

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

**NANO KRİSTALİN KALAY VE KALAY ESASLI  
ALAŞIMLARIN SENTEZİ VE SODYUM İYON PİL  
UYGULAMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mustafa Mahmut SİNGİL**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**  
**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER**

**Haziran 2017**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANO KRİSTALİN KALAY VE KALAY ESASLI  
ALAŞIMLARIN SENTEZİ VE SODYUM İYON PİL  
UYGULAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa Mahmut SİNGİL

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 30/ 06 /2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr.  
Mehmet Oğuz GÜLER  
Jüri Başkanı



Prof. Dr.  
Ali Osman AYDIN  
Üye



Yrd. Doç. Dr.  
Miraç ALAF  
Üye



## **BEYAN**

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

Mustafa Mahmut SİNGİL

30.06.2017

## TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında bilgisinden ve tecrübelerinden faydalandığım, bana maddi ve manevi her türlü imkânı sağlayan değerli danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım süresi boyunca benden bilgisini esirgemeyen ve her türlü imkânı sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımı yaparken benden manevi desteklerini esirgemeyen ve tezime katkıları bulunan değerli arkadaşlarım Engin ALKAN, Deniz NALCI, Mücahit DOĞAN, Mustafa GÜZELER, Aslıhan GÜLER, Şeyma ÖZCAN DUMAN'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmalarını 315M535 numaralı "Sodyum-Iyon Piller: Enerji Depolama Ve Dönüşüm İçin Ucuz Bir Çözüm (STORENERGY)" proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve beni sevgiyle büyüten en değerli varlıklarım annem Gülsemin SİNGİL'e, babam Mehmet SİNGİL'e, ablalarım Zehra Zühal ŞAHİN, Gülnihal SİNGİL ve eniştem Murat ŞAHİN'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
TABLolar LİSTESİ .....	viii
ÖZET .....	ix
SUMMARY .....	x

### BÖLÜM 1.

GİRİŞ .....	1
-------------	---

### BÖLÜM 2.

SODYUM İYON PİLLER .....	5
2.1. Giriş .....	5
2.2. Na-iyon Pillerde Kullanılan Negatif Elektrot .....	12
2.2.1. Karbon esaslı anot malzemeler .....	12
2.2.2. $\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ esaslı anot malzemeler .....	16
2.2.3. Saf Sn anot malzemeler .....	17
2.2.4. Kalay esaslı $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ anot malzemeler .....	19
2.2.5. Kalay esaslı $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ anot malzemeler .....	21
2.3. Na-iyon Pillerde Kullanılan Pozitif Elektrolitler .....	23
2.3.1. Oksit esaslı katot malzemeler .....	23
2.3.2. Fosfat esaslı katot malzemeler .....	25
2.3.3. Florür esaslı katot malzemeler .....	26
2.4. Elektrolitler .....	27
2.5. Bağlayıcılar .....	29

### BÖLÜM 3.

GRAFENİN ÖZELLİKLERİ ve SENTEZİ .....	31
3.1. Giriş .....	31
3.2. Grafenin Özellikleri .....	32
3.2.1. Kimyasal özellikleri .....	32
3.2.2. Mekanik özellikleri .....	33
3.2.3. Termal özellikleri .....	33
3.2.4. Elektriksel özellikleri .....	34
3.3. Grafen Üretim Yöntemleri .....	35
3.3.1. Termal kimyasal buhar biriktirme yöntemi .....	35
3.3.2. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi .....	37
3.3.3. Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi .....	38
3.3.4. Mikromekanik ayırışma .....	38
3.4. Grafen ve Grafen Esaslı Malzemelerin Sodyum İyon Piller için Kullanımı .....	39

### BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	42
4.1. Grafen Oksit Sentezi ve Grafen Eldesi .....	42
4.2. Sn Nano Tozlarının Sentezi .....	42
4.3. Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> İntermetalik Nano Tozlarının Sentezi .....	43
4.4. Sn ve Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> Nano Toz Yüzeylerinin Kurban SiO <sub>2</sub> Tabakası ile Kaplanması .....	44
4.5. Mikrodalga Destekli Karbürizasyon Yöntemi .....	45
4.6. Nano Toz Yüzeylerindeki Kurban SiO <sub>2</sub> Tabakasının Çözündürülmesi .....	46
4.7. Sn@C-yumurta sarısı/kabuk ve Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> @C-yumurta sarısı/kabuk Elektrot Üretimi .....	46
4.8. Buton Pil Üretimi .....	47
4.9. Serbest Elektrot Üretimi .....	47
4.10. Malzeme Karakterizasyonu .....	48

## BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	50
5.1. X-Işımları Difraksiyon Analizleri .....	50
5.2. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri .....	52
5.3. Elektrokimyasal Testler .....	55

## BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	62
6.1. Sonuçlar .....	62
6.2. Öneriler .....	63

KAYNAKLAR .....	65
-----------------	----

ÖZGEÇMİŞ .....	73
----------------	----

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
Å	: Angstrom
C	: Galvanostatik döngü hızı
CV	: Çevrimsel Voltametri
DC	: Doğru Akım
DMC	: Dimetil Karbonat
EC	: Etilen Karbonat
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
Hz	: Hertz
KHz	: Kilohertz
mAh g <sup>-1</sup>	: Miliamper saat/gram
mV s <sup>-1</sup>	: milivolt/saniye
nm	: nanometre
NMP	: 1-metil-2-prolidin
PVDF	: Poliviniliden Florür
SEI	: Katı Elektrolit Arayüzeyi (Solid Electrolyte Interface)
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
µm	: Mikrometre
V	: Voltaj



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Yer kabuğunda bulunan elementlerin miktarları .....	1
Şekil 1.2.	Elektrikli araç ve 48 hücreli batarya .....	3
Şekil 2.1.	Oda sıcaklığında “sallanan sandalye” sodyum iyon pillerin çalışma prensibi .....	6
Şekil 2.2.	Sodyum iyon pillerde negatif elektrot malzemelerinin voltaj kapasite eğrisi .....	7
Şekil 2.3.	Sodyum iyon pillerde pozitif elektrot malzemelerinin voltaj kapasite eğrisi .....	8
Şekil 2.4.	Na iyon piller için farklı anot malzemeleri ve özellikleri .....	16
Şekil 2.5.	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ yapısı .....	17
Şekil 2.6.	(100) düzleminde görülen $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ fazının kristal yapısı .....	20
Şekil 2.7.	(a). PC çözücüsünde 1 M $\text{NaClO}_4$ tuzu ve (b). çeşitli çözücülerde 1 M $\text{NaClO}_4$ için iletkenlik ve viskozite değerleri .....	29
Şekil 3.1.	Grafen kompozitlerinin yapısal modelleri .....	31
Şekil 3.2.	Grafit esaslı malzemelerde genişletilmiş grafitin gösterimi .....	40
Şekil 4.1.	Sn nano tozlarının üretim şeması .....	43
Şekil 4.2.	$\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ intermetalik nano tozlarının üretim şeması .....	44
Şekil 4.3.	Grafen yaprakları arasına dekore edilmiş $\text{Sn}@C$ yumurta sarısı/kabuk yapısı .....	48
Şekil 5.1.	Nano Sn, $\text{Sn}@C$ - yumurta sarısı/kabuk ve $\text{Sn}@C@$ grafen yapılarının x-ışınları paterni .....	50
Şekil 5.2.	Nano $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ , $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@C$ -yumurta sarısı/kabuk ve $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@C@$ grafen yapılarının x-ışınları paterni .....	51
Şekil 5.3.	(a). Sn ve (b). $\text{Sn}@C$ yumurta sarısı-kabuk anot elektrotların FE-SEM görüntüleri .....	52

Şekil 5.4.	Sn@C-yumurta sarısı/kabuk@grafen serbest elektrotlarına ait noktasal haritalama analizleri .....	53
Şekil 5.5.	(a). Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> ve (b). Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> @C yumurta sarısı-kabuk anot elektrotların FE-SEM görüntüleri .....	54
Şekil 5.6.	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> @C- yumurta sarısı/kabuk@grafen serbest elektrotlarına ait noktasal haritalama analizleri .....	55
Şekil 5.7.	(a). Sn, (b). Sn@C ve (c). Sn@C@grafen, (d). Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> , (e). Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> @C ve (f). Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> @C yumurta sarısı-kabuk@grafen anot elektrotların galvanostatik şarj/deşarj eğrileri .....	57
Şekil 5.8.	Sn, Sn@C yumurta sarısı/kabuk, Sn@C@grafen, Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> , Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> @C yumurta sarısı/kabuk ve Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> @C yumurta sarısı-kabuk@grafen nano yapıli anot elektrotların çevrimsel performansı .....	59
Şekil 5.9.	Sn, Sn@C yumurta sarısı/kabuk, Sn@C@grafen, Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> , Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> @C yumurta sarısı/kabuk ve Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> @C@grafen nano yapıli anot elektrotlarının EIS analizleri .....	60

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Sodyum ve lityum metallerinin karşılaştırılması .....	2
Tablo 2.1.	Sodyum iyon piller için çeşitli elektrolitlerin fizikokimyasal özellikleri .....	28
Tablo 3.1.	Grafenin mekanik özellikleri .....	33

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Sodyum İyon PİL, Nano, Kalay, Nikel-Kalay, Grafen, Yumurta sarısı/kabuk

Li-iyon piller sahip oldukları yüksek enerji yoğunluklarından ötürü son 25 yılda şarj edilebilir pil pazarını önemli ölçüde ele geçirmiştir. Bunun yanı sıra günümüzdeki Li-iyon pil uygulamaları yönünü elektrikli araçlara doğru çevirmiştir. Ancak, dünyadaki lityum kaynaklarının sınırlı olması ve lityum esaslı kimyasalların fiyatlarındaki artışlar yakın gelecekte pil pazarının önünü önemli ölçüde tıkayacaktır. Bu nedenlerden ötürü, Na-iyon piller gibi alternatif enerji depolama kaynaklarına olan ilgi giderek artmaktadır. Lityum ile sodyum metalleri alkali grubuna aittir ve benzeri kimyasal özelliklere sahiptirler.

Bu tez çalışmasında, kalay esaslı anot elektrotları bu tür piller için detaylı olarak çalışılmıştır. Kalay ve nikel-kalay nano kristalin anot elektrotlarının sentezlenmesinde kimyasal indirgenme yöntemi kullanılmıştır. Kalay ve kalay esaslı anot elektrotlarının yüksek teorik kapasitelere sahip olmalarına karşılık sodyumlama/desodyumlama işlemleri boyunca meydana gelen yüksek hacimsel genleşmeler elektrokimyasal performanslarını önemli ölçüde düşürmektedir. Grafenin yüksek yüzey alanı ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmasından ötürü kalay/grafen ve nikel-kalay/grafen nano kompozit anaotların doğru mimarilerinde sentezlenmesi ile sodyum iyon pillerde bu anot elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri önemli ölçüde geliştirilecektir. Bu çalışmada karbon kaplı kalay ve nikel-kalay esaslı anot elektrotları grafen ile takviye edilerek kararlı bir mekanik desteğin ve hızlı elektron iletiminin elektrokimyasal özellikleri önemli ölçüde geliştirdiği görülmüştür. Elde edilmiş olan anot elektrotları X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve alan emisyonlu taramalı electron mikroskobu ile analiz edilmiştir. Nihai olarak söz konusu elektrotlar galvanostik çevrim ve elektrokimyasal empedans testleri (EIS) ile karakterize edilmiştir.

# **PRODUCTION OF NANOCRYSTALLINE TIN AND TIN BASED ALLOYS AND SODIUM ION BATTERY APPLICATIONS**

## **SUMMARY**

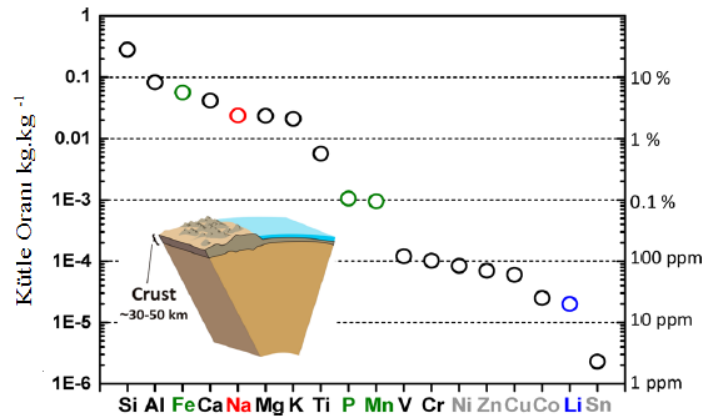
Keywords: Sodium Ion Battery, Nano, Tin, Nickel-Tin, Graphene, Yolk-shell

Li-ion batteries have significantly dominated the rechargeable battery market due to their superior energy density for the past 25 years. Recent trends on Li-ion batteries is now moving towards to the electrical vehicles. Nevertheless, due to the limited lithium reserves and increasing lithium based chemicals will soon block the battery market. Therefore, there is an increasing interest on potential alternatives for energy storage such as Na-ion batteries. It is well known that both lithium and sodium are alkali metals and have similar chemical properties. However, large ionic radius with slower ionic diffusion rates faces many challenges on Na-ion battery researches.

In this thesis study, tin based novel electrode materials as an anode electrode for this type of batteries are investigated in detail. A facile chemical reduction method is developed for nanocrystalline tin and nickel-tin intermetallic structures. Although tin and tin based intermetallic nano structures as an anode active materials have a high theoretical capacity, the large volume change during sodiation/desodiation and low intrinsic conductivity hamper its electrochemical performance. Since graphene has large surface area, high electrical conductivity and discharge capacity, tin/graphene, nickel-tin/graphene nanocomposite anodes in proper architectures alleviate difficulties to improve electrochemical performances of the sodium ion batteries. Here we report a well-designed sodium ion battery anode in which carbon-coated tin and nickel-tin nanoparticles which are stable mechanical support and rapid electron conduction. Furthermore, we improved the integral stability of the electrode through introducing amorphous carbon. The as-synthesized active materials obtained were examined by X-Ray Diffraction analysis and field emission electron microscopy analysis in order to evaluate the morphological structures. The anode electrodes were also studied by Galvanostatic Cycling and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Küresel ölçekte fosil esaslı yakıtların azalması elektrik enerjisi depolama sistemlerinin (EDS) önemini daha da artırmıştır. EDS'lerinin verimli çalışabilmesi, bu sistemlerin özellikle şebekeden elektrik çekiminin maksimum olduğu zamanlarda şebekeyi dengeli beslemesi ile ölçülebilir. ABD'nin Enerji Bakanlığı'nın yapmış olduğu bir çalışmaya göre 2030 yılı itibari ile şebekeye beslenecek olan enerjinin %20'sini rüzgâr enerjisi oluşturacak ve elektriğin birim fiyatının ise 100 USD kW/h olacağı öngörülmektedir [1]. Rüzgârdan elde edilecek olan enerjinin kesintili olması, söz konusu EDS'lerin önemini daha da artıracaktır. Bunun yanı sıra, içten yanmalı motorlarda da fosil esaslı yakıtların kullanılması çevresel kirliliği artırmakta ve bu nedenle yüksek enerji ve güç yoğunluklarına sahip EDS'lerin hem hibrit araçlarda hem de elektrikli araçlarda gerekliliğini artırmaktadır. 250 Wh/kg'lık enerji yoğunluğuna ve ortalama 480 km'lik menzile sahip bir sedan model elektrikli aracın pil maliyeti yaklaşık olarak 125 Wh/kg'dır [1,2,3,4]. Söz konusu değerler göz önüne alındığında EDS'lerin üretimine devam edilmesi, küresel lityum rezervlerinin yakın bir gelecekte tamamen tükeneceği anlamına da gelmektedir [2,5,6].



Şekil 1.1. Yer kabuğunda bulunan elementlerin miktarları [6].

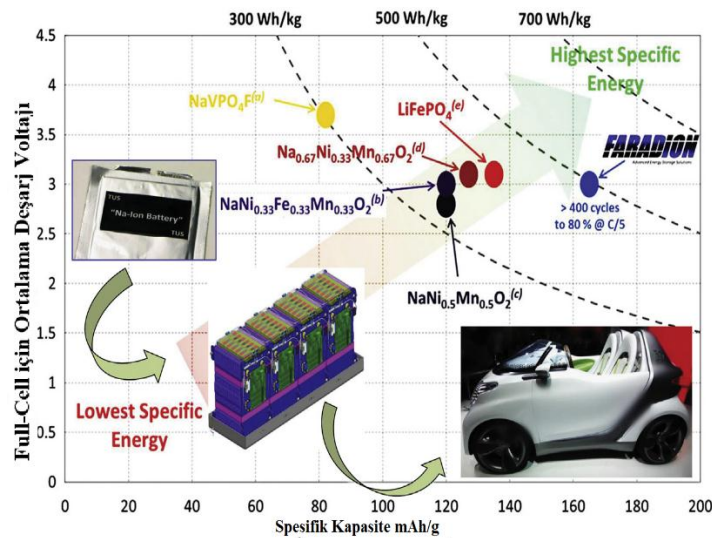
Toplumların enerji ihtiyaçlarının artması ve lityum kaynaklarının giderek tükenmesi sodyum iyon pillerinin önemini giderek artırmıştır. Lityum iyon pillerin 1991 yılında Sony tarafından geliştirilmesinden hemen sonra taşınabilir elektronik ürünleri çok hızlı bir şekilde insanların hayatında yer almaya başlamıştır. Ancak, Şekil 1.1.'den de görülebileceği gibi söz konusu ürünlerin gündelik hayat içerisindeki artışı yer kabuğunda zaten çok az oranda bulunan lityum rezervleri hususunda çeşitli endişelerin de ortaya çıkmasına neden olmuştur [4,6]. Dünyadaki lityum kaynaklarının büyük bir kısmı Kuzey ve Güney Amerika'da, Çin'de, Avustralya'da, Portekiz ve Zimbabve'de bulunmaktadır ve oransal olarak günümüz talebini karşılayacak miktarda değildir. Bunun yanı sıra, Tablo 1.1.'den de görülebileceği üzere sodyum ile lityum metalleri karşılaştırıldıklarında, sodyum metalinin lityum metaline benzer özellikler gösterdiği, yeryüzünde çok yüksek oranda bulunduğu ve düşük maliyeti sahip olduğu anlaşılmaktadır [2,4,6]. Bunun yanı sıra akım toplayıcı olarak kullanılmakta olan alüminyum folyoların sodyum esaslı anotlar ile herhangi reaksiyona girmemesi söz konusu maliyetlerin daha da aşağı çekilmesine yardımcı olmaktadır.

Tablo 1.1. Sodyum ve lityum metallerinin karşılaştırılması [4].

Karşılaştırma Türü	Sodyum( $_{11}\text{Na}$ )	Lityum( $_{3}\text{Li}$ )
Katyon yarıçapı(Å)	0,97	0,68
Atomik ağırlık(g/mol)	23	6,9
Standart Hidrojen Elektrot Potansiyeli( $E^{\circ}=\text{V}$ )	-2,70	-3,04
Ergime noktası( $^{\circ}\text{C}$ )	97,7	180,5
Maliyet(Karbonatlı bileşikleri(\$/ton))	120	4000
Teorik kapasite(mAh/g)	1165	3829

Sodyum iyon pillerin mevcut şarj edilebilir piller arasında önemli bir alternatif olmasına karşılık lityum iyon pillerle karşılaştırıldıklarında zayıf elektrokimyasal aktivitelere sahip oldukları görülmektedir. Bunun temelinde ise iki önemli husus yatmaktadır. Bu hususlardan ilk husus sodyum elementinin sahip olduğu düşük iyonizasyon potansiyelidir. İyonizasyon potansiyelinin düşük olması pilin çalışma potansiyelini azaltarak düşük enerji yoğunluğuna sahip pillerin elde edilmesine neden olmaktadır. İkinci husus ise sodyum iyonlarının lityum iyonlarına göre daha

geniş ve ağır olmalarıdır. Bu nedenlerden ötürü sodyum iyon pillerde iyon difüzyonu çok yavaş gerçekleşmekte ve sodyumlama sonrası hacimsel genleşme daha fazla olmaktadır [2-4,6]. Söz konusu nedenlerden ötürü günümüzdeki sodyum iyon pil çalışmaları özellikle geniş sodyum iyonlarının elektrokimyasal işlemler süresince iyon geçişlerini kolaylaştıracak özel elektrot yapılarının sentezlenmesi hususunda gerçekleşmektedir [2,3,6,7]. Böylelikle her ne kadar lityum iyon pillerden düşük enerji yoğunluğuna sahip olsalar da, EDS'leri için en uygun yatırım haline gelmektedirler. Günümüzde imalatları planlanan büyük ölçekli ve hareketsiz EDS'lerden beklenen en önemli özellikler ise uzun çevrimsel ömür, düşük maliyet ve güvenilirlik şeklinde sıralanabilir [2,4,7]. Şekil 1.2.'de sodyum iyon hücrelerinden elde edilmiş sodyum iyon malzemelerin spesifik enerjileri (deşarj esaslı) göstermektedir [8]. Bu özellikler ile şebeke seviyesinde enerji depolama için umut verici bir aday olmasının yanı sıra, tek kullanımlık enerji uygulamaları için potansiyel bir malzemedir [9].



Şekil 1.2. Elektrikli araç ve 48 hücreli batarya [8].

Uluslararası Enerji Ajansının çalışmaları göz önüne alındığında 2050 yılı itibari ile dünyadaki mevcut lityum kaynaklarının, elektrikli araçların piyasaya sürülmesi ile ihtiyacı karşılayamayacağını ortaya koymaktadır [10]. Aynı rapor şebeke ölçekli EDS'lerin devreye alınması hususunda da ciddi endişelerin bulunduğunu belirtmektedir. 2050 yılı itibari ile elektrikli araçların fosil esaslı araçların yerini alması dünyadaki lityum kaynaklarının çeyreğinin aynı yıl içerisinde tükenmesine



neden olacaktır [11,12]. Benzeri raporlar 2050 yılı itibari ile lityumun pillerden geri dönüşümünün yaklaşık olarak %50-%100 oranında olacağını da öngörmektedir [11]. Ancak günümüzdeki geri dönüşüm tesislerine ya da teşebbüslerine bakıldığında bu oranın sadece %1 olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bileşiğinin fiyatı 2000'li yılların başından beri sürekli olarak artış göstermektedir ve elektrikli araçların piyasaya sürülmesi ile bu rakamında geometrik olarak artış göstereceği öne sürülmektedir [11-13].

Maliyet ve tüketim açısından karşılaştırıldığında, sodyum iyon pillerin lityum iyon pillerden çok daha avantajlı olması son beş yılda bilimsel olarak da popülerliğinin artmasına neden olmuştur. Son beş yılda yapılan yayınlar göz önüne alındığında bu ilginin ne denli fazla olduğu görülmektedir. 2012-2014 yılları arasında yapılan yayınlar incelendiğinde sodyum iyon piller hususunda 8 adet derleme makale bulunmaktadır [2-4,6-8,14,15,16].

Bu çalışmada kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak nano kristalin boyutta kalay ve kalay alaşımlarının sentezi gerçekleştirilecektir. Sentezi gerçekleştirilmiş olan nano partiküllerin yüzeyleri mikrodalga hidrotermal sentezi yöntemi ile karbon kaplanacaktır. Kimyasal yöntemlerle elde edilmiş grafen ile takviye edilerek sodyum iyon pillerde anot elektrodu olarak elektrokimyasal testlere tabi tutulacaktır. Anot elektrotların eldesi iki yöntemle gerçekleştirilecektir. İlk yöntemde klasik çamur hazırlama işlemi ile elektrotlar hazırlanacaktır. NMP içerisinde PVDF çözüldürülecek ve çözülmüş karışım içerisine uygun oranlarda elde edilmiş nano kristalin kalay ve kalay alaşımları ilave edilecektir. İlave sonrası elde edilmiş çamur Doktor Blade yöntemi ile alüminyum folyo üzerine sıvanarak CR2032 pil hücrelerinde testler gerçekleştirilecektir. İkinci yöntemde ise uygun orandaki grafen ve nano kristalin kalay ve kalay alaşımları SDS yüzey aktif maddesi içeren su içerisinde homojen bir şekilde dağıtılacak ve sonrasında ise vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak kâğıt formunda grafen takviyeli serbest elektrotlar elde edilecektir. Her iki yöntemle elde edilmiş elektrotlar XRD, FE-SEM, galvanostatik şarj/deşarj, empedans testleri kullanılarak karakterize edilecektir.

## BÖLÜM 2. SODYUM İYON PİLLER

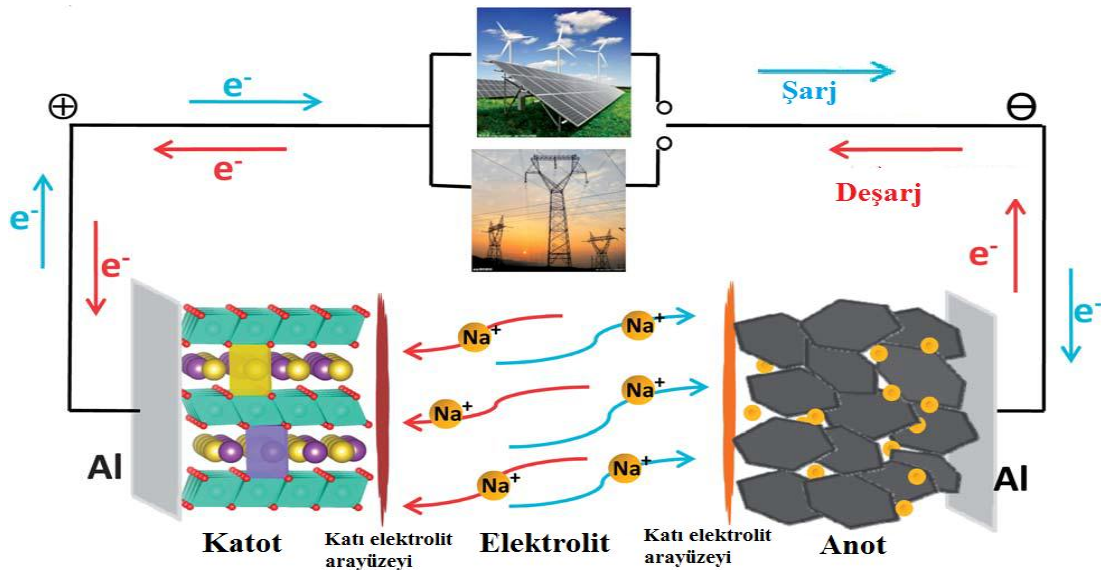
### 2.1. Giriş

Sodyumun yerkabuğunda bol miktarda bulunması, düşük maliyeti ve çok uygun redoks potansiyeli ( $E^{\circ}_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71$  standart hidrojen potansiyeli) ile sodyum içeren şarj edilebilir elektrokimyasal hücreler, enerji depolama uygulamaları için çok büyük gelecek vaat etmektedir [16]. Lityum hafif metaller arasında nispeten az bulunan bir elementtir, yer kabuğu üzerindeki konsantrasyonunun 35 ppm olduğu tahmin edilmektedir. Lityumun aksine, konsantrasyonu deniz suyunda 10320 ppm ve litosferde 28300 ppm olduğu tahmin edilen sodyum, yeryüzünde çok daha bol miktarda bulunmaktadır. Sonuç olarak, elektrot malzemesinin miktarının maliyeti büyük ölçüde etkileyecek olduğu uygulamalarda, sodyum kullanımı avantajlıdır [17].

Yaklaşık 50 yıl önce, yüksek sıcaklıkta katı hal sodyum iyon iletkeninin - sodyum  $\beta''$ - alümina ( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ) üzerine yapılan çalışma, hem katı hal iyonluğu hem de sodyum elektrokimyası alanlarında muazzam bir ilgiye neden olmuştur. Her iki hücre, sodyum ve pozitif elektrotların eritildiği yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 300 °C) çalışılmış, böylece dendrit oluşumu sonucu meydana gelen dahili kısa devreler üzerindeki endişeleri ortadan kaldırmıştır. Yüksek sıcaklıklarda sodyum  $\beta''$ -alümina zarının iyi iyonik iletkenliğe sahip olması hücre empedansını düşürmeye daha da yardımcı olmuştur. Bu malzeme, piyasada bulunan iki pil tipinin geliştirilmesinde kilit rol oynamıştır; Na-NiCl<sub>2</sub>'ye dayanan sodyum kükürt (Na-S) ve ZEBRA (Sıfır Emisyonlu Pil Araştırma Çalışmaları) hücreleri. Diğer sodyum iyon iletkenleri son yıllarda bu alanı hızlı bir şekilde ileriye götürmüş ve düşük sıcaklıklarda, yani ya oda sıcaklığında ya da sodyumun erime noktasının hemen üstünde (100°C) çalışan Na pillerin bulunma olasılığını artırmıştır. Sulu iyon kullanılan, interkale malzemelerine dayanan sodyum iyon pillerinde lityum iyon pillerine benzer elektrolitler, 1980'lerin

ortalarında keşfedilmiş ve son birkaç yıldır pek çok yeni malzeme ve yaklaşımla bir gelişim göstermiştir [16].

Lityum iyon bataryalarda olduğu gibi, sodyum iyon bataryalarda da bir katot-anot elektrot çifti, organik elektrolit ve gözenekli separator bulunmaktadır. Sodyum iyon bataryalarda, lityum iyon bataryalarda bulunan katmanlı lityum metal oksit (LiMO) katotuna ve karbon anoduna benzer şekilde, katmanlı bir sodyum metal oksit (NaMO) katot ve karbonlu anot bulunmaktadır. Her ikisi için elektrolit, çözünmüş metal tuzu (~1 M) ile organik çözücülerin karışımından oluşmaktadır. Gözenekli separator tipik olarak kısa devreyi önlemek ve izotropik iyon transferini arttırmak için elektrot ayrımı sağlayan bir bariyedir [18]. Deşarj işlemi sırasında, katotta indirgeme meydana gelir ve elektron kazanılır iken anotta yükseltgenme meydana gelir ve elektron harcanır. Şarj işlemi sırasında bu olayın tam tersi gerçekleşir [19].

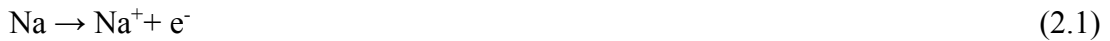


Şekil 2.1. Oda sıcaklığında "sallanan sandalye" sodyum iyon pillerin çalışma prensibi [4].

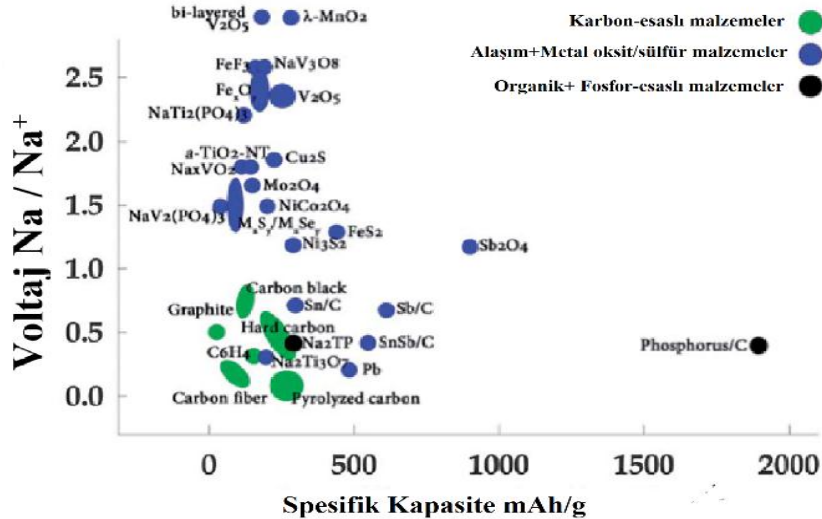
Şarj çevrimi sırasında, bataryaya verilen enerji, elektronları katottan anoda taşınmaktadır. Katottaki sodyum atomları, NaMO yapısından pozitif bir sodyum iyonu ve negatif elektron olarak ayrılmaktadır (Denklem 2.1). Negatif elektronlar harici bir devreye doğru hareket ederken, uygulanan bir elektrik potansiyeli tarafından pozitif sodyum iyonları, iyonik olarak iletken bir elektrolit aracılığı ile anota doğru hareket etmektedir. Bir elektron ve sodyum iyonu, anotun ara

boşluklarına interkale edilmiş iyonlar olarak kararlı sodyum atomunu oluşturmak için yeniden bir araya gelmektedir (Denklem 2.2). Deşarj sırasında bu adımlar tersine çevrilmekte ve depolanan enerji serbest bırakılmaktadır.

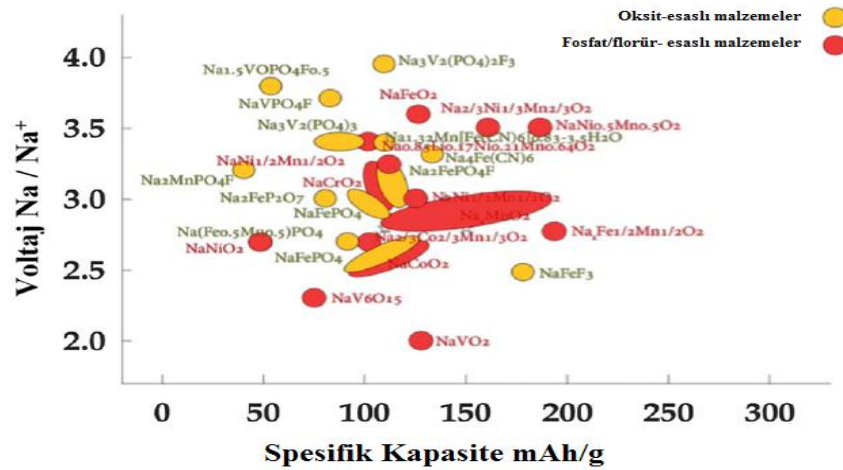
Bu sodyumlama/desodyumlama düzeni, en gelişmiş lityum bataryalar ve sodyum iyon bataryalarda Şekil 2.1.'de gösterilen "sallanan sandalye" adımı almaktadır [18].



Sodyum şarj edilebilir bataryalar için, katot ve anot malzemelerinin çoğu Şekil 2.2. ve Şekil 2.3.'de sunulmuştur. Burada elektrokimyasal potansiyel ve hem anodik hem de katodik malzemelerin tipik sodyum iyonu depolama kapasiteleri özetlenmiştir. 'Katot' ve 'anot' terimleri sırasıyla yüksek veya düşük elektrot potansiyeline göre tanımlanmıştır. Bu nedenle, aktif maddeler yarım hücrede katot (Na metal anotlu) olarak davranacaktır, ancak gerçekte sahip oldukları potansiyelleri tarafından belirlenmektedir [19].



Şekil 2.2. Sodyum iyon pillerde negatif elektrot malzemelerinin voltaj kapasite eğrisi [19].



Şekil 2.3. Sodyum iyon pillerde pozitif elektrot malzemelerinin voltaj kapasite eğrisi [19].

Elektrokimyasal performansı daha iyi analiz etmek ve pil sistemini tanımlamak için bazı temel kavramlar ve ilkeler şöyle tartışılacaktır;

#### a. Potansiyel

$$\Delta G = -n \cdot E \cdot F \quad (2.3)$$

Denklem (2.3)'de,  $\Delta G$  Gibbs serbest enerjisi,  $F=96485 \text{ C/mol}$  Faraday sabiti,  $E$  elektrot potansiyelini,  $n$  redoks reaksiyonlarında transfer edilen elektron miktarını göstermektedir.

Standart bir hücre potansiyeli, sodyum iyon pilin anot ve katot arasındaki potansiyel farkı ile belirlenebilmektedir.

#### b. Açık hücre voltajı

Açık devre voltajı, bir harici akım akmadığında bir hücre veya pilin kutupları arasındaki voltajdır. Genellikle sistemin termodinamik voltajına yakındır.

## c. Deşarj

Deşarj, pillerin harici bir yüke elektrik enerjisi gönderdiği işlemdir.

## d. Şarj

Şarj, akımı, geçerli akışın tersine çevirerek orijinal şarj durumuna geri döndürdüğü işlemdir.

## e. Teorik spesifik kapasite

Teorik kapasite, aktif maddelerin performansını değerlendirmek için kullanılan önemli bir parametredir. Teorik kapasite ( $Q_{TSC}$ ) aşağıdaki denklemle hesaplanabilir:

$$Q_{TSC} = \frac{n \cdot F}{M} \quad (2.4)$$

Denklem (2.4)'de,  $F=96485 \text{ C/mol}$  Faraday sabiti,  $n$  reaksiyonda yer alan seçilen elektroaktif bileşenin mol sayısı ve  $M$  ise aynı elektroaktif bileşenin moleküler ağırlığıdır.

f. Spesifik şarj/deşarj kapasitesi( $Q_c$  ve  $Q_d$ )

$Q_c$  veya  $Q_d$ , aşağıdaki denklemde aktarılan toplam şarj miktarı ile hesaplanabilir:

$$Q_c(\text{veya } Q_d) = \frac{I \cdot t}{m} \quad (2.5)$$

Denklem (2.5)'de,  $I$ =Akım (mA),  $t$ =süre(saat),  $m$ =Aktif metalin kütlesini göstermektedir. Böylelikle  $Q_c$  veya  $Q_d$ 'nin birimi  $mAh \text{ g}^{-1}$  olmaktadır.

## g. Spesifik enerji

Spesifik enerji, sabit bir kütle veya hacimde iletilebilecek enerji miktarı olarak tanımlanabilir. Spesifik enerji (SE) terimi,  $Wh / kg$  birimiyle ifade edilir ve enerji yoğunluğu (ED)  $Wh / L$  birimleri cinsinden ifade edilir.

$$SE = \frac{E*Q}{1000} \quad (2.6)$$

$$ED = \frac{E*Q*m}{1000*V} \quad (2.7)$$

Denklem (2.6) ve (2.7)'de  $E$ =voltaj (V),  $Q$ =spesifik kapasite (mAh  $g^{-1}$ ),  $m$ =Hücrenin ağırlığı (kg),  $V$ =Hücrenin hacmini (L) göstermektedir.

## h. Güç

Spesifik güç (SP, kilogram başına watt cinsinden, W/kg) ve güç yoğunluğu (PD, litre başına Watt cinsinden, W/L), sırasıyla birim kütle başına ve birim hacim başına güç iletme kabiliyetidir.

$$SP = \frac{SE}{t} \quad (2.8)$$

$$PD = \frac{ED}{t} \quad (2.9)$$

Burada  $t$  (saat) cinsinden deşarj süresini göstermektedir.

## i. Kulombik verimlilik

Kulombik verimlilik, şarj sırasında kullanılan bir enerjiyle karşılaştırıldığında, deşarj sırasında bir pilden çıkan enerji arasındaki oranı temsil eder. Yüzde olarak ifade edilir. Kulombik verimlilik Denklem (2.10)'da gösterilmiştir.

$$\eta = \frac{n^{th} * Q_d}{n^{th} * Q_c} * 100 \% \quad (2.10)$$

Burada  $n^{th}$  şarj/deşarj çevrim sayısını göstermektedir.

#### j. Kapasite oranı

Şarj /deşarj oranı veya  $C$  oranı genellikle şarj vedeşarj hızını temsil etmek için kullanılır; bu, amper saat cinsinden iletilen pilin nominal kapasitesinin fraksiyonu olarak kabul edilebilir. Örneğin,  $C/5$  ( $0,2C$ ) tam şarj /deşarjın (bir devir) 5 saat süreceği anlamına gelir. Yani, daha büyük bir payda, bir şarj /deşarj döngüsünü bitirmek için daha uzun bir süre anlamına gelmektedir.

#### k. Kısa devre

Bir kısa devre, bir akımın, istenmeyen bir yol boyunca ilerlemesine, çoğunlukla hiçbir veya çok düşük bir elektriksel iç dirence rastlanmasına izin veren bir elektrik devresidir. Büyük bir akım, hızla artan ısınmaya neden olabilir.

#### l. Tersinmez kapasite

Tersinmez kapasite, her döngüden sonra kapasite kaybını göstermek için bir parametredir.

$$\text{Anot malzemeler için Tersinmez kapasite} = n^{th} * Q_d - n^{th} * Q_c \quad (2.11)$$

$$\text{Katot malzemeler için Tersinmez kapasite} = n^{th} * Q_c - n^{th} * Q_d \quad (2.12)$$

Tersinmez kapasite, şarj vedeşarj işlemi sırasında hücrelerin istikrarını yansıtabilen önemli bir faktördür.



## 2.2. Na-iyon Pillerde Kullanılan Negatif Elektrotlar

### 2.2.1. Karbon esaslı anot malzemeler

Lityum iyon pillerde negatif elektrot olarak grafit içerisine alaşımlama/dealaşımlama elektrokimyasal mekanizması yaygın olarak kullanılmasına rağmen, buhar fazı reaksiyonu, yüksek basınç reaksiyonu, elektrokimyasal reaksiyon ve çözücü içinde reaksiyon mekanizmaları da kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle Li iyonunun grafit içerisine alaşımlama/dealaşımlama yapılması ile karşılaştırıldığında, Na iyonunun alaşımlama/dealaşımlama yapılabilme oranı çok daha düşüktür. Bu durum, sodyumun, grafit ile interkale bileşiklerinin zor biçimde oluşturulmasından kaynaklanmaktadır. Bu gerçeğin yanı sıra, grafit içerisine sodyumun elektrokimyasal olarak alaşımlanması, sodyum kaplama potansiyelinin ( $\leq 0.1V$ ) altında olduğu durumunda gerçekleşmektedir. Dolayısıyla şarj işlemi gözlenememektedir. Fakat düzensiz karbonlar için, sodyum alaşımlanması, grafitten daha yüksek voltajda meydana gelmekte ve incelenebilmektedir.

Tirado ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada amorf karbon karasına,  $cm^3$ 'ü başına 0,0155 mol Na'nın alaşımlanması ile tersinebilirlik elde edilmiş ve yalnızca deşarj dikkate alınarak 121 mAh  $g^{-1}$  ve 200 mAh  $g^{-1}$  kapasite değerleri elde edilmiştir. Na'nın amorf karbon karası içindeki dalgalı grafenin arasında depolandığı, fakat mevcut karbon yüzeyinin kapasiteyi sınırlayıcı faktör olduğu gözlemlenmiştir. Aynı araştırma grubu, birkaç yıl sonra, yüksek yüzey alanlı mikroküreler oluşturan bir polimerik reçinenin pirolizi ile elde edilen amorf karbonu kullanarak gelişimleri gözlemişlerdir. Bu malzemeye Na'un alaşımlanması sonucu tersinebilirlik görülmüş ve sıvı elektrolit içine eter tipi çözücülerin ilave edilmesi sonucu kapasite değeri 285 mAh  $g^{-1}$  olmuştur. Eter tipi çözücüler, karbonat esaslı elektrolitlere göre metalik sodyuma karşı daha yüksek kimyasal kararlılığa sahip olduklarından, eter gruplarını içeren sıvı ve katı elektrolitlerin optimizasyonu, elektrokimyasal verimliliği artırmanın anahtarı olabileceğini ortaya koymuşlardır.

Dahn'ın grubu, pirolizlenmiş glikozdan elde edilen sert karbonun içerisine Na alaşımlaması ile 300 mAh g<sup>-1</sup>'lık yüksek gravimetrik kapasite değeri elde etmişlerdir. Bu değerin, aynı karbon türüne Li alaşımlanması sonucu elde edilen kapasite değerine yakın olduğunu gözlemlemişlerdir.

Son zamanlarda, Prof. Janek'in grubu, sırasıyla C/5, 2C ve 5C hızlarında 130, 120 ve 100 mAh g<sup>-1</sup> kapasite değerleri gösteren bir karbon malzemesi hazırlamışlardır. İlk kapasite değeri bir NaC<sub>17</sub> nominal bileşimine karşılık gelmiş, yani bir sodyum atomu yerleştirmek için 17 karbon atomu gerektiğini bildirmişlerdir [21].

Na metali, en düşük teorik çalışma voltajına sahip anot materyalleri arasındadır. Bununla birlikte, Lityum iyon pillere benzer şekilde, kaçınılmaz olarak görülen Na dendritlerden kaynaklanan güvenlik kaygısı, araştırmacıları diğer alternatif anot malzemelerini bulmaya yönelik çalışmalara itmiştir. Grafit, düşük fiyat, kolay imalat ve mükemmel kararlılık nedeniyle ilk oluşturulan Lityum iyon piller için başarılı bir şekilde ticarileştirilmiş ve anot malzemesi olarak incelenmiştir. Grafitin altı C atomu başına birer Li atomu ile dekore edilebileceği ve ortam koşullarında her karbon çifti arasındaki Van der Waals boşluğunda bir sonraki en yakın komşu bölgeleri işgal edildiği bilinmektedir. Fakat Na iyon piller için anot olarak ilk grafit uygulamaların hepsi çok sınırlı Na depolama kapasiteleri sergileyerek başarısız olmuştur. Grafit karbon katmanları arasına Na<sup>+</sup> iyonlarının alaşımlanması üzerine yapılan çalışmalar sonucunda, Li<sup>+</sup> iyonlarının ortam basıncında uygun aktif bölgelere alaşımlanmasının, Na<sup>+</sup> iyonlarının alaşımlanması için kullanılamadığı ortaya çıkmıştır. Çünkü bu bölgelerdeki Na<sup>+</sup> iyonlarının kimyasal potansiyeli Na metalinkinden daha düşük olabilmektedir. Aslında, karbon yüzeyinde elektroliz edilen Na metalinin, grafit katmanları arasına alaşımlanan Na<sup>+</sup> iyonlarına göre enerji olarak daha elverişli olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, Na iyon pillerde grafit karbon anotlarını geliştirmek için Na<sup>+</sup> iyonunun ilavesini mümkün kılacak enerji bariyerinin ayarlanması şarttır ve bu amaçla yakın zamanda grafitin d-aralığının genişletilmesi ve elektrolitin modifikasyonu da dahil olmak üzere iki yaklaşım geliştirilmiştir.

Grafitin ara tabakasındaki d-aralığı, karbon yüzeyinin oksidasyonu ve bunu takiben termal indirgeme ile 0.43 nm'ye genişletilmiştir. Modifiye grafit, uzun menzilli düzende katmanlı bir yapıya benzetilmiş ve in-situ geçirimli elektron mikroskobu (TEM) muayenesinde teyit edildiği gibi çoklu sodyum alaşımlama/dealaşımlama döngüleri sırasında oldukça sağlam kalmıştır. Anot, yarı hücreler kullanılarak test edildiğinde, 20 ve 100 mA g<sup>-1</sup> akım yoğunluklarında 284 mAh g<sup>-1</sup> ve 184 mAh g<sup>-1</sup> yüksek tersinir kapasiteleri göstermiş ve 2000 döngüden sonra başlangıç kapasitesinin %73,9'unu korumuştur. Na<sup>+</sup> iyonlarının alaşımlanması, Na depolama kapasitelerinin önemli bir bölümüne katkı sağlarken, oksijen içeren grupların ve nano boyutlu gözeneklerin varlığının kapasitenin geri kalanı için katkıda bulunduğu öne sürülmüştür.

Grafit karbondan farklı olarak, 1000-2000°C aralığındaki karbonizasyon sıcaklıklarında sentezlenen yumuşak karbon, turbostratik bozukluklar sunmaktadır. Yumuşak karbondaki grafen tabakaları, belirli derecede dönme ve bükülme ile kabaca birbirine paralel istiflenmiş küçük kristalin alanlara bölünmektedir. Bu bozukluklar yalnızca Li<sup>+</sup> iyonları için değil, aynı zamanda Na<sup>+</sup> iyonları için geniş elektrokimyasal potansiyeller üzerinde ilave alanlar oluşturmaktadır. Sonuç olarak, sarj/deşarj eğrisinde 0-1 V aralığında yumuşak karbon içerisine Na<sup>+</sup> alaşımlanmasına meyilli bir bölge ortaya çıkmış, ancak elde edilen kapasite Li<sup>+</sup> alaşımlanması ile elde edilen kapasiteden çok daha düşük çıkmıştır.

Karbon nanotüplerde(CNT) Na<sup>+</sup> depolamada iki mekanizma önemli bir rol oynamaktadır; kusurlu bölgelerde yüzeye tutunma ve alaşımlama. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile büyütülen CNT'ler gibi yüksek grafitik CNT'ler için, Na<sup>+</sup> iyonları sıralı olarak bulunan grafit katmanlarına zorlukla alaşımlanmakta ve bu yüzden kapasite değerleri genellikle kusurlu bölgelerde yüzeye tutunma sonucu ortaya çıkmaktadır. Katalitik kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile hazırlanan CNT anotları, 1 A g<sup>-1</sup> yüksek akım yoğunluğunda 36 mAh g<sup>-1</sup>, 0,03 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda ise 82 mAh g<sup>-1</sup> spesifik kapasiteye ulaşmışlardır. Oldukça zayıf kapasitelere rağmen, reaksiyon kinetiklerinden faydalanılan diğer aktif anot malzemelerle, Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilen CNT'ler birleştirilerek

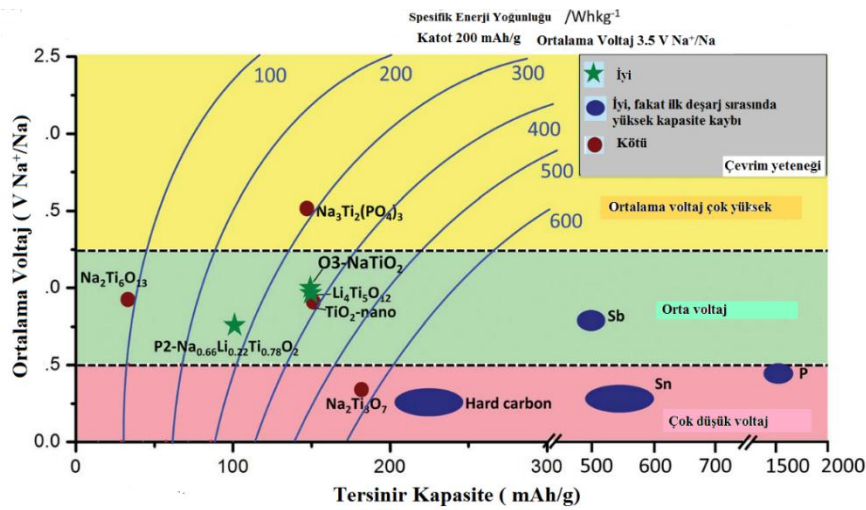
oluşturulan bileşiklerin diğer karbon türlerine göre elektriksel iletkenlik değerleri özellikle daha yüksek olmaktadır.

Grafen, keşfinden bu yana malzeme bilimlerinde yükselen bir yıldız haline gelmiş ve benzersiz 2D yapısından ve mükemmel fiziksel/kimyasal özelliklerinden dolayı enerji depolama aygıtları da dahil olmak üzere sayısız potansiyel uygulamada yer almıştır. Yüzey fonksiyonlu grafenin gelişmesiyle, arttırılmış  $\text{Na}^+$  depolama performansı için arzu edilen morfolojileri ve kusur alanlarını ayarlamak mümkün olmuştur. Çok katmanlı grafen levhalarının ara tabakasındaki d-aralığı, daha yüksek kapasiteler için  $\text{Na}^+$  alışılmasına izin vermek üzere genişletilebilmektedir. 3 boyutlu N katkılı grafen köpükleri, hidrojel grafen oksitlerin dondurularak kurutulması, ardından bir  $\text{NH}_3$  ve Ar karışımı atmosferinde tavlama sonucu sentezlenmiştir. Grafen köpük anot,  $500 \text{ mA g}^{-1}$ 'de  $852,6 \text{ mAh g}^{-1}$  ilk tersinir kapasiteye ulaşmış ve 150 çevrimden sonra  $594 \text{ mAh g}^{-1}$  'lik yüksek kapasitesini korumuştur [22].

Farklı karbon bileşiklerine  $\text{Na}^+$  alışılmasına ilişkin araştırmalar Doeff ve arkadaşları tarafından 1993'te yapılmıştır. Çalışma, katı elektrolit ile sodyum hücreleri kullanılarak yapılmıştır. Sodyum ilavesinin en iyi sonuçları, Shawinigan siyahı ( $\text{NaC}_{15}$ ) ve petrol koku ( $\text{NaC}_{30}$ ) ile elde edilmiştir. Öte yandan, grafit elektrot sadece az miktarda sodyum barındırabilmiştir ( $\text{NaC}_{70}$ ). Thomas ve arkadaşlarının önderliğindeki bir başka araştırmada, etilen karbonat içinde çözülmüş  $\text{NaClO}_4$ 'ten oluşan sıvı elektrolit içindeki grafit ve karbon liflerinin özellikleri üzerinde durulmuştur. Çalışmada, bu malzemelere alışılma yapılması sonucu tersinir kapasite elde edilebileceği ve elektrot yüzeyinde pasifleşmiş tabakanın oluşumu ile yüksek tersinir kapasite arasında ilişki olduğu belirlenmiştir. Yüksek spesifik alan nedeniyle grafit daha yüksek tersinir kapasite sergilemiştir. Karbon liflerinin tersinir kapasitesi, grafit için  $55 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $14 \text{ mAh g}^{-1}$  değerleri elde edilmiştir. Karbon liflerinin öğütülmesi, tersinir kapasiteyi  $83 \text{ mAh g}^{-1}$ 'e yükseltmiştir ( $\text{NaC}_{26}$ 'ya eşit) [7].

### 2.2.2. $\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ esaslı anot malzemeler

Katmanlı  $\text{NaTiO}_2$ , anot üretiminde kullanılabilen malzemelerden biridir. Di Wu ve arkadaşları çalışmalarında,  $\text{NaTiO}_2$  anodunun tersinir kapasitesini C/10 hızında yaklaşık  $152 \text{ mAh g}^{-1}$  olarak bulmuşlardır. 60 döngüden sonra orijinal kapasitesinin neredeyse % 98'ini koruyarak mükemmel çevrim yeteneğine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Şekil 2.4.'de, Na iyon piller için farklı anot malzemeleri ve özellikleri gösterilmektedir (Tersinir kapasite,  $\text{Na}/\text{Na}^+$  ya karşı ortalama voltaj, spesifik enerji yoğunluğu ve çevrim yeteneği).

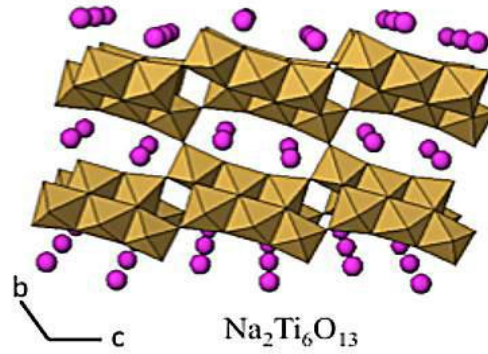


Şekil 2.4. Na iyon piller için farklı anot malzemeleri ve özellikleri [23].

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , iyi bir başlangıç kapasitesine sahiptir fakat çevrim yeteneği kötüdür.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  daha düşük kapasiteye sahiptir, ancak karboksil metil selüloz bağlayıcı ile iyi çevrim yeteneğine sahiptir.  $\text{P2-Na}_{0.66}\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_2$  mükemmel çevrim yeteneğine, sodyum alaşımlama/dealaşımlama esnasında önemsiz hacim değişim oranına (% 0,77) sahiptir [23].

$\text{O}_3$  tipi  $\text{NaTiO}_2$ , bir katı hal reaksiyonu ile sentezlenebilmektedir. İlk reaktif maddeleri anataz ( $\text{TiO}_2$ 'nin mineral formlarından biridir) ve sodyumdur. %10 sodyum fazlasına sahip olan bu reaktifler, argon ile dolu bir eldiven kutusunda paslanmaz çelik tüp içerisine yerleştirilmiştir. Tüp  $920^\circ\text{C}$ 'de 12 saat bir argon gazı akışı altında bekletilmiştir. Tüp, soğutulduktan sonra eldiven kutusu içinde açılmıştır.

Daha sonra,  $\text{NaTiO}_2$ , bir anot karışımı yapmak için, verilen ağırlık oranında (80:15:5) iletken madde (karbon karası Süper P), bağlayıcı madde (polietilen tetraflüorür) ile karıştırılmıştır.  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ayrıca  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ün katı hal tepkimesiyle üretilmektedir. Karışım, öğütülmeden ve karıştırılmadan pelet haline getirilmiş ve yine  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 20 saat boyunca kalsine edilmiştir.  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , Na alaşımlama reaksiyonları için uygun olan yapıya getirilmiş olsa bile, sodyum girişi için düşük kapasiteye sahip olmaktadır (lityum ilave etme kapasitesi çok daha yüksektir). Şekil 2.5.'de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (pembe küreler sodyum iyonlarıdır) kanal yapısı gösterilmektedir [24].



Şekil 2.5.  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  yapısı [24].

### 2.2.3. Saf Sn anot malzemeler

Sodyum iyon pillerde umut vaat eden diğer önemli bir anot aktif malzemesi ise metalik kalaydır [25]. Sodyum iyon pillerde anot elektrotu olarak kullanıldıklarında,  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  bileşiği oluşumu ile teorik olarak  $847\text{ mAh g}^{-1}$ 'lık bir spesifik kapasite elde edilebilir. Lityum iyon pillerde de anot olarak kullanılabilen Sn metalinin sodyum ile reaksiyona girme potansiyelleri lityumdan birkaç mV düşük mertebededir. Çevrimsel voltamometri testlerinde anodik pikler sırasıyla 0,2 V, 0,3 V, 0,56 V ve 0,7 V civarında elde edilirler. Elektrokimyasal prosesler sonunda sırasıyla  $\text{Na}_9\text{Sn}_4$ ,  $\text{NaSn}$  ve  $\text{NaSn}_5$  bileşikler yoluyla nihai  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  bileşiği elde edilir. Elde edilen sonuçlar yoğunluk fonksiyonel teorisi sonuçları ile de doğrulanmıştır [26].

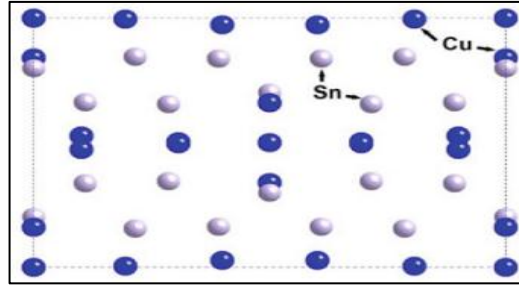
Ancak, taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile elde edilen sonuçlar yukarıda belirtilmiş olan reaksiyon mekanizmaları tam olarak Na-Sn ikili denge diyagramı ile uyumlu değildir [27]. İkili denge diyagramlarında görülen  $\text{Na}_3\text{Sn}$ ,  $\text{NaSn}_3$  ve  $\text{Na}_9\text{Sn}_4$  fazları çevrimsel voltametri eğrilerinde görülmemektedirler. Bunun yanı sıra, in-situ TEM ile yapılan pil testlerinde metalik Sn nano partiküllerinin farklı faz dönüşümleri gösterdiği gözlemlenmiştir. Sn nano partiküllerinden ilk sodyumlama sonrası amorf  $\text{NaSn}_2$  bileşiği ve sodyumca zengin amorf  $\text{Na}_9\text{Sn}_4$  ve  $\text{Na}_3\text{Sn}$  bileşikler elde edilmektedir. Bu bileşikler tam sodyumlama sonrasında ise  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  bileşiği edilmektedir. TEM analizleri aynı zamanda tam sodyumlama sonrasında %420'lik hacimsel genişleme meydana geldiğini ispatlamaktadır ve meydana gelen hacimsel genişleme elektrot malzemesinin çevrimsel ömrünün önemli ölçüde azaltmaktadır. Hacimsel genişleme sonrası ortaya çıkabilecek muhtemel tozlaşma probleminin ortadan kaldırılması amacıyla poliakrilik asit [28] ve karboksimetil selüloz [29] gibi üç boyutlu çapraz bağ yapabilen bağlayıcılar kullanılarak ve elektrotlar hazırlanarak pilin elektrokimyasal performansı ciddi oranda artırılmıştır. Bağlayıcıların yanı sıra Sn/karbon esaslı elektrot malzemeleri ile saf Sn karşılaştırıldığında, negatif elektrotların elektrokimyasal performanslarını ciddi oranda geliştirdiği görülmüştür [28-30]. Wang ve arkadaşları [29] yapmış oldukları bir çalışmada saf Sn/Ni ve karbon kaplı Sn/Ni kompozit elektrotlarının elektrokimyasal performansları karşılaştırılmıştır. Elde edilen saf Sn ve karbon kaplı Sn nano çubuklarının ile ilk döngü sonrasında  $730 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik bir spesifik kapasite değeri elde edilmiştir. Wang ve arkadaşlarının [30] yapmış oldukları diğer bir çalışmada ise Sn/C nanokompozitleri,  $\text{SnO}_2$  nano partiküllerinin formaldehit/resorsinol içerisinde dağıtıldıktan sonra argon atmosferinde kalsinasyon işlemi yapılarak elde edilmiştir. Elde edilen karbon kaplı Sn/C kompozitleri hem lityum iyon hem de sodyum iyon pillerinde negatif elektrot olarak test edilmiştir. Elde edilmiş olan elektrot malzemeleri lityum iyon pillerin elektrokimyasal özelliklerinde gelişme sağlanırken sodyum iyon pil uygulamasında ciddi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Benzeri sonuçlar mikron boyutta düzensiz karbon içerisine hapsedilmiş Sn tozlarında da elde edilmiştir [31]. Elektrokimyasal niteliklerin karbon matrisi ile iyileştirilememesinin temel nedeni partikül-elektrolit arayüzeyinde farklı yapılarda katı elektrolit arayüzeyinin oluşması ve buna bağlı olarak şarj transfer direncinin artması ile

açıklanabilir. Bu nedenlerden ötürü Sn esaslı elektrotlarda elektrolit içerisine şarj transfer direncini azaltabilecek katkıların ilave edilmesi zorunludur. Bunun yanı sıra yapılan diğer bir çalışmada matris malzemesi olarak elektriksel olarak yüksek iletkenliğe sahip karbon nanotüp kaplı yumuşak selüloz fiberlerin kullanılması da hacimsel genleşmelere karşı mekanik özellikleri önemli ölçüde geliştirmiştir [32]. Oldukça esnek bir yapıya sahip olmaları sodyumlama sonrası ortaya çıkan mekanik gerilmeleri önemli ölçüde azaltmıştır. Bunun yanı sıra mezoporlu yapıya sahip olmaları elektrolitlerin içerisine difüzyonunu sağlamış ve iyonik iletkenliğinde önemli ölçüde geliştirilmesine yardımcı olmuştur.

#### 2.2.4. Kalay esaslı $Cu_6Sn_5$ anot malzemeler

Farklı boyut ve morfolojilere sahip partikülleri içeren alaşım tozları, yüksek spesifik ve hacimsel kapasiteleri nedeniyle ikincil pillerde anot materyali olarak uygulanması üzerine bir çok çalışma bulunmaktadır. Cu-Sn, Ni-Sn, Sb-Sn ve Fe-Sn alaşım sistemleri dahil olmak üzere Sn esaslı intermetalik bileşikler ( $Sn_xM_y$ , M: inaktif element) umut verici elektrot malzemeleri olarak kabul edilmektedir. Bu malzemeler arasında  $Cu_xSn_y$ , düşük fiyat, yüksek iletkenlik ve iyi kapasite özelliği nedeniyle iyon pil uygulamaları için anot olarak en umut verici aday olarak gösterilmektedir [33].  $Cu_xSn_y$  alaşımları, ohmik direnci azaltmak için yüksek bir elektrik iletkenliğine ( $5,96 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$ ) ve elektrotun mekanik toleransını arttırmak için yüksek bir süneklığe sahip olduğu bilinmektedir [34]. Sn-Cu alaşımlarının sentezi kolaydır ve Sn-Cu esaslı anot için bileşim genel olarak  $Cu_6Sn_5$  ve  $Cu_3Sn$  intermetalik bileşiklere karşılık gelecek şekilde tasarlanmaktadır. Bununla birlikte,  $Cu_3Sn$  daha düşük tersinir kapasitesi nedeniyle ikincil pillerde anot olarak daha az kullanılmaktadır.  $Cu_6Sn_5$ , Cu atomlarının bazılarının arayer çift-piramitli kenarları kapladığı bir Ni-As tipi yapıya (C2/c,  $a= 1,1022 \text{ nm}$ ,  $b= 0,7282 \text{ nm}$ ,  $c= 0,9827 \text{ nm}$ ,  $\beta=98.84^\circ$  boşluk grubu) sahip olduğu bilinmektedir. Özellikle Şekil 2.6.'da gösterilen  $Cu_6Sn_5$ 'in (100) düzleminde, Sn atom katmanlarının Cu atom katmanları arasında girdiği görülmekte ve aktif Sn için aktif olmayan Cu matrisinin iyi koruyucu etkisi olduğu varsayılmaktadır [35].





Şekil 2.6. (100) düzleminde görülen  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  fazının kristal yapısı [35].

Cu-Sn sisteminin  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  alaşımı, yüksek enerjili bilyalı öğütme, spreylendirme, sulu ve sulu olmayan çözeltilerdeki kimyasal indirgeme ve katı hal reaksiyonu dahil olmak üzere çeşitli yöntemleri kullanarak hazırlanmaktadır. Cu-Sn sistem alaşımlarının elektrokimyasal özellikleri, tozların faz homojenliğinden oldukça etkilenmektedir. Bununla birlikte, Cu-Sn sistemi içindeki kristal yapı çeşitliliği nedeniyle saf  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  fazlı alaşım tozları elde etmek zordur. Ticari uygulamalar için  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  alaşımlı elektrotların temel dezavantajı, alaşımlama ve de-alaşımlama sırasında sergilediği hacimdeki büyük değişim olmuştur. Çevrim süresince boyutsal kararlılıklarını arttırmak,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  alaşımlı elektrotların döngü kararlılığını arttırmak için önemli bir faktör olmaktadır. Bu durumda “Çekirdek-Kabuk” ve “Yumurta Sarısı/Kabuk” yapısı gibi çeşitli parçacık türleri ile metal veya alaşım tozlarının çevrim performanslarını iyileştirmek mümkün olmaktadır [34].

Aktif-inaktif kompozit esasına dayalı olarak kimyasal indirgeme yöntemi ile yaklaşık olarak 100 nm partikül boyutunda üretilmiş olan  $\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}$  bileşiği, 0,2C şarj/deşarj şartlarında 100 döngü sonunda 420 mAh  $\text{g}^{-1}$ ’lik birdeşarj kapasitesi ortaya koymuştur. Söz konusu değer 100 döngü sonunda sadece %3’lük bir kapasite kaybına denk gelmektedir ki, benzeri boyutlardaki Sn partikülleri ile karşılaştırıldığında daha mükemmel bir kapasite korunumunu işaret etmektedir [17].  $\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}$  bileşiğinden elde edilmiş üstün elektrokimyasal sonuçlar nano partiküller arasında inaktif olan Cu’nun elektrokimyasal prosesler süresince Sn partiküllerinin topaklanmasını engellemesi yoluyla elde edildiği raporlanmıştır. Sn içerisine Cu’nun ilavesi aynı zamanda şarj transfer direncini de önemli ölçüde azaltmakta ve daha iyi oran performansı değerlerinin elde edilmesini de sağlamaktadır. Cu-Sn ikili sistemine diğer önemli bir örnek ise  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetalik bileşiğidir. Sıçratma tekniği ile

$(\text{Cu}_6\text{Sn}_5)_{1-x}\text{C}_x$  ( $x=0,15-0,52$ ) nano kompozitleri sentezlenmiş ve Na iyon pillerde negatif anot olarak test edilmiştir [36]. Test sonuçları nano kompozit yapı içerisinde karbon miktarının artması ile tersinir kapasitenin azaldığı, ancak çevrimsel performansın ise önemli ölçüde arttığı rapor edilmiştir. Kompozit yapısı içerisine sodyum iyonlarının iyonik olarak difüzyonu karbon miktarının artması ile azalmaktadır. Bununla birlikte, hem Cu hem de karbon matrisi Sn partiküllerinin aglomerasyonunu engellemektedir. Ayrıca, Baggetto ve arkadaşları hem deneysel hem de teorik çalışmalarla  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetalik bileşiğinin elektrokimyasal prosesler sonunda Cu ve  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_6$  bileşiğine dönüşümünün sodyum iyonlarının geniş yarıçaplarından dolayı yavaş bir şekilde gerçekleştiğini ispat etmişlerdir [37]. Söz konusu çalışmalarında optimal elektrokimyasal işlemler için  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetalik bileşiğinin tane boyutunun 10 nm'den daha küçük olması gerektiği de vurgulanmıştır.

### 2.2.5. Kalay esaslı $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ anot malzemeler

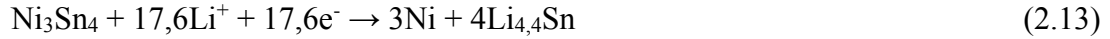
1971 yılında Dey'in yapmış olduğu bir çalışmada organik bir elektrolit içerisinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonrasında lityum-metal alaşımlarının tersinir olarak oluşabileceği rapor edilmiştir [49]. Bunun yanı sıra, söz konusu Li-M alaşımının ikili denge diyagramı ne kadar karmaşık olursa olsun oda sıcaklığında bile elektrokimyasal yöntemlerle oluşabileceği de görülmüştür. Lityum iyonları ve metal elektrot arasındaki alaşımlama çeşitli basamaklarda meydana gelir ve ilgili denge diyagramındaki intermetalik bileşiklerin ya da ara fazların oluşumu tam olarak gerçekleşebilir. Ara bileşiklerin ya da intermetalik fazların oluşumları da elektrokimyasal eğride belirli voltaj platolarında görülebilmektedir.

Bu bilgiler ışığında kalayın oldukça çekici bir metal olduğu görülmektedir. Lityum ile reaksiyon sonrası farklı kompozisyonlarda yedi adet Li-Sn alaşımı elde edilebilir ( $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ ,  $\text{LiSn}$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_3$ ,  $\text{Li}_5\text{Sn}_2$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$  ve  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ ) [50-52]. Farklı kompozisyonlardaki  $\text{Li}_x\text{Sn}$  alaşımları lityum ile elektrokimyasal reaksiyonlar sonrasında 0,66 V ile 0,38 V aralığında elde edilebilir [52]. Lityumlanmış grafit elektrot ile karşılaştırıldığında, kalay ile alaşımlama sonrası düşük hücre voltajlarının

elde edilmesi elektrotların reaktivitesini azaltarak hücre içerisinde çıkabilecek güvenlik problemlerinin de ortadan kaldırılmasına yardımcı olmaktadır. Elektrokimyasal olarak lityum ile kalay reaksiyona girerek  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  ( $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ ) bileşiği oluşur ve teorik olarak  $993 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik bir spesifik kapasite değeri elde edilir. Ancak lityum ile elektrokimyasal olarak reaksiyona girebilen tüm saf metallerde ciddi hacimsel genleşmelerde görülür. Hacimsel genleşmeler sonunda ise yapı içerisinde ciddi mekanik gerilmeler de meydana gelir. Bu gerilmeler mekanik özelliklerin çok hızlı bir şekilde düşmesine neden olarak elektrokimyasal özelliklere ciddi oranda zarar verir [27,54]. Sonuç olarak lityum ile alaşımlama yapabilen saf metallerdeki en büyük sorunun hacimsel genleşme olduğu görülebilir. Lityum ile kalay hususunda söz konusu hacimsel genleşme  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  bileşiği oluştuğunda yaklaşık olarak %257'dir.

Hacimsel değişimlere bağlı olarak elektrokimyasal özelliklerde meydana gelen düşüşleri engellemek amacıyla Sn-esaslı intermetalik bileşiklerin sentezlenmesi birçok araştırmacı tarafından gerçekleştirilmiştir. Saf Sn yerine Sn-esaslı intermetalik bileşiklerin tercih edilmesindeki temel düşünce, belirli voltaj aralıklarında lityumun Sn ile reaksiyona girmesini sağlarken intermetalik bileşiği oluşturan diğer metalik yapının tampon görevini üstlenerek kristal yapının mekanik etkilere bağlı olarak bozulmasının önüne geçmesi yatmaktadır [27]. İntermetalik bileşiklerdeki tampon olarak görev yapan diğer element ise genellikle geçiş metallere seçilmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde ise Sn-esaslı birçok intermetalik bileşik lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak sentezlenmiştir. Son yıllarda özellikle üzerinde durulan intermetalik bileşikler ise  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{MnSn}_2$ ,  $\text{FeSn}_2$ ,  $\text{CoSn}_2$ , ya da  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  şeklinde sıralanabilir [17,29,30,31,36,55]. Raporlanmış intermetalik bileşiklerin tümü ticari olarak kullanılmakta olan grafitten çok daha yüksek spesifik kapasite değerlerine sahiptir.  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  intermetalik bileşiği de çeşitli araştırma grupları tarafından çalışılmıştır [56,57]. Ancak,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  intermetalik bileşiği ilk döngüde çok yüksek bir spesifik kapasite değeri vermiş olsada çevrimsel ömrünün çok kısa olduğu rapor edilmiştir.

İlk döngü sonunda meydana gelen  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  oluşumu aşağıdaki reaksiyona bağlı olarak gerçekleşir [58];



İlk döngü sonunda gerçekleşen Denklem (2.13) reaksiyonu tersinir değildir ve sonraki basamaklarda ise reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşir;



İkinci basamak ve sonrasında Denklem (2.14) reaksiyonuna bağlı olarak gerçekleşen elektrokimyasal prosesler sonrasında, elektrot hızlı bir şekilde saf Sn nano partiküllerininkine benzer şekilde gerçekleşmektedir.

Ni-Sn esaslı intermetalik bileşiklerin sodyum iyon pillerde anot olarak test edildikleri ile ilgili çok fazla yayın bulunmamaktadır. Ancak Liu ve arkadaşları  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  intermetalik bileşimini solvotermal yöntemlerle sentezini sağlamış ve elde edilmiş bileşik hem lityum iyon hem de sodyum iyon pillerde anot olarak detaylı bir şekilde araştırılmıştır [59]. Yapmış oldukları çalışmada 1C şarj/deşarj şartları altında, ilk döngü sonunda  $1082 \text{ mAh g}^{-1}$ 'likdeşarj kapasitesi, 300 döngü sonunda ise  $384 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik spesifik kapasite değeri elde edilmiştir. Söz konusu elektrot malzemesine aynı zamanda 0,25C, 2C, 5C ve 10C şarj vedeşarj şartları altında hız testi uygulanmış ve sırasıyla  $540 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $447 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $351 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $276 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik kapasite değerleri elde edilmiştir.

## 2.3. Na-iyon Pillerde Kullanılan Pozitif Elektrotlar

### 2.3.1. Oksit esaslı katot malzemeler

Lityum ve sodyum elektrokimyasal hücreler için pozitif elektrotlar üzerine araştırma, önce sodyum-kobalt ve sodyum-manganez oksit üzerinde yoğunlaşmıştır.  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  bronzları Na polimer elektrolit hücreleri için katot olarak test edilmiştir.  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$

bronzlarında  $x$ ,  $0 < x < 1$  aralığında değişebilmektedir. Bu bileşikler OMOAOMOA dizilimli katmanlı oksitlerdir. Burada, O:oksijen, M:kobalt, A:sodyum'u ifade etmektedir.  $0,5 < x < 1$  bileşim aralığında sodyum düzeninin ya oktahedral ya da trigonal prizması şeklinde olduğu dört faza kadar tanımlanmıştır. Bu fazları ayırt etmek için kullanılan terminolojide O ve P, sodyumlu iyonların oktahedral veya trigonal prizmatik düzenini temsil etmekte ve 3 veya 2, ayırt edilebilen sodyum tabakalarının sayısını ifade etmektedir. Bu şekilde O3, O'3, P3 ve P2 fazları bahsedilen  $x$  aralığında bulunmaktadır. Bu dört fazın tamamının sodyumlamaya karşı tersinir olarak tepkimeye girdiği gösterilmiş olsa da, P2 bronzu daha iyi çevrim ömrü ve daha iyi enerji verimliliği sunmuştur.

Doeff ve arkadaşları elektrolit olarak  $P(EO)_8NaCF_3SO_3$  (polietilen oksit sodyum triflorometansülfonat) ve anot olarak metalik sodyum kullanılarak, sodyum elektrokimyasal hücreleri hazırlamışlardır. Bu hücreler,  $90-100^\circ C$ 'de çalıştırıldığında yaklaşık  $2,8V$ 'luk bir açık devre potansiyeli göstermişlerdir.  $P2-Na_xCoO_2$  maddesinin deşarjı, tabakalar arasındaki Na iyonlarının geçiş düzenlerine bağlı olarak birkaç voltaj adımıyla eğimli eğrilere yol açmıştır. Bu yüzden,  $P2-Na_xCoO_2$  fazındaki katyonik dağılım, belirli sodyum konsantrasyonları için çeşitli  $Na^+$ /boşluk sıralı dağılımlara neden olan sodyum içeriği ile değişmiştir. Kaydedilen katyonik değişim  $0,5-0,6$  olmuştur ki bu da; yaklaşık  $141 \text{ mAh g}^{-1}$ 'e karşılık gelmiştir. Katodik malzeme ile ilişkili çevrim yeteneği sınırlamaları gözlemlenmiştir.

$Na/Na^+$ 'ya karşı çevrim süresince sodyum kobalt oksit  $P2-Na_xCoO_2$  fazının kristal yapısı son zamanlarda Delmas ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmada bu malzeme, 2 ile  $3,8 \text{ V}$  arasında birkaç tersinir çok fazlı ve tek fazlı alana sahip çok adımlı bir voltaj-kompozisyon eğrisi göstermiştir.

Diğer yandan  $P2-Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$  fazı içerisine Na alaşımlama/dealaşımlama yeteneği Lu ve Dahn tarafından incelenmiştir. Dealaşımlamada Li bileşiminden Li iyonlarının sadece  $1/3$ 'ü dealaşımlanabilirken aksine, bu fazdan tersinir olarak tüm Na dealaşımlanabilmiştir. Böylece, teorik olarak  $173 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik kapasiteye çok

yakın olarak 161 mAh g<sup>-1</sup>'lik spesifik bir kapasite elde edilmiştir. Na/Na<sup>+</sup>'ya karşı 3 ile 4,1 V arasında birkaç voltaj platosu gözlenmiştir [21].

Ortalama hücre potansiyeli düşük ve kapasite koruması zayıf olmasına rağmen, katmanlı ( $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve Na<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) veya tünel ( $\beta$ -Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) yapılarına sahip vanadyum oksitler 1,6 Na'ya (225 mAh g<sup>-1</sup>) kadar tersinir çevrim göstermişlerdir. Aksine Tepavcevic ve arkadaşları elektrolize olmuş V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in Na hücrelerinde 300'den fazla çevrimde çok yüksek kapasiteye (250 mAh g<sup>-1</sup>) ulaştığını bildirmiştir [2].

Çevrim sırasında Na<sub>0,44</sub>MnO<sub>2</sub>/C kompozit elektrotların Na iyon pillerdeki mekanizması yakın zamanda Tarascon ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. In situ XRD ölçüm tekniği ile Na içeriğinin Na/Na<sup>+</sup>'ya karşılık 2 ile 3,8 V aralığında 0,18-0,64 civarında değiştiği ileri sürülmüştür. Çok düşük akım hızlarında (C/200), Na<sub>0,44</sub>MnO<sub>2</sub>, 140 mAh g<sup>-1</sup>'lik spesifik kapasite göstermiştir. Bu malzemenin C/20'den daha hızlı çevrimlerde, kinetik sınırlamalardan dolayı kapasitesinde belirgin bir azalma meydana gelmiştir [38].

### 2.3.2. Fosfat esaslı katot malzemeler

NaFePO<sub>4</sub>, NaVPO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F, Na<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> ve Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> gibi fosfat esaslı katot malzemeleri sodyum iyon pillerde incelenmektedir. Bu malzeme grubunun şarj sırasında oksijeni serbest bırakma tehlikesi olmamasından dolayı yüksek güvenlik derecesine sahip olmaktadır, çünkü fosfor ve oksijen arasındaki bağlar güçlüdür [39].

Morean ve arkadaşları [40], olivin NaFePO<sub>4</sub> ve Na<sub>0,7</sub>FePO<sub>4</sub> fazlarını iki aşamalı bir işlemle hazırlamışlardır: İlk önce, asetonitril içinde NO<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> veya su içerisinde çözülmüş brom kullanılarak [41] LiFePO<sub>4</sub>'ün heterosite FePO<sub>4</sub>'e kimyasal olarak oksidasyonu ve daha sonra, pozitif elektrot olarak FePO<sub>4</sub> ve anot olarak metalik Na folyosu kullanarak elektrokimyasal sodyumlama. Bu yöntem kullanılarak hazırlanan NaFePO<sub>4</sub>, 2,8 V'da olivin FePO<sub>4</sub> içerisinde tersinir olarak sodyumlama ve desodyumlama göstermiştir. NaFePO<sub>4</sub>'ün C/24 oranında yüksek bir başlangıç deşarj spesifik kapasitesi (147 mAh g<sup>-1</sup>) göstermiş olsa da, zayıf çevrim yeteneği (ikinci

çevrimde  $50,6 \text{ mAh g}^{-1}$ ) hala  $\text{NaFePO}_4$ 'ün pratik olarak uygulanmasını sınırlamıştır. Moreau ve arkadaşları, ilk şarj/deşarj çevriminde ( $139 \text{ mAh g}^{-1}$ )  $0,9 \text{ Na}$  değerinde tersinebilirlik elde etmişler, ancak üretilen malzemenin çevrim ömrünü araştırmamışlardır [40].

Bir tetragonal simetri yapısı (uzay grubu  $I4/mmm$ ) olan  $\text{NaVPO}_4\text{F}$ , ilk olarak 2003 yılında Barker ve arkadaşları tarafından hazırlanmıştır. Bu bileşik  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sodyum elektrolit ve  $2,5$  ile  $4,25 \text{ V}$  arasında  $C/10$  akım hızı ile sert karbon anot kullanılarak elektrokimyasal olarak test edilmiştir. İlk çevrimde  $82 \text{ mAh g}^{-1}$ deşarj spesifik kapasitesi elde edilmiştir. Bu akım hızında çevrimler devam etmiş ve 30 çevrimden sonra ilkdeşarj kapasitesinin kapasitesinde %50'den fazla azalma gözlenmiştir [42].

Zhao ve arkadaşları, sol-jel sentez yöntemini kullanarak hazırlamış olduğu malzemeyi  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de fırınlamış ve bunun sonucunda  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir monoklinik  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  polimorf fazı ve tetragonal faz oluşumunu gözlemlemişlerdir. Monoklinik polimorf fazdan,  $80 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik bir spesifik kapasite elde edilmiş ve katkılama ile çevrim performansı iyileştirilmiştir [43].

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  için sodyumlama ilk olarak 2002'de bildirilmiştir. Bu bileşiğin ilkdeşarj kapasitesinin  $\text{Na}/\text{Na}^+$ 'ya karşı  $1,6 \text{ V}$ 'de  $50 \text{ mAh g}^{-1}$  olduğu ileri sürülmüştür. Malzeme orijinal stokiyometri ile şarj edildiğinde,  $\text{Na}/\text{Na}^+$ 'ya karşı  $3,4 \text{ V}$ 'dadeşarj kapasitesi  $90 \text{ mAh g}^{-1}$  olmuştur. Aynı çalışmada,  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  bileşiği de pozitif elektrot malzemesi olarak sodyum karşısında test edilmiş, ancak ilk çevrim için  $2,5 \text{ V}$  civarında bir plato ve  $45 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik spesifikdeşarj kapasitesi göstermiştir [44].

### 2.3.3. Florür esaslı katot malzemeler

Perovskite geçiş metali fluorürleri  $\text{MF}_3$  ve  $\text{NaMF}_3$  (M: Ni, Fe, Mn ) grubudur. Sodyum-iyon bataryaları için elektrot malzemeleri olarak çoğunlukla  $\text{FeF}_3$  ve  $\text{NaFeF}_3$  incelenmiştir. Bilyalı değirmende öğütülmüş  $\text{FeF}_3/\text{C}$  kompozitinde,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  dönüşümü ile  $150 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik bir başlangıçdeşarj kapasitesi sağlanmıştır [4]. Bu işlemin gerçekleştiği voltaj,  $\text{Na}$ 'ya göre yaklaşık  $2 \text{ V}$ 'dir. Voltaj eğrisinde büyük bir

plato oluşmaktadır, ancak kapasite  $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$  düşük akım hızında  $240 \text{ mAh g}^{-1}$ 'e ulaşabilmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonu artırmak için bilyeli değirmende  $\text{FeF}_3$ 'ü küçük tanecik boyutlarına getirmek büyük öneme sahiptir [2].  $\text{NaFeF}_3$ , 1,5-4 V' luk bir voltaj aralığında  $197 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik yüksek bir başlangıç tersinir kapasite sergilemiştir. Fakat bu fluorürlerin zayıf kinetiklerinden dolayı polarizasyon her zaman oldukça büyüktür. Bu yüzden pratik uygulamalarını sınırlayan düşük bir enerji dönüşüm verimine neden olmaktadır [4].

Okada ve arkadaşları, sistematik araştırma için  $\text{NaFeF}_3$ ,  $\text{NaMnF}_3$  ve  $\text{NaNiF}_3$  gibi bir dizi metal fluorür sentezlemiştir. 1,5 V-4,5 V arasında değişen voltaj,  $0,076 \text{ mA cm}^{-2}$  akım yoğunluğu kullanıldığında, ilk çevrim kapasitesi  $197 \text{ mAh g}^{-1}$ 'e ulaşmıştır [45].

#### 2.4. Elektrolitler

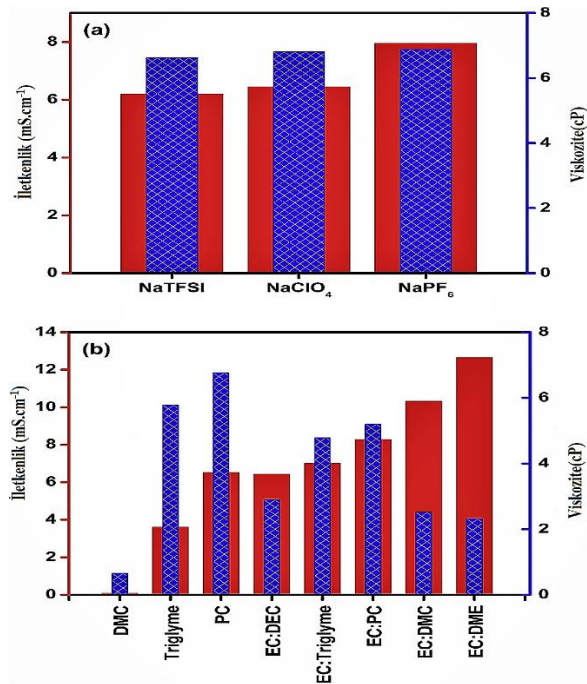
Elektrolit, tipik olarak sodyum iyon pillerde  $\text{Na}^+$  iyon taşınımı için iyonik taşınmadan sorumlu bir araçtır ve dolayısıyla güç yoğunluğunu kontrol etmektedir. İyonik iletkenlik bir elektrolit için en önemli özelliktir ve aynı zamanda kısa devrelerden kaçınmak için elektronik iletkenliğe sahip olunması gerekmektedir. Elektrolitlerin iyi mekanik, elektrokimyasal, termal ve voltaj kararlılığı gibi özellikler ile iyi arayüzey özelliklerine sahip olması gerekmektedir. Daha iyi termal kararlılığa sahip olmak için  $E_a$  (anot) ve  $E_c$  (katot) redoks enerjilerinin, elektrolitin bant boşluğunun içinde ( $E_g$ ) olması gerekmektedir [46]. Elektrolitlerin dendrit oluşumundan korunabilmesi önemli bir husustur [21].

Dimetil Karbonat (DMC), Dimetoksietan (DME), Dietil Karbonat (DEC), Tetrahidrofur (THF) ve Triglyme gibi çözücüler ve (EC: DMC, EC: DME, EC: PC ve EC: Triglyme) gibi çözücü karışımları,  $\text{NaClO}_4$  ve  $\text{NaPF}_6$  gibi farklı Na tuzları ile karıştırılarak elektrolit oluşturulmaktadır [47]. Sodyum iyon piller için çeşitli elektrolitlerin fizikokimyasal özellikleri Tablo 2.1.'de verilmiştir.



Tablo 2.1. Sodyum iyon piller için çeşitli elektrolitlerin fizikokimyasal özellikleri [46].

Elektrolit	Bileşim	$\sigma@RT$ (Ms.cm <sup>-1</sup> )	E.S.R (V Na <sup>+</sup> /Na)
Sıvı(suda çözünmeyen)	1 M NaClO <sub>4</sub> :PC	6,4	0-5
	1 M NaClO <sub>4</sub> -EC:PC	8	0-5,3
	1 M NaClO <sub>4</sub> -EC:DME	12,55	0,5-4,5
	0,6 M NaPF <sub>6</sub> -EC:DMC	6,8	1-4,5
İyonik Sıvı	[Bmim][Br <sub>3</sub> ]	8,93	
	BMP-TFSI + 1 M NaClO <sub>4</sub>	1	
	Na <sub>0,9</sub> EMIm <sub>0,9</sub> TFSI	5,5	
	BMP-TFSI + 1 M NaBF <sub>4</sub>	1,9	
	(0,3)Na[FSA][AS(4,5)][FSA]	1,3	
	NaFSA-C1C3pyrFSA(2:8)	4,07	-0,15-1,5
Cam Seramik	Kübik Na <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	0,2	0-5
	94Na <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> -6Na <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	0,74	0-5
Katı Polimer	PVA-NaBr(70:30)	1,12x10 <sup>-3</sup>	
	PVA-NaI (70:30)	1,02x10 <sup>-2</sup>	
	PVA-NaF (80:20)	0,4	
Polimer Jel	EC:PC(1:1) + 3 SiO <sub>2</sub> içinde (ağırlıkça)PVDF-HFP:1M NaCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	4,1	
	EMTF:PVDF-HFP(4% w/w) + 0,5 M NaTf	5,74	- 2-2,4
	PMMA-EC-PC- 1 M NaClO <sub>4</sub>	3,4	-2,5-2,5
	PVDF-HFP- 1 M NaClO <sub>4</sub>	0,6	0,4-6
<b>σ:</b> İyonik iletkenlik, <b>E.S.R:</b> Elektrokimyasal kararlılık aralığı			



Şekil 2.7. (a). PC çözücüsünde 1M NaClO<sub>4</sub> tuzu ve (b). çeşitli çözücülerde 1M NaClO<sub>4</sub> için iletkenlik ve viskozite değerleri [46].

## 2.5. Bağlayıcılar

Anot ve katot kompozitlerindeki bağlayıcılar, elektrokimyasal olarak aktif değildirler. Fakat elektrot performansı üzerinde önemli etkiye sahip olan malzemelerdir. Bağlayıcıların başlıca rolü, çeşitli batarya bileşenlerini sıkı bir şekilde kompozit elektrota bağlamak ve tipik şarj/deşarj döngüleri sırasında parçalanmasını önlemektir. Bağlayıcılar ayrıca aktif parçacıkların yüzey özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir [48]. En çok kullanılan bağlayıcılar arasında, Polivinilidin Florür (PVdF), Sodyum Karboksimetilselüloz (Na-CMC) ve Poliakrilik Asit (PAA) bulunmaktadır.

Uzun süre kullanım için iyi kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olan PVdF (Polyvinylidene florit) yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu polimer nispeten pahalıdır ve üretim sırasında genellikle çamur yapmak için zehirli NMP (N-metilpirolidon) gibi uçucu organik çözücülerin kullanılmasını gerektirmektedir. Ayrıca, polimer, alkali hidroksitler ile kullanıldığında, PVdF'den florun uzaklaştığı gözlemlenmektedir. Buna karşın, doğal polimerler olarak selülozdan üretilen CMC gibi suda çözünür bağlayıcılar, pil üretimi için çevre dostu ve maliyet etkinliği

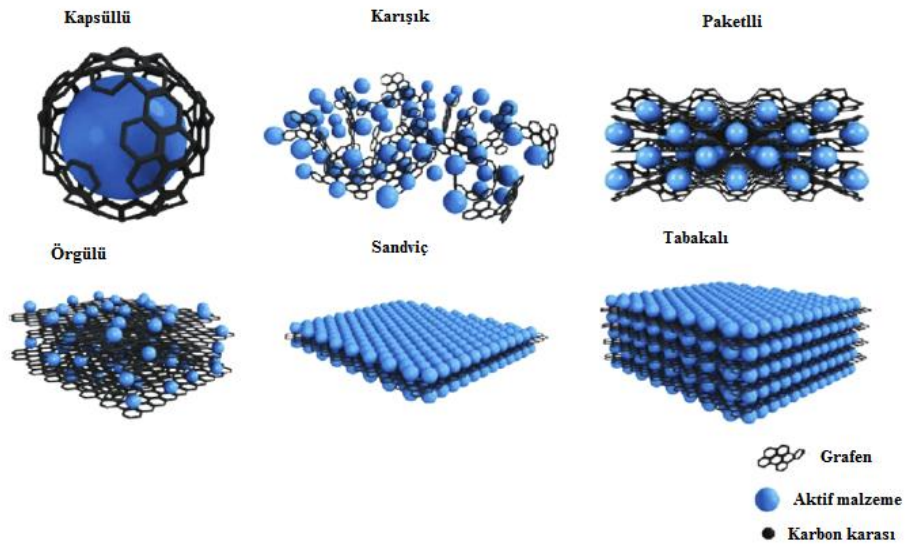
sağlamaktadır. Ek olarak, çamur maddesi içindeki aktif maddelerin adhezif mukavemeti, bağlayıcı olarak CMC, poliakrilatlar (PAA) gibi bir karboksil grubuna sahip suda çözünür birleştiriciler kullanılarak verimli bir şekilde geliştirilmektedir. Ayrıca elektrolit içerisine FEC (floraetilen karbonat) ilavesi, kapasite korunumunu ve Kulombik verimliliğini etkilemektedir [20].

## BÖLÜM 3. GRAFENİN ÖZELLİKLERİ ve SENTEZİ

### 3.1. Giriş

Grafen, petek kristal kafes içinde düzenlenmiş  $sp^2$  hibridize karbon atomlarından oluşan grafitin tek katmanıdır. Grafenin her atomu bir yüzey atomu olarak düşünülen iki boyutlu bir malzemedir. Grafen, grafit, karbon nanotüpler ve fullerenler gibi diğer karbon malzemelerinin temel bir yapısından oluşmaktadır. Grafen, yük taşıyıcıları göreceli olarak parçacıklar gibi davrandıkları için son derece benzersiz bir elektronik yapıya sahiptir [65].

Grafen, ilk olarak Novoselov ve arkadaşları tarafından 2004'te elde edilmiştir [60]. Son zamanlarda elektrotlar için mükemmel bir iletkenlik, geniş yüzey alanı, yüksek kimyasal ve termal kararlılık, üstün mekanik esneklik gibi büyüleyici özellikleri nedeniyle yoğun bir şekilde çalışılmıştır [61,62,63].



Elektrokimyasal enerji depolama uygulamaları için, en önemli özelliği elektronik iletkenliktir. Tek katmanlı grafen, doğrusal enerji dağılımına sahip sıfır boşluklu bir yarı iletken ve yük taşıyıcıları,  $\sim 10^6$  ms'lik etkili bir hızda hareket eden kütsüz malzemelerin bir fonksiyonu olarak düşünülebilir [60]. Bazı çok tabakalı grafen levha yapıları mükemmel iletkenlik gösterir ve bu özellikler lityum iyon bataryalar ve sodyum iyon bataryalar için kompozitlerde çok yararlı olabilir. Genel olarak grafen, iletken ağ olarak bağlandığı. kompozitlerde verimli küçük akım toplayıcı gibi hareket edebilir. Bu aktif madde için hızlı elektron taşınmasını sağlar ve pillerin yüksek oranda şarj/deşarj olma olasılığını artırır.

## 3.2. Grafenin Özellikleri

### 3.2.1. Kimyasal özellikleri

Saf grafen tabakaları çoğunlukla reaksiyona girmez. Yüzeyin diğer malzemeyle reaktif hale getirilmesi için yüzeyin fonksiyonelleştirilmesi gerekmektedir. Grafen tabaka kimyası, yüzeyleri tarafından baskınken, kenarları grafen nano şeritleri biçimindedir. Kalınlık da grafen reaktivitesinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin, Sharma ve arkadaşları tarafından, Raman spektroskopisinde nispi bozukluk (*D*) piki kullanılarak, tek katmanlı grafenin iki ya da çok katmanlı grafene göre yaklaşık 10 kat daha fazla reaktif olduğuna karar vermişlerdir. Spektroskopik test kullanılarak, grafen kenarlarının reaktivitesi ile bulk mazemeler karşılaştırılmıştır. Kenarların reaktivitesinin, tekli grafen katmanlarının reaktivitesinden en az iki kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Grafen tabakalarının fonsiyonlaştırılması hidroksil, brom, karboksil, amino vb. gibi grafene kovalent bağlanmış reaktif türlerin sokulması yoluyla yapılmaktadır. Fonsiyonlaştırılmış grafen nanokatmanları ile elektriksel olarak iletkenlik kontrol edilebilmekte ve farklı çözücüler içerisinde kolaylıkla dağılabilmektedir. Bu tabakalar kolayca işleme tabi tutulabilmekte ve nano-hibritler gibi çeşitli uygulamalarda ve polimer kompozitlerinin üretimi için kullanılabilir [66].

### 3.2.2. Mekanik özellikleri

Grafen tabakalar yüksek esneklik sergilemektedir. Bir balon gibi uzatılabilen ve o zaman bile farklı atmosferdeki basınç farklılıklarına dayanabilmektedirler. Ayrıca helyum gibi küçük atomları bile geçirmemektedir.

Grafen, yalnızca  $0,77 \text{ mg/m}^2$  ağırlığındaki çok hafif bir malzemedir. Çekme açısından yüksek Young Modülü (1,1 TPa), yüksek kırılma mukavemetine (130 GPa) sahiptir ve en güçlü bilinen malzemedir (yapısal çelikten 200 kat daha güçlüdür). Tek katmanlı, iki katmanlı ve çok katmanlı grafenin mekanik özellikleri çeşitli yöntemlerle ölçülmüş ve Tablo 3.1.'de bu özellikler belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Grafenin mekanik özellikleri.

Grafen tabakaları	Mekanik Özellikler	Değerlendirme
Grafen	~% 1,3 çekme gerilmesi ~% 0,7 basma gerilmesi	Raman Spektroskopisi
	$E = \pm 0,1 \text{ TPa}$	
Tek Katmanlı	$\sigma = 130 \pm 10 \text{ GPa}$	AFM
Tek Katmanlı	$E = 1,02 \text{ TPa}$ , $\sigma = 130 \text{ GPa}$	
İki Katmanlı	$E = 1,04 \text{ TPa}$ , $\sigma = 126 \text{ GPa}$	AFM
Üç Katmanlı	$E = 0,98 \text{ TPa}$ , $\sigma = 130 \text{ GPa}$	

Park ve arkadaşları (2013), bir nano tel tabakası ile kaplanmış esnek grafen kullanarak bir fotovoltaik hücre üretmiştir. Gelecekte böyle şeffaf ve esnek güneş pilleri binaların pencerelerine ve çatısına yerleştirilebilir [67].

### 3.2.3. Termal özellikleri

Grafen eşsiz termal iletkenliğe ( $27 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $\sim 5000 \text{ W/m K}$ ) sahiptir. Grafenin benzersiz termal özellikleri, onu mükemmel bir termal iletken yapan düzlem içi karbon bağlarından kaynaklanmaktadır. İki boyutlu grafende, fonon saçılması çok az veya

hiç yoktur. Genel olarak, sistemdeki düşük enerjili fononlar ısı transferinde yer almakta; Bu nedenle, daha yüksek termal iletkenlik sunmaktadır.

Grafen iki kutuplu bir elektrik alan etkisi sergiler. Böylece yük taşıyıcılar, elektronlar ve boşluklar arasında  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  kadar yüksek konsantrasyonlarda ve farklı ortam koşullarındaki  $15 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'e kadar ulaşan yüksek mobilitelerde sürekli değişkenlik gösterebilmektedir. Grafenin oda sıcaklığında termal iletkenliği  $(4,84 \pm 0,44) \times 10^3$  ile  $(5,30 \pm 0,48) \times 10^3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  arasındadır. CVD ile büyütülen grafen daha düşük değer göstermektedir ( $\sim 2500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). AA ya da AB yapı tiplerinin yanısıra, grafende bulunan mevcut tabaka sayısının ısı iletkenliği kontrol ettiği ileri sürülmüştür. Yüksek termal iletkenliği nedeniyle, grafen elektronik devrelerde bir soğutucu olarak kullanım alanı bulmaktadır. Termal iletkenlik değerleri temassız optik bir teknikle elde edilmektedir. Bu değerler karbon nanotüpler veya elmas ile elde edilen değerlerden daha büyüktür. Termal iletkenlik, fononlar egemenliğindedir. Grafenin iki boyutlu doğası üç akustik fonon moduna sahiptir. Düzlem içindeki iki modu lineer bir dağılım ilişkisine sahipken, düzlem dışı modu, ikinci dereceden bir dağılım ilişkisine sahiptir. Bu nedenle doğrusal modun  $T^2$ 'ye bağlı termal iletkenliği, düzlem dışı modun  $T^{1,5}$  katkısı ile düşük sıcaklıklarda baskındır.

Termal yönetim, cihazın çalışması sırasında önemli miktarda ısının üretildiği elektronik cihazların güvenilir performansında önemli faktörlerden biridir. Çünkü grafen, yüksek termal iletkenlik (oda sıcaklığında  $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  kadar), saf kusursuz tek katmanlı yapısı, güçlü CAC kovalent bağları ve fonon saçılması nedeniyle elektronik cihazlarda önemli bir bileşen olarak tasarlanmaktadır. Saf tek katmanlı grafenin termal iletkenliği, oda sıcaklığında diğer karbon allotroplarının termal iletkenliğinden (örneğin karbon nanotüpleri için  $3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ - $3500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  arası) çok daha yüksektir [67].

### 3.2.4. Elektriksel özellikleri

Grafen devrimi, grafenin elektriksel ve elektronik özelliklerinin incelenmesi ile başlamıştır. Bu özellikler grafen levhalarındaki grafen katmanlarının sayısına çok

bağlıdır. Tek katmanlı, çift katmanlı ve üçlü katmanlı grafen gösterdikleri özelliklerden dolayı çok farklı malzemelerdir. Novoselov ve arkadaşlarının grafen üzerine yaptığı çalışmalardan birisinde, yük taşıyıcılarının boşluklardan elektronlara çeşitlilik göstermesinden faydalanarak transistörlerdeki potansiyel uygulamasını göstermişlerdir. Bu elektron-boşluk ilişkisi tek katmanlı grafen levhalar için geçerlidir, eğer katmanların sayısı artmaya başlarsa, diğer katmanların elektrik alan taramasına bağlı olarak bu ilişki zayıflayacaktır. Hem elektron hem de boşluk taşıyıcılar için grafenin kuantum Hall etkisi ile çeşitli sıcaklıklarda ve manyetik alan altındaki grafenin aşırı yüksek elektron mobilitesine sahip olduğu açıklanabilir. Oda sıcaklığında mekanik olarak üretilen grafen için bu  $2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 'i aşabilir. Tipik olarak, klasik tamsayı kuantum Hall etkisi  $4e^2/h$  oluşmaktadır, burada  $e$  elektron yükü ve  $h$  Planck sabiti, ancak grafen sadece yarım tamsayılarda oluşur. Bu etkinin benzersiz grafen bant yapısından kaynaklandığına inanılmaktadır.

Grafenin elektron mobilitesi, kullanılan sıcaklığa ve alıtlığa bağlıdır. Bolotin ve arkadaşları, tüm yarı iletkenlerin rapor edilen en büyük değeri olan  $200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'den daha yüksek bir şaşırtıcı mobiliteye sahip olmak için Si/SiO<sub>2</sub> üzerinde süspansiyon haline getirilmiş ve tavllanmış grafeni rapor etmişlerdir [66].

### 3.3. Grafen Üretim Yöntemleri

#### 3.3.1. Termal kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Termal kimyasal buhar birikimi yoluyla grafenin sentezi oldukça yenidir. Termal kimyasal buhar birikimi yoluyla sentezlenen düzlemsel bir kaç katmanlı grafene ilişkin ilk rapor 2006'da yayınlanmıştır. Bu çalışmada, Ni folyoları üzerine grafen sentezlemek için doğal, çevre dostu ve düşük maliyetli bir öncü kafur kullanılmıştır. Kafur ilk önce  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de buharlaştırılmış ve daha sonra CVD gaz fırınının başka bir odasında  $700$  ile  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de argon taşıyıcı gazı kullanılarak pirolize edilmiştir. Oda sıcaklığına doğal olarak soğutulduktan sonra, Ni folyolarında bir kaç tabakalı grafen levhalar gözlemlenmiştir. Bu şekilde üretilen grafenin, birden çok kıvrıma sahip olduğu ve yaklaşık 35 tabakalı grafen levhaların bulunduğu tahmin edilmiştir.



Başka bir yaklaşımda, 1 ile 2 nm kalınlığında grafen levhanın termal kimyasal buhar birikimi yolu ile Ni altlık üzerine büyütüldüğü ve aynı muamelenin Si üzerine grafen sentezlemesinde başarısız olduğu bildirilmiştir. İşlemden önce, toplam gaz basıncı 80 Torr olan  $H_2$  ve  $CH_4$  (92:8 oranında) gaz karışımı kullanılmış ve DC deşarjı ile aktive edilmiştir. Nano kalınlıktaki grafit filmlerin çıkıntılarla ayrılmış atomik olarak pürüzsüz mikrometre boyutlu bölgeleri olduğu bulunmuştur. Çıkıntı oluşumunun, Ni ve grafitin termal genleşme katsayılarının farkına bağlı olduğu düşünülürken, çekirdeklenme süreci Ni (111) üzerinde grafenin heteroepitaksiyal büyümesine atfedilmiştir.

Wang ve arkadaşları, altlık içermeyen az tabakalı grafenin büyütülmesi için yeni bir yöntem önerdiler.  $CH_4$  ve Ar (1:4 hacim oranı, toplam 375 mL/dakika akış oranı) bir gaz karışımı altında, seramik bir tekne içinde grafeni, 30 dakika süreyle  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de büyütme için MgO destekli Co katalizörleri kullanmışlardır. Reaksiyon ürünleri MgO ve Co'nun uzaklaştırılması için konsantre HCl ile yıkanmış ve birkaç kez damıtılmış su ile yıkanıp ve  $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur. 500 mg katalizör tozu karışımdan 50 mg grafen üretebileceğini iddia etmişlerdir. Yaptıkları analizler ile en az beş tabakaya sahip dalgalı grafen levhalarının üretildiği sonucuna varmışlardır.

Sonraki çalışmalarda grafenin, termal kimyasal buhar birikimi yoluyla  $1\text{ cm}^2$ 'lik Cu folyo alanı üzerinde sentezlendiği bulunmuştur. Bu sentezlenen grafenin, yüksek kalitede ve homojen olduğu belirlenmiştir. Fakat Cu içindeki C çözünürlüğü sınırlı olduğundan dolayı, Cu altlık üzerinde grafenin büyümesinin kendi kendini sınırladığı bulunmuştur.

Termal kimyasal buhar birikimi yoluyla grafen büyümesinde elde edilen sonuçlar, bir santimetre ölçekli altlık üzerinde iyi kalitede grafenin sentezlenebileceğini ve Si, cam da dahil olmak üzere diğer birçok altlığa başarılı bir şekilde uygulanabileceğini doğrulamıştır [68].

### 3.3.2. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Plazma destekli kimyasal buhar birikimi ile grafenin sentezlenmesi, pul pul dökülme yönteminin modern olanıdır. Obratsov ve arkadaşları yayınladığı ilk raporda, nanoyapılı grafit benzeri karbon üretmek için DC deşarj Plazma destekli kimyasal buhar birikimi yöntemini önermiştir. İşlemden önce, Si devre levhası ve Ni, W, Mo ve bazı diğer metal levhalar altlık olarak kullanılmış ve toplam gaz basıncı 10 ile 150 Torr olan CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub> (%0 ile %25 arası CH<sub>4</sub>) gaz karışımı kullanılmıştır. Bu işlemlerle üretilen nanografin film, bazı kıvrımlı kısımlar hariç, diğer yerlerin çoğunda daha kalın görünmüştür. Plazma destekli kimyasal buhar birikimi yöntemi ile tek tabakadan bir kaç tabakaya kadar üretilebilen grafene ilişkin ilk rapor 2004'te yayınlanmıştır. Herhangi bir özel yüzey hazırlama işlemi veya katalist birikimi olmaksızın, grafenin çeşitli yüzeylerde (Si, W, Mo, Zr, Ti, Hf, Nb, Ta, Cr, 304 paslanmaz çelik, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sentezlenmesi için bir radyo frekanslı plazma destekli kimyasal buhar birikimi yöntemi kullanılmıştır. %5-100 CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub> gaz karışımında (toplam basınç 12 Pa), 900 W gücünde ve 680 °C altlık sıcaklığında üretilen grafen levhaların nanometre altı kalınlığa sahip olduğu ve altlık yüzeyinde oluşturulduğu bulunmuştur.

Yuan ve arkadaşları mikrodalga plazma destekli kimyasal buhar birikimi yöntemi ile 500 °C'de paslanmaz çelik altlık üzerine, 1 ile 3 arasındaki tabaka kalınlığında yüksek kaliteli grafen levhalar sentezlemiştir. İşlem, 1200 W'lık mikrodalga gücünde CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub> (1:9 oranında, toplam 30 Torr basınç ve 200 sccm akış oranında) gaz karışımını kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemle üretilen grafenin, diğer herhangi bir yöntemden daha iyi kristallik gösterdiği bulunmuştur.

Plazma destekli kimyasal buhar birikimi yöntemi, herhangi bir altlık üzerinde grafenin sentezinin çeşitliliğini göstermiş ve böylece uygulama alanını genişletmiştir [68].

### 3.3.3. Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi

Grafit oksitin kimyasal indirgenmesi, büyük miktarlarda grafen hazırlamak için oluşturulmuş metotlardan biridir [69]. Bu yöntemin popülerliği, düşük maliyetli, yüksek ölçeklenebilirlik potansiyelli, mükemmel verim ve fonksiyonelleşmiş grafeni çeşitli çözücüler içerisinde dağıtma kabiliyetinden kaynaklanmaktadır. Grafit oksit üretimi, normal olarak, grafitin oksidasyonu için en yaygın olarak kullanılan metot olan Hummers yöntemi ile gerçekleştirilir. Oksidasyondan sonra, grafit oksit su içinde dağıtılır ve sonikasyona maruz bırakılarak, su içinde tek tek dağılmış grafen oksit tabakaları elde edilir. Grafen veya redüklenmiş grafen oksit, bir indirgeme işlemi ile grafen oksitten elde edilir Hummers yöntemi ile grafitin oksidasyonu, grafen tabakalarında kusur oluşturmaktadır. Bu kusurların bazıları indirgeme işlemleri ile kısmen kaldırılabilir. Bununla birlikte, mevcut bilinen yöntemlerin hiçbiri, oksidasyonla ortaya çıkan tüm grafen kusurlarını tamamen onarmaz ve kaldıramaz. Grafen oksidin indirgenmesi için kullanılan üç ana yöntem, kimyasal, termal ve mikrodalga yöntemleridir [66]. Kimyasal yöntemde grafen oksit için en çok hidrazin monohidrat ve  $\text{NaBH}_4$  indirgeyici ajan olarak kullanılmaktadır. Kullanılan diğer indirgeyici ajanlar fenil hidrazin, hidroksilamin, glukoz, askorbik asit, hidrokuinon, alkalın çözeltileri ve piroldür [69]. Grafen oksite, aynı zamanda termal olarak indirgenmiş grafen için yüksek sıcaklıkta termal olarak işlem yapılabilir. Oksijen içeren fonksiyonel gruplar  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'ya parçalanmaktadır. Mikrodalga ışınlama, grafen oksitin birkaç tabakalı grafene indirgenmesi için de verimli bir şekilde kullanılabilir. Temal ve mikrodalga işlemi, kimyasal işlem ihtiyacını ortadan kaldırabilmektedir, ancak yüzeydeki 1000 °C'den yüksek yerel sıcaklıklar esnek yüzeylerde zararlı olabilmektedir [66].

### 3.3.4. Mikromekanik ayrışma

Mikromekanik Soyulma veya İskoç Bandı yöntemi olarak da bilinen mikromekanik ayrışma, onlarca yıldır kullanılan ve yoğun olarak kristallografi gibi alanlarda kullanılan eski bir yöntemdir. Mikromekanik ayrışma yöntemi, herhangi bir özel ekipman gerektirmeyen basit bir yöntemdir. Temelde gereken tek "ekipman" bir

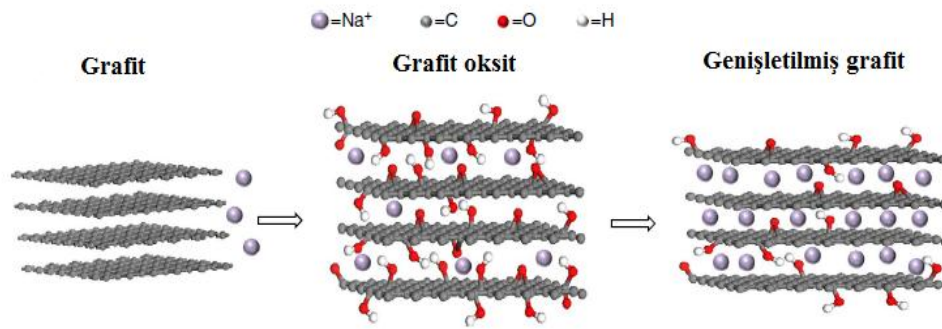
yapışkan banttır. Yapışkan bant arasına grafit pullar yerleştirilir ve yüzey sürekli olarak soyulur. Grafitin sürekli soyulması, parçalanmış ince pulların yüzeye hemen hemen atomik olarak temiz düz bir yüzeye yapışmasına neden olmaktadır. Birkaç katmanlı ve hatta tek katmanlı grafen levhalar elde etmek için yüzeye yığılmış ilk pulları soymak için temiz bir bant kullanılır ve pürüzsüz tek tabakalar elde edilinceye kadar pulların sürekli soyulması ve yeni bir bant ile değiştirilmesi işlemi tekrarlanmaktadır.

Mikromekanik ayırma tekniği, kusursuz grafenin üretimi için çok yönlü ve basit bir yöntem olmasına rağmen, ölçeklenebilirlik halen ana zorluktur. Dezavantajlarına rağmen, üretilen grafen pullarının yüksek kalitesinden ötürü mikromekanik soyma, temel araştırmalar için hala popüler bir tercih olmaya devam etmektedir. Keşfedilen yeni grafen özelliklerinin çoğunluğu ve yeni cihazlardaki potansiyel uygulama, mekanik ayırma ile üretilen grafen pulları kullanılarak elde edilmiştir [66].

#### **3.4. Grafen ve Grafen Esaslı Malzemelerin Sodyum İyon Piller İçin Kullanımı**

Wang ve arkadaşları sodyum iyon pillerde indirgenmiş grafit oksitinin (rGO) Na çevrim yeteneğini araştırmıştır. İyi elektrik iletkenliği, aktif karakter, geniş ara katman mesafeleri ve rGO'nun düzensiz yapısı, daha fazla Na iyonları depolamış ve 0,2 C'de ( $40 \text{ mA g}^{-1}$ )  $174,3 \text{ mAh g}^{-1}$  tersinir kapasiteye ve 250 döngüden sonra 1 C'de ( $200 \text{ mA g}^{-1}$ )  $93,3 \text{ mAh g}^{-1}$  spesifik kapasite değerlerine ulaşmıştır [70].

Genişletilmiş grafit üzerine yapılan son araştırmalar insanların ilgisini çekmiştir (Şekil 3.2.). Genişletilmiş grafit,  $20 \text{ mA g}^{-1}$ 'de  $284 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik bir tersinir kapasite,  $100 \text{ mA g}^{-1}$ 'de  $184 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik bir kapasite göstermiş ve 2000 döngüden sonra kapasitesinin % 73,92'sini muhafaza edebilmiştir [71].



Şekil 3.2. Grafit esaslı malzemelerde genişletilmiş grafitin gösterimi [71].

Cha ve arkadaşlarının tarafından sodyum iyon pillerde anot malzemesi olarak  $\text{TiO}_2$  nanopartikülleri üzerine nitrojen katkılı grafen ile hazırlanan malzeme,  $50 \text{ mA g}^{-1}$ 'de  $405 \text{ mAh g}^{-1}$  tersinir kapasite ve 100 çevrim üzerinde  $100 \text{ mA g}^{-1}$ 'de açık gözenek kanalları ile kolaylaştırılmıştır. İyon difüzyonu ve elektrokimyasal reaksiyonlarda y elektron destekli transferler nedeniyle  $250 \text{ mAh g}^{-1}$  kapasiteli bir çevrim kararlılığı göstermiştir [72].

Ding ve arkadaşları,  $\text{Na}/\text{Na}^+$ 'ya karşı  $0,2 \text{ V}$ 'nin altında bile sodyumun geniş miktarda alışımına olanak sağlayan, yüksek katmanlar arası mesafeye ( $0,388 \text{ nm}$ ) sahip karbon plakalarının 3 boyutlu iyi düzenlenmiş makro boşluklu ağları titizlikle tasarlamışlardır. 210. devirde  $255 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik bir kapasite ve  $500 \text{ mAh g}^{-1}$ 'de  $203 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik sabit kapasite göstermiştir [73].

Li ve arkadaşları  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ /grafen kompozitini sol-jel ile sentezledikten sonra ısı işleme tabi tutmuşlardır. %6,84 grafen içeren nihai  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ 'de yaklaşık  $63,5 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik kapasiteye ulaşmış ve 2000 döngüden sonra başlangıç kapasitesinin % 29'unu kaybetmiştir. Solvotermal yöntem ile üretilen  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ /grafen için  $20^\circ\text{C}$ 'de  $65,40 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik spesifik kapasite ve  $2 \text{ C}$ 'de 100 döngüden sonra % 90'lık kapasite korunumuna sahip analog  $\text{Na}$ 'nın çevrim yeteneği, Pang ve arkadaşları tarafından gözlemlenmiştir [74].

Wang ve arkadaşları, bilyalı değirmende grafen ve kırmızı fosfor  $\text{P}$ :grafen = 7:3 ağırlık oranında olacak şekilde katılmış ve homojen bir fosfor@grafen hibriti

sentezlemişlerdir. Kompozit sodyum iyon pillerde, 2077 mAh g<sup>-1</sup>'lik çok yüksek bir başlangıç kapasitesi ve iyi döngü performansı (60 devirden sonra 260 mA g<sup>-1</sup>'de 1700 mAh g<sup>-1</sup> ) sergilemiştir [75].

Zhang ve arkadaşları in-situ solvotermal yöntemle Sb/grafen nano bileşiini üretmişlerdir. Sb/grafenin Na evrim yeteneği sırasıyla 0,005 ve 1,5 V (Na/Na<sup>+</sup>'ya karşı) arasında 20 mA g<sup>-1</sup>'de sırasıyla 380 ve 742 mAh g<sup>-1</sup>'lik ilk şarj ve deşarj kapasiteleri ortaya koymuştur. Sb'nin şarj ve deşarj kapasiteleri sırasıyla 126 ve 684 mAh g<sup>-1</sup> olarak llmştir [76].

Yüksek potansiyelli(4V) tipik bir malzeme olarak, Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F/rGO sandviç yapısı, Xu ve arkadaşları tarafından solvotermal yöntem vasıtasıyla sentezlenmiştir. Bu yapı 1C'de 100,4 mAh g<sup>-1</sup>'lik bir kapasite korunumu ile C/20'de 120 mAh g<sup>-1</sup>'lik bir tersinir kapasite sağlamış ve sodyum alaşımlanmış katot malzemesi olarak kullanıldığında C/10'da 200. evrimden sonra %91,4'lk mükemmel bir çevrimsel koruma sağlamıştır [77].

## **BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **4.1. Grafen Oksit Sentezi ve Grafen Eldesi**

50 mL'lik HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi hazırlanıp, çözeltiliye 1 g pulcuklu grafit eklenmiş ve 2 saat karıştırılmıştır. Burada amaç pulcuklu grafitin yapısında önemli kusurlar oluşturulmak ve oksidasyon basamağının kolaylıkla yapılabilmesi sağlanmaktadır. Daha sonra, çözelti 1 L damıtılmış su içine eklenmiş ve pH:5 değeri elde edilene kadar süzölmüştür. Elde edilen ürün, 60 °C'de 12 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutulan ürün, daha sonra, ön işlem sürecinin tamamlanması ve nemden kurtulmak için 850 °C'de 2 dakika ısıtılma tabi tutulmuştur.

1 g ön işlem görmüş grafit, 0,5 g NaNO<sub>3</sub> ve 23 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren bir çözeltiliye ilave edilmiş ve 2 saat daha karıştırılmıştır. Çözeltinin sıcaklığı bir buz banyosu uygulanarak 0 °C'ye düşürölmüştür. Çözeltiye 3 g KMnO<sub>4</sub> eklenmiş ve 30 dakika daha karıştırılmıştır. Çözeltiye damla damla 46 mL saf su eklenmiş ve çözelti sıcaklığı 15 dakika boyunca 98 °C'de tutulmuştur. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 140 mL saf su ve 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> karışıma ilave edilmiş ve 2 saat daha karıştırılmıştır. Elde edilen ürün HCl asidi ile birkaç kez yıkanmış ve ürün, pH:5 değeri elde edilene kadar santrifüje tabi tutulmuştur. Daha sonra malzeme vakum ortamına alınarak 60 °C'de 10 saat süre ile kurutulmuş ve grafit oksit elde edilmiştir. 50 mg grafit oksit ultrasonik işleme tabi tutularak 100 ml saf su içerisinde dağıtılmıştır. Bu işlem sonucu grafen oksit elde edilmiştir.

### **4.2. Sn Nano Tozlarının Sentezi**

Kalay nano tozları kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bunun için ilk beherde 4,76 g kalay klorür SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, %98), 2,5 g

polietilen glikol PEG 6000 (Sigma Aldrich), 5 ml asetik asit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Merck), 100 ml saf su bulunan beher içerisinde hazırlanmış ve manyetik karıştırıcıda çözünene kadar karıştırılmaya bırakılmıştır. Başka bir beherde 100 ml lik saf su içerisine 2,5 g sodyum boro hidrür  $\text{NaBH}_4$  (Sigma Aldrich) ilave edilip manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakılmıştır. Daha sonra son karışım, büret aracılığı ile ilk karışım hızlı karıştırma altında damlama yöntemi ile ilave edilmiştir ve 1 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Tane boyutlarının aynı olması için bu işlem sırasında karıştırma hızı değiştirilmemiştir. Elde edilen ürün 4000 rpm hızındaki santrifüjde pH:5 olana kadar yıkanmış ve ardından filtrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Son işlem olarak bu ürün  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat sürede etüvde kurutulmaya bırakılmıştır. Şekil 4.1.'de kalay nano tozlarının üretim şeması verilmiştir.



Şekil 4.1. Sn nano tozlarının üretim şeması.

### 4.3. $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ İntermetalik Nano Tozlarının Sentezi

$\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  intermetalik nano tozları kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. İlk beherde 2,25 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$  (Merck, >% 99), 4,51 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, % 98) ve 4,75 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, % 99), 100 ml'lik saf su içerisinde hazırlanmış ve belirli bir süre manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.



Başka bir beherde 25 ml'lik saf su içerisine 5,75 g sodyum boro hidrür  $\text{NaBH}_4$  (Sigma Aldrich) ilave edilip manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakılmıştır. Daha sonra ikinci beher, büret aracılığı ile birinci behere hızlı karıştırma altında damlama yöntemi ile ilave edilmiştir. 2 saat boyunca karıştırma işlemine devam edilmiştir. Elde edilen ürün 4000 rpm hızındaki santrifüjde pH:5 olana kadar yıkanmış ve ardından filtrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Son işlem olarak bu ürün  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat sürede etüvde kurutulmaya bırakılmıştır. Şekil 4.2.'de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  intermetalik nano tozlarının üretim şeması verilmiştir.



Şekil 4.2.  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  intermetalik nano tozlarının üretim şeması.

#### 4.4. Sn ve $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ Nano Toz Yüzeylerinin Kurban $\text{SiO}_2$ Tabakası ile Kaplanması

Kimyasal olarak indirgenmiş olan Sn ve  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  nano tozlar bu yöntemde çekirdeği oluştururken tetraetil silikatın (TEOS) hidrolozi sonunda elde edilen  $\text{SiO}_2$  kurban tabakası ise bu yöntemde kabuğu oluşturacaktır. Kurban  $\text{SiO}_2$  tabakasının homojen bir şekilde oluşmasını sağlayabilmek amacıyla TEOS konsantrasyonu ve reaksiyonun gerçekleşeceği pH değeri sürekli olarak belirli aralık içerisinde tutulmuştur. Tipik bir kaplama işleminde 150 mg Sn veya  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  nano tozları,

hazırlanmış olan 240 mL etanol (Merck) ve 40 mL'lik saf su çözeltisi içerisinde 80 dk ultrasonikasyon işlemine maruz bırakılarak çözelti içerisinde homojen olarak dağılmaları sağlanmıştır. Silika kaynağı olarak ikinci bir çözelti 3 mL TEOS, 30 mL etanol içerisinde çözündürülerek hazırlanmış ve ilk çözelti içerisine eklenmiştir. Karıştırma işlemi boyunca TEOS'un molar oranının 0,04 ile 3 molar arasında kalması sağlanmıştır. pH değeri ise amonyum hidroksit (25% NH<sub>3</sub> basis, Sigma Aldrich) kullanılarak sürekli 11 ile 12 arasında sabit tutulmaya çalışılmıştır. Karışım sonrasında 12 saat oda sıcaklığında bekletilerek oldukça homojen ve yoğun bir SiO<sub>2</sub> tabakası nano tozların yüzeylerinde elde edilmiştir. Reaksiyon sonrası elde edilen tozlar santrifüjle yıkanarak reaksiyon sonrası oluşması muhtemel olan yan ürünler temizlenmiştir. Nihai olarak elde edilen tozlar vakum şartlarında 60 °C'de 24 saat süre ile kurutulmuştur.

#### 4.5. Mikrodalga Destekli Karbürizasyon Yöntemi

Bu çalışmada TEOS ile kaplanmış olan nano Sn ve Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> nano tozlarının yüzeyi yumurta sarısı/kabuk yapısını elde etmek için ve elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında yapıda oluşacak hacimsel değişimleri yok etmek için karbon ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi Milestone Rotosynth mikrodalga destekli fırında yapılmıştır. Mikrodalga destekli karbürizasyon işleminde glikoz karbon kaynağı olarak kullanılmıştır.

Beher içerisine 75 mL saf su konulmuş ve onun içerisine 600 mg glikoz ( $\geq 99,5\%$  - Sigma-Aldrich) eklenmiştir. Çözünme sağlanması için belirli süre manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiye üretilen 150 mg nano Sn veya Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> yumurta sarısı nano tozları ve yüzey aktifliğinin sağlanabilmesi için 150 mg CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid (SigmaAldrich 95%)) manyetik karıştırıcıda yeterli süre karıştırıldıktan sonra 30 dakika ultrasonik işleme tabi tutulmuştur.

Mikrodalga işlemi için sızdırmaz reaktöre süspansiyonlar, 100 mL'lik bir politetrafluoroetilen (PTFE) içine yerleştirilmiştir. Malzemeler 2,45 GHz bir

magnetron frekansta, maksimum gücü 1000 W ve 10 W darbe kontrollü güç fraksiyonlarında hidrotermal mikrodalga (Milestone ROTOSYNTH) kullanılarak karbürize edilmiştir. 15 dakikada 225 °C'ye çıkılmış ve 45 dakika boyunca bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Sıcaklık referans konteyner içine yerleştirilen bir termokupl ile kontrol edilmiştir. Karbonizasyon işleminden sonra, reaktör oda sıcaklığına soğutulmuştur ve karbonize edilen malzemeler PVDF filtresi (0,45 µm, Millipore) içinde mekanik bir vakum pompası vasıtasıyla süzölmüştür ve daha sonra pH:5 olana kadar, saf su ile yıkanmıştır. Katı ürün, 12 saat boyunca 60 °C'de vakum altında kurutulmuştur.

#### **4.6. Nano Toz Yüzeylerindeki Kurban SiO<sub>2</sub> Tabakasının Çözündürülmesi**

Elde edilen kompozit nano Sn ve Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> nano tozlarından yumurta sarısı/kabuk yapısının oluşturulması için asit içerisinde dağlama işlemine tabi tutulmuştur. Beher içerisine 15 mL hidroflorik asit (38-40%, Merck) konulmuş, onun içerisine 15 mL etanol 40 mL saf su eklenmiştir. Daha sonra 50 mg Sn@TEOS@C veya Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@TEOS@C nano tozları eklenmiştir. Elde edilen çözelti dağlama işleminin gerçekleştirilebilmesi için manyetik karıştırıcıda 6 saat süreyle tutulmuştur. Bu süre zarfından sonra vakum filtrasyon sisteminde pH:5 elde edilinceye kadar saf su ile yıkanmıştır ve elde edilen yumurta sarısı/kabuk nano tozları 12 saat boyunca 70 °C'de kurutulmuştur.

#### **4.7. Sn@C-yumurta sarısı/kabuk ve Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C-yumurta sarısı/kabuk Elektrot Üretimi**

Sn@C-yumurta sarısı/kabuk veya Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C-yumurta sarısı/kabuk elektrotlarını üretmek için çamur hazırlama işlemi yapılmıştır. Çamur için 7 mL 1-metil-2 prolidin (NMP) çözücü içerisinde 100 mg PVDF bağlayıcı ilave edilmiş, manyetik karıştırıcı altında çözünme gerçekleşene kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çözünme olayı gerçekleştikten sonra, iletkenlik sağlayan malzeme olan 100 mg carbon black ilave edilmiş ve daha sonra 800 mg Sn@C-yumurta sarısı/kabuk veya Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C-yumurta sarısı/kabuk tozları ilave edilmiştir. Tozların karışması için 10 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve çözünme gerçekleştikten sonra manyetik

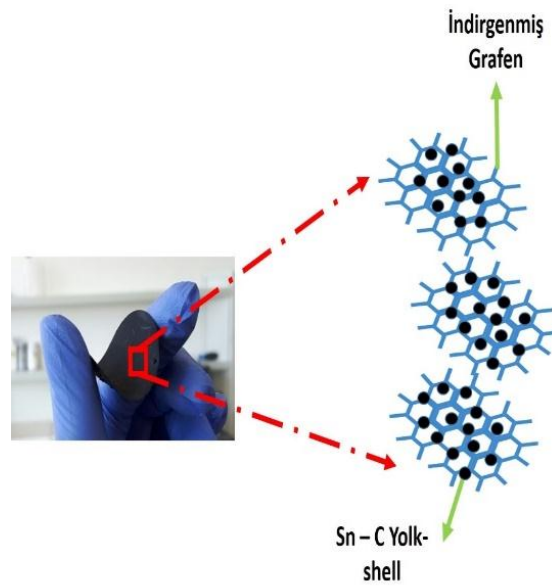
kariştiricinin sıcaklığı 120 °C'ye getirilmiştir. Manyetik kariştirici altında çamur kıvamına gelene kadar bekletilmiştir. Çamur kıvamına geldikten sonra 500 µm kalınlığındaki Doctor Blade ile bakır folyo üzerine sıvama işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvama sonucu elde edilen ürün vakum fırını içerisinde 75 °C'de, 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Gerçekleştirilmiş bu işlemler Sn ve Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> elektrot üretimi için de uygulanmıştır.

#### 4.8. Buton Pil Üretimi

Elektrokimyasal testlerin yapılabilmesi için CR 2032 buton tipi piller eldiven kutusu içerinde MBraun MB10 Compact marka argon gazı atmosferi altında üretilmiştir. Buton pil alt kapak, anot, katot, elektrolit, separatör ve yaydan oluşmaktadır. Pil üretimi için önce elektrolit hazırlanmıştır. Elektrolit 1 M NaPF<sub>6</sub> ve EC/DMC (1:1 hacimce) kullanılarak hazırlanmıştır. Seperatör anot ve katodu birbirinden ayırarak kısa devre oluşumunu engellemek için kullanılmıştır. İyon geçişini sağlaması için boşluklu yapıdadır. Alt kapak üzerine katot malzemesi metalik sodyum yerleştirilmiştir. Üzerine bir miktar elektrolit damlatılarak cam fiber seperatör yerleştirilmiştir. Bir miktar elektrolit damlatıldıktan sonra bunun üzerine sırasıyla, 19 mm<sup>2</sup> alana sahip anot elektrot, pil yayı ve üst kapak yerleştirilerek presleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen piller 12 saat yaşlandırma işlemi için bekletilmiş ve ardından pillerin elektrokimyasal testleri yapılmıştır.

#### 4.9. Serbest Elektrot Üretimi

Bu çalışmada aktif takviye malzemesi olarak grafen kullanılmıştır ve Sn@C-yumurta sarısı/kabuk veya Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C-yumurta sarısı/kabuk yapısı grafen tabakalarının arasına Şekil 4.3.'de belirtildiği gibi dekore edilmiştir.



Şekil 4.3. Grafen yaprakları arasına dekore edilmiş Sn@C yumurta sarısı/kabuk yapısı

Serbest elektrot üretiminde 40 mg grafen oksit, 15 mg Sn@C yumurta sarısı/kabuk nano tozu, 5,6 mL hidrazin hidrat, 1 tane kristal polivinil alkol (PVA), 45 ml saf su içerisinde 30 dakika boyunca ultrasonik parçalayıcıda işlem görmüştür. Elde edilen bu çözeltiye 90 mg SDS (sodyum dodesil sülfat) eklenmiştir ve 30 dk boyunca tekrar ultrasonik parçalayıcıda işlem uygulanmıştır. Daha sonra çözelti vakum filtrasyon sistemi ile 16 mm'lik aparat yardımıyla süzülmüştür. Bütün üretim adımları oda sıcaklığında açık atmosfer koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen serbest elektrot 70 °C'de 24 saat boyunca hava ortamında kurutulmuştur Aynı işlem  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ @C yumurta sarısı/kabuk içinde yapılmıştır.

#### 4.10. Malzeme Karakterizasyonu

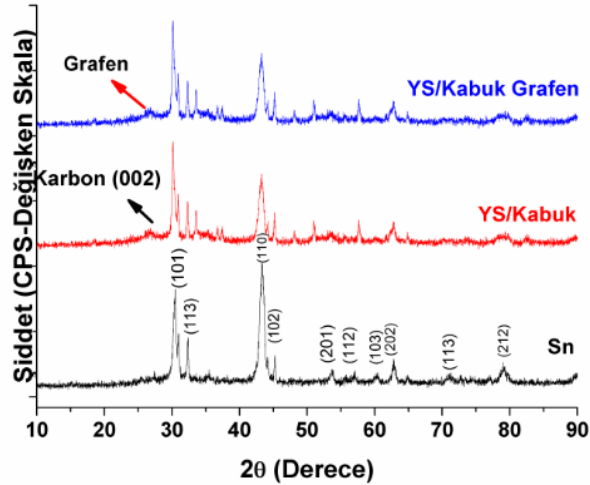
Sentezlenen nanokompozit tozların yüzey morfolojisi, alan emisyon taramalı elektron mikroskopisi (FE-SEM, FEI QUANTA FEG 450) ile incelenmiştir. Sn,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ , Sn@C-yumurta sarısı/kabuk, Sn@C yumurta sarısı/kabuk@grafen,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ @C yumurta sarısı/kabuk ve  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ @C-yumurta sarısı/kabuk@grafen anot elektrotlarının faz bileşimlerinin analizi için X-ışını kırınımı (XRD, Rigaku D / MAX 2000) kullanılmıştır.

Elde edilen Sn, Sn@C yumurta sarısı/kabuk, Sn@yumurta sarısı/kabuk@grafen ve Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@yumurta sarısı/kabuk, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@yumurta sarısı/kabuk @ grafen'in elektrokimyasal performansları ölçülmüştür. Sabit akım yoğunluğu 100 mA g<sup>-1</sup> olan 0,1 ve 2,5 V'luk bir potansiyel aralığında galvanostatik şarj ve deşarj testleri ile analiz edilmiştir.

## BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 5.1. X-ışınları Difraksiyon Analizi (XRD)

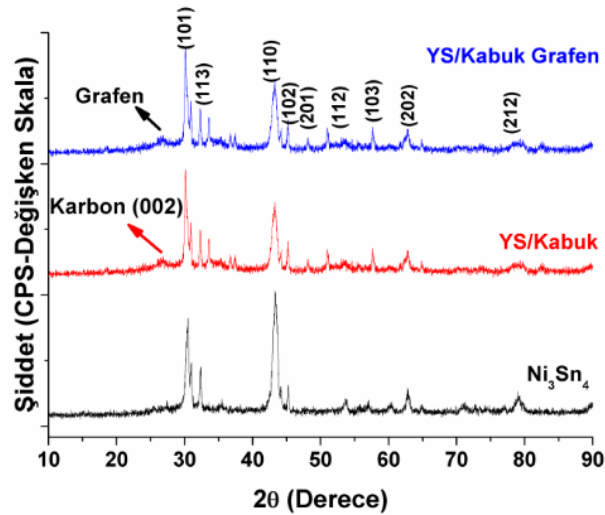
Şekil 5.1.'de sırasıyla sentezlenen yumurta sarısı/kabuk kalay kompozit ve grafen destekli yumurta sarısı/kabuk kalay kompozitin XRD paternlerini göstermektedir. Şekil 5.1.'den de görülebileceği gibi, XRD paternleri, Jiang ve arkadaşları tarafından da belirtildiği üzere, kafes sabitleri  $a=0,5831$  nm ve  $c=0,3182$  nm olan ve tetragonal faz yapısına sahip ve JCPDS 04-0673 kart nosu ile indekslenmektedir [78]. Paternlerden de anlaşılacağı üzere herhangi bir oksitlenme ya da empürite piki kimyasal indirgeme sonucu elde edilen yüksek safiyete sahip Sn elektrotunda gözlemlenmemiştir. Ancak kalay piklerinin yoğunluğu karbürizasyon işlemi nedeniyle azalmış ve Sn nano partiküllerin yüzeyleri üzerinde elde edilen kristalin karbon yapısını belirten karakteristik (002) piki elde edilmiştir.



Şekil 5.1. Nano Sn, Sn@C-yumurta sarısı/kabuk ve Sn@C@Grafen yapılarının X-ışınları paterni.

Bunun yanı sıra, yumurta sarısı/kabuk yapısına sahip Sn/grafen elektrotlardan elde edilen XRD paternleri, grafen düzlemlere karşılık gelen  $24,5^\circ$ 'de karakteristik bir piki görülmektedir. Elde edilen pik, d002 düzlemler arası mesafenin indirgeme sonrasında  $0,769\text{ nm}$ 'ye genişletildiğini göstermektedir. Zhang ve arkadaşlarının çalışmasına göre  $24,5^\circ$ 'deki pikin, grafen oksitten indirgendiikten sonra oksijen içeren fonksiyonel gruplara ait olduğu raporlanmıştır [79].

Üretilen  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}$  yumurta sarısı-kabuk ve  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}@\text{grafen}$  nanoyapılı anot elektrotların faz bileşenleri ise Şekil 5.2.'de gösterilmiştir. Şekil 5.2.'den de görüleceği üzere, yüksek safiyetli intermetalik  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  fazı kimyasal indirgeme yöntemi sonrasında başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Yüksek difraksiyon pikleri, intermetalik  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  (JCPDS Kart No: 65-4553) ile eşleştirildiğinde yapının yüksek safiyetli olduğu görülmektedir.  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 'ün ayırt edici difraksiyon pikleri (101) düzlemini belirtmektedir. Ancak sentezlenen  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 'ün pik yoğunluğu mikrodalga hidrotermal karbürizasyon ve vakum filtrasyon yöntemleri ile karbon tabakası ve grafen yapısını birleştirme sonrası azaldığı gözlemlenmiştir.  $24,5^\circ$  civarındaki geniş pikler hem karbon tabakasının hem de grafenin varlığına atfedilmektedir.

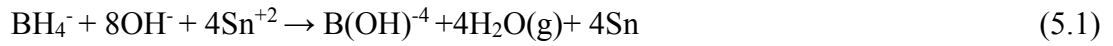


Şekil 5.2. Nano  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}$ -yumurta sarısı/kabuk ve  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}$  yumurta sarısı/kabuk@Grafen yapılarının X-ışınları paterni.

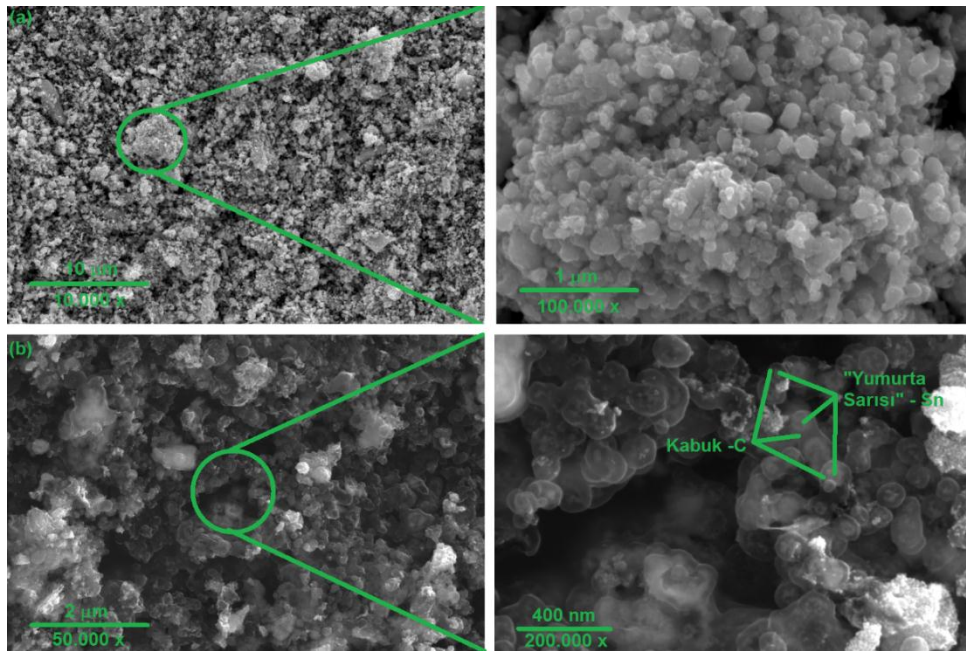
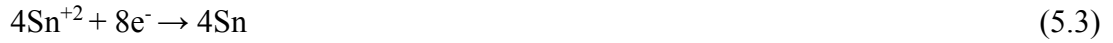


## 5.2. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri

Şekil 5.3. kimyasal indirgeme işlemi sonrası elde edilen kalay nano partiküllerin alan emisyonlu taramalı elektron mikroskop (FE-SEM) görüntülerini göstermektedir. Sentezlenen nano partiküllerin ortalama tane boyutu dağılımı 30-130 nm arasında değişkenlik gösterdiği ve oldukça polidisperse bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Kalay nano partiküllerin polidisperse yapısı uzun çekirdeklenme süreleri boyunca meydana gelen çoklu çekirdeklenme olaylarına atfedilmektedir. Kalay (II) klorür kullanılarak elde edilen kalay nano partiküllerin indirgenme süreci aşağıdaki denklemde gösterilmiştir [80].

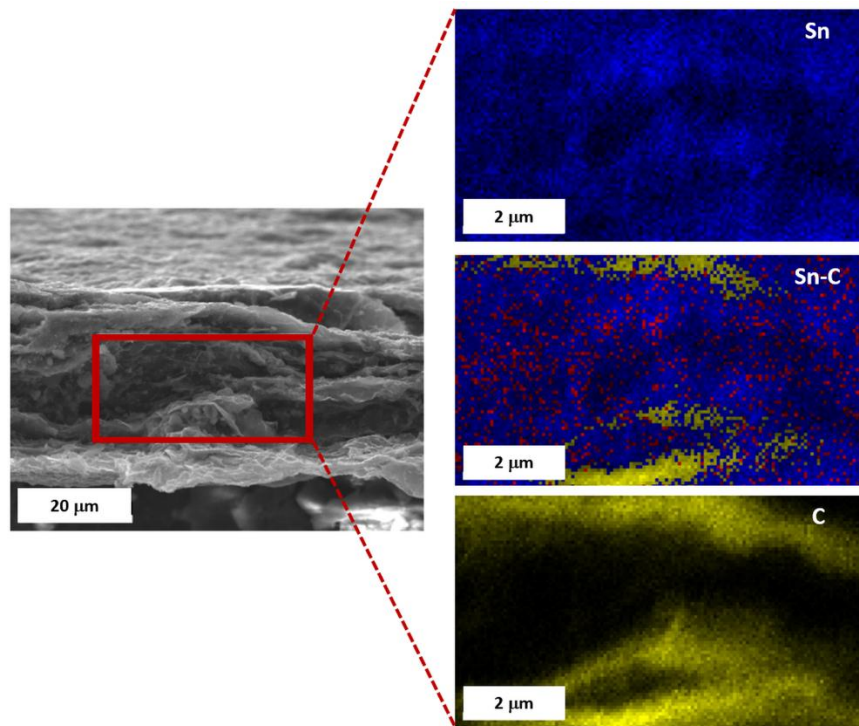


Reaksiyon (5.1) farklı reaksiyonlara bölünmektedir;



Şekil 5.3. (a). Sn ve (b). Sn@C yumurta sarısı-kabuk anot elektrotların FE-SEM görüntüleri.

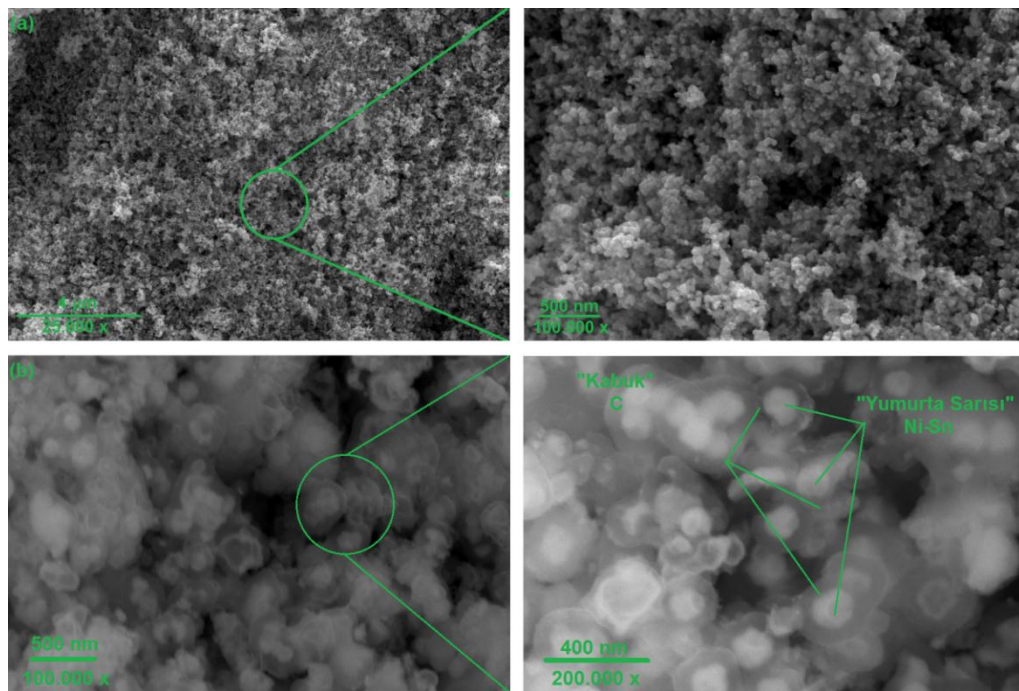
Şekil 5.3.(b).’de yumurta sarısı/kabuk yapısına sahip Sn kompozit anot elektrotun FE-SEM görüntüleri gösterilmektedir. Yapılar küresel şekildedir ve yaklaşık 160 nm tane boyutuna sahiplerdir. Şekil 5.3.(b).’de gösterilen yumurta sarısı/kabuk modelinde nano kristalin kalay partikülleri boşluklu bir yapı içerisine hapsedilmiş ve kabuk olarak görev yapacak olan karbon tabakası ise yüksek mukavemet, direngenlik ve esneklik sağlayarak Na iyonlarının yapı içerisine difüze olmasını kolaylaştıracak ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonrasında meydana gelecek hacimsel genişlemelere karşı yüksek direnç sağlayacaktır [81,82].



Şekil 5.4. Sn@C yumurta sarısı/kabuk@grafen serbest elektrotlarına ait noktasal haritalama analizleri.

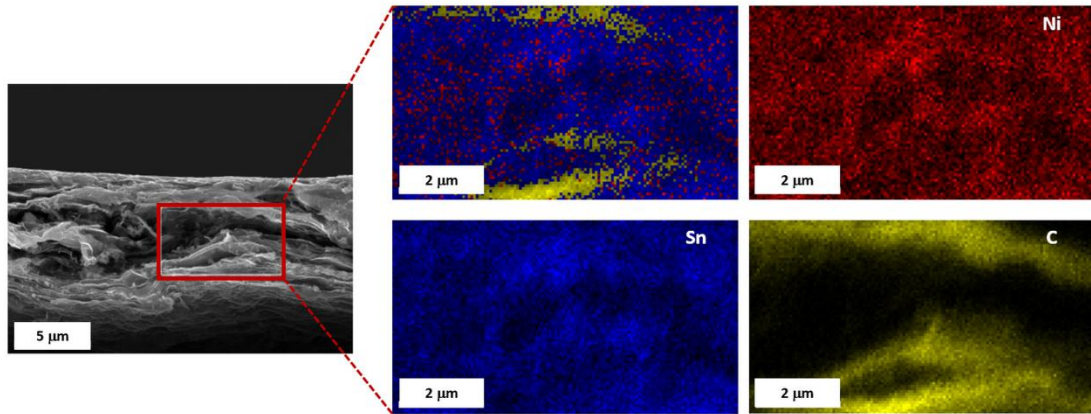
Yumurta sarısı-kabuk yapısına sahip kalay ve grafen serbest elektrotların morfolojik çalışmaları Şekil 5.4.’de gösterilmektedir. Şekil 5.4.’den de görülebileceği üzere, grafen nano tabakalar düzensiz kıvrımlı ve dalgalı bir yapıdadır ve grafen tabakaları arasında aktif yumurta sarısı/kabuk kalay nano partikülleri görülmektedir. Şekil 5.4.’de ise elde edilen grafen serbest elektrotun kesit görüntüsünü göstermektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere, grafen serbest elektrotlar mekanik olarak kararlıdır ve demetler arası Van der Waals kuvvetleri ile kendi kendine durabilmektedir. Grafen tabakaları aynı zamanda tabaka içinde mekanik olarak birbirleri ile kenetlenmiş

durumdadır. Yapı boyunca Sn nano partiküllerin homojen dağılımını teyit etmek için enerji dağılımlı Enerji Dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) analizi de gerçekleştirilmiştir. EDS analizi, yumurta sarısı/kabuk yapıları partiküllerin serbest elektrot içerisinde homojen dağılıma sahip olduğunu göstermektedir. Grafen nano tabakaların düzensiz şekli ve boyutları nedeniyle bireysel nano tabakalar arasında önemli boşluklar bulunduğu literatürde de belirtilmektedir [82]. Bunun sonucu olarak, dekore edilmiş yumurta sarısı-kabuk yapıları kalay nano partiküller grafen nano tabakaların aglomerasyonu engelleyen bir araç olarak davranmaktadır.



Şekil 5.5. (a).  $Ni_3Sn_4$  ve (b).  $Ni_3Sn_4@C$  yumurta sarısı-kabuk anot elektrotların FE-SEM görüntüleri.

Kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak üretilen nikel-kalay alaşımının morfolojisini Şekil 5.5.'de sunulmaktadır. Şekil 5.5.(a).’dan da görüldüğü gibi, nikel-kalay tozları 30 ile 130 nm ortalama tane boyutuna sahip yarı küresel morfolojidedir. Ayrıca hem tane boyutunun hem de tane dağılımının çok dar aralıkta olduğu gözlemlenmektedir. Şekil 5.5.(b).’de yumurta sarısı-kabuk yapıları  $Ni_3Sn_4@C$  nano kompozitin morfolojisi gösterilmiştir. Şekil 5.5.(b).’den görüldüğü üzere,  $SiO_2$  kaplama ve takiben basit mikrodalga hidrotermal karbürizasyon işlemi sonrası karbon kabuk ve yumurta sarısı olan  $Ni_3Sn_4$  nano partiküller başarılı bir şekilde üretilmiştir.



Şekil 5.6.  $Ni_3Sn_4@C$  yumurta sarısı/kabuk@grafen serbest elektrotlarına ait noktasal haritalama analizleri.

Şekil 5.6.'da ise  $Ni_3Sn_4@C@$ grafen serbest elektrotun FE-SEM ve EDS kesit görüntülerini gösterilmektedir. İyi dağılıma sahip  $Ni_3Sn_4@C$  nano yapılar grafen nano yapraklar arasına başarılı bir şekilde dekore edildiği açık olarak gözlemlenmektedir. Şekil 5.6.'daki EDS analizi  $Ni_3Sn_4@C$  hibritlerinin dağılımını karakterize etmek için yapılmıştır. Şekil 5.6.'da görüldüğü gibi,  $Ni_3Sn_4@C$  hibritler grafen tabakaların yüzeyinde düzgün bir şekilde dağılmıştır.  $Ni_3Sn_4@C$  kompozit yapısı ve grafen tabakaları arasındaki mekanik bağlantının iyi olması elektrokimyasal reaksiyonlar sonrasında şarj transfer direncini düşürmektedir. Ayrıca kesit görüntüsü incelendiğinde hibrit serbest elektrot ve  $Ni_3Sn_4@C$  kompozit yapısının, elektrolit erişilebilirliğini arttıran düzlem dışı gözenekli sandviç yapılar neden olacak şekilde grafen katmanları arasında düzgün bir şekilde birleştirilmiştir.

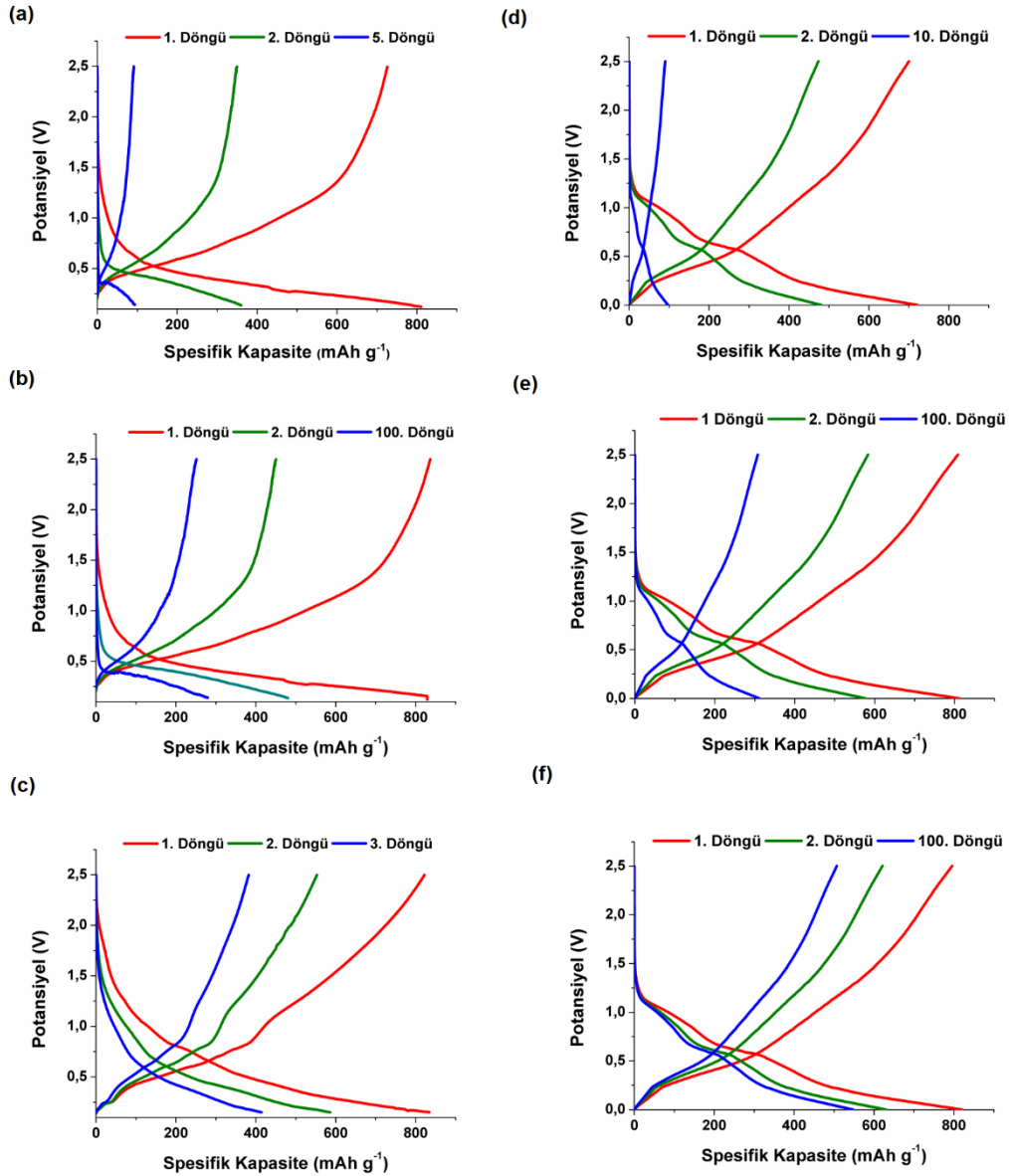
### 5.3. Elektrokimyasal Testler

Şekil 5.7.(a), (b). ve (c).’de Sn, Sn@C ve Sn@C@grafen anot elektrotlarının ve Şekil 5.7.(d), (e). ve (f).’de ise sırasıyla  $Ni_3Sn_4$ ,  $Ni_3Sn_4@C$  yumurta sarısı/kabuk ve  $Ni_3Sn_4@C@$ grafen anot elektrotlarının galvanostatik şarj ve deşarj eğrilerini görülmektedir. Tüm anot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri (1C) sabit akım yoğunluğunda ve 0,2 ile 2,5 V arasında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.7.(a). ve (b).’den de görülebileceği üzere saf nano Sn tozunun ve Sn@C yumurta sarısı/kabuk nanopartüküllerinin çevrim performansları hacimsel genleşmeye bağlı olarak alaşımlama ve dealaşımlama prosesleri boyunca önemli ölçüde etkilenmiştir.

Elektrokimyasal olarak aktif partiküllerin hacimsel değişimleri tolere edememesi durumunda partiküller pulcuklar şeklinde akım toplayıcının üzerinden dökülerek polarizasyonun ortaya çıkmasına neden olacaktır. Şekil 5.7.(c).’den de görülebileceği üzere Sn@C@grafen serbest elektrotlarının başlangıç şarj kapasitesi  $835 \text{ mAh g}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Sn@C yumurta sarısı/kabuk ve saf Sn tozunun ilk deşarj kapasiteleri sırası ile  $830 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $810 \text{ mAh g}^{-1}$  olarak elde edilmiştir İlk çevrimdeki spesifik kapasite, sodyum alaşımlama ve de-alaşımlama sırasında elektrotun yüzeyinde oluşan katı elektrolit arayüz (SEI) tabakasının oluşumuna bağlı olmaktadır. Bunun yanı sıra ikinci çevrimden sonra spesifik kapasitesinin korunduğunu ve Sn anot elektrotların 5. çevrim sonrasında kapasitesinin yaklaşık % 11,6’sının korunduğu ve Sn@C yumurta sarısı/kabuk ile Sn@C@grafen serbest elektrotlarının sırasıyla 100. çevrimde kapasitelerinin %33,75 ve %49,76’sının korunduğu gözlenmiştir. En iyi sonuç 100 çevrimden sonra  $414 \text{ mAh g}^{-1}$  spesifik kapasitesiyle Sn@C@grafen serbest elektrotlarının olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra saf Sn tozunun çevrim performansı çok zayıftır ve 5 çevrimden sonra spesifik kapasitesi  $94 \text{ mAh g}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Ayrıca grafitin teorik kapasitesinden daha yüksek bir teorik kapasite değeri elde edilmiştir. Sn@C@grafen nanokompozit elektrotları kendine özgü yapısından grafenin yumurta sarısı/kabuk üzerinde sinerjik enerjisinden dolayı Sn@C@grafen nanokompozit elektrotlarının performansı geliştirilmiştir.

Şekil 5.7.(d).’de görülebileceği üzere saf  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  nanopartiküllerinden yapılmış elektrotlar başlangıç ve 10. çevrim sonunda sırasıyla  $721 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $97 \text{ mAh g}^{-1}$ ’lik spesifik bir deşarj kapasitesi göstermiştir. Önceki çalışmalarda, anot yüzeyi üzerinde bir SEI tabakası oluşumu neticesinde elektrotun parçalanmasıyla sonuçlanan geniş elektrolit /anot arayüzeyi ve aradan çıkarılma işlemi esnasında kaynaklanan mekanik problemler gibi çeşitli faktörlerden dolayı nano yapılı kalay anotların kötü çevrim performansı sergilediği belirtilmiştir [85-87]. Nanoyapılı anotların zayıf çevrimsel davranışı, pratik sodyum iyon bataryalar için enerji kapasitesinde keskin bir düşüşe neden olmakta, bu yüzden nano boyutlu kalay anodun ticarileştirilmesini engellemektedir.



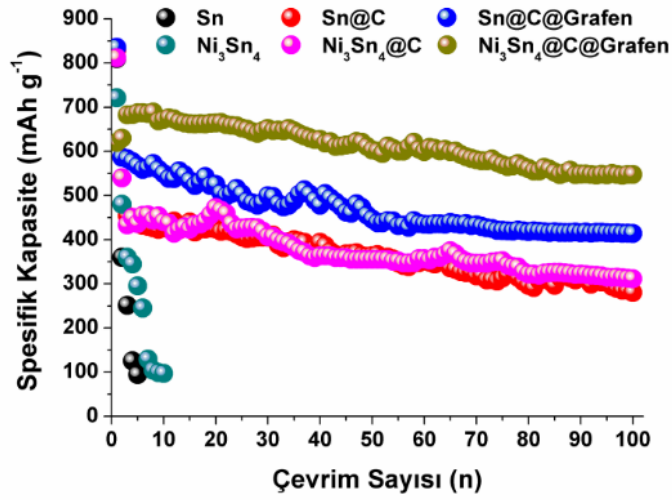


Şekil 5.7.(a). Sn, (b). Sn@C ve (c). Sn@C@grafen, (d). Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, (e). Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C ve (f). Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C yumurta sarısı-kabuk @grafen anot elektrotların galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.

Bunun yanı sıra, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C yumurta sarısı/kabuk ve Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C@grafen numuneleri, saf Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> nano partikülleri ile karşılaştırıldığında daha iyi bir çevrim davranışı sergilemiştir. 100 çevirden sonra sırasıyla 311 mAh g<sup>-1</sup> ve 547 mAh g<sup>-1</sup>'lik bir spesifikdeşarj kapasitesi sergilemişlerdir. Benzersiz yumurta sarısı/kabuk yapısı ve grafen katmanları, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> anotunun çevrim yeteneğini arttırmak için erişilebilir ve etkili bir yaklaşım olan fiziksel bir tampon gibi davranarak elektrotların elektrokimyasal performansını önemli ölçüde geliştirmiştir. Karbon kabuk ve grafen takviyesi, bir şarj-deşarj döngüsü sırasında oluşan büyük hacim değişiminden

kaynaklanan mekanik zorlamalarla ilgili sorunları hafifleten ve  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  anodun yapısal kararlılığını artıran nano  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  için güçlü matrisler sağlamaktadır. Sonuç olarak,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}@\text{grafen}$ , çevrim ömrünü ve performansını büyük ölçüde geliştirmiştir.

Şekil 5.8.'de saf Sn,  $\text{Sn}@\text{C}$  ve  $\text{Sn}@\text{C}/\text{grafen}$  anot elektrotlarının çevrim sayısına bağlı olarak spesifik kapasite değerlerindeki değişimler görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere saf Sn,  $\text{Sn}@\text{C}$  ve  $\text{Sn}@\text{C}/\text{grafen}$  anot elektrotlarının birinci döngü sonundaki spesifik kapasite değerleri sırasıyla  $810 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $830 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $835 \text{ mAh g}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. İlk döngü sonunda elde edilen değerler Sn'nin teorik kapasitesine oldukça yakın olması kimyasal indirgeme ve mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi ile yüksek safiyetli ürünlerin elde edilebileceğini işaret etmektedir. Ancak, ilk döngü sonunda saf kalaydan sentezlenmiş numunenin 5. döngü sonunda hızla tükendiği ve 5. döngü sonunda ise  $94 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik bir kapasite değeri elde edilmiştir. Saf Sn'den sentezlenmiş anot elektrotlarının kapasite değerlerindeki hızlı tükenme sodyum ile alaşımlama sonrası meydana gelen hacimsel genişlemelerden kaynaklanmaktadır. Meydana gelen hacimsel genişlemeler ise elektrot içerisinde önemli ölçüde mekanik gerilmelere neden olarak elektrotun pulverize olarak akım toplayıcı üzerinden dökülmesine neden olmaktadır. Ancak karbon tabakası ve grafen ile takviye edilmiş numunelerde ise kapasite kaybının önemli derecede korunduğu gözlemlenmiştir. 100 döngü sonunda  $\text{Sn}@\text{C}$  ve  $\text{Sn}@\text{C}/\text{grafen}$  numunelerinden sırasıyla  $280 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $414 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik spesifik kapasite değerleri elde edilmiştir. Grafen takviyeli serbest elektrotlarda 100 döngü sonunda spesifik kapasite değerlerindeki gelişme elde edilmiş elektrodun özel mimarisinden kaynaklanmaktadır. Nano yapılı Sn partiküllerinin Yumurta Sarısı/Kabuk modelinde sentezlenmesi ve herhangi bir bağlayıcı kullanılmadan grafen desteği ile serbest elektrotlar formunda üretilmesi kapasite değerlerini önemli ölçüde iyileştirmiştir. Elde edilen mimaride kabuki yüzeyinde oluşan kararlı SEI tabakası alaşımlama ve de-alaşımlama sırasında meydana gelen hacimsel genişlemelerden etkilenmemiştir. Bunun yanı sıra, elektrot ve elektrolit yüzeyinde meydana gelebilecek yan reaksiyonlarında elektroda hasar vermesinin önüne geçilmiştir.

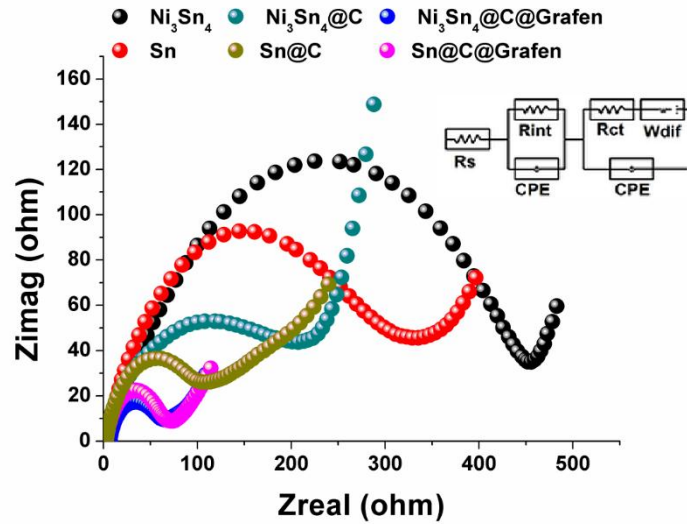


Şekil 5.8. Sn, Sn@C yumurta sarısı/kabuk, Sn@C@grafen, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C yumurta sarısı/kabuk ve Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C@ grafen nano yapıları anod elektrotlarının çevrimsel performansları.

Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C yumurta sarısı/kabuk ve Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C@grafen anod elektrotlarının çevrim performansları, Şekil 5.8.'de gösterildiği gibi 100 mA g<sup>-1</sup>'lık yüksek akım yoğunluğunda galvanostatik deşarj / şarj ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>'ün ilk deşarj kapasitesi teorik kapasitesinin altında ve 721 mAh g<sup>-1</sup>'dir. Herhangi bir takviye elemanı olmadan kullanıldığında, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>'ün ilk alaşımınma sürecine, aktif metalin elektriksel iletkenliğine ve aniden parçalanmasına neden olan aşırı yapısal gerilimler ve büyük hacimsel değişiklikler eşlik etmektedir. Sonuç olarak, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> düşük bir başlangıç kapasitesi vermektedir. Şiddetli mekanik gerilmelere bağlı olarak anod aktif malzemesinde parçalanmalar meydana gelmekte ve Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> kapasitesi 10. çevrimden sonra sadece 97 mAh g<sup>-1</sup>'lik bir değere ulaşmaktadır. 10. çevrimden sonra elde edilen bu değer itibariyle pilin tamamen tükendiği varsayılmaktadır. Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C anod aktif elektrotlarına gerçekleştirilmiş pil testlerinde ise ilk deşarj kapasitesi 808 mAh g<sup>-1</sup>'dir ve 100 çevrimden sonra 311 mAh g<sup>-1</sup>'lik bir spesifik kapasite elde edilmiş ve bu da elektrokimyasal performanstaki gelişimi açıkça göstermiştir. Elektrokimyasal performanstaki gelişme alaşımlama ve dealaşımlama işlemleri sırasında meydana gelen yapısal yapısal gerilmelere dayanabilen Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> numunelerinin yüzeyleri üzerindeki karbon kaplamaya bağlanmıştır. Bununla birlikte, en iyi elektrokimyasal sonuçların Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C@grafen numunelerinden elde edildiğine dikkat edilmelidir. Başlangıç kapasitesi 812 mAh g<sup>-1</sup> elde edilmiş ve 100. çevrimden sonra 547 mAh g<sup>-1</sup>'lik spesifik kapasite vermiştir. Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C@grafen



anot elektrotlarının dikkat çeken elektrokimyasal performansı ise karbon kabuk içerisine  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 'ün hapsedilmesine ve ilk aşımında sırasında hem grafenin hem de karbonun tampon görevi yaparak daha kararlı yapı elde edilmesiyle sağlanmıştır.



Şekil 5.9. Sn, Sn@C yumurta sarısı/kabuk, Sn@C@grafen,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@C$  yumurta sarısı/kabuk ve  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@C@Grafen$  nano yapıları anod elektrotlarının EIS analizleri.

Karbon kabuğu ve grafen Sn/ $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  nanopartiküllerine eklenmesinin etkisini anlamak için, Sn, Sn@C yumurta sarısı/kabuk, Sn@C@grafen,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@C$  yumurta sarısı/kabuk ve  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@C@Grafen$  numunelerinin empedansları 1. çevrimden sonra elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile ayrıca araştırılmış ve sonuçlar Şekil 5.9.'da verilmiştir. EIS analizinden elde edilen veriler aynı zamanda Şekil 5.9.'daki empedans devresine uyarlanmıştır. Görüldüğü gibi altı empedans spektrumu benzer özelliklere sahiptir: orta ile yüksek frekanslı aşağı basık yarım daire ve düşük frekanslı doğrusal bir kuyruktan meydana gelmişlerdir. Yüksek frekanstaki yarım daire, çözeltinin direncinin ( $R_s$ ), ve temas direncinin ( $W_{int}$ ) bir göstergesi, orta frekans bölgesindeki yarım daire, elektrot / elektrolit arayüzündeki şarj transfer empedansını ( $R_{ct}$ ) ve düşük frekanstaki doğrusal kuyruk ise kütleli haldeki elektrottaki ( $W_{int}$ ) sodyum iyonlarının difüzyonuyla ilişkili olarak Warburg empedansına ( $W_{dif}$ ) karşılık gelmektedir. Şekil 5.9.'un iç kısmına ilave edilmiş sabit bir faz elementi ( $CPE$ ) ile de devre tamamlanmıştır. Şekil 5.9.'dan da anlaşılacağı üzere, yüksek-orta-frekans bölgesinde  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@C@Grafen$  elektrotu için yarı dairenin çapı sentezlenmiş diğer numunelerden daha küçüktür. Bu ise  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@C@Grafen$

numunesinin daha üstün hız performansına sahip olduğu göstermektedir. Hem karbon kabuğu hem de grafen tabakası, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C@grafen elektrotundaki temas ve yük transfer direncini azalmasından dolayı elektrik iletkenliğini önemli ölçüde arttırmıştır.

## BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 6.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında kalay ve  $Ni_3Sn_4$  nanotozları kimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilmiştir. Kalay, Kalay (II) Klorit, Sodyum Borohidrit ve Polietilen Glikol kullanılarak üretilmiştir.  $Ni_3Sn_4$ , Sodyum Sitrat, 4,51 g Kalay (II) Klorit, Nikel (II) Klorit, Sodyum Borohidrit kullanılarak üretilmiştir. Bunun yanı sıra takviye fazı olacak grafen ise kimyasal indirgeme yöntemlerinden olan Hummers metodu kullanılarak pulcuklu grafitten üretilmiştir. Anot malzemesi olarak kullanılacak olan kalay tozlarının iletkenlik özelliklerini artırmak ve meydana gelebilecek kapasite düşüşlerine engel olabilmek amacıyla üretilmiş olan nano tozlar önce kurban  $SiO_2$  kaplanmış, daha sonra mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi ile karbon kaplanmıştır. Daha sonra kurban  $SiO_2$  tabakası asidik işlem ile giderilip yumurta sarısı/kabuk yapısı elde edilmiştir. Son işlem olarak ise vakum filtrasyon ile grafen levhaları arasına dekore edilmiştir.

Sentez sonrası üretilen elektrot malzemelerin stokiometrisi ve kristalinitesi hususunda bilgi edinebilmek amacıyla XRD analizine tabi tutulmuşlardır. Yapılan analizlerde nano kalay ve  $Ni_3Sn_4$  tozlarının herhangi bir empürüte içermediği ve mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi sonrasında yüzeylerinin kristalin bir karbon tabakası ile kaplandığı görülmüştür.

Sn, Sn-C yumurta sarısı/kabuk, Sn@C/Grafen,  $Ni_3Sn_4$ ,  $Ni_3Sn_4$ @C yumurta sarısı/kabuk ve  $Ni_3Sn_4$ @C@grafen anot elektrotlarının 1C akım yoğunluğunda 0,02 V ile 2,5 V potansiyel aralığında şarj-deşarj işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sn@C@grafen serbest elektrotlarının başlangıç şarj kapasitesi  $835 \text{ mAh g}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Sn@C yumurta sarısı/kabuk ve saf Sn tozunun ilkdeşarj kapasiteleri

sırası ile 830 mAh g<sup>-1</sup> ve 810 mAh g<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. Sn anot elektrotların 5. çevrim sonrasında kapasitesinin yaklaşık % 11,6'sının korunduğu ve Sn@C yumurta sarısı/kabuk ile Sn@C@grafen serbest elektrotlarının sırasıyla 100. çevrimde kapasitelerinin %33,75 ve %49,76'sının korunduğu gözlenmiştir. En iyi sonuç 100 çevrimden sonra 414 mAh g<sup>-1</sup> spesifik kapasitesiyle Sn@C@grafen serbest elektrotlarının olduğu görülmüştür. Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>'ün ilk deşarj kapasitesi teorik kapasitesinin altında ve 721 mAh g<sup>-1</sup>'dir ve 10. çevrimden sonra sadece 97 mAh g<sup>-1</sup> 'lik bir değere ulaşmaktadır. 10. çevrimden sonra elde edilen bu değer itibariyle pilin tamamen tükendiği varsayılmaktadır. Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C anot aktif elektrotlarına gerçekleştirilmiş pil testlerinde ise ilk deşarj kapasitesi 808 mAh g<sup>-1</sup>'dir ve 100 çevrimden sonra 311 mAh g<sup>-1</sup>'lik bir spesifik kapasite elde edilmiş. Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C@grafen anot elektrotlarının başlangıç kapasitesi 812 mAh g<sup>-1</sup> elde edilmiş ve 100. çevrimden sonra 547 mAh g<sup>-1</sup>'lik spesifik kapasite vermiştir. Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>@C@grafen anot elektrotlarının dikkat çeken elektrokimyasal performansı ise karbon kabuk içerisine Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>'ün hapsedilmesine ve ilk alışımla sırasında hem grafenin hem de karbonun tampon görevi yaparak daha kararlı yapı elde edilmesiyle sağlanmıştır. Elde edilen elektrokimyasal test sonuçları mikrodalga destekli karbürizasyon yönteminin ve grafen takviyesinin pil performansı değerlerini önemli ölçüde geliştirdiğini göstermiştir.

## 6.2. Öneriler

- a. Saf kalay ve Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> tozlarının üretiminde sabit molaritede çözeltiler ve sabit miktarlarda kimyasal ürünler kullanılmıştır. Başlangıç molarite miktarları değiştirilerek kalay tozlarının mikroyapı ve morfolojileri geliştirilebilir.
- b. Mikrodalga destekli hidrotermal yöntemi kullanılarak üretilmiş olan kalay tozlarının yüzeyleri grafen ile kaplanabilir ve daha yüksek kapasite değerleri elde edilebilir.

c. Tez çalışmamızda kalay-karbon “yumurta sarısı-kabuk” modeli üzerinde durulmuştur. Ancak söz konusu model yerine “çekirdek-kabuk” modeli üzerinde de çalışmalar yapılabilir.

d. Hummers metodu ile üretilmiş grafenin tabaka sayısının yaklaşık 20 olduğu bilinmektedir. Hummers metodu yerine daha düşük tabakalı ve daha kısa süre içerisinde grafen üretimi sağlanabilen elektrokimyasal soyma işlemi gerçekleştirilebilir. Böylelikle hem zamandan hem de yüksek maliyetlere sahip kimyasalların kullanımından da tasarruf edilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Liu, J., Zhang, J. G., Yang, Z., Lemmon J. P., Imhoff, C., Graessle, G. L., Li, L., Hu J., Wang, C., Xiao, J., Xia, G., Viswanathan, V. V., Baskaran, S., Sprenkle, V., Li, X., Shao, Y., Schwenzler, B., Materials science and materials chemistry for large scale electrochemical energy storage: from transportation to electrical grid, *Adv. Funct. Mater.*, 23: 929, 2013.
- [2] Slater, M. D., Kim, D., Lee, E., Johnson, C. S., Sodium ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* 23: 947-958, 2013.
- [3] Palomares, V., Serras, P., Villaluenga, I., Hueso, K., B., Carretero-Gonzalez, J., Rojo, T., Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems, *Energy Environ. Sci.*, 5: 5884, 2012.
- [4] Pan, H., Hu, Y. S., Chen, L., Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage, *Energy Environ. Sci.*, 6: 2338, 2013.
- [5] Research center for Energy Economics, <https://www.ffe.de/en/topics-and-methods/resources-and-climate-protection/666-range-assessment-of-current-lithium-reserves>, Erişim Tarihi: 4 Haziran 2017.
- [6] Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., Komaba S., Research Development on Sodium-Ion Batteries, *Chemical Reviews*, 114:11636-11682, 2014.
- [7] Kim, S. W., Seo, D. H., Ma, X., Ceder, G., Kang, K., Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2:710, 2012.
- [8] Songping, W. Rongyun, G., Mingjia L., Rui, X., Zhen, Z., Graphene-based nano-materials for lithium-sulfur battery and sodium-ion battery., *Nano Energy.*, 15:379-405, 2015.
- [9] Clement, B., Xiulei, J., Recent development on anodes for Na-Ion batteries, *Israel Journal of Chemistry*, 55:486-507, 2015.
- [10] International Energy Agency (IEA), Key World Energy Statistics, [http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld\\_Statistics\\_2015.pdf](http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf), Erişim Tarihi: 22.04.2015.

- [11] Vikström, H., Davidsson, S., Höök, M., *Appl. Energy*, Lithium availability and future production outlooks, 110: 252, 2013.
- [12] Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Kesler, S. E., Everson, M.P., Wallington, T.J., *J. Ind. Ecol.*, 15:760, 2011.
- [13] The Lithium Market, Fox-Davies Capital, [http://www.globalstrategicmetalsnl.com/\\_content/documents/405.pdf](http://www.globalstrategicmetalsnl.com/_content/documents/405.pdf), Erişim Tarihi:01.03.2016.
- [14] Palomares, V., Casas-Cabanas, M., Castillo-Martinez, E., Han, M. H., Rojo, T., Update on Na-based battery materials. A growing research path, *Energy Environ. Sci.*, 6: 2012, 2013.
- [15] Han, M. H., Gonzalo, E., Singh, G., Rojo, T., A comprehensive review of sodium layered oxides: powerful cathodes for Na-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 8:81, 2015.
- [16] Ellis B. L., Nazar L.F., Sodium and sodium-ion energy storage batteries, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*,16:168-177, 2012.
- [17] Lin Y. M., Abel P. R., Gupta A., Goodenough J. B., Heller A., Mullins C. B., Sn-Cu nanocomposite anodes for rechargeable sodium-ion batteries, *ACS Appl. Matter. Interfaces*, 5, 8273-8277, 2013.
- [18] Tang J., Dysart A. D., Pol V. G., Advancement in sodium-ion rechargeable batteries, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 9, 34-41, 2015.
- [19] Hong Y. S., Park Y., Kim Y., Choi A., Choi N-S., Lee T. K., Charge carriers in rechargeable batteries: Na ions vs. Li ions, *Energy Environ. Sci.*, 6, 2067-2081, 2013.
- [20] Dahbi M., Komaba S., Fluorine chemistry for negative electrode in sodium and lithium ion batteries, *Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion*, 16, 387-414, 2015.
- [21] Palomares V., Serras P., Villaluenga I., Hueso K. B., Carretero-Gonzales J., Rojo T., Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems, *Energy & Environmental Science*, 5: 5884, 2012.
- [22] Cui J., Yao S., Kim J-K., Recent progress in rational design of anode materials for high-performance Na-ion batteries, *Energy Storage Materials*, 7: 64-114, 2017.
- [23] Wu D., Li X., Xu B., Twu N., Liu L., Ceder G., NaTiO<sub>2</sub>: a layered anode material for sodium-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 8: 195-202, 2015.

- [24] Doeff, M. M., Cabana, J., Shirpour, M., Titanate anodes for sodium ion batteries, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 24: 5-14, 2014.
- [25] Ellis, L. D., Hatchard, T. D., Obrovac, M. N., Reversible Insertion of Sodium in Tin, *J. Electrochem. Soc.*, 159:A1801 – A1805, 2012.
- [26] Chevrier, V. L, Ceder, G., Challenges for Na-ion negative electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 158: 1011–1014,2011.
- [27] Wang, J. W., Liu, X. H., Mao, S. X., Huang, J. Y., Microstructural evolution of tin nanoparticles during in situ sodium insertion and extraction, *Nano Lett.* 12:5897–5902, 2012.
- [28] Komaba, S., Matsuura, Y., Ishikawa, Yabuuchi, T., N., Murata W., Kuze, S., Redox reaction of Sn-polyacrylate electrodes in aprotic Na cell, *Electrochem. Commun.*, 21: 65–68, 2012.
- [29] Xu, Y., Zhu, Y., Liu, Y., Wang, C., Electrochemical performance of porous carbon/tin composite anodes for sodium-ion and lithium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, 3:128 – 133, 2013.
- [30] Liu, Y., Xu, Y., Zhu, Y., Culver, J. N., Lundgren, C. A., Xu, K., Wang, C., Tin-coated viral nanoforests as sodium-ion battery anodes, *ACS Nano*, 7: 3627 – 3634, 2013.
- [31] Zhu, H., Jia, Z., Chen, Y., Weadock, N., Wan. J., Vaaland, O., Han, X., Li, T., Hu, L., Tin anode for sodium-ion batteries using natural wood fiber as a mechanical buffer and electrolyte reservoir, *Nano Lett.*, 13: 3093 – 3100, 2013.
- [32] Bresser, D., Mueller, F., Buchholz, D., Paillard, E., Passerin, S. I., Embedding tin nanoparticles in micron-sized disordered carbon for lithium- and sodium-ion anodes, *Electrochim. Acta.*, 128163 – 171, 2014.
- [33] Yun K. C., Kwang Y. M., Seung C. H., Jung K. H., Yong J. S., Electrochemical properties of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>-C composite powders with mixture of Cu<sub>5</sub>Sn<sub>6</sub>@Void@C yolk-shell, Cu<sub>5</sub>Sn<sub>6</sub> alloy, and hollow carbon, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7: 12531 – 12544, 2012.
- [34] Polat, D-B., Bilici, B., Keleş, Ö., Effect of post-heat treatment on the electrochemical performance of sandwich structured Cu/Sn/Cu electrode, 145th Annual Meeting & Exhibition, İstanbul, 755-762, 2016.
- [35] Ozoemena, K-I., Chen, S., Nanomaterials in advanced batteries and supercapacitor, 100-102,104,2016.



- [36] Thorne, J. S., Dunlap, R. A., Obrovac, M. N.,  $(\text{Cu}_6\text{Sn}_5)_{1-x}\text{C}_x$  active/inactive nanocomposite negative electrodes for Na-ion batteries, *Electrochim. Acta* 112: 133 – 137, 2013.
- [37] Baggetto, L., Jumas, J.-C., Gorka, J., Bridges, C. A., Veith, G. M., Predictions of particle size and lattice diffusion pathway requirements for sodium-ion anodes using  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  thin films as a model system, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:10885–10894, 2013.
- [38] Sauvage, F., Laffont, L., Tarascon, J.-H., Baudrin, E., Study of the insertion/deinsertion mechanism of sodium into  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ , *Inorganic Chemistry*, 46: 3289-3294, 2007.
- [39] Kagaku, S., Development of a sodium ion secondary battery, Sumitomo Chemical Co., Ltd., Tsukuba Material Development Laboratory, Vol. 2013.
- [40] Moreau, P., Guyomard, D., Gaubicher, J., Boucher, F., Structure and stability of sodium intercalated phases in Olivine  $\text{FePO}_4$ , *Chem. Mater.*, 22, 4126–4128, 2010.
- [41] Zaghbi, K., Trottier, J., Hovington, P., Brochu, F., Guerfi, A., Mauger, A., Julien, C.M., Characterization of Na-based phosphate as electrode materials for electrochemical cells, *Journal of Power Sources* 196: 9612– 9617, 2011.
- [42] Barker, J., Saidi, M.Y., Swoyer, J. L., A Sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound  $\text{NaVPO}_4\text{F}$ , *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1:A1-A4, 2003.
- [43] Liu, Z., Wang, X., Wang, Y., Tang, A., Yang, S., He, L., Preparation of  $\text{NaV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}$  cathode materials for application of sodium-ion battery, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18: 346-350, 2008.
- [44] Uebou, Y., Kiyabu, T., Okada, S., Yamaki, J., Electrochemical sodium insertion into the 3D-framework of  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  (M= Fe, V), *Reports of Institute of Advanced Material Study, Kyushu University*, 16:1–5, 2002.
- [45] Nishijima, M., Gocheva, I. D., Okada, S., Doia, T., Yamakia, J., Mechanochemical synthesis of  $\text{NaMF}_3$  (M= Fe, Mn, Ni) and their electrochemical properties as positive electrode materials for sodium batteries, *Journal of Power Sources*, 187: 247-252, 2009.
- [46] Vignarooban, K., Kushagra, R., Elango, A., Badami, P., Mellander, B.-E., Xu, X., Tucker, T. G., Nam, C., Kannan, A.M., Current trends and future challenges of electrolytes for sodium-ion batteries, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 2829-2846, 2016.

- [47] Ponrouch, A., Marchante, E., Courty, M., Tarascon, J-M., Palacin, M.R., In search of an optimized electrolyte to Na-ion batteries, *Energy&Environmental Science*, 5:8572, 2012.
- [48] Li, C-C., Wang, Y-W., Importance of binder compositions to the dispersion and electrochemical properties of water-based LiCoO<sub>2</sub> cathodes, *Journal of Power Sources*, 227: 204-210, 2013.
- [49] Maier, J., Thermodynamics of electrochemical lithium storage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52:4998–5026, 2013.
- [50] Choi, N. S., Chen, Z., Freunberger, S. A., Ji, X., Sun, Y. K., Amine, K., Yushin, G., Nazar, L. F., Cho, J., Bruce, P. G., Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51:9994–10024, 2012.
- [51] Li, X., Dhanabalan A., Gu, L., Wang, C., Three-dimensional porous core-shell Sn@Carbon composite anodes for high-performance lithium-ion battery applications, *Adv. Energy Mater.*, 2, 238–244, 2012.
- [52] Yu, Y., Gu, L., . Zhu, C, Van Aken, P. A., Maier, J., Tin nanoparticles encapsulated in porous multichannel carbon microtubes: preparation by single-nozzle electrospinning and application as anode material for high-performance Li-based batteries, *J. Am. Chem. Soc.*, 131:15984–15985, 2009.
- [53] Yu, Y., Gu, L., Wang, C., Dhanabalan, A., Van Aken, P.A., Maier, J., Encapsulation of Sn @ carbon nanoparticles in bamboo-like hollow carbon nanofibers as an anode material in lithium-based batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48:6485–6489, 2009.
- [54] Yu, Y., Gu, L., Lang, X., Zhu, C., Fujita, T., Chen, M. Maier, W., J., Li Storage in 3D nanoporous Au- supported nanocrystalline tin, *Adv. Mater.* 23:2443–2447, 2011.
- [55] Han, X., Liu, Y., Jia, Z., Chen, H. C., Wan, J., Weadock, N, K., Gaskel J. I., Li, T., Hu, L., Atomic-layer-deposition oxide nanogel for sodium ion batteries, *Nano Lett.*,14:139–147, 2014.
- [56] Gonzalez, J. R., Nacimiento, F., Alcantara, R., Ortiz, G. F., Tirado, J. L., Electrodeposited CoSn<sub>2</sub> on nickel open-cell foam: advancing towards high power lithium ion and sodium ion batteries, *Cryst. Eng. Comm.*, 15:9196–9202, 2013.
- [57] Hassoun, J., Panero, S., Scrosati, B., Electrodeposited Ni–Sn intermetallic electrodes for advanced lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 160:1336–1341, 2006.

- [58] Hassoun, J., Panero, S., Simon, P., Taberna, P. L., Scrosati, B., High-rate, long-life Ni Sn nanostructured electrodes for lithium-ion batteries, *Adv. Mater.*, 19:1632–1635, 2007.
- [59] Liu, J., Wen, Y., Van Aken, P. A., Maier, J., Yu, Y., Facile synthesis of highly porous Ni–Sn intermetallic microcages with excellent electrochemical performance for lithium and sodium storage, *Nano Lett.* 14:6387–6392, 2014.
- [60] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A., Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306: 666, 2004.
- [61] Li, S., Wang, Y., Qui, J., Ling, M., Wang, H., Martens, W., Zhang S., SnO<sub>2</sub> decorated graphene nanocomposite anode materials prepared via a up-scalable wet-mechanochemical process for sodium ion batteries, *RSC Adv.*, 4: 50148, 2014.
- [62] Mahmood, N., Zhang, C., Yin, H., Hou, Y., Graphene-based nanocomposites for energy storage and conversion in lithium batteries, supercapacitors and fuel cells, *J. Mater. Chem. A*, 2: 15, 2014.
- [63] Mahmood, N., Zhang, C., Liu, F., Zhu, J., Hou, Y., Hybrid of Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>@Co nanoparticles and nitrogen-doped graphene as a lithium ion battery, *ACS Nano*, 7: 10307, 2013.
- [64] Wu, S., Ge, R., Lu, M., Xu, R., Zhang, Z., Graphene-based nano-materials for lithium–sulfur battery and sodium-ion battery, *Nano Energy*, 15, 379–405, 2015.
- [65] Kucinskis, G., Bajars, G., Kleperis, J., Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review, *Journal of Power Sources*, 240: 66-79, 2013.
- [66] Phiri, J., Gane, P., Maloney, T. C., General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites, *Materials Science and Engineering B*, 215: 9–28, 2017.
- [67] Madhuri, S., Maheshwar S., Graphene, An introduction to the fundamentals and properties of graphene, *İçinde: Structure and properties of graphene*, Scrivener Publishing, Chapter 2, 2015.
- [68] Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y. S., Synthesis of graphene and its applications: a review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35: 52-71, 2010.
- [69] Rao, C.N.R., Sood, A.K., Graphene, Synthesis, properties and phenomena. *İçinde: Synthesis, characterization, and selected properties of graphene*, John Wiley&Sons, Chapter 1, 10, 2013.

- [70] Wang, Y-X., Chou, S-L., Liu, H-K., Dou, S-X., Reduced graphene oxide with superior cycling stability and rate capability for sodium storage, *Carbon*, 57: 202-208, 2013.
- [71] Wen, Y., He, K., Zhu, Y., Han, F., Xu, Y., Matsuda, I., Ishii, Y., Cumings, J., Wang, C., Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries, *Nature Communications*, 5: 4033, 2014.
- [72] Cha, H.A., Jeong, H.M., Kang, J.K., Nitrogen-doped open pore channeled graphene facilitating electrochemical performance of TiO<sub>2</sub> nanoparticles as an anode material for sodium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2: 5182, 2014.
- [73] Ding, J., Wang H.L., Li, Z., Kohandehghan, A., Cui, K, Xu Z.W., Zahiri, B., Tan, X.H., Lotfabad, E.M., Olsen, B.C., Mitlin, D., Carbon Nanosheet Frameworks Derived from Peat Moss as High Performance Sodium Ion Battery Anodes, *ACS Nano*,7: 11004, 2013.
- [74] Li, X., Zhu, X., Liang, J., Hou, Z., Wang, Y., Lin, N., Zhu, Y., Qiana, Y., Graphene-supported NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as a high rate anode material for aqueous sodium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 161: A1181, 2014.
- [75] Song, J., Yu, Z., Gordin, M.L., Hu S., Yi, R., Tang, D., Walter, T., Regula, M., Choi, D., Li, X., Manivannan, A., Wang, D., Chemically bonded phosphorus/graphene hybrid as a high performance anode for sodium-ion batteries, *Nano Lett.*, 14: 6329–6335, 2014.
- [76] Zhang, Y., Zhao, Y., Bakenov, Z., A simple approach to synthesize nanosized sulfur/graphene oxide materials for high-performance lithium/sulfur batteries, *Ionics* , 20: 1047, 2014.
- [77] Xu, M.W., Wang, L., Zhao, X., Song, J., Xie, H., Lu Y.H., Goodenough J.B., Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F/graphene sandwich structure for high-performance cathode of a sodium-ion battery *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15: 13032, 2013.
- [78] Jiang, H., Moon, K. S., Dong, H., Hua, F., Wong, C. P., Size-dependent melting properties of tin nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.*, 429 (4):492 – 496, 2006.
- [79] Zhang, H. X., Feng, C., Zhai, Y. C., Jiang, K. L., Li, Q.Q., Fan, S. S., Cross-Stacked carbon nanotube sheets uniformly loaded with SnO<sub>2</sub> nanoparticles: a novel binder-free and high-capacity anode material for lithium-ion batteries, *Adv. Mater.* 21:2299 – 2304, 2009.
- [80] Chee, S.S., Lee, J.-H., Reduction synthesis of tin nanoparticles using various precursors and melting behavior, *Electron. Mater. Lett.*,8: 587–593, 2012.

- [81] Hsu, Y. J., Lu, S.-Y., Lin, Y.-F., Nanostructures of Sn and their enhanced, shape-dependent superconducting properties, *Small*, 2:268 – 273, 2006.
- [82] Yang, C.-S., Liu, Y. Q., Kauzlarich, S. M., Synthesis and Characterization of Sn/R, Sn/Si-R, and Sn/SiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanoparticles, *Chem. Mater.*, 12:983-988, 2002.
- [83] Edfouf Z., Cuevas F., Latroche M., Georges C., Jordy C., Hezeque T., Caillon G., Jumas J. C., Sougrati M. T., Nanostructured Si/Sn-Ni/C composite as negative electrode for Li-ion batteries, *Journal of Power Source*, 196:4762-4768, 2011.
- [84] Cheng X. Q., Shi P. F., Electroless Cu-plated Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> alloy used as anode material for lithium ion battery, *Journal of Alloys and Compounds*, 391:241-244, 2005.
- [85] Edfouf Z., Georges C. F., Cuevas F., Latroche M., Hezeque T., Caillon G., Jordy C., Sougrati M. T., Jumas J. C., Nanostructured Ni<sub>3.5</sub>Sn<sub>4</sub> intermetallic compound: an efficient buffering material for Si-containing composite anodes in lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 89: 365-371, 2013.
- [86] Palacin M. R., Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective, *Chemical Society Reviews*, 38:2565-2575, 2009.
- [87] Francois Ozanam, Michel Rosso “Silicon as anode material for Li-ion batteries” *Materials Science and Engineering B*. 2016.

## ÖZGEÇMİŞ

Mustafa Mahmut Singil, 18.09.1990'da Kayseri'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kayseri'de tamamladı. 2006-2007 yılında Kayseri Lisesi'nden mezun oldu. 2008 yılında başladığı Sinop Üniversitesi Harita Kadastro Bölümü'nü 2010 yılında bitirdi. 2011 yılında Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne başladı. 2011 yılında yatay geçiş ile Sakarya Üniversitesi'ne geçiş yaptı. 2015 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünden mezun oldu ve aynı yıl içerisinde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans yapmaktadır.