

**Sodyum-İyon Piller: Enerji Depolama Ve Dönüşüm İçin
Ucuz Bir Çözüm**

Program Kodu: ERANET

Proje No: 315M535

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER

Bursiyer(ler):

Mustafa Mahmut SİNGİL

Engin ALKAN

Mücahit DOĞAN

Deniz KURUAHMET



ÖNSÖZ

Bu proje çalışmalarını 315M535 numaralı “Sodyum-İyon Piller: Enerji Depolama Ve Dönüşüm İçin Ucuz Bir Çözüm” proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’na (TÜBİTAK) teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. GRAFEN VE KARBON NANOTÜPLERİN ÖZELLİKLERİ VE SENTEZLEME YÖNTEMLERİ.....	4
2.1 Grafen.....	4
2.2 Grafenin Özellikleri.....	5
2.2.1 Kimyasal Özellikleri	5
2.2.2 Mekanik Özellikleri	5
2.2.3 Termal Özellikleri	6
2.2.4 Elektriksel Özellikleri	7
2.3 Grafen Üretim Yöntemleri	8
2.3.1 Termal Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi	8
2.3.2 Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi	9
2.3.3 Grafen Oksitin Kimyasal İndirgenmesi.....	9
2.3.4 Mikromekanik Ayrışma	10
2.4 Grafen ve Grafen Esaslı Malzemelerin Sodyum İyon Piller İçin Kullanımı	11
2.5 Proje Kapsamında Sentezlenmiş Grafen Yapısı ve Karakterizasyonu.....	12
2.5.1 Grafen Oksit Sentezi	12
2.5.2 Grafen Oksitin Karakterizasyonu	13
BÖLÜM 3. FOSFOR ve KALAY ESASLI ELEKTROTLAR.....	15
3.1 Fosfor Esaslı Anot Elektrotlar.....	15

3.1.1 Amorf Fosfor ve Fosfor Esaslı Anot Malzemeleri İçin Temel Üretim Yöntemleri	16
3.1.2 Fosfor Esaslı Anot Malzemeler Üzerine Literatür Çalışmaları	18
3.2 Proje Kapsamında Sentezlenmiş Fosfor Esaslı Elektrotlar	19
3.2.1 Fosfor Esaslı Elektrotların Sentezi	19
3.2.2 Deneysel Sonuçlar	21
3.3 Kalay ve Kalay Esaslı Elektrotlar	27
3.3.1 Saf Kalay Anot Elektrotları	27
3.3.2 Kalay esaslı Ni_3Sn_4 anot elektrotları	28
3.4 Proje Kapsamında Sentezlenmiş Kalay Esaslı Elektrotlar	30
3.4.1 Kalay ve Kalay Esaslı Anot Elektrotların Sentezi	30
3.4.2 Sn ve Ni_3Sn_4 Nano Toz Yüzeylerinin Kurban SiO_2 Tabakası ile Kaplanması	31
3.4.3 Mikrodalga Destekli Karbürizasyon Yöntemi	32
3.4.4 Nano Toz Yüzeylerinden Kurban SiO_2 Tabakasının Çözündürülmesi.....	33
3.4.5 Serbest Elektrot Üretimi	33
3.4.6 Buton Pil Üretimi	34
3.4.7 Malzeme Karakterizasyonu	35
3.4.8 Deneysel Sonuçlar	35
BÖLÜM 4. PROJE KAPSAMINDA UCA, KIT ve SAU TARAFINDAN GERÇEKLEŞTİRİLMİŞ ORTAK ÇALIŞMALAR	43
4.1 Giriş	43
4.2 Deneysel Çalışmalar	45
4.3 Deneysel Sonuçlar	46
4.3.1 Yapısal ve Morfolojik Çalışmalar	46
4.3.2 Elektrokimyasal Testler	48
4.3.3 In Situ Synchrotron Ölçümleri.....	51
4.3.4 ^{23}Na MAS NMR Spektroskopisi	55
BÖLÜM 5. TAM HÜCRE TESTLERİ.....	56



5.1 Tam Hücre Üretimi.....	57
BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR.....	60
6.1 Projenin Yaygın Etkisi ve Katma Değeri.....	63
KAYNAKÇA.....	67

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Yer kabuğunda bulunan elementlerin miktarları.....	1
Şekil 2.1.	Grafen kompozitlerinin yapısal modelleri.....	4
Şekil 2.2.	Grafit esaslı malzemelerde genişletilmiş grafitin gösterimi	11
Şekil 2.3.	Pulcuklu grafit, grafen oksit indirgenmiş grafen oksitin X-ışını desenleri	13
Şekil 2.4.	Grafit, grafen oksit ve kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait Raman spektrumu.....	14
Şekil 3.1.	Bilyalı değirmen yöntemi ile sentezlenen P@Grafen kompozitleri.....	16
Şekil 3.2.	Termal buhar biriktirme yöntemi ile P@Karbon kompozitlerinin şematik olarak sentezi.....	17
Şekil 3.3.	Karbotermik redüksiyon yöntemi ile P@Karbon kompozitlerinin sentezinin şematik olarak gösterimi.....	17
Şekil 3.4.	Sprey piroliz yöntemi ile P@GO kompozitlerinin hazırlanmasını gösteren şematik diyagram.....	18
Şekil 3.5.	KF-0, KF-12, KFC-24 ve KFG-24 numuneleri için XRD spektrumları.....	22
Şekil 3.6.	KF-0 numunesi için, a) 15.000X büyütmede, b) 60.000X büyütmede FE-SEM görüntüleri.....	22
Şekil 3.7.	KF-12 numunesi için, a) 60.000X büyütmede, b)100.000X büyütmede FESEM görüntüleri.....	23
Şekil 3.8.	KF-24 numunesi için a)60.000X büyütmede, b)100.000X büyütmede FESEM görüntüleri.....	23
Şekil 3.9.	KFC-24 numunesi için a)60.000X büyütmede, b)100.000X büyütmede FESEM görüntüleri.....	23
Şekil 3.10.	KFG-24 numunesi için a)60.000X büyütmede, b)100.000X büyütmede FESEM görüntüleri.....	24
Şekil 3.11.	Fosfor numuneleri için EDS analizleri.....	24
Şekil 3.12.	Galvonastatik şarj/deşarj eğrileri, a) Saf P, b) KF-12, c) KF-24, d) KFC-24, e) KFG-24.....	25
Şekil 3.13.	Fosfor numuneleri için Nyquist eğrileri.....	26
Şekil 3.14.	Sn nano tozlarının sentezlenmesi.....	30
Şekil 3.15.	Ni ₃ Sn ₄ intermetalik tozlarının sentezlenmesi	31
Şekil 3.16.	Grafen yaprakları arasına dekore edilmiş Sn@C yumurta sarısı-kabuk yapısı	34

Şekil 3.17.	Vakum filtrasyon işlemi sonrasında elde edilen yumurta sarısı-kabuk@grafen elektrotları	34
Şekil 3.18.	Nano Sn, Sn@C-yumurta sarısı-kabuk ve Sn@C@Grafen yapılarının X-ışınları paterni.....	35
Şekil 3.19.	Nano Ni ₃ Sn ₄ , Ni ₃ Sn ₄ @C yumurta sarısı-kabuk ve Ni ₃ Sn ₄ @C yumurta sarısı-kabuk@grafen yapılarının X-ışınları desenleri.....	36
Şekil 3.20.	(a). Sn ve (b). Sn@C yumurta sarısı-kabuk anot elektrotların FE-SEM görüntüleri.....	37
Şekil 3.21.	Sn@C yumurta sarısı-kabuk@grafen serbest elektrotlarına ait noktasal haritalama analizleri	38
Şekil 3.22.	(a). Ni ₃ Sn ₄ ve (b). Ni ₃ Sn ₄ @C yumurta sarısı-kabuk anot elektrotların FE-SEM görüntüleri.....	39
Şekil 3.23.	Ni ₃ Sn ₄ @C yumurta sarısı/kabuk@grafen serbest elektrotlarına ait noktasal haritalama analizleri.....	37
Şekil 3.24.	(a). Sn, (b). Sn@C ve (c). Sn@C@grafen, (d). Ni ₃ Sn ₄ , (e). Ni ₃ Sn ₄ @C ve (f). Ni ₃ Sn ₄ @C yumurta sarısı-kabuk@grafen anot elektrotların galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.....	44
Şekil 3.25.	Sn, Sn@C yumurta sarısı-kabuk, Sn@C@grafen, Ni ₃ Sn ₄ , Ni ₃ Sn ₄ @C yumurta sarısı-kabuk ve Ni ₃ Sn ₄ @C@ grafen nano yapıli anot elektrotlarının EIS analizleri.....	47
Şekil 4.1.	Na _{0.66} Co _{0.95} Ti _{0.05} O ₂ 'nin gözlemlenen ve hesaplanan XRD modelleri: deneysel veriler (kırmızı halkalar), hesaplanan model (siyah çizgi), Bragg konumları (yeşil çubuklar) ve fark eğrileri (mavi çizgi).....	47
Şekil 4.2.	Katmanlı Na _{0.66} Co _{0.95} Ti _{0.05} O ₂ 'nin morfolojik karakterizasyonu ve katmanlı Na _{0.66} Co _{0.95} Ti _{0.05} O ₂ için, a) hesaplanan alana karşılık gelen SEM görüntüsü, b) sodyum(yeşil), kobalt(mor), titanyum(pembe) ve oksijen(mavi) elementlerinin elementsel haritalama görüntüleri.....	47
Şekil 4.3,	2-4,2 V arasında C/10 oranında kaydedilen galvanostatik çevrim eğrileri, a) Na//Na _x Co _{0.95} Ti _{0.05} O ₂ 'nin (iç kısımda prizmatik bölgelerle P2 tipi yapının bir örneği gösterilmektedir) ve b) Na//Na _x CoO ₂	48
Şekil 4.4.	Na _x Co _{0.95} Ti _{0.05} O ₂ 'nin 0.1 mV/s'de 2-4.2 V arasında test edilmiş olan CV voltamogramı.....	49
Şekil 4.5.	Na//Na _x Co _{0.95} Ti _{0.05} O ₂ 'nin 2-4.2 V arasında C/10'da test edilmiş olan çevrim performansı.....	49
Şekil 4.6.	C/10 ile 5C arasında gerçekleştirilen oran kabiliyeti testleri.....	50

Şekil 4.7.	a) 2–4.2V'lik potansiyel aralığında. şarj/deşarj edilen hücre, b) Karşılık gelen 002 pik oluşumu.....	51
Şekil 4.8.	a) 4.2 V'ye kadar şarj edilen ve 2 V'yedeşarj edilen hücrede, b) dealaşım ve c) alışımlama sırasında 004 ve 100 kırınım çizgilerinin in-situ synchrotron XRD büyütmeleleri.....	52
Şekil 4.9.	Şarj/deşarj üzerine farklı yapısal alanların varlığını ortaya koyan Rietveld arıtması: (a) tek fazlı; (b) katı çözeltili; (c) çift fazlı bölge; (d) üç fazlı bölge. Deneysel veriler (kırmızı küreler), hesaplanan model(siyah çizgi), Bragg pozisyonları (yeşil çubuklar) ve fark eğrileri (mavi çizgi) verilmiştir.....	53
Şekil 4.10..	Çift fazlı ve üç fazlı bölgelerde faz oluşumunu gösteren zamana karşı altıgen birim hücre parametresi.....	54
Şekil 4.11.	Hücreler üzerinde toplanan katı durum ex situ ²³ Na MAS NMR spektrumları Na _x Co _{0.95} Ti _{0.05} O ₂ 'nin ilk elektrokimyasal yük döngüsü boyunca farklı noktalarda durmaktadır.....	55
Şekil 5.1.	Tam hücre üretiminin şematik olarak gösterimi.....	57
Şekil 5.2.	Proje kapsamında üretilmiş tam hücrenin şematik olarak gösterimi.....	57
Şekil 5.3.	Galvanostatik şarj-deşarj (a) Na _{0.66} Co _{0.95} Ti _{0.05} O ₂ - Ni ₃ Sn ₄ , (b) Na _{0.66} Co _{0.95} Ti _{0.05} O ₂ – P eğrileri ve (c) çevrim sayısı- spesifik kapasite eğrileri.....	57
Şekil 5.4.	Na _{0.66} Co _{0.95} Ti _{0.05} O ₂ – P tam hücrenin 4,0 V bir DC motorla hazırlanmış test düzeneğinde çalışması.....	59



TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Sodyum ve lityum metallerinin karşılaştırılması	2
Tablo 2.1.	Grafenin mekanik özellikleri	6

ÖZET

Günümüzde “fosil” esaslı yakıtlardan daha yeşil ve sürdürülebilir enerji ekonomisine geçiş etkili enerji depolama sistemleri olmaksızın başarılı olamayacağı öngörülmektedir. Güneş ya da rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından enerjinin elde edilmesi gerek günümüz gerekse gelecekteki enerji talebini başarılı bir şekilde karşılayabilecektir ve bu enerji türlerinin doğaya karşı herhangi bir tehdit oluşturmayacağı da görülmektedir. Amerika Bileşik Devletleri örneğinden de görülebileceği üzere küresel ısınmanın temel nedeni olan sera etkisi gaz emisyonlarının yaklaşık olarak %90’ının fosil tabanlı yakıtların kullanılmasından kaynaklandığı raporlanmıştır. Fosil ekonomisinden yeşil ve sürdürülebilir ekonomiye geçiş etkili depolama sistemleri olmadan mümkün değildir. Güneş ve rüzgâr enerjisi, doğaya ve çevreye zarar vermeden gelecekte ki enerji ihtiyaçlarını karşılamak için büyük bir potansiyele sahiptir. Küresel ölçekte ortaya çıkan ciddi iklimsel değişimlerden dolayı otomobil üreticileri, sıfır emisyonu sahip (elektrik ya da hibrid araçlar) otomobiller üretme çabasına girmişlerdir. Bunun yanı sıra mobil ve hareketsiz uygulamalar için de uyumlu çözümler için de daha etkin ve düşük maliyetli bataryalar üretmek günümüzde zaruri hale gelmiştir. Günümüzde bu tür ihtiyaçlar lityum iyon piller tarafından başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak bu teknoloji günümüzde önemli dezavantajlara sahiptir;

- Ticari pillerde kullanılmakta olan oksitli bileşiklerin termal kararsızlıklarından dolayı ortaya çıkan güvenlik problemleri,
- Dünyada lityum kaynaklarının bulunduğu ülkelerde politik kararsızlıkların bulunması ve artan lityum karbonat maliyetleri.

Bu önemli problemlerin ortadan kaldırılması amacıyla iki önemli faaliyetin doğrudan hayata geçirilmesi gereklidir,

- Yanıcı elektrolitlerin herhangi bir yangına sebep olmasını engellemek adına kimyasal ve termal kararlılıkları oksitli elektrotlardan daha yüksek olan fosfat esaslı malzemelerin kullanılması (Güvenlik hususları).
- Daha büyük boyutlarda bataryalar gerektiren özellikle hareketsiz uygulamalar için daha rekabetçi elektrot malzemeleri üreterek şarj edilebilir batarya fiyatlarını düşürmek.

Sodyumun yer kabuğunda yüksek oranda bulunması ve düşük maliyete üretilmesi geniş ölçekli uygulamalar (Yenilenebilir enerji ve EV/HEV uygulamaları) için yüksek oranda temin edilebilirliği için ciddi bir avantajdır. Bu projenin temel amacı Na iyon pil esaslı fosfat esaslı elektrot malzemeleri hususunda araştırma yapmak ve endüstri için prototip bir ürün geliştirmektir.



ABSTRACT

The transition from 'fossil' economy to a greener and sustainable economy cannot be achieved without efficient energy storage systems. The recovery of energy from renewable sources such as solar or wind power has enormous potential to meet current and future energy needs and to lead to a better preservation of nature and the environment. In the United States for example, the combustion of fossil fuel results in more than 90% of the greenhouse gas emissions, which is also the main cause of global warming. This noticeable climate changes have urged major vehicles (electric or hybrid vehicles). To achieve the aim to develop a suitable energetic solution for mobile and stationary applications, an efficient and low-cost energy storage system is needed. The lithium-ion batteries with high energy density have long been effective solution to meet these demands, however, this technology faces two major challenges:

- The safety issue due to thermal instability of oxides used in the commercial batteries,
- The problem of lithium resource available in politically unstable regions increasing the lithium carbonate cost.

In order to face these major challenges, both actions are being undertaken around the World:

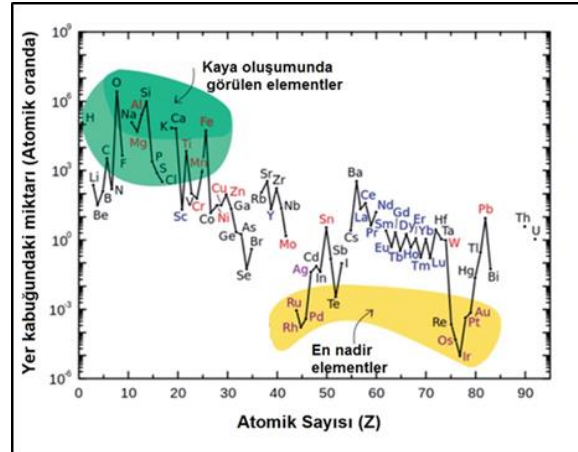
- Replace electrode materials based on oxides by phosphates with higher chemical and thermal stability, in order to impede the generation of oxygen causing the combustion of flammable electrolyte (Safety issue),
- Reduce the price of these rechargeable batteries to make them more competitive especially in the stationary applications requiring large size batteries.

The abundance and low cost of Na in the earth is great an advantage when a large amount of alkali is demanded for large-scale applications (Renewable energy and EV/HEV). The aim of this Project is to present full sodium-ion batteries made from phosphate by exploring new efficient electrode materials and proposing a prototype ready for use in the industry.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünya genelinde mevcut elektrik üretim kapasitesinin yaklaşık 20 terawatt saat (TW, 1012 watt) olduğu tahmin edilmektedir. Bugünkü elektrik enerjisinin yaklaşık %68'i fosil yakıtlardan sağlanmaktadır: kömür (%42), doğalgaz (%21), petrol (%5), nükleer (%14), hidro (%15) ve kalan %3'ü ise yenilenebilir enerji teknolojilerinden oluşmaktadır [1].

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 [2]. 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 [2-5]. Söz konusu değerler göz önüne alındığında EDS'lerin üretimine devam edilmesi, küresel lityum rezervlerinin yakın bir gelecekte tamamen tükeneceği anlamına da gelmektedir [3,6].



Şekil 1.1. Yer kabuğunda bulunan elementler oranı.

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 [5,7,8]. 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 [3,5,7]. 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 [9].

Karşılaştırma Türü	Sodyum(₁₁ Na)	Lityum(₃ Li)
Kasyon yarıçapı(Å)	0,97	0,68
Atomik ağırlık(g/mol)	23	6,9
Standart Hidrojen Elektrot Potansiyeli(E°=V)	-2,70	-3,04
Ergime noktası(°C)	97,7	180,5
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 genişleme daha fazla olmaktadır [3-5,7]. 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 [3,4,7,8,10]. Böylelikle her ne kadar lityum iyon pillerden düşük enerji yoğunluğuna sahip olsalar da EDS'ler için en uygun yatırım haline gelmektedirler. Günümüzde imatları planlanan büyük ölçekli ve hareketsiz EDS'lerden beklenen en önemli özellikler ise uzun çevrimsel ömür, düşük maliyet ve güvenilirlik şeklinde sıralanabilir [3,5,8].



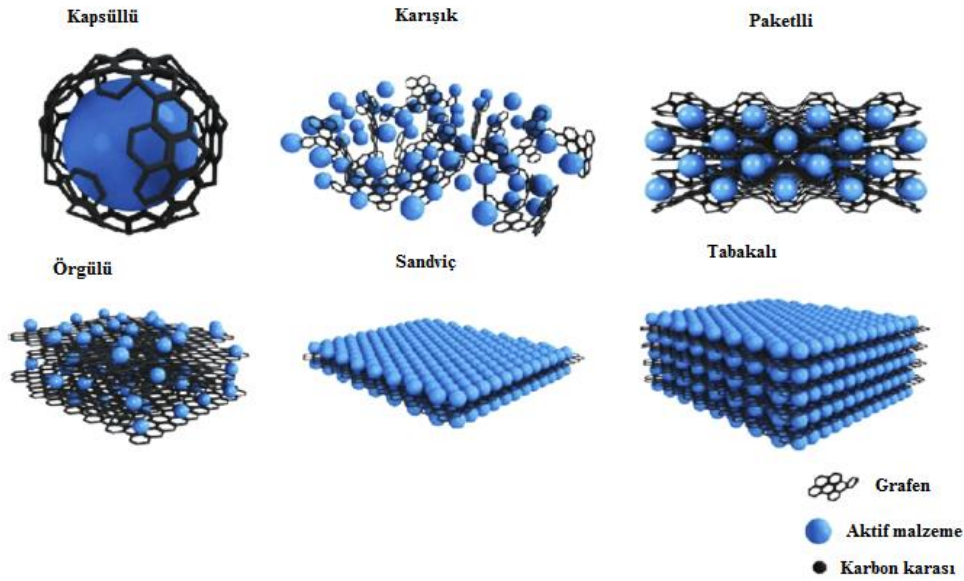
Mevcut proje önerimizde karbon ve karbon türevleri ile takviye edilmiş anot ve katotların sentezinin yapılmıştır. Söz konusu takviyeli anot ve katot elektrotlarının katı elektrolit ara yüzeyine olan etkileri araştırmıştır. Bunun yanı sıra, elektrokimyasal prosesler süresince sodyum iyonlarının taşınması üzerine de odaklanılmıştır. Böylelikle proje kapsamından elde edilmiş olan çıktılar gelecekte ticarileşecek olan bu pillerin elektrokimyasal tasarımı hususunda da önemli bilgiler ortaya koyacaktır.

BÖLÜM 2. GRAFEN VE KARBON NANOTÜPLERİN ÖZELLİKLERİ VE SENTEZLEME YÖNTEMLERİ

2.1 Grafen

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 fullerener gibi diğer karbon malzemelerinin temel bir yapısından oluşmaktadır. Grafen, yük taşıyıcıları göreceli olarak parçacıklar gibi davrandıkları için son derece benzersiz bir elektronik yapıya sahiptir [11].

Grafen, ilk olarak Novoselov ve arkadaşları tarafından 2004'te elde edilmiştir [12]. 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 [13-15].



Şekil 2.1. Grafen kompozitlerinin yapısal modelleri [16].

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 [12]. 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 ağı 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.

2.2 Grafenin Özellikleri

2.2.1 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 malzemeler karşılaştırılmıştır. Kenarların reaktivitesinin, tekli grafen katmanlarının reaktivitesinden en az iki kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Grafen tabakalarının fonksiyonlaştırılması hidroksil, brom, karboksil, amino vb. gibi grafene kovalent bağlanmış reaktif türlerin sokulması yoluyla yapılmaktadır. Fonsiyonlaştırılmış grafen nano katmanları 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 [17].

2.2.2 Mekanik Özellikleri

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

Grafen, yalnızca 0,77 mg/m² 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 2.1.'de bu özellikler belirtilmiştir.

Tablo 2.1. Grafenin mekanik özellikleri.

Grafen Tabakaları	Mekanik Özellikler	Değerlendirme
Grafen	≈%1,3 çekme gerilmesi	Raman Spektroskopisi
	≈%0,7 basma gerilmesi	
Tek Katmanlı	E=±0,1 TPa	AFM
	σ=130±10GPa	
Tek Katmanlı	E=±1,02 TPa, σ=130 GPa	AFM
İki Katmanlı	E=±1,04 TPa, σ=126 GPa	
Üç Katmanlı	E=±0,98 TPa, σ=130 GPa	

Park ve arkadaşları (2013), bir nano tel tabakası ile kaplanmış esnek grafen kullanarak bir fotovoltaiik hücre üretmiştir. Gelecekte böyle şeffaf ve esnek güneş pilleri binaların pencerelerine ve çatısına yerleştirilebilir [18].

2.2.3 Termal Özellikleri

Grafen eşsiz termal iletkenliğe (27 °C'de ~5000 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 1013 cm⁻² kadar yüksek konsantrasyonlarda ve farklı ortam koşullarındaki 15 000 cm² V⁻¹ s⁻¹'e kadar ulaşan yüksek mobilitelerde sürekli değişkenlik gösterebilmektedir. Grafenin oda sıcaklığında termal iletkenliği (4,84±0,44)x10³ ile (5,30±0,48)x10³ W m⁻¹ K⁻¹ arasındadır. CVD ile büyütülen grafen daha düşük değer göstermektedir (~2500 W m⁻¹ 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 [18].

2.2.4 Elektriksel Özellikleri

Grafen devrimi, grafenin elektriksel ve elektronik özelliklerinin incelenmesi ile başlamıştır. Bu özellikler grafen levhalardaki 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 altlığa 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 mobilitelere sahip olmak için Si/SiO₂ üzerinde süspansiyon haline getirilmiş ve tavllanmış grafeni rapor etmişlerdir [17].

2.3 Grafen Üretim Yöntemleri

2.3.1 Termal Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Termal kimyasal buhar birikimi yoluyla grafenin sentezi oldukça yenidir. Termal kimyasal buhar birikimi yoluyla sentezlenen düzlemsel birkaç 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 °C'de buharlaştırılmış ve daha sonra CVD gaz fırınının başka bir odasında 700 ile 850 °C'de argon taşıyıcı gazı kullanılarak pirolize edilmiştir. Oda sıcaklığına doğal olarak soğutulduktan sonra, Ni folyolarında birkaç 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 H₂ ve CH₄ (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 düşünüldüğünde, çekirdeklenme süreci Ni (111) üzerinde grafenin heteroepitaksiyal büyümesine atfedilmiştir.

Wang ve arkadaşları, altlık içermeyen az tabakalı grafenin büyütülmesi için yeni bir yöntem önerdiler. CH₄ 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 °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°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 üretiltiği sonucuna varmışlardır.

Sonraki çalışmalarda grafenin, termal kimyasal buhar birikimi yoluyla 1 cm²'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 son başarılar, bir santimetre ölçekli altlık üzerinde iyi kalitede grafenin sentezlenebileceğini ve Si, cam da dahil olmak üzere diğer birçok altlığa başarılı bir şekilde uygulanabileceğini doğrulamıştır [19].

2.3.2 Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Plazma destekli kimyasal buhar birikimi ile grafenin sentezlenmesi, pul pul dökülme yönteminin modern olanıdır. Obraztsov ve arkadaşları yayınladığı ilk raporda, nano yapıları 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 CH₄ ve H₂ (%0 ile %25 arası CH₄) gaz karışımı kullanılmıştır. Bu işlemle üretilen nanografen film, bazı kıvrımlı kısımlar hariç, diğer yerlerin çoğunda daha kalın görünmüştür. Plazma destekli kimyasal buhar birikimi yöntemi ile tek tabakadan birkaç tabakaya kadar üretilen 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, SiO₂, Al₂O₃) sentezlenmesi için bir radyo frekanslı plazma destekli kimyasal buhar birikimi yöntemi kullanılmıştır. %5-100 CH₄ ve H₂ 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 CH₄ ve H₂ (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 [19].

2.3.3 Grafen Oksitin Kimyasal İndirgenmesi

Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi, büyük miktarlarda grafen hazırlamak için oluşturulmuş metotlardan biridir [20]. Bu yöntemin popülerliği, düşük maliyetli, yüksek ölçeklenebilirlik potansiyeli, mükemmel verim ve fonksiyonelleşmiş grafeni çeşitli çözücüler içerisinde dağıtma kabiliyetinden kaynaklanmaktadır. Grafen 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 grafit oksit tabakaları elde edilir. Grafit veya indirgenmiş grafit oksit, bir indirgeme işlemi ile grafit oksitten elde edilir Hummers yöntemi ile grafitin oksidasyonu, grafit tabakalarında kusur oluşturmaktadır. Bu kusurların bazıları indirgeme işlemleri ile kısmen kaldırılabilir. Bununla birlikte, mevcut bilinen yöntemlerin hiçbiri, oksidasyonla ortaya çıkan tüm grafit kusurlarını tamamen onaramaz ve kaldıramaz. Grafit oksidin indirgenmesi için kullanılan üç ana yöntem, kimyasal, termal ve mikrodalga yöntemleridir [17]. Kimyasal yöntemde grafit oksit için en çok hidrazin monohidrat ve NaBH_4 indirgeyici ajan olarak kullanılmaktadır. Kullanılan diğer indirgeyici ajanlar fenil hidrazin, hidroksilamin, glukoz, askorbik asit, hidrokuinon, alkalın çözeltileri ve piroldür [69]. Grafit oksite, aynı zamanda termal olarak indirgenmiş grafit için yüksek sıcaklıkta termal olarak işlem yapılabilir. Oksijen içeren fonksiyonel gruplar CO_2 ve H_2O 'ya parçalanmaktadır. Mikrodalga ışınlama, grafit oksitin birkaç tabakalı grafitine indirgenmesi için de verimli bir şekilde kullanılabilir. Termal ve mikrodalga işlemi, kimyasal işlem ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır, ancak yüzeydeki $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'den yüksek yerel sıcaklıklar esnek yüzeylerde zararlı olabilmektedir [17].

2.3.4 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 grafit 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 ayrışma tekniği, kusursuz grafitin üretimi için çok yönlü ve basit bir yöntem olmasına rağmen, ölçeklenebilirlik halen ana zorluktur. Dezavantajlarına rağmen, üretilen grafit pullarının yüksek kalitesinden ötürü mikromekanik soyulma, temel araştırmalar için hala popüler bir tercih olmaya devam etmektedir. Keşfedilen yeni grafit özelliklerinin çoğunluğu ve yeni cihazlardaki potansiyel uygulama, mekanik ayrışma ile üretilen grafit pulları kullanılarak elde edilmiştir [17].

2.4 Grafen ve Grafen Esaslı Malzemelerin Sodyum İyon Piller İçin Kullanımı

Wang ve arkadaşları sodyum iyon pillerde indirgenmiş grafen oksitin (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 mA g^{-1}) $174,3 \text{ mAh g}^{-1}$ tersinir kapasiteye ve 250 döngüden sonra 1 C'de (200 mA g^{-1}) $93,3 \text{ mAh g}^{-1}$ spesifik kapasite değerlerine ulaşmıştır [21].

Genişletilmiş grafit üzerine yapılan son araştırmalar insanların ilgisini çekmiştir (Şekil 2.2.). Genişletilmiş grafit, 20 mA g^{-1} 'de 284 mAh g^{-1} 'lik bir tersinir kapasite, 100 mA g^{-1} 'de 184 mAh g^{-1} 'lik bir kapasite göstermiş ve 2000 döngüden sonra kapasitesinin %73,92'sini muhafaza edebilmiştir [22].



Şekil 2.2. Grafit esaslı malzemelerde genişletilmiş grafitin gösterimi [22].

Cha ve arkadaşlarının tarafından sodyum iyon pillerde anot malzemesi olarak TiO_2 nanopartikülleri üzerine nitrojen katkılı grafen ile hazırlanan malzeme, 50 mA g^{-1} 'de 405 mAh g^{-1} tersinir kapasite ve 100 çevrim üzerinde 100 mA g^{-1} 'de açık gözenek kanalları ile kolaylaştırılmıştır. İyon difüzyonu ve elektrokimyasal reaksiyonlarda y elektron destekli transferler nedeniyle 250 mAh g^{-1} kapasiteli bir çevrim kararlılığı göstermiştir [23].

Ding ve arkadaşları, Na/Na⁺'ya karşı 0,2 V'nin altında bile sodyumun geniş miktarda alışılmasına olanak sağlayan, yüksek katmanlar arası mesafeye (0,388 nm) sahip karbon plakalarının 3 boyutlu iyi düzenlenmiş makro boşluklu ağları titizlikle tasarlamışlardır. 210. devirde 255 mAh g^{-1} 'lik bir kapasiteye ve 500 mAh g^{-1} 'de 203 mAh g^{-1} 'lik sabit kapasite göstermiştir [24].

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 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, 20C'de yaklaşık 63,5 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 C'da 65,40 mAh g^{-1} 'lik spesifik kapasite ve 2 C'de 100 döngüden sonra %90'lık kapasite korunumuna sahip analog Na'nın çevrim yeteneği, Pang ve arkadaşları tarafından gözlemlenmiştir [25].

Wang ve arkadaşları, bilyeli değirmende grafen ve kırmızı fosfor P: grafen = 7:3 ağırlık oranında olacak şekilde katılmış ve homojen bir fosfor@grafen hibriti sentezlemişlerdir. Kompozit sodyum iyon pillerde, 2077 mAh g^{-1} 'lik çok yüksek bir başlangıç kapasitesi ve iyi döngü performansı (60 devirden sonra 260 mA g^{-1} 'de 1700 mAh g^{-1}) sergilemiştir [26].

Zhang ve arkadaşları in-situ solvotermal yöntemle Sb/grafen nano bileşiğini üretmişlerdir. Sb/grafenin Na çevrim yeteneği sırasıyla 0,005 ve 1,5 V (Na/Na⁺ya karşı) arasında 20 mA g^{-1} 'de sırasıyla 380 ve 742 mAh g^{-1} 'lik ilk şarj ve deşarj kapasiteleri ortaya koymuştur. Sb'nin şarj ve deşarj kapasiteleri sırasıyla 126 ve 684 mAh g^{-1} olarak ölçülmüştür [27].

Yüksek potansiyelli(4V) tipik bir malzeme olarak, $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}/\text{rGO}$ sandviç yapısı, Xu ve arkadaşları tarafından solvotermal yöntem vasıtasıyla sentezlenmiştir. Bu yapı 1C'de 100,4 mAh g^{-1} 'lik bir kapasite korunumu ile C/20'de 120 mAh g^{-1} 'lik bir tersinir kapasite sağlamış ve sodyum alaşımlanmış katot malzemesi olarak kullanıldığında C/10'da 200. çevrimden sonra %91,4'lük mükemmel bir çevrimsel koruma sağlamıştır [28].

2.5 Proje Kapsamında Sentezlenmiş Grafen Yapısı ve Karakterizasyonu

2.5.1 Grafen Oksit Sentezi

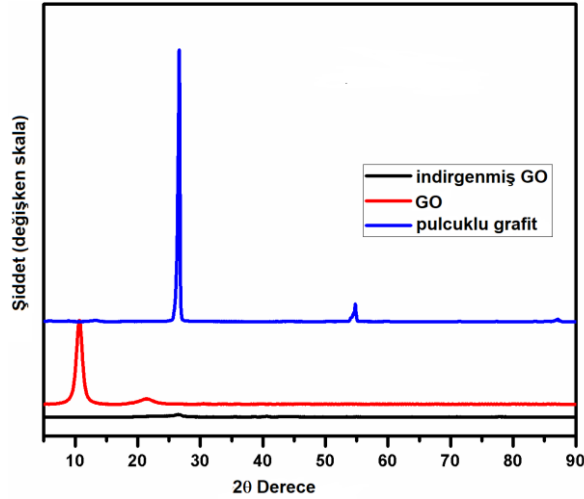
50 mL'lik HNO_3 ve H_2SO_4 çözeltisi hazırlanıp, çözeltiliye 1 g pulcuklu grafit eklenmiş ve 2 saat karıştırılmıştır. Burada amaç pulcuklu grafitin yapısında önemli kusurlar oluşturulmak ve oksidasyon basamağının kolaylıkla yapılabilmesi sağlanmaktadır. Daha sonra, çözelti 1 L damıtılmış su içine eklenmiş 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 ısı işleme tabi tutulmuştur.

1 g ön işlem görmüş grafit, 0,5 g NaNO_3 ve 23 mL H_2SO_4 içeren bir çözeltiye ilave edilmiş ve 2 saat daha karıştırılmıştır. Çözeltinin sıcaklığı bir buz banyosu uygulanarak 0 °C'ye

düşürülmüştür. Çözeltiye 3 g $KMnO_4$ eklenmiş ve 30 dakika daha karıştırılmıştır. Çözeltiye damla damla 46 mL saf su eklenmiş ve çözelti sıcaklığı 15 dakika boyunca $98\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tutulmuştur. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 140 mL saf su ve 10 mL H_2O_2 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 $60\text{ }^\circ\text{C}$ '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.

2.5.2 Grafen Oksitin Karakterizasyonu

Grafit Cu-Ka kırınımında Şekil 2.3.'deki gibi $2\theta=26^\circ$ 'de keskin bir pik vermektedir. Bu pik, oksidasyon sonucu yapının değişmesi ile tamamen kaybolup grafen oksite ait $2\theta=11^\circ$ 'de bir pikin ortaya çıktığı görülmektedir. İndirgeme işlemi sonrasında ise oksijenli grupların giderilmesi ile yapı tekrar değişir ve grafit ile aynı yerde fakat daha geniş ve düşük şiddette bir pik elde edilir. Bu sonuç tabaka sayısının azalması ve tabakalar arası mesafenin genişlemesinden kaynaklanmaktadır [29].



Şekil 2.3. Pulcuklu grafit, grafen oksit indirgenmiş grafen oksitin X-ışını desenleri.

Aynı zamanda XRD analizi sonuçları yardımı ile Eşitlik (2.1) ve (2.2)'deki Debye-Scherrer formülünden grafenin tabaka sayısı da hesaplanabilmektedir [30].

$$L=0.9.\lambda.\beta.\text{Cos}\theta \quad (2.1)$$

$$n=L.d \quad (2.2)$$

Denklemden;

L = istif yüksekliğini;

λ = kullanılan X-ışınının dalga boyunu;

β = Ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliğini;

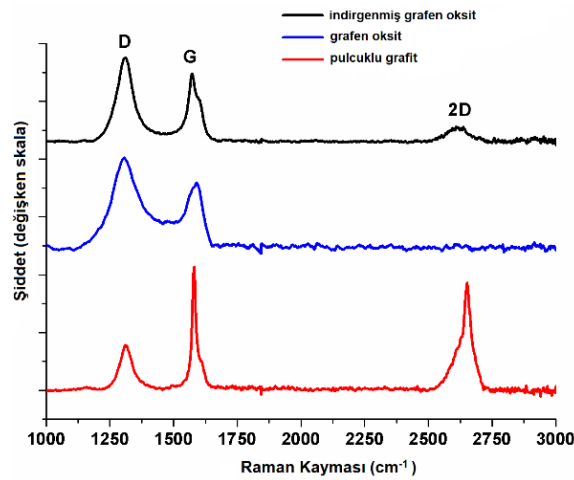
θ = Bragg difraksiyon açısını;

d = düzlemler arası mesafeyi;

n = tabaka sayısını ifade etmektedir.

Proje ekibi tarafından yapılan çalışmalarda kimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilen grafenlerin tabaka sayısı 10 olarak hesaplanmıştır.

Raman spektrumu ise malzeme üzerine düşürülen ışık demetinin gelen ışık demeti ile farklı dalga boylarında saçılması prensibinden yararlanarak malzemenin kimyasal yapısı hakkında bilgi veren bir tekniktir. Grafenin Raman Spektroskopisinde genellikle karbonla özdeşleşmiş 1350 cm^{-1} 'de D bandı denilen, 1595 cm^{-1} 'de G bandı ve 2600 cm^{-1} 'de 2D veya G' denilen üç pik bulunmaktadır. D bandı yapıdaki düzensiz karbon atomlarını, G bandı ise karbon atomlarının tabakalar arasındaki titreşimini ifade etmektedir. G' bandı ise yapının istiflenmesi ile ilişkilidir [31]. Grafit D bandında çok düşük bir şiddete sahip bir pik, G bandında ise çok şiddetli bir pik verir. 2600 cm^{-1} 'deki G' bandında ise keskin ve şiddetli bir pik verir. Bu da grafitin istifli ve çok tabakalı bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Grafende ise grafitte kıyasla kusurların artması sebebi ile daha şiddetli bir D bandı bulunmaktadır. G' bandı ise daha az şiddetlidir çünkü istiflenme yani tabaka sayısı azalmıştır [32]. Şekil 2.4.'de verilen Raman spektrumu sonuçlarından kimyasal indirgenmiş grafen oksitinin G' bandındaki pikin oldukça küçük olması, birkaç tabakalı grafen olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 2.4. Grafit, grafen oksit ve kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait Raman spektrumu

BÖLÜM 3. FOSFOR ve KALAY ESASLI ELEKTROTLAR

3.1 Fosfor Esaslı Anot Elektrotlar

Fosfor; beyaz fosfor, kırmızı fosfor ve siyah fosfor olarak bilinen üç ana allotrop içermektedir. Bu allotroplar arasında, beyaz fosfor ciddi oranda zehirleyici ve anot malzemesi olarak kullanılamayacak şekilde elektrokimyasal olarak kararsızdır. Siyah fosfor iletken ve termodinamik bakımdan en kararlı olmasına rağmen sentezlenmesi en zor olanıdır. Genel olarak, siyah fosfor, kırmızı fosforun yüksek basınç ve yüksek sıcaklık altında dönüşümü ile hazırlanmaktadır ve karmaşık ekipmanlar ile aşırı kontrollü koşullar gerektirmektedir.

Kırmızı fosfor, bol rezervleri, kimyasal kararlılığı ve çevre dostu olması nedeniyle Lityum İyon Piller (LIB) ve Sodyum İyon Pillerde (NIB) kullanım açısından üç allotrop arasında en umut verici malzemedir. Bununla birlikte, iki ana sorun LIB'ler için anot olarak uygulanmasını engellemektedir. Birincisi; kırmızı fosforun elektronik iletkenliği yaklaşık olarak 1.10-10 S.cm⁻¹'dir. Bu da çok yavaş elektrokimyasal redoks reaksiyonlarına neden olmaktadır. İkincisi; katı elektrolit ara fazının parçalanmasına ve fosfor parçacıklarının şiddetli şekilde pulverize olmasına neden olan hacim genişleme, LIB'ler için kırmızı fosfordan Li₃P'ye kadar %300'lere ulaşmaktadır. Sonuç olarak kırmızı fosfor anotları, hızlı kapasite kaybı, düşük kulombik verimlilik ve çevrim sırasında elektrot bozulması göstermektedir. Bu sorunları çözmek için üç ana strateji uygulanmaktadır.

İlk olarak; lityum iyonu difüzyon mesafesini kısaltmak ve alaşımlama/dealaşımlama işlemlerinde elektrotun tozlaşmasını azaltmak için nano ölçekli fosfor partiküllerinin kullanılmasıdır. İkincisi; elektrotun elektrokimyasal empedansını azaltmak için kırmızı fosfor ve iletken matrislere dayanan iletken kompozitlerin üretilmesidir. Üçüncüsü; fosfor anodun oldukça amorf yapıya ulaşmasının sağlanmasıdır. Amorf yapıya sahip fosfor parçacıkları, elektrotu etkili bir şekilde koruyabilen ve hacimsel genişleme oranını azaltabilen izotropik bir şekilde genişleme eğilimindedir. Şimdiye kadar, LIB 'ler için anot materyali olarak kırmızı fosfor hakkında az sayıda çalışma vardır. Bu arada, bazı çalışmalar, ticari kırmızı fosforun dönüşebilirliğinin çok düşük olduğunu göstermiştir.

Fosforun Sodyum ve Lityum metali ile gösterdiği reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir [33];

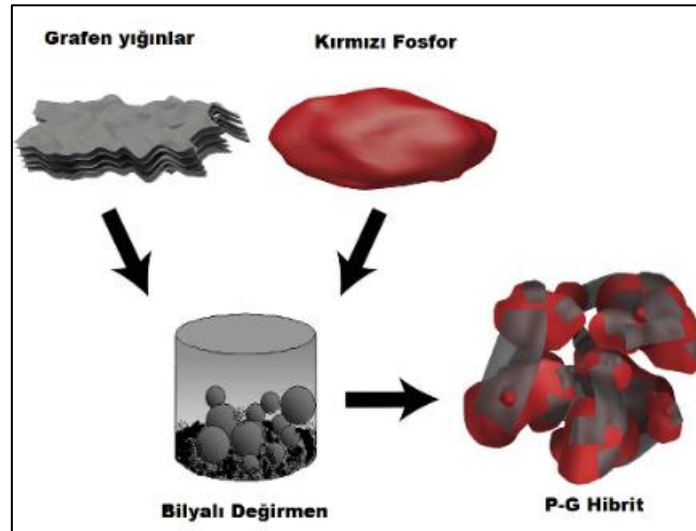




Elementel fosfor Lityum ve Sodyum metalleriyle Li_3P ve Na_3P bileşikleri oluşturması ve sodyum iyon piller için 2595 mAh.g^{-1} 'lik teorik kapasite değeri sunması nedeniyle cazip bir anot malzemesi olarak düşünülmektedir [33].

3.1.1 Amorf Fosfor ve Fosfor Esaslı Anot Malzemeleri İçin Temel Üretim Yöntemleri

Fosfor için bizim de kullanacağımız bilyalı değirmen yöntemi ile mekanik olarak amorflaştırma yapıp fosfor-karbon kompozitleri elde edilmektedir. Bunun için mühürlü kaplara sahip numunenin argon atmosferinde bulunduğu (kırmızı fosforun kararsızlığından) bilyalı değirmenler kullanılmaktadır. Bilyalar ile aktif malzemelerin oranı ve işlem süresi değiştirilip her biri için ayrı amorflaşma dereceleri belirlenmektedir. Böylece en iyi performansın sağlandığı aktif malzeme/bilya oranı ve mekanik işlem süresi belirlenip sodyum iyon pil ve lityum iyon piller için en uygun fosfor esaslı anot malzemesinin üretimini gerçekleştirmek umut edilmektedir. Söz konusu yöntem ile kompozit fosfor/grafen üretimi Şekil 3.1.'deki gibidir.



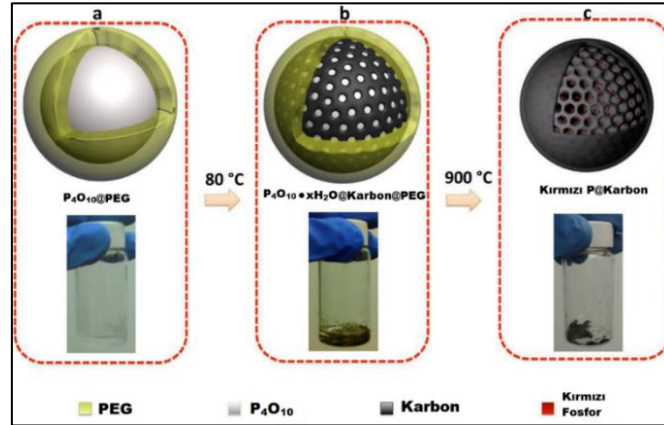
Şekil 3.1. Bilyalı değirmen yöntemi ile sentezlenen P@Grafen kompozitleri [34].

Fosfor kompozitleri termal buhar biriktirme yöntemi ile elde edilebilir. Bunun için poroz karbon ve kırmızı fosfor sızdırmaz bir çelik reaktör içinde ayrı ayrı olacak şekilde yerleştirilir. Kap saf argon gazı ile doldurulur. Ardından reaktör kırmızı fosforun süblime olma sıcaklığının hemen üzerine kadar ısıtılır. Süblime olan fosfor, gözeneklere kılcal kuvvetler ve basınç farkları ile dağılır ve gözenekli karbonun iç yüzeyi üzerine birikimi ile fosfor-karbon kompozitleri Şekil 3.2.'dekine benzer şekilde elde edilebilmektedir.



Şekil 3.2. Termal buhar biriktirme yöntemi ile P@Karbon kompozitlerinin şematik olarak sentezi [35].

Fosfor kompozitleri elde etmek için kullanılan bir diğer yöntem karbotermik redüksiyon yöntemidir ve sentez yöntemi şematik olarak Şekil 3.3.'deki gibidir.

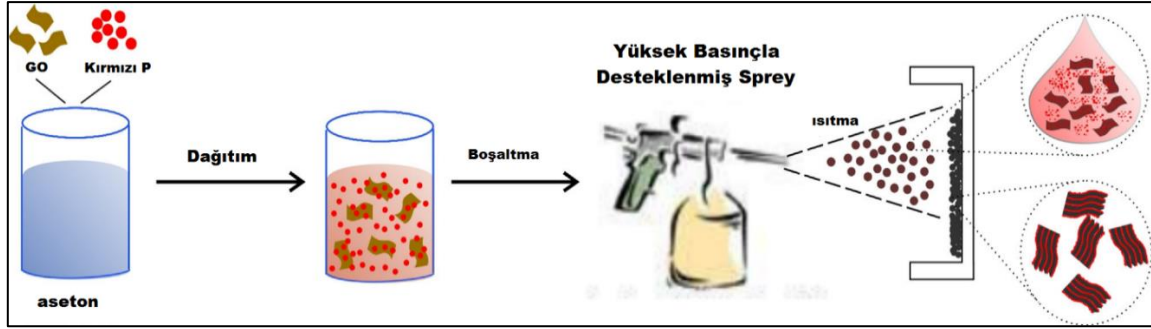


Şekil 3.3. Karbotermik redüksiyon yöntemi ile P@Karbon kompozitlerinin sentezinin şematik olarak gösterimi [36].

Söz konusu sentez yönteminde başlangıç maddesi olarak P₄O₁₀ ve polietilen glikol (PEG) kullanılmaktadır. İlk olarak katı halde bulunan PEG 80 °C'de vakum altında sıvı hale dönüştürülür. Beyaz renk olan P₄O₁₀ sıvı halde bulunan PEG'in üzerine eklenir ve bir süre vakum altında bekletilir. Bu işlem sonucu oluşan fosforik asit ve su ayrılır ve bu aşama sonunda karışımın rengi siyaha döner. Daha sonra ise belirli bir sıcaklıkta kalsine edilmesi ile kırmızı fosfor-karbon nanokompoziti elde edilmektedir.

Sandviç benzeri fosfor kompozitleri hazırlamak için kullanılan bir diğer yöntemde spreylendirme yöntemi kullanılır. Bu yöntemde başlangıç maddesi olarak kullanılacak olan kırmızı fosfor ve grafen oksit (GO) bir çözücüde çözünür ve ultrasonik işlem uygulanarak disperse edilir. Daha sonra disperse edilen bu çözelti, yüksek saflıkta N₂ içeren spreylendirme tabanca yardımıyla belli bir

ısıda bulunan toplayıcıya püskürtülmesiyle fosfor grafen kompozitleri Şekil 3.4.'dekine benzer şekilde elde edilmektedir.



Şekil 3.4. Sprey piroliz yöntemi ile P@GO kompozitlerinin hazırlanmasını gösteren şematik diyagram [37].

3.1.2 Fosfor Esaslı Anot Malzemeler Üzerine Literatür Çalışmaları

Günümüzde literatür çalışmaları incelendiğinde sodyum iyon piller için en başarılı negatif elektrotların sert karbon olduğu görülmektedir [37-46]. Ancak karbon esaslı elektrotların negatif elektrotların başta hacimsel enerji yoğunluğu olmak üzere çok düşük kapasite değerlerine sahiptirler [47-49]. Bu nedenle sodyum iyon pillerde kullanılacak yüksek kapasiteli negatif elektrotların geliştirilmesi hususunda çalışmalara devam edilmelidir. Periyodik cetvelde Grup 5'e ait ve metalik olmayan bir element olan fosforun beyaz, kırmızı ve siyah fosfor olmak üzere üç adet allotropu bulunmaktadır. Üç allotroptan bir tanesi olan siyah fosfor atmosferik şartlarda en kararlı olan allotropudur ve kırmızı fosfor ile karşılaştırıldığında en yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmasının yanı sıra daha az yanıcı özelliğe sahiptir [50,51]. Kim ve arkadaşlarının [52] yapmış oldukları bir çalışmada ise sodyum iyon piller için kırmızı fosfor kullanılarak sentezlenmiş negatif elektrotlardan yaklaşık olarak 2600 mAh.g^{-1} lik bir spesifik kapasite değeri elde edilmiştir. Benzeri sonuçlar kırmızı fosfor esaslı kompozit elektrotlardan elde edilmiş negatif elektrotlardan da elde edilmiştir [53]. Kırmızı ve siyah fosfor lityum iyon pillerde de negatif elektrot olarak kullanılmış ve kısmen başarılı sayılabilecek sonuçlar elde edilmiştir [54,55]. Park ve arkadaşları [55] yapmış oldukları bir çalışmada ortorombik kristal yapıya sahip bir siyah fosfordan elde edilmiş negatif elektrotların ilk döngü sonunda teorik kapasiteye yakın olan 2000 mAh.g^{-1} lik bir kapasite değeri elde edilmiştir. Ancak tıpkı lityum iyon pillerde olduğu gibi hacimsel genişlemelere bağlı olarak negatif elektrotta tozlaşmalar meydana gelmekte ve kapasite değerlerinin hızlı bir şekilde düşmesine neden olmaktadır. Mekanik nedenlerden ötürü meydana gelen elektrot tozlaşmalarına karşı fosfor-karbon esaslı negatif elektrotların sentezi çalışmalarında da önemli adımlar atılmıştır. Bu elektrotlara örnek olarak bilyalı değirmen ile hazırlanmış fosfor-karbon karası ya da fosfor-karbon nanotüp kompozit yapıları örnek olarak verilebilir [52,56-58]. Bilyalı değirmende uygulanan mekanik

kuvvet fosfor partiküllerinin karbon matrisi içerisinde homojen olarak dağılmasına yardımcı olmaktadır. Bu yöntemle elektriksel iletkenliğin artırılmasının yanı sıra elektrokimyasal prosesler sonunda meydana gelen tozlaşmalara da engel olunmaktadır. Söz konusu çalışmalar umut verici olsa da çok yüksek kapasite değerleri ya da çok uzun bir çevrimsel ömür elde edilememiştir. Bunun temel nedeni ise bilyeli değirmen sonrası fosfor partikülleri ve karbon matrisi arasında zayıf bir fiziksel etkileşimin olmasıdır. Zayıf fiziksel etkileşim ise çevrimsel döngüler sonunda meydana gelen hacimsel genleşmelere karşı mekanik dayanımın zayıf olmasına neden olmaktadır. Wang ve arkadaşları [59] buharlaştırma/kondenzasyon yöntemi ile kırmızı fosfor/karbon nanotüp kompozitleri hazırlamıştır. Mekanik olarak çok güçlü olan karbon nanotüpleri elde edilmiş kompozitin elektriksel iletkenliğini önemli ölçüde artırmış ve 200 döngü sonunda yaklaşık olarak 550 mAh.g⁻¹'lik bir spesifik kapasite değeri elde edilmiştir [26,60]. Elde edilen sonuçlar fosfor aktif malzemesinin elektriksel iletkenliğinin artırılmasının yanı sıra elektrotun yapısal kararlılığının artırılması, fosfor esaslı negatif elektrotların elektrokimyasal özelliklerini önemli ölçüde geliştirmektedir. Literatürde yapılmış olan umut verici bu çalışmalar aynı zamanda fosfor partikülleri ile iletken karbon esaslı malzemelerin elektriksel iletkenliklerin yanı sıra yüksek oranda fiziksel etkileşimin de büyük öneme sahip olduğunu göstermektedir. Son yıllarda yapılmış olan literatür çalışmalar incelendiğinde ise karbon ve fosfor arasında kimyasal bağ yapmış elektrot malzemelerinin fosfor partikülleri ve karbon arasında hem mekanik bağı hem elektriksel özellikleri önemli ölçüde geliştirdiği rapor edilmiştir [26,60]. Her ne kadar üretilmiş kompozit yapıda elektriksel iletkenlik büyük önem taşısa bile, aktif malzeme, iletken katkılar, bağlayıcılar ve akım toplayıcılar gibi çok fazla sayıda bileşenden meydana gelen elektrotlarda mekanik kararlılığı sağlamak büyük bir problem teşkil etmektedir. Bunun yanı sıra, sadece grafen ile takviye edilmiş fosfor esaslı elektrot malzemelerinde ise ilk döngü sonunda çok büyük kapasite kaybı ve düşük bir Kulombik verimlilik elde edilmiştir [26]. Bu nedenle, yüksek mekanik kararlılığa ve elektriksel iletkenliğe sahip özgün fosfor-karbon kompozit elektrot malzemelerinin sentezi hususunda çalışmalara devam edilmelidir.

3.2 Proje Kapsamında Sentezlenmiş Fosfor Esaslı Elektrotlar

3.2.1 Fosfor Esaslı Elektrotların Sentezi

Kristalin kırmızı fosforun aşırı aktif bir malzeme olduğundan tüm çalışma inert bir atmosferde gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler için sırasıyla kırmızı fosfor (Sigma Aldrich), bilyalı değirmen için kullanılan inert atmosfer kapları, eldivenli kutu (MBraun MB10 Compact marka), argon gazı, bilyalı değirmen (Fritsch Premium Line 7) cihazları kullanılmıştır. Alınan kırmızı fosfor eldivenli

kutu içinde bilye/fosfor oranı, 20:1 olacak şekilde inert değirmenler içerisine ilave edilmiştir. İnerit değirmenler eldivenli kutu içerisinde kapatılarak içerisinde oksijen nemin bulunması engellenmiştir. Değirmenler içerisine sonrasında içerisindeki basınç 1 bar olana kadar argon gazı ilavesi gerçekleştirilmiştir. Böylelikle değirmenler içerisinde tamamen inert bir atmosferin oluşumu sağlanmıştır. Sonrasında değirmenler cihaz içerisine yerleştirilerek 400 rpm hızında öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Amorflaştırma derecesinin tespiti için bu işlem farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 12 saat öğütme işlemine tabi tutulan kristalin fosfor, değirmenden çıkarıldığında renginin koyu kahverengiye döndüğü gözlemlenmiştir. Elde edilen bu numune KF-12 olarak etiketlenmiştir. Benzeri işlemler diğer numune için 24 saatlik süre zarfında gerçekleştirilmiştir ve işlem sonunda kırmızı fosforun renginin tamamen siyaha döndüğü gözlemlenmiştir. Elde edilen bu numune ise KF-24 olarak etiketlenmiştir.

Çalışmada kullanılan çok tabakalı KNT'ler 1 µm uzunluğunda ve 50 nm çapındadır. KBB yöntemiyle üretilmiş olan KNT'ler ticari olarak Arry International Co., Ltd. (Almanya) şirketinden temin edilmiştir. Şirket spesifikasyonlarına göre çok tabakalı KNT'lerin saflığı %95'in üzerindedir ve tüm safsızlıkların oranı %52'in altındadır. Söz konusu KNT'lerde bulunan amorf karbonun giderilmesi amacıyla ürün 8 saat boyunca 350°C'de ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Metal katalizörlerin arındırılması amacıyla da ısıtılma işlemi görmüş 3 g KNT 150 mL nitrik asit (Merck, %65 Suprapur) çözeltisinde dağıtılarak 4 saat boyunca manyetik karıştırma ile 140°C'de bekletilmiştir. KNT'lerin kimyasal oksidasyonu ise 20 mL H₂SO₄ (Merck, %95-97 Emsure Iso) ve 60 mL HNO₃ (Merck, %65 Suprapur) asitlerinin karışımı ile ısıtılma olmaksızın oda sıcaklığında 3 saat daha karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. 40 mg fonksiyonelleştirilmiş MWCNT'ler önce 80 mg SDS (Sodyum dodesil sülfat, Merck, Calbiochem, >%97) yüzey aktif maddesi yardımıyla 150 mL'lik bidestile suda dağıtılarak ultrasonik işlem yoluyla homojen bir süspansiyon elde edilmiştir. Elde edilen süspansiyon 220 nm gözenek boyutuna sahip PVDF membran filtreler (Millipore, Durapore Membran, hidrofobik) vasıtasıyla süzülüş ve elde edilen numune yıkanarak vakumlu etüvde 40°C'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Söz konusu yöntem ile fonksiyonelleştirilmiş KNT'ler elde edilmiştir.

Kristalin fosfor ve karbon allotropları (KNT ve Grafen) inert değirmenler içerisine 8:2 oranı sağlayacak şekilde eldivenli kutu içerisinde eklenmiştir. Elde edilen bu karışıma aktif madde/bilye oranı 20:1 olacak şekilde bilye eklenerek inert değirmen kapakları kapatılmıştır. Daha sonra içerisinde argon gazı geçirilerek inert bir atmosfer sağlanıp fosfor bileşiklerinin yanması engellenmiştir. Elde edilen bu karışıma 24 saat boyunca bilyeli öğütme işlemi uygulandı. Daha sonra P/KNT nanokompozitleri KFC-24, P/Grafen nanokompozitleri ise KFG-

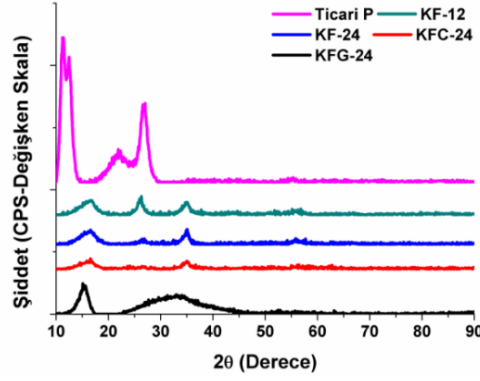
24 olarak etiketlenmiştir. Daha sonra bu numunelerin yapısal karakterizasyonu aşamasına geçilmiştir.

Bilyalı değirmen yoluyla sentezlenmiş olan KF-12, KF-24, KFC-24 ve KFG-24 anot aktif maddelerinden Na-iyon hücresinin anot elektrotlarını oluşturmak üzere çamur hazırlanmıştır. Çamur için 6 mL 1-metil-2 prolidin (NMP) çözücü içerisinde 100 mg polivinilidinden florür (PVDF) bağlayıcı ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcı ile çözünme işlemi gerçekleşene kadar karıştırılmaya devam edilmiştir. Çözünme gerçekleştikten sonra, iletkenlik sağlaması amacıyla 200 mg karbon karası ve 700 mg anot aktif elektrotu ilave edilmiştir. Elde edilen karışım homojen bir süspansiyon haline dönene kadar beklenmiş ve hemen sonrasında çözünün buharlaştırılabilmesi amacıyla sıcak 125 °C'ye ayarlanmıştır. Manyetik karıştırıcı 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 70 °C'de 12 saat kurumaya bırakılmıştır. Gerçekleştirilmiş bu işlemler Fosfor esaslı elektrotların tümü için aynı şekilde uygulanmıştır.

3.2.2 Deneysel Sonuçlar

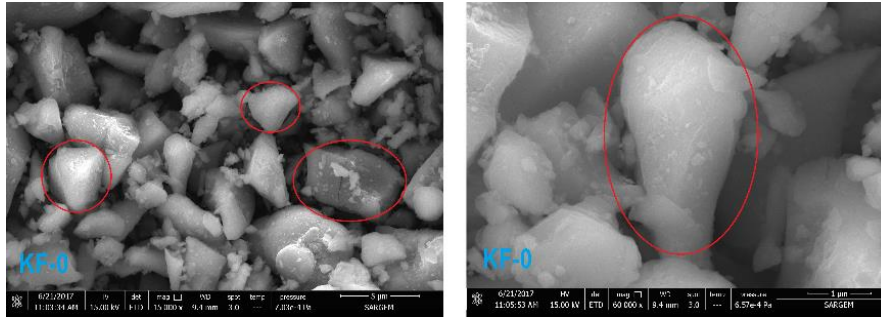
Şekil 3.5.'de KF-0, KF-24, KFC-24 ve KFG-24 numunelerinin XRD pikleri verilmiştir. Şekil 3.5.'daki KF-0 numunesi için 15° ve 30° dolaylarındaki keskin pik ve geniş pikler kristalinite ölçüsüne işaretler. Ancak artan mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak söz konusu piklerin şiddetlerinin önemli ölçüde azalması ile birlikte piklerin pozisyonlarında da önemli değişimler gözlemlenmiştir. Piklerdeki şiddetin azalması tane boyutunun önemli ölçüde azalması ile açıklanabilir. Pik pozisyonlarındaki değişim ise mekanik alaşımlama sonrasında kırmızı P'un kristal yapısı içerisinde oluşturulmuş gerilmeleri işaret etmektedir. Mekanik alaşımlama prosesinin yüksek enerjili bilyeli değirmen içerisinde gerçekleştirilmesi gerek ısının gerekse plastik deformasyonunda önemli ölçüde artmasına neden olmuştur. Böylelikle, P'un kristal yapısı içerisinde kusurlarda da önemli ölçüde artışların meydana geldiği anlaşılmaktadır.

Şekil 3.5.'deki KFC-24 numunesi için gözlenen XRD piklerinde 26° ve 44°de gözlenen peşin sıra pikler KNT'lerin varlığına işaretler. Bu numune için 15° ve 30° pikler ise numunede fosfor bulunduğunu gösterir. Bu da Fosfor/KNT kompozitinin KFG-24 numunesi için gözlenen XRD piklerinde 10-20° arasındaki ve 20-30° arasındaki ikili pikler fosforun karakteristik pikleridir. Yine bu piklerin yakınlarındaki ikili pikler ise karbon pikleridir. Bu da Fosfor/Grafen kompozitinin başarılı şekilde üretildiğini gösterir.



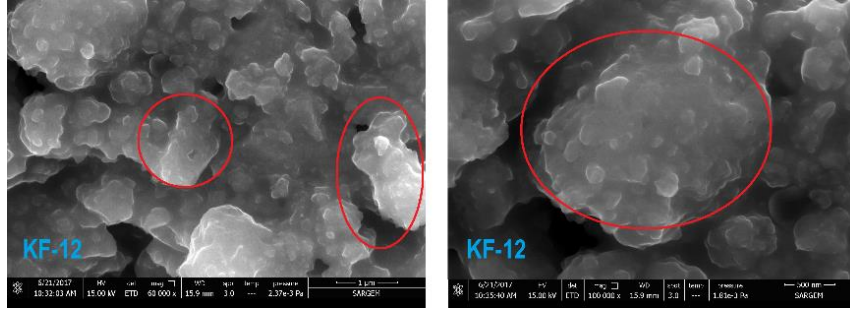
Şekil 3.5. KF-0, KF-12, KFC-24 ve KFG-24 numuneleri için XRD spektrumları.

Şekil 3.6.'da KF-0 numunesi için FE-SEM görüntüleri gözükmektedir. 15.000X ve 60.000X olmak üzere iki büyütme oranında bu analizler gerçekleştirilmiştir. KF-0 numunesi için tane boyutunun 5-10 μm civarında olduğu bu görüntülerden anlaşılmaktadır. Aynı zamanda taneler birbirinden daha iyi ayrılmış olup daha net şekilde seçilmektedir. 24 saatlik mekanik işlem uygulanan numune için tane boyutunun ise 250 nm'ye düştüğü gözlenmiştir. Bu verilere dayanarak mekanik öğütme süresiyle tane boyutu arasında ters orantılı ilişki saptanmıştır.



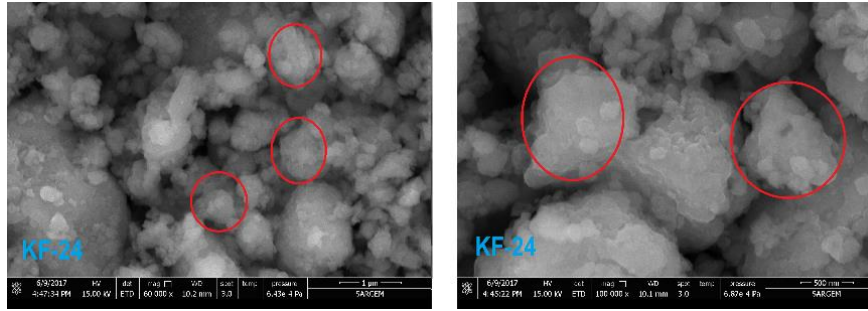
Şekil 3.6. KF-0 numunesi için, a) 15.000X büyütmede, b) 60.000X büyütmede FE-SEM görüntüleri.

Şekil 3.7.'de KF-12 numunesi için FE-SEM görüntüleri gözükmektedir. 60.000X ve 100.000X olmak üzere iki büyütme oranında bu analizler gerçekleştirilmiştir. 12 saat mekanik öğütme işlemi uygulanan numunenin tane boyutunun 1-2 μm 'ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Bu yapı için görüntülere bakıldığında daha ince olduğu ancak küçülmüş tanelerin ise mekanik alaşımlamaya bağlı olarak aglomere oldukları da görülmektedir.



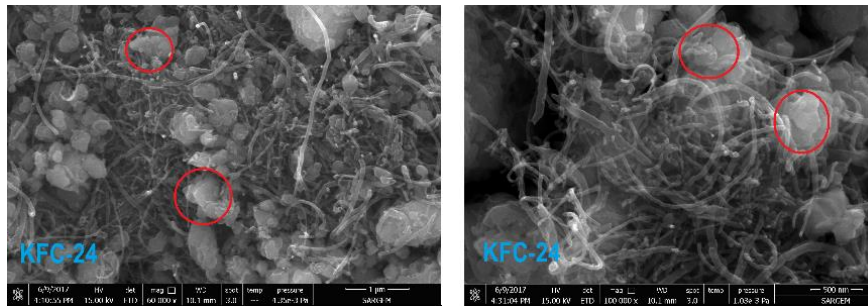
Şekil 3.7. KF-12 numunesi için, a) 60.000X büyütmede, b)100.000X büyütmede FESEM görüntüleri.

Şekil 3.8.'de KF-24 numunesi için FE-SEM görüntüleri gözükmemektedir. 60.000X ve 100.000X olmak üzere iki büyütme oranında bu analizler gerçekleştirilmiştir. 24 saat mekanik öğütme işlemi uygulanan numunenin tane boyutunun 500 nm'lere kadar düştüğü gözlenmiştir.



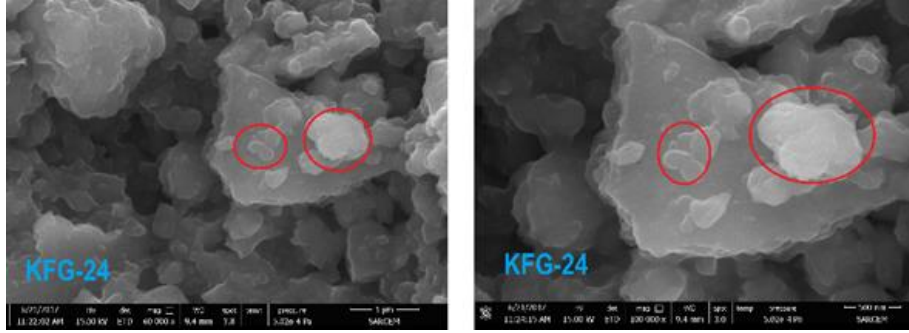
Şekil 3.8. KF-24 numunesi için a)60.000X büyütmede, b)100.000X büyütmede FESEM görüntüleri.

Şekil 3.9.'da ise KFC-24 numunesi için FE-SEM görüntüleri gözükmemektedir. 60.000X ve 100.000X olmak üzere iki büyütme oranında bu analizler gerçekleştirilmiştir. 24 saatlik mekanik alaşımlama işlemi uygulanan numunede fosforun KNT'lerin arasına yerleştiği gözükmemektedir. Kırmızı daire içine alınan bölümler fosforu temsil ederken, tüp benzeri yapılar KNT'lerden oluşmaktadır. Görüntülere bakıldığında araya yerleşen fosforun tane boyutunun 500 nm'ye kadar düştüğü gözükmemektedir.



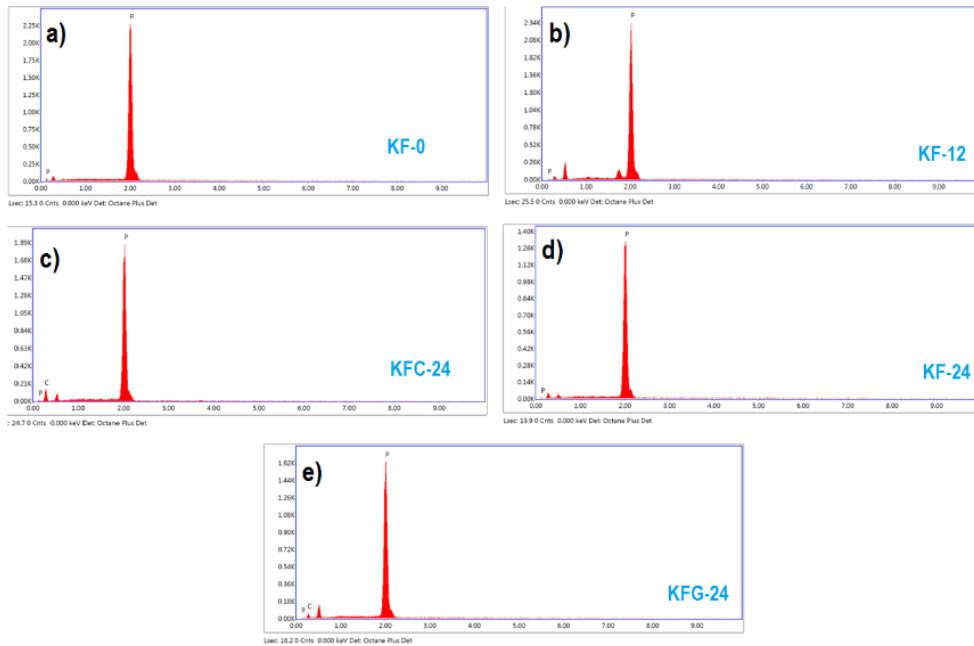
Şekil 3.9. KFC-24 numunesi için a)60.000X büyütmede, b)100.000X büyütmede FESEM görüntüleri.

Şekil 3.10.'da KFG-24 numunesi için FE-SEM görüntüleri gözükmektedir. 60.000X ve 100.000X olmak üzere iki büyütme oranında bu analizler gerçekleştirilmiştir. 24 saatlik mekanik alaşımlama işlemi uygulanan numunede fosforun grafen tabakaları arasına dekore olduğu görülmektedir. Kırmızı daire içine alınan bölümler fosforu temsil ederken, üzerine yerleştiği yaprak benzeri yapılar grafenlerden oluşmaktadır. Görüntülere bakıldığında araya yerleşen fosforun tane boyutunun 500 nm'ye kadar düştüğü gözükmektedir.



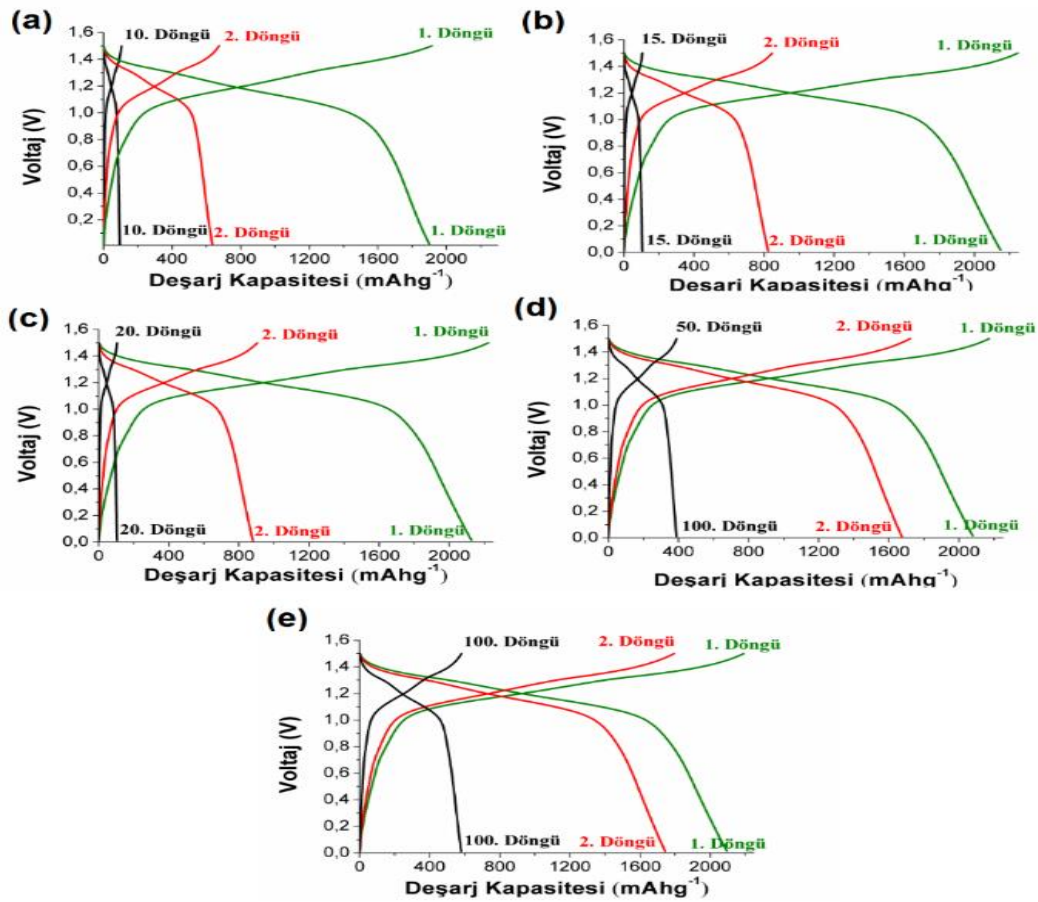
Şekil 3.10. KFG-24 numunesi için a)60.000X büyütmede, b)100.000X büyütmede FESEM görüntüleri.

FE-SEM görüntülerine incelendiğinde biliyeli öğütme işleminin süresi uzadıkça tane boyutlarının daha da küçüldüğü görülmektedir. Bu da nano boyutlu tane üretimi için öğütme süresini uzun tutmak gerektiği anlamına gelmektedir. Ancak öğütme süresi uzatıldıkça tanelerin aglomere olması gibi sorunlarla da karşılaşılabilir. Tane boyutunun incelmeye görüntünün netliğinde de bozulmasına neden olabilmektedir.



Şekil 3.11. Fosfor numuneleri için EDS analizleri.

Şekil 3.11.'de ise fosfor numuneleri için EDS analizleri verilmiştir. Şekil 3.11.(a), Şekil 3.11.(b), Şekil 3.11.(c) ve Şekil 3.11.(d)'de ticari fosfor ve mekanik olarak öğütülmüş fosfor numuneleri için EDS analizleri gözükmetedir. Bu numunelerde sadece fosfor elementi olduğundan fosfor piki bu numunede net bir şekilde belirir diğer küçük pikler ise karbon banttıan gelen karbonu temsil etmektedir. Şekil 3.11.(c) ve Şekil 3.11.(d) sırasıyla KFC-24 ve KFG-24 numuneleri için EDS analizleridir. Bu spektrumlardaki 2 KEV'lik bölüme denk gelen şiddetli pikler fosfor elementiyken küçük pikler ise 0-1 KEV'deki pikler ise karbonu göstermektedir. EDS spektrumunda pik şiddetinin artması element miktarıyla doğru orantılıdır. Yani numunelerin çoğunda fosfor miktarının karbon miktarından fazla olduğunu göstermektedir.

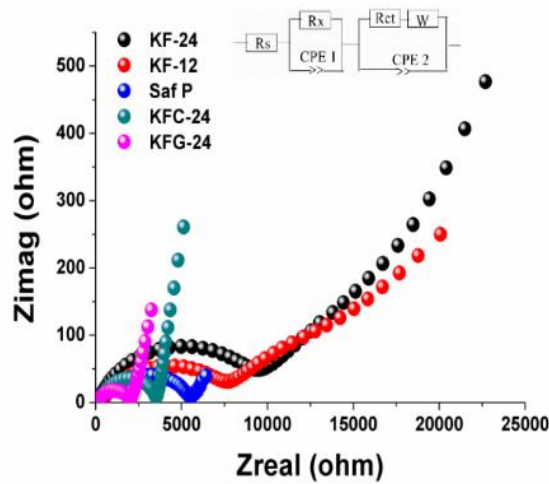


Şekil 3.12. Galvanostatik şarj/deşarj eğrileri, a) Saf P, b) KF-12, c) KF-24, d) KFC-24, e) KFG-24.

Şekil 3.12.'de fosfor numuneleri için galvanostatik şarjdeşarj eğrileri gözlenmektedir. Birinci çevrim sonucu fosfor esaslı anot malzemelerin tümünde 2000 mAh g⁻¹ üzeri değerlerde şarj kapasitesi elde edilmiştir. Ancak kristalin, fosfor ve öğütülmüş fosfor numunelerinden istenilen sonuçlar elde edilememiştir. Bunun sebebi fosforun hacim genişmesi nedeniyle elektrot içinde dağılması ve ilk çevrim sonrasında kapasite değeri kaybetmesidir. Bu aşamada kayda değer sonuçlar KFC-24 ve KFG-24 numuneleriyle elde edilmiştir. Bu numuneler için şarj

kapasitesi değerleri 1. çevrim sonunda neredeyse eşitken bu değerler yaklaşık 2200 mAh g^{-1} dir. 2. çevrim sonunda ise sırasıyla 1700 mAh g^{-1} ve 1600 mAh g^{-1} lık şarj kapasitesi değeri sağlamaktadır. 100. çevrim sonunda KFC-24 numunesi 400 mAh g^{-1} lık şarj kapasitesi değeri sağlarken KFG-24 numunesinin ise 550 mAh g^{-1} lık şarj kapasitesi değeri bulunmaktadır. Bu değerlere göre P/karbon kompozitleri hem numunelerin şarj/deşarj sırasında yapısını korur hem de sodyum iyon pillerde kullanılmak üzere üretilen anod malzemeleri için uygun çevrim kararlılığı sağlamaktadır.

Şekil 3.13. ise P numuneleri için Nyquist eğrilerini göstermektedir. Hem kırmızı fosfor hem kompozit için empedans eğrisi orta frekansta ve düşük frekansta iki yarım daireden oluşmaktadır. Bu yarım daireler bize yük transfer direnci (R_{ct})ve sodyum metali yüzeyinde oluşan (SEI) tabakası hakkında bilgi vermektedir. Kırmızı fosfor için bulunan R_{ct} 5400Ω 'dur. Sonrasında KNT ilave edilene bakıldığında R_{ct} 'nin 3570Ω 'a düştüğü gözlenmiştir. Grafen takviye edilmiş kırmızı fosfor numunesinin en iyi elektriksel iletkenlik gösterdiği gözlenmiştir. Yarım dairenin yarıçapıyla orantılı olan R_{ct} değeri Grafen takviye edilmiş fosfor numuneleri için 2014Ω olarak hesaplanmıştır. Bu da üretilen fosfor kompozitleri arasındaki en düşük değerdir ve P/Grafen kompozitlerindeki iletkenliğin yüksek olma sebebidir. Mekanik olarak öğütülmüş numunelerin empedans spektrumlarına bakıldığında R_{ct} oranı amorflaştırma miktarı arttıkça yarım dairenin çapının yani (R_{ct})'nin arttığı görülür. Bu değerler 12 saatlik öğütme uygulanan fosfor için 7655Ω iken 24 saatlik öğütmeye maruz bırakılmış numune için 9373Ω 'dur. Buradan amorflaştırılmış fosfor numuneleri için elektriksel iletkenliğin azaldığını anlaşılabilir.



Şekil 3.13. Fosfor numuneleri için Nyquist eğrileri.

3.3 Kalay ve Kalay Esaslı Elektrotlar

3.3.1 Saf Kalay Anot Elektrotları

Sodyum iyon pillerde umut vaat eden diğer önemli bir anot aktif malzemesi ise metalik kalaydır [61]. Sodyum iyon pillerde anot elektrotu olarak kullanıldıklarında, $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ bileşiği oluşturarak teorik olarak 847 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 Na_9Sn_4 , NaSn ve NaSn_5 bileşikleri yoluyla nihai $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ bileşiği elde edilir. Elde edilen sonuçlar yoğunluk fonksiyonel teorisi sonuçları ile de doğrulanmıştır [62].

Ancak, taramalı elektron mikroskobu (TEM) sonuçları elde edilen sonuçlar yukarıda belirtilmiş olan reaksiyon mekanizmaları tam olarak Na-Sn ikili denge diyagramı ile uyumlu değildir [63]. İkili denge diyagramlarında görülen Na_3Sn , NaSn_3 ve Na_9Sn_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 NaSn_2 bileşiği ve sodyumca zengin amorf Na_9Sn_4 ve Na_3Sn bileşikleri 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 [64] ve karboksimetil selüloz [65] 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 geliştirildiği görülmüştür [64-66]. Wang ve arkadaşları [65] 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 mAh.g^{-1} lık bir spesifik kapasite değeri elde edilmiştir. Wang ve arkadaşlarının [66] yapmış oldukları diğer bir çalışmada ise Sn/C nanokompozitleri, 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 [67]. Elektrokimyasal niteliklerin karbon matrisi ile iyileştirilememesinin temel nedeni partikül-elektrolit ara yüzeyinde 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 [68]. 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.

3.3.2 Kalay esaslı Ni_3Sn_4 anot elektrotları

1971 yılında Dey'in yapmış olduğu bir çalışmada organik bir elektrolit içerisinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonrasında lityum-metal alaşımlarının tersinir olarak oluşabileceği rapor edilmiştir [70]. 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 (Li_2Sn_5 , $LiSn$, Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 , $Li_{13}Sn_5$, Li_7Sn_2 ve $Li_{22}Sn_5$) [71-73]. Farklı kompozisyonlardaki Li_xSn alaşımları lityum ile elektrokimyasal reaksiyonlar sonrasında 0,66 V ile 0,38 V aralığında elde edilebilir [74]. 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 $Li_{22}Sn_5$ ($Li_{4.4}Sn$) bileşiği oluşur ve teorik olarak 993 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 [63,75]. 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 [63]. 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 Cu_6Sn_5 , MnSn_2 , FeSn_2 , CoSn_2 , ya da Ni_3Sn_2 şeklinde sıralanabilir [65-72,76]. Raporlanmış intermetalik bileşiklerin tümü ticari olarak kullanılmakta olan grafitten çok daha yüksek spesifik kapasite değerlerine sahiptir. Ni_3Sn_4 intermetalik bileşiği de çeşitli araştırma grupları tarafından çalışılmıştır [76,77]. Ancak, Ni_3Sn_4 intermetalik bileşiği ilk döngüde çok yüksek bir spesifik kapasite değeri vermiş olsa da çevrimsel ömrünün çok kısa olduğu rapor edilmiştir.

İlk döngü sonunda meydana gelen $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ oluşumu aşağıdaki reaksiyona bağlı olarak gerçekleşir [78];



İlk döngü sonunda gerçekleşen (3.3) reaksiyonu tersinir değildir ve sonraki basamaklarda ise reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşir;



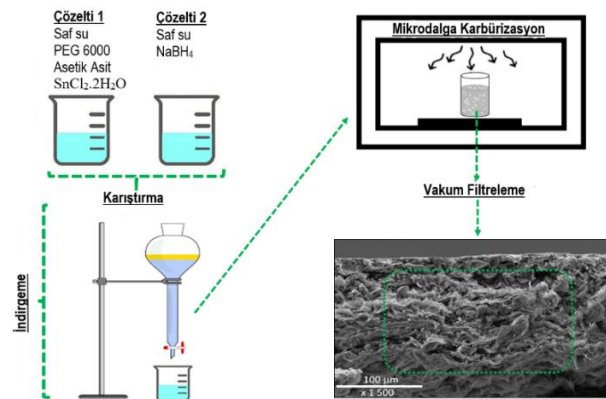
İkinci basamak ve sonrasında (3.4) reaksiyonuna bağlı olarak gerçekleşen elektrokimyasal prosesler sonrasında, elektrot hızlı bir şekilde saf Sn nano partiküllerininkine benzer şekilde gerçekleşmektedir.

Ni-Sn esaslı intermetalik bileşiklerin sodyum iyon pillerde anot olarak test edildikleri ile ilgili çok fazla yayın bulunmamaktadır. Ancak Liu ve arkadaşları Ni_3Sn_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. Yapmış oldukları çalışmada 1C şarj/deşarj şartları altında, ilk döngü sonunda 1082 mAh.g^{-1} lıkdeşarj kapasitesi, 300 döngü sonunda ise 384 mAh.g^{-1} lık 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 mAh.g^{-1} , 447 mAh.g^{-1} , 351 mAh.g^{-1} ve 276 mAh.g^{-1} kapasite değerleri elde edilmiştir [78].

3.4 Proje Kapsamında Sentezlenmiş Kalay Esaslı Elektrotlar

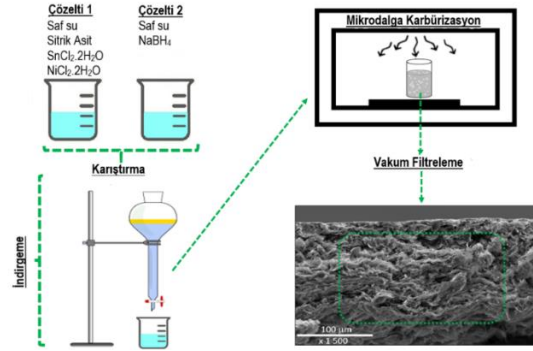
3.4.1 Kalay ve Kalay Esaslı Anot Elektrotların Sentezi

Kalay nano tozları kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bunun için ilk beherde 4,76 g kalay klorür $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, %98), 2,5 g polietilen glikol PEG 6000 (Sigma Aldrich), 5 ml asetik asit CH_3COOH (Merck), 100 mL saf su bulunan beher içerisinde hazırlanmış ve manyetik karıştırıcıda çözüne kadar karıştırılmaya bırakılmıştır. Başka bir beherde 100 mL'lik saf su içerisinde 2,5 g sodyum boro hidrür 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 3.14.'de kalay nano tozlarının üretim şeması verilmiştir.



Şekil 3.14. Sn nano tozlarının sentezlenmesi.

Ni_3Sn_4 intermetalik nano tozları kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. İlk beherde 2,25 g $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 5,5H_2O$ (Merck, >%99), 4,51 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (Alfa Aesar, %98) ve 4,75 g $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ (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 $NaBH_4$ (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 °C'de 12 saat sürede etüvde kurutulmaya bırakılmıştır. Şekil 3.15.'de Ni_3Sn_4 intermetalik nano tozlarının üretim şeması verilmiştir.



Şekil 3.15. Ni_3Sn_4 intermetalik tozlarının sentezlenmesi.

3.4.2 Sn ve Ni_3Sn_4 Nano Toz Yüzeylerinin Kurban SiO_2 Tabakası ile Kaplanması

Kimyasal olarak indirgenmiş olan Sn ve Ni_3Sn_4 nano tozlar bu yöntemde çekirdeği oluştururken tetraetil silikatın (TEOS) hidrolozi sonunda elde edilen SiO_2 kurban tabakası ise kabuğu bu yöntemde oluşturacaktır. Kurban 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 Ni_3Sn_4 nano tozları 240 mL saf su ve 40 mL'lik ethanol içerisinde hazırlanmış olan çözelti içerisinde 80 dk ultrasonikasyon işlemine maruz bırakılarak çözelti içerisinde homojen olarak dağılımları sağlanmıştır. Silika kaynağı olarak da ikinci bir çözelti 4 mL TEOS 30 mL etanol içerisinde çözünerek 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 kullanılarak sürekli 5 ile 11 arasında sabit tutulmuştur. Karışım sonrasında 12 saat oda sıcaklığında bekletilerek oldukça homojen ve yoğun bir SiO_2 tabakası nano tozların yüzeylerinde elde edilmiştir. Reaksiyon sonrası elde edilmiş tozlar santrifüjle yıkanarak

reaksiyon sonrası oluşması muhtemelen olan yan ürünler temizlenmiştir. Nihai olarak elde edilen tozlar vakum şartlarında 60°C'de 24 saat süre ile kurutulmuştur.

3.4.3 Mikrodalga Destekli Karbürizasyon Yöntemi

Mikrodalga 2,45 GHz frekansında çalışan elektromanyetik dalga yayan bir sistem olarak tanımlanmaktadır. Elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesi 1 cm ile 1 m arasındaki ölçekte yer almaktadır. Mikrodalga enerjisi absorbe ederek uyarılan moleküllerin sadece kinetik enerjileri artmaktadır. Böylece aktivasyon enerji engelini aşmak için gereken enerji sağlanmakta ve reaksiyon daha hızlı bir şekilde ilerlemektedir. Mikrodalga destekli kimya reaksiyonları spesifik bir maddenin (örneğin; çözücü veya katılan reaktifin) mikrodalga enerjisini absorbe ederek onu ısıya dönüştürmesi esasına dayanmaktadır.

Mikrodalgalar enerjisi numuneye 10^{-9} saniyede transfer etmekte ve mikrodalgayla uyarılan molekülün temel hale dönmesi yaklaşık 10^{-5} saniye sürmektedir. Görüldüğü gibi enerji transferi molekülün durulmasından daha hızlı olmaktadır. Mikrodalga ısıtma etkisi klasik yöntemle karşılaştırıldığında reaksiyon hızı 10 ile 1000 kat daha fazla olmaktadır. Daha yüksek sıcaklıkların kullanılması nedeniyle, reaksiyon zamanı sık sık saatlerden dakikalara kadar indirilmektedir.

Çoğu durumda reaksiyon zamanının en aza indirilmesi meydana gelebilecek istenmeyen reaksiyonları minimuma indirmektedir. Ayrıca yerel ısınma söz konusu olmadığı için reaktanların dekompoze olmasını da önlemektedir. Bütün bu sebeplerden dolayı mikrodalga yöntemiyle daha yüksek verimde ürün elde edilebilmektedir.

Mikrodalga destekli yöntem, homojen ve etkili bir ısıtmanın olması oluşabilecek istenmeyen reaksiyonları, reaktan ve ürünlerin bozulmasını minimuma indirmektedir. Bu durum daha az yan ürünün oluşmasına imkân vermesi nedeniyle daha saf reaksiyon ürünlerinin oluşumu söz konusu olmaktadır.

Bu çalışmada TEOS ile kaplanmış olan nano Sn ve Ni_3Sn_4 nano tozlarının yüzeyi yumurta sarısı-kabuk yapısını sağlayabilmek amacıyla ve elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında meydana gelecek olan hacimsel değişimleri engellemek amacıyla karbon ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi Milestone Rotosynth mikrodalga destekli fırında gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga destekli karbürizasyon işleminde karbon kaynağı olarak glikoz kullanılmıştır.

50 mL saf su içerisine 600 mg glikoz ($\geq 99,5\%$ - Sigma-Aldrich) eklenmiş ve tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu çözeltiye üretilen 150 mg nano Sn ve Ni_3Sn_4 nano tozları eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılmıştır.

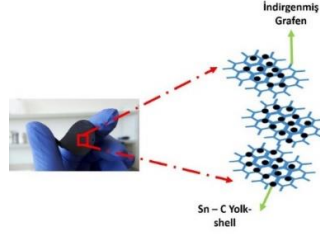
Mikrodalga işlem için sızdırmaz reaktöre süspansiyonlar, 100 mL'lik bir politetrafluoroetilen (PTFE) içine yerleştirilmiştir. Malzemeler 2,45 GHz bir magnetron frekansta, maksimum gücü 1000W ve 10 W darbe kontrollü güç fraksiyonlarında hidrotermal mikrodalga (Milestone ROTOSYNTH) kullanılarak karbürize edilmiştir. Sistem $22\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$ 'de $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $85\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar sonra $7\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$ 'de $85\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $145\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ve $14\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$ 'de $145\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $225\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar son olarak 5 dakika boyunca izotermik olarak $225\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga ışınması sırasında sıcaklık referans konteyner içine yerleştirilen bir termokupl ile kontrol edilmiştir. Karbonizasyon işleminden sonra, reaktör oda sıcaklığına soğutulmuştur ve karbonize edilen malzemeler PVDF filtresi ($0,45\text{ }\mu\text{m}$, Millipore) içinde mekanik bir vakum pompası kullanılarak süzölmüştür ve daha sonra nötr pH elde edilene kadar, saf su ile yıkanmıştır. Katı ürün, 12 saat boyunca $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakum altında kurutulmuştur.

3.4.4 Nano Toz Yüzeylerinden Kurban SiO_2 Tabakasının Çözündürülmesi

Elde edilen kompozit nano Sn ve Ni_3Sn_4 nano tozlarından yumurta sarısı/kabuk yapısının elde edilebilmesi için asit ile dağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. 80 mL hidroflorik asit (38-40%, Merck) içerisine 80 mL etanol (Merck) ve 40 mL su ilave edilmiştir. Söz konusu karışım içerisine sonrasında 150 mg Sn veya Ni_3Sn_4 nano tozları eklenmiştir. Elde edilen çözelti dağlama işleminin gerçekleştirilebilmesi için 12 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sonrasında vakum filtrasyon sisteminde pH 5 olana kadar saf su ile yıkanmıştır ve elde edilen yumurta sarısı/kabuk nano tozları 12 saat boyunca $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur.

3.4.5 Serbest Elektrot Üretimi

Bu çalışmada aktif takviye malzemesi olarak grafen kullanılmıştır ve Sn ve Ni_3Sn_4 nano tozlarından yumurta sarısı/kabuk yapısı grafen tabakalarının arasına Şekil 3.16.'da gösterildiği gibi dekore edilmiştir



Şekil 3.16. Grafen yaprakları arasına dekore edilmiş Sn@C yumurta sarısı-kabuk yapısı.

Serbest elektrot üretiminde 30 mg grafen oksit, 15 mg Sn veya Ni_3Sn_4 yumurta sarısı/kabuk modelindeki nano tozlar, 5.6 mL hidrazin hidrat, 2 tane kristal polivinil alkol (PVA) 50 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. İşlem görmüş olan çözelti vakum filtrasyon sistemi ile 16 mm'lik aparat yardımıyla süzölmüştür. Elde edilen serbest elektrot 60 °C'de 12 saat boyunca hava ortamında kurutulmuş ve Şekil 3.17.'de gösterilen serbest elektrotlar elde edilmiştir.



Şekil 3.17. Vakum filtrasyon işlemi sonrasında elde edilen yumurta sarısı-kabuk@grafen elektrotları.

3.4.6 Buton Pil Üretimi

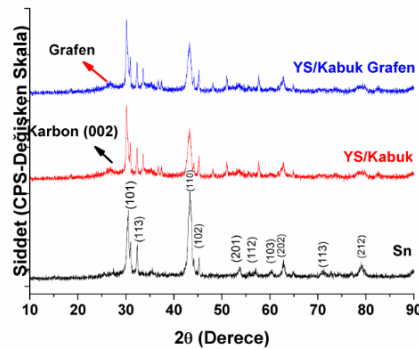
Elektrokimyasal testlerin yapılabilmesi için CR 2016 buton tipi piller eldiven kutusu içerisinde MBraun MB10 Compact marka argon gazı atmosferi altında üretilmiştir. Buton pil alt kapak, anot, katot, elektrolit, separatör ve yaydan oluşmaktadır. Pil üretimi için önce elektrolit hazırlanmıştır. Elektrolit 1 M $NaPF_6$ ve EC/DMC (1:1 hacimce) kullanılarak hazırlanmıştır. Separatör anot ve katodu birbirinden ayırarak kısa devre oluşumunu engellemek için kullanılmıştır. Alt kapak üzerine katot malzemesi metalik sodyum yerleştirilmiştir. Üzerine bir miktar elektrolit damlatılarak cam fiber separatör yerleştirilmiştir. Bir miktar elektrolit damlatıldıktan sonra bunun üzerine sırasıyla, 19 mm² 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.

3.4.7 Malzeme Karakterizasyonu

Numunelerin faz yapıları $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ile X-ışını difraksiyonu (XRD) (Rigaku D/MAX 2000 ince film ekli) ile analiz edilmiştir. Yüzey morfolojilerini incelemek için Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM, FEI QUANTA FEG 450) kullanılmıştır. Şarj ve deşarj çevrimi, 100 mA g^{-1} lik sabit akım yoğunluğunda 0.02 ve 2.5 V lik bir potansiyel aralığında 100 mA g^{-1} akım yoğunluğunda galvanostatik olarak analiz edilmiştir. Çevrimsel voltamogramlar (CV'ler), 0.02 ve 2.5 V arasında 0.5 mV s^{-1} tarama hızında bir elektrokimyasal cihaz (Gamry Instruments Reference 3000) yardımıyla kaydedilmiştir. Tüm elektrokimyasal testler oda sıcaklığı koşullarında gerçekleştirilmiştir.

3.4.8 Deneysel Sonuçlar

Şekil 3.18.'de sırasıyla sentezlenen kalay, yumurta sarısı-kabuk kalay kompozit ve grafen destekli yumurta sarısı-kabuk kalay kompozitin XRD paternlerini göstermektedir. Şekil 3.18.'den de görülebileceği gibi, XRD paternleri, Jiang ve arkadaşları tarafından da belirtildiği üzere, kafes sabitleri $a=0,5831 \text{ nm}$ ve $c=0,3182 \text{ nm}$ olan ve tetragonal faz yapısına sahip ve JCPDS 04-0673 kart numarası ile indekslenmektedir [79]. Paternlerden de görülebileceği üzere herhangi bir oksitlenme ya da empürite piki kimyasal indirgeme sonucu elde edilen yüksek safiyete sahip Sn elektrotunda gözlemlenmemiştir. Ancak kalay piklerinin yoğunluğundaki azalış karbürizasyon işlemine dayandırılmaktadır. Sn nano partiküllerin yüzeyleri üzerinde elde edilen kristalin karbon yapısını belirten karakteristik (002) piki elde edilmiştir.

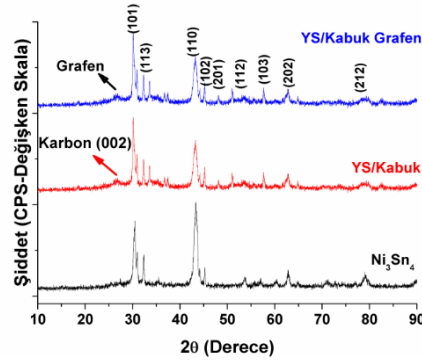


Şekil 3.18. Nano Sn, Sn@C yumurta sarısı-kabuk ve Sn@C@Grafen yapılarının X-ışınları paterni.

Bunun yanı sıra, yumurta sarısı-kabuk yapısına sahip Sn@grafen elektrotlardan elde edilen XRD paternleri, grafen düzlemlere karşılık gelen $26,5^\circ$ de karakteristik bir piki görülmektedir. Elde edilen pik, d002 düzlemler arası mesafenin indirgeme sonrasında $0,769 \text{ nm}$ 'ye

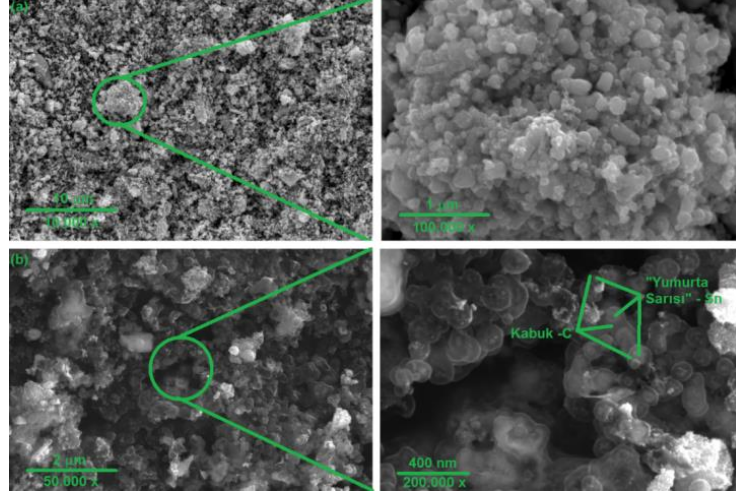
genişletildiğini göstermektedir. Zhang ve arkadaşlarının çalışmasına göre 24,5°'deki pikin, grafen oksitten indirgendikten sonra oksijen içeren fonksiyonel gruplara ait olduğu raporlanmıştır [80].

Üretilen Ni_3Sn_4 , $Ni_3Sn_4@C$ yumurta sarısı-kabuk ve $Ni_3Sn_4@C@grafen$ nanoyapılı anot elektrotların faz bileşenleri ise Şekil 3.19.'da gösterilmiştir. Şekil 3.19.'den de görüleceği üzere, yüksek saflıkta intermetalik Ni_3Sn_4 fazı kimyasal indirgeme yöntemi sonrasında başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Yüksek difraksiyon pikleri, intermetalik Ni_3Sn_4 (JCPDS Kart No: 65-4553) ile eşleştirildiğinde yapının yüksek saflıkta olduğu görülmektedir. Ni_3Sn_4 'ün ayırt edici difraksiyon pikleri (101) düzlemini belirtmektedir. Ancak sentezlenen Ni_3Sn_4 'ün pik yoğunluğu mikrodalga hidrotermal karbürizasyon ve vakum filtrasyon yöntemleri ile karbon tabakası ve grafen yapısını birleştirme sonrası azaldığı gözlemlenmiştir. 26,5° civarındaki geniş pikler hem karbon tabakasının hem de grafenin varlığına atfedilmektedir.



Şekil 3.19. Nano Ni_3Sn_4 , $Ni_3Sn_4@C$ yumurta sarısı-kabuk ve $Ni_3Sn_4@C@grafen$ yapılarının X-ışınları desenleri.

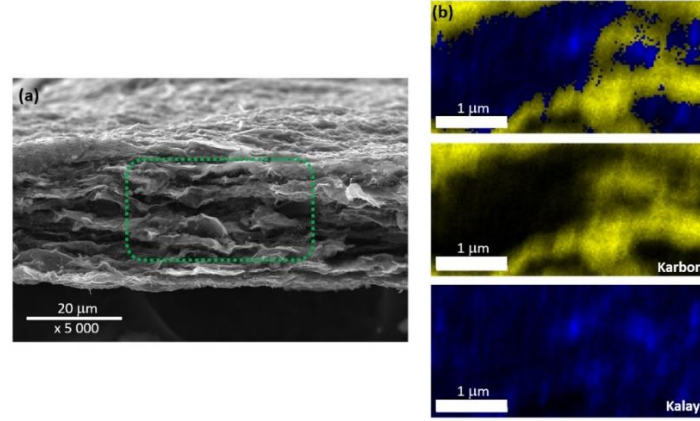
Şekil 3.20., kimyasal indirgeme işlemi sonrasında elde edilen kalay nano partiküllerin alan emisyonlu taramalı elektron mikroskop (FE-SEM) görüntülerini göstermektedir. Sentezlenen nano partiküllerin ortalama tane boyutu dağılımı 40-120 nm arasında değişkenlik gösterdiği ve farklı büyüklüklerde yapı içerisinde dağılım gösterdiği görülmektedir. Kalay nano partiküllerin bu dağılımı çekirdeklenme süreleri boyunca meydana gelen çoklu çekirdeklenme olaylarına atfedilmektedir [81].



Şekil 3.20. (a). Sn ve (b). Sn@C yumurta sarısı-kabuk anot elektrotların FE-SEM görüntüleri.

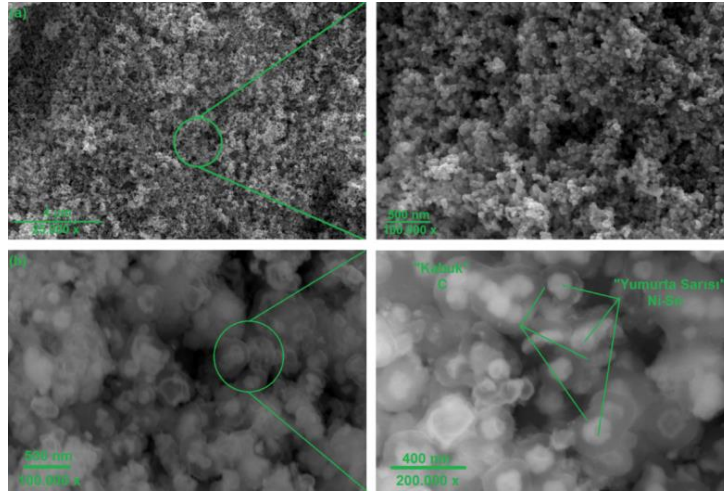
Şekil 3.20.(b).’de yumurta sarısı-kabuk yapısına sahip Sn kompozit anot elektrotun FE-SEM görüntüleri gösterilmektedir. Yapılar küresel şekildedir ve yaklaşık 160 nm tane boyutuna sahiplerdir. Şekil 3.20.(b).’de gösterilen yumurta sarısı-kabuk modelinde nano kristalin kalay partikülleri boşluklu bir 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 genleşmelere karşı yüksek direnç sağlayacaktır [84,85].

Yumurta sarısı-kabuk yapısına sahip kalay ve grafen serbest elektrotların morfolojik çalışmaları Şekil 3.21.’de gösterilmektedir. Şekil 3.21.’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. Ayrıca, grafen serbest elektrotlar mekanik olarak kararludur ve demetler arası Van der Waals kuvvetleri ile kendi kendine durabilmektedir. Grafen tabakaları aynı zamanda tabaka içinde mekanik olarak birbirleri ile kenetlenmiş durumdadır.

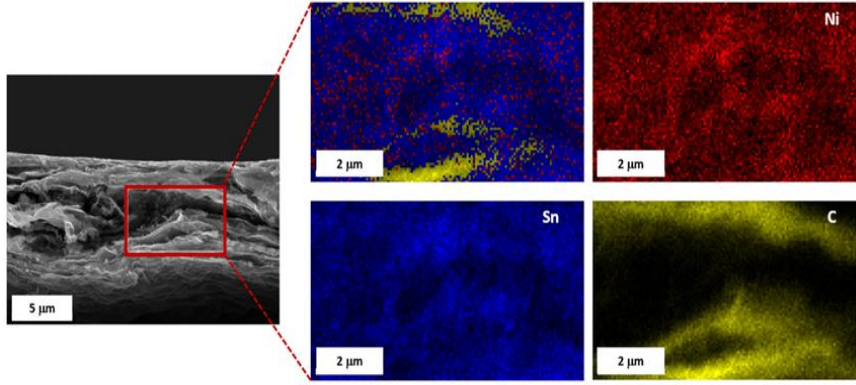


Şekil 3.21. Sn@C yumurta sarısı-kabuk@grafen serbest elektrotlarına ait noktasal haritalama analizleri.

Kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak üretilen nikel-kalay alaşımının morfolojisini Şekil 3.22.'de sunulmaktadır. Şekil 3.22.(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 3.22.(b).’den görüldüğü üzere, SiO₂ kaplama ve takiben basit mikrodalga hidrotermal karbürizasyon işlemi sonrası karbon kabuk ve yumurta sarısı olan Ni₃Sn₄ nano partiküller başarılı bir şekilde üretilmiştir.



Şekil 3.22. (a). Ni₃Sn₄ ve (b). Ni₃Sn₄@C yumurta sarısı-kabuk anot elektrotların FE-SEM görüntüleri.

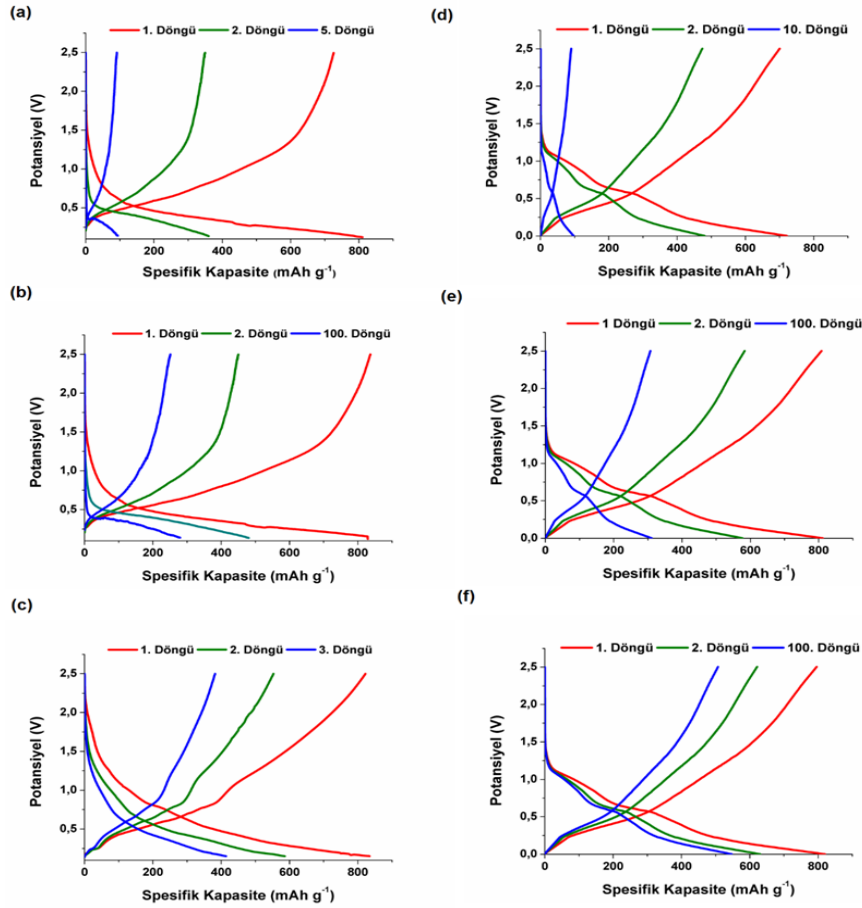


Şekil 3.23. $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}$ yumurta sarısı/kabuk@grafen serbest elektrotlarına ait noktasal haritalama analizleri.

Şekil 3.23.'de ise $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}$ @grafen serbest elektrotun FE-SEM ve EDS kesit görüntülerini gösterilmektedir. İyi dağılıma sahip $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}$ nano yapılar grafen nano yapraklar arasına başarılı bir şekilde dekore edildiği açık olarak gözlemlenmektedir. Şekil 3.23.'deki EDS analizi $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}$ hibritlerinin dağılımını karakterize etmek için yapılmıştır. Şekil 3.23.'de görüldüğü gibi, $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}$ hibritler grafen tabakaların yüzeyinde düzgün bir şekilde dağılmıştır. $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}$ 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 $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}$ kompozit yapısının, elektrolit erişilebilirliğini arttıran düzlem dışı gözenekli sandviç yapılar neden olacak şekilde grafen katmanları arasında düzgün bir şekilde birleştirilmiştir.

Şekil 3.24.(a)., (b). ve (c).’de Sn, Sn@C ve Sn@C@grafen anot elektrotlarının ve Şekil 3.24.(d)., (e). ve (f).’de ise sırasıyla Ni_3Sn_4 , $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}$ yumurta sarısı-kabuk ve $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}$ @grafen anot elektrotlarının galvanostatik şarj ve deşarj eğrilerini görülmektedir. Tüm anot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri (1C) sabit akım yoğunluğunda ve 0,02 ile 2,5 V arasında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.24.(a). ve (b).’den de görülebileceği üzere saf nano Sn tozunun ve Sn@C yumurta sarısı-kabuk nanopartüküllerinin çevrim performansları hacimsel genişlemeye 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 3.24.(c).’den de görülebileceği üzere Sn@C@grafen serbest elektrotlarının başlangıç şarj kapasitesi 835 mAh g^{-1} olarak elde edilmiştir. Sn@C yumurta sarısı/kabuk ve saf Sn tozunun ilk deşarj kapasiteleri sırası ile 830 mAh g^{-1} ve 810 mAh g^{-1} olarak elde edilmiştir İlk çevrimdeki spesifik kapasite, sodyum alaşımlama ve de-alaşımlama sırasında elektrotun yüzeyinde oluşan katı elektrolit ara yüz (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 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 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 grafitin yumurta sarısı-kabuk üzerinde sinerjik enerjisinden dolayı Sn@C@grafen nanokompozit elektrotlarının performansı geliştirilmiştir.



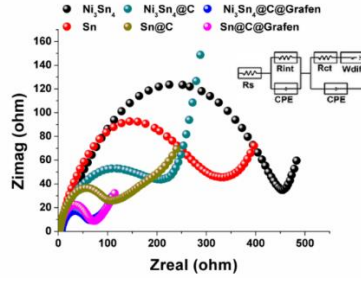
Şekil 3.24. (a). Sn, (b). Sn@C ve (c). Sn@C@grafen, (d). Ni₃Sn₄, (e). Ni₃Sn₄@C ve (f). Ni₃Sn₄@C yumurta sarısı-kabuk@grafen anot elektrotların galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.

Şekil 3.24.(d).’de görülebileceği üzere saf Ni₃Sn₄ nano partiküllerinden yapılmış elektrotlar başlangıç ve 10. çevrim sonunda sırasıyla 721 mAh g^{-1} ve 97 mAh g^{-1} ’lik spesifik birdeşarj kapasitesi göstermiştir. Önceki çalışmalarda, anot yüzeyi üzerinde bir SEI tabakası oluşumu neticesinde elektrotun parçalanmasıyla sonuçlanan geniş elektrolit/anot ara yüzeyi ve

dealaşım işlemi esnasında kaynaklanan mekanik problemler gibi çeşitli faktörlerden dolayı nano yapılı kalay anotların kötü çevrim performansı sergilediği belirtilmiştir [86,87,88]. Nano yapılı anotların zayıf çevrimsel davranışı, pratik sodyum iyon bataryalar için enerji kapasitesinde keskin bir düşüşe neden olmakta, bu yüzden nano boyutlu kalay anodun ticarileştirilmesini engellemektedir.

Bunun yanı sıra, $Ni_3Sn_4@C$ yumurta sarısı-kabuk ve $Ni_3Sn_4@C@grafan$ numuneleri, saf Ni_3Sn_4 nano partikülleri ile karşılaştırıldığında daha iyi bir çevrim davranışı sergilemiştir. 100 çevrimden sonra sırasıyla 311 mAh g^{-1} ve 547 mAh g^{-1} 'lik bir spesifik deşarj kapasitesi sergilemişlerdir. Benzersiz yumurta sarısı-kabuk yapısı ve grafen katmanları, Ni_3Sn_4 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 Ni_3Sn_4 anodun yapısal kararlılığını artıran nano Ni_3Sn_4 için güçlü matrisler sağlamaktadır. Sonuç olarak, $Ni_3Sn_4@C@grafan$, çevrim ömrünü ve performansını büyük ölçüde geliştirmiştir.

Elektrolit çözeltisi ve elektrot arasındaki ara yüzey reaksiyonlarını incelemek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılmaktadır. Sn, Sn@C yumurta sarısı-kabuk, Sn@C@grafan, Ni_3Sn_4 , $Ni_3Sn_4@C$ yumurta sarısı-kabuk ve $Ni_3Sn_4@C@grafan$ numunelerinin empedansları çevrimler başlamadan önce elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile ayrıca araştırılmış ve sonuçlar Şekil 3.25.'de verilmiştir. EIS analizinden elde edilen veriler aynı zamanda Şekil 3.25.'deki 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 ara yüzündeki şarj transfer direncini (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 3.25.'in iç kısmına ilave edilmiş sabit bir faz elementi (CPE) ile de devre tamamlanmıştır. Şekil 3.25.'den de anlaşılacağı üzere, yüksek-orta-frekans bölgesinde $Ni_3Sn_4@C@grafan$ elektrotu için yarı dairenin çapı sentezlenmiş diğer numunelerden daha küçüktür. Bu ise $Ni_3Sn_4@C@grafan$ numunesinin daha üstün hız performansına sahip olduğunu göstermektedir. Hem karbon kabuğu hem de grafen tabakası, $Ni_3Sn_4@C@grafan$ elektrotundaki temas ve şarj transfer direncini azalmasından dolayı elektrik iletkenliğini önemli ölçüde arttırmıştır.



Şekil 3.25. Sn, Sn@C yumurta sarısı-kabuk, Sn@C@grafen, Ni₃Sn₄, Ni₃Sn₄@C yumurta sarısı-kabuk ve Ni₃Sn₄@C@ grafen nano yapıları anot elektrotlarının EIS analizleri.

Çevrimler başlamadan önce Cu₆Sn₅, Cu₆Sn₅@C ve Cu₆Sn₅@C@grafen yapılarının Nyquist eğrileri Şekil 3.32.'de gösterilmektedir. Elektrotların R_s (9.271, 6.180 ve 2.157 ohm) değerleri arasında küçük bir fark vardır. R_{ct} değeri, karbon kaplandıktan ve grafen katmanları arasında dekore edildikten sonra 467.35, 310.61 ve 232.38 ohm olarak belirlenmiştir. Genel olarak, Na-iyon pillerde bir anot malzemesi olarak, R_{ct} değeri, parçacıklar arası temas gibi kompozit anottaki parçacıkların sıkışmasını yansıtmaktadır.

BÖLÜM 4. PROJE KAPSAMINDA UCA, KIT ve SAU TARAFINDAN GERÇEKLEŞTİRİLMİŞ ORTAK ÇALIŞMALAR

4.1 Giriş

Son yıllarda güneş ve rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir ve temiz enerjiye olan ilgi, özellikle fosil yakıtların giderek tükenmesi ve özellikle de çevre üzerindeki kötü etkilerinin fark edilmesinden dolayı artmıştır [87]. Bu amaçla, verimli, uygun maliyetli enerji depolama cihazlarının gerekliliği çok önemli hale gelmiştir [46].

Dünya çapında teknolojiye, lityum iyon piller temel alınmaktadır. Yüksek hacimsel ve kütleli enerjileri, dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları, tabletler ve plug-in hibrid araçlar gibi mobil cihazların çoğuna güç sağlamaktadır [94]. Bu teknolojinin ana bileşeni olan lityumun, yer kabuğunda çok miktarda bulunmaması ve eşit şekilde dağılmamasından dolayı gelecekte fiyatlarının arttıracağı anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, bu teknolojiye olan talep katlanarak artmaktadır; bu, elektrokimyasal araştırma topluluğuna bu eksikliği karşılayacak bir çözüm bulmak için büyük bir görev yüklemiştir [95].

Sodyum, güvenli olması, her yerde sınırsız ve tükenmez kaynaklarının bulunması (yer kabuğunun dördüncü en bol elementi) ve dolayısıyla düşük maliyetli olmasından dolayı büyük ilgi görmektedir [3]. Bununla birlikte, sodyum (1.02), lityum (0.76) ile karşılaştırıldığında büyük bir iyonik yarıçapa sahip olmasına rağmen, periyodik tabloda aynı grupta buldukları için lityumun elektropozitif doğasına benzer bir uyumluluk ve özellik göstermektedir. Ayrıca, sodyum, tabakalı oksitler oluşturma eğilimine sahiptir ve teknoloji maliyetini en aza indirmeye katkıda bulunan, alüminyum ile alaşımlama yapmama avantajını sunmaktadır [47].

2010'dan günümüze kadar, sodyum elektrot malzemeleriyle ilgili birçok yeni bileşim, yeni nesil sodyum iyonu bataryaları (SIB'ler) için uygun bir ürün ortaya çıkarmak amacıyla araştırılmıştır [6,95]. Na_xMO_2 genel formülüne sahip tabakalı oksitler, açık difüzyon yolları ve katyon karışımı önleme yeteneği sayesinde yüksek kapasite ve kapasite oranı nedeniyle büyük ilgi görmektedir [95]. Tabakalı oksitlerin polimorfları, genellikle sodyum stokiyometrisi $0.6 < x < 0.7$ olduğunda kararlı P2 ve yüksek sodyum bileşiminden elde edilen O3 şeklinde sınıflandırılmaktadır. Sodyum, sırasıyla prizmatik veya oktahedral olmak üzere iki tipte yer alabilir. Delmas'ın terminolojisine göre, sodyum koordinasyonundan sonraki sayı, O3 durumunda ABCABC'yi ve P2 tipi yapıda bir ABAB istif dizisini izleyen oksijen düzenlerini ifade etmektedir [96]. Tüm yapılar sentez koşullarına, sodyum içeriğine, kalsinasyon koşullarına ve ısı atmosferine

bağlıdır [97,98]. $P2-Na_xMO_2$ deki sodyum difüzyon mekanizmasının elektrokimyasal prostedeki farklılıktan dolayı $O3$ 'den açık bir şekilde farklılık gösterdiği bahsedilmeye değer bir durumdur. Aslında, $P2$ yapısı Na_e ve Na_f olarak belirtilen iki ayrı trigonal-prizmatik alan sergilemektedir. Na_e alan prizması, MO_6 oktahedra ile kenar paylaşımlı iken, Na_f ise MO_6 oktahedra ile yüzey paylaşımlıdır [6]. İyonik bileşiklerin kristal yapılarını tanımlayan Pauling kurallarına göre, bir kristal yapıdaki iki anyon polyhedranın paylaşımlı yüzleri, karalılığı azaltmakta ve daha yüksek enerji sağlamaktadır. Bu nedenle, Na_e alanlarının Na_f alanlarına kıyasla daha kararlı olması beklenmektedir. Buna rağmen, şimdiye kadar $P2$, çevrimsel ve tersinir kapasite açısından $O3$ 'den daha iyi performans sergilemektedir [44,99]. Yapısal bir bakış açısından, prizmatik bölgelerdeki difüzyon mekanizması, bir alandan komşu alana açık bir kare vasıtasıyla sodyum atlatmasından oluşmaktadır. $P2$ tipi yapısının aksine $O3$ yapısındaki oktahedral bir alandan komşu oktahedral alana sodyum göçü, bir tetrahedral pencere vasıtasıyla gerçekleşmektedir. Çünkü doğrudan zıplama yüksek aktivasyon enerjisi gerektirmektedir. Bu yüzden, özellikle büyük sodyum iyonu boyutu elektrostatik itmeyi arttırmaktadır [6].

Tek katmanlı oksitler, farklı geçiş metalleri NaT_MO_2 ($TM = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) ile geniş çapta incelenmiştir [96, 100-103]. Bu araştırmalar, elektrokimyasal performansta şiddetli azalmaya neden olan çoklu potansiyel platolarının bu malzemelerin şarj/deşarj profillerini gösterdiğini ortaya koymuştur [95]. Yukarıdaki bahsedilen sorunu önleyebilmek için $NaFe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ [104], $Na_{2/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3}O_2$ [105], $NaMn_{1/2}Co_{1/2}O_2$ [106], $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ [107], $Na_{0.5}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ [108] ve $NaFeO_2-NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$. [109] gibi birçok sağlam çözüm girişimi gerçekleştirilmiştir.

Bu katot malzemesi, birinci ve ikinci dereceden geçişlere ayrılmış birçok potansiyel adımı göstermektedir [96]. Kobalt ve diğer geçiş metalleri ile $Na_{2/3}Co_{2/3}Mn_{2/9}Ni_{1/9}O_2$ [97,100], $NaFe_{0.5}Co_{0.5}O_2$ [110,111] ve $Na-Ni_{1/3}Co_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ [112] gibi birçok kombinasyon test edilmiştir. Bu çalışmada, kobalt yerine, $P2$ yapısını etkilemeden geçiş metali tabakasındaki homojen birleşmeyi sağlayan, kobalt ile benzer iyonik çapa sahip ve umut verici özellikler gösteren az miktarda titanyumun (%5) kullanılmasına karar verilmiştir [113]. Pek çok makale titanyumun yapı kararlılığındaki rolünü anımsatmaktadır. Wang ve arkadaşları titanyumun $O3-NaNi_{0.5}Mn_{1-x}Ti_xO_2$ üzerindeki etkisini incelemiştir [114]. Stokiyometrik olarak 0.3 titanyum kullanımı ile yapıdaki kapasite düşüşünün azaltılabileceğini ve Ti ilavesi ile $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 'de gözlemlenen tersinmez çok fazlı alanların ortadan kalkabileceğini göstermişlerdir. Başka bir çalışmada, Yoshida ve arkadaşları, $P2-Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ yapısının elektrokimyasal

performansını artırmak için yapı içerisine belirli stokiyometrik oranda silisyum ilave etmiş ve elde edilen $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Ti}_{1/6}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ yapısı 127 mAh g^{-1} 'lik tersinir kapasite göstermiştir [115].

Bu çalışmada, kobalt titanyum kombinasyonunu ile yeni nesil SIB'lar için kullanılacak en iyi kompozisyonu ortaya koyma çalışmaları yapılmıştır. $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ malzemesinin elektrokimyasal sodyumlama/desodyumlama sırasında 4.2 V'a kadar P2 yapısını oluşturduğunu göstermek için in-situ senkrotron X-ışınları kırınımı (XRD) kullanılmıştır. Bu malzeme, azaltılmış sayıda plato ile birlikte 119 mAh g^{-1} 'lik bir başlangıç deşarj kapasitesi göstermiştir. Ex situ Na magic-angle-spinning (MAS) NMR, dealaşım sırasında sodyumun lokal çevresini araştırmak için kullanılmıştır [106]. Bu malzemenin kararlılığının kanıtı, bu sonuçların bir araya getirilmesi temelinde tartışılmıştır.

4.2 Deneysel Çalışmalar

$\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ tozu katı hal yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. İlk olarak stokiyometrik miktarlarda Na_2CO_3 , $\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve TiO_2 kimyasalları (tümü%98'i aşan saflıkta Aldrich'den) 45 dakika boyunca 450 rpm'de bilyeli değirmen kullanılarak karıştırılmış ve daha sonra bir hava atmosferi altında 12 saat boyunca 600 °C'de ısıtılma tabi tutulmuştur. Elde edilen toz tekrar bilyeli değirmene konulmuş ve havada 12 saat boyunca 900 °C'de kalsine edilecek bir fırına nakledilmiştir. Son olarak, elde edilen ürün, havadaki kirlilikleri önlemek için argonla doldurulmuş eldiven kutusunda (H_2O , $\text{O}_2 < 1$ ppm) muhafaza edilmiştir.

İncelenen tabakalı oksitin kristal yapısı ve saflığı, $2\theta=10-80^\circ$ aralığındaki $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ geçiş modunun Cu $\text{K}\alpha$ radyasyonunda ve Debye-Scherrer geometrisinde bir STOE STADI P difraktometresi (Mo $\text{K}\alpha 1$ radyasyonu, $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$, odaklama Ge (111) monokromatör) ile tespit edilmiştir. Tabakalı oksitler açık yapılı ve neme duyarlı olduğu için, herhangi bir kirliliği önlemek için kapton filmine dayanan bir numune tutucu kullanılmıştır. Elde edilen kırınım modelinin profil eşleştirmesi, FULL-PROF yazılımı kullanılarak Rietveld yöntemi ile yapılmıştır. Saf malzemenin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji-dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX; SEM GEMINI 1530) ile değerlendirilmiştir.

Elektrokimyasal mekanizmayı açıklamak için in situ difraksiyon incelemeleri, İspanya'nın Barcelona şehrinde gerçekleştirilmiştir [128]. Kırılma verilerini $2\theta=0^\circ-40^\circ$ aralığında kaydetmek için MYTHEN 1D pozisyona duyarlı dedektör kullanılmıştır. Şiddet için yeterli veri elde etmek için model başına 40 sn'lik bir pozlama süresi seçilmiştir [117]. Uygulanan ışın enerjisi, $\lambda=0.41336 \text{ \AA}$ 'ya karşılık gelmiştir. In situ incelemelerinde cam pencere (çap=5 mm) CR2025

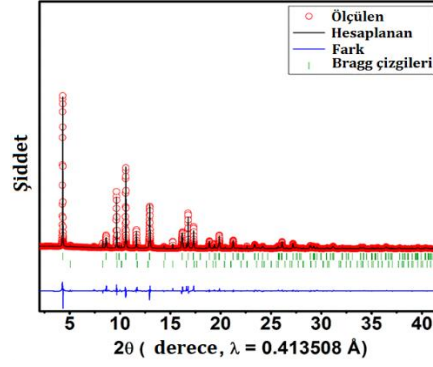
düğme tipi hücreler (kalınlık= 2,5 mm) [129] kullanılmıştır. Katı hal ^{23}Na NMR spektroskopisi, 2 μs de $\pi/2$ 'lik bir darbe uzunluğu ile 52.9 MHz'lik bir Larmor frekansına karşılık olarak 4.7 T'lik bir manyetik alanda Bruker Avance spektrometresi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Spektrumu elde etmek için bir dört kutuplu eko dizisi $[(\pi/2)x-\tau-(\pi/2)y-\tau-\text{acq.}]$ kullanılmıştır. Toplam 256 geçiş 2 saniyelik geri dönüşüm gecikmesiyle ölçülmüştür. Bu değer, tüm sıcaklıklar için 5T1'in üzerindedir. Spektrumlar, 0 ppm'de 1 M NaCl sulu çözeltisinde elde edilmiştir. ^{23}Na gevşeme süreleri T1, bir ters pulse dizisi ile elde edilmiştir.

P2- $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin pozitif elektrotları, argonla doldurulmuş eldiven kutusunda düğme tipi pillere dönüştürülmüştür. Katot filmi, %80 aktif malzeme, elektronik iletkenliği artırmak için %10 karbon karası ve filmin mekanik özelliklerini artırmak için çözücü olarak N-methyl-2-pyrrolidone içinde %10 poly(vinylidene difluoride) karışımından yapılmıştır. Süspansiyon, alüminyum folyo üzerine sıvanarak 80 °C'de gece boyunca kurutulmuş ve daha sonra elektrotlar, 13 mm çapındaki parçalara kesilip 110 °C'de vakumlu bir fırın içinde kurutulmuştur. Aktif elektrot malzemesinin ortalama ağırlığı 2.5 mg olarak ölçülmüştür. Karşit ve referans elektrotlar olarak, metalik sodyum kullanılmıştır. Seperatör olarak, iyonik hareketlilik kolaylaştıran cam elyaf (Whatman GF/F) kullanılmıştır. Hücreler, bir VMP3 (Biyolojik) batarya test sistemi ile oda sıcaklığında C/10 oranı kullanılarak (bir sodyum iyonu uzaklaştırmak için 10 saat gerekmektedir) galvanostatik olarak şarj ve deşarj edilmiştir. Potansiyel aralık 2-4,2 V aralığı seçilmiştir.

4.3 Deneysel Sonuçlar

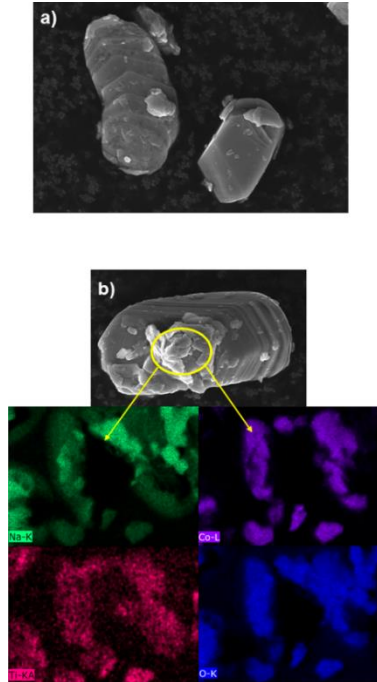
4.3.1 Yapısal ve Morfolojik Çalışmalar

Şekil 4.1., saf $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin XRD sonuçlarını göstermektedir. XRD desenindeki tüm pikler, P63/*mmc* uzay grubunda ki hegzagonal P2 yapısıyla uyuşmaktadır. Burada safsızlık olarak ortaya çıkan ilave pikler, kobalt oksitin az miktardaki (%1) yapıda bulunduğunu işaret etmektedir. $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin XRD desenlerinden elde edilen hücre parametreleri ve birim hücre hacmi sırasıyla $a=2.83168$ (8) Å, $c=10.99038$ (7) Å ve $V=76.319$ (5) Å³ olarak hesaplanmıştır. Titanyumun iyonik yarıçapı ($r_{\text{Ti}^{4+}}=0.605$ Å) kobaltinkinden ($r_{\text{Co}^{3+}}=0.53$ Å) daha büyük olduğu için, titanyum oluşumu sonucu kafes parametresinin (a) artması beklenmektedir. Bu değer ($a=2.83168$ Å) yapılan çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmektedir. Gerçekte $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ ve $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ için kafes parametreleri sırasıyla $a=2.8287$ Å [118] ve $a=2.8326$ Å olduğu bilinmektedir [113].



Şekil 4.1. $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin gözlemlenen ve hesaplanan XRD modelleri: deneysel veriler (kırmızı halkalar), hesaplanan model (siyah çizgi), Bragg konumları (yeşil çubuklar) ve fark eğrileri (mavi çizgi).

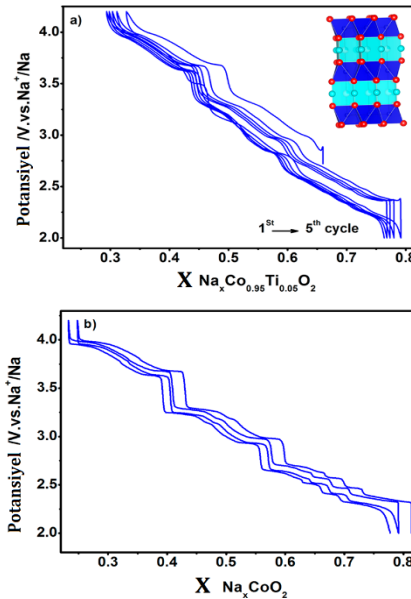
Şekil 4.2., saf malzemenin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM mikroyapılarını göstermektedir. Burada malzemedeki pul benzeri morfoloji ve aglomere tanecikler görülmektedir. Hekzagonal şeklin, yukarıda bahsedilen uzay grubuyla iyi bir uyum içinde olduğu görüntülerden anlaşılmaktadır. Taneciklerin yüzeyindeki bazı pürüzlü bölgelerin varlığı, analiz sırasında malzemenin atmosfer (hava) ile etkileşiminin bir sonucu olarak oluşan sodyum karbonata atfedilmiştir [97, 113]. Şekil 4.2.'de gösterilen EDX analizi, saf malzemedeki sodyum ve geçiş metallerinin dağılımını göstermektedir. Sodyum, oksijen, kobalt ve titanyum taneciklerin içinde homojen olarak dağıtılmıştır. Bu elementlerin ilişkili görünümü, P2-tipi yapıda titanyumun oluşturulduğunun güçlü bir göstergesidir.



Şekil 4.2. Katmanlı $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin morfolojik karakterizasyonu ve katmanlı $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ için, a) hesaplanan alana karşılık gelen SEM görüntüsü, b) sodyum(yeşil), kobalt(mor), titanyum(pembe) ve oksijen(mavi) elementlerinin elementsel haritalama görüntüleri.

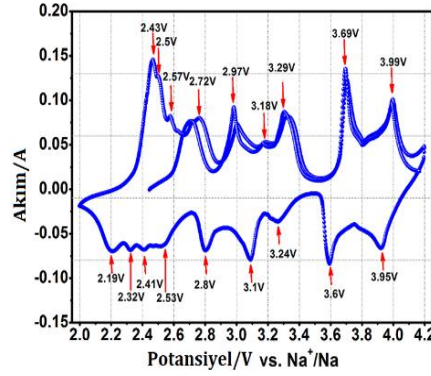
4.3.2 Elektrokimyasal Testler

$\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin elektrokimyasal performansı, sodyum yarı-hücreleri kullanılarak oda sıcaklığında test edilmiştir. $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin elektrokimyasal performansı, C/10 oranında ve 2–4,2 V potansiyel aralığında, ilk beş çevrim için şarj/deşarj profilleri aynı koşullarda hazırlanan $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$ elektrot malzemesi ile Şekil 4.3.'de karşılaştırılmıştır. Na// $\text{Na}_{0.66}\text{CoO}_2$ yarı-hücrelerinin galvanostatik çevrim eğrileri, çevrim sırasında meydana gelen büyük yapısal değişiklikten kaynaklanan çeşitli potansiyel platolar gösterirken, Na// $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin şarj/deşarj eğrileri, daha az potansiyel değişimler göstermektedir. Bu elektrokimyasal reaksiyonlardaki tersinirliğin bir işaretidir. Ayrıca Na// $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ eğrisinden, düşük hücre polarizasyonu, şarj vedeşarj arasında küçük farklar olduğu anlaşılmaktadır. İlk şarj sırasında ayrılan yapıdan ayrılan sodyumun başlangıç oranı, yaklaşık 84.4 mAh g^{-1} 'lık bir kapasiteye karşılık gelen 0.33'tür. Deşarjda ise, karşıt elektrot olarak metalik sodyumun varlığından dolayı $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin içerisine daha büyük miktarda sodyum iyonu yerleşmektedir, böylecedeşarj kapasitesi 119 mAh g^{-1} 'ye çıkmaktadır ($\Delta x=0.47$). Potansiyelle karşı bileşim eğrisi, sırasıyla 2.85–3 ve 3.4–3.7 V potansiyel aralıklarında iki ayrı potansiyel sıçrama göstermektedir. 2.5 V'deki ilk eğri $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin düzenli fazına karşılık gelmektedir. 3.5 V'deki ikinci potansiyel sıçrama, her iki bölgedeki (Na_e ve Na_f) sodyum oranı 1'e eşit olduğu için, yalıtkan karakteriyle bilinen $\text{Na}_{1/2}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin tuhaf bileşimine atfedilmiştir. Şarj/deşarj boyunca ek düzenli fazların varlığı görülmekte ve düzenli fazlar tarafından elde edilen enerjinin çok düşük olduğunu belirtilmiştir.



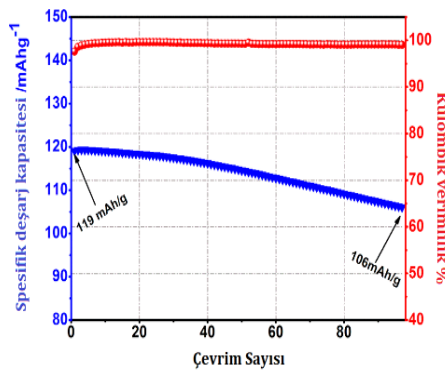
Şekil 4.3. 2-4,2 V arasında C/10 oranında kaydedilen galvanostatik çevrim eğrileri, a) Na// $\text{Na}_x\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin (iç kısımda prizmatik bölgelerle P2 tipi yapının bir örneği gösterilmektedir) ve b) Na// Na_xCoO_2 .

Çevrimsel voltametri (CV) taramaları (Şekil 4.4.) sekiz redoks çiftini gösterirken, sadece beşi baskın olarak (3.99-3.95, 3.69-3.6, 3.29-3.24, 2.97-2.8 ve 2.43-2.19 (anodik/katodik) voltaj aralıklarında) ortaya çıkmaktadır. Anodik ve katodik taramalar arasındaki fark, elektrokimyasal sürecin tersinirliği ile ilgili olarak yukarıdaki galvanostatik test ile elde edilen sonuçlarla uyumluluk gösterdiği görülmektedir.



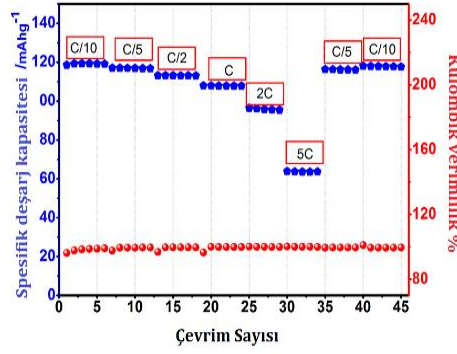
Şekil 4.4. Na_xCo_{0.95}Ti_{0.05}O₂'nin 0.1 mV/s'de 2-4.2 V arasında test edilmiş olan CV voltamogramı.

P2-Na_{0.66}Co_{0.95}Ti_{0.05}O₂'nin çevrim kararlılığı Şekil 4.5.'te gösterilmektedir. P2-Na_{0.66}Co_{0.95}Ti_{0.05}O₂ yapısı yaklaşık 119 mAh g⁻¹'lik başlangıç kapasitesi göstermiş ve 97 çevrimden sonra kapasite değeri 106 mAh g⁻¹'e kadar düşmüştür. Kulombik verimliliğin üçüncü çevrim sonrasında %99'a ulaşmasıyla elektrokimyasal süreçteki tersinebilirlik teyit edilmiş ve böylece bu malzemenin gelecekte kullanılacak enerji depolama cihazları için cazip bir katot malzemesi olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.5. Na//Na_xCo_{0.95}Ti_{0.05}O₂'nin 2-4.2 V arasında C/10'da test edilmiş olan çevrim performansı.

Bu malzemenin performanslarını ardışık ve artan oranlarda değerlendiren bir C rate testi, aynı potansiyel aralığında, galvanostatik olarak şarj/deşarj edilen bir Na//Na_{0.66}Co_{0.95}Ti_{0.05}O₂ hücresine uygulanmıştır (Şekil 4.6.).



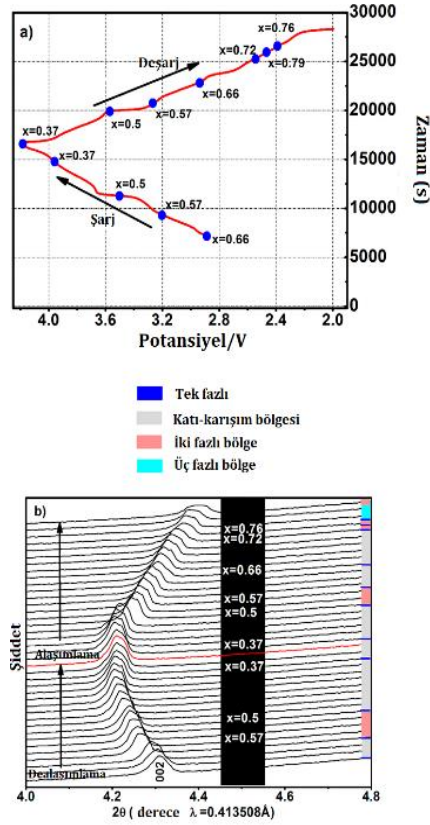
Şekil 4.6. C/10 ile 5C arasında gerçekleştirilen oran kabiliyeti testleri.

İlk altı çevrim C/10 oranında gerçekleştirilmiş, ardından oran arttırılarak C/5, C/2, C, 2C ve 5C oranları takip edilmiştir. Daha sonra malzemenin elektrokimyasal olarak bozunması sonucu geri kazanılan kapasiteyi değerlendirmek için C/5 ve C/10 oranlarına geri dönmüştür. Galvanostatik test esaslı sonuçların C/10 oran kapasitesi için benzer olduğu bulunmuştur. Spesifik deşarj kapasiteleri C/5'te 117 mA h g⁻¹, C/2'de 113 mA h g⁻¹, C'de 107 mA h g⁻¹, 2C'de 97 mA h g⁻¹ ve 5C'de ise 64 mA h g⁻¹ olduğu görülmektedir. C/5 ve C/10'a geri döndükten sonra geri kazanılmış kapasiteler sırasıyla 116.5 ve 118 mA h g⁻¹ olduğu anlaşılmıştır.

Şarj/deşarj kapasiteleri arasındaki oran hakkında bilgi veren Kulombik verimlilik, her C oranının ilk çevriminde bazı dalgalanmalar göstermektedir (13. ve 19. çevrim). Bu davranış sodyum yapıdan uzaklaştığında, yapısal kararlılığın korunmaya çalışılmasından kaynaklanmış ve verimlilik önce %97'ye daha sonra %99'a ulaşarak yapısal kararlılık sağlanmıştır. Ayrıca Na_xCo_{0.95}Ti_{0.05}O₂'nin elektrokimyasal davranışı da yüksek potansiyellerde (4.5 V'a kadar) araştırılmıştır. Na//Na_xCo_{0.95}Ti_{0.05}O₂ yarı hücresinin C/10'da 2.0-4.5V potansiyel aralığındaki ilk çevrimde, şarj sırasında 35.12 mA h g⁻¹'lik kapasiteye karşılık gelen tersinir bir plato ortaya çıkarken, deşarj sırasında sadece 14.39 mA h g⁻¹'lik bölümü geri kazanılmaktadır. (%58'lik kayıp). Potansiyel adımının artması gerçekten de hücrenin daha yüksek polarizasyonuna ve kapasite düşüşüne yol açmaktadır. Ayrıca, bu platonun ile ilgili birçok makale bulunmaktadır. Bu, OP4 [44], O2 [119], veya Z [104] yapısal geçişlerine atfedilmiştir. Son zamanlarda, Ma ve ark. yüksek gerilimli bölgelerde oksijen anyonlarının, yüksek voltajlarda ilave bir platoya yol açabilen şarj-dengeleme sürecine dahil olabileceğini göstermiştir. Elektron enerji kaybı spektroskopisi ve X-ışını absorpsiyon spektroskopisi analizini kullanarak bulgularını doğrulamışlardır.

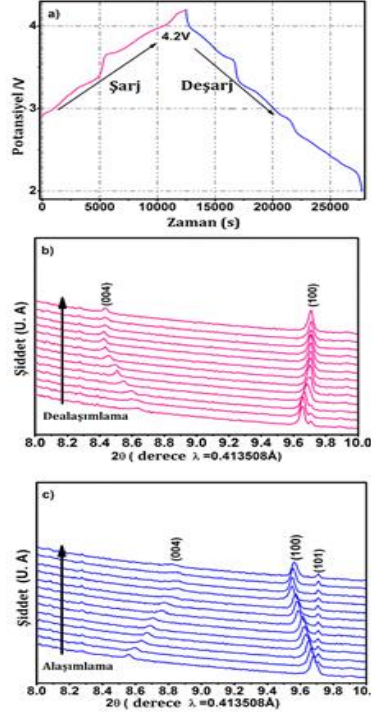
4.3.3 In Situ Synchrotron Ölçümleri

2-4.2 V potansiyel aralığında sodyum alaşımlama/dealaşımlama üzerine $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin kristal yapısındaki reaksiyon mekanizması ve kristal yapısındaki değişimler ile pik pozisyonlarının gelişimini daha iyi anlamak amacıyla ilk çevrim için yapılan in situ synchrotron XRD'nin üç büyütmeye ayrılan desenleri sunulmuştur. Şekil 4.7.'de şarj ve deşarj sırasında 002 pik noktasının oluşumu gösterilmektedir (P2-tipi yapıda ana kırınım çizgisi). 002 yansımasının küresel eğilimi, dealaşımlama işlemi sırasındaki daha düşük açılara ve alaşımlama işlemi sırasında daha yüksek difraksiyon açılarında olduğu görülmektedir. 004 yansıması benzer davranış göstermekte, ancak daha düşük bir yoğunluk sergilemektedir.



Şekil 4.7. a) 2–4.2V'lik potansiyel aralığında şarj/deşarj edilen hücre, b) Karşılık gelen 002 pik oluşumu.

Her iki kırınım çizgisi, sodyum içeriğine çok hassas olan hekzagonal yapıda bulunan c kafes parametresini tanımlamaktadır (Şekil 4.8.). a-ekseni parametresi ile ilişkili olan 100, dealaşımlama işlemi sırasında daha yüksek açılara doğru küçük bir kayma gösterirken alaşımlama işleminde başlangıç pozisyonuna geri dönmektedir. Bu değişiklikler dealaşımlama işlemi sırasında, c parametresinin arttığını, a parametresinin azaldığını, alaşımlama işlemi sırasında ise tam tersi gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.8. a) 4.2 V'ye kadar şarj edilen ve 2 V'ye deşarj edilen hücrede, b) dealaşım ve c) alaşımlama sırasında 004 ve 100 kırınım çizgilerinin in-situ synchrotron XRD büyütme görüntüleri.

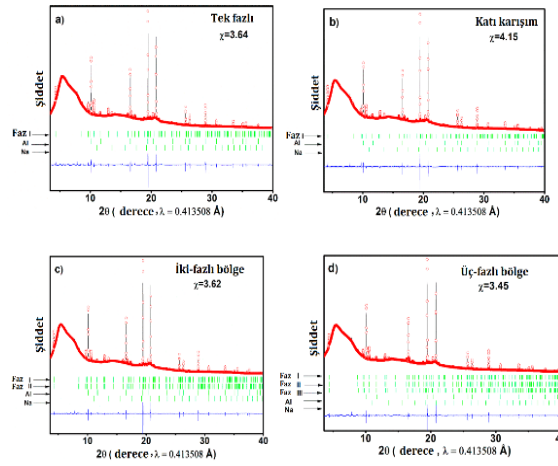
Aslında kafesten çıkarıldığında sodyum ve oksijen düzlemleri arasında bir elektrostatik itme meydana gelmekte, bu da *c* hekzagonal birim hücre parametresinde bir artışa yol açmaktadır. Eşzamanlı olarak yükü telafi etmek ve yapı çökmesini önlemek için geçiş metalleri, daha küçük yarıçaplı iyonlara neden olacak şekilde oksitlenmekte ve bu *ab* düzlem daralmasına neden olmaktadır. Kafes parametreleri ve bunların çevrim sırasında değişimleri ile yapısal evrimini hesaplamak için elde edilen yapılar, Synchrotron XRD'nin birinci çevrim için kırınım desenlerine dayanarak P63/mmc [103] uzay grubu kullanılan Rietveld yöntemi ile rafine edilmiştir. Çevrim sırasında değiştirilen bazı bölgelerin varlığı fark edilmiş ve iyileştirme sonuçları Şekil 4.9.'de gösterilmiştir.

Şarj başlangıcında, $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, Vegard kanununa göre *c* birim hücre parametresinin azalan sodyum içeriğiyle doğrusal olarak arttığı katı çözeltili bölgelerini göstermektedir (Şekil 4.10.). Şarj işleminin ortasında bir çift fazlı bölgenin Na^+/Na 'ya karşı 3,2 ve 3,35 V arasında olduğu kabul edilmektedir. Çift fazlı bölgede yeni ortaya çıkan fazın miktarı (uzay grubu ve farklı hücre parametreleriyle benzer olarak) artarken ve bir önceki fazın geri kalanı azalmaktadır.

Bileşimlerine ve voltajlarına göre kıyasladığımızda, bu iki fazlı alan $x=0,5$ potansiyel sıçramaya karşılık gelen $\text{Na}_{4/7}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($V = 3.15 \text{ V}$) ve $\text{Na}_{1/2}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($V = 3.45 \text{ V}$) bileşimlerinden

oluşur. Bu çift fazlı alandan sonra, c parametresinin 3.85 V'a kadar doğrusal bir artış gösterdiği katı bir çözelti bölgesi vardır. Bu noktada c parametresi maksimum değere ulaşmakta ve 3,99 V' a kadar sabit kalmaktadır.

Bileşim olarak $x \sim 0.37$ 'ye karşılık gelen 3.99 V'da, CV eğrisindeki tersinir bir tepe noktasının varlığı, bir $\text{Na}_{0.37}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ bileşiminin varlığını tahmin etmeyi mümkün kılmaktadır. Sonrasında voltajın 4,2 V'a kadar yükselmesi, şarj işlemi sırasında tipik olmayan c parametresinin azalmasıyla sonuçlanmaktadır. Bu sonuçtan, yapıdaki düşük sodyum miktarının onu çökmeye zorladığı sonucuna varabiliriz.

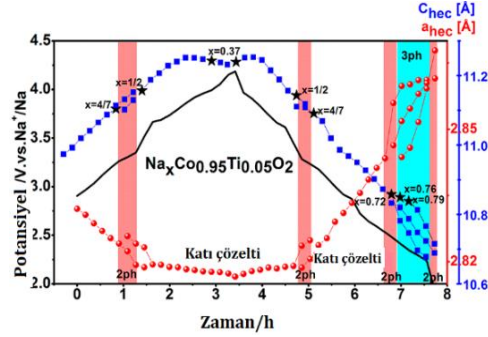


Şekil 4.9. Şarj/deşarj üzerine farklı yapısal alanların varlığını ortaya koyan Rietveld arıtması: (a) tek fazlı; (b) katı çözelti; (c) çift fazlı bölge; (d) üç fazlı bölge. DeneySEL veriler (kırmızı küreler), hesaplanan model (siyah çizgi), Bragg pozisyonları (yeşil çubuklar) ve fark eğrileri (mavi çizgi) verilmiştir.

Deşarj sırasında, tespit edilen tüm yapısal geçişler tersinirdir. Deşarj işleminin başlangıcında, c parametresinin arttığı küçük bir bölge gözlemlenir. Bu davranış, düşük miktardaki sodyum içeriğine sahip faza aittir.

3.99 V'luk bir voltaja karşılık gelen noktadan sonra, c parametresi deşarjın sonuna kadar doğrusal olarak azalmıştır. $\text{Na}_{1/2}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin $\text{Na}_{4/7}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'ye dönüşümü, 3.45 V ve 3.28 V arasında gerçekleşmiştir. Deşarj eğrisi üzerindeki başlangıç fazı $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$, yaklaşık olarak 2.92 V'da potansiyel düşüşe karşılık gelmiştir. Ancak bu fazı çevreleyen çift fazlı bir alan mevcut değildir. Düşük voltaj bölgesi, $\text{Na}_{\sim 0.72}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($V = 2.56 \text{ V}$), $\text{Na}_{\sim 0.76}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($V = 2.47 \text{ V}$) ve $\text{Na}_{\sim 0.79}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ($V = 2.38 \text{ V}$) bileşimlerinin bir arada bulunması olarak tanımlanabilir. Nitekim bu durum, Gibbs'in faz kuralı tarafından ortaya konulduğu gibi, gerçek denge koşullarını temsil etmemektedir. Bu fazların varoluş alanlarının 2 ila 2,5 V arasında büyük bir çift fazlı-üç fazlı-çift fazlı geçiş bölgesi oluşturarak hızlı C-oranı

örtüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Potansiyeli tekrar 2,92 V'a kadar arttırmak tek fazlı $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ oluşumuna neden olmaktadır.



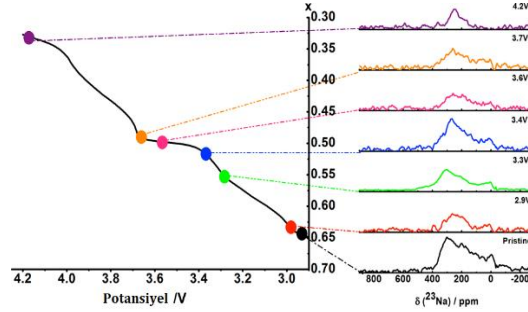
Şekil 4.10. Çift fazlı ve üç fazlı bölgelerde faz oluşumunu gösteren zamana karşı altıgen birim hücre parametresi.

Tepkime mekanizmasını incelediğimizde, bu katmanlı oksidin çevrim boyunca $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ yapısı içindeki %5 kobaltın titanyum ile yer değiştirmesinden kaynaklanan ara fazların ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu yapı literatürde daha önce Berthelot tarafından rapor edilen $\text{Na}_{1/2}\text{CoO}_2$ ($V= 3.45$ V), $\text{Na}_{4/7}\text{CoO}_2$ ($V= 3.15$ V), $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ ($V= 2.80$ V), $\text{Na}_{\sim 0.72}\text{CoO}_2$ ($V= 2.56$ V), $\text{Na}_{\sim 0.76}\text{CoO}_2$ ($V= 2.47$ V), ve $\text{Na}_{\sim 0.79}\text{CoO}_2$ ($V= 2.38$ V) ile eş yapıdadır [96]. Hızlı C oranı nedeniyle, belirlenen tüm fazlar arasındaki çift faz alanları gözlemlenememektedir. Bununla birlikte, titanyum katkısı katı çözelti bölgelerinin artmasının ve çift fazlı alanların sınırlandırılmasına neden olabilmektedir. Çalışılan örnekte bir gerilme kusurunun (10l yansımalarının asimetrisi) ortaya çıkmasının da titanyum katkısının sonucu olduğu düşünülmektedir.

Prizmatik bölgelerin termodinamik dengesizliğinden dolayı, P2 yapısının sodyum alaşımlama/dealaşımlama sırasında kohezyonunu yitirdiği akılda tutulmalıdır. Birçok araştırma, P2 yapısının sodyum miktarına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Sodyum miktarı 0,33'ün altında olduğunda P2 olarak değişen yapı, sodyum miktarı 0,88'den fazla olduğunda O2 [119], OP4 [44], OPP9 [121] ve Z [104] gibi diğer yapılara dönüşmektedir [39]. Bu dönüşümler, tabakalar arası boşluğun dönüşüm vektörleri (1/3, 2/3, 0) üzerinden kayması ve aynı zamanda herhangi bir bağ kopması veya oluşumu olmaksızın meydana gelebilmektedir. Bu dönüşümlerin sonucu olarak kapasite oranı azalmakta ve çevrim ömrü kısalmaktadır.

Genel olarak, literatürde üst voltajı sınırlandırmak veya elektrokimyasal olarak aktif olmayan bir elementin kullanılmasını incelenmektedir. Mevcut çalışmamızda, katodik potansiyel

penceresinde aktif olmayan element titanyumdur ve bu durum faz geçişini engelleyen yapının kararlılığına neden olmaktadır.



Şekil 4.11. Hücreler üzerinde toplanan katı durum ex situ ^{23}Na MAS NMR spektrumları $\text{Na}_x\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin ilk elektrokimyasal yük döngüsü boyunca farklı noktalarda durmaktadır.

4.3.4 ^{23}Na MAS NMR Spektroskopisi

In situ synchrotron XRD çalışması çevrim sırasında uzun vadede yapı değişimi hakkında bilgi verdiğinden, sodyumun bölgesel ortamını analiz etmek için ex situ ^{23}Na MAS NMR tekniği kullanılmaktadır. Saf $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 'nin farklı şarj durumlarındaki yapısı (2.9, 3.3, 3.4, 3.6, 3.7 ve 4.2 V) Şekil 4.11.'de gösterilmiştir. Bozulmamış malzeme, farklı Co^{4+} , Co^{3+} ve Ti^{4+} (her iki diyamanyetik) komşulardan kaynaklanan iki farklı sodyum bölgesinin ve sodyumun etrafındaki çoklu ortamların varlığından kaynaklanan, +300 ve 0 ppm arasındaki katkılarla geniş bir asimetrik çizgi göstermiştir. P2 tipi yapının, yapıdaki yükü telafi etmek için geçiş metallerinde karışık-oksidasyon derecesinin varlığını gerektiren, sodyum bakımından yetersiz ($x < 1$) olduğu bilinmektedir. +300, +202 ve -4 ppm'de üç maksimum görünmektedir [120].

3,3 V'a şarj edilirken, bu spektrumun şekli temelde değişmeden kalmaktadır. Hücreler ayrıca 4,2 V'ye şarj edildiğinde, 200 ile 0 ppm arasındaki bölgedeki yoğunluk ortadan kaybolmakta ve 300 ppm'deki tepe ardı ardına 247 ppm'ye geçmektedir. Bu değişiklikler iki nedenden kaynaklanmaktadır. İlk olarak, sodyum yapıdan çıkması, daha küçük (pozitif) kaymalarda şiddetin azalmasına neden olmaktadır [121]. İkincisi, sodyum iyonları etrafındaki geçiş metalleri oksitlenmekte, bu da kalan sodyum iyonları için NMR değişimlerini değiştirmekte ve pikin 300 ppm'de kaymasıyla belirginleşmektedir. Küçük kaymalardaki yoğunluğun baskın olarak ortadan kalktığı ve 300 ppm'deki pikin çoğunlukla bir pik kayması gösterdiği, ancak yoğunluk kaybının olmadığı durumlarda, sodyum bölgelerinin sadece bir tanesi 4.2 V'a şarj sırasında boşaltılmıştır, yani formül birimi başına yaklaşık olarak 0.3 sodyum iyonunu uzaklaştırılmıştır [122].

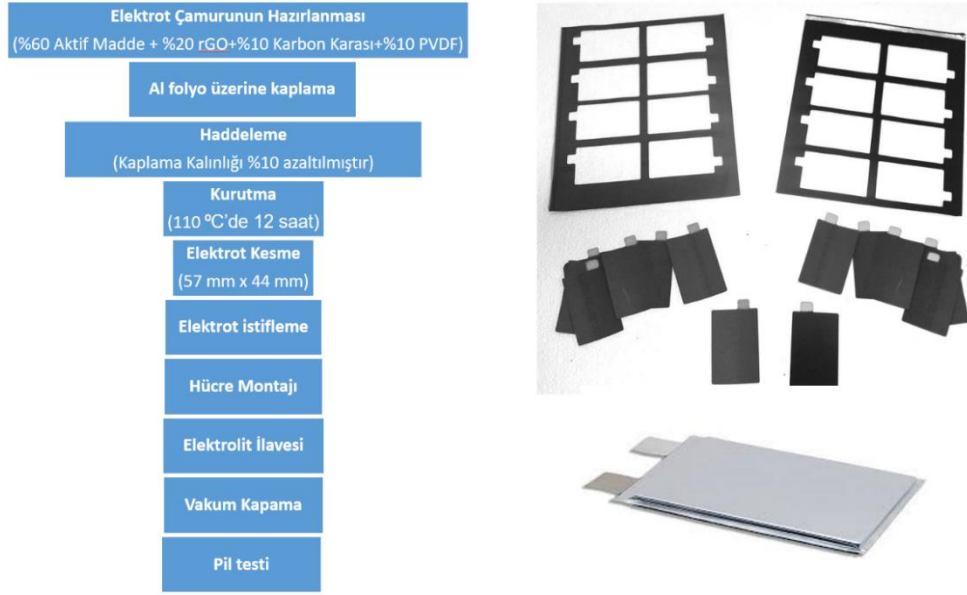
BÖLÜM 5. TAM HÜCRE TESTLERİ

Bu proje kapsamında farklı uygulamalarda kullanılacak kese tipi bir Na-iyon hücresi farklı elektrokimyasal hücre tasarımlarıyla üretilmiştir. Örneğin, mobil cihazlar çalışma saatlerini güvence altına almak için uzun ömürlü piller gerektirir, böylelikle böyle bir pilde yüksek enerji yoğunluğu gerekir. Öte yandan, elektrikli el aletleri kısa sürede büyük miktarda enerji kullanır ve bu nedenle yüksek güç yoğunluğuna sahip bir batarya gerektirir. Tercih edilen elektrokimyasal özelliklere odaklanmayı sağlamak için elektrokimyasal hücre tasarımı, malzeme seçimi, elektrot bileşimi, alan kapasitesi, negatif elektrot kapasitesi / pozitif elektrot kapasitesi (N/P) oranı, elektrot yoğunluğu ve benzeri gibi çeşitli parametrelerle özelleştirilebilir. Özetle, elektrokimyasal hücre tasarımlarında enerji ve güç yoğunlukları arasında bir denge olmasına rağmen, tüm elektrokimyasal özelliklerin maksimize edilmesi bir batarya için idealdir. Bu nedenle, aktif materyalleri geliştirirken ve hücreyi değerlendirirken, pil performansı üzerindeki elektrokimyasal hücre tasarımının etkisinin farkında olmalı ve hangi elektrokimyasal özelliklerin önceliğe sahip olduğunu belirlemeliyiz. Bu bakımdan, proje kapsamında nano kompozit formlarda sentezlenmiş P ve Ni_3Sn_4 anotlarının yanı sıra $Na_{0.66}Co_{0.95}Ti_{0.05}O_2$ katot elektrotlarından oluşmuş kese tipi bir tam hücrede pratik bir şekilde uygulanmasından önce, elektrokimyasal hücre tasarımının dikkate alınması, geleneksel Li-iyon pillerde de olduğu gibi esastır.

Bugüne değin yapılmış olan literatür çalışmaları incelendiğinde, önceki çalışmaların çoğunun sadece ilk Kulombik etkinliğine (KE) sahip gravimetrik kapasiteyi sunmuş ve elektrokimyasal hücre tasarımının ağırlıklı olarak döngü performansını iyileştirmeye odaklanmıştır. Sonuç olarak, elektrokimyasal hücre tasarımının çeşitli parametrelerine dayanarak performanslarını karşılaştırmak zor olmuştur. Bu proje kapsamında elektrokimyasal hücre tasarımının akış şeması Şekil 5.1.'de gösterilmektedir. Anot ve katot aktif malzemeleri, spesifik şarj-deşarj kapasiteleri, ilk KE ve ortalama potansiyel gibi parametrelerin yanı sıra elektrot üretiminde kullanılan aktif malzemeleri, bağlayıcıları ve iletken malzeme olarak nelerin kullanıldığı özellikle tam hücre uygulamalarında önemlidir.

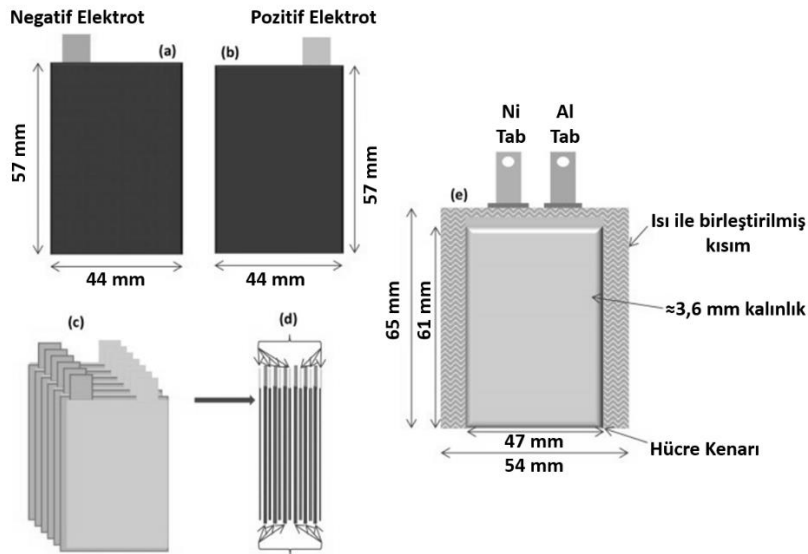
Bilindiği gibi, spesifik şarj-deşarj kapasitesi, yarım hücreli bir testte ölçülebilen birim kütle içindeki toplam şarj miktarıdır. Alan kapasitesi ve elektrot yoğunluğu ayarlandığında, spesifik kapasite yükleme seviyesini, yani birim alandaki kütle yükünü ve elektrot kalınlığını gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluğuna katkıda bulunacak şekilde belirler. Genel olarak Sn ve P esaslı anot, üstün spesifik kapasitesi sayesinde aynı alan kapasitesinde sert karbonunkinden daha düşük yükleme seviyesine sahiptir; bu nedenle gravimetrik enerji yoğunluğunda da bir değeri

vardır. İlk deşarj kapasitesinin ilk şarj kapasitesine bölünmesiyle elde edilen ilk KE, elektrokimyasal reaksiyonun geri dönüşümü için önemli bir göstergedir. Burada, terminolojinin karmaşasından kaçınmak amacıyla, sırasıyla anotların konumlandırılması ve ayrılması olarak yükü ve deşarjı belirlenmiştir. Deşarj sırasında özellikle ortalama olan voltaj, tam hücrede enerji yoğunluğuna önemli ölçüde katkıda bulunan en önemli parametrelerden biridir. Tam hücre testini yapmadan önce, tam hücrenin yaklaşık ortalama voltajı, anodun ortalama voltajını katottan çıkartarak tahmin edilebilir.



Şekil 5.1. Tam hücre üretiminin şematik olarak gösterimi.

5.1 Tam Hücre Üretimi

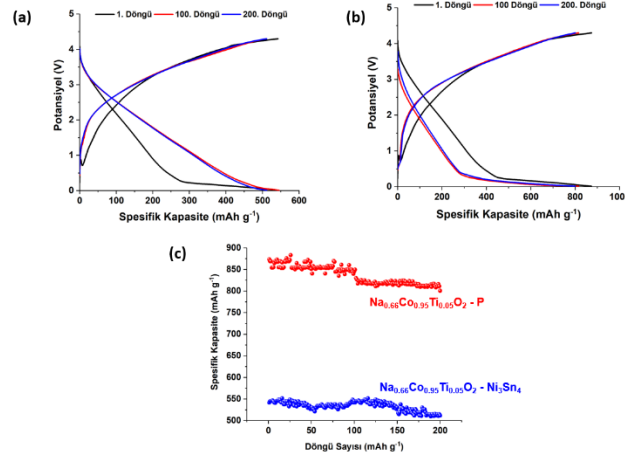


Şekil 5.2. Proje kapsamında üretilmiş tam hücrenin şematik olarak gösterimi.

Proje kapsamında yarım hücreler yoluyla optimize edilmiş sonuçlar esas alınarak katot elektrotu olarak $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ ve anot elektrotları olarak ise grafen takviyeli Ni_3Sn_4 ve P kullanılmıştır. Katot ve anot elektrotları, %60 Aktif madde, %20 grafen, %10 karbon karası ve %10 PVDF karışımı N-metil pirolidon (NMP) ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Elde edilen çamur kıvamındaki karışımlar kalınlığı 13,5 mm olan Al folyonun her iki yüzeyine eşit olacak şekilde kaplanmıştır. Al folyonun her iki yüzeyine kaplanan katot elektrotlarının kalınlığı haddeleme işlemi sonrasında 122 mm olarak ölçülmüş ve elektrot yoğunluğu ise 3.90 g cm^{-3} olarak hesaplanmıştır. Benzeri işlemler Ni_3Sn_4 ve P anot elektrotları için de tekrarlanmıştır. Ancak negatif elektrot kapasitesi / pozitif elektrot kapasitesi (N/P) oranının 1,2 olarak seçilmesinden ötürü kullanılan anot malzemeleri miktarı katot elektrotlarından daha düşük oranlarda kullanılmıştır. Kaplama işlemi ve haddeleme işlemleri sonrasında elektrot kalınlığının 10 mm olarak ölçülmüş ve elektrot yoğunluğunun ise $1,60 \text{ g cm}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen elektrot istenen genişliğe kesilmiş ve sonra vakumla kurutulmuştur. 6 adet anot ve 6 adet katot elektrotu Şekil 5.2.'deki gibi birleştirilmiştir. Elde edilen bataryanın spesifik kapasitesi 1,4 Ah olacak şekilde ayarlanmıştır. Elektrolit, EC/DMC (hacimce 1:1) içinde 1M'lik NaPF_6 çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Üretilen kese tipi hücre 24 saat süreyle oda sıcaklığında yaşlandırılmıştır. Bu işlem sonrasında hücre %20 şarj durumuna (SOC) şarj edilmiş ve iç gazı elimine etmek için gazdan arındırılmış ve ısıyla tekrardan preslenmiştir. Formasyon şarj işlemi sonrasında elde edilen batarya 0,01 V ve 4,2 V aralığında galvanostatik şarj-deşarj işlemine 250 döngü boyunca devam edilmiştir.

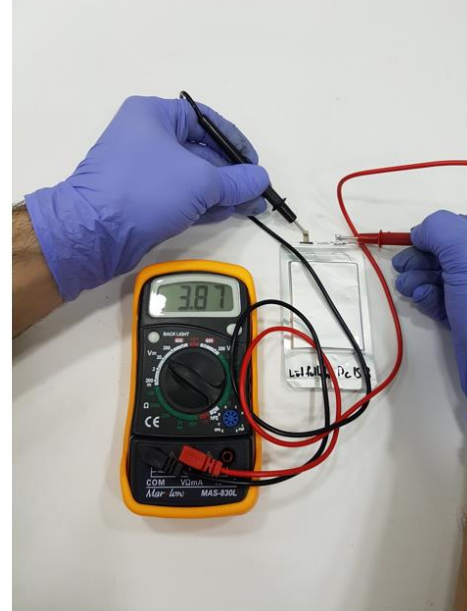
$\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2\text{-Ni}_3\text{Sn}_4$ ve $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2\text{-P}$ tam hücrelerine yapılmış olan galvanostatik şarjdeşarj eğrileri ise Şekil 5.3.'deki gibidir. Galvanostatik şarjdeşarj testleri C/2 hızında gerçekleştirilmiştir. Her iki hücrenin testleri ise 0,01 ile 4,3 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiş ve sırası ile birinci, yüzüncü ve iki yüzüncü şarj-deşarj eğrileri şekilde sunulmuştur. Şekillerden de anlaşılacağı üzere 1. döngü sonunda $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2\text{-Ni}_3\text{Sn}_4$ ve $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2\text{-P}$ tam hücrelerinden spesifik kapasite değerleri sırasıyla $873,6 \text{ mAh g}^{-1}$ ve 542 mAh g^{-1} olarak elde edilmiştir. 200 döngü sonunda ise söz konusu kompozit elektrotlar için bu değerler sırasıyla 800 mAh g^{-1} ve 511 mAh g^{-1} olarak elde edilmiştir. Galvanostatik şarjdeşarj testleri sonucunda elde edilmiş değerler her ne kadar teorik kapasite değerlerine yakın olmasa da 200 döngü sonunda oldukça stabil bir kapasite değerinin korunduğu görülmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde takviyesiz halleri sadece birkaç döngü sonunda tükenen bataryalar grafen takviyesi itibarıyla önemli ölçüde geliştirildiği anlaşılmaktadır. Şekil 5.3(c)'de ise 200 döngü boyunca kapasite değerlerinde önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir. Teorik kapasite değerlerine ulaşılmamasındaki en önemli faktörlerden bir tanesi de formasyon

şarjı boyunca tersinir olmayan kapasite kayıplarının önemli ölçüde tamamlandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5.3. Galvanostatik şarj-deşarj (a) Na_{0.66}Co_{0.95}Ti_{0.05}O₂ - Ni₃Sn₄, (b) Na_{0.66}Co_{0.95}Ti_{0.05}O₂ - P eğrileri ve (c) çevrim sayısı- spesifik kapasite eğrileri.

Şekil 5.4.'de ise Proje ekibince 4,0 V bir DC motorla hazırlanmış test düzeneği görülmektedir. Şekilden de görülebileceği üzere Na_{0.66}Co_{0.95}Ti_{0.05}O₂ - P tam hücrelerinden yaklaşık olarak 45 dk'lık çalışma sonrasında pil potansiyel değeri 3,87 V elde edilmiştir. Elde edilen değer üretilmiş olan tam hücrenin oldukça kararlı bir şekilde çalıştığını göstermektedir.



Şekil 5.4. Na_{0.66}Co_{0.95}Ti_{0.05}O₂ - P tam hücreninin 4,0 V bir DC motorla hazırlanmış test düzeneğinde çalışması.

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR

Mevcut proje kapsamında Proje ekibine özgün yöntemlerle Çok tabakalı grafen üretimi, Nano boyutta Sn, Ni₃Sn₄ ve P anot elektrotları sentezlenmiş ve tam elektrokimyasal özellikleri karakterize edilmiştir. Proje kapsamında elde edilmiş bilimsel sonuçlar ise aşağıdaki gibi özetlenmektedir.

Proje ekibi kendine özgün yöntemlerle literatürde Hummers Yöntemi olarak bilinen grafen üretim prosesini modifiye ederek optimum şartlarda ve tekrarlanabilir grafen sentezini gerçekleştirmiştir. Bu hususta elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralabilir;

- ✓ Modifiye edilmiş Hummers yöntemi sonrasında elde edilen ürünlere yapılan X-ışınları analizleri sonucunda karbona ait olan aşırı ve keskin şiddetli karakteristik 2θ=26° pikinin indirgenme sonrası önemli ölçüde şiddetinin azaldığı görülmüştür. Modifiye edilen yöntem sonunda elde edilen grafenin tabakalar arası mesafenin önemli ölçüde genişlendiği anlaşılmıştır.
- ✓ X-ışınları paternlerine uygulanan Debye-Scherrer denklemi yoluyla elde edilen grafenin 8-10 arasında olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar özellikle 5 g'lık sentez işlemi için ayrıca optimize edilmiştir.

Proje kapsamında ayrıca Sn ve Ni₃Sn₄ nano malzemeleri kimyasal indirgeme yöntemi vasıtasıyla başarıyla sentezlenmiş ve aşağıdaki bilimsel sonuçlar elde edilmiştir;

- ✓ Sn ve Ni₃Sn₄ nano partikülleri kimyasal indirgenme yöntemi ile üretilmiş ve FESEM analizleri sonucunda sırasıyla 160 nm ve 130 nm tane boyutlarına sahip anot elektrotları başarılı bir şekilde edilmiştir.
- ✓ Elde edilen nano partiküller öncelikle Stöber yöntemi ile SiO₂ kaplanmış ve hemen sonrasında mikrodalga hidrotermal sentez yöntemi ile C ile kaplanmıştır. HF ile dağlanma sonrasında “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde kompozit elektrotlar başarılı bir şekilde elde edilmiştir.
- ✓ Ni₃Sn₄@C@grafen 100 çevrimden sonra 450 mAh g⁻¹'in üzerinde kapasite göstermiştir. Sn@C@grafen 100 çevrimden sonra 647 mAh.g⁻¹'lik spesifik kapasite sergilemiştir.

Proje kapsamında ayrıca ticari fosfor tozlarına takviye fazı olarak grafen ve KNT kullanılıp amorflaştırma gerçekleştirilerek sodyum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılabilir.

anot elektrotları ayrıca proje ortağı olan KIT ile gerçekleştirilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- ✓ Elde edilen nano tozlarının iletkenlik özelliklerini artırmak ve meydana gelebilecek kapasite düşüşlerine engel olabilmek için üretilmiş olan P tozları önce bilyalı öğütme işlemiyle grafen ve KNT levhaları arasına dekore edilmiştir. Üretilen elektrot malzemelerin stokiometrisi ve kristalitesi hususunda bilgi edinebilmek amacıyla XRD analizine tabi tutulmuşlardır. Morfolojisi FESEM ile analiz edilmiş yapılan analizlerde P tozlarının herhangi bir safsızlık içermediği ve mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi sonrasında yüzeylerinin kristalin bir karbon tabakası ile kaplandığı görülmüştür.
- ✓ P/grafen ve P/KNT elektrotlarından 100 çevrim sonunda ortalama 550 mAh g⁻¹'lık geri dönüşüm kapasitesi elde edilmiştir.

Proje kapsamında en iyi sonuçların elde edildiği Ni₃Sn₄ ve P esas anot elektrotlarının yanı sıra Fas ortağından temin edilmiş Na_{0.66}Co_{0.95}Ti_{0.05}O₂ katot elektrotları ile 2 adet kese tipi hücre üretilmiş ve aşağıdaki bilimsel sonuçlar elde edilmiştir;

- ✓ Na_{0.66}Co_{0.95}Ti_{0.05}O₂ - Ni₃Sn₄ ve Na_{0.66}Co_{0.95}Ti_{0.05}O₂ – P tam hücreleri 54 mm x 65 mm boyutlarında kese tipi hücreler formunda üretilmiştir.
- ✓ Üretilen kese tipi hücre 24 saat süreyle oda sıcaklığında yaşlandırılmıştır. Bu işlem sonrasında hücre % 20 şarj durumuna (SOC) şarj edilmiş ve iç gazı elimine etmek için gazdan arındırılmış ve ısıyla tekrardan preslenmiştir.
- ✓ Galvanostatik şarj-deşarj testleri C/2 hızında gerçekleştirilmiştir. Her iki hücrenin testleri ise 0,01 ile 4,3 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Na_{0.66}Co_{0.95}Ti_{0.05}O₂ - Ni₃Sn₄ ve Na_{0.66}Co_{0.95}Ti_{0.05}O₂ – P tam hücrelerinden sırasıyla 800 mAh g⁻¹ ve 511 mAh g⁻¹ olarak elde edilmiştir.
- ✓ Proje ekibince 4,0 V bir DC motorla hazırlanmış test düzeneği hazırlanmış ve yaklaşık olarak 45 dk'lık çalışma sonrasında pil potansiyel değeri 3,87 V elde edilmiştir.

Akıllı şebekelerin geliştirilmesi, esneklik ve talep tepkisi kavramlarına dayanan uzun bir süreçtir. Yenilenebilir kaynakların geliştirilmesi üzerine yaşanan patlama bu hareketin temelini oluşturmaktadır. Fotovoltaik veya rüzgâr gibi doğal kaynakların sağlayacağı enerji, geleneksel hidrotermal santrallerle karşılaştırıldığında öngörülemez ve daha az kontrol edilebilir güç çıkış profillerine sahiptirler. Bu, arz ve talep arasındaki şebeke dengesinin, talebin ayarlanmasına, gerektiğinde zamanla değişmesine bağlı olacağı anlamına gelir. Bu esneklik, bireysel elektrikli

cihazların ve bileşenlerin davranışını etkilemek suretiyle sağlanabilir. Sonuç olarak, şebeke dengesi, ağa dahil edilecek enerji depolama sistemleri ile sağlanabilir. Enerji için geçici depolama sistemleri sağlayarak, şebekeler talep veya arzdaki dengesizlikleri minimuma indirgenebilecektir. Bu kapasite, yenilenebilir (ve çoğunlukla kesikli olan) enerji kaynaklarının miktarının daha da artırılmasında hayati bir rol oynayacaktır. Söz konusu nedenlerden ötürü küresel rekabette geri kalınmaması amacıyla oluşturulmuş STOREENERGY konsorsiyomu çerçevesinde İkili Saha Ziyaretleri gerçekleştirilmiş ve ziyaretlerden elde edilmiş sonuçlar aşağıda özetlemiştir;

Farklı disiplinlerden ve ülkelerden bir araya gelerek oluşturulmuş STORNERGY konsorsiyumunun ile toplantısı Konsorsiyum yöneticisi Fas Cadi Ayyad Üniversitesi tarafından projenin başlangıcında planlanmıştır. Ancak Fas CNRST ve Almanya DFG kurumlarından kaynaklanan gecikmelerden ötürü söz konusu toplantı proje başlangıcından yaklaşık olarak 1,5 ay sonra gerçekleştirilebilmiştir. 21-28 Mayıs 2016 tarihleri arasında gerçekleştirilmiş olan toplantıda Konsorsiyumu oluşturan ülkeler enerji depolama alanında tecrübe ve bilgi birikimlerini paylaşmışlardır. Projenin temel iş paketleri gözden geçirilerek aşağıdaki kararlar alınmıştır;

- ✓ Mevcut proje önerisi temelinde sadece elektrot malzemesi sentezi üzerine kurgulanmamıştır. Uzun dönemde elde edilmiş tecrübe ve bilgi birikimlerinin aynı zamanda prototip bir ürüne dönüştürülmesi ve söz konusu ürünün patentlenmesi hedeflenmiştir.
- ✓ Mevcut proje önerisi sadece 3 sene olarak düşünülmemesi gerektiği üzerinden karar alınmıştır. Horizon 2020 çerçeve programları için bir ön hazırlık olarak düşünülmesi gerektiği vurgulanmıştır. Proje sonunda özellikle Avrupa ülkeleri ile farklı projeler ve prototip ürünün geliştirilmesi üzerinde Horizon 2020 programları çerçevesinde prototip bir ürünün üretileceği bir çağrı hazırlığı içerisine girilmesi gereği üzerinde durulmuştur.
- ✓ Özellikle prototip ürün hususunda kazanılacak olan bilgi birikimleri sanayi ve bilimine doğrudan aktarılması hususunda çalışmalar başlatılması gerektiği yönünde kararlar alınmıştır.

Projenin ikinci olağan 6 aylık toplantısı 8-9 Aralık 2016 tarihleri arasında Almanya'nın Karlsruhe şehrinde bulunan Karlsruhe Teknoloji Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir. Toplantı kapsamında 6 boyunca projede gerçekleştirilmiş olan bilimsel çalışmalar sunulmuş ve projede kapsamında vaat edilmiş çalışmaların ne durumda olduğu tartışılmıştır. Bunun yanı sıra



Karlsruhe Teknoloji Enstitüsü bünyesinde bulunan geniş laboratuvar imkanları ziyaret edilmiştir. Yapılan toplantılar ile aşağıdaki kararlar aynı zamanda alınmıştır;

- ✓ Avrupa'daki gelişme durumuna ve çabalara ilişkin genel bir münazara düzenlenmiştir. Enerji depolama hususunda Avrupa Birliği'nin enerji depolama alanında gerçekleştirilen çalışmalara önemli ölçüde destekler vermesi, Konsorsiyumu oluşturan ülkelerce değerlendirilmiş ve Konsorsiyumun geliştirilmesi amacıyla farklı proje konuları üzerinde çalışılmıştır.
- ✓ Avrupa'daki ulusal hükümetlerin endüstri yanında çalışan büyük ortak programlarının da (Teknoloji Platformları veya Ortak Teknoloji Şirketleri gibi Kamu-kamu-özel ortaklıkları) enerji depolama hususunda araştırma ve geliştirme destekleri üzerinde çeşitli çalışmaların yapılması gerektiği hususunda karar birliğine varılmıştır.
- ✓ Bilimsel çıktıyı güçlendirmek için proje ayrıca çalıştaylar, seminerler ve düzenli planlama toplantılarına dayanan entelektüel bir ortam yaratma hususunda da fikir birliğine varılmıştır.
- ✓ Sodyum iyon pillerinin tüm dünyada yeni ve gelişmekte olan bir teknoloji olduğu göz önüne alındığında proje ekibinin alacağı destek tüm dünyada taşınabilir elektronik cihazların ve hatta elektrikli araçlar konulu çağrılarında bulunabilmesine büyük bir katkıda bulunacaktır. Proje kapsamında en az 4 adet yüksek lisans tezinin ve 1 adet doktora çalışmalarının tamamlanmasının yanı sıra yeni mühendis adaylarının da enerji depolama sistemleri üzerinde bilgi birikimleri ve laboratuvar becerileri de geliştirilecektir. Söz konusu kapsamda 2017 yılında en az 6 aylık öğrenci değişimleri hedeflenmektedir. Sakarya Üniversitesi ile Karlsruhe Teknoloji Enstitüsü ile Erasmus Programları çerçevesinde protokoller tamamlanmak üzeredir.

6.1 Projenin Yaygın Etkisi ve Katma Değeri

Enerji üretim ve depolama teknolojileri, günlük uygulamalar için çok dikkat çekmektedir. Son yıllarda, lityum-iyon pil (LIB) teknolojisindeki ilerlemeler, dünya çapında yaşam koşullarına da önemli katkılarda bulunmuştur. LIB'ler, çoğu mobil elektronik cihazda ve sıfır emisyonlu elektrikli araçlarda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, sınırlı enerji depolama kapasitesi ve dolayısıyla artan maliyetlerinden ötürü yenilenebilir enerji kaynaklarının ve akıllı şebekenin yük dengelenmesi ve lityum kaynaklarının sürdürülebilirliği konusunda endişelerin artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, tek başına LIB'lerin, küçük, orta veya büyük ölçekli enerji depolama uygulamaları için artan talebi karşılayıp karşılamayacağı belirsizliğini korumaktadır. Artan güç talepleri ise söz konusu pillerde aprotik sıvı elektrolitlerden kaynaklı

emniyet problemlerini de beraberinde getirmektedir. Bu sorunları gidermek için son araştırmalar alternatif enerji depolama sistemleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Sodyum piller (SIB), sodyumun yaygın olarak bulunması ve LIB'lere benzer kimya sergilemesi nedeniyle, en iyi güç kaynağı adayı olarak düşünülmeye neden olmaktadır. Bu nedenle SIB'ler gelecek nesil enerji depolama sistemleri için umut verici alternatiflerdir. Son zamanlarda sodyumlu katman geçiş metali oksitleri katot, NASICON tipi süper iyonik iletkenlerin katı elektrolit ve geçiş metal oksitlerinin ise SIB'ler için anot malzemeleri olarak piyasaya sürülmesini sağlamıştır. Elektrot malzemelerinin yanı sıra, uygun katı elektrolitler, esnek iletken polimer akım toplayıcılar, pratik SIB'lerin geliştirilmesi için de aynı derecede önemlidir. Elektrot malzemeleri ve diğer bileşenlerdeki gelişmelere rağmen, sodyum iyonu hücrelerinin uygulanmasında hücre tasarımı ve elektrot dengeleme gibi çeşitli zorluklar devam etmektedir. Bu proje önerisinde, farklı disiplinlerden ve ülkelerden bir araya gelen araştırmacılar mevcut araştırmaları özetleyip tartışmış ve SIB'lerin gelecekteki uygulamaları üzerine bir araştırma yol haritası çıkarmıştır. Böylelikle proje ekibi, SIB'lerin gelişimindeki bilimsel ve pratik konulara ilişkin önemli bilgileri gerek endüstriyel gerekse bilimsel anlamda sağlamaya çalışacaktır. Proje grubunun geçmiş proje deneyimlerinden kazandıkları bilgi birikimleri ile magnezyum pilleri konusunda da ülkemizin bilimsel altyapısını ve rekabetçi gücünü daha da geliştireceği kanaatindeyiz. Öngörülen projenin sonunda elde edilecek bilgi birikimi ve yetişmiş genç akademisyenlerle AB birliği Horizon 2020 programlarına başvuru sağlanacak ve ikili iş birlikleri ile ülkemizin bilim ve sanayi altyapısına katkılar sağlanacaktır.

Sodyumun yer kabuğunda lityum ile karşılaştırıldığında çok fazla bulunması, bu teknoloji ile üretilecek olan pillerin de çok daha ucuza mal olacağını göstermektedir. Uygun mühendislik tasarımları ile üretilmeleri halinde elektrokimyasal özelliklerinin lityuma benzer olması nedeniyle enerji depolama kapasitelerinin de lityum iyon pillere yakın seviyelerde bilinmektedir. Ucuz, çevre dostu ve daha emniyetli olmaları, bu teknoloji ile elektrikli araçların daha uzun mesafe yol kat edebilmeleri ya da taşınabilir elektronik cihazlarının çok daha uzun süre şarj edilmeden kullanılabilmesi anlamına gelmektedir. Sodyum ihtiva eden öncüllerin tedariki de oldukça kolay ve ucuzdur. "Trona" cevheri, tabiatta doğal olarak bulunan soda minerallerinden en yaygın olanıdır. Soda Külü üretiminde kullanılan temel hammaddedir. "Sodyum karbonat" veya "Tabii Soda" olarak da adlandırılır. Örneğin, şu an Ülkemiz gündeminde olan bor madeni ile kıyaslandığında miktar olarak bor madenine göre çok fazla olması, Avrupa'da trona madeninin olmaması ve kimya sanayisinde temel ara maddelerden biri olması nedeniyle ekonomik yönden bor ile yarışacak kadar değere sahiptir. Trona esas olarak ticari alanda bazı yöntemler ve proseslerden geçirildikten sonra doğal soda külüne dönüştürülür. Dökme yoğunluklarına göre "ağır soda külü" ve "hafif soda külü" olarak isimlendirilir. Doğal soda



külünün yaklaşık %52'si cam sanayinde, yaklaşık %27'si kimya sanayinde ve yaklaşık %11'lik bir kısmı da sabun ve deterjan sanayinde kullanılmaktadır. Bugün dünyadaki işlenebilir trona rezervlerinin yaklaşık 45 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bu rezervin yaklaşık 38 milyar tonluk kısmı Amerika Birleşik Devletleri(ABD)'dedir. ABD'de yılda 16 milyon ton doğal soda külü üretilmekte ve kendi iç ihtiyaçlarının yanı sıra başta sanayileşmiş Avrupa ülkeleri olmak üzere dünya pazarlarına satılmaktadır. Dünya Soda Külü pazarının büyüklüğü günümüz itibari ile yaklaşık 35 milyon tonluk üretim ile yaklaşık 3,5 milyar dolardır. Bu pazarın %70'ini sentetik olarak üretilen soda külü, %30'unu da tronadan üretilen doğal soda külü oluşturmaktadır. Dünya soda külü talep, üretim ve satışlarında önümüzdeki yıllarda da %2,5 seviyelerinde artışlar olacağı ve bu artışların ise daha çok cam üretimi sanayinde yoğunlaşacağı değerlendirilmektedir. Türkiye, Ankara yakınlarında Beypazarı ilçesindeki rezervlere (yaklaşık 250 milyon ton) ilave olarak, 2007 yılında yine Ankara'nın Kazan ve Sincan ilçelerinde tespit edilen (yaklaşık 650 milyon ton) rezervleriyle yaklaşık 900 milyon tonluk işlenebilir trona rezervine sahiptir ve dünyada ikinci sırada yer almaktadır. Türkiye'de trona madenini işleyerek doğal soda külüne dönüştürecek olan ve özel bir şirket tarafından yürütülen proje 17.03.2009 tarihinde tamamlanmış ve Ankara'nın Beypazarı ilçesinde işletmeye açılmıştır. Yaklaşık 375 milyon dolarlık bir yatırım ile gerçekleştirilen bu tesislerde yıllık yaklaşık 2 milyon ton trona işlenerek; 1 milyon ton doğal soda külü, 100 bin ton sodyum bikarbonat ve 30 bin ton kostik soda elde edilmektedir. Çağrı kapsamı esas alındığında Sodyum iyon tabanlı projemizin desteklenmesi durumunda, ülkemizde bol olarak bulunan Trona cevherleri hususunda yeni bir farkındalık yaratılacaktır.

Mevcut proje kapsamında amacımız, 2004 yılından beri üzerinde çalışmakta olduğumuz Li iyon piller konusunda en başta ülke ekonomisine her sene artan oranda binen pil ithalatından kaynaklı yükün azaltılmasına ciddi katkı verme isteği başta olmak üzere, gerek konu hakkında uzman mühendislerin yetişmesine yardımcı olmak, gerekse yapılacak olan katkılarla Sakarya Üniversitesi olanaklarını artırarak bilimsel çalışmaların daha ileri seviyelere taşınması suretiyle üniversitemizin ve dolayısı ile ülkemizin dünya ölçeğinde bilimde saygın yeri almasını sağlamaktır. Söz konusu desteğin verilmesi ile özellikle çok disiplinli araştırma grubumuz gerek nano malzemeler gerekse enerji depolama hususunda gruba özgün yaklaşımlarla yeni ve üstün nitelikli enerji depolama araçlarının üretimini gerçekleştirmeyi ve ülkemiz ekonomisine kazandırmayı hedeflemektedir. Mevcut proje kapsamında amaç ve başarı ölçütlerinde de belirtilen kriterlerinde üzerine çıkmış ve aşağıdaki önemli çıktılar elde edilmiştir;

- ✓ Proje hedeflerine ulaşmada başta Yüksek Lisans öğrencileri olmak üzere lisans bazında da öğrencilere bitirme çalışmaları verilerek Na-iyon piller için uygun nano



yapılı malzemelerin sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonları hususunda mühendisler yetiştirilmiştir. Proje kapsamında 3 adet yüksek lisans öğrencisi tezlerini proje kapsamında tamamlamıştır ve bir adet öğrenci ise tamamlama aşamasına gelmiştir.

- ✓ Yapılmış olan ikili işbirlikleri çerçevesinde farklı disiplinlerden araştırmacılar Üniversitemizde 3-6 ay değişen sürelerde Üniversitemizde misafir edilmiş ve proje çalışmalarının tamamlanması sağlanmıştır.
- ✓ Bu proje kapsamında ayrıca Rektörlüğümüzün proje grubuna verdiği destek ile ARGE anlamında çok geniş imkanlara sahip olan bir Pil Test ve Karakterizasyon Laboratuvarı kurulmuştur. Mevcut haliyle kese tipi tam hücreler üretebilen ve karakterizasyon yapabilen bir laboratuvar ülkemize kazandırılmıştır.
- ✓ Tamamlanmış olan projenin bilimsel çıktıları göz önüne alındığında SCI kapsamında taranan uluslararası hakemli dergilerde 6 adet yayın hakem değerlendirmesindedir. Bunun yanı sıra, 1 adet yayının hakem değerlendirmeleri tamamlanmış olup, basım sırasını beklemektedir. Uluslararası kongre bildirimlerine bakıldığında ise projenin çıkış tarihi ile birlikte toplam 3 adet yayın oldukça prestijli kongrelerde sunulmuştur.

KAYNAKÇA

- [1] Morreale, B.D., Powell, C.A. 2008. "Materials Challenges in Advanced Coal Conversion Technologies", *Hardnessing Materials for Energy*, 33(4), 309-315.
- [2] Liu, J., Zhang, J.G., Yang, Z., Lemmon, J.P., Imhoff, C., Graff, G.L., Li, L., Hu, J., Wang, C., Xiao, J., Xia, G., Viswanathan, V.V., Baskaran, S., Sprenkle, V., Li, X., Shao, Y., Schwenzer, B. 2013. "Materials Science and Materials Chemistry for Large Scale Electrochemical Energy Storage: From Transportation to Electrical Grid", *Advanced Functional Materials*, 23(8), 929-946.
- [3] Slater, M.D., Kim, D., Lee, E., Johnson, C.S. 2013. "Sodium-Ion Batteries", *Advanced Functional Materials*, 23(8), 947-958.
- [4] Roberts, S., Kendrick, E. 2018. "The re-emergence of sodium ion batteries: testing, processing, and manufacturability", *Nanotechnology, Science and Applications*, 11, 23-33.
- [5] Pan, H., Hu, Y.S., Chen, L. 2013. "Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage", *Energy Environmental Science*, 6(8), 2338-2360.
- [6] Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., Komaba, S. 2014. "Research Development on Sodium-Ion Batteries", *Chemical Reviews*, 114(23), 11636-11682.
- [7] Kim, S.W., Seo, D.H., Ma, X., Ceder, G., Kang, K. 2012. "Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries", *Advanced Energy Materials*, 2(7), 710-721.
- [8] Wikimedia Commons, Wikimedia. "Yer kabuğunda bulunan elementler oranı" http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Elemental_abundances.svg,
Son erişim tarihi: 13 Mayıs 2019.
- [9] Gonzalez, C.J., Hueso, K.B., Palomares, V., Rojo, T., Serras, P., Villaluenga, I. 2012. "Na-ion Batteries, Recent Advances and Present Challenges to Become Low Cost Energy Storage Systems", *Energy Environ. Sci.*, 5, 5884-5901.
- [10] Ellis, B.L., Nazar, L.F. 2012. "Sodium and sodium-ion energy storage batteries", *Current Opinion in Solid State Materials Science*, 16(4), 168-177.
- [11] Kucinskis, G., Bajars, G., Kleperis, J. 2010. "Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review", *Journal of Power Sources*, 240, 66-79.



[12] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A. 2004. "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, 306(5696), 666-669.

[13] Li, S., Wang, Y., Qui, J., Ling, M., Wang, H., Martens, W., Zhang S. 2014. "SnO₂ decorated graphene nanocomposite anode materials prepared via a up-scalable wet-mechanochemical process for sodium ion batteries", *RSC Advances*, 4, 50148-50152.

[14] Mahmood, N., Zhang, C., Yin, H., Hou, Y. 2014. "Graphene-based nanocomposites for energy storage and conversion in lithium batteries, supercapacitors and fuel cells", *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 15-32.

[15] Mahmood, N., Zhang, C., Liu, F., Zhu, J., Hou, Y. 2013. "Hybrid of Co₃Sn₂@Co nanoparticles and nitrogen-doped graphene as a lithium ion battery", *ACS Nano*, 7(11), 10307-10318.

[16] Wu, S., Ge, R., Lu, M., Xu, R., Zhang, Z. 2015. "Graphene-based nano-materials for lithium-sulfur battery and sodium-ion battery", *Nano Energy*, 15, 379-405.

[17] Phiri, J., Gane, P., Maloney, T.C. 2017. "General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites", *Materials Science and Engineering B*, 215, 9-28.

[18] Sharon, M., Sharon, M. 2015. "Structure and properties of graphene". *Graphene, An introduction to the fundamentals and industrial applications.*, Canada: Scrivener Publishing.

[19] Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y.S. 2010. "Synthesis of graphene and its applications: a review", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1), 52-71.

[20] Rao, C.N.R., Sood, A.K. 2013. "Synthesis, characterization, and selected properties of graphene". *Graphene, Synthesis, properties and phenomena*. Edited by: Rao, C.N.R., Maitra, U., Ramakrishna Matte H.S.S. Germany: John Wiley&Sons.

[21] Wang, Y.X., Chou, S.L., Liu, H.K., Dou, S.X. 2013. "Reduced graphene oxide with superior cycling stability and rate capability for sodium storage", *Carbon*, 57, 202-208.

[22] Wen, Y., He, K., Zhu, Y., Han, F., Xu, Y., Matsuda, I., Ishii, Y., Cumings, J., Wang, C. 2014. "Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries", *Nature Communications*, 5, 4033.

- [23] Cha, H.A., Jeong, H.M., Kang, J.K. 2014. "Nitrogen-doped open pore channeled graphene facilitating electrochemical performance of TiO₂ nanoparticles as an anode material for sodium ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 5182-5186.
- [24] 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. 2013. "Carbon Nanosheet Frameworks Derived from Peat Moss as High Performance Sodium Ion Battery Anodes", *ACS Nano*, 7(12), 11004-11015.
- [25] Li, X., Zhu, X., Liang, J., Hou, Z., Wang, Y., Lin, N., Zhu, Y., Qiana, Y. 2014. "Graphene-supported NaTi₂(PO₄)₃ as a high rate anode material for aqueous sodium ion batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, 161(6), A1181, A1187.
- [26] 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. 2014. "Chemically bonded phosphorus/graphene hybrid as a high performance anode for sodium-ion batteries", *Nano Letters*, 14, 6329–6335.
- [27] Zhang, Y., Zhao, Y., Bakenov, Z. 2014. "A simple approach to synthesize nanosized sulfur/graphene oxide materials for high-performance lithium/sulfur batteries", *Ionics*, 20(7), 1047-1050.
- [28] Xu, M.W., Wang, L., Zhao, X., Song, J., Xie, H., Lu Y.H., Goodenough J.B. 2013. "Na₃V₂O₂(PO₄)₂F/graphene sandwich structure for high-performance cathode of a sodium-ion battery" *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(31), 13032-13037.
- [29] Wu, N., She, X., Yang, D., Wu, X., Su, F., Chen, Y. 2012. "Synthesis of network reduced graphene oxide in polystyrene matrix by a two-step reduction method for superior conductivity of the composite", *Journal of Materials Chemistry*, 22(33),17254-17261.
- [30] Saner, B., Okyay, F., Yürüm, Y. 2010. "Utilization of multiple graphene layers in fuel cells. 1. An improved technique for the exfoliation of graphene-based nanosheets from graphite", *Fuel*, 89(8), 1903–1910.
- [31] Kudin, K.N., Ozbas, B., Schniepp, H.C., Prud'homme, R.K., Aksay, I. A., Car, R. 2008. "Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets". *Nano Letters*, 8(1), 36-41.
- [32] Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsá, R. R., Rousset, A. 2001. "Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes", *Carbon*, 39(4), 507-514.

- [33] Yuan, D., Cheng, J., Qu, G., Li, X., Ni, W., Wang, B., Liu, H. 2016. "Amorphous red phosphorous embedded in carbon nanotubes scaffold as promising anode materials for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 301, 131-137.
- [34] Yu, Z., Song, J., Gordin, M.L., Yi, R., Tang, D., Wang, D. 2015. "Phosphorus-graphene nanosheet hybrids as lithium-ion anode with exceptional high temperature cycling stability", *Advanced Science*, 2(1-2), 1400020-1400025.
- [35] Wang, L., He, X., Li, J., Sun, W., Gao, J., Guo, J., Jiang, C. 2012. "Nano-structured phosphorus composite as high capacity anode materials for lithium batteries", *Angewandte Chemie International Edition*, 51(36), 9034-9037.
- [36] Sun, J., Lee, H.W., Pasta, M., Sun, Y., Liu, W., Li, Y., Lee, H.R., Liu, N., Cui, Y. 2016. "Carbothermic reduction synthesis of red phosphorus-filled 3D carbon material as a high-capacity anode for sodium ion batteries", *Energy Storage Materials*, 4, 130-136.
- [37] Wang, L., Guo, H., Wang, W., Teng, K., Xu, Z., C. Chen, Li, C., Yang, C., Hu, C. 2016. "Preparation of sandwich-like phosphorus/reduced graphene oxide composites as anode materials for lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 211, 499-506.
- [38] Lotfabad, E.M., Ding, J., Cui, K., Kohandehghan, A., Kalisvaart, W.P., Hazelton, M., Mitlin, D. 2014. "High-density sodium and lithium ion battery anodes from banana peels", *ACS Nano*, 8(7), 7115-7129.
- [39] Jache, B., Adelhelm, P. 2014. "Use of graphite as a highly reversible electrode with superior cycle life for sodium-ion batteries by making use of co-intercalation phenomena", *Angewandte Chemie International Edition*, 53(38), 10169-10173.
- [40] Thomas, P., Billaud, D. 2002. "Electrochemical insertion of sodium into hard carbons", *Electrochimica Acta*, 47(20), 3303-3307.
- [41] Pol, V.G., Lee, E., Zhou, D., Dogan, F., Calderon-Moreno, J.M., Johnson, C.S. 2014. "Spherical carbon as a new high-rate anode for sodium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 127, 61-67.
- [42] Thomas, P., Billaud, D. 2001. "Sodium electrochemical insertion mechanisms in various carbon fibres", *Electrochimica Acta* 46(22), 3359-3366.

- [43] Alcantara, R., Jimenez Mateos, J.M., Tirado, J.L. 2002. "Negative electrodes for lithium- and sodium-ion batteries obtained by heattreatment of petroleum cokes below 1000 °C", *Journal of Electrochemical Society*, 149(2), A201-A205.
- [44] Yabuuchi, N., Kajiyama, M., Iwatate, J., Nishikawa, H., Hitomi, S., Okuyama, R., Usui, R., Yamada, Y., Komaba, S. 2012. "P2-Type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries", *Nature Materials*, 11(6), 512-517.
- [45] Dahbi, M., Yabuuchi, N., Kubota, K., Tokiwa, K., Komaba, S. 2014. "Negative electrodes for Na-ion batteries", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(29), 15007-15028.
- [46] Palomares, V., Casas-Cabanas, M., Castillo-Martinez, E., Han, M.H., Rojo, T. 2013. "Update on Na-based battery materials. A growing research path" *Energy Environmental Science* 6(8), 2312-2337.
- [47] Komaba, S., Murata, W., Ishikawa, T., Yabuuchi, N., Ozeki, T., Nakayama, T., Ogata, A., Gotoh, K., Fujiwara, K. 2011. "Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries", *Advanced Functional Materials*, 21(20), 3859-3867.
- [48] Ponrouch, A., Goni, A.R., Palacín, M.R. 2013. "High capacity hard carbon anodes for sodium ion batteries in additive free electrolyte", *Electrochemistry Communications*, 27, 85-88.
- [49] Stevens, D.A., Dahn, J.R. 2000. "High Capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, 147(4), 1271-1273.
- [50] Keyes, R.W. 1953. "The electrical properties of black phosphorus", *Physical Review*, 92(3), 580-584.
- [51] Pauling, L., Simonetta, M. 1952. "Bond orbitals and bond energy in elementary phosphorus", *The Journal of Chemical Physics*, 20(1), 29-34.
- [52] Kim, Y., Park, Y., Choi, A., Choi, N.S., Kim, J., Lee, J., Ryu, J.H., Oh, S.M., Lee, K.T. 2013. "An amorphous red phosphorus/carbon composite as a promising anode material for sodium ion batteries", *Advanced Materials*, 25(22), 3045-3049.
- [53] Qian, J., Wu, X., Cao, Y., Ai, X., Yang, H. 2013. "High Capacity and rate capability of amorphous phosphorus for sodium ion batteries", *Angewandte Chemie*, 125(17), 4731-4734.

- [54] Sun, L.Q., Li, M.J., Sun, K., Yu, S.H., Wang, R.S., Xie, R.H. 2012. "Electrochemical activity of black phosphorus as an anode material for lithium-ion batteries", *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(28), 14772-14779.
- [55] Park, C.M., Sohn, H.J. 2007. "Black Phosphorus and its composite for lithium rechargeable batteries", *Advanced Materials* 19(18), 2465-2468.
- [56] Li, W.J., Chou, S.L., Wang, K.Z., Liu, H.K., Dou, S.X. 2013. "Simply mixed commercial red phosphorus and carbon nanotube composite with exceptionally reversible sodium-ion storage", *Nano Letters*, 13(11), 5480–5484.
- [57] Qian, J., Wu, X., Cao, Y., Ai, X., Yang, H. 2013. "High capacity and rate capability of amorphous phosphorus for sodium ion batteries", *Angewandte Chemie International Edition*, 52(17), 4633–4636.
- [58] Yabuuchi, N., Matsuura, Y., Ishikawa, T., Kuze, S., Son, J.Y., Cui, Y.T., Oji, H., Komaba, S. 2014. "Phosphorus electrodes in sodium cells: small volume expansion by sodiation and the surface-stabilization mechanism in aprotic solvent", *ChemElectroChem*, 1(3), 580-589.
- [59] Zhu, Y., Wen, Y., Fan, X., Gao, T., Han, F., Luo, C., Liou, S.C., Wang, C. 2015. "Red phosphorus_single-walled carbon nanotube composite as a superior anode for sodium ion batteries", *ACS Nano*, 9(3), 3254-3264.
- [60] Sun, J., Zheng, G., Lee, H.W., Liu, N., Wang, H., Yao, H., Yang, W., Cui, Y. 2014. "Formation of stable phosphorus -carbon bond for enhanced performance in black phosphorus nanoparticle graphite composite battery anodes", *Nano Letters*, 14(8), 4573-4580.
- [61] Ellis, L.D., Hatchard, T.D., Obrovac, M.N. 2012. "Reversible Insertion of Sodium in Tin", *Journal of The Electrochemical Society*, 159(11), A1801-A1805.
- [62] Chevrier, V.L., Ceder, G. 2011. "Challenges for Na-ion Negative Electrodes", *Journal of The Electrochemical Society*, 158(9), A1011-A1014.
- [63] Wang, J.W., Liu, X.H., Mao, S.X., Huang, J.Y. 2012. "Microstructural evolution of tin nanoparticles during in situ sodium insertion and extraction", *Nano Letters*, 12(11), 5897-5902.
- [64] Komaba, S., Matsuura, Y., Ishikawa, T., Yabuuchi, N., Murata, W., Kuze, S. 2012. "Redox reaction of Sn-polyacrylate electrodes in aprotic Na cell", *Electrochemistry Communications*, 21, 65-68.

[65] Xu, Y., Zhu, Y., Liu, Y., Wang, C. 2013. "Electrochemical Performance of Porous Carbon/Tin Composite Anodes for Sodium-Ion and Lithium-Ion Batteries", *Advanced Energy Materials*, 3(1), 128-133.

[66] Liu, Y., Xu, Y., Zhu, Y., Culver, J.N., Lundgren, C.A., Xu, K., Wang, C. 2013 "Tin-coated viral nanoforests as sodium-ion battery anodes", *ACS Nano*, 7(4), 3627-3634.

[67] Zhu, H., Jia, Z., Chen, Y., Weadock, N., Wan, J., Vaaland, O., Han, X., Li, T., Hu, L. 2013. "Tin anode for sodium-ion batteries using natural wood fiber as a mechanical buffer and electrolyte reservoir", *Nano Letters*, 13(7), 3093-3100.

[68] Bresser, D., Mueller, F., Buchholz, D., Paillard, E., Passerini, S. 2014. "Embedding tin nanoparticles in micron-sized disordered carbon for lithium-and sodium-ion anodes", *Electrochimica Acta*, 128, 163-171.

[69] Jang, Y.S., Kim, J.H., Choi, S.H., Yang, K.M., Kang, Y.C. 2012. "Electrochemical properties of Cu₆Sn₅-C composite powders with mixture of Cu₅Sn₆@Void@C yolk-shell, Cu₅Sn₆ alloy, and hollow carbon", *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 12531-12544.

[70] Maier, J. 2013. "Thermodynamics of electrochemical lithium storage", *Angewandte Chemie International Edition*, 52(19), 4998-5026.

[71] 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. 2012. "Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors", *Angewandte Chemie International Edition*, 51(40), 9994-10024.

[72] Li, X., Dhanabalan, A., Gu, L., Wang, C. 2012. "Three-dimensional porous core-shell Sn@Carbon composite anodes for high-performance lithium-ion battery applications", *Advanced Energy Materials*, 2(2), 238-244.

[73] Yu, Y., Gu, L., Zhu, C., Aken, P.A., Maier, J., 2009. "Tin nanoparticles encapsulated in porous multichannel carbon microtubes: preparation by single-nozzle electrospinning and application as anode material for high-performance Li-based batteries", *Journal of the American Chemical Society*, 131(44), 15984-15985.

[74] Yu, Y., Gu, L., Wang, C., Dhanabalan, A., Aken, P.A., Maier, J. 2009. "Encapsulation of Sn @ carbon nanoparticles in bamboo-like hollow carbon nanofibers as an anode material in lithium-based batteries", *Angewandte Chemie International Edition*, 48(35), 6485-6489.

- [75] Yu, Y., Gu, L., Lang, X., Zhu, C., Fujita, T., Chen, M.W., Maier, J. 2011. "Li Storage in 3D nanoporous Au-supported nanocrystalline tin", *Advanced Materials*, 23(21), 2443-2447.
- [76] Han, X., Liu, Y., Jia, Z., Chen, Y.C., Wan, J., Weadock, N., Gaskell, K.J., Li, T., Hu, L. 2014. "Atomic-layer-deposition oxide nanoglue for sodium ion batteries", *Nano Letters*, 14, 139-147.
- [77] Gonzalez, J.R., Nacimiento, F., Alcantara, R., Ortiz, G.F., Tirado, J.L. 2013. "Electrodeposited CoSn₂ on nickel open-cell foam: advancing towards high power lithium ion and sodium ion batteries", *CrystEngComm*, 15(44), 9196-9202.
- [78] Liu, J., Wen, Y., Aken, P.A., Maier, J., Yu, Y. 2014. "Facile synthesis of highly porous Ni-Sn intermetallic microcages with excellent electrochemical performance for lithium and sodium storage", *Nano Letters*, 14(11), 6387-6392.
- [79] Jiang, H., Moon, K.S., Dong, H., Hua, F., Wong, C.P. 2006. "Size-dependent melting properties of tin nanoparticles", *Chemical Physics Letters*, 429(4), 492-496.
- [80] Zhang, H.X., Feng, C. Zhai, Y.C., Jiang, K.L., Li, Q.Q., Fan, S.S. 2009. "Cross-Stacked carbon nanotube sheets uniformly loaded with SnO₂ nanoparticles: a novel binder-free and high-capacity anode material for lithium-ion batteries", *Advanced Materials*, 21, 2299-2304.
- [81] Wang, S., Zhao, W., Wang, Y., Liu, X., Li, L. 2013. "Characteristic performance of SnO/Sn/Cu₆Sn₅ three-layer anode for Li-ion battery", *Electrochimica Acta*, 109, 46-51.
- [82] Pu, W., He, X., Ren, J., Wan, C., Jiang, C. 2005. "Electrodeposition of Sn-Cu alloy anodes for lithium batteries", *Electrochimica Acta*, 50(20), 4140-4145.
- [83] Chee, S.S., Lee, J.H. 2012. "Reduction Synthesis of Tin Nanoparticles Using Various Precursors and Melting Behavior", *Electronic Materials Letters.*, 8, 587-593.
- [84] Hsu, Y.J., Lin, Y.F., Lu, S.Y. 2006. "Nanostructures of Sn And Their Enhanced, Shape-Dependent Superconducting Properties", *Small*, 2, 268-273.
- [85] Kauzlarich, S.M., Liu, Y.Q., Yang, C.S. 2002. "Synthesis and Characterization of Sn/R, Sn/Si-R, and Sn/SiO₂ Core/Shell Nanoparticles", *Chemistry of Materials.*, 12, 983-988.

- [86] Caillon, G., Cuevas, F., Edfouf, Z., Georges, C.F., Hezeque, T., Jordy, C., Jumas, J.C., Latroche, M., Sougrati, M.T. 2013. "Nanostructured $\text{Ni}_{3.5}\text{Sn}_4$ Intermetallic Compound: An Efficient Buffering Material for Si-Containing Composite Anodes in Lithium Ion Batteries", *Electrochimica Acta*, 89, 365-371.
- [87] Palacin, M.R. 2009. "Recent Advances In Rechargeable Battery Materials: A Chemist's Perspective", *Chemical Society Reviews*, 38, 2565-2575
- [88] Ozanam, F., Rosso, M., 2016. "Silicon as anode material for Li-ion batteries", *Materials Science and Engineering B*, 213, 2-11.
- [89] Thorne, J.S., Ferguson, P.P., Dunlap, R.A., Dahn, J.R. 2009. "Effect of annealing on nanostructured $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$ prepared by mechanical attrition", *Journal of Alloys and Compounds*, 472(1-2), 390-394.
- [90] Park, M.S, Arroyave, R. 2011. "Computational investigation of intermetallic compounds (Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn) growth during solid-state aging process", *Computational Materials Science*, 50, 1692-1700.
- [91] Su, L., Fu, J., Zhang, P., Wang, L., Wang, Y., Ren M. 2017. "Uniform core-shell $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@C$ nanospheres with controllable synthesis and excellent lithium storage performances" *RSC Advances*, 7, 28399-28406.
- [92] Han, Q.G., Yi, Z., Cheng, Y., Wu, Y., Wang, L.M. 2016. "Simple preparation of $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Sn}$ composites as anode materials for lithium-ion batteries", *RSC Advances*, 6, 15279-15285.
- [93] Kim, I.T., Allcorn, E., Manthiram, A. 2015. " $\text{Cu}_6\text{Sn}_5\text{-TiC-C}$ nanocomposite anodes for high-performance sodium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 281, 11-17.
- [94] Tarascon, J.M., Armand, M. 2001. "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature Materials*, 414(6861),359-367.
- [95] Su, H., Jaffer, S., Yu, H. 2016. "Transition metal oxides for sodium-ion batteries", *Energy Storage Materials*, 5, 116-131.
- [96] Berthelot, R., Carlier, D., Delmas, C. 2011. "Electrochemical investigation of the P2-NaxCoO_2 phase diagram", *Nature Materials* ,10(1), 74-80.

- [97] Doubaji, S., Valvo, M., Saadoune, I., Dahbi, M., Edström, K. 2014. "Synthesis and characterization of a new layered cathode material for sodium ion batteries", *Journal of Power Sources*, 266, 275-281.
- [98] Shacklette, L.W., Jow T.R., Townsend L. 1988. "Rechargeable Electrodes from Sodium Cobalt Bronzes", *Electrochem. Society*, 135(11), 2669-2674.
- [99] Mo, Y., Ong, S.P., Ceder, G. 2014. "Insights into Diffusion Mechanisms in P2 Layered Oxide Materials by First-Principles Calculations", *Chemistry Materials*, 26, 5208- 5214.
- [100] Kubota, K., Ikeuchi, I., Nakayama, T., Takei, C., Yabuuchi, N., Shiiba, H., Nakayama, M., Komaba, S. 2015. "New Insight into Structural Evolution in Layered NaCrO₂ during Electrochemical Sodium Extraction", *The Journal of. Physical Chemistry C*, 119, 166-175.
- [101] Billaud, J., Clément, R.J., Armstrong, A.R., Canales-Vázquez, J., Rozier, P., Grey, C.P., Bruce, P.G. 2014. " β -NaMnO₂: a high-performance cathode for sodium-ion batteries", *Journal of the American Chemical Society*, 136(49), 17243-17252.
- [102] Yabuuchi, N., Yoshida, H., Komaba, S. 2012. "Crystal Structures and Electrode Performance of Alpha-NaFeO₂ for Rechargeable Sodium Batteries", *Electrochemistry*, 80(10), 716-719.
- [103] Vassilaras, P., Ma, X., Li, X., Ceder, G. 2013. "Electrochemical Properties of Monoclinic NaNiO₂", *Journal of the Electrochemical Society*, 160(2), A207-A211.
- [104] Talaie, E., Duffort, V., Smith, H.L., Fultz, B., Nazar, L.F. 2015. "Structure of the high voltage phase of layered P2-Na_{2/3}-z[Mn_{1/2}Fe_{1/2}]O₂ and the positive effect of Ni substitution on its stability", *Energy & Environmental Science*, 8, 2512-2523.
- [105] Thorne, J.S., Dunlap, R.A., Obrovac, M.N.J.S. 2014. "Investigation of P2-Na_{2/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3}O₂ for Na-Ion Battery Positive Electrodes", *Journal of The Electrochemical Society*, 161(14), 2232-2236.
- [106] Chen, X., Zhou, X., Hu, M., Liang, J., Wu, D., Wei, J., Zhou, Z. 2015. "Stable layered P3/P2 Na_{0.66}Co_{0.5}Mn_{0.5}O₂ cathode materials for sodium-ion batteries" *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 20708-20714.
- [107] Wen, Y., Wang, B., Zeng, G., Nogita, K., Ye, D., Wang, L. 2015. "Electrochemical and Structural Study of Layered P2-Type Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂ as Cathode Material for Sodium-Ion Battery", *Chemistry – An Asian Journal*, 10(3), 661-666.

- [108] Su, J., Pei, Y., Yang, Z., Wang, X. 2015. "First-principles investigation on crystal, electronic structures and Diffusion barriers of $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced rechargeable Na-ion batteries", *Computational Materials Science*, 98, 304-310.
- [109] Yabuuchi, N., Yano, M., Yoshida, H., Kuze, S., Komaba, S. 2013. "Synthesis and Electrode Performance of O3-Type NaFeO_2 - $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ Solid Solution for Rechargeable Sodium Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, 160(3), 3131-3137.
- [110] Doubaji, S., Philippe, B., Saadoune, I., Gorgoi, M., Gustafsson, T., Solhy, A., Valvo, M., Rensmo, H., Edstrom, K. 2016. "Passivation Layer and Cathodic Redox Reactions in Sodium-Ion Batteries Probed by HAXPES", *ChemSusChem*, 9(1), 97-108.
- [111] Yoshida, H., Yabuuchi, N., Komaba, S. 2013. " $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ as high energy and power positive electrode for Na-ion batteries", *Electrochemistry Communications*, 34, 60-63.
- [112] Vassilaras, P., Toumar, A. J., Ceder, G. 2014. "Electrochemical properties of $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material for Na-ion batteries", *Electrochemistry Communications*, 38, 79-81.
- [113] Sabi, N., Doubaji, S., Hashimoto, K., Komaba, S., Amine, K., Solhy, A., Manoun, B., Bilal, E., Saadoune, I. 2017. "Layered P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2$ as a high-performance cathode material for sodium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 342, 998-1005.
- [114] Wang, P.F., Yao, H.R., Liu, X.Y., Zhang, J.H., Gu, L., Yu, X.Q. Yin, X.Y.Y., Guo, Y.G. 2017. "Ti-Substituted $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ Cathodes with Reversible O3-P3 Phase Transition for High-Performance Sodium-Ion Batteries", *Advanced Materials*, 29(19), 1700210.
- [115] Yoshida, H., Yabuuchi, N., Kubota, K., Ikeuchi, I., Garsuch, A., Schulz-Dobrick, M., Komaba, S., 2014. "P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ as a new positive electrode for higher energy Na-ion batteries", *Chemical Communications*, 50(29), 3677-3680.
- [116] Fauth, F., Peral, I., Popescu, P., Knapp, M. 2013. "The new Material Science Powder Diffraction beamline at ALBA Synchrotron", *Powder Diffraction*, 28, S360-S370.
- [117] Herklotz, M., Weiß, J., Ahrens, E., Yavuz, M., Mereacre, L., Kiziltas-Yavuz, N., Dräger, C., Ehrenberg, H., Eckert, J., Fauth, F., Giebeler, L., Knapp, M. 2016. "A novel high-throughput setup for in situ powder diffraction on coin cell batteries", *Journal of Applied Crystallography*, 49(2), 340-345.

- [118] Huang, F.T., Chu, M.W., Shu, G.J., Sheu, H.S., Chen, C.H., Liu, L-K., Lee, P.A. Chou, F.C. 2009. "X-ray and electron diffraction studies of superlattices and long-range three-dimensional Na ordering in γ - Na_xCoO_2 ($x=0.71$ and 0.84)", *Physical Review B: Covering Condensed Matter and Materials Physics*, 79(1), 014413.
- [119] Jung, Y.H., Christiansen, A.S., Johnsen, R.E., Norby, P., Kim, D.K. 2015. "In Situ X-Ray Diffraction Studies on Structural Changes of a P2 Layered Material during Electrochemical Desodiation/Sodiation", *Advanced Functional Materials*, 25, 3227-3237.
- [120] Ma, C., Alvarado, J., Xu, J., Clément, J.R., Kodur, M., Tong, W., Grey, C.P., Meng, Y.S. 2017. "Exploring Oxygen Activity in the High Energy P2-Type $\text{Na}_{0.78}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$ Cathode Material for Na-Ion Batteries", *Journal of the American Chemical Society*, 139(13), 4835-4845.
- [121] Berthelot, R., Pollet, M., Carlier, D., Delmas, C. 2011. "Reinvestigation of the OP4-(Li/Na) CoO_2 -Layered System and First Evidence of the (Li/Na/Na) CoO_2 Phase with OPP9 Oxygen Stacking", *Inorganic Chemistry*, 50(6), 2420-2430.
- [122] Mortemard de Boisse, B., Carlier, D., Guignard, M., Bourgeois, L., Delmas, C., 2014. "P2- $\text{Na}_x\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ Phase Used as Positive Electrode in Na Batteries: Structural Changes Induced by the Electrochemical (De)intercalation Process", *Inorganic Chemistry*, 53(27), 11197-11205.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Dr. Öğr. Üyesi MEHMET OĞUZ GÜLER
Proje No:	315M535
Proje Başlığı:	Sodyum-lyon Piller: Enerji Depolama Ve Dönüşüm İçin Ucuz Bir Çözüm (STORENERGY)
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	MİRAÇ ALAF, HATEM AKBULUT
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	SAKARYA Ü. MÜHENDİSLİK F. METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/03/2016 - 15/03/2019
Onaylanan Bütçe:	513550.0
Harcanan Bütçe:	451208.04
Öz:	<p>Günümüzde fosil esaslı yakıtlardan daha yeşil ve sürdürülebilir enerji ekonomisine geçiş etkili enerji depolama sistemleri olmaksızın başarılı olamayacağı öngörülmektedir. Güneş ya da rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından enerjinin elde edilmesi gerek günümüz gerekse gelecekteki enerji talebini başarılı bir şekilde karşılayabilecektir ve bu enerji türlerinin doğaya karşı herhangi bir tehdit oluşturmayacağı da görülmektedir. Amerika Birleşik Devletleri örneğinden de görülebileceği üzere küresel ısınmanın temel nedeni olan sera etkisi gaz emisyonlarının yaklaşık olarak %90'nunun fosil tabanlı yakıtların kullanılmasından kaynaklandığı raporlanmıştır.</p> <p>Fosil ekonomiden yeşil ve sürdürülebilir ekonomiye geçiş etkili depolama sistemleri olmadan mümkün değildir. Güneş ve rüzgar enerjisi, doğaya ve çevreye zarar vermeden gelecekteki enerji ihtiyaçlarını karşılamak için büyük bir potansiyele sahiptir. Örneğin Amerika'da küresel ısınmaya sebep olan sera etkisinin %90'nunun fosil yakıtlarından kaynaklandığı raporlanmıştır.</p> <p>Küresel olarak ortaya çıkan ciddi iklimsel değişimlerden dolayı otomobil üreticileri sıfır emisyonu sahip (elektrik ya da hibrid araçlar) otomobiller üretme çabasına girmişlerdir. Bunun yanı sıra mobil ve hareketsiz uygulamalar için de uyumlu çözümler için de daha etkin ve düşük maliyetli bataryalar üretmek günümüzde zaruri hale gelmiştir. Günümüzde bu tür ihtiyaçlar lityum iyon piller tarafından başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak bu teknolojinin günümüzde önemli dezavantaja sahiptir;</p> <p>-Ticari pillerde kullanılmakta olan oksitli bileşiklerin termal kararsızlıklarından ortaya çıkan güvenilirlik problemleri, -Dünyada lityum kaynaklarının bulunduğu ülkelerde politik kararsızlıkların bulunması ve artan lityum karbonat maliyetleri.</p> <p>Bu önemli problemlerin ortadan kaldırılması amacıyla iki önemli faaliyetin doğrudan hayata geçirilmesi gereklidir;</p> <p>-Yanıcı elektrolitlerin herhangi bir yangına sebep olmasını engellemek adına kimyasal ve termal kararlılıkları oksitli elektrotlardan daha yüksek olan fosfat esaslı malzemelerin kullanılması (Güvenlik hususları). -Daha büyük boyutlarda bataryalar gerektiren özellikle hareketsiz uygulamalar için daha rekabetçi elektrot malzemeleri üretmek için şarj edilebilir batarya fiyatlarını düşürmek.</p> <p>Sodyumun yer kabuğunda yüksek oranda bulunması ve düşük maliyete üretilmesi geniş ölçekli uygulamalar (Yenilenebilir enerji ve EV/HEV uygulamaları) için yüksek oranda temin edilebilirliği için ciddi bir avantajdır. Bu projenin temel amacı Na iyon pil esaslı fosfat esaslı elektrot malzemeleri hususunda araştırma yapmak ve endüstri için prototip bir ürün geliştirmektir.</p>

Anahtar Kelimeler:	Enerji Depolama, Şarj edilebilir piller, Fosfat, Maliyet, Na-lyon
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

TÜBİTAK