Yuan, D. D., Wang, Y. X., Cao, Y. L., Ai, X. P., & Yang, H. X. (2015). Improved electrochemical performance of Fe-substituted NaNi $0.5$ Mn $0.5$ O $2$  cathode materials for sodium-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 7(16), 8585-8591. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00594>
- [100] Meng, F., Long, T., Xu, B., Zhao, Y., Hu, Z., Zhang, L., & Liu, J. (2020). Electrolyte technologies for high performance sodium-ion capacitors. *Frontiers in Chemistry*, 8, 652. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00652>
- [101] Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S., & Scrosati, B. (2015). The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature materials*, 14(3), 271-279. <https://doi.org/10.1038/nmat4170>
- [102] Bedeloğlu, A., & Mahmut, T. A. Ş. (2016). Grafen ve grafen üretim yöntemleri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(3), 544-554. <https://doi.org/10.5578/fmbd.32173>
- [103] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [104] Dresselhaus, M. S., & Dresselhaus, G. (2002). Intercalation compounds of graphite. *Advances in physics*, 51(1), 1-186. <https://doi.org/10.1080/00018730110113644>
- [105] Mattevi, C., Kim, H., & Chhowalla, M. (2011). A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3324-3334. <https://doi.org/10.1039/C0JM02126A>
- [106] Somani, P. R., Somani, S. P., & Umeno, M. (2006). Planer nano-graphenes from camphor by CVD. *Chemical Physics Letters*, 430(1-3), 56-59. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.06.081>
- [107] Brodie, B. C. (1859). XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, (149), 249-259. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>
- [108] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical society reviews*, 39(1), 228-240. <https://doi.org/10.1039/B917103G>
- [109] Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2), 1481-1487. <https://doi.org/10.1002/cber.18980310237>
- [110] Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, 80(6), 1339-1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

- [111] Jalili-Firoozinezhad, S., Moghadam, M. H. M., Ghanian, M. H., Ashtiani, M. K., Alimadadi, H., Baharvand, H., Martin, I., & Scherberich, A. (2017). Polycaprolactone-templated reduced-graphene oxide liquid crystal nanofibers towards biomedical applications. *RSC advances*, 7(63), 39628-39634. <https://doi.org/10.1039/C7RA06178A>
- [112] Peng, X., & Ahuja, R. (2008). Symmetry breaking induced bandgap in epitaxial graphene layers on SiC. *Nano letters*, 8(12), 4464-4468. <https://doi.org/10.1021/nl802409q>
- [113] Epp, J. (2016). X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>
- [114] Jendrzewska, I. (2020). Application of X-ray powder diffraction for analysis of selected dietary supplements containing magnesium and calcium. *Frontiers in Chemistry*, 8, 672. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00672>
- [115] Saito, R., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Jorio, A., & Dresselhaus, M. S. (2011). Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Advances in Physics*, 60(3), 413-550. <https://doi.org/10.1080/00018732.2011.582251>
- [116] Stancovski, V., & Badilescu, S. (2014). In situ Raman spectroscopic-electrochemical studies of lithium-ion battery materials: a historical overview. *Journal of Applied Electrochemistry*, 44(1), 23-43. <https://doi.org/10.1007/s10800-013-0628-0>
- [117] Cheng, X. Q., Li, H. J., Zhao, Z. X., Wang, Y. Z., & Wang, X. M. (2021). The use of in-situ Raman spectroscopy in investigating carbon materials as anodes of alkali metal-ion batteries. *New Carbon Materials*, 36(1), 93-105. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(21\)60007-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(21)60007-0)
- [118] Patey, T. J. (2009). *Oxide nanoparticles for electrodes in lithium-ion batteries* [Doktora tezi]. ETH Zurich
- [119] Yao, J., Shen, X., Wang, B., Liu, H., & Wang, G. (2009). In situ chemical synthesis of SnO<sub>2</sub>-graphene nanocomposite as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochemistry communications*, 11(10), 1849-1852. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.035>
- [120] Li, Y. (2017). *Novel Sustainable Anode Materials and Interfacial Chemistry for Improved Rechargeable Batteries* [Doktora tezi]. Tennessee University
- [121] Wang, J., Dreyer, S. L., Wang, K., Ding, Z., Diemant, T., Karkera, G., Ma, Y., Sarkar, A., Zhou, B., & Gorbunov, M. V. (2022). P2-type layered high-entropy oxides as sodium-ion cathode materials. *Materials Futures*, 1(3), 035104. <https://doi.org/10.1088/2752-5724/ac8ab9>

## ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad :Ayşenur ÖZCAN

### ÖĞRENİM DURUMU

- **Lisans:** 2014, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans:** 2023, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER

- 2022-Halen Akya Group firmasında Proje Uzmanı olarak çalışıyor.