

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL SÜLFÜR BİLEŞİKLERİNİN
SODYUM İYON BATARYALARDA ELEKTROT
MALZEMESİ OLARAK KULLANILMASI

MEHBARE DOĞRUSÖZ
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2022

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL SÜLFÜR BİLEŞİKLERİNİN
SODYUM İYON BATARYALARDA
ELEKTROT MALZEMESİ
OLARAK KULLANILMASI

MEHBARE DOĞRUSÖZ
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ.DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

GEBZE
2022

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**METAL SULFIDE COMPOSITES AS AN
ELECTRODE MATERIAL FOR SODIUM ION
BATTERIES**

MEHBARE DOĞRUSÖZ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILISOPHY**
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

GEBZE
2022

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07 /07/2022 tarih ve 2022/34 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 02/08/2022 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mehbare DOĞRUSÖZ'ün tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN

ÜYE

:Prof. Dr. Özgül KELEŞ

ÜYE

:Doç. Dr. Ercan ÖZDEMİR

ÜYE

:Dr. Öğr. Üyesi Hasan ŞILDIR

ÜYE

:Prof. Dr. Ayça Meriç HASANOĞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT

Gebze Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür

ÖZET

Sodyum iyon piller, lityum iyon pillerin alternatifi ve tamamlayıcısı olarak görülmektedir. Sodyum iyon piller, sodyum kaynaklarının yerkürede daha eşit dağılması ve daha çok bulunması nedeniyle maliyet açısından avantaj sağlamasının yanı sıra, lityum iyon pillerle benzer performans karakteristiklerine sahip olması bakımından özellikle yenilebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanması konusunda öne çıkmaktadır. Ancak sodyum iyon pillerin ticarileşmesini sınırlandıran bazı engeller bulunmaktadır. En başta gelen sorun ise, sodyum metalinin lityum metaline göre daha büyük iyon yarıçapına sahip olmasına bağlı olarak elektrot malzemesinde meydana gelen hacim genleşmesidir. Ayrıca, ticari lityum iyon pillerinin büyük çoğunluğunda kullanılan grafit anot, tabakalar arası boşluklarına sodyum iyonları yerleşemediği için bu pillerde beklenen performansı sergileyememektedir.

Bu doğrultuda, yürütülen tez çalışmasında metal sülfür anot malzemelerinin geliştirilmesi ve sodyum iyon pillerdeki performansının araştırması yapılmıştır. Anot malzemesi sentezlenirken çevre dostu, tek basamaklı ve hızlı yöntemlerin uygulanması esas alınmıştır. Bu nedenle ilk olarak, bilyalı değirmende SnS fazının elde edilmesi ve karbon ilavesi ile performans değişimi incelenmiştir. Daha sonra aynı faz mikrodalga reaktörde sentezlenmiş ve sodyum depolama kabiliyeti araştırılarak iki sentez yöntemi karşılaştırılmıştır. Mikrodalga reaktörde sentezi yapılan bir diğer metal sülfür ise ZnS fazı olmuştur. Bu bölümde farklı kompleksleştirici ajanların morfolojiye ve elde edilen malzeme miktarının değişimine etkisi ile birlikte sodyum iyon pil performansı incelenmiştir. En son bölümde ise metal organik kafes yapısından elde edilen NiS/C fazının sodyum depolama potansiyeli incelenmiştir. Bu malzemelerin elde edilmeleri için sentez çalışmalarının yanı sıra, farklı bağlayıcı türlerinin birbiri ile kıyaslaması yapılmıştır. Bu bağlayıcı türlerinin farklı performans göstermelerinin sebepleri ise detaylı olarak incelenmeye çalışılmıştır. Son olarak mikrodalga reaktörde sentezi yapılan SnS/C kompozit anot malzemesi seçilmiş ve NVPF katot kullanılarak tam bir sodyum iyon hücresi elde edilmiştir. Bu hücrenin çevrim performansı da incelenerek elde edilen sonuçlar irdelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal sülfür, Kalay sülfür, Çinko sülfür, Sodyum iyon pil.

SUMMARY

Sodium ion batteries generally accepted as alternative or complementary technology of lithium ion batteries. Sodium ion batteries have some advantages due to the the abundance and equal distribution on the earth of sodium resources. Additionally, sodium ion batteries come into prominence in the field of renewable energy storage systems because of their similar performance characteristic with the lithium ion batteries. However, sodium ion batteries have some obstacles in front of the commercialization. In the first row of the problems is the bigger ionic radius of sodium and therefore directly connected volume expansion. In addition, despite the prevalent use of the graphite anode in commercial lithium ion battery systems, it is not suitable for the sodium ion batteries due to the bigger ionic radius of the sodium ion for the graphite interlayers.

Hence, the conducted thesis study, covers the alternative metal sulfide anode development and investigation of their electrochemical performances. During the preparation of the anode materials, the one step, environmentally friendly and less time consuming synthesis procedures were selected. To do so, the first anode performance was investigated by the mechanochemically synthesized SnS phase with and without carbon addition. In addition, the same SnS phase was obtained via microwave assisted polyol route procedure and explored sodium storage capability. ZnS phase was synthesized by the same method as of SnS as an alternative anode material. In that chapter of thesis, different complexing agents were tested to understand the effect on changing morphology and yield of ZnS. In the last chapter, NiS/C phase was derived from gallic acid based nickel containing metal organic framework and examined its sodium storage potential. Besides the different synthesis method of the anode samples, type of binders were compared with each other and were investigated with the details. Finally, SnS/C composite was assembled with the NVPF cathode to demonstrate the rationalization of the full sodium-ion cell.

Key Words: Metal sulfides, Tin sulphide, Zinc sulphide, Sodium ion battery.

TEŞEKKÜR

Bu tezin yapılması sırasında, bilgi ve tecrübelerini aktaran, yol gösteren, her konuda desteğini hiç esirgemeyen değerli hocam Doç Dr. Rezan Demir Çakan'a,

TÜBİTAK 3501 Kariyer Geliştirme Programı kapsamında desteklenen 118M340 numaralı projeye verdiği maddi destekten dolayı TÜBİTAK'a,

Bu projede çalışma fırsatı bulduğum proje yürütücüsü Dr. M. Taha Demirkan'a,

Ayrıca, doktora eğitimin sırasında bursiyer olarak çalışma imkanı bulduğum 119N059 numaralı projeye verdiği maddi destekten dolayı TÜBİTAK'a,

Batarya laboratuvarında birlikte çalıştığım arkadaşlarım; Selin Sarıyer'e, Zeynep Erdöl'e, Burcu Ünal'a, Tutku Mutlu'ya, Şebnem Cingisiz'e, Meral Aydın'a ve Elif Canbaz'a

Aynı laboratuvarında çalıştığım ve mezun olmuş Dr. Elif Ceylan Cengiz'e, Dr. Burcu Dursun'a ve Dr. Burak Tekin'e,

XPS analizlerinin yapılması sırasında yardımcı olan Prof. Dr. Osman Öztürk'e ve Dr. Öğr. Üyesi Ali Ahsen'e,

UV-Vis Spektroskopisi ölçümleri için Gizem Gümüşgöz Çelik'e, FTIR ölçümleri için Nazmiye Çelik'e, BET analizleri için Elif Tüzen'e, XRD analizleri için Adem Şen'e, SEM analizleri için Ahmet Nazım'a,

Eğitim hayatımın her aşamasında mesafelere rağmen her an desteğini yanımda hissettiren annem Selma Bahar'a, babam Emin Bahar'a ve Doğrusöz ailesine,

Ferdi senin için de biraz uzun bir yolculuktu. Ödevler, sınavlar, dersler, deneyler derken ortak olduğun bu süreçte hep yanımda olduğun için sana,

Sevgili Tuna, neredeyse başında bu yolculuğa katıldın ve bana ayrı bir güç kazandırdın. Benden önce mezun oldun☺.Canım oğluma, teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
1.2. Elektrokimyasal Kavramlar	4
2. SODYUM PİLLERİ	8
2.1. Giriş	8
2.2. Katot Malzemeleri	14
2.2.1 Metal oksitler	14
2.2.2 Polianyonik Bileşikler	15
2.2.3 Prusya Mavisi ve Türevi Bileşikler	16
2.2.4 Organik Bileşikler	17
2.3. Anot Malzemeleri	17
2.3.1. Karbon Esaslı Malzemeler	18
2.3.2. Organik Anot Bileşikleri	19
2.3.3. Sodyum- Alaşım Bileşikleri	20
2.3.4. Dönüşüm/Alaşım Bileşikleri	20
2.4. Elektrolit ve Katkı Maddeleri	22
2.5. Bağlayıcılar	23
2.6. Seperatörler	25

3. MALZEME SENTEZ ve KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	28
3.1. Malzeme Sentez Yöntemleri	28
3.1.1. Bilyalı Değirmende Malzeme Sentezi	28
3.1.2. Mikrodalga Reaktörde Malzeme Sentez Yöntemi	29
3.1.3. Metal Organik Kafes Yapıları Kullanılarak Malzeme Sentezi	31
3.2. Malzemelerin Karakterizasyon	32
3.3. Elektrot Filminin ve Test Hücresinin Hazırlanması	32
3.4. Malzemelerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	35
4. BİLYALI DEĞİRMENDE HAZIRLANAN SnS ve SnS/C KOMPOZİT ANOTLAR	36
4.1. Giriş	34
4.2. Deneysel Çalışma	35
4.3. Sonuçlar ve Tartışma	36
5. MİKRODALGA REAKTÖRDE HAZIRLANAN SnS ve SnS/C KOMPOZİT ANOTLAR	54
5.1. Giriş	54
5.2. Deneysel Çalışma	55
5.3. Sonuçlar ve Tartışma	56
6. MİKRODALGA REAKTÖRDE HAZIRLANAN ZnS ve ZnS/C KOMPOZİT ANOTLAR	85
6.1. Giriş	85
6.2. Deneysel Çalışma	87
6.3. Sonuçlar ve Tartışma	88
7. METAL ORGANİK KAFES YAPISINDAN TÜRETİLEN NiS/C ANOT	112
7.1. Giriş	112
7.2. Deneysel Çalışma	113
7.3. Sonuçlar ve Tartışma	115
8. SONUÇLAR	129
KAYNAKLAR	141
ÖZGEÇMİŞ	167
EKLER	168

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
--	--------------------

BET	: Braunner-Emmet-Teller
CV	: Döngüsel Voltametri
EDX	: Enerji dağılımlı X ışınları spektrokopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HR-TEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
MOF	: Metal organik kafes
PVdF	: Polivinil diflorür
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
UV-Vis	: Ultraviyole- görünür ışık absorpsiyon spektrofotometresi
XPS	: X- Işınları Fotoelektron Spektrokopisi
XRD	: X Işınları Kırınım

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Farklı pil kimyalarına ait enerji yoğunluğu değerlerinin kıyaslanması.	7
2.1: Sodyum iyon pilin çalışma prensibi.	14
2.2: Kendi kendini onarabilme mekanizmasının şematik gösterimi.	25
3.1: Bilyalı değirmende SnS fazının elde edilmesi.	29
3.2: Mikrodalga reaktörde SnS ve SnS/C fazının elde edilişi.	30
3.3: Mikrodalga reaktörde ZnS ve ZnS/C fazının elde edilişi.	30
3.4: Azot atmosferinde MOF'tan türetilmiş NiS/C fazının elde edilişi.	31
3.5: Şerit döküm yöntemi ile elektrotun hazırlanması.	33
3.6: Düğme tipi ve Swagelock tipi hücrenin şematik gösterimi.	34
4.1: Saf Sn ve S tozu ile farklı sürelerle öğütülmüş SnS fazına ait X ışınları kırınım testi.	38
4.2: a) 2 saat öğütülmüş SnS fazının X Işını Fotoelektron Spekturumu (XPS) , b) Sn 3d çekirdek seviyesi spektrumu, c) S 2p çekirdek seviyesi spektrumu, d) Kalay, kükürt, 2 saat öğütülmüş SnS ve 20 saat öğütülmüş SnS tozuna ait Fourier Kızılötesi Transfer Spekturumu.	39
4.3: Saf Kalay ve Kükürt tozunun, 1 saat, 2 saat, 5 saat, 10 saat ve 20 saat süreyle öğütülen SnS fazının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü. 2 saat öğütülen SnS fazına ait Enerji Dağılımlı X Işınları Spektrokopisi (EDX).	40
4.4: a) Saf kalay tozu ve Saf sülfür tozu ile 2 saat öğütülmüş SnS ve 20 saat öğütülmüş SnS fazının termogravimetrik analiz sonucu (Argon atmosferinde yapılmıştır.), b) Element haritalama üstten görünüm, c) Element haritalama sülfür, d) Element haritalama Sn.	41
4.5: a) Saf kalay tozu, saf kükürt tozunun ve 2 saat öğütülmüş SnS fazının PVdF bağlayıcı ile hazırlanmış elektrotunun, a) 60 çevrim deşarj performansı kıyaslaması, b) Saf kükürt, saf kalay tozu ile 2 saat öğütülmüş SnS fazının ilk çevrim deşarj kapasitelerinin kıyaslanması.	42

4.6:	2 saat öğütölen SnS fazının döngösel voltametri testi (Not: Tarama hızı 0,1 mV/s, Elektrolit PC içinde çözülmüş 1M NaClO ₄ , %5 FEC eklenmiş.).	43
4.7:	Mekanokimyasal olarak sentezlenen SnS fazının farklı bağlayıcılarla galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı a) ve b) PVdF, c) ve d) CMC, e) ve f) Na-aljinat. (Not: Elektrotlar C/5 hızda 0,05-2V aralığında test edildi.).	45
4.8:	Mekanokimyasal olarak öğütölen SnS fazının farklı bağlayıcılarla C hız testi a) PVdF, b) CMC, c) Na-aljinat, d) C/5 hızdadeşarj kapasitesinin farklı bağlayıcılarla hazırlanan elektrotların kıyaslanması.	46
4.9:	Mekanokimyasal öğütme ile farklı sürelerde elde edilen SnS fazının bağlayıcı türlerine göredeşarj kapasitelerinin kıyaslanması, a) PVdF, b) CMC, c) Na-aljinat. (Not: Tüm elektrotlar C/5 hızda test edilmiş ve 60 çevrim performansı kıyaslanmıştır.).	47
4.10:	Deneyssel ve eşdeğer devre modeli ile birlikte Nyquist eğrisinin farklı bağlayıcılarla, test öncesinde ve C hız testi sonrasındaki değişimi a) Öncesi PVdF, b) C hız testi sonrası PVdF, c) Öncesi CMC, d) C hız testi sonrası CMC, e) Öncesi Na-aljinat, f) C hız testi sonrası Na-aljinat.	48
4.11:	2 saat öğütölen SnS fazının, düşük frekans bölgesinde Z _{Re} ile $\omega^{-0,5}$ arasındaki ilişki a) Na-aljinat, b) CMC, c) PVdF bağlayıcı ile hazırlanan SnS elektrotun öncesinde ve C hız testi sonrasındaki durumu.	49
4.12:	2 saat öğütölen SnS fazının öncesinde ve C hız testi sonrasında bağlayıcı türlerine göre elektrot yüzeyinin görüntüsü a) Na-aljinat, b) CMC, c) PVdF.	50
4.13:	300 °C ve 500 °C’de ısıtılma tabii tutulmuş SnS fazının a) XRD testi sonucu, b) SEM görüntüsü.	51
4.14:	300 °C ısıtılma işlem görmüş SnS fazının a) şarj-deşarj profili, b) çevrim performansı, 500 °C ısıtılma işlem görmüş SnS fazının c) şarj-	52

	deşarj profili, d) çevrim performansı, e) ısıtıl işlem görmemiş ve ısıtıl işlem görmüş SnS fazlarına aitdeşarj kapasitelerinin kıyaslaması.	
4.15:	2 saat öğütülen SnS/MWCNT anot malzemesinin a) şarj-deşarj profili, b) çevrim performansı c) MWCNT ilave edilmiş ve edilmemiş SnS2hBM numunesine aitdeşarj kapasiteleri kıyaslaması.	53
5.1:	Mikrodalga reaktörde sentezlenen SnS ve SnS/C kompozitlerine ait X Işınları kırınım testi sonucu.	59
5.2:	Mikrodalga reaktörde sentezlenen SnS ve SnS/C kompozitlerine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.	60
5.3:	SnS/C 35 kodlu numuneye ait a) genel tarama, b) Sn 3d, c) S2p, d) C1s X ışınları fotoelektron spektroskopisi.	62
5.4:	SnS/C 35 kodlu numuneye ait 10 °C/dk sıcaklık artış hızı ile hava atmosferinde yapılmış termogravimetrik analiz ve TGA analizi sonrasında yapılan XRD testi sonucu.	63
5.5:	SnS/C 35 kodlu numunenin elemental haritalaması ve enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDX).	64
5.6:	SnS/C 35 ve SnS-3a) UV-Vis Absorbans Sonucu, b) Tauc Eğrisi, SnS/C 35 numunesine ait d) BET izotermi, e) BJH adsorpsiyon kolu gözenek boyutu dağılımı.	66
5.7:	SnS/C 35 ve SnS-3 numunesine ait a) FTIR sonucu, b) yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü.	67
5.8	MWCNT'e ait a) X ışınları kırınım testi, b)taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, c) FTIR, d) BET izotermi ve gözenek boyutu dağılımı.	69
5.9:	MWCNT'e ait a) 30 mA/g akım yoğunluğunda galvanostatik şarj-deşarj profili, b) çevrim performansı.	70
5.10:	Farklı mikrodalga süreleri ile elde edilen a-b) SnS-1, c-d) SnS-2, e-f) SnS-3 kodlu numunelere ait galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı. (Not: akım yoğunluğu (C hızı) 36 mA/g, bağlayıcı: Na-aljinat, elektrolit: 1M NaClO ₄ PC - %5 FEC olmuştur.).	71

5.11:	Farklı mikrodalga süreleri ile elde edilen a-b) SnS/C 33, c-d) SnS/C 35, e-f) SnS/C 310 kodlu numunelerin galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı. (Not: C hızı 36 mA/g, bağlayıcı : Na-aljinat, elektrolit: 1M NaClO ₄ PC - %5 FEC olmuştur.).	73
5.12:	a)Farklı mikrodalga süreleri ile elde edilen SnS fazına aitdeşarj kapasitelerinin kıyaslanması, b) SnS/C fazına aitdeşarj kapasitelerinin kıyaslanması. (Not: C hızı 36 mA/g, bağlayıcı : Na-aljinat, elektrolit: 1M NaClO ₄ PC - %5 FEC olmuştur.).	74
5.13:	SnS/C 35 kodlu numuneye ait 0,1 mV/s hızda 0,05-2,0 V aralığında yapılan döngüsel voltametri testi.	75
5.14:	SnS/C 35 kodlu numuneye ait a) farklı akım yoğunluklarında yapılan C hız testi, b) 180 mA/g akım yoğunluğundaki uzun çevrim performansı, c) 100mA/g akım yoğunluğundaki uzun çevrim performansı ve ilk iki çevrime ait şarj-deşarj profili.	77
5.15:	SnS/C 35 kodlu numuneye ait a) C hız testi öncesi ve sonrası empedans spektroskopisi, b) düşük frekans bölgesinde Z_{Re} ile $\omega^{-0,5}$ arasındaki ilişki, empedans spektrumunun c) C hız testi öncesinde fit edilmiş verisi, d) C hız testi sonrasında fit edilmiş verisi, elektrot yüzeyinin C hız testi e) öncesi, f) sonrası SEM görüntüsü.	80
5.16:	SnS/C 35 kodlu numuneye ait a) farklı tarama hızlarında döngüsel voltametri testi, b) $\log(i)/\log(\text{tarama hızı})$ grafiği, c) 1,0 mV/s tarama hızındaki kapasitif katkı oranı, d) tarama hızına karşılık gelen kapasitif ve difüzyon katkı oranları.	83
5.17:	a) NVPF karşı sodyum metali yarım hücreşarj-deşarj profili, 2,0-4,0 V arasında, b) çevrim performansı, c) SnS/C 35kodlu anot-NVPF katot tam hücre şarj-deşarj profili, d) çevrim performansı, e)fiziksel olarak sodyumlanan SnS/C 35kodlu anot, NVPF katot şarj-deşarj profili, f) çevrim performansı, g) elektrokimyasal olarak sodyumlanan SnS/C 35 kodlu anot NVPF katot şarjdeşarj profili, h) çevrim performansı.	85

6.1:	Elde edilen ZnS ve ZnS/C kompozitlerinin X ışınların kırınım testi.	91
6.2:	Elde edilen ZnS ve ZnS/C kompozitlerinin SEM görüntüsü.	93
6.3:	a) ZnS/C-2 kodlu numuneye ait a) 10°C/dk hızla sıcaklığın artırıldığı hava atmosferinde gerçekleştirilen termogravimetrik analiz sonucu, b) TGA sonrası X ışınları kırınım testi (10-90°, 2°/dk tarama hızında).	94
6.4:	ZnS/C-2 kodlu numuneye ait, a) genel tarama, b)Zn2p, c) S2p, d)C1s X ışınları fotoelektron spektroskopisi.	95
6.5:	ZnS/C-2 kodlu numuneye ait elemental haritalama ve enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi.	96
6.6:	ZnS/C-2 ve ZnS-2 numunesine ait a) UV-Vis Absorbans b) Tauc eğrisini göstren grafik, ZnS/C-2 numunesine ait c) BET izotermi, d) BJH gözenek dağılımı.	97
6.7:	ZnS/C-2 ve ZnS-2 numunesine ait a) FTIR, ZnS/C-2 numunesine ait b) yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü.	98
6.8:	Sigma Aldrich marka ZnS tozuna ait a) SEM görüntüsü, b) X Işınları Kırınım Testi.	99
6.9:	ZnS –Sigma Aldrich a) çevrim performansı, b) galvanostatik şarj-deşarj profili.	100
6.10:	Farklı kimyasal katkılarla elde edilmiş a-b) ZnS-1, c-d) ZnS-2, e-d) ZnS-3, f-g) ZnS-4 fazlarına ait çevrim performansı ve galvanostatik şarj-deşarj profili. (Not: C hızı 55 mA/g, bağlayıcı: Na-aljinat, elektrolit: 1M NaClO ₄ PC - %5 FEC olmuştur.).	101
6.11:	Farklı kimyasal katkılarla elde edilmiş a-b) ZnS/C-1, c-d) ZnS/C-2, e-d) ZnS/C-3, f-g) ZnS/C-4 fazlarına ait çevrim performansı ve galvanostatik şarj-deşarj profili. (Not: C hızı 55 mA/g, bağlayıcı: Na-aljinat, elektrolit: 1M NaClO ₄ PC - %5 FEC olmuştur.).	103
6.12:	Farklı mikrodalga süreleri ile elde edilen a) ZnS fazına aitdeşarj kapasitelerinin kıyaslanması, b) ZnS/C fazına aitdeşarj kapasitelerinin kıyaslanması. (Not: C hızı 55 mA/g, bağlayıcı: Na-aljinat, elektrolit: 1M NaClO ₄ PC - %5 FEC olmuştur.).	104

6.13:	ZnS/C-2 kodlu numuneye ait 0,1 mV/s hızda 0,01-3,0 V voltaj aralığında yapılan döngüsel voltametri testi.	105
6.14:	ZnS/C-2 kodlu anot numunesine ait a) farklı akım yoğunluklarında yapılan C hız testi, b) 100 mA/g akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı ve ilk iki çevrime ait şarj-deşarj profili.	106
6.15:	a) ZnS/C-2 kompozitinin C hız testi öncesinde ve sonrasında empedans spektroskopisi, b) düşük frekans bölgesinde Z_{Re} ile $\omega^{-0,5}$ arasındaki ilişki, Empedans spektrumunun c) C hız testi öncesinde fit edilmiş verisi, d) C hız testi sonrasında fit edilmiş verisi, Elektrot yüzeyinin C hız testi e) öncesi, f) sonrası SEM görüntüsü.	109
6.16:	ZnS/C-2 fazına ait a) farklı tarama hızlarında döngüsel voltametri test, b) $\log(i)/\log(\text{tarama hızı})$ grafiği, c) 1,0 mV/s tarama hızındaki kapasitif katkı oranı, d) tarama hızına karşılık gelen kapasitif ve difüzyon katkı oranları.	111
7.1:	Ni gallat MOF ($\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a) kristal yapının şematik gösterimi, b) deneysel (siyah) ve hesaplanan (kırmızı) XRD sonucu, c) kızılötesi spektrumu, d) termogravimetrik analiz sonucu.	116
7.2:	NiS/C kompozitine ait, a) XRD, b) termogravimetrik analiz, c)SEM görüntüsü, d-g) Element haritalaması, h) TEM görüntüsü, i) Yüksek çözünürlük TEM görüntüsü.	118
7.3:	NiS/C kompozitinin a) 850 °C’de termogravimetrik analizi yapıldıktan sonra yapılan XRD sonucu, b) 700 °C’de termogravimetrik analizi yapıldıktan sonra yapılan XRD sonucu.	119
7.4:	NiS/C kompozitine ait XPS Spektrum a) genel tarama, b) Ni 2p, c) S2p, d) C 1s.	120
7.5:	NiS/C kompozitine ait a) N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, b) Horvath-Kawazoe gözenek boyutu dağılımı, c) BJH adsorpsiyon gözenek boyutu dağılımı.	121

7.6:	NiS/C anot döngüsel voltametri testi, tarama hızı 0,1mV/s, b) Galvanostatik şarj-deşarj profili farklı akım yoğunluklarında, c) farklı akım yoğunluklarında yapılan C hız testi, d) 591 mA/g akım yoğunluğunda NiS/C kompozitinin çevrim performansı, e) 1475 mA/g akım yoğunluğunda 500 çevrim boyunca çevrim performansı.	123
7.7:	a) NiS/C kompozitinin C hız testi öncesinde ve sonrasında empedans spektroskopisi, b) düşük frekans bölgesinde Z_{Re} ile $\omega^{-0,5}$ arasındaki ilişki, Empedans spektrumunun c) C hız testi öncesinde fit edilmiş verisi, d) C hız testi sonrasında fit edilmiş verisi, Elektrot yüzeyinin C hız testi e) öncesi, f) sonrası SEM görüntüsü, g) 1475 mA/g akım yoğunluğunda 500 çevrim şarj-deşarj edildikten sonraki elektrot yüzeyi SEM görüntüsü.	126
7.8:	a) Ni-MOF'un azot atmosferinde ısıtılarak işleme tabii tutulması ile elde edilen NiO/C-Ni/C ikili fazına ait a) Çevrim performansı, b) Şarj-deşarj profili, c) X Işınları Kırınım testi.	127
7.9:	Bilyalı değirmende hazırlanan NiS fazına ait a) çevrim performansı ve şarj-deşarj profili, b) X Işınları Kırınım Testi sonucu.	128
8.1:	Bilyalı değirmende 2 saat öğütülerek ve mikrodalga reaktörde 45 dakika sürede öğütülen SnS fazlarının deşarj kapasitelerinin kıyaslaması.	134
8.2:	NVPF katot ile ön sodyumlama yapılmamış, fiziksel kontak ile önsodyumlama yapılmış ve elektrokimyasal olarak önsodyumlama yapılmış NVPF/SnS/C 35 sodyum iyon test hücrelerinin 50 çevrim boyunca deşarj kapasitelerinin değişimi	139

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Farklı pil sistemlerinin kıyaslanması.	11
2.2: Sodyum ve lityum metalinin bazı özelliklerinin kıyaslanması.	13
5.1: Farklı sentez süreleri sonucunda mikrodalga reaktörde elde edilen SnS ve farklı MWCNT miktarları ile elde edilen SnS/C fazlarının miktarı.	58
5.2: SnS/C 35 kodlu anot malzemesinin C-hız testi öncesi ve sonrası tahmin edilen direnç değerleri.	79
6.1: Numune kodu, kullanılan başlangıç tuzları, eklenen diğer kimyasallar ve elde edilen ZnS fazı ve miktarı.(Not: T: Trietanolamin, H: Hidrazin monohidrat).	90
6.2: ZnS/C-2 anot C-hız testi öncesi ve sonrası tahmin edilen direnç değerleri.	109
7.1: NiS/C anot C-hız testi öncesi ve sonrası tahmin edilen direnç değerleri.	125
8.1: Bilyalı değirmende sentezlenen SnS anot malzemesinin literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslanması.	131
8.2: Mikrodalga reaktörde sentezlenen SnS/C 35 kodlu anot malzemesinin literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslanması.	133
8.3: Mikrodalga reaktörde sentezlenen ZnS/C-2 anot malzemesinin literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslanması.	136
8.4: Metal organik kafes yapısından türetilmiş NiS/C kompozit sodyum iyon pili anotlarının kıyaslanması.	138

1. GİRİŞ

Paris İklim Anlaşması uyarınca, küresel ısınmasının 2 °C, hatta 1,5 °C artışla sınırlandırılabilmesi için karbon emisyonlarının bu yüzyılın ortasında sıfırlanması gerekmektedir [1]. Bu sebeple, hem enerji talebinin azaltılması çok önemli bir anahtar unsurdur, hem de karbon yükünün hafifletilmesi amacıyla enerji temininde kabonsuzlaştırma ve ek olarak karbon dioksitin giderilmesinin önemi büyüktür [2]. Özellikle enerji temininin kabonsuzlaştırılması için yenilenebilir enerji kaynaklarının çok daha hızlı bir şekilde, uygun maliyetlerle kullanılması ve yaygınlaştırılması gereklidir [3]. Ancak güneş enerjisi, rüzgar enerjisi ve dalga enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları doğrudan elektrik iletim şebekesini besleyememektedir. Bu nedenle enerjinin en verimli şekilde depolanması, temiz enerji kaynaklarına doğru yapılacak geçiş için merkezi bir birleşen olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu amaçla kullanılan depo sistemlerine genel olarak bakıldığında, mekanik (hidroelektrik santralleri, sıkıştırılmış hava, çarklı (flywheel)), termal depolama (termo-kimyasal, termal duyarlı vb.), kimyasal (hidrojen) ve elektrokimyasal (lityum iyon, kurşun-asit, Na-S piller, akışlı bataryalar (flow), elektriksel (süperkapasitörler), elektromanyetik (süperiletken elektromanyetik depolama) enerji depolama sistemleri gibi sistemlerin kullanıldığı görülmektedir. Bu sistemlerden hidroelektrik santralleri en yaygın enerji depolama sistemi iken, Uluslararası Enerji Ajansı'nın verilerine göre son yıllarda en hızlı yayılım gösteren teknoloji ise lityum iyon pil teknolojisidir [4, 5].

Lityum iyon piller yüksek enerji yoğunluğu (~230 Wh/kg), yüksek enerji verimliliği (%95'ten fazla) ve uzun çevrim ömrü (3000 çevrim boyunca %80 derin deşarj yapabilmesi) ile ön plana çıkmaktadır [6]. Yaygın bir kullanım alanına sahip olan piller, taşınabilir cihazlarda, hibrit ve tam elektrikleştirilmiş araçlarda hatta büyük ölçekli elektrik şebekelerinde depolamada kullanılmaktadır. Diğer bir taraftan da, lityum rezervlerinin sınırlı ve belirli coğrafyalarda bulunması ve yüksek maliyeti uzun vadede kullanımına engel teşkil etmektedir [7]. Sonuçta alternatif olabilecek pil sistemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Bu sistemlerin arasında sodyum iyon piller, sodyumun yüksek miktardaki rezervleri, düşük maliyeti ile birlikte, lityum metale en yakın fiziksel ve kimyasal özellikleri taşıması sebebiyle en çok umut vaat eden sistemlerden biridir [8].

Sodyum iyon pil sistemi aslında lityum iyon pil gibi 1970-1980 yılları arasında çalışılmaya başlanmıştır. Ancak lityum iyon pildeki hızlı ilerlemeler, sodyum iyon pil üzerinde yapılan çalışmaların durmasına sebep olmuştur. Pil bileşenleri sodyum iyon ile lityum iyon pilde aynıdır. Ancak sodyum iyonunun yarıçapının daha büyük olması, elektrot malzemelerinde faz değişimine, taşınım özelliklerinin değişmesine ve ara yüzey oluşmasında farklılıklara sebep olmaktadır. Sodyum iyon piller için, literatürde birçok katot malzemesi raporlanmıştır. Ancak büyük tersinir kapasiteye ve yapısal kararlılığa sahip anot malzemelerinin geliştirilmesi bir engel olarak durmaktadır [9, 10].

Bu tezde ise, metal sülfür grubunda yer alan SnS, ZnS ve NiS yapıları farklı sentez yöntemleri ile sentezlenmiş ve elde edilen kapasitenin yanı sıra, çevrim özellikleri de incelenerek değerlendirilmiştir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Sodyum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmak üzere, farklı sentez yöntemleri ile elde edilmiş kalay, çinko, nikel temelli metal sülfür kompozit anot malzemelerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Tezde üzerinde durulan odak noktalarından en önemlisi, seçilen sentez yöntemlerinin tek basamaklı, kısa süreli ve çevre dostu olmasıdır. Elde edilen anot malzemelerinin detaylı olarak elektrokimyasal testleri yapılmış ve performansı literatürdeki benzer çalışmalarla kıyaslanarak raporlanmıştır.

Metal sülfürler, molibdenit (MoS_2), tungstenit (WS_2), pirit (FeS_2), hazelvudit (Ni_3S_2) ve kalkosit (CuS) gibi zaten doğada mineral olarak bulunan bileşiklerdir. Bu malzemelerin bazı üstün özellikleri, son yıllarda özellikle enerji depolama ve dönüşümü konusunda öne çıkmasına sebep olmuştur [11]. Bu üstün özellikler sıralandığında; i) kolayca kontrol edilebilen morfolojileri, ii) yüksek teorik özgün kapasiteleri [12], iii) mekanik ve termal olarak kararlı olması, iv) M-S bağlarının M-O bağlarından daha zayıf olması nedeniyle dönüşüm reaksiyonlarının daha kolay gerçekleşmesi, v) daha düşük maliyetli olması olarak sayılabilir. Metal sülfürler lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak denenmiş ve iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar esas alınarak, sodyum iyon pillerdeki performansı da araştırılmaya başlanmıştır. Ancak metal sülfürlerin çevrim performansı, sodyum iyonunun nispeten

büyük iyonik yarıçapı nedeniyle hacim genleşmesine uğradığı için zayıftır. Ayrıca elektrokimyasal reaksiyonlarda oluşan ürünlerin elektrolitle etkileşime girmesi söz konusudur. Son olarak elektrolit-elektrot ara yüzeyi oluşumunun gerçekleştiği ilk çevrimde ciddi bir tersinmez kapasite elde edilir, başka bir deyişle ilk çevrime ait kolombik verim düşüktür. Bu problemlerin çözümü için genel olarak uygulanan yöntemler; nano yapının değiştirilmesi, karbon katkısının veya kaplamasının yapılması, elektrolit optimizasyonu, bağlayıcı optimizasyonu, çalışma voltaj aralığının ayarlanmasıdır [12-16].

TiS₂ tabakalı yapısına sodyum iyonunun yerleşebildiği 1976 yılında Newman ve Klemann tarafından gösterilmiştir [17]. Aynı yıllarda MoS₂ bileşiği katot olarak metal lityum pillerde kullanılmış ve Moli Energy şirketinin kurulmasıyla ticari hale getirilmiştir. Bazı güvenlik problemleri ile ilk kez üretilen şarj edilebilir lityum pilleri sınıfta kalmış ve güvenlik tartışmalarıyla birlikte şarj-deşarj çevrim kabiliyetinin sayısını da tartışma konusu haline getirmiştir [18]. Bugüne kadar birçok metal sülfür bileşiği sodyum iyon pillerde kullanılmak üzere araştırma konusu olmuştur. Dolayısıyla bu tezde farklı sentez metotları ile metal sülfür bileşikleri elde edilmiştir. Bu malzemelerle yapılan çalışmalar ise aşağıda özetlenmiştir.

- Bilyalı Değirmende SnS ve SnS/C fazının elde edilmesi

Bölüm 4'te SnS fazının yüksek enerjili bilyalı değirmende sentezi yapılmış ve literatürdeki çalışmalar esas alındığında 2 saat gibi kısa bir sürede elde edilen SnS fazının en iyi performansı gösterdiği ve PVdF, sodyum karboksi metil selüloz (CMC), sodyum aljinik asit adlı bağlayıcılar kullanılarak kapasite kayıplarının önüne geçilmesinde bağlayıcı türünün etkisi araştırılmıştır. Ayrıca MWCNT SnS ile havanda karıştırılmış ve SnS/C fazı elde edilerek kapasite kayıplarına karbon ilavesinin etkisi incelenmiştir.

- Mikrodalga Reaktörde SnS ve SnS/C fazının elde edilmesi

Bölüm 5'te SnS fazı poliol sentez yöntemi ile mikrodalga reaktörde elde edilmiştir. Öncelikle mikrodalga süresinin etkisi incelenmiş ve sonra ise çok duvarlı karbon nanotüp ilavesinin kapasite kayıplarına etkisi araştırılmıştır.

- Mikrodalga Reaktörde ZnS ve ZnS/C fazının elde edilmesi

Bölüm 6'da ZnS fazı poliol sentez yöntemi ile mikrodalga reaktörde elde edilmiştir. Öncelikle mikrodalga süresinin etkisi incelenmiş ve sonra ise çok duvarlı karbon nanotüp ilavesinin kapasite kayıplarına etkisi araştırılmıştır.

- Metal organik kafes yapısından türetilmiş NiS/C fazının elde edilmesi

Bölüm 7’de ise gallik asitin organik bağlayıcı olarak kullanıldığı metal organik kafes yapısından, indirgeyici bir gaz atmosferinde hem karbonizasyon hem de sülfürleme yapılarak elde edilen NiS/C fazının sodyum depolama kabiliyeti araştırılmıştır. Karbonizasyon sırasında gallik asit ısı olarak bozunurken, NiS parçacıklarının etrafını sararak enkapsüle etmiştir.

1.2. Elektrokimyasal Kavramlar

Tez içerisinde yer alan temel elektrokimyasal kavramlar bu bölümde kısaca tanımlanmıştır. Pil içerisinde meydana gelen taşınım olaylarının teorik olarak açıklaması yapılmaya çalışılmıştır.

Gerilim (Voltaj) :Her bir elektrokimyasal hücre iki yarım hücreden oluşur. Her iki yarım hücre arasındaki potansiyel fark, elektronların bir yarım hücreden diğerine akışını sağlar. Elektrokimyasal hücrelerde, bir elektrot yükseltgenirken, diğer elektrot indirgenir ve bu sırada elektriksel olarak bir iş yapılmış olur. Bu doğrultuda voltaj aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$Voltaj (V) = \frac{\text{İş (W)}}{\text{Yük (q)}} = \frac{\text{Joule}}{\text{Coloumb}} \quad 1.1$$

Bir elektrokimyasal reaksiyonun en basit gösterim şekli ile ifade edildiğinde aşağıdaki bir reaksiyon örnek gösterilebilir.



Faraday’ ın elektroliz ile ilgili kanunu esas alındığında yukarıdaki dönüşümde bir mol reaktant için 1 elektron açığa çıktığı varsayıldığında elde edilen yük miktarı aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$q_{el} = nF \quad 1.3$$

Faraday kanunu ele alınarak eşitlik tekrar yazıldığında ise;

$$W_{el} = nFE(V) \quad 1.4$$

Yapılan iş ile Gibbs Serbest enerjisi birbiri ile ilişkilendirildiğinde;

$$W_{el} = -\Delta G \quad 1.5$$

Bu eşitlikler kullanılarak denge halindeki bir elektrokimyasal hücrenin açık hücre gerilimi hesaplaması aşağıdaki eşitliğe göre yapılabilmektedir;

$$V_{OCV} = \frac{-\Delta G}{nF} \quad 1.6$$

Yukarıdaki eşitlikte hücrenin iki kutbu arasında değiş tokuş edilen yükleri, F Faraday sabitini (26 802 Ah) , n x F ise elektrokimyasal reaksiyon sonucunda ortaya çıkan elektriksel yükleri ifade eder.

Elektrokimyasal hücrede tüm reaksiyon tersinir olarak gerçekleşmez. Dolayısıyla da yukarıdaki eşitlikle elde edilen değer deneysel veri ile tam olarak örtüşmez. Yük altındaki bir elektrokimyasal hücrenin gerilim değeri ise, akıma, şarj seviyesine ve bekleme süresine bağlı olarak değişiklik gösterebilir.

Bir elektrokimyasal hücrenin voltajı ise genel anlamda, $E_{hücre} = E^0$ (katot)- E^0 (anot) şeklinde hesaplanır.

Kapasite: Teorik olarak molar pil kapasitesi, Q olarak gösterilir ve aşağıdaki denkleme göre hesaplanır.

$$Q = xnF \quad 1.7$$

Bu eşitlikte x olarak gösterilen değer; seçilen elektrot malzemesinin mol miktarını, n ise mol başına transfer edilen elektron miktarını temsil eder. Elektroaktif malzeme miktarı ise aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$M = xM_r \quad 1.8$$

M elektrokimyasal hücre içerisindeki elektroaktif komponentin ağırlığını, M_r ise moleküler ağırlığını gösterir. Pil kapasitesi mAh/g cinsinden ifade edilir ve yukarıdaki iki eşitlik denkleştirildiğinde aşağıdaki eşitlikteki gibi hesaplanır.

$$C_{spesifik} = \frac{nF}{M_r} \quad 1.9$$

Yukarıdaki eşitlikte kullanılan elektrot malzemesi esas alınarak spesifik kapasite hesabı yapılabilmektedir. Ancak bir tam hücrede aynı hesaplama aşağıdaki eşitliğe göre yapılmaktadır.

$$Tam\ hücre\left(\frac{mAh}{g}\right) = \frac{1}{\left(\frac{1}{Q_a}\right) + \left(\frac{1}{Q_c}\right) + \left(\frac{1}{Q_m}\right)} \quad 1.10$$

Q_a ve Q_c anot ve katot malzemelerine ait spesifik kapasiteye karşılık gelirken, Q_m ise hücre içerisindeki inaktif malzemelerden gelen kapasiteye karşılık gelmektedir [19].

Kolombik Verim (Faraday Verimliliği) %: Kolombik verim, Faraday verimliliği şeklinde de tanımlanır ve genel olarak şarj-deşarj çevrimleri sırasında pilden elde edilebilen ve pile gönderilen elektron miktarının oranıdır.

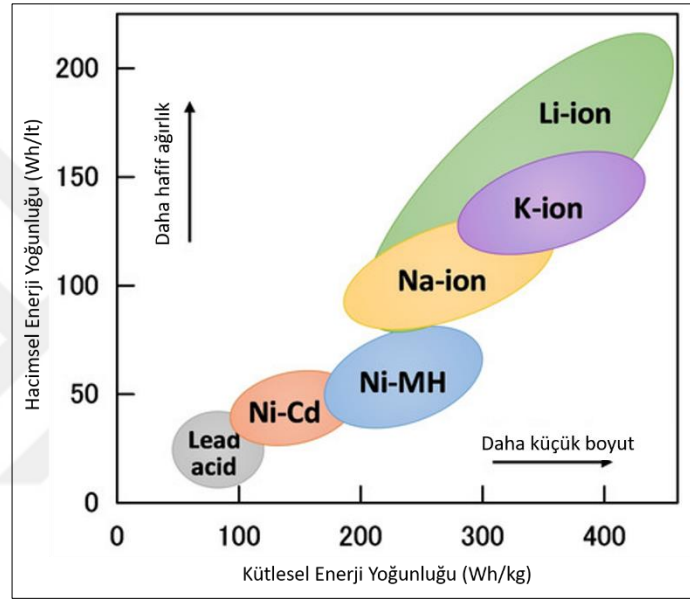
$$Kolombik\ Verim = \frac{Q\ deşarj}{Q\ şarj} \quad 1.11$$

Bu verimlilik hesaplaması için yaygın olan uygulama ise $Q_{deşarj}/Q_{şarj}$ şeklindedir. İdeal durumda elde edilen değerin 1 olması beklenir. Ancak bazı istenmeyen akım kayıpları/artışları nedeniyle bu değer 1'in altında çıkabileceği gibi üzerinde de çıkabilir.

Enerji Yoğunluğu: Enerji yoğunluğu, birim kütle veya birim hacim başına depolanabilen enerji miktarı olarak tarif edilir. Dolayısıyla da birimi Wh/kg ya da Wh/l olarak gösterilir. Aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır [20].

$$En.\ Yoğ.\left(\frac{Wh}{kg}\right) = \frac{Hücre\ Spesifik\ Kapsasitesi\ (C_{sp}) \times Hücre\ Gerilimi\ (V_{hücre})}{1000} \quad 1.12$$

Şekil 1.1’de ise farklı pil sistemlerinin enerji yoğunluğu değerlerinin kıyaslandığı grafik görülmektedir [21] . Sodyum iyon pil sisteminin enerji yoğunluğunun lityum iyon pile kıyasla çok düşük olmadığı ve yapılacak araştırma geliştirme çalışmaları ile erişilebilir enerji yoğunluğu değerine ulaşabileceği öngörülmektedir. Halihazırda lityum iyon pil sisteminde elde edilen maksimum enerji yoğunluğu Tesla tarafından üretilen NCA katot ve Si/C anot ile 300 Wh/kg iken, sodyum iyon pilde ise CATL firması tarafından üretilen Prusya beyazı katot ve sert karbon ile 160 Wh/kg şeklindedir [22].



Şekil 1.1: Farklı pil kimyalarına ait enerji yoğunluğu değerlerinin kıyaslanması.

Güç Yoğunluğu: Güç kavramı, ise birim ağırlık/hacim başına düşen güç olarak tanımlanır ve W/kg ya da W/lt birimi ile gösterilir. Bu değer enerjinin depo edilebilme özelliklerinin tam tersi olarak, ne kadar enerji miktarının pil sisteminden deşarj edilebildiğini gösterir. Bu değer saatler, kumandalar vb. durağan uygulamalar için çok fazla önem taşımazken, elektrikli araçlar gibi farklı hızlarda hareket eden uygulamalar için büyük önem taşımaktadır. Bu kavram C hızı olarak ifade edilen kavramı da kapsamaktadır. Örneğin 1C hızda şarj/deşarj edilen bir pil, uygulanan akım yoğunluğu ile 1 saatte deşarj ediliyor anlamını taşımaktadır.

2. SODYUM PİLLERİ

2.1. Giriş

İklim değişikliğinin insan hayatı ve küresel ekonomi üzerindeki etkilerinin giderek artması düşük karbon ekonomisine geçilmesini bir ihtiyaç haline getirmiştir. Örneğin, elektrik şebekesine aktarılan enerji ile gerçek anlamdan kullanılan enerji miktarının arasındaki fark, enerjinin depolanması yoluyla dengelenmekte ve düşük karbon ekonomisine geçiş için bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle, enerjinin depolanması, hükümetlerin, araştırmacıların, paydaşların ve yatırımcıların dikkatini çeken bir konu halini almıştır [23].

Düşük karbon ekonomisine geçişte enerjinin verimli kullanılması, atık enerjinin geri dönüştürülmesi gibi konuların büyük önem taşımasının yanı sıra, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanması da oldukça önemlidir. Ancak yenilenebilir enerji kaynağı olarak tabir edilen, güneş, rüzgar, dalga enerjisi gibi kaynaklar düzenli ve sürekli değil, rastgele ve aralıklıdır. Enerji depolama araçları ile bu kaynaklar emniyetli ve istikralı bir enerji kaynağı haline getirilebilirler. Enerjinin depolanması kolay değildir. Bu amaçla çok farklı sistemler ve cihazlar araştırmacılar tarafından geliştirilmiş ve halen de geliştirilmeye devam etmektedir. Enerji depolama temelde beş ana gruba ayrılmaktadır; mekanik, kimyasal, elektrokimyasal, elektriksel, termal ve manyetik. Enerji depolama ile ilgili gelişmeler, yenilenebilir enerji kaynaklarının verimli depolanması ve şebeke ile entegrasyonunu sağlamak için gerekli bir ara eleman olması nedeniyle önemlidir.

Elektrokimyasal enerji depolama türleri olarak, bataryalar ve süperkapasitörler bulunmaktadır. Batarya türleri içerisinde ise lityum iyon piller kısa sürede ve esnek kurulum imkânı sunması, parçalı bir sistem oluşu, hızlı bir şekilde tepki verebilmesi ve enerji depolama maliyetinin kW/h başına ideal olması gibi özellikleri ile öne çıkmaktadır [6]. Lityum iyon pil teknolojisi 20. yüzyılda akademik ve ticari anlamda birçok gelişmeyi tetiklemiş ve son teknoloji taşınabilir elektronik cihazların tüm dünyada yaygın bir şekilde kullanımına imkân sağlamıştır [24]. Hatta 2019 yılında bu pil sistemini geliştiren, John Goodenough, Akira Yoshino, Stanley Whittingham Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüşlerdir. Ancak lityum iyon pillerin ticarileştiği 1990 yılından bu yana teknolojisi belli bir olgunluğa erişmiş ve ulaşabileceği en

yüksek kapasite değerine ulaşılsa bile, yeni kullanım alanı olan elektrikleştirilmiş araçlar için menzili sınırlandıran bir unsur haline gelmiştir [25]. Ayrıca üretiminde kullanılan Li, Co ve Ni gibi pahalı elementlerin farklı pil kimyaları/bileşenleri ile yer değiştirmesinin kWh başına ortaya çıkan maliyetin düşürülmesi için önemi giderek artmaktadır. Diğer taraftan, lityum iyon pil sisteminin ötesinde lityum-kükürt ve lityum- hava pil sistemi gibi alternatif sistemlerin vaat ettiği yüksek enerji kapasiteleri ise hem bu teknolojilerin yeterli olgunluğa ulaşması hem de güvenlikle ilgili konuların üstesinden gelinmesini gerekli kılmaktadır.

Bu doğrultuda Li metalinin yerine maliyet açısından daha büyük avantaj sağlayabilecek sulu ve organik elektrolitlerin kullanıldığı sodyum (Na), potasyum (K), magnezyum (Mg) ve çinko (Zn) piller üzerinde araştırmalar ilerlemektedir. Ancak bu elektrokimyasal sistemler arasında en çok öne çıkan sistem, lityum- iyon pil sistemine benzer fiziksel ve kimyasal özellikleri taşıyan sodyum iyon pil sistemidir. [24, 26, 27]. Sodyum iyon pillerin araştırma geliştirme çalışmaları 1970’li yıllara kadar dayanmaktadır.

Sodyum pilleri konusunda yapılan çalışmalar, 1967 yılında Kummer ve Yao tarafından yapılan Na^+ iyonunun $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ içerisinde difüzyonunu gösteren çalışma ile başlamıştır [28]. Daha sonra yapılan çalışmalar iyon difüzyonun artırılması yönünde malzemelerin optimize edilmesi şeklinde ilerlemiştir. Elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak optimizasyonu tamamlanan ve $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ olarak adlandırılan yapı Na-S pillerde elektrolit olarak kullanılmış ve 1960’lı yılların sonunda baş gösteren petrol krizi nedeniyle de Ford Motor şirketi tarafından elektrikli araç bataryası olarak ticari ürüne dönüştürülmüştür [29, 30]. Bu pil 300-350 °C gibi, yüksek sıcaklıkta çalışabilen bir pil olduğu için katı elektrolitin yüksek sıcaklıkta ve reaktif bir ortamda kararlı bir şekilde uzun süre çalışması güvenlik sorunlarına yol açmıştır. Bu nedenle araştırma-geliştirme faaliyetleri devam etmiştir. Bu teknoloji Japon NGK Insulator şirketine satılmış ve şirket 2007 yılında bu sistemi büyük ölçekli enerji depolama sistemi olarak geliştirerek ve piyasaya sürmüştür.

Yüksek sıcaklıkta çalışan Na-S pil sisteminde katolit olarak görev alan eriyik halindeki sülfür, NiCl_2 ile değiştirilerek yeni bir sisteme dönüştürülmüş ve adı Afrika’da üretimi ZEolite Battery Research Africa şirketinin adı kısaltılarak ZEBRA pili olarak ticarileştirilmiştir. Elbette bu pilde de zaman içerisinde bir takım geliştirmeler yapılmış ve pozitif elektrot tarafına NaCl ve AlCl_3 eklenerek reaksiyon

sonunda elde edilen NaCl katısının NaAlCl₄ sıvısına dönüştürülmesi sağlanmıştır. Bu pil yine Na-S pilleri ile gibi 270 °C -350 °C sıcaklıkta çalıştırılmıştır. Çalışma gerilimi Na-S pillerindeki gibi 2,0 V değil 2,6 V olarak elde edilmiştir. Erimiş sodyumun anot olarak kullanıldığı pil sistemlerinde, katolitte kullanılan metal-halojen sistemi değiştirilerek hem çevrim sayısı hem de çalışma gerilimi artırılabilir. İlaveten bu pil sistemlerinde elektrokimyasal tepkimeler sonucunda oluşan katı haldeki ürünler bu tür metal halojen tuzundaki metal ve halojen tipi ile kombinasyonları değiştirilerek çalışma sıcaklığı da düşürülebilir [31].

β -Al₂O₃ katı elektroliti üzerine yapılan çalışmalar yeni bir katı elektrolitin geliştirilmesine de zemin hazırlamıştır. Bu yeni katı elektrolit, sodyumun süper iyonik iletkenliğini sağlayan anlamındaki İngilizce Natrium Super Ionic Conductor kelimesindeki harflerden kısaltılarak NASICON olarak adlandırılmış kristal bir yapıdır. Bu kristal yapı Na_{1+x}Zr₂P_{3-x}Si_xO₁₂ ($0 \leq x \leq 3$) olarak formüle edilen bir katı çözeltilidir. Bu yapının β -Al₂O₃'e göre sinterleme sıcaklığı daha düşüktür, ancak iyonik iletkenliği 300 °C'de aynıdır [32]. NASICON türü katı elektrolitlerde yüksek sıcaklıkta sinterleme yapılması nedeniyle oluşan boşluklar elektriksel direnci düşürmektedir. Bu nedenle cam malzemelerle dolgu yapılması gibi uygulamalarla bu malzemenin tüm katı hal sodyum iyon pillerde ve sodyum hava pillerinde de kullanımına yönelik araştırmalar devam etmektedir [33].

Diğer taraftan Claude Delmas tarafından 1970'li yıllarda NaMO₂ (M=metal) yapıları üzerinde çalışmalar yapılmıştır ve 1981 yılında Na_xCoO₂ kristal yapısında sodyum iyonunun yerleşmesi ile ilgili yaptığı çalışmayı raporlamıştır [34]. Aynı tarihlerde, LiCoO₂ ile elde edilen hücre gerilimi 4,0 V iken Na_xCoO₂ yapısında elde edilen hücre gerilimi ancak 3,5 V'a kadar ulaşabilmiştir [35]. Bu farkın yanı sıra anot olarak lityum veya sodyumun kullanılması sonucu ortaya çıkan dentrit oluşumunun ciddi güvenlik problemlerine yol açtığı görülmüş ve başka bir anot malzemesinin araştırılmasına başlanmıştır. Bu esnada Yazami ve Touzin karbon esaslı malzemelerin lityum iyonunun tabakalar arasına yerleşmesine izin verdiğini gözlemlemiştir. Bu gözlemin ardından Akira Yoshino ilk lityum iyon pili yapmış ve 1990 yılında ticarileşmesini sağlamıştır [36]. Diğer taraftan, aynı karbon yapısına sodyum iyonlarının yerleşmesi ile 10 kat daha az kapasite elde edilebildiği görülmüştür [37]. Elde edilen hücre gerilimi ve anot olarak kullanılabilecek malzemenin bulunamaması gibi sebeplerle sodyum iyon pil sistemi ile ilgili çalışmalar yavaşlamış ve araştırma

geliştirme çalışmaları artık ticarileşen lityum iyon pil sistemi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu durağan dönem 2000 yılında Stevens ve Dahn tarafından yapılan sert karbonun sodyum iyonlarının yerleşebildiği bir malzeme olduğunu gösteren çalışmaya kadar devam etmiş, bu tarihten itibaren yeni bir ivme kazandırmıştır [38]. Bir sonraki dönüm noktası ise Okada vd. tarafından 2006 yılında NaFeO_2 yapısının sodyum iyon pillerde elektrokimyasal olarak aktif olduğunu gösteren çalışma olmuştur [39]. Literatürde yerini alan bu çalışmalardan ve lityum iyon pil üretiminde kullanılan Li_2CO_3 tuzunun fiyatında yaşanan artışlardan dolayı [40], sodyum iyon pil sistemi üzerine yapılan çalışmalar yeniden hız kazanmış, özellikle 2010 yılından itibaren alternatif malzemelerin farklı gruplar tarafından çalışıldığı onlarca rapor yayınlanmıştır [41].

Tablo 2.1: Farklı pil sistemlerinin kıyaslanması.

Pil Türü	YS Na-S	Na-Metal Halojen	Li-iyon	Na-iyon
Firma	NGK/TEPCO	FZ Sonick	SONY, CATL, Samsung, LG Chem, Panasonic	Faradion, Tiamat, HiNa, CATL
Hücre Konfigürasyonu	Na/Beta Alümina/ S	Na/Beta Alümina/ MCl_2	LiCoO_2 / NaPF_6 / EC:DMC / Grafite	Katot*/ NaPF_6 /EC:DE C:PC (1:2:1) / Sert karbon
Çalışma Gerilimi (V)	2,08-1,78	2,58	3,2-3,85	2,3-2,5
Çalışma Sıcaklığı (°C)	300-350	270-350	Oda sıcaklığı	Oda sıcaklığı
Teorik Kapasite	200 Ws/kg	307 As/kg	170 Ws/kg	150 Ws/kg
Çevrim Sayısı	3500-5000	3500-5000	1000-6000	500-4000
Verim	% 80-90	%80-90	> %90	> %90
Bakım İşletme Maliyeti	Yüksek	Yüksek	Düşük	Düşük

* $\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.317}\text{Mn}_{0.317}\text{Mg}_{0.158}\text{Ti}_{0.208}\text{O}_2$ (Faradion firmasının ürettiği katot).

Bu süreçte sodyum iyon pillerin ticarileştiği de görülmüştür. İlk kez ticari sodyum iyon pili 2015 yılında lamine edilmiş set karbon ile $\text{NaFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ katotun kullanıldığı düğme pil şeklinde Sumitomo Chemical Co. tarafından piyasaya sürülmüştür [42]. Daha sonra, FARADION ilk kez kese (pouch) tipi 3Ah pil prototipini üretmiş ve 48 hücreyi bir araya getirerek elde ettiği 418 Wh batarya paketini elektrikli bisiklette güç kaynağı olarak kullanmıştır [43]. İlk ticari 18650

silindirik pil ise CNRS (French National Center for Scientific Research) ve RS2E tarafından yine aynı yıl üretilmiştir. Bu pil teknolojisi yükseltilerek 2-5 kW/kg güç yoğunluğunda ve 5dk 'da şarj olabilen hücreler TIAMAT tarafından çıkarılmıştır. HiNa ise Çin'de $\text{Na}(\text{Cu,Fe,Mn})\text{O}_2$ esaslı katot ile ürettiği pili 2015 yılında açıklamış ve 2019 yılında bu katot malzemesini kullanarak elde ettiği batarya paketini küçük bir elektrikleştirilmiş araca uygulamıştır [44]. Yine 2015 yılında, John B. Goodenough ise Sharp Laboratuvarları ile birlikte Prusya Beyazı ($\text{Na}_{1.92}\text{Fe}(\text{Fe}(\text{CN})_6)$) katotun kullanıldığı pili geliştirmiştir. Bu bilgi ve tecrübe ile birlikte NOVASIS ENERGIES INC şirketi kurulmuş ve 100-130 kW/kg kapasiteye sahip batarya paketi üretilmiştir [45]. NATRON ENERGY ise yine aynı malzeme grubunu hem anotta hem katotta kullanarak sulu elektrolit içeren bir pil sistemini üretmeyi başarmıştır [46, 47]. ALTRIS AB İsveç'te kurulmuş ve FENNAC adı verilen Prusya Mavisi benzeri bir katot malzemesi üretimini gerçekleştirerek, sodyum iyon pil sektöründeki yerini almıştır [48]. 2021 yılı itibarıyla CATL firması, yine Prusya Mavisi benzeri malzemeleri yeniden yapılandırarak gerçekleştirdiği sodyum iyon pil üretimi ile ilgili basın duyurusunu yapmıştır [49]. Gelecek nesil sodyum iyon pillerin geliştirilebilmesi için İngiltere'de bulunan Faraday Enstitüsü tarafından NAXGENNA projesi ise 2021 yılında başlatılmıştır [50].

Sodyum iyon piller, lityum ile benzer özelliklere sahip olduğu için, lityum iyon pillerde kullanılan benzer kimyasal bileşikler denenmiştir. Sodyum yer kabuğunda eşit dağıldığı ve 23600 ppm değerindeki bulunma miktarıyla maliyet anlamında, avantaj sağlamıştır [51]. Öte taraftan lityum iyon pil sisteminde 0 (sıfır) volt değerine yaklaşıldıkça, alüminyum folyo üzerinde lityumun alışımlanması sorunu ortaya çıkmaktadır. Sodyum ise bu voltajda bile alüminyum ile herhangi bir alışım oluşturmamaktadır. Bu nedenle lityum iyon pillerin nakliye öncesinde, güvenlik gerekçesiyle bir miktar şarj edilmesi gerekiyorken, sodyum iyon pillerde böyle bir zorunluluk yoktur. Dolayısıyla da, sodyum iyon pillerde alüminyum folyo hem anot hem de katot için kullanılabilecek bir akım toplayıcı haline gelmektedir [52]. Bakır folyonun alüminyum folyo ile yer değiştirmesi, toplamda hücre ağırlığının da hafiflemesinin yanı sıra hücre maliyetinin azalmasına da katkı sağlamaktadır [53].

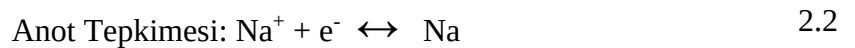
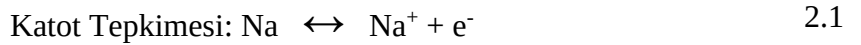
Sodyum iyon piller, umut vaat eden sistemler olmasına rağmen, sodyumun iyonizasyon potansiyelinin, lityuma göre düşük olması nedeniyle sodyum iyon pillerin çalışma gerilimi ve dolayısıyla enerji yoğunluğu da düşüktür. Ayrıca sodyum iyonu

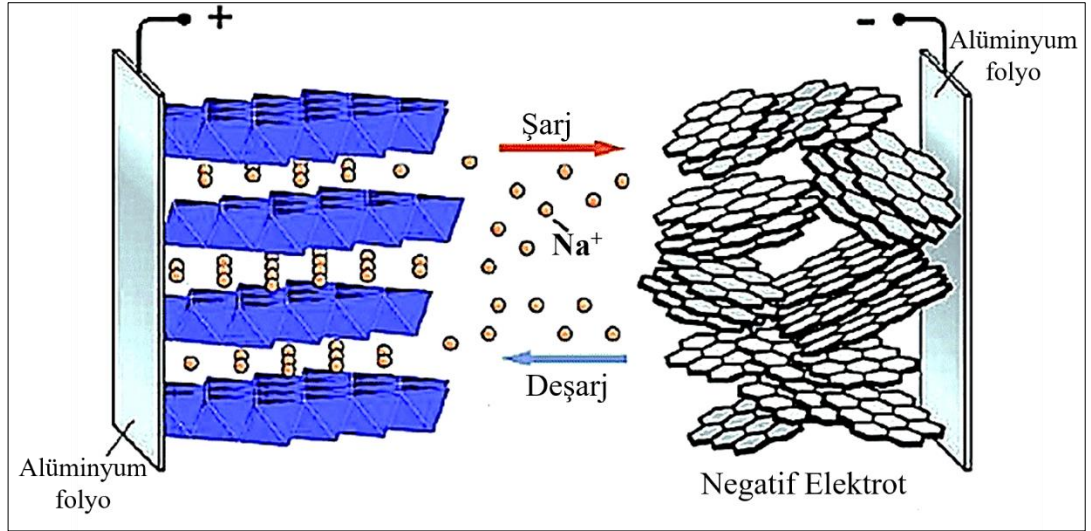
lityum iyonuna göre ağır ve büyüktür. Bu fark, sodyumun katı elektrot içinde difüzyonunun yavaş olmasına ve elektrot yapısında daha fazla hacim genleşmesine sebep olmaktadır [54]. Bu fark, geliştirilecek elektrot malzemelerinde özellikle 3D genişletilmiş difüzyon kanallarının olmasını önemli hale getirmektedir. Bugüne kadar yapılan öngörüler, sodyum iyon pil sisteminin genel olarak yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen elektrik enerjisinin depolanması yönünde bir uygulama alanı bulacağı yönündeydi. Ancak yeni kurulmuş ve gelişme aşamasında olan sodyum iyon pil üreticisi firmalar ürettikleri batarya paketleri ile daha düşük enerji yoğunluğunun yeterli olacağı skuter (scooter) ve küçük elektrikli araçlarda kullanımının yolunu şimdiden açmıştır.

Tablo 2.2: Sodyum ve lityum metalinin bazı özelliklerinin kıyaslanması.

Özellik	Lityum	Sodyum
İyonik yarıçapı	68 pm	97 pm
Atomik ağırlığı	6,94 g/mol	23 g/mol
Standard Hidrojen Elektrot Potansiyeli	-3,4 V	-2,71 V
Kapasite Yoğunluğu	3829 mAh/g	1165 mAh/g
Erime Sıcaklığı	180,5 °C	97,7 °C
Koordinasyon Tercihi	Oktohedral/Tetrahedral	Oktahedral/Prizmatik

Sodyum iyon pil sistemi lityum iyon pil sistemi gibi pil bileşenlerine ve benzer yük aktarım mekanizmasına sahiptir. Şekil 2.1’de pil sisteminin çalışma prensibi gösterilmiştir. Şarj esnasında sodyum katot tarafında iyonlaşır ve katottan anoda doğru aktarılır. Bu esnada sodyum iyonları uygulanan elektrik alanın etkisiyle iyonik olarak iletken olan elektrolitte ilerlerken, elektronlar dış devre boyunca yol alır. Sonuçta sodyum iyonları anodun tabakalar arası boşluklarında tekrar 0 yüklü sodyuma dönüşür. Deşarj esnasında ise aynı tepkime tam tersi şekilde gerçekleşir ve depolanan enerji salınır [55].





Şekil 2.1.: Sodyum iyon pilin çalışma prensibi.

Sodyum iyon pillerin bileşenleri anot, katot, elektrolit, seperatör şeklindedir. İlerleyen bölümlerde, ayrı başlıklar halinde bu bileşenler ve aynı öneme sahip olan bağlayıcılar kapsamlı bir özet olarak ele alınacaktır.

2.2. Katot Malzemeleri

Sodyum iyon pillerde kullanılan pozitif elektrot malzemeleri genel olarak; tabakalı metal oksitler, polianyonik bileşikler, prusya mavisi bileşikler ve organik malzemelerdir [56]. Ancak bu malzemeler sodyum iyonunun yerleşmesi ve ayrılması sırasında meydana gelen yapısal kararsızlıklar nedeniyle kötü çevrim performansı gösterirler.

2.2.1. Metal Oksitler

Kaya tuzu yapısından türetilen tabakalı oksit yapıları genellikle tersinir yerleşme ve ayrılma tepkimelerine uygundur. Bu sebeple aynı lityum iyon pillerdeki gibi katot malzemesi olarak sodyum iyon pillerde de araştırma geliştirme konusu olmuştur [57].

Tabakalı metal oksitler genel olarak Na_xMeO_2 (Me= geçiş metalleri, tekli, ikili ya da çoklu metal içeren yapılar) şeklinde formülize edilir ve sodyum iyon piller için katot malzemesi olarak kullanılır. Bu malzemelerin teorik kapasitesi yüksek (örneğin $\text{O}_3\text{-NaMnO}_2$ için 244 mAh/g), sentez yöntemleri ise oldukça basittir. Genel olarak oksijen tabakalarının tekrarlanan yığınlarına göre $\text{O}_2\text{-}$, $\text{O}_3\text{-}$, $\text{P}_2\text{-}$, $\text{P}_3\text{-}$ şeklinde

sınıflandırılır. Burada belirtilen O ve P sırasıyla sodyum iyonlarının yerleştiği oktahedral ve trigonal prizmatik arayer bölgelerini ifade etmektedir. Kendine özgün kristal yapıları ve yüksek yüzey alanı ile sodyum iyonlarının ayrılması ve yerleşmesi için kısa difüzyon kanallarının oluşmasını sağlar [56, 58].

Bu malzemelerde performansı sınırlandıran engeller incelendiğinde ise elektrokimyasal çevrimler ile birlikte oluşan geri dönüştürülemeyen faz dönüşümleri, hava veya neme maruz kalınması sebebiyle depolamada görülen kararsızlık, yetersiz pil performansı şeklinde sıralanabilir [59].

Tek metal içeren tabakalı oksit yapılarının yanı sıra, iki metal içeren veya çoklu metal içeren tabakalı metal oksitlere kadar birçok malzeme katot olarak sodyum iyon pillerde test edilmiş ve sonuçları literatürde raporlanmıştır. Örneğin Na_xCoO_2 türevi bir malzeme $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ nanokürecik şeklinde üretilmiş ve bu morfoloji değişimiyle olası yan tepkimeler engellenerek, 6C hızda 80 mAh/g kararlı kapasiteyi 300 çevrim boyunca vermiştir [60].

İki metal içeren bir çalışmada ise P2 tipi $\text{Na}_x\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ fazı ötektik olarak oda sıcaklığında sentezlenmiş ve sert karbon anoda karşı test edilerek 50 çevrimde %64 kapasite tutulması ile 182 mAh/g kapasite değerine ulaştığı görülmüştür [61].

Çoklu metal içeren bir diğer çalışmada ise $\text{Na}(\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ fazı farklı üst gerilim değerlerinde test edilerek, faz dönüşümlerinin gerçekleşmediği gerilim değeri tespit edilmeye çalışılmıştır. Sonuçta 4 V üzerinde bitirilen şarj testinden sonra faz dönüşümü olduğu görülmüştür [62].

Sonuçta tabakalı metal oksit yapılarının morfolojisinin, sentez yönteminin, uygulanan elektrokimyasal test parametrelerinin ve farklı metal kombinasyonlarının kapasite artışı veya azalması üzerindeki etkileri hala araştırılmaya devam etmektedir.

2.2.2. Polianyonik Bileşikler

Polianyonik bileşikler genel olarak $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{XO}_4)_n$ ($\text{X} = \text{S, P, Si, As, Mo, V}$ ve $\text{M} =$ geçiş metalleri) olarak formülize edilmektedir. Birçok polianyonik bileşikte, kendilerine özgün bir şekilde XO_4 ($\text{X} = \text{S, P, Si, As, Mo}$ vd.) tetrahedraya bağlanmış kenar-köşe paylaşımlı MO_6 oktahedra içeren yapılardır. Kuvvetli kovalent bağların sayesinde kararlılığı yüksek yapısıyla iyonik iletkenlik kaybı olmadan çalışabilmektedir [63]. Bu malzemelerin karakteristik özellikleri ise, yüksek redox

potansiyeli, yüksek ısıl kararlılık ve düşük elektriksel iletkenlik şeklinde sıralanabilmektedir [64].

NaFePO_4 , lityum iyon pilde kullanılan LiFePO_4 malzemesi ticari olarak kullanıldığı için öne çıkmış polianyonik bir katot malzemesidir. Bu malzemede iyonik yarıçapların farklılığından dolayı iki oktahedral bölge bulunmaktadır. Bu sebeple elde edilen kapasite değeri 154 mAh/g'a ulaşmaktadır.

Diğer bir polianyonik birleşik ise $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ olarak formülüne edilen ve NASICON (Na^+ süper iyonik iletken) yapısında olan kısaca NVP olarak adlandırılan kimyasal yapılardır. NVP/ grafen oksit yapısı elde edildikten sonra yapılan testlerde 0,5C akım yoğunluğunda 118 mAh/g kapasite değeri elde edildiği görülmüştür [65].

$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ bir diğer NASICON tipi yapıya sahip katot malzemesidir. Kristal yapı içerisindeki sıfır-stres çevrimsel kararlılık, düşük maliyet, yüksek ısıl kararlılık ve çevre dostu özellikleri ile de öne çıkmaktadır. Ayrıca yüksek teorik kapasitesi (133mAh/g) ile de üzerinde çalışılan bir malzeme çeşididir [66].

$\text{Na}_2\text{M}_3(\text{PO}_4)_3$ (M=geçiş metali) ise fosfat grubunda yer alan bir diğer malzemedir. Bu malzemenin sodyum iyon pillerde hem anot hem de katot olarak performansı araştırılmıştır. $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ sodyum kobalt demir ortofosfat yapısı katı hal sentez yöntemi ile elde edilmiş, sodyum iyon pillerde test edilmiş ve sonuçta 3. deşarjda 150 mAh/g kapasite değeri elde edilmiştir [67].

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ türü malzemeler NVPF olarak kısaltılır. Bu malzeme sodyum metale göre 3,8 V gerilim değeri elde edilirken, 128,3 mAh/g 'a kadar ulaşan yüksek teorik kapasite elde edilebilmektedir. Bu yapı literatürde ilk kez 2006 yılında, Jerry Barker tarafından raporlandı ve FARADION firmasının ticarileştirdiği sodyum iyon pil konfigürasyonunda katot olarak görev aldı [68].

2.3.3. Prusya Mavisi ve Türevi Bileşikler

Prusya mavisi ve türevi olan bileşikler, $\text{Na}_x\text{PR}'(\text{CN})_6$ şeklinde formülüne edilen kiyasal bileşiklerdir (P ve R' geçiş metallerini ifade etmektedir). Bu kimyasal bileşikler kontrol edilebilen morfolojileri, mükemmel elektrokimyasal ve manyetik özellikleri nedeniyle birçok farklı uygulama içi kullanılmaktadır. Ayrıca açık çerçeve yapısı, redoks tepkimeleri için bolca bulunan aktif bölümleri ve güçlü yapısal kararlılıkları ile büyük bir malzeme grubudur. Bu özelliklerine rağmen bu

malzemelerde yapıda bulunan su molekülü, boşlukları oluşturan yapısal kusurları doldurarak, şarj-deşarj çevrimlerinde hızlı kapasite kayıplarına sebep olmaktadır. Tam hücre haline getirildiğinde ise, anot tarafından kullanılan malzemenin sodyum ile yüklenmiş reaktif bir malzeme olması gerekliliği bir zorluktur. Bu nedenle ticari olarak üretilen FENNAC gibi bazı malzemeler daha kompozit üretim aşamasında tam olarak sodyum ile yüklenirler yani yapıdaki su molekülü sodyum ile yer değiştirir ve Prusya beyazı olarak adlandırılırlar [69, 70].

2.2.4. Organik Bileşikler

Organik katot malzemeleri, çeşitlilik, düşük maliyet, esneklik, güvenlik ve geri dönüştürülebilirlik açısından diğer katot aktif maddelerine göre farklı bir malzeme grubudur. Ayrıca bu malzemeler sodyum iyonunun daha rahat yerleşebileceği geniş gözenekli yapılar olarak da üretilmektedir. Ancak elektrolit içerisinde çevrimler süresince yaşanan çözünmeler bu malzeme grubu için önemli bir problemdir [71]. Aslında organik malzemelerin sodyum iyon pillerde kullanımı yeni bir konu değildir, 30 yıldır üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Şimdiye kadar yapılan araştırmalarda daha çok C = O bağı (karbonil grupları), katkılama ve C=N bağı üzerinde durulmuştur. Kinon bileşikler, karboksilatlar, anhidritler ve polimidleri de kapsayacak şekilde imidler, karbonil grubunda yer alırlar. Tipik olarak kinon yüksek teorik kapasiteye sahiptir. Katkılama yapılan malzemeler yani iletken polimerler, mikrogözenekli polimerler, radikal bileşikler anyonlarla p tipi olarak tersinir katkılanırken, sodyum iyonu ile n-tipi tersinir katkılanırlar. Yüksek gerilim değerlerinde p tipi katkılanma olurken, düşük gerilim değerlerinde n tipi katkılanma reaksiyonu gerçekleşmektedir. C=N bağı içeren organikler ise Schiff esaslı organik bileşikler ve pteridin türevleridir.

Bu malzemelerden bir örneği incelediğimizde ise, kapasite kaybının kademeli olarak meydana gelmesine rağmen diğer katot malzemelerine göre daha yüksek kapasite vaat ettiği düşünülebilir. Calix (4) kinon katot malzemesinde, dört adet kinon molekülü metilen ile bağlanarak C4Q yapısı elde edilmiştir. Çözünmeyi engellemek için biyolojik kökenli karbona tutturulan C4Q molekülü sodyum iyon pillerde katot malzemesi olarak kullanılmıştır. 1C hızda 100 şarj-deşarj çevrimi sonunda 170 mAh/g kapasite elde edildiği görülmüştür [72].

2.3. Anot Malzemeleri

Sodyum iyon pillerde katot malzemeleri üzerinde yapılan çalışmalar hala devam etmektedir. Ancak anot olarak kullanılan malzemelerde karasız bir çalışma performansı görülmesi, sınırlı bir kapasite elde edilmesine ve dolayısıyla da endüstriyel bir ürüne dönüşmesini de engeller [73]. Anotta kapasiteyi sınırlayan iki durum gerçekleşir; i) elektrolitin anot malzemesinin içine difüze olması ve zamanla oluşan bazı yan tepkime ürünlerinin yapıyı bozması, ii) elektrolitin kararlı çalıştığı voltaj aralığı ile anotun çalıştığı voltaj aralığının eşleşmemesi [74]. Bu nedenle anot malzemeleri ile ilgili yapılan araştırma geliştirme faaliyetleri hızlı bir şekilde devam etmektedir. Lityum iyon pillerde denenmiş anot malzemeleri başta olmak üzere, sodyumun iyonik yarıçapı dikkate alınarak geliştirilmiş birçok malzeme anot adayı olarak çalışılmaktadır. Genel olarak anot malzemeleri, karbon esaslı malzemeler, dönüşüm/alaşım tepkimesi gerçekleştiren anotlar, alaşımlanan anotlar ve organik anotlar olarak sınıflandırılabilir [75].

2.3.1. Karbon Esaslı Malzemeler

Karbon esaslı malzemeler, yüksek iletkenlik, düşük maliyet ve çevre dostu bir malzeme olması nedeniyle sodyum iyon pillerde en başta üzerinde çalışılmış malzemelerdir. Bunlara ek olarak düşük çalışma voltajı, hücrenin enerji yoğunluğunun yüksek olması için önem taşımaktadır [76].

Lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılan grafit sodyum iyon pillerde test edildiğinde 35 mAh/g değerinden daha düşük bir kapasite değeri ancak elde edilebilmiştir [77]. Bu doğrultuda grafitin anot olarak kullanılamayacağı ortaya çıkmış ve sebepleri araştırılmıştır. Grafit tabakalarının arasındaki boşluğun 0,37 nm olduğunun bulunmasıyla sodyum iyonlarının tabakalar arasına iyonik yarıçapının büyüklüğü nedeniyle yerleşmediği ortaya çıkmıştır [78]. Ancak 2014 yılında Jache ve Adelhelm tarafından yapılan çalışmada, karbonat bazlı elektrolit, eter bazlı elektrolit ile değiştirilmiş ve sodyum iyonunun grafit içine yerleşerek 1000 çevrim boyunca çalışabildiği ve yaklaşık 100 mAh/g kapasite elde edilebildiği tespit edilmiştir [79]. Diğer taraftan alternatif olabilecek, farklı birçok karbon yapısı üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bunlar; karbon nanotüp, karbon nanofiber gibi tek boyutlu karbon yapıları,

genişletilmiş grafit, indirgenmiş grafen oksit gibi iki boyutlu grafitik karbonlar ve son olarak amorf karbon yapıları olarak sınıflandırılan sert karbon ve yumuşak karbon yapıları ile üç boyutlu karbon yapıları olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu malzemelerde, farklı atomların katkılanması (sülfür, fosfor vb), genişletilmiş ve gözenekli yapıların kullanılması ile kapasite 300 mAh/g değerine kadar ulaşabilirken, çevrim performansının yetersiz oluşu nedeniyle çalışmalar hala sürdürülmektedir [80].

Son olarak çözelti plazma sinterleme tekniği ile sadece pridin çözeltisi kullanılarak elde edilen N- katkılı karbon sodyum iyon pillerde denenmiş ve 11.000 çevrim boyunca kararlı olarak 110 mAh/g kapasiteye 100 mA/g akım yoğunluğunda ulaşılabilmiştir [81].

Karbon esaslı malzemelere farklı bir atomun (bor, azot, fosfor, sülfür vb.) katkılanması kapasite artışı için uygulanan bir diğer stratejidir. Bu elementler içerisinde en çok üzerinde çalışılanlar azot ve sülfürdür. Her ikisi de sodyum iyonlarının adsorpsiyonunu artırırken, aynı zamanda aktif sodyum tutulma noktalarını dolayısıyla da kapasiteyi artırmaktadırlar. Ancak fosforun doplanması ile sodyumun adsorplanması daha çok artmaktadır. %30 oranından daha fazla fosfor katkılanmış karbon anot malzemesinin 1500 çevrim boyunca 1 A/g akım yoğunluğunda 307 mAh/g kapasite verdiği görülmüştür [82].

Karbon nanotüpler ise genel olarak yüksek mekanik dayanımı, yüksek yüzey alanı, yüksek iletkenliği, esnekliği ve kimyasal kararlılığı ile birçok anot ve katot malzemesinde belirli oranlarda kullanılmıştır. Birçok anot ve katot malzemesi düşük elektriksel iletkenliği nedeniyle yeterli sodyum depolama kabiliyetine ulaşamamıştır. Bu nedenle karbon nanotüp yapısı tek başına anot olarak değil, katkılanarak anot malzemelerinin sodyum iyon depolama kabiliyetini geliştirmek için üzerinde çalışmaların devam ettiği bir malzemedir [83].

2.3.2. Organik Anot Bileşikleri

Organik anot malzemelerinin kullanılması, birden fazla elektronun ortaya çıktığı redoks tepkimelerinin gerçekleşmesine olanak sağlayan, düşük maliyetli, esnek ve sürdürülebilir “yeşil pillerin” üretilmesi için büyük bir ilgi odağı olmuştur. Anot olarak kullanılan organik malzemeler ise üç şekilde sınıflandırılmaktadır; i) Schiff esaslı polimerler, ii) poliamitler ve polikinonlar (C=O bağı içerdiği için) , iii) konjuge

polimerler, iv) biyolojik malzemelerden türetilenler, v) azo (N=N) malzemeler, vi) radikaller gibi iletken polimerlerdir [75].

2.3.3. Sodyum-Alaşım Bileşikler

Sodyum ile alaşım yapan elementler genellikle IV-A ve V-A grubunda yer alan Ge, Si, Sn, Sb, P vb elementlerdir. Burada belirtilen elementlerden Si ve P metal değildir. Bu malzemeler sodyum ile zengin kompleksler oluşturabilmektedir. Ancak bu malzemelerde de meydana gelen yüksek hacim genişmesi, çevrim kabiliyetinin kötü olmasına ve kısa sürede kapasite kayıplarının ortaya çıkmasına sebep olmaktadır [84].

Yukarıda örneklenen alaşım elementlerinden Si ve Sn doğada Ge'dan daha bol bulunması ve Pb'den daha az toksik olması nedeniyle en çok tercih edilebilecek malzemelerdir. Si ise 954 mAh/g kapasite değeri ile en yüksek teorik kapasiteyi vaat etmektedir. İkinci en yüksek teorik kapasite değeri ise 847 mAh/g ile Sn'a aittir.

Sn lityum iyon pillerde anot olarak, 2012 yılında SONY tarafından üretilen Nexelion pillerde başarıyla kullanılmıştır. İlk kez 2011 yılında yapılan yayınla sodyum iyon pillerde anot olarak performansı test edilmiştir. 2012 yılında test hücresi yapılırken meydana gelen faz dönüşümlerinin incelendiği TEM analizlerinde amorf NaSn_2 ile başlayan dönüşümün sırasıyla tek kristal faz olan Na_9Sn_4 , Na_3Sn ve son olarak $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ olarak gerçekleştiği bulunmuştur. Sodyum ile oluşturduğu yapılar iyice analiz edildikten sonra %420 oranında hacim genişlemesine uğradığı ortaya çıkmıştır. Bu zorluğu aşmak için eter esaslı elektrolit kullanımı, farklı bağlayıcılarla elektrot filminin hazırlanması, SnSb ikili metal alaşımları ile anot malzemesinin elde edilmesi, bir karbon türevi ile katkılama gibi stratejiler izlenmiştir [85, 86]

2.3.4. Dönüşüm/Alaşım Bileşikleri

Anot malzemelerinde dönüşüm-alaşım reaksiyonlarının birlikte meydana geldiği malzemeler genel olarak A_xC_y (A= geçiş metallerini temsil eder, C= O, S, P, F, Te, Se gibi elementleri temsil eder.) Bu malzemelerde, iki tür reaksiyon şarj ve deşarj esnasında meydana gelir. Böylece birden fazla elektron iletimi gerçekleşir ve yüksek bir teorik kapasite elde edilir. Geçiş metallerinin sülfürleri, oksitleri, nitrürleri ve

fosförleri gibi geniş bir malzeme grubu, bu bileşikleri oluşturur. Fakat düşük ilk kolombik verim, meydana gelen yüksek hacim genleşmesi nedeniyle çevrim performansının düşük olması gibi bazı dezavantajları vardır [87].

Metal kalkojenitler olarak da adlandırılan bu malzeme grubunda, yüksek kapasite elde edilmesinin nedenleri; i) alkali iyonlarının bu yapılar içerisinde zayıf Van der Waals bağları nedeniyle hızlı difüze olması, ii) geniş yüzey alanına sahip olması nedeniyle aktif alanların bolluğu ile alkali iyonların karşılaşması olarak sıralanabilir [88].

Bu tezde ise metal sülfür grubundan malzemeler sentezlenmiş ve elektrokimyasal performansı araştırılmıştır. Metal sülfürler, açık kristal yapıları ile sodyum depolama kabiliyeti yüksek olan malzemelerdir. Bu açık yapı sayesinde, sodyum iyonunun yerleşip ayrıldığı sırada meydana gelen yapısal stresler daha azdır ve dolayısıyla da mekanik kararlılığı daha iyidir. Metal oksit benzerlerine göre, deşarj sonunda oluşan Na_2S yapısı Na_2O yapısına göre daha iletkendir. Ayrıca M-S bağları, M-O bağlarına göre daha zayıf olduğu için dönüşüm reaksiyonları daha hızlı gerçekleşmektedir. Metal içeriği nedeniyle şarj ve deşarj esnasında sodyum ile alaşımlama reaksiyonu gerçekleşiyorken, sülfür ile de dönüşüm reaksiyonu gerçekleşmekte ve birden fazla redoks tepkimesi meydana geldiği için teorik kapasitesi, karbon esaslı malzemelere göre yüksektir. Metal sülfürler, tek metal içerebildiği gibi, birden fazla metal de içerebilmektedir. Birden fazla metal içermesi sayesinde daha fazla redoks reaksiyonu meydana gelmesinin yanı sıra, elektriksel iletkenliğin artışıyla daha yüksek kapasite de elde edilebilmektedir [16, 89].

Yukarıda belirtilen avantajlarına rağmen, metal sülfür malzemelerde de aşılması gereken zorluklar bulunmaktadır. Örneğin, SnS malzemesi ele alındığında, devam eden şarj-deşarj çevrimleri boyunca partiküller tozlaşarak dağılmakta ve akım toplayıcı ile bağımlı koparak, elektriksel iletkenlik kaybına uğramaktadır. Ek olarak partiküllerin morfolojisi ilk çevrimden itibaren derin deşarja bağlı olarak değişmekte ve bu değişim ileryen çevrimlerde yavaş yavaş devam etmektedir. Bu tersinmez dönüşüm şarj-deşarj arasındaki kinetik mekanizmayı etkilemektedir. Yeni fazın reaksiyon potansiyeli ile eski fazın reaksiyon potansiyeli arasındaki fark, bağların kırılması için gerekli olan enerji miktarını da değiştirmektedir. Sonuçta, özellikle tabakalı metal sülfürler için, beklenen reaksiyonlar faz değişimleri/dönüşümleri nedeniyle engellenmektedir. Ayrıca polisülfitlerin oluşması ve çözünmesi nedeniyle

oluşan kapasite kayıpları, düşük reaksiyon verimi ve kararsız çevrim performansına sebep olmaktadır. Üstelik, aktif malzemenin eş zamanlı kaybı sonucu yüksek reaktifliğe sahip polisüfitler karbonat esaslı elektrolit ile karşı elektrota taşınabilir ve ekleme ya da yer değiştirme reaksiyonu ile tiyokarbonatların oluşmasına sebep olabilir. Son olarak elektrolitin elektrot yüzeyinde çözünmesi ile arayüzey oluşur, aktifleşme meydana gelir ve bu süreçte sodyum iyonlarının bir kısmı kaybolur. Aktifleşme ise elektrot malzemesinin tozlaşması veya amorf hale gelmesinin kaynak olduğu bir dizi faktör tarafından yeniden düzenleme ile yönlendirilir. Bu sorunların üstesinden gelmek için izlenen stratejiler ise, elektrot olarak kullanılacak aktif malzemenin morfolojisinin en ideal durumda olması, hibrit kompozitlerin eldesi, kristal kafesinde yapılacak bir takım değişiklikleri içeren çalışmalarla birlikte çalışma geriliminin optimizasyonu, elektrolit seçimi ve bağlayıcı seçimi şeklindedir [90-92].

2.4. Elektrolitler ve Katkı Maddeleri

Elektrolit ise bir diğer önemli bileşendir ve her iki elektrotun arasındaki kimyasal dönüşümleri kontrol ederken, aynı zamanda elektrokimyasal performansı etkiler. Elektrolit genel olarak iyon iletken özellik gösterirken, elektriksel olarak yalıtkan özelliğe sahiptir. Birçok organik sıvı elektrolit ticari olarak enerji depolama sistemlerinde kullanılır ancak bu organik malzemeler, sızdırma, elektrot elektrolit ara yüzeyinde korozyon oluşması, uçuculuk, yanıcılık ve fazla ısınma problemleri nedeniyle oldukça fazla sorun çıkarmıştır [93].

İdeal olarak bir elektrolitten beklenen performans kriterleri ise; i) düşük viskozite, ii) yüksek iyonik iletkenlik, iii) geniş bir voltaj aralığında kararlı çalışabilme, iv) iyi termal kararlılık, v) toksik olmama şeklinde sıralanmaktadır. Örneğin düşük iyonik iletkenliğe sahip ya da viskozitesi yüksek bir elektrolitte özellikle yüksek akım yoğunluklarında ya da düşük sıcaklıklarda yapılan testlerde çevrim performansı da düşürmektedir. Ayrıca elektrolitin elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşirken, yan ürünlere dönüşmemesi de istenmektedir, bu durum kararsız bir elektrot elektrolit ara yüzeyinin oluşmasına ve dolayısıyla da yavaşlayan aktarım süreçleri ile birlikte daha yüksek polarizasyona ve yük taşınamamasına sebep olmaktadır. Sonuç olarak ticari sodyum iyon pil için seçilen elektrolit, doğru tuz ve çözücü organik sıvı kombinasyonu olmalıdır [94].

Sodyum iyon pillerde elektrolit çeşitleri; i) organik elektrolitler, ii) iyonik sıvılar, iii) sulu elektrolitler, iv) katı polimer elektrolit ve v) inorganik katı elektrolitler olarak sınıflandırılır. Bu elektrolit çeşitleri arasında en çok eter ve ester esaslı organik elektrolitler, yüksek iyonik iletkenliği ve hem seperatörü hem de elektrotu ıslatabilirliği gibi özellikleriyle tercih edilmiştir.

Yukarıda yapılan sınıflandırmada en çok üzerinde çalışılan organik elektrolitler, tezde kullanılan elektroliti de kapsamaktadır. Genel olarak organik elektrolitler ester ve eter esaslı olmak üzere kendi için de ikiye ayrılmaktadır.

En çok kullanılan ester esaslı elektrolitlerde halkalı esterler (propilen karbonat (PC) ve etilen karbonat (EC)) ve düz zincir esterler (etil metil karbonat (EMC), dimetil karbonat (DMC), dietil karbonat (DEC)), başı çekmektedir. Bu kimyasalların yanı sıra eter esaslı 1,3 dioksalan (DOL), dimetoksiethan (DME), dietilen glikol dimetil eter (DEGDME), tetra glikol dimetil eter (TEGDME) bileşikler de yaygın olarak kullanılan elektrolit çözücüleridir. Bu çözücüler tek başlarına kullanılabildiği gibi, belli oranlarda birbirleri ile karıştırılarak da elektrolit çözeltisini hazırlamak için kullanılabılırler [95].

Organik çözücülerde çözülerek elektrolit elde edilmektedir. Bu amaçla kullanılan sodyum tuzları ise sodyum trimethanosulfonat (NaTfO), sodyum perklorat (NaClO_4), sodyum bistrifloromethanosulfannatimit (NaTFSI), sodyum hekzaflorofosfat (NaPF_6), sodyum bistriflorosulfonilimit (NaFSI) gibi sıralanabilir. Bu tuzlardan ısıl kararlılığı en yüksek olan tuz NaClO_4 olmasına karşın, patlayıcı olması nedeniyle yaygın kullanılmamaktadır. Diğer taraftan NPF_6 ise suya ve neme karşı duyarlı olması nedeniyle, NaTFSI ve NaFSI ise alüminyumun korozyona uğramasına sebebiyet verdiği için beklenen performansı karşılamamaktadır. Bu doğrultuda, sodyum 4,5-disiyano-2- triflorometil imidazolat (NaTDI), sodyum 4,5-disiyano-2-pentafloroetilimidazolat (NaPDI), sodyum diflorookzaloborat (NaDFOB), sodyum bisokzaloborat (NaBOB) tuzlarına ait yapılan denemeler mevcuttur [8].

Elektrolitlerin performansını geliştirmek için bazı katkı maddeleri de kullanılmaktadır. Bu malzemeler ise 3 farklı kategoride değerlendirilmektedir. Birinci kategori elektrot-elektrolit arayüzeyinde film oluşturan floroetilen karbonat (FEC), vinil karbonat (VC) vb. kimyasalları kapsayan ve elektrotun çözünmesini engelleyen malzemelerdir. Bir diğer elektrolit katkısı ise yanmayı geciktiren özellik gösteren kimyasallardır. Bu malzemeler trimetil fosfat (TMP), trietil fosfat (TEP), dimetil metilfosfanat (DMMP),

etoksipenta florosiklofosfazen (PFPN) vb. ‘dir. Üçüncü grupta ise aşırı şarj olmayı engelleyen benzofenon (BP) gibi kimyasal bileşikler yer almaktadır [8] .

2.5. Bağlayıcılar

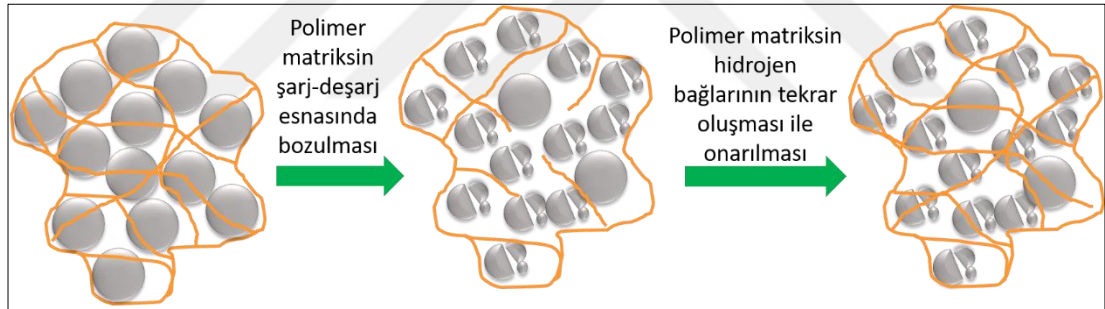
Tipik olarak pillerde kullanılan elektrot malzemeleri, elektrot olarak görev yapan aktif malzemenin, iletkenliği artırmak için kullanılan karbon kaynağı ve bir bağlayıcı ile karıştırılıp, bağlayıcıyı çözen bir çözücü kullanılarak çamur haline getirilmesi ile hazırlanır. Elde edilen çamur alümiyum veya bakır akım toplayıcının üzerine ince film halinde sürülür ve kurutulur. Bağlayıcı olarak kullanılan malzemeler elektrokimyasal olarak inaktif özellik gösterir ve bu nedenle olabildiğince düşük miktarlarda kullanılmaya çalışılır. Bağlayıcı, aktif malzeme partiküllerini bir arada tutmakla ve akım toplayıcı üzerinde sabitlemekle görevlidir. Sodyum iyon pillerde kullanılan bağlayıcılar, poliviniliden florit (PVdF), sodyum karboksi metil selüloz (CMC), sodyum aljinik asit (Na-aljinat), poliakrilik asit (PAA), polivinil alkol (PVA), poliimit (PI), poliakrilo nitril (PAN), poliüretan (PU), politetrafloro etilen (PTFE)’dir [96-98].

Bağlayıcılardan beklenen performans kriterleri ise i) geniş bir sıcaklık aralığında bağlanma kuvvetinin korunması için üstün ısı özelliklere sahip olması, ii) esneklik, elastikiyet, çekme mukavemeti, çekme veya sıkıştırma esnasında yapışma özelliklerini kaybetmeyeceği derecede üstün mekanik özelliklere sahip olması, iii) elektrolitle etkileşime girmeyerek şişme veya bozunmaya uğramaması, iv) elektrot-elektrolit ara yüzeyinin oluşmasını destekleyebilmesi, v) elektrokimyasal performansı destekleyecek şekilde yeterli iyonik kanallara sahip olabilmesi, vi) çözücüde iyi dağılması, çözünmesi ve elektrot partiküllerinin kümelenmesine sebep olmadan iyi sarması, vii) yüksek voltaj aralığında, farklı çözücülerde iyi bir elektrokimyasal/kimyasal kararlılık göstermesi, viii) ucuz olması, çevre dostu olması ve kolay hazırlanabilmesidir [99].

PVdF zayıf Van –der Waals bağları ile elektrot parçacıklarını kavrarken, bu zayıf etkileşim nedeniyle hacim genleşmesine uğrayan malzemelerde zayıf çevrim performansının görülmesine sebep olur. Ayrıca elektrolit ile etkileşime girerek şişer ve elektrotu bağlama kabiliyetini kaybeder. Ayrıca çözücü olarak kullanılan N-metil prolidon çözültisi toksik olması ve yüksek fiyatı nedeniyle de bir dezavantaj oluşturmaktadır [100]. Dolayısıyla farklı bağlayıcıların performansı birçok pil kimyası

için denenmiş ve raporlanmıştır. Sentetik bağlayıcıların yanı sıra suda çözünen Na-aljinat, CMC, Kitosan gibi biyolojik kökenli polimerik malzemeler de bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

Kendi kendini onarabilen (self-heal/self repair) bağlayıcılarla ilgili de birçok çalışma literatürde yer almıştır. Kendi kendini onarabilen bu malzemeler yapı içerisinde bolca bulunan dörtlü hidrojen bağlarının kırılması ve yeniden kurulması sayesinde bu özelliği sergileyebilmektedir. Bu malzemelerde bu özellik polimerin sahip olduğu fonksiyonel gruplarla ilişkilendirilmektedir ve bu bağların yeniden oluşabilmesi için gerekli enerji ihtiyacı yüksek değildir [101]. Örneğin bu tür bir bağlayıcı kullanıldığında bağlar Şekil 2.1’de gösterildiği gibi temsili olarak kırılır ve polimer zinciri boyunca bulunan karboksil grupları sayesinde hidrojen bağları yeniden kurulur [102]. Bu bağların yeniden oluşabildiği Na-aljinat ve CMC türü bağlayıcılar da sodyum iyon pillerde kapasite kayıplarının engellenmesi için denenmiş ve olumlu etkileri literatürde raporlanmıştır [103].



Şekil 2.2: Kendi kendini onarabilme mekanizmasının şematik gösterimi.

2.6. Seperatörler

Seperatörler anot ile katot arasında doğrudan bağlantı kurulmasını engelleyerek kısa devreyi de engelleyen malzemelerdir. Yakıt pili, kapasitör vb. birçok sıvı elektrolit içeren elektrokimyasal sistemde kullanılmaktadır. Genel olarak, pillerde kullanılan seperatörlerde beklenen özellikler, kısa devreyi engellemesinin yanı sıra, elektrolit içerisinde bulunan sodyum iyonlarının seperatör yüzeyinin tümünde homojen olarak geçişini sağlayabilmesi ve elektriksel olarak yalıtkan olmasıdır. Ayrıca seperatör kimyasal olarak kararlı ve inert olmalı, dolayısıyla da elektrolit ve

elektrot malzemeleri ile bir etkileşime girmemelidir. Aynı zamanda elektrot malzemelerine karşı dayanıklı ve delinmeyecek mekanik özelliklere sahip olmasının yanı sıra pil içerisindeki sıcaklık değişimlere karşı ısı dayanımı yüksek ve gözenek boyutu 1µm'den küçük olmalıdır. İslanabilirlik özelliklerinin de kullanılan elektrolit ile uyumlu olması beklenmektedir [104].

Ticari pillerde poliolefinler yani polipropilen, polietilen gibi seperatörler pazarda yaygın olarak kullanılan malzemelerdir ve birinci nesil olarak tarif edilmektedir [105, 106]. Diğer seperatörler ise; dokumamış organik malzemeden üretilenler ve diğer gözenekli malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır. Ayrıca biyolojik esaslı bazı polimerlerde (lignin, selüloz vb.) pil sistemlerinde seperatör olarak denenmiştir. Seperatörlerin performansını daha da iyileştirmek için kullanılan yöntemler ise i) yüzeyinin modifiye edilmesi, ii) morfoloji optimizasyonu ve iii) tabaka-tabaka kompozit haline getirmek şeklinde sıralanabilir[107]. Seperatörlerle ilgili yapılan çalışmalar ise, pil güvenliğini ve hücre performansını artırmak üzerine odaklanmıştır. Poliolefinlere (PP, PE) fonksiyonel grupların bağlanması veya seramik/polimer kaplamaların yapılması ile performansının artırılması için çalışmalar sürdürülmektedir. Diğer taraftan ek fonksiyonlara sahip olan diğer doğal ve sentetik polimerlerle ((poliimit (PI) vb.), poliviniliden florit- hekzafloropropilen (PVdF-HFP), selüloz vb.) ilgili de çalışmalar genişletilmiştir. Bu sayede iyonların geçtiği kanallarının bloke olmaması, geliştirilmiş arayüz uyumluluğu (homojen iyon akışının gerçekleşebildiği, ıslanabilirlik özelliklerinin daha iyi olduğu) , ısı olarak bozunmanın engellendiği (thermal run away) ile pil güvenliğinin artırılması gibi amaçlara ulaşılması hedeflenmiştir [105].

Lityum iyon pillerde kullanılan seperatörlerdeki ilerlemeler yukarıda kısaca özetlenmiştir. Sodyum iyon pil sistemi benzer olduğu için araştırma çalışmaları lityum iyon pillerle aynı eksende ilerlemiştir. Sodyum iyon pillerde elektrolit için kullanılan sodyum tuzlarının çözünürlüğü düşük olduğu için polaritesi daha yüksek çözücüler kullanılmaktadır. Bu nedenle kullanılan seperatörün elektrolit ile uyumu lityum iyon pile göre daha büyük önem taşımaktadır. Whatman cam fiber seperatör yaygın olarak deneysel amaçlı yapılan test hücrelerinde kullanılmaktadır. Ancak yüksek fiyatı ve düşük mekanik dayanımı nedeniyle ticari olarak büyük ölçekli üretim için kullanılamamaktadır. Poliolefinler ise elektrolit tarafından yeterince ıslatılamadığı için sodyum iyon pillerde istenen performansı sağlayamamaktadır. Bu doğrultuda yeni

seperatörlerin geliştirilmesi gereklidir [108]. Casas vd. tarafından karboksi metil selüloz ve hidroksietil selüloz çapraz bağlı seperatör $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}$ pilinde denemiş ve poliolefin ve cam fiber seperatörün performansını aşmıştır [109]. Zhu vd. ise selüloz asetat membran üzerine ZrO_2 kaplayarak Na/ sert karbon yarım hücresinde denemiş ve $\sim 280 \text{ mAh/g}$ kapasite değeri elde etmiştir [110]. Coustan vd. ise PVdF(Poliniliden florit)- HFP (hekzafloropropilen)- SiO_2 fiber seperatörü kısaca EHS olarak adlandırmış ve NVPF/sert karbon tam hücresinde denemiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre Al_2O_3 kaplı PP, selüloz kaplı seperatöre göre daha iyi sonuç vermiştir [111].



3. MALZEME SENTEZ ve KARAKTERİZASYONU YÖNTEMLERİ

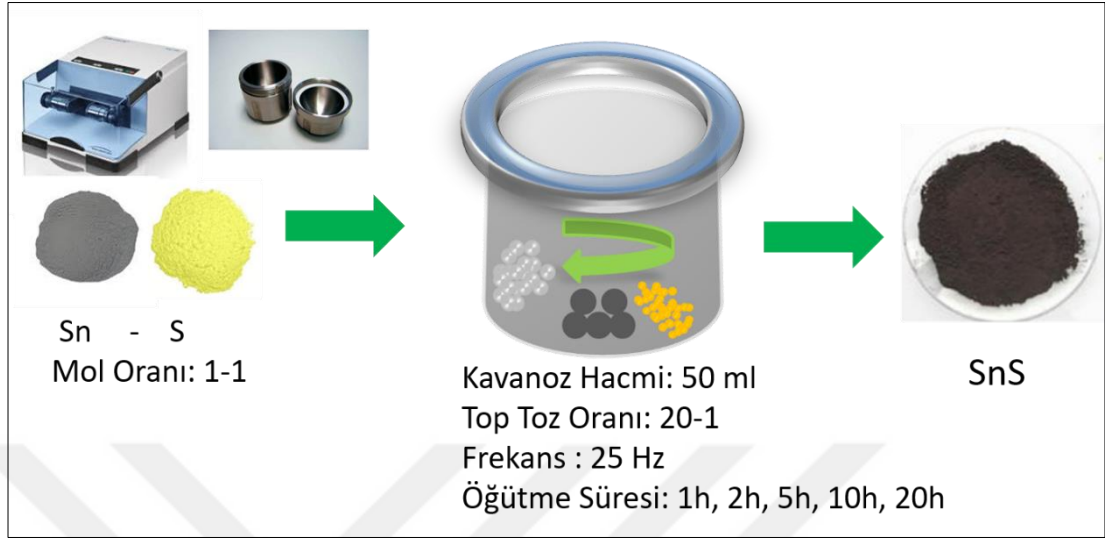
3.1. Malzeme Sentez Yöntemleri

Bu çalışmada, malzemeler üç farklı yöntemle sentezlenmiştir. SnS fazı bilyalı değirmende mekanokimyasal olarak sentezlenmiştir. Daha sonra aynı faz poliol sentez yöntemi takip edilerek mikrodalga reaktörde sentezlenmiştir. Optimum mikrodalga süresi tespit edildikten sonra, çok duvarlı karbon nanotüp ile SnS/C kompoziti elde edilmiştir. Aynı sentez yöntemi takip edilerek, ZnS ve ZnS/C kompozit sentezi farklı kompleksleştirici ajanlar kullanılarak mikrodalga reaktörde yapılmıştır. Son olarak nikel içeren metal organik kafes yapısı, ısı güdümlü (thermally induced) reaksiyon ile sülfürlenirken, aynı zamanda yapıyı oluşturan organik bağlayıcının karbonlaşması ile NiS karbon ile enkapsüle edilmiş ve NiS/C anot malzemesi elde edilmiştir. Aşağıda yer alan alt başlıklarda her bir sentez yöntemi detaylı bir şekilde aktarılmıştır.

3.1.1. Bilyalı Değirmende Malzeme Sentezi

Mekanik olarak kimyasal tepkimelerin tetiklenmesini sağlayan bilyalı değirmen yöntemi, mekano-kimyasal tepkime olarak adlandırılır. Burada etkili olan mekanik etkiler; sıkıştırma, sürtünme, kesme kuvvetleri vb. şeklinde sıralanabilir. Bu sentez yöntemi, çözücü kullanılan ve kompleks sentez yöntemlerinin alternatifi olabilecek çevre dostu, verimli, hızlı ve basit bir yöntemdir. Tezde yer alan ve Bölüm 4’de sonuçları gösterilmiş, SnS kompozitleri bilyalı değirmende sentezlenerek hazırlanmıştır. Bu faz 300 °C ve 500 °C sıcaklıkta argon atmosferinde 1 saat süreyle ısıtılma tabii tutularak elektrokimyasal performansındaki değişim araştırılmıştır. Ek olarak 2 saat bilyalı değirmende öğütülerek elde edilen SnS fazı ağırlıkça %8 oranında çok duvarlı karbon nanotüp ile havanda karıştırılmış ve yine galavastatik şarj-deşarj testi sonucu raporlanmıştır. Ayrıca Bölüm 7’de yer alan NiS tozu da bilyalı değirmende hazırlanmıştır. Reseth marka MM400 model yüksek enerjili bilyalı değirmende sentezler gerçekleştirilmiştir. Toz halindeki sülfür (100 mesh) ve kalay (300 mesh) 50 ml hacimdeki paslanmaz çelik kavanoza argon atmosferinde molce 1:1 oranda tartılarak alınmıştır. 4g ağırlığındaki paslanmaz çelik bilyalar kullanılmıştır.

Top ile toz oranı ise 20:1 şeklinde belirlenmiştir. Sentez prosedürü Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilmiştir.

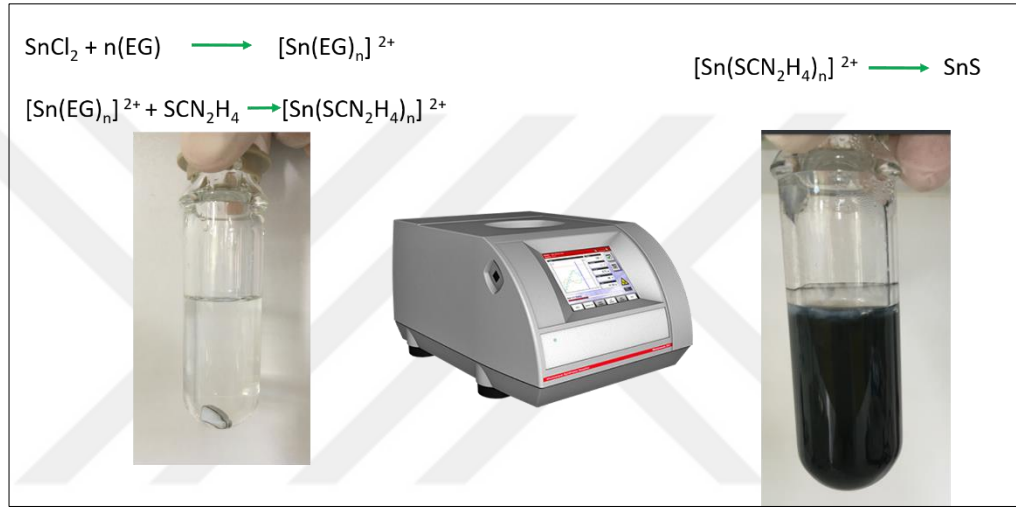


Şekil 3.1: Bilyalı değirmende SnS fazının elde edilmesi.

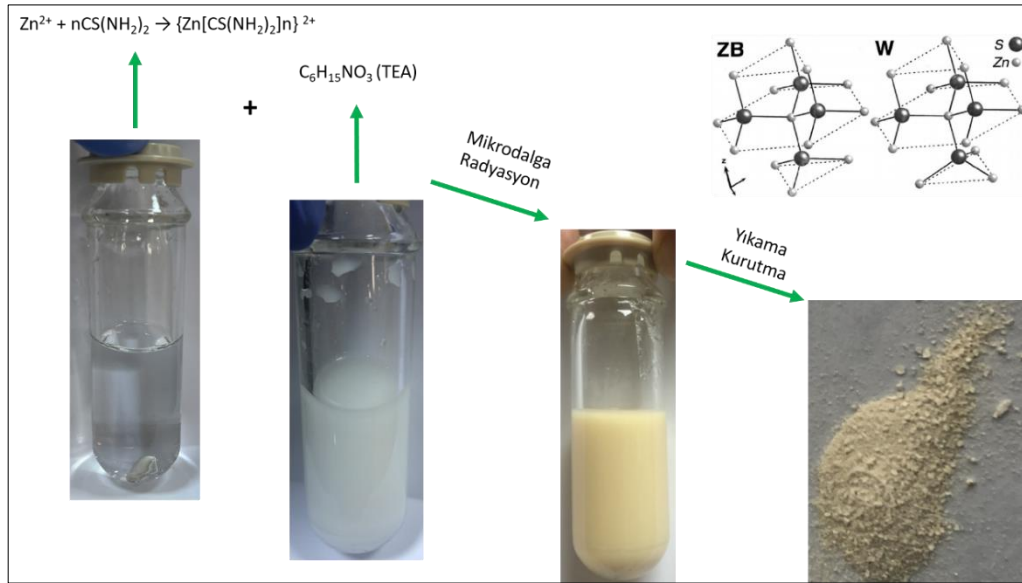
3.1.2. Mikrodalga Reaktörde Malzeme Sentez Yöntemi

Mikrodalga radyasyonu elektromanyetik dalgalar içerir ve enerji bu dalgalarla ile reaksiyona giren malzemelere ulaşır. Malzemelerin dielektrik özelliklerine göre de mikrodalga radyasyon sıvılarda bir sürtünmeye yol açar ve bu şekilde ısı enerjisi açığa çıkar [112, 113]. Hidrotermal sentez yönteminde ısı aktarımı konveksiyon ve kondüksiyon ile olurken, ısı enerjisi dışardan içeriye aktarılır. Ancak mikrodalga radyasyonda molekülerin içerisinde oluşan sürtünme ısının içeriden oluşmasını sağlar ve çözelti ortamı hacimsel olarak hızlıca ısınır. Sonuçta mikrodalga radyasyon, çözelti hazırlanarak elde edilen malzemeler için daha hızlı, daha yüksek saflıkta, nano boyutta ve malzeme boyutu dağılımının dar olduğu bir sentez yöntemi olarak giderek daha çok uygulama alanına yayılmaktadır. Bu çalışmada SnS, SnS/C, ZnS ve ZnS/C kompozitleri mikrodalga sentez yöntemi ile elde edilmiştir. Çözücü olarak etilen glikol seçilmiştir. Quartz tüp reaktörde 15 ml etilen glikolün içerisinde, 1,5 mmol SnCl_2 (SnS için) ve $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ beraber çözündürülmüş ve mikrodalga reaktörde 15 dk, 30 dk ve 45 dk süreyle sentez yapılmıştır. Aynı şekilde 1,5 mmol ZnCl_2 (SnS için) ve $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ beraber çözündürülmüş ve 45 dakika süreyle mikrodalga reaktörde sabit sıcaklık modunda ZnS fazının elde edilmesi için tutulmuştur. Her iki malzemede karbon

kaynağı olarak çok duvarlı karbon nanotüp seçilmiştir. Karbon nanotüp, başlangıç tuzları eklenmeden etilen glikol içinde iyice dağıtılması için ultrasonik banyoda 1 saat bekletilmiştir. Tüm sentezler Anton Parr Monowave 300 mikrodalga reaktörde yapılmıştır. Mikrodalga reaktörde SnS ve SnS/C kompozitlerinin sentezi Şekil 3.2’de, ZnS ve ZnS/C kompozitlerinin sentezi ise Şekil 3.3’de gösterilmiştir. SnS ve SnS/C kompozitleri ile ilgili malzeme karakterizasyon ve elektrokimyasal performans testleri Bölüm 5’te, ZnS ve ZnS/C kompozitlerine ait malzeme karakterizasyon ve elektrokimyasal performans testleri ise Bölüm 6’da detaylı olarak ele alınmıştır.



Şekil 3.2: Mikrodalga reaktörde SnS ve SnS/C fazının elde edilişi.



Şekil 3.3: Mikrodalga reaktörde ZnS ve ZnS/C fazının elde edilişi.

3.1.3. Metal Organik Kafes Yapıları Kullanılarak Malzeme Sentezi

Metal organik kafes yapılarından türetilmiş elektrot malzemeleri, organik bağlayıcının karbon kaynağı olarak görev aldığı, yüksek yüzey alanına sahip ve eşit dağılmış metal içeriği ile önemli bir malzeme grubu haline gelmiştir. Bu çalışmada metal organik kafes yapılarında organik bağlayıcı olarak gallik asit kullanılmıştır. Gallik asit, biyolojik olarak doğada bulunan fenolik bir bileşiktir. Nikel içeren gallik asitten elde edilmiş metal organik kafes yapısı Fransa’da bulunan Nantes Institut des Materiaux Jean Rouxel tarafından sentezlenmiştir. Bu yapı, sülfür ile havanda karıştırılıp, kısa bir süre öğütüldükten sonra porselen koroze ile tüp fırına yerleştirilmiştir. Sıcalık artış hızı $2^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olarak ayarlanmış ve 600°C ’ye kadar ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta 2 saat bekletilen malzeme daha sonra oda sıcaklığına kadar kendiliğinden soğutulmuştur. Tüm ısıtım işlemi boyunca azot gazı indigeyici ve koruyucu atmosfer olarak tüp fırına beslenmiştir. Elde edilen malzeme karbon ile enkapsüle edilmiş NiS yapısı olmuştur. Bu yapıların elektrokimyasal performansı ise Bölüm 7’de detaylı bir şekilde gösterilmiştir. NiS/C kompozitinin ısıtım güdümü olarak yapılan sentezi şematik olarak Şekil 3.4’te gösterilmiştir.



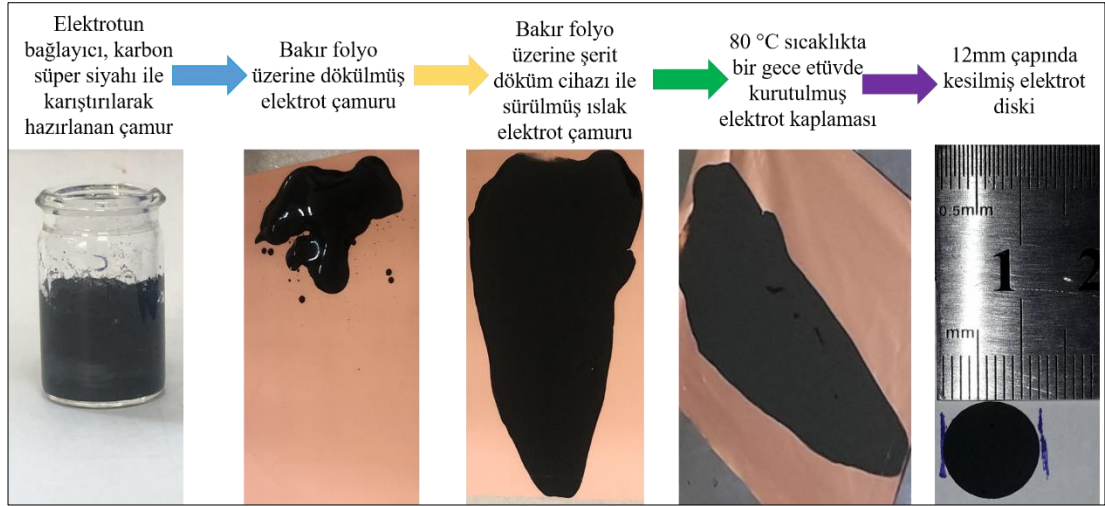
Şekil 3.4: Azot atmosferinde MOF’tan türetilmiş NiS/C fazının elde edilişi.

3.2. Malzemelerin Karakterizasyonu

Bu çalışmada elde edilen malzemelerin yapısal analizleri birçok metot kullanılarak incelenmiştir. Bu metotlar; X Işınlari Kırınımı (XRD- Bruker D8 – (θ -2 θ mode), Cu K α radyasyon, $\lambda = 1.5406$) , X Işınlari Fotoelektron Spektroskopisi (XPS- Phoibos 150 Specs yüklenmiş parçacık analizörü ve Al K α ve Mg K α X Işını kaynakları ile donatılmış), Taramalı Elektron Mikroskopisi ve Enerji Dağılımlı X Işınlari Spektroskopisi (SEM, EDX) (Philips XL 30), Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskopisi (HRTEM-JEOL JEM 2100F), Geçirimli Elektron Mikroskopisi (HRTEM, TEM- Hitachi High Tech HT7700), Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR-Perkin Elmer 100), Brunauer Emmet Teller (BET- Micrometrics- 3 Flex 3 port analizör) ve Termogravimetrik Analiz (TA Instruments Q500)'dir.

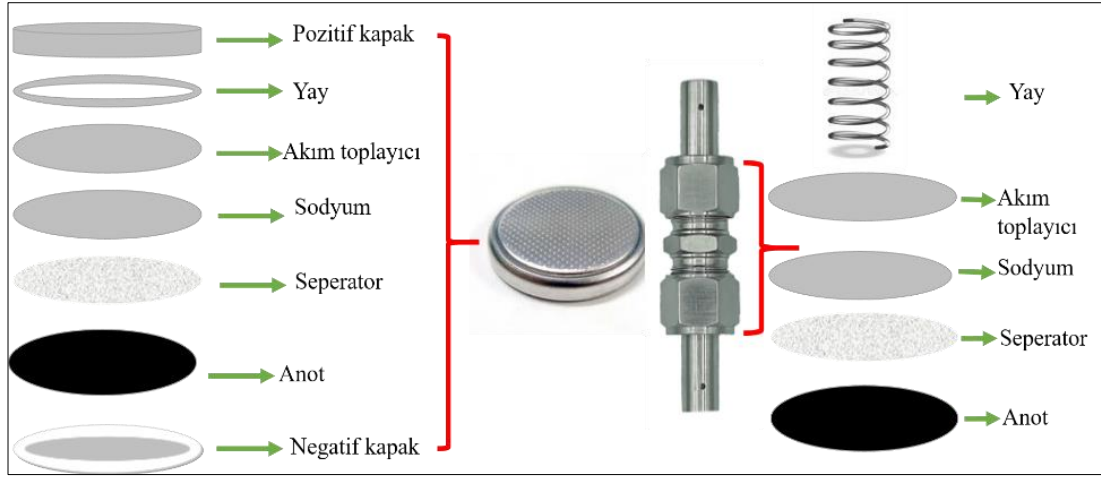
3.3. Elektrot Filminin ve Test Hücresinin Hazırlanması

Elektrot filminin hazırlanması için öncelikle toz halindeki kompozit çamur haline getirilmiştir. Elektroaktif toz, bağlayıcı ve karbon süper siyahı ağırlıkça 80:10:10 oranında tartılmış ve küçük cam bir şişeye alınmıştır. Daha sonra bağlayıcıya uygun olan çözücü (PVdF için N-metil prolidon, CMC ve Na-aljinat için saf su) ilave edilmiştir. Çözücü ilave edildikten sonra bir gece karışmaya bırakılan malzeme, daha sonra bakır folyo üzerine dökülmüş ve şerit döküm cihazı ile sürülmüştür. Sürülen malzeme kuruduktan sonra vakumlu etüve alınmış ve burada da bir gece 80 °C'de kurutulmuştur. Daha sonra 12 mm büyüklüğünde mantar delici ile kesilerek, elektrot filmi haline getirilmiştir. Bu işlemler Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Şerit döküm yöntemi ile elektrot filminin hazırlanması.

Elektrot filmi daha sonra test hücrelerini oluşturmak için argon ile doldurulmuş eldivenli kabine alınmıştır. Test hücresi iki farklı şekilde oluşturulmuştur. Galvanostatik şarj-deşarj çevrimleri düğme pil yapılırken, döngüsel voltametri ve empedans ölçümleri ise Swagelok™ test hücresi ile yapılmıştır. Her iki test hücresi hava girişi olmaması için eldivenli kabin içerisinde kapatılmıştır. Öncelikle anot olarak çalışacak malzeme üzerine Whatman fiber cam seperatör yerleştirilmiştir. Seperatör 10-12 damla kadar elektrolit ile ıslatıldıktan sonra üzerine sodyum, akım toplayıcı ve yay yerleştirilerek Swagelok ve düğme pil kapatılmıştır. Düğme pilin kapatılması için basınç uygulayıcı hidrolik pres kullanılmıştır. Burada basınç 750-1000 psi olacak şekilde pres kolu bastırılmıştır. Swagelok hücre ise anahtar yardımıyla eldivenli kabin içerisinde sıkıştırılarak kapatılmıştır. Şekil 3.6'da düğme pil ve swagelok pil konfigürasyonu gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Düğme tipi ve Swagelok tipi hücrenin şematik gösterimi.

3.4. Malzemelerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Elektrokimyasal karakterizasyon için uygulanan analiz yöntemleri ise, galvanostatik şarj-deşarj çevrimi, farklı hızlarda şarj-deşarj testi (C-hız), döngüsel voltametri (CV) ve empedans (EIS) spektroskopisidir. Tüm testler yarım hücre şeklinde yapılmış ve test edilecek elektrot malzemesinin karşısına referans ve karşıt elektrot olarak metal sodyum kullanılmıştır.

Galvanostatik şarj-deşarj çevrimi sırasında 0,05-2,00 V aralığında C/5 hızda SnS ve SnS/C kompozitleri test edilmiştir. Diğer örnekler ise 0,01-3,00 V aralığında aynı hızda test edilmiştir. Bu testler VMP-3 Biologic, MPG Bio-logic ya da Neware pil test istasyonlarında yapılmıştır. C-hız testleri ise genel olarak C/5, C, 2C, 5C, 10C hızda yapılmıştır. CV testleri ise 0,1 mV/s hızda yapılmıştır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ise, VMP-3 Bio-logic test istasyonunda 1MHz ile 0,1mHz aralığında 5mV genlikle yapılmıştır. Hücrelerin hiç şarj-deşarj edilmeden önceki empedans değerleri ile C hız testinin bitişindeki empedans değerleri ölçülmüştür.

4. BİLYALI DEĞİRMENDE HAZIRLANAN SnS ve SnS/C KOMPOZİT ANOTLAR

4.1. Giriş

Fosil yakıtlar birincil enerji kaynağıdır, dünyanın enerji ihtiyacının %86'sını karşılamaktadır ve enerji ihtiyacı giderek artmaktadır [47]. Nüfus artışı, paralel olarak enerji ihtiyacının artışına da sebep olmaktadır. Dolayısıyla, küresel ısınma ve çevre kirliliği gibi sorunları da ortaya çıkarmaktadır [5]. Sonuçta güneş, rüzgar ve dalga gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması acil ve önemli hale gelmektedir. Diğer taraftan yenilenebilir enerji doğrudan ana elektrik şebekesine beslenememektedir ve depolanması gereklidir. Lityum iyon piller yenilenebilir enerjinin depolanması için kullanılmasına rağmen, lityum kaynakları sınırlıdır ve 2030 yılında ihtiyaç duyulacak miktarının ikiye katlanarak, 600 metrik tona çıkması beklenmektedir. Bu nedenle yürütülen çalışmalar, benzer fiziksel, kimyasal ve termodinamik özelliklere sahip, çevre dostu, düşük maliyetli malzemelere doğru yön değiştirmiştir [114].

Sodyum iyon pil sistemi, sodyumun düşük maliyeti ve bolluğu nedeniyle özellikle büyük ölçekli enerji depolama alanında lityum iyon pillerin yerini alabilecek veya tamamlayıcı bir adaydır. Çünkü sodyum ve lityum periyodik cetvelde aynı grupta yer aldıkları için benzer elektrokimyasal özellikler taşır. Böylece aynı elektrot malzemeleri hem sodyum hem de lityum iyon pillerde test edilebilmektedir. Ancak, sodyum iyonu daha büyük iyonik çapa sahiptir ve denge potansiyeli daha yüksektir. Bu sebeple sodyum iyon pillere uygun elektrot malzemesi seçilirken, özellikle de anot malzemelerinin seçimi zordur [16, 115, 116]. Bu nedenle birçok anot malzemesi üzerinde çalışmalar uzun yıllardır devam etmektedir. Örneğin, 1980'li yıllara gidildiğinde Moli Energy firması tarafından ilk şarj edilebilir lityum piller ticarileştirildiğinde, MoS₂ anot malzemesi geliştirilmiş ancak bazı güvenlik sorunları ortaya çıktığı için firmanın batmasına yol açmıştır [117]. Ancak, son yıllarda, metal sülfürler yakıt pilleri, süper kapasitörler ve lityum/sodyum iyon piller gibi enerji depolama uygulamaları için yeniden gündeme gelmiştir [118]. Sodyum iyon pillerde anot olarak kullanılan tabakalı metal sülfürler, özellikle sodyum iyonunun ağır bir şekilde ilerleyen kinetiğinin nasıl değiştiğini görmek için denenmiştir. SnS ve SnS₂ ise tabakalı metal sülfürlerin içerisinde yüksek teorik kapasiteleri (SnS:1022 mAh/g),

$\text{SnS}_2 = 1136 \text{ mAh/g}$) ve doğa dostu olmaları nedeniyle ön plana çıkmıştır. Bu üstün özelliklerine rağmen, deşarj süresince bu malzemelerde ciddi hacim genleşmesi meydana gelir. SnS için %242, SnS_2 için %324 oranında meydana gelen hacim genleşmesi hızlı kapasite kayıplarına da yol açmaktadır [119]. Kalay sülfürler hidrotermal [120], solvotermal [121], sprey piroliz [122], elektrospining [123] ve birlikte çöktürme [124] yöntemi ile elde edilmiştir ve sodyum iyon depolama performansları test edilmiştir. Mekanokimyasal yöntem esas alındığında SnS ile ilgili yapılan ilk çalışma Cao vd. [125] tarafından, Sn-S-C kompoziti olarak, yüksek enerjili bilyalı değirmende karıştırılarak elde edilmiştir. Burada kullanılan C'un hem iletkenliği artırmak için hem de kalayın düşük erime noktası nedeniyle oluşan kümelenme problemini de engellemek için kullanıldığı belirtilmiştir.

Mekanokimyasal yöntem hızlı, düşük maliyetli ve herhangi bir çözücü ya da yüzey aktif madde kullanılmayan bir süreç olmasının yanı sıra ek bir saflaştırma basamağı gerektirmediği için çevre dostu olarak nitelendirilir. Bu işlemde, kesme, sürtünme ve sıkıştırma gibi mekanik etkileşimler atomları zorlar ve tepkimenin oluşmasını sağlar. Mekanokimyasal yöntemde; boşluk hacmi, top toz oranı, öğütme süresi, öğütme hızı gibi parametreler hedeflenen malzemelerin özelliklerini etkiler [126-128]. Bu doğrultuda, SnS fazı ile ilgili bir başka mekanokimyasal çalışma ise, Yu vd tarafından raporlanmış ve SnS tozu alındığı hali ile karbon ile öğütülerek, 50 mA/g akım yoğunluğunda 450 mAh/g kapasite değerine ulaşmıştır[129] .

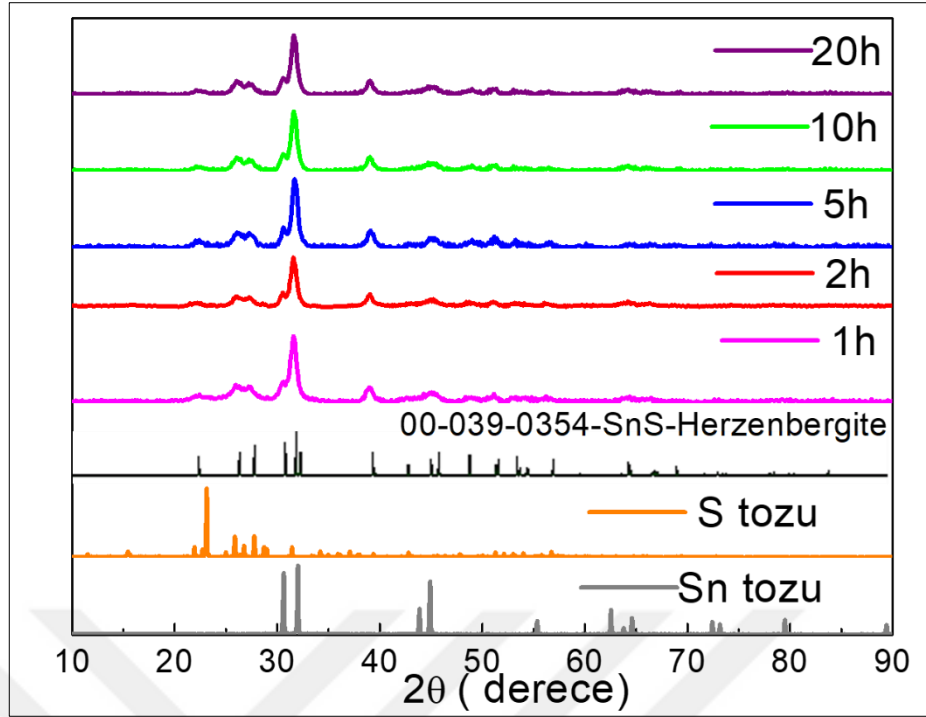
4.2. Deneysel Çalışmalar

Kalay (325 mesh, Sigma Aldrich) ve sülfür (100 mesh, Sigma Aldrich) tozu başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. 50 ml'lik paslanmaz çelik kavanozlar ve 4 g ağırlığındaki paslanmaz çelik toplar etüvde bekletilerek argon ile doldurulmuş eldivenli kabin içerisine alınmıştır. Tozlar oksijen ile temas etmemesi için yine argon ile doldurulmuş eldivenli kabin içerisinde tartılarak çelik kavanoza aktarılmış ve üzerine toplar yerleştirilerek ağzı kapatıldıktan sonra dışarı çıkarılmıştır. Rescht marka MM400 model yüksek enerjili bilyalı değirmende 25 Hz yani 1500 rpm' de 1, 2, 5, 10, 20 saat öğütülmüştür. Elde edilen tozlar, bağlayıcı olarak, Sodyum karboksil metil selüloz (CMC), Sodyum aljinat (Na-aljinat), Poliviniliden florit (PVdF) ile ayrı ayrı elektrot çamuru haline getirilmiştir. Elde edilen kompoziti çamur haline getirmek için

iletken ajan olarak karbon süper siyahı, bağlayıcı ve aktif madde 80:10:10 oranında karıştırılmıştır. CMC ve Na-aljinat için çözücü olarak saf su kullanılmış, PVdF bağlayıcı olarak kullanıldığında ise N-metil prolidon (NMP) çözücü olarak ilave edilmiştir. Elde edilen çamur bakır folyo üzerine şerit döküm cihazı yardımıyla dökülmüş ve elektrot filmi haline getirilmiştir. Elektrot filmi etüvde bir gece kurutulduktan sonra mantar delici ile kesilerek elektrot kaplaması haline getirilmiştir. Bu elektrotlar, argon gazı dolu eldivenli kabin içine alınmıştır. Elektrolit olarak, Sodyum perklorat (NaClO_4), propilen karbonat içinde konsantrasyonu 1M olacak şekilde çözülmüş (PC) ve hacimce %5 oranında floroetilen karbonat (FEC) eklenerek hazırlanmıştır. 10-12 damla kadar elektrolit, pil yapımında kullanılmıştır. Düğme tipi test hücresi, Neware pil test cihazında galvanostatik şarj-deşarj deneyleri için eldivenli kabin içerisinde kapatılmıştır. Swagelock test hücreleri ile döngüsel voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve C-hız testi için hazırlanmıştır. 0,05-2,0 V aralığındaki gerilim değerlerinde test elektrokimyasal testler gerçekleştirilmiştir.

4.3. Sonuçlar ve Tartışma

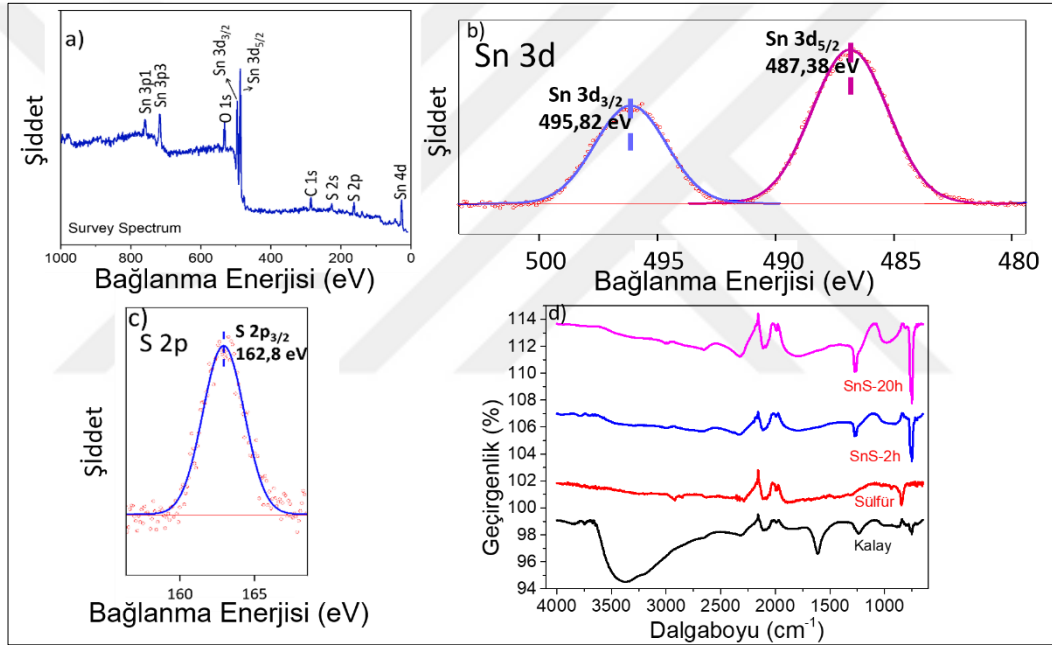
Şekil 4.1’te saf kalay ve sülfür tozu ile birlikte, farklı sürelerle yapılan öğütme işlemi sonunda elde edilen SnS fazlarına ait X Işınları Kırınım Testi sonucu gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre 1 saatlik süre SnS fazının elde edilmesi için yeterli olmuştur. Ayrıca öğütme süresi 20 saate kadar çıktığında bile SnS fazının hala elde edilebildiği görülmüştür. X ışınları kırınım testi sonunda elde edilen piklerin 2θ açılarına bakıldığında ise ortorombik SnS fazının oluştuğu tespit edilmiştir [130, 131]. Kristal büyüklüğü ise, Debye-Scherrer ($D = 0,9\lambda / d\cos\theta$) denkliğine göre hesaplanmıştır. Hesaplama için, yarı doruk genişliği esas alınarak yapılan hesaplamada, 2θ derecesi olan $30,5^\circ$, $31,6^\circ$ ve $32,1^\circ$ açılara karşılık gelen (011), (111) ve (400) yönündeki pikler kullanılmıştır. Sonuçta 1, 2, 5, 10 ve 20 saatlik öğütme sürelerinde elde edilen kristal boyutu sırasıyla 11,1, 11,0, 11,3, 10,4 ve 12,8 nm olarak tespit edilmiştir. Benzer büyüklükteki kristal boyutu Baláz vd tarafından yapılan bilyalı değirmen deneylerinde de elde edilmiştir [132].



Şekil 4.1: Saf Sn ve S tozu ile farklı sürelerle öğütülmüş SnS fazına ait X ışınları kırınım testi sonucu.

Şekil 4.2’de 2 saat süreyle öğütülmüş SnS fazına ait X ışınları fotoelektron spektrokopisi sonuçları ile birlikte Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) sonucu gösterilmektedir. Şekil 4.2.a’da yüzeyde yapılan genel tarama sonucunu verilmiştir. Kalay ve sülfür dışında yüzeyde var olduğu görülen oksijenin hava ile temastan kaynaklandığı varsayılmıştır [133]. Karbona ait pik ise, karbon banttı ileri gelmiştir. Sn 3d çekirdek seviyesinde ise, $\text{Sn}3d_{5/2}$ ve $\text{Sn}3d_{3/2}$ ’ye ait olan ve sırasıyla 487,38 eV ve 495,82 eV’ta ortaya çıkan iki adet belirgin pik ortaya çıkmıştır. Her iki pik arasındaki fark 8,44 eV’tur ve literatürdeki verilerle uyumlu olduğu bulunmuştur [133, 134]. $\text{Sn}3d_{5/2}$ ve $\text{Sn}3d_{3/2}$ ait bağlanma enerjilerinin değeri elementel Sn(0) veya kalaya değil sadece Sn^{+2} ’ye atfedilebilmiştir [133]. Kalayın +4 değerliğine karşılık gelen bağlanma enerjisi 485,5 eV olduğu için SnS_2 gibi ikincil bir faz tespit edilmemiştir [133, 134]. Sülfürün -2 değerliğine karşılık gelen bağlanma enerjisi 162,8 eV olarak değerlendirilmiştir [135, 136]. Ayrıca FTIR testi de yapılarak kalay ve sülfürün SnS’ ye tam dönüşümü araştırılmıştır. Şekil 4.2.d’ de kalay tozu, kükürt tozu, 2 saat öğütülen SnS ve 20 saat öğütülen SnS’ye ait FTIR sonuçları sunulmuştur. FTIR spektrumu genel olarak iki bölgeye ayrılır. 1500 cm^{-1} dalgaboyu öncesindeki pikler malzemenin karakteristik piklerini, 1500 cm^{-1} ötesindeki dalga

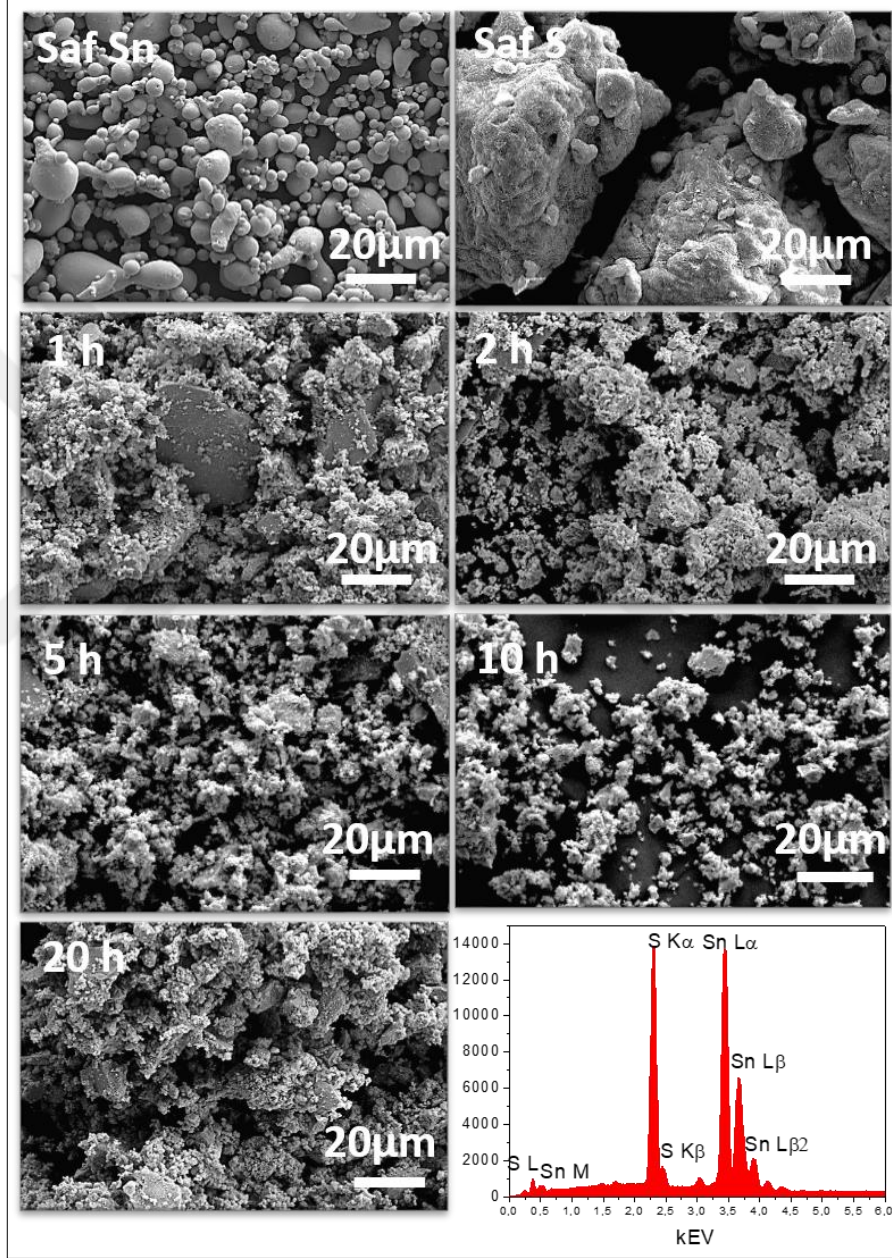
boylarında ortaya çıkan pikler ise fonksiyonel grupları gösterir [137]. Bu nedenle 752 ve 762 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler Sn-S bağının gerilmesine ait yansıma titreşimini ifade eder. 854 cm^{-1} ve 1055 cm^{-1} dalgaboyundaki geniş pikler Sn-S bağının gerilmesine karşılık gelirken, 1258 cm^{-1} ve 1274 cm^{-1} dalgaboyundaki pikler ise SnS fazına ait diğer karakteristik pikler olarak ortaya çıkmıştır [138]. 3500 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkan pikler ise sırasıyla kalay tozunun gerilme ve bükülme titreşimine atfedilirken, ayrıca Sn-OH bağından da kaynaklanmaktadır [139]. 750 cm^{-1} ve 1250 cm^{-1} dalga boyunda tespit edilen pikler ise kalay tozunun karakteristik pikleridir [140]. Sülfür tozu için en belirgin pik 846 cm^{-1} dalga boyunda gözlenmiştir [141].



Şekil 4.2: a) 2 saat öğütülmüş SnS fazının X Işını Fotoelektron Spekturumu (XPS) , b) Sn 3d çekirdek seviyesi spektrumu, c) S 2p çekirdek seviyesi spektrumu, d) Kalay, kükürt, 2 saat öğütülmüş SnS ve 20 saat öğütülmüş SnS tozuna ait Fourier Kızılötesi Transfer Spektrumu.

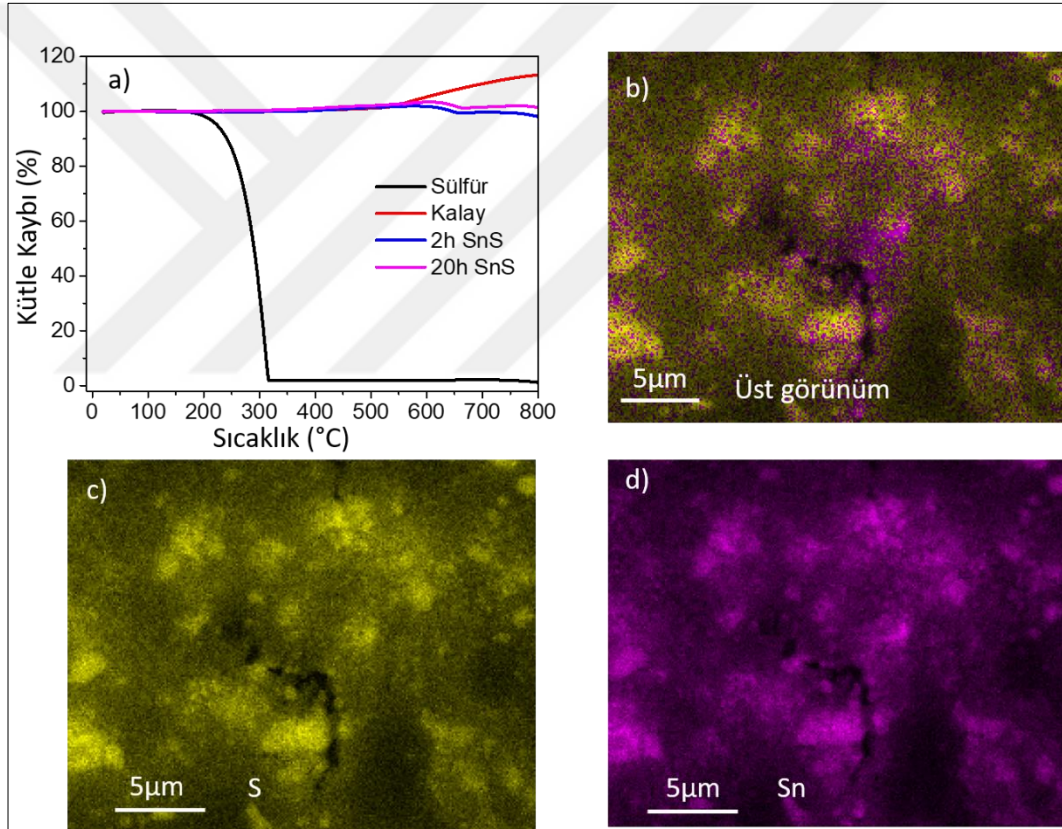
Bilyalı değirmende sentezi yapılan SnS tozuna ve başlangıç malzemesi olarak kullanılan kalay ve sülfür tozuna ait parçacık morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Daha uzun öğütme sürelerinin tam tersine, XRD sonuçlarına göre kalay ve sülfür tozunun tamamen SnS fazına dönüşmesine rağmen 1 saatlik öğütme süresinde hala büyük partiküllerin varlığı görülmüştür. Aynı şekilde 2 saatlik öğütme süresi ve daha yüksek öğütme sürelerinde partiküllerin küçüldüğü ve

daha homojen hale geldiği tespit edilmiştir. Şekil 4.3'te gösterilen grafik 2 saat öğütülen numuneye ait olup, Enerji dağılımlı X ışınları spektroskopisine (EDX) göre paslanmaz çelik öğütme kabı ve toplarından kaynaklanan, herhangi bir safsızlık görülmemiştir. Ek olarak Şekil 4.4 b,c ve d'de EDX element haritasına göre Sn ve S elementlerinin homojen dağıldığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.3: Saf Kalay ve Kükürt tozunun, 1 saat, 2 saat, 5 saat, 10 saat ve 20 saat süreyle öğütülen SnS fazının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü. 2 saat öğütülen SnS fazına ait enerji dağılımlı X ışınları spektroskopisi (EDX).

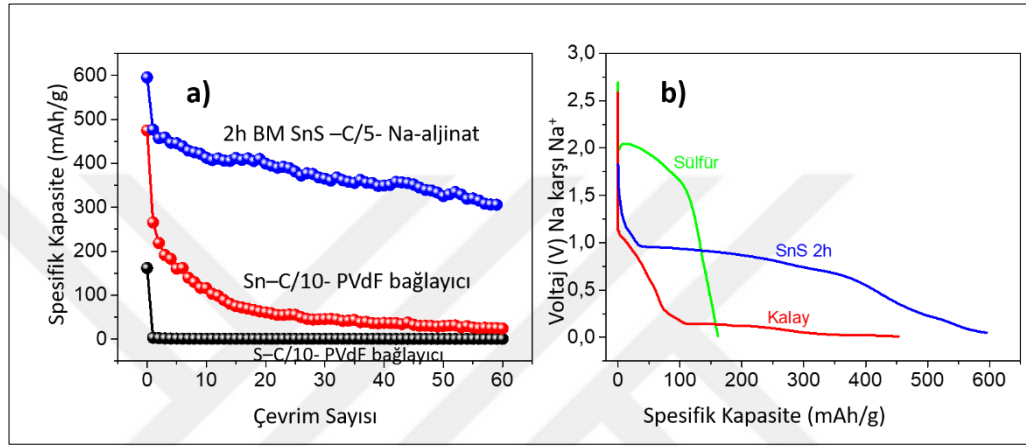
Malzemenin ısı kararlılığı ise termogravimetrik (TGA) analiz ile incelenmiş ve bu amaçla kükürt tozu, sülfür tozu ile 2 saat ve 20 saat öğütmeye tabi tutulan SnS numuneleri seçilmiştir. TGA sonuçlarına göre, Sn, S ve SnS numuneleri farklı davranmıştır. SnS numunesinde ağırlık kaybı 600 °C 'den sonra görülmeye başlanmıştır. Bu durum sülfürün kısmi ayrışmasına atfedilmiştir. Sülfür tozu ele alındığında ise 250 °C'den sonra tamamen süblime olduğu görülmüştür. Kalay tozunda ise küçük bir miktar ağırlık artışı gerçekleşmiştir. Bu kütle artışının argon gazında bulunan safsızlıklardan ileri geldiği sonucuna varılabilir. Sonuçta TGA analizlerinde görülen ısı kararlılık farklılıkları sülfür ve kalay tozunun SnS fazına tamamen dönüştüğünün dolaylı bir kanıtı varsayılabilir.



Şekil 4.4: a) Saf kalay tozu ve Saf sülfür tozu ile 2 saat öğütülmüş SnS ve 20 saat öğütülmüş SnS fazının termogravimetrik analiz sonucu (Argon atmosferinde yapılmıştır.), b) e haritalama üstten görünüm, c) element haritalama sülfür, d) element haritalama Sn.

Elektrokimyasal olarak bilyalı değirmende yapılan öğütme sürelerinin kıyaslaması yapılmadan önce kalay tozunun, sülfür tozunun ve 2 saat öğütülerek elde edilen SnS fazının ilk deşarj kapasiteleri ve çevrim performansları gösterilmiştir. Şekil

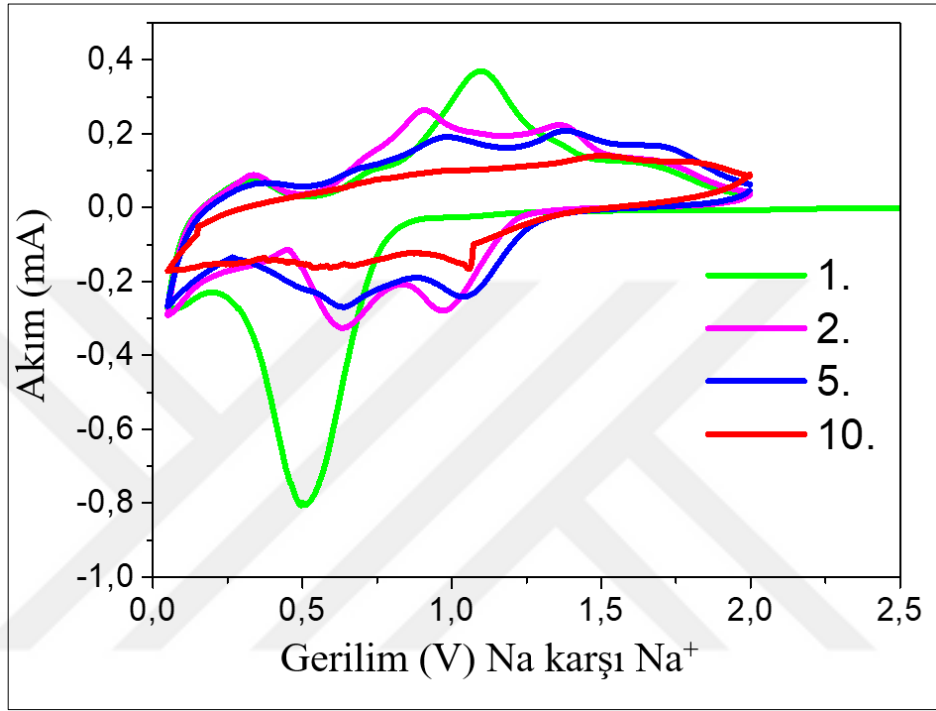
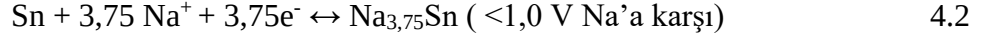
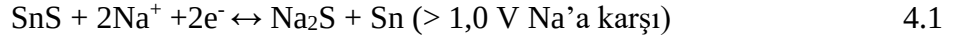
4.5'te görüleceği üzere, kalay, kükürt ve elde edilen SnS fazı birbirinden farklı elektrokimyasal davranış sergilemişlerdir. Kalay tozu hızlıca kapasite kaybına uğramıştır. Sülfür tozu ise ilk çevrimden itibaren kapasite kaybı yaşamıştır. Yüksek enerjili bilyalı değirmende öğütülen SnS fazı ise her ikisinden farklı kapasite değerlerine erişmiş ve farklı elektrokimyasal davranış göstermiştir. Bu sonuç ise SnS fazı içerisinde serbest kükürt veya sülfür kalmadığının bir başka dolaylı kanıtı olarak değerlendirilebilir.



Şekil 4.5: a) Saf kalay tozu ,saf kükürt tozunun ve 2 saat öğütülmüş SnS fazının PVdF bağlayıcı ile hazırlanmış elektrotun 60 çevrim deşarj performansı kıyaslaması, b) saf kükürt, saf kalay tozu ile 2 saat öğütülmüş SnS fazının ilk çevrim deşarj kapasitelerinin kıyaslanması.

Şekil 4.6'da döngüsel voltametri testi 0,05-2 V aralığında 0,1 mV/s hızda, 2 saat öğütülen numune için yapılmıştır. İlk negatif tarama yani indirgenme sürecinde 0,5 V' ta görülen en belirgin pik diğer çevrimlerde görülmemiştir, çünkü bu pik elektrot-elektrolit ara yüzeyinin oluşumu sırasında, tersinmez olarak meydana gelen elektrolit çözünmesinden ileri gelmektedir. İkinci negatif tarama çevriminde 0,31 V ve 0,64 V ve 0,94 V geriliminde pikler olduğu görülmektedir. Bu piklerden 0V ile 0,8 V arasında oluşan pikler sodyum metalinin kalay ile meydana gelen alaşımlama reaksiyonuna karşılık gelmektedir [142]. Bu nedenle 0,31 / 0,33 V ile 0,66/ 0,90 V indirgenme/yükseltgenme çiftleri alaşımlama ve ayrılma reaksiyonuna atfedilmektedir. 0,97 / 1,38 V'ta görülen indirgenme yükseltgenme reaksiyonları ise SnS fazından Na_2S 'e dönüşüm reaksiyonunu göstermektedir [143]. Devam eden çevrimlerde bu piklerin şiddeti yavaşça küçülmektedir, özellikle 10. çevrimden sonra karakteristik pikler tam olarak görülememektedir. Genel olarak SnS ile Na arasında

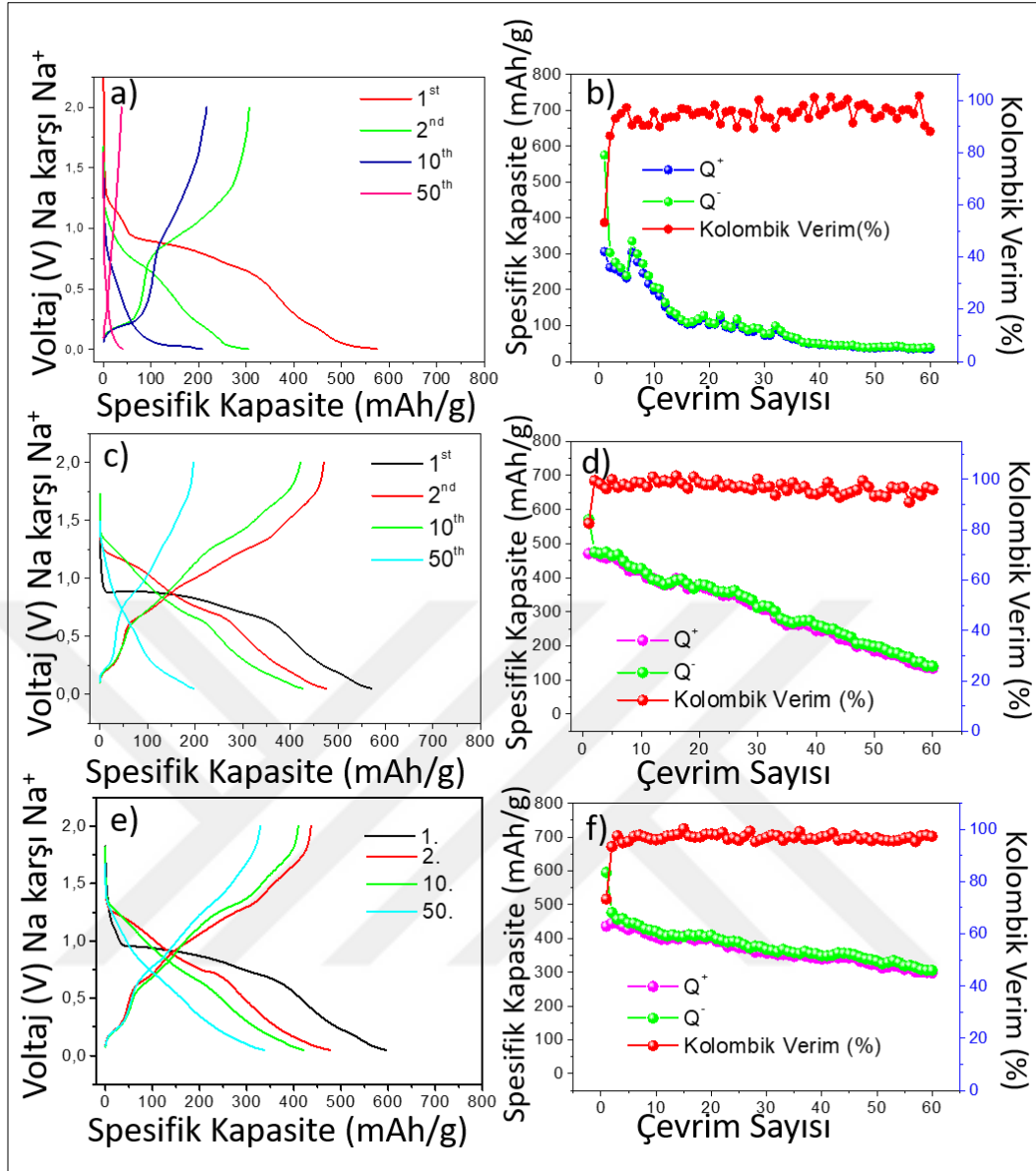
gerçekleşen reaksiyon 1022 mAh/g teorik kapasite esas alınarak aşağıdaki şekilde yazılabilir [143].



Şekil 4.6: 2 saat öğütülen SnS fazının döngüsel voltametri testi (Not: Tarama hızı 0,1 mV/s, Elektrolit PC içinde çözülmüş 1M NaClO₄, %5 FECeklenmiş.).

Şekil 4.7’de 2 saat öğütme sonucu elde edilen SnS fazının CMC, Na-aljinat ve PVdF türü bağlayıcılarla elektrot olarak hazırlandıktan sonra yapılan elektrokimyasal galvanostatik şarj-deşarj profili, çevrim performansı gösterilmiştir. İlkdeşarj kapasiteleri kıyaslandığında benzer performans ve davranış sergileyerek, C/5 hızda yaklaşık 600 mAh/g (1C: 1022 mAh/g)deşarj kapasite değerine ulaşmıştır. 0,8 V altında gerçekleşen alaşımlama tepkimesi ile neredeyse elde edilen kapasitenin yarısının bu reaksiyona bağlı olarak gerçekleştiği de tespit edilmiştir [144]. 1V gerilim değerinin üzerinde elde edilen kapasite değeri ise, SnS fazının Na₂S’e dönüşümünden kaynaklanmıştır. Diğer taraftan, devam eden çevrimlerde çevrim performansı kullanılan bağlayıcı türüne bağlı olarak değişmiştir. PVdF bağlayıcı olarak kullanıldığında, elektrot yüzeyinde flor atomlarının PVdF’ten ayrılması nedeniyle bağlayıcı bozunmuş ve hızlı bir şekilde kapasite kaybı ortaya çıkmıştır [145]. Ek

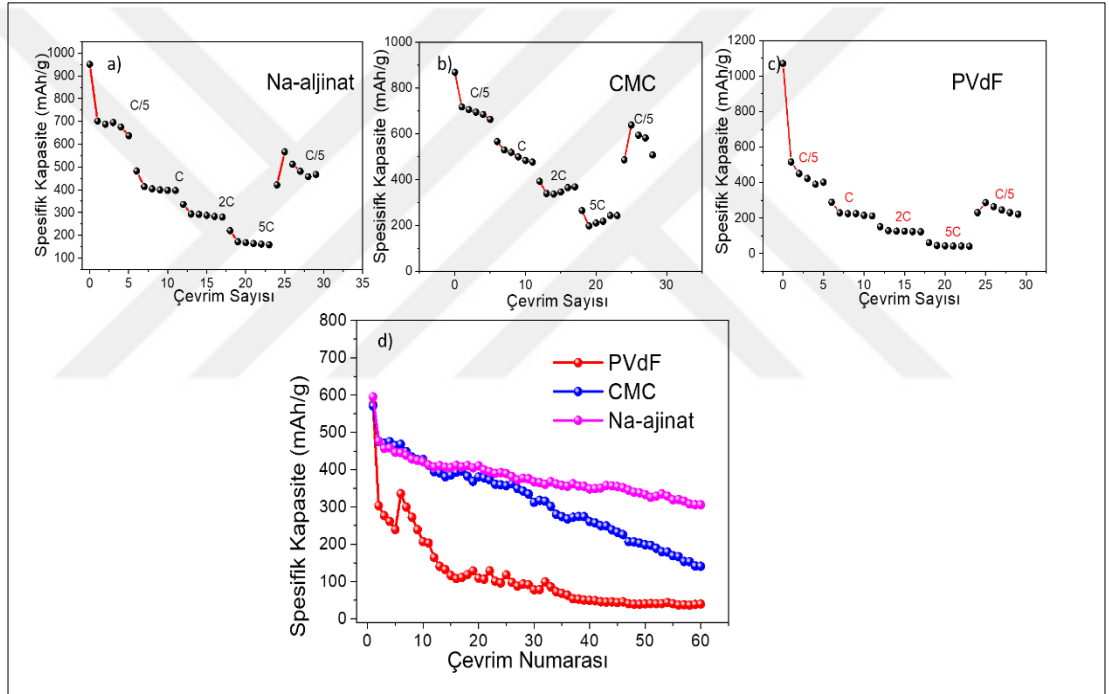
olarak, flor ve hidrojen arasında kurulan Van Der Waals etkileşimlerinden dolayı PVdF bağlayıcı, aktif malzemede ortaya çıkan büyük hacim genleşmelerini tolere edememiştir. Özellikle alaşımlama reaksiyonu sırasında aktif malzeme yine hacim genleşmesinden dolayı tozlaştığı için akım toplayıcı ile bağlantısı kesilmiştir [145, 146]. Tüm bağlayıcı türleri ile hazırlanan elektrot malzemelerinde kapasite kaybı meydana gelmiştir, ancak CMC ve Na-aljinat bağlayıcı kullanılan elektrotta daha yavaş gerçekleşmiştir [147]. Örneğin, Na-aljinatta polimer zinciri boyunca eşit olarak dağılmış zengin karboksilik gruplar bulunmasının yanı sıra, yüksek Young modülüne sahip olması, ucuz ve suda çözünmediği için doğa dostu olması gibi özelliklere de sahiptir. Na-aljinat bağlayıcı sahip olduğu zengin karboksilik gruplar nedeniyle kendi kendini onarabilme özelliğine sahiptir ve bu sayede en yavaş kapasite kaybı bu bağlayıcı ile elde edilmiştir [148]. CMC bağlayıcı ise, karboksilik grupların polimer zinciri boyunca rastgele dağılması nedeniyle daha düşük polariteye ve dolayısıyla da Na-aljinat bağlayıcıya göre anot parçacıkları ile daha zayıf etkileşim kurmasına sebep olmuştur [149]. Kolombik verim eğrileri kıyaslandığında CMC ve Na-aljinat bağlayıcı PVdF'e göre daha az dalgalanmıştır ve ilk kolombik verim değerleri sırasıyla PVdF, CMC ve Na-aljinat için %50, %80 ve %70 olarak hesaplanmıştır. CMC bağlayıcı ile hazırlanan elektrotta, ilk kolombik verim %80 değeri ile en yüksek değere ulaştığı halde, özellikle 25. çevrimden sonra ciddi dalgalanmalar oluşmaya başlamıştır.



Şekil 4.7: Mekanokimyasal olarak sentezlenen SnS fazının farklı bağlayıcılarla galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı a) ve b) PVdF, c) ve d) CMC, e) ve f) Na-aljinat. (Not: Elektrotlar C/5 hızda 0,05-2V aralığında test edildi.).

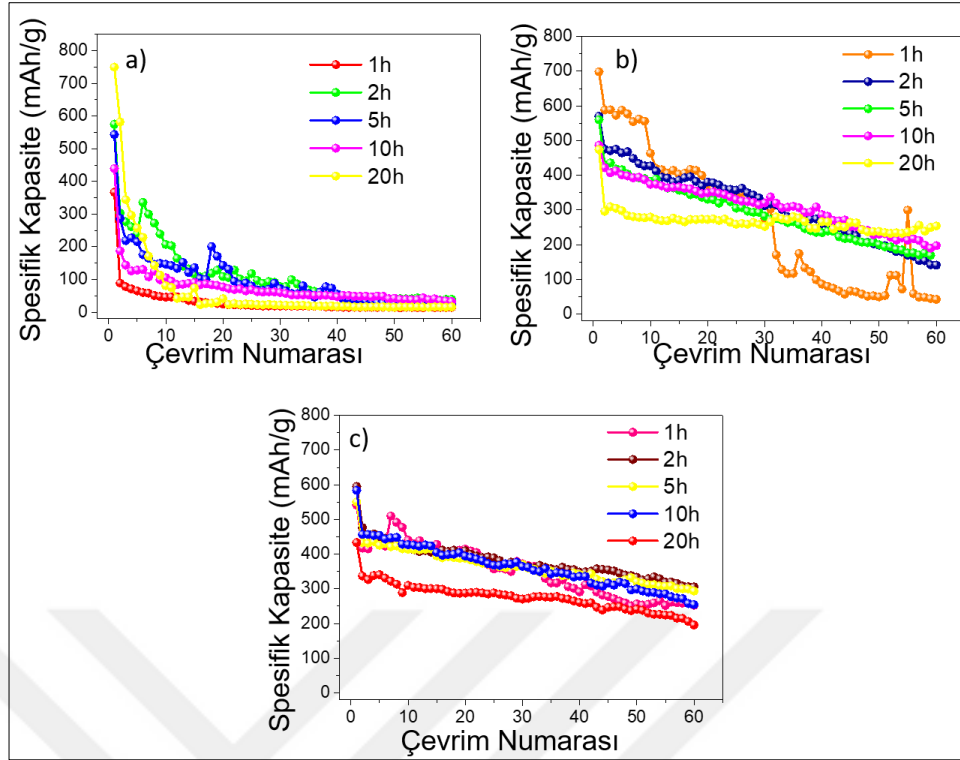
Ayrıca farklı C hızlarında yapılan test sonuçları da Şekil 4.8’de gösterilmiştir. C hızları, C/5, C, 2C ve 5C olarak artırılmış ve sonra tekrar C/5 hızda tekrar şarj-deşarj yapılarak bağlayıcı türlerine göre ortaya çıkan kapasite değerleri kıyaslanmıştır. PVdF kullanılan elektrotta, C hızı arttıkça kapasite kaybı yaşandığı ve C/5 hıza tekrar geri döndüğünde ise 200 mAh/g kapasite değerinin ancak elde edilebildiği görülmüştür. CMC ile hazırlanan elektrotta isedeşarj kapasite değeri C/5 ve C hızlarında azalmaktayken, 2C ile 5C hızda hafif bir kapasite artışı meydana gelmiş ve yeniden C/5 hıza döndüğünde 557 mAh/g kapasite değeri elde edilebilmiştir. Na-aljinat

kullanıldığında, C/5 hızda CMC kullanılan elektrotta elde edilen kapasite değeri kadar kapasite elde edilebilmiştir. C, 2C, 5C hızlarında sırasıyla elde edilen kapasite değerleri 400 mAh/g, 300 mAh/g ve 200 mAh/g kapasite değerine ulaşmıştır. C hızı tekrar C/5 hızına döndüğünde ise elde edilen kapasite 467 mAh/g değerini vermiştir. Deşarj kapasiteleri 60 çevrim boyunca kıyaslandığında ise, ilk deşarj çevrimlerinin her üç bağlayıcı için benzer olmasına rağmen, devam eden çevrimlerde PVdF kullanılan elektrotta ilk 15 çevrim boyunca kapasite kaybının hızlıca ve sürekli meydana geldiği görülmüştür. CMC ve Na-aljinat ise 25. çevrime kadar çok benzer bir kapasite değişimi gösterirken, 60. çevrimde CMC kullanılan hücreden 140 mAh/g, Na-aljinat bağlayıcı için 305 mAh/g kapasite değeri elde edilmiştir.



Şekil 4.8: Mekanokimyasal olarak öğütülen SnS fazının farklı bağlayıcılarla C hız testi a) PVdF, b) CMC, c) Na-aljinat, d) C/5 hızda deşarj kapasitesinin farklı bağlayıcılarla hazırlanan elektrotların kıyaslanması.

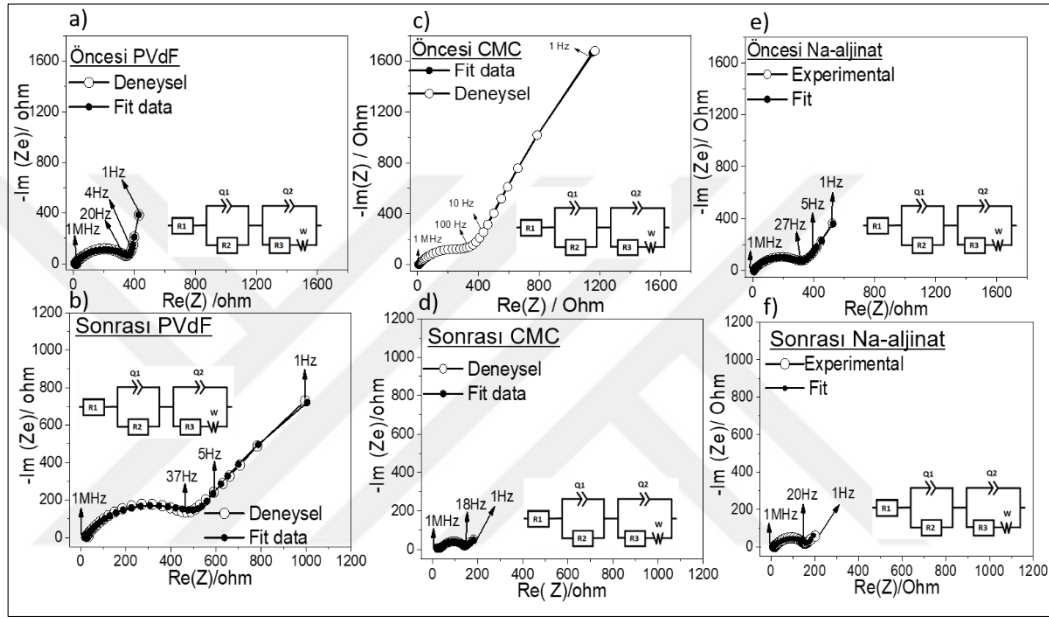
Şekil 4.9’da farklı öğütme süreleri ile hazırlanan SnS malzemesinin üç tür bağlayıcı ile yapılan galvanostatik deşarj kapasiteleri kıyaslaması gösterilmiştir. Bilyalı değirmende yapılan öğütme süresinden bağımsız olarak Na-aljinat, CMC ve PVdF’e göre daha iyi performans göstermiştir.



Şekil 4.9: Mekanokimyasal öğütme ile farklı sürelerde elde edilen SnS fazının bağlayıcı türlerine göre deşarj kapasitelerinin kıyaslanması, a) PVdF, b) CMC, c) Na-aljinat. (Not: Tüm elektrotlar C/5 hızda test edilmiş ve 60 çevrim performansı kıyaslanmıştır.).

Sodyum iyonlarının difüzyon özelliklerini araştırmak için, elektrokimyasal empedans spektroskopisi C hız testinden önce ve sonra her üç bağlayıcı ile hazırlanan elektrot için yapılmıştır. Ayrıca eş değer devre modeli ile birlikte Şekil 4.10'da bulunan grafikte gösterilmiştir. Nyquist eğrisinde, elektrot-elektrolit ara yüzey ve şarj transfer direnci (R_2) bastırılmış yarım daire ile gösterilen yüksek frekans bölgesine karşılık gelir [150]. Yukarıya doğru eğimi olan düz eğri ise sodyum iyonunun SnS anotun içine difüze olması ile ilişkilendirilir. Yassı yarım dairenin son noktasından yüksek frekans bölgesinde olan empedans verisi fit edildiğinde, elektrokimyasal test hücresinin toplam direnci R_{toplam} tahmin edilebilir. C hız testinden önce yapılan empedans verileri EC Lab Z_{fit} yazılımıyla fit edildiğinde 464,97 Ω PVdF için, 397,4 Ω CMC için, 324,6 Ω Na-aljinat için tespit edilmiştir. Na-aljinat bağlayıcının diğer bağlayıcılara oranla daha düşük bir dirence sahip olduğu görülmüştür. Bu farkın Na-aljinatta bulunan ve eşit dağılan karboksilik gruplar sayesinde SnS parçacıklarını daha iyi tutması ile iletkenliği pozitif şekilde etkilemesinden ileri gelebileceği düşünülmüştür. Empedans spektroskopisi C hız testinden sonra yapıldığında elde edilen

veri ile yapılan fit işlemi sonrasında R_{toplam} değeri PVdF için 1043,2 Ω , CMC için 138,84 Ω , Na-aljinat için 162 Ω olarak tespit edilmiştir. PVdF bağlayıcıda meydana gelen direnç artışı florürsüzleşme nedeniyle ortaya çıkmıştır. Çevrim boyunca NaF bileşiğinin oluşumu sonucunda SnS parçacıkları tozlaşmış ve akım toplayıcıdan ayrılmıştır [145]. Diğer iki bağlayıcıda ise hücre direnci SnS parçacıklarının daha iyi sarmaları nedeniyle düşmüştür. Bu bulgu test hücreleri söküldükten sonra SEM ile yapılan elektrot yüzey görüntülemesi ile de doğrulanmıştır.



Şekil 4.10: Deneysel ve eşdeğer devre modeli ile birlikte Nyquist eğrisinin farklı bağlayıcılarla, test öncesinde ve C hız testi sonrasındaki değişimi a) Öncesi PVdF, b) C hız testi sonrası PVdF, c) Öncesi CMC, d) C hız testi sonrası CMC, e) Öncesi Na-aljinat, f) C hız testi sonrası Na-aljinat.

Sodyum iyonunun difüzyon katsayısı (D_{Na^+}) Warburg empedans yöntemi ile empedans spektroskopisi verisinin düşük frekanslı bölgesi kullanılarak aşağıda yazılı olan eşitlikle hesaplanmıştır.

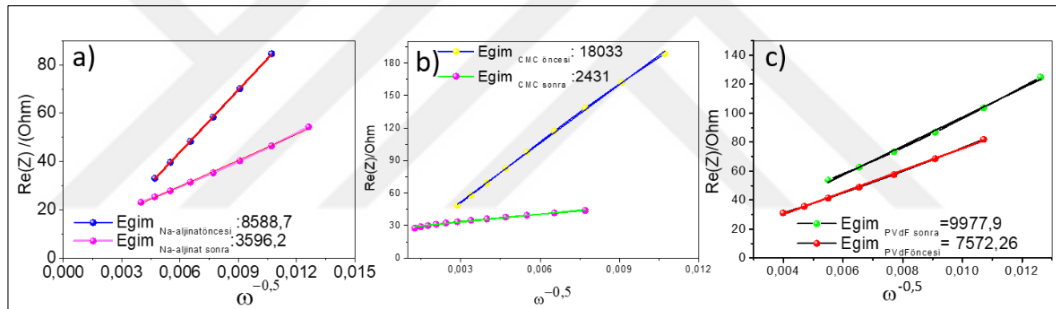
$$D_{Na^+} = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^2 F^4 C^2 \sigma^2} \quad 4.3$$

Bu denklemde görülen R gaz sabitidir ve 8,314 J/mol.K, T ortam sıcaklığıdır ve 273 K olarak alınır. A harfi ile gösterilen elektrot yüzey alanını (1,21 cm²), n transfer olan elektron sayısını (n=1), F Faraday sabitini (96 500 C/mol), C elektrolit içerisindeki sodyum iyonunun konsantrasyonunu (10⁻³ mol/cm³) ve “σ” Warburg faktörünü

gösterir. Warburg faktörü ise gerçek empedansa karşı çizdirilen açılal frekansın ters karakökü ($\omega^{-0,5}$) grafiğinin eğim değerine eşittir ve aşağıdaki denkleme göre bulunur.

$$Z_{Re} = R_s + R_{ct} + \sigma\omega^{-0,5} \quad 4.4$$

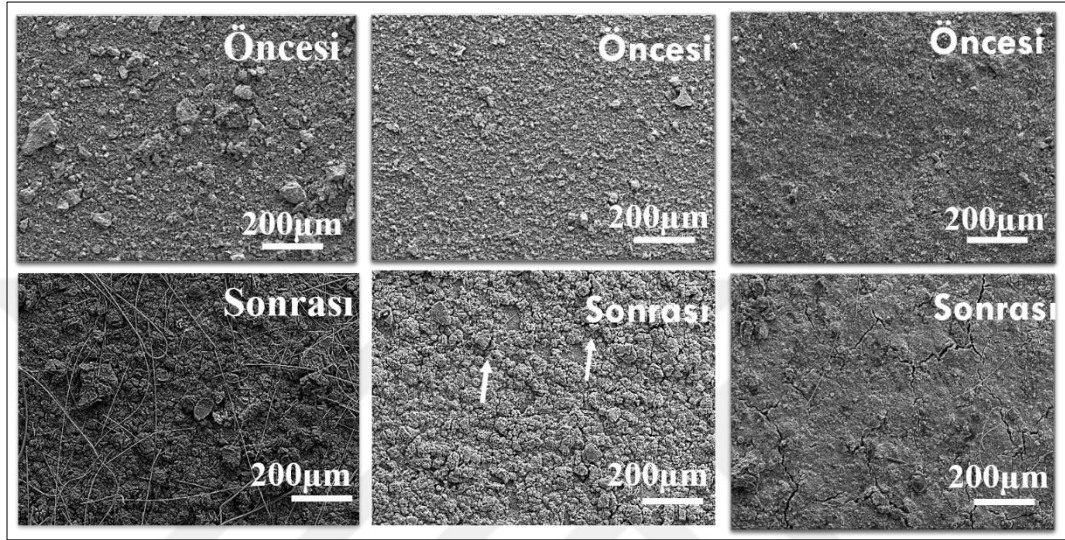
Bu eşitliğe göre hesaplanan difüzyon katsayıları ise PVdF için öncesinde $4,21 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{dk}$,sonrasında ise $2,43 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{dk}$ olarak, CMC için öncesinde $7,14 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{dk}$ sonrasında ise $4,1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{dk}$ olarak, Na-aljinat bağlayıcı için öncesinde $3,28 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{dk}$ sonrasında ise $1,87 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{dk}$ olarak bulunmuştur. Her elektrot çamurunda aynı miktarda bağlayıcı kullanılmasına rağmen, CMC ve Na-aljinat bağlayıcıları ile hazırlanan elektrot çamuru bakır folyoya ve SnS parçacıklarına daha iyi tutunduğu için PVdF bağlayıcı ile hazırlanan elektrota göre daha büyük difüzyon hızının ortaya çıkmasına imkan vermiştir.



Şekil 4.11: 2 saat öğütülen SnS fazının, düşük frekans bölgesinde Z_{Re} ile $\omega^{-0,5}$ arasındaki ilişki a) Na-aljinat, b) CMC, c) PVdF bağlayıcı ile hazırlanan SnS elektrotun öncesinde ve C hız testi sonrasındaki durumu.

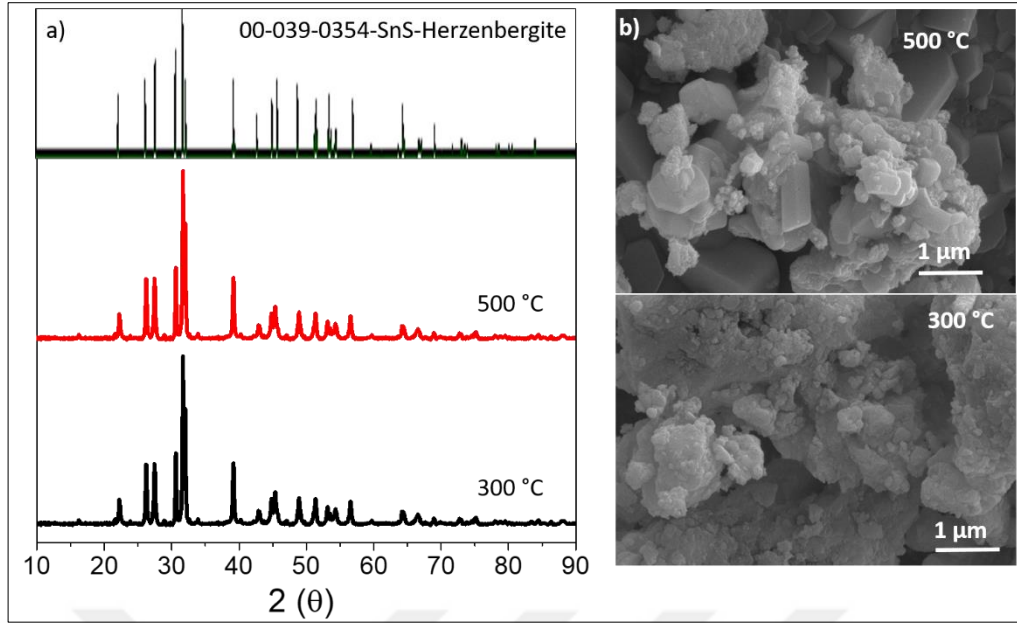
Şekil 4.12’de ise, PVdF, CMC ve Na-aljinat türü bağlayıcılarla hazırlanmış elektrot yüzeylerinin başlangıçta ve C hız testinde 30 kez şarj-deşarj edildikten sonraki yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Başlangıç durumu incelenen elektrot yüzeylerinde bağlayıcı türünden bağımsız olarak, herhangi bir çatlak görülmemiştir. C/5, C, 2C, 5C ve C/5 hızda 6’şar çevrim şarj-deşarj edildikten sonra, argon dolu eldivenli kabin içerisinde swagelock tipi hücre açılarak, elektrot çıkarılmış ve dimetil karbonat ile iyice yıkandıktan sonra, bir cam tüp içerisine alınmıştır. Bu elektrotların yüzey görünümü, SEM ile incelenmiştir. Elde edilen bulgulara göre PVdF ile hazırlanan elektrot yüzeyinde nispeten büyük çatlakların olduğu görülmüştür. CMC ile hazırlanan elektrotta da daha küçük yüzey

çatlaklarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Son olarak Na-aljinat ile hazırlanan elektrot yüzeyinde cam fiber speratörden kalan fiber kalıntılar dışında herhangi bir çatlak oluşmadığı tespit edilmiştir. Bu bulgular Na-aljinatın 2 saat öğütülen SnS elektrotta en iyi sonucu vermesinin H bağları ile kendi kendini onarabilen özelliğe sahip olmasına bağlanmıştır[148].



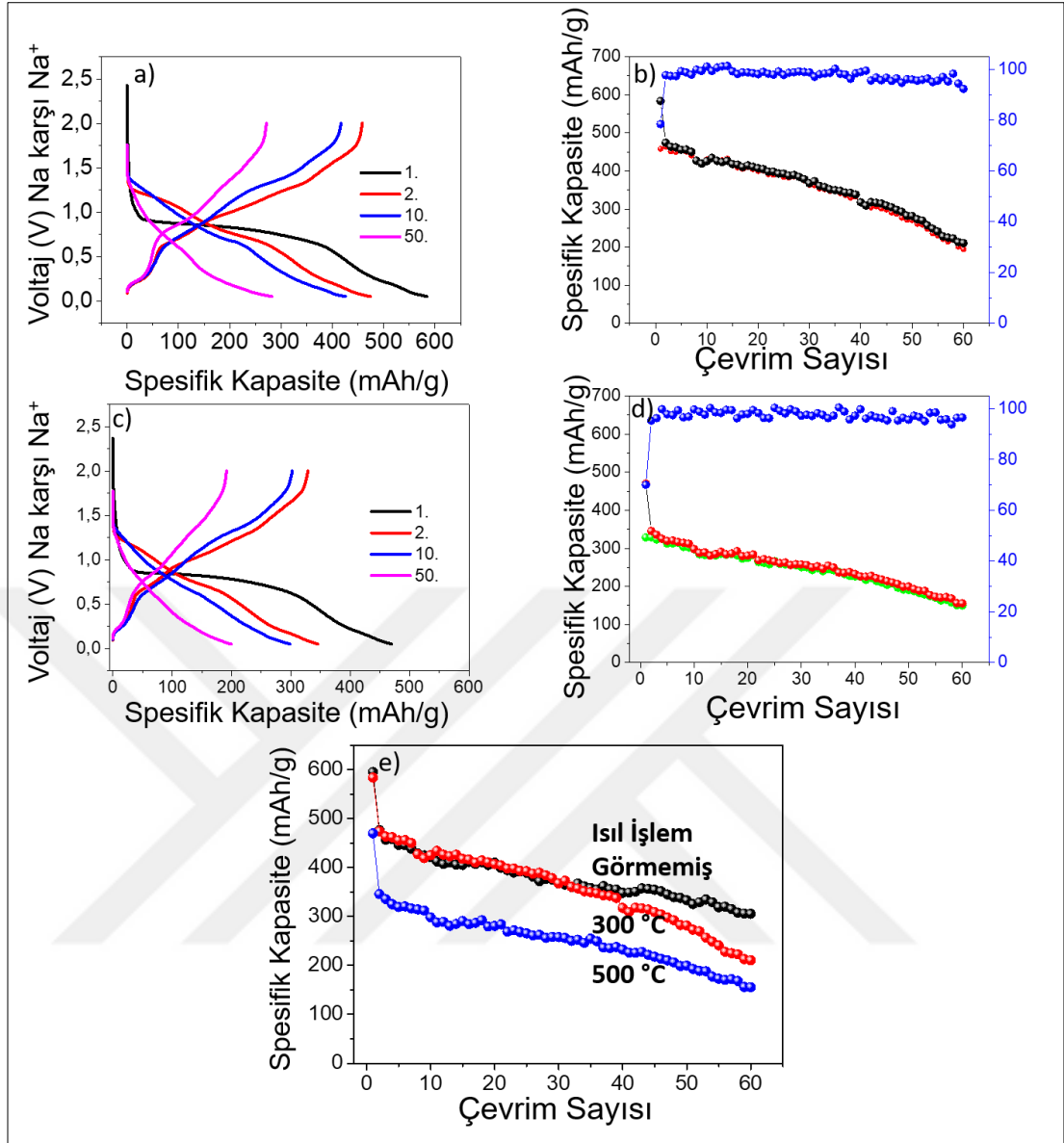
Şekil 4.12: 2 saat öğütülen SnS fazının öncesinde ve C hız testi sonrasında bağlayıcı türlerine göre elektrot yüzeyinin görüntüsü a) Na-aljinat, b) CMC, c) PVdF.

Bilyalı değirmende elde edilen SnS fazına ısı işlemin etkisini incelemek için en iyi sonucun elde edildiği numune, 1saat süreyle argon atmosferinde 300 °C ve 500 °C sıcaklıkta muamele edilmiştir. Yapılan ısı işlem ile hedeflenen amaç ise, bilyalı değirmende öğütülen SnS fazının kristalliğinin ve saflığının artırılması ile birlikte morfolojisindeki değişimin incelenmesi olmuştur [151]. Elde edilen SnS fazlarının yine ortorombik SnS fazı olduğu Şekil 4.13'te görülen XRD testi sonucu belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen tozların morfolojik değişimleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve yine Şekil 4.13'te sunulmuştur. Ancak yapılan ısı işlem sıcaklığının artmasına bağlı olarak SnS tozlarının parçacık boyutunun nispeten büyüdüğü görülmüştür.



Şekil 4.13: 300 °C ve 500 °C’de ısıtılma tabii tutulmuş SnS fazının a) XRD testi sonucu, b) SEM görüntüsü.

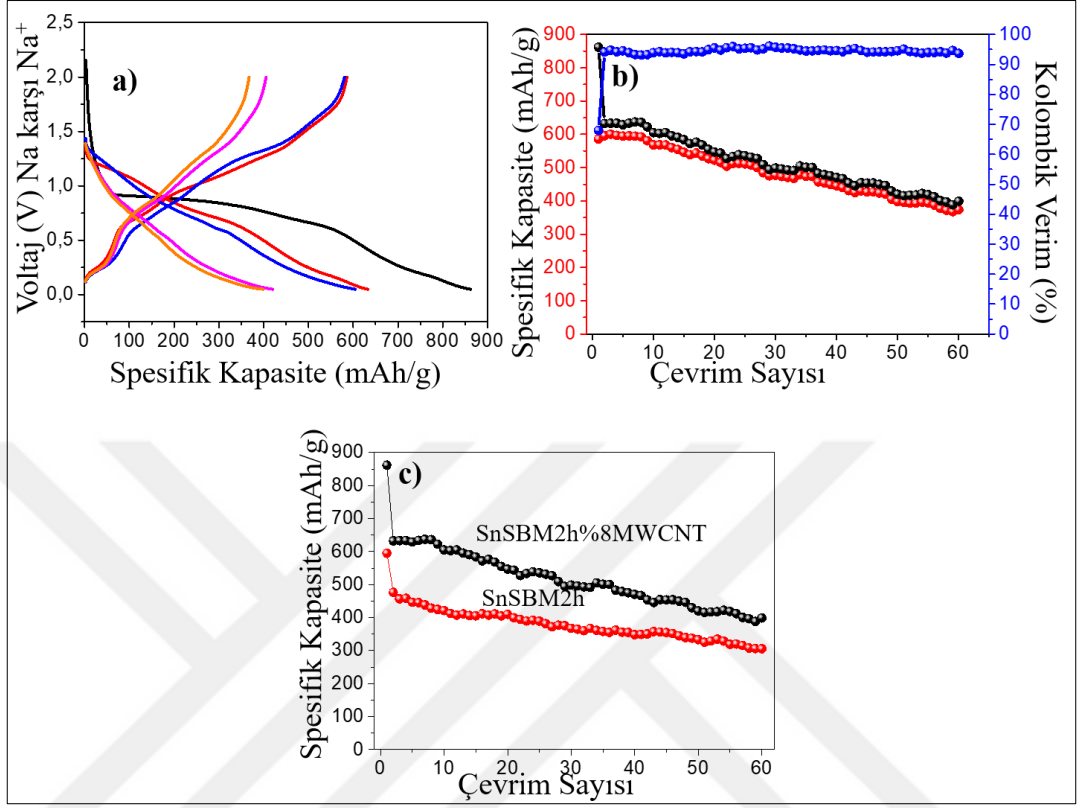
Şekil 4.14’te ise 300 °C ve 500 °C sıcaklıkta ısıtılma tabii tutulmuş SnS fazlarının şarj-deşarj profili ile birlikte 60 çevrim boyunca gösterdikleri çevrim performansı gösterilmiştir. 300 °C sıcaklıkta ısıtılma gören SnS fazının hiç ısıtılma görmeyen SnS fazı ile yaklaşık olarak aynı kapasite değerini vermesine rağmen, 500 °C’de ısıtılma görmüş SnS fazının daha düşük kapasite verdiği tespit edilmiştir. Hiç ısıtılma görmeyen SnS fazı 60. çevrimin sonunda 305 mAh/g kapasite değerine ulaşırken, 300 °C de 1 saat süreyle argon atmosferinde ısıtılma görmüş SnS fazı 210 mAh/g kapasite değerine, 500 °C’de ısıtılma görmüş SnS fazı ise ancak 155 mAh/g kapasite değeri vermiştir. Bu doğrultuda bu malzemenin ısıtılma görmeden, sadece bilyalı değirmende öğütülmesiyle elde edilen SnS fazının, elektrokimyasal performansının sodyum iyon pillerde anot malzemesi olarak daha iyi performans verdiği ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.14: 300 °C ısıtılmış SnS fazının a) şarj-deşarj profili, b) çevrim performansı, 500 °C ısıtılmış SnS fazının c) şarj-deşarj profili, d) çevrim performansı, e) ısıtılmış ve ısıtılmış SnS fazlarına ait deşarj kapasitelerinin kıyaslaması.

Bölüm 5'te tartışılacağı gibi MWCNT kullanımı, elektron dolaşımını arttırmaya katkı sağlamaktadır ve dolayısıyla da pil performansını iyileştirmektedir. SnS fazının MWCNT ile havada ağırlıkça %8 oranında karıştırılması ile elde edilen SnS/MWCNT karışımının şarj-deşarj profili ve çevrim performansı ise Şekil 4.15.a ve b'de sunulmuştur. Ayrıca Şekil 4.15.c'de 2 saat öğütülerek elde edilen SnS fazı ile MWCNT ilave edilmiş SnS fazının deşarj kapasiteleri kıyaslanmıştır. MWCNT ilavesiyle kapasite tutulması ile birlikte çevrim kabiliyetinde iyileşme olmuştur. Bu

iyileşmenin paragrafın başında da bahsedildiği gibi MWCNT'ün SnS fazının elektriksel iletkenlik özelliklerini de iyileştirmesine atfedilmiştir.



Şekil 4.15: 2 saat öğütülen SnS/MWCNT anot malzemesinin a) şarj-deşarj profili, b) çevrim performansı c) MWCNT ilave edilmiş ve edilmemiş SnS2hBM numunesine aitdeşarj kapasiteleri kıyaslaması.

5. MİKRODALGA REAKTÖRDE HAZIRLANAN SnS ve SnS/C KOMPOZİT ANOTLAR

5.1. Giriş

Bölüm 4'te çevre dostu bir yöntem olan mekanokimyasal yöntemle, SnS fazı elde edilmiştir. Ancak, bilindiği gibi, SnS fazı birçok farklı yöntemle de elde edilebilmektedir. Bu yöntemler; i) elektrokimyasal biriktirme [152], ii) elektron demeti buharlaştırma [153], iii) kimyasal banyo depolaması [154], iv) ısı buharlaştırma [155], v) plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buhar depolaması [156], vi) hidrotermal yöntem [157], vii) kimyasal püskürtme pirolizi [158], viii) solvotermal metod [159] gibi yöntemlerdir. Birbiri ile kıyaslandığında bu yöntemlerin hem avantajı hem de dezavantajı bulunmaktadır. Bu yöntemlerin içinde solvotermal yöntem, düşük maliyetli başlangıç malzemelerinin kullanımına imkan vermesi, düşük sıcaklıkta uygulanabilmesi, morfolojinin ve parçacık büyüklüğünün sentez parametreleri ile kontrol edilebilmesi/değiştirilmesi gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca bu yöntem mikrodalga radyasyon, ultrason, optik radyasyon gibi başka bazı metotlarla da hibrit hale getirilebilmektedir. Ek olarak, bu sentez yönteminde pahalı reaktörler ve bazı güvenlik kısıtlamaları da dezavantaj olarak değerlendirilmektedir [159].

Son yıllarda nano yapıların sentezlenmesinde, tehlikeli kimyasalların daha az kullanıldığı, tepkime süresinin daha kısa olduğu ve paralel olarak enerjinin daha az tüketildiği üretim teknikleri ön plana çıkmaya başlamıştır [160]. Tez çalışmasının bu bölümünde ise, SnS fazı yukarıda bahsedilen kriterlere uygun bir yöntem ile yani mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenmiştir. Aslında, mikrodalga radyasyon 1986 yılından bu yana kimyasal uygulamalarda çokça kullanılmış bir ısıtma yöntemidir. Mikrodalga sentez yöntemi, oldukça basit, hızlı ve çevre dostu bir yöntemdir. Bu yöntem moleküler elek hazırlama, katalizör kimyası, plazma kimyası, inorganik komplekslerin sentezi ve organik sentezler gibi alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle de nano boyutta inorganik malzemelerin geliştirilmesi için kullanılan bir yöntemdir [161]. Ayrıca mikrodalga yöntemi ile sentezlenen malzemelerde yüksek saflıkta, yapısal olarak homojen malzemelerin elde edilebilmesi mümkündür [162]. Aslında mikrodalga radyasyon ile yapılan sentezlerde etkili olan ısı oluşum mekanizması; çözeltide bulunan iyonların, elektrik alanın yönüne bağlı

olarak sürekli hareket halinde olması ile meydana gelen titreşimlerden ve sürtünmelerden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla kondüksiyon, konveksiyon gibi ısı aktarım mekanizmalarından farklı bir mekanizma ile ısı enerjisi aktarılır ve bu sayede daha kısa sürede reaksiyon gerçekleşirken, homojen bir çekirdeklenme de sağlanır [163]. Mikrodalga, elektromanyetik spektrumda kızılötesi ve radyo dalgaları arasında yer alan, dalgaboyu 0.001-1m arasında değişen, frekansı ise 300 GHz-0,3 GHz aralığında olan dalgalardır [164]. Genel olarak telekomünikasyon için kullanılmasına rağmen, 0,9-2,45 GHz aralığındaki frekans ısıtma amaçlı da kullanılır. Polar bir molekül olmasından dolayı mikrodalga sentezlerinde, su çözücü olarak kullanılır, ancak poliol (etilen glikol, polietilen glikol vb.) olarak adlandırılan çözücülerde kullanılmaktadır ve bu çözücüler orta derecede indirgeyici ortam özelliği göstermenin yanı sıra, şelatlama özelliği ile de inorganik tuzları çözebilen polialkoller ifade eder [165]. Çözücü olarak kullanılan etilen glikolün dielektrik katsayısı(ϵ') ve dielektrik kayıp katsayısı (ϵ'') 41,0'dır. Dielektrik katsayısı elektrik alan ile çözücünün polarize olabilme kabiliyetini gösterirken, kayıp faktörü de ϵ''/ϵ' oranı olarak hesaplanır. Bu değer uygulanan mikrodalga radyasyonun kayıp faktörüdür ve etilen glikol için 1'dir ve uygulanan mikrodalga gücünün etilen glikol içinde çok fazla kayba uğramadığını ve iyi absorpladığını da gösterir [166, 167].

Mikrodalga yöntemi ile SnS fazı ilk kez Chen vd. [161] tarafından 2004 yılında poliol yöntemi ile sentezlenmiştir. Benzer bir yöntem ile SnS fazı sentezlenerek Li-iyon pilde anot malzemesi olarak denenmiş ve Patra vd. [162] tarafından 2007 yılında literatürde raporlanmıştır.

5.2. Deneysel Çalışmalar

Mikrodalga yöntemi ile SnS fazını elde edebilmek için 1,5 mmol kalay klorür (SnCl_2) ile 1,5 mmol tiyoüre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) tartılmış ve kuartz tüp reaktörde 15 ml etilen glikol içerisinde şeffaf bir çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır. Daha sonra mikrodalga reaktöre (Anton Paar Monowave 300) aktarılmıştır. Reaktör sabit sıcaklık modunda çalıştırılmış ve 185 °C sıcaklıkta 15 dk, 30 dk, 45 dk süreyle reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Ayrıca etilen glikol içerisinde 3 mg, 5 mg ve 10 mg kadar çok duvarlı karbon nanotüp ultrasonik banyoda 1 saat süreyle dağıtılmış ve başlangıç tuzları reaksiyon ortamına eklenmiştir. Tuzların çözünmesi için bir süre

daha manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılan çözelti mikrodalga reaktöre yerleştirilerek SnS/C (SnS/MWCNT) kompoziti elde edilmiştir. Mikrodalga reaktörden çıkartılan kuartz tüpte koyu gri/siyah renkli çökelek oluştuğu görülmüştür. Çökelek kaba filtre kağıdı ile süzölmüş ve önce etil alkol ile sonra saf su ile birçok kez yıkanmıştır. Bir gece kurutulduktan sonra elde edilen toz tartılarak ependorf tüpüne alınmıştır. Çamur hazırlamak için 80:10:10 oranında aktif malzeme, Na-aljinat ve karbon süper siyahı havanda bir süre birlikte karıştırılmış ve üzerine saf su eklenerek bir gece manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Elde edilen çamur karışımı bakır folyo üzerine dökölerek, şerit döküm cihazı yardımıyla sürölmiş ve elektrot kaplaması hazırlanmıştır. Hava ortamında kuruyan elektrot kaplaması etüvde 80°C’de bir gece bekletilerek iyice kurutulmuştur. 12 mm daire şeklinde mantar delici ile kesilerek hazırlanmış ve argon ile doldurulmuş eldivenli kabin içerisine alınmıştır. Elektrolit olarak, sodyum perklorat (NaClO₄), propilen karbonat içinde konsantrasyonu 1M olacak şekilde çözülmüş (PC) ve hacimce %5 oranında floroetilen karbonat (FEC) eklenerek hazırlanmıştır. 10-12 damla kadar elektrolit pil yapımında kullanılmıştır. Düşme tipi test hücresi, Neware pil test cihazında galvanostatik şarj-deşarj deneyleri için eldivenli kabin içerisinde kapatılmıştır. Swagelok test hücresi ise döngüsel voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve C-hız testi için hazırlanmıştır. 0,05-2,0 V aralığındaki gerilim aralığında tüm elektrokimyasal testler gerçekleştirilmiştir.

5.3. Sonuçlar ve Tartışma

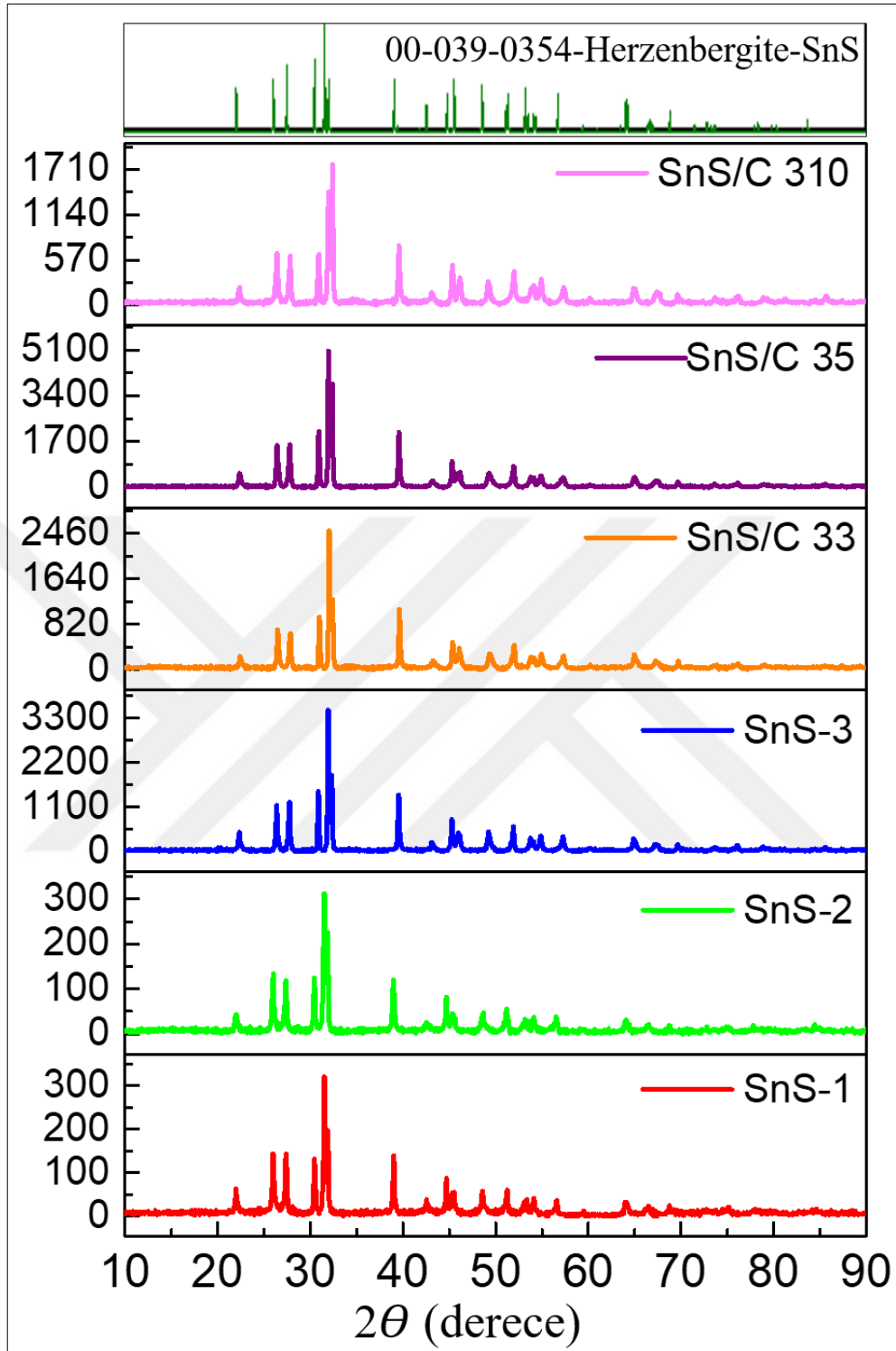
Tablo 5.1.’de mikrodalga süresi değişimi ile birlikte değişen malzeme miktarı gösterilmektedir. Mikrodalga süresi 15 dk. olarak ayarlandığında elde edilen malzeme miktarı 34 mg iken, süre 30 dk’ ya çıktığında 49 mg, 45 dakikaya çıktığında ise 64 mg kadar SnS tozunun elde edilebildiği görülmüştür. Sabit sıcaklık modunda çalıştırılan mikrodalga reaktörde, elde edilen malzeme miktarının değişimi 34 mg’dan 64mg ‘a kadar artması reaksiyon süresinin artması ile ilişkilidir. Elde edilen numuneler sodyum iyon pil anot malzemesi olarak denenmiştir. 45 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen SnS fazının en iyi sonucu verdiği tespit edilmiştir. Daha sonra 3mg, 5mg ve 10 mg MWCNT (çok duvarlı karbon nano tüp), çözelti ortamı olarak seçilen 15 ml’lik etilen glikol içerisinde ultrasonik banyoda 1 saat süreyle dağıtılmıştır. Bu

işlemin ardından kalay ve sülfür tuzları çözelti ortamına eklenmiş ve çözünmesi için 1 saat daha manyetik karıştırıcının üzerinde karıştırılmıştır. Tablo 5.1’ de gösterildiği gibi MWCNT çözelti ortamına eklendiğinde elde edilen malzeme miktarı artmıştır 64 mg’dan 100 mg ‘a kadar çıkmıştır. Bu deney setinde çalışması yapılan numuneler mikrodalga süresine ve eklenen MWCNT miktarına göre kodlanmıştır. Dolayısıyla numunelere reaktörde tutulan süre 15 dk. olduğunda SnS-1, 30 dakkika olduğunda SnS-2 ve 45 olduğunda SnS-3 şeklinde kod verilmiştir. Pil performansına göre en ideal reaksiyon süresi 45 dk. olarak bulunmuştur. Bu nedenle sentez ortamına MWCNT eklenen numunelere ise; 3 mg MWCNT eklenince SnS/C 33, 5 mg MWCNT eklendiğinde SnS/C 35, 10 mg MWCNT eklendiğinde ise SnS/C 310 şeklinde kodlanmıştır. MWCNT fonksiyonelleştirilmediğinde reaksiyon ortamında inert bir davranış sergilediği ve metal iyonlarının bağlanmasının zor olduğu da bilinmektedir [168, 169]. Buna rağmen bu çalışmada hiçbir ön işlem yapılmadan MWCNT’ün ultrasonik banyoda etilen glikol içerisinde dağılması sağlanırken, MWCNT yığınları birbirinden ayrılmış ve bu esnada çözelti ortamı da ısınmıştır [170]. Söz konusu ayrılma ile MWCNT’lerin yüzey alanı artmasına sayesinde, elde edilen malzeme miktarının arttığı varsayılmıştır.

Tablo 5.1: Farklı sentez süreleri sonucunda mikrodalga reaktörde elde edilen SnS ve farklı MWCNT miktarları ile elde edilen SnS/C fazlarının miktarı.

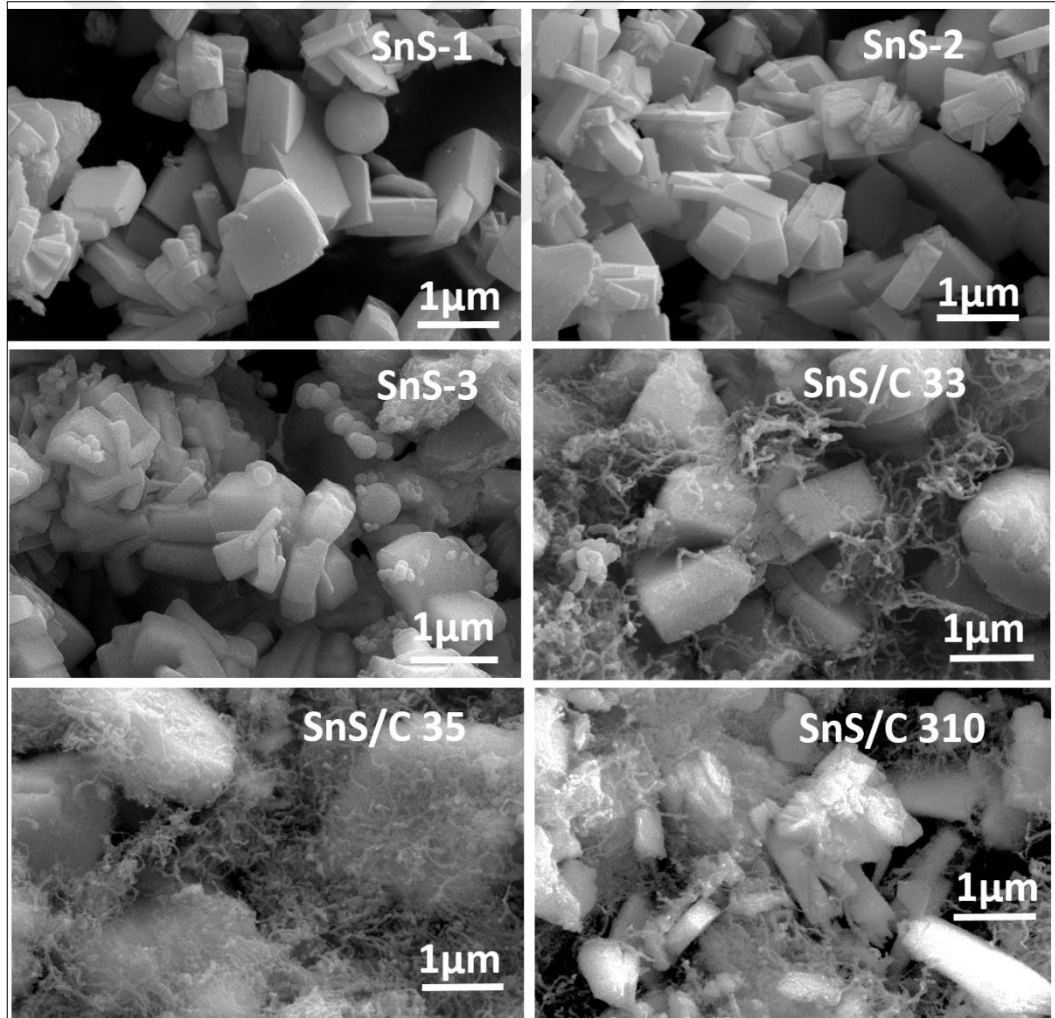
Numune Kodu	Başlangıç Malzemeleri	Eklenen MWCNT miktarı	Elde Edilen Malzeme Miktarı
SnS-1		-	34 mg
SnS-2	Çinko Klorür	-	49 mg
SnS-3	(SnCl ₂),	-	64 mg
SnS/C 33	Tiyoüre	3mg	~ 100 mg
SnS/C 35	(CH ₄ N ₂ S)	5mg	106 mg
SnS/C 310		10mg	109 mg

Mikrodalga reaktörde poliol yöntemi ile elde edilen SnS fazına ait X ışınları kırınım testi sonucu Şekil 5.1’ de gösterilmiştir. Aslında 15 dakikalık mikrodalga süresi ile ortorombik SnS fazı elde edilebilmiştir. MWCNT eklenmesi ile birlikte SnS fazı yine elde edilebilmiştir. XRD sonucuna göre ortorombik SnS fazına ait en belirgin 2θ açıları $21,98^\circ$, $25,98^\circ$, $27,38^\circ$, $30,42^\circ$, $31,5^\circ$, $31,9^\circ$ ve $39,04^\circ$ te görülmekte ve sırasıyla (110), (120), (021), (101), (111), (040), (131) düzlemlerine karşılık gelmektedir[123]. Bu ana pik dışında diğer karakteristik piklerin 2θ açıları $42,58^\circ$, $44,66^\circ$, $45,4^\circ$, $48,52^\circ$, $51,28^\circ$, $53,02^\circ$, $53,42^\circ$, $54,08^\circ$, $56,52^\circ$, $64,04^\circ$, $66,48^\circ$, $68,68^\circ$ şeklindedir. Sonuç olarak her bir pik 39-0354 katalog numarası ile belirtilen ortorombik Herzenbergit SnS ile tam olarak eşleşmiştir [171]. Dolayısıyla elde edilen SnS ve SnS/C fazlarında herhangi bir safsızlık tespit edilmemiştir. Ayrıca Debye-Scherrer denkliği ile maksimum pik genişliğinin yarısı esas alınarak kristal boyutu hesaplandığında SnS-1 için 53,4 nm, SnS-2 için 59,2 nm ve SnS-3 için 64,9 nm olarak tahmin edilmiştir. Mikrodalga süresinin artması ile elde edilen SnS parçacıklarının boyutu kısmi olarak büyümüştür. Bu artış tepkime süresi arttığında elde edilen malzeme miktarının artışı ile de ilişkilendirilmiştir [172].



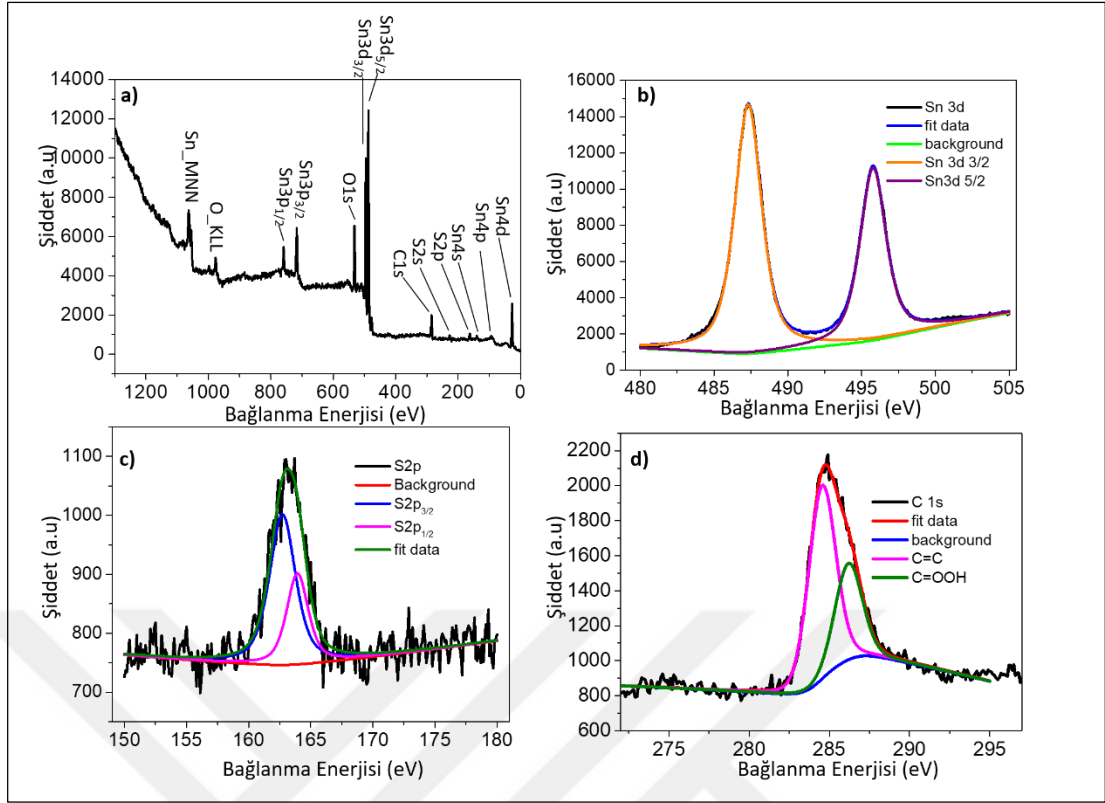
Şekil 5.1: Sentezlenen SnS ve SnS/C kompozitlerine ait X ışınları kırınım testi sonucu.

Şekil 5.2’ de farklı mikrodalga süresi ile elde edilen SnS tozları ile SnS/C anotlarının morfolojisinin incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleme yapılmıştır. Tüm SnS parçacıkları süreden bağımsız olarak nano pul veya nano plaka şeklinde oluşmuştur. Ayrıca elde edilen parçacıkların $1\mu\text{m}$ ’nin altında parçacık boyutuna sahip olduğu tespit edilmiştir. MWCNT ise başlangıç tuzları eklenmeden önce etilen glikol içerisinde 1 saat süreyle ultrasonik banyoda dağıtılmıştır. Tuzların çözünmesi ve mikrodalga reaktörde sürekli karıştırıldığı MWCNT’nün dibe çökmesi sentez süresince engellenmiştir. Dolayısıyla MWCNT yığınlar ve demetler halinde değil örümcek ağı gibi yapı içerisine homojen bir şekilde dağıtılabilmektedir. MWCNT ‘nün çözelti ortamına eklenen miktarla doğru orantılı olarak yapı içerisinde yer aldığı ve daha yoğun bir şekilde görüntülenebildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.2: Mikrodalga reaktörde sentezlenen SnS ve SnS/C kompozitlerine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.

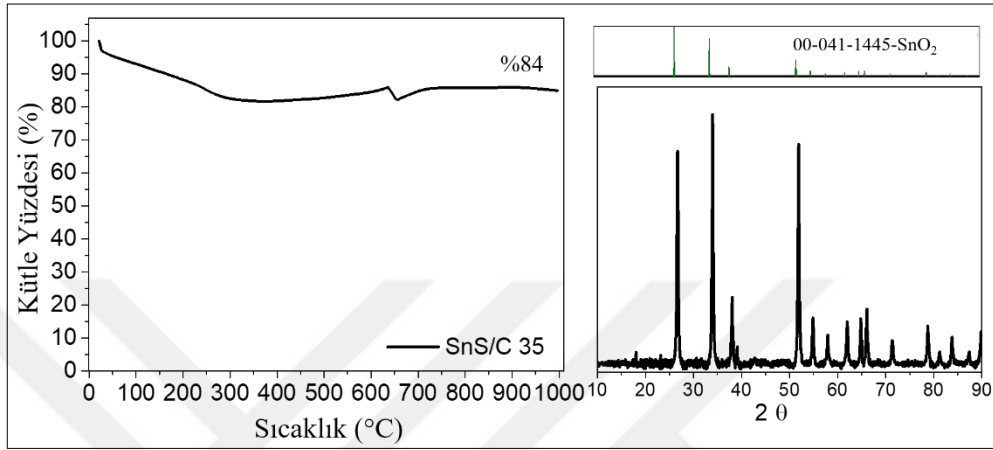
Şekil 5.3'te en iyi anot performansını sergileyen SnS/C 35 numunesinin toz hali X ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile analiz edilmiştir. Böylece hem bu kompozitin içeriği hem de yer alan elementlerin değerlik durumu incelenebilmiştir. Şekil 5.3.a'da genel yüzey taramasında yapı içerisindeki kalay, sülfür, oksijen ve karbonun varlığı doğrulanmıştır. Yapı içerisinde oksijen bulunmadığı için oksijen pikinin numunenin hava ile temas etmesinden kaynaklandığı varsayılmıştır. Kalaya ait piklere bakıldığında ise $3d_{3/2}$ ve $3d_{5/2}$ 'ye ait piklerin sırasıyla bağlanma enerjisi 495,8 eV ve 487,3 eV olarak ortaya çıkmıştır ve kalayın Sn^{+2} değerliğinde olduğunu doğrulamıştır [120, 123]. Ek olarak Sn $3d_{3/2}$ ve $3d_{5/2}$ piklerinin arasındaki fark 8,5 eV olmuştur, bu fark da literatürde SnS oluşumuna atfedilmiştir [173]. Sülfüre ait pikler incelendiğinde ise $S2p_{1/2}$ ve $S2p_{3/2}$ 'ye ait bağlanma enerjisinin sırasıyla 163,9 eV ve 162,7 eV olduğu tespit edilmiştir. Bu iki pik sülfürün S^{-2} değerliğinde olduğunu göstermiş ve dolayısıyla da SnS oluşumu ispatlamıştır [174]. Yapıdaki MWCNT'ten dolayı tespit edilmiş C1s pikleri ise iki alt pike ayrılmış ve 284,6 eV ile 286,2 eV'taki bağlanma enerjisi sırasıyla C=C/C-C ile C-O bağlarına karşılık gelmiştir [175]. Genel bir değerlendirme yapıldığında, yapı içerisinde Sn^0 veya Sn^{+4} değerliğinde kalayın bulunmadığı, elde edilen tozun iyi bir kristal yapıya dönüştüğü ve SnS/C kompozitinin mikrodalga reaktörde başarılı bir şekilde elde edilebildiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.3: SnS/C 35 kodlu numuneye ait a) genel tarama, b) Sn 3d, c) S2p, d) C1s X ışınları fotoelektron spektroskopisi.

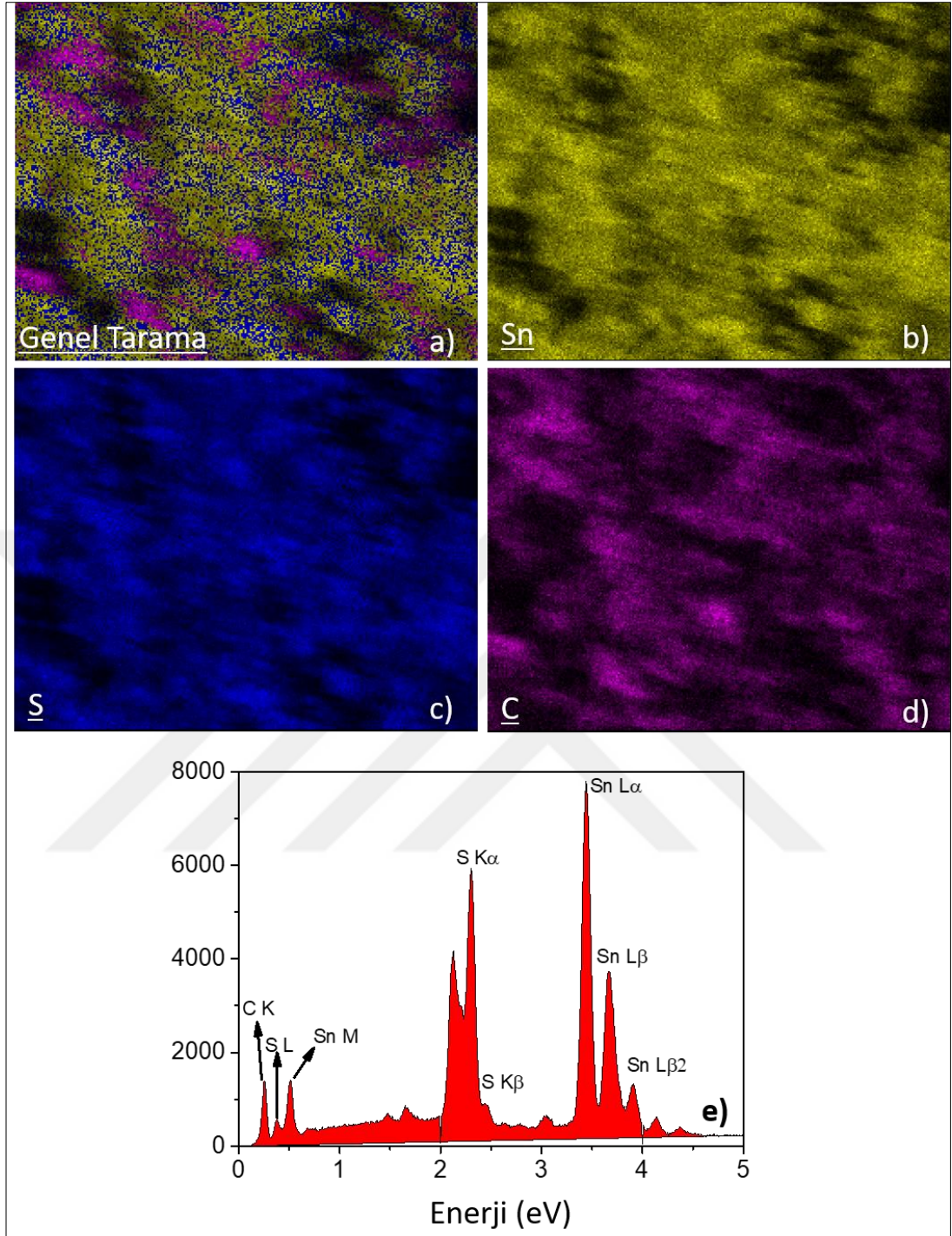
Şekil 5.4'te SnS/C 35 kodlu numuneye ait termogravimetrik analiz sonucu sunulmuştur. Hava atmosferinde 10°/dk hızla 1000°'ye kadar sıcaklık artışı sağlanmış ve bu esnada meydana gelen kütle değişimleri kaydedilmiştir. 376°'ye kadar %19'luk bir kütle kaybı olduğu görülmüştür. Bu kütle kaybı, SnS/C 35 tozunun üzerindeki nem ve fonksiyonel grupların hava akışı ve sıcaklığın artması ile uzaklaşmasına atfedilmiştir [176]. Yaklaşık 400 °C'den sonra başlayan kısmi kütle artışının 600°C'ye kadar devam ettiği görülmüştür. Bu esnada SnS yapısındaki sülfür volatilize olmaya başlamış ve kısmi oksidasyona maruz kalmıştır. Diğer taraftan 500 °C'den itibaren MWCNT'ün hava atmosferinde termal olarak ayrışmaya başladığı görülmüştür. Ancak Şekil 5.4'te MWCNT'ün TGA analizinde görüldüğü gibi 1000 °C sıcaklıkta hala %25 oranında kütle test sonucunda kaldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle kütle bir yandan artmış, bir yandan azalmıştır. 636 °C ile 656 °C arasında keskin ve %3,56'lık bir kütle kaybı ise SnSO_x yapılarının SO₂ şeklinde yapıdan uzaklaşmasını ve hemen ardından gelen %3,04'lük kütle artışı ise yapının hemen SnO₂'ye dönüştüğü şeklinde yorumlanmıştır. Kütle artışı ile azalması birbirine çok yakın miktarda gerçekleşmiştir. Sonuçta elde edilen tozun XRD testi yapılarak elde edilen faz SnO₂

şeklinde doğrulanmıştır. SnS'nin moleküler ağırlığı 150, 76 g/mol iken SnO₂'nin mol ağırlığı 150,71 g/mol'dür. Başlangıçtaki malzeme ile sonuçta elde edilen malzemenin moleküler ağırlığı benzer olduğu için, toplamda görülen %16'lık kütle azalmasını sadece yapıdaki MWCNT'ün uzaklaşmasına bağlanmıştır. Dolayısıyla yapı içerisindeki karbon miktarı %16'dır denilebilir.



Şekil 5.4: SnS/C 35 kodlu numuneye ait 10 °C/dk sıcaklık artış hızı ile hava atmosferinde yapılmış termogravimetrik analiz ve TGA analizi sonrasında yapılan XRD testi sonucu.

Şekil 5.5'te ise SnS/C 35 kodlu numuneye ait olan elemental haritalama ve enerji dağılımlı X ışınları spektroskopisi (EDX) sonucu yer almaktadır. Genel tarama görüntüsünde yapı içerisinde yer alması mümkün olan tüm elementlerin dağılımı görülebilmektedir. Ayrıca EDX grafiği ile yapı içerisinde yer alan Sn, S ve C atomlarının varlığı doğrulanmıştır.



Şekil 5.5: SnS/C 35 kodlu numunenin elemental haritalaması ve enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDX).

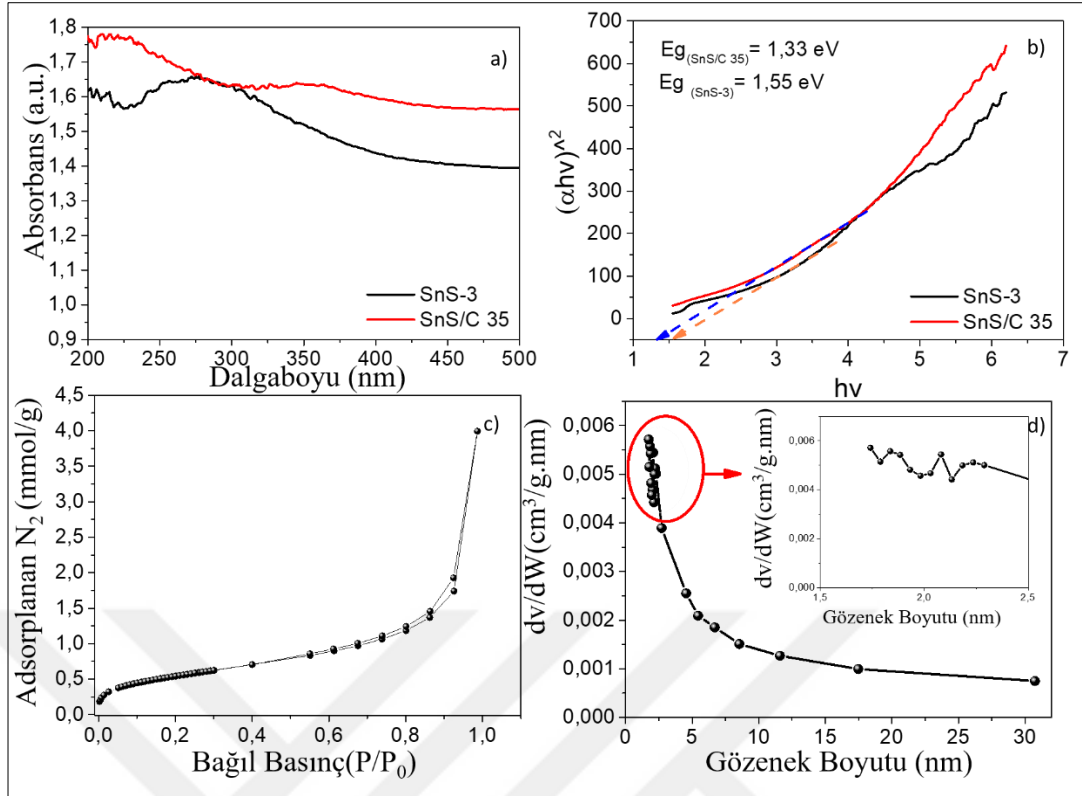
Şekil 5.6.a ve 5.6.b’de SnS/C 35 ve SnS-3 kodlu numuneler için UV-Vis absorbands spektrokopisi ölçümü ile direkt optik bant aralığının değeri tahmin edilmiştir. Bu hesaplamada yöntem olarak Tauc eğrisi yöntemi takip edilmiştir. Burada ekstrapolasyon için $(\alpha h\nu)^2$ ’ye $h\nu$ grafiği çizdirilmiş ve bu grafikte x eksenini

kesen nokta işaretlenerek bant aralığı bulunmuştur. Tauc eğrisi ise aşağıda belirtilen Kubelka-Munk eşitliğinden türetilmiştir.

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad 5.1$$

Bu eşitlikte gösterilen “ α ” absorpsiyon katsayısını, “ $h\nu$ ” gelen ışığın frekansını, “ A ” orantı katsayısını “ E_g ” bant aralığını, “ n ” elektronik iletkenliğin doğasını ($n=1/2, 3/2$ direkt izin verilen ve yasaklı geçiş, $n=2,3$ olduğunda ise dolaylı izin verilen ve yasaklı geçiş için kullanılır) gösterir [177]. Bu yöntemle SnS-3 için $E_g=1,55$ eV, 5mg karbon nanotüp eklendiğinde (SnS/C 35) ise $E_g=1,33$ eV olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada, eklenen MWCNT’ün etkisiyle, SnS/C kompozitini iletkenliği artırılmıştır. Bant aralığının UV-Vis spektroskopisi belirlenen sağlayan Tauc eğrisi yöntemi sayesinde, bulunan değerler iletkenlik artışı destekler nitelikte olmuştur.

Şekil 5.6.c’de Braunner –Emmet –Teller (BET) analizi SnS/C 35 kodlu numune için yapılmış ve toplam yüzey alanı $45 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. IUPAC sınıflandırmasına göre elde edilen izoterm tip 4 H3 histerezis döngüsüne benzerdir [178]. Şekil 5.6.d’de gösterilen gözenek boyutu dağılımı ise Barret-Joyner-Halenda adsorbsiyon kolu esas alınarak hesaplanmıştır. 1,8 nm ile 30 nm aralığında bir gözenek dağılımı yapı içerisinde yer almaktadır. Ancak en yoğun bölge gözenek dağılım grafiğinde büyütülmüş olan nerdeyse 2,5 nm’ye kadar olan bölge yer almaktadır. Bu sonuç ise, SnS nanoparçacıklarının yığın halinde olduğu, MWCNT’ün gözenekli yapısından ortaya çıkmıştır [179]. Dolayısıyla elde edilen SnS/C kompozitinin hem mezo hem de mikro gözenekli olduğu ortaya çıkmıştır [180].

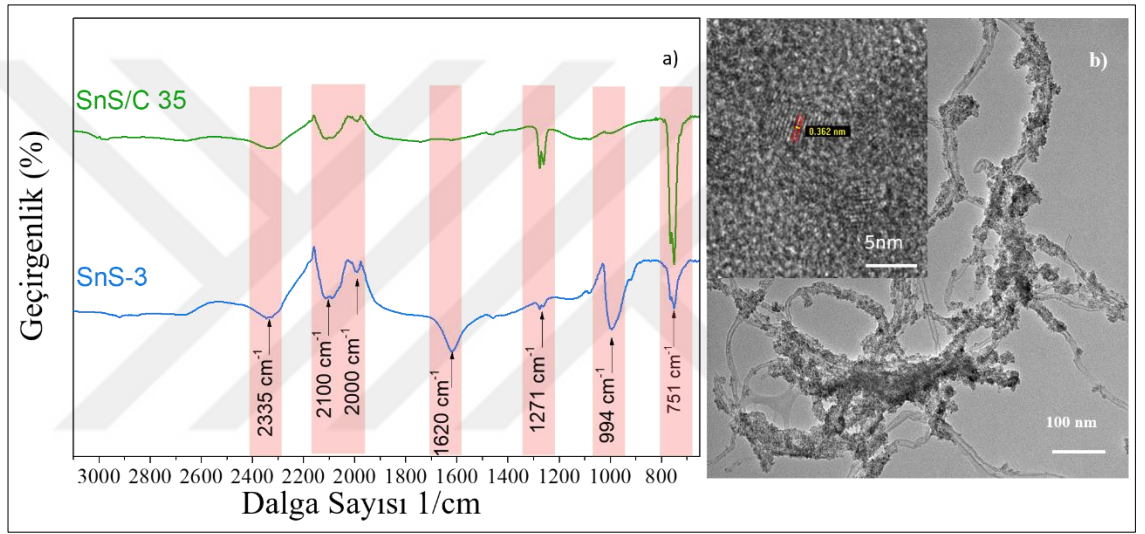


Şekil 5.6: SnS/C 35 ve SnS-3a) UV-Vis Absorbans Sonucu, b) Tauc Eğrisi, SnS/C 35 numunesine ait d) BET izotermi, e) BJH adsorpsiyon kolu gözenek boyutu dağılımı.

En iyi elektrokimyasal performansı gösteren numune SnS/C 35 ve SnS-3 kodlu numunelere, sentez sonucu yapıda kalan safsızlıkları belirlemek amacıyla 650 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında FTIR analizi yapılmış olup sonuçlar Şekil 5.7.a'da verilmiştir. Genel olarak 1500 cm^{-1} 'den önce tespit edilen pikler analizi yapılan malzemenin parmak izlerini gösterirken, 1500 cm^{-1} 'in üzerindeki pikler ise yapı içerisindeki fonksiyonel grupları gösterir [181]. SnS-3 numunesinde, 751 cm^{-1} , 994 cm^{-1} ve 1620 cm^{-1} ve 2335 cm^{-1} 'de görülen pikler Sn-S bağının gerilim titreşiminden ileri gelmiştir [182, 183]. 1271 cm^{-1} 'de görülen küçük pik C-O bağının gerilim titreşiminden dolayı ortaya çıkmıştır [184]. Bu bağ sentez için kullanılan etilen glikol ve tiyoüreden kaynaklanan kontaminasyon olarak değerlendirilebilir ve MWCNT içeren SnS/C 35 numunesinde çok daha belirgin hala gelmiştir. 2000 cm^{-1} ve 2100 cm^{-1} 'de görülen zayıf pikler ise N=C=S bağının varlığını göstermiştir [185]. SnS/C 35 kodlu numuneden elde edilen piklerin sırasıyla 751 cm^{-1} , 1259 cm^{-1} , 1277 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} , 2100 cm^{-1} , 2334 cm^{-1} 'de olduğu görülmüştür. SnS-3 numunesinde olduğu gibi 751 cm^{-1} ve 2334 cm^{-1} görülen pik Sn-S bağının varlığı nedeniyle ortaya çıkmıştır.

SnS-3'te 1271 cm^{-1} civarında görülen pik ise şiddetlenerek 1259 cm^{-1} ve 1277 cm^{-1} 'de ikiye ayrılmıştır. Bu pikler karboksilik grupların varlığını işaret etmiştir. Bu bağlar, yapıdaki MWCNT varlığını doğrulamıştır. 2000 cm^{-1} ve 2100 cm^{-1} 'de görülen pikler ise SnS-3 numunesinde olduğu gibi $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ bağından ileri gelmiştir.

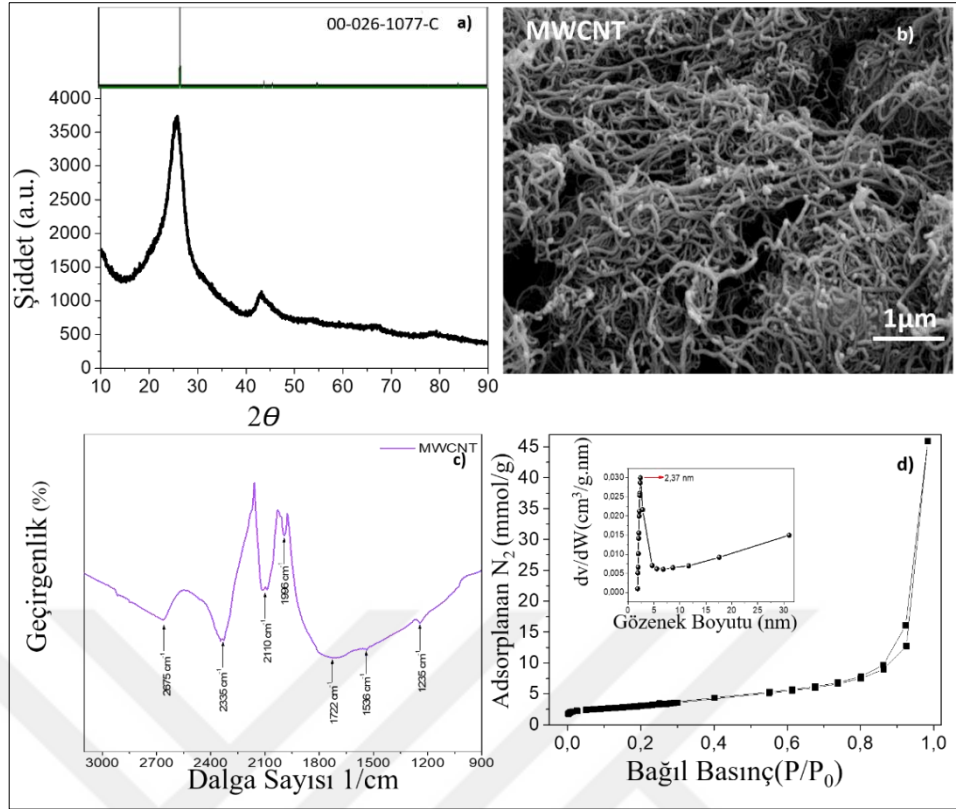
Şekil 5.7.b'de ise yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü yer almaktadır. SnS parçacıklarının MWCNT dalları üzerinde adsorplanarak kümелendiği görülmüştür. 5nm ölçekte görülen görüntüde ise tabakalar arasındaki mesafe ölçülmüş ve $0,367\text{ nm}$ olarak bulunmuştur. Bu değ er ise (110) düzlemindeki ortorombik SnS'nin d boşluğuna karşılık gelmiştir [186].



Şekil 5.7: SnS/C 35 ve SnS-3 numunesine ait a) FTIR sonucu, b) yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü.

Şekil 5.8'de ise MWCNT'e ait X ışınları kırınım testi sonucu, SEM görüntüsü, FTIR ve BET analizi sonucu yer almaktadır. XRD sonucuna göre $25,76^\circ$ ve $43,2^\circ$ görülen geniş pikler karbon nanotüpün grafitik tabakalarını göstermektedir [187, 188]. Saf MWCNT'nin XRD katalog numarası ise 26-1077 olarak literatür ile uyumlu bulunmuştur [189]. MWCNT'ye ait SEM görüntüsünde ise $1\mu\text{m}$ 'ye kadar büyütülmüş ve pürüzsüz nano boyutta karışık cm^{-1} boru demetleri şeklinde olduğu belirlenmiştir [190]. FTIR spektrokopisi ile 650 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, işlem görmemiş MWCNT ve yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların varlığı FTIR spektroskopisi kullanılarak analiz edilmiştir. Üretim ve saflaştırma işlemlerinden dolayı, işlem görmemiş MWCNT yüzeyinde farklı fonksiyonel gruplar bulunabilmektedir [191]. Şekil 5.8.c'de işlem görmemiş MWCNT için FTIR sonuçları

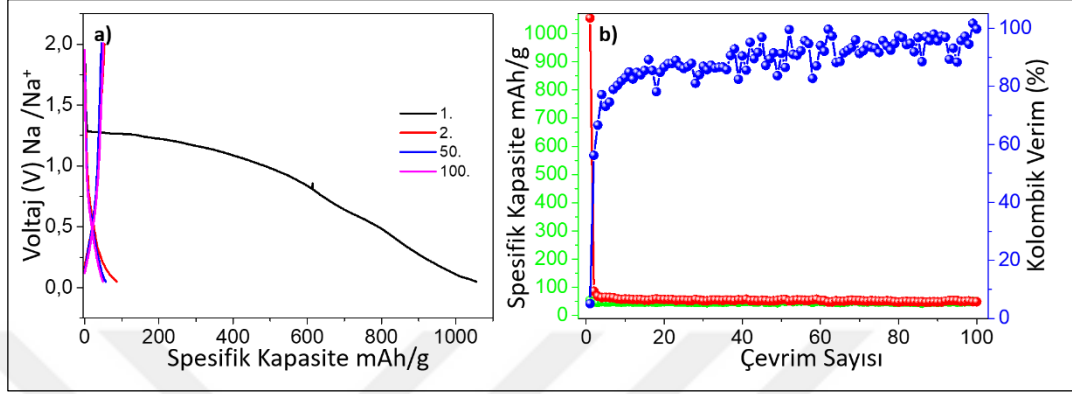
verilmiştir. C-H bükülme, C-C-O halka gerilimi ve C=C gerilme bağlarından kaynaklı pikler sırasıyla 1235 cm^{-1} , 1536 cm^{-1} , 1722 cm^{-1} 'de; C=C gerilme bağı, -C=O- bağlarına ait gerilme titreşimleri, O=C=O (CO₂) bağları ve C-H bağlarından kaynaklı pikler ise 1996 cm^{-1} , 2110 cm^{-1} , 2335 cm^{-1} , 2675 cm^{-1} civarında gözlemlenmiştir [192]. MWCNT'ün yüzey alanını belirlemek için, N₂ adsorpsiyonu ile yapılan BET analizinde spesifik yüzey alanı $245\text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. IUPAC sınıflandırmasına göre elde edilen izoterm tip 2 izoterm olmuştur [193]. BET izoterminde, $P/P_0=0,3$ 'ten başlayan histerezis kapiler yoğuşmanın mezo gözeneklerde oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca $0,87-1,0$ aralığında görülen büyük adsorpsiyon miktarı nanotüplerin içerisine doğru gerçekleşen N₂ adsorpsiyonunu ifade etmiştir [194]. Ek olarak bu bağıl basınç aralığında meydana gelen keskin N₂ adsorpsiyonu saf MWCNT'ün bazı metalik kalıntılar içermesinden, yapısındaki karbonların aglomerasyonundan ve amorf karbon kalıntıları ile de ilişkilendirilmiştir [195]. Ayrıca gözenek boyutu dağılımı, Barret-Joyner-Halende adsorpsiyon kolundan alınan veri ile ortalama olarak $2,37\text{ nm}$ olarak bulunmuştur, bu değer MWCNT'ün iç yarıçağı ile de uyumludur [178]. Sonuçta, MWCNT'ün bu gözenek boyutu dağılımı ile mezo gözenekli bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir [196].



Şekil 5.8: MWCNT'e ait a) X ışınları kırınım testi, b) taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, c) FTIR, d) BET izotermi ve gözenek boyutu dağılımı.

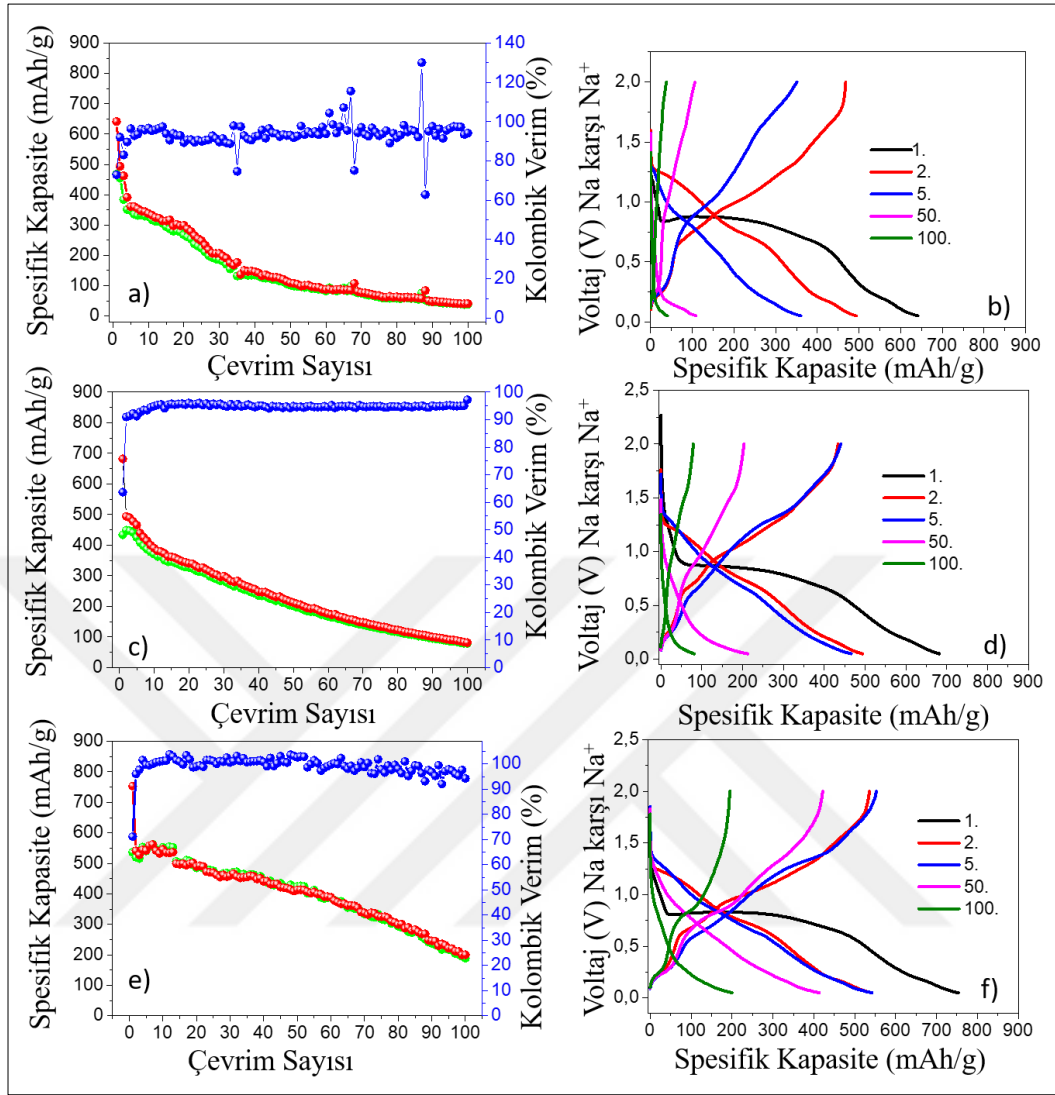
Yapısal ve morfolojik karakterizasyonu tamamlanan numuneler sodyum iyon piller için anot malzemesi olarak test edilmiştir. Öncelikle MWCNT'ün elektrokimyasal performansı test edilmiş ve herhangi bir kapasite katkısının olup olmadığı araştırılmıştır. Şekil 5.9'de ise Na-aljinat bağlayıcı ile hazırlanmış olan MWCNT anot elektrotuna ait 0,05-2,0 V aralığında galvanostatik şarj-deşarj profili ile çevrim performansı gösterilmiştir. Akım yoğunluğu yaklaşık olarak 30 mA/g'da yapılan testte; ilkdeşarj çevriminde 1000 mAh/g kapasite değerine ulaşan MWCNT diğer çevrimlerde 60 mAh/g kapasite değerinden 50 mAh/g kapasite değerine düşmüş ve 100 çevrim boyunca yaklaşık olarak bu kapasite değerini korumuştur. Daha önce MWCNT PVdF bağlayıcı ile elektrot haline getirilmiş ve sodyum iyon pillerde anot performansı SnO₂ anot ile birlikte araştırılmış ve literatürde raporlanmıştır. Bu çalışmada ise 50 şarj-deşarj çevrim performansı incelenmiş ve elde ettiğimiz sonuca benzer şekilde 50 mAh/g kapasite değerini 50 çevrim boyunca neredeyse koruduğu görülmüştür [197]. Böylece MWCNT ilavesi ile sadece SnS anodun iletkenlik özelliğine katkı sağlamamış, aynı zamanda küçük de olsa elde edilen kapasite değerine de katkı sağladığı sonucuna varılabilmektedir. Literatürde farklı karbon türlerinin

kapasite değerlerinin incelendiği birçok çalışma da yapılmıştır [198-200]. Sonuç olarak, elde edilen kapasite değerinin düşük olması, sodyum iyonlarının büyüklüğüne ve dolayısıyla da yerleşme/ayrılma reaksiyonunun gerçekleşmesi sırasında sınırlayıcı bir etken olmasına atfedilmiştir [201].



Şekil 5.9: MWCNT'e ait a) 30 mA/g akım yoğunluğunda galvanostatik şarj-deşarj profili, b) çevrim performansı.

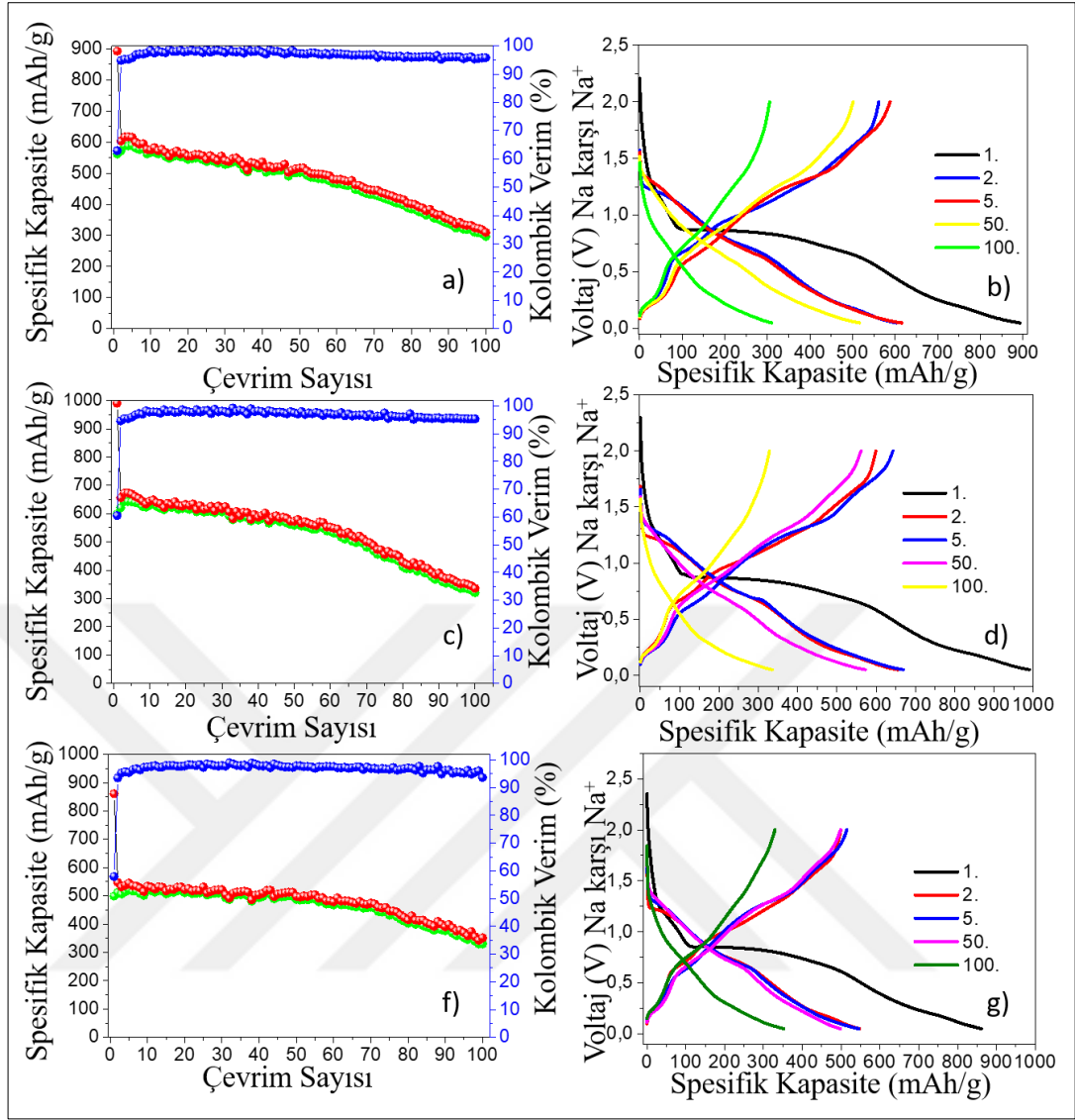
Şekil 5.10'da ise optimum mikrodalga süresinin tespiti için yapılan galvanostatik şarj-deşarj profili ile birlikte çevrim performansını gösteren grafikler gösterilmiştir. Şekil 5.10.a ve 5.10.b'de 15 dakikalık tepkime süresi ile mikrodalga reaktörde elde edilen SnS-1 fazının elektrokimyasal performansı gösterilmiştir. SnS-1 kodlu numune ilkdeşarjda 650 mAh/g kapasite değerine ulaşmasına rağmen, bu kapasite değeri ikinci çevrimde 500 mAh/g kapasite değerine düşmüş ve bu düşüş diğer çevrimlerde devam ederek, 100. çevrimde 50 mAh/g kapasite değerinin altına kadar inmiş, yani hızlıca kapasite kaybına uğramıştır. Ayrıca kolombik verim eğrisi 100 şarj-deşarj çevrimi boyunca oldukça dalgalı bir seyir izlemiştir. Bu durum hızlı kapasite kaybı ile paralel bir sonuç olarak ortaya çıkmıştır. Mikrodalga süresi 30 dakikaya çıktığında ise kapasite kaybı nispeten daha yavaş ortaya çıkmış, ancak yine de 100. çevrimde 100 mAh/g kapasite değerinin altına düşmüştür. Son olarak 45 dakikalık mikrodalga süresi ile elde edilen SnS fazının kapasitesi 100. çevrimde 200 mAh/g olarak ortaya çıkmıştır. Kapasite tutulması, mikrodalga reaktörde yapılan sentez süresi 15 dakikadan 45 dakikaya çıktığında nispeten artış göstermiştir. Bu durum ise mikrodalga süresi arttıkça artan tane boyutu ile ilişkilendirilmiştir. İlk kolombik verim SnS-1 için 72,9, SnS-2 için %63,8 ve SnS-3 için %71,16 olarak gerçekleşmiştir. Bu değer mikrodalga süresinden bağımsız olarak farklılık göstermiştir.



Şekil 5.10: Farklı mikrodalga süreleri ile elde edilen a-b) SnS-1, c-d) SnS-2, e-f) SnS-3 kodlu numunelere ait galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı. (Not: akım yoğunluğu (C hızı) 36 mA/g, bağlayıcı: Na-aljinat, elektrolit: 1M NaClO₄ PC - %5 FEC olmuştur.).

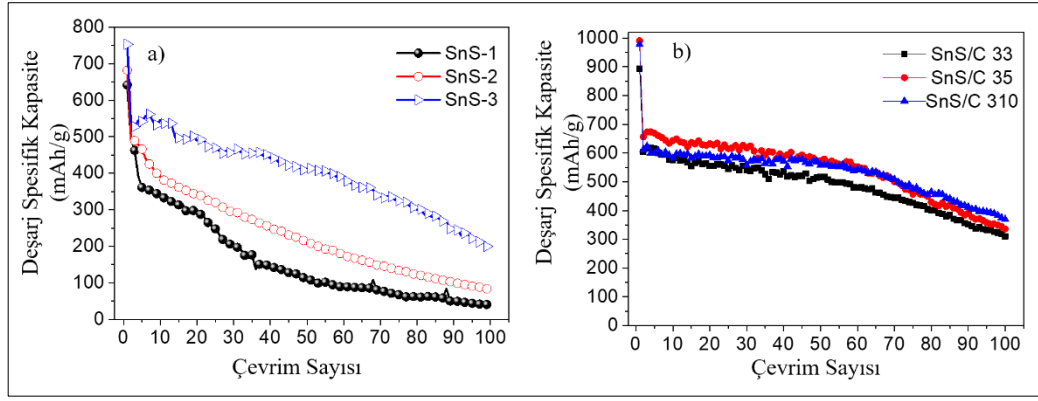
Şekil 5.11' de ise çözelti ortamına eklenen MWCNT miktarının kapasite tutulmasına etkisi araştırılmıştır. 3 mg MWCNT eklenen SnS/C 33 kodlu numune 100. çevrimde 310 mAh/g kapasite değerine ulaşmıştır. Karbon nanotüp eklenmediğinde meydana gelen kapasite kayıplarının, karbon nanotüp eklendiğinde yavaşlaması ise MWCNT 'ün sağladığı dayanıklılığa, anot malzemesinin iletkenlik değerini iyileştirmesine ve ilave bir yüzey alanı katkısı sunmasına atfedilmiştir [174]. Aslında eklenen MWCNT miktarı 3 mg olmasına rağmen kapasite tutulumunda ciddi bir iyileşme sağlanmıştır. Deney setinin devamında ise, eklenen MWCNT 5 mg'a

Çıkarılmış ve sadece 2 mg daha fazla MWCNT ilavesi ile 336 mAh/g kapasite değeri 100. şarj-deşarj çevrimi sonunda SnS/C 35 kodlu numune ile elde edilebilmiştir. Eklenen MWCNT miktarı 10 mg'a çıkarıldığında ise 100. çevrimde kaydedilen kapasite değeri 351 mAh/g olmuştur. Aslında eklenen MWCNT miktarı artsa da elde edilen kapasite farkı sadece 15 mAh/g olmuştur. Bu küçük kapasite değeri farkına rağmen, ilk kolombik verim; 5 mg MWCNT eklenen SnS fazında %60, 10 mg MWCNT eklenen numunede ise %57 olarak gerçekleşmiştir. Bu nedenle 5 mg MWCNT eklenmesi, SnS fazının kapasitesinin iyileştirilmesinde yeterli olmuştur. Dolayısıyla malzemelerin ileri karakterizasyonu için yapılan XPS, TGA, FTIR, BET analizleri sadece bu numune için yapılmıştır. Genel bir değerlendirme yapıldığında ise mikrodalga reaktörde tek basamaklı olarak elde edilen SnS fazına MWCNT eklenmesi, kapasite kayıplarının önemli bir miktarda önüne geçebilmiştir.



Şekil 5.11: Farklı mikrodalga süreleri ile elde edilen a-b) SnS/C 33, c-d) SnS/C 35, e-f) SnS/C 310 kodlu numunelerin galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı. (Not: C hızı 36 mA/g, bağlayıcı: Na-aljinat, elektrolit: 1M NaClO₄ PC - %5 FEC olmuştur.).

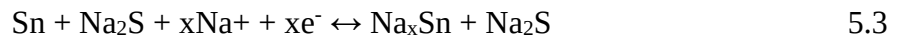
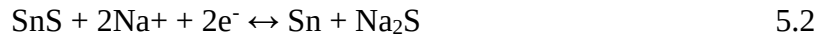
Şekil 5.12'ye bakıldığında ise, hem mikrodalga süresi hem de eklenen MWCNT miktarınındeşarj kapasitesini 100 şarj-deşarj çevrimi boyunca nasıl etkilediği gösterilmiştir. Burada çizilen grafiklerde sürenin etkisi daha net gösterilmiştir. Aynı şekilde MWCNT eklenen numunelerde 60. çevrime kadar yavaş bir şekilde kapasite kaybı meydana gelirken, devam eden çevrimlerde düşüş hızının arttığı tespit edilmiştir.

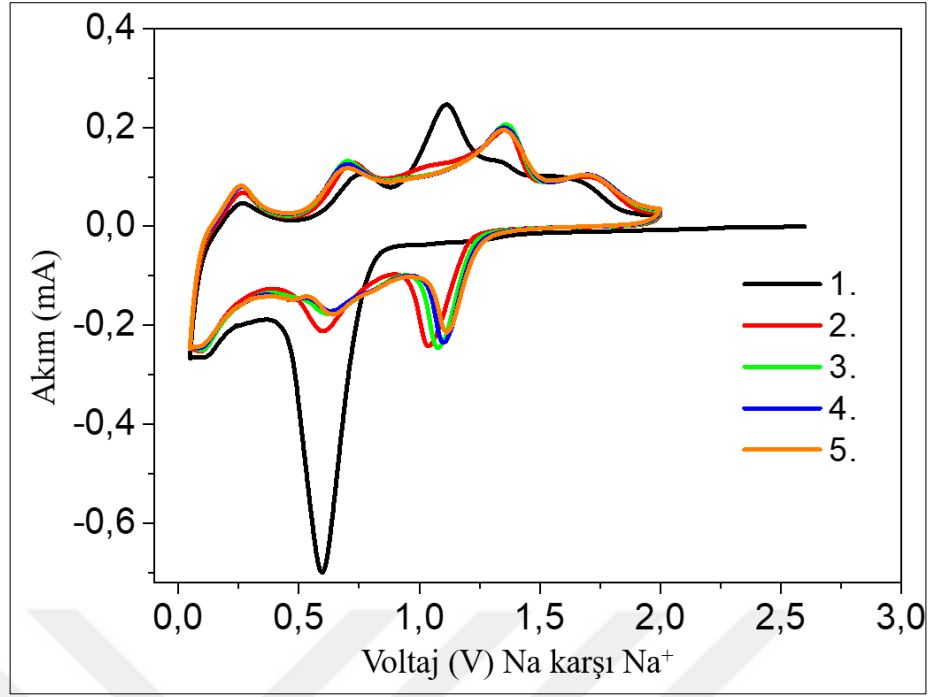


Şekil 5.12: a) Farklı mikrodalga süreleri ile elde edilen SnS fazına ait deşarj kapasitelerinin kıyaslanması, b) SnS/C fazına ait deşarj kapasitelerinin kıyaslanması. (Not: C hızı 36 mA/g, bağlayıcı : Na-aljinat, elektrolit: 1M NaClO₄ PC - %5 FEC olmuştur.).

Şekil 5.13'te SnS/C 35 kodlu numune ile yapılmış 0,1 mV/s hızda 0,05-2,0V aralığında yapılan döngüsel voltametri testi sonucu gösterilmiştir. Birinci tarama çevriminde elde edilen ve yaklaşık 0,6 V civarında görülen geniş pik bir çeşit malzeme aktivasyon sürecine işaret etmiştir [202]. Bu redoks piki SnS'ün metalik Sn ve Na₂S'e dönüşümüne ve elektrolit-elektrot yüzeyinin oluşumuna atfedilmiştir. Ayrıca ilk anodik tarama bölgesinde 0,25 V, 0,75 V ve 1,11 V'ta görülen pikler Na_xSn yapısının metalik sodyuma dönüşümüne karşılık gelmiştir. Ek olarak 1,64 V civarından görülen zayıf pik ise yine sodyumun SnS yapısından ayrılmasına bağlanmıştır [203]. Devam eden çevrimlerde, anodik bölgede 0,26, 0,70, 1,35 ve 1,64 V'ta görülen piklerin hepsi Na_xSn yapısının metalik Sn ve dolayısıyla da SnS'ün tersinir oluşumunu çok basamaklı bir şekilde gerçekleştiğini, katodik tarama bölgesinde 1,09 ve 0,628 V'ta görülen pikler ise SnS yapısının yeniden Na₂S ve Na_xSn'ye dönüşümünü göstermiştir [186, 204]. Ayrıca 0,12V'ta görülen küçük pik ise MWCNT ile sodyum metali ile olan reaksiyonu ifade etmiştir.

Burada meydana gelen reaksiyonlar aşağıda yer almaktadır.





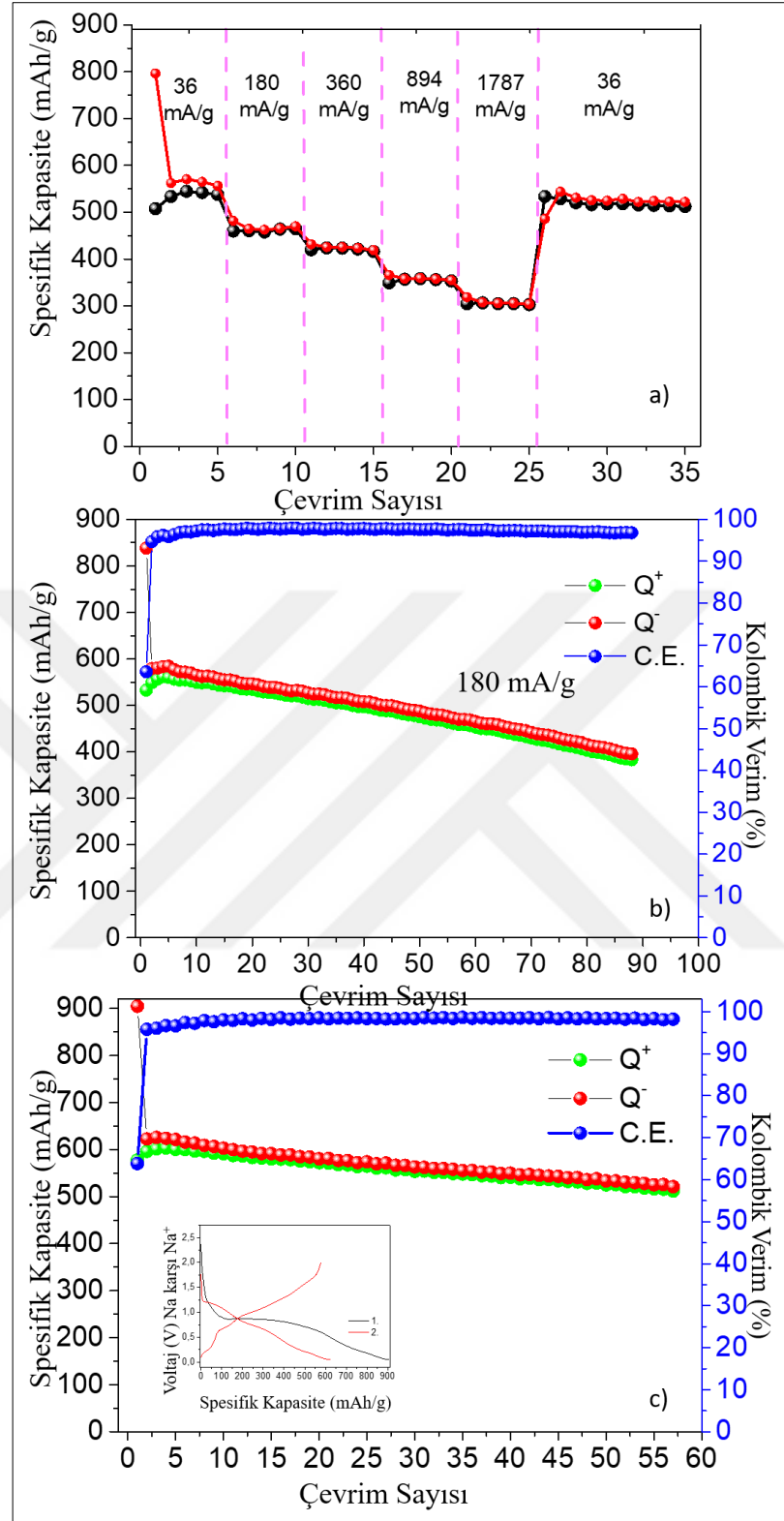
Şekil 5.13: SnS/C 35 kodlu numuneye ait 0,1 mV/s hızda 0,05-2,0 V aralığında yapılan döngüsel voltametri testi.

Şekil 5.14'te ise SnS/C 35 kodlu numuneye ait farklı akım yoğunluklarında yapılan C hız testi sonucu sunulmuştur. Galvanostatik şarj-deşarj testlerinde tüm test hücreleri 100 çevrim boyunca 36 mA/g akım yoğunluğunda test edilmiştir. Bu akım yoğunluğu SnS/C 35 için C/5 hızına karşılık gelmiştir. Bu nedenle C hız testi de bu akım yoğunluğu ile başlatılmıştır. İlkdeşarj çevriminde elde edilen kapasite 800 mAh/g olarak ölçülmüştür. Devam eden çevrimlerde ise 550 mAh/g değerine düşen kapasite değeri bu hızda küçük dalgalanmalarla yaklaşık olarak aynı değerde devam etmiştir. Akım yoğunluğu 180 mA/g (1C) değerine çıktığında kapasite değeri 450 mAh/g olmuştur. 360 mA/g (2C) akım yoğunluğunda ise 400 mAh/g kapasite değeri elde edilebilmiştir. 894 mA/g (5C) akım yoğunluğunda 350 mAh/g kapasite değeri ortaya çıkmışken, 1787 mA/g (10C) akım yoğunluğunda 300 mAh/g kapasite değeri kaydedilmiştir. Son olarak akım yoğunluğu yeniden 36 mA/g değerine düşürüldüğünde yaklaşık 550 mAh/g kapasite değeri tekrar görülebilmektedir. Bu akım yoğunluğunda yapılan sondeşarj ölçümünde ise 521 mAh/g kapasiteye ulaşılabilmiştir. İlk 36 mA/g akım yoğunluğunda yapılan şarj-deşarj testinde 560 mAh/g kapasite değeri ile son kapasite değeri kıyaslandığında kapasite tutulma oranının %93 olduğu hesaplanmıştır. Çok hızlı bir şekilde yapılan şarj-deşarj testlerine

rağmen yapının dağılmadan kapasitenin %93 oranında korunabildiği sonucuna varılmıştır.

Şekil 5.14.b’de ise 180 mA/g akım yoğunluğunda yapılan uzun çevrim performansını gösteren deney sonucu verilmiştir. Yaklaşık 550 mAh/g kapasite değeri ile başlayan testin devam eden çevrimlerde düşüş gösterdiği ancak hala 380 mAh/g kapasite değerini gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 4.13 c’de ise 100 mA/g akım yoğunluğunda yapılan uzun çevrim performansı raporlanmıştır. Bu akım yoğunluğunda ise kapasite değerinin 57. çevrimde 511 mAh/g değerini gösterdiği kapasite düşüş hızının daha yavaş olduğu tespit edilmiştir.





Şekil 5.14: SnS/C 35 kodlu numuneyle a) farklı akım yoğunluklarında yapılan C hız testi, b) 180 mA/g akım yoğunluğundaki uzun çevrim performansı, c) 100mA/g akım yoğunluğundaki uzun çevrim performansı ve ilk iki çevrime ait şarj-deşarj profili.

(Not: Bağlayıcı: Na-aljinat, elektrolit: 1M NaClO₄ PC - %5 FEC olmuştur.).

SnS/C 35 kodlu numuneye ait elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri C hız testi öncesinde ve sonrasında yapılmış ve Şekil 5.15' te gösterilmiştir. Testlerde elde edilen bastırılmış yarım daire, iki bölgeye ayrılmıştır; yüksek frekans bölgesinde elde edilen empedans değeri, şarj transfer direncine karşılık gelirken (R_{ct}), orta frekans bölgesinde elde edilen veri ise elektrot-elektrolit ara yüzey oluşumundan ileri gelen direnci (R_{SEI}) ifade eder. Yukarı doğru oluşan düz çizgi ise Warburg empedansını göstermiş ve bu çizgi yardımıyla Na^+ iyonunun difüzyonunun hesaplaması yapılabilmektedir[205]. Nyquist grafiğine ait veri, EC Lab Z_{fit} yazılımı ve Şekil 5.15 c-d' de çizilmiş eşdeğer devre kullanılarak fit edilmiştir. Sonuçta, tanımları yukarıda yapılmış olan direnç değerleri Tablo 5. 2'de gösterilmiştir. R_{ct} ve R_{SEI} değerlerinin toplamı R_{toplam} olarak hesaplanmıştır. C hız testi sonunda yapılan empedans ölçümünde direnç değerlerinin SnS/C 35 kodlu numune parçacıklarının şarj-deşarj çevrimleri sonucunda küçülmüş ve kararlı elektrot-elektrolit ara yüzeyinin oluşmuştur. Bu nedenle yarım dairenin çapı ve dolayısıyla da şarj transfer direnci ile birlikte elektrot-elektrolit arayüzey direnci de düşmüştür [206].

C hız testi öncesinde ve sonrasında yapılan empedans ölçümleri kullanılarak, Na^+ iyonlarının kinetik özellikleri Warburg empedans yöntemi incelenmiştir. Bu nedenle sodyum iyonlarının difüzyon katsayısı (D_{Na^+}) ilk olarak, Nyquist grafiğinin düşük frekans bölgesindeki veriler kullanılarak, $R(Z_e)$ 'ye karşı açıl frekansın ters karakökü ($\omega^{-0,5}$) ($\omega=2\pi f$, f = seçilen düşük frekans bölgesindeki frekans değerlerini temsil eder.) grafiğinin çizdirilmesi ile Warburg katsayısının (σ) hesaplanması ile başlamıştır [176, 207]. Çizdirilen bu grafik Şekil 5.15 b'de gösterilmiştir. Elde edilen bu grafik lineer olarak fit edilmiş ve eğrinin eğimi hesaplanarak Warburg katsayısı (σ) bulunmuştur.

$$Z_{Re} = R_s + R_{ct} + \sigma \omega^{-0,5} \quad 5.4$$

Aşağıdaki eşitlik kullanılarak sodyum iyonlarının difüzyonu hesaplanmıştır.

$$D_{Na^+} = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^2 F^4 C^2 \sigma^2} \quad 5.5$$

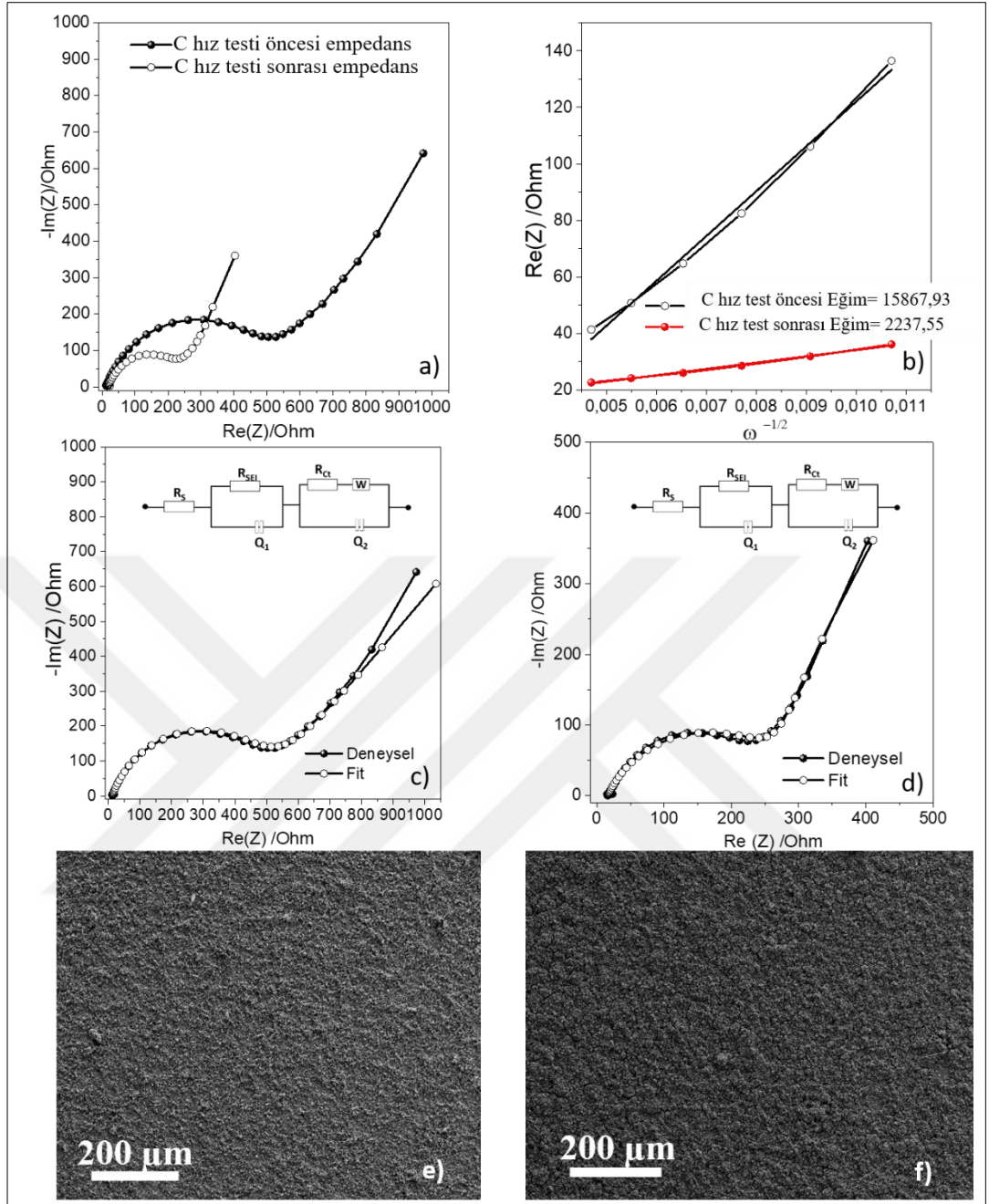
Denklemden yer alan; R gaz sabitidir ve 8,314 J/mol.K, T ortam sıcaklığıdır ve 273 K olarak alınır. A harfi ile gösterilen elektrot yüzey alanını ($1,21 \text{ cm}^2$), n transfer olan elektron sayısını ($n=1$), F Faraday sabitini (96 500 C/mol), “ σ ” Warburg faktörünü gösterir. C elektrot içerisindeki sodyum iyonunun konsantrasyonudur. Bu konsantrasyon değeri ise ilk çevrimde elde edilen kapasite değeri kullanılarak başlangıçta $8,38 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$, C hız testi sonrasında ise son çevrimde elde edilen kapasite değeri ile $3,679 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ olarak hesaplanmıştır.

Yukarıda açıklaması yapılan veriler eşitlikte yerine konulmuş ve Warburg empedans metodu ile hesaplanan difüzyon katsayısı C- hız testi öncesinde $2,29 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{dk}$, C-hız testi sonrasında ise $4,46 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dk}$ olarak tahmin edilmiştir. Sodyum iyonunun difüzyon hızı şarj-deşarj çevrimleri sonrasında artmıştır. Difüzyon hızının artması C hız testi sonrası yapılan empedans ölçümlerinde elde edilen direnç değerlerinin düşmesi ile paralellik göstermiştir. Bir başka deyişle direnç değerinin düşmesi difüzyon hızının artışı ile sonuçlanmıştır.

Tablo 5. 2: SnS/C 35 kodlu anot malzemesinin C-hız testi öncesi ve sonrası tahmin edilen direnç değerleri.

Durum	$R_{ct}(\Omega)$	$R_{SEI}(\Omega)$	$R_{toplam}(\Omega)$
C-hız testi öncesi	470,4	488,8	959,2
C-hız testi sonrası	269,3	236,2	505,5

Ek olarak, elektrot yüzeyi C hız testi öncesinde ve sonrasında SEM ile görüntülenmiş ve elektrot filminin yüzeyindeki değişim araştırılmıştır. Şekil 5.15. e-f’de bulunan ve $200 \mu\text{m}$ ölçeğindeki SEM görüntülerinden anlaşılaçağı üzere C hız testi öncesinde yüzeyde herhangi bir çatlak olmamasına karşın, C hız testi sonrasında elde edilen elektrot yüzeyinde, aynı ölçekteki SEM görüntüsünde ise küçük çatlakların ortaya çıkmaya başladığı görülmüştür. 35 şarj-deşarj çevrimi boyunca akım yoğunluğu devamlı olarak artırılmasına rağmen, anot aktif malzemesinin hala sürüldüğü bakır folyodan ayrılmamasının sebebi bağlayıcı çeşidiyle ilişkilendirilmiştir. Dolayısıyla bu elektrot kaplamasında kullanılan Na-aljinat bağlayıcının, zengin ve polimer zinciri boyunca homojen dağılmış karboksilik –hidroksilik gruplar sayesinde kendi kendini tamir edebilme özelliğine sahip olması sonucunda elektroaktif malzeme yüzeyde dağılmadan kalabilmiştir [103, 148].



Şekil 5.15: SnS/C 35 kodlu numuneye ait a) C hız testi öncesi ve sonrası empedans spektroskopisi, b) düşük frekans bölgesinde Z_{Re} ile $\omega^{-0,5}$ arasındaki ilişki, empedans spektrumunun c) C hız testi öncesinde fit edilmiş verisi, d) C hız testi sonrasında fit edilmiş verisi, elektrot yüzeyinin C hız testi e) öncesi, f) sonrası SEM görüntüsü.

Şekil 5.16'te ise SnS/C 35 kodlu numunenin anot performansını daha iyi analiz etmek için redoks psödokapasitif katkısı hem difüzyon kontrollü katkı hem de kapasitif katkı ayrıştırılarak incelenmiştir. Bu amaçla 0,1, 0,2, 0,5, 0,8 ve 1,0 mV/s tarama hızlarında döngüsel voltametri testi 0,05-2,0 V arasında beşer çevrim olarak yapılmıştır ve test sonucu Şekil 5.16.a'da gösterilmiştir. İndirgenme ve yükseltgenme

piklerinin devam eden çevrimlere ve artan tarama hızına bağlı olarak kaydığı tespit edilmiştir. Hesaplama için Dunn yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle göre döngüsel voltametri eğrisinin altında kalan alan faradik ve faradik olmayan mekanizmalarla depolanan yük miktarını göstermektedir. Toplam yük miktarı üç bileşene ayrılmaktadır; i) sodyumun yerleşmesine bağlı olan faradik katkı, ii) elektrot-elektrolit arasındaki yüzey atomları ile gerçekleşen yük aktarımı sonucu ortaya çıkan faradik katkı, iii) ikili tabaka etkisinden gelen faradik olmayan katkı[208]. Bu etkiler sabit voltaj değerinde tarama hızına (v) bağlı olarak akımın nasıl değiştiğini gösteren aşağıdaki eşitlik kullanılarak incelenmiştir. Buradaki a ve b değerleri ayarlanabilir değerlerdir ve hesaplanan akım değerleri bu kuvvet değerleri ile orantılıdır[209].

$$i = a v^b \quad 5.6$$

$$\log(i) = \log(a) + b \log(v) \quad 5.7$$

Yukarıdaki gibi logaritması alındığında elde edilen denkleme göre $\log(i)$ ' ye karşı $\log(v)$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrusal grafiğin eğimi " b " değerini vermektedir. Elde edilen " b " değeri 1 olduğunda elektrot yüzeyinde redoks tepkimesi aktiftir, 0,5'e eşit olursa Na^+ iyonunun difüzyonu şarj/deşarj sürecini kontrol eder anlamı taşır[210]. Sonuç olarak " b " değeri 1'e ne kadar yakınsa ortaya çıkan kapasite değerinde kapasitif katkı yüksektir, 0,5'e ne kadar yakınsa, difüzyon katkısı yüksektir şeklinde genel bir değerlendirme yapılır.

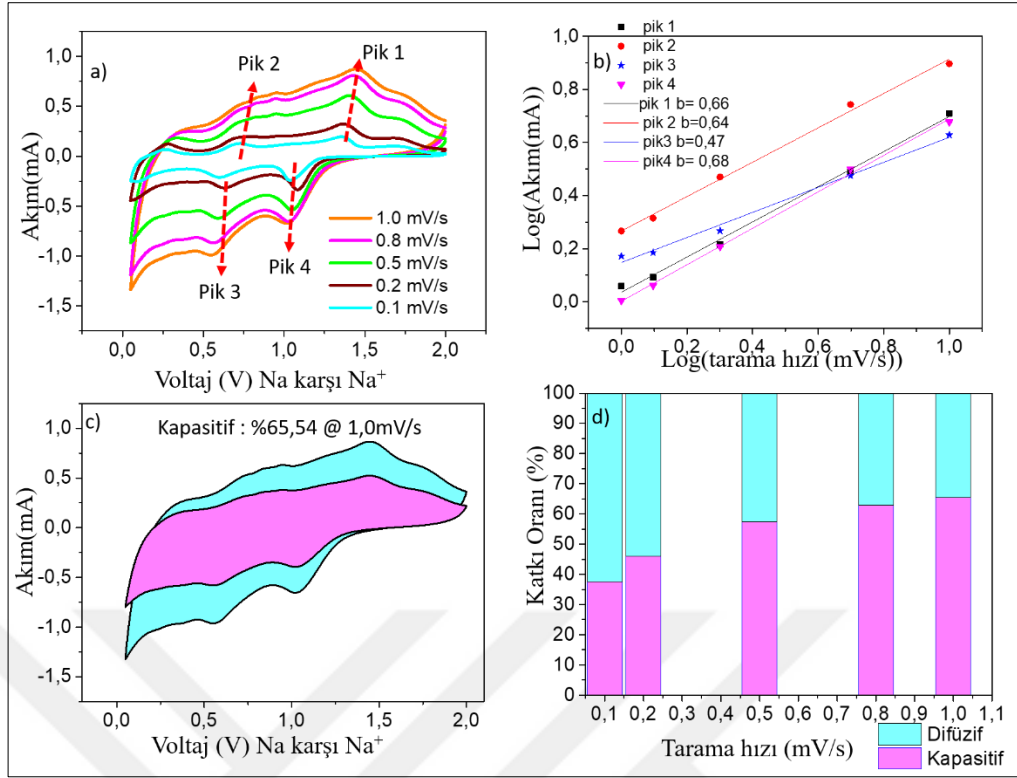
Şekil 5.16 b'de $\log(i)$ ' ye karşı çizdirilmiş $\log(v)$ grafiği mevcuttur. Bu grafikte liner fit yapılarak elde edilen " b " değerleri de gösterilmiştir ve pik 1, 2, 3 ve 4'e göre hesaplanan veriler sırasıyla 0,66, 0,64, 0,47 ve 0,68 olmuştur. Ortaya çıkan bu sonuçlara göre SnS/C 35 kodlu anot malzemesinde hem kapasitif hem de difüzyon kontrollü enerji depolama mekanizması geçerlidir. Üstelik aşağıda belirtilen eşitlik yardımıyla elde edilen kapasite değerinin ne kadarının difüzyon kontrollü ne kadarının kapasitif etkiden kaynaklandığı sayısal olarak da hesaplanabilmektedir [211].

$$I(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad 5.8$$

Denklemin her tarafı $v^{1/2}$ 'ye bölünerek $y=ax+b$ benzeri sadeleştirilmiş bir denklem aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

$$\frac{I(V)}{v^{1/2}} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad 5.9$$

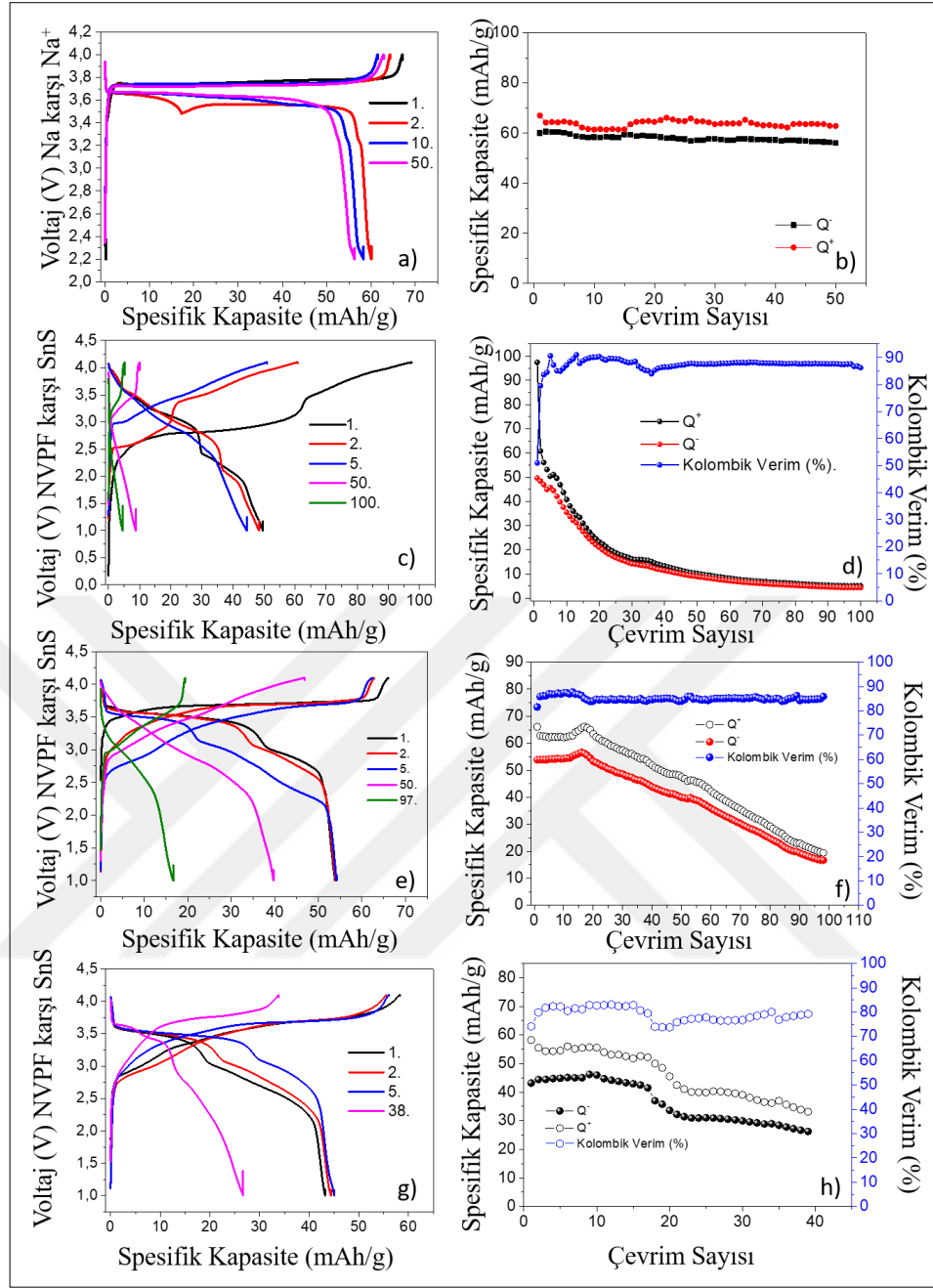
Bu eşitliğe uygun olarak her bir tarama hızında belirlenen voltaj değerleri esas alınarak akım değerleri not edilmiştir. Akım değerleri tarama hızının kareköküne bölünür ve tarama hızının kareköküne karşı grafik çizdirilmiş, her bir voltaj değeri için ayrı ayrı k_1 ve k_2 değeri hesaplanmıştır. Denklemden gösterilen $k_1 v$ değeri kapasitif katkıyı $k_2 v^{1/2}$ değeri ise difüzyon kontrollü katkıyı vermiştir. Daha sonra her bir gerilim değeri için, tarama hızına bağlı olarak kapasitif ve difüzyon kontrollü enerji depolama miktarı hesaplanmış ve her bir tarama hızında baskın olan mekanizma bu şekilde tayin edilmiştir. Şekil 5.16.c'de 1,0 mV/s tarama hızında baskın olan mekanizmanın kapasitif olduğu gösterilmiştir. Şekil 5.16.d'de ise tarama hızına bağlı olarak kapasitif enerji depolama katkısının 0,1, 0,2, 0,5, 0,8 ve 1,0 mV/s için sırasıyla %37,5, %45,96, % 57,35, %62,90 ve % 65,54 olduğu görülmüştür. Dolayısıyla düşük tarama hızlarında difüzyon kontrollü kapasite katkısı baskın iken, yüksek tarama hızlarında baskın olan mekanizmanın kapasitif katkı olduğu ortaya çıkmıştır.



Şekil 5.16: SnS/C 35 kodlu numuneye ait a) farklı tarama hızlarında döngüsel voltametri testi, b) $\log(i)/\log(\text{tarama hızı})$ grafiği, c) 1,0 mV/s tarama hızındaki kapasitif katkı oranı, d) tarama hızına karşılık gelen kapasitif ve difüzyif katkı oranları.

Elde edilen SnS/C 35 kodlu anot numunesi ile $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF) katot kullanılarak tam hücre testleri yapılmıştır. İlk olarak NVPF katot %20 oranında karbon süper siyahı ile karıştırılmış ve etüvde bir gece bekletilmiştir. Elde edilen katot tozu bir numune kabı içerisinde eldivenli kabine alınmıştır. Na-aljinat bağlayıcı ile film haline getirilen SnS/C 35 kodlu anot malzemesi ile disk haline getirildikten sonra eldivenli kabin içerisine alınmıştır. Şekil 5.17.a'da gösterildiği gibi NVPF sodyuma karşı yarım hücre olarak kapatılmış ve C/5 hızda test edilmiştir. 50 çevrim boyunca 60 mAh/g kapasite değerini koruduğu görülmüştür. SnS/C 35 kodlu anodun elde edilen kapasitesi 600 mAh/g olarak kabul edilmiştir. Bu nedenle kütle dengelemesi için kullanılan aktif madde miktarının birbirine göre oranı (SnS-%5MWCNT: NVPF) 1:10 olacak şekilde ayarlanmıştır. Hiçbir ön işlem yapılmadan SnS/C 35 ve NVPF tam hücre olarak kapatıldığında ise ikinci çevrim deşarj kapasitesi 60 mAh/g değerindeyken, 18. çevrimde 20 mAh/g kapasite değerine kadar düşmüştür. Bu durum hem NVPF katot yapısındaki sodyumun elektrot-elektrolit arayüzeyinin oluşması sırasında harcanmasından hem de tam hücrede kullanılan SnS anotun yapısı içerisinde sodyum

bulunmamasından kaynaklanmıştır [212]. Genellikle ön-sodyumlama işlemi dört şekilde yapılmaktadır; i) direkt sodyum (fiziksel) teması ile, ii) elektrokimyasal olarak, iii) kimyasal yöntemle (bazı katkıları kullanılarak) ve iv) diğer yöntemler (mikrodalga, daldırma vb.). Anot ve katot için kullanılan ön-sodyumlama işlemlerinde de farklılıklar bulunmaktadır [213, 214]. Bu çalışmada ise SnS/C 35 kodlu anot direkt temas (fiziksel) ve elektrokimyasal olarak ön-sodyumlama işlemine tabii tutulmuş ve sonrasında test hücresi açılarak NVPF katot ile tam hücre haline getirilmiştir. Fiziksel olarak yapılan ön-sodyumlama işleminde SnS/C 35 kodlu anot sodyum metali ile temas edecek şekilde Swagelock hücre içerisinde 8 damla 1M NaClO₄ –PC% 5 FEC elektroliti damlatılarak bekletilmiştir. Elde edilen sonuç ise Şekil 5.17 e-f’de gösterilmiştir. İlk 10 çevrimde kararlı bir kapasite değeri elde edilebilmişken, ilerleyen çevrimlerde kapasite değeri düşmüş ve 100. Çevrimde 15 mAh/g kapasite değeri ancak elde edilebilmiştir. Elektrokimyasal ön-sodyumlama işlemi ise, SnS/C 35 kodlu anot sodyum ile yarım hücre şeklinde kapatılmış ve C/10 hızda deşarj edilmiştir. İlk deşarjın sonunda hücre kapatılmış, eldivenli kabin içerisine alınarak açılmış ve çalışma elektrodu NVPF olacak şekilde tam hücre haline getirilmiştir. Elde edilen pil performansı ise Şekil 5.17.g-h’de gösterilmiştir. 38. çevriminde 25 mAh/g kapasite değerini verdiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre ön-sodyumlama işlem yüksek ve kararlı bir tam hücre performansı için yararlıdır. Kapasite tutulma oranını da artırmaktadır.



Şekil 5.17: a) NVPF karşı sodyum metali yarı hücre şarj-deşarj profili, 2,0-4,0 V arasında, b) çevrim performansı, c) SnS/C 35 kodlu anot- NVPF katot tam hücre şarj-deşarj profili, d) çevrim performansı, e) fiziksel olarak sodyumlanan SnS/C 35 kodlu anot, NVPF katot şarj-deşarj profili, f) çevrim performansı, g) elektrokimyasal olarak sodyumlanan SnS/C 35 kodlu anot NVPF katot şarj-deşarj profili, h) çevrim performansı.

6. MİKRODALGA REAKTÖRDE HAZIRLANAN ZnS ve ZnS/C KOMPOZİT ANOTLAR

6.1. Giriş

Bölüm 5'te mikrodalga yöntemiyle SnS ve SnS/C fazının elde edilmesi için yapılan çalışma aktarılmıştır. Bu bölümde ise yine mikrodalga destekli poliol yöntemi ile ZnS (çinko sülfür) ve ZnS/C fazı elde edilmiş ve sodyum iyon pildeki anot performansı sunulmuştur. Çinko sülfür doğrudan boşluklu yarı iletken olmasından dolayı önemli bir yarı iletkenidir ve optik kaplama, elektro optik modülatör, fotoiletkenler, optik sensörler, reflektörler, dielektrik filtreler, cam malzemesi, alan emisyon görüntülemesi ile diğer ışık yayımlayıcı malzemeler gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır. Diğer metal kalkojenitlerle kıyaslandığında kimyasal kararlılığı daha iyidir [215]. ZnS polimorf bir yapıdadır ve çinko karışımı (zinc blende) ya da wurtzite isimli iki kristal formda bulunur. Her iki yapıda da Zn ve S koordinasyon geometrisi tetrahedraldir. Çinko karışımı (zinc blende) kübik kristal yapıda olup ve Wurtzite ZnS fazına göre daha karardır. Ancak çinko karışımının bant genişliği 3,54 eV değerinde iken hekzagonal wurtzite ZnS fazının bant genişliği 3,94 eV değerindedir [216].

Çinko sülfür diğer metal sülfürler göre, toksik olmayan, bolca bulunan, uygun maliyetli bir malzemedir. Ayrıca lityum iyon pillerde de araştırması yapılmış bir elektrot malzemesi olmakla birlikte 550 mAh/g gibi bir teorik özgün kapasite değerine sahip olduğu için sodyum iyon piller için de önemli bir anot malzemesi adaydır [217]. Bu teze konu olan SnS anot malzemesinde de olduğu gibi şarj-deşarj çevrimleri boyunca ortaya çıkan hacim genleşmesi sonucu elektrot malzemesi tozlaşmaktadır ve ayrıca zayıf elektriksel iletkenlik nedeniyle sodyum ile reaksiyonu ağır ilerleyen bir kinetiğe sahiptir.

ZnS fazı literatürde birçok farklı yöntemle ve değişik morfolojide elde edilmiştir. Sodyum iyon pillerde anot malzemesi olarak test edilen ZnS fazının elde edilmesi için uygulanan yöntemler i) hidrotermal sentez [218], ii) iyon-değişim yöntemi ile [219], iii) mikrodalga destekli yöntem [220] gibi sıralanabilir. Bu tez çalışmasında ise trietanol amin ve hidrazin monohidrat çözelti ortamına eklenerek, mikrodalga –poliol yöntemi ile elde edilen ZnS fazının morfoloji ve kristal yapısının

değişimi ile birlikte sodyum iyon pillerde anot malzemesi olarak potansiyelinin incelenmesi/ kıyaslanması amaçlanmıştır.

ZnS fazının elde edilmesinde polivinil prolidon (PVP) [221], N-setil-N, trimetil amonyum bromür (CTAB) [222], polivinil alkol (PVA) [223], etilendiamin (EN) vb. birçok kompleksleştirici/indirgeyici kimyasal kullanılmıştır. Kullanılan sülfür ve çinko kaynağı aynı olmasına rağmen, kompleksleştirici/indirgeyici ajan olarak trietanol amin ($N(CH_2CH_2OH)_3$) ve hidrazin monohidrat ($N_2H_4.H_2O$) ZnS fazının farklı morfolojide ve boyutta elde edilebilmesi için bu tez çalışmasında denenmiştir. Trietanolamin (TEA), iyi çözünen, uygun maliyeti ve kolay ulaşılabilir bir ajandır ve yapısında 3 adet hidroksimetil ($-CH_2OH$) grubu içerdiği için indirgeyici olarak da davranabilir [224, 225]. Hidrazin monohidrat ise toksik bir bileşiktir [226], ancak aynı zamanda zayıf bir baz olup hem indirgeyici hem de kompleksleştirici özellik taşır. Bir tür amin olan hidrazin kalkojenleri hızlıca indirgemesinin yanı sıra oksijensiz bir tepkime ortamı da sağlar [227, 228]. Sonuçta bu iki ajan katılmadan ve katılarak mikrodalga reaktörde ZnS ve ZnS/C fazı sentezlenmiş ve elektrokimyasal performansı kıyaslanmıştır.

6.2. Deneysel Çalışmalar

Mikrodalgada ZnS fazı elde edebilmek için 1,5 mmol susuz çinko klorür tuzu ($ZnCl_2$) ve 1,5 mmol tiyoüre (CH_4N_2S) 15 ml etilen glikol içerisinde çözülmüştür. Bu iki başlangıç malzemesi eklendikten sonra şeffaf bir çözelti elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve daha sonra mikrodalga reaktöre alınmıştır. SnS fazının elde edilmesinde 45 dakikalık reaksiyon süresi yeterli olduğu için, 185 °C’de 45 dakika sabit sıcaklık modundan çalıştırılan reaktörde sentez yapılmıştır. Daha sonra yukarıda bahsedilen çözelti karışımına 0,4 ml kadar TEA ve hidrazin monohidrat eklenmiştir. Elde edilen malzeme miktarı bu iki amin ilave edilmeden önce çok düşük miktarda olmuştur. Bu nedenle her iki amin ayrı ayrı eklenerek elde edilen malzeme miktarının artışı sağlanmıştır. Her iki malzeme eklendikten sonra şeffaf çözelti, süt beyazı bir renge dönüşmüştür ve bu dönüşüm ise Şekil 3.3’te sunulan şematik gösterimde fotoğraflanmıştır. MWCNT ise 10 mg olacak şekilde tartılmış ve etilen glikol içerisine ilave edilmiştir. Daha sonra ultrasonik banyo içerisinde 1 saat süreyle dağılması sağlanmıştır. Çinko klorür ve tiyoüre tuzları yine 1,5 mmol olacak şekilde

tartılmış MWCNT'ün dağıtıldığı etilen glikol içerisine ilave edilerek çözünmüştür. TEA ve hidrazin monohidrat ise başlangıç tuzları çözüldükten sonra 0,4 ml olacak şekilde eklenmiştir. Aynı şekilde 45 dakika sabit sıcaklık modunda mikrodalga reaktörde sentez yapılmıştır. Süt beyazı olan çözelti rengi ise reaksiyon sonrasında gri renge dönüşmüştür. Tüm malzemeler süzgeç kağıdı ile süzölmüş ve hem etil alkol hem de saf su ile defalarca yıkanmıştır. Bir gece 80 °C sıcaklıkta etüvde kurutulan tozlar havanda öğütölmüş tartılmıştır. Tozların X ışınları kırınım testi 10-90° aralığında 2 °/dk hızda yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ile morfolojilerinin değışimi analiz edilmiştir. Ayrıca termogravimetrik analizi oda sıcaklığından 1000 °C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızı ile hava atmosferinde gerçekleştirilerek elde edilen kompozitin içerisindeki karbon miktarı tayin edilmiştir. TGA sonrasında elde edilen tozun da X ışınları kırınım testi yapılarak ZnO fazına dönüşümün gerçekleştiğı ispatlanmıştır.

Elektrot çamurunun hazırlanması için ağırlıkça 80:10:10 olacak şekilde aktif madde, Na-aljinat bağlayıcı, karbon süper siyahı ile karıştırılmıştır. Elde edilen toz karışımına saf su ilave edilerek Na-aljinatın çözölməsi sağlanmış, bir gece karıştırılarak çamur haline getirilmiştir. Bu çamur şerit döküm cihazı ile bakır folyo üzerine kaplanmışır. Bir gece 80 °C sıcaklıkta etüvde kurutulan elektrot filmi mantar delici ile 12 mm çapında kesilmiş argon ile doldurulmuş eldivenli kabin içine alınmıştır. Elektrolit ise 1M NaClO₄ tuzunun PC içerisinde çözölməsi ve hacimce 5% FEC eklenmesi ile elde edilmiştir

Elektrokimyasal testler 0,01-3,0 V aralığında gerçekleştirilmiştir. Döngüsel voltametri testi 0,1 mV/s hızda yukarıda belirtilen voltaj aralığında yapılmıştır. Galvanostatik şarj-deşarj testleri düğme pil kapatılarak 100 çevrim boyunca aynı voltaj aralığında yapılmıştır.

6.3. Sonuçlar ve Tartışma

Tablo 6.1'de mikrodalga radyasyon ile sentezi yapılmış ZnS ve ZnS/C fazlarına sentez detayları özetlenmiştir. Öncelikle susuz çinko klorür (ZnCl₂) ve tiyöüre (CH₄N₂S) başlangıç tuzu olarak kullanılmıştır. Bu aşamada, reaksiyon sonrasında kaba süzme/yıkama ile elde edilen malzeme miktarı (~20 mg kadar) çok düşük olduğı için, reaksiyon ortamına bir kompleksleştirici ajan ekleme ihtiyacı doğmuştur. Bu ajanlar aynı zamanda parçacık morfolojisi, kristal yapısı ve boyutuna da etki etmiştir.

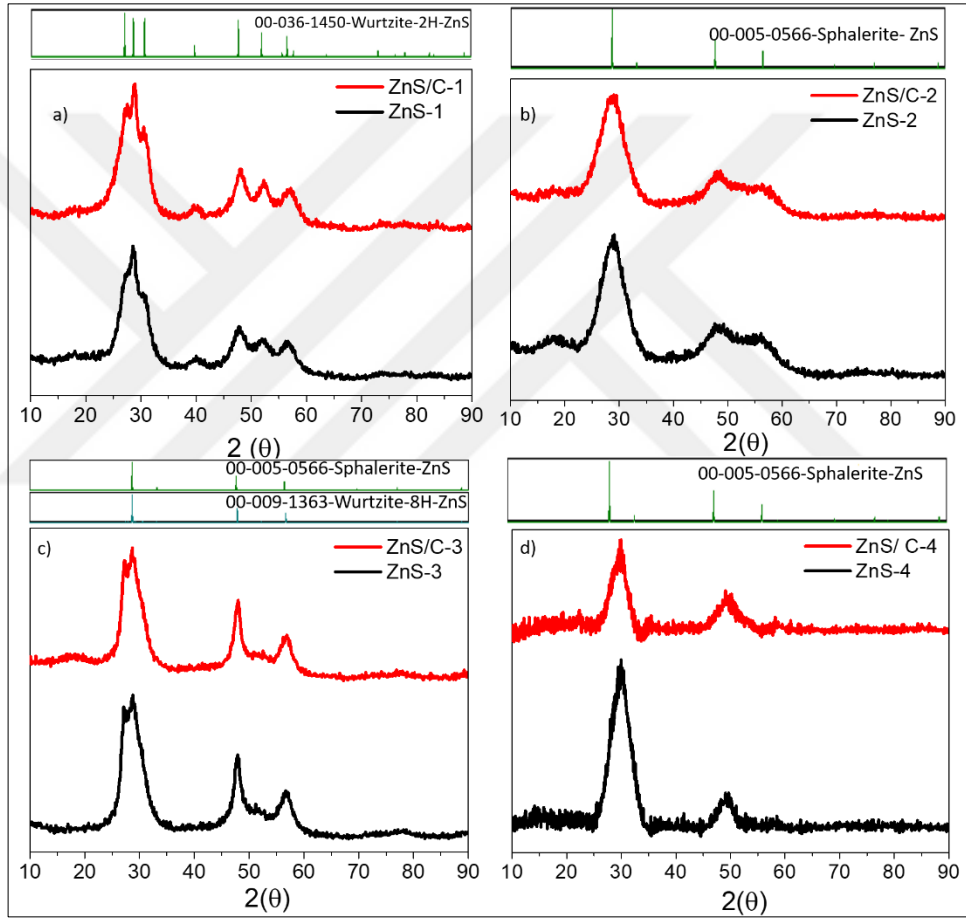
Öncelikle trietanol amin (TEA) ile denemeler yapılmış ve hiç kompleksleştirici eklenemeyen duruma göre elde edilen malzeme miktarında artış gözlenmiştir. Aynı miktarda hidrazin monohidrat eklendiğinde ise elde edilebilen malzeme miktarının daha çok arttığı görülmüştür. Diğer taraftan hiç kompleksleştirici ajan eklenmeden sadece çinko klorür tuzu çinko asetat ile yer değiştirilerek elde edilen ZnS miktarında tek başına artış sağlamıştır. Ek olarak, sentez ortamına 10 mg kadar MWCNT eklenmesi ile elde edilebilen malzeme miktarı da artmıştır. Bölüm 5’de de değinildiği gibi bu artış MWCNT’ün sentez başlamadan önce sonikatörde etilen glikol içerisinde 1 saat dağıtılması ile sağlanan yüzey artışı ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca malzeme miktarındaki artış, yapı içerisindeki karbon yüzdesini doğrudan etkilemiştir, çünkü hidrazin eklendiğinde MWCNT ile 126 mg kadar malzeme oluşmuşken, TEA eklendiğinde bu miktar 70 mg’a kadar ancak çıkabilmiştir. Sonuçta literatürde de farklı kompleksleştirici ajanlarla solvotermal olarak sentezlenen ZnS fazı için mikrodalga reaktörde yapılan deneyler, kullanılan kimyasallar ve bu kimyasallara göre elde edilen malzeme miktarı ve kristal yapı Tablo 6.1’de özetlendiği gibi değişiklik göstermiştir. Her bir malzeme Na-aljinat bağlayıcı kullanılarak elektrot çamuru haline getirilmiş ve sodyum metaline karşı galvanostatik şarj-deşarj testleri yapılarak en iyi sonucun hangi malzeme ile elde edilebildiği araştırılmıştır. ZnS-1 numunesinde herhangi bir kompleksleştirici ajan kullanılmamıştır. 10 mg kadar MWCNT ilave edildiğinde ise numune kodu ZnS/C-1 şeklinde oluşturulmuştur. Reaksiyon ortamına TEA eklendiğinde numune kodu ZnS-2, 10 mg MWCNT ortama eklendiğinde ise ZnS/C-2 şeklinde adlandırılmıştır. Hidrazin Monohidrat eklenen numune ZnS-3, aynı şekilde ortama MWCNT eklendiğinde elde edilen numune ise ZnS/C-3 şeklinde kodlanmıştır. Son olarak $ZnCl_2$ tuzu yerine $Zn(CH_3CO_2)_2$ tuzu kullanıldığında ise numune ZnS-4, MWCNT 10 mg kadar reaksiyon ortamına eklendiğinde ise ZnS/C-4 olmuştur.

Tablo 6.1: Numune kodu, kullanılan başlangıç tuzları, eklenen diğer kimyasallar ve elde edilen ZnS fazı ve miktarı. (Not: T: Trietanolamin, H: Hidrazin monohidrat).

No	Çinko kaynağı	Sülfür kaynağı	Elde edilen malzeme miktarı	Eklenen MWCNT miktarı	T/H	Elde Edilen ZnS fazı
ZnS-1	ZnCl ₂ Çinko Klorür	CH ₄ N ₂ S Tiyoüre	20 mg	-	-	ZnS Wurtzite-2H
ZnS/C-1	ZnCl ₂	CH ₄ N ₂ S	~40 mg	10 mg	-	ZnS Wurtzite-2H
ZnS-2	ZnCl ₂	CH ₄ N ₂ S	~30 mg	-	T	ZnS Sphalarite
ZnS/C-2	ZnCl ₂	CH ₄ N ₂ S	70 mg	10mg	T	ZnS Sphalarite
ZnS-3	ZnCl ₂	CH ₄ N ₂ S	91mg	-	H	ZnS Wurtzite-8H Sphalarite
ZnS/C-3	ZnCl ₂	CH ₄ N ₂ S	126mg	10 mg	H	ZnS Wurtzite-8H Sphalarite
ZnS-4	Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ Çinko Asetat	CH ₄ N ₂ S	80 mg	-	-	ZnS Sphalarite
ZnS/C-4	Zn(CH ₃ CO ₂) ₂	CH ₄ N ₂ S	90 mg	10mg	-	ZnS Sphalarite

Elde edilen her bir malzeme için X ışınları kırınım testi yapılmış Şekil 6.1'de farklı kompleksleştirici ajanlarla ve ZnCl₂ yerine Zn(CH₃CO₂)₂ tuzunun kullanılması ile elde edilen ZnS fazına ait X ışınları kırınım testi sonuçları gösterilmiştir. ZnCl₂ ve tiyoüre ile mikrodalga reaktörde sabit sıcaklık modunda 45 dakika süre ile tutulmuş ve XRD sonucuna göre katalog numarası 36-1450 olan, hekzagonal wurtzite ZnS fazının oluştuğu görülmüştür. Dolayısıyla ZnS fazının iyi kristalize olduğu, başka bir safsızlığın yapıda görülmediği doğrulanmıştır [229, 230]. Diğer taraftan Şekil 6.1.d'de görüldüğü gibi çözelti ortamına 0,4 ml kadar trietanolamin eklendiğinde ise elde edilen kristal yapının 05-0566 katalog numarası ile tanımlanmış kübik sphalerite ZnS yapısına dönüştüğü tespit edilmiştir. Aynı şekilde etilen glikol içerisinde başlangıç tuzları çözündükten sonra ortama 0,4 ml hidrazin monohidrat eklenmiş ve elde edilen XRD grafiğinde hem hekzagonal wurtzite-8H hem de kübik sphalerite yapının oluştuğu görülmüştür. Bu değişim, eklenen hidrazin monohidrat miktarının kristal yapıyı tam olarak dönüştürmeye yetmediği sonucunu ortaya çıkmıştır. Daha sonra çinko kaynağı olarak klor tuzu yerine asetat tuzu kullanıldığında ise yine kübik

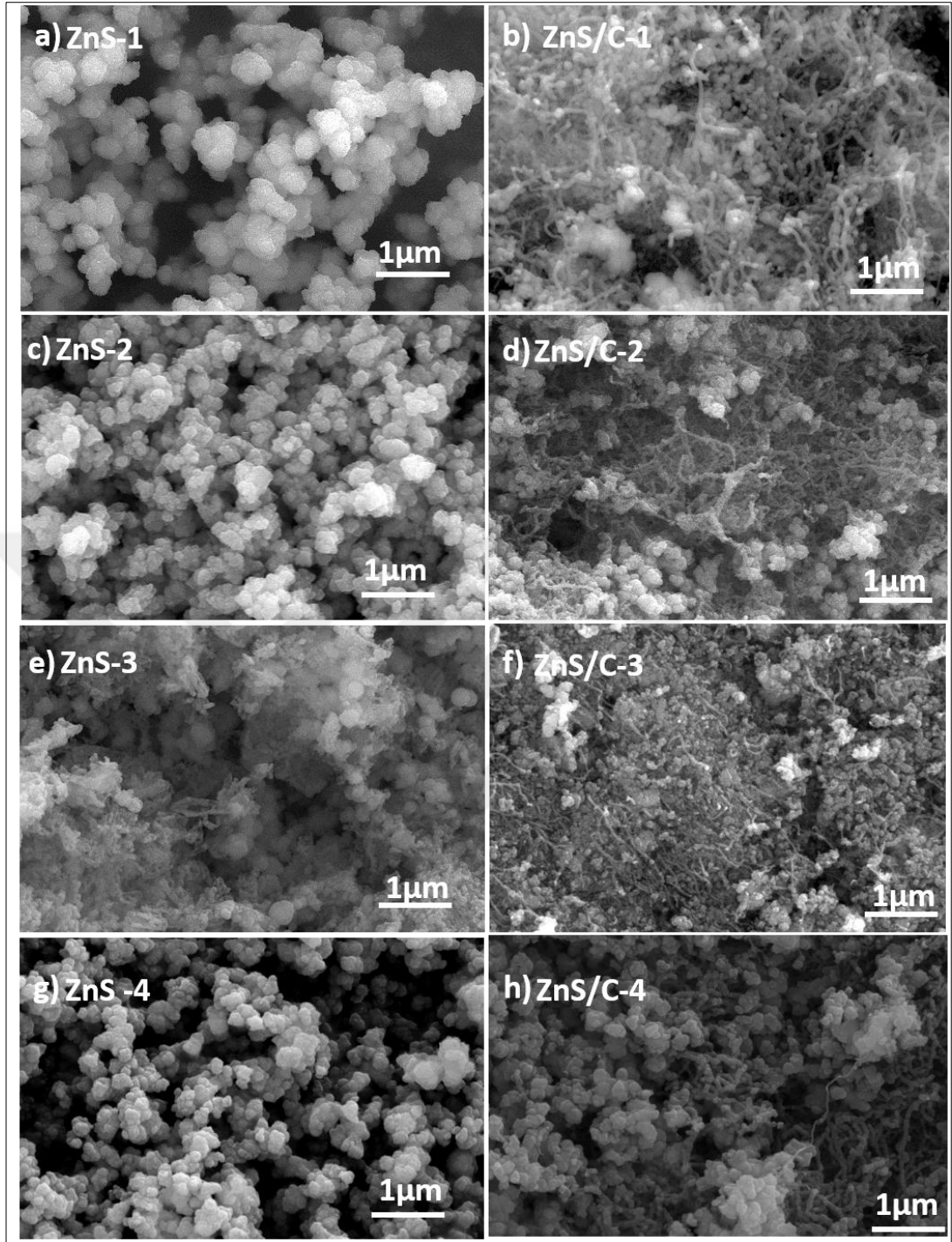
sphalerite ZnS kristal yapısının başka bir safsızlık ortaya çıkmadan oluştuğu tespit edilmiştir. Debye Scherer denkleğine göre kristal boyutu hesaplandığında ise; ZnS - 1 için 1, 61 nm, ZnS / C-1 için 1, 41 nm, ZnS- 2 için 1, 48 nm, ZnS / C-2 için 1, 42 nm, ZnS - 3 için 2, 02 nm, ZnS / C - 3 için 2 nm, ZnS - 4 için 2, 03 nm ve ZnS / C - 4 için 2, 56 nm olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar literatürle uyumlu çıkmıştır. Bu sonuca göre elde edilen ZnS fazının çok küçük nanoyapılardan oluştuğu doğrulanmıştır. Elde edilen XRD grafiğinde görülen geniş pikler, oluşan fazın nanometre boyutunda olduğunu zaten göstermiştir [231].



Şekil 6.1: Elde edilen ZnS ve ZnS/C kompozitlerinin X ışınların kırınım testi.

Şekil 6.2’de ise her numuneye ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri 1µm ölçeğinde gösterilmiştir. Sadece $ZnCl_2$ ve tiyoüre tuzu kullanıldığında ZnS partiküllerinin yığınlar halinde oluştuğu ve belirgin bir morfolojiye sahip olmadıkları aynı zamanda nano boyutta oldukları görülmüştür [232]. MWCNT eklendiğinde ise nanotüplerin arasında dağılmış ZnS nano parçacıklarının olduğu tespit edilmiştir. TEA

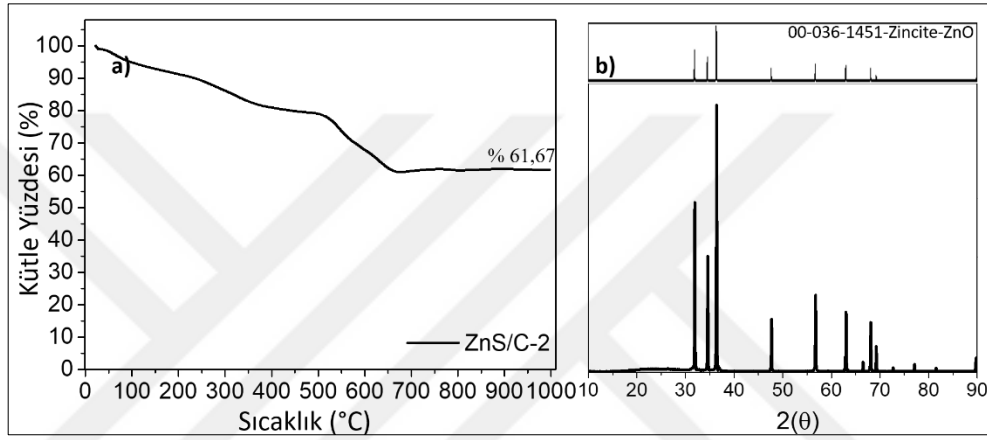
eklendiğinde daha küçük boyutlarda nano parçacıkların yığınlar halinde olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen madde miktarı arttığı için MWCNT eklendiğinde ortaya çıkan SEM görüntüsünde 1 µm altı büyüklükte partiküllerin daha çok olduğu ortaya çıkmıştır. Hidrazin hidrat eklendiğinde ise nanotüp morfolojisine doğru bir dönüşümün başladığı ancak ZnS fazının tamamen nanotüp morfolojisine dönüşemediği görülmüştür. Bu sonuç elde edilen fazın ikili bir faz olması yapıdaki morfoloji değişiminin de ikili olması ile XRD sonucu SEM sonucu ile pekiştirilmiştir. Bu ikili yapının faz dönüşümleri sırasında meydana gelen Ostwald Ripening etkisinden kaynaklandığı varsayılmıştır [233]. Ayrıca hidrazin monohidrat kullanıldığında ZnS parçacıklarının nano çubuk şeklinde bir morfolojiye sahip olduğu literatürde yapılan hidrotermal sentez ile de gösterilmiştir [234]. Bu deney setinde ise etilen glikol içerisinde 0,4 ml hidrazin hidrat eklendiğinde ikili kristal yapı ile birlikte ikili bir morfoloji oluşumu gerçekleşmiştir. Dolayısıyla nano çubuk şeklinde yapıların oluşması hidrazin hidrat eklenmesi ile ilişkilendirilmiştir. Çinko klorür yerine çinko asetat tuzu başlangıç tuzu olarak kullanıldığında ise yine ZnS nano parçacıklarının küresel yığınlar halinde olduğu SEM görüntüsü ile tespit edilmiştir.



Şekil 6.2: Elde edilen ZnS ve ZnS/C kompozitlerinin SEM görüntüsü.

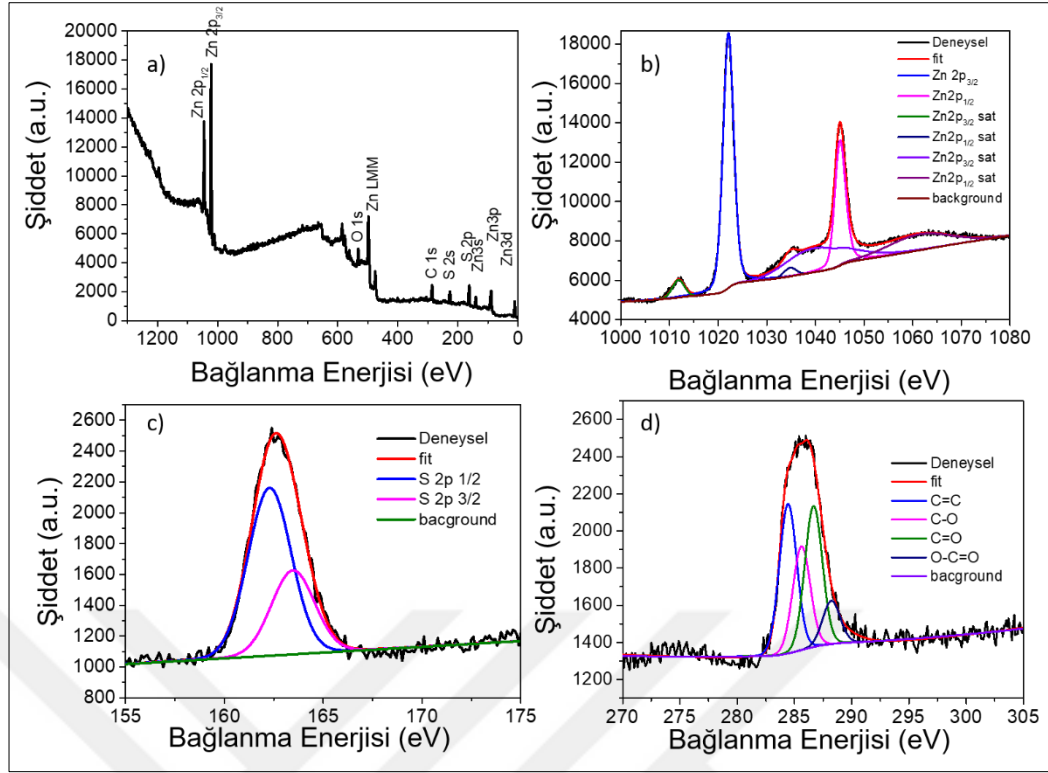
ZnS/C-2 kodlu, TEA ilavesiyle elde edilmiş kompozit faz, bu bölümde çalışması yapılan ZnS anotları içerisinde en iyi elektrokimyasal performans gösteren malzeme olmuştur. Bu sebeple TGA, HRTEM vd. bazı ileri analizler bu malzeme için özellikle yapılmıştır. Dolayısıyla, Şekil 6.3' te ZnS/C-2 numunesine ait olan termogravimetrik analiz sonucu gösterilmiştir. 350°C'ye kadar ortaya çıkan kütle azalması yüzeyde

adsorplanmış suyun ve kararsız halde bulunan organiklerin uzaklaşmasına atfedilmiştir [235]. Yaklaşık 450 °C'den başlayan ve 650 °C'ye kadar devam eden hızlı kütle azalması ise MWCNT'ün yanması ve ZnS'nin ZnO'ya dönüşmesi esnasında yaşanan kütle kaybı ile meydana gelmiştir [236, 237]. TGA analizi 1000 °C'de sonlandırılmış ve Şekil 6. 3.b'de ise oluşan tozun XRD analizi yapılmıştır. ZnS'ün ZnO'ya dönüşümü kanıtlanmıştır. ZnS'ün (moleküler ağırlığı 97,47 g/mol) ZnO'ya (moleküler ağırlığı 81,39 g/mol) dönüşümü esas alınarak yapılan kütle değişimi hesaplaması ile karbon miktarı %22 olarak bulunmuştur.



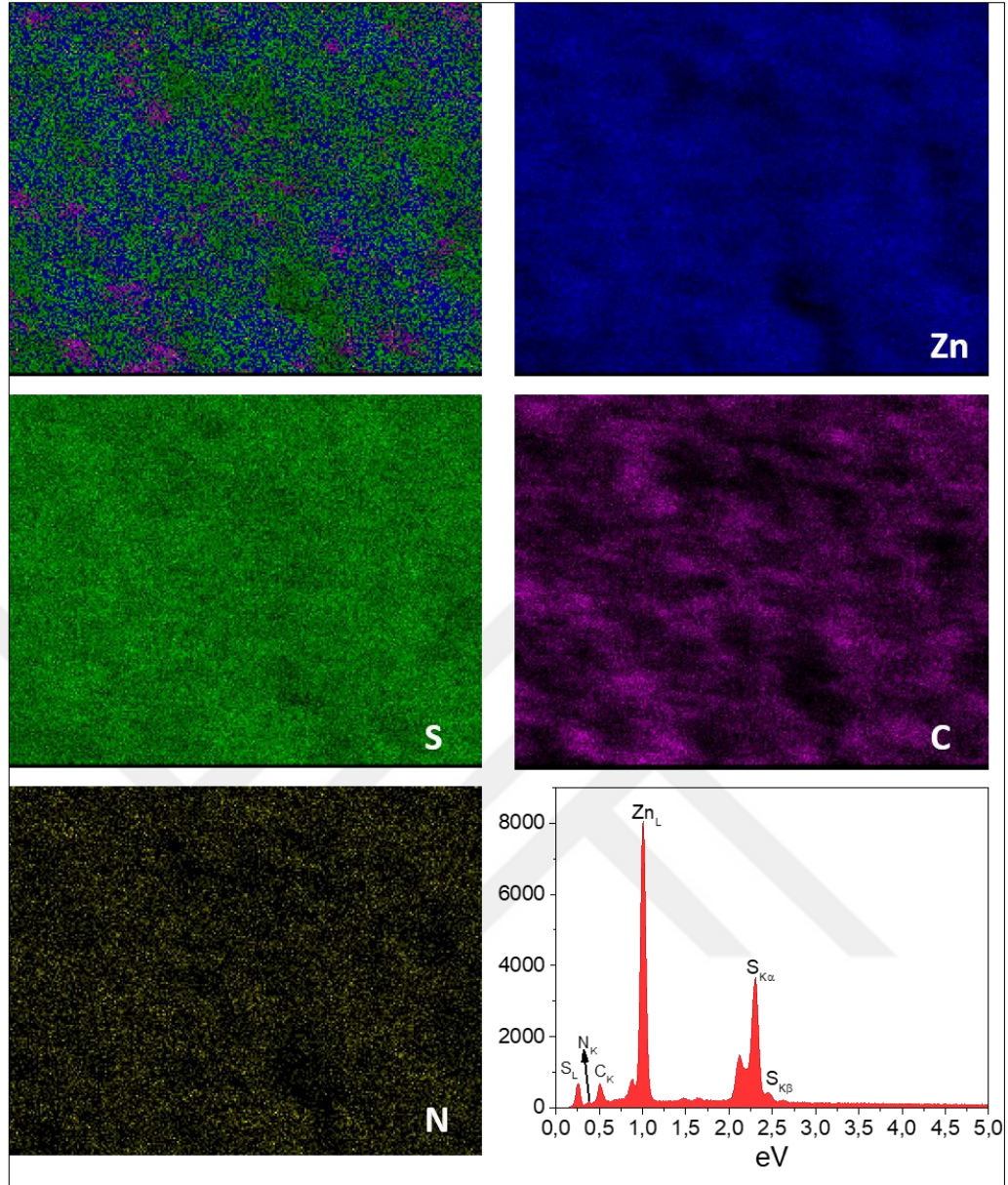
Şekil 6.3: a) ZnS/C-2 kodlu numuneye ait a) 10°C/dk hızla sıcaklığın artırıldığı hava atmosferinde gerçekleştirilen termogravimetrik analiz sonucu, b) TGA sonrası X ışınları kırınım testi (10-90°, 2°/dk tarama hızında).

Şekil 6.4' te ise en iyi elektrokimyasal sonucun alındığı ZnS/C-2 numunesine ait X ışınları fotoelektron spektroskopisi sonucuna yer verilmiştir. Genel içerik taraması Şekil 6.4.a'da gösterilmiş ve şekilde yapı içerisinde Zn, S, C ve O varlığı tespit edilmiştir. Zn 2p spektrumu 1022, 11 eV ve 1045,07 eV bağlanma enerjilerinde iki ana pik olarak tespit edilmiş olup, sırasıyla Zn 2p_{3/2} ve Zn2p_{1/2}'ye karşılık gelmiştir [238]. Sülfüre ait spektrum incelendiğinde ise S 2p_{1/2} ve S 2p_{3/2} orbitaline karşılık gelen bağlanma enerjisi sırasıyla 162,3 eV ve 163,6 eV'ta görülmüştür [239]. C1s spektrumu ise dört adet alt pike ayrılmıştır. Bu dört alt pike ait bağlanma enerjisi 284,4 eV, 285,6 eV, 286,6 eV ve 288,4 eV'ta ortaya çıkmış ve sırasıyla C=C, C-O, C=O, O-C=O bağlarının varlığı ile ilişkilendirilmiştir [235].



Şekil 6.4: ZnS/C-2 kodlu numuneye ait, a) genel tarama, b) Zn2p, c) S2p, d)C1s X ışınları fotoelektron spektroskopisi.

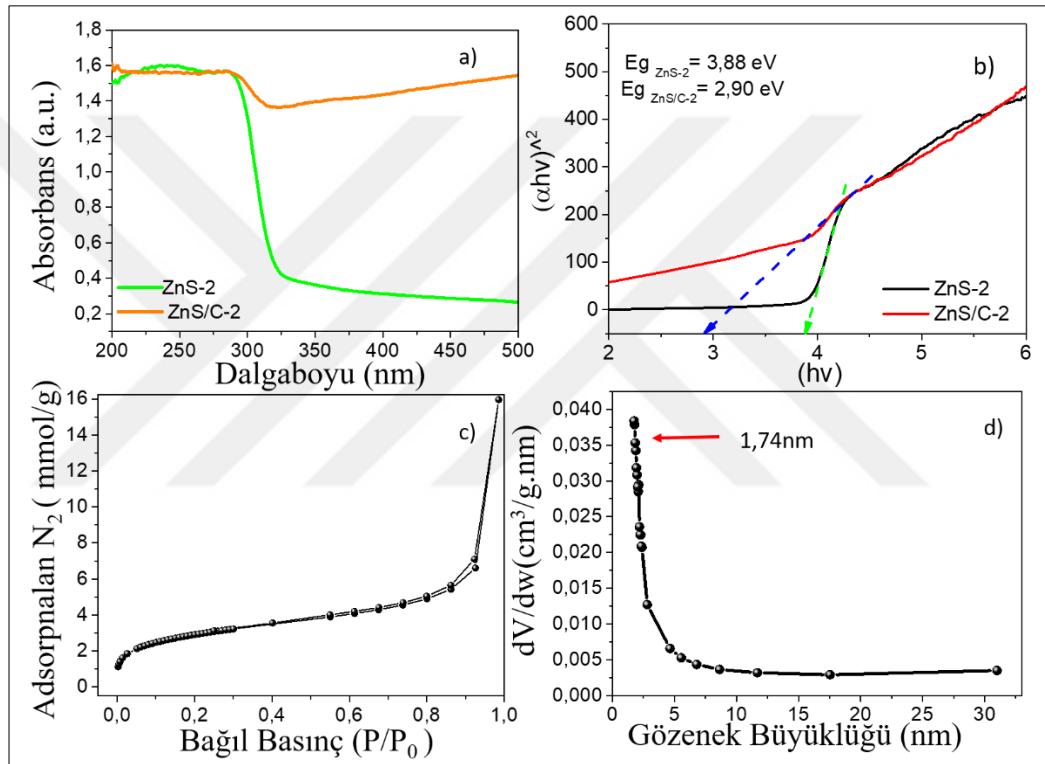
Şekil 6.5'te ise ZnS/C-2 numunesine ait olan elemental haritalama ve enerji dağılımlı X ışınları spektroskopisi (EDX) sonucu gösterilmiştir. Genel tarama görüntüsünde Zn, S, C ve N'un yapı içerisindeki varlığı doğrulanmıştır. Ayrıca EDX grafiği ile Zn, S, C ve N elementleri dışında başka bir safsızlığın yapıda yer almadığı tespit edilmiştir.



Şekil 6.5:ZnS/C-2 kodlu numuneye ait elemental haritalama ve enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi.

Şekil 6.6.a’da gösterilen UV-Vis spektroskopisi ZnS-2 ve ZnS/C-2 kodlu toz numuneler için için yapılmış ve ilk uyarılma yaklaşık olarak 320 nm dalga boyunda ortaya çıkmıştır. Şekil 6.6.b’de gösterilen Tauc eğrisine göre ise bant aralığı iki numune için tahmin edilmiştir. Bant aralığı, Bölüm 5’te de aktarıldığı gibi $h\nu$ ’ye karşı çizdirilen $(\alpha h\nu)^2$ grafiğinin x eksenini kestiği nokta işaretlenerek bulunmuştur. ZnS-2 numunesi için hesaplanan E_g 3,88 eV bulunurken, çözelti ortamına eklenen MWCNT ile bu değerin 2,90 eV’a kadar düşürülebildiği görülmüştür.

Şekil 6.6.c’de ise N₂ adsorpsiyonu ve desorpsiyonu ile yapılmış BET analizi sonucu gösterilmiştir. Toplam spesifik yüzey alanı, 228 m²/g olarak bulunmuştur. BET ziotermi IUPAC sınıflandırmasına göre tip 4’e benzerdir. P/P₀= 0,4 -0,9 aralığında görülen histerezis nedeniyle H1 tipi histerezise sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu doğrultuda genel olarak partiküllerin mezo gözenekli olduğu sonucuna varılmıştır [240]. Ayrıca Şekil 6.6.d’de gözenek dağılımı grafiği verilmiştir. BJH adsorpsiyon kolu esas alınarak elde edilen gözenek boyutu dağılım grafiğinde gözenek boyutunun 1,74-10 nm aralığında yoğunlaştığı belirlenmiştir.

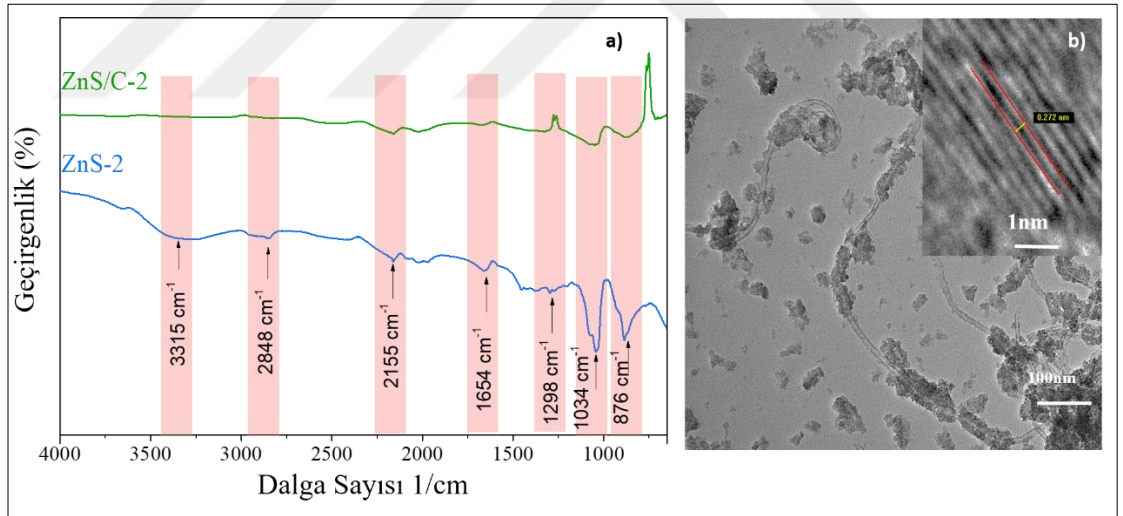


Şekil 6. 6: ZnS/C-2 ve ZnS-2 numunesine ait a) UV-Vis Absorbans b) Tauc eğrisini gösteren grafik, ZnS/C-2 numunesine ait c) BET izotermi, d) BJH gözenek dağılımı.

Şekil 6.7.a’da ZnS/C-2 ve ZnS-2 numunelerime ait olan FTIR sonucu gösterilmiştir. ZnS-2 kodlu numune için 876 cm⁻¹, 1034 cm⁻¹, 1298 cm⁻¹, 1 654 cm⁻¹, 2155 cm⁻¹, 2848 cm⁻¹, 3315 cm⁻¹ dalga sayılarında pikler elde edilmiştir Zn-S bağından kaynaklı olan pikler yaklaşık olarak 876 cm⁻¹, 1034 cm⁻¹ görülmüştür [241]. 1298 cm⁻¹ ve 1654 cm⁻¹’de görülen zayıf pikler ise C-O bağının varlığından kaynaklanmıştır [242]. Bu bağ sentez için kullanılan kimyasallardan dolayı oluşan kontaminasyon olarak değerlendirilebilir. 2155cm⁻¹’deki zayıf pik ise C≡C bağının varlığına atfedilmiştir ve Sigma Aldrich FTIR piklerinin aralıklarını gösteren tablodan bu pikin

pozisyonu belirlenmiştir. 2848 cm^{-1} 'de ve 3315 cm^{-1} 'deki pik ise yüzeydeki su sebebiyle ortaya çıkan O-H bağının gerilmesi nedeniyle oluşmuştur. ZnS/C-2 kodlu numune için ortaya çıkan FTIR pikleri ise; 876 cm^{-1} , 1034 cm^{-1} , 1298 cm^{-1} , 1654 cm^{-1} , 2155 cm^{-1} 'de görülmüştür. ZnS-2 numunesinde de görüldüğü gibi 876 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} 'de görülen pikler Zn-S bağının varlığı ile ilişkilendirilmiştir. 1298 cm^{-1} , 1654 cm^{-1} 'de görülen zayıf pikler ise ZnS-2 numunesinde de görülmüş ve C-O bağını işaret etmiştir. 2155 cm^{-1} 'de görülen zayıf pik ise C $\equiv$ C gerilme bağından kaynaklanmıştır.

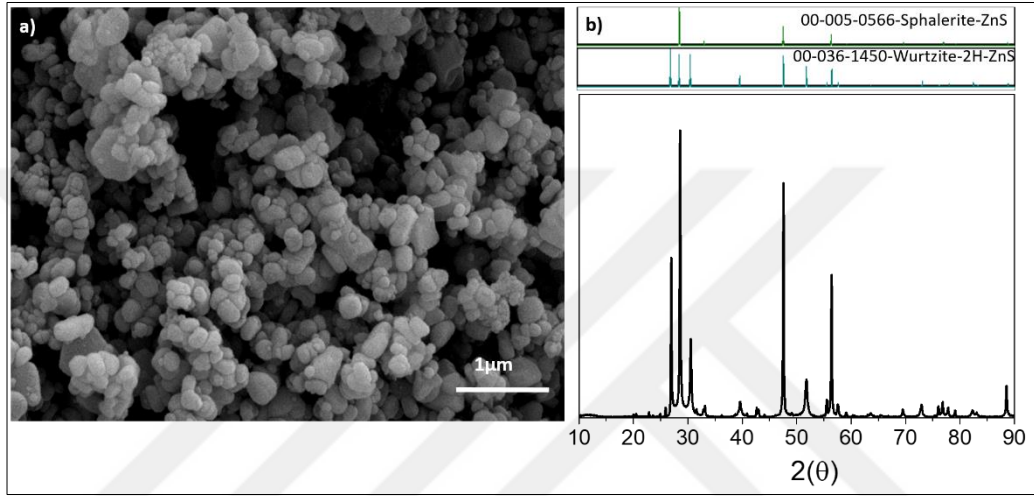
Şekil 6.7.b'de ise yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu görüntüsüne yer verilmiştir. Elde edilen 100 nm ölçekteki görüntüde ZnS parçacıklarının MWCNT üzerinde yığıldığı bir kısmının ise serbest olarak bulunduğu görülmüştür. Bu ayrılma, HRTEM için numune hazırlanması sırasında yapılan ultrasonik dağıtmadan kaynaklanabileceği gibi, MWCNT'nin üzerinde adsorplanamamış ZnS parçacıklarının varlığını da işaret etmiş olabilir. Diğer taraftan ölçülen ara tabaka mesafesi 0,272 nm olarak bulunmuştur. Sphalerite kübik ZnS'in (111) düzlemindeki ara tabaka mesafesi ile örtüşmüştür [243].



Şekil 6. 7: ZnS/C-2 ve ZnS-2 numunesine ait a) FTIR, ZnS/C-2 numunesine ait b) yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü.

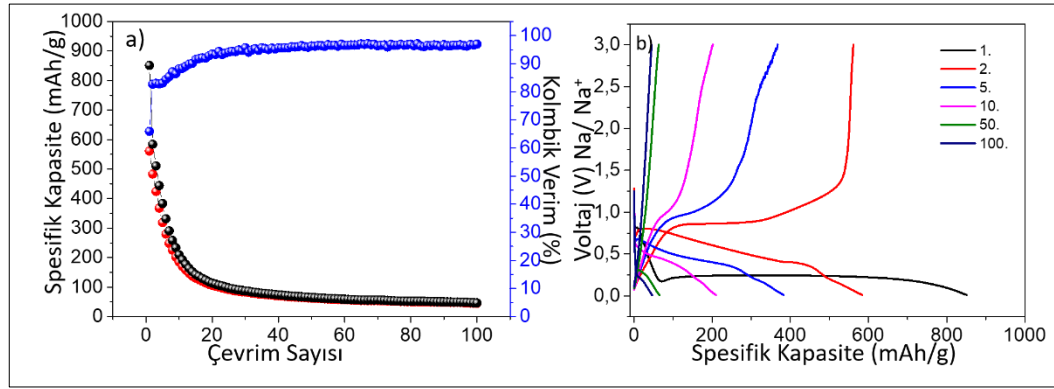
Sentezlenen ZnS fazının anot performansı, endüstriyel olarak üretilen ve Sigma Aldrich firmasından alınan ZnS malzemesi ile kıyaslanmıştır. Elektrokimyasal test sonuçları bir sonraki grafikte gösterilen bu malzeme, ilk olarak SEM ve XRD ile incelenmiş ve kristal yapı ve morfolojisine ait sonuçlar Şekil 6.8'de gösterilmiştir. ZnS parçacıklarının 1 μm ölçekteki SEM görüntüsünde, tanelerinin net olarak seçildiği,

mikrodalga radyasyon yöntemi ile sentezlenen ZnS fazında olduğu gibi yığılmaların olmadığı tespit edilmiştir. Bu malzemenin etiketinde belirtilen spesifikasyonlarında ise tane boyutunun 10 μm 'den büyük olduğu belirtilmiştir. Hem kübik sphalerite, hem de hekzagonal wurtzite fazının yapıyı oluşturduğu XRD sonucuna göre belirlenmiştir. Sonuç olarak, ticari ZnS fazı içerisinde herhangi bir safsızlığa rastlanmamıştır ancak sentezi yapılan ZnS fazına göre daha büyük tane boyutuna sahip olduğu tespit edilmiştir.



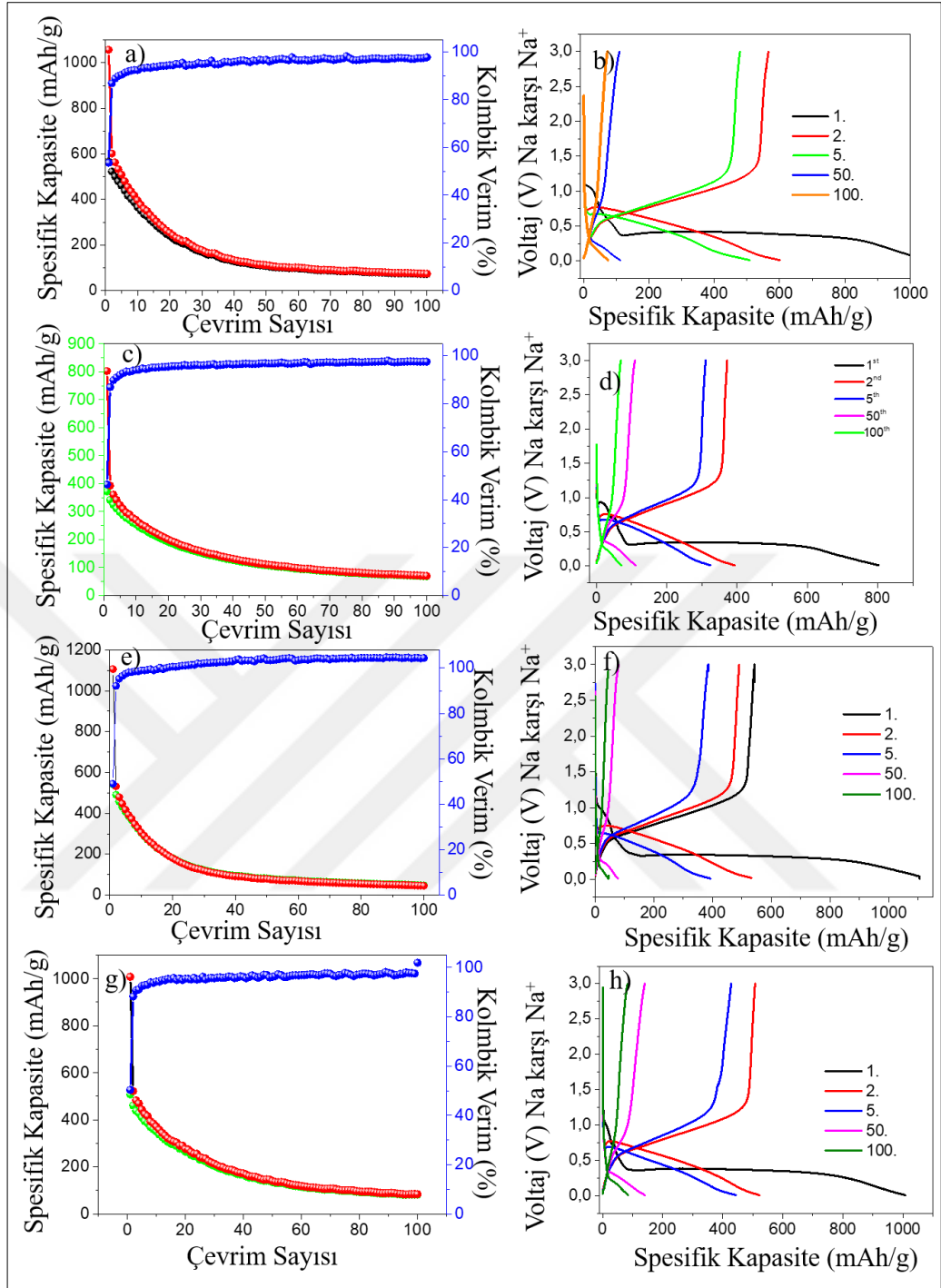
Şekil 6.8: Sigma Aldrich marka ZnS tozuna ait a) SEM görüntüsü, b) X Işınları Kırınım Testi.

ZnS fazı, Na-aljinat bağlayıcı ve karbon süper siyahı ile 80:10:10 oranında havanda öğütülerek çamur hazırlamak için karıştırılmıştır. Elde edilen toz karışımının üzerine saf su ilave edilmiş ve elektrot çamuru hazırlanmıştır. Bir gece boyunca karıştırılan çamur bakır folyo üzerine sürülerek kurutulmuştur. Elektrot diski kesildikten sonra düğme pil kapatılmış ve 55 mA/g akım yoğunluğunda galvanostatik şarj-deşarj testi yapılmıştır. İlkdeşarjda 900 mAh/g kapasite değerine ulaşmış, ikinci çevrimde 600 mAh/g olan kapasite değeri, beşinci çevrimde 400 mAh/g 'a onuncu çevrimde ise 200 mAh/g değerine kadar hızlıca düşmüştür. 20. çevrimden itibaren 100 mAh/g kapasite değeri ancak elde edilebilmiş ve 100. çevrime kadar bu değerle kapasite elde edilmeye devam etmiştir. Bu kapasite kaybı hem düşük iletkenlik değerinden hem de şarj-deşarj çevrimleri boyunca meydana gelen hacim genişlemesinden kaynaklanmıştır[244]. Bu malzemeye ait elektrokimyasal sonuçlar ise Şekil 6.9'da gösterilmiştir.



Şekil 6.9: ZnS –Sigma Aldrich a) çevrim performansı, b) galvanostatik şarj-deşarj profili.

Şekil 6.10' da ise farklı kompleksleştirici ajanlar ve farklı çinko tuzları ile elde edilmiş ZnS fazına ait galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansları gösterilmiştir. İlk olarak sadece çinko klorür ve tiyoüre ile sentezi yapılan ZnS fazının sodyum metale karşı anot olarak elektrokimyasal performansı araştırılmıştır. Hekzagonal wurtzite-2H ZnS fazı 50. çevrime kadar çok hızlı bir şekilde kapasite kaybına uğramıştır. Çinko klorür ve tiyoüre tuzlarının çözünmesinden sonra çözelti ortamına kompleksleştirici ajan olarak trietanolamin ve hidrazin hidrat eklenerek elde edilen ZnS fazları, farklı kristal yapıda olmasına rağmen yine hızlıca kapasite kaybına uğramıştır. Çinko klorür tuzunun asetat tuzuyla değiştirilmesi sonucunda elde edilen ZnS fazına ait anot performansı araştırıldığında ise, diğer ZnS fazları gibi hızlıca kapasite kaybına uğradığı ortaya çıkmıştır. Ortaya çıkan hızlı kapasite kaybının iki temel sebebi bulunmaktadır; i) ZnS fazının düşük elektriksel iletkenliği, ii) sodyum iyonlarının ZnS içerisinde yerleşmesi /ayrışması sırasında meydana gelen hacim genişlemesi. Bu sebeple hem iletkenliği artırmak hem de yapıya mekanik olarak destek olması için MWCNT çözelti ortamına ilave edilmiştir [245]. ZnS'ün karbon çeşitleri ile kompozit haline getirilmesi konusunda çok sayıda çalışma literatürdeki yerini almıştır [220, 246, 247]. Bu doğrultuda deney setinde, karbon çeşidi olarak MWCNT seçilmiştir ve reaksiyon ortamına eklenerek tek basamaklı reaksiyon ile ZnS/C kompozitinin sentezlenmesi mikrodalga reaktörde sabit sıcaklık modunda sağlanmıştır.

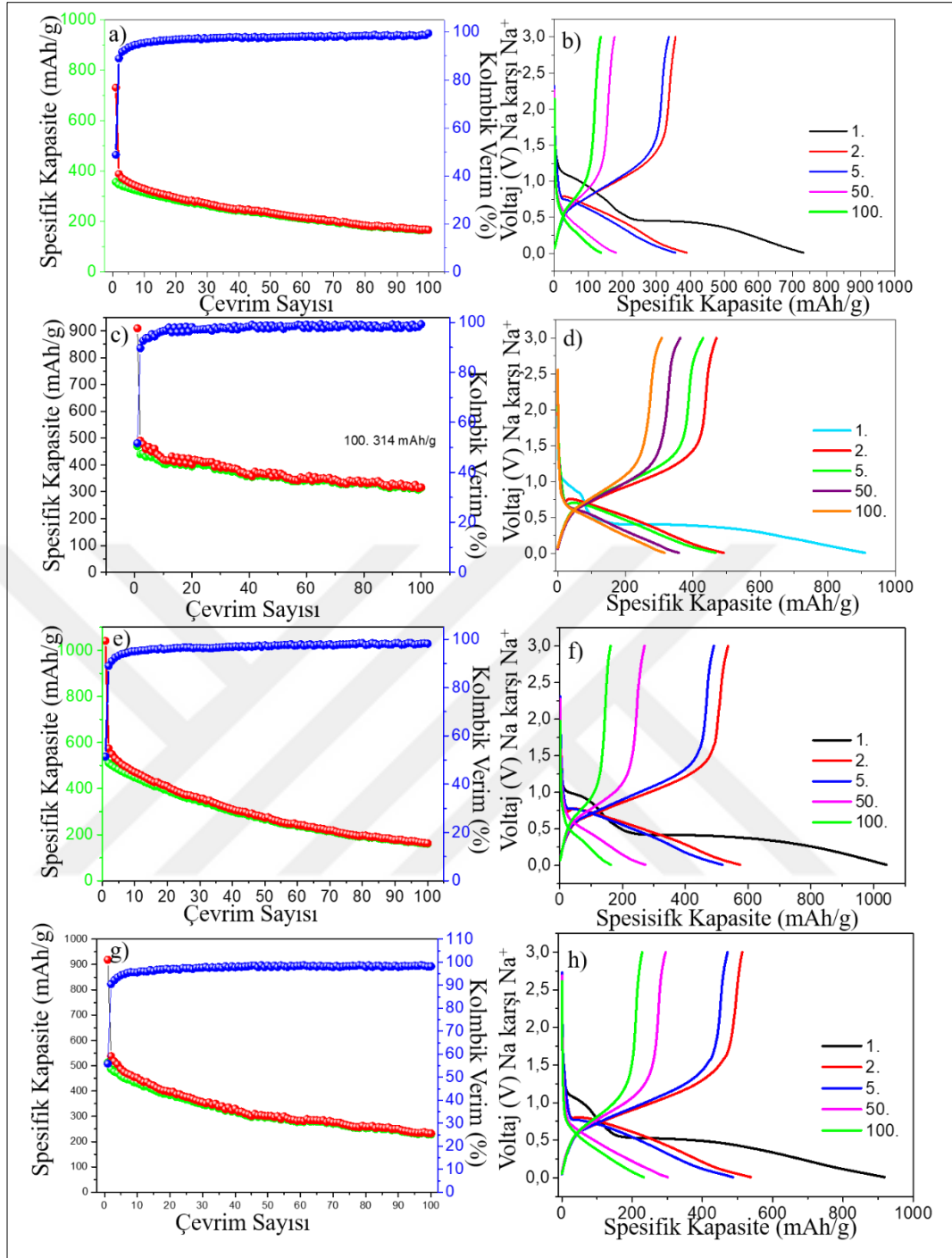


Şekil 6.10: Farklı kimyasal katkılarla elde edilmiş a-b) ZnS-1, c-d) ZnS-2, e-d) ZnS-3, f-g) ZnS-4 fazlarına ait çevrim performansı ve galvanostatik şarj-deşarj profili. (Not: C hızı 55 mA/g, bağlayıcı: Na-aljinat, elektrolit: 1M NaClO₄ PC - %5 FEC olmuştur.).

Şekil 6.11’de ise ZnS/C kompozitine ait elektrokimyasal test sonuçları 100 şarj-deşarj çevrimi sonucu gösterilmiştir. Yapı içerisine karbon ilave edildiğinde düşük iletkenlik özelliğinin iyileşmesi nedeniyle 100. çevrimde elde edilen kapasite değerleri

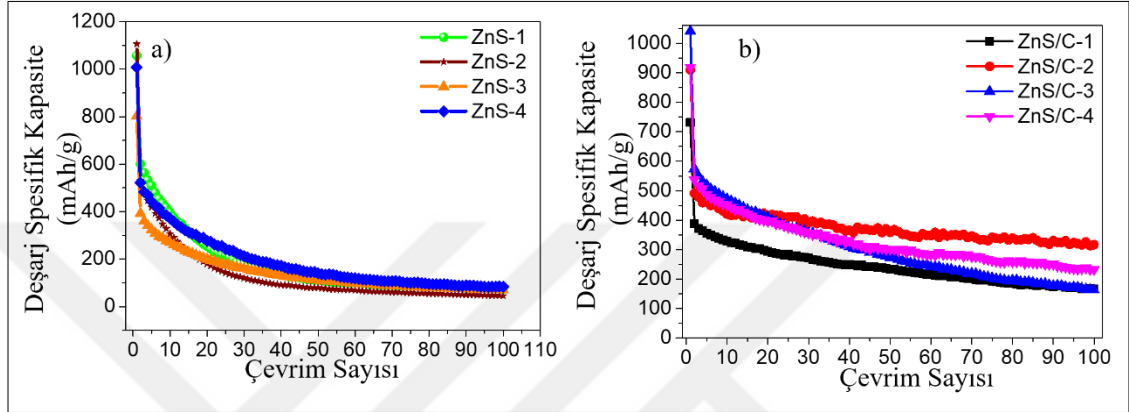
ZnS/C-1, ZnS/C-2, ZnS/C-3 ve ZnS/C-4 kodlu numuneler için sırasıyla 137 mAh/g, 314 mAh/g, 160 mAh/g, 232 mAh/g olarak kaydedilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar 55 mA/g (C/5 hız) akım yoğunluğunda elde edilmiştir. En iyi sonuç ZnS/C-2 kodlu numune ile elde edilebilmiştir. Bu sonucun olası sebepleri ise; i) çözelti ortamına eklenen 10 mg MWCNT' ün bu kompozit için iletkenlik değerini artırırken ve mekanik özelliklerine de katkı sağlamış olması, ii) kübik sphalerite ZnS fazının hekzagonal wurtzite fazına göre daha kararlı olması şeklinde sıralanabilir. Kübik sphalerite ZnS/C-4 kodlu faz, çinko asetat tuzu kullanılarak elde edilmiştir ve en iyi ikinci sonucu (100. çevrimde 232 mAh/g) verdiği için bu fazın hekzagonal wurtzite fazında göre daha iyi çalıştığı sonucunu pekiştirmiştir.





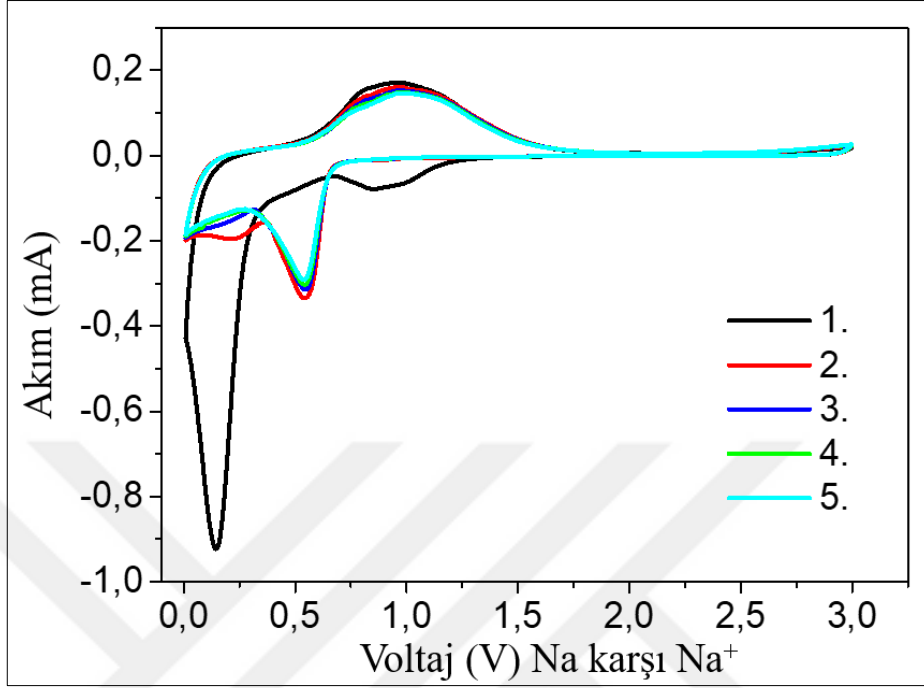
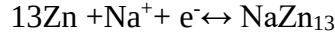
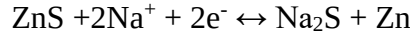
Şekil 6.11: Farklı kimyasal katkılarla elde edilmiş a-b) ZnS/C-1, c-d) ZnS/C-2, e-d) ZnS/C-3, f-g) ZnS/C-4 fazlarına ait çevrim performansı ve galvanostatik şarj-deşarj profili. (Not: C hızı 55 mA/g, bağlayıcı: Na-aljinat, elektrolit: 1M NaClO₄ PC - %5 FEC olmuştur.).

Yukarıda gösterilen verilerden yararlanarak, deşarj kapasiteleri Şekil 6.12’de kıyaslanmıştır. Sentez detayları yukarıda aktarılan ZnS fazlarının eklenen kompleksleştirici ajanın etkisinden bağımsız olarak hızlıca kapasite kaybına uğradığı tespit edilmiştir. MWCNT yapıya eklendiğinde ise çevrim performansında iyileşme olduğu görülmüştür. Bu iyileşme hem artan ilektkenlik değeri hem de iyileşen mekanik özelliklere atfedilebilmiştir.



Şekil 6.12. Farklı mikrodalga süreleri ile elde edilen a) ZnS fazına ait deşarj kapasitelerinin kıyaslanması, b) ZnS/C fazına ait deşarj kapasitelerinin kıyaslanması. (Not: C hızı 55 mA/g, bağlayıcı: Na-aljinat, elektrolit: 1M NaClO₄ PC - %5 FEC olmuştur.)

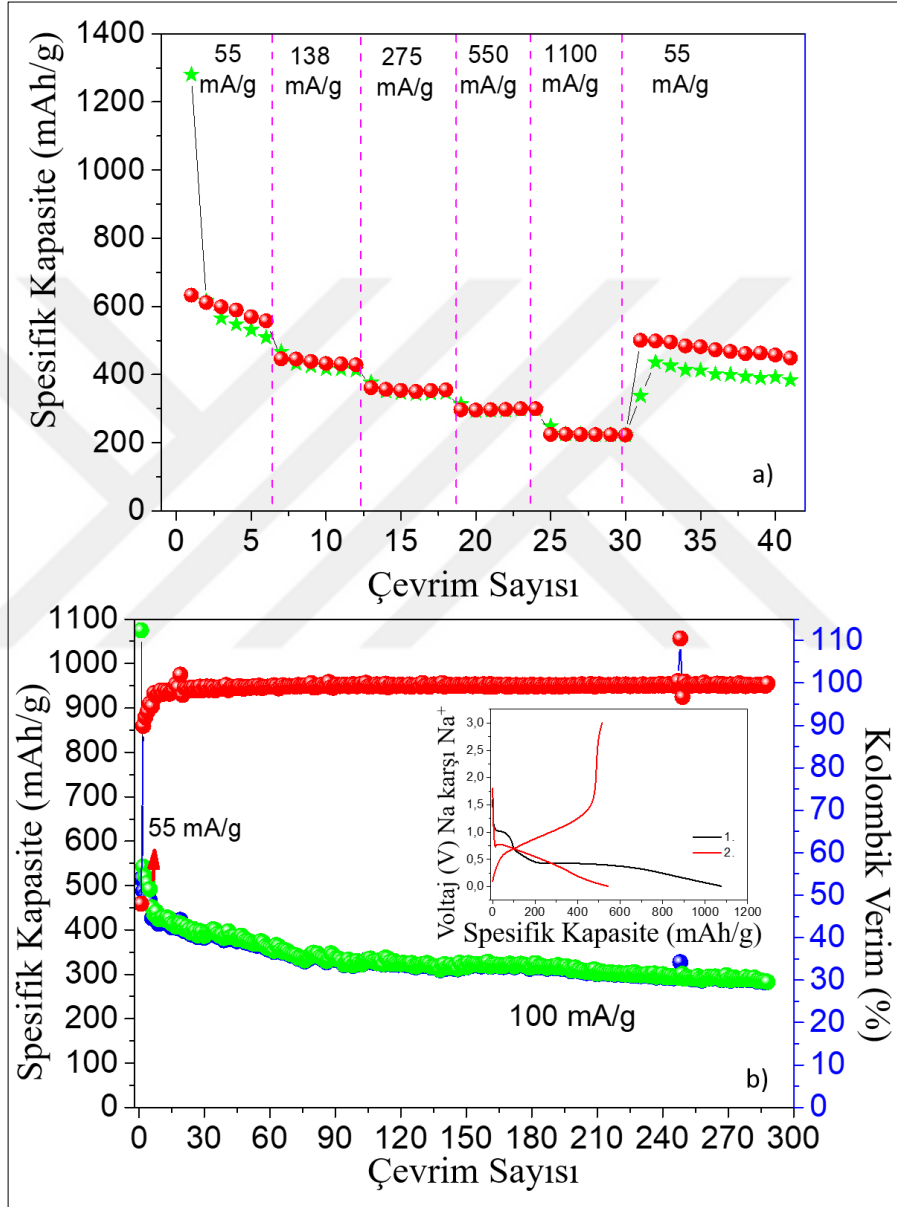
Şekil 6.13’te ise ZnS/C-2 elektrot malzemesinin 0,1mV/s hızda 0,01-3,0 V arasında yapılan döngüsel voltametri testi sonucu sunulmuştur. İlk deşarj çevriminde elektrolitin elektrot yüzeyinde çözülmesi ile birlikte elektrot elektrolit arayüzeyi oluşmuştur, aynı zamanda bu oluşum geri dönüşümü olamayan kapasiteyi de ortaya çıkarmıştır [246]. İlk çevrimde 0,1097 V’ta görülen geniş pik, ZnS’ün Zn’ye indirgenmesinden ve elektrot/elektrolit arayüzeyinin oluşmasından kaynaklanmıştır [217]. Devam eden çevrimlerde küçük kaymaların olduğu ve ikinci çevrimde 0,54/ 1,08V’ta görülen redoks çiftinin Zn’nun sodyum ile alaşımlanması (Na_xZn) ile ZnS’ün yeniden oluşmasına atfedilmiştir [248, 249]. Üçüncü çevrimde redoks çiftleri 0,54/ 0,109 V’a dördüncü çevrimde 0,54/ 1,03V’a ve beşinci çevrimde ise 0,537/ 1,03 V’a kadar kaymıştır. Aşağıdaki tepkimeler şarj-deşarj esnasında meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarını belirtmiştir.



Şekil 6.13: ZnS/C-2 kodlu numuneye ait 0,1 mV/s hızda 0,01-3,0 V voltaj aralığında yapılan döngüsel voltametri testi.

Şekil 6.14.a’da farklı akım yoğunluklarında test edilen ZnS/C-2 şarj ve deşarj kapasiteleri gösterilmiştir. Öncelikle 55mA/g akım (C/5) yoğunluğunda 6 kez şarj-deşarj edildiğinde kapasite değerinin 600 mAh/g’dan 500 mAh/g kadar düştüğü görülmüştür. Akım yoğunluğu 138 (C/2) mA/g değerine yükseldiğinde ise daha kararlı bir elektrot-elektrolit arayüzeyi oluşmasıyla ilişkili olarak, kapasite değerleri de daha kararlı hale gelmiş ve yaklaşık olarak 420 mAh/g olmuştur. Akım yoğunluğu 275 (C) mA/g olduğunda ise 376 mAh/g kapasite değeri elde edilebilmiştir. Akım yoğunluğu 550 mA/g (2C) değerine çıkarıldığında ise kapasite değeri 290 mAh/g ‘a ulaşmıştır. Test edilen en yüksek akım yoğunluğu değeri olan 1100 mA/g (5C) ‘da ise 224 mAh/g kapasite değeri elde edilebilmiştir. Akım yoğunluğu tekrar 55 mA/g değerine düşürüldüğünde ise yeşil yıldız şekli ile gösterilen deşarj kapasitesinin ilk çevrimde 337 mAh/g iken, 11. ve son çevrimde 383 mAh/g değerine kadar yükseldiği görülmüştür. Bu değişimin farklı akım yoğunlukları ile test edilen elektrot malzemesinde yeniden karalı bir elektrot elektrolit ara yüzeyinin oluşması ile ilişkilendirilmiştir.

Şekil 6.14.b’de ise 100 mA/g akım yoğunluğunda yapılan uzun çevrim performansı gösterilmiştir. İlk 5 çevrimde kararlı bir elektrot elektrolit ara yüzeyinin oluşması için 55 mA/g akım yoğunluğunda yapılan test, daha sonra 100 mA/g değerine çıkarılmış ve test bu akım yoğunluğunda devam etmiştir. Kararlı bir kolombik verim ile 288. çevrimde hala 282 mAh/g kapasite değerinin elde edilebildiği görülmüştür.



Şekil 6.14: ZnS/C-2 kodlu anot numunesine ait a) farklı akım yoğunluklarında yapılan C hız testi, b) 100 mA/g akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı ve ilk iki çevrime ait şarj-deşarj profili. (Not: Bağlayıcı: Na-aljinat, elektrolit: 1M NaClO₄ PC - %5 FEC olmuştur.).

ZnS/C-2 kodlu numune için empedans spektroskopisi ölçümleri elektrokimyasal olarak C hız testi öncesi ve sonrasında yapılmış ve sonuçları Şekil 6.15' te verilmiştir. Bu ölçümlerin sonucunda elde edilen bastırılmış yarım daire; şarj transfer direncini (R_{ct}) (yüksek frekans bölgesinden elde edilen empedans değeri) ve elektrolit ara yüzey oluşumundan ileri gelen direnci (R_{SEI}) (orta frekans bölgesinde elde edilen veri) kapsar. Nyquist eğrisinde yukarı doğru oluşan düz çizgi ise Warburg empedansını gösterir. Bu çizginin olduğu düşüş frekans bölgesindeki değerler yardımıyla sodyum iyonunun difüzyonunun hesaplaması yapılabilir[205]. EC Lab yazılımı Z_{fit} yazılımı ile Şekil 6.15 c-d'de çizilmiş eşdeğer devre programa yerleştirilerek C hız testi öncesinde ve sonrasında elde edilen empedans verisi fit edilmiştir. Bastırılmış yarım dairenin kapsadığı direnç değerleri yapılan fit işlemi ile tahmin edilmiş ve Tablo 6.2'de gösterilmiştir. R_{toplam} değeri ise R_{ct} ve R_{SEI} değerlerinin toplanması ile bulunmuştur. C hız testi bittikten sonra alınan empedans ölçümünde elde edilen direnç değeri, şarj-deşarj çevrimleri sonucunda ZnS/C-2 kodlu numunenin parçacıklarının küçülmesi ve kararlı elektrot-elektrolit ara yüzeyinin oluşması nedeniyle azalmıştır [206].

Nyquist grafiğinin düşük frekans bölgesindeki verilere karşılık gelen, yukarı doğru düz çizgi esas alınarak aşağıdaki denkleme göre Na^+ iyonlarının difüzyon katsayısı hesaplanmıştır:

$$D_{Na^+} = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^2 F^4 C^2 \sigma^2} \quad 6.3$$

Denklemden gösterilen; gaz sabiti, $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$ ve ortam sıcaklığı $T = 273 \text{ K}$ olarak alınır. Elektrot yüzey alanını $A = 1,21 \text{ cm}^2$, transfer olan elektron sayısı $n = 1$, Faraday sabiti $F = 96 500 \text{ C/mol'dür}$. “ σ ” ise Warburg faktörünü gösterir. Elektrolit içerisindeki sodyum iyonunun konsantrasyonu C şeklinde gösterilmiş ve C-hız testi öncesinde $2,45 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, C-hız testi bittiğinde ise $7 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ olarak hesaplanmıştır. $Z(Re)$ ' ye karşı çizdirilen açısal frekansın ters karakökü ($\omega^{-0,5}$) grafiğinden bulunan eğim değeri ise Warburg faktörünü gösterir [176, 207] ve aşağıdaki denklem esas alınarak hesaplanır:

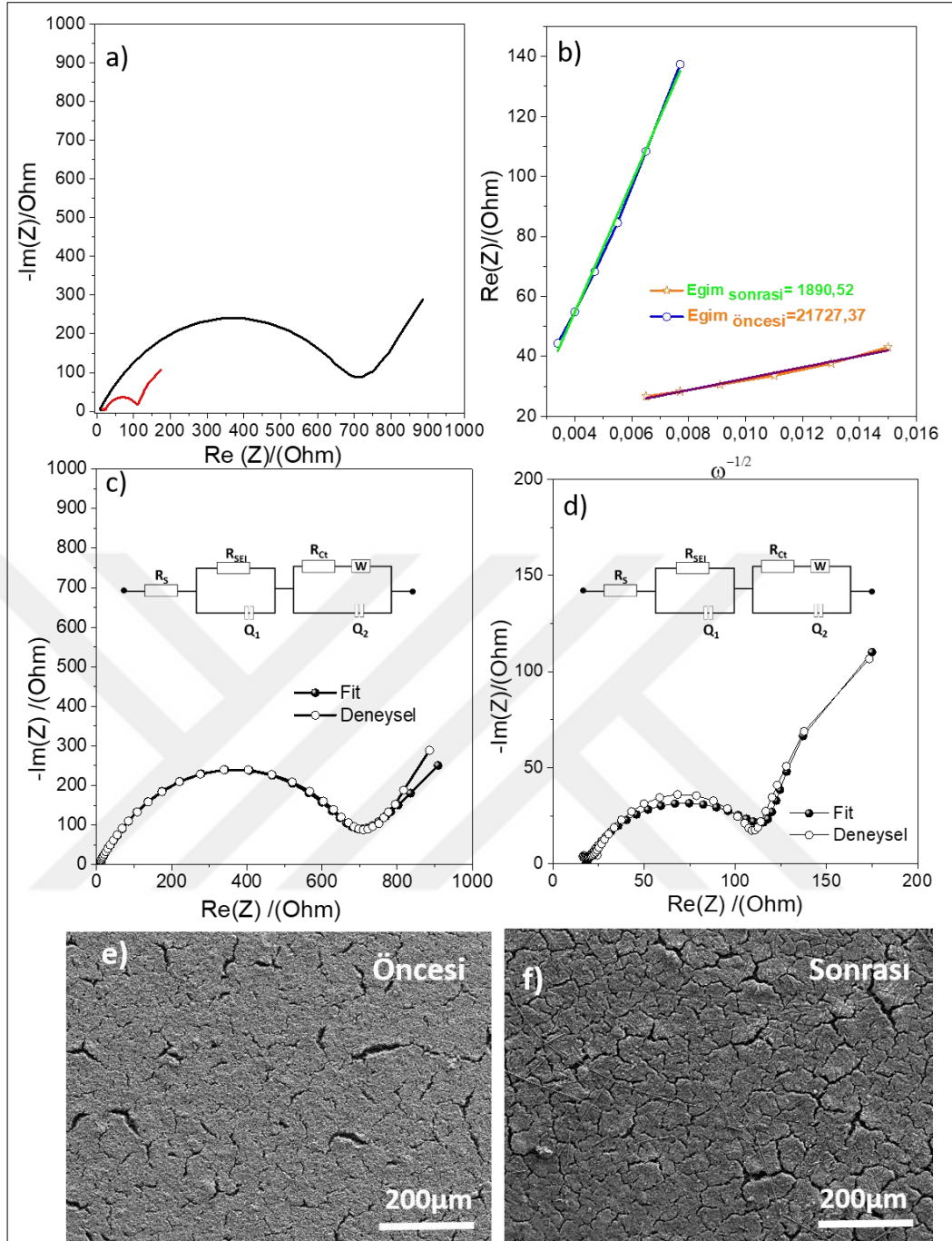
$$Z_{Re} = R_s + R_{ct} + \sigma \omega^{-0,5} \quad 6.4$$

Sonuç olarak, Warburg empedans metodu ile hesaplanan difüzyon katsayısı C-hız testi öncesinde $1,43 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$, C-hız testi sonrasında ise $2,32 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak tahmin edilmiştir. Na^+ difüzyonun hızı şarj-deşarj çevrimleri ile artmıştır. Bu artış C hız testi sonrasında elde edilen direnç değerlerinin düşmesi ile meydana gelmiştir.

Tablo 6. 2: ZnS/C-2 anot C-hız testi öncesi ve sonrası tahmin edilen direnç değerleri.

Durum	$R_{ct} (\Omega)$	$R_{SEI} (\Omega)$	$R_{toplam} (\Omega)$
C-hız testi öncesi	618,2	38,91	657,11
C-hız testi sonrası	106,3	275,1	381,4

ZnS/C-2 kodlu numunenin C hız testi öncesindeki elektrot yüzey görüntüsü Şekil 6.15.e’de gösterilmiştir. Bu görüntüde taze elektrot filminin yüzeyinde çatlakların bulunduğu görülmüştür. C hız testi bittikten sonra Swagelok hücre argon doldurulmuş eldivenli kabin içerisinde demonte edilerek elektrot diski çıkarılmış ve dimetil karbonat ile yıkanmıştır. Şekil 6.15.f’de sunulan SEM görüntüsüne göre yüzeyde çatlaklar daha belirgin ve kabarık hale gelmeye başlamıştır. 41 şarj-deşarj çevrimi boyunca akım yoğunluğu düşük hızlardan, yüksek hızlara çıkarılmış buna rağmen, elektrotun tozlaşmadan hala kaplandığı folyonunu üzerinde durduğu sadece hafif kabarmaların olduğu ortaya çıkmıştır. Na-aljinat bağlayıcı, yapısında bulunan zengin ve polimer zinciri boyunca homojen dağılmış karboksilik –hidroksilik gruplar sayesinde kendi kendini tamir edebilme özelliğine sahiptir [103, 148]. Bu özellikler sayesinde hem kapasite tutulma değeri yüksek olmuş hem de elektrot malzemesi tozlaşmaya uğramadan folyo üzerinde kalabilmiştir.



Şekil 6.15: a) ZnS/C-2 kompozitinin C hız testi öncesinde ve sonrasında empedans spektroskopisi, b) düşük frekans bölgesinde Z_{Re} ile $\omega^{-0,5}$ arasındaki ilişki, Empedans spektrumunun c) C hız testi öncesinde fit edilmiş verisi, d) C hız testi sonrasında fit edilmiş verisi, Elektrot yüzeyinin C hız testi e) öncesi, f) sonrası SEM görüntüsü.

Şekil 6.16'da ise ZnS/C-2 kodlu numunenin kinetiğini incelemek için 0,1, 0,2, 0,5, 0,8 ve 1,0 mV/s tarama hızlarında döngüsel voltametri testi yapılmıştır. Elde edilen döngüsel voltametri testi sonucu Şekil 6.16 a'da gösterilmiştir. İndirgenme ve yükseltgenme piklerinin devam eden çevrimlere ve artan tarama hızına bağlı olarak

çok hafif kaydığı tespit edilmiştir. Ayrıca artan tarama hızı (v) ile paralel olarak uygulanan akım yoğunluğu da artmıştır. Genel olarak, akım (I) ve tarama hızı arasındaki bağıntı aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir.

$$i = a v^b \quad 6.5$$

$$\log(i) = \log(a) + b\log(v) \quad 6.6$$

Yukarıdaki gibi logaritması alındığında elde edilen denkleme göre $\log(i)$ ' ye karşı $\log(v)$ grafiğı çizildiğinde ve lineer olarak fit edildiğinde, eğimi “ b ” değerini vermektedir. Elde edilen “ b ” değeri 1 olduğunda elektrot yüzeyinde redoks tepkimesi aktiftir. Diğer taraftan “ b ” değeri 0,5'e eşit olursa Na^+ iyonunun difüzyonu şarj/deşarj sonucunda ortaya çıkan kapasite değerinde baskın olan mekanizma olarak ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak “ b ” değeri 1'e ne kadar yakınsa ortaya çıkan kapasite değerinde kapasitif katkı yüksektir, “ b ” değeri 0,5'e ne kadar yakınsa, difüzyon katkısı yüksektir şeklinde genel bir değerlendirme yapılır [250, 251].

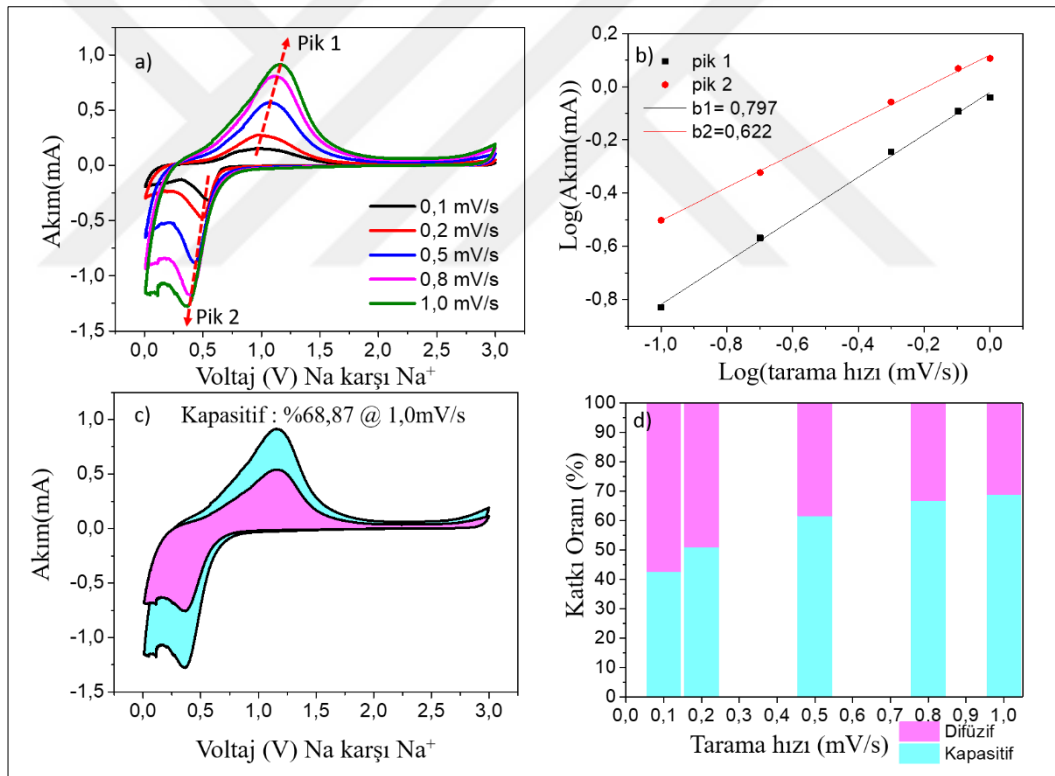
Şekil 6.15 b'de $\log(i)$ ' ye karşı çizdirilmiş $\log(v)$ grafiğı mevcuttur ve liner fit yapılarak elde edilen “ b ” değerleri de gösterilmiştir. Pik 1 ve pik 2'ye göre hesaplanan veriler sırasıyla 0,79 ve 0,62 olmuştur ve baskın olan yük depolama mekanizmasının kapasitif olduğu tespit edilmiştir. Farklı tarama hızlarına bağılı olarak yük depolama mekanizmasındaki değişim araştırıldığında ise aşağıda belirtilen eşitlik yardımıyla elde edilen kapasite değerinin ne kadarının difüzyon kontrollü ne kadarının kapasitif etkiden kaynaklandığı sayısal olarak da tahmin edilebilmiştir.

$$I(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad 6.7$$

Denklemin her tarafı $v^{1/2}$ 'ye bölünerek $y=ax+b$ benzeri sadeleştirilmiş bir denklem aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

$$\frac{I(V)}{v^{1/2}} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad 6.8$$

Bu eşitliğe uygun olarak her bir tarama hızında belirlenen voltaj değerleri esas alınarak akım değerleri not edilmiştir. Akım değerleri tarama hızının kareköküne bölünmüştür. Tarama hızının kareköküne karşı grafik çizdirilerek her bir gerilim değeri için ayrı ayrı k_1 ve k_2 değeri hesaplanmıştır. İlk denklemden gösterilen k_1v değeri kapasitif katkıyı, $k_2v^{1/2}$ değeri ise difüzyon kontrollü katkıyı verdiği için bulunan k_1 ve k_2 değeri kullanılarak, her bir gerilim değeri için kapasitif ve difüzyon kontrollü enerji depolama miktarı belirlenmiştir. Şekil 6.16 c’de 1,0 mV/s tarama hızında baskın olan mekanizmanın kapasitif olduğu gösterilmiştir. Şekil 6.16 d’de göre ise tarama hızına bağlı olarak kapasitif enerji depolama katkısının 0,1, 0,2, 0,5, 0,8 ve 1,0 mV/s için sırasıyla %42,67, %50,97, %61,61, %66,73 ve %68,87 olduğu gösterilmiştir. Tarama hızı arttıkça kapasitif katkının artışı, yüksek hızlarda elde edilen kararlı kapasite değerlerinin de sebebi olarak değerlendirilmiştir [252].



Şekil 6.16: ZnS/C-2 fazına ait a) farklı tarama hızlarında döngüsel voltametri test, b) $\log(i)/\log(\text{tarama hızı})$ grafiği, c) 1,0 mV/s tarama hızındaki kapasitif katkı oranı, d) tarama hızına karşılık gelen kapasitif ve difüzyon katkı oranları.

7. METAL ORGANİK KAFES YAPISINDAN TÜRETİLEN NiS/C ANOT

7.1. Giriş

Nikel sülfürler, NiS, NiS₂, Ni₃S₄, Ni₃S₂, Ni₇S₆, Ni₉S₈ vd., olarak geniş bir aileden oluşmaktadır ve sodyum iyon pillerde kullanılan sert karbon anot malzemesine göre teorik olarak (Örneğin: NiS : 591 mAh/g, NiS₂: 879 mAh/g, Ni₂S₃: 446 mAh/g vb.) yüksek kapasiteye sahiptir [253-256]. Diğer taraftan nikel sülfürlerde de sodyum iyonunun yerleşme/ ayrılma tepkimelerinden dolayı yüksek hacim genleşmesine uğradığı için çevrim performansı zayıftır. Ek olarak yapıda bulunan sülfür elektrolit içerisinde çözülerek polisülfür oluşumu gibi tersinmez kapasite kayıplarına sebep olmaktadır. Polisülfürlerin oluşumu ise Li-S pil sisteminde karşılaşılan, iyi bilinen bir fenomendir [257]. Yukarıda bahsi geçen problemleri aşmak için, Ni_xS_y yapılarının gözenekli karbon yapılarının içerisine gömülmesi/enkapsüle edilmesi ve parçacık boyutunu küçülterek kat edilecek iyonik difüzyon yolunun kısaltılması gibi yaygın bir şekilde uygulanan yöntemler kullanılmaktadır [258]. Bu amaçla literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında, NiS_x/CNT yapısı solvotermal yöntemle sentezlendikten sonra ısıtılma işlemi tabii tutuldukları görülmektedir. Elde edilen anot malzemesi sodyum iyon pilde test edilerek ve 400 mAh/g karalı bir kapasite değeri 200 çevrim boyunca 100 mA/g akım yoğunluğunda sağlanabilmiştir [259]. Bir diğer çalışmada ise, NiS reflüks yöntemi ile sentezlenmiş ve 500 mAh/g kapasite değerini 50 çevrim sonunda 100 mA/g akım yoğunluğunda vermiştir [260].

Metal-organik kafes yapıları (MOF) gözenekli karbon yapılarının elde edilmesi için alternatif bir yöntem olarak kullanılmıştır. Bu katı yapılarda metal iyonları bir organik bağlayıcı ile birbirine bağlanırlar. Büyük yüzey alanına ve gözenek hacmine sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle gaz tutulumu ve depolanması gibi alanlarda üzerinde çalışılan malzemelerdir [261, 262]. Elektrokimyasal enerji depolama alanında ise hem sentezlendiği haliyle kullanılabildiği gibi, hem de kalsine edilerek elverişli nano yapıları oksitlerin veya karbonların hazırlanması için de kullanılmaktadır [263]. İlk uygulama ise, MOF-5 olarak adlandırılan çinko teraflat kafes yapısından ısıtılarak inert atmosferde organik bağlayıcının termal ayrışma sıcaklığında muamele edilmesi ile hazırlanan karbon anot malzemesinin 2008 yılında test edilmesiyle

elektrokimyasal enerji depolama alanında yapılmıştır [264]. Isıl işlem esnasında, organik bağlayıcı karbonumsu yapılara dönüşürken, organik bağlayıcının türüne ve uygulanan sıcaklığa bağlı olarak, metal iyonu metal oksit yapısına dönüşmekte ya da metal (0) yapısına indirgenmektedir. Bu yöntem sülfür, selenyum, fosfor vb. elementlerin varlığında uygulandığında, diğer bir deyişle ısı olarak indüklenmiş şekilde M_xS_y , M_xSe_y ve M_xP_y fazlarının elde edilmesi amacıyla kullanılmıştır [265, 266].

Tezin bu bölümünde ise $Ni(C_7H_4O_5).2H_2O$ şeklinde formüle edilen Ni-MOF yani Ni-gallat yapısı ele alınmıştır[267]. MOF yapıları genelde dimetil formamit gibi tehlikeli kimyasallardan elde ediliyorken, bu MOF toksik olmayan fenolik bir molekül olan gallik asitin suda çözülmesi ile hazırlanmıştır. Bu katı zaten literatürde metalin karbon ile kompozit oluşturmaları için tükenir malzeme olarak kullanılmıştır [268]. Buna rağmen NiS/C kompozitinin elde edilemesi için bildiğimiz kadarıyla hiç denenmemiştir. NiS/C kompozitini hazırlamak için MOF tozu süblime sülfür ile karıştırıldıktan sonra 600 °C’de azot atmosferinde, hem organik bağlayıcı karbonize edilmiş hem de nikel metali sülfürlenmiştir. Sonuçta oluşan kompozit sodyum iyon pilde anot malzemesi olarak test edilmiştir.

7.2. Deneysel Çalışmalar

$Ni(C_7H_4O_5).2H_2O$ (Nikel gallat) literatürde daha önce raporlanmış magnezyum gallat için uygulanan prosedür takip edilerek Fransa’da bulunan Nantes Institut des Materiaux Jean Rouxel’de hazırlanmıştır [269]. 0,75g gallik asit monohidrat (4mmol) ve 1,02 g nikel (II) sülfat heksahidrat balon joje içerisinde 10 ml su kullanılarak çözülmüştür. 1,6 ml 5 M KOH (8mmol) çözeltisi eklenmiştir. Bu karışım yağ banyosu içerisinde 80 °C sıcaklıkta sürekli karıştırılarak birkaç saat ısıtılmıştır. Sonuçta elde edilen çökelek filtre edilmiş ve ardından saf su ile birlikte etil alkol kullanılarak yıkanmıştır. Son olarak hava ortamında kurutulmuştur.

51 mg Ni-MOF, 117 mg sülfür ile havanda öğütülerek karıştırılmıştır. Sülfür miktarı erime noktasının üzerinde ısı işlem uygulanması nedeniyle ortaya çıkacak buharlaşma nedeniyle aşırı miktarda kullanılmıştır. Havanda karıştırılan tozlar porselen koroze içine aktarılmış ve daha sonra kuartz tüp fırına yerleştirilmiştir. Azot atmosferinde, 2°C/dk hızla 600 °C sıcaklığa kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 2 saat

kaldıktan sonra, oda sıcaklığına kadar soğuması için bırakılmıştır. Kuartz tüpün kapağı açıldıktan sonra, siyah toz şeklinde NiS/C kompozit yapısı elde edilmiştir.

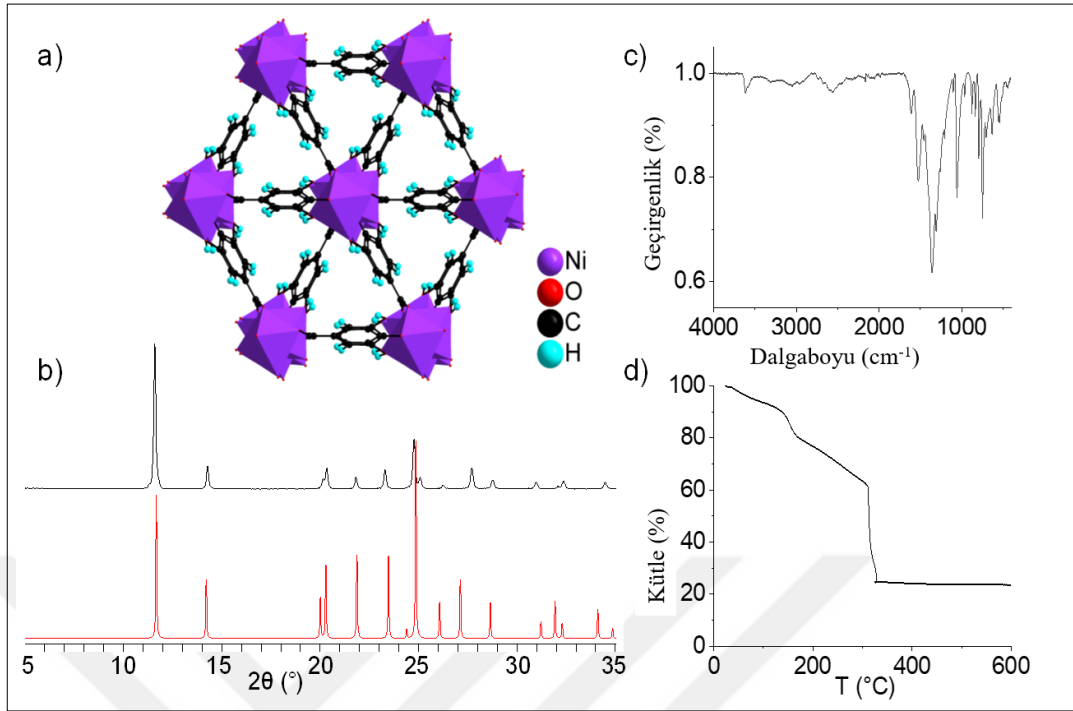
Hazırlanan Ni-MOF yapısı, Siemens D5000 markalı toz XRD cihazında karakterize edilmiştir. Bu cihaz Bragg-Brentano geometrisine ($0-2\theta$) sahip olup, Cu- $K\alpha$ radyasyonu ile çalışmaktadır ve $3-40^\circ$ aralığında tozun XRD ölçümü yapılmıştır. Termogravimetrik analiz (TGA) NETZSCH STA 449F5 aparatı ile hava atmosferi altında $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla 600°C 'ye kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Tozun, Fourier Dönümlü Kızılötesi Spektrumu (FTIR) Bruker Alpha marka cihaz ile kaydedilmiştir. FTIR zayıflatılmış elmas toplam yansıtıcı ile donatılmıştır ve spektrum $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında 2 cm^{-1} çözünürlüğünde 50 kez taranmıştır.

NiS/C kompoziti, toz XRD'si, Cu- $K\alpha$ radyasyonu ile donatılmış Bruker AXS Advance D8 marka cihaz ile $3^\circ/\text{dk}$ hız ile $10-90^\circ$ arasında taranmıştır. Tozun morfolojisi, element haritalaması, başlangıçtaki elektrot yüzeyinin morfolojisi, C hız testinden sonraki elektrot yüzeyi morfolojisi enerji dağılımlı X ışını spektrokopisi ile donatılmış FEI/ Philips XL₃₀ FEG ESEM marka taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. NiS/C tozu ayrıca taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) ile analiz edilmiştir. Termogravimetrik analiz ise TA Instruments Q500 ile yapılmış ve kompozit içerisindeki karbon miktarı hava atmosferinde $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla 700°C ve 850°C 'ye kadar ısıtılarak yapılmıştır. X ışını fotoelektron mikroskopisi (XPS) ise SPECS Phoibos 150 Specs parçacık analizörü ile yürütülmüştür. Specs XR 50 X-Ray kaynağı 125 W 'ta çalıştırılmıştır. XPS cihazının analiz haznesi alt basınç değeri olan 10^{-10} mbar değerine ayarlanmıştır. XPS verisi sabitlenmiş geçirimli analizör ayarında, 50 eV enerji geçirilerek Al $K\alpha$ X Işını kaynağı kullanılarak elde edilmiştir. Spektrometre $\text{Au}_{7/2}$ ($84,1\text{ eV}$) foto ışınım dalgaları kullanılarak kalibre edilmiştir. Maksimum pik genişliğinin yarısı (FWHM) $\text{Au}_{7/2}$ $1,5\text{ eV}$ olarak seçilmiştir. XPS piklerinin dekonvülosyonu bir Shirley arka planının çıkarılmasından sonra, Lorentzian ve Gauss dağılımlarının bir kombinasyonu (sırasıyla yaklaşık %30 ve %70) kullanılarak gerçekleştirilmiştir [270]. Özgün yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı Micromeritics 3 Flex port analizörü ile ölçülmüş ve Brunauer-Emmet-Teller (BET), Horvath-Kawazoe (HK) and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemlerine göre araştırılmıştır. HRTEM analizi ise, yüksek açılı dairesel karanlık alan detektörü (HAADF) ile donatılmış JEOL JEM 2100F markalı cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Böylece NiS/C yapısının mikroyapı analizi yapılabilmektedir. NiS/C tozu sodyum aljinat

ile ve karbon süper siyahı ile 80:10:10 oranında karıştırılmıştır. 1 ml saf su yapılan karışımın üzerine eklenerek sodyum aljinatın çözünmesi sağlanmıştır. Çamur bir gece karıştırıldıktan sonra, şerit döküm cihazı kullanılarak alüminyum folyo üzerine dökülerek elektrot kaplaması yapılmış ve kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra elektrot filmi etüve alınarak 80 °C’de kurutulmuştur. Aktif malzeme yükleme miktarı 1,0 mg/cm⁻²’dir. Elektrolit ise 1M NaClO₄ tuzunun PC içerisinde çözülmesi ve hacimce 5% FEC eklenmesi ile elde edilmiştir. Hem düğme pil hem de Swagelok test hücresi argon ile doldurulmuş eldivenli kabin içerisinde birleştirilmiştir. Sodyum folyo hem karşı elektrot hem de referans elektrot olarak görev almış, Whatman cam fiber seperatör ise anot ile katodu ayırmak için kullanılmıştır. Galvanostatik şarj-deşarj testi Neware batarya test cihazı ile 0,01-3,0 V aralığında gerçekleştirilmiştir. Döngüsel voltametri testi ise 1 mV/s hızda uygulanmıştır. Empedans spektroskopisi verisi ise, 0,1mHz ile 1MHz arasında genliği 5mV olacak şekilde elde edilmiştir. Empedans ve döngüsel voltametri testi Biologic VMP-3 galvanostat/potansiyotat cihazı ile ölçülmüştür. Elde edilen empedans grafikleri EC-Lab yazılımı olan Z_{fit} ile fit edilmiştir.

7.3. Sonuçlar ve Tartışma

Nantes Institut des Materiaux Jean Rouxel Fransa’da sentezi ve karakterizasyonu yapılmış Ni-MOF malzemesine ait analiz sonuçları Şekil 7.1.’de gösterilmiştir. Ni(C₇H₄O₅).2H₂O üç boyutlu bir metal organik kafes yapısıdır. Bu yapıda; köşeler, NiO₆ okhedral yapıları tarafından paylaşılmış zincirlerden oluşmuştur. Ayrıca yarı protonsuzaştırılmış gallat bağlayıcılar ile de küçük üçgen kanalların oluşturulduğu yapının şematik gösterimi Şekil 7.1.a’da verilmiştir. Bu katı, ilk önce hidrotermal şartlarda hazırlanmıştır [267]. Ancak bu çalışmada daha büyük ölçekli kesikli üretimlerin yapılabilmesine elverişli olabilmesi için, balon joje içerisinde ve açık hava atmosferinde sentezi yapılmıştır [269]. Toz XRD sonucu Şekil 7.1.b’de gösterilmiş olup, beklenen katının oluştuğu kanıtlanmıştır. Şekil 7.1.c’de görülen FTIR sonucuna göre karakteristik piki 1700 cm⁻¹’de bulunan serbest gallik asit yapıda tespit edilmemiştir. Şekil 7.1.d’de gösterilen termogravimetrik analiz sonucuna göre bu MOF yapısı orta karar bir ısıl kararlılık sergilemektedir ki bu davranış daha önce de raporlanmıştır [267, 269].

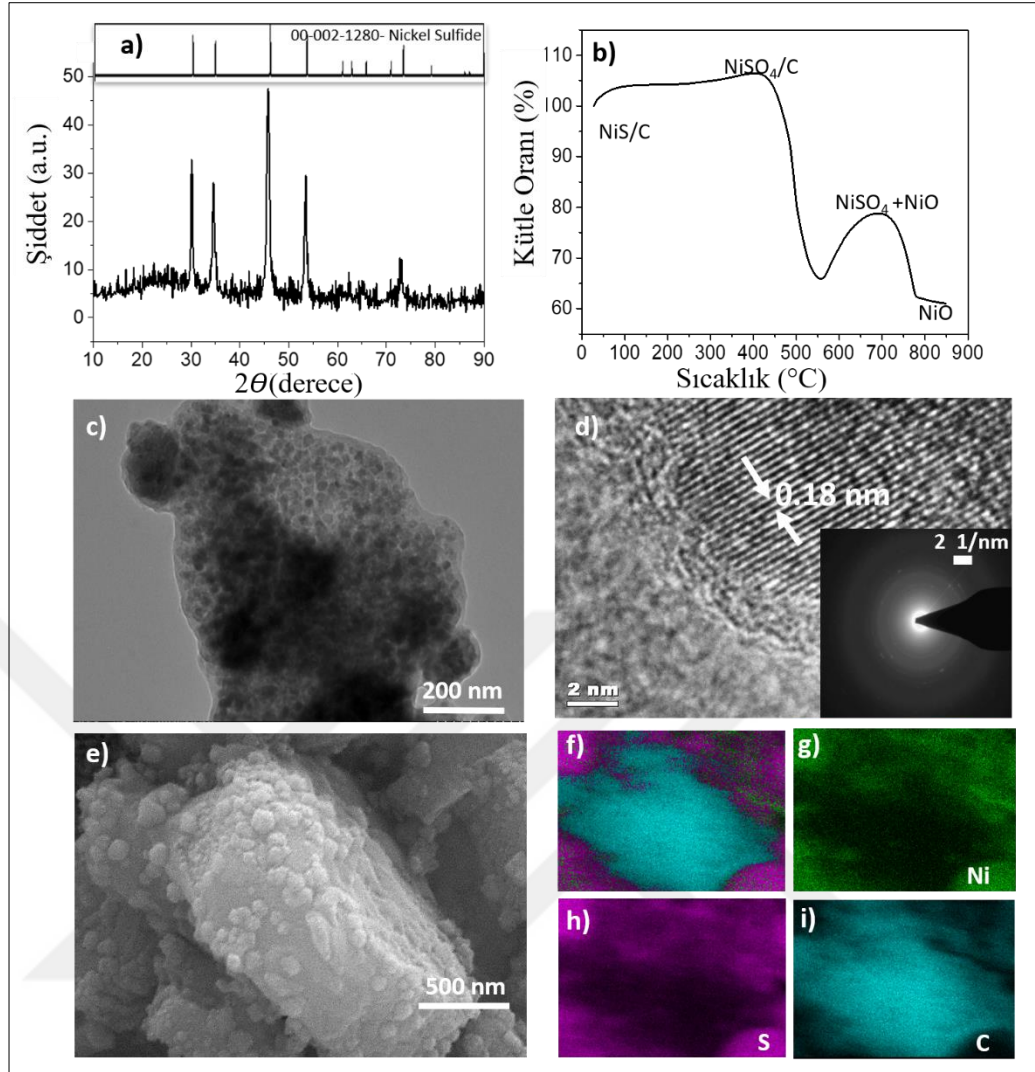


Şekil 7.1: Ni gallat MOF ($\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a) kristal yapının şematik gösterimi, b) deneysel (siyah) ve hesaplanan (kırmızı) XRD sonucu, c) kızılötesi spektrumu, d) termogravimetrik analiz sonucu.

Şekil 7.2.a’da ısı olarak indüklenme yöntemiyle Ni-MOF ’un sülfürlenmesi ile tek aşamada elde edilen NiS/C kompozitine ait toz XRD sonucu gösterilmiştir. Elde edilen sonuca göre katalog numarası 002-1280 olan nikel sülfür kristal yapısı ile sentezlenen tozun eşleştiği tespit edilmiştir. Görünen en belirgin pikler $30,1^\circ$, $34,5^\circ$, $45,7^\circ$, $53,5^\circ$ ve 73° ’de konumlanmış ve NiS fazını doğrulanmıştır [271]. Ayrıca 24° ’de geniş ve küçük bir sırt şeklinde görülen pik yapıdaki amorf karbona atfedilmiştir [272]. Ek olarak NiS tozu nano boyutta olup, $45,7^\circ$ ’de görülen karakteristik pikin tam genişliğinin yarısı esas alınarak Debye-Scherrer denkliği ile yapılan hesaplama göre kristal boyutu 12, 6 nm olarak bulunmuştur. Ayrıca Şekil 7.2.b’de termogravimetrik analiz sonucu gösterilmiştir. NiS/C kompoziti içerisinde yer alan karbon miktarı bu analiz sonucuna göre hesaplanmıştır. Sıcaklık 400°C ’ye yükselene kadar hafif bir kütle artışı ortaya çıkmıştır. Bu artış NiS/C kompozitinin kısmi oksidasyonundan kaynaklanmıştır [273]. Daha sonra $400\text{-}530^\circ\text{C}$ aralığında keskin bir kütle azalması meydana gelmiştir. Bu azalma hem sülfürün kısmi olarak ayrışmasından hem de CO_2 oluşumundan ileri gelmiştir [274-276]. $530\text{-}700^\circ\text{C}$ aralığında ise NiS_{1-x} , NiSO_4 ve NiO ’e dönüşmüştür. Bu dönüşüm ilerleyen bölümlerde gösterilmiş ve 700°C ’ye kadar

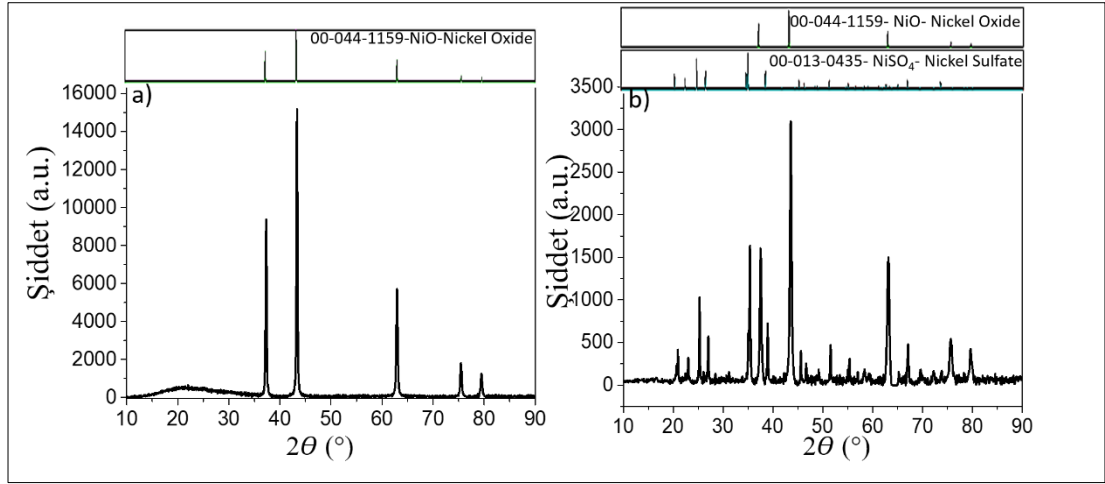
yapılan termogravimetrik analiz sonrası alınan XRD analizi ile de desteklenmiştir. Sıcaklık 850 °C'ye kadar çıkarıldığında ise elde edilen toz tekrar XRD testine tabii tutulmuş ve NiSO₄ fazının tamamen NiO'e dönüştüğü tespit edilmiştir. Sonuçta değişen kütle miktarı ile yapılan hesaplama sonucunda, yapı içerisindeki toplam karbon miktarı yaklaşık olarak %28 olarak bulunmuştur.

Ni-MOF' un sülfürlenmesi ile elde edilen tozun parçacık büyüklüğü Şekil 7.2.c'de gösterilmiştir. Element haritalaması, Şekil 7.2.d-g'de sunulmuştur. Tüm elementlerin tamamının görüntülenmesi ile NiS parçacıklarının karbon ile enkapsüle edildiği tespit edilmiştir. Geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü ise SEM sonuçları destekler niteliktedir ve küresel şekle sahip < 20nm boyutunda parçacıkların elde edildiğini göstermiştir. Yüksek çözünürlük geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü ile kafes açıklıklarının mesafesi de ölçülebilmıştır. Buradan ölçülen 0,18 nm'lik d-boşluk mesafesi (110) düzlemine karşılık gelmiş ve NiS'ün iyi kristallendiği sonucunu pekiştirmiştir [271].



Şekil 7.2: NiS/C kompozitine ait, a) XRD, b) termogravimetrik analiz, c) SEM görüntüsü, d-g) Element haritalaması, h) TEM görüntüsü, i) Yüksek çözünürlük TEM görüntüsü.

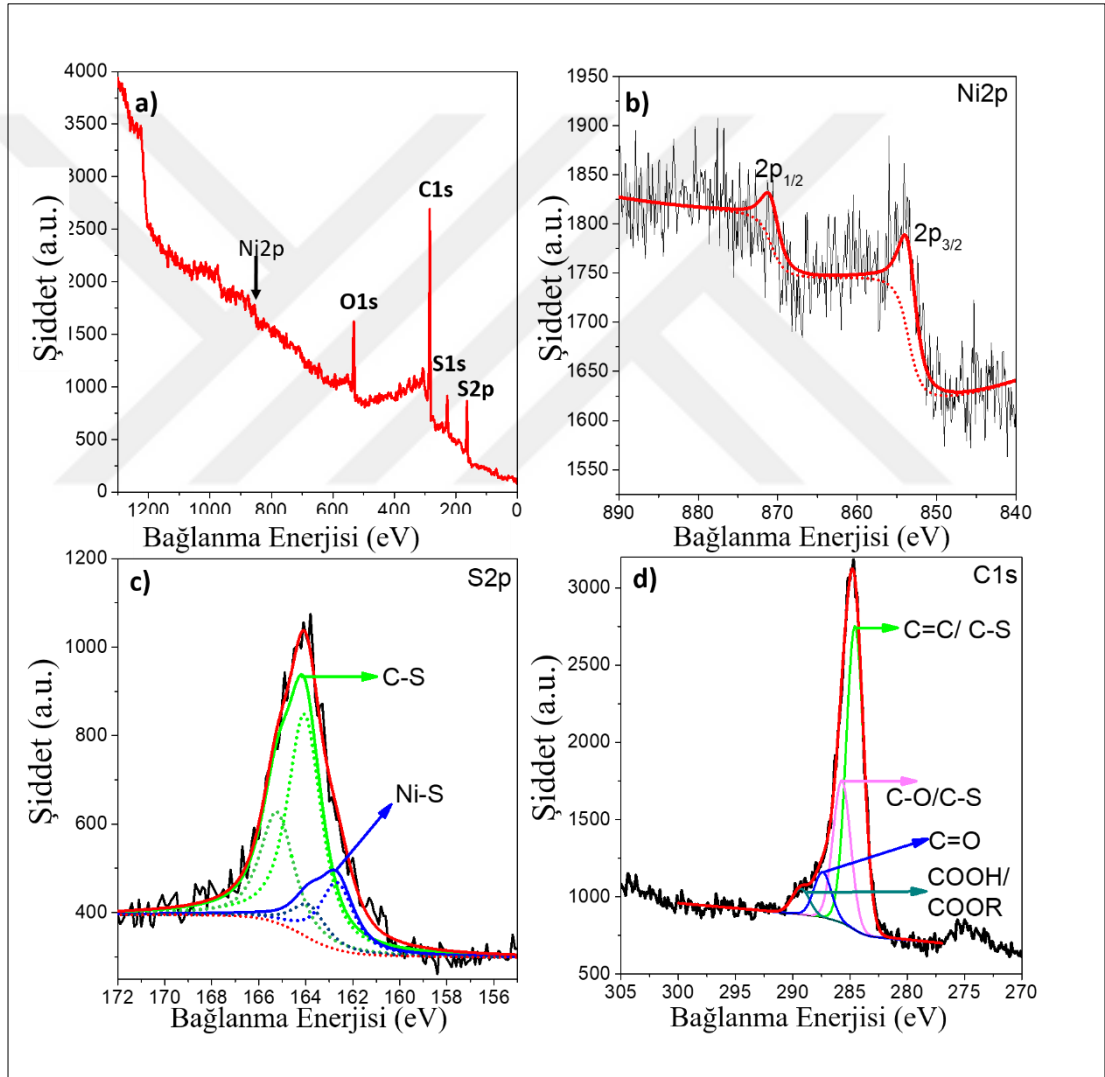
Şekil 7.3' te ise hava atmosferinde yapılan termogravimetrik analiz sonucunda elde edilen tozlara ait XRD sonuçları belirtilmiştir. 700 °C'ye kadar yapılan termogravimetrik analizde NiS/C kompozitinin tamamen NiO'e dönüşmediği, NiSO₄'ün de yapıda olduğu ortaya çıkmıştır (Şekil 7.3.b). Ancak TGA testi 850°C'ye kadar yapıldığında NiS/C kompozitinin tamamen NiO fazına dönüştüğü görülmüştür. Sonuçta, bu dönüşüm üzerinden karbon miktarı doğru bir şekilde hesaplanabilmektedir.



Şekil 7.3: NiS/C kompozitinin a) 850 °C’de termogravimetrik analizi yapıldıktan sonra yapılan XRD sonucu, b) 700 °C’de termogravimetrik analizi yapıldıktan sonra yapılan XRD sonucu.

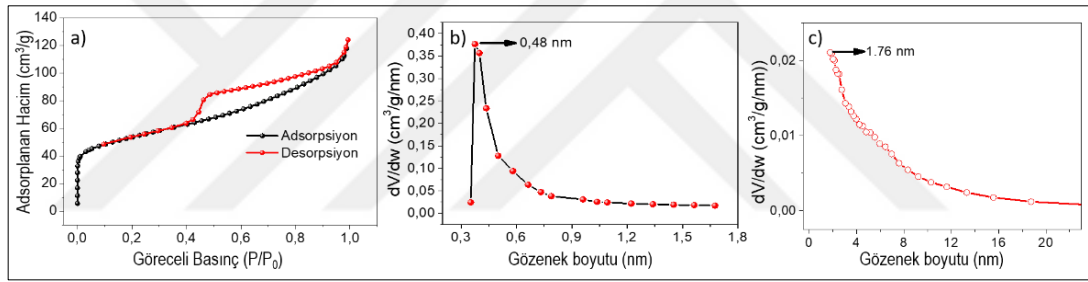
NiS/C kompozitinin, yüzeydeki kimyasal bileşimi ve bu bileşimde yer alan elementlerin değerlik durumunu incelemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi analizi yapılmıştır. Şekil 7.4’te gösterilen sonuçlar çok yüksek vakum altında ve oda sıcaklığında elde edilmiştir. Şekil 7.4.a’da genel tarama spektroskopisi gösterilmiştir. Burada nikel, sülfür ve karbonun varlığı ile birlikte yüzeyin hava ile temasından kaynaklanan oksijen ve oksijenleşmiş fonksiyonellerin olduğu doğrulanmıştır. Şekil 7.4.b’de ise 871,3 eV ve 854 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler sırasıyla Ni 2p_{1/2} ve Ni 2p_{3/2} ‘nin varlığına karşılık gelmiştir [277]. Aslında, nikelin metalik formu için Ni 2p_{1/2} ve Ni 2p_{3/2} sırasıyla 870 eV ve 853 eV bağlanma enerjisine sahiptir. Her ikin pikin daha yüksek bağlanma enerjisine doğru kayması 1,3 eV’tur ve bu durum nikelin nikelin +2 değerlikli olduğunu doğrulamıştır [278, 279]. Bağlanma enerjisinin daha yüksek bir seviyeye kaymasının sebebi ise, nikel ve sülfür atomları arasındaki çekim kuvvetinden dolayı meydana gelmiştir. Ek olarak, sülfürün 2p pikinin dekonvölüsyonu iki ana pik şeklindedir. 162,8 eV’ta (mavi çizgi) konumlanan bağlanma enerjisinde görülen pik nikel mono sülfür oluşumunu göstermiştir[280-283]. Nikel monosülfür pikinin incelenmesi sırasında S 2p_{3/2} ve S 2p_{1/2} piklerinin sırasıyla 162,7 eV ve 164 eV (Mavi kesikli çizgi S 2p_{3/2} ve S 2p_{1/2} gösteriyor.) bağlanma enerjisinde tespit edilmiştir. Literatüre göre, nötr S_n⁰ bağlanma enerjisi 2p_{3/2} için, 163,6 eV ile 164,2 eV aralığındadır [282]. S2p_{3/2} piki 1,2 eV kadar daha düşük bağlanma enerjisine doğru kaymıştır, bu kayma Ni 2p_{3/2}’nin daha yüksek enerjili bağlanma enerjisine kayması ile uyumludur.

164,2 eV'ta konumlanan pik (açık yeşil çizgi ile gösterilen) C-S etkileşimine karşılık gelmiştir ve sırasıyla 164,1 eV ve 165,3 eV'ta görülen iki adet dekonvölüsyon pikine ayrılmıştır ve kesikli açık yeşil çizgi ile belirtilmiştir. Dolayısıyla bu bağlanma enerjileri sülfürün sadece nikel ile değil karbon ile de etkileşim halinde olduğuna işaret etmiştir [281-284]. Ek olarak, C-S etkileşimi, 284,6 eV bağlanma enerjisinde görülen C 1s piki ile de saptanmıştır. C 1s pikine ait XPS spektrumu ise 4 adet alt pike sahiptir ve bu pikler sırasıyla 284,6 eV, 285,7 eV, 287,4 eV ve 289,3 eV'ta ortaya çıkmış, C=C/C-C, C-O/C-S, C=O ve COOH/COOR bağlarına atfedilmiştir [285, 286].



Şekil 7.4: NiS/C kompozitine ait XPS Spektrum a) genel tarama, b) Ni 2p, c) S2p, d) C 1s.

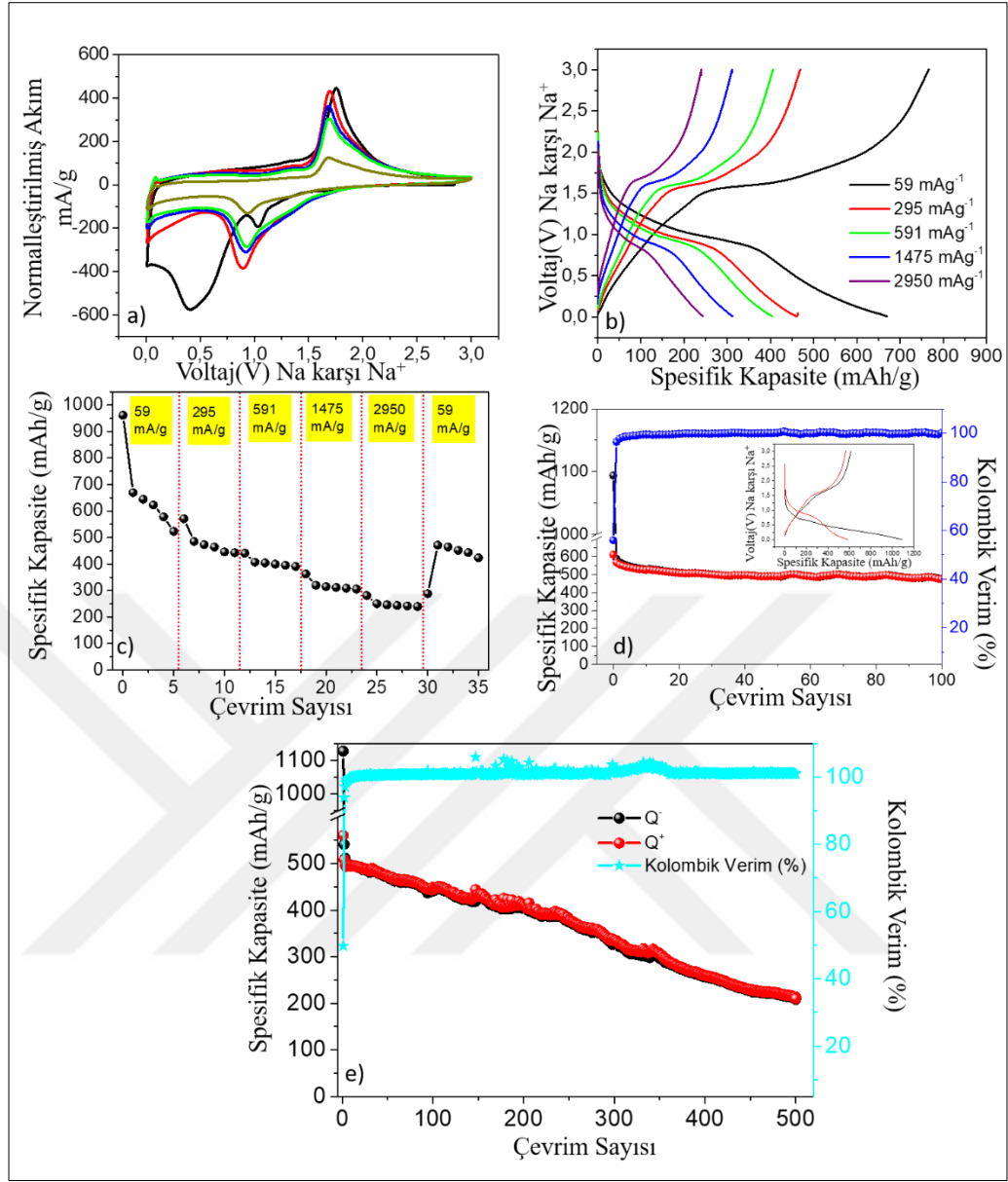
NiS/C kompozitine ait, Braunner-Emmet-Teller yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu tayini, N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon yöntemi ile analiz edilmiştir. Şekil 7.5' te gösterilen BET izotermine göre spesifik yüzey alanı $74 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Histerezis eğrisi 0,4-0,9 bağıl basınç aralığında gözlenmiş ve IUPAC izotermelerinden tip- IV'e uygun olduğu tespit edilmiştir. Bu izoterme göre yapı mezo gözenekli olarak sınıflandırılmıştır [287]. Mezo gözeneklerde meydana gelen kapiler yoğuşmaya bağlı olarak histerezis döngüsü oluşur ve böylece desorpsiyon yolu adsorpsiyon yolundan farklı olur. Burada, tip –H2 histerezisini gösteren yapı, birbirine bağlı dar gözeneklerin karmaşık ağ yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir [287]. Gözenek boyutu Horvath-Kawazoe (HK) [288] ve Barret-Joyner-Halenda (BJH) adsorpsiyon koluna göre tahmin edilmiştir ve Şekil 7.5.b-c'de sunulmuştur. Bu iki yöntemle tahmin edilen gözenek boyutu HK yöntemi ile 0,48 nm, BJH adsorpsiyon yöntemi ile 1,76 nm olarak ortaya çıkmıştır.



Şekil 7.5: NiS/C kompozitine ait a) N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, b) Horvath-Kawazoe gözenek boyutu dağılımı, c) BJH adsorpsiyon gözenek boyutu dağılımı.

Şekil 7.6.a'da 0,1 mV/s hızda 0,01-3,0 V aralığında yapılan normalleştirilmiş döngüsel voltametri taramasını gösterilmiştir. 1,1 V ve 0,4 V'ta görülen indirgenme pikleri elektrolitin elektrot üzerinde ayrışmasına (yani elektrot-elektrolit arayüzeyinin oluşumunu) atfedildiği gibi NiS'ün metalik nikel ve Na_2S oluşumuna da karşılık gelmiştir. Na ile NiS arasında gerçekleşen reaksiyon ise $NiS + 2Na + 2e^- \leftrightarrow Na_2S + Ni$ şeklinde gerçekleşmiştir [289]. Ek olarak, küçük bir katodik pik 0,012 V'ta belirmiş ve bu pik Na ile C arasındaki reaksiyonu ($xC + Na^+ + e^- \leftrightarrow NaC_x$) göstermiştir. Anodik taramada iki adet pik ortaya çıkmıştır, bu piklerden biri 1,6 V'ta diğeri ise 1,3 V'ta konumlanmıştır. Bu pikler NiS'ün metalik nikel ve Na_2S 'ten yeniden oluşmasına atfedilmiştir. Katodik tarama yapıldığında ise 0,2 V'ta görülen pik ise amorf karbondan sodyumun ayrılmasına atfedilmiştir [272, 290]. Devam eden çevrimlerde

ise, indirgenme ve yükseltgenme pikleri küçük kaymalarla üst üste denk gelmiştir. Bu kaymalar, devam eden çevrimler sırasında nano parçacıkların kümelenmesinden ileri gelmiştir [291]. 591 mA/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj çevrimi testi Şekil 7.6.b’de gösterilmiştir. İlkdeşarj kapasitesi 1093 mAh/g değerine ulaşmışken, şarj kapasitesi ise 612 mAh/g olmuş ve ilk kolombik verim %66 olarak hesaplanmıştır. Buna rağmen, devam eden çevrimlerde kolombik verim daha yüksek değere çıkmış ve kararlı bir şekilde devam etmiştir. Şekil 7.6.d’de gösterildiği gibi, 100 şarj-deşarj çevriminden sonra 591 mA/g akım yoğunluğunda kapasite değeri 474 mAh/g olarak gerçekleşmiştir. Hız performans testinde ise, akım yoğunluğu 59 mA/g’den 2950 mA/g akım yoğunluğuna kadar değiştirilmiştir. Şekil 7.6.c’de test sonucu sunulmuştur, sırasıyla 50 mA/g, 295 mA/g, 591 mA/g, 1475 mA/g ve 2950 mA/g akım yoğunluklarında 6’şar çevrim boyunca elde edilendeşarj kapasiteleri sırasıyla 500 mAh/g, 450mAh/g, 400 mAh/g, 300 mAh/g ve 250 mAh/g olarak kaydedilmiştir. Akım yoğunluğu tekrar 59 mA/g değerine yükseltildiğinde ise elde edilen kapasite değeri 34. çevrimde 450 mAh/g olarak gerçekleşmiş ve böylece ilk çevrimden 34. çevrime kadar %90 oranında kapasitenin muhafaza edilebildiği belirlenmiştir. NiS/C kompozitinin elektrokimyasal performansı özellikle yüksek akım yoğunluklarında iyidir ve 1475 mA/g akım yoğunluğunda 500 çevrim boyunca şarj-deşarj edildiğinde 500. çevrimde 208 mAh/g kapasite değerini vermiştir. Sonuç olarak, karbon ile enkapsüle edilmiş NiS anot malzemesi sodyum iyon pillerde, özellikle yüksek akım yoğunluğunda umut vaat eden anot özellikleri sergilemiştir. Dolayısıyla bu çalışmada izlenen tek basamaklı bir reaksiyon prosedürü ile NiS içeriği yüksek NiS/C kompoziti elde edilebilmiş ve özellikle yüksek akım yoğunluklarında alternatif bir sodyum iyon pil anot malzemesi olabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.6: a) NiS/C anot döngüsel voltametri testi, tarama hızı 0,1mV/s, b) Galvanostatik şarj-deşarj profili farklı akım yoğunluklarında, c) farklı akım yoğunluklarında yapılan C hız testi, d) 591 mA/g akım yoğunluğunda NiS/C kompozitinin çevrim performansı, e) 1475 mA/g akım yoğunluğunda 500 çevrim boyunca çevrim performansı.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi deneyleri C hız testi öncesinde ve sonrasında yapılmış ve Şekil 7.7’ de gösterilmiştir. Testlerde elde edilen bastırılmış yarım daire, iki bölgeye ayrılmıştır; yüksek frekans bölgesinde elde edilen veri şarj transfer direncine karşılık gelirken (R_{ct}), orta frekans bölgesinde elde edilen veri ise elektrot-elektrolit ara yüzey oluşumundan ileri gelen direnci (R_{SEI}) ifade eder. Yukarı doğru oluşan düz çizgi ise Warburg empedansını gösterir ve bu çizgi yardımıyla Na⁺

iyonunun difüzyonunun hesaplaması yapılabilir[205]. Nyquist grafiğine ait veri EC Lab yazılımı ve eşdeğer devresi kullanılarak fit edilmiştir. Dolayısıyla, yukarıda bahsi geçen direnç değerleri Tablo 7.1’de sunulmuştur. R_{toplam} , R_{ct} ve R_{SEI} değerlerinin toplamı olarak bulunmuştur. C hız testi sonunda yapılan empedans ölçümünde direnç değerlerinin NiS parçacıklarının şarj-deşarj çevrimleri sonucunda küçülmesi ve kararlı elektrot-elektrolit ara yüzeyinin oluşumuna bağlı olarak azalmıştır[206].

Na^+ iyonlarının difüzyon katsayısı Nyquist grafiğinin düşük frekans bölgesindeki verilere karşılık gelen yukarı doğru düz çizgi esas alınarak aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır:

$$D_{Na^+} = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^2 F^4 C^2 \sigma^2} \quad 7.1$$

Bu denklemde görülen R gaz sabitidir ve 8,314 J/mol.K, T ortam sıcaklığıdır ve 273 K olarak alınır. A harfi ile gösterilen elektrot yüzey alanını ($1,21 \text{ cm}^2$), n transfer olan elektron sayısını ($n=1$), F Faraday sabitini (96 500 C/mol), C elektrolit içerisindeki sodyum iyonunun konsantrasyonunu (10^{-3} mol/cm^3) ve “ σ ” Warburg faktörünü gösterir. Warburg faktörü ise gerçek empedansa karşı çizdirilen açısız frekansın ters karakökü ($\omega^{-0,5}$) grafiğinin eğim değerine eşittir[176, 207] ve aşağıdaki denkleme göre bulunur:

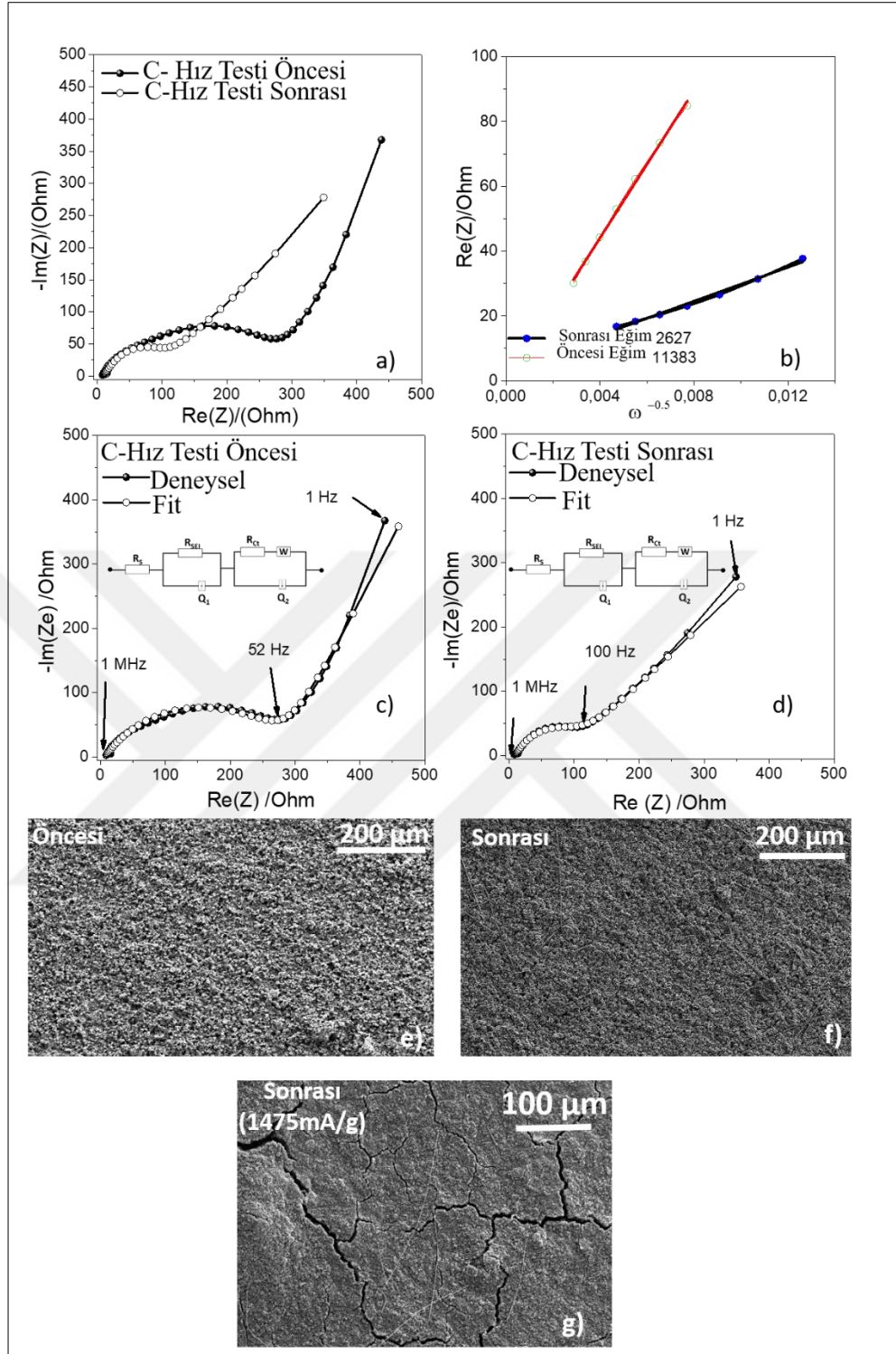
$$Z_{Re} = R_s + R_{ct} + \sigma \omega^{-0,5} \quad 7.2$$

Warburg empedans metodu ile hesaplanan difüzyon katsayısı C- hız testi öncesinde $1,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$, C-hız testi sonrasında ise $3,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak hesaplanmıştır. Sodyum iyonunun difüzyon katsayısı şarj-deşarj çevrimleri sonrasında artmıştır. Bu artış C hız testi sonrasında elde edilen direnç değerlerinin düşüşü ile de aynı doğrultudadır.

Tablo 7. 1: NiS/C anot C-hız testi öncesi ve sonrası tahmin edilen direnç değerleri

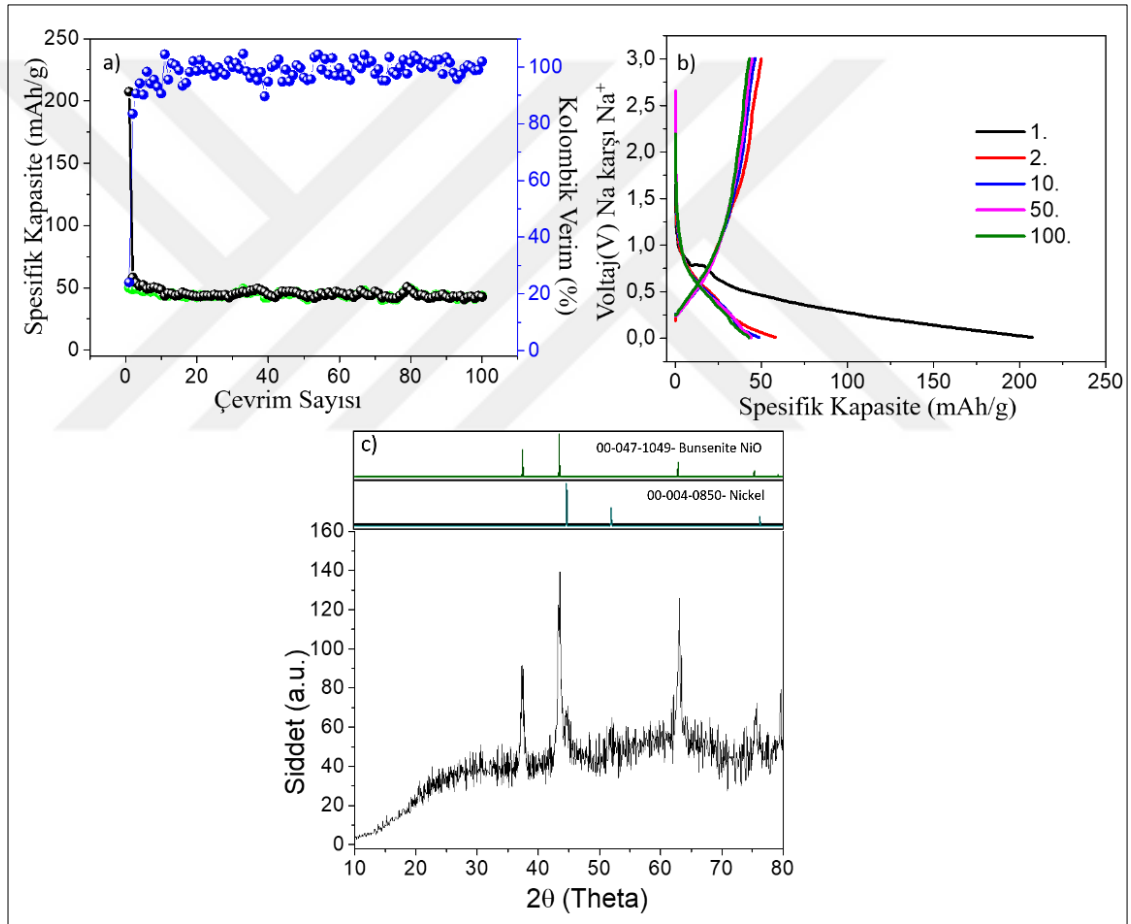
Durum	$R_{ct} (\Omega)$	$R_{SEI} (\Omega)$	$R_{toplam} (\Omega)$
C-hız testi öncesi	278	174	452
C-hız testi sonrası	80	11	91

Ayrıca elektrot yüzeyi C hız testi öncesinde ve sonrasında SEM ile görüntülenmiş ve elektrot filmindeki değişim incelenmiştir. Şekil 7.7.e-f’de sunulan SEM görüntülerine göre C hız testi öncesinde herhangi bir yüzey çatlağı tespit edilmemiştir. C hız testi sonrasında elde edilen SEM görüntüsünde yine yüzeyde bir çatlak olmadığı tespit edilmiştir. 36 şarj-deşarj çevrimi boyunca akım yoğunluğu devamlı olarak artırılmasına rağmen, yüzeyde çatlak oluşmamasının sebebi ise kullanılan bağlayıcının çeşididir. Na-aljinat bağlayıcı, zengin ve polimer zinciri boyunca homojen dağılmış karboksilik –hidroksilik gruplara sahip olduğu için kendi kendini tamir edebilme özelliğine sahiptir [103, 148]. Ancak 500 çevrim 1475 mA/g akım yoğunluğunda şarj-deşarj testi yapılan NiS/C kompozitinin test sonrasında yüzeyi SEM ile incelendiğinde (Şekil 7.7.g) bazı görünür çatlakların oluştuğu görülmüştür.



Şekil 7.7: a) NiS/C kompozitinin C hız testi öncesinde ve sonrasında empedans spektroskopisi, b) düşük frekans bölgesinde Z_{Re} ile $\omega^{-0.5}$ arasındaki ilişki, Empedans spektrumunun c) C hız testi öncesinde fit edilmiş verisi, d) C hız testi sonrasında fit edilmiş verisi, Elektrot yüzeyinin C hız testi e) öncesi, f) sonrası SEM görüntüsü, g) 1475 mA/g akım yoğunluğunda 500 çevrim şarj-deşarj edildikten sonraki elektrot yüzeyi SEM görüntüsü.

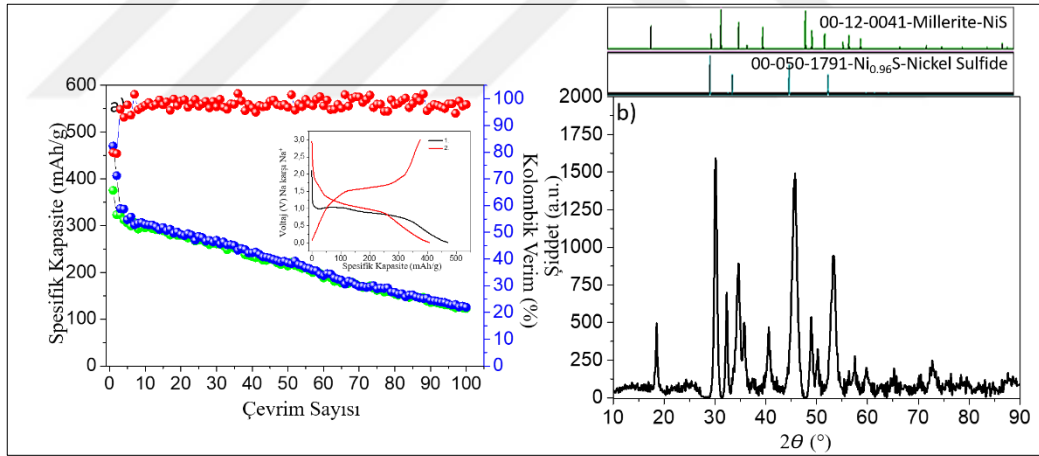
Şekil 7.8.'de ise, Ni-MOF' un azot atmosferinde, ısıtılması ile elde edilmiş Ni/C ve NiO/C malzemesine ait sodyum iyon pil anot performansı ile birlikte şarj-deşarj profili ve X ışınları kırınım testi sonucu verilmiştir. Metalik nikel karbon ile enkapsüle edilmiş dahi olsa, mutlaka koruyucu bir atmosferde muhafaza edilmelidir. Aksi takdirde hemen oksitlenmektedir [268]. Şekil 7.8.c'de görüldüğü gibi elde edilen toz içerisinde hala bir miktar metalik nikel var iken, NiO fazının oluştuğu da görülmüştür. Sodyum iyon pilde anot olarak test edildiğinde ise 100 çevrim boyunca yaklaşık 50 mAh/g kapasite elde edilebildiği görülmüştür. Şarj-deşarj profili incelendiğinde ise NiS/C kompoziti ile benzer olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 7.8: a) Ni-MOF'un azot atmosferinde ısıtılması ile elde edilen NiO/C-Ni/C ikili fazına ait a) Çevrim performansı, b) Şarj-deşarj profili, c) X Işınları Kırınım testi.

Şekil 7.9'da ise mekanokimyasal olarak sentezi yapılan NiS fazına ait galvanostatik şarj-deşarj çevrimi sonucu ile birlikte XRD sonucu gösterilmiştir. Nikel ve sülfür tozu, argon ile doldurulmuş eldivenli kabin içerisinde mol oranı 1:1 olacak

şekilde tartılıp, 1:20 oranında toz top oranı belirlenerek 50 ml'lik paslanmaz çelik kavanoza alınmıştır. 6 saat süreyle 25 Hz'de karıştırılarak hazırlanmıştır. Elde edilen XRD sonucuna göre, NiS fazının elde edilebildiği, yanı sıra Ni_{0,96}S fazının da yapı içerisinde yer aldığı görülmüştür. Literatürde benzer olarak yürütülmüş sentez prosedüründe 1:25 toz top oranı ile NiS'ün 12 saatte elde edilebildiği bir çalışma sunulmuştur [292]. Kıyaslama amaçlı yapılan sentez ile bahsi geçen çalışmaya göre daha kısa sürede NiS fazının elde edilebildiği belirlenmiştir. Elektrot çamuru, Na-aljinat bağlayıcı ve karbon süper siyahı ile hazırlanmıştır. Elektrotun elektrokimyasal testi sodyuma karşı yapıldığında 100 çevrim sonunda ancak 122 mAh/g kapasite değerine ulaşılabilirdiği tespit edilmiştir. İlk iki çevrime ait şarj-deşarj profiline bakıldığında ise NiS/C kompozitine benzer şekilde 1,5 V ve 1,0 V civarında indirgenme/yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği görülmüştür. Dolayısıyla MOF'tan türetilmiş ve etrafı amorf karbon ile çevrilmiş NiS parçacıklarına göre çevrim kabiliyetinin ve kapasite muhafaza etme özelliğinin zayıf olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.9: Bilyalı değirmende hazırlanan NiS fazına ait a) çevrim performansı ve şarj-deşarj profili, b) X Işınları Kırınım Testi sonucu.

8. SONUÇLAR

Metal sülfürler çok geniş bir malzeme grubudur. Bu malzemelerin arasında SnS 1022 mAh/g teorik kapasitesi ile sodyum iyon piller için öne çıkan anot malzemesi adaylarından biridir. Bu sebeple SnS anot malzemesi hem bilyalı değirmende hem de mikrodalga reaktörde sentezlenmiştir. Ayrıca tez çalışmasında yer alan ucuz ve bolca bulunan bir başka metal sülfür çeşidi de ZnS'dir. Bu malzeme mikrodalga reaktörde farklı kompleksleştirici ajanlar kullanılarak sentezlenmiştir. NiS/C kompoziti ise metal organik kafes yapısından, kükürt varlığında, azot atmosferinde ısıtılarak gütümlü olarak üretilmiştir. Teze konu olan bu malzemelerin hepsi tek basamakta, nispeten kısa sürede sentezlenmiş ve kullanılan başlangıç kimyasallarının toksik olmamasına özen gösterilmiştir. Saflaştırma işlemi gerektirmeyen veya çok az yıkama ile anot malzemesinin elde edilmesini sağlayan süreçler takip edilmiştir. Temel çıkış noktası ise, sodyum iyon pillerde sert karbon anoda (~300 mAh/g kapasite değerine sahip) alternatif olabilecek, uygun maliyetli ve yukarıda tanıtımı yapılmış anot malzemelerinin potansiyelinin incelenmesi şeklinde planlanmış ve uygulanmıştır.

DeneySEL sonuçların sunulduğu ilk bölüm olan Bölüm 4'te, hızlı, basit, çözücü kullanılmayan ve bu nedenle çözelti kimyasına alternatif olabilecek mekanokimyasal sentez yöntemi denenmiştir. Bu yöntemde sentez sonucunda atık oluşmaz. Aynı zamanda çözelti kimyasında erişilemeyen sentez stratejilerinin ve reaksiyon şartlarının da kapısını açar [293]. Ek olarak sentez için, yüksek saflıkta kullanılan başlangıç malzemelerinin, elde edilecek hedef ürünün özelliklerine göre reaksiyon başlatılmadan ya da reaksiyon süresince hava ve nemden uzak tutulması gerekli olabilir. Dolayısıyla yukarıda sayılan avantajları nedeniyle SnS anot malzemelerinin sentezi için ilk olarak bu yöntem seçilmiştir. Optimum sentez süresi tespit edildikten sonra, SnS anotta görülen hacim genişlemesinin engellenebilmesi için farklı bağlayıcı türlerinin etkisi araştırılmıştır. Test edilen bağlayıcıların yaygın olarak kullanılan PVdF bağlayıcıdan daha iyi performans göstermesi beklenmiştir. Bu amaçla suda çözünebilen biyolojik kökenli Na-aljinat ve sodyum karboksimetil selüloz bağlayıcı denenmiştir. Son olarak en iyi sonucun elde edildiği Na-aljinat bağlayıcının kullanıldığı SnS anot performansı Tablo 8.1'de literatürde yer alan çalışmalarla kıyaslanmıştır. Yapılan kıyaslamada mekanokimyasal olarak sentezlenen SnS anot malzemelerinin poliakrilik asit (PAA) bağlayıcı ile elektrot filmi haline getirildiği, bu çalışmada ise Na-aljinat bağlayıcının

performansının araştırıldığı ve kapasite kaybının önlenmesinde yararlı olduğu ortaya çıkmıştır. Na-aljinat bağlayıcının sergilediği başarılı bağlayıcı performansı, polimer boyunca homojen bir şekilde dağılmış karboksilik ve hidroksil grupların varlığı ile ilişkilendirilmiştir. Diğer çalışmalara göre nispeten daha düşük bir kapasite değeri elde edilmiş gibi görünse de, tablodaki kapasite değerleri gram başına aktif malzeme olarak verildiği ve bu çalışmada en yüksek aktif malzeme oranı kullanıldığı için karşılaştırılabilir boyuttadır. Elde edilen kompozitte ilave karbon kullanılmaması da nihai enerji yoğunluğunu artırır niteliktedir. Ayrıca, çevrim hızı da diğer örneklerin hızından iki kat daha fazladır ve sentez süresinin diğer çalışmalara kıyasla daha kısa olması da bu çalışmanın diğer üstünlükleri arasındadır.



Tablo 8.1: Bilyalı değirmende sentezlenen SnS anot malzemesinin literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslanması.

Malzeme	C Oranı (%)	Öğütme Parametreleri	Bağlayıcı, Karıştırma Oranı	Kapasite (mAh/g)	Referans
				400mAh/g	
SnS/Sn C	20	8h	PAA 70:20:10	100mA/g	[125]
				140. çevrim	
				524mAh/g	
SnS/C	20	8h	PAA 70:20:10	100mA/g	[143]
				80.çevrim	
				480 mAh/g	
SnS/C	30	500 rpm, 10h	PAA 70:15:15	100mA/g	[294]
				40.çevrim	
				415mAh/g	
SnS/C	20	10h	PAA 70:20:10	100mA/g	[295]
				50.çevrim	
				305 mAh/g	
SnS	-	25 Hz, 2h	Na-aljinat 80:10:10	C/5 hız (1C =1022 mA/g)	Bu çalışma
				60.çevrim	

Bölüm 5'te ise mikrodalga radyasyon yöntemiyle SnS ve SnS/C anot malzemeleri hazırlanmıştır. Mikrodalga radyasyon yöntemi yüksek sıcaklık ve basınç, katalizör, yüzey etken madde, şablon, vakum şartları ve ön işlem gerektirmez. Ayrıca diğer sentez yöntemlerine göre aynı mekanokimyasal sentez yöntemi gibi basit, hızlı, temiz ve ekonomik olarak ucuz bir yöntemdir [162]. Bölüm 4'te kullanılan

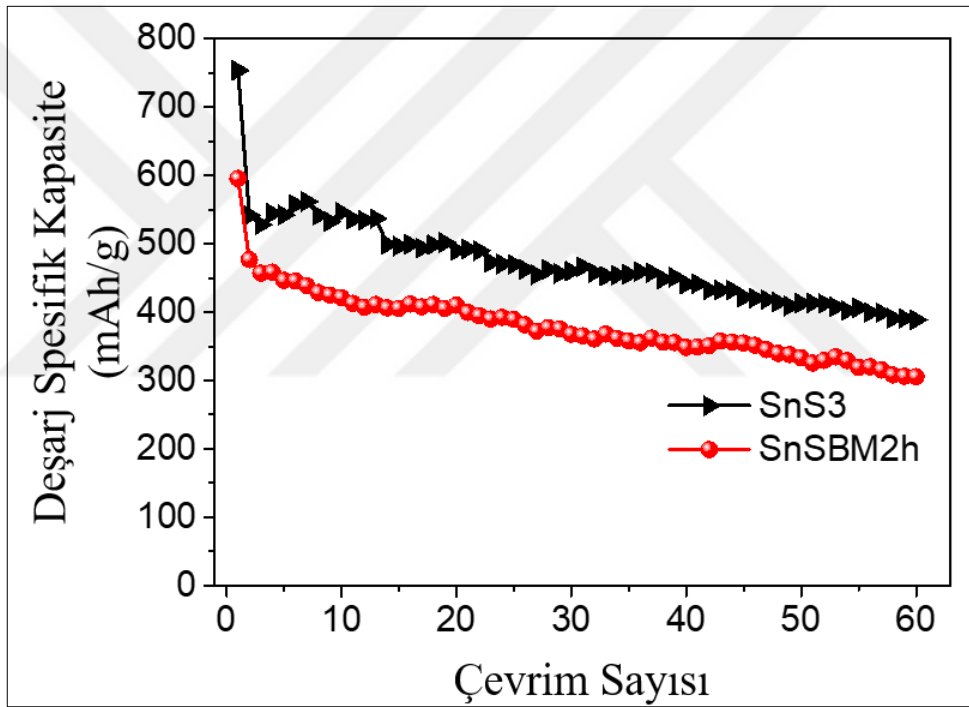
mekanokimyasal senteze kıyasla, mikrodalga radyasyon yöntemi sayesinde; i) elde edilecek malzemenin morfolojisi ayarlanabilir, ii) gözenekli bir yapı elde edilebilir ve iii) tane boyutu dar bir dağılım aralığına sahip olur. Sonuç olarak mikrodalga radyasyon ile elde edilen malzeme daha ince taneli ve gözenekli olabileceği için, sodyum iyonlarının difüzyonuna pozitif katkı sağlayacağı düşünülmüştür. Bu tez çalışmasında mikrodalga reaktörde sentezi yapılan ve en iyi anot performansının görüldüğü SnS/C 35 kodlu numune ile elde edilen anot performansı Tablo 8. 2’de literatürdeki diğer çalışmalarla kıyaslanmıştır. Bu tabloya göre, literatürde tek basamaklı SnS/C kompozit malzemenin sentezi ile ilgili çok fazla çalışma yer almadığı tespit edilmiştir. Bölüm 5’te anlatılan çalışmada ise, çözelti ortamına eklenen MWCNT’nin herhangi bir ön işlem yapılmadan sadece ultrasonik olarak dağıtılması ile SnS/C 35 kompozitinin sentezi yapılmıştır. Ayrıca diğer solvothermal yöntemlerle SnS ve SnS/C kompozitleri 12 saatten 48 saate kadar çıkabilen sürelerde 150-200 °C gibi sıcaklıklarda daha enerji yoğun bir prosedürle sentezlenmiştir [159, 296, 297]. Dolayısıyla mikrodalga reaktörde sentezlenen SnS/C kompozitinin elde edilmesinin, maliyet ve süre açısından ciddi bir avantaj sağlayabileceği gösterilmiştir.

Tablo 8.2: Mikrodalga reaktörde sentezlenen SnS/C 35 kodlu anot malzemesinin literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslanması.

Malzeme	Mikrodalga Parametreleri	C Oranı (%)	Bağlayıcı, Karıştırma Oranı	Voltaaj		Referans
				Aralığı, Elektrolit	Kapasite (mAh/g)	
SnS/ N-C	80°C, 4h	%28,7	CMC, 60,10,30	0,01-2,0 V	200 mA/g	[298]
	350 °C-2h,	(N, C için)		1MNaPF ₆	441,8 Ah/g	
	600 °C- 4h			EC:PC-%5FEC	@ 100. çevrim	
SnS ₂ /GO	20 dk.	%13	PAA, 80:10:10	0,01-3,0 V	2500 mA/g	[299]
				1M NaClO ₄ EC:DMC	394 mAh/g @ 150. çevrim	
Co-SnS ₂ /RGO	180°C, 10dk.	-	Na-aljinat, 70:20:10	0,01-2,5V	1000 mA/g	[300]
				1M NaClO ₄	328,3 mAh/g	
				EC:DEC-%3FEC	@1500. çevrim	
SnS/C 35	180°C, 45dk.	% 16	Na-aljinat, 80:10:10	0,05-2,0V	100 mA/g	Bu çalışma
				1M NaClO ₄	519 mAh/g	
				PC-%5 FEC	@51.çevrim	

Bölüm 4 ve 5'te bahsi geçen SnS sentezine ait her iki yöntem arasındaki farkı biraz daha detaylandırmak için, Şekil 8.1'de bilyalı değirmende elde edilen SnS fazı ile mikrodalga reaktörde sentezlenen karbonsuz SnS fazının 60 çevrim boyunca elektrokimyasal performansının nasıl değiştiği gösterilmiştir. Bilyalı değirmende mekanokimyasal olarak sentezlenen anot malzemesi ile deşarj kapasiteleri kıyaslandığında ise mikrodalga reaktörde hazırlanan SnS fazının elektrokimyasal performansının daha iyi olduğu ortaya çıkmıştır. 60. çevrimde SnS-3 yaklaşık 388 mAh/g kapasite değerine ulaşırken, SnSBM2h kodlu numune ancak 305 mAh/g kapasite değerine ulaşabilmiştir. Ortaya çıkan bu fark mikrodalga radyasyon

yönteminin SnS anot malzemesinin elde edilmesi için daha avantajlı bir yöntem olduğunu göstermiştir. Aslında her iki malzeme XRD analizi sonucuna göre ortorombik SnS kristal yapısına sahiptir. Ancak bu iki yöntemde reaksiyonun gerçekleşmesini sağlayan kuvvetlere bakıldığında mekanokimyasal yöntemde dışardan etkileyen mekanik kuvvetler etkiliyken, mikrodalga yönteminde doğrudan polar moleküllerin ve metal iyonlarının mikrodalgayı absorplaması ile içten doğan bir sürtünme kuvveti etkilidir. Moleküler seviyede, içerden etkili olan mikrodalga radyasyon tekniği ile hızlı ve homojen bir çekirdeklenme ve tane büyümesi gerçekleşmiştir [301]. Bu nedenle elde edilen SnS partikülleri elektrokimyasal olarak daha iyi sonuç vermiştir.



Şekil 8.1: Bilyalı değirmende 2 saat öğütülerek ve mikrodalga reaktörde 45 dakika sürede öğütülen SnS fazlarının deşarj kapasitelerinin kıyaslaması.

Bölüm 6'da ise mikrodalga yöntemi ile ZnS anot malzemesi ile ilgili yapılan deneylere ait sonuçlar sunulmuştur. Bölüm 4 ve 5'te sentezlenen ve elektrokimyasal testleri yapılan SnS'lere göre daha düşük çalışma voltajı veren ve dolayısıyla tam hücre testlerinde daha yüksek enerji yoğunluğu sağlama potansiyeline sahiptir. Ek olarak, mikrodalga yönteminin mekanokimyasal sentez yöntemine göre daha iyi sonuç vermesi nedeniyle ZnS ve ZnS/C anot malzemeleri de bu yöntemle sentezlenmiştir. Ayrıca ZnS anot malzemelerinin sodyum iyon pillerde anot olarak kullanılması ile

ilgili literatürde yer alan çalışmalarda S, N doplanması [302], eter esaslı elektrolit ile denemesi [219], katkılı katkısız karbonlarla kaplanmış ZnS anotlarının denemesi [220, 238] yapılmıştır. Ancak bahsedilen çalışmalarda sentez sırasında izlenen basamak sayıları birden fazladır. Bu çalışmada tek basamaklı bir sentez süreci takip edilmiştir. Ayrıca, farklı kompleksleştirici ajanların ZnS'ün morfolojisini, kristal yapısını ve elektrokimyasal performansını nasıl etkilediği araştırılarak hacim genişlemesinin ne kadar önlenbildiği, kapasite tutulmasının hangi ölçüde artırılabilirdiği araştırılmıştır. Tablo 8.3'de ZnS/C-2 kodlu numunenin anot performansı, literatürdeki diğer mikrodalga yöntemi ile elde edilen anot malzemeleri ile kıyaslanmıştır. Mikrodalga sentez yöntemiyle elde edilen ZnS/C kompozitleri farklı kullanım alanları için hazırlanmıştır [303, 304] ve ZnS'ün sodyum iyon pillerde anot olarak performansının çalışıldığı sadece bir çalışmaya rastlanmıştır. Sabit sıcaklık modunda mikrodalga reaktörün çalıştırılması ve trietanolamin ilavesiyle elde edilen ZnS/C-2 numunesi diğer çalışmadan ayrılmıştır. Ayrıca solvotermal yöntemle elde edilen ZnS/C fazlarına göre zaman ve maliyet avantajı sağlayan bir yöntemle elde edilmiştir. 100 mA/g akım yoğunluğunda çalıştırılan pilin 280. Çevrimde 288 mAh/g kapasite değerinin verdiği görülmüştür. Bu nedenle tiretanolaminin kompleksleştirici ajan olarak kullanıldığı mikrodalga sentez yönteminin ZnS/C-2 elde edilmesi için uygulanabilecek bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 8.3: Mikrodalga reaktörde sentezlenen ZnS/C-2 anot malzemesinin literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslanması.

Malzeme	Mikrodalga Parametreleri	C Oranı (%)	Bağlayıcı, Karıştırma Oranı	Voltaj Aralığı, Elektrolit	Kapasite (mAh/g)	Referans
ZnS-RGO	160°C, 10dk, 100W	% 31	CMC, 80:10:10	0,005- 3,0V 1M NaClO ₄ EC: PC- %5 FEC	100 mA/g 481mAh/g @50.çevrim	[220]
ZnS/C-2	180°C, 45dk	% 22	Na-aljinat 80:10:10	0,01-3,0V 1M NaClO ₄ PC- %5 FEC	100 mA/g 282 mAh/g @288.çevrim	Bu çalışma

Bölüm 7’de ise, diğer bölümlerden çok farklı bir yaklaşım olan, metal organik kafes yapısından türetilmiş NiS/C kompoziti ile ilgili çalışma yer almıştır. Metal organik kafes yapıları indirgeyici bir atmosferde ısıtılarak tabii tutulduğunda yapıdaki organik bağlayıcı karbonlaşmakta ve metal kısmı ise indirgenerek, karbon ile enkapsüle edilmiş metal nanoparçacıklarına, metal sülfür, metal selenür, metal fosfor gibi enerji depolamada kullanılan malzemelere dönüştürülebilmektedir [255]. Dolayısıyla tezin odak noktası olan tek aşamalı, hızlı ve basit bir yöntem olan ısıtma ile (thermally induced) sentez yöntemi kullanılarak NiS/C kompoziti N₂ atmosferinde 600 °C sıcaklıkta gallik asit gibi biyolojik kökenli bir organik bağlayıcı ile üretilmiş, Ni-MOF malzemesinden süblime sülfür kullanılarak elde edilmiştir. İlave herhangi bir basamak uygulanmamıştır. Sonuçta, Tablo 8.4’te elde edilen NiS/C kompozit anot literatürde yer alan diğer anot malzemeleri ile kıyaslanmıştır. Tez kapsamında elde edilen NiS/C yapısı doğal bir kaynak olan gallik asit molekülünden türetilmiştir [305]. Ayrıca diğer çalışmalarda birden fazla sentez basamağı takip edilmişken, bu çalışmada

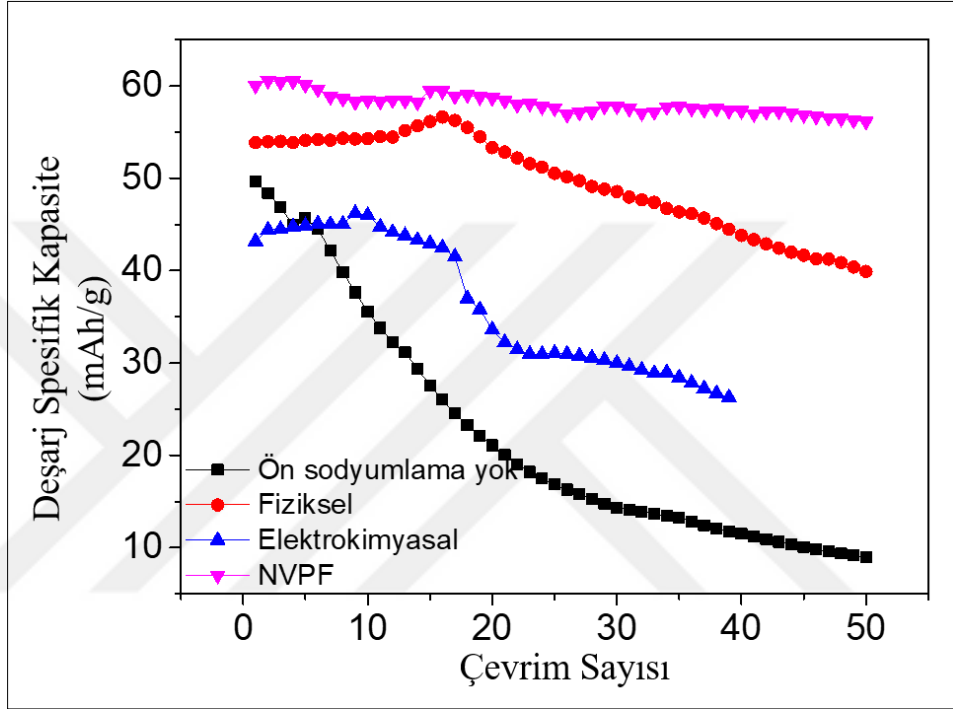
tek basamakta, hem nikel sülfürleşmiş hem de gallik asit ısı olarak ayrışarak karbonize edilmiştir. Ek olarak 591 mA/g akım yoğunluğunda şarj-deşarj yapılan NiS/C anot malzemesinden 500. çevrim sonunda hala 282 mAh/g kapasite değeri elde edilebilmiştir. Bu nedenle karbonizasyon esnasında NiS pariküllerinin karbon ile enkapşülasyonu kapasite kaybının nispeten önlenmesinde faydalı olmuştur.



Tablo 8.4: Metal organik kafes yapısından türetilmiş NiS/C kompozit sodyum iyon pili anotlarının karşılaştırması.

Malzeme	Organik Bağlayıcı	Ni _x S _y / C oranı	Elektrolit, Bağlayıcı	Kapasite ve Akım Yoğunluğu	Sülfürleme Sıcaklığı ve Atmosferi	Referans
NiS/ N-CNT	PVP	46 % / 54%	1M NaPF ₆ EC:DEC 2% FEC, PVdF	300 mAh·g ⁻¹ @ 100 mA·g ⁻¹ (800 çevrim)	500 °C, Argon	[306]
NiS ₂ /C	2-Metilimidazol	68.8% /31.2%	1M NaClO ₄ EC:DEC 1% FEC, CMC	186.9 mAh·g ⁻¹ @ 500 mA·g ⁻¹ (100 çevrim)	600 °C, Azot	[307]
NiS ₂ / NC		74.3% / 25.7%	1M NaClO ₄ EC:PC 5% FEC, CMC	356.2 mAh·g ⁻¹ @ 500 mA·g ⁻¹ (300 çevrim)	350°C, Azot	[308]
Ni ₃ S ₂	1,4-tereftalik asit	N/A	1M NaClO ₄ EC:DEC 5% FEC, PVdF	432.8 mAh·g ⁻¹ @ 200 mA·g ⁻¹ (100 çevrim)	600 °C, Azot	[309]
NiS ₂ / P-C	Trimesik asit	88.7% / 11.3%	1M NaClO ₄ EC:DMC 5% FEC, PVdF	766.8 mAh·g ⁻¹ @ 500 mA·g ⁻¹ (400 çevrim)	350 °C, Azot	[274]
h-NiS/C-N	2-Metilimidazol	71.4% / 28.6%	1M NaClO ₄ EC:DEC 5% FEC, PVdF	290 mAh·g ⁻¹ @ 1000 mA·g ⁻¹ (1000 çevrim)	600 °C, Azot	[310]
NiS/C	Gallik Asit	%72 / %28	1M NaClO ₄ PC 5% FEC, Na-aljinat	208 mAh·g ⁻¹ @ 1475 mA·g ⁻¹ (500 çevrim)	600 °C, Azot	Bu çalışma

Tezde elde edilen SnS/C 35 kodlu anot numunesi kullanılarak NVFP katot ile tam bir sodyum iyon pil hücresi oluşturulmuştur. Elde edilen hücrenin performansının artırılması için ön-sodyumlama işlemi uygulanmıştır. Şekil 8.2’de ön-sodyumlama yapılmadığında elde edilen tam hücrede, kapasite kaybının hızlıca meydana geldiği, ön sodyumlama yapılmış SnS/C 35 anot ile tam hücre kapatıldığında kapasite kaybının bir miktar engellenebildiği ortaya çıkmıştır.



Şekil 8.2: NVFP katot ile ön sodyumlama yapılmamış, fiziksel kontak ile önsodyumlama yapılmış ve elektrokimyasal olarak önsodyumlama yapılmış NVFP-SnS/C 35 sodyum iyon test hücrelerinin 1.0-4.1 V aralığında 50 çevrim boyunca deşarj kapasitelerinin değişimi. Not: Elektrolit 1M NaClO₄ PC %5 FEC eklenmiştir.

Lityum iyon pillerin ulaştığı teknolojik olgunluk seviyesi ve artan fiyatlarının yanı sıra gittikçe yaygınlaşan kullanımı nedeniyle, yerine kullanılabilecek yeni pil sistemlerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu alternatif sistemlerden biri olan sodyum iyon pillerde şu an kullanılan sert karbon anot ~ 300 mAh/g bir kapasite değerine sahiptir. Bu kapasite değeri enerji yoğunluğunu artırılması için sınırlayıcı bir etkidir. Bu nedenle ~300 mAh/g kapasite değerine sahip sert karbonun yerine kapasitesi daha yüksek anot malzemelerinin geliştirilmesi, sodyum iyon pil teknolojisinin daha çok gelişmesini ve yaygınlaşabilmesini sağlayacaktır. Tez kapsamında geliştirilmeye çalışılan SnS, ZnS, NiS gibi anot adaylarının teorik

kapasitesi ise sırasıyla 1022 mAh/g, 550 mAh/g, 594 mAh/g'dır ve sert karbonun kapasitesinden yüksektir (~300 mAh/g). Bu doğrultuda, tez kapsamında hedeflenen çevre dostu/düşük maliyetli metal sülfür anot malzemeleri ile literatüre katkı sağlayabilecek faydalı sonuçlar elde edilebilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] UNFCCC, Adoption of the Paris Agreement. COP, (2015), 30.
- [2] Rogelj J., Popp A., Calvin K. V., Luderer G., Emmerling J., Gernaat D., Fujimori S., Stremler J., Hasegawa T., Marangoni G., (2018), "Scenarios towards limiting global mean temperature increase below 1.5 C", *Nature Climate Change*, 8(4), 325-332.
- [3] Arbabzadeh M., Sioshansi R., Johnson J. X., Keoleian G. A., (2019), "The role of energy storage in deep decarbonization of electricity production", *Nature communications*, 10(1), 1-11.
- [4] Eitan A. ,Fischhendler I., (2021), "The social dimension of renewable energy storage in electricity markets: The role of partnerships", *Energy Research & Social Science*, 76, 102072.
- [5] Larcher D. ,Tarascon J.-M., (2015), "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage", *Nature chemistry*, 7(1), 19-29.
- [6] Chen T., Jin Y., Lv H., Yang A., Liu M., Chen B., Xie Y., Chen Q., (2020), "Applications of lithium-ion batteries in grid-scale energy storage systems", *Transactions of Tianjin University*, 26(3), 208-217.
- [7] Liu Z. G., Du R., He X. X., Wang J. C., Qiao Y., Li L., Chou S. L., (2021), "Recent Progress on Intercalation-Based Anode Materials for Low-Cost Sodium-Ion Batteries", *ChemSusChem*.
- [8] Sun Y., Shi P., Chen J., Wu Q., Liang X., Rui X., Xiang H., Yu Y., (2020), "Development and challenge of advanced nonaqueous sodium ion batteries", *EnergyChem*, 2(2), 100031.
- [9] Adelhelm P., Hartmann P., Bender C. L., Busche M., Eufinger C., Janek J., (2015), "From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium–air and sodium–sulfur batteries", *Beilstein journal of nanotechnology*, 6(1), 1016-1055.
- [10] Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K., (2017), "Sodium-ion batteries: present and future", *Chemical Society Reviews*, 46(12), 3529-3614.
- [11] Lai C.-H., Lu M.-Y., Chen L.-J., (2012), "Metal sulfide nanostructures: synthesis, properties and applications in energy conversion and storage", *Journal of Materials Chemistry*, 22(1), 19-30.
- [12] Liu Y., Yang C., Zhang Q., Liu M., (2019), "Recent progress in the design of metal sulfides as anode materials for sodium ion batteries", *Energy Storage Materials*, 22, 66-95.

- [13] Hu Z., Liu Q., Chou S. L., Dou S. X., (2017), "Advances and challenges in metal sulfides/selenides for next-generation rechargeable sodium-ion batteries", *Advanced Materials*, 29(48), 1700606.
- [14] Ma M., Yao Y., Wu Y., Yu Y., (2020), "Progress and prospects of transition metal sulfides for sodium storage", *Advanced Fiber Materials*, 1-24.
- [15] Wang L., Wang J., Guo F., Ma L., Ren Y., Wu T., Zuo P., Yin G., Wang J., (2018), "Understanding the initial irreversibility of metal sulfides for sodium-ion batteries via operando techniques", *Nano Energy*, 43, 184-191.
- [16] Xiao Y., Lee S. H., Sun Y. K., (2017), "The application of metal sulfides in sodium ion batteries", *Advanced energy materials*, 7(3), 1601329.
- [17] Newman G. H. ,Klemann L. P., (1980), "Ambient Temperature Cycling of an Na-TiS₂ Cell", *Journal of The Electrochemical Society*, 127(10), 2097.
- [18] Van Schalkwijk W. ,Scrosati B.,(2002) Advances in lithium ion batteries introduction, in *Advances in lithium-ion batteries*, Springer, 1-5.
- [19] Yim C.-H., Niketic S., Salem N., Naboka O., Abu-Lebdeh Y., (2016), "Towards improving the practical energy density of Li-ion batteries: optimization and evaluation of silicon: graphite composites in full cells", *Journal of The Electrochemical Society*, 164(1), A6294.
- [20] Karabelli D. ,Birke K. P., (2021), "Feasible Energy Density Pushes of Li-Metal vs. Li-Ion Cells", *Applied Sciences*, 11(16), 7592.
- [21] Kubota K., Dahbi M., Hosaka T., Kumakura S., Komaba S., (2018), "Towards K-ion and Na-ion batteries as “beyond Li-ion”", *The chemical record*, 18(4), 459-479.
- [22] Sawhney M. A., Wahid M., Griffin R., Mukherjee S., Roberts A. J., Ogale S., Baker J., (2022), "Process-Structure-Formulation Interactions for enhanced Sodium Ion Battery Development-a Review", *ChemPhysChem*.
- [23] Aneke M. ,Wang M., (2016), "Energy storage technologies and real life applications–A state of the art review", *Applied Energy*, 179, 350-377.
- [24] Lee J. M., Singh G., Cha W., Kim S., Yi J., Hwang S.-J., Vinu A., (2020), "Recent advances in developing hybrid materials for sodium-ion battery anodes", *ACS Energy Letters*, 5(6), 1939-1966.
- [25] Karabelli D., Singh S., Kiemel S., Koller J., Konarov A., Stubhan F., Mieke R., Weeber M., Bakenov Z., Birke K. P., (2021), "Sodium-based batteries: In search of the best compromise between sustainability and maximization of electric performance", *Energy Storage Systems Beyond Li-Ion Intercalation Chemistry*.

- [26] Hirsh H. S., Li Y., Tan D. H., Zhang M., Zhao E., Meng Y. S., (2020), "Sodium-ion batteries paving the way for grid energy storage", *Advanced Energy Materials*, 10(32), 2001274.
- [27] Chayambuka K., Mulder G., Danilov D. L., Notten P. H., (2020), "From Li-Ion Batteries toward Na-Ion Chemistries: Challenges and Opportunities", *Advanced Energy Materials*, 10(38), 2001310.
- [28] Yao Y.-F. Y. ,Kummer J., (1967), "Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 29(9), 2453-2475.
- [29] Delmas C., (2018), "Sodium and sodium-ion batteries: 50 years of research", *Advanced Energy Materials*, 8(17), 1703137.
- [30] Goodenough J. B., (2018), "How we made the Li-ion rechargeable battery", *Nature Electronics*, 1(3), 204-204.
- [31] Gross M. M., Percival S. J., Lee R. Y., Peretti A. S., Spoerke E. D., Small L. J., (2021), "A high-voltage, low-temperature molten sodium battery enabled by metal halide catholyte chemistry", *Cell Reports Physical Science*, 2(7), 100489.
- [32] Gordon R., Miller G., Mcentire B., Beck E., Rasmussen J., (1981), "Fabrication and characterization of Nasicon electrolytes", *Solid State Ionics*, 3, 243-248.
- [33] Honma T., Okamoto M., Togashi T., Ito N., Shinozaki K., Komatsu T., (2015), "Electrical conductivity of Na₂O–Nb₂O₅–P₂O₅ glass and fabrication of glass–ceramic composites with NASICON type Na₃Zr₂Si₂PO₁₂", *Solid State Ionics*, 269, 19-23.
- [34] Delmas C., Braconnier J.-J., Fouassier C., Hagenmuller P., (1981), "Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO₂ bronzes", *Solid State Ionics*, 3, 165-169.
- [35] Mizushima K., Jones P., Wiseman P., Goodenough J. B., (1980), "Li_xCoO₂ (0< x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density", *Materials Research Bulletin*, 15(6), 783-789.
- [36] Yoshino A., (2012), "The birth of the lithium-ion battery", *Angewandte Chemie International Edition*, 51(24), 5798-5800.
- [37] Ge P. ,Fouletier M., (1988), "Electrochemical intercalation of sodium in graphite", *Solid State Ionics*, 28, 1172-1175.
- [38] Stevens D. ,Dahn J., (2000), "High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries", *Journal of the Electrochemical Society*, 147(4), 1271.
- [39] Okada S., Takahashi Y., Kiyabu T., Doi T., Yamaki J., Nishida T., (2006), "210th ECS Meeting Abstracts, 2006", MA2006-02, 201.

- [40] Tahil W., (2007), "The trouble with lithium", Implications of Future PHEV Production for Lithium Demand. Martainville: Meridian International Research.
- [41] Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S., (2014), "Research development on sodium-ion batteries", Chemical reviews, 114(23), 11636-11682.
- [42] Kuze S., Kageura J., Matsumoto S., Nakayama T., Makidera M., Saka M., Yamaguchi T., Yamamoto T., Nakane K., "Sumitomo Kagaku 2013", 2013, 1.
- [43] Rudola A., Rennie A. J., Heap R., Meysami S. S., Lowbridge A., Mazzali F., Sayers R., Wright C. J., Barker J., (2021), "Commercialisation of high energy density sodium-ion batteries: Faradion's journey and outlook", Journal of Materials Chemistry A, 9(13), 8279-8302.
- [44] Usiskin R., Lu Y., Popovic J., Law M., Balaya P., Hu Y.-S., Maier J., (2021), "Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries", Nature Reviews Materials, 1-16.
- [45] Bauer A., Song J., Vail S., Pan W., Barker J., Lu Y., (2018), "The scale-up and commercialization of nonaqueous Na-ion battery technologies", Advanced Energy Materials, 8(17), 1702869.
- [46] Huang Y., Zheng Y., Li X., Adams F., Luo W., Huang Y., Hu L., (2018), "Electrode materials of sodium-ion batteries toward practical application", ACS Energy Letters, 3(7), 1604-1612.
- [47] Abas N., Kalair A., Khan N., (2015), "Review of fossil fuels and future energy technologies", Futures, 69, 31-49.
- [48] Sayahpour B., Hirsh H., Parab S., Nguyen L. H. B., Zhang M., Meng Y. S., (2022), "Perspective: Design of cathode materials for sustainable sodium-ion batteries", MRS Energy & Sustainability, 1-15.
- [49] Wu K., Dou X., Zhang X., Ouyang C., (2022), "The sodium-ion battery: An energy-storage technology for a carbon-neutral world", Engineering.
- [50] Tapia-Ruiz N., Armstrong A. R., Alptekin H., Amores M. A., Au H., Barker J., Boston R., Brant W. R., Brittain J. M., Chen Y., (2021), "2021 roadmap for sodium-ion batteries", Journal of Physics: Energy, 3(3), 031503.
- [51] Abraham K., (2020), "How comparable are sodium-ion batteries to lithium-ion counterparts?", ACS Energy Letters, 5(11), 3544-3547.
- [52] Tarascon J.-M., (2020), "Na-ion versus Li-ion batteries: complementarity rather than competitiveness", Joule, 4(8), 1616-1620.
- [53] Vaalma C., Buchholz D., Weil M., Passerini S., (2018), "A cost and resource analysis of sodium-ion batteries", Nature reviews materials, 3(4), 1-11.

- [54] Sawicki M., Shaw L. L., (2015), "Advances and challenges of sodium ion batteries as post lithium ion batteries", *RSC Advances*, 5(65), 53129-53154.
- [55] Tang J., Dysart A. D., Pol V. G., (2015), "Advancement in sodium-ion rechargeable batteries", *Current opinion in chemical engineering*, 9, 34-41.
- [56] Xiao J., Li X., Tang K., Wang D., Long M., Gao H., Chen W., Liu C., Liu H., Wang G., (2021), "Recent progress of emerging cathode materials for sodium ion batteries", *Materials Chemistry Frontiers*, 5(10), 3735-3764.
- [57] 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), 1600063.
- [58] Guo S., Yi J., Sun Y., Zhou H., (2016), "Recent advances in titanium-based electrode materials for stationary sodium-ion batteries", *Energy & Environmental Science*, 9(10), 2978-3006.
- [59] Wang P. F., You Y., Yin Y. X., Guo Y. G., (2018), "Layered oxide cathodes for sodium-ion batteries: phase transition, air stability, and performance", *Advanced Energy Materials*, 8(8), 1701912.
- [60] Gao L., Chen S., Hu H., Cheng H., Zhang L., Yang X., (2020), "Hierarchical Na_xCoO_2 microspheres with low surface area toward high performance sodium ion batteries", *Materials Letters*, 260, 126965.
- [61] Li M., Wood D. L., Bai Y., Essehli R., Amin M. R., Jafta C., Muralidharan N., Li J., Belharouak I., (2020), "Eutectic Synthesis of the P2-Type $\text{Na}_x\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ Cathode with Improved Cell Design for Sodium-Ion Batteries", *ACS applied materials & interfaces*, 12(21), 23951-23958.
- [62] Lamb J., Stokes L., Manthiram A., (2020), "Delineating the Capacity Fading Mechanisms of $\text{Na}(\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ at Higher Operating Voltages in Sodium-Ion Cells", *Chemistry of Materials*, 32(17), 7389-7396.
- [63] Guo S.-P., Li J.-C., Xu Q.-T., Ma Z., Xue H.-G., (2017), "Recent achievements on polyanion-type compounds for sodium-ion batteries: syntheses, crystal chemistry and electrochemical performance", *Journal of Power Sources*, 361, 285-299.
- [64] Jin T., Li H., Zhu K., Wang P.-F., Liu P., Jiao L., (2020), "Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries", *Chemical Society Reviews*, 49(8), 2342-2377.
- [65] Xu Y., Wei Q., Xu C., Li Q., An Q., Zhang P., Sheng J., Zhou L., Mai L., (2016), "Layer-by-layer $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ embedded in reduced graphene oxide as superior rate and ultralong-life sodium-ion battery cathode", *Advanced Energy Materials*, 6(14), 1600389.

- [66] Li Z., Young D., Xiang K., Carter W. C., Chiang Y. M., (2013), "Towards high power high energy aqueous sodium-ion batteries: the $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_0.44\text{MnO}_2$ system", *Advanced Energy Materials*, 3(3), 290-294.
- [67] Essehli R., Belharouak I., Yahia H. B., Maher K., Abouimrane A., Orayech B., Calder S., Zhou X., Zhou Z., Sun Y., (2015), "Alluaudite $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ as an electroactive material for sodium ion batteries", *Dalton Transactions*, 44(17), 7881-7886.
- [68] Pianta N., Locatelli D., Ruffo R., (2021), "Cycling properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ as positive material for sodium-ion batteries", *Ionics*, 27(5), 1853-1860.
- [69] He S., Zhao J., Rong X., Xu C., Zhang Q., Shen X., Qi X., Li Y., Li X., Niu Y., (2022), "Solvent-free mechanochemical synthesis of Na-rich Prussian white cathodes for high-performance Na-ion batteries", *Chemical Engineering Journal*, 428, 131083.
- [70] Lim C. Q., Tan Z.-K., (2021), "Prussian White with Near-Maximum Specific Capacity in Sodium-Ion Batteries", *ACS Applied Energy Materials*.
- [71] Zhu L., Liu J., Liu Z., Xie L., Cao X., (2019), "Anthraquinones with Ionizable Sodium Sulfonate Groups as Renewable Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries", *ChemElectroChem*, 6(3), 787-792.
- [72] Zhou W., Zhang X., Zhang W., Huang W., Yan B., Li H., Yu S., (2020), "Combination of high performance organic cathode Calix [4] quinone and practical biocarbon in sodium-ion batteries", *Organic Electronics*, 82, 105702.
- [73] Zhang W., Zhang F., Ming F., Alshareef H. N., (2019), "Sodium-ion battery anodes: Status and future trends", *EnergyChem*, 1(2), 100012.
- [74] Winter M., Barnett B., Xu K., (2018), "Before Li ion batteries", *Chemical reviews*, 118(23), 11433-11456.
- [75] Perveen T., Siddiq M., Shahzad N., Ihsan R., Ahmad A., Shahzad M. I., (2020), "Prospects in anode materials for sodium ion batteries-A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119, 109549.
- [76] Sun Y., Wu Q., Liang X., Xiang H., (2021), "Recent development of carbon-based materials as high-rate anode for sodium ion batteries", *Materials Chemistry Frontiers*.
- [77] Stevens D., Dahn J., (2001), "The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials", *Journal of The Electrochemical Society*, 148(8), A803.
- [78] Cao Y., Xiao L., Sushko M. L., Wang W., Schwenzer B., Xiao J., Nie Z., Saraf L. V., Yang Z., Liu J., (2012), "Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications", *Nano letters*, 12(7), 3783-3787.

- [79] 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*, 126(38), 10333-10337.
- [80] Zhong X., Wu Y., Zeng S., Yu Y., (2018), "Carbon and Carbon Hybrid Materials as Anodes for Sodium-Ion Batteries", *Chemistry—An Asian Journal*, 13(10), 1248-1265.
- [81] Kim D.-Y., Li O. L., Kang J., (2021), "Maximizing the rate capability of carbon-based anode materials for sodium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 481, 228973.
- [82] Yan J., Li H., Wang K., Jin Q., Lai C., Wang R., Cao S., Han J., Zhang Z., Su J., (2021), "Ultrahigh Phosphorus Doping of Carbon for High-Rate Sodium Ion Batteries Anode", *Advanced Energy Materials*, 11(21), 2003911.
- [83] Tao F., Liu Y., Ren X., Jiang A., Wei H., Zhai X., Wang F., Stock H.-R., Wen S., Ren F., (2021), "Carbon Nanotube-based Nanomaterials for High-performance Sodium-ion batteries: Recent advances and perspectives", *Journal of Alloys and Compounds*, 159742.
- [84] Zheng S.-M., Tian Y.-R., Liu Y.-X., Wang S., Hu C.-Q., Wang B., Wang K.-M., (2021), "Alloy anodes for sodium-ion batteries", *Rare Metals*, 40(2), 272-289.
- [85] Li C., Pei Y. R., Zhao M., Yang C. C., Jiang Q., (2021), "Sodium storage performance of ultrasmall SnSb nanoparticles", *Chemical Engineering Journal*, 420, 129617.
- [86] Song K., Liu C., Mi L., Chou S., Chen W., Shen C., (2021), "Recent progress on the alloy-based anode for sodium-ion batteries and potassium-ion batteries", *Small*, 17(9), 1903194.
- [87] Zhang H., Hasa I., Passerini S., (2018), "Beyond Insertion for Na-Ion Batteries: Nanostructured Alloying and Conversion Anode Materials", *Advanced Energy Materials*, 8(17), 1702582.
- [88] Cui J., Yao S., Ihsan-Ul-Haq M., Mubarak N., Wang M., Wu J., Kim J.-K., (2021), "Rational Exploration of Conversion-Alloying Reaction Based Anodes for High-Performance K-Ion Batteries", *ACS Materials Letters*, 3(4), 406-413.
- [89] Yu X. Y., Lou X. W., (2018), "Mixed metal sulfides for electrochemical energy storage and conversion", *Advanced Energy Materials*, 8(3), 1701592.
- [90] Deng W., Chen J., Yang L., Liang X., Yin S., Deng X., Zou G., Hou H., Ji X., (2021), "Solid Solution Metal Chalcogenides for Sodium-Ion Batteries: The Recent Advances as Anodes", *Small*, 2101058.

- [91] Tan H., Feng Y., Rui X., Yu Y., Huang S., (2020), "Metal chalcogenides: paving the way for high-performance sodium/potassium-ion batteries", *Small Methods*, 4(1), 1900563.
- [92] Wu J., Ihsan-Ul-Haq M., Ciucci F., Huang B., Kim J.-K., (2020), "Rationally designed nanostructured metal chalcogenides for advanced sodium-ion batteries", *Energy Storage Materials*, 1373.
- [93] Mishra K., Yadav N., Hashmi S., (2020), "Recent progress in electrode and electrolyte materials for flexible sodium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 8(43), 22507-22543.
- [94] Bommier C. ,Ji X., (2018), "Electrolytes, SEI Formation, and Binders: A Review of Nonelectrode Factors for Sodium-Ion Battery Anodes", *Small*, 14(16), 1703576.
- [95] Sun Y., Shi P., Xiang H., Liang X., Yu Y., (2019), "High-safety nonaqueous electrolytes and interphases for sodium-ion batteries", *Small*, 15(14), 1805479.
- [96] Ma Y., Ma J., Cui G., (2019), "Small things make big deal: Powerful binders of lithium batteries and post-lithium batteries", *Energy Storage Materials*, 20, 146-175.
- [97] Müller M., Pfaffmann L., Jaiser S., Baunach M., Trouillet V., Scheiba F., Scharfer P., Schabel W., Bauer W., (2017), "Investigation of binder distribution in graphite anodes for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 340, 1-5.
- [98] Zou F. ,Manthiram A., (2020), "A Review of the Design of Advanced Binders for High-Performance Batteries", *Advanced Energy Materials*, 10(45), 2002508.
- [99] Wang Y.-B., Yang Q., Guo X., Yang S., Chen A., Liang G.-J., Zhi C.-Y., (2021), "Strategies of binder design for high-performance lithium-ion batteries: a mini review", *Rare Metals*, 1-17.
- [100] Yang Y., Wu S., Zhang Y., Liu C., Wei X., Luo D., Lin Z., (2021), "Towards efficient binders for silicon based lithium-ion battery anodes", *Chemical Engineering Journal*, 406, 126807.
- [101] Callegari D., Colombi S., Nitti A., Simari C., Nicotera I., Ferrara C., Mustarelli P., Pasini D., Quartarone E., (2021), "Autonomous Self-Healing Strategy for Stable Sodium-Ion Battery: A Case Study of Black Phosphorus Anodes", *ACS applied materials & interfaces*, 13(11), 13170-13182.
- [102] Wang H., Wang P., Feng Y., Liu J., Wang J., Hu M., Wei J., Huang Y., (2019), "Recent advances on self-healing materials and batteries", *ChemElectroChem*, 6(6), 1605-1622.

- [103] Dogrusoz M., Demir-Cakan R., (2020), "Mechanochemical synthesis of SnS anodes for sodium ion batteries", *International Journal of Energy Research*, 44(13), 10809-10820.
- [104] Deng D., (2015), "Li-ion batteries: basics, progress, and challenges", *Energy Science & Engineering*, 3(5), 385-418.
- [105] Song Y., Sheng L., Wang L., Xu H., He X., (2021), "From separator to membrane: Separators can function more in lithium ion batteries", *Electrochemistry Communications*, 124, 106948.
- [106] Choi J., Kim P. J., (2022), "A roadmap of battery separator development: Past and future", *Current Opinion in Electrochemistry*, 31, 100858.
- [107] Huang X., He R., Li M., Chee M. O. L., Dong P., Lu J., (2020), "Functionalized separator for next-generation batteries", *Materials Today*, 41, 143-155.
- [108] Zhou H., Gu J., Zhang W., Hu C., Lin X., (2021), "Rational Design of Cellulose Nanofibrils Separator for Sodium-Ion Batteries", *Molecules*, 26(18), 5539.
- [109] Casas X., Niederberger M., Lizundia E., (2020), "A sodium-ion battery separator with reversible voltage response based on water-soluble cellulose derivatives", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(26), 29264-29274.
- [110] Zhu T., Zuo X., Li Y., Zhang L., Xie D., Xiao X., Liu J., Nan J., (2021), "A novel membrane based on cellulose acetate nanofibers with a ZrO₂ reinforcement layer for advanced sodium-ion batteries", *Journal of Membrane Science*, 620, 118917.
- [111] Coustan L., Tarascon J.-M., Laberty-Robert C., (2019), "Thin fiber-based separators for high-rate sodium ion batteries", *ACS Applied Energy Materials*, 2(12), 8369-8375.
- [112] Langa F., De La Cruz P., De La Hoz A., Díaz-Ortiz A., Díez-Barra E., (1997), "Microwave irradiation: more than just a method for accelerating reactions", *Contemporary organic synthesis*, 4(5), 373-386.
- [113] Mallakpour S., Rafiee Z., (2011), "New developments in polymer science and technology using combination of ionic liquids and microwave irradiation", *Progress in Polymer Science*, 36(12), 1754-1765.
- [114] Ambrose H., Kendall A., (2020), "Understanding the future of lithium: Part 2, temporally and spatially resolved life-cycle assessment modeling", *Journal of Industrial Ecology*, 24(1), 90-100.
- [115] Chayambuka K., Mulder G., Danilov D. L., Notten P. H., (2018), "Sodium-ion battery materials and electrochemical properties reviewed", *Advanced Energy Materials*, 8(16), 1800079.

- [116] Li L., Zheng Y., Zhang S., Yang J., Shao Z., Guo Z., (2018), "Recent progress on sodium ion batteries: potential high-performance anodes", *Energy & Environmental Science*, 11(9), 2310-2340.
- [117] Tarascon J., (2016), "The Li-ion battery: 25 years of exciting and enriching experiences", *The Electrochemical Society Interface*, 25(3), 79.
- [118] Rui X., Tan H., Yan Q., (2014), "Nanostructured metal sulfides for energy storage", *Nanoscale*, 6(17), 9889-9924.
- [119] Wei Z., Wang L., Zhuo M., Ni W., Wang H., Ma J., (2018), "Layered tin sulfide and selenide anode materials for Li-and Na-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 6(26), 12185-12214.
- [120] Shi J., Wang Y., Su Q., Cheng F., Kong X., Lin J., Zhu T., Liang S., Pan A., (2018), "NS co-doped C@ SnS nanoflakes/graphene composite as advanced anode for sodium-ion batteries", *Chemical Engineering Journal*, 353, 606-614.
- [121] Wang Y., Zhang Y., Shi J., Pan A., Jiang F., Liang S., Cao G., (2018), "S-doped porous carbon confined SnS nanospheres with enhanced electrochemical performance for sodium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 6(37), 18286-18292.
- [122] Choi S. H. ,Kang Y. C., (2015), "Aerosol-assisted rapid synthesis of SnS-C composite microspheres as anode material for Na-ion batteries", *Nano Research*, 8(5), 1595-1603.
- [123] Xia J., Liu L., Jamil S., Xie J., Yan H., Yuan Y., Zhang Y., Nie S., Pan J., Wang X., (2019), "Free-standing SnS/C nanofiber anodes for ultralong cycle-life lithium-ion batteries and sodium-ion batteries", *Energy Storage Materials*, 17, 1-11.
- [124] Wu L., Lu H., Xiao L., Ai X., Yang H., Cao Y., (2015), "Improved sodium-storage performance of stannous sulfide@ reduced graphene oxide composite as high capacity anodes for sodium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 293, 784-789.
- [125] Wu L., Hu X., Qian J., Pei F., Wu F., Mao R., Ai X., Yang H., Cao Y., (2013), "A Sn–SnS–C nanocomposite as anode host materials for Na-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 1(24), 7181-7184.
- [126] James S. L., Adams C. J., Bolm C., Braga D., Collier P., Frišić T., Grepioni F., Harris K. D., Hyett G., Jones W., (2012), "Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis", *Chemical Society Reviews*, 41(1), 413-447.
- [127] Kuziora P., Wszyńska M., Polanski M., Bystrzycki J., (2014), "Why the ball to powder ratio (BPR) is insufficient for describing the mechanical ball milling process", *International journal of hydrogen energy*, 39(18), 9883-9887.

- [128] Takacs L., (2013), "The historical development of mechanochemistry", *Chemical Society Reviews*, 42(18), 7649-7659.
- [129] Yu S.-H., Jin A., Huang X., Yang Y., Huang R., Brock J. D., Sung Y.-E., Abruña H. D., (2018), "SnS/C nanocomposites for high-performance sodium ion battery anodes", *RSC advances*, 8(42), 23847-23853.
- [130] Jia H., Dirican M., Sun N., Chen C., Zhu P., Yan C., Dong X., Du Z., Guo J., Karaduman Y., (2019), "SnS hollow nanofibers as anode materials for sodium-ion batteries with high capacity and ultra-long cycling stability", *Chemical Communications*, 55(4), 505-508.
- [131] Vaughn D. D., Hentz O. D., Chen S., Wang D., Schaak R. E., (2012), "Formation of SnS nanoflowers for lithium ion batteries", *Chemical Communications*, 48(45), 5608-5610.
- [132] Baláz P., Ohtani T., Bastl Z., Boldižárová E., (1999), "Properties and reactivity of mechanochemically synthesized tin sulfides", *Journal of Solid State Chemistry*, 144(1), 1-7.
- [133] Alam F., Dutta V., (2015), "Tin sulfide (SnS) nanostructured films deposited by continuous spray pyrolysis (CoSP) technique for dye-sensitized solar cells applications", *Applied Surface Science*, 358, 491-497.
- [134] Reddy M. V., Babu P., Ramakrishna Reddy K., Miles R., (2013), "X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction studies on tin sulfide films grown by sulfurization process", *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 5(3), 031613.
- [135] Oomae H., Eguchi T., Tanaka K., Yamane M., Ohtsu N., (2018), "X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy characterization of sulfurized tin thin films deposited by thermal evaporation", *Thin Solid Films*, 645, 409-416.
- [136] Wang R., Cao L., Li J., Huang J., Xu Z., Guo P., Chen S., (2020), "Confining FeS in graphitized carbon with void space for high and stable electrochemical storage performance of Na⁺ and K⁺", *International Journal of Energy Research*, 44(8), 6595-6607.
- [137] Javed A., Khan N., Bashir S., Ahmad M., Bashir M., (2020), "Thickness dependent structural, electrical and optical properties of cubic SnS thin films", *Materials Chemistry and Physics*, 246, 122831.
- [138] Henry J., Mohanraj K., Kannan S., Barathan S., Sivakumar G., (2015), "Structural and optical properties of SnS nanoparticles and electron-beam-evaporated SnS thin films", *Journal of Experimental Nanoscience*, 10(2), 78-85.
- [139] Abruzzi R., Dedavid B. A., Pires M., (2015), "Characterization of tin dioxide nanoparticles synthesized by oxidation", *Cerâmica*, 61, 328-333.

- [140] Razeghizadeh A. R., Zalaghi L., Kazeminezhad I., Rafee V., (2015), "Growth and optical properties investigation of pure and Al-doped SnO₂ nanostructures by sol-gel method", arXiv preprint arXiv:1502.00297.
- [141] Deshpande A. S., Khomane R. B., Vaidya B. K., Joshi R. M., Harle A. S., Kulkarni B. D., (2008), "Sulfur nanoparticles synthesis and characterization from H₂S gas, using novel biodegradable iron chelates in W/O microemulsion", *Nanoscale Research Letters*, 3(6), 221-229.
- [142] Komaba S., Matsuura Y., Ishikawa T., Yabuuchi N., Murata W., Kuze S., (2012), "Redox reaction of Sn-polyacrylate electrodes in aprotic Na cell", *Electrochemistry Communications*, 21, 65-68.
- [143] Wu L., Lu H., Xiao L., Qian J., Ai X., Yang H., Cao Y., (2014), "A tin (ii) sulfide–carbon anode material based on combined conversion and alloying reactions for sodium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 2(39), 16424-16428.
- [144] Ellis L. D., Hatchard T. D., Obrovac M. N., (2012), "Reversible insertion of sodium in tin", *Journal of the Electrochemical Society*, 159(11), A1801.
- [145] Dahbi M., Nakano T., Yabuuchi N., Ishikawa T., Kubota K., Fukunishi M., Shibahara S., Son J.-Y., Cui Y.-T., Oji H., (2014), "Sodium carboxymethyl cellulose as a potential binder for hard-carbon negative electrodes in sodium-ion batteries", *Electrochemistry communications*, 44, 66-69.
- [146] Zhang W., Dahbi M., Komaba S., (2016), "Polymer binder: a key component in negative electrodes for high-energy Na-ion batteries", *Current Opinion in Chemical Engineering*, 13, 36-44.
- [147] Huang S., Ren J., Liu R., Yue M., Huang Y., Yuan G., (2018), "The progress of novel binder as a non-ignorable part to improve the performance of Si-based anodes for Li-ion batteries", *International Journal of Energy Research*, 42(3), 919-935.
- [148] Bridel J.-S., Azais T., Morcrette M., Tarascon J.-M., Larcher D., (2010), "Key parameters governing the reversibility of Si/carbon/CMC electrodes for Li-ion batteries", *Chemistry of materials*, 22(3), 1229-1241.
- [149] Kovalenko I., Zdyrko B., Magasinski A., Hertzberg B., Milicev Z., Burtovyy R., Luzinov I., Yushin G., (2011), "A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries", *Science*, 334(6052), 75-79.
- [150] Tang K., Fu L., White R. J., Yu L., Titirici M. M., Antonietti M., Maier J., (2012), "Hollow carbon nanospheres with superior rate capability for sodium-based batteries", *Advanced Energy Materials*, 2(7), 873-877.

- [151] Park B.-I., Jang Y. H., Lee S. Y., Lee D.-K., (2018), "Mechanochemically synthesized SnS nanocrystals: Impact of nonstoichiometry on phase purity and solar cell performance", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(3), 3002-3009.
- [152] Kabouche S., Louafi Y., Bellal B., Trari M., (2017), "Electrochemical growth of SnS thin film: application to the photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light", *Applied Physics A*, 123(8), 1-8.
- [153] Gedi S., Reddy V. R. M., Kang J.-y., Jeon C.-W., (2017), "Impact of high temperature and short period annealing on SnS films deposited by E-beam evaporation", *Applied Surface Science*, 402, 463-468.
- [154] Jing J., Cao M., Wu C., Huang J., Lai J., Sun Y., Wang L., Shen Y., (2017), "Chemical bath deposition of SnS nanosheet thin films for FTO/SnS/CdS/Pt photocathode", *Journal of Alloys and Compounds*, 726, 720-728.
- [155] Wongcharoen N., Gaewdang T., (2017), "Influence of Annealing Temperature on the Properties of SnS Thin Films Prepared by Vacuum Thermal Evaporation. in *Materials Science Forum*", *Trans Tech Publ.*
- [156] Ortiz A., Alonso J., Garcia M., Toriz J., (1996), "Tin sulphide films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition", *Semiconductor science and technology*, 11(2), 243.
- [157] Ali S., Wang F., Iqbal M. Z., Shah H. U., Zafar S., (2017), "Hydrothermal synthesis, characterization and optical properties of SnS prismatic nanorods", *Materials Letters*, 206, 22-25.
- [158] Sall T., Soucase B. M., Mollar M., Sans J. A., (2017), "SnS thin films prepared by chemical spray pyrolysis at different substrate temperatures for photovoltaic applications", *Journal of Electronic Materials*, 46(3), 1714-1719.
- [159] Bhorde A., Pawbake A., Sharma P., Nair S., Funde A., Bankar P., More M., Jadkar S., (2018), "Solvothermal synthesis of tin sulfide (SnS) nanorods and investigation of its field emission properties", *Applied Physics A*, 124(2), 1-8.
- [160] Kumar A., Kuang Y., Liang Z., Sun X., (2020), "Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review", *Materials Today Nano*, 11, 100076.
- [161] Chen D., Shen G., Tang K., Lei S., Zheng H., Qian Y., (2004), "Microwave-assisted polyol synthesis of nanoscale SnS_x (x= 1, 2) flakes", *Journal of crystal growth*, 260(3-4), 469-474.
- [162] Patra C. R., Odani A., Pol V. G., Aurbach D., Gedanken A., (2007), "Microwave-assisted synthesis of tin sulfide nanoflakes and their electrochemical performance as Li-inserting materials", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(2), 186-194.

- [163] Zhu Y.-J. ,Chen F., (2014), "Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase", *Chemical reviews*, 114(12), 6462-6555.
- [164] Menéndez J., Arenillas A., Fidalgo B., Fernández Y., Zubizarreta L., Calvo E. G., Bermúdez J. M., (2010), "Microwave heating processes involving carbon materials", *Fuel Processing Technology*, 91(1), 1-8.
- [165] Blois M., Albonetti S., Dondi M., Martelli C., Baldi G., (2011), "Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles", *Journal of Nanoparticle Research*, 13(1), 127-138.
- [166] Tsuji M., Hashimoto M., Nishizawa Y., Kubokawa M., Tsuji T., (2005), "Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution", *Chemistry—A European Journal*, 11(2), 440-452.
- [167] Mohammadi E., Aliofkhazraei M., Hasanpoor M., Chipara M., (2018), "Hierarchical and complex ZnO nanostructures by microwave-assisted synthesis: morphologies, growth mechanism and classification", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 43(6), 475-541.
- [168] Ávila-Orta C., Cruz-Delgado V., Neira-Velázquez M., Hernández-Hernández E., Méndez-Padilla M., Medellín-Rodríguez F., (2009), "Surface modification of carbon nanotubes with ethylene glycol plasma", *Carbon*, 47(8), 1916-1921.
- [169] Liang Y., Zhang H., Yi B., Zhang Z., Tan Z., (2005), "Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes supported PtRu catalysts for proton exchange membrane fuel cells", *Carbon*, 43(15), 3144-3152.
- [170] Ruan B., Jacobi A. M., (2012), "Ultrasonication effects on thermal and rheological properties of carbon nanotube suspensions", *Nanoscale research letters*, 7(1), 1-14.
- [171] Xia C., Zhang F., Liang H., Alshareef H. N., (2017), "Layered SnS sodium ion battery anodes synthesized near room temperature", *Nano Research*, 10(12), 4368-4377.
- [172] Noroozi M., Zakaria A., Moksini M. M., Wahab Z. A., Abedini A., (2012), "Green formation of spherical and dendritic silver nanostructures under microwave irradiation without reducing agent", *International journal of molecular sciences*, 13(7), 8086-8096.
- [173] Liu Y., Hou D., Wang G., (2003), "Synthesis and characterization of SnS nanowires in cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB) aqueous solution", *Chemical physics letters*, 379(1-2), 67-73.
- [174] Luu T. H. T., Duong D. L., Lee T. H., Pham D. T., Sahoo R., Han G., Kim Y.-M., Lee Y. H., (2020), "Monodispersed SnS nanoparticles anchored on carbon nanotubes for high-retention sodium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 8(16), 7861-7869.

- [175] Chen S., Xing K., Wen J., Wen M., Wu Q., Cui Y., (2018), "Hierarchical assembly and superior sodium storage properties of a sea-sponge structured C/SnS@ C nanocomposite", *Journal of Materials Chemistry A*, 6(17), 7631-7638.
- [176] Cui J., Xu Z.-L., Yao S., Huang J., Huang J.-Q., Abouali S., Garakani M. A., Ning X., Kim J.-K., (2016), "Enhanced conversion reaction kinetics in low crystallinity SnO₂/CNT anodes for Na-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 4(28), 10964-10973.
- [177] Das D., Dutta R. K., (2015), "A novel method of synthesis of small band gap SnS nanorods and its efficient photocatalytic dye degradation", *Journal of colloid and interface science*, 457, 339-344.
- [178] Jiang S., Chen M., Wang X., Zeng P., Li Y., Liu H., Li X., Huang C., Shu H., Luo Z., (2019), "A tin disulfide nanosheet wrapped with interconnected carbon nanotube networks for application of lithium sulfur batteries", *Electrochimica Acta*, 313, 151-160.
- [179] Zong L., Yan L., Zhang S., Sun Q., Zhang Z., Ge L., Kang J., (2021), "Flexible SnS₂/CNTs/porous Cu tube textile anode for enhanced sodium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 396, 139243.
- [180] Li D., Dai L., Ren X., Ji F., Sun Q., Zhang Y., Ci L., (2021), "Foldable potassium-ion batteries enabled by free-standing and flexible SnS₂@ C nanofibers", *Energy & Environmental Science*, 14(1), 424-436.
- [181] Yuen C., Ku S., Choi P., Kan C., Tsang S., (2005), "Determining functional groups of commercially available ink-jet printing reactive dyes using infrared spectroscopy", *Research Journal of Textile and Apparel*.
- [182] Mukherjee A., Mitra P., (2015), "Structural and optical characteristics of SnS thin film prepared by SILAR", *Materials Science-Poland*, 33(4), 847-851.
- [183] Kul M., (2014), "Electrodeposited SnS film for photovoltaic applications", *Vacuum*, 107, 213-218.
- [184] Dar M., Govindarajan D., Dar G., (2021), "Comparing the electrochemical performance of bare SnS and Cr-doped SnS nanoparticles synthesized through solvothermal method", *Physics of the Solid State*, 63(9), 1343-1350.
- [185] Hadi Z. L., Chiad B. T., (2019), Investigation of Laser Grooving Process on Copper Tin Sulfite Thin Films. in *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing.
- [186] Cho E., Song K., Park M. H., Nam K. W., Kang Y. M., (2016), "SnS 3D flowers with superb kinetic properties for anodic use in next-generation sodium rechargeable batteries", *Small*, 12(18), 2510-2517.

- [187] Kavinkumar T. ,Manivannan S., (2016), "Synthesis, characterization and gas sensing properties of graphene oxide-multiwalled carbon nanotube composite", *Journal of Materials Science & Technology*, 32(7), 626-632.
- [188] Rojas J., Toro-Gonzalez M., Molina-Higgins M., Castano C., (2016), "Facile radiolytic synthesis of ruthenium nanoparticles on graphene oxide and carbon nanotubes", *Materials Science and Engineering: B*, 205, 28-35.
- [189] Zhang M., Song S., Liu Y., Hou Z., Tang W., Li S., (2021), "Microstructural Design of Necklace-Like Fe₃O₄/Multiwall Carbon Nanotube (MWCNT) Composites with Enhanced Microwave Absorption Performance", *Materials*, 14(17), 4783.
- [190] Jun L. Y., Yon L. S., Mubarak N., Yeo K. S., Khalid M., Bing C. H.,(2019) Comparison of drying method on acid-functionalized multi-walled carbon nanotube and their application for dye removal. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing.
- [191] Rahmam S., Mohamed N., Sufian S., (2014), "Effect of acid treatment on the multiwalled carbon nanotubes", *Materials Research Innovations*, 18(sup6), S6-196-S6-199.
- [192] Varga M., Izak T., Vretenar V., Kozak H., Holovsky J., Artemenko A., Hulman M., Skakalova V., Lee D. S., Kromka A., (2017), "Diamond/carbon nanotube composites: Raman, FTIR and XPS spectroscopic studies", *Carbon*, 111, 54-61.
- [193] Sing K. S., (1985), "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)", *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- [194] Elyassi M., Rashidi A., Hantehzadeh M. R., Elahi S. M., (2017), "Hydrogen storage behaviors by adsorption on multi-walled carbon nanotubes", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 27(1), 285-295.
- [195] Oktaviano H. S., Yamada K., Waki K., (2012), "Nano-drilled multiwalled carbon nanotubes: characterizations and application for LIB anode materials", *Journal of Materials Chemistry*, 22(48), 25167-25173.
- [196] Xiong Y., Wang Y., Jiang H., Yuan S., (2021), "MWCNT decorated rich N-doped porous carbon with tunable porosity for CO₂ capture", *Molecules*, 26(11), 3451.
- [197] Wang Y., Su D., Wang C., Wang G., (2013), "SnO₂@ MWCNT nanocomposite as a high capacity anode material for sodium-ion batteries", *Electrochemistry Communications*, 29, 8-11.
- [198] Fan Q., Zhang W., Duan J., Hong K., Xue L., Huang Y., (2015), "Effects of binders on electrochemical performance of nitrogen-doped carbon nanotube anode in sodium-ion battery", *Electrochimica Acta*, 174, 970-977.

- [199] Goonetilleke D., Pramudita J. C., Choucair M., Rawal A., Sharma N., (2016), "Sodium insertion/extraction from single-walled and multi-walled carbon nanotubes: The differences and similarities", *Journal of Power Sources*, 314, 102-108.
- [200] Chen Z., Wang T., Zhang M., Cao G., (2017), "A Phase-Separation Route to Synthesize Porous CNTs with Excellent Stability for Na⁺ Storage", *Small*, 13(22), 1604045.
- [201] Luo X.-F., Yang C.-H., Peng Y.-Y., Pu N.-W., Ger M.-D., Hsieh C.-T., Chang J.-K., (2015), "Graphene nanosheets, carbon nanotubes, graphite, and activated carbon as anode materials for sodium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 3(19), 10320-10326.
- [202] Zhang S., Yue L., Zhao H., Wang Z., Mi J., (2017), "Mwcnts wrapped flower-like SnS composite as anode material for sodium-ion battery", *Materials Letters*, 209, 212-215.
- [203] Xiong X., Yang C., Wang G., Lin Y., Ou X., Wang J.-H., Zhao B., Liu M., Lin Z., Huang K., (2017), "SnS nanoparticles electrostatically anchored on three-dimensional N-doped graphene as an active and durable anode for sodium-ion batteries", *Energy & Environmental Science*, 10(8), 1757-1763.
- [204] Chao D., Zhu C., Yang P., Xia X., Liu J., Wang J., Fan X., Savilov S. V., Lin J., Fan H. J., (2016), "Array of nanosheets render ultrafast and high-capacity Na-ion storage by tunable pseudocapacitance", *Nature communications*, 7(1), 1-8.
- [205] Wang G., Liu Z., Liu P., (2011), "Co₂SnO₄-multiwalled carbon nanotubes composite as a highly reversible anode material for lithium-ion batteries", *Electrochimica acta*, 56(25), 9515-9519.
- [206] Li T., Li H., Qin A., Wu H., Zhang D., Xu F., (2020), "Assembled NiS nanoneedles anode for Na-ion batteries: Enhanced the performance by organic hyperbranched polymer electrode additives", *Journal of Power Sources*, 451, 227796.
- [207] Zhao W., Ma X., Wang G., Long X., Li Y., Zhang W., Zhang P., (2018), "Carbon-coated CoP₃ nanocomposites as anode materials for high-performance sodium-ion batteries", *Applied Surface Science*, 445, 167-174.
- [208] Wang J., Polleux J., Lim J., Dunn B., (2007), "Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), 14925-14931.
- [209] Lindström H., Södergren S., Solbrand A., Rensmo H., Hjelm J., Hagfeldt A., Lindquist S.-E., (1997), "Li⁺ ion insertion in TiO₂ (anatase). 2. Voltammetry on nanoporous films", *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(39), 7717-7722.

- [210] Hu R., Zhu K., Ye K., Yan J., Wang Q., Cao D., Wang G., (2021), "Influence of potential range selection on the SnS@ C/rGO anodes in potassium ion battery", *Applied Surface Science*, 536, 147832.
- [211] Wang Y., Zhang Y., Shi J., Kong X., Cao X., Liang S., Cao G., Pan A., (2019), "Tin sulfide nanoparticles embedded in sulfur and nitrogen dual-doped mesoporous carbon fibers as high-performance anodes with battery-capacitive sodium storage", *Energy Storage Materials*, 18, 366-374.
- [212] Moez I., Jung H.-G., Lim H.-D., Chung K. Y., (2019), "Presodiation strategies and their effect on electrode–electrolyte interphases for high-performance electrodes for sodium-ion batteries", *ACS applied materials & interfaces*, 11(44), 41394-41401.
- [213] Xie F., Lu Y., Chen L., Hu Y.-S., (2021), "Recent Progress in Presodiation Technique for High-Performance Na-Ion Batteries", *Chinese Physics Letters*, 38(11), 118401.
- [214] Song Z., Zou K., Xiao X., Deng X., Li S., Hou H., Lou X., Zou G., Ji X., (2021), "Presodiation Strategies for the Promotion of Sodium-Based Energy Storage Systems", *Chemistry–A European Journal*, 27(65), 16082-16092.
- [215] Pathak C., Mandal M. K., Agarwala V., (2013), "Synthesis and characterization of zinc sulphide nanoparticles prepared by mechanochemical route", *Superlattices and Microstructures*, 58, 135-143.
- [216] Kaur N., Kaur S., Singh J., Rawat M., (2016), "A review on zinc sulphide nanoparticles: from synthesis, properties to applications", *J Bioelectron Nanotechnol*, 1(1), 1-5.
- [217] Ji W., Hu L., Hu X., Ding Y., Wen Z., (2019), "Nitrogen-doped carbon coating mesoporous ZnS nanospheres as high-performance anode material of sodium-ion batteries", *Materials Today Communications*, 19, 396-401.
- [218] Zhang R., Wang Y., Jia M., Xu J., Pan E., (2018), "One-pot hydrothermal synthesis of ZnS quantum dots/graphene hybrids as a dual anode for sodium ion and lithium ion batteries", *Applied Surface Science*, 437, 375-383.
- [219] Su D., Kretschmer K., Wang G., (2016), "Improved Electrochemical Performance of Na-Ion Batteries in Ether-Based Electrolytes: A Case Study of ZnS Nanospheres", *Advanced Energy Materials*, 6(2), 1501785.
- [220] Qin W., Li D., Zhang X., Yan D., Hu B., Pan L., (2016), "ZnS nanoparticles embedded in reduced graphene oxide as high performance anode material of sodium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 191, 435-443.
- [221] Navaneethan M., Archana J., Nisha K., Ponnusamy S., Arivanandhan M., Hayakawa Y., Muthamizhchelvan C., (2012), "Synthesis of wurtzite ZnS nanorods by microwave assisted chemical route", *Materials letters*, 66(1), 276-279.

- [222] Shahi A. K., Pandey B., Swarnkar R., Gopal R., (2011), "Surfactant assisted surface studies of zinc sulfide nanoparticles", *Applied surface science*, 257(23), 9846-9851.
- [223] Patel P. C., Srivastava N., Srivastava P., (2013), "Synthesis of wurtzite ZnS nanocrystals at low temperature", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(10), 4098-4104.
- [224] Haque M. A. ,Mahalakshmi S., (2015), "Triethanolamine-assisted synthesis of cadmium sulfide nanoclusters", *Research on Chemical Intermediates*, 41(8), 5205-5215.
- [225] Jia Z., Sun H., Gu Q., (2013), "Preparation of Ag nanoparticles with triethanolamine as reducing agent and their antibacterial property", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 419, 174-179.
- [226] Shin S. W., Kang S. R., Yun J. H., Moholkar A., Moon J.-H., Lee J. Y., Kim J. H., (2011), "Effect of different annealing conditions on the properties of chemically deposited ZnS thin films on ITO coated glass substrates", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(3), 856-863.
- [227] Sahraei R., Soheyli E., Faraji Z., (2018), "Hydrazine-assisted preparation of ZnS nanocrystals using N-acetyl-L-cysteine as capping agent", *Modern Physics Letters B*, 32(22), 1850254.
- [228] Kalasad M., Rabinal M., Mulimani B., (2009), "Ambient synthesis and characterization of high-quality CdSe quantum dots by an aqueous route", *Langmuir*, 25(21), 12729-12735.
- [229] La Porta F. A., Ferrer M. M., De Santana Y. V., Raubach C. W., Longo V. M., Sambrano J. R., Longo E., Andrés J., Li M. S., Varela J. A., (2013), "Synthesis of wurtzite ZnS nanoparticles using the microwave assisted solvothermal method", *Journal of Alloys and compounds*, 556, 153-159.
- [230] Xiong S., Xi B., Wang C., Xu D., Feng X., Zhu Z., Qian Y., (2007), "Tunable synthesis of various wurtzite ZnS architectural structures and their photocatalytic properties", *Advanced Functional Materials*, 17(15), 2728-2738.
- [231] Naskar M. K., Patra A., Chatterjee M., (2006), "Understanding the role of surfactants on the preparation of ZnS nanocrystals", *Journal of Colloid and Interface science*, 297(1), 271-275.
- [232] Cheng Y., Lin Z., Lü H., Zhang L., Yang B., (2014), "ZnS nanoparticles well dispersed in ethylene glycol: coordination control synthesis and application as nanocomposite optical coatings", *Nanotechnology*, 25(11), 115601.
- [233] Huang F. ,Banfield J. F., (2005), "Size-dependent phase transformation kinetics in nanocrystalline ZnS", *Journal of the American Chemical Society*, 127(12), 4523-4529.

- [234] Zhang Y. C., Wang G. Y., Hu X. Y., Chen W. W., (2006), "Solvothermal synthesis of uniform hexagonal-phase ZnS nanorods using a single-source molecular precursor", *Materials research bulletin*, 41(10), 1817-1824.
- [235] Fan A., Hou T., Sun X., Xie D., Li X., Zhang N., Guo J., Jin S., Zhou Y., Cai S., (2020), "One-pot hydrothermal synthesis of ZnS nanospheres anchored on 3D conductive MWCNTs networks as high-rate and cold-resistant anode materials for sodium-ion batteries", *ChemElectroChem*, 7(8), 1904-1913.
- [236] Cao Y., Wang S., Liu C., Li A., (2021), "Core-shell MWCNTs@ ZnS composite prepared by atomic layer deposition for high-performance lithium-ion batteries anode", *Journal of Materials Research*, 36(6), 1262-1271.
- [237] Shi Q., Chen K., Yu Z., Dai Z., Wang J., Chen Y., Ma L., Han R., Cao K., Tian F., (2022), "Three-dimensional crosslinked nano-structure via in-situ growth of carbon nanotubes/cobalt sulfide composites on porous carbon nanofibers for enhanced sodium storage", *Dalton Transactions*.
- [238] Li J., Yan D., Zhang X., Hou S., Lu T., Yao Y., Pan L., (2017), "ZnS nanoparticles decorated on nitrogen-doped porous carbon polyhedra: a promising anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 5(38), 20428-20438.
- [239] Zhang W., Huang Z., Zhou H., Li S., Wang C., Li H., Yan Z., Wang F., Kuang Y., (2020), "Facile synthesis of ZnS nanoparticles decorated on defective CNTs with excellent performances for lithium-ion batteries anode material", *Journal of Alloys and Compounds*, 816, 152633.
- [240] Yu Y., Chen G., Wang Q., Li Y., (2011), "Hierarchical architectures of porous ZnS-based microspheres by assembly of heterostructure nanoflakes: lateral oriented attachment mechanism and enhanced photocatalytic activity", *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3652-3660.
- [241] Iranmanesh P., Saeednia S., Nourzpoor M., (2015), "Characterization of ZnS nanoparticles synthesized by co-precipitation method", *Chinese Physics B*, 24(4), 046104.
- [242] Ghosh G., Naskar M. K., Patra A., Chatterjee M., (2006), "Synthesis and characterization of PVP-encapsulated ZnS nanoparticles", *Optical Materials*, 28(8-9), 1047-1053.
- [243] Wei F., Li G., Zhang Z., (2005), "Hydrothermal synthesis of spindle-like ZnS hollow nanostructures", *Materials research bulletin*, 40(8), 1402-1407.
- [244] Jing M., Chen Z., Li Z., Li F., Chen M., Zhou M., He B., Chen L., Hou Z., Chen X., (2018), "Facile synthesis of ZnS/N, S co-doped carbon composite from zinc metal complex for high-performance sodium-ion batteries", *ACS applied materials & interfaces*, 10(1), 704-712.

- [245] Balasubramanian K., Burghard M., (2005), "Chemically functionalized carbon nanotubes", *small*, 1(2), 180-192.
- [246] Feng Y., Zhang Y., Wei Y., Song X., Fu Y., Battaglia V. S., (2016), "A ZnS nanocrystal/reduced graphene oxide composite anode with enhanced electrochemical performances for lithium-ion batteries", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(44), 30630-30642.
- [247] Tian G., Song Y., Luo X., Zhao Z., Han F., Chen J., Huang H., Tang N., Dsoke S., (2021), "ZnS nanoparticles embedded in N-doped porous carbon xerogel as electrode materials for sodium-ion batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, 877, 160299.
- [248] Li J., Fu Y., Shi X., Xu Z., Zhang Z., (2017), "Urchinlike ZnS microspheres decorated with nitrogen-doped carbon: a superior anode material for lithium and sodium storage", *Chemistry—A European Journal*, 23(1), 157-166.
- [249] Hu L., Hu X., Lin Z., Wen Z., (2018), "3D Graphene Network Encapsulating Mesoporous ZnS Nanospheres as High-Performance Anode Material in Sodium-Ion Batteries", *ChemElectroChem*, 5(12), 1552-1558.
- [250] Lee S., Kim S., Gim J., Alfaruqi M. H., Kim S., Mathew V., Sambandam B., Hwang J., Kim J., (2022), "Ultra-small ZnS quantum dots embedded in N-doped carbon matrix for high-performance Li-ion battery anode", *Composites Part B: Engineering*, 231, 109548.
- [251] Tian G., Zhao Z., Sarapulova A., Das C., Zhu L., Liu S., Missiul A., Welter E., Maibach J., Dsoke S., (2019), "Understanding the Li-ion storage mechanism in a carbon composited zinc sulfide electrode", *Journal of Materials Chemistry A*, 7(26), 15640-15653.
- [252] Zhao Y., Zhang Z.-L., Ling X.-Y., Xu X.-J., Ma L.-F., Pang H., (2021), "Intercalation pseudocapacitance in ZnS@ C sheets composites for enhanced electrochemical energy storage", *Journal of Energy Storage*, 39, 102611.
- [253] Kim J.-S., Ahn H.-J., Ryu H.-S., Kim D.-J., Cho G.-B., Kim K.-W., Nam T.-H., Ahn J. H., (2008), "The discharge properties of Na/Ni₃S₂ cell at ambient temperature", *Journal of Power Sources*, 178(2), 852-856.
- [254] Wang J., Cao D., Yang G., Yang Y., Wang H., (2017), "Synthesis of NiS/carbon composites as anodes for high-performance sodium-ion batteries", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21(10), 3047-3055.
- [255] Bi R., Zeng C., Huang H., Wang X., Zhang L., (2018), "Metal–organic frameworks derived hollow NiS 2 spheres encased in graphene layers for enhanced sodium-ion storage", *Journal of Materials Chemistry A*, 6(29), 14077-14082.

- [256] Yu S. H. ,Yoshimura M., (2002), "Fabrication of Powders and Thin Films of Various Nickel Sulfides by Soft Solution-Processing Routes", *Advanced Functional Materials*, 12(4), 277-285.
- [257] Zhao X., Wang H.-E., Masse R. C., Cao J., Sui J., Li J., Cai W., Cao G., (2017), "Design of coherent anode materials with 0D Ni₃S₂ nanoparticles self-assembled on 3D interconnected carbon networks for fast and reversible sodium storage", *Journal of Materials Chemistry A*, 5(16), 7394-7402.
- [258] Bruce P. G., Scrosati B., Tarascon J. M., (2008), "Nanomaterials for rechargeable lithium batteries", *Angewandte Chemie International Edition*, 47(16), 2930-2946.
- [259] Zhao F., Gong Q., Traynor B., Zhang D., Li J., Ye H., Chen F., Han N., Wang Y., Sun X., (2016), "Stabilizing nickel sulfide nanoparticles with an ultrathin carbon layer for improved cycling performance in sodium ion batteries", *Nano Research*, 9(10), 3162-3170.
- [260] Zhang D., Sun W., Zhang Y., Dou Y., Jiang Y., Dou S. X., (2016), "Engineering hierarchical hollow nickel sulfide spheres for high-performance sodium storage", *Advanced Functional Materials*, 26(41), 7479-7485.
- [261] Maurin G., Serre C., Cooper A., Férey G., (2017), "The new age of MOFs and of their porous-related solids", *Chemical Society Reviews*, 46(11), 3104-3107.
- [262] Zhou H.-C., Long J. R., Yaghi O. M., (2012), "Introduction to metal–organic frameworks". *Journal*, **112**(Issue): 673-674.
- [263] Chen T., Liu X., Niu L., Gong Y., Li C., Xu S., Pan L., (2020), "Recent progress on metal–organic framework-derived materials for sodium-ion battery anodes", *Inorganic Chemistry Frontiers*, 7(3), 567-582.
- [264] Liu B., Shioyama H., Akita T., Xu Q., (2008), "Metal-organic framework as a template for porous carbon synthesis", *Journal of the American Chemical Society*, 130(16), 5390-5391.
- [265] Li Y., Xu Y., Yang W., Shen W., Xue H., Pang H., (2018), "MOF-derived metal oxide composites for advanced electrochemical energy storage", *Small*, 14(25), 1704435.
- [266] Zou G., Hou H., Ge P., Huang Z., Zhao G., Yin D., Ji X., (2018), "Metal–organic framework-derived materials for sodium energy storage", *Small*, 14(3), 1702648.
- [267] Feller R. K. ,Cheetham A. K., (2006), "Fe (III), Mn (II), Co (II), and Ni (II) 3, 4, 5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates; a new family of hybrid framework materials", *Solid state sciences*, 8(9), 1121-1125.
- [268] Zhu J., Chen F., Zhang Z., Li M., Yang Q., Yang Y., Bao Z., Ren Q., (2019), "M-Gallate (M= Ni, Co) metal–organic framework-derived Ni/C and

bimetallic Ni–Co/C catalysts for lignin conversion into monophenols", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(15), 12955-12963.

- [269] Cooper L., Hidalgo T., Gorman M., Lozano-Fernández T., Simón-Vázquez R., Olivier C., Guillou N., Serre C., Martineau C., Taulelle F., (2015), "A biocompatible porous Mg-gallate metal–organic framework as an antioxidant carrier", *Chemical communications*, 51(27), 5848-5851.
- [270] Shirley D. A., (1972), "High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold", *Physical Review B*, 5(12), 4709.
- [271] Guan B., Li Y., Yin B., Liu K., Wang D., Zhang H., Cheng C., (2017), "Synthesis of hierarchical NiS microflowers for high performance asymmetric supercapacitor", *Chemical Engineering Journal*, 308, 1165-1173.
- [272] Bommier C., Luo W., Gao W.-Y., Greaney A., Ma S., Ji X., (2014), "Predicting capacity of hard carbon anodes in sodium-ion batteries using porosity measurements", *Carbon*, 76, 165-174.
- [273] Haridas A. K., Kim H., Choi C.-H., Ahn H.-J., Ahn J.-H., (2021), "Simple design of an in situ generated iron sulfide/carbon heterostructure with N, S codoping for high performance lithium/sodium-ion batteries", *Applied Surface Science*, 554, 149587.
- [274] Wang L., Han Z., Zhao Q., Yao X., Zhu Y., Ma X., Wu S., Cao C., (2020), "Engineering yolk–shell P-doped NiS₂/C spheres via a MOF-template for high-performance sodium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 8(17), 8612-8619.
- [275] Yang J., Duan X., Guo W., Li D., Zhang H., Zheng W., (2014), "Electrochemical performances investigation of NiS/rGO composite as electrode material for supercapacitors", *Nano Energy*, 5, 74-81.
- [276] Zhu K., Liu G., Wang Y., Liu J., Li S., Yang L., Liu S., Wang H., Xie T., (2017), "Metal-Organic Frameworks derived novel hierarchical durian-like nickel sulfide (NiS₂) as an anode material for high-performance sodium-ion batteries", *Materials Letters*, 197, 180-183.
- [277] Chastain J. ,King Jr R. C., (1992), "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, 40, 221.
- [278] Nesbitt H., Legrand D., Bancroft G., (2000), "Interpretation of Ni2p XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators", *Physics and Chemistry of Minerals*, 27(5), 357-366.
- [279] Xu J., Zhang L., Xu G., Sun Z., Zhang C., Ma X., Qi C., Zhang L., Jia D., (2018), "Facile synthesis of NiS anchored carbon nanofibers for high-performance supercapacitors", *Applied Surface Science*, 434, 112-119.

- [280] Fan S., Huang S., Chen Y., Shang Y., Wang Y., Kong D., Pam M. E., Shi L., Lim Y. W., Shi Y., (2019), "Construction of complex NiS multi-shelled hollow structures with enhanced sodium storage", *Energy Storage Materials*, 23, 17-24.
- [281] Rufael T., Huntley D., Mullins D., Gland J., (1994), "Adsorption and reactions of benzenethiol on the Ni (111) surface", *The Journal of Physical Chemistry*, 98(49), 13022-13027.
- [282] Smart R. S. C., Skinner W. M., Gerson A. R., (1999), "XPS of sulphide mineral surfaces: metal-deficient, polysulphides, defects and elemental sulphur", *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 28(1), 101-105.
- [283] Van Der Heide H., Hemmel R., Van Bruggen C., Haas C., (1980), "X-ray photoelectron spectra of 3d transition metal pyrites", *Journal of Solid State Chemistry*, 33(1), 17-25.
- [284] Chen J., Wang X., Wang J., Lee P. S., (2016), "Sulfidation of NiMn-layered double hydroxides/graphene oxide composites toward supercapacitor electrodes with enhanced performance", *Advanced Energy Materials*, 6(5), 1501745.
- [285] Chen X., Wang X., Fang D., (2020), "A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials", *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28(12), 1048-1058.
- [286] Qu C., Zhang L., Meng W., Liang Z., Zhu B., Dang D., Dai S., Zhao B., Tabassum H., Gao S., (2018), "MOF-derived α -NiS nanorods on graphene as an electrode for high-energy-density supercapacitors", *Journal of materials chemistry A*, 6(9), 4003-4012.
- [287] Bardestani R., Patience G. S., Kaliaguine S., (2019), "Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781-2791.
- [288] Horváth G., Kawazoe K., (1983), "Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16(6), 470-475.
- [289] Pan Q., Xie J., Zhu T., Cao G., Zhao X., Zhang S., (2014), "Reduced graphene oxide-induced recrystallization of NiS nanorods to nanosheets and the improved Na-storage properties", *Inorganic chemistry*, 53(7), 3511-3518.
- [290] Liu Y., Zhang N., Yu C., Jiao L., Chen J., (2016), "MnFe₂O₄@ C nanofibers as high-performance anode for sodium-ion batteries", *Nano Letters*, 16(5), 3321-3328.

- [291] Park G. D., Cho J. S., Kang Y. C., (2015), "Sodium-ion storage properties of nickel sulfide hollow nanospheres/reduced graphene oxide composite powders prepared by a spray drying process and the nanoscale Kirkendall effect", *Nanoscale*, 7(40), 16781-16788.
- [292] Han S.-C., Kim H.-S., Song M.-S., Lee P. S., Lee J.-Y., Ahn H.-J., (2003), "Electrochemical properties of NiS as a cathode material for rechargeable lithium batteries prepared by mechanical alloying", *Journal of alloys and compounds*, 349(1-2), 290-296.
- [293] Friščić T., Mottillo C., Titi H. M., (2020), "Mechanochemistry for synthesis", *Angewandte Chemie*, 132(3), 1030-1041.
- [294] Yu S. H., Jin A., Huang X., Yang Y., Huang R., Brock J. D., Sung Y. E., Abruna H. D., (2018), "SnS/C nanocomposites for high-performance sodium ion battery anodes", *Rsc Advances*, 8(42), 23847-23853.
- [295] Pervez S. A., Kim D., Lee S. M., Doh C. H., Lee S., Farooq U., Saleem M., (2016), "Study of tin-sulphur-carbon nanocomposites based on electrically exploded tin as anode for sodium battery", *Journal of Power Sources*, 315, 218-223.
- [296] Fang Z., Wang Q., Wang X., Fan F., Wang C., Zhang X., (2013), "Uniform hierarchical SnS microspheres: solvothermal synthesis and lithium ion storage performance", *Materials Research Bulletin*, 48(11), 4935-4941.
- [297] Zhang S., Zhao H., Wu M., Yue L., Mi J., (2018), "One-pot solvothermal synthesis 2D SnS₂/CNTs hybrid as a superior anode material for sodium-ion batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, 737, 92-98.
- [298] Qin B., Zhang H., Diemant T., Dou X., Geiger D., Behm R. J., Kaiser U., Varzi A., Passerini S., (2019), "Exploring SnS nanoparticles interpenetrated with high concentration nitrogen-doped-carbon as anodes for sodium ion batteries", *Electrochimica Acta*, 296, 806-813.
- [299] Thangavel R., Samuthira Pandian A., Ramasamy H. V., Lee Y.-S., (2017), "Rapidly synthesized, few-layered pseudocapacitive SnS₂ anode for high-power sodium ion batteries", *ACS applied materials & interfaces*, 9(46), 40187-40196.
- [300] Jia H., Chen C., Oladele O., Tang Y., Li G., Zhang X., Yan F., (2018), "Cobalt doping of tin disulfide/reduced graphene oxide nanocomposites for enhanced pseudocapacitive sodium-ion storage", *Communications Chemistry*, 1(1), 1-12.
- [301] Varma R. S., (2007), "“Greener” chemical syntheses using mechanochemical mixing or microwave and ultrasound irradiation", *Green Chemistry Letters and Reviews*, 1(1), 37-45.

- [302] Yang K., Guo Q., Li H., Hao X., Ma Y., Yang M., Zhai T., Savilov S. V., Lunin V. V., Xia H., (2018), "Highly efficient sol-gel synthesis for ZnS@ N, S co-doped carbon nanosheets with embedded heterostructure for sodium ion batteries", *Journal of Power Sources*, 402, 340-344.
- [303] Hu H., Wang X., Liu F., Wang J., Xu C., (2011), "Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nanosheets–zinc sulfide nanocomposites: Optical and photocatalytic properties", *Synthetic Metals*, 161(5-6), 404-410.
- [304] Ravichandran D., Wharton T., Devan B., Korenstein R., Tustison R., Komarneni S., (2011), "Microwave mediated synthesis of ZnS spherical nanoparticles for IR optical ceramics", *Window and Dome Technologies and Materials XII*, SPIE.
- [305] Aydogdu A., Sumnu G., Sahin S., (2019), "Fabrication of gallic acid loaded Hydroxypropyl methylcellulose nanofibers by electrospinning technique as active packaging material", *Carbohydrate polymers*, 208, 241-250.
- [306] Fan S., Huang S. Z., Chen Y. X., Shang Y., Wang Y., Kong D. Z., Pam M. E., Shi L. L., Lim Y. W., Shi Y. M., Yang H. Y., (2019), "Construction of complex NiS multi-shelled hollow structures with enhanced sodium storage", *Energy Storage Materials*, 23, 17-24.
- [307] Zhu K. J., Liu G., Wang Y. J., Liu J., Li S. T., Yang L. Y., Liu S. L., Wang H., Xie T., (2017), "Metal-Organic Frameworks derived novel hierarchical durian-like nickel sulfide (NiS₂) as an anode material for high-performance sodium-ion batteries", *Materials Letters*, 197, 180-183.
- [308] Li J., Li J., Yan D., Hou S., Xu X., Lu T., Yao Y., Mai W., Pan L., (2018), "Design of pomegranate-like clusters with NiS₂ nanoparticles anchored on nitrogen-doped porous carbon for improved sodium ion storage performance", *Journal of Materials Chemistry A*, 6(15), 6595-6605.
- [309] Shuang W., Huang H., Kong L. J., Zhong M., Li A., Wang D. H., Xu Y. H., Bu X. H., (2019), "Nitrogen-doped carbon shell-confined Ni₃S₂ composite nanosheets derived from Ni-MOF for high performance sodium-ion battery anodes", *Nano Energy*, 62, 154-163.
- [310] Xu S. K., Li Z. Q., Chu K. N., Yao G., Xu Y., Niu P., Yang Y., Chen Q. W., Zheng F. C., (2021), "Construction of NiS Nanosheets Anchored on the Inner Surface of Nitrogen-Doped Hollow Carbon Matrixes with Enhanced Sodium and Potassium Storage Performances", *Acs Applied Energy Materials*, 4(1), 662-670.

ÖZGEÇMİŞ

1999 yılında başladığı Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü 2004 yılında tamamladı. 2011 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2014 yılında ise, Kimya Mühendisliği bölümünde doktora başladı. 2004 yılından bu yana özel sektörde genel olarak “Kalite Güvence, İş Sağlığı ve Güvenliği ve Üretim” bölümlerinde farklı kademelerde görevler üstlenmiştir.



EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Dogrusoz M., Demir-Cakan R., (2020) “Mechanochemical Synthesis of SnS anodes for sodium-ion batteries”, International Journal of Energy Research, 44 (13), 10809-10820.

Dogrusoz M., Devic T., Ahsen AS., Demir-Cakan R., (2021), “ Gallic acid based MOF derived NiS/C anode for sodium-ion batteries”, Sustainable Energy and Fuels, 5, 3363-3372.

