

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**SODYUM İYON PİLLER İÇİN YENİ BİR KATOT  
GELİŞTİRME**

**Hazırlayan  
Nur ŞAŞMAZ**

**Danışman  
Prof. Dr. Şaban PATAT**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2021  
KAYSERİ**

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**SODYUM İYON PİLLER İÇİN YENİ BİR KATOT  
GELİŞTİRME  
(Yüksek Lisans Tezi )**

**Hazırlayan  
Nur ŞAŞMAZ**

**Danışman  
Prof. Dr. Şaban PATAT**

**Bu çalışma; Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından  
118M077kodlu ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi  
tarafından FYL-2020-9887 kodlu projeler ile desteklenmiştir.**

**Ağustos 2021  
KAYSERİ**

## **BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK**

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.



**Hazırlayan**  
**NUR ŞAŞMAZ**

## YÖNERGEYE UYGUNLUK

**‘Sodyum iyon piller için yeni bir katot geliştirme’** adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi ’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

**Hazırlayan**

Nur ŞAŞMAZ

**Danışman**

Prof. Dr. ŞABAN PATAT

**Kimya Anabilim Dalı Başkanı**

Prof. Dr. Emin SARIPINAR

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi esnasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, tavsiye ve yönlendirmeleri yapan, fikirlerinden, bilim insanı kişiliğinden çok şey öğrendiğim sayın danışmanım Prof.Dr. Şaban PATAT'a; aynı laboratuvarı paylaştığımız çalışma arkadaşım Ayşe ŞAHİN'e; bu süreçte bana yardım ve katkılarından dolayı Sinem ERDEM, Süleyman YILDIZ, Selver EKER, Ferhat ŞANLI, Yusuf TAŞ, Yakup YILMAZ, Sunardi RAHMAN, Mehmet Hanifi ADIYAMAN 'a, tez çalışmama maddi destek veren Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na (118M077 nolu proje kodu) ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (FYL-2020-9887 nolu proje kodu) eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi açıdan her türlü desteklerini esirgemeyen yanımda olan sevgili aileme ve değerli eşime en içten teşekkürlerimi sunarım.

Nur ŞAŞMAZ

Kayseri, Ağustos 2021

## SODYUM İYON PİLLER İÇİN YENİ BİR KATOT GELİŞTİRME

Nur ŞAŞMAZ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2021  
Danışman: Prof. Dr. Şaban PATAT

### ÖZET

Bu çalışmada sodyum iyon piller (SIB'ler) için ilk kez birlikteçöktürme yöntemi ve ardından katı hal reaksiyonmetodu kullanarak yeni bir katot aktif madde olan O3-NaMn<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.42</sub>O<sub>2</sub> maddesi sentezlendi. Sentezlenen maddenin yapısında bulunan Fe<sup>3+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> iyonlarının bir kısmının Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve Ti<sup>4+</sup> iyonları ile yer değiştirmesinin havada kararlılık ve elektrokimyasal performansına olan etkisi incelendi. Kimyasal titrasyon, X-ışınları toz kırınım (XRD) desenleri, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntüleri ve iletkenlik ölçümleri, Fe<sup>3+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> iyonlarının Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve Ti<sup>4+</sup> iyonları ile yer değiştirmesinin O3-NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> maddesinin yapısındaki Na<sup>+</sup> iyonlarının hava ile reaksiyonunu engelleyebileceği bulundu. Fe<sup>3+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> iyonlarının bir kısmının Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve Ti<sup>4+</sup> iyonları ile yer değiştirdiği O3-NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> maddesinin O3-NaMn<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.42</sub>O<sub>2</sub> maddesine göre daha yüksek şarj/deşarj kapasitesi ve daha iyi şarj/deşarj döngü performansı gösterdiği bulundu. Bu durum küçük miktardaki Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve Ti<sup>4+</sup> iyonlarının Fe<sup>3+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> iyonları yerine geçmesinin kristal yapıdaki ve havada kararlılığı artırdığı ve elektrokimyasal performansı iyileştirdiğini göstermektedir.

Sentezinin endüstriyel ölçekte uygulanabilir olması ve elektrokimyasal performansının iyi olması nedeniyle O3-NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> katot aktif maddesi sodyum-iyon pillerin ticarileşmesinde umut verici bir katot aktif maddesi olarak kabul edilebilir.

**Anahtar Kelimeler:** Sodyum-iyon piller, katot aktif maddeler, tabakalı metal oksitler, O3-NaMn<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.42</sub>O<sub>2</sub>

## A NEW CATHODE DEVELOPING FOR SODIUM ION BATTERIES

Nur ŞAŞMAZ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, August 2021

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Saban PATAT

### ABSTRACT

A novel O3-NaMn<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.42</sub>Ni<sub>0.17</sub>O<sub>2</sub> cathode material for sodium ion batteries is synthesized, for the first time, by a co-precipitation titration method with subsequent solid-state reaction. The effect of Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> substitution for Mn<sup>4+</sup> and Fe<sup>3+</sup> on the structural stability, rate capability and cycling stability of the cathode material is investigated. Chemical titration results, powder X-ray diffraction patterns and field emission scanning electron microscope images indicate that the substitution of Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> and for Fe<sup>3+</sup> and Mn<sup>4+</sup> can inhibit the reaction of Na<sup>+</sup> ions in the structure of O3-NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.33</sub>Ni<sub>0.21</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> with air. The Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>-substituted O3-NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.33</sub>Ni<sub>0.21</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> cathode material shows higher capacity and a better cycling stability than that of O3-NaMn<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.42</sub>Ni<sub>0.17</sub>O<sub>2</sub>, indicating that a small amount of Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> substitution can improve the structure/air stability and the electrochemical performance. The O3-NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.33</sub>Ni<sub>0.21</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> can be considered as a promising cathode active material to encourage progress toward sodium-ion battery commercialization due to the high industrial feasibility of the synthesis process and good electrochemical performance.

**KeyWords:** Sodium-ion batteries, layered metal oxides, cathode active materials, O3-NaMn<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.42</sub>O<sub>2</sub>

## İÇİNDEKİLER

### SODYUM İYON PİLLER İÇİN YENİ BİR KATOT GELİŞTİRME

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK .....	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL VE ONAY .....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT .....	vii
İÇİNDEKİLER .....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xii
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	xvi
GİRİŞ .....	1

### 1.BÖLÜM

#### GENEL BİLGİLER

<b>1.1. Enerji Depolama Sistemleri .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1.1. Mekanik Enerji Depolama Sistemleri .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1.1.1. Pompaj hidroelektrik enerji depolama .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1.1.2. Basıncı hava enerji depolama sistemleri (CAES) .....</b>	<b>6</b>
<b>1.1.1.3. Volan Enerji Depolama Sistemi .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1.2. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri .....</b>	<b>8</b>
<b>1.1.2.1. Piller .....</b>	<b>8</b>
<b>1.1.2.1.1. Kurşun Asit Batarya .....</b>	<b>9</b>
<b>1.1.2.1.2. Nikel Kadmiyum Batarya .....</b>	<b>10</b>
<b>1.1.2.1.3. Lityum iyon Batarya .....</b>	<b>11</b>
<b>1.1.2.1.4. Sodyum- Sülfür Batarya.....</b>	<b>11</b>
<b>1.1.2.1.5. Sodyum-Nikel Klorür Batarya (Na-NiCl<sub>2</sub>)ZEBRA .....</b>	<b>12</b>
<b>1.1.2.1.6. Metal Hava Pili.....</b>	<b>12</b>
<b>1.1.2.2. Yakıt Hücreleri.....</b>	<b>13</b>
<b>1.1.2.3. Süperkapasitörler.....</b>	<b>13</b>
<b>1.1.2.4. Süperiletken Manyetik Enerji Depolama (SMES).....</b>	<b>14</b>
<b>1.1.3. Kimyasal Enerji Depolama .....</b>	<b>15</b>

1.1.3.1. Hidrojen Depolama .....	15
1.1.3.2. Biyoyakıtlar .....	16
1.1.4. Termal (Isıl) Enerji Depolama .....	17
1.2. Sodyum İyon Bataryalar .....	17
1.2.1 Anot Aktif Maddeler .....	21
1.2.1.1. Karbon Esaslı Maddeler .....	22
1.2.1.2. Alaşımlar .....	26
1.2.1.3. Metal Oksitler .....	28
1.2.1.4. Organik Bileşikler .....	28
1.2.2. Elektrolitler .....	30
1.2.3. Ayırıcılar (Seperatörler) .....	38
1.2.4. Katot Aktif Maddeler .....	39
1.2.4.1. Tabakalı Sodyum Metal Oksitler .....	41
1.2.4.2. Polianyonik Bileşikler .....	47
1.2.4.3. Prusya Mavisi .....	50

## 2. BÖLÜM

### MATERYAL VE METOT

2.1. Giriş .....	53
2.2. O <sub>3</sub> -NaMn <sub>0,42</sub> Fe <sub>0,17</sub> Ni <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub> ve O <sub>3</sub> -NaMn <sub>0,33</sub> Fe <sub>0,17</sub> Ni <sub>0,33</sub> Cu <sub>0,08</sub> Ca <sub>0,04</sub> Ti <sub>0,04</sub> O <sub>2</sub> Katot Aktif Maddelerinin Sentezi .....	53
2.3. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu .....	54
2.3.1. Elementel Analiz ve Havada Kararlılık Ölçümleri .....	54
2.3.2. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD) .....	54
2.3.3. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri (FESEM) ..	55
2.3.4. İletkenlik Ölçümü .....	56
2.4. Elektrokimyasal Çalışmalar .....	57
2.4.1. Elektrolitin Hazırlanması .....	57
2.4.1.1. Propilen Karbonatın Saflaştırılması .....	57
2.4.1.2. Sodyum Hekzaflorofosfat Tuzunun (NaPF <sub>6</sub> ) Saflaştırılması .....	57
2.4.2. Anot ve Katot Elektrotların Hazırlanması .....	58
2.4.2.1. Anot Elektrodun Hazırlanması .....	58
2.4.2.2. Katot Elektrodun Hazırlanması .....	58
2.4.3. Separatörün Hazırlanması .....	59

2.4.4. Kronopotansiyometrik Ölçümler .....	59
<b>3. BÖLÜM</b>	
<b>BULGULAR VE TARTIŞMA</b>	
3.1. Elementel Analiz ve Havada Kararlılık Ölçümleri.....	61
3.2. X-Işınları Toz Desenleri (XRD) .....	62
3.3. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri (FESEM) .....	65
3.4. İletkenlik Ölçümleri.....	66
3.5. Elektrokimyasal Ölçümler .....	67
<b>4. BÖLÜM</b>	
<b>TARTIŞMA VE GENEL DEĞERLENDİRME</b>	
4.1 Sodyum İyon Piller İçin Yeni Bir Katot Geliştirilme .....	70
KAYNAKLAR .....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	78

## TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Maddelerin kimyasal titrasyon metodu ile ölçülen atık NaOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ve Na Miktarları .....	62
Tablo 3.2.	O <sub>3</sub> -NaMn <sub>0.42</sub> Fe <sub>0.17</sub> Ni <sub>0.42</sub> O <sub>2</sub> ve O <sub>3</sub> NaMn <sub>0.33</sub> Fe <sub>0.17</sub> Ni <sub>0.33</sub> Cu <sub>0.08</sub> Ca <sub>0.04</sub> Ti <sub>0.04</sub> O <sub>2</sub> maddelerinin gözlenen ve Rietveld metodu ile hesaplanan XRD toz desenlerinin uyum parametreleri ve türetilen birim hücre parametreleri .....	65
Tablo 3.3.	O <sub>3</sub> -NaMn <sub>0.42</sub> Fe <sub>0.17</sub> Ni <sub>0.42</sub> O <sub>2</sub> ve O <sub>3</sub> NaMn <sub>0.33</sub> Fe <sub>0.17</sub> Ni <sub>0.33</sub> Cu <sub>0.08</sub> Ca <sub>0.04</sub> Ti <sub>0.04</sub> O <sub>2</sub> katot aktif maddelerinin ölçülen iletkenlik değerleri.....	67

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması .....	4
Şekil 1.2.	Enerji depolama sistemlerinin Ragone diyagramı ile karşılaştırılması.....	5
Şekil 1.3.	Bir pompaj hidroelektrik enerji depolama sisteminin şematik gösterimi .....	6
Şekil 1.4.	Basınçlı hava ile enerji depolama sistemi (CAES).....	7
Şekil 1.5.	Volan enerji depolama sistemi.....	7
Şekil 1.6.	Elektrokimyasal enerji sistemlerinin şebekeye bağlı işletme kapasitesi (MW).....	8
Şekil 1.7.	Bataryanın şarj ve deşarjı.....	9
Şekil 1.8.	Elektrokimyasal çift katmanlı (DL) kapasitörler .....	14
Şekil 1.9.	Rejeneratif yakıt hücresi (RFC).....	16
Şekil 1.10.	Termal enerji sistemlerinin şebekeye bağlı işletme kapasitesi (MW) .....	17
Şekil 1.11.	(a)Elementlerin dünya kabuğundaki bolluğu (b) lityum kaynağının dünya üzerindeki dağılımı .....	18
Şekil 1.12.	Na ve Li elementinin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması.....	19
Şekil 1.13.	Bir SIB'nın çalışma prensibi.....	21
Şekil 1.14.	Na-iyon pillerde kullanılan anot aktif maddelerin spesifik kapasitesine karşı ortalama voltaj (deşarj) grafiği .....	22
Şekil 1.15.	Grafit esaslı anot aktif maddelerde Na depolama şeması .....	23
Şekil 1.16.	Na//PG, GO, EG-1h ve EG- 5h hücrelerinin şarj/deşarj döngü kararlılığı.....	24
Şekil 1.17.	Na/1M NaOTf, diglyme/grafit hücresinin şarj/deşarj özelliği [13] .....	24
Şekil 1.18.	1300°C'de piroliz edilmiş sakkarozdan elde edilen sert karbonun şarj/deşarj eğrileri. Elektrolit: 1 mol dm <sup>-3</sup> NaClO <sub>4</sub> tuzunun PC: FEC (ağırlıkça 98:2) oranında karışımındaki çözeltisi ve akım: 25 mA/g .....	26
Şekil 1.19.	Ge,Sn ,P ve Sb elementlerinin teorik kapasitesi ve hacim değişimi .....	27
Şekil 1.20.	Na <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> /KB kompozit elektrotun deşarj-şarj döngüsü, disodyum tereftalatın (Na <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) moleküler yapısı ve Na ekleme/çıkarma mekanizması .....	29

Şekil 1.21. $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.23}\text{O}_2/\text{NaHBDC}$ tam hücrenin ilk şarj-deşarj eğrileri ve döngü performansı .....	30
Şekil 1.22. (a)farklı çözücüler ile hazırlanmış 1M $\text{NaClO}_4$ elektrolitlerin kullanıldığı beher tipi Na/sert karbon yarı hücrenin kapasitesinin sarj/deşarj döngü sayısı ile değişimi(b) 1M $\text{NaPF}_6\text{-PC}$ , 1M $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)\text{-PC}$ ve 1M $\text{NaClO}_4\text{-PC}$ elektrolitlerinin kullanıldığı Na/sert karbon yarı hücrelerin döngü performansı .....	32
Şekil 1.23. Katkılı ve katkısız 1 M $\text{NaClO}_4 - \text{PC}$ elektrolit çözeltisi kullanılarak sert karbon için elde edilen şarj/deşarj eğrileri(a) 1 M $\text{NaClO}_4 - \text{PC}$ elektroliti ile elde edilen ilk galvanostatik şarj/deşarj eğrileri (b) hacimce% 2 ve (c) hacimce % 10 FEC ilavesi ile elde edilen şarj/deşarj eğrileri. İç kısımdaki grafik sert karbon elektrotlar için döngü performansını gösterir.....	33
Şekil 1.24. 1 M $\text{NaPF}_6/\text{PC}$ elektrolit çözeltisi kullanılarak PVdF ve CMC bağlayıcıları ve FEC katkı maddesinin sert karbon elektrotların elektrot performansına olan etkisinin karşılaştırılması.....	35
Şekil 1.25. İlk döngüden sonra $\text{NaPF}_6/\text{PC}$ elektrolit çözeltisi kullanılarak test edilen sert karbon elektrotların SEM görüntüleri (a)katkısız PVdF (b)FEC katkı CMC (c)katkısız CMC (d)FEC katkı PVdF .....	36
Şekil 1.26. SEI filminin bir pil hücreindeki görünümü .....	37
Şekil 1.27. Sodyum iyon pillerde kullanılan bazı katot aktif maddelerin spesifik kapasitesine karşı potansiyeli ve enerji yoğunluğu. Enerji yoğunluğu sert karbon anoda göre ( $350 \text{ mAh g}^{-1}$ , $E_{\text{ort}}=0.3\text{V}$ ( $\text{Na}/\text{Na}^+$ )) hesaplanmıştır .....	40
Şekil 1.28. Bazı elementlerin yer kabuğundaki bolluğu .....	40
Şekil 1.29. Tabakalı $\text{NaMO}_2$ maddelerinin yapıları ve faz dönüşümü .....	41
Şekil 1.30. (a) $\text{Na}/\text{O}_3\text{-NaFeO}_2$ (b) $\text{Na}/\text{P}_2\text{-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ (c) $\text{Na}/\text{P}_2\text{-Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ ve (d) $\text{Na}/\text{O}_3\text{-Na}[\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}]\text{O}_2$ yarı hücrelerinin değişik akım değerlerinde şarj/deşarj eğrileri .....	44
Şekil 1.31. Tabakalı yapıdaki değişik $\text{NaMeO}_2$ maddelerinin şarj/deşarj eğrileri[17] .....	45
Şekil 1.32. $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ti}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}]\text{O}_2$ maddesinin 2-4 V potansiyel aralığı ve 0.2C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi .....	46

Şekil 1.33.	O <sub>3</sub> -Na <sub>0,9</sub> [Cu <sub>0,22</sub> Fe <sub>0,30</sub> Mn <sub>0,48</sub> ]O <sub>2</sub> maddesinin (a)10 mA/g akım yoğunluğu ve 2.5- 4.05 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrisi (b)10 mA/g akım yoğunluğunda enerji verimi, Coulombic verim ve döngü performansı (c)kapasitenin akım yoğunluğu ile değişimi (1C=100 mA/g).....	47
Şekil 1.34.	(a)Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ve (b)Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> maddelerinin yapıları ve x, y ve doğrultuları boyunca olası Na iyonu göç yolları .....	49
Şekil 1.35.	(a) Na <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> maddesinin kristal yapısı ve (b)şarj-deşarj eğrileri; (c)Eldfellite,NaFe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> mineralinin kristal yapısı(d) şarj-deşarj eğrileri.....	50
Şekil 1.36.	Açık yapılı PBA'ların yapısı .....	51
Şekil 2.1.	Kül fırını cihazı.....	54
Şekil 2.2.	X-Işını kırınım cihazı (XRD).....	55
Şekil 2.3.	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu cihazı(FESEM).....	55
Şekil 2.4.	Swagelok tipi iki elektrotlu hücre düzeneği .....	56
Şekil 2.5.	0-100 mV gerilim aralığında potansiyel-akım grafiği .....	57
Şekil 2.6.	Schlenk hattı (dinamik vakum/gaz düzeneği).....	58
Şekil 2.7.	Argon gaz kabini (Glove box) .....	58
Şekil 2.8.	Elektrot kaplama cihazı .....	59
Şekil 2.9.	Batarya analizörü .....	60
Şekil 3.1.	O <sub>3</sub> -NaMn <sub>0,42</sub> Fe <sub>0,17</sub> Ni <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub> maddesinin XRD toz deseni.....	63
Şekil 3.2.	O <sub>3</sub> -NaMn <sub>0,33</sub> Fe <sub>0,17</sub> Ni <sub>0,33</sub> Cu <sub>0,08</sub> Ca <sub>0,04</sub> Ti <sub>0,04</sub> O <sub>2</sub> maddesinin XRD toz deseni .....	63
Şekil 3.3.	O <sub>3</sub> -NaMn <sub>0,42</sub> Fe <sub>0,17</sub> Ni <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub> maddesininXRD toz deseni Rietveld analizi.....	64
Şekil 3.4.	O <sub>3</sub> -NaMn <sub>0,33</sub> Fe <sub>0,17</sub> Ni <sub>0,33</sub> Cu <sub>0,08</sub> Ca <sub>0,04</sub> Ti <sub>0,04</sub> O <sub>2</sub> maddesinin XRD toz deseni Rietveld analizi .....	65
Şekil 3.5.	(a) O <sub>3</sub> -NaMn <sub>0,42</sub> Fe <sub>0,17</sub> Ni <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub> ve (b) O <sub>3</sub> NaMn <sub>0,33</sub> Fe <sub>0,17</sub> Ni <sub>0,33</sub> Cu <sub>0,08</sub> Ca <sub>0,04</sub> Ti <sub>0,04</sub> O <sub>2</sub> maddelerinin alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (FESEM).....	66
Şekil 3.6.	(a) O <sub>3</sub> -NaMn <sub>0,42</sub> Fe <sub>0,17</sub> Ni <sub>0,42</sub> O <sub>2</sub> ve (b) O <sub>3</sub> -NaMn <sub>0,33</sub> Fe <sub>0,17</sub> Ni <sub>0,33</sub> Cu <sub>0,08</sub> -Ca <sub>0,04</sub> Ti <sub>0,04</sub> O <sub>2</sub> katot maddelerinin 1.5-4.05 V (Na <sup>+</sup> /Na karşı)	

potansiyel aralığında ve 0.1C (16 mA/g ) akım yoğunluğunda ilk 3  
döngü şarj/deşarj eğrileri ..... 68

Şekil 3.7. Na/ağırlıkça 95:5 oranında PC:EC karışımındaki 0.6M NaPF<sub>6</sub>  
çözültisi/O<sub>3</sub>-NaMn<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.42</sub>O<sub>2</sub> ve Na/ağırlıkça 95:5 oranında  
PC:EC karışımındaki 0.6M NaPF<sub>6</sub> çözültisi/O<sub>3</sub>-  
NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> yarı hücrelerinin 1.5-4.05  
V potansiyel aralığında ve 0.5 C akım  
yoğunluğundadeşarj kapasitelerinin döngü sayısı ile değişimi..... 69



## KISALTMALAR VE SİMGELER

$\mu\text{m}$	: Micrometre
Å	: Amstrong
AC	: Aktif Karbon
AFC	: Alkalin Yakıt Hücresi
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskoku
Ahr	: Amper-saat
BESS	: Batarya Enerji Depolama Sistemi
Ca	: Kalsiyum
CAES	: Sıkıştırılmış Hava Enerji Depolama
CE	: Coulombic Verim
$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	: Saniye başına santimetrekare
CMC	: Karboksimetil Selüloz
Co	: Kobalt
CO <sub>2</sub>	: Karbondioksit
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
DEC	: Dietilen Karbonat
DL	: Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör
DMC	: Dimetil Karbonat
DME	: 1,2-dimetoksietan
EC	: Etilen Karbonat
EMC	: Etil Metil Karbonat
ESS	: Enerji Depolama Sistemi
FEC	: Floro Etilen Karbonat
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
Ge	: Germanyum
GW	: Giga Watt
HEV	: Hibrid Elektrikli Araçlar
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
Kg	: Kilogram
kV	: Kilo Volt
kWh	: Kilo Watt Saat

LABs	: Kurşun-Asit Batarya
Li	: Lityum
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: Lityum Karbonat
LIBs	: Lityum İyon Batarya
LiCoO	: Lityum Kobalat Oksit
LiNiO <sub>2</sub>	: Lityum Nikel Oksit
LiPF <sub>6</sub>	: Lityum hekzaflorafosfat
mAh/g	: Gram başına mili amper saat
MJ	: Megajouls
Mn	: Mangan
MW	: Megawatt
Na	: Sodyum
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: Sodyum Karbonat
NaClO <sub>4</sub>	: Sodyumperklorat
NaPF <sub>6</sub>	: Sodyum hekzaflorafosfat
NaS	: Sodyum Sülfür Batarya
NCB	: Nikel-Kadmiyum Batarya
Ni	: Nikel
NIBs	: Sodyum İyon Batarya
nm	: Nanometre
NMH	: Nikel-Metal Hibrit
NMP	: N-Metil-2 pirrolidon
Pb	: Kurşun
PC	: Propilen Karbonat
PEM	: Polimer Elektrolit Membran
PEMFC	: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi
PTCDA	: 3,4,9,10-perilen-tetrakarboksilikasit-dianhidridin
PVdF	: Polivinidilen Florür
RFC	: Rejeneratif Yakıt Hücresi
S	: Kükürt
S cm <sup>-1</sup>	: Santimetre başına simens
Sb	: Antimon
SEI	: Elektrolit yüzey arafazı

SEM	: Taramalı elektron Mikroskobu
SHE	: Standart Hidrojen Elektrot
Si	: Silisyum
SMES	: Süperiletken Manyetik Enerji Depolama
SOFC	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
THF	: Tetrahidrofur
Ti	: Titanyum
TiO <sub>2</sub>	: Titanyum dioksit
UP	: Güç kaynağı
UPS	: Güç Kaynağı
V	: Potansiyel
VC	: Vinilen Karbonat
W/kg	: Kilogram başına watt
XRD	: X-ışını Toz Kırınımı
ZEBRA	: Sodyum Nikel Klorür Batarya (Na-NiCl <sub>2</sub> )

## GİRİŞ

Fosil yakıtların neden olduğu çevre sorunları konusundaki endişelerin artmasıyla, enerjinin sürdürülebilir ve yenilenebilir kaynaklarından elde edilmesi arzu edilmektedir. Çok sayıda alternatif teknoloji arasında şarj edilebilir piller, ölçek esnekliği, ekonomik bakımı ve diğer enerji depolama teknolojilerine kıyasla enerji depolama verimliliği nedeniyle büyük ilgi görmüştür. En umut verici şarj edilebilir pil sistemi olarak, yüksek enerji yoğunluğuna sahip lityum iyon piller (LIB'ler), taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli araçlarda hızla kullanılmaya başlandı. Bununla birlikte, enerji depolama sistemlerinde lityum iyon piller yaygın olarak kullanıldığında, yeryüzündeki sınırlı lityum kaynaklarında azalma ve azalmadan kaynaklanan lityumun maliyetinde bir artış meydana gelebilmektedir. Bu nedenle, yüksek enerji yoğunluğu, uzun döngü ömrü ve düşük maliyetli yeni nesil şarj edilebilir pil sistemlerinin geliştirilmesi acilen gerekmektedir[23].

Oda sıcaklığındaki Na-iyon piller üzerinde çalışmalar 1970'lerden beri başlamıştır ve 1980 yılında Li//LiCoO<sub>2</sub>'nin de ilk rapor edildiği 1980 yılında Na//Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> ve Na//TiS<sub>2</sub> hücrelerinin elektrokimyasal özellikleri rapor edilmiştir. Daha sonra, Li-iyon piller 1991 yılında ticarileştirilmiştir. İlk olarak, Li-iyon piller pozitif elektrot malzemesi olarak LiCoO<sub>2</sub> ve negatif elektrot olarak karbondan oluşuyordu. Günümüzde kullanım kolaylığı için pozitif elektrot olarak Li içeren malzemeler ve negatif elektrot olarak Li içermeyen malzemeler kullanılmaktadır. Öte yandan Na-ion piller, esas olarak Li-ion pillerle aynı teknolojiden oluşur. Tek fark şarj ve deşarj esnasında lityum iyonlarının yerini sodyum iyonlarının almasıdır. Sodyum iyon pillerde genelde pozitif elektrot olarak Na içeren maddeler, negatif elektrot olarak Na içermeyen malzemeler kullanılmaktadır. Bununla birlikte, Na//Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> çalışma voltajı ( $\approx 3$  V) Li//LiCoO<sub>2</sub>'den daha düşüktür ve bu da daha düşük enerji yoğunluğuna neden olmaktadır. Sonuç olarak, Na-iyon piller henüz ticarileşmedi. Aslında, Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Allied Corp. Japonya'daki Showa Denko KK ve Hitachi, Ltd., Na-iyon piller üzerinde ortak çalışmalar yürüttüler

ve iyi döngü kararlılığı sergileyen Na-Pb alaşım/ $\gamma$ -Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> hücrelerinin patentlerini aldılar, ancak bunlar hiçbir zaman Na iyon pilleri ticarileştirmediler [16].

Sodyum iyon piller (NIB'lar), Na'nın doğadaki bolluğu ve sodyum kaynaklarının geniş dağılımı nedeniyle oldukça ilgi çekmiştir. Na, yer kabuğunda en bol bulunan altıncı elementtir. Ayrıca, lityum iyon piller ile benzer özellikler paylaştığı için sodyum iyon piller ilgi çekici alternatif aday haline gelmiştir. Hem lityum iyon piller hem de sodyum iyon piller benzer prensipte çalışırlar. Li veya Na iyonları pozitif ve negatif elektrotlar arasında gidip gelir ve iki elektrot, elektrolite batırılmış gözenekli bir zarla ayrılmaktadır[23]. Sodyum iyon piller, lityum iyon pillere göre maliyet açısından bazı avantajlara sahiptir. Örneğin sodyum, lityum ile karşılaştırıldığında dünyanın kabuğunda bol miktarda bulunur. Lityum iyon pillerde anot tarafında kullanılan daha ağır ve daha pahalı bakırın yerine sodyum iyon pillerde akım toplayıcıları olarak ucuz ve hafif olan alüminyum kullanılabilir. Ayrıca, Co ve Ni gibi lityum iyon pillerin katotlarında yoğun olarak kullanılan pahalı geçiş metali elementlerinin yerine sodyum iyon pillerde Mn ve Fe gibi çok daha ucuz elementler kullanılabilir[24].

Sodyum pillerin enerji ve güç yoğunluğu, spesifik enerjisi ve gücü, maliyeti, kullanım ömrü, şarj/deşarj döngü kapasite kaybı kullanılan maddelere bağlıdır. Katot aktif maddeler pillerin üretim maliyeti ve performansını, en çok etkileyen pil bileşenidir. Yüksek spesifik enerjiye sahip sodyum piller için yüksek kapasite ve elektrot potansiyeline sahip katot aktif maddelere ihtiyaç duyulmaktadır. Genel formülü Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> olan tabakalı yapıya sahip geçiş metal oksitler (M=Ni, Fe, Co, Mn ve Cr gibi) sodyum iyon pillerde üzerinde en çok çalışılan katot aktif maddelerdir. Bu yapılar kenarları ortak olan MO<sub>6</sub> sekiz yüzlülerin oluşturduğu tabakalar arasında sodyum iyonlarının yer alması ile oluşan yapılardır ve sodyumun iyonunun bulunduğu konumuna göre O3 ve P2 olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır [25]. Sodyum iyonlarının oksijenin oluşturduğu sekizyüzlü konumda bulunduğu yapı O3 ve prizmatik konumda bulunduğu yapı ise P2 olarak adlandırılmaktadır. Burada 2 ve 3, tabakalara dik doğrultuda tekrarlanan sodyum tabakalarının sayısını göstermektedir. Tabakalı metal oksitlerin çoğu havada kararsızdır[26]. Tabakalı metal oksitler, düşük iletkenliğe sahiptir ve şarj/deşarj sırasında O3→P3→O'3→P'3 ve P2-O2 şeklinde faz dönüşümüne uğramaktadırlar. Faz geçişleri genel olarak döngü performansını olumsuz etkilediği için, faz geçişini engellemek döngü kararlılığını geliştirmenin bir anahtarıdır[7]. Pilde

meydana gelen faz dönüşümü kapasite kaybına ve iletkenliğin düşük olması ise spesifik güç yoğunluğunun düşük olmasına neden olmaktadır. Kapasite kaybını azaltmak ve güç yoğunluğunu artırmak için elementlerden birini başka bir element ile yer değiştirme [27], karbon gibi iletken bir madde ile kaplama [28] ve tanecik boyutunu küçültme gibi yöntemler uygulanmaktadır.

Yapıdaki elementlerin bir kısmının metal-oksijen bağ kuvveti ve iyonik yarıçapı daha büyük olan bir elementi ile yer değiştirmesi sırasıyla kristal yapıyı sağlamlaştırmakta ve sodyum iyonunun yerleştiği tabakalar arası mesafeyi artırmaktadır. Kristal yapının sağlamlaşması, kapasite kaybını düşürmekte ve tabakalar arası mesafenin artması ise sodyum difüzyonunu kolaylaştırarak şarj/deşarj akım yoğunluğunu artırmaktadır [29].

Bu çalışmada;

i) sodyum iyon piller için yeni bir katot aktif madde olan  $O_3\text{-NaMn}_{0.42}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_2$  maddesinin birlikte çöktürme ve katı hal metodu ile sentezlenmesi

ii) sentezlenen maddenin yapısında bulunan  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  iyonlarının bir kısmının  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Ti}^{4+}$  iyonları ile yer değiştirmesinin havada kararlılık ve elektrokimyasal performansına olan etkisinin araştırılması

iii) maddelerin X-ışınları toz kırınımı (XRD), alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (FESEM) ile karakterize edilmesi

iv) sabit akımda şarj/deşarj ölçümleri ile elektrokimyasal performansının belirlenmesi hedeflenmiştir.

# 1.BÖLÜM

## GENEL BİLGİLER

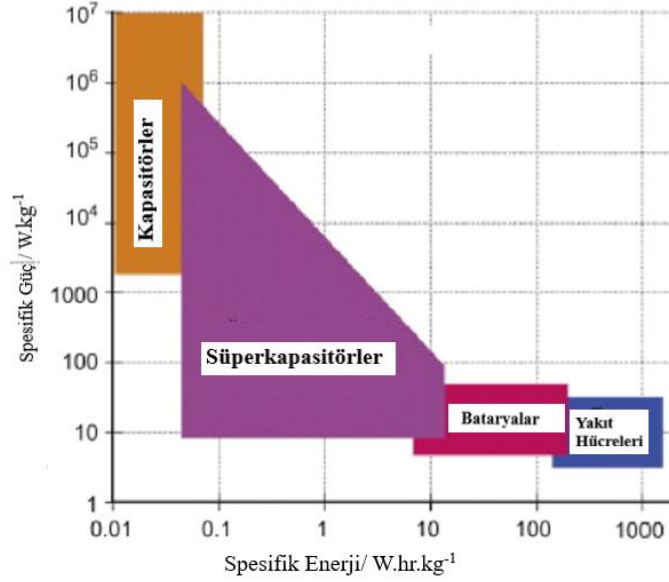
### 1.1. Enerji Depolama Sistemleri

Enerji depolama sistemleri, çeşitli kaynaklardan enerji toplanmasında ve toplanan enerjiyi kamu hizmeti, endüstri, inşaat ve ulaşım gibi çeşitli sektörlerdeki uygulamalar için gerekli enerji formlarına dönüştürmede önemli bir rol oynamaktadır. Fosil yakıtlar gibi enerji kaynakları, kullanıcı isteğine göre enerji sağlamak için kullanılabilirler, yani gerekli olmadığı durumlarda kolaylıkla depolanabilirler. Ancak güneş ve rüzgâr enerjisi gibi diğer kaynakların mevcut olduğunda biriktirilmesi ve ihtiyaç duyulana kadar depolanması gerekmektedir. Pek çok türde enerji depolama sistemi mevcuttur ve bunlar çeşitli şekillerde kategorize edilebilir[3]. Enerji depolama sistemleri genel olarak şu şekilde sınıflandırılabilir; mekanik depolama sistemi, elektrokimyasal enerji depolama, kimyasal enerji depolama ve termal enerji depolama sistemleridir. Enerji Depolama Sistemleri'nin ayrıntılı sınıflandırması Şekil 1.1'de verilmektedir. Sınıflandırma, depolanan enerjinin türünü göre yapılmıştır[2].

Enerji Depolama Sistemlerinin Sınıflandırılması			
Mekanik Enerji	Elektrokimyasal Enerji	Kimyasal Enerji	Termal (Isıl) Enerji
Pompaj hidroelektrik enerji depolama	Bataryalar (Kurşun asit, Li-iyon, NiCd,NaS ve ZEBRA)	Hidrojen Depolama / Yakıt Hücreleri (PAFC,AFC, PEMFC,MCFC, SOFC)	Duyulur Isı
Basınçlı hava enerji depolama (CAES)	Yakıt Hücreleri Süperkapasitörler		Gizli Isı
Volan Enerji Depolama	Süper İletken Manyetik Enerji Depolama (SMES)	Biyoyakıtlar	Kimyasal ısı enerjisi depolama

Şekil 1.1. Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması [2]

Elektrokimyasal enerji depolama türlerinin spesifik enerji ve spesifik güç açısından depolama özellikleri genellikle bir 'Ragone diyagramında sunulur. 'Ragone diyagramı Şekil 1.2'de görülmektedir [3].



Şekil 1.2. Enerji depolama sistemlerinin Ragone diyagramı ile karşılaştırılması [3]

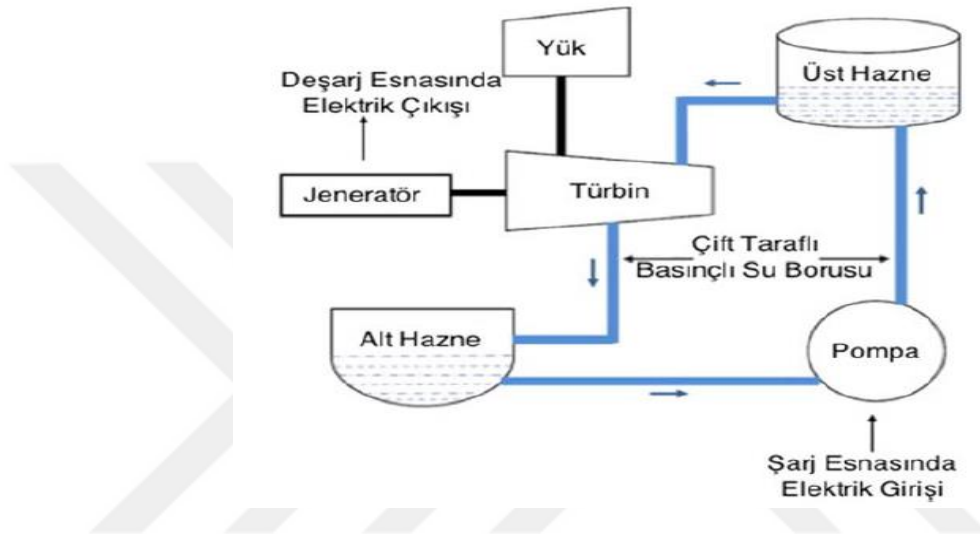
Ragone diyagramında görüldüğü gibi, piller yüksek enerji yoğunluklarına (100-150Wh/kg), ancak düşük güç yoğunluklarına (100-1000W/kg) sahip enerji depolama araçlarıdır. Buna karşılık, süperkapsitörler; uzun raf ve döngü ömrü, düşük maliyeti, yüksek spesifik güç (~10kW/kg) ve düşük spesifik enerjiye (~5Wh/kg) sahiptir. Ayrıca spesifik enerjisi klasik dielektrik kapasitörler ile bataryalar arasında yer alan sistemlerdir. Bu yüzden güç santralleri, elektrikli araç, hibrid elektrikli araç gibi yüksek spesifik enerji ve güç gerektiren uygulamalarda yüksek güce sahip süperkapsitörler ile yüksek spesifik enerjiye sahip piller beraber kullanılmaktadır [30].

### 1.1.1. Mekanik Enerji Depolama Sistemleri

#### 1.1.1.1. Pompaj hidroelektrik enerji depolama

Pompaj hidroelektrik enerji depolama, mevcut en büyük ve en eski enerji depolama teknolojisidir. 120 GW'ın üzerinde dünya çapında kurulu elektrikli depolama kapasitesinin yaklaşık% 99'unu temsil eder. Şekil 1.3'e göre geleneksel pompaj hidroelektrik enerji depolama iki su rezervuarından oluşmaktadır. Nispeten yüksek

tepellerdeki su kütlesi depolanan enerjiyi temsil eder. Pik zamanı haricinde suyu alt rezervuardan üst kısma pompalar buda şarj süreci olarak kabul edilmektedir. Deşarj sürecinde ise üst rezervuardan su serbest bırakılır ve jeneratörlere bağlı hidro türbinlerden akarak elektrik enerjisi üretilir. Pompaj hidroelektrik enerji depolamasisteminin kurulumu coğrafi koşullara bağlıdır ve doğal çevre üzerinde etkisi vardır. Bu nedenle uygulamanın uygulanabilirliği düşüktür[31].

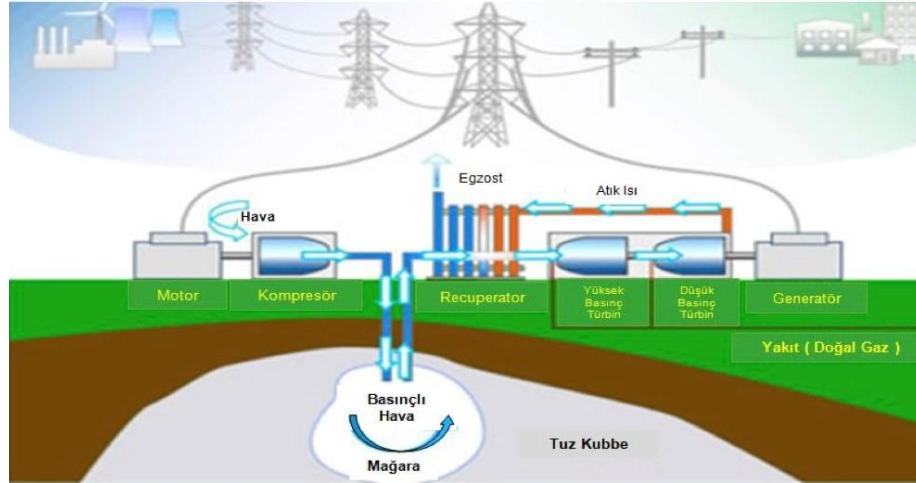


Şekil 1.3. Bir pompaj hidroelektrik enerji depolama sisteminin şematik gösterimi [4]

### 1.1.1.2. Basınçlı hava enerji depolama sistemleri (CAES)

Basınçlı hava enerji depolama sistemlerinde fazla elektrik enerjisi, basınçlı hava formunda ve mağara adı verilen [2] yeraltı yapıları (tuz mağarası, terk edilmiş madenler, kaya yapıları) veya yer üstü boru sistemi gibi [31] bir rezervuarda depo edilmesiyle tanımlanır. Bu basınçlı hava, elektrik üretimi için gaz türbininin yanma odasında kullanılır. Gaz türbini, havayı sıkıştırmak için türbin jeneratörünün güç çıkışının %60'ını kullanır. Bu nedenle, bir basınçlı hava enerji depolaması kullanıldığında, bu enerji gaz türbini jeneratörünün çıkışından kullanılmaz, bunun yerine önceden depolanmış basınçlı havadan kullanılmaktadır.

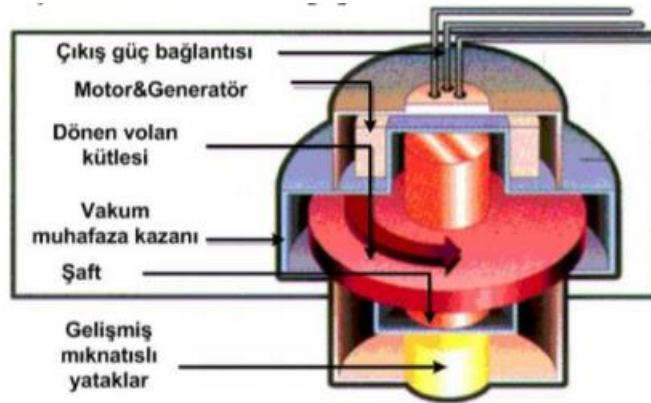
Tuz kubbesine sahip bir basınçlı hava enerji depolama sistemi Şekil 1.4'te görülmektedir.



Şekil 1.4. Basıncılı hava ile enerji depolama sistemi (CAES) [2]

### 1.1.1.3. Volan Enerji Depolama Sistemi

Volan enerji depolama sistemi, yüksek hızda bir volan çalıştırır ve bu hareket sırasında volandaki enerji, dönme enerjisi olarak depo edilir. Volandan enerji elde edildiğinde dönüş hızı azalır. Volanlar, enerji santrallerinin motorlarındaki darbeleri azaltmak için kullanılmıştır. Gelişmiş volan sistemi, bir karbon fiber rotordan oluşur ve manyetik desteğe asılıdır; volanın dönüş hızı, dakikada 20.000 ila 50.000 devir arasındadır. Tipik bir volan sistemi Şekil 1.5'de gösterilmektedir. Enerji, volandaki dönüştürücü sayesinde dönüştürüldükten sonra depolanır, bu enerji ihtiyaç duyulduğunda kullanılmaktadır [2].

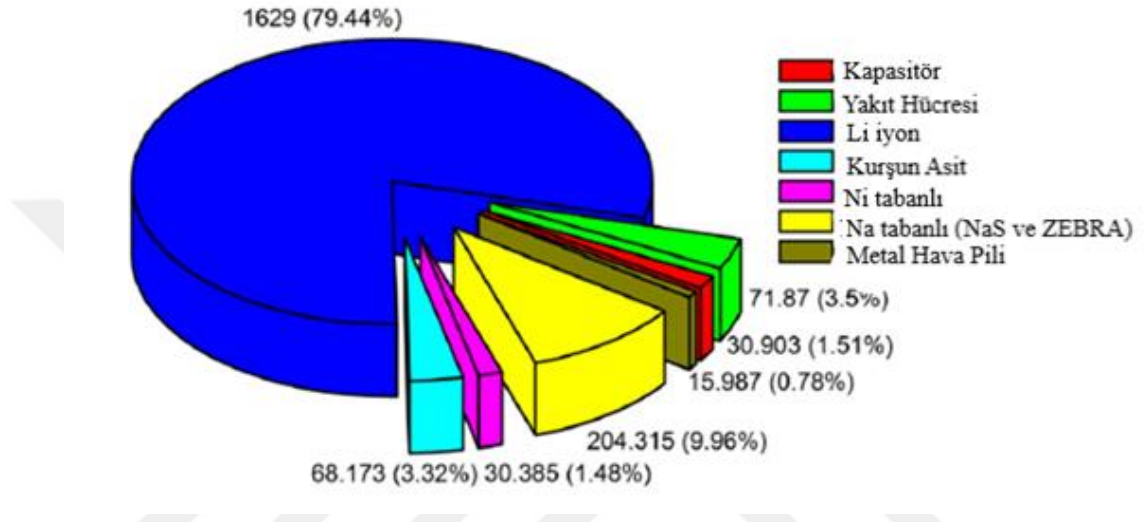


Şekil 1.5. Volan enerji depolama sistemi[5]

Volanların temel avantajları mükemmel döngü kararlılığı, uzun şarj-deşarj döngü ömrü düşük bakım maliyeti, yüksek güç yoğunluğu ve yüksek verimlilik sağlamalarıdır[31].

### 1.1.2. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri bataryalar, redoks akış bataryaları, kapasitörler ve elektromanyetik enerji depolama (SMES) olarak sınıflandırılır. Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri Şekil 1.6'da görülmektedir.



Şekil 1.6. Elektrokimyasal enerji sistemlerinin şebekeye bağlı işletme kapasitesi (MW)[2]

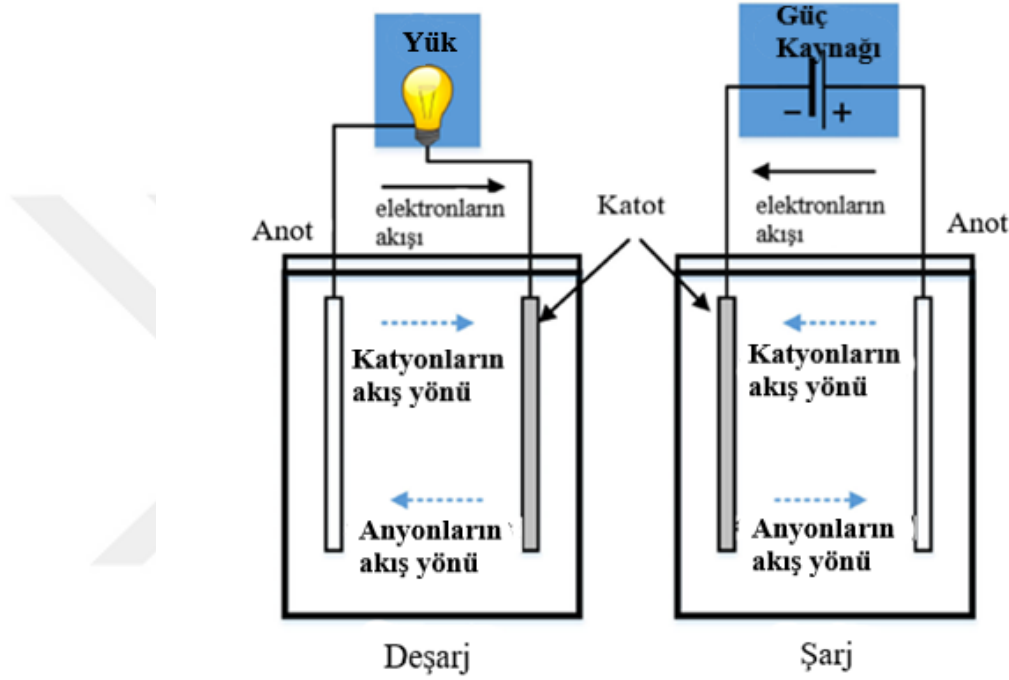
Şekilde görüldüğü gibi Li-ion temelli piller 1629 MW kapasiteye ve geri kalan tüm elektrokimyasal sistemler yaklaşık 405 MW kapasiteye sahiptir.

#### 1.1.2.1. Piller

Elektrik enerjisini kolaylıkla depolayabilen ve gerektiğinde temin edebilen elektrokimyasal cihazlara pil denilmektedir. Batarya depolamada hem giriş hem de çıkış elektrik enerjisi şeklinde olup, elektrik enerjisi kimyasal enerji şeklinde depo edilmektedir.

Piller şarj edilemez (birincil) veya şarj edilebilir (ikincil) piller olarak ikiye ayrılır. İkinci piller yalnızca büyük ölçekli enerji depolaması için düşünülmüştür. Pillerin enerjisi geri kazanım verimliliği, pil türlerine bağlı olarak % 75 ile % 95 arasında değişmektedir.

En basit bir pil; anot, katot ve elektrolitten meydana gelmektedir. Deşarj sırasında katyonlar katoda doğru ve anyonlar anoda doğru akar ve bir güç bağlandığında anottan katoda elektron akışı meydana gelmektedir. Şarj işleminde ise elektrik enerjisi tersine bir işlemle bataryada depolanmaktadır. Basit pilin tipik şarj ve deşarjı Şekil 1.7'de görülmektedir[2].



Şekil 1.7. Bataryanın şarj ve deşarjı [2]

Şimdiye kadar Kurşun Asit (LA) pil, nikel kadmiyum (Ni-Cd) pil, nikel metal hidrür (Ni-MH) pil, lityum iyon (Li-ion) pil ve sodyum sülfür (Na-S) pil dâhil olmak üzere ticari kullanım için çeşitli türlerde ikincil piller geliştirilmiştir [31].

#### 1.1.2.1.1. Kurşun Asit Batarya

Kurşun asitli piller, 1859'da Fransız Fizikçi Gaston Planté tarafından icat edilen en eski ve en iyi bilinen şarj edilebilir pildir. Seyreltik sülfürik asidin elektrolitine batırılmış kurşun (Pb) ve kurşun oksit ( $PbO_2$ ) elektrotlarından oluşur. Deşarj sırasında, sülfürik asidin elektrotlar ile birleşerek suya ve kurşun sülfata ( $PbSO_4$ ) dönüşmesi gibi hücrede birkaç değişiklik meydana gelmektedir[2]. Deşarj işlemi gerçekleştikçe, elektrolit gittikçe seyreltilir. Buna karşılık, şarj sırasında elektrolitte bulunan sülfürik asit konsantrasyonu artar[32]. Kurşun asit pillerin forklift, otomobil, elektrikli bisikletler

,golf arabaları ve kesintisiz güç kaynakları (UPS) gibi birçok alanda kullanımı mevcuttur[33]. Kurşun-asit bataryalar %70 ila %90 arasında yüksek enerji verimliliğine sahip olmakla beraber kiloWatt saat başına 200-400 US\$ olmak üzere düşük maliyete sahiptirler. Bu yüzden çoğunlukla kesintisiz güç kaynağı (UPS) sistemlerinde kullanılmaktadır. Ancak, döngü ömürleri 500-1000 döngü ve enerji yoğunluğu 50-90 Wh/L olduğundan döngü verimliliği ve enerji yoğunluğu açısından yoksundurlar. Sıcaklık değişikliklerinden dolayı düşük performans göstermektedirler. Bu nedenle, kurşun-asit akülerden en iyi verimi elde etmek için bazen bir soğutma sistemine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu pillerin en büyük dezavantajı, çevresel bir endişe ve patlama riskidir. Yoldaki araçlarda çok sayıda kurşun asit pil kullanılmaktadır ve bazı kurşun bileşikleri inanılmaz derecede zehirli etki göstermektedir. Bu nedenle, bu pillere uzun süre maruz kalmak çocuklarda beyin ve böbrek sorunlarına ve öğrenme sorunlarına neden olabilir. Patlama riski, pilin aşırı şarj edilmesinden kaynaklanır ve bu da gaz oluşumu olgusunun oluşmasına neden olur.

#### **1.1.2.1.2. Nikel Kadmiyum Batarya**

Nikel kadmiyum pil (Ni-Cd) uzun yıllardır kullanılan bir pildir. İsveçli bir bilim adamı Waldmar Jungner tarafından 1899 yılında icat edilmiştir. Nikel kadmiyum pil (Ni-Cd), pozitif elektrot olarak nikel hidroksit ve negatif elektrot olarak kadmiyum hidroksit içerir. Ni-Cd piller genellikle, kendinden sızdırmaz bir emniyet valfine sahip metal bir kutu içinde gelir. 1.2 V nominal hücre gerilimine sahiptir.

Ni-Cd bataryanın başlıca avantajları; yüksek enerji yoğunluğu (60-150 Wh / L ve 50-75 Wh / kg), düşük bakım maliyeti ve yüksek kararlılık sergilemeleridir. Bununla birlikte, 2000 ila 2500 civarında nispeten düşük bir döngü ömrüne sahiptir. Bu avantajları nedeniyle, enerji uygulamalarında, taşınabilir cihazlarda, cep telefonlarında, jeneratör çalıştırmada, elektrik kesintisinde aydınlatmada ve UPS sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu pilin kullanımını etkileyen faktörlerden birisi yüksek maliyettir. Ni-Cd pilin yüksek maliyeti (US \$ 800-1500 / kWh) ise, üretim için gerekli olan maliyetli endüstriyel ekipmanlarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, son on yılda bu pillerin kullanımının

yerini başka piller ile almıştır. Ni-Cd pillerin uygunsuz bir şekilde çevreye atılmasıyla son derece zehirli bir madde olan kadmiyum (Cd) metali, sorunlar meydana getirmektedir[2].

#### **1.1.2.1.3. Lityum iyon Batarya**

Lityum iyon pil, lityum metal veya tabakalı yapıya sahip grafit anot ve lityum metal oksit ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMO}_2$  ve  $\text{LiNiO}_2$ , vb.) gibi katotdan oluşmaktadır. Organik çözücü içerisindeki lityum tuzu ( $\text{LiPF}_6$ ), Li-ion bataryada elektrolit olarak kullanılmaktadır. Lityum bataryalarda, deşarj sırasında elektronlar negatif elektrottan pozitif elektrota ve şarj işlemi sırasında ise ters yönde hareket eder.

Li-ion pilin enerji yoğunluğu, kurşun için 207'a kıyasla 6.9'luk düşük atomik kütlesi ve 2.1 V 'luk kurşun asit bataryaya kıyasla 3.6 V 'luk daha yüksek hücre voltajı nedeniyle kurşun asit pilden üç kat daha fazladır. Bu yüzden, seri olarak bağlanmak için daha az hücre gerektiğinden hücre boyutu ve maliyet açısından avantajlıdır. Yaklaşık 200 ila 500 Wh / L enerji yoğunluğuna sahiptirler. Ayrıca lityum tuzları ve oksitlerin geri dönüşümü sayesinde çevresel etkileri çok daha azdır. Bununla birlikte, Li-iyon pillerdeki dâhili aşırı şarj koruma devresi nedeniyle Li-ion için özel bir ambalaj gereklidir ve bu da onları nispeten pahalı hale getirmektedir. Li iyon piller mobil uygulamalarda ve elektrikli otomobillerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıradan Li-ion pilin kendi kendine deşarj oranı ayda yaklaşık % 5'tir ve bu pil ömrünün 1500 devire kadar çıkmasını sağlar. Li-ion pilin ömrü de sıcaklığa bağlıdır. Pilin ömrünün azalması, yüksek sıcaklıkta çok daha hızlıdır ve aşırı deşarj nedeniyle pilin ömrü kısalmır. Bu faktörler, tam deşarjın sık olduğu bu tür uygulamalar için Li-ion pillerin kullanımını sınırlamaktadır. Normal Li-iyon hücrenin hücre voltajı 3.6 ila 3.85 V arasındadır[2].

#### **1.1.2.1.4. Sodyum- Sülfür Batarya**

Sodyum sülfür pil; pozitif elektrot olarak erimiş kükürt ve negatif elektrot olarak erimiş sodyum içeren iki aktif maddeden oluşur. Pilin iki ana bileşeni olan sodyum (Na) ve kükürt (S)'ün kimyasal kısaltmaları nedeniyle genellikle NaS pil olarak adlandırılır. Elektrotları ayırmak için kullanılan elektrolit katı seramik sodyum alüminadan yapılmıştır. 300°C civarında bir sıcaklıkta çalışır, bu da onu elektrik şebekesi gibi büyük ölçekli enerji depolaması için uygun hale getirmektedir. NaS pillerin döngü

ömrü, 2500 döngü aralığında olup kurşun asit pillerden daha fazladır. NaS pil ile karşılaşılan en büyük sorun, ısı kaynağını yapmak için enerji gerekliliğidir. Çünkü bu pilin çalışma sıcaklığı diğer pillere göre daha yüksektir ve 300-350°C'de çalışmaktadır. Bu özellik pillerin genel etkinliğini düşürmektedir. NaS pilinin maliyeti yüksektir, ancak üretim kapasitesi arttıkça bu maliyetin düşmesi beklenmektedir[2].

#### **1.1.2.1.5. Sodyum-Nikel Klorür Batarya (Na-NiCl<sub>2</sub>)ZEBRA**

Sodyum nikel klorür pil (Na-NiCl<sub>2</sub>) çoğunlukla ZEBRA pil olarak bilinir ve esas olarak sodyum ve nikel klorür hücresinden oluşur. Bu pil, sodyum sülfürlü pil konseptinden geliştirilmiştir. Zebra, katot için aktif malzeme olarak nikel klorürü (NiCl<sub>2</sub>) ve anot için sıvı sodyum kullanır[2]. Nikel tabanlı ve kurşun asit pillere kıyasla enerji yoğunluğu ve nominal voltaj değeri daha fazladır[34]. Elektrikli araç uygulaması için uygun olan yüksek enerji yoğunluğuna ve güç yoğunluğuna sahiptir. Aynı zamanda, aşırı çalışma sıcaklığı, termal yönetimi ve güvenlik endişeleri üzerinde büyük baskı oluşturmuştur[35]. Bu piller, yüksek sıcaklıkta muhafaza edilmezse, bekleme durumunda 24 saat içinde yaklaşık olarak %10'luk çok yüksek kendi kendine deşarj oranına sahiptir. Bu yüzden bu piller uzun bekleme süreleri olmadan yoğun olarak kullanılan araçlar için kullanılmaktadır[36].

#### **1.1.2.1.6. Metal Hava Pili**

Metal hava pili metal anot, elektrolit ve oksijen katotdan oluşan elektrokimyasal bir pildir. Metal hava pilinin en büyük avantajı, diğer elektrokimyasal pillerden daha yüksek özgül kapasite ve yoğunluğa sahip olmasıdır. Bazen metal hava piline özel bir tip yakıt hücresi de denir. Yakıt olarak metali ve oksitleyici olarak havayı kullanmaktadır. Kompakt bir tasarıma ve düşük maliyete sahiptirler. Metal hava pilinin maliyeti 100-250 US\$/kW arasındadır, buda diğer elektrokimyasal pillerle (yaklaşık 500+ US\$/kW) karşılaştırıldığında çok daha düşük olmaktadır. Ancak metal hava pili %50'den az verimlilik sağlamaktadır. Bu pillerin ticarileştirilmesindeki en büyük engel metal anotlar, katalizörler ve elektrolitler ile ilgili komplikasyonlardır[2].

### 1.1.2.2. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücreleri, enerji depolamak için iki elektrolitin kullanıldığı, birinin diğer elektrolit içinde çözüldüğü elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. Bu elektrolitler, elektrik enerjisinin kimyasal enerjiden üretildiği hücre içerisinden geçmektedir. Bu işlem aynı zamanda geri dönüştürülebilir olup yakıt pilinin şarj olmasına ve ardından deşarj olmasına izin vermektedir. Fazla elektrolit ise tanklarda depolanmaktadır ve gerekirse hücreye pompalanmaktadır. Yakıt pillerin reaksiyonları, ikincil pil (şarj edilebilir pil) depolama ile aynıdır. Bununla birlikte, yakıt pillerindeki hareketli elektrolit, ikincil pil ile yakıt pili arasındaki temel farkı oluşturmaktadır.

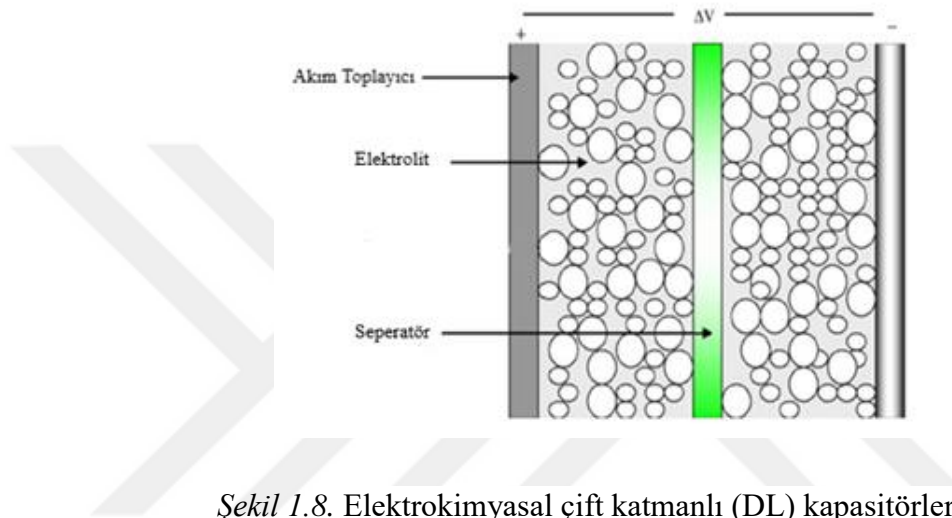
Geleneksel ikincil bataryalarda, bataryada meydana gelen reaksiyonlar hücrenin elektrotları üzerinde katı bileşik birikimi oluşturarak bataryanın kapasitesini düşürmektedir. Ancak yakıt pillerin şarj ve deşarj sırasında oluşan ürünler elektrotların üzerinde birikme oluşturmaz. Bu yan ürünler elektrolitlerde çözünür ve bu da bataryanın verimliliğini etkilemez. Tipik bir yakıt hücresi, Vanadyum Redoks Bataryası (VRB), Polisülfür Bromür (PSB) ve Çinko Bromindir (ZnBr)[2].

### 1.1.2.3. Süperkapasitörler

Kapasitör depolama teknolojilerinde büyük ilerleme sağlanmıştır. Elektrotlar arasında katı bir dielektriğin ortak düzenlemesi yerine, süperkapasitör için iki katı iletken arasına bir elektrolit çözeltisi yerleştirilir. Klasik kapasitörlerle karşılaştırıldığında, çok daha büyük kapasitans ve enerji yoğunluğuna sahiptir, bu nedenle kompakt bir tasarım sağlamaktadırlar. Süper kapasitörler, neredeyse sınırsız döngü kararlılığının yanı sıra son derece yüksek güç yoğunluğuna ve olağanüstü düşük iç direnç nedeniyle hızlı şarj ve deşarja sahiptirler. Diğer avantajları dayanıklılık, yüksek güvenilirlik, bakım gerektirmemesi, uzun ömür, geniş bir sıcaklık aralığında ve çeşitli ortamlarda çalışmalarıdır. Çevre dostudur ve kolayca geri dönüştürülebilirler. Verimliliği %90 civarındadır ve deşarj süresi saniye ila saat aralığında yer alır. Süperkapasitörler; elektrokimyasal çift katmanlı (DL) kapasitörler, pseudo kapasitörler ve hibrit kapasitörler olmak üzere 3'e ayrılır.

DL kapasitörleri, elektrolite batırılmış karbon elektrotlardan oluşur ve elektrolit arasında bir ayırıcı olarak seperatör kullanılmaktadır. Elektrot olarak gözenekli aktif karbon ile

çalışılmaktadır. Son zamanlarda karbon aerojeller ve karbon nanotüpler de kullanılmaktadır. Sulu asit-baz çözeltilisinin elektrolit olarak kullanıldığı süperkapasitörlerin nominal voltajı 1V daha düşüktür. Asetonitril organik elektrolit olarak kullanılırsa 3V'a kadar nominal voltajlar verirler. DL kapasitörler; aktif karbonlar, karbon nanotüpler ve karbon aerojeller olmak üzere kullanılan elektrotlara göre sınıflandırılır. DL kapasitörün yapısı Şekil 1.8'de görülmektedir.



Şekil 1.8. Elektrokimyasal çift katmanlı (DL) kapasitörler [2]

Pseudo kapasitörler, yüksek miktarda elektrokimyasal pseudo kapasitans ile iletken bir polimer veya metal oksit elektrota sahiptirler.

Yeni hibrit kapasitör teknolojisi kompozit tip, asimetrik tip ve batarya tipi hibrit kapasitörlerden oluşmaktadır.

Enerji depolama uygulaması için süper kapasitör kullanımı günümüzde çok yaygın değildir ve bu teknoloji hala araştırma ve geliştirme aşamasındadır. Süperkapasitörlerin enerji maliyeti kiloWatt saat başına 300-2000 US\$ olmak üzere çok yüksektir, bu da süperkapasitörleri ticarileşmesi için kusurlu hale getirmektedir[2].

#### 1.1.2.4. Süperiletken Manyetik Enerji Depolama (SMES)

Süper iletken manyetik enerji depolama sistemleri; süper iletken bobin, güç koşullandırma sistemi, soğutucu ve vakumdan oluşmaktadır. Enerji, süper iletken bir bobin boyunca dolaşan DC akımının yarattığı manyetik alanda depolanır. Mevcut akışın neden olduğu kayıpları önlemek için, bobin süper iletken durumda tutulur. Süper iletken

manyetik enerji depolama sistemleri, yük dengeleme veya güç dengeleyici için bir güç depolama sistemi olarak çok umut vericidir ve arka arkaya bir DC bağlantısına dâhil edilebilir. Bu durumda, süper iletken manyetik enerji depolama sistemleri bobinleri için güç koşullandırma sistemi olarak arka arkaya bir sistem kullanılır. Bununla birlikte, süper iletken bobin, sıcaklık değişikliklerine karşı çok hassastır ve bir soğutma sistemine bağlıdır. Şimdiye kadar, küçük kapasiteli sadece birkaç süper iletken manyetik enerji depolama sistemleri ticari kullanım için mevcuttur[31].

### **1.1.3. Kimyasal Enerji Depolama**

Enerji, farklı materyallerde kimyasal enerji şeklinde depolanabilir ve hidrojen depolama ve biyoyakıt olarak sınıflandırılır[2].

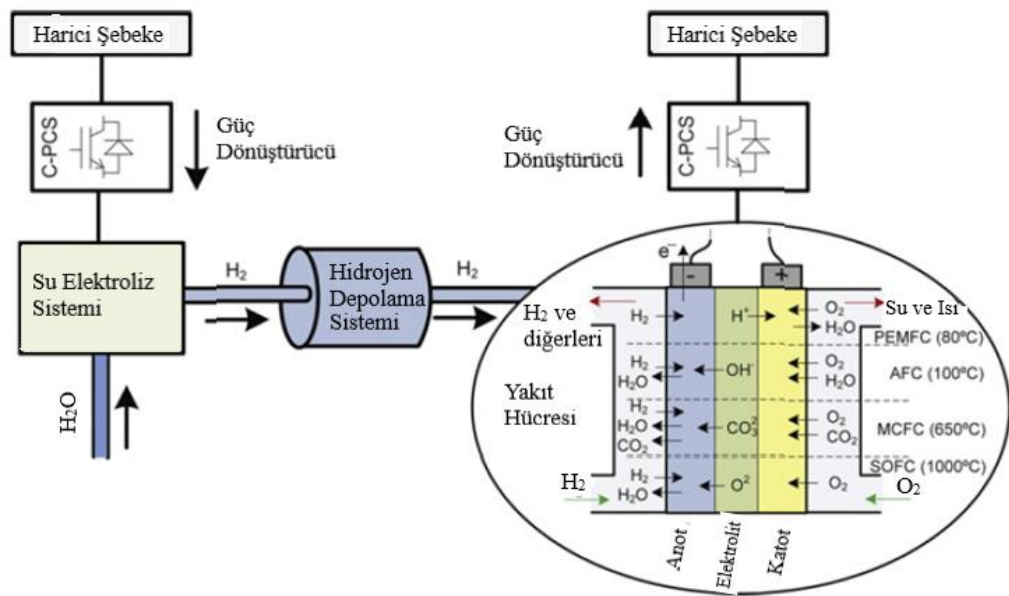
#### **1.1.3.1. Hidrojen Depolama**

Hidrojenin üretiminde kullanılabilecek kaynaklar arasında su elektrolizi , güneş veya rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynakları, biyokütle, kömür ya da doğalgaz sayılabilir [6]. Hidrojen gaz halde, sıvı halde ve hidrür şeklinde depolanmaktadır[2]. Hidrojen depolandığında, kullanılan teknoloji rejeneratif yakıt hücresi (RFC) olarak bilinir. Şekil 1.9 'da görüldüğü gibi, bir su elektroliz sistemi, bir yakıt hücresi sistemi, bir hidrojen depolama ve bir güç dönüştürme sisteminden oluşmaktadır. Elektrolizörler rejeneratif yakıt hücresi'nin temel parçalarıdır. Bu cihazlar aracılığıyla su, elektrolitik olarak hidrojen ve oksijene ayrıştırılır[6].

Hidrojen konusunda en bilinen depolama yöntemi, gaz şeklinde basınçlı tanklarda depolamaktır. Hidrojen genellikle 50 litrelik silindirik depolarda 200-250 barlık basınç altında depolanmaktadır. Yüksek basınçtan dolayı depolama tankları çok ağır olmaktadır. Bu yüzden, hidrojenden alınacak olan verimi düşürür. Örneğin, basınçlı depo malzemesi olarak çelik kullanıldığında, depolanan hidrojenin tüm depo ağırlığına oranı çok küçük kalmaktadır. Fakat çelik malzeme yerine karbon kompozit kullanılmasıyla, depolanan hidrojenin, tüm depo ağırlığına oranı daha da yükselmiştir. Hidrojenin sıvı formununun, kaynama noktasının (20 K) düşük olması nedeniyle muhafaza edilmesi zordur . Bu yüzden sıvı sıvı halde depolamak için; yüksek basınç ve sıvı nitrojen veya sıvı helyum bazlı soğutma sistemine ihtiyaç duyar. Sıvı olarak depolama çok yüksek basınçlarda çalışmayı gerektirdiğinden maliyetlerde çok büyük

artışlara neden olur. Sıvı hidrojenin günlük olarak yaklaşık %3'ü buharlaşarak kaybolmaktadır ve bu oran ayda % 100 'e ulaşabilmektedir [2].

Hidrojen bir diğer depolama yöntemi olarak kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde hidrür şeklinde depolanabilmektedir . Metal hidrürlerin en büyük dezavantajı çok ağır olmaları ve nadir bulunan elementlerden (lantan, nikel, magnezyum ve alüminyum gibi toprak metalleri) oluşmalarıdır [2].



Şekil 1.9. Rejeneratif yakıt hücresi (RFC) [6]

### 1.1.3.2. Biyoyakıtlar

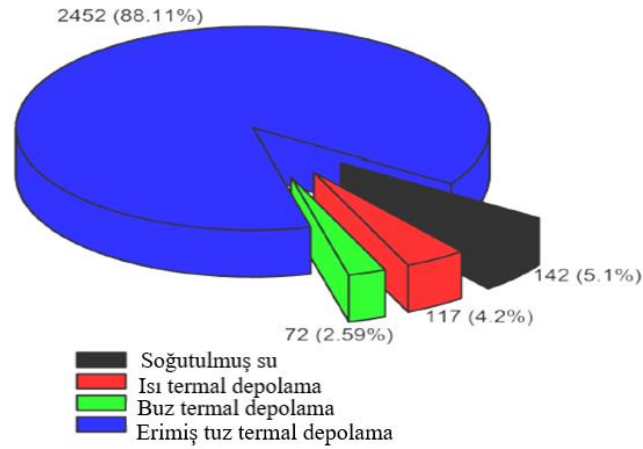
Biyoyakıtlar, jeolojik süreçlerden ziyade biyolojik bir süreçle üretilir. Biyokütle, bitki kalıntılarında ve hayvan dışkılarından elde edilen organik bir maddedir. Enerji bitkilerinin biyolojik olarak parçalanabilen fraksiyonundan, bitki ve hayvanlardan elde edilen atık maddelerden elde edilir. Bu biyokütle, evsel amaçlarla kullanılabilir veya bir jeneratör vasıtasıyla elektriğe dönüştürülebilir biyogazın üretilmesinde kullanılır. Biyoyakıtlar arasında etanol, biyo-dizel, biyo-alkoller, yeşil dizel, biyo-yakıt benzin, bitkisel yağlar, biyo-eter, biyo-gaz, sentez gazı ve katı biyokütle bulunmaktadır.

### 1.1.4. Termal (Isıl) Enerji Depolama

Termal enerji depolama, bir ortamı ısıtarak veya soğutarak termal enerjiyi depolamak ve bu depolanmış enerjiyi gerektiğinde kullanmak anlamına gelir. Depolanan bu enerji, sisteme Rankine çevrimli türbin uygulanarak güç üretimi için kullanılabilir. Termal enerji depolaması üç türe ayrılabilir;

- Duyulur ısı,
- Gizli ısı ve
- Kimyasal ısı enerji depolama

Termal enerji depolama sistemleri kurulu çalışma kapasiteleri Şekil 1.10'da görülmektedir. Pasta grafiği, erimiş tuz termal depolama kapasitesinin (2452 MW) toplam kurulu kapasitenin%88'ni oluşturduğunu göstermektedir. Soğutulmuş su, ısı ve buz termal depolama kapasiteleri sırasıyla 142 MW, 117 MW ve 72 MW'dır [2].

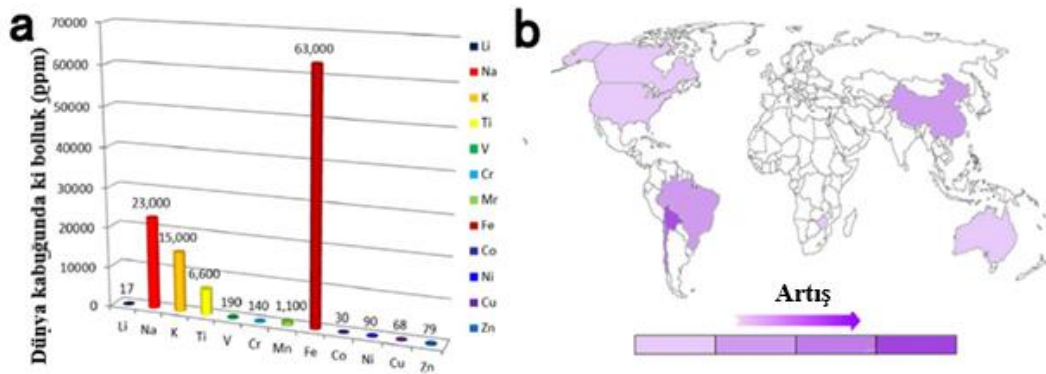


Şekil 1.10. Termal enerji sistemlerinin şebekeye bağlı işletme kapasitesi (MW) [2]

### 1.2. Sodyum İyon Bataryalar

Elektrik enerjisinin uygun maliyetli depolanması, son yıllarda çeşitli şarj edilebilir pil tekniklerinin geliştirildiği bir dizi kapsamlı bilimsel ve teknolojik araştırmada küresel bir önceliktir.Çeşitli enerji çözümleri arasında, lityum iyon piller (LIB'ler), fosil yakıtlardan yenilenebilir enerjilere geçiş sürecinde önemli bir rol oynamaktadır[37].

Enerji depolama için piyasada bulunan farklı şarj edilebilir pil teknolojileri vardır. Örneğin, yüksek sıcaklıklı sodyum-sülfür (Na-S) piller, enerji depolamada küçük ölçekte uygulanmıştır, ancak çalıştıkları yüksek sıcaklık koşullarının getirdiği güvenlik sorunu daha fazla gelişmelerini engellemektedir. En yüksek enerji yoğunluğundan ve uzun döngü ömründen yararlanan lityum iyon piller (LIB'ler), taşınabilir elektronik cihazlar için güç kaynakları olarak başarıyla geliştirilmiştir. Bununla birlikte, LIB'lerin taşınabilir elektronik ve elektrikli araçlar (EV) pazarındaki büyük ölçekli uygulamaları, yer kabuğundaki düşük bolluğu ve düzgün olmayan coğrafi dağılımı nedeniyle Li kaynaklarının fiyatının artmasına neden olmaktadır. Şekil 1.11'de elementlerin yer kabuğunda ki bolluğu ve lityum kaynağının dünya üzerindeki dağılımı görülmektedir [7].



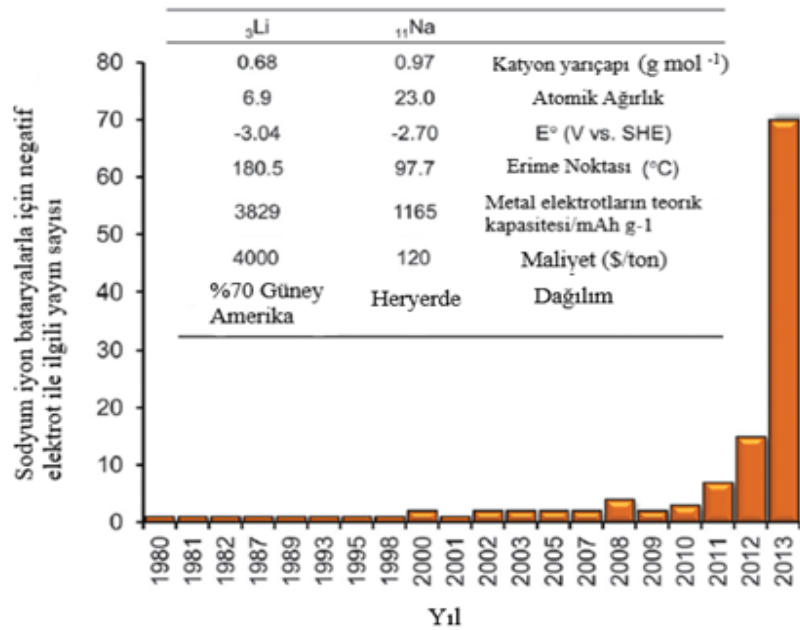
Şekil 1.11. (a)Elementlerin dünya kabuğundaki bolluğu (b) lityum kaynağının dünya üzerindeki dağılımı [7]

Lityumun az bulunabilirliği nedeniyle maliyet açısından daha uygun alternatiflerle değiştirilmesi gerekliliği, son zamanlarda sodyum iyon pillerin geliştirilmesinde büyük ilgi görmüştür[37].

Lityum iyon piller (LIB'ler) en çok ilgilenilen elektrokimyasal enerji depolama teknolojileri arasında yer almaktadır. Nispeten yüksek şarj-deşarj verimliliği ve iyi güç oranlarına sahip yüksek gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluğu gösteren, bir teknolojidir. Bu özellikler lityum iyon pilleri sadece mobil uygulamalar için değil, aynı zamanda sabit enerji depolaması için de artan ölçüde tercih edilen teknoloji yapmaktadır. Bununla birlikte, lityum iyon pillerin hala yüksek maliyeti ise dezavantajlardan biridir. Buna ek olarak artan talep, fiyat yüksekliği veya tedarik etme

kıtlıkları olan kobalt veya lityum gibi belirli hammaddelerin orta vadede bulunabilirliğiyle ilgili endişeleri artırmaktadır. Bu nedenlerden dolayı alternatif olarak aralarında sodyum gibi elementlerin bulunduğu düşük maliyetli sistemler araştırılmaktadır [1].

Na ve Li elementi arasında birkaç temel fark vardır. Sodyum atomu lityum atomundan üç kat daha ağırdır. Na, Şekil 1.12 'de gösterildiği gibi Li'den daha büyük bir iyonik yarıçapa sahiptir.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ 'nın elektrokimyasal standart potansiyeli,  $\text{Li}^+/\text{Li}$ 'den 0.34 V daha yüksektir. Sonuç olarak, metalik sodyuma ait gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluğu, negatif elektrotlar kullanıldığında kaçınılmaz olarak metalik lityumdan çok daha düşüktür. Ayrıca, Na / Li metal negatif elektrot olarak kullanıldığında, Li metaline ( $180.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) kıyasla Na metalinin ( $97.7 \text{ }^\circ\text{C}$ ) daha düşük erime sıcaklığı nedeniyle güvenlik endişeleri ortaya çıkabilir [8].



Şekil 1.12. Na ve Li elementinin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması [8]

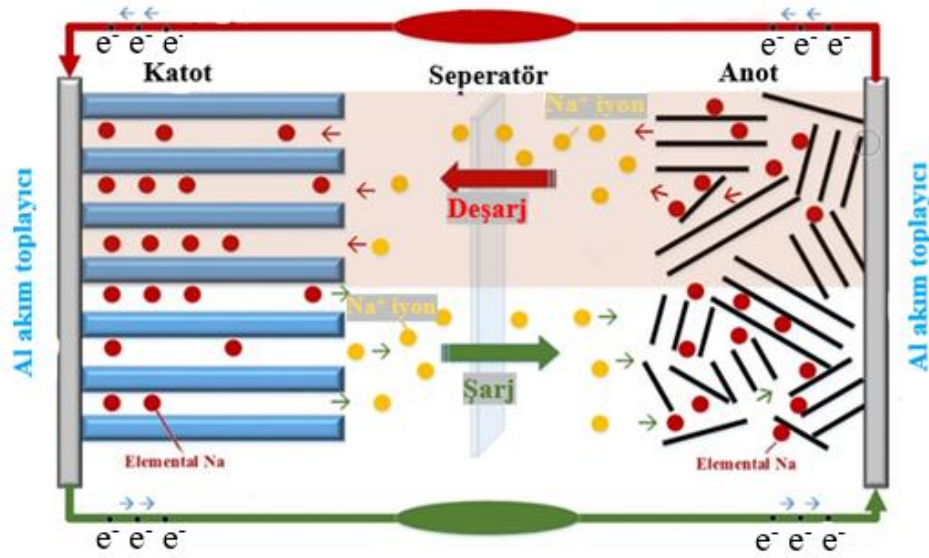
Sodyum elementi lityumdan daha bol ve düşük maliyete sahiptir. Dahası, sodyum ve lityum benzer kimyasal özellikler gösteren gruplardır. Bu nedenle, Na-iyon piller (NIB'lar) LIB'lere göre büyük ölçekli enerji depolama sistemleri ve sürdürülebilir uygulama elde etmek için en umut verici alternatif olarak kabul edilmektedir.

Oda sıcaklığında sabit Na-iyon piller, LIB'lere paralel olarak 1980 yılından önce çalışılmaya başlanmıştır. Bununla birlikte, sodyum iyon pillerin enerji yoğunluğunun Li iyon pillerden düşük olması ve uygun negatif elektrot maddesinin bulunamaması ticarileşmede en büyük engel oluşturmaktadır. Örneğin, LIB'lerde anot olarak kullanılan grafit sodyumun zayıf bağ oluşturması ve tabakalar arası mesafenin küçük olması nedeniyle sodyum iyon pillerde anot olarak kullanılamamaktadır. Yukarıda belirtilen iki neden NIB'lerin gelişimini engellemiştir. Fakat günümüzde sodyum iyon bataryalar, düşük maliyet ve sodyum kaynaklarının bolluğu nedeniyle, dünya çapında artan enerji depolama sistemleri talebini karşılayabilecek şekilde araştırmacıların dikkatini yeniden çekmektedir [10].

Gelecek vaat eden sodyum bataryaların anot için genel olarak amorf karbon malzeme (çoğunlukla sert karbon) kullanılabilmesinin aksine katot malzemeleri olarak lityum iyon bataryalara benzer şekilde çok sayıda tabakalı metal oksitler veya polianyonik bileşikler kullanılabilir. [1].

Sodyum alüminyum ile alaşım yapmaz ve bu nedenle hem katot hem de anot malzemeleri için akım toplayıcı olarak Al folyo kullanılabilir, bu da akım toplayıcı olarak daha pahalı ve daha ağır bakırın yerini alabilir böylece düşük maliyetli ve yüksek gravimetrik enerji yoğunluğu sağlamasını mümkün kılmaktadır [38]. Sodyumun lityuma kıyasla daha yüksek özgül ağırlığı ve sert karbon anodun yüksek tersinmez kapasitesi nedeniyle, SIB'lerin teorik olarak elde edilebilen maksimum enerji yoğunluğu LIB'lerden daha düşüktür. Her şeyden önce lityum ile kıyaslandığında sodyumun daha bol bulunabilirliğinin olması ve anot akımı toplayıcı olarak bakır yerine alüminyum kullanma olasılığı nedeniyle SIB'ler için maliyetin daha az olması beklenmektedir [1].

Bir SIB'nin çalışma prensibi şematik olarak Şekil 1.13 'de verilmiştir.



Şekil 1.13. Bir SIB'nın çalışma prensibi[9]

Sodyum iyon pilin çalışma prensibi, lityum iyon pillere benzer olup şarj/deşarj sırasında sodyum iyonları pozitif ve negatif elektrotlar arasında mekik hareketi yapmaktadır. Şarj sırasında,  $\text{Na}^+$  iyonları pozitif elektrottan ayrılarak elektrolit aracılığıyla negatif elektroda yerleşir. Deşarj sırasında ise bunun tersi meydana gelir.  $\text{Na}^+$  iyonları, negatif elektrottan ayrılarak elektrolit aracılığıyla pozitif elektroda yerleşir. Sodyum iyonlarının normal şarj ve deşarj koşulları altında elektrotlaraeklenmesi ve çıkarılması, elektroaktif malzemenin kristal yapısında değişiklik oluşturmaz [39]. Sodyum (Na) periyodik tabloda lityumun (Li) altında bulunur ve birçok yönden benzer kimyasal özellikleri paylaşmaktadır. SIB yapıları, bileşenleri ve şarj-deşarj mekanizmaları, çalışma prensipleri lityum iyonları ile sodyum iyonlarının yer değiştirmesi esasında hemen hemen aynıdır [40].

NIB'ler katot, anot ve bunları birbirinden ayıran gözenekli bir polimer membrandan yapılmış bir separatör ve sodyum tuzunun organik bir sıvı çözücünde çözülerek hazırlanmış elektrolitten oluşur[41].

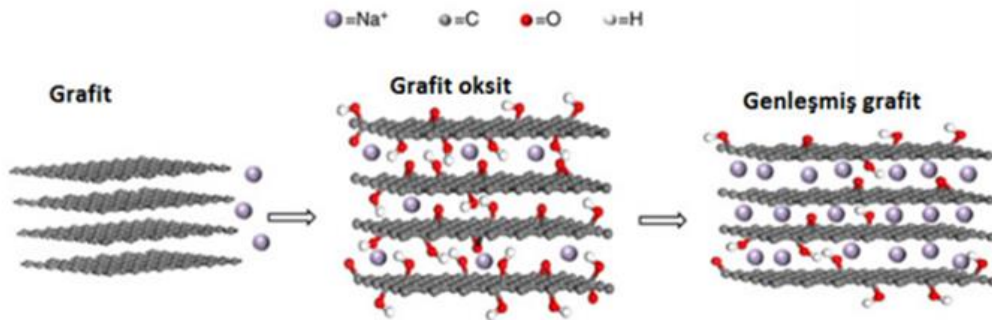
### 1.2.1 Anot Aktif Maddeler

Metalik sodyum yüksek spesifik kapasiteye ( $1166 \text{ mAhg}^{-1}$ ) ve düşük elektrot potansiyeline (standart hidrojen elektroda karşı  $-2.71 \text{ V}$ ) sahiptir. Ancak bu özelliğine rağmen pilde anot aktif madde olarak kullanıldığı zaman uzun süreli şarj/deşarj işlemi,



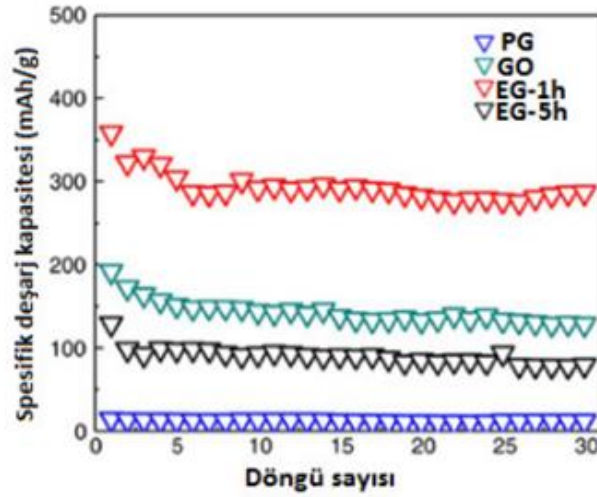
sağlayabileceği için ilk olarak Sony tarafından lityum iyon pillerde kullanılmıştır. Ancak oldukça yüksek tersinmez kapasite ve sınırlı akım yoğunluğu bu maddelerin kullanımını engellemiştir. Yapılan araştırmalar sonucu grafitin yüksek tersinir kapasite ve düşük tersinmez kapasiteye sahip olduğu bulunmuş ve anot olarak kullanılmaya başlanmıştır [42].

Lityum iyon bataryalar için grafit, yüksek gravimetrik ve hacimsel kapasitesi nedeniyle diğer karbon malzemelere kıyasla negatif elektrot malzemeleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. 372 mAh/g olan teorik kapasiteye sahip grafit elektrotlar, 360 mAh/g'den daha fazla tersinir kapasite verirler[8]. Lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılan grafit, Na ile aşamalı ara bileşikler oluşturması nedeniyle sodyum esaslı bir sistem için uygun değildir[43]. Birçok literatür, kararlı Na-C ikili bileşikler oluşturmaması nedeniyle sodyumun grafitin tabakaları arasına giremediğini ve bu yüzden grafitin SIB'ler için anot aktif madde olarak kullanılamayacağını rapor etmiştir. Son zamanlarda, bazı araştırmacılar grafitin tabakaları arasına potasyumun (K) girebilmesi nedeniyle grafitin K-iyon piller için anot malzemesi olarak kullanılabilirliğini göstermiştir. Ayrıca, Rb ve Cs gibi diğer alkali metal iyonlarının da grafitin tabakaları arasına yerleşebildikleri bilinmektedir. Alkali iyonun grafitte eklenme davranışı farklı olduğundan, lityum iyon bataryalar, sodyum iyon bataryalar, potasyum iyon bataryalardaki grafit elektrotların elektrokimyasal performansları çok değişkendir ve farklılığın kaynağı hala belirsizdir [11]. Grafit esaslı anot aktif maddelerde Na depolanması Şekil 1.15'de görülmektedir. Tabakalar arası mesafenin yeterli olması nedeniyle grafit oksit ve genişletilmiş grafit Na iyonunu etkili bir şekilde depolayabilmektedir[11].



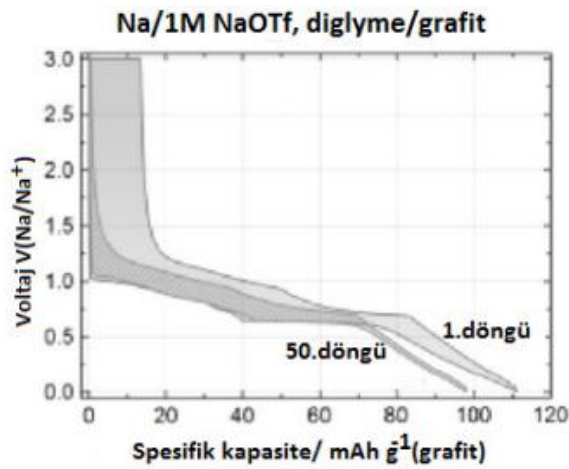
Şekil 1.15. Grafit esaslı anot aktif maddelerde Na depolama şeması [11]

Şekil 1.16'da görüldüğü gibi yapılan bir çalışmada tabakalar arası mesafesi büyük olan genişletilmiş grafitin 20 mA /g akımda 280 mAh/kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur [12].



Şekil 1.16. Na/PG, GO, EG-1h ve EG- 5h hücrelerinin şarj/deşarj döngü kararlılığı [12]

Şekil 1.17'de görüldüğü gibi doğal grafitin kapasitesinin kullanılanelektrolit bileşenine bağlı olduğu ve uygun elektrolit seçerek yüksek kapasiteye ulaşılabilirdiği bulunmuştur. Eter esaslı elektrolit kullanıldığında, doğal grafitin kapasitesinin 150-100 mAh/g değerlerine ulaşılmıştır [13].



Şekil 1.17. Na/1M NaOTf, diglyme/grafit hücrelerinin şarj/deşarj özelliği [13]

Karbon esaslı anot aktif malzemelerden olan sert karbon; düzensiz yapıya sahip ve grafitleştirilemeyen karbon olarak adlandırılırken; yumuşak karbon düzensiz bir yapıdan oluşur ve 2800°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda grafitleştirilebilir. 600–700°C'de karbonize edilen yumuşak karbon, Li hücrelerinde grafitten daha büyük tersinir kapasite sağlar. Yumuşak karbon elektrotlar, Li hücrelerinde yüksek kapasite ve yüksek akım yoğunluğu performansı sergilemelerine rağmen, elektrolitin yüzeyde bozunması nedeniyle ilk döngü sırasında büyük tersinmez kapasite sergiler [8].

Yaklaşık 1000 °C civarı gibi yüksek sıcaklıklarda sentezlenip elde edilen sert karbonlar SIB alanında geniş çaplı olarak incelenmiştir [44].

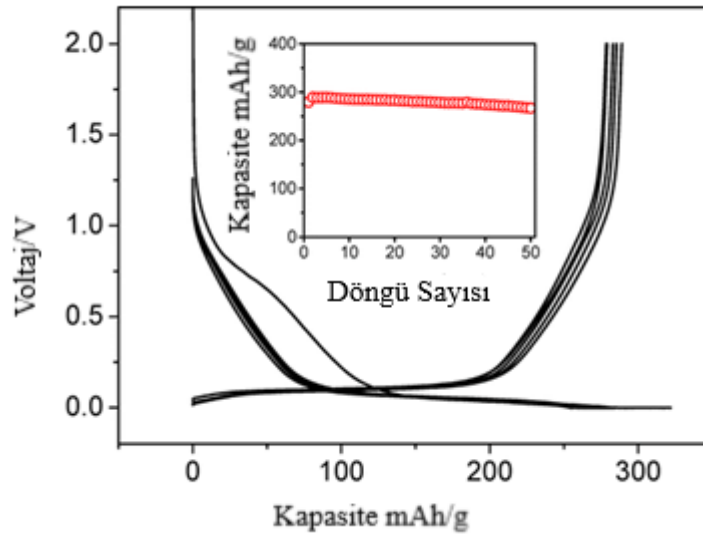
Sert karbonun başlangıç Coulombic verimi düşük ve tersinir kapasitesi 100-300 mAh/g arasında değişmektedir.

Biyokütlenin sert karbon kaynağı olarak kullanılmasının, maliyeti düşürmek ve bu malzemenin sürdürülebilirliğini arttırmak için çok iyi bir alternatif olabileceği de bilinmektedir. Selüloz, odun, kabuklu yemiş kabukları, meyve kabuğu vb. biyokütle kaynağı olarak kullanılma olasılığını birçok araştırma grubu incelemektedir.

2002 yılında yapılan bir çalışmada, sodyum iyon bataryalar için farklı sert karbon türleri elektrokimyasal olarak değerlendirilmiştir. Bunlar arasında selülozun 1000°C'de pirolizedilmesi ile elde edilen sert karbonun 279 mAh/g gibi yüksek tersinir kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur.

Bir grup araştırmacı organik maddelerin pirolizinden sentezlenen sertkarbonu test ettiklerinde 50 mA/g akım yoğunluğunda ilk Coulombic verimin %60 ve 200 şarj/deşarj döngü sonrası 255 mAh/g gibi tersinir kapasiteye sahip olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca aynı anot maddesinin 500 mA/g gibi yüksek bir akım yoğunluğunda ise 200 mAh/g gibi yüksek kapasiteye sahip olduğunu bulmuşlardır. Yapılan başka bir çalışmada greyfurt kabuğundan 800-1400°C sıcaklık aralığında değişik sıcaklıklarda sentezledikleri sert karbon anot maddelerinden, 1200°C'de sentezlenenin en iyi elektrokimyasal performans gösterdiğini bulmuşlardır. 200 şarj/deşarj döngü sonrası yaklaşık 400 mAh/g gibi çok yüksek bir kapasiteye ulaşmışlardır [42].

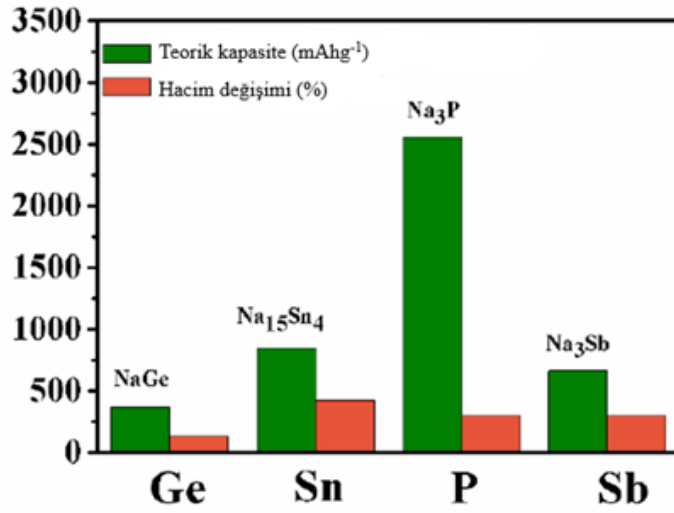
1300'de şekerin (sakkaroz) pirolizinden sentezlenen sert karbonun şarj/deşarj ölçüm sonuçları Şekil 1.18'de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi ilkdeşarj (indirgenme) sırasında 0.8V civarında gözlenen tersinmez bir plato sert karbon yüzeyinde katı-elektrolit ara yüz tabakası (SEI) olarak adlandırılan bir pasivasyon tabakasının oluştuğunu göstermektedir. Pasivasyon tabakası elektrolitin karbon yüzeyinde bozunması ile oluşmaktadır. Grafik de görüldüğü gibi ilkdeşarj (indirgeme)sırasında 1.2-0.1 V arasında eğimli eğri ve bunu yaklaşık 0.1 V civarında uzun bir plato bölgesi izlemekte ve toplam tersinir kapasite yaklaşık 300 mAh/g değerine ulaşmaktadır. Şarj (yükseltgenme) sırasında ise 0.1 V (Na/Na<sup>+</sup>'ya karşı) civarında 100-130 mA h/g tersinir kapasite gözlenir ve daha sonra potansiyel kademeli olarak 1.2 V'a kadar yükselir, bu da sert karbon yapısına Na iyonunun tersinir giriş/çıkışı göstermektedir. Sert karbon elektrotları, elektrolit katkı maddesi olarak floroetilen karbonat (FEC) ile iyi bir kapasite tutma sergiler [8].



Şekil 1.18. 1300°C'de piroliz edilmiş sakkarozdan elde edilen sert karbonun şarj/deşarj eğrileri. Elektrolit: 1 mol dm<sup>-3</sup> NaClO<sub>4</sub> tuzunun PC: FEC (ağırlıkça 98:2) oranında karışımındaki çözeltisi ve akım: 25 mA/g [8].

### 1.2.1.2. Alaşımalar

Alaşım esaslı malzemelerin, yüksek teorik kapasiteleri nedeniyle ümit verici anot aktif maddeler olduğu kanıtlanmıştır. Alaşım esaslı malzemelerin teorik kapasiteleri ve şarj/deşarj sırasındaki hacim değişimleri Şekil 1.19'de görülmektedir [10].



Şekil 1.19. Ge,Sn ,P ve Sb elementlerinin teorik kapasitesi ve hacim değişimi [10]

Ge, Sn, P ve Sb gibi elementler sodyum ile alaşım yaparak karbon esaslı malzemelerden çok daha yüksek kapasiteye ulaşabilirler. Ancak alaşım anotlar,şarj/deşarj sırasında tozlaşma, akım toplayıcıyla temas kaybı ve bunların sonucunda kapasite kaybı yaşabilirler. Bu sorunu çözmek için akıllı altlıkların kullanılması, nanoyapıların üretilmesi ve özel bağlayıcı kullanılması gibi çeşitli stratejiler geliştirilmiştir [45].

Germanyum (Ge), NaGe'yi oluşturmak için sodyum ile alaşım yapabilmektedir. 369 mAh/gteorik kapasiteye sahip olan Na-Ge alaşımı ilk olarak Baggetto tarafından NIB'ler için anot malzemesi olarak rapor edilmiştir. Bununla birlikte, germanyumun kinetiği yavaş ve performansı düşüktür.

Fosforun (P) üç allotropu vardır: beyaz, siyah ve kırmızı fosfor. Bu allotroplar arasında, kırmızı fosfor nispeten karardır, ticari olarak temin edilebilir ve çoğu NIB'ler için anot olarak incelenmektedir. Fosfor, 2596 mAh/gile en yüksek teorik kapasiteye sahip olup kapasite kaybı yüksektir. Ayrıca Na/Na<sup>+</sup> karşı yaklaşık 0.4 V'luk uygun redoks potansiyeli sağlamaktadır. Bununla birlikte, diğer alaşım esaslı malzemeler gibi fosfor da büyük hacimli genişleme ve elektrolit ayrışmasına maruz kalmaktadır. Ayrıca, fosfor oldukça düşük bir elektrik iletkenliğine sahiptir ( $1 \times 10^{-14}$  S cm<sup>-1</sup>).

Yukarıda belirtildiği gibi, alaşım esaslı malzemeler için temel zorlukları olağanüstü hacim genişlemesidir; bu da elektrotun çatlaması, tozlaşması ve daha sonra da

elektrokimyasal performansının bozulmasına yani kapasite kaybına neden olmaktadır[10].

### 1.2.1.3. Metal Oksitler

Son zamanlarda, metal oksitler, metal sülfürler ve organik anotlar gibi birçok başka anot da ortaya çıkmıştır. Metal oksitler arasında titanyum oksit ( $TiO_2$ ), umut verici performansı, bolluğu ve düşük maliyeti nedeniyle oldukça önemlidir. Chen ve ark.  $TiO_2$ /Grafen anodu ile yaptıkları çalışmada yüksek kapasite ( $36^\circ C'de > 90 \text{ mAh/g}$ ) ve 4300 döngü kararlılığı gösterdiğini rapor ettiler [14].

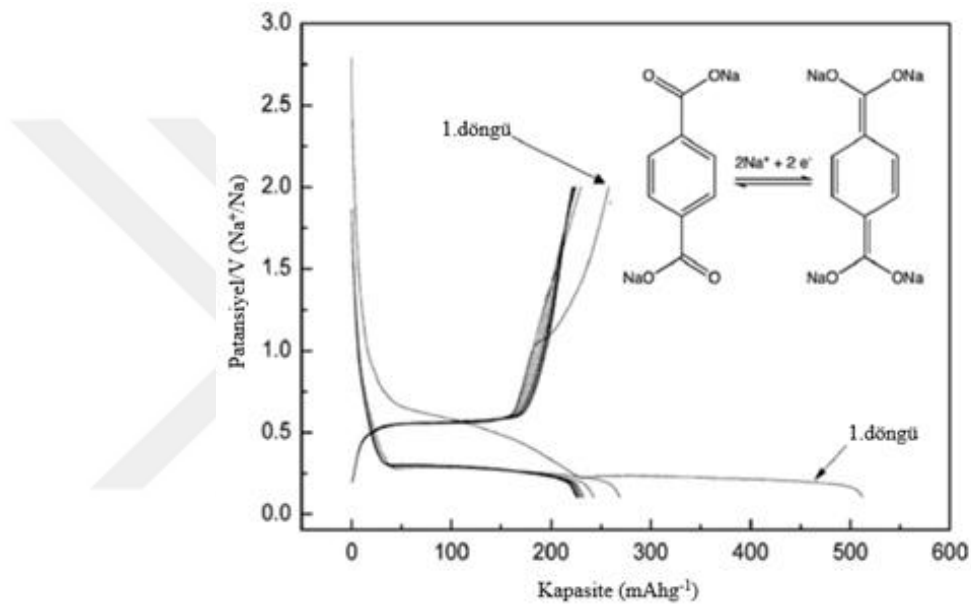
### 1.2.1.4. Organik Bileşikler

Organik bileşikler, inorganik malzemelerin hem araştırma hem de ticari uygulamalardaki başarısından dolayı lityum ve sodyum iyon piller için potansiyel anot malzemeleri olarak şimdiye kadar daha az ilgi görmüştür. Bununla birlikte, özellikle taşınabilir cihazlar için çevre dostu ve düşük üretim maliyetlerinin eşlik ettiği esneklik gibi ikincil pillerdeki yeni gereksinimler, organik bileşiklerin kullanılmasına teşvik etmiştir.

Bu nedenle, organik bileşiklerin pillerde kullanımı için geniş bir uygulama yelpazesi sunan, kimyasal çeşitlilik, ayarlanabilir redoks özelliği, hafif, mekanik esneklik ve düşük maliyetli yönleri de kapsayan, çeşitli avantajlar sağlamaktadır.

Hepsinden önemlisi, sodyum iyon bataryalar için inorganik bileşikler, esasen sodyumun daha büyük iyon yarıçapı nedeniyle zayıf döngü kapasitesi sergilemektedir. Buna karşılık, organik karbonil malzemelerin redoks reaksiyonu, yumuşak yapıları nedeniyle alkali iyonların iyonik boyutundan daha az etkilenirler. Bu nedenle konjuge karboksilatlar, imidler, kinonlar ve Schiff baz grupları dâhil olmak üzere başlıca organik karbonil bileşikleri, SIB'ler için umut verici alternatif anot malzemeleri olarak geniş çapta araştırılmıştır. Bu avantajlara rağmen yüksek performanslı ve inorganik bileşiklerle rekabet etmek için hala üç büyük zorluk vardır. Bunlar; aşırı düşük elektronik iletkenlikten kaynaklanan yavaş reaksiyon kinetiği, sodyum iyonu sırasında büyük bir hacim değişikliği, yapıya giriş çıkış işlemi ve döngü sonrasında organik çözücüde kimyasal kararsızlıklardır. Bu tür sonuçlar, döngü sırasında ciddi kapasite azalmasına ve aktif kütle kaybına neden olabilmektedir. Konjuge karboksilat grubu

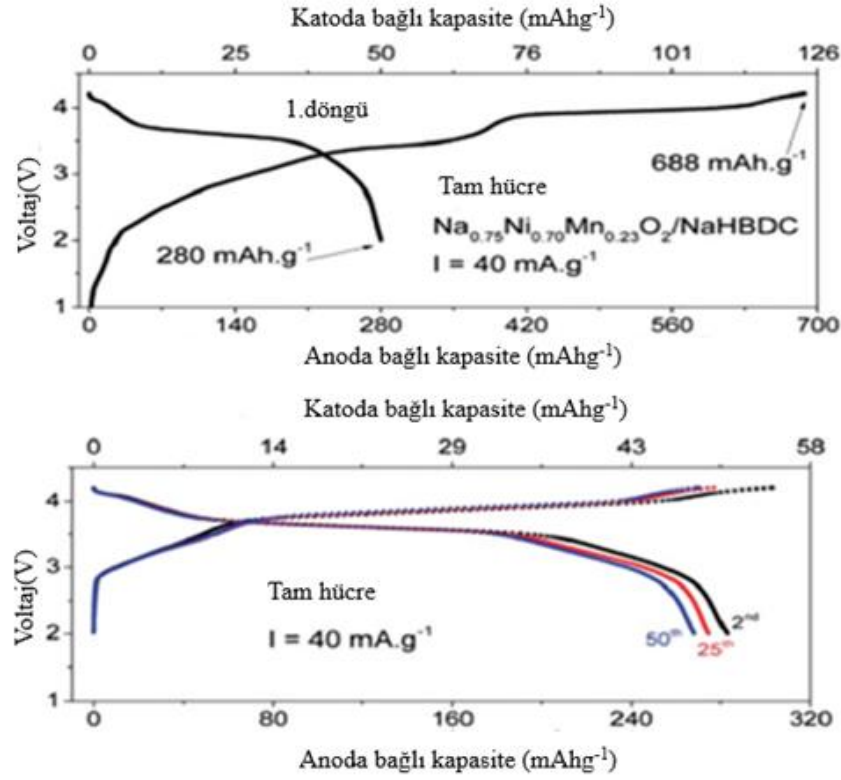
bileşikleri, düşük potansiyelde (0.2-0.5 V'ye karşı Na / Na<sup>+</sup>) tersinir redoks reaksiyonları ve birden fazla döngü boyunca kararlı şarj / deşarj davranışı göstermektedirler. Karboksilat esaslı organik materyaller ve tereftalat esaslı materyaller, SIB'ler için potansiyel anot materyalleri olarak geniş çapta araştırılmıştır. Zhao et al. ilk olarak SIB'ler için iki elektron transferine karşılık gelen, 250 mA h/g tersinir kapasiteye sahip, mükemmel döngü performansı olan kompozit elektrot Na<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>/KB'yi önermiştir ( Şekil 1.20).



Şekil 1.20. Na<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>/KB kompozit elektrotun deşarj-şarj döngüsü, disodyum tereftalatın (Na<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) moleküler yapısı ve Na ekleme/çıkarma mekanizması[14].

Na<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>/KB elektrotunun yüzeyinin ALD (atomik tabaka kaplama)metodu ile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplama, sodyum depolama performanslarını önemli ölçüde iyileştirmektedir.Yapılan bir çalışmaya göre, NO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>TP, NH<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>TP ve Br-Na<sub>2</sub>TP gibi çeşitli disodyum tereftalat türevleri bir fenil halkası üzerindeki süstitüentler (amino-, bromo- ve nitro-fonksiyonel gruplar) ve dikarboksilatların meta ve para pozisyonları, disodyum tereftalatın termodinamik ve kinetik özelliklerini etkileyebilmektedir.Yapılan çalışmanın sonuçlarına göre Na<sub>2</sub>TP elektrot, sodyum ekleme/çıkarma işlemi sırasında yaklaşık 295 mA h/ g'lik bir tersinir kapasite göstermiştir. Na<sub>2</sub>TP'nin bu tersinir Na<sup>+</sup> iyonu eklenmesi, karbonil grubu ve fenil halkaları arasındaki stabilize konjuge yapıya bağlanabilir. Br-Na<sub>2</sub>TP ve NO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>TP elektrotları 300 mA h/g gibi yüksek kapasite göstermesine rağmen, NH<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>TP 200 mA h/g gibi nispeten düşük bir kapasiteye

sahiptir. Başka bir çalışma grubu geçiş metali katot malzemeleri ile disodyum tereftalat bazlı bir organik anot malzemesinden tam hücre oluşturdu (Şekil 1.21).



Şekil 1.21. Na<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.23</sub>O<sub>2</sub>/NaHBDC tam hücrenin ilk şarj-deşarj eğrileri ve döngü performansı[14]

### 1.2.2. Elektrolitler

Elektrolit, sodyum iyon pillerin performansının belirlenmesinde önemli bir bileşendir. Elektrolit bileşiminin sodyum iyon batarya performansı üzerindeki etkileri esas olarak sert karbon (HC) anotları için araştırılmıştır [46]. Sodyum iyon pillerin döngü performansı yüksek saflıkta elektrolit kullanarak artırılabilir [47]. Sodyum iyon pillerde ilk defa Na//TiS<sub>2</sub> hücresi için 1.1M NaI tuzu içeren PC çözeltisi ile 0.86M NaPF<sub>6</sub> tuzu içeren PC çözeltisi[48] ve Na/P<sub>2</sub>-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> hücresi için 1M NaClO<sub>4</sub> tuzu içeren PC çözelti elektrolit olarak kullanılmıştır[49].

Komaba ve ark.çeşitli elektrolitlerle HC//Na hücrelerini incelediği çalışmada; 1 M NaClO<sub>4</sub> için çözücü olarak propilen karbonat (PC) ve etilen karbonat (EC)/dietyl karbonat (DEC) çözücülerinin açık ara farkla etilen karbonat (EC)/etil metil karbonat

(EMC) , etilen karbonat (EC)/dimetil karbonat (DMC) ve propilen karbonat (PC)/vinilen karbonat (VC) çözücülerinden daha iyi performans gösterdiğini bulmuşlardır[46].Diğer bir araştırma grubu, çeşitli tuzlar ( $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaPF}_6$  ve  $\text{NaTFSI}$ ) ve çözücüler (PC, EC, DMC, DEC, dimetil eter (DME), triglim ve tetrahidrofuran) veya bunların karışımlarını içeren (EC / DMC, EC / DME, EC/ PC ve EC / TGDE) gibi çözücülerini ile hazırlanan çeşitli elektrolit karışımları ile yapmış olduğu çalışmada PC-EC/PC ve EC/DEC bazlı elektrolitler kullanılması durumunda Columbic verimliliklerin iyi olduğunu, EC/DMC ve EC/DME bazlı elektrolitlerin kullanılması durumunda ise zayıf performans gösterdiği sonucuna varmışlardır.

PC bazlı elektrolitlere; transdifloroetilen karbonat (DFEC), etilen sülfid (ES) ve vinilen karbonat VC, gibi diğer katkı maddelerinin herhangi bir pozitif etki göstermemesinin aksine, katı elektrolit ara faz (SEI) artırıcı olan floretoilen karbonat (FEC) eklenmesinin sert karbon elektrodunun döngüsel kararlılığını etkili bir şekilde iyileştirdiği bulunmuştur.

Bununla birlikte FEC katkı maddesi, PC/EC elektrolitine kıyasla iletkenliği daha düşük bir SEI tabakası oluşturduğu bulunmuştur. FEC ayrıca HC kapasitesini ve Coulombic verimliliğini düşürerek bu katkı maddesinin gereksiz olduğunu göstermektedir [46].

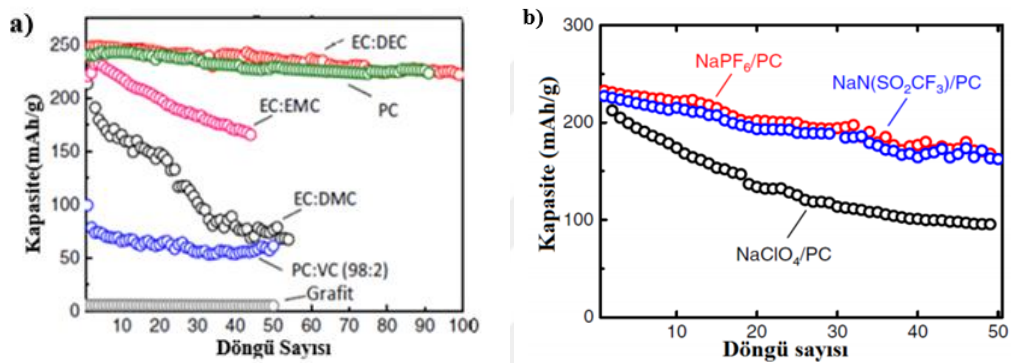
Yapılan bir çalışmada etilen karbonat (EC) dimetil karbonat (DMC) karışımı çözeltisinde  $\text{NaPF}_6$ ,  $\text{NaClO}_4$ , sodyum triflat ( $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ ) ve  $\text{NaN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  tuzlarına dayanan susuz elektrolitlerin fiziko-kimyasal özelliklerini karşılaştırmışlardır. Elektrolitlerin iyonik iletkenliğini ölçmüşlerdir. Elektrolitlerin maksimum iyonik iletkenlik değerleri;  $0.6 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaPF}_6$  için  $6.8 \text{ mS cm}^{-1}$  ,  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaClO}_4$  için  $5.0 \text{ mS cm}^{-1}$  iken  $0.8 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$  ise düşük bulunmuştur.

Uygun elektrolit seçimi, sert karbon elektrotların elektrokimyasal performansının yüksek olması için gereklidir.Çünkü sodyum sistemi için yüzey pasivasyonu lityum sistemine kıyasla oldukça zordur.

Alcantra ve ark. lityum bataryalarda geleneksel elektrolit çözücülerinden biri olan EC-DMC; siklik bir eter olarak tetrahidrofuran (THF); EC / THF (V1 / 1: 1 V) ve 1, 2-dimetoksietan (DME) gibi farklı elektrolit çözücülerindeki sert karbon elektrotlarının performansını karşılaştırmışlardır[8]. Bununla birlikte, sert karbon elektrodu elektrolit

çözeltilerindeki farktan bağımsız olarak birkaç başlangıç döngüsünde kapasite kaybı gösterdiği bulunmuştur. Bu makalenin yazarlarından bazıları son zamanlarda elektrolit tuzu olarak  $\text{NaClO}_4$  içeren elektrolit çözücüler üzerine sistematik çalışmalar yapmışlardır.

Ticari olarak temin edilebilen sert karbonun elektrokimyasal döngü testi, Şekil 1.22 (a)'da gösterildiği gibi beher tipi hücrelerde farklı çözücüler içerisinde gerçekleştirilmiştir.



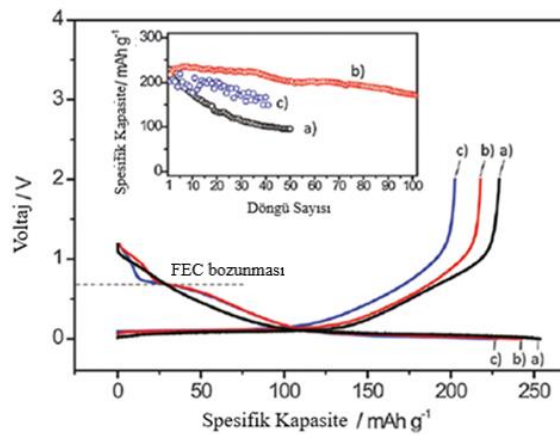
Şekil 1.22. (a) farklı çözücüler ile hazırlanmış  $1\text{M NaClO}_4$  elektrolitlerin kullanıldığı beher tipi Na/sert karbon yarı hücresinin kapasitesinin sarj/deşarj döngü sayısı ile değişimi (b)  $1\text{M NaPF}_6\text{-PC}$ ,  $1\text{M NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)\text{-PC}$  ve  $1\text{M NaClO}_4\text{-PC}$  elektrolitlerinin kullanıldığı Na/sert karbon yarı hücrelerin döngü performansı [8]

Sonuç olarak propilen karbonat (PC) ve EC/dietil karbonat (DEC) çözücülerini kullanıldığında, sert karbon elektrotları 100 döngüde daha iyi kapasite tutma ile  $200\text{mAh/g}$ 'den daha yüksek tersinir kapasite sergilemektedir. Öte yandan, EC – DMC ve EC – etil metil karbonat (EMC) çözeltilerinin kullanıldığı, beher tipi hücrelerdeki döngü performansının düşük olduğu görülmektedir. Şekil 1.22 (b)'de farklı elektrolit tuzları içeren PC bazlı bir elektrolit kullanarak düğme pil tipi hücrelerdeki sert karbon elektrotlarının döngü performansı karşılaştırılmıştır. PC'de  $\text{NaClO}_4$  içeren beher tipi hücrenin iyi kapasite tutma göstermesine rağmen, düğme pil tipi bir hücre kullanıldığında kapasitede bir düşüş gözlemlenmiştir. Öte yandan, PC çözücüsünde çözünen  $\text{NaPF}_6$  ve  $\text{NaN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  içeren hücreler daha iyi döngü performansı sergilemiştir.

Ponrouch ve ark. ayrıca Swagelok hücreleri kullanarak farklı sodyum tuzları ( $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaPF}_6$  ve  $\text{NaN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  ve çözücüler (PC, EC, DMC, DME, DEC, THF ve triglyme) ve çözücü karışımları (EC – DMC , EC – DME, EC – PC ve EC – triglyme) ile hazırladığı çeşitli elektrolitleri test etmiştir. En iyi döngü performansının EC – PC'de çözülmüş  $\text{NaClO}_4$  olduğunu rapor etmişlerdir[8].

Sert karbon elektrotlarının performansını iyileştirmek için bir diğer önemli bileşen elektrolit katkı maddeleridir. Elektrolit çözeltilerindeki film (SEI) oluşturuca katkı maddelerinin, lityum iyon bataryaların elektrot özelliklerini iyileştirdiği yaygın olarak bilinmektedir. Vinilen karbonat, grafit negatif elektrotlu lityum iyon bataryalarda en yaygın kullanılan film (SEI) oluşturuca katkı maddesidir. FEC, özellikle lityum metal ve silisyum bazlı elektrot malzemeleri için kullanıldığında, SEI filmlerini iyileştirmek için etkili bir elektrolit katkı maddesi olarak bilinir.

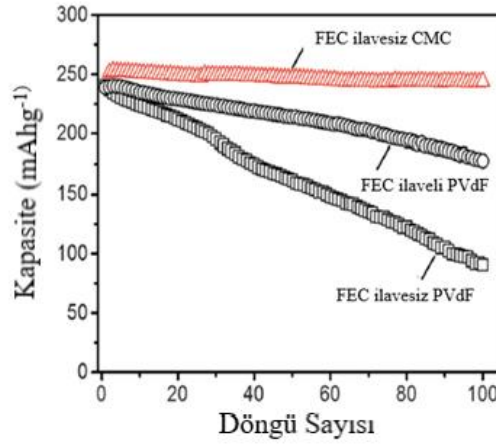
Katkılı ve katkısız  $\text{NaClO}_4$ -PC elektrolitinin kullanıldığı sert karbon elektrot için şarj/deşarj eğrileri Şekil 1.23'de görülmektedir.  $\text{NaClO}_4$ -PC elektroliti kullanıldığında sert karbon elektrot için kapasitesi  $200\text{-}240 \text{ mAh g}^{-1}$  kapasite değeri elde edilmiştir.  $\text{NaClO}_4$ -PC elektrolit çözeltisine az miktar FEC ilave edildiğinde, FEC'in ayrışması nedeniyle ilkdeşarj sırasında yaklaşık olarak  $0.7 \text{ V}$ 'da ek bir voltaj platosu elde edilmiştir.



Şekil 1.23. Katkılı ve katkısız  $1 \text{ M NaClO}_4$  – PC elektrolit çözeltisi kullanılarak sert karbon için elde edilen şarj/deşarj eğrileri (a)  $1 \text{ M NaClO}_4$  – PC elektroliti ile elde edilen ilk galvanostatik şarj/deşarj eğrileri (b) hacimce % 2 ve (c) hacimce % 10 FEC ilavesi ile elde edilen şarj/deşarj eğrileri. İç kısımdaki grafik sert karbon elektrotlar için döngü performansını gösterir [8]

Bir grup araştırmacı yakın zamanda, FEC katkılı ve katkısız NaClO<sub>4</sub> EC:PC elektrolit çözeltilisindeki sert karbon elektrotlarının elektrokimyasal performansını karşılaştırmıştır. FEC ilavesi ile tersinir kapasite ve kulombik verimlilikte düşüşler gösterdiğini bulmuşlardır. İndirgeme süreci, muhtemelen EC:PC karışımına FEC ilavesi ile oluşan yüzey katmanının yüksek dirençli yapısı nedeniyle, düşük potansiyel platoya (yaklaşık 0.1 V'a karşı Na/Na<sup>+</sup>) ulaşamamaktadır. Hem elektrolit çözeltilisinin saflığının hem de hücrelerin yapıldığı Argon kabininin atmosferinden kaynaklanan kirlenmenin, iyi ve tekrarlanabilir elektrokimyasal verilerin toplanmasında çok önemli faktörler olduğunu açıkça doğrulamaktadır. Katkı maddesi miktarının uygun çözücü ve tuz kombinasyonu ile daha fazla optimizasyonu araştırılmaktadır ve pil uygulamaları için elektrot performansını artırmak için her elektrot malzemesi için gerekli olabilir.

Li-ion piller 1991 yılında ticari olarak piyasaya sürüldüğünden beri, poli viniliden florür (PVdF) bağlayıcı, uzun süreli kullanım için iyi kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığı nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu polimer nispeten pahalıdır ve işleme sırasında genellikle toksik olan N-metil pirolidon (NMP) gibi çamur yapmak için uçucu organik çözücülerin kullanılmasını gerektirir. Ayrıca alkali hidroksitler, PVdF ile tepkime vererek jelleşme ve flor ayrılması ile birlikte HF oluşmasına neden olmaktadır. Bunun tersine, doğal polimerler olarak selülozdan türetilen sodyum karboksimetil selüloz (CMC) gibi suda çözüner bağlayıcılar, pil üretimi için çevre dostu ve maliyet açısından olanak sağlamaktadırlar. Ayrıca bağlayıcıların yapışma mukavemeti ve etken malzemelerin çamur içindeki dağılımı CMC, poliakrilatlar vb. gibi bir karboksilik grubuna sahip ve suda çözüner olan bağlayıcılar kullanılarak verimli bir şekilde geliştirilebilir. Li hücrelerine benzer şekilde Na hücrelerinde aktif malzemelerin elektrot performansını maksimize etmek için uygun bağlayıcıların seçimi kritik derecede önemlidir. şekil 1.24'de 1 mol dm<sup>-3</sup> NaPF<sub>6</sub>/PC elektrolit çözeltilisi kullanılarak PVdF ve CMC bağlayıcılar ve FEC katkı maddesinin sert karbon elektrotların elektrot performansı üzerindeki etkisi verilmiştir[8].



Şekil 1.24. 1 M NaPF<sub>6</sub>/PC elektrolit çözeltisi kullanılarak PVdF ve CMC bağlayıcıları ve FEC katkı maddesinin sert karbon elektrotların elektrot performansına olan etkisinin karşılaştırılması[8]

FEC katkı maddesi içermeyen PVdF durumunda, elektrokimyasal döngülerde tersinir kapasite önemli ölçüde azalmaktadır. Bunun tersine, CMC bağlayıcılı sert karbon elektrotlar, düğme pil tipi hücrede 100 döngüden sonra bile % 96.5-oranında daha iyi kapasite tutma göstermektedir. Ayrıca, CMC bağlayıcının kullanılmasıyla başlangıçtaki ve ortalama kulombik verimlilik artmaktadır.

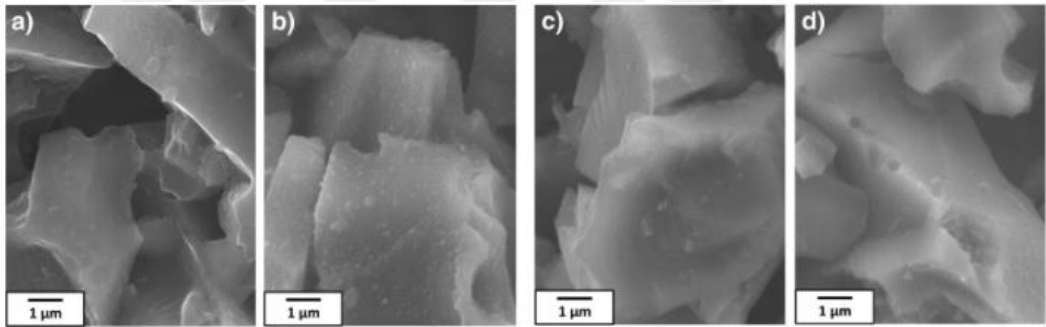
Bir XPS çalışması, CMC bağlayıcının sert karbon parçacıklarının yüzeyini etkili bir şekilde kapladığını ve kaplamanın bir pasivasyon filmi olarak etki ettiğini ortaya koymaktadır. Bu nedenle, FEC katkı maddesinin bozunma ürünleri bağlayıcı tabakalar üzerinde yüzey filmleri oluşturarak elektrotların direncini artırdığı ve bunun sonucu düşük tersinir kapasiteye yol açtığı düşünülmektedir. Bu sonuçlardan, CMC bağlayıcının, muhtemelen sert karbon parçacıklarının yüzeyinde tek tip pasivasyon katmanlarının oluşumunda bağlayıcı yardımı sayesinde, sert karbon elektrotlarının elektrot performansını şaşırtıcı bir şekilde iyileştirdiği sonucuna varılabilir.

Ayrıca , Na karboksimetil selüloz (CMC) bağlayıcı kullanıldığında NaPF<sub>6</sub>-PC çözeltisine % 5 FEC ilavesiyle olumsuz etki yani polarizasyonda bir artış olduğunu göstermektedir[8].

CMC ve PVdF elektrotları için ilk döngü sırasında polarizasyon ve tersinir özellikler hemen hemen aynı olmasına rağmen, PVdF 80 döngüden sonra polarizasyondaki

artıştan muzdariptir. Bağlayıcı ve katkı maddesine bağlı olarak farklı elektrotların performansını incelemek için, döngü testlerinden sonra elektrot yüzeyi incelenmiştir.

Şekil 1.25 (a)'de ilk döngüden sonra sert karbon elektrot yüzeyinin SEM görüntüleri görülmektedir. FEC katkısız elektrolitte PVdF bağlayıcılı elektrottaki temiz yüzey nedeniyle PC'nin bozunması pek belirgin değildir. Ancak FEC katkılı elektrolit bozunması sonucu oluşan bir çok küçük parçacık elektrot yüzeyinde birikmektedir. CMC durumunda, FEC ilavesine rağmen neredeyse hiç tortu içermeyen pürüzsüz yüzey gözlemlenmektedir. Bu sonuç, CMC'nin elektrolitin bozunmasını engellediğini ancak PVdF'nin engellemediğini göstermektedir. FEC katkısı, PVdF elektrodu için döngü performansını iyileştirmek için gereklidir, ancak CMC için değildir. Sonuç olarak, FEC katkı maddesi ve bağlayıcı, sert karbon elektrotların yüzey morfolojisinde ve elektrokimyasal davranışında çok önemli bir rol oynar [15].

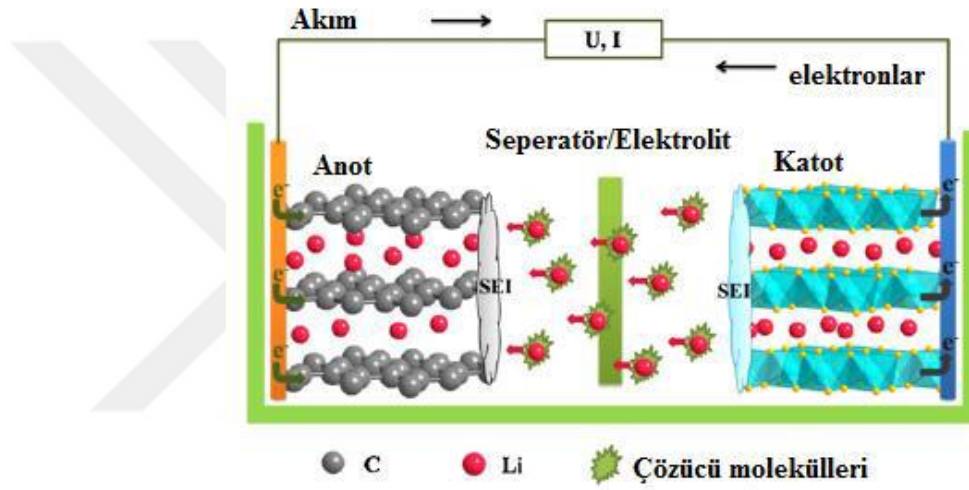


Şekil 1.25. İlk döngüden sonra NaPF<sub>6</sub>/ PC elektrolit çözeltisi kullanılarak test edilen sert karbon elektrotların SEM görüntüleri (a)katkısız PVdF (b)FEC katkılı CMC (c)katkısız CMC (d)FEC katkılı PVdF [15]

İyonik sıvılar genelde yanmaz, düşük buhar basıncı, yüksek termal ve elektrokimyasal kararlılık sağlarlar. Sonuç olarak, pek çok elektrokimyasal alanda güvenli elektrolitler olarak çalışılmış ve kullanılmıştır [50].

Çözücüler, elektrolit tuzları, katkı maddeleri ve bağlayıcılar Na hücrelerindeki sert karbonun elektrot performansını büyük ölçüde etkilemektedir. Bunun nedeni ise elektrolitlerin ayrışmasından ve yüzey filmlerinin oluşumundan kaynaklandığı gösterilmiştir. Genel olarak, EC ve PC dahil hemen hemen tüm polar aprotik çözücüler, Na/Na<sup>+</sup>ya karşı ~0 V'de termodinamik olarak kararlılık göstermezler. Bu nedenle, yüksek tersinirliğe sahip elektrot malzemelerinin kararlı döngü performansı

sergilemeleri için yüzey pasivasyon filmi (SEI) önemli bir rol oynamaktadır. Şu anda, katı elektrolit ara yüz filmi (SEI) olarak adlandırılan LIB'lerde negatif elektrotlar için SEI hakkında çok fazla bilgi vardır. Genel olarak, karbonlu malzemelerin yüzeyinde elektrolit bozunmasını engelleyen ince ve kararlı yüzey tabakası oluşur.(Şekil 1.26 )SEI kavramı ilk olarak Peled tarafından tanıtıldı. Peled'in çalışmasına göre, alkali ve toprak alkali metalleri her zaman bir yüzey tabakası ile kaplıdır. Burada SEI, elektrot ve çözelti arasında doğrudan teması engellemekte ve elektronların ara fazdan geçmesine izin vermemektedir. SEI filmi saf bir katyonik iletkenidir[17].



Şekil 1.26. SEI filminin bir pil hücresindeki görünümü

Yüzey pasivasyon işlemi Li sisteminde kapsamlı bir şekilde çalışılmasına rağmen, 2010'dan önce Na sisteminde sadece sınırlı sayıda sonuç yayınlanmıştır. Bir grup araştırmacı  $\text{LiClO}_4$  ve  $\text{NaClO}_4$  tuzlarının aprotik çözücüde (PC) hazırlanan elektrolit çözeltileri kullanılarak soy metaller üzerinde oluşturulan yüzey filmlerini incelemiş ve karşılaştırmışlardır. En önemli bulgu, soy bir metal yüzeyinin pasivasyonunun yetersiz olması ve Na sisteminde için yüzey filmlerinin çözülmesidir. Sonuçlar, Na sistemindeki karbonat ester esaslı elektrolit çözeltilerinin elektrokimyasal bozunma ürünlerinin çözünürlüğünün, Li sisteminden daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni ise  $\text{Li}^+$  ve  $\text{Na}^+$  iyonlarının Lewis asitliliğindeki farktan kaynaklandığı düşünülmektedir. Lityum iyonlarının Lewis asitliği sodyum iyonlarından daha güçlü olduğundan, lityum iyonlarının negatif yüklü türler veya yalnız çift elektronlarla Coulombic etkileşimi, sodyum iyonlarınkine kıyasla dikkate değerdir ve bu da çözünürlükte farklılığa neden

olmaktadır.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 'nın suda az çözünmesinin nedeni lityum iyonlarının Lewis asitliğinin yüksek olması ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'nın suda yüksek oranda çözünmesinin nedeni ise sodyum iyonlarının Lewis asitliğinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır.. Yapılan çalışmalara göre Li iyon pillerde elektrolit karbon yüzeyinde 0.8 V ( $\text{Li}/\text{Li}^+$  elektroda karşı) civarında indirgenerek lityum karbonat, lityum alkil karbonatlar, lityum alkoksitler, lityum florür vb. çeşitli lityum bileşiklerinden oluşan SEI filmi oluşmaktadır. Lityum ve sodyum iyonları arasındaki Lewis asitliği ve çözünürlük farkı göz önüne alındığında,  $\text{Na}^+$  esaslı elektrolit çözeltisinde bozulma ürünlerinin daha yüksek çözünürlüğü nedeniyle, SEI pasivasyon tabakasının oluşumunun Na hücrelerinde daha zor olduğu düşüncesini doğrulamaktadır. Bu gerçek aynı zamanda sodyum metali ve sodyum eklenmiş karbonun yetersiz pasivasyon nedeniyle korozyondan yani kimyasal yükseltgenmeden muzdarip olduğunu göstermektedir. Gerçekten de, Na metalinin birikme/çözünmesinin elektrokimyasal tersinirliği genellikle lityum metalinkinden daha düşüktür. Ayrıca sert karbon parçacıkları üzerinde oluşan yüzey tabakalarının da Li ve Na sistemlerinde farklı olması beklenir. Sert karbon elektrotların üzerindeki yüzey filmini belirlemek için, PVdF bağlayıcılı sert karbon elektrotları,  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaClO}_4$  ve  $\text{LiClO}_4$  PC elektrolit çözeltisi içinde test edilmiştir. TEM fotoğraflarından, sodyum hücresinde test edilen sert karbon yüzeyinde oluşan yüzey filminin kuru halde yaklaşık 30 nm kalınlığa sahip olduğu bulunmuştur. Yüzey filmlerinin morfolojisinin Li ve Na sistemlerinde açıkça farklı olduğu bulunmuştur. Sodyum hücresinde, yüzeyde pürüzlü bir tortu tabakası gözlenmiştir [17].

### 1.2.3. Ayıraçlar (Seperatörler)

Pillerde anot ile katodun birbiri ile temas etmesini engellemek için ve iyonların taşınmasını sağlamak için ayıraç kullanılır. Organik elektrolitler düşük iyonik iletkenlik göstermelerinden dolayı ayıraçlar elektrolite karşı kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı durumda olmalı, mikrometre düzeyinde bir kalınlığa sahip olmalı ve mekanik olarak dayanıklı olmalıdır. Aynı zamanda ayıraç; pilin kısa devre olması, fazla şarj ve deşarj olduğu zamanlarda, eriyerek büyük akım geçişini engelleyen bir emniyet aracı olarak görev yapmaktadır [51,52]

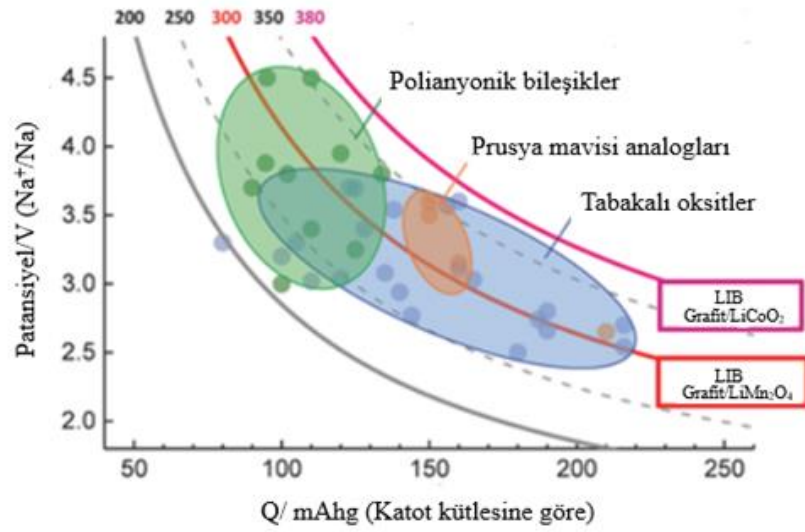
#### 1.2.4. Katot Aktif Maddeler

Genel olarak, SIB'larda kullanılan katot aktif maddeler üç ana grupta toplanır. Bunlardan sodyum geçiş metal oksitleri yüksek tersinir kapasiteye ve yüksek çalışma voltajına sahiptir. Fakat geçiş metal oksitlerin çoğu hala tersinmez faz geçişi, havada kararsızlık ve yetersiz pil performansından muzdariptirler.

Diğer bir tür olan Prusya mavisi, uygun çalışma voltajı, döngü kararlılığı ve hız kapasitesi sergilemektedir.

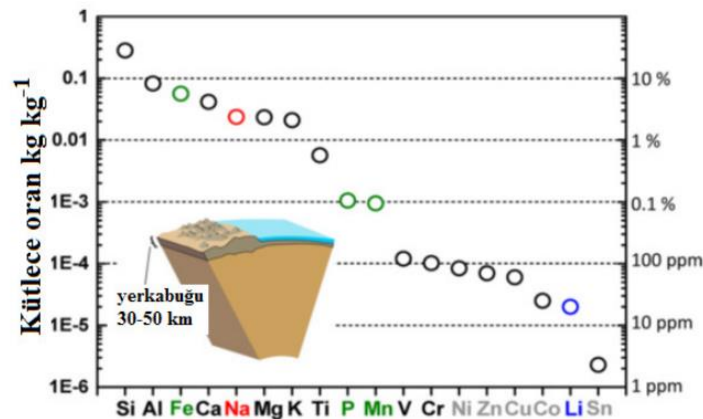
Son olarak polianiyonik bileşikler; yapı kararlılığı, yüksek güvenlikleri ve döngü sırasında küçük hacim değişikliğine uğramaları nedeniyle önemli ölçüde dikkat çeken bir başka umut verici katot malzemeleri sınıfındadır. Bugüne kadar çok sayıda demir, vanadyum ve mangan esaslı polianyon bileşiği araştırılmıştır [53]. Katot aktif madde adayları arasında geçiş metali oksitleri ( $M = Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Ti, V$ ) ve bunların kombinasyonları basit yapıları, sentez kolaylıkları, yüksek çalışma potansiyelleri ve ticari üretim için uygunluğu nedeniyle özellikle umut vericidirler[38].

Sodyum iyon pillerde kullanılan bazı katot aktif maddelerin spesifik kapasitesine karşı potansiyeli ve enerji yoğunluğu değerleri şekil 1.27'de görülmektedir. Polianyon materyallerinin nispeten daha yüksek çalışma voltajı ve daha düşük kapasite gösterdiği görülmektedir. Yüksek voltajlı polianyon maddeleri,  $Na_2Fe_2(SO_4)_3$  dışında pahalı kobalt veya vanadyum içermektedir. Öte yandan, sodyum içeren tabakalı geçiş metal oksitleri, esas olarak demir veya mangan içerirler ve nispeten daha düşük çalışma voltajı ve daha büyük kapasite sergilemektedirler. Na-iyon pillerde hammadde kaynaklarının bolluğu ve maliyetin düşük olması nedeniyle sabit uygulamalarda tabakalı geçiş metal oksitlerinin katot aktif madde olarak kullanılması beklenmektedir. Daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip Na-iyon piller için tabakalı metal oksit maddelerin yüksek kapasite ve yüksek çalışma potansiyeline sahip olması gerekmektedir. Elbette pratik kullanım için uzun döngü ömrü, yüksek Coulombik ve enerji verimliliği, termal kararlılık, üretim kolaylığı arzu edilir [16].



Şekil 1.27. Sodyum iyon pillerde kullanılan bazı katot aktif maddelerin spesifik kapasitesine karşı potansiyeli ve enerji yoğunluğu. Enerji yoğunluğu sert karbon anoda göre ( $350 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $E_{\text{ort}}=0.3\text{V (Na/Na}^+)$ ) hesaplanmıştır [16]

Elektrik enerjisi depolama gibi büyük ölçekli uygulamalarda kullanılan pilin ucuz olması en önemli özelliktir. Pilin maliyetini etkileyen en önemli bileşen elektro aktif maddelerin maliyeti ve bolluğudur. Sodyum iyon pillerde ticari katot aktif madde olarak kullanılma potansiyeli bulunan sodyum, demir ve mangan elementleri ucuz ve bol bulunan elementlerdir. Bazı elementlerin yer kabuğundaki bolluğu Şekil 1.28'de görülmektedir [17]

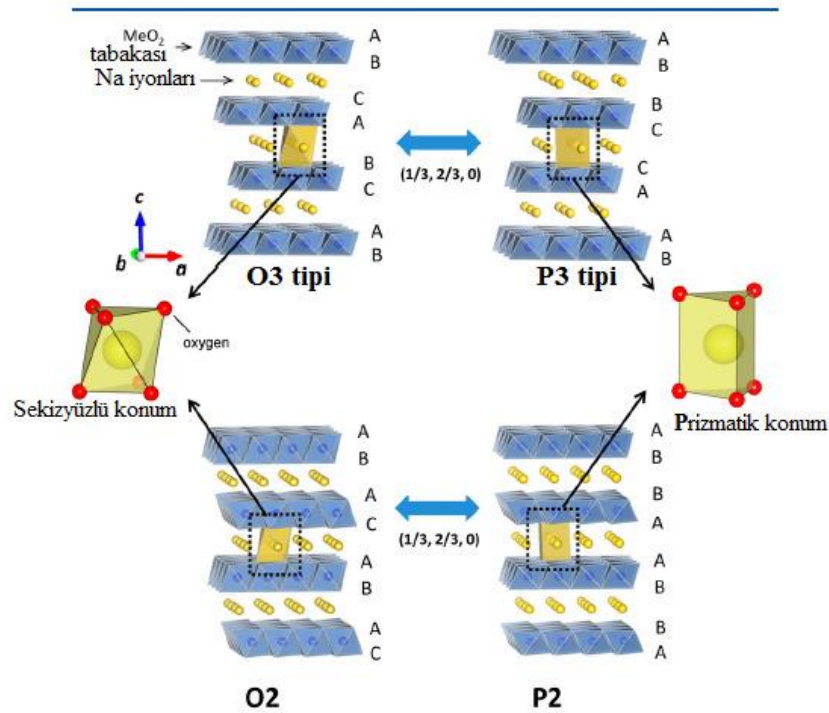


Şekil 1.28. Bazı elementlerin yer kabuğundaki bolluğu [17]

### 1.2.4.1. Tabakalı Sodyum Metal Oksitler

Genel formülü  $\text{Na}_x\text{MeO}_2$  (Me =Ni, Fe, Co, Mn ve Cr gibi)olan tabakalı yapıya sahip geçiş metal oksitleri, sodyum iyon pillerde katot aktif maddelerde en iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan maddelerden biridir [24]. Çünkü yaygın olarak kullanılan  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  ve  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ticarileştirilmiş Li-iyon pillerdeki pozitif elektrot malzemeleri  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  ile izoyapsaldır ve  $R\bar{3}m$  uzay grubuna sahip tabakalı yapılardır[16].

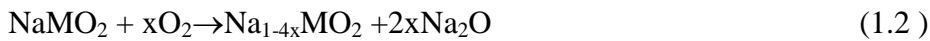
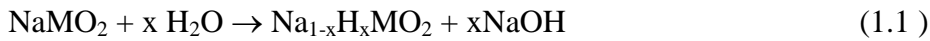
$\text{Na}_x\text{MO}_2$  tipi sodyum geçiş metal (3d) oksitleri; sodyum iyon yarıçapının ( $1.02\text{\AA}$ ) +3 değerlikli geçiş metal iyonundan ( $<0.7\text{\AA}$ ) oldukça farklı olmasından dolayı tabakalı yapıda kristallenirler. Bu yapılar, kenarları ortak olan  $\text{MO}_6$  sekiz yüzlülerin oluşturduğu tabakalar arasına sodyum iyonlarının yerleşmesi ile oluşan yapılardır.  $\text{MO}_2$  tabakalarının c eksenini doğrultusunda farklı yönde istiflenmesi ile değişik yapılar oluşmaktadır. Şekil 1.29'da görüldüğü gibi sodyumun konumuna ve birim hücrenin c eksenini doğrultusundaki  $\text{MO}_2$  tabakalarının sayısına göre tabakalı yapılar O3, P3, P2 ve O2 olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır [18]



Şekil 1.29. Tabakalı  $\text{NaMO}_2$  maddelerinin yapıları ve faz dönüşümü [18]

Sodyum iyonlarının oksijenin oluşturduğu sekiz yüzlü konumda bulunduğu yapılar O3 (veya O2) ve prizmatik konumda bulunduğu yapılar ise P2 (veya P3) tipi yapılar olarak adlandırılmaktadır. Burada 2 ve 3. tabakalara dik doğrultuda tekrarlanan sodyum tabakalarının sayısını göstermektedir.

Oksit iyonlarının oluşturduğu tabakalar A, B ve C olmak üzere üç farklı şekilde istiflenmektedir. Oksit tabakalarının ABCABC şeklinde istiflenmesi ile oluşan O3 tipi yapılarda sodyum iyonları sekizyüzlü konumda bulunmakta ve sodyum tabakalarının sayısı 3'dür; ABAC şeklindeki istiflenme ile oluşan O2 tipi yapılarda sodyum iyonları sekiz yüzlü konumda bulunmakta ve sodyum tabakalarının sayısı 2'dir; ABBA şeklinde istiflenmeyle oluşan P2 yapılarında sodyum iyonları prizmatik konumda bulunmakta ve sodyum tabakası sayısı 2'dir; ABCCA istiflenmesi ile oluşan P3 yapılarında sodyum iyonları prizmatik konumda bulunmakta ve sodyum iyonu tabaka sayısı 3'dür . Tabakalı metal oksitlerin çoğu havada kararsızdır [26]. Pozitif elektrot malzemeler havadaki neme maruz kaldığında, Na<sup>+</sup> iyonları atmosferden H<sub>2</sub>O olarak H<sup>+</sup> iyonları ile kolayca değiştirilir. Genel olarak tabakalı NaMO<sub>2</sub> maddeleri ile su ve oksijen arasında aşağıdaki tepkimeler gerçekleşmektedir.



(1.1) nolu tepkimede oluşan NaOH, elektrot hazırlama sırasında N-Metil-2-Pirrolidon (NMP) içinde kısmen çözülür. Ayrıca, (1.2) nolu denklemde oluşan Na<sub>2</sub>O, (1.3) nolu denkleme göre atmosferdeki nem ile NaOH'e dönüşür. (1.4) ve (1.5) denklemlerinde oluşan NaHCO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NMP çamurunda yer alır[16].

Oluşan NaOH, akım taşıyıcı Al folyoyu paslanması ve NMP'nin bulunduğu ortamda elektrot yapımında bağlayıcı olarak kullanılan PVdF'nin jelleşmesi ile amorf karbon ve NaF oluşturmakta ve bunların sonucu olarak kapasite kaybına neden olmaktadır.

Tabakalı oksitlerin havada kararlılığını artırmak ve kapasite kaybını azaltmak için metal katkılama, yüzey kaplama ve kaplama çamurundaki alkali metal iyonlarını absorplayabilen katkı maddesi ekleme gibi yöntemler kullanılmaktadır [16].

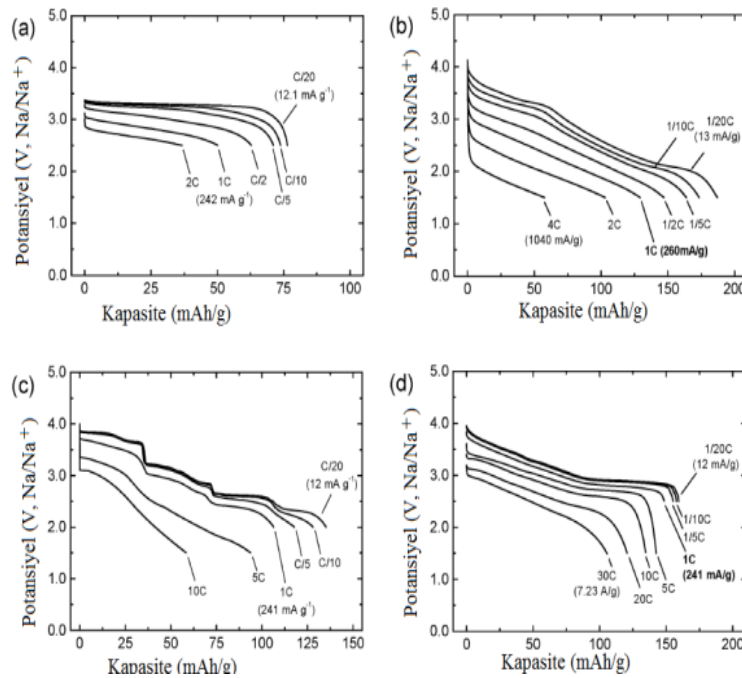
Tabakalı metal oksitler, ayrıca düşük iletkenliğe sahiptir ve şarj/deşarj sırasında  $O_3 \rightarrow P_3 \rightarrow O'3 \rightarrow P'3$  ve  $P_2 \rightarrow O_2$  şeklinde faz dönüşümüne uğramaktadırlar [7]. Şarj/deşarj sırasında gerçekleşen faz dönüşümü kapasite kaybına ve düşük iletkenlik ise şarj/deşarj akım yoğunluğunun düşük olmasına neden olmaktadır. Kapasite kaybını azaltmak ve şarj/deşarj akım yoğunluğunu artırmak için elementlerden birini başka bir element ile yer değiştirme [27] karbon gibi iletken bir madde ile kaplama [28] ve tanecik boyutunu küçültme gibi yöntemler uygulanmaktadır.

Yapıdaki elementlerin bir kısmının metal-oksijen bağ kuvveti ve iyonik yarıçapı daha büyük olan bir element ile yer değiştirmesi, kristal yapıyı sağlamlaştırmakta ve sodyum iyonunun yerleştiği tabakalar arası mesafeyi artırmaktadır. Kristal yapının sağlamlaşması, kapasite kaybını düşürmekte ve tabakalar arası mesafenin artması ise sodyum difüzyonunu kolaylaştırarak şarj/deşarj akım yoğunluğunu artırmaktadır.

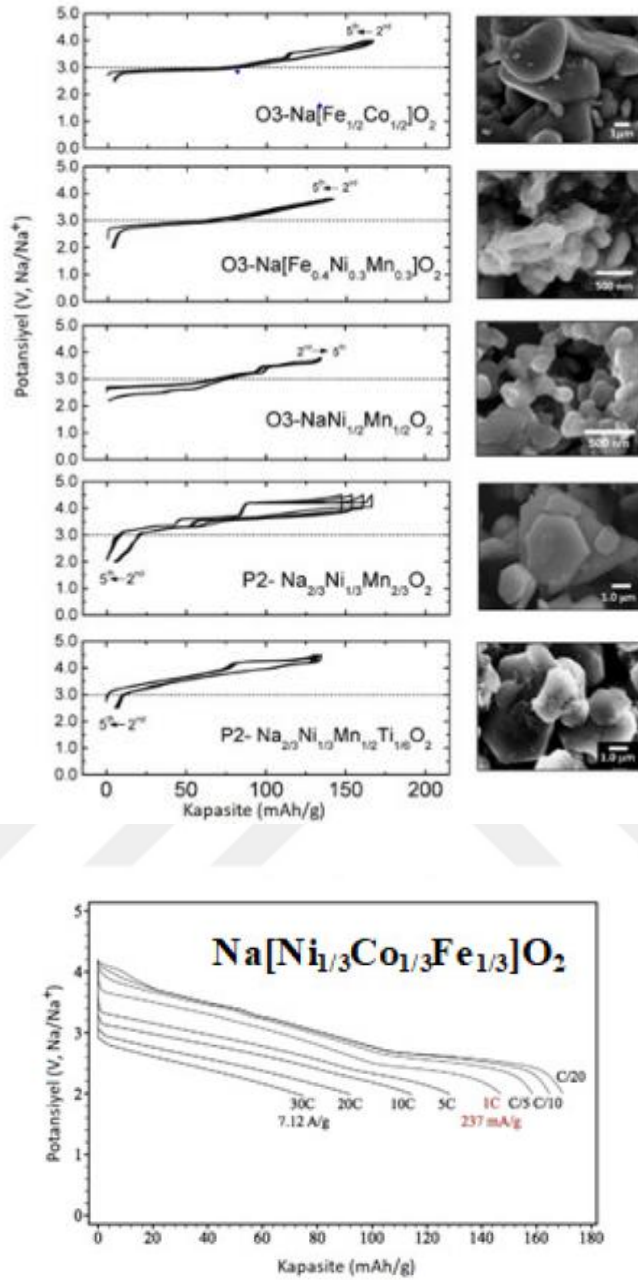
Son yıllarda  $O_3$  tipi tabakalı metal oksitlerin elektrokimyasal özellikleri ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır.  $O_3$  tip tabakalı yapıya sahip olan  $O_3\text{-NaCoO}_2$ , sodyum içerme tepkimesi bakımından ilk incelenen metal oksittir. Kobaltın pahalı olması nedeniyle bu maddenin ticari sodyum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanılma ihtimali azdır [29]. Bir grup araştırmacı,  $\text{Na}/O_3\text{-NaN}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  yarı hücresinin  $0.1\text{C}$  akım yoğunluğunda  $1.5\text{-}4.0\text{V}$  aralığında  $120\text{ mAh g}^{-1}$  tersinir kapasiteye sahip olduğunu bulmuşlardır[54]. Yapılan başka bir çalışmada araştırmacılar X-ışınları toz kırınımı (XRD) ve geçirgen X-ışını mikroskopu (TXM) metotlarını kullanarak  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  maddesinin  $1.5\text{-}4.0\text{V}$  aralığında  $O_3\text{-P}_3\text{-O}_3$  ve  $1.5\text{-}4.3\text{V}$  aralığında ise  $O_3 \rightarrow P_3 \rightarrow O'3 \rightarrow P'3$  şeklinde faz dönüşümüne uğradığını bulmuşlardır[55]. Naoki Yabuuchi ve ark.yaptıkları çalışmada  $\text{Na}/O_3\text{-NaN}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  yarı hücresinin  $2.0\text{-}3.8\text{V}$  aralığında  $130\text{ mAh g}^{-1}$  tersinir kapasiteye sahip olduğunu bulmuşlardır[56]. Yunhu Huang ve ark. flor katkılama ile  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  maddesinin  $2.0\text{-}4.0\text{V}$  aralığında şarj/deşarj kapasite kaybının azaldığını ve akım yoğunluğunun arttığını bulmuşlardır[27]. Bir başka çalışma grubu bakır katkılama ile  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  maddesinin  $2.0\text{-}4.0\text{V}$  aralığında şarj/deşarj kapasite kaybının azaldığını bulmuşlardır.

Yong-Sheng Hu ve ark. yaptıkları çalışmada  $\text{Na}_{0.9}[\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}]\text{O}_2$  maddesinin havada kararlı, 2.5- 4.05V voltaj aralığı ve 0.1C (10mA/g) akım yoğunluğunda 96 mAh/g spesifik kapasiteye sahip ve 100 şarj/deşarj sonrası kapasite kaybının az (%3) olduğunu bulmuşlardır [20]. Geçiş metalinin bir kısmının başka bir element ile yer değiştirmesi en çok kullanılan yöntemdir. Potansiyel, tersinir kapasite ve faz dönüşümü kimyasal bileşime ve geçiş metalinin türüne bağlıdır. Tabakalı  $\text{Na}_x\text{FeO}_2$  maddesinde şarj/deşarj sırasında O3-P2 tipifaz dönüşümünün olmadığı ve  $\text{Fe}^{n+}$  iyonunun  $\text{Na}^+$  iyonu konumuna göç ederek tersinmez faz dönüşümünün gerçekleştiği bilinmektedir. Tabakalı O3- $\text{NaFeO}_2$  maddesindeki Fe atomlarının bir kısmının Co, Mn ve Ni ile yer değiştirdiğinde tersinir kapasitenin (tersinirlik aralığının) artırdığı ve faz dönüşüm özelliğinin değiştiği gözlenmiştir. Tabakalı yapıdaki  $\text{Na}[\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x]\text{O}_2$  maddesinin şarj/deşarj sırasında O3-P2 faz dönüşümüne uğradığı ve tersinir faz kapasitesinin O3- $\text{NaFeO}_2$  maddesinden daha büyük olduğu bulunmuştur.  $\text{Fe}^{n+}$  iyonunun  $\text{Na}^+$  iyonu konumuna göç etmesi nedeniyle P3 fazının tersinir kapasiteyi azalttığı düşünülmektedir.

Şekil 1.30 ve şekil 1.31’da görüldüğü gibi  $\text{Na}[\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}]\text{O}_2$  ve  $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}]\text{O}_2$  maddeleri yüksek elektrokimyasal performansa sahiptir [56–60].



Şekil 1.30. (a)Na/O3- $\text{NaFeO}_2$ (b)Na/P2- $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ (c)Na/P2- $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$  ve (d)Na/O3- $\text{Na}[\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}]\text{O}_2$  yarı hücrelerinin değişik akım değerlerinde şarj/deşarj eğrileri [17]

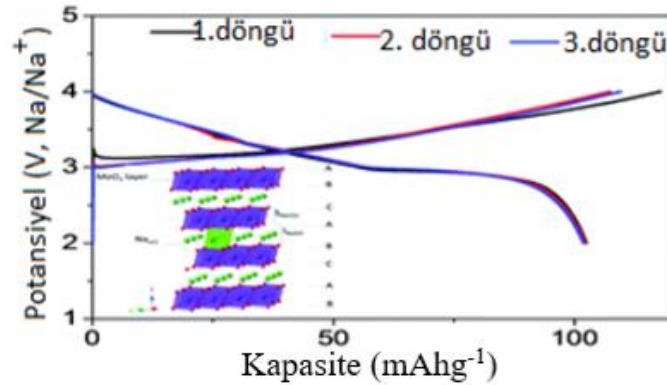


Şekil 1.31. Tabakalı yapıdaki değişik NaMeO<sub>2</sub> maddelerinin şarj/deşarj eğrileri[17]

Mikrometre boyutta ve yüksek yoğunluğa sahip O3-Na[Fe<sub>1/2</sub>Co<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub> maddesinin güç yoğunluğunun O3-NaCoO<sub>2</sub> maddesinden oldukça yüksek olduğu bulunmuştur (şekil 1.30). O3-NaCoO<sub>2</sub> maddesinin şarj/deşarj potansiyel eğrisinin basamaklı olması güç yoğunluğunun düşük olduğunu işaretidir. Güç yoğunluğunun düşük olmasının nedeni şarj/deşarj sırasında eğrinin plato bölgesinde faz sınırının hareket etme zorunluluğu ve Na<sup>+</sup> difüzyonunu yavaşlatan Na/boşluk düzenlemesidir. Na[Fe<sub>1/2</sub>Co<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub> maddesinin şarj/deşarj eğrisinde bazı platolar gözlenmesine rağmen yapılan yapısal analizde iki fazlı

bölgenin sadece O3-P3 faz dönüşümünün olduğu şarj işleminin başlangıcında meydana geldiği ortaya çıkmıştır. Şekil 1.31’de görüldüğü gibi  $\text{Na}[\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$  maddesinin iyi bir elektrokimyasal performansa ve düşük polarizasyona sahip olduğu ve O3-P3 faz dönüşümüne uğradığı bulunmuştur. Ancak  $\text{Na}[\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}]\text{O}_2$  maddesinin düzlem içi elektrik iletkenliğinin yüksek olması nedeniyle güç yoğunluğu,  $\text{Na}[\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$  maddesinden daha yüksektir. Şekil 1.31 ’de görüldüğü gibi O3- $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  maddesi  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$  redoks çifti ile ilişkili olarak 185 mAh/g kapasiteye sahiptir ve O3-P3 faz dönüşümüne uğramaktadır. Kesim potansiyeli 4.5 V yapıldığında tersinmez faz dönüşümü olmaksızın  $\text{Na}^+$  iyonunun tamamının yapıdan ayrıldığı ve 3.8 V olduğunda ise çok iyi döngü performansının elde edildiği rapor edilmiştir.

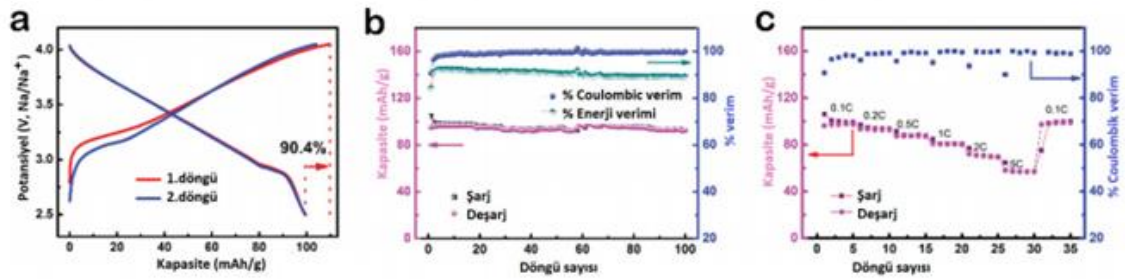
O3- $\text{Na}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  maddesinin 2.0-3.75 V aralığında 120 mAh/g tersinir kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur [61]. O3- $\text{Na}[\text{Ti}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}]\text{O}_2$  maddesinin 2-4 V potansiyel aralığı ve 0.2 C akım yoğunluğunda 121 mAh/g tersinir kapasite, yüksek döngü performansı ve iyi derecede güç yoğunluğuna sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 1.32) [19].



Şekil 1.32. O3- $\text{Na}[\text{Ti}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}]\text{O}_2$  maddesinin 2-4 V potansiyel aralığı ve 0.2C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi[19]

Şekil 1.31 ’de görüldüğü gibi P2- $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  maddesinin 2.0-4.3 V potansiyel aralığında 170 mAh/g tersinir kapasiteye sahip olduğu, P2-O2 faz dönüşümüne uğradığı, 4.2V potansiyel platosunda P2- $\text{Na}_{1/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  ve O2- $[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  fazlarının birlikte bulunduğu ve şarj/deşarj sırasında %20 hacim değişimi nedeniyle kapasite kaybına uğradığı rapor edilmiştir[59].

P2-Na<sub>2/3-x</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub> maddesi havada kararlı olan bir madde olup  $0 < x < 1/3$  aralığında şarj/deşarj edildiğinde P2-O2 faz dönüşümünün olmaması nedeniyle yüksek döngü performansına sahiptir. Mn iyonlarının bir kısmının Ti iyonları ile yer değiştirmesi, tersinir kapasiteyi düşürmesine karşın P2-O2 faz dönüşümünü engelleyerek şarj/deşarj döngüsü performansını artırmaktadır. Şekil 1.31 'de görüldüğü gibi P2-Na<sub>2/3-x</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/6</sub>]O<sub>2</sub> maddesi 3.7 V ortalama potansiyelde 127 mAh/g kapasite ve 470 Wh/kg enerji yoğunluğuna sahiptir. Son zamanlarda sentezlenen O3-Na<sub>0.9</sub>[Cu<sub>0.22</sub>Fe<sub>0.30</sub>Mn<sub>0.48</sub>]O<sub>2</sub> maddesinin havada kararlı, 100 mAh/g kapasite ve yüksek döngü performansına sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 1.33)[20].



Şekil 1.33. O<sub>3</sub>-Na<sub>0.9</sub>[Cu<sub>0.22</sub>Fe<sub>0.30</sub>Mn<sub>0.48</sub>]O<sub>2</sub> maddesinin (a) 10 mA/g akım yoğunluğu ve 2.5- 4.05 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrisi (b) 10 mA/g akım yoğunluğunda enerji verimi, Coulombic verim ve döngü performansı (c) kapasitenin akım yoğunluğu ile değişimi (1C=100 mA/g) [20]

#### 1.2.4.2. Polianyonik Bileşikler

Li / Li<sup>+</sup>-3.03 V ve Na / Na<sup>+</sup> -2.71 V olarak standart hidrojen elektroda karşı farklı elektrot potansiyeli gösterirler, bu farklılık dikkate alınarak sodyum piller için yüksek voltajlı katot malzemelerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Polianyon bileşikler sodyum iyon pillerde 3.5 V üzerinde çalışan kararlı katot malzemelerine doğru büyük bir ilgi oluşturur. Polianyon tipi bileşikler yüksek voltajlı tabakalı yapıya sahip katot malzemesinin önemli bir eksikliğinden dolayı hem yapısal kararlılıkları, hem uygun çalışma potansiyelleri nedeniyle Na-iyon piller için 3.5 V üzerinde çalışan umut verici elektrot malzemeleri arasında yer almaktadır [22]. Polianyonik bileşikler fosfatlar, pirofosfatlar, florofosfatlar ve sülfatları içermektedir [17]. Örnek olarak fosfatı ele alırsak, polianyonlardan değerlik elektronlarının bağlı izolasyonuna neden olan güçlü kovalent bağa sahip özel dört yüzlü PO<sub>4</sub> yapıları içermektedirler. Bu özel üç boyutlu (3D) stereoyapı, sodyum iyonlarının interkalasyon

ve deinterkalasyon davranışına oldukça uygundur, çünkü elektronlar daha küçük enerji yörüngesinde en yüksek dolu moleküler orbitalden (HOMO), en düşük enerjili boş moleküler orbitale (LUMO) atlamaktadırlar. Bu sodyumiyon piller için pratik polianyon tipi elektrot malzemeleri geliştirmenin iyi bir yoludur.

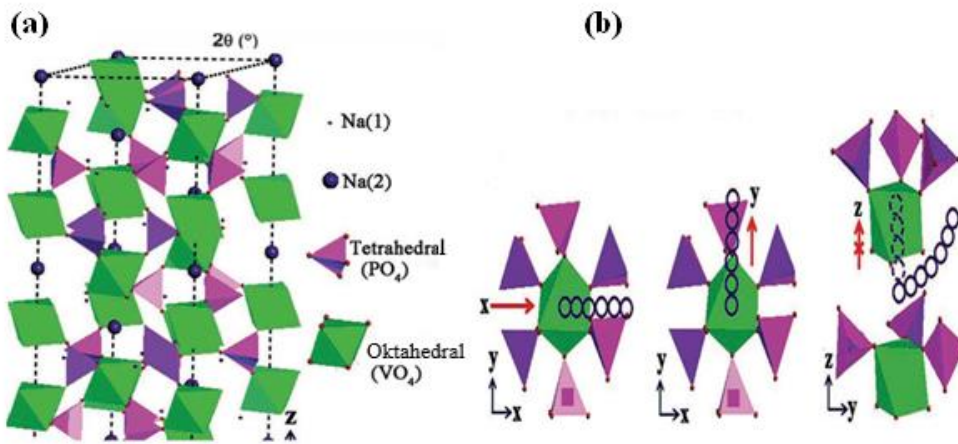
Polianyon tipi elektrot malzemeleri, bir dizi dörtyüzlü anyon birimi  $(XO_4)_n$  veya bunların türevlerini  $(X_mO_{3m+1})^{n-}$  ( $X = S, P, Si, As, Mo$  veya  $W$ ) ve güçlü kovalent bağlı  $MO_x$  çokyüzlülerini ( $M$  bir geçiş metalini temsil eder) içeren bir bileşik türü olarak sınıflandırılabilir.

Polianyon tipi bileşiklerin çoğunda,  $(XO_4)_n$  sadece deşarj sırasında çalışan alkali iyon için seçilen açık bir yapıda hızlı iyon iletimine izin vermekle kalmaz, aynı zamanda geçiş metallerinin redoks potansiyellerini de dengeleyebilir.

İki boyutlu (2D) van der Waals bağı veya 3 boyutlu (3D) oluşan bu tür özel bir yapı, alkali metal atomlarının giriş/çıkışı açısından önemli bir avantaj sunar. Tabakalı oksit bileşiklerle karşılaştırıldığında, polianyon tipi bileşiklerdeki güçlü XO bağı, MO bağında iyoniklik sağlayabilir ve M-O'daki zayıf iyonik bağ,  $Na/Na^+$  redoks çiftine göre bağı karıt orbitalleri arasındaki mesafeyi artırarak daha yüksek bir redoks potansiyeline yol açmaktadır. Buna polianyon tipi elektrot malzemelerinde "endüktif etki" denir. Ayrıca, güçlü XO kovalent bağları, oksijenin kararlılığını büyük ölçüde geliştirir, böylece bu tür malzemelerin güvenliğini artırır, bu da onları yeniden şarj edilebilir ikincil piller için daha uygun hale getirmektedir.

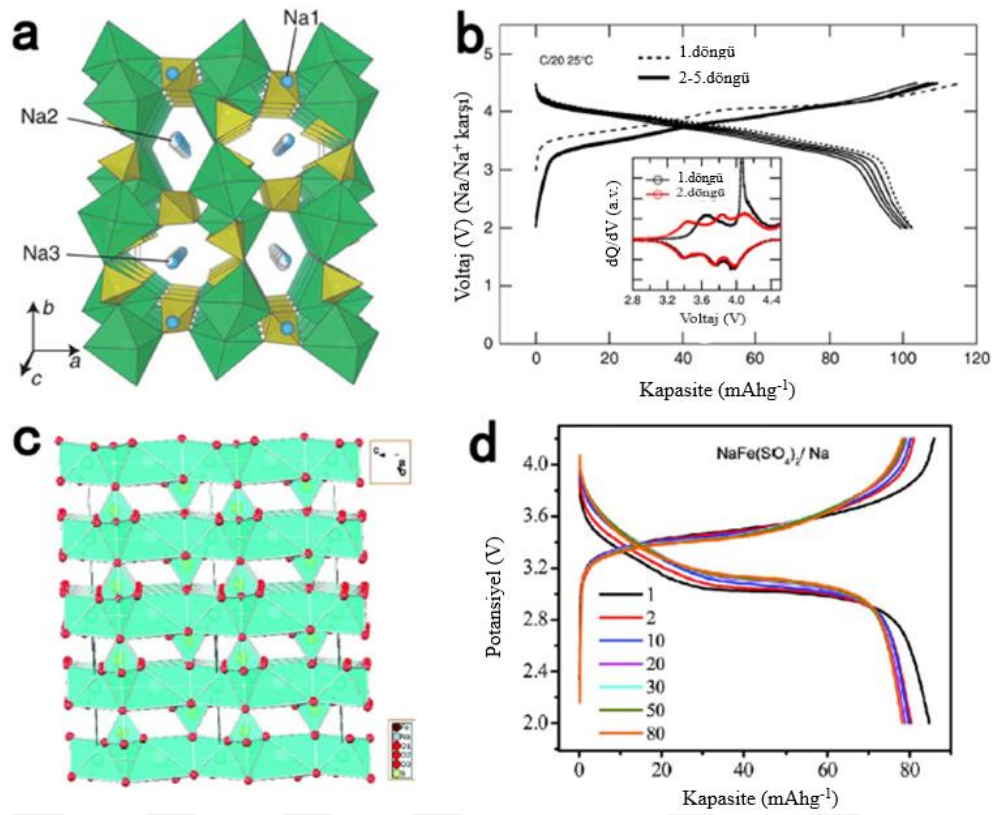
Karbonofosfat  $Na_3MnCO_3PO_4$  ve amorf  $FePO_4$  de yakın zamanda ortaya çıktı ve polianyon tipi Na-iyon pillerin araştırma kapsamının daha da geliştirilmesine katkıda bulunmaktadır. Bununla birlikte, bu tür malzemelerin tipik düşük iletkenliği ve nispeten düşük kapasite performansı, gelişimlerini hala kısıtlamaktadır. Polianyon tipi bileşiklerin en tipik temsilcilerinden biri olarak fosfatlar büyük ilgi görmüştür. Olivin tipi yapıları  $NaMPO_4$  ( $Fe, Mn$ ) ve NASICON yapıları  $Na_xM_2(PO_4)_3$  ( $M = V, Ti$ ), iyi elektrokimyasal özelliklerinden dolayı sodyum iyon piller için araştırılan ana fosfat bileşiklerini temsil etmektedir. NASICON yapısı olan  $Na_3V_2(PO_4)_3$ , Na-iyon piller için umut verici bir katot malzemesi olarak çok dikkat çekmiştir. Sodyum vanadyum(III) fosfat ( $Na_3V_2(PO_4)_3$ ), 3 boyutlu bir ağ ile köşe paylaşımına sahip  $FeO_6$  sekizyüzlü ve  $PO_4$  dörtyüzlüden oluşan NASICON tipi yapıya sahiptir (Şekil 1.34). NASICON'un adı

$\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ 'den gelmektedir, üstün sodyum iyon iletkenliğine sahip olan ve “ $\text{Na}^+$  süper iyonik iletken (NASICON)” olarak adlandırılmaktadır. Bir grup araştırmacı ilk olarak karbon kaplı  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 'ün Na-iyon piller için yeni bir elektrot malzemesi olarak tek aşamalı katı hal reaksiyonu ile üretildiğini bildirmiştir ve susuz bir Na-iyon pilde  $\text{Na}^+/\text{Na}$ 'ya karşı 3.4 V'ta düz bir voltaj platosu göstermiştir. İlk şarj ve deşarj kapasiteleri sırasıyla 98.6 - 93 mAh/g kapasiteye sahip olup, karbon kaplamanın sodyum depolama performansını önemli ölçüde iyileştirebileceğini göstermektedir [21].



Şekil 1.34. (a)  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ve (b)  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  maddelerinin yapıları ve x, y ve doğrultuları boyunca olası Na iyonu göç yolları [21]

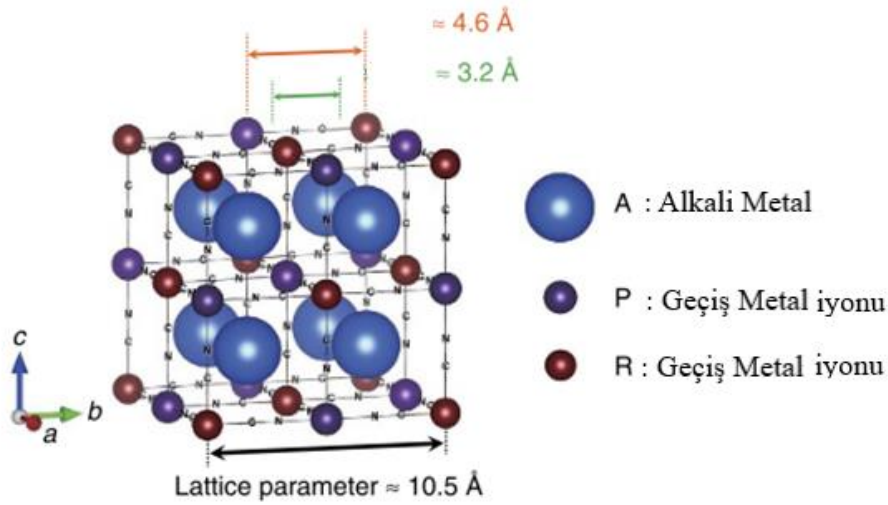
Son zamanlarda, SIB'ler için katot adayları olarak birkaç sülfat da incelenmiştir. Bir grup araştırmacı ilk kez alluaudit tipi sülfat yapısı ile tamamen yeni bir  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  bileşimini rapor etti (Şekil 1.36). İncelenen bileşik, 3.8 V gibi yüksek  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  redoks potansiyeli ve  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  tersinir kapasite göstermiştir. Son zamanlarda Goodenough ve ark. tarafından, eldfellite,  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$  minerali düşük sıcaklıktaki bir işlemle hazırlanarak SIB'ler için potansiyel bir katot malzemesi olarak karakterize edilmiş olup (Şekil 1.35)  $0.1 \text{ C}$  akım yoğunluğunda yaklaşık  $80 \text{ mAh g}^{-1}$  kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur. Ancak temel sorun sülfatların neme karşı çok hassas olmalarıdır [7].



Şekil 1.35. (a)  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  maddesinin kristal yapısı ve (b) şarj-deşarj eğrileri; (c) Eldfellite,  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$  mineralinin kristal yapısı (d) şarj-deşarj eğrileri [7]

### 1.2.4.3. Prusya Mavisi

Prusya mavisi türevleri (PBA'lar), sentez kolaylığı ve ilgi çekici elektrokimyasal ve manyetik özellikleri nedeniyle birçok farklı uygulama için araştırılmıştır. Genel formülleri  $A_x\text{M}^1[\text{M}^2(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$  olup hem sulu hem de susuz elektrolitlerde sodyum iyon bataryalar için katot malzemesi olarak incelenmiştir. ( $A$  =alkali metal;  $\text{M}^1$  ve  $\text{M}^2$  = geçiş metal iyonları;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $y \leq 1$ ). PBA'lar tipik olarak, geçiş metal iyonlarının siyanür (CN) ligandları aracılığıyla birbirine bağlandığı, uzay grubu  $\text{Fm-3m}$  olan yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahiptir. Açık yapılu PBA'ların genel yapısı Şekil 1.36 'da görülmektedir.



Şekil 1.36. Açık yapılı PBA'ların yapısı [22]

Uzun CN bağları nedeniyle, birim hücreleri büyük ara bölgeler içerir. Her birim hücre sekiz alt birim hücreden oluşur ve bu nedenle Li, Na, K, NH<sub>4</sub>, Rb, alkali iyonları ve zeolitik su gibi çeşitli iyonları barındırabilen sekiz ara bölge içerir [62,63]. Mangan veya kobalt içeren PBA'ların lityum iyon ve sodyum iyon pillerde döngü performanslarının az olmasına rağmen 100 mAh/g'dan fazla tersinir kapasiteye sahip oldukları rapor edilmiştir.

Bazen prusya beyazı veya everitt tuzu olarak da anılandemir (II) heksasiyanoferrat bileşikleri iki tek elektronlu redoks basamaklarına ve yüksek sodyum içeriğine sahiptirler.

Bu malzemeyi kullanan sulu sodyum iyon piller 200 döngüden sonra %90 yüksek spesifik kapasite ve yüksek akım yoğunluğuna sahiptirler. Rhombohedral prusya beyazı da (Na<sub>1.92</sub>Fe[Fe(CN)<sub>6</sub>]), susuz sodyum iyon pillerde iyi performans göstermiştir.

Bugüne kadar, sulu elektrolit pillerde potasyum bakımından zengin demir heksasiyanoferrat katot malzemelerinin kullanımı rapor edilmemiştir [64]. Yakın zamanda yapılan bir çalışma, bakır heksasiyanoferrat (III)'nın(CuHCF), sulu elektrolitlerde çeşitli katkılama iyonları (K, Na ve NH<sub>4</sub>) için nikel heksasiyanoferrat (III) (NiHCF)'dan daha yüksek bir potansiyel sergilediğini göstermiştir. Bu nedenle, CuHCF'nin NiHCF'dan daha yüksek voltajlı sulu Na-iyon hücrelerin geliştirilmesine

izin vermesi muhtemeldir [65]. LIB'lerde PB 'nin elektrot olarak kullanılması ile ilgili ilk çalışmalar Imanishi ve ark. tarafından yapılmış olup 3 V potansiyelde 120 mAh/gspesifik kapasiteler elde edilebilmiştir.

$K_2MnMn(CN)_6$ ,  $LiMnFe(CN)_6$  ve  $FeFe(CN)_6$  (Berlin Green, BG) katot aktif maddelerin sırasıyla 200 mAh/g, 145 mAh/g ve 140 mAh/g kapasite değerlerine sahip oldukları bulunmuştur. Bununla birlikte,  $K_2MnMn(CN)_6$  ve  $LiMnFe(CN)_6$  maddeleri sırasıyla %17 kadar hacim değişimi ve faz ayrılma davranışına bağlı olarak zayıf döngü kapasitesine sahip oldukları bulunmuştur. PB, son zamanlarda 0.005 ile 1.6 V arasında 0.1C'da 400 mAh/g kapasiteye sahip bir tersinir anot malzemesi olarak da araştırılmıştır. K, Li'dan daha bol olduğu için, A. Eftekhari 87 mAhg<sup>-1</sup> deneysel kapasite ve Li'ye kıyasla elde edilene benzer redoks potansiyeline sahip KIB'larda PB'yi test etmiştir. Yakın zamanlarda, bir grup araştırmacı nanoküpler şeklinde kristalize edilen sodyum-prusya mavisi olan  $Na_{0.61}Fe[Fe(CN)_6]_{0.94}$  kullanarak 170 mAh/g teorik kapasitesiye ulaşmıştır[66] .

## 2. BÖLÜM

### MATERYAL VE METOT

#### 2.1. Giriş

Sodyum iyon pillerde kullanılan elektroaktif maddenin tek fazlı, küçük tanecik boyutu, homojen tanecik boyutu dağılımı ve yüzey alanının büyük olması, kısa sürede ve düşük sıcaklıkta sentezlenmesi istenir. Bu çalışmada tabakalı  $O_3\text{-NaMn}_{0.42}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_2$  ve  $O_3\text{-NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Cu}_{0.08}\text{Ca}_{0.04}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$  katot aktif maddelerinin sentezi için birlikte çöktürme metodu kullanıldı.

#### 2.2. $O_3\text{-NaMn}_{0.42}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_2$ ve $O_3\text{-NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Cu}_{0.08}\text{Ca}_{0.04}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$ Katot Aktif Maddelerinin Sentezi

$O_3\text{-NaMn}_{0.42}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_2$  ve  $O_3\text{-NaMn}_{4/12}\text{Fe}_{2/12}\text{Ni}_{4/12}\text{Cu}_{1/12}\text{Ca}_{0.5/12}\text{Ti}_{0.5/12}\text{O}_2$  katot aktif maddeleri birlikte çöktürme metodu ile sentezlendi.  $O_3\text{-NaMn}_{5/12}\text{Fe}_{2/12}\text{Ni}_{5/12}\text{O}_2$  maddesini sentezlemek için stokiyometrik oranda ve analitik saflıkta  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (%99.9 Merck),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (%98.5 Carlo Erba) ve  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (%98.5, Merck) maddeleri ve saf su kullanılarak 25 mL 1.5M metal iyonu çözeltisi hazırlandı. Ayrıca saf su ile 25 mL 3.0M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler, 1000 rpm hızında karıştırılan ve 25 mL saf suyun bulunduğu reaktöre (Berghof) peristaltik pompa yardımı ile 1 mL/dakika hızında aktarıldı. Karışımın 4100 rpm hızda 3 dakika santrifüj edilmesi ile ele geçen çökelek safsızlıkların giderilmesi için 6 kez saf suda yıkanıp yeniden santrifüj edildi. Yıkanmış çökelek etüvde  $100^\circ\text{C}$ 'de 10 saat kurutulduktan sonra stokiyometrik oranda ve analitik saflıkta  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile agat havan kullanarak karıştırılıp kül fırında (şekil 2.1)  $850^\circ\text{C}$ 'de 12 saat ısıtıldı.  $O_3\text{-NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Cu}_{0.08}\text{Ca}_{0.04}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$  katot aktif maddesinin sentezi için aynı işlemler uygulandı, ancak ek olarak stokiyometrik oranda  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  (%98.5 Carlo Erba) ve  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$  (%97 sigma-aldrich) başlangıç maddeleri

kullanıldı ve ayrıca  $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  (%98.5 Carlo Erba) ve  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$  maddeleri birlikte çöktürme işleminden sonra  $100^\circ\text{C}$ 'de 10 saat kurutulmuş olan çökeleğe eklendi.



Şekil 2.1. Kül fırını cihazı

### 2.3. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

#### 2.3.1. Elementel Analiz ve Havada Kararlılık Ölçümleri

Sentezlenen maddelerin elementel bileşimini bulmak için maddeler seyreltik nitrik asitte çözüldükten sonra atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 800) ile mangan, demir, nikel, kalsiyum, titanyum ve bakır tayini ve alev fotometresi (FF, Jenway PFP7) ile de sodyum tayini yapıldı.

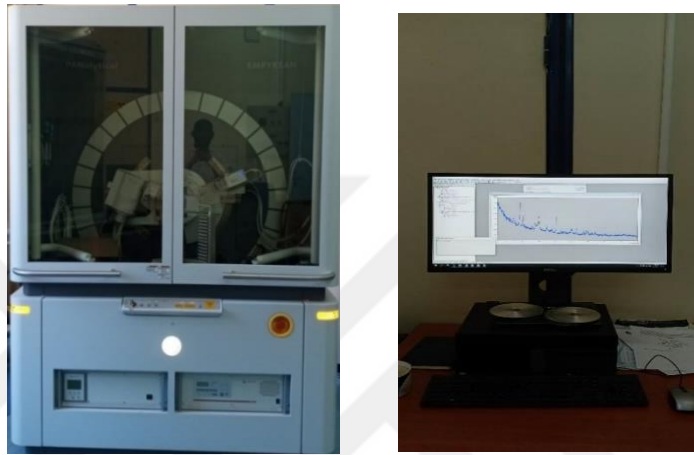
Maddelerin havada kararlılığını belirlemek için sentezledikten hemen sonra ve 1 gün ve 7 gün havada bekletildikten sonra X-ışını toz kırınım desenleri ölçülerek karşılaştırıldı.

Kimyasal titrasyon metodu kullanılarak maddelerin tanecik yüzeylerinde bulunan NaOH ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  türlerinin derişimleri belirlendi. NaOH'ı çözmek için 0.5 g madde, 10 mL etanole eklendi.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ı çözmek için etanol-madde karışımının santrifüj edilmesi ile elde edilen katı madde, 10 mL etilen glikole eklenip santrifüj edildi. Her iki çözelti saf su ile 200 mL hacme seyretildikten sonra metil oranj indikatörü kullanılarak 0.1M HCl çözeltisi ile titre edildi.

#### 2.3.2. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)

Sentezlenen bileşiklerin saflığını kontrol etmek, kristal boyutunu, birim hücre parametrelerini ve şarj/deşarj sonrası faz değişimini belirlemek için X-ışınları toz

kırınım (XRD) deseni ölçüldü. Bunun için PANanalytical EMPYREAN X-ışınları toz difraktometresi cihazı (şekill 2.2) kullanıldı. Ölçümler yapılırken bakır X-ışınları tüpü, NaI tipi sintilasyon sayıcı dedektörü ve grafit monokromatör kullanıldı. XRD toz deseni ölçümleri  $0.02^\circ$  adım açısı kullanılarak  $2\theta = 5^\circ-90^\circ$  açı aralığında, 45 kV ve 40 mA değerlerinde yapıldı. Maddelerin örgü parametrelerini bulmak için HighScore 4.8.0 programı kullanılarak Rietveld analizi yapıldı.



Şekil 2.2. X-ışını kırınım cihazı (XRD)

### 2.3.3. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri (FESEM)

Maddelerin tanecik boyutu, tanecik boyutu dağılımı ve yüzey morfolojisini incelemek için 20 kV gerilim değerinde çalışan alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM, ZEISS, GEMINI 500, Şekil 2.3) kullanıldı. Numuneler, ölçüm yapmadan önce karbon bant yüzeyine yayıp yüksek vakumda Au-Pd alaşımı ile yüzeyleri kaplandı.



Şekil 2.3. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu cihazı (FESEM)

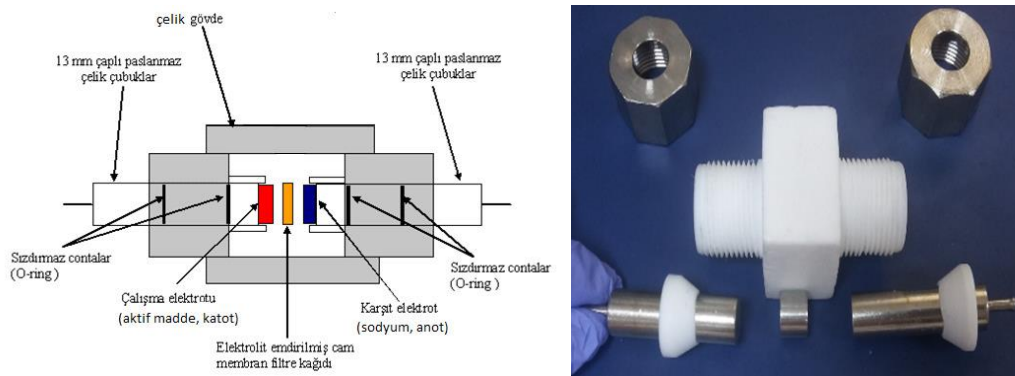
### 2.3.4. İletkenlik Ölçümü

Sentezlenen  $O_3\text{-NaMn}_{0.42}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_2$  katot maddenin yapısında bulunan  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  iyonlarının bir kısmının  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Ti}^{4+}$  iyonları ile yer değiştirmesinin iletkenliğe olan etkisini incelemek amacıyla doğrusal taramalı voltametri yöntemi kullanılarak bileşiklerin iletkenlikleri oda sıcaklığında ölçüldü. Ölçüm için toz halindeki maddeler yaklaşık  $5 \text{ ton/cm}^2$  basınç altında 13 mm çapında disk haline getirildi.

Elde edilen disk şekil 2.4 ' de görülen iki elektrotlu hücreye yerleştirilerek AMETEK Princeton Applied Research marka VersaSTAT MC model çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  tarama hızında 0-100 mV potansiyel aralığında potansiyele karşı akım değerleri ölçüldü.

$$\frac{V}{I} = R, \quad \rho = R \cdot \frac{s}{l} \quad \text{ve} \quad \chi = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{sR}$$

Bu eşitlikte, V mV cinsinden gerilim, I mA cinsinden akım, R ohm cinsinden direnç (1/eğim), l cm cinsinden diskin kalınlığı, s  $\text{cm}^2$  cinsinden diskin yüzey alanı ve  $\square$  ohm.cm cinsinden öz dirençtir. Ölçülen akım değeri potansiyele karşı grafiğe geçirilerek elde edilen akım-potansiyel eğrisinin eğiminden diskin direnci, R, hesaplandı. ( Şekil 2.5)



Şekil 2.4. Swagelok tipi iki elektrotlu hücre düzeniği



uzaklaştırıldı. Kalan katı kısım Schlenk tüpüne (şekil 2.6) alınarak 2 saat 100°C'de vakumda kurutulduktan sonra hava ile temas ettirmeden argon gaz kabine alındı.

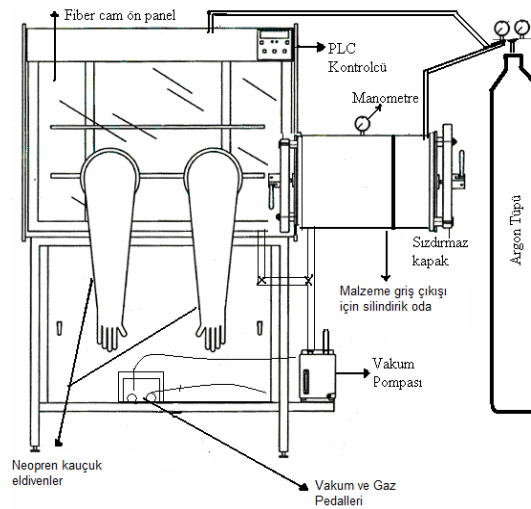


Şekil 2.6. Schlenk hattı (dinamik vakum/gaz düzeneği)

## 2.4.2. Anot ve Katot Elektrotların Hazırlanması

### 2.4.2.1. Anot Elektrodun Hazırlanması

Anot olarak sodyum çubuktan (Merck) kesilerek hazırlanmış olan 15 mm çapındaki sodyum disk kullanıldı. Anot hazırlama işlemi argon kabiniinde gerçekleştirildi (Şekil 2.7)



Şekil 2.7. Argon gaz kabini (Glove box)

### 2.4.2.2. Katot Elektrodun Hazırlanması

Katot elektrotunun hazırlanması için toplamda 0.3 g olacak şekilde ağırlıkça %80 katot aktif madde, %10 asetilen siyahı ve %10 polivinilidenflorür (PVDF) kullanıldı. PVDF

üzerine yeterli miktarda N-metil-2-pirrolidon (NMP) eklenip ısıtılarak çözüldü ve çözelti oda sıcaklığına gelmesi için bir süre bekletildi. Aktif madde ve asetilen siyahı karıştırılarak agat havanda öğütüldü. Öğütülmüş olan karışım, oda sıcaklığına gelmiş olan PVDF çözeltisine aktarılarak süspansiyon haline getirildi. Burada asetilen siyahı elektronik iletken, PVDF bağlayıcı ve NMP ise çözücü olarak kullanıldı. Elde edilen çamur, MTI marka MSK-AFA-III model kaplama cihazı (şekil 2.8) kullanarak Dr Blade ile 12  $\mu$ m kalınlıkta alüminyum folyo üzerine kaplanarak çözücüyü (NMP) uzaklaştırmak için 110°C'de bir gece bekletildi. Hazırlanan elektrottan 15  $\mu$ m çapındaki delikli zımba kullanılarak elde edilen disk 0.4 ton basınç altında preslendi, nem ve havayı uzaklaştırmak için Schlenk tüpü kullanılarak dinamik vakum altında ve 110°C'deki yağ banyosunda 8 saat bekletildi ve hava ile temas ettirmeden argon kabine alındı. Hazırlanan elektrotun aktif madde miktarı 15-20 mg cm<sup>-2</sup> arasında bulundu.



Şekil 2.8. Elektrot kaplama cihazı

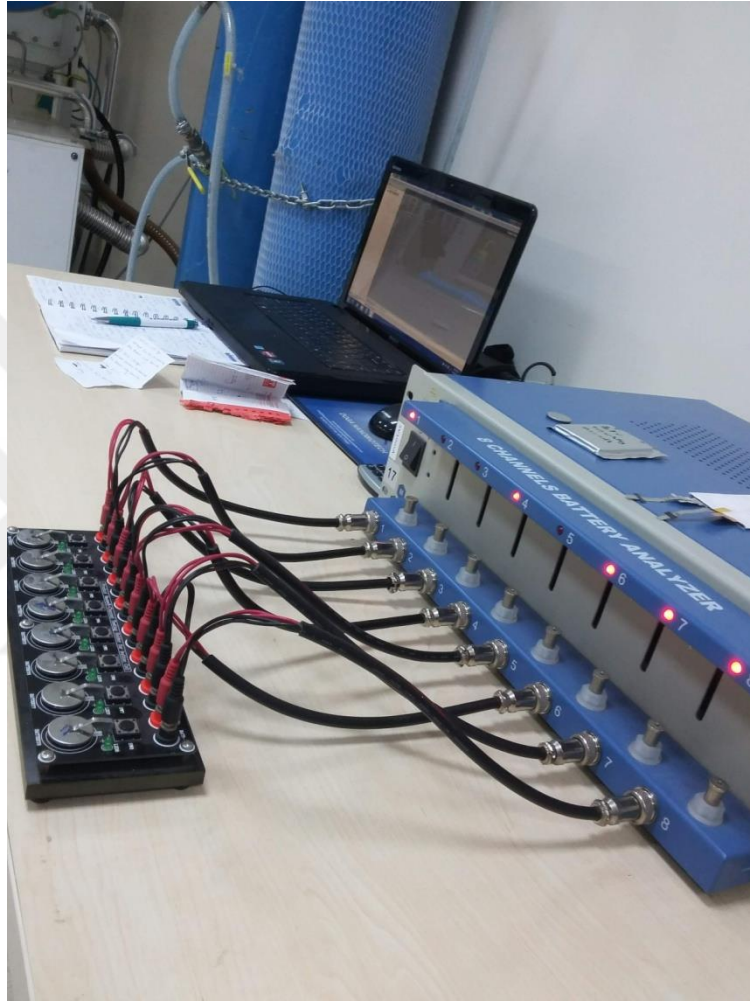
### 2.4.3. Separatörün Hazırlanması

Anot ve katodun birbiriyle doğrudan teması engellemek için aralarına 17 mm çapında GF/C (Whatman) cam süzgeç kağıdı kullanıldı.

### 2.4.4. Kronopotansiyometrik Ölçümler

Kronopotansiyometrik ölçümler için CR2032 tipi düğme pil kullanıldı. Kronopotansiyometrik ölçüm yapılmadan önce anot, katot, separatör ve elektrolitin yerleştirilmesi ile oluşturulan pilin, dengeye ulaşması için 6 saat bekletildi. Dengeye gelmiş olan pil, MTI Corporation marka BST8-MA model çok kanallı batarya analizörü cihazı (şekil 2.7) ile 1.5-4.05V potansiyel aralığında 0.1C ve 0.5C (1C=160 mA g<sup>-1</sup>) akım yoğunluğunda (katot kütlesine göre) şarj/deşarj edildi. Pilin kapasitesinin, şarj/deşarj

çevrim sayısı ile değişimini bulmak için bu işlem 0.5C akım yoğunluğunda 100 kez tekrarlandı.Elde edilen verilerden kapasite/voltaj grafiği ve şarj/deşarj dōngü sayısına karşı kapasite grafikleri çizildi. Bu grafiklerden yararlanarak elektrokimyasal kapasite kaybı incelendi. Tüm elektrokimyasal ölçümler oda sıcaklığında yapıldı.



şekil 2.9. Batarya analizörü

## 3. BÖLÜM

### BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Elementel Analiz ve Havada Kararlılık Ölçümleri

Maddelerin formüllerinin atomik absorpsiyon spektrometresi ve alev fotometresi kullanarak yapılanelementel analiz sonucu O3-NaMn<sub>0.44</sub>Fe<sub>0.18</sub>Ni<sub>0.39</sub>O<sub>2</sub>ve O3-NaMn<sub>0.34</sub>Fe<sub>0.16</sub>Ni<sub>0.31</sub>Cu<sub>0.09</sub>Ca<sub>0.02</sub>Ti<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub>olduğu bulundu. Bulunan formüllerin teorik formüller, O3-NaMn<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.42</sub>O<sub>2</sub>ve O3-NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub>ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Sentezlenen maddelerin kimyasal titrasyon yöntemi ile ölçülen atık NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>ve Na miktarları tablo 3.1'de verilmiştir. Bu sonuçlar, Fe<sup>3+</sup>ve Ni<sup>2+</sup>iyonlarının bir kısmının Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve Ti<sup>4+</sup>iyonları ile yer değiştirmesinin, O3-NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> maddesinin yapısındaki Na<sup>+</sup> iyonlarının hava ile reaksiyonunu engelleyebileceğini göstermektedir.

Tablo 3.1. Maddelerin kimyasal titrasyon metodu ile ölçülen atık NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve Na Miktarları

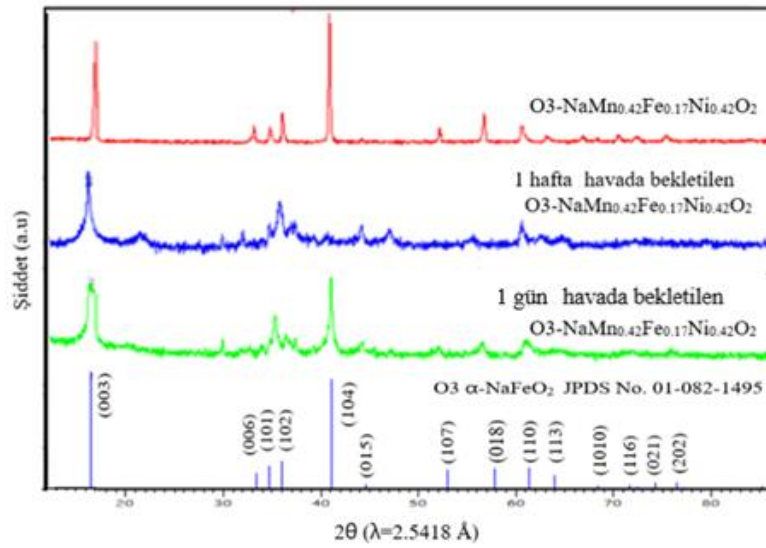
Sentezlenen Madde	NaOH (ppm)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (ppm)	Na(%)
Yeni sentezlenen O <sub>3</sub> -NaMn <sub>0.42</sub> Fe <sub>0.17</sub> Ni <sub>0.42</sub> O <sub>2</sub>	2400	3180	1.34
Sentezlendikten sonra 1 gün havada bekletilen O <sub>3</sub> -NaMn <sub>0.42</sub> Fe <sub>0.17</sub> Ni <sub>0.42</sub> O <sub>2</sub>	1600	21200	4.91
Sentezlendikten sonra 1 hafta havada bekletilen O <sub>3</sub> -NaMn <sub>0.42</sub> Fe <sub>0.17</sub> Ni <sub>0.42</sub> O <sub>2</sub>	1600	20140	4.69
Yeni sentezlenen O <sub>3</sub> -NaMn <sub>0.33</sub> Fe <sub>0.17</sub> Ni <sub>0.33</sub> Cu <sub>0.08</sub> Ca <sub>0.04</sub> Ti <sub>0.04</sub> O <sub>2</sub>	1600	5300	1.56
Sentezlendikten sonra 1 gün havada bekletilen O <sub>3</sub> -NaMn <sub>0.33</sub> Fe <sub>0.17</sub> Ni <sub>0.33</sub> Cu <sub>0.08</sub> Ca <sub>0.04</sub> Ti <sub>0.04</sub> O <sub>2</sub>	800	7420	1.78
Sentezlendikten sonra 1 hafta havada bekletilen O <sub>3</sub> -NaMn <sub>0.33</sub> Fe <sub>0.17</sub> Ni <sub>0.33</sub> Cu <sub>0.08</sub> Ca <sub>0.04</sub> Ti <sub>0.04</sub> O <sub>2</sub>	1600	45580	10.00

### 3.2. X-Işınları Toz Desenleri (XRD)

Sentezlenen ve sentezlendikten sonra 1 gün ve 1 hafta havada bekletilen

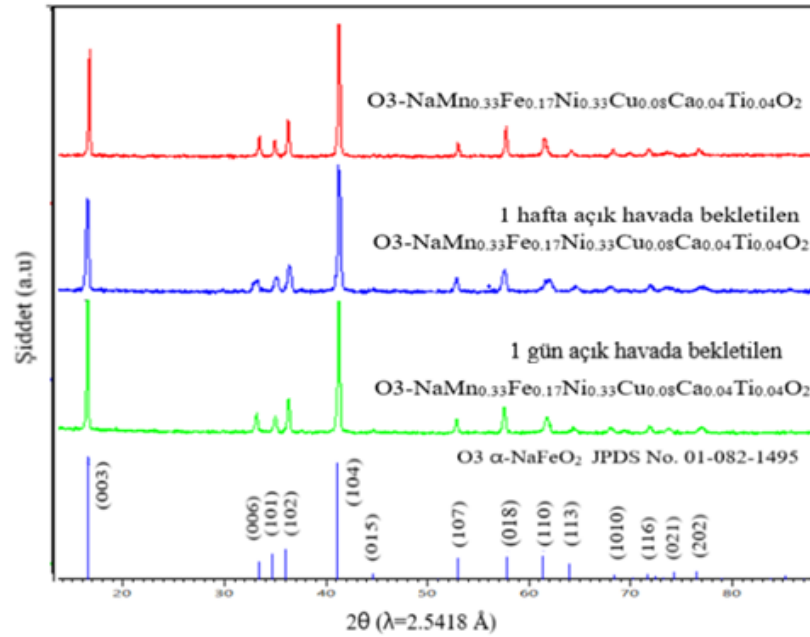
O<sub>3</sub>-NaMn<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.42</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub>-NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> katot aktif maddelerinin XRD toz desenlerisirasıyla şekil 3. 1 ve 3.2'de görülmektedir. Şekiller 3.1 ve 3.2'de görüldüğü gibi sentezlenen maddelerin Bragg kırınım piklerinin tamamının, R-3muzay grubu ve rombohedral O<sub>3</sub> tipi tabakalı yapıya sahip α-NaFeO<sub>2</sub>(JCPDS 01-082-1495) yapısına göre indislenmiş olup maddelerin safsızlık içermediği bulunmuştur.

Şekil 3.1'de görüldüğü gibi, 1 gün ve 1 hafta hava bekletilen O<sub>3</sub>-NaMn<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.42</sub>O<sub>2</sub> katot aktifmaddesininXRD toz desenindeki piklerin genişlemesi ve pik şiddetinin azalması, O<sub>3</sub>-NaMn<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.42</sub>O<sub>2</sub>katot aktif maddesinin havada kararsız olduğunu göstermektedir.



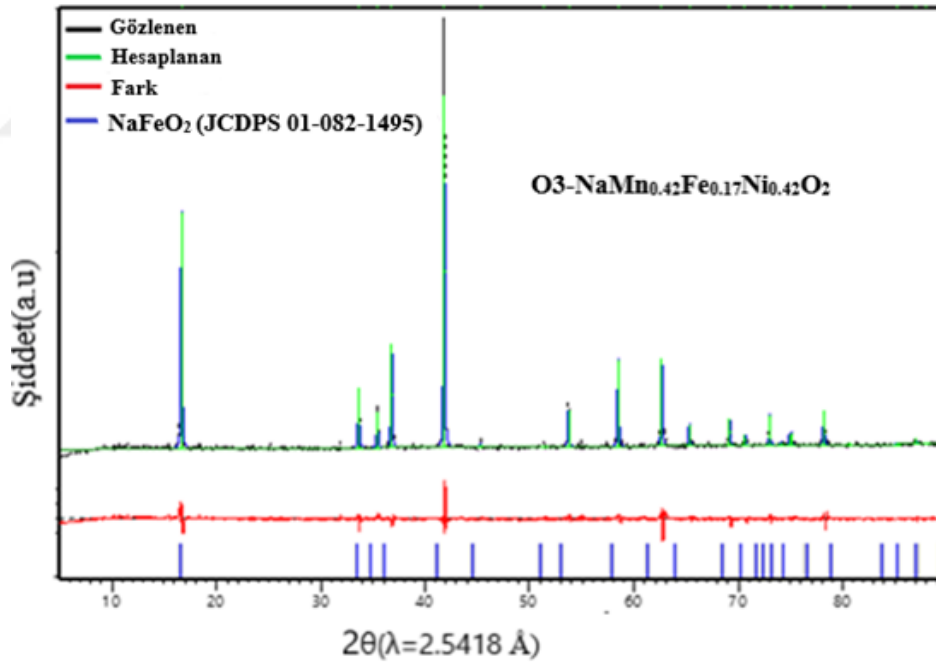
Şekil 3.1.  $O_3\text{-NaMn}_{0.42}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_2$  maddesinin XRD toz deseni

Şekil 3.2’de görüldüğü gibi 1 gün ve 1 hafta havada bekletilen  $O_3\text{-NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Cu}_{0.08}\text{Ca}_{0.04}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$  katot aktif maddesinin XRD toz desenindeki piklerin pik genişlemesi ve pik şiddetindeki azalmanın küçük olması, katot aktif maddesinin havada yarı-kararlı olduğunu göstermektedir.

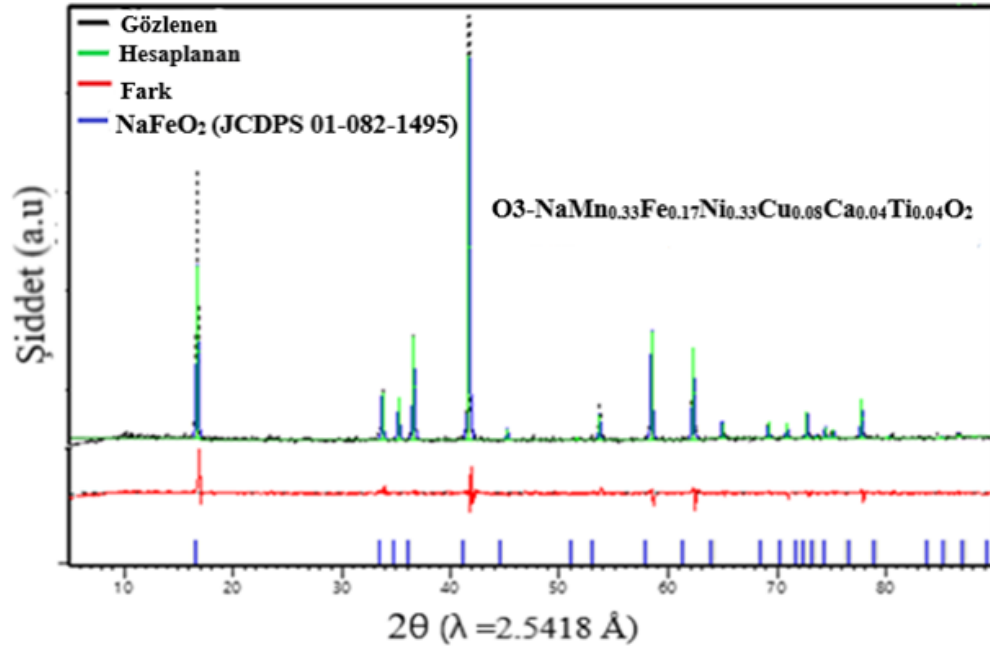


Şekil 3.2.  $O_3\text{-NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Cu}_{0.08}\text{Ca}_{0.04}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$  maddesinin XRD toz deseni

Sentezlenen  $O3-NaMn_{0.42}Fe_{0.17}Ni_{0.42}O_2$  ve  $O3-NaMn_{0.33}Fe_{0.17}Ni_{0.33}Cu_{0.08}Ca_{0.04}Ti_{0.04}O_2$  katot aktif maddelerinin gözlenen ve Rietveld metodu ile hesaplanan XRD toz desenleri sırasıyla şekil 3.3 ve 3.4’de ve gözlenen ve hesaplanan XRD toz desenleri arasındaki uyum parametreleri ( $R_{exp}$ ,  $R_{wp}$  ve  $\chi^2$ ), hesaplanan birim hücre parametreleri (a ve c) ve birim hücre hacimleri tablo 3.2’de verilmiştir. Şekiller 3.3 ve 3.4 ve tablo 3.2’de görüldüğü gibi gözlenen desenler ile hesaplanan desenlerin uyumlu olduğu bulunmuştur. Tablo 3.2’de görüldüğü gibi,  $O3-NaMn_{0.33}Fe_{0.17}Ni_{0.33}Cu_{0.08}Ca_{0.04}Ti_{0.04}O_2$  maddesindeki tabakalar arası mesafenin ( $c=15.9495\text{\AA}$ )  $O3-NaMn_{0.42}Fe_{0.17}Ni_{0.42}O_2$  maddesine ( $c=15.9961\text{\AA}$ ) göre küçük olduğu bulunmuştur.  $O3-NaMn_{0.42}Fe_{0.17}Ni_{0.42}O_2$  maddesindeki tabakalar arası mesafenin  $O3-NaMn_{0.33}Fe_{0.17}Ni_{0.33}Cu_{0.08}Ca_{0.04}Ti_{0.04}O_2$  maddesine göre büyük olması, bileşimin farklı olması ya da  $Na^+$  iyonunun bir kısmının tabakalar arasından ayrılarak oksijen tabakaları arasında itmenin artmasından kaynaklanmış olabilir.



Şekil 3.3.  $O3-NaMn_{0.42}Fe_{0.17}Ni_{0.42}O_2$  maddesinin XRD toz deseni Rietveld analizi



Şekil 3.4. O3-NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> maddesinin XRD toz deseni Rietveld analizi

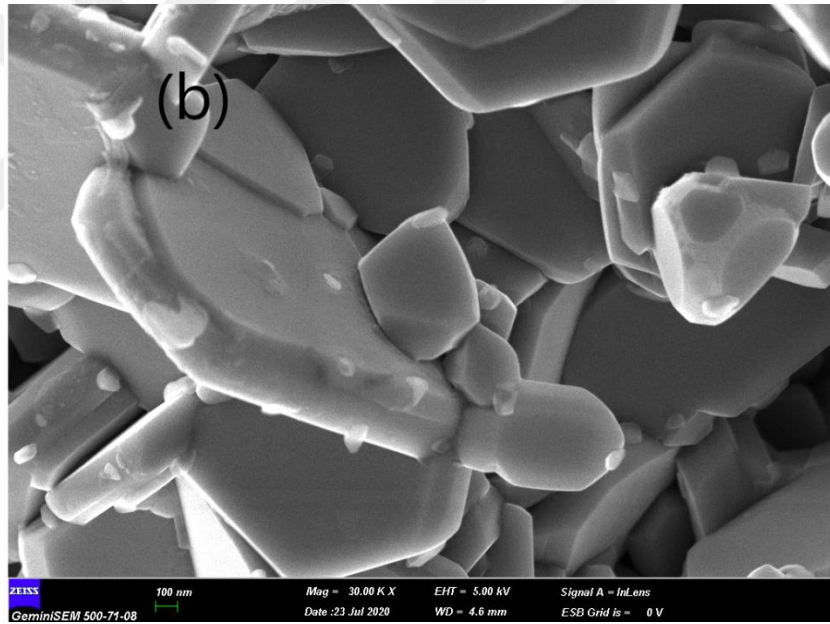
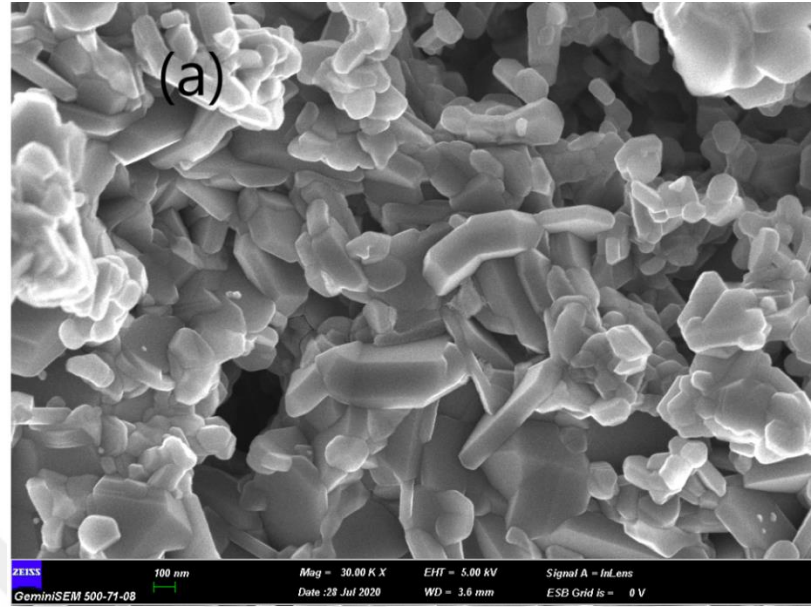
Tablo 3.2. O3-NaMn<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.42</sub>O<sub>2</sub> ve O3-NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> maddelerinin gözlenen ve Rietveld metodu ile hesaplanan XRD toz desenlerinin uyum parametreleri ve türetilen birim hücre parametreleri

Sentezlenen Madde	a(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	R <sub>exp</sub> (%)	R <sub>wp</sub> (%)	χ <sup>2</sup>
NaMn <sub>0.42</sub> Fe <sub>0.17</sub> Ni <sub>0.42</sub> O <sub>2</sub>	2.9655	15.9961	121.8	4.28	4.99	1.36
NaMn <sub>0.33</sub> Fe <sub>0.17</sub> Ni <sub>0.33</sub> Cu <sub>0.08</sub> Ca <sub>0.04</sub> Ti <sub>0.04</sub> O <sub>2</sub>	2.9810	15.9495	122.7	4.29	5.64	1.72

### 3.3. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri (FESEM)

O3-NaMn<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.42</sub>O<sub>2</sub> ve O3-NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> maddelerinin sırasıyla alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (FESEM) şekil 3.5’de verilmiştir.

Şekil 3.5’ e bakıldığında O3-NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> maddesinin tanecik boyutunun O3-NaMn<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.42</sub>O<sub>2</sub> maddesinden daha büyük olduğu görülmektedir. O3-NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> maddesinin havada ki kararlılığının tanecik boyutunun büyük olmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 3.5. (a)  $O3-NaMn_{0.42}Fe_{0.17}Ni_{0.42}O_2$  ve (b)  $O3-aMn_{0.33}Fe_{0.17}Ni_{0.33}Cu_{0.08}Ca_{0.04}Ti_{0.04}O_2$  maddelerinin alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (FESEM)

### 3.4. İletkenlik Ölçümleri

$O3-NaMn_{0.42}Fe_{0.17}Ni_{0.42}O_2$  ve  $O3-NaMn_{0.33}Fe_{0.17}Ni_{0.33}Cu_{0.08}Ca_{0.04}Ti_{0.04}O_2$

maddelerinin ölçülen DC iletkenlik degerleri tablo 3.3’de verilmistir. Tablo 3.3’de görüldüğü gibi  $O3-NaMn_{0.42}Fe_{0.17}Ni_{0.42}O_2$  katot aktif maddesinin yapısında bulunan

$Fe^{3+}$  ve  $Ni^{2+}$  iyonlarının bir kısmının  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ve  $Ti^{4+}$  iyonları ile yer değiştirmesi,  $O3-NaMn_{0.33}Fe_{0.17}Ni_{0.33}Cu_{0.08}Ca_{0.04}Ti_{0.04}O_2$  maddesinin iletkenliğini artırdığı bulunmuştur

*Tablo 3.3.*  $O3-NaMn_{0.42}Fe_{0.17}Ni_{0.42}O_2$  ve  $O3-NaMn_{0.33}Fe_{0.17}Ni_{0.33}Cu_{0.08}Ca_{0.04}Ti_{0.04}O_2$  katot aktif maddelerinin ölçülen iletkenlik değerleri

Sentezlenen Madde	DC iletkenlik değerleri ( $S\ cm^{-1}$ )
$O3-NaMn_{0.42}Fe_{0.17}Ni_{0.42}O_2$	$1,29 \times 10^{-7}$
$O3-NaMn_{0.33}Fe_{0.17}Ni_{0.33}Cu_{0.08}Ca_{0.04}Ti_{0.04}O_2$	$10,4 \times 10^{-7}$

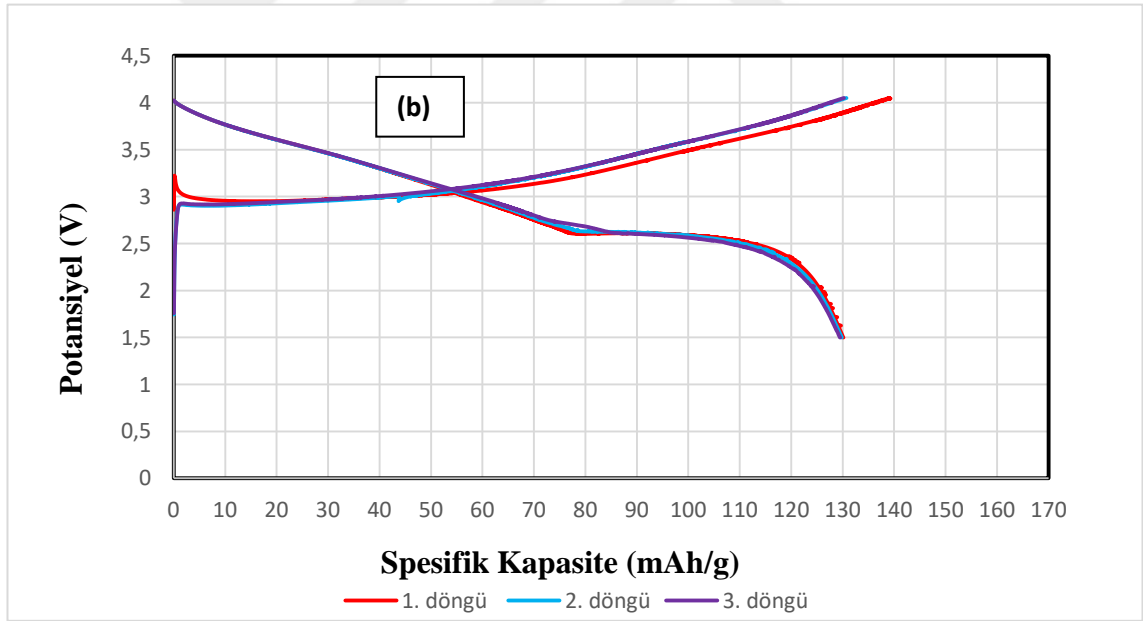
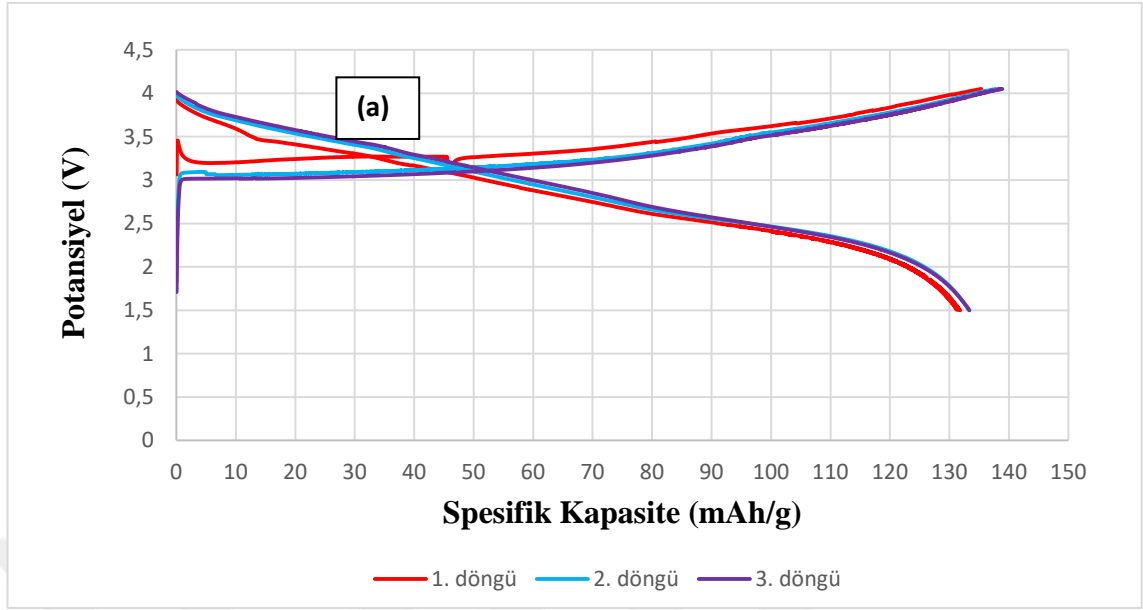
### 3.5. Elektrokimyasal Ölçümler

$O3-NaMn_{0.42}Fe_{0.17}Ni_{0.42}O_2$  ve  $O3-NaMn_{0.33}Fe_{0.17}Ni_{0.33}Cu_{0.08}Ca_{0.04}Ti_{0.04}O_2$  katot maddelerinin 1.5-4.05 V ( $Na^+/Na$  karşı) potansiyel aralığında ve 0.1C (16 mA/g) akım yoğunluğunda ilk 3 döngü şarj/ deşarj eğrileri şekil 3.6'da görölmektedir.

şekil 3.6'da göröldüğü gibi,  $O3-NaMn_{0.42}Fe_{0.17}Ni_{0.42}O_2$  ve  $O3-NaMn_{0.33}Fe_{0.17}Ni_{0.33}Cu_{0.08}Ca_{0.04}Ti_{0.04}O_2$  katot maddelerinin birinci döngü Coulombic verimleri sırasıyla %97 ve %94 ve kapasiteleri 131 ve 130 mAh/g olarak bulunmuştur.

şarj/deşarj eğrilerine bakıldığında 2.3-2.7V civarında bir deşarj platosu ve 2.7V üzerinde eğimli bir kısım olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. 2.3-2.7V civarındaki platonun,  $O3$ 'ten  $P3$  fazına faz geçişinden kaynaklandığı, 3.0V üzerindeki eğimli çizginin ise  $P3$  yapısı ile katı-çözelti reaksiyonundan ortaya çıktığı anlaşılmaktadır.

İlk şarj eğrilerinin başlangıcındaki anormallik, aktif malzemenin yüzeyindeki yalıtkan  $NaOH/Na_2CO_3$  filminden kaynaklanmış olabilir.

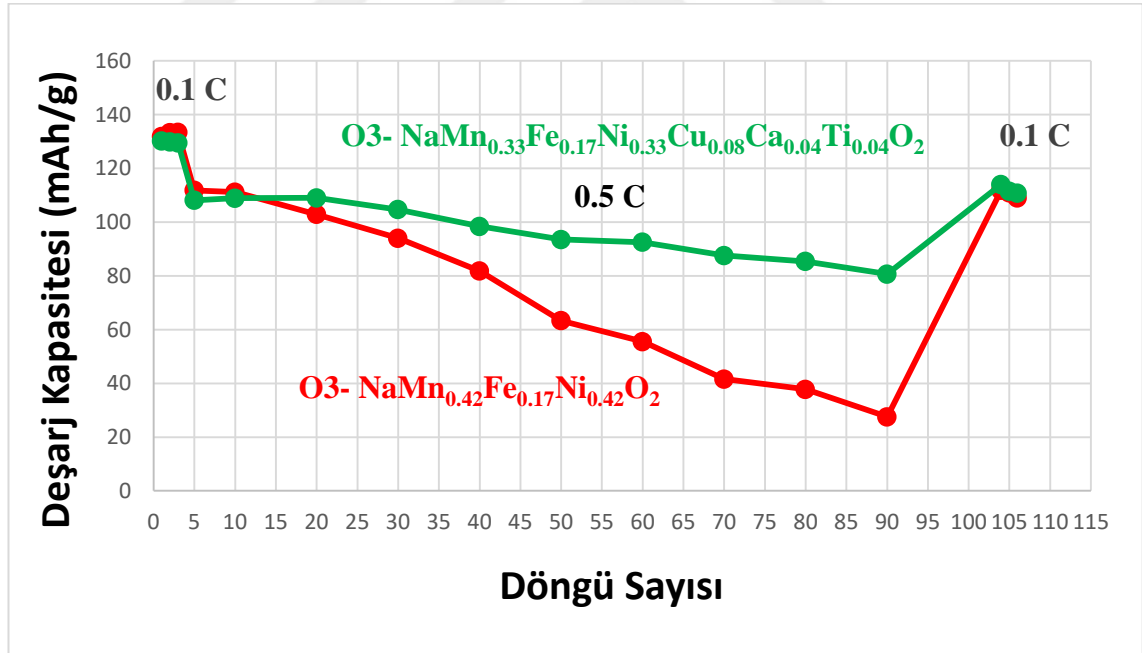


Şekil 3.6. (a)  $O_3\text{-NaMn}_{0.42}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_2$  ve (b)  $O_3\text{-NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Cu}_{0.08}\text{Ca}_{0.04}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$  katot maddelerinin 1.5-4.05 V ( $\text{Na}^+/\text{Na}$  karşı) potansiyel aralığında ve 0.1C (16 mA/g) akım yoğunluğunda ilk 3 döngü şarj/deşarj eğrileri

Na/ağırlıkça 95:5 oranında PC:EC karışımındaki 0.6M  $\text{NaPF}_6$  çözeltisi/ $O_3\text{-NaMn}_{0.42}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_2$  ve Na/ağırlıkça 95:5 oranında PC:EC karışımındaki 0.6M  $\text{NaPF}_6$  çözeltisi/ $O_3\text{-NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Cu}_{0.08}\text{Ca}_{0.04}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$  yarı hücrelerinin 1.5-4.05 V potansiyel aralığında ve 0.5 C akım yoğunluğundadeşarj kapasitelerinin

döngü sayısı ile değişimi şekil 3.7’de verilmiştir. İlk üç ve son üç şarj/deşarj döngüsü 0.1C akım yoğunluğunda (0.1 C= 16 mA/ g) ve aradaki 100 şarj/deşarj döngüsü ise 0.5C akım yoğunluğunda ( 80 mA /g )gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.7’de görüldüğü gibi O3-NaMn<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.42</sub>O<sub>2</sub> katot aktif maddesinin 0.5 C akım yoğunluğunda spesifikdeşarj kapasitesi 108.9 mAh/g değerinden 28.9 mAh/g değerine kadar düşmüş ve 100 döngüden sonra başlangıç kapasitesinin %26.5 oranında koruduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, aynı koşullar altında, Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve Ti<sup>4+</sup> katkılı O3-NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> katot aktif maddesinindeşarj kapasitesi, O3-NaMn<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.42</sub>O<sub>2</sub>katot aktif maddesine kıyasla daha iyi bir döngü performansı göstermiştir. O3-NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> katot aktif maddesinin spesifikdeşarj kapasitesi 108.1mAh/g değerinden 80.0 mAh/g değerine düşmüş ve 100 şarj/deşarj döngüsünden sonra başlangıç kapasitesini %74.1 oranında koruduğu bulunmuştur.



Şekil 3.7. Na/ağırlıkça 95:5 oranında PC:EC karışımındaki 0.6M NaPF<sub>6</sub> çözeltisi/O3-NaMn<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.42</sub>O<sub>2</sub> ve Na/ağırlıkça 95:5 oranında PC:EC karışımındaki 0.6M NaPF<sub>6</sub> çözeltisi/O3-NaMn<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.08</sub>Ca<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> yarı hücrelerinin 1.5-4.05 V potansiyel aralığında ve 0.5 C akım yoğunluğundadeşarj kapasitelerinin döngü sayısı ile değişimi

## 4. BÖLÜM

### TARTIŞMA VE GENEL DEĞERLENDİRME

#### 4.1 Sodyum İyon Piller İçin Yeni Bir Katot Geliştirilme

Özetle, yeni bir O3 tipi  $\text{NaMn}_{0.42}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_2$  katot malzemesi, ilk kez seri üretime uygun, endüstriyel olarak uygulanabilir olan birlikte çöktürme yöntemi ve ardından yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemi ile başarılı bir şekilde sentezlendi.

$\text{O3-NaMn}_{0.42}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_2$  katot maddenin yapısında bulunan  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  iyonlarının bir kısmının  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Ti}^{4+}$  iyonları ile yer değiştirmesinin havada kararlılık ve elektrokimyasal performansına olan etkisi incelendi.  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  iyonlarının bir kısmının  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Ti}^{4+}$  iyonları ile yer değiştirmesinin,  $\text{O3-NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Cu}_{0.08}\text{Ca}_{0.04}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$  katot aktif maddesinin havadaki kararlılığını ve elektrokimyasal performansını iyileştirdiği bulundu.

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Ti}^{4+}$  katkıları olan  $\text{O3-NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Cu}_{0.08}\text{Ca}_{0.04}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$  katot aktif maddesi,  $\text{O3-NaMn}_{0.42}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_2$  katot aktif maddesine kıyasla deşarj kapasitesinin ve döngü kararlılığının yüksek olduğu bulundu.  $\text{O3-NaMn}_{0.42}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_2$  ve  $\text{O3-NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Cu}_{0.08}\text{Ca}_{0.04}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$  maddelerinin oda sıcaklığında 0.5 C akım yoğunluğunda 100 döngüden sonra kapasitelerinin sırasıyla % 26.5 ve % 74.1 oranında korunduğu bulundu. Şarj/deşarj döngü kararlılığı ve şarj/deşarj güç yoğunluğunun yüksek olması  $\text{O3-NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Cu}_{0.08}\text{Ca}_{0.04}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$  katot aktif maddesini SIB'lerde pratik uygulamalar için umut verici bir madde haline getirmektedir.

## KAYNAKLAR

1. Peters, J.F., Cruz, A.P., Weil, M., 2019. Exploring the economic potential of sodium-ion batteries. **Batteries**, **5**(1): 10.
2. Khan, N., Dilshad, S., Khalid, R., Kalair, A.R., Abas, N., 2019. Review of energy storage and transportation of energy. **Energy Storage**, **1**(3): e49.
3. Koohi-Fayegh, S., Rosen, M.A., 2020. A review of energy storage types, applications and recent developments. **Journal of Energy Storage**, **27**: 101047.
4. Turan, D., Kocatepe Üniversitesi, A., Fakültesi, M., Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, M., **2016**. Özel Sayı (113-121) AKU.
5. Erdiñç, O., Uzunođlu, M., Vural, B., Mühendisliği, E., Yıldız, B., Üniversitesi, T., Hibrit Alternatif Enerji Sistemlerinde Kullanılan Enerji Depolama Üniteleri.
6. Díaz-González, F., Sumper, A., Gomis-Bellmunt, O., Villafáfila-Robles, R., 2012. A review of energy storage technologies for wind power applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **16**(4): 2154–2171.
7. Li, Y., Lu, Y., Zhao, C., Hu, Y.S., Titirici, M.M., Li, H., Huang, X., Chen, L., 2017. Recent advances of electrode materials for low-cost sodium-ion batteries towards practical application for grid energy storage. **Energy Storage Materials**, **7**: 130–151.
8. 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.
9. <https://phys.org/news/2015-09-sodium-ion-batteries-potential-power-technology.html>. Accessed June 21, 2021.
10. Kang, H., Liu, Y., Cao, K., Zhao, Y., Jiao, L., Wang, Y., Yuan, H., 2015. Update on anode materials for Na-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, **3**(35): 17899–17913.
11. Hou, H., Qiu, X., Wei, W., Zhang, Y., Ji, X., 2017. Carbon Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**, **7**(24): 1602898.
12. 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**(1): 1–10.
13. 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.
  14. Hwang, J.Y., Myung, S.T., Sun, Y.K., 2017. Sodium-ion batteries: Present and future. **Chemical Society Reviews**, **46**(12): 3529–3614.
  15. Dahbi, M., Nakano, T., Yabuuchi, N., Ishikawa, T., Kubota, K., Fukunishi, M., Shibahara, S., Son, J.Y., Cui, Y.T., Oji, H., Komaba, S., 2014. Sodium carboxymethyl cellulose as a potential binder for hard-carbon negative electrodes in sodium-ion batteries. **Electrochemistry Communications**, **44**: 66–69.
  16. Kubota, K., Kumakura, S., Yoda, Y., Kuroki, K., Komaba, S., 2018. Electrochemistry and Solid-State Chemistry of NaMeO<sub>2</sub> (Me = 3d Transition Metals). **Advanced Energy Materials**, **8**(17): 1703415.
  17. Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., Komaba, S., 2014. Research development on sodium-ion batteries. **Chemical Reviews**, **114**(23): 11636–11682.
  18. Tarascon, J.-M., Armand, M., 2010. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, In *Mater. Sustain. Energy*, , pp: 171–179.
  19. Yu, H., Guo, S., Zhu, Y., Ishida, M., Zhou, H., 2014. Novel titanium-based O<sub>3</sub>-type NaTi<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> as a cathode material for sodium ion batteries. **Chemical Communications**, **50**(4): 457–459.
  20. Mu, L., Xu, S., Li, Y., Hu, Y.S., Li, H., Chen, L., Huang, X., 2015. Prototype Sodium-Ion Batteries Using an Air-Stable and Co/Ni-Free O<sub>3</sub>-Layered Metal Oxide Cathode. **Advanced Materials**, **27**(43): 6928–6933.
  21. Ni, Q., Bai, Y., Wu, F., Wu, C., 2017. Polyanion-type electrode materials for sodium-ion batteries. **Advanced Science**, **4**(3): 1600275.
  22. Barpanda, P., Lander, L., Nishimura, S.I., Yamada, A., 2018. Polyanionic Insertion Materials for Sodium-Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**, **8**(17): 1703055.

23. Shadike, Z., Zhao, E., Zhou, Y.N., Yu, X., Yang, Y., Hu, E., Bak, S., Gu, L., Yang, X.Q., 2018. Advanced Characterization Techniques for Sodium-Ion Battery Studies. **Advanced Energy Materials**, **8**(17): 1702588.
24. Bai, Q., Yang, L., Chen, H., Mo, Y., 2018. Computational Studies of Electrode Materials in Sodium-Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**, **8**(17): 1702998.
25. Delmas, C., Fouassier, C., Hagenmuller, P., 1980. Structural classification and properties of the layered oxides. **Physica B+C**, **99**(1–4): 81–85.
26. Review-Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries.
27. Zhang, Q., Huang, Y., Liu, Y., Sun, S., Wang, K., Li, Y., Li, X., Han, J., Huang, Y., 2017. F-doped  $\text{O}_3\text{-NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as high-performance cathode materials for sodium-ion batteries. **Science China Materials**, **60**(7): 629–636.
28. Aragón, M.J., Gutiérrez, J., Klee, R., Lavela, P., Alcántara, R., Tirado, J.L., 2017. On the effect of carbon content for achieving a high performing  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  nanocomposite as cathode for sodium-ion batteries. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **784**: 47–54.
29. Delmas, C., Braconnier, J.J., Fouassier, C., Hagenmuller, P., 1981. Electrochemical intercalation of sodium in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  bronzes. **Solid State Ionics**, **3–4**(C): 165–169.
30. Simon, P., Gogotsi, Y., 2008. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials**, **7**(11): 845–854.
31. Zhao, H., Wu, Q., Hu, S., Xu, H., Rasmussen, C.N., 2015. Review of energy storage system for wind power integration support. **Applied Energy**, **137**: 545–553.
32. Khaligh, A., Li, Z., 2010. Battery, ultracapacitor, fuel cell, and hybrid energy storage systems for electric, hybrid electric, fuel cell, and plug-in hybrid electric vehicles: State of the art. **IEEE Transactions on Vehicular Technology**, **59**(6): 2806–2814.
33. Van den Bossche, P., Vergels, F., Van Mierlo, J., Matheys, J., Van Autenboer, W., 2006. SUBAT: An assessment of sustainable battery technology. **Journal of**

- Power Sources**, **162**(2 SPEC. ISS.): 913–919.
34. Sun, X., Li, Z., Wang, X., Li, C., 2019. Technology development of electric vehicles: A review. **Energies**, **13**(1):.
  35. Yong, J.Y., Ramachandaramurthy, V.K., Tan, K.M., Mithulananthan, N., 2015. A review on the state-of-the-art technologies of electric vehicle, its impacts and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **49**: 365–385.
  36. Hirve, S.S., Vidyapeeth, B., 2018. A Study of Different Energy Storage Devices Used in Electric Vehicles. **International Journal of Research and Analytical Reviews (IJRAR) Wwww.Ijrar.Org**, **582**:.
  37. Dai, Z., Mani, U., Tan, H.T., Yan, Q., 2017. Advanced Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries: What Determines Our Choices? **Small Methods**, **1**(5): 1700098.
  38. Liu, Q., Hu, Z., Chen, M., Zou, C., Jin, H., Wang, S., Chou, S.L., Dou, S.X., 2019. Recent Progress of Layered Transition Metal Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries. **Small**, **15**(32): 1805381.
  39. <https://www.mis-asia.com/news/How-the-Magical-Sodium-Ion-Battery-Works-400.html>. Accessed June 21, 2021.
  40. 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.
  41. Zhao, C., Lu, Y., Li, Y., Jiang, L., Rong, X., Hu, Y.S., Li, H., Chen, L., 2017. Novel Methods for Sodium-Ion Battery Materials. **Small Methods**, **1**(5):.
  42. Simone, V., Boulineau, A., de Geyer, A., Rouchon, D., Simonin, L., Martinet, S., 2016. Hard carbon derived from cellulose as anode for sodium ion batteries: Dependence of electrochemical properties on structure. **Journal of Energy Chemistry**, **25**(5): 761–768.
  43. Wenzel, S., Hara, T., Janek, J., Adelhelm, P., 2011. Room-temperature sodium-ion batteries: Improving the rate capability of carbon anode materials by templating strategies. **Energy and Environmental Science**, **4**(9): 3342–3345.
  44. 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.
45. Luo, W., Shen, F., Bommier, C., Zhu, H., Ji, X., Hu, L., 2016. Na-Ion Battery Anodes: Materials and Electrochemistry. **Accounts of Chemical Research**, **49**(2): 231–240.
46. Li, C.Y., Patra, J., Yang, C.H., Tseng, C.M., Majumder, S.B., Dong, Q.F., Chang, J.K., 2017. Electrolyte Optimization for Enhancing Electrochemical Performance of Antimony Sulfide/Graphene Anodes for Sodium-Ion Batteries-Carbonate-Based and Ionic Liquid Electrolytes. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, **5**(9): 8269–8276.
47. Xu, K., 2014. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. **Chemical Reviews**, **114**(23): 11503–11618.
48. Newman, G.H., Klemann, L.P., 1980. Ambient Temperature Cycling of an Na - TiS<sub>2</sub> Cell. **Journal of The Electrochemical Society**, **127**(10): 2097–2099.
49. Delmas, C., Le Flem, G., Fouassier, C., Hagenmuller, P., 1978. Etude comparative des proprietes magnetiques des oxydes lamellaires ACrO<sub>2</sub> (A = Li, Na, K)-II. Calcul des integrales d'echange. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, **39**(1): 55–57.
50. Ding, C., Nohira, T., Kuroda, K., Hagiwara, R., Fukunaga, A., Sakai, S., Nitta, K., Inazawa, S., 2013. NaFSA-C1C3pyrFSA ionic liquids for sodium secondary battery operating over a wide temperature range. **Journal of Power Sources**, **238**(238): 296–300.
51. [https://books.google.com.tr/books?hl=tr&lr=&id=eQ5x5PrX1yQC&oi=fnd&pg=PP2&dq=Lithium+Ion+Batteries+Fundamentals+and+Performance,p.158,+Wiley-WCH,+Tokyo&ots=E0aBLmQp6D&sig=EUxJXc0xGisXsY1MS66d5NIM6qc&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.tr/books?hl=tr&lr=&id=eQ5x5PrX1yQC&oi=fnd&pg=PP2&dq=Lithium+Ion+Batteries+Fundamentals+and+Performance,p.158,+Wiley-WCH,+Tokyo&ots=E0aBLmQp6D&sig=EUxJXc0xGisXsY1MS66d5NIM6qc&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false). Accessed June 25, 2021.
52. Tarascon, J.M., Guyomard, D., 1994. New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/carbon Li-ion cells. **Solid State Ionics**, **69**(3–4): 293–305.

53. Pu, X., Wang, H., Zhao, D., Yang, H., Ai, X., Cao, S., Chen, Z., Cao, Y., 2019. Recent Progress in Rechargeable Sodium-Ion Batteries: toward High-Power Applications. **Small**, **15**(32): 1805427.
54. Kim, D., Lee, E., Slater, M., Lu, W., Rood, S., Johnson, C.S., 2012. Layered  $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathodes for Na-ion battery application. **Electrochemistry Communications**, **18**(1): 66–69.
55. Xie, Y., Wang, H., Xu, G., Wang, J., Sheng, H., Chen, Z., Ren, Y., Sun, C.J., Wen, J., Wang, J., Miller, D.J., Lu, J., Amine, K., Ma, Z.F., 2016. In Operando XRD and TXM Study on the Metastable Structure Change of  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  under Electrochemical Sodium-Ion Intercalation. **Advanced Energy Materials**, **6**(24): 1601306.
56. Yabuuchi, N., Yano, M., Yoshida, H., Kuze, S., Komaba, S., 2013. Synthesis and Electrode Performance of O3-Type  $\text{NaFeO}_2$ - $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  Solid Solution for Rechargeable Sodium Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, **160**(5): A3131–A3137.
57. 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.
58. 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.
59. Komaba, S., Yabuuchi, N., Nakayama, T., Ogata, A., Ishikawa, T., Nakai, I., 2012. Study on the reversible electrode reaction of  $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  for a rechargeable sodium-ion battery. **Inorganic Chemistry**, **51**(11): 6211–6220.
60. Buchholz, D., Chagas, L.G., Winter, M., Passerini, S., 2013. P2-type layered  $\text{Na}_{0.45}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$  as intercalation host material for lithium and sodium batteries. **Electrochimica Acta**, **110**: 208–213.
61. Sathiya, M., Hemalatha, K., Ramesha, K., Tarascon, J.M., Prakash, A.S., 2012. Synthesis, structure, and electrochemical properties of the layered sodium insertion cathode material:  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . **Chemistry of Materials**, **24**(10): 1846–1853.

62. Lee, H.W., Wang, R.Y., Pasta, M., Lee, S.W., Liu, N., Cui, Y., 2014. Manganese hexacyanomanganate open framework as a high-capacity positive electrode material for sodium-ion batteries. **Nature Communications**, **5**(1): 1–6.
63. Song, J., Wang, L., Lu, Y., Liu, J., Guo, B., Xiao, P., Lee, J.J., Yang, X.Q., Henkelman, G., Goodenough, J.B., 2015. Removal of interstitial H<sub>2</sub>O in hexacyanometallates for a superior cathode of a sodium-ion battery. **Journal of the American Chemical Society**, **137**(7): 2658–2664.
64. Su, D., McDonagh, A., Qiao, S.Z., Wang, G., 2017. High-Capacity Aqueous Potassium-Ion Batteries for Large-Scale Energy Storage. **Advanced Materials**, **29**(1): 1604007.
65. Wu, X.Y., Sun, M.Y., Shen, Y.F., Qian, J.F., Cao, Y.L., Ai, X.P., Yang, H.X., 2014. Energetic aqueous rechargeable sodium-ion battery based on Na<sub>2</sub>CuFe(CN)<sub>6</sub>-NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> intercalation chemistry. **ChemSusChem**, **7**(2): 407–411.
66. Fernández-Ropero, A.J., Piernas-Muñoz, M.J., Castillo-Martínez, E., Rojo, T., Casas-Cabanas, M., 2016. Electrochemical characterization of NaFe<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub> Prussian Blue as positive electrode for aqueous sodium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, **210**: 352–357.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı, Soyadı: Nur ŞAŞMAZ

Uyruğu: TC

### EĞİTİM

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Kimya	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	2015
Y. Lisans	Kimya	Erciyes Üniversitesi	2021

### YABANCI DİL

İngilizce

### YAYINLAR

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler :

1. Şahin A., Şaşmaz N., Taş Y., Patat Ş., Öztürk T., "Electrochemical Properties of novel  $O_3\text{-NaMn}_{5/12}\text{Fe}_{2/12}\text{Ni}_{5/12}\text{O}_2$  as cathode material for sodium ion batteries", the 4th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion (mESC-I)