

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

**BİYOATIKLARDAN KARBON SENTEZİ VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülbike YALDIZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

ŞUBAT 2023

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

**BİYOATIKLARDAN KARBON SENTEZİ VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülbike YALDIZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Mehmet Oğuz GÜLER

ŞUBAT 2023

Gölbike YALDIZ tarafından hazırlanan “Biyotatıklardan Karbon Sentezi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 17.02.2023 tarihinde aşğıdaki jüri tarafından oy birliğı/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliğı Anabilim Dalı Yüksek Lisans teziolarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Hatem AKBULUT**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Miraç ALAF**
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Biyoatıklardan Karbon Sentezi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, etik kurul onay belgesi aldığımı (etik onayı gerekmiyorsa bu cümle metinden çıkartılır), çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(17/02/2023).

(imza)

Gülbike YALDIZ





Sevgili aileme



TEŞEKKÜR

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

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

Tez çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, anlayışlarını esirgemeyen değerli hocalarım Aslıhan GÜLER, Deniz KURUAHMET, Hatice GÜNGÖR, M. Mahmut SİNGİL ve Sıdıka YILDIRIM'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımı yaparken benden manevi desteğini esirgemeyen ve tezime katkıları bulunan değerli arkadaşım Ayşenur Özcan'a teşekkür ederim.

Her koşulda beni maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan sevgili annem, babam ve kardeşime teşekkür ederim.

Gülbike YALDIZ



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Pil Enerji Depolama Sistemleri	3
2. SODYUM İYON PİLLER.....	7
2.1. Giriş	7
2.2. Sodyum İyon Piller İçin Temel Kavramlar	8
2.3. Sodyum İyon Piller İçin Temel Performans Parametreleri	9
2.4. Sodyum İyon Pillerin Çalışma Prensibi	11
2.5. Sodyum İyon Piller İçin Katot Malzemeler	12
2.5.1. Katmanlı sodyum geçiş metal oksitler	13
2.5.2. Polianyonik bileşikler	15
2.5.2.1. Fosfatlar	15
2.5.2.2. Pirofosfatlar	16
2.5.2.3. Florofosfatlar	16
2.5.2.4. Sülfatlar	16
2.5.3. Prusya mavisi analogları	17
2.5.4. Organik bileşikler	17
2.6. Sodyum İyon Piller İçin Anot Malzemeler	17
2.6.1. Karbon esaslı anot malzemeler	18
2.6.2. Metal oksit anot malzemeler	20
2.6.2.1. Demir oksit (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) anot malzemeler	20
2.6.2.2. Kobalt oksitler (Co_3O_4) anot malzemeleri	21
2.6.2.3. Kalay bazlı oksit anot malzemeler	21
2.6.3. Geçiş metal sülfür esaslı anot malzemeler	21
2.6.4. Alaşım esaslı anot malzemeler	22
2.6.5. Organik bileşikler	22
2.7. Elektrolit	22
2.8. Bağlayıcı	25
3. SERT KARBONLAR	27
3.1. Sert Karbonlarla İlgili Tanım ve Terminoloji	27
3.2. Sert Karbonların Yapısı	28
3.3. Sert Karbon Oluşumu: Karbonizasyon Süreci	30
3.4. Sert Karbonların Sodyum Depolama Modelleri	32

3.5. Sert Karbon Anotlar Üzerindeki Katı Elektrolit Ara Fazı	34
3.6. Bioatıktlardan Sert Karbon Üretimi	35
3.6.1. Piroliz (Karbonizasyon).....	37
3.6.2. Aktivasyon.....	39
3.6.2.1. Fiziksel aktivasyon.....	39
3.6.2.2. Kimyasal aktivasyon.....	40
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
4.1. Genel Bakış	43
4.2. Numune Hazırlama.....	44
4.3. Numune Karakterizasyonu	44
4.3.1. X-ışını kırınımı (XRD).....	45
4.3.2. Raman spektroskopisi.....	46
4.3.3. Brunauer emmett-teller ölçümleri (BET)	47
4.3.4. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM)	47
4.4. Elektrot Hazırlığı ve Pillerin Montajı.....	48
4.4.1. Anot için çamur hazırlama	48
4.4.2. Katot için sodyum elektrotlarının hazırlanması	48
4.4.3. Elektrolit hazırlığı.....	48
4.4.4. Yarım hücre montajı.....	48
4.5. Elektrokimyasal Ölçümler.....	49
4.5.1. Çevrimsel voltametri (CV).....	49
4.5.2. Galvanostatik şarj/deşarj	51
4.5.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi.....	52
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	55
5.1. X-ışınları Difraksiyon Analizi (XRD).....	55
5.2. FE-SEM (Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu) Analizi.....	55
5.3. Raman Analizi	56
5.4. Elektrokimyasal Testler.....	57
6. GENEL SONUÇ VE ÖNERİLER.....	61
KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	75

KISALTMALAR

BET	: Brunauer-Emmett-Teller
CV	: Çevrimsel voltametri
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektrosopi
FESEM	: Taramalı elektron mikroskobu
HTT	: Isıl işlem sıcaklığı
H₃PO₄	: Fosforik asit
ICE	: Coulomb verimliliği
LİP	: Lityum iyon pil
LiPF₆	: Lityum heksaflorofosfat
NMP	: N-methyl-pyrrolidone
PVDF	: Poliviniliden diflorür
SEI	: Katı elektrolit arayüzeyi
SİP	: Sodyum iyon pil
TEM	: Transmisyon elektron mikroskobu
XRD	: X-ışınları difraksiyonu



SİMGELER

Å	: Angstrom
I	: Akım
D	: Difüzyon katsayısı
F	: Fraday sabiti [C/mol]
R	: Direnç [Ohm]
V	: Potansiyel
Q _t	: Teorik özgül kapasite
Z	: Empedans



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1. Sodyum ve Lityum için fizikokimyasal özellikler [17].	5
Tablo 2.1. Sodyum iyon pil elektrolitleri için kullanılan Na-tuzları [82].	24
Tablo 2.2. Sodyum iyon pil elektrolitleri için yaygın olarak kullanılan çözücüler ve katkı maddeleri. T_m , T_b , T_f , h , 3 ve AN/DN sırasıyla erime noktası, kaynama noktası, parlama noktası, viskozite, dielektrik sabiti ve alıcı ve verici sayıları anlamına gelir [82].	24
Tablo 3.1. Farklı kurutulmuş karbon kaynaklarındaki ana bağlayıcı bileşeninin yanı sıra selüloz ve ana bağlayıcı miktarı [85].	37
Tablo 5.1. Sert karbona ait çevrim sonrası spesifik deşarj ve kapasite korunum değerleri.....	58
Tablo 5.2. Çevrim öncesi ve 250 döngü sonrası sert karbon yarı hücre için R_s , R_{ct} ve Na^+ difüzyon katsayısı (D_{Na^+}) değerleri.	60



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. a) 1965 ile 2015 yılları arasında dünya enerji tüketimi b) Birincil enerji tüketimi [2].	1
Şekil 1.2. Zaman içinde lityum talebi ve bulunabilirliği ve bazı EV'ler, HEV'ler ve PHEV'ler [1].	4
Şekil 2.1. Bir sodyum iyon pilde katman istifleme düzenlemesinin gösterimi [19].	9
Şekil 2.2. SİB'ler için pil bileşenlerinin ve elektrik depolama mekanizmalarının şematik gösterimleri [3].	11
Şekil 2.3. Mevcut SİB'lerdeki katot malzemeleri ve karşılık gelen elektrokimyasal performansları [3].	13
Şekil 2.4. Na – Me – O katmanlı malzemelerin kategorileri, kenar paylaşımlı MeO ₆ oktahedra tabakaları ve sodyum ekstraksiyonu ile indüklenen faz geçiş süreçleri [3].	15
Şekil 2.5. Şekil 2.5. Kristal yapıları: olivin NaMPO ₄ (a), NASICONNa ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ (b), triclinic Na ₂ MP ₂ O ₇ (c), ortorombik Na ₂ MP ₂ O ₇ (d), ortorombik Na ₄ M ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ (e), ortorombik Na ₂ MPO ₄ F (g) ve tetragonal Na ₃ M ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ (M = geçiş metali) (h) [3].	16
Şekil 2.6. Prusya mavisi analoglarının çerçevesi [46].	17
Şekil 2.7. Mevcut SİB'lerdeki anot malzemeleri ve karşılık gelen elektrokimyasal performanslar [3].	18
Şekil 2.8. Elektrokimyasal aktivite eksikliği gösteren Na / C (grafit) hücre. Elektrolit 3: 7 EC: 1 M NaClO ₄ ile EMC idi [12].	19
Şekil 2.9. (a) grafit, (b) camı karbon ve (c) sert karbon [12].	19
Şekil 2.10. Na / C (karbon (grafitik olmayan)) voltaj profilleri numara 1 ve numara 4. Elektrolit 3: 7 EC: 1 M NaClO ₄ ile EMC idi [12].	20
Şekil 2.11. Mevcut SİB'lerde son zamanlarda kullanılan elektrolitler [15].	23
Şekil 2.12. Mevcut SİB'ler için bağlayıcılar üzerine son araştırmalarda ilerleme [15].	25
Şekil 3.1. Yayın yılı ile birlikte sert karbonun (atomik) yapısının bir dizi model/şema/illüstrasyon. (a) Franklin, (b) Ban ve diğerleri, (c) Townsend ve diğerleri, d) Terzyk ve diğerleri [85].	30
Şekil 3.2. Sodyum depolama modellerinin bir şeması: (a) "ara doldurma" modeli; (b) "adsorpsiyon-interkalasyon" modeli; (c) "adsorpsiyon-doldurma" modeli ve (d) "üç aşamalı" model [84].	33
Şekil 3.3. Karbonlu Bir Malzemenin Tipik Karbonizasyon Şeması [114].	38
Şekil 4.1. Bu tez çalışmasının genel prosedürü.	43
Şekil 4.2. Malzeme sentez süreçleri.	44
Şekil 4.3. Bragg kırınımının gösterimi [116].	45
Şekil 4.4. Rayleigh saçılması, Stokes ve Anti-Stokes Raman saçılması ile ilgili durumları gösteren enerji seviyesi diyagramı [116].	46
Şekil 4.5. Yarım hücre montajının şematik gösterimi [3].	49
Şekil 4.6. CV Uyarma Sinyali [120].	50

Şekil 4.7. Tek elektronlu oksidasyon-redüksiyonun voltamogramı [120].	50
Şekil 4.8. Tekrarlanan GCPL: (a) akım uyarma grafiği ve (b) karşılık gelen voltaj değişimi [50].	52
Şekil 4.9. (a) Basit eşdeğer devre ve (b) Empedans vektörlü Nyquist grafiği [117].	53
Şekil 4.10. RC paralel elemanlı eşdeğer devre için Bode Grafikleri [50].	54
Şekil 5.1. 800 °C'de karbonize edilmiş sert karbonun XRD deseni.	55
Şekil 5.2. Farklı büyütme ölçeklerinde sert karbonun FESEM görüntüleri.	56
Şekil 5.3. Fındık kabuğunun pirolizi ile sentezlenen sert karbonun Raman spektrumu	57
Şekil 5.4. Üretilen sert karbonun CV analiz eğrileri.	57
Şekil 5.5. Sert karbona ait 250 çevrim gerçekleştirilen a) galvanostatik şarj-deşarj analizi ve b) çevrim sayısı spesifik kapasite eğrisi	58
Şekil 5.6. Sert karbona ait yarı hücresinin çevrim öncesi ve 250 çevrim sonunda (a) EIS analizleri b) Z_{reel} ile $\omega^{-1/2}$ grafikleri arasındaki ilişki	59



BİYOATIKLARDAN KARBON SENTEZİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Fosil yakıtların tükenmesi, elektrik enerjisi depolama sistemlerine olan ihtiyacı son derece önemli hale getirmiştir. Kesintili yenilenebilir enerji kaynaklarının (rüzgâr, güneş ve dalga gibi) yoğun olmadığı saatlerde sürekli bir enerji akışı sağlayarak elektrik enerjisi şebekesini stabilize etmek için verimli bir enerji depolama sistemi çok önemlidir. Elektriksel enerji depolama teknolojisinin geliştirilmesinde en çok odaklanılan, pillerdir. Piller şu anda diğer enerji depolama teknolojilerine kıyasla en geniş uygulama alanına sahiptir. Lityum iyon pillerde kullanılan hammaddelerin hızla artan maliyeti, son zamanlarda araştırmacıları farklı pil teknolojilerine yönlendirmiştir. Sodyum iyon piller düşük maliyeti, doğada bol miktarda bulunması ve çevre dostu olması nedeniyle lityum iyon pillere alternatif olarak kabul edilmektedir. Pillerde kullanılan negatif elektrotta, karbon bazlı malzemeler her zaman alkali iyon piller için temel bir rol oynamıştır. Düşük maliyet ve yüksek spesifik kapasite gibi avantajları nedeniyle sert karbon, sodyum iyon piller için önemli bir aday olarak görülmektedir. Ayrıca sert karbonun yenilenebilir biyo-kaynaklardan elde edilebilmesi maliyeti düşürdüğü için büyük ölçekli üretim ve ticarileştirilme açısından büyük avantaj sağlamaktadır.

Bu tez çalışmada, sodyum iyon pillerde kullanılan anot malzemesi için biyokütle atıklarından yeni karbon anot elektrot geliştirilmiştir. Sakarya ilinde bol bulunması, düşük maliyeti ve sürdürülebilirlikleri nedeniyle ekonomik açıdan önemli tarımsal bir ürün olan fındık kabuğu biyokütle atığı kullanılmıştır. İlk olarak, H_3PO_4 ile ön işleme tabii tutulan fındık kabuğunun karbonizasyonu yoluyla sentezlenen yeni sert karbon malzemenin morfolojik, kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu karbon malzemelerin yapısı, dokusu ve bileşimi, X-ışını kırınımı (XRD) analizi, Raman spektrometresi, alan emilimsiyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) analizi kullanılarak incelenmiştir. Oluşturulan anodun elektrokimyasal performansı ise galvanostatik şarj-deşarj, çevrimsel voltametri (CV) ve empedans analizleri kullanılarak incelenmiştir. Sonuç olarak, elektrot 0,5C'lik bir akım yoğunluğunda 250 çevrim sonra 247.6 mAh g⁻¹'e varan tersinir kapasite değeri ve %74.7'lik kapasite korunumu göstermektedir. Düşük maliyetli ve sürdürülebilir kaynağa sahip fındık kabuğu biyokütlesi, kolay ve uygun fiyatlı sentez prosedürleriyle birleştirildiğinde, sodyum iyon piller için umut verici bir ham madde olarak görülmektedir.



CARBON SYNTHESIS FROM BIOATOMIC AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

SUMMARY

The depletion of fossil fuels has made the need for electrical energy storage systems extremely important. Since intermittent energy consumption (such as wind, solar, and wave) is not intense, an efficient energy storage system is very important to stabilize the electrical energy grid by releasing uninterrupted energy. Much of the focus on improving electric storage technology has been on battery storage. Batteries currently have the widest application area compared to other energy storage technologies. The type and number of battery storage applications are constantly expanding, mainly in the areas of electric and electric hybrid vehicles, grid energy storage, portable electronics, and the storage of electrical energy produced by renewable sources such as wind and solar generators. A battery essentially consists of one or more electrochemical cells containing a positive electrode (cathode), a negative electrode (anode), a separator, and an electrolyte medium (ion conductor). During battery operation, electron migration through an electronic conductor (electrodes) is accompanied by ion migration in the opposite direction from an ionic conductor (electrolyte), maintaining electro-neutrality. Batteries are divided into primary and secondary batteries according to the reversibility of chemical reactions. Primary batteries, also known as dry cells, are batteries that cannot be recharged when the chemical energy in them is exhausted. There are many types, especially lithium batteries, alkaline batteries and zinc batteries. Secondary batteries are rechargeable batteries that store chemical energy and convert chemical energy into electrical energy when needed. Secondary batteries are used in portable electronic and electrical devices, etc. appears in many fields. There are many types such as nickel cadmium, nickel metalhydride, lithium ion, lithium polymer.

The rapidly increasing cost of raw materials used in lithium-ion batteries has recently led researchers to different battery technologies. Sodium-ion batteries are considered an alternative to lithium-ion batteries due to their low cost, abundance in nature, and environmental friendliness. At the same time, the working principle of sodium-ion batteries is very similar to lithium-ion. A sodium ion battery consists of two sodium insertion materials, the negative (anode) and positive (cathode) electrodes, divided by the separator, and a sodium salt electrolyte. The sodium-ion battery is used sodium ions as charge carriers, which can move reversibly between the cathode and anode via the electrolyte as a pure ionic conductor between the electrodes during discharge and charging. During the discharge process, electrons are released from the anode, causing the oxidation reaction, and transferred to the cathode, where reducing chemical reactions take place, via the external circuit. The reverse transfer of electrons takes place during the charging process. The electrolyte has high ionic conductivity and low electrical conductivity, which acts as an insulator for electrons and plays the main role as a transport medium between anode and cathode for alkaline ions. In a complete battery cell, the cathode plays an important role both in terms of electrochemical

performance and overall cost of manufacture for advanced commercial products. Therefore, the development of promising cathode materials for SIP technology is crucial. So far, high-performance cathode materials have been used in layered systems of types O3 and P2, as well as polyanionic compounds, Prussian blue analogues, organic compounds, etc. is shown.

In the negative electrode used in batteries, carbon-based materials have always played a fundamental role in alkali-ion batteries. Due to its advantages such as low cost and high specific capacity, hard carbon is seen as an essential candidate for sodium-ion batteries. Hard carbons, as the name suggests, offer a significant degree of mechanical stiffness. It is often found in the structural properties of these materials that retain a high degree of precursor morphology. Hard carbons are generally obtained by precursors that do not allow the formation of graphite structures even after high-temperature processing, presenting a strongly cross-linked structure, and giving the end product an isotropic structure. In addition, the availability of hard carbon from renewable bio-resources provides a great advantage in terms of large-scale production and commercialization, as it reduces the cost.

According to the literature, hard carbon materials derived from different biomasses offer specific capacities ranging from 100 mAh g⁻¹ to 350 mAh g⁻¹ at low current densities. Compared to commercial precursors such as glucose, sucrose, and polymers, biomass waste can represent an ideal carbon source. Indeed, various biomass wastes such as banana peels, pomelo peels, rice hulls, ox horns, and peanut shells have been investigated. Of course, biomass waste is not a pure chemical. In fact, it consists of several components but is usually free if not subsidized (disposal of industrial biowaste often carries additional costs). In general, the main component of plant-derived biomass is cellulose. Cellulose molecules align to form microfibrils, which are themselves aligned and attached to macro fibrils by a matrix of hemicellulose, pectin, or lignin. Consequently, cellulose-based biomass can be simplified into three subclasses pectin, hemicellulose, and lignin-based materials. Thus, a comparative study was conducted between hard carbons obtained from waste materials belonging to three different subclasses: peanut shells (lignin-based), corncob (hemicellulose-based), and apples (pectin-based).

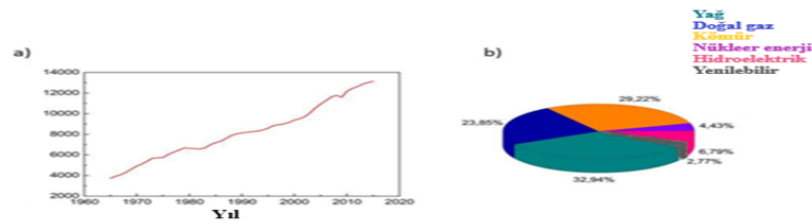
In this thesis, a new carbon anode electrode was developed from biomass waste for the anode material used in sodium ion batteries. Hazelnut shell biomass waste, which is an economically important agricultural product due to its abundance, low cost and sustainability in Sakarya province, was used. First, the morphological, chemical and electrochemical properties of the new hard carbon material synthesized by carbonization of hazelnut shell pretreated with H₃PO₄ were investigated. The structure, texture and composition of these carbon materials have been studied using X-ray diffraction (XRD) analysis, Raman spectrometry, and field emission scanning electron microscopy (FESEM) analysis. The electrochemical performance of the formed anode was investigated using galvanostatic charge-discharge, CV and impedance analyses.

This thesis study provides a new idea for the high-value functional use of biomass waste. In the present study, hazelnut shells were finely ground and pretreated with H_3PO_4 and then heat treated at $800\text{ }^\circ\text{C}$ in an inert atmosphere. The electrochemical performance of electrodes made of hard carbon obtained from hazelnut shells was investigated in Na cells. This concept will guide the design and synthesis of carbons for the latest generation of advanced sodium-ion batteries. This resource-rich and low-cost carbon material for sodium-ion batteries are easily prepared from biomass by direct carbonization at $800\text{ }^\circ\text{C}$. Thanks to the large micropores, the hard carbon electrodes from the hazelnut shell offer a high reversible capacity of 247.6 mAh g^{-1} , which is almost stable even after 250 cycles, together with excellent cycling performance. Hard carbons derived by H_3PO_4 pretreatment of hazelnut shells have a greater number of active sites to store Na ions; these may be defects and/or voids in the hard carbon as prepared. As a result, the anode electrode offers a high reversible capacity of 247.6 mAh g^{-1} even after long cycles between samples prepared here. Low-cost and sustainably sourced nutshell biomass, combined with easy and affordable synthesis procedures, is seen as a promising raw material for sodium-ion batteries.

1. GİRİŞ

Enerji, insan uygarlığının ilerlemesini destekleyen en önemli temellerden biridir. İlk sanayi devriminden bu yana, insan toplumunun enerjiye bağımlılığı giderek artmaktadır. Şu anda petrol, kömür gibi fosil yakıtlar ana enerji kaynağını sağlamaktadır [1]. Yaygın olarak küresel ısınma olarak bilinen ve sera gazı emisyonlarının (karbondioksit, metan, azot oksit ve florlu gazlar gibi) neden olduğu iklim değişikliği ve birincil güç kaynağı olan fosil yakıtların tükenmesiyle karşı karşıya kalınmaktadır. Şekil 1.1’de dünya enerji tüketimi ve birincil enerji tüketimi gösterilmiştir [2]. Bu durum, insan toplumlarının en önemli sorunlarından biri haline gelmektedir [1,3-4].

Paris İklim Anlaşması, bu yüzyılda küresel sıcaklık artışını endüstri öncesi seviyelerin 2°C çok altında tutarak, tehlikeli iklim değişikliğinden kaçınmak için küresel bir eylem planı ortaya koymuştur [3]. Günümüzde bu amaca ulaşmak için dünya çapında çözüm bulma yarışı vardır. Daha iyi güneş panelleri, rüzgar türbinleri, fotovoltaiik hücreler vb. gibi sürdürülebilir enerji elde etme teknolojisi son yıllarda hızlı bir ilerleme kaydetmiştir [5,6]. Bununla birlikte, bu teknolojilerin şebekeye yerleştirilmesi, verimli enerji depolama sistemlerinin entegrasyonunu gerektirmektedir [7].



Şekil 1.1. a) 1965 ile 2015 yılları arasında dünya enerji tüketimi b) Birincil enerji tüketimi [2].

Enerji depolama ister elektrik hizmetleri ister endüstriyel uygulamalar olsun, endüstrinin en karmaşık ve zorlu konusu olmuştur. Yeni ve gelişen uygulamalar, elektrikli ve elektrikli hibrit araçlar, elektrik hizmeti depolama, taşınabilir elektronikler ve güneş veya rüzgâr jeneratörleri gibi yenilenebilir enerji kaynakları tarafından

Üretilen elektrik enerjisinin depolanması alanlarında görülmektedir. Verimli enerji depolamaya olan sürekli ihtiyaç, güvenilirlik, üretkenlik ve yenilenebilir enerji kullanımı vaat eden yeni teknolojilerin ortaya çıkmasına neden oldu. Enerji depolama, arzdaki dalgalanmaları dengeleyebilir ve sürekli artan elektrik talebini karşılayabilir. Depolama, yoğun olmayan dönemlerde enerji üretmek için kullanılabilirdiğinden birincil üretimi tamamlamak için de kullanılabilir ve üretilen bu enerji, yedek güç olarak depolanabilir. Depolama, kaynakları etkin bir şekilde yönetmek için elektrik tedarik ağında çok işlevli bir rol oynamaktadır.

- a) Enerji depolama, kamu hizmet sektöründe bir üretim kaynağı olarak kullanıldığında işletme maliyetlerinde veya sermaye harcamalarında bir azalma sağılayabilir.
- b) Yenilenebilir kaynaklarla birlikte kullanıldığında, enerji depolama, bu üretimi tepe yük talebiyle çakıştırarak fotovoltatik ve rüzgarla üretilen elektriğın kullanılabilirliğini artırabilir. Enerji depolama, rüzgâr ve güneş enerjisinin elektrik şebekesine dahil edilmesini kolaylaştırabilir.
- c) Enerji depolama, mevcut iletim ve dağıtım ekipmanını artırabilir ve pahalı Ar-Ge ilavelerine olan ihtiyacı ortadan kaldıracaktır. Enerji depolama, pik iletim hatlarındaki yükü azaltmak için kullanılabilir. Bu nedenle, bazı iletim ve dağıtım faydalarını özetlemek, (a) yeni iletim hatlarının, transformatörlerin, kapasitör bankalarının, trafo merkezlerinin inşasının ertelenmesi veya müteakip yükseltmeleridir (b) olası sistem çökmesini önleyen iletim hattı kararlılığı (c) müşteri ekipmanının korunmasıyla sonuçlanacak hizmetin g kalitesinin arttırılması.
- d) Enerji depolama, kesintisiz güç kaynağı birimi olarak hizmet verdiğı bağımsız uygulamalarda uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Enerji depolama, kesintisiz güç kaynağı birimleri temel olarak yedek g için kullanılırken, günümüzde enerji depolaması bir dizi evrimii uygulamaya hizmet edebilir.

Enerji depolama sistemleri, mekanik, elektrokimyasal, elektromanyetik ve faz değışimli enerji depolama sistemleri gibi farklı kategorilere ayrılmaktadır. Aşağıdakiler dahil olmak üzere çeşitli elektrik uygulamalarına hizmet eden bir dizi elektrik depolama teknolojisi geliştirilmiştir [8]:

- a) Pompalanan Hidroelektrik
- b) Basınçlı hava enerji depolaması

- c) Piller
- d) Volanlar
- e) Süper iletken manyetik enerji depolama
- f) Süper kapasitörler
- g) Hidrojen deposu

Diğer sistemlerle karşılaştırıldığında, pil enerji depolama sistemi, yüksek verimliliği, düşük maliyet yatırımı, güvenliği ve uygulama esnekliği nedeniyle bugüne kadarki en umut verici teknolojidir [9].

1.1. Pil Enerji Depolama Sistemleri

Son yıllarda, elektrikli depolama teknolojisinin geliştirilmesine odaklanmanın çoğu, pil depolaması üzerine olmuştur. Piller şu anda diğer enerji depolama teknolojilerine kıyasla en geniş uygulama alanına sahiptir. Pil depolama uygulamalarının türü ve sayısı, esas olarak elektrikli ve elektrikli hibrit araçlar, elektrik şebekesi enerji depolaması, taşınabilir elektronikler ve rüzgâr ve güneş jeneratörleri gibi yenilenebilir kaynaklar tarafından üretilen elektrik enerjisinin depolanması alanlarında sürekli genişlemektedir. Ayrıca, güç kalitesi güvencesi, iletim ve dağıtım tesisi erteleme, voltaj regülasyonu, eğirme rezervi, yük dengeleme, tepe noktası tıraşlama ve yenilenebilir enerji üretim tesisleriyle entegrasyon gibi çeşitli uygulamalar için kullanılırlar.

Pil sistemleri, güç yönetimi desteği sağlarken ve ani voltaj yükselmelerine veya düşmelerine ve kesintilerine yanıt verirken kamu hizmetleri için en fazla faydayı sunmaktadır.

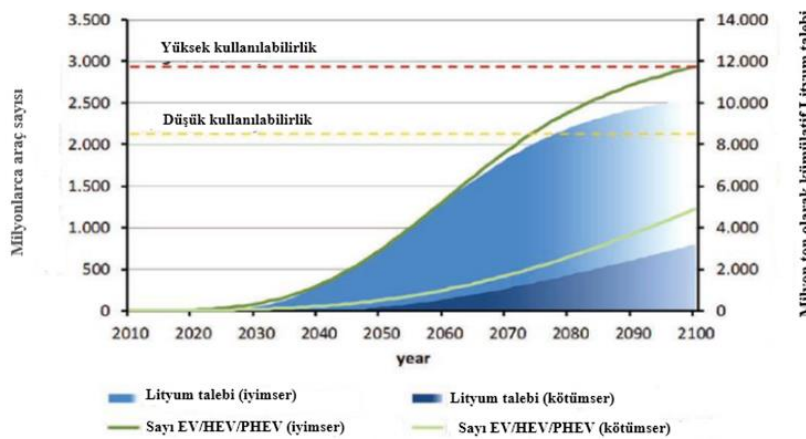
Piller, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirerek çalışan elektrokimyasal cihazlardır. Bir pil, esas olarak bir pozitif elektrot (katot), bir negatif elektrot (anot), bir ayırıcı ve bir elektrolit ortamı (iyon iletkeni) içeren bir veya daha fazla elektrokimyasal hücreden oluşur. Pil çalışması sırasında, bir elektronik iletken (elektrotlar) üzerinden elektron göçüne, iyonik bir iletken (elektrolit) zıt yönde iyon göçü eşlik ederek, elektro nötrlüğün korunmasını sağlar. Piller, kimyasal reaksiyonların tersine çevrilebilirliğine göre birincil ve ikincil piller olarak ayrılmaktadır [4]. Birincil piller bir diğer ismi ile kuru piller, içerisindeki kimyasal enerji tükendiğinde şarj edilip tekrar kullanılamaz pillerdir. Lityum piller, alkalın piller ve çinko piller başta olmak üzere birçok çeşidi vardır. İkincil piller ise kimyasal enerjiyi

depolayan ve ihtiyaç halinde imyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren şarj edilebilen pillerdir. İkincil piller taşınabilir elektronik ve elektrikli cihazlarda vb. birçok alanda karşımıza çıkmaktadır. Nikel kadmiyum, nikel metalhidrit, lityum iyon, lityum polimer olmak üzere birçok çeşidi vardır [10].

Lityum iyon piller (LİP) diğer pillere göre daha iyi enerji depolayabilmektedir. Bunun sebebi ise yüksek kapasite ve yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip olmasıdır. Diğer avantajları ise şunlardır: (a) Yüksek enerji yoğunluğu ((b) Yüksek verimlilik (c)Uzun çevrim ömrü ve (d) çevre dostu olmalarıdır.

Bu pillerdeki katot, lityumlu bir metal oksittir ve anot, katman yapısına sahip grafit karbondan yapılmıştır. Elektrolit, organik karbonatlarda çözülmüş lityum tuzlarından (LiPF₆ gibi) oluşur. PİL şarj edilirken, katottaki Lityum atomları iyon haline gelir ve elektrolitten geçerek karbon anoda doğru göç eder ve burada dış elektronlarla birleşir ve karbon katmanları arasında lityum atomları olarak biriktirilir. Bu işlem deşarj sırasında tersine çevrilir.

LİP birkaç yıl içinde taşınabilir elektronik pazarında, örneğin elektrikli araçlarda, taşınabilir cihazlarda en yaygın güç kaynağı türü haline gelmiş olsa da büyük ölçekli lityum iyon piller üretmenin bazı zorlukları vardır. Lityum kaynağının artan maliyeti ve Şekil 1.2’de gösterildiği gibi sınırlı lityum kaynakları nedeniyle yeni alternatif enerji depolama teknolojileri araştırılmaktadır [1,8].



Şekil 1.2. Zaman içinde lityum talebi ve bulunabilirliği [1].

Sodyum, lityumun en çekici alternatifidir, dünya kabuğunda en bol bulunan dördüncü elementtir ve görünüşte sınırsız dağılıma sahiptir [11–13]. Sodyum, birçok yönden

lityuma benzer kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir [14,15]. Bununla birlikte, sodyumun daha büyük iyonik yarıçapı ve daha yüksek redoks potansiyeli nedeniyle sodyum iyon piller (SİP'ler), LİP'lere kıyasla doğal olarak daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptir [16]. Bu özellikler göze alındığında LİP'lere alternatif olarak kullanılacak SİP'lerin geliştirilmesi umut verici olmaktadır [3].

Tablo 1.1. Sodyum ve Lityum için fizikokimyasal özellikler [17].

Kategori	Sodyum	Lityum
Göreceli atomik kütle(g/mol ⁻¹)	22,99	6,94
İyonik yarıçap (Å)	1,02	0,6
E _o vs. SHE (V)	-2,71	-3,04
İlk iyonlaşma enerjisi (kJ mol ⁻¹)	495,8	520,2
Ergime noktası (°C)	97,70	180,50
Yer kabuğunda bolluk (mg·kg ⁻¹)	23,6·10 ³	20
Dağılım	Küresel	%70 Güney Amerika
Karbon maliyeti (\$/ton)	150	5000
Teorik kapasite (mAh/g)	1165	3829



2. SODYUM İYON PİLLER

2.1. Giriş

SİP'ler, 80'li yıllarda lityum iyon pillere paralel olarak araştırıldı. Ancak lityum iyon piller daha yüksek enerji yoğunlukları nedeniyle dikkatleri üzerine çekti. Na kimyasal olarak Li'ye benzese de, aralarında önemli farklılıklar vardır [18]. Na, çoğunlukla Güney Amerika'da bulunan Li'den daha ucuz, daha bol ve daha eşit dağılmıştır ve sonuç olarak LİB üretimi Li'nin ithalatına bağlıdır. Ayrıca, Li pillerde olduğu gibi, Cu yerine anot elektrotunda Al akım toplayıcıları kullanmak mümkündür, bu da pilin maliyetinin düşmesine dönüştürülebilir. Bununla birlikte, Na ve Li'nin kimyasal olarak benzer olmasına rağmen, Na iyonlarının daha büyük boyutu, yalnızca lityuma kıyasla daha düşük hacimsel kapasiteye değil, aynı zamanda lityum iyon teknolojisinin sodyuma tamamen aktarılamamasına neden olur. Bir yandan Li ve Na arasındaki farklı boyut, interkalasyonlu ve deinterkalasyonlu materyallerin konak yapısındaki özellikleri etkiler ve diğer taraftan farklı yüzey pasivasyon işlemlerinin varlığı farklı elektrokimyasal performansa yol açabilir.

Şarj edilebilir alkali iyon pillerde elementel alkali metallerin doğrudan anodik uygulaması, düşük erime noktaları, yüksek kimyasal reaktiviteleri ve şarj ve deşarj sırasında dendritik büyüme nedeniyle düşük çevrim performansına ve kısa devrelere neden olur. Bu nedenle, sodyum iyonu teknolojisinin geliştirilmesindeki en büyük zorluk, iyi elektrot malzemeleri bulmakta yatmaktadır. İyi Na elektrot malzemeleri aramak için bariz bir yer, Li interkalasyonu için iyi çalışan yapı ve kimyalarda başlamaktır. Bunun nedeni, Li interkalasyonuna izin veren açık kristal yapının genellikle Na interkalasyonu için uygun olmasıdır.

Uygulamalarla ilgili olarak, sodyum iyon piller, sabit enerji depolaması için en umut verici alternatif teknolojilerden biri haline geliyor çünkü cihazın ağırlığı birincil öneme sahip değilken, daha yüksek enerji yoğunluğu lityumu taşınabilir uygulamalar için daha uygun hale getirmektedir. Sabit uygulamalar için uzun çevrim ömrü, düşük maliyet ve yüksek güvenlik en önemli parametrelerdir. Bu nedenle, büyük ölçekli ve

uzun vadeli uygulamaları sağlamak ve pil yönetimi maliyetini azaltmak için bol, toksik olmayan, kararlı ve düşük gerilimli elektrot malzemelerinin geliştirilmesi gerekir [2].

2.2. Sodyum İyon Piller İçin Temel Kavramlar

Anot, akım sağlayan bir depolama cihazının negatif yüklü kutbudur. Katot, akım sağlayan bir depolama cihazının pozitif yüklü kutbudur. Seperatör ise anot ve katot arasına yerleştirilen bir inorganik kompozit membran veya yalıtılmış ve gözenekli bir polimerdir. İyonlara serbestçe izin verirken anot ve katot arasında doğrudan teması önlemek için sıvı elektrolit pillerde çok önemli bir rol oynar. Pilin performansını ve güvenliğini belirleme konusunda önemli bir özelliğe sahiptir, hatta ayırıcının kendisi hiçbir elektrokimyasal reaksiyona girmez. Bağlayıcı aktif malzemeleri ve metal akım toplatıcı üzerindeki karbon siyahı gibi iletken maddeleri yerleştiren organik bir malzemedir.

Genel olarak bağlayıcılar iki türe ayrılır: organik ve su bazlı bağlayıcılar.

1) Organik bazlı bağlayıcı: Yıllar boyunca Li-iyon pillere uygulanan poliviniliden diflorür (PVDF)'dir. PVDF, oda sıcaklığında geniş anodi -katodik stabilite penceresinin bir avantajına sahiptir (0-5V'a karşı Li + / Li, 0-4.7V'ye karşı Na + / Na).

2) Su bazlı bağlayıcılar: Bu bağlayıcılar ucuzdur ve diğeriyle karşılaştırıldığında çevre dostudur, bu tür bağlayıcılar için yaygın olarak kullanılanlar polivinil alkol, aljinat, poli (akrilik asit) ve karboksimetil selüloz vs.'dir.

Elektrolit: Alkali iyonların etkili bir şekilde taşınmasını sağlayan anot ve katot arasında bir taşıma ortamı görevi görür. Aynı zamanda elektronik izolasyon sağlar. Elektrolit, elektrokimyasal performans ve pilin güvenliği konusunda önemli bir rol oynamaktadır.

Voltaj: iki tür voltaj vardır; açık devre voltajı ve çalışma voltajı.

a) Açık devre voltajı: Hücreden aktarılan akım akışı olmadığında pilin anot ve katodu arasındaki elektrik potansiyeli farkı olarak kısaltılır.

b) Çalışma Voltajı: Açık devre voltajının tersi olarak çalışır, yani elektriksel potansiyeldeki fark, devrede akım akışı olduğunda ölçülür ve aşağıdaki denklemle belirlenir:

$$V = V_{oc} - RI \quad (2.1)$$

R, bir pil hücresinin iç direncidir ve I devrede çalışma akımıdır [19].



Şekil 2.1. Bir sodyum iyon pilde katman istifleme düzenlemesinin gösterimi [19].

2.3. Sodyum İyon Piller İçin Temel Performans Parametreleri

Genel olarak, SİP anotlarının performansını değerlendirmek için ana anahtar parametreler, spesifik kapasite, enerji yoğunluğu (gravimetrik ve hacimsel), hız kapasitesi, döngü kararlılığı ve elektrot malzemelerine, elektrolitlere güçlü bir şekilde bağlı olan ilk Coulombic verimini ve hatta katkı maddeleri içerir.

Bir elektrot malzemesinin teorik özgül kapasitesi Q_t , Faraday yasası ile belirlenebilir [20]:

$$Q_t \text{ (mAh g}^{-1}\text{)} = \frac{nF}{3.6M} \quad (2.2)$$

burada n transfer edilen elektronların sayısıdır, F Faraday sabitidir (96485 C mol^{-1}) ve M aktif maddenin moleküler kütesidir. Galvanostatik şarj/deşarj durumuna sahip pratik bir durumda, spesifik kapasite şu şekilde hesaplanır [21]:

$$Q \text{ (mAh g}^{-1}\text{)} = \frac{I\Delta t}{3.6m} \quad (2.3)$$

burada I (mA) şarj/deşarj akımı, Δt (h) şarj/deşarj süresi ve m (g) aktif malzemenin kütesidir. Örnek olarak karbonlu malzemeler alınırsa, kapasite sonraki bölümlerde tartışılacak olan morfolojiden, gözenek yapılarından, sıralı yapılardan ve kusurlardan vb. etkilenir.

Tam bir SİP hücresinin gravimetrik enerji yoğunluğu, voltaj ve spesifik kapasitenin entegrasyonudur. Teorik enerji yoğunluğu aşağıdaki denkleme göre hesaplanır: standart bir kimyasal reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi, reaktanların ve ürünlerin formülasyon enerjisinin toplamıdır [22]:

$$\sum^{\Delta r} G = \sum^{\Delta f} G_p - \sum^{\Delta f} G_r. \quad (2.4)$$

Reaksiyonun maksimum elektrik işi eşittir $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = -nFE \quad (2.5)$$

burada n, bir mol reaktantın transfer edilen elektronlarının sayısıdır ve E, termodinamik denge voltajıdır. Bu nedenle, teorik gravimetrik enerji yoğunluğu şu şekilde hesaplanabilir:

$$\varepsilon_M = \frac{\Delta_r G}{\Sigma M} \quad (2.6)$$

burada M, tüm reaktanların mol ağırlığının toplamıdır. Pratik durumlarda, enerji yoğunluğu şu şekilde belirlenir [21].

$$\varepsilon = \frac{I}{3.6m} \int^U (t) dt \quad (2.7)$$

burada U voltaj penceresini temsil eder (hacimsel enerji yoğunluğu aynı şekilde hesaplanabilir, ancak kütleyi hacimle değiştirir). Bu nedenle, elektrot malzemelerinin özgül kapasitesini artırmanın yanı sıra, yüksek bir enerji yoğunluğu elde etmenin bir başka yolu da çalışma voltajını yükseltmektir. Bu, katot malzemelerinin daha yüksek voltajını ve anot malzemelerinin daha düşük voltajını gerektirir. Bir SİP'nin ortalama çalışma voltajı, şarj/deşarj profilinin entegre alanının ve toplam özgül kapasitenin bölümüdür. Yüksek bir çalışma voltajı için bağlayıcıların dikkatlice seçilmesi ve elektrolit reçetelerin termodinamik yönünden kararlı potansiyele sahip olması gerekmektedir [23]. Ayrıca, laboratuara dayalı deneylerde, tam bir hücrenin enerji yoğunluğunun yalnızca hem katot hem de anottaki aktif maddelerin kütlesine dayalı olarak hesaplanmasının olağan olduğunu belirtmekte fayda var. Ancak, pratik veya endüstriyel pillerde, enerji yoğunluğu hesaplaması, akım toplayıcılar, bağlayıcılar, katkı maddeleri, ayırıcılar ve kasalar vb. dahil olmak üzere diğer tüm malzemelerin kütlelerini içermelidir [24,25]. Sonuç olarak, bu aktif olmayan ve paketleme malzemelerinin kütlesini kontrol etmek de enerji yoğunluğunu iyileştirmek için çok önemlidir.

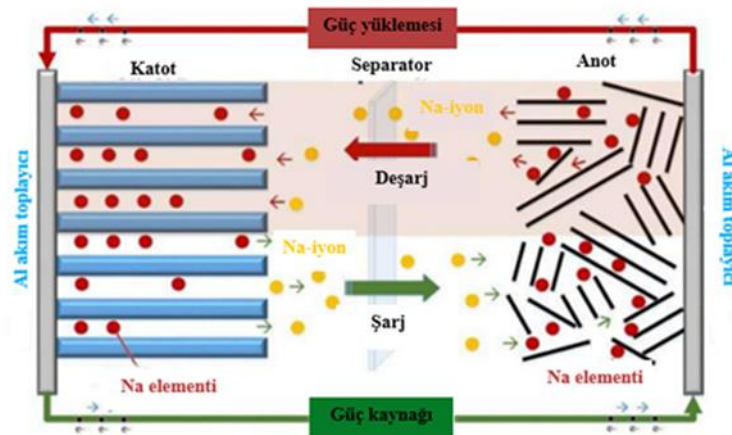
Hız kapasitesi, bir elektrot malzemesinin farklı akım yoğunluklarında tersinir kapasitesini temsil eder. Elektronik akım yoğunluğu, elektrolit ve elektrotların iyonik akım yoğunluğundan (ve elektrolit/elektrot arayüzü boyunca iyon transfer hızından) çok daha büyük olduğundan, kapasiteler tipik olarak daha yüksek akım hızlarında düşecektir, bu da yüksek akımda daha güçlü polarizasyonun gerçekleştiği anlamına gelir [26].

Pilin kararlılığı, uzun süreli şarj/deşarj esnasında çevrim performansı ile ilişkilidir. İlk kapasitenin %80'ine indiği çevrim sayısı pilin ömrü olarak tanımlanmaktadır [27]. Genel olarak, çevrim stabilitesi esas olarak elektrot ve elektrolit arasındaki elektrot malzemelerinin yapısal kararlılığı ve arayüzü ile belirlenmektedir.

2.4. Sodyum İyon Pillerin Çalışma Prensibi

SİP'lerin çalışma prensibi LİP'lere çok benzerdir. Bir sodyum iyon pil, ayırıcı tarafından bölünen negatif (anot) ve pozitif (katot) elektrotlar olmak üzere iki sodyum yerleştirme malzemesinden ve sodyum tuzlu elektrolitten oluşur. Sodyum iyonları,deşarj ve şarj sırasında elektrotlar arasında saf bir iyonik iletken olarak elektrolit yoluyla katot ve anot arasında tersine çevrilebilir şekilde hareket edebilen sodyum iyonlarını şarj taşıyıcı olarak kullanır. Deşarj işlemi sırasında elektronlar anottan salınarak oksidasyon reaksiyonuna sebep olur ve harici devre yoluyla indirgeyici kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği katoda aktarılır. Elektronların ters transferi, şarj işlemi sırasında gerçekleşir. Elektrolit, yüksek iyonik iletkenliğe ve elektronlar için bir yalıtkan görevi gören ve alkali iyonlar için anot ve katot arasında taşıma ortamı olarak ana rol oynayan düşük bir elektriksel iletkenliğe sahiptir. Ayırıcı, doğrudan teması önlemek için anot ve katot arasında fiziksel bir bariyer görevi görür, ancak aynı zamanda iyonların serbestçe hareket etmesine de izin verir [3,19].

Bu sodyumlama/desodyumlama mekanizması, lityum iyon pillerde ve sodyum iyon pillerde Şekil 2.2.'de gösterilen "sallanan sandalye" ismi verilmektedir.



Şekil 2.2. SİP'ler için pil bileşenlerinin ve elektrik depolama mekanizmalarının şematik gösterimleri [3].

2.5. Sodyum İyon Piller İçin Katot Malzemeler

Katot elektrot malzemeleri, Na-iyon pillerin çalışmasında önemli bir rol oynadıkları için, enerji kapasitesi, voltaj, çevrim ömrü ve güvenliği etkilediği için kapsamlı çalışmaların konusu olmuştur. Katot ve anot arasındaki Na-iyon “mekikiği” için Na⁺ kaynakları sunarlar. İyi katot malzemeleri aşağıdaki gereksinimleri karşılamalıdır [28]:

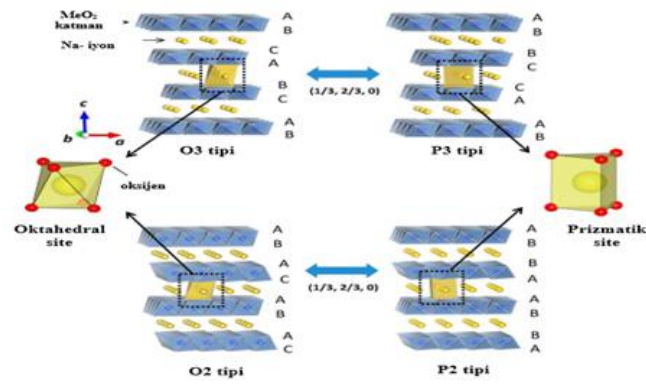
1. Tekrarlanan Na-iyon interkalasyonu/de-interkalasyonu için kararlı yapı;
2. Na/Na⁺ referans elektroduna göre yüksek potansiyel;
3. Na⁺ içerme kapasitesi yüksek;
4. Yüksek elektronik iletkenlik;
5. Yüksek sodyum kimyasal difüzyon katsayısı;
6. Düşük maliyet, güvenlik.

Tam bir pil hücrelerinde katot, hem elektrokimyasal performans hem de gelişmiş ticari ürünler için toplam üretim maliyeti açısından en önemli rolü üstlenir. Bu nedenle, SİP teknolojisi için gelecek vaat eden katot materyallerinin geliştirilmesi çok önemlidir. Şimdiye kadar, Şekil 2.3’de O3 ve P2 tiplerinin tabakalı sistemlerinde yüksek performanslı katot malzemelerin yanı sıra polianyonik bileşikler, Prusya mavisi analogları, organik bileşikler vb. gösterilmektedir [15].

trigonal prizmatik bölgelerinde bulunur. P2 tipi katmanlı yapı genellikle P63 / mmc uzay grubu ile 2H fazı olarak sınıflandırılır [30].

Sodyum, O3 ve P2 tipi fazlardan çıkarıldığında genellikle bir faz geçişi meydana gelir. O3 tipi fazda, sodyum iyonları başlangıçta MeO_6 oktahedra ile kenar paylaşımlı oktahedral bölgelerde stabilize edilir. Sodyum iyonları kısmen O3 tipi fazdan çıkarıldığında, prizmatik bölgelerdeki Na iyonları enerjisel olarak kararlı hale gelir, bu da P2 tipi fazda olana benzer şekilde boş yerlerin oluşumuyla ilgilidir. Prizmatik alanların oluşumu, Me O bağlarını koparmadan MeO_2 levhalarının kaydırılmasıyla elde edilir [11].

Sonuç olarak, oksijen paketi “AB CA BC” den “AB BC CA” ya değişir ve bu faz Şekil 2.4’de gösterildiği gibi P3-tipi bir faz olarak sınıflandırılır. Bazı durumlarda, bu P3 tipi faz, sodyum iyon pillerde elektrokimyasal sodyum ekstraksiyonu olmadan doğrudan kristalleştirilebilir. Örneğin, P3- ve P2-tipi $\text{Na}_2 / 3 [\text{Ni}_1 / 3 \text{Mn}_2 / 3] \text{O}_2$ ’nin sırasıyla düşük ve yüksek sıcaklık fazları olduğuna inanılmaktadır [31]. SİP’lerde P2- / O3’-den P2-tipine faz geçişi imkansızdır çünkü faz geçişi yalnızca Me – O bağlarını kırarak / yeniden biçimlendirerek elde edilebilir ve bu nedenle daha yüksek sıcaklık ortamı gerektirir. Aksine, P2 fazı, Na hücrelerinde O2 tipi bir faza dönüştürülebilir. Bunun nedeni, P2 tipi fazdaki büyük prizmatik alanların büyük sodyum iyonları tarafından enerjik olarak stabilize edilmesidir. Oktahedral alanlar oluşturmak için MeO_2 levhalarının kayması ancak sodyum iyonlarının ekstraksiyonundan veya Na + iyonlarının değişiminden sonra devam edebilir [25,26]. MeO_2 ’nin bu hareketi, Şekil 6’da görüldüğü gibi benzersiz bir oksijen paketi olan “AB AC AB” ile yeni bir fazın oluşmasına yol açar. Bu faz, AB ve AC oksijen dizileri ile kristalografik olarak farklı iki MeO_2 tabakası içerir. AB ve AC katmanları arasında kalan boşluklar, oktahedral sitelerdir, yani O2-tipi fazdır. Hem O3 hem de O2 tipi fazlar, kapalı paketlenmiş oksijen dizilerine sahiptir. ABC tipi bir oksijen düzenlemesi (yani ccp dizisi), O3 tipi fazın karakteristik özelliğidir ve NaO_2 katmanları, her iki tarafta MeO_2 katmanlarıyla yalnızca kenarları paylaşır. O2-tipi faz, altıgen kapalı paketli (hcp) oksijen dizisi olarak sınıflandırılan iki oksijen düzenlemesinden, yani ABA-tipi ve ACA-tipinden oluşur. Oksijen paketlemesine göre, O2 tipi yapı, ccp ve hcp dizileri arasında bir iç büyüme yapısı olarak sınıflandırılır [32].



Şekil 2.4. Na – Me – O katmanlı malzemelerin kategorileri, kenar paylaşımlı MeO_6 oktahedra tabakaları ve sodyum ekstraksiyonu ile indüklenen faz geçiş süreçleri [3].

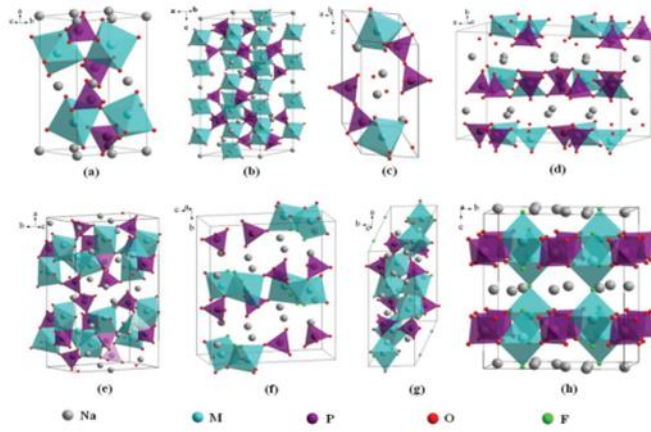
2.5.2. Polianyonik bileşikler

Polianyonik bileşikler, yapısal çeşitlilikleri ve stabilite ve anyonların güçlü indüktif etkisi nedeniyle SİP'ler için Na interkalasyon katotları olarak yoğun ilgi görmektedir. Esas olarak şu gruplara ayrılabilirler: NaMPO_4 , M = geçiş metali, sodyum süperiyonik iletken (NASICON) -tipi $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ve vanadil fosfat dahil olmak üzere fosfatlar. Pirofosfatlar ($\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ (M = Fe, Mn, Co) ve $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$). Florofosfatlar ($\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$, $\text{Na}_3(\text{VO}_x)_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$, M = Fe, Co, Mn). Sülfatlar ($\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [33–39].

2.5.2.1. Fosfatlar

Olivin- NaFePO_4 yapısındaki kafes çerçevesi, sodyum iyonu yerleştirilmesi ve iletimi için tercih edilir, üstün geri döndürülebilirlik ve uzun bir çevrim ömrü sağlar. Zayıf elektrik iletkenliği ve düşük Na $+$ -difüzyon katsayısı nedeniyle, ancak, olivin NaFePO_4 'ün pratik kapasitesi her zaman teorik kapasiteden çok daha düşüktür. Bu nedenle, yapıyı değiştirerek bu sorunu hafifletmek için birçok yaklaşım kullanılmıştır. Yerinde sert şablon yöntemiyle üretilen içi boş amorf NaFePO_4 nanosferleri, yüksek depolama kapasitesi ve hız kapasitesi sergilemiştir. İçi boş nanoküreler küçük nanopartiküllerden bir araya getirilir ve birbirine bağlı gözenekli yapılarla pürüzlü bir yüzey sergiler. Bu içi boş NaFePO_4 nanosferleri, uzun vadeli döngü kararlılığı sergilediler [40].

NASICON tipi $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, yüksek kovalent üç boyutlu (3D) çerçevesi, kristal yapısı, yüksek teorik enerji yoğunluğu ($\sim 400 \text{ Wh / kg}$) ve iyi termal kararlılığı ile sodyum iyon piller için potansiyel bir katot malzemesi olarak kabul edilmiştir [3].



Şekil 2.5. Şekil 2.5. Kristal yapıları: olivin NaMPO₄ (a), NASICONNa₃V₂ (PO₄)₃ (b), triclinic Na₂MP₂O₇ (c), ortorombik Na₂MP₂O₇ (d), ortorombik Na₄M₃ (PO₄)₂P₂O₇ (e), ortorombik Na₂MPO₄F (g) ve tetragonal Na₃M₂ (PO₄)₂F₃ (M = geçiş metali) (h) [3].

2.5.2.2. Pirofosfatlar

Pirofosfat Na₂MP₂O₇ (M = Fe, Mn, Co), yapısal çeşitliliği ve stabilitesinin yanı sıra iyi Na + hareketliliği sayesinde sodyum iyon piller için çekici bir katot malzemeleri ailesidir. Na₂MP₂O₇, triklinik, ortorombik ve tetragonal yapılar dahil olmak üzere farklı polimorfik formlarda kristalleşebilir [41].

2.5.2.3. Florofosfatlar

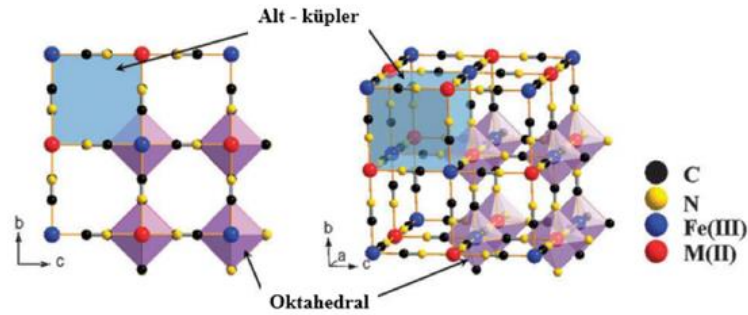
Florofosfatların, geçiş metali redoks M³⁺ / M⁴⁺ çiftlerinin (M = Ti, Fe, V) elektrokimyasal aktivitesini büyük ölçüde ayarlayabilen florinin güçlü indüktif etkisinden dolayı fosfatlardan daha yüksek çalışma potansiyeline sahip olduğu kanıtlanmıştır. Geliştirilmiş endüktif etki ve yüksek çalışma potansiyeli, sodyum iyon piller için katot malzemelerinin enerji yoğunluğu sorununu hafifletmenin anahtarı olabilir. Bunların arasında, işletme voltajının 3,9 V olması beklenen yüksek redoks aktif V³⁺ / V⁴⁺ çifti sayesinde en çok ilgiyi vanadyum bazlı florofosfatlar çekmiştir [42,43].

2.5.2.4. Sülfatlar

Alüaudit tipi Na₂Fe₂ (SO₄)₃ ve kröhnkite tipi Na₂Fe (SO₄)₂ · 2H₂O. 106-108 Na₂Fe₂ (SO₄)₃ gibi çok yüksek Fe³⁺ / Fe²⁺ gibi birkaç sülfat da sodyum iyon piller için katot adayı olarak kabul edilmektedir [44,45].

2.5.3. Prusya mavisi analogları

Redoks reaksiyonları sırasında kafes hacmi genişlemesi / daralmasının daha büyük Na⁺ iyonu için Li⁺ 'ya göre daha problemli olduğu kabul edilerek, Prusya mavisi analogları (PBA'lar), katmanlı oksit polianyon yapılarına ilgi çekici alternatif katot malzemeleri olarak araştırılmıştır. Prototip ideal Prusya mavisi, (K [Fe^{III}Fe^{II} (CN) 6] y H₂O, y ≈ 1–5), siyano (C ≡N) - ligandlar. Tipik bir PBA'nın yapısı Şekil 2.6'da gösterilmektedir [46].



Şekil 2.6. Prusya mavisi analoglarının çerçevesi [46].

2.5.4. Organik bileşikler

Organik moleküller, tersinir bir elektrokimyasal redoks reaksiyonuna girebilir. Böyle bir reaksiyonun avantajları yapısal çeşitlilik, esneklik, moleküler seviyede kontrol edilebilirlik ve kaynak yenilenebilirliğidir. Şarj edilebilir piller için elektrot malzemeleri olarak çeşitli organosülfür bileşikleri, radikal bileşikler, karbonil bileşikleri ve fonksiyonel polimerler araştırılmıştır. Bunların arasında, karbonil bazlı organik bir tuz olan Na₂C₆O₆, sodyum rodizonat dibazik, yüksek performanslı sodyum iyon pilleri için sistematik olarak araştırıldı [47–49].

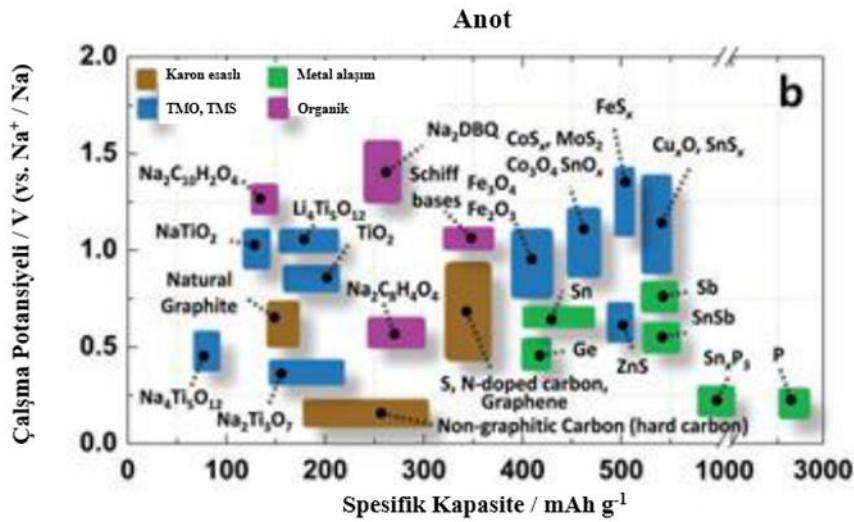
2.6. Sodyum İyon Piller İçin Anot Malzemeler

Sodyum iyon pilin negatif elektrotu, şarj sırasında sodyum iyonlarını araya getirir ve deşarj sırasında Na⁺ iyonlarını deinterkalasyondan arındırır. Anot malzemeleri için üç temel gereksinim vardır [50]:

1. Sodyuma karşı anotta sodyum ekleme ve çıkarma potansiyeli mümkün olduğunca düşük olmalıdır;
2. Anot malzemesi tarafından barındırılabilen sodyum miktarı, yüksek bir özgül kapasite elde etmek için mümkün olduğu kadar yüksek olmalıdır;

3. Anot konağı, uzun çevrim ömrü elde etmek için herhangi bir yapısal hasar olmaksızın tekrarlanan sodyum ekleme ve çıkarma işlemlerine dayanır.

Katoda karşılık olarak, uygun bir negatif elektrotun tanımlanması, sodyum iyon pillerin başarılı bir şekilde geliştirilmesi için kritik bir konudur. Şu anda, sodyum iyon piller için negatif elektrot malzemeleri üzerine araştırma, sodasyon / desodasyon süreçleri sırasında mekanizma açısından üç ana kategoriye ayrılmaktadır: (1) Karbonlu malzemeler ve titanyum bazlı oksitler dahil olmak üzere ekleme reaksiyonu; (2) geçiş metal oksitleri veya geçiş metal sülfidleri dahil olmak üzere dönüştürme reaksiyonu; ve (3) p-blok elementleri içeren alaşımlama reaksiyonu [3].



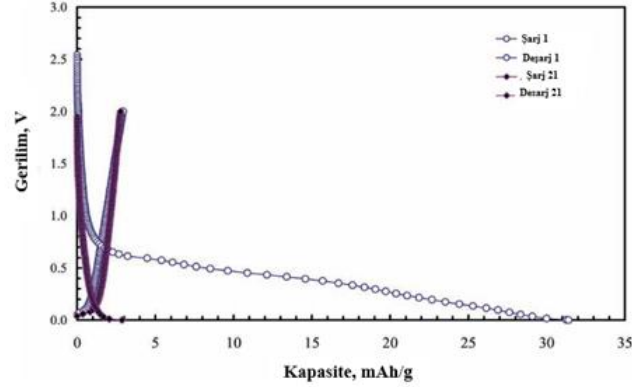
Şekil 2.7. Mevcut SİP'lerdeki anot malzemeleri ve karşılık gelen elektrokimyasal performanslar [3].

2.6.1. Karbon esaslı anot malzemeler

Geçtiğimiz on yıllar boyunca, çeşitli karbonlu malzemeler deneysel ve teorik olarak SİP'ler için elektrot malzemeleri olarak araştırılmıştır [51,52]. Bunların arasında, karbon bazlı malzemeler, ucuz oldukları, kolayca elde edilebildikleri ve toksik olmadıkları için umut verici bir çözüm olarak kendilerini ayırmıştır. Şu anda, sert karbon, genel olarak sodyum iyon piller için potansiyel olarak pratik negatif elektrotlardan biri olarak kabul edilmektedir [3].

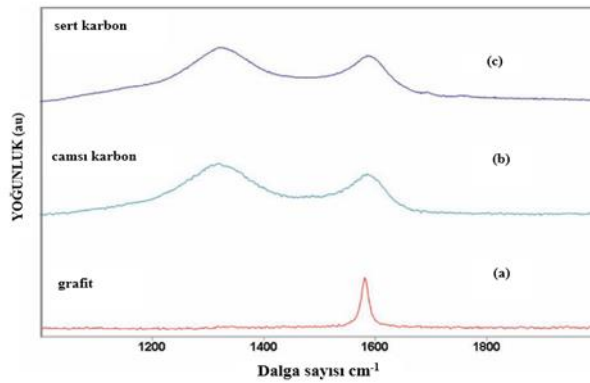
Lityum iyon hücrelerinde en yaygın olarak kullanılan anot olan grafit, sodyumun kayda değer ölçüde arasına girmez ve Şekil 2.8'de bir Na / C (grafit) hücresinin düşük kapasitesi ve geri çevrilemezliğinden gösterildiği gibi elektrokimyasal olarak geri

çevrilemez [12]. Petrol kokları, karbon siyahı, zift bazlı karbon elyaflar ve polimerler gibi büyük ölçüde çeşitli karbonlu malzemelerden oluşan diğer birçok grafitik olmayan anotun Na kattığı gösterilmiştir [53,54].

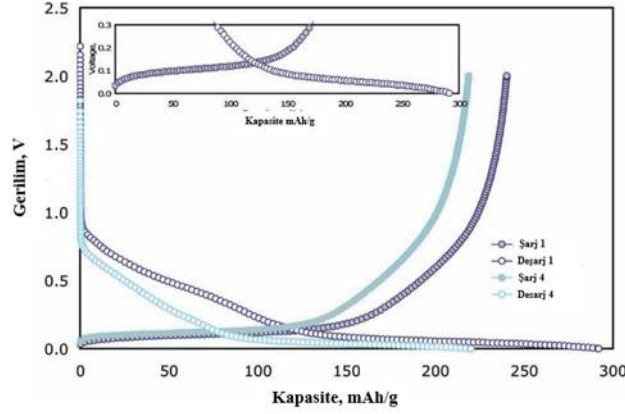


Şekil 2.8. Elektrokimyasal aktivite eksikliği gösteren Na / C (grafit) hücre. Elektrolit 3: 7 EC: 1 M NaClO₄ ile EMC idi [12].

Sert karbonlar, yani karbon bazlı öncüllerden yüksek sıcaklıklarda (in 1000 ° C, inert atmosfer) sentezlenen geliştirilmiş karbon malzemeler, Na pillerde daha kapsamlı bir şekilde modellenmiş, karakterize edilmiş ve termal olarak test edilmiştir. Bu grafitik olmayan, ancak grafen içeren karbonlu malzemeler, Na-iyon sistemleri için tercih edilen "birinci nesil" anot olarak kabul edilir. Çeşitli karbonların Raman spektrumları Şekil 2.9'da gösterilmektedir. Grafitik olmayan karbon için voltaj profili iki farklı özellik gösterir: 1 V'un altındaki bir eğimli bölge ve ardından 100 mV'nin altındaki düşük voltaj interkalasyon reaksiyon platosu ve genel ilk deşarj kapasitesi 300 mAh g⁻¹ (Şekil 2.10) [12].



Şekil 2.9. (a) grafit, (b) camısı karbon ve (c) sert karbon [12].



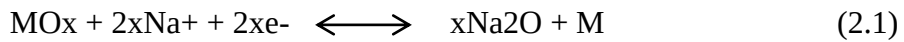
Şekil 2.10. Na / C (karbon (grafitik olmayan)) voltaj profilleri numara 1 ve numara 4. Elektrolit 3: 7 EC: 1 M NaClO₄ ile EMC idi [12].

2.6.2. Metal oksit anot malzemeler

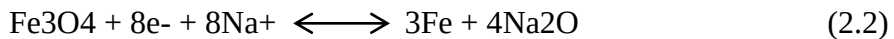
Nispeten az sayıda karbonlu olmayan Na interkalasyon tipi anaot vardır. Bunlar öncelikle erken geçiş metal oksitleridir ve çoğu için sodyum ekleme potansiyelleri pratik kullanım için çok yüksektir [55]. Geçiş metal oksitleri, özünde düşük maliyetleri, yüksek kapasiteleri ve artırılmış güvenlikleri nedeniyle sodyum iyon piller için anot malzemeleri olarak çekici adaylardır. Alcantara ve ark. ilk olarak NiCo₂O₄ spinel oksidi SIB'ler için bir anot materyali olarak kullanarak dönüştürme materyali konseptini tanıttı. Birçok araştırma grubu, demir oksitler (Fe₃O₄, Fe₂O₃) [56–58], kobalt oksit (Co₃O₄) [59,60], kalay oksitler (SnO, SnO₂) [61,62], bakır oksit (CuO) [63,64], nikel oksitler (NiO, NiO / Ni) [65] ve mangan oksitler (MnO₂, Mn₃O₄) [66,67] vb. dahil olmak üzere çeşitli geçiş metal oksitlerini (TMO'lar) araştırdı.

2.6.2.1. Demir oksit (Fe₃O₄, Fe₂O₃) anot malzemeler

Dönüşüm reaksiyon mekanizmasında, bir geçiş metal oksitlerin sodasyon / desodasyon süreci aşağıdaki denklem (2.1) ile tanımlanmaktadır:



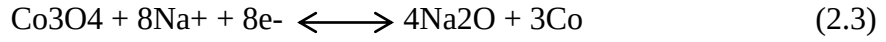
Fe₃O₄ malzemesi Na + 'yı barındırdığında aşağıdaki reaksiyonun gerçekleşebileceği bildirilmiştir.



Teorik olarak, Fe₃O₄ 'te 8 mol Na'ya (926 mAh g⁻¹) kadar depolanabilir, ancak Fe₃O₄'ün deşarj kapasitesi değeri, sodasyon / desodasyonun yavaş kinetiğinden dolayı pratikte teorik sınırdan daha düşüktür [3].

2.6.2.2. Kobalt oksitler (Co₃O₄) anot malzemeleri

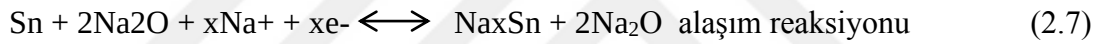
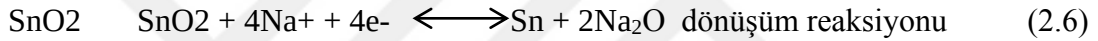
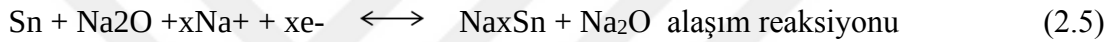
Co₃O₄'ün sodyum iyonları ile tersinir dönüşüm reaksiyonu mekanizması Rahman ve ark. aşağıdaki gibi:



Teorik olarak, kobalt oksit 890 mAh g⁻¹ deşarj kapasitesi sağlayabilir. Bu noktadan dolayı çok ilgi görmektedir [3,52].

2.6.2.3. Kalay bazlı oksit anot malzemeler

Son zamanlarda, birçok nano yapıları kalay bazlı oksit kompoziti önerilmiştir [60,61]. SnO ve SnO₂'nin, kombine dönüşüm ve alaşımlama reaksiyonları yoluyla sodyumu yapılarında depolayabildikleri doğrulandı [70]:



Dönüşüm reaksiyonunda SnO ve SnO₂'nin teorik kapasitesi sırasıyla 398 ve 711 mAh g⁻¹'dir. Bu nedenle, farklı malzemeler için kapasite, alaşımlama reaksiyonlarının derecesine bağlıdır [3].

2.6.3. Geçiş metal sülfür esashlı anot malzemeler

Geçiş metali sülfür malzemelerinin de, geçiş metal oksitleri ile birlikte elektrokimyasal dönüşüm reaksiyonları yoluyla yüksek teorik kapasiteleri nedeniyle ümit verici sodyum depolama malzemeleri olduklarına inanılmaktadır. Sodiation / desodiation işleminde, ilgili geçiş metal oksitler ile karşılaştırıldığında, geçiş metal sülfitleri büyük avantajlara sahiptir, çünkü metal sülfiddeki M – S bağları, metal oksitlerdeki karşılık gelen M – O bağlarından daha zayıftır, Na⁺ iyonları ile dönüşüm reaksiyonları için kinetik olarak uygun olabilir. Bu nedenle, birçok metal sülfid, yüksek anot adayları olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır; demir sülfidler (FeS, FeS₂) [71], kobalt sülfidler (CoS, CoS₂) [72,73], molibden sülfidler (Mo₂S, MoS₂) [74], çinko sülfid (ZnS) [75], kalay sülfidler (SnS, SnS₂) [76,77].

2.6.4. Alaşım esaslı anot malzemeler

Na ile ikili alaşım bileşikleri oluşturma yeteneğine sahip alaşım malzemeleri, sodyum iyon piller için çekici anotlar olarak onerilebilir çünkü bunlar, nispeten düşük bir çalışma potansiyeline (1.0 V'nin altında) sahip konak yapısında çok sayıda sodyum iyonu depolayabilirler. Tek bir atom, elektrokimyasal ekleme / çıkarma reaksiyonları sırasında yüksek bir spesifik kapasiteye yol açan oklu Na atomları ile birleşebilir. Bununla birlikte, ana malzemelere ve elektrokimyasal sodiasyon seviyelerine bağlı olarak, büyük Na^+ iyonu alaşımlama-alaşımı giderme reaksiyonu sırasında büyük hacim genişlemesine neden olabilir. Pil paketlemesinin zorunlu kıldığı sınırlamalar altındaki bu tekrarlayan hacim değişiklikleri, aktif parçacıklardaki karmaşık mekanik gerilmelerden sorumludur ve sonuçta bunların kırılmasına veya toz haline gelmesine yol açar [3]. Si, Ge, Sn, P, Sb, Bi, vb. Alaşım malzemelerin Na etkileşimlerine elektrokimyasal ve mekanik yanıtları araştırmaya odaklanarak bu sorunu çözmek için birçok strateji kullanılmıştır [78,79].

2.6.5. Organik bileşikler

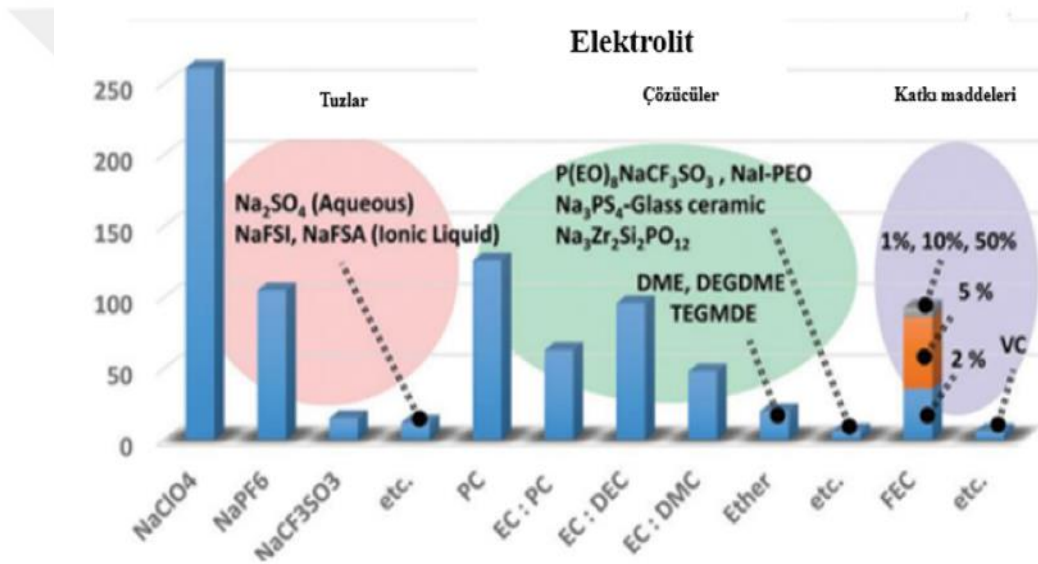
Son yıllarda bazı organik bileşikler, kimyasal çeşitliliği, ayarlanabilir redoks özelliği, organik karbonil materyallerin redoks reaksiyonunun alkali iyonlarının iyonik boyutundan daha az etkilendiği, hafif, mekanik esneklik ve uygun maliyetli yönler gibi çeşitli avantajları nedeniyle anot materyali olarak seçilmiştir [80,81]. Bu nedenle, konjuge karboksilatlar, imidler, kinonlar ve Schiff baz grupları dahil olmak üzere başlıca organik karbonil bileşikleri, sodyum iyon piller için umut verici alternatif anot malzemeleri olarak geniş çapta araştırılmaktadır [3].

2.7. Elektrolit

Sodyum iyon piller için elektrolit seçim, elektrotların elektrokimyasal davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Elektrolitler esas olarak tuzlardan ve çözücülerden oluşur. Ayrıca elektrolitlere yüzey pasivasyon tabakalarının oluşumuna etki eden katı-elektrolit ara fazı (SEI) katkı maddeleri de eklenir. Genel olarak, sodyum iyon pillerde kullanılan elektrolit şu gerekliliklere uymalıdır: (1) kimyasal olarak kararlı, (2) elektrokimyasal olarak kararlı, (3) temel olarak kararlı, (4) iyonik olarak iletken ve elektronik olarak yalıtkan ve (5) düşük üretim maliyeti ile düşük toksisiteye sahip. Bu zellikler özünde tuzların ve çözücülerin doğasına ve ayrıca katkı maddelerinin olası kullanımına bağlıdır. Bu nedenle, tuzun şu gereksinimleri karşılaması gerekir: (1)

çözücü içinde çözünürlük, (2) hücre bileşenleri ile reaksiyona girmenin yanı sıra indirgenme veya oksidasyon olmaksızın kimyasal kararlılık.

Çözücüye gelince, şu özelliklere sahip olmalıdır: (1) yüksek bir dielektrik sabiti ile polar olmalı, (2) iyonik hareketliliği artırmak için düşük viskoziteye sahip olmalı, (3) döngü sırasında SİP'lerin yüklü yüzeylerine karşı inert kalmalıdır ve (4) düşük bir erime noktasına ve yüksek bir kaynama noktasına sahiptir [15,83]. En yaygın olarak kullanılan sodyum tuzları ve çözücüler ile katkı maddeleri Şekil 12'de gösterilmiştir. Bunların temel özellikleri ayrıca Na tuzları için Tablo 2.1'de ve çözücüler ve katkı maddeleri için Tablo 2.2'de listelenmiştir.



Şekil 2.11. Mevcut SİP'lerde son zamanlarda kullanılan elektrolitler [15].

Tablo 2.1. Sodyum iyon pil elektrolitleri için kullanılan Na-tuzları [82].

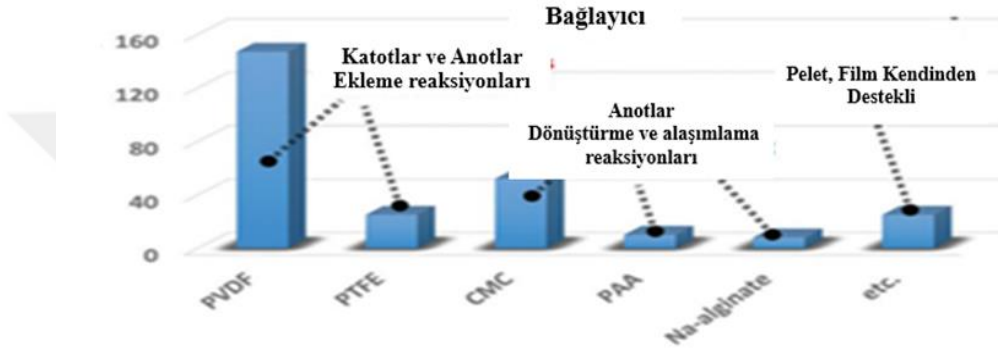
Tuz	Anyon Kimyasal Yapı	Mw [g mol ⁻¹]	Tm [°C] (Li-tuz)	σ [mS cm ⁻¹] ^a (Li-tuz)
NaClO ₄		122,4	468 (236)	6,4 (5,6)
NaBF ₄		109,8	384 (293)	(3,4)
NaPF ₆		167,9	300 (200)	7,98 (5,8)
NaTf		172,1	248 (>300)	1,7
NaTFSI		303,1	257 (234)	6,2 (5,1)
NaFSI		203,3	118 (130)	

^a 1 M NaX (LiX) in PC at 25 °C.**Tablo 2.2.** Sodyum iyon pil elektrolitleri için yaygın olarak kullanılan çözücüler ve katkı maddeleri. Tm, Tb, Tf, h, 3 ve AN/DN sırasıyla erime noktası, kaynama noktası, parlama noktası, viskozite, dielektrik sabiti ve alıcı ve verici sayıları anlamına gelir [82].

Çözücü	Tm (°C)	Tb (°C)	Tf (°C)	η (cP) 25 °C	ϵ 25 °C	AN (DN)
Etilen karbonar	36,4	248	160	1,9 (40 °C)	89,78	(16,4)
Propilen karbonat	-48,8	242	132	2,53	64,92	18,3 (15,1)
Dimetil karbonat	4,6	91	18	0,59	3,107	
Dietil karbonat	-74,3	126	31	0,75	2,805	(16,0)
Etilmetil karbonar	-53	110		0,65	2,958	
Dimetoksietan	-58	84	0	0,46	7,18	10,9 (18,6)
Dietilen glikol dimetil eter	-64	162	57	1,06	7,4	9,9 (19,2)
Trietilen glikol dimetil eter	-46	216	111	3,39	7,53	10,5 (14)

2.8. Bağlayıcı

Benzer şekilde, elektrot performansını iyileştirmede elektrolit kadar bağlayıcı da önemli bir rol oynar. İstenen bir bağlayıcı, elektrot yüzeyini stabilize etme ve sodyasyon-desodyasyon işlemi sırasında elektrot distorsiyonunu bastırma işlevlerine sahip olmalıdır. Polivinilidenflorür, Politetrafloroetilen, Karboksimetil selüloz, Poliakrilik asit ve Sodyum aljinat gibi en yaygın olarak kullanılan bağlayıcılar Şekil 2.12’de gösterilmektedir [15].



Şekil 2.12. Mevcut SİP’ler için bağlayıcılar üzerine son araştırmalarda ilerleme [15].



3. SERT KARBONLAR

3.1. Sert Karbonlarla İlgili Tanım ve Terminoloji

Sert karbon, yumuşak karbona kıyasla mekanik sertliği nedeniyle popüler adını almaktadır ve bu ifadelerin erken akademik ve patent literatüründe yaygın olarak kullanılmasına yol açmaktadır. Rosalind Franklin, karbon yapılarının anlaşılmasına yönelik en büyük bilimsel katkılardan birini yaptı. 1942'de İngiliz Kömür Kullanımı Araştırma Derneği'ne katıldı ve yoğunluk ve gözeneklilik çalışmaları yoluyla kömürün yapısını anlamayı amaçlayan bir araştırma programında yer aldı. 1950'de karbonların grafitleşme süreci üzerine X-ışını kırınımı (XRD) çalışmalarına başladı ve süreci 3000 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda inceleyen ilk kişi oldu. Franklin'in karbonların tanımına ve isimlendirilmesine katkısı şüphesiz en etkili olanlar arasındaydı. Çalışmaları, organik bileşiklerin pirolizi ile hazırlanan karbon malzemelerinin genel olarak grafitleştirilebilir ve grafitleştirilemez karbonlar olmak üzere iki ana kategoride sınıflandırılabileceğini gösterdi.

Karbonlu malzemeler enerji depolama kullanımları için, 600 °C ile 200 °C arasında işlem görmektedir; bu aralık içinde sert karbonlar ve yumuşak karbonlar grafitik olmayan veya düzensiz yapılara sahiptir, ancak aynı sıcaklıkta karbonize edildiğinde "yumuşak karbonlar", "sert karbonlara" kıyasla nispeten daha düzenli olacaktır. Piroliz sıcaklığı çok yüksek bir seviyeye yükseldiğinde, "sert karbonlar" hala düzensizdir, "yumuşak karbonlar" ise grafit veya psödo-grafite dönüşür.

Elektrot malzemeleri olarak, sert karbonların kalkojen bazlı malzemeler ve alaşımlar kadar yüksek bir özgül kapasiteye sahip olmamasına rağmen, kapasiteleri lityum iyon pillerin ticari grafit anotlarına yaklaşabilir ve düşük çalışma voltajları enerji yoğunluğunu iyileştirmek için iyi bir nokta olabilir. Ek olarak, sınırlı hacim değişiklikleri (alaşım ve dönüşüm anotlarından farklı olarak) ve yapısal kararlılıkları, karbonlu anot malzemelerinin daha iyi bir döngü performansına sahip olmasını sağlar. Sert karbonlar daha düzensiz yapılara, daha yüksek kusur konsantrasyonuna, daha yüksek heteroatom içeriğine ve grafit katmanlar arasında daha büyük bir mesafeye ve ayrıca yumuşak karbonlara kıyasla daha kapalı gözenek yapılarına sahiptir, bu da Na^+

iyonları için daha fazla depolama alanı ve difüzyon yolunu kolaylaştırır. Ayrıca, düşük maliyet, sürdürülebilirlik ve üretimin basitliği, sert karbon malzemeleri SİP'lerin pratik ticarileştirilmesi için en umut verici adaylar haline getirmektedir [84].

3.2. Sert Karbonların Yapısı

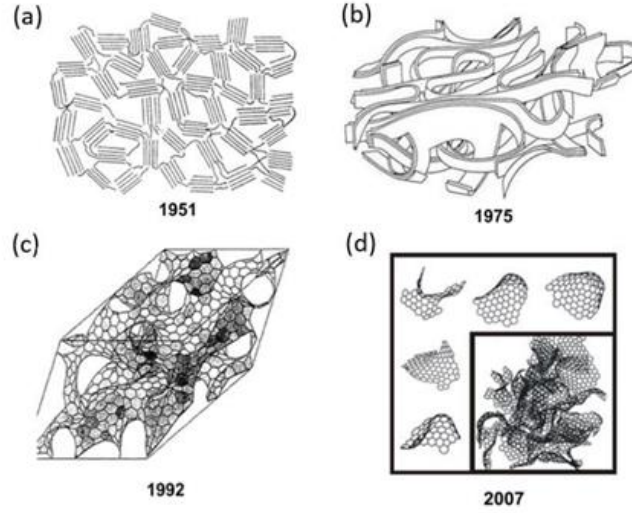
Sert karbonlar, adından da anlaşılacağı gibi, önemli ölçüde yüksek derecede mekanik sertlik sunar. Sebep, genellikle öncü morfolojisini yüksek derecede koruyan bu malzemelerin yapısal özelliklerinde bulunur [85]. Sert karbonlar genellikle, yüksek sıcaklıkta işleminden sonra bile grafit yapı oluşumuna izin vermeyen, son ürüne izotropik yapı kazandıran, kuvvetli çapraz bağlı bir yapı sunan öncüler tarafından elde edilir. Çapraz bağlanma derecesi, piroliz sırasında ara fazın kümelenme durumuna bağlıdır. Grafenik tabaka oluşumunu ve ardışık istiflemeyi içeren karbonizasyon adımıyla sonra grafenik tabakaların istiflenmesini arttırmak için grafenik tabakalar katlanamaz veya düzleştirilemez [86,87]. Stevens ve Dahn bu bölgeleri birbirine paralel çok sayıda katmanla (2 ila 3) istiflenmiş 40 Å yanal boyutları olan aromatik parçalar olarak tanımlarken [88], Liu ve ark. Rastgele istiflenmiş 3 ila 5 kat küçük grafen tabakasının varlığını önerdi [89]. 1951'de R. Franklin [90], katman sayısının 2 ile 4 arasında değişebileceğini ve bunun 3000 °C'nin üzerindeki piroliz sıcaklıklarında 11'e kadar arttığını bildirmiştir. Katmanlar, 1000 °C'den daha düşük sıcaklıklarda zaten oluşturulmuş bağlantılar ile kapsamlı bir katmanlar arası çapraz bağlama ile karakterize edilir [90]. Çapraz bağlamanın kesin doğası henüz derinlemesine tanımlanmamasına rağmen [91], kovalent C-O-C bağlarının önemli bir rol oynadığı ve sertlikten ve grafitleşme yetersizliğinden sorumlu olduğu varsayılmaktadır [85].

Makroskopik olarak, sert karbonun yapısı, düzlemsel olmayan kavisli kıvrılmış bükülmüş ve buruşuk grafenik levhaların ayrı parçaları ile tanımlanabilir [85]. Grafen levhalar için ortalama eğrilik yarıçapının yaklaşık 16 Å olduğu bildirilmiştir [92]. Grafen katmanları katlanamaz veya düzleştirilemez, ancak van der Waals kuvvetlerinin varlığı nedeniyle kısmen istiflenir [91]. Bu nedenle, grafen katmanlarının oryantasyonu, kısmi istiflemeye rağmen, oldukça rastgele ve turbostratiktir, bu da çok çeşitli boyut ve formlarda boşluklar ve gözenekler ile sonuçlanır.

Sert karbonların yapısını tanımlamaya yönelik diğer girişimler, karbon lamellerinin, kusurların yanı sıra beşgenler ve heptagonlar tarafından kısmen parçalanmış, bir

altıgenler ağındaki sp^2 -hibritleştirilmiş karbondan oluşan fulleren benzeri yapılar olarak potansiyel olarak daha iyi tanımlanabileceğini öne sürdü [85]. J.M. Stratford ve ark. bu özelliklerin nispeten küçük bir konsantrasyonu bildirilirken [92], tabakalar arası bağlanma bölgesinde yüksek konsantrasyonda sp^3 -hibritlenmiş karbonların varlığı hala tartışılmaktadır [93]. Ayrıca, grafenik/fullerenik levhalar, tekli ve çiftli boşluklar, (ters) Stone-Thrower-Wales kusurları ve adatomlarının [94,95] yanı sıra (arayer) heteroatomlar (örn., H, B, N, O, S, P) [96,97] ve boş alanlar [98], grafenik levhaların düzenliliğini bozar. Grafit benzeri yapıya kıyasla yapısal homojenlikten sorumlu olan bu kusurlu özelliklerin varlığına rağmen, lamellerin boyutlarının 5 ila 500 nm arasında daha küçük olduğunu ve sert karbonu yumuşak karbondan daha anizotropik hale getirdiğini belirtmekte fayda var. Ayrıca, grafenik katmanlar, ara katman çift boşluğunun (Wigner kusurları) [99,100] bir sonucu olarak zincirler ve “köprüler” ile kısa mesafede ek olarak bağlanabilir ve bu da grafitleştirilemez davranışa daha fazla katkıda bulunabilir [85].

Bu malzemelerin yapısal karmaşıklığı göz önünde bulundurularak, sert karbonlar "karbon-karbon kompozitleri [101]", "karbon alaşımları [102]" veya daha büyük düzensiz bölgelerin yanı sıra küçük düzenli hacimlerin nano etki alanına sahip karbon allotropları [103] olarak tanımlanmıştır [85]. Ek olarak, sert karbonlar ayrıca karmaşık bir "kristal" doğa, doku (malzemenin işlenebilirliğini ve yoğunluğunu etkiler), mikro/mezo/makro yapı (istifleme derecesi ve gözenekler için çok sayıda değişkenle sonuçlanır) ve genel morfoloji sergiler [85].



Şekil 3.1. Yayın yılı ile birlikte sert karbonun (atomik) yapısının bir dizi model/şema/illüstrasyon. (a) Franklin, (b) Ban ve diğerleri, (c) Townsend ve diğerleri, d) Terzyk ve diğerleri [85].

Sert karbonun yapısal özelliklerini grafiksel olarak temsil etme girişimleri 1951’den beri R. Franklin tarafından yapılmıştır (Şekil 3.1a). Bununla birlikte, daha yakın zamanda gözlemlenen karmaşık yapılar, düzlemsel tabakaların bu 2B tasviri ile yetersiz şekilde temsil edilmektedir. Fullerik/grafenik-lamel sıralamasının doğasını daha düzgün gösteren daha gelişmiş 3D modeller sunulmuştur (Şekil 3.1(b-d)). Yıllar boyunca, her biri farklı özellikleri vurgulayan birkaç başka yapısal modelin önerildiğini belirtmekte fayda var.

Bugüne kadar bu konudaki en büyük dayanaklardan biri Dahn ve diğerleri tarafından geliştirilen “kart evi” (veya “düşen kartlar”) modelidir. “Kart evi” modeli aslında iki yöne dayanmaktadır. İlki, karbonların yapısını tanımlamak için kavramsal bir modelin geliştirilmesi ile ilgilidir. İkinci yön, lityum iyon piller veya sodyum iyon piller için elektrot malzemesi olarak hizmet ederken bu sert karbonlardaki Li/Na depolama mekanizmasının tarifi ile ilgilidir. İlk yönüyle ilgili olarak, "kart evi" modeli, sert karbonların grafit benzeri mikro kristaller ve amorf bölgelerin bir kombinasyonundan oluştuğunu belirtir [85].

3.3. Sert Karbon Oluşumu: Karbonizasyon Süreci

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri araştırma alanında, sert karbonlar esas olarak saf organik bileşiklerin veya biyokütle kaynaklı öncülerin termal veya kimyasal bir işlemiyle elde edilir. Makromoleküler polimerik yapılar (doğal veya sentetik) gibi öncüler, artan tavlama sıcaklıkları altında ayrışır. Bu işlem, malzemede artan bir nispi

karbon içeriği içerdiğinden genellikle karbonizasyon olarak tanımlanır [85]. Öncülerin karbonizasyonu üzerine, diğerlerinin yanı sıra H₂O, CO₂ ve N₂ gibi küçük moleküller serbest bırakılır [104]. Orijinal polimerik yapının korunması ile birlikte, genellikle yüksek gözeneklilik (1.000 m² g⁻¹) ile karakterize edilen malzemelere yol açar, yaklaşık 2.0 g cm⁻³'lük düşük gerçek yoğunluk (açık ve kapalı gözenekler dahil olmak üzere toplu hacim üzerindeki kütle) ve yaklaşık 1.5 g cm⁻³'lük düşük kütle yoğunluğu (katı parçacığın kütlesinin hacmine bölünmesiyle açık ve kapalı gözenekler hariç). Özellikle işlem yüksek sıcaklıklarda (>1200 °C) gerçekleştirilirse, karbonizasyon üzerine oluşturulan gözeneklerin doğasının mutlaka açık olmadığını dikkate almak önemlidir, bu da BET (Brunauer, Emmett ve Teller) yüzey alanlarının azalmasına neden olur (<<50 m² g⁻¹). Karbonizasyon, hidrojen giderme, yoğunlaşma, hidrojen transferi ve izomerizasyon gibi birkaç eşzamanlı reaksiyon içeren karmaşık bir işlemdir. Ayrıca, grafitleştirilemeyen karbonlar için öncünün makromoleküler ve kısmen polimerik yapısı devam eder ve grafitleştirilebilir karbonlarda olduğu gibi ısıl işlemde sonra sıvı faza dönüşmez. Sonuç olarak, türetilen sert karbonun yapısı, ana malzeme ile aşağı yukarı aynı morfolojiye sahiptir, ancak daha düşük kütle yoğunluğuna sahiptir [85].

Sonunda sert karbonlar üreten katı fazlı karbonizasyon işlemi, ısıl işlem durdurulduğunda sona erer. Artan ısıl işlem sıcaklığı (HTT), genellikle giderek daha kararlı iç yapıların oluşumuyla sonuçlanır. Tanımlanmış bir HTT'de elde edilen bir karbonun yapısı, o HTT'de "donmuş" olarak kabul edilebilir. Böylece, aynı öncüden çok farklı karbon malzemeleri elde edilebilir, bu da belirli yapısal ve morfolojik özelliklere sahip karbon malzemelerinin elde edilmesi için farklı karbonizasyon koşullarının araştırılması için geçerli bir neden sağlar [105].

Karbonizasyon üzerine, öncüllerin makromoleküler yapısının bozunma işlemi sırasında, bazı karbon atomları bir hareketlilik derecesi (< 1 nm) sunar. Bu, sırayla genel karbon ağına daha fazla stabilite kazandıran atomik yeniden düzenlemeyi (örneğin, altı üyeli halka sistemlerinin oluşumu) mümkün kılar. Hidrojen ve oksijen gibi nihai heteroatomların varlığını da içeren elde edilen atomik konfigürasyon, elde edilen karbonların yapısını oluşturan yeni karbon ağını oluşturur. İkincisi kesinlikle ilk öncüye bağlıdır. Her farklı öncü, karbon göçü, ortak bağlar oluşturma ve heteroatom evrimi ile boşluk oluşumu yoluyla daha kararlı bir enerjisel konfigürasyona ulaşarak farklı bir şekilde ayrışır. Yukarıda bahsedilen fenomenler

tarafından yaratılan (atomik boyutlardaki) yeni boşluklar, yeni karbon ağının gözenekliliğini oluşturur. Gözenekliliği tanımlamak için yaygın olarak kabul edilen isimlendirme, gözeneklerin boyutuyla ilgilidir. Sonuncular, boyutları sırasıyla < 2.0 nm ve < 50.0 nm olduğunda mikrosporlar ve mezogözenekler olarak tanımlanır. Bununla birlikte, son zamanlarda, özellikle alkali-iyon pil araştırma alanında, grafitleştirilemeyen karbonlarda oluşturulan gözeneklilik türü, genellikle < 1.0 nm gözenek boyutu ile karakterize edilen ve alkali iyonlarının aktifleştirilmiş difüzyon işlemlerinden sorumlu olan nanogözeneklilik olarak adlandırılır [85].

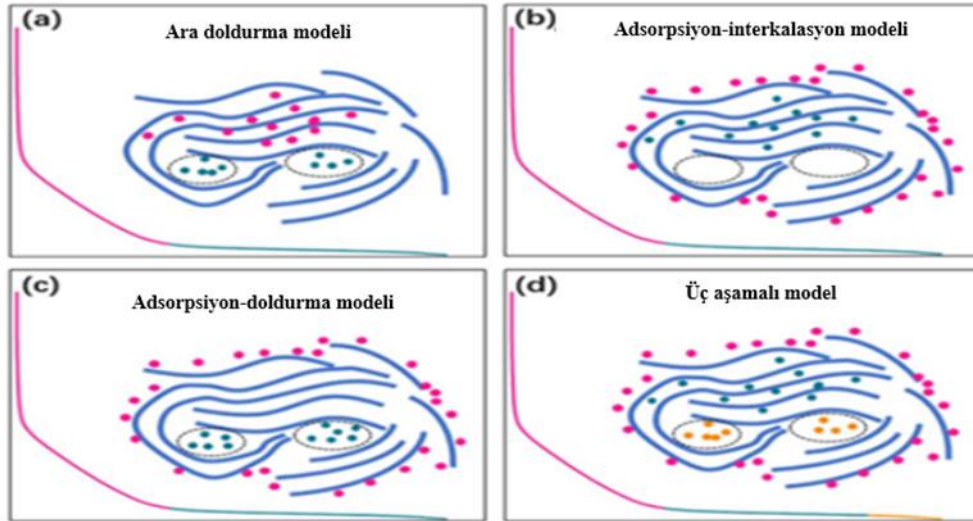
Esas olarak katı fazlı karbonizasyon ile üretilen gözenekli grafitleştirilemeyen karbonlardan farklı olarak, grafitleştirilebilir karbonlar, aromatik bileşiklerin veya polimerlerin gaz veya sıvı faz karbonizasyonu ile üretilir ve genellikle esasen gözeneksiz karbonlara yol açar. Sonuç olarak, grafit, grafitleştirilemeyen karbonlardan önemli ölçüde daha yüksek bir gerçek yoğunluğa (örn., 2.25 g cm^{-3}) sahiptir [85].

3.4. Sert Karbonların Sodyum Depolama Modelleri

SİP'ler için sert karbon anot malzemeleri alanında olağanüstü araştırma başarıları elde edilmiş olsa da, birçok araştırma grubunun katkıları nedeniyle karbon anot malzemelerindeki sodyum depolama mekanizmaları hala tartışmalıdır. Sodyum depolama mekanizmalarının ilk araştırması 2000 yılında Stevens ve Dahn tarafından rapor edilmiştir [106]. Sodyum depolama mekanizmasının LIB'lerinkine benzer olduğunu düşündüler ve "ara doldurma" modelini önerdiler. 2012 yılında, Cao ve Liu ve diğerleri [107], başka bir adsorpsiyon-yerleştirme mekanizmasını, yani eğimli bölgenin, sodyumun küçük grafitik kümelerin yüzeyinde adsorpsiyonuna atfedildiğini, plato bölgesinin ise grafitik ara katmanlara sodyum eklenmesinden kaynaklandığını iddia etti. Teorik simülasyona dayanarak, yazarlar Na^+ iyon interkalasyonu için minimum ara katman mesafesinin 0.37 nm olduğu sonucuna varmışlardır. Bu model, 2013 yılında Mitlin ve Li ve diğerleri [108] tarafından daha da desteklenmiştir.

Sert karbonların farklı kristalit boyutlarına, gözenek yapılarına, heteroatomlara vb. sahip "tam tanımlı" malzemeler olduğu gerçeği göz önüne alındığında bu şaşırtıcı değildir. İnsanlar hala tipik bir galvanostatik sistemin eğimli veya plato bölgelerinde karbon elektrotlarındaki sodyum depolama davranışlarını tartışmaktadır. Deşarj/şarj profili, üç kategoride özetlenebilir: (1) Na^+ iyonları, yüzeydeki kusurlu bölgelerde adsorbe olur; (2) Na^+ iyonları grafit katmanlara girer; (3) Na^+ iyonları nanoporları

doldurur. Bu üç çeşit sodyum depolama davranışına dayalı olarak, sodyum depolama mekanizması dört modele ayrılabilir: (1) "ara doldurma" modeli: Na^+ iyonları eğimli bölgede grafit katmanlara girer, ve plato bölgesinde rastgele istiflenmiş katmanlar arasındaki nanogözeneklere yerleştirir [109]; (2) adsorpsiyon-interkalasyon modeli: Na^+ iyonları, eğimli bölge içindeki karbon elektrotlarının yüzeyinde veya kusur bölgelerinde adsorbe olurken, plato bölgesindeki grafit katmanlara girerler [108]; (3) adsorpsiyon-doldurma modeli: eğimli bölgede, plato bölgesindeki nanoporları doldururken Na^+ iyonları kusurlu bölgelerde adsorbe edilir [110]; ve (4) üç aşamalı model: eğimli bölgede Na^+ 'nın kusurlu adsorpsiyonu, ancak plato bölgesinde, Na^+ iyonları önce grafitik katmanlara girer ve sonunda nanogözenekleri doldurur [84]. Dört tip sodyum depolama modelinin şeması şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Sodyum depolama modellerinin bir şeması: (a) "ara doldurma" modeli; (b) "adsorpsiyon-interkalasyon" modeli; (c) "adsorpsiyon-doldurma" modeli ve (d) "üç aşamalı" model [84].

Şimdiye kadar birkaç tartışmalı sodyum depolama modeli bildirilmiş olsa da, bunlar yine de sodyum iyon pil anotları için optimize edilmiş karbon malzemelerin tasarımına rehberlik edebilir. Daha fazla kusurlu, daha büyük ara katman aralığına ve daha kapalı gözeneklere sahip sert karbon malzemeleri yapmak, yüksek sodyum depolama performansı elde etmek için çoğunlukla kabul edilebilir olacaktır. Bununla birlikte, tam sodyum depolama mekanizmalarını anlamak, temel bir bakış açısından hala önemlidir. Bize göre sert karbon anotlar için tek bir doğru sodyum depolama modeli

olmayabilir; sodyum depolama mekanizmaları, farklı mikro yapılara bağlı olarak değişebilir. Bu nedenle, sodyum depolama davranışlarının sert karbonların farklı mikroyapılarıyla genelleştirilmesi gelecekteki araştırmalar için çok önemli olacaktır [84].

3.5. Sert Karbon Anotlar Üzerindeki Katı Elektrolit Ara Fazı

Yükleme ve boşaltma işleminin ilk döngüsü sırasında, anot malzemesinin Fermi seviyesi elektrolitin en düşük boş moleküler orbitalinden daha yüksekse, sert karbon anotlarının yüzeyinde katı-elektrolit ara fazı (SEI) adı verilen bir pasivasyon tabakası oluşacaktır [111]. Bu nedenle, elektrolit, hem inorganik hem de organik çözünmeyen bileşiklerden oluşan bir SEI oluşturmak üzere otomatik olarak ayrıştırılır, böylece sistem voltaj penceresi, enerji depolamanın redoks reaksiyonunun gerçekleşmesine izin verecek kadar geniş olur. SEI katmanları, sert karbon anotlarını elektrolitle doğrudan temastan korur ancak yine de iyonların SEI katmanları boyunca hareket etmesine izin verir, bu da SEI katmanlarının bir tür saf iyonik iletken olduğu anlamına gelir [112].

Katı elektrolit ara fazı oluşması birçok eşzamanlı faktöre bağlıdır: (a) sert karbonun yüzey kimyası ve morfolojisi; kusurlar ve gözenekli bir yapı, ilk döngü sırasında oluşan SEI miktarını artırabilir, böylece sert karbon anotlarının coulomb verimliliği (ICE) azaltabilir. Örneğin, gözenekli sert karbon anotlar yüksek bir tersine çevrilebilir kapasite sağlayabilmesine rağmen, bu sert karbon anotların ultra düşük coulomb verimliliği ilk döngülerde geri döndürülemez bir şekilde bir SEI oluşturmak için katotlardan fazla miktarda Na iyonu gerektirir, bu da pahalı katot malzemelerinin ihmal edilemez bir israfına neden olur. Ayrıca, eğimin hakim olduğu şarj-deşarj özellikleri, yüksek akım yoğunluğunda hız performansını iyileştirebilseler de, tam hücrelerin çalışma voltajlarını ve enerji yoğunluğunu da azaltacaktır. (b) elektrolitin bileşimi (spesifik organik karbonat karışımı, sodyum tuzunun konsantrasyonu ve doğası), elektrolit katkı maddelerinin kullanımı (örn. vinil karbonat, floro-etilen karbonat); farklı elektrolit türlerinin ve farklı elektrot/elektrolit arayüzlerinin kullanılması, özellikle coulomb verimliliği olmak üzere sodyum depolama performansını etkileyecektir. Çok yüksek yüzey alanlarına sahip bazı karbon anot malzemeleri için bile, eter bazlı elektrolitlerin kullanımı hala yüksek ICE'ye yol açabilir ve bu da büyük bir potansiyel anlamına gelir. (c) benimsenen elektrokimyasal

prosedür (örn. galvanostatik akım oranları, elektrot potansiyel kesintileri, potansiyostatik tutmalar) [85,113].

SEI'yi sert karbon anotları üzerinde karakterize etmek için kullanılabilecek birkaç yöntem vardır. Her şeyden önce, en yaygın kullanılan iki teknik, transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve x-ışını fotoelektron spektroskopisidir .TEM, SEI oluşumunun morfolojisini karakterize etmeye yardımcı olabilir, ancak numune hazırlamanın zorluğu ve TEM'in çözünürlüğünün sınırlandırılması, bu tekniğin karakterizasyon doğruluğunu büyük ölçüde engeller. TEM tekniklerinin geliştirilmesiyle, operando TEM karakterizasyonu ve yüksek çözünürlüklü kriyo-EM ortaya çıktı, böylece SEI hakkında bildiklerimizi önemli ölçüde geliştirdi. Cui ve çalışma arkadaşları, farklı elektrolit türlerinde SEI'nin yüksek çözünürlüklü görüntülerini elde etmek için kriyo-EM'yi başarıyla kullandılar ve bu da gelecekteki çalışmaların yolunu açtı. XPS, SEI bileşenlerini kısmen ayırt etmeye yardımcı olabilir. Meng ve iş arkadaşları, eter bazlı elektrolitlerin SEI'de daha fazla organik bileşen sağlayabileceği ve böylece eter elektrolitlerinde SEI'nin iyi bir esnekliğine yol açabileceği ester ve eter bazlı elektrolitlerde SEI'nin farklı bileşenlerini karakterize etmek için XPS uyguladı. İkinci olarak, sert karbon anotları üzerinde bir SEI oluşumunu analiz etmeye yardımcı olmak için modelleme yöntemleri de yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı elektrolit moleküllerinin ve aktif maddelerin enerji seviyelerinin hesaplanmasına göre, bunların SEI oluşumu üzerindeki etkilerini belirleyebiliriz. Moleküler dinamik modellemeye dayalı olarak, elektrolit konsantrasyonunun bir SEI oluşumu üzerindeki etkisi de analiz edilebilir. Ayrıca, Na NMR gibi diğer yöntemler de SEI oluşumunun karakterizasyonunda yardımcı olabilir.

3.6. Bioatıklardan Sert Karbon Üretimi

2003 yılında gerçekleştirilen bir araştırma, tipik bir yılda yaklaşık 730 Tg (1 Tg = 1012 g) biyokütlenin yakıldığını ve bunun yaklaşık %34'ünün (yani yaklaşık 250 Tg) tarlalarda yakılan ürün kalıntılarının katkısı olduğunu ortaya koymuştur. Biyoatıkları yok etmek için açık havada yakma, bazı Güney Amerika ve Asya ülkelerindeki yoğun dumandan sorumlu olan CO₂ ve diğer yerel kirleticiler, örneğin kurum, uçucu organik bileşikler ve kükürt dioksit üretir. Sonuç olarak, atık biyokütlenin geri dönüşümü ve yeniden kullanımı dünya çapında bir fikir birliği haline gelmektedir. Biyoyakıtlar hem endüstriyel hem de akademik çevrelerde büyük ilgi görmektedir. Bununla birlikte,

biyokütle karbon kaynağı olarak da kabul edilir. Biyokütle, sodyum iyon piller için düşük maliyetli ve yüksek performanslı sert karbon anot malzemeleri üretmek için yenilenebilir ve sürdürülebilir bir öncü olarak mükemmel bir seçimdir.

Biyokütle, genellikle bazı O, H ve hatta N, S, P, vb. gibi diğer bazı heteroatomlar ile bol miktarda C içeriği içeren, bol, sürdürülebilir, düşük maliyetli ve ekonomik öncülerin bir sınıfıdır.

Düşük fiyat ve çevre dostu olmanın yanı sıra, bazı biyokütle malzemeleri, karbonizasyondan sonra korunabilen özel mikro yapılara sahiptir. Literatüre göre, farklı biyokütlelerden türetilen sert karbon malzemeleri, düşük akım yoğunluklarında 100 mAh g⁻¹ ila 350 mAh g⁻¹ arasında değişen spesifik kapasiteler sunar. Glikoz, sakaroz ve polimerler gibi ticari öncülerle karşılaştırıldığında, biyokütle atığı ideal bir karbon kaynağını temsil edebilir. Nitekim muz kabukları, pomelo kabukları, pirinç kabukları, öküz boynuzu ve fıstık kabuğu gibi çeşitli biyokütle atıkları araştırılmıştır.

Elbette biyokütle atığı saf bir kimyasal değildir. Aslında, birkaç bileşenden oluşur, ancak sübvans edilmediği takdirde genellikle ücretsizdir (endüstriyel biyo-atıkların bertaraf edilmesi sıklıkla ek maliyetler taşır). Genel olarak, bitki kaynaklı biyokütlenin ana bileşeni selülozdur. Selüloz molekülleri, kendileri bir hemiselüloz, pektin veya lignin matrisi tarafından makrofibrillere hizalanan ve bağlanan mikrofibrilleri oluşturmak üzere hizalanır. Sonuç olarak, selüloz bazlı biyokütle, basitleştirilmiş bir şekilde, pektin, hemiselüloz ve lignin bazlı malzemelere ait üç alt sınıfa ayrılabilir. Böylece, fıstık kabukları (lignin bazlı), mısır koçanı (hemiselüloz bazlı) ve elmalar (pektin bazlı) olmak üzere üç farklı alt sınıfa ait atık maddelerden elde edilen sert karbonlar arasında karşılaştırmalı bir çalışma yapılmıştır. Bu karbon kaynaklarının, türetilen sert karbon malzemelerinin (yani P-HC (pektin bazlı), H-HC (hemiselüloz bazlı) ve L-HC (lignin bazlı) fiziksel özellikleri ve elektrokimyasal performansı üzerindeki etkisi şu şekildedir: Karbon kaynağının, sert karbonların yapısal özelliklerini ve elektrokimyasal davranışlarını güçlü bir şekilde etkilediği gösterilmiştir. Tablo 3.1’de, yukarıda belirtilen sınıflandırmaya göre farklı karbon kaynaklarının bir özetini vermektedir.

Tablo 3.1. Farklı kurutulmuş karbon kaynaklarındaki ana bağlayıcı bileşeninin yanı sıra selüloz ve ana bağlayıcı miktarı [85].

Sert Karbon	Karbon kaynağı	Ana bağlayıcı bileşeni	Ana bağlayıcı bileşen içeriği %	Selüloz içeriği %
P-HC	Elma kabuğu	Pektin	%11,7	%43,6
H-HC	Mısır koçanı	Hemiselüloz	%35	%45
L-HC	Fıstık kabuğu	Lignin	%27-40	%34-45

Biyokütlenin sert karbonlara dönüştürülmesi, doğrudan karbonizasyon, hidrotermal karbonizasyon ve fiziksel veya kimyasal aktivasyon gibi basit yöntemleredayanır [85].

3.6.1. Piroliz (Karbonizasyon)

Biyokütle, biyokimyasal (mekanik ekstraksiyon, fermentasyon ve anaerobik çürüme) ve termokimyasal (yanma, sıvılaştırma ve gazlaştırma) yöntemler ile kimyasallara ve yakıtlara dönüştürülebilir. Bu yöntemler arasında piroliz, havasız ortamda ısıtılarak organikleri birkaç ürüne dönüştürme yöntemidir.

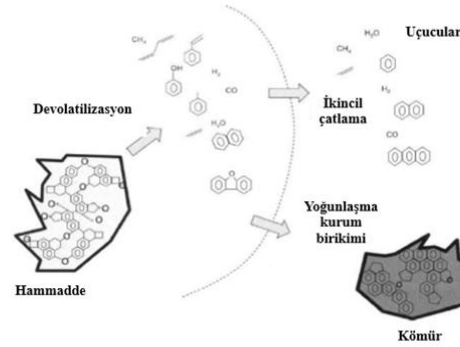
Pirolizde organik matrisin termal bozunması, kömür, katran ve gaz olmak üzere üç tip ürün verir. Yüksek karbon içeriğine sahip olan kömür pirolizden elde edilerek aktif karbon üretiminde kullanılmaya oldukça elverişlidir. Piroliz yöntemi ile aktif karbon üretimi yapılmak isteniyorsa, yöntemde char istenilen üründür. Aynı zamanda char, uçucu maddelerin yapıdan ayrılması nedeniyle ana malzemeye göre daha yüksek ısıl değerlere sahip olduğundan yakmada kullanılabilir.

Katran veya biyo-yağ, polar organikler ve suyun karışabilen bir karışımıdır. Genellikle piroliz bu biyo-yağ üzerinde odaklanır ve katranlı maddelerin özelliklerini ve miktarlarını geliştirmek için çaba sarf edilmiştir. Öte yandan, piroliz ile elde edilen gaz halindeki fraksiyon, H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 gibi daha düşük moleküler ağırlıklı ürünler ve su ile eser miktarda daha yüksek gaz halinde organik maddeler içerir.

Karbonizasyon ve piroliz terimleri, bu iki işlem hemen hemen aynı olduğundan ve organik maddelerin havanın yokluğunda tamamen veya kısmen buharlaşmasına atıfta bulunduğundan, herhangi bir ayırım yapılmadan kullanılmaktadır. Ancak, farklılıklar amaçlardan kaynaklanmaktadır, yani piroliz genellikle malzemeden gelişen gazlı ve katranlı bileşiklere itiraz edildiğinde ve tüm işlem koşulları verimleri veya bu ürünleri

en üst düzeye çıkarmak için odaklandığında kullanılır. Başka bir deyişle, ısıtma işlemi katranlı ve gazlı ürünlerden bağımsız olarak kömürün nihai özelliklerine ve miktarlarına odaklandığında, piroliz yerine karbonizasyon terimi kullanılır.

Biyokütlenin pirolizi sırasında lignoselülozik malzemelerin heterojen yapısı nedeniyle birçok karmaşık reaksiyon meydana gelir. Ana materyalin yapısında dehidrasyon, kraking, izomerizasyon, dehidrojenasyon, aromatisasyon, koklaşma ve yoğunlaşma reaksiyonları meydana gelir ve yeniden düzenlemeler meydana gelir. Önerilen mekanizmalara göre, birincil ürünler, erken aşamalarda yapının parçalarından gaz ve buharların gelişmesiyle oluşur. Dolayısıyla, Şekil 3.3’de görüldüğü gibi, proses koşullarına göre kendi aralarında reaksiyona girebilen karbonlu malzeme üzerinde birçok radikal tür vardır. İkincil çatlama ürünleri daha sonra birincil ürünlerin reaksiyonları ile oluşur. Ürünlerin stabilizasyonundan sonra katran, gazlar ve kömürler oluşur.



Karbonizasyon sırasında, biyokütlenin pirolitik bozunması ilk olarak karbon olmayan elementlerin (hidrojen, oksijen, eser miktarda kükürt ve nitrojen) yapıdan evrimleşmesiyle başlamıştır. Ve nihai karbonize ürün, char, kristalitlerin düzensiz karşılıklı düzenlemelerini içerir; bu nedenle kristalitler arasında serbest boşluklar kalır. Katranlı maddelerin birikmesi ve ayrışması nedeniyle, kristalitler arasındaki bu boşluklar düzensiz (amorf) karbon tarafından doldurulur veya bloke edilir [114].

3.6.2. Aktivasyon

Karbonizasyondan elde edilen ürün, küçük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Belirli koşullar altında, kömürler başka bir işleme tabi tutulmadan bir adsorban olarak kullanılabilir. Ancak aktifleştirilmiş ürünler, aktifleştirilmemiş ürünlere göre adsorpsiyon kapasitesini büyük ölçüde etkileyen daha gelişmiş gözenekli yapıya sahiptir. Aktivasyon, daha fazla porozite oluşturulması, mevcut porozitenin açılması, porozite yüzeylerinde modifikasyonlar ve ayrıca mevcut porozitenin değiştirilmesi dahil olmak üzere birçok şekilde gerçekleştirilir. Kömürleşmiş ürünleri aktive etmek iki farklı yöntem kullanılmaktadır bu yöntemler aynı anda da kullanılabilir. Bu yöntemler kimyasal ve fiziksel aktivasyondur. Bazen fiziksel ve kimyasal aktivasyonun bir kombinasyonu ile, kimyasal olarak aktifleştirilmiş karbon, daha geniş gözeneklerin sayısını artırmak için gazlı bir çevre ile ek fiziksel aktivasyona tabi tutulur. Modern teknolojilerde kimyasal ve fiziksel aktivasyon kullanıma bağlı olarak yaygın olarak tercih edilmektedir. Ancak aktivasyon işleminden sonra ürünlerin yapısal özellikleri değişebileceği için üretim öncesi araştırma yapılmalıdır [114].

3.6.2.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon için 900 °C'ye yakın yüksek sıcaklıklarda ısı işlem olması gerekir ve oksitleyici gazlar aktivasyon işlemine uygun olarak işlev görmektedir. Aynı zamanda fiziksel aktivasyon gaz aktivasyonu ve termel aktivasyon olarak da adlandırılmaktadır.

Genellikle fiziksel aktivasyon, ham maddenin karbonizasyonunu takiben aktivasyonu içeren iki aşamalı bir yöntemdir.

Fiziksel aktivasyonda, karbon ve aktivasyon ajanı arasında reaksiyon oluşmaktadır. Aktifleştirici gazlardaki aktif oksijen, karbon dioksit ve karbon monoksit vererek karbon iskeletinin daha reaktif olan kısmını yakar. Fiziksel aktivasyon iki aşamada

meydana gelir yanma derecesi %10'un altında olan ilk aşamada düzensiz karbon yanarak kristalitlerin arasındaki tıkanmış gözenekler serbest kalır.

Daha sonra düzensiz karbonların uzaklaştırılmasıyla elementer kristalitlerin yüzeyi aktifleştirici gazlarla temasa hazır hale gelir. Kristalitlerin yanması, gazlara maruz kalan yüzeyin farklı bölgelerinde farklı reaksiyon hızlarında meydana gelir. Yanma bu şekilde ilerlemezse yeni gözenekler oluşamaz. Organize olmayan ve homojen olmayan tükenmiş elementer kristalitlerin yapıdan ayrılması, yeni gözeneklerin oluşmasına ve mezo ve makro gözenekli bir yapının oluşmasına neden olur. Bu, komşu mikro gözeneklerin duvarlarının tamamen yanması ile mevcut gözenekliliğin genişletilmesi veya daha büyük gözeneklerin oluşması ile yapılır. Genel olarak buhar ve karbon dioksit ile gerçekleşen aktivasyon işleminde birçok heterojen reaksiyon meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar 800 ile 1000 °C aralığında olmaktadır. Reaksiyon denklemler çok zor görünmese de, genel kintik oldukça ayrıntı içermektedir [114].

3.6.2.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon, tek adımlı bir işlemle oldukça gözenekli karbonlar üretmek için geliştirilmiş başka bir yöntemdir. Kimyasal aktivasyon, kabaca ısıl işlemde önce öncüye veya karbonize ürüne kimyasal aktivasyon ajanlarının eklenmesi olarak tanımlanır. Genellikle hammaddenin karıştırılması ve hem karbonizasyon hem de aktivasyonun tek adımda gerçekleştirilmesiyle yapılmıştır. Hammadde yerine kömürün kimyasallarla muamele edilmesiyle yapılan çalışmalar vardır.

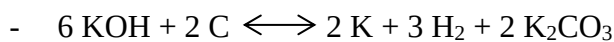
Kimyasal aktivasyon, öncünün çinko klorür, potasyum hidroksit ve fosforik asit gibi uygun maddelerle birlikte karbonizasyonunu içerir. Literatürde kimyasal aktivasyon ajanı olarak birçok kimyasal rapor edilmiştir ancak yaygın olarak kullanılanları bu üçtür. Bu kimyasalların öncüller üzerindeki kimyası ve mekanizmaları birbirinden farklıdır. Ancak bu üç kimyasal, fiziksel aktivasyona kıyasla birçok avantaj sunar. Kimyasallar piroliz sırasında katran oluşumunu kısıtladığından, kimyasal aktivasyon ile daha yüksek verimler elde edilebilir. Fiziksel aktivasyonun aksine, daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde kimyasal aktivasyon oldukça gözenekli bir doku elde edebilir. Kimyasal aktivasyon ayrıca daha iyi ve kontrollü bir gözeneklilik gelişimini destekler. Böyle bir kimyasal aktivasyon koşulu altında, daha küçük elementer kristalitler oluşur.

Öte yandan, kimyasal aktivasyon, kullanılan ajanları geri kazanmak için ek bir yıkama adımı gerektirir. Gözenekli karbondaki kalan kimyasallarla ilgili çevresel kaygılar, etkili bir yıkama ile ele alınabilir.

Genel olarak fosforik asit, çinko klorür, ve potasyum hidroksit gibi kimyasallar kimyasal aktivasyon yönteminde kullanılmaktadır. Kullanılan bu kimyasallar üzerinde pek çok araştırma yapılmıştır. Yapılan bu araştırmalar kimyasalların gözeneklilik üzerinde etkilerini ve genel mekanizmasını daha iyi anlamak için yardımcı olmuştur.

Çinko klorürün lignoselülozik yapılardan su moleküllerinin ekstraksiyonunu desteklediği kabul edilmektedir. Çinko klorür ile emprenye esnasında kimyasal hammaddenin iç kısımlarına ulaşır ve hidroliz reaksiyonlarını harekete geçirir. Bu etki uçucu maddelerin giderilmesine, ağırlık kaybına, elastikiyetin artması ve karbonlu yapının gittikçe azalması gibi yapısal değişikliklere sebep olmaktadır. Çinko klorür ile gerçekleşen kimyasal aktivasyon yönteminde yüksek gözenekli karbonlar elde edilse bile az geri kazanımı, korozyon problemleri ve karbon yapısında bulunan çinko kalıntısı gibi dezavantajlara da sahiptir.

Potasyum hidroksit, öncü üzerinde çinko klorürden farklı şekilde etki eder. Potasyum hidroksit emdirme karbonlu bir malzeme üzerinde gerçekleştirildiğinde, bir ısıtma işlemi kadar etki göstermez, öncül üzerinde bir dehidrasyon maddesi gibi davranmaz. Potasyum hidroksit ayrıca ısıtma işlemi sonrasında parçacıkların büzülmesini engellemez. Kömürleşmiş malzeme ile potasyum hidroksit arasındaki reaksiyon 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda başlar. Hammaddenin emprenye edilmesinin yanı sıra, kömürün emprenye edilmesi aktif karbon üretiminde iyi gelişmiş gözeneklilik sağlar. Potasyum hidroksitin reaksiyon mekanizmaları farklı malzemeler için önerilmiş ve reaksiyonlar sırasında hidrojen, metalik potasyum, karbon monoksit, karbon dioksit ve potasyum oksit tespit edildiği kanıtlanmıştır. Bu durumda, potasyum hidroksit karbon iskeleti ile reaksiyona girer ve daha fazla porozite gelişimi için bir karbon yanması meydana gelir. Literatürde reaksiyon mekanizması konusunda [114];



Fosforik asidin aktivasyon mekanizması birkaç araştırmacı tarafından incelenmiştir. Jagtoyen ve Derbyshire (1998) tarafından yapılan bir araştırmada iki ayrı odunsu biyokütle kaynağı olarak ak meşe ve sarı kavak kullanılmıştır. Fosforik asit ile aktivasyon işlemi gerçekleştirilerek aktivasyon mekanizması incelenmiştir.

Lignoselülozik yapıya sahip olan hammaddeler fosforik asit ile üç ayrı sıcaklık alanında incelenmiştir. Düşük sıcaklıkta fosforik asit öncü ile anında reaksiyona girer ve sıcaklık 50 °C'ye geldiğinde kimyasal ve fiziksel değişimler gözlemlenir. Ara sıcaklarda gerçekleşen fosforik asit ile gerçekleşen aktivasyonda ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Bu ağırlık kaybı polimerizasyon ile suda çözünen ürün oluşumu ve uçucu bileşenlerin açığa çıkması sebebi ile olduğu düşünülmektedir.

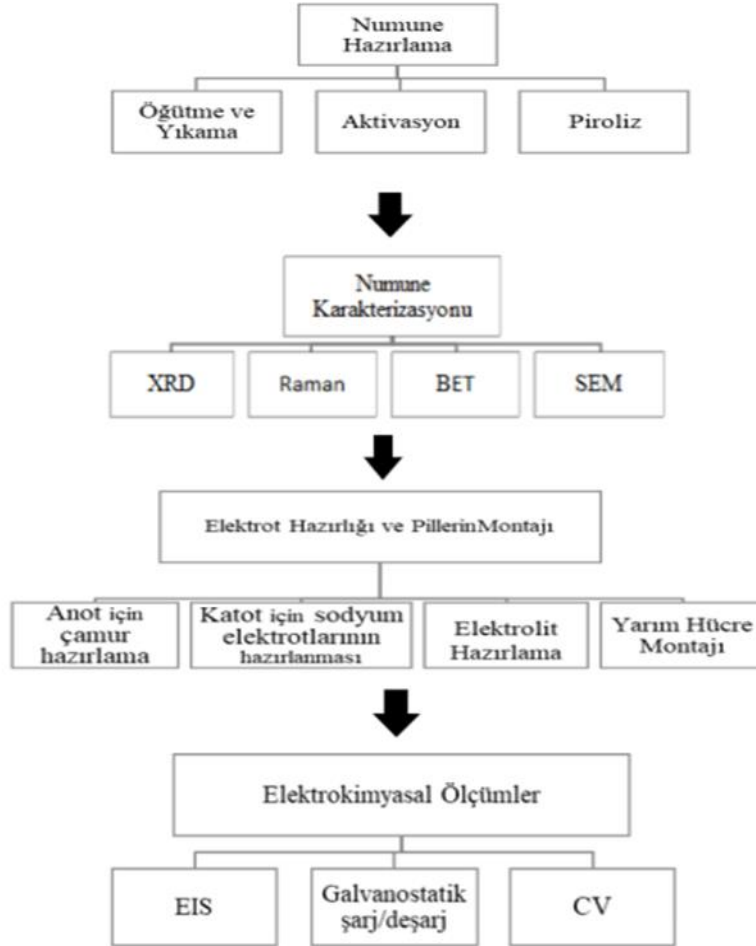
Daha yüksek sıcaklıklarda Jagtoyen ve Derbyshire şu sonuca varıyor: 450 °C'den sonra termal olarak kararsız hale gelen fosfat bağlarının parçalanması nedeniyle karbon iskeleti büzölmeye başlar [115].



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Genel Bakış

Bu tez çalışmasındaki genel prosedür Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Anot malzemesi olarak fındık kabuğu biyokütlesinden aktivasyon ve piroliz yöntemleri kullanılarak sert karbon üretilmiştir. Daha sonra numune X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, Brunauer Emmett-Teller ölçümleri (BET), taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi bir dizi teknikle karakterize edildi. Elektrokimyasal ölçümler için ise elektrot hazırlığı ve yarım hücre montajı yapıldı.



Şekil 4.1. Bu tez çalışmasının genel prosedürü.

4.2. Numune Hazırlama

İlk olarak fındık kabukları öğütölüp saf su ile yıkanıp kurutulduktan sonra aktivasyon ve karbonizasyon işlemlerine tabi tutuldu. Fındık kabuğu tozu %50'lik H_3PO_4 (fosforik asit) çözeltisi içerisinde 1:1 (fındık kabuğu : fosforik asit) oranındaki derişimde oda sıcaklığında yaklaşık 48 saat karıştırıldı. Daha sonra empüritelerin giderilmesi için kaynamış saf su ile ph 5 olana kadar yıkandı ve 100 °C'de kurutuldu. Bu işlem ile fındık kabukları karbonizasyona hazır hale geldi. Kurutulan fındık kabukları 800 °C'de 5 °C/dk hızında argon atmosferinde 5 saat ısıtıl işleme maruz bırakıldı.



Şekil 4.2. Malzeme sentez süreçleri.

4.3. Numune Karakterizasyonu

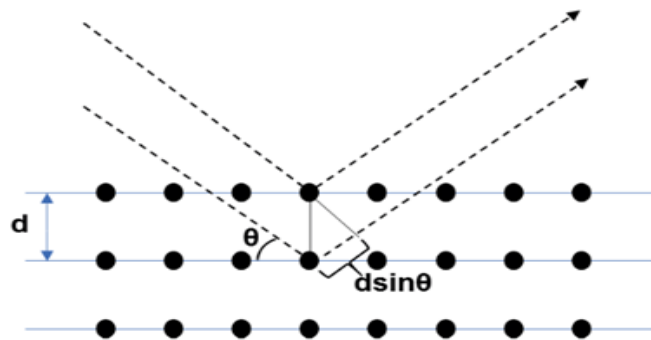
Bu yüksek lisans çalışmasında üretilen ser karbon faz bileşenlerinin analizi için X-ışını kırınımı kullanılmıştır. Cu K α ($\lambda=1,5418^{\circ}A$) radyasyonu kullanılarak analiz edilmiştir. Xışınları taraması 10° ile 90° arasında 2°/dk'lık hızla gerçekleştirilmiştir. Moleküller tanımının analizi için Raman Spektroskopisi ölçüm tekniği Kaiser Raman RXN1 cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen sert karbon tozların yüzey morfolojisi, alan emisyon taramalı elektron mikroskopisi ile incelenmiştir.

4.3.1. X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışını Kırınımı (XRD), ilk olarak 1912’de Max von Laue tarafından gözlemlenen kristal malzemelerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan analitik bir tekniktir. Malzemelerin ve ince filmlerin kristal yapısı, kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri hakkındaki bilgileri ortaya çıkarmak için kullanılabilecek bir kırınım modeli elde etmek için bir kristalit koleksiyonundan X-ışınlarının etkileşimini kullanılmaktadır. 1914’te baba ve oğul, William Henry Bragg ve William Laurence Bragg, Laue kırınım koşullarını basitleştirdi ve bir kristal kafesten tutarlı ve tutarsız saçılma için açıları geliştirmişlerdir. X-ışınları genellikle, bir tungsten filamandan oluşan ve elektronları uyarmak için filamandan bir akım geçen katot ışın tüpleri vasıtasıyla üretilmektedir. Elektronları hızlandırmak için tungsten filaman (katot) ile metal anot arasına yüksek bir potansiyel uygulanır. Elektronlar hedefe çarptığında ve hedef malzemenin iç kabuk elektronlarını yerinden çıkarmak için yeterli enerjiye sahip olduğunda, hızlı yavaşlama karakteristik X-ışını spektrumları üretecektir. Bu spektrumlar, hedef malzemelerin (Cu, Fe, Mo, Cr, vb.) karakteristiğidir ve $K\alpha$ ($K\alpha_1$ ve $K\alpha_2$ ’yi içerir) ve $K\beta$ gibi birkaç farklı bileşenden oluşur. Filtre olarak monokromatik bir kristal kullanılır ve kırınım için monokromatik X-ışınları üretir. Dalga boyu kristal atom aralığı ile karşılaştırılabilir radyasyon olduğunda, radyasyonun bir dizi paralel atom düzlemi tarafından kırınımı meydana gelir ve yapıcı girişime maruz kalır. Bragg denklemi (4.1), Şekil 4.3’de gösterildiği gibi, yapıcı girişimin en güçlü olduğu zaman kırınım açısı üzerindeki koşulu tanımlar.

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

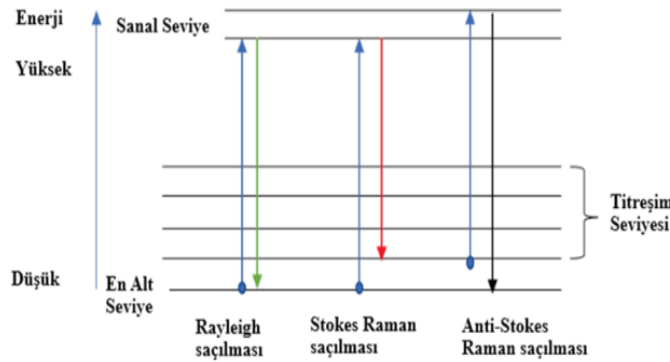
d ’nin kafes düzlemleri arasındaki mesafeyi temsil ettiği yerde, λ gelen ışının X-ışını dalga boyudur ve n bir tamsayıdır, θ ise kafes düzlemi ile gelme açısını gösterir [116].



Şekil 4.3. Bragg kırınımının gösterimi [116].

4.3.2. Raman spektroskopisi

Raman etkisi ilk olarak 1928'de gözlemlendi ve adını 1930'da Nobel Fizik Ödülü'nü kazanan ünlü Hintli Bilim Adamı C. V. Raman'dan aldı. Raman etkisi, saçılan malzeme ve ışık arasındaki etkileşimin sonucudur. Saçılan fotonların çoğu, Şekil 4.4'te gösterildiği gibi yaygın olarak Rayleigh saçılması olarak adlandırılan, gelen fotonlarla tamamen aynı enerjiye ve dalga boyuna sahiptir. Bir saçılma sürecinde, gelen foton bir elektronu daha yüksek bir sanal duruma uyarır ve daha sonra elektron daha düşük bir seviyeye bozunarak saçılmış bir foton yayar. Rayleigh saçılmasında elektron aynı seviyeye geri bozunduğu için elastik saçılma olarak da adlandırılır. Ancak her $10^6 - 10^8$ foton saçılımında, titreşimsel hareket Raman etkisini oluşturan esnek olmayan saçımlara neden olacaktır. Bu durumda Raman saçılması, molekülün fotondan enerji kazanmasına veya fotondan enerji kaybetmesine bağlı olarak Stokes Raman saçılması ve Anti-Stokes Raman saçılması (Şekil 4.4) olmak üzere iki tip olarak sınıflandırılabilir [116].



Şekil 4.4. Rayleigh saçılması, Stokes ve Anti-Stokes Raman saçılması ile ilgili durumları gösteren enerji seviyesi diyagramı [116].

Raman spektroskopisi, kimyada moleküllerin tanımlanabileceği bir parmak izi sağlamak için yaygın olarak kullanılır. Bir sistemdeki titreşim, dönme ve diğer düşük frekans modlarını gözlemleyebilir [3]. Tipik bir Raman spektroskopisinde, numune bir lazer ışını ile aydınlatılır ve elektromanyetik radyasyon toplanır ve elastik saçılan radyasyonu filtrelemek için bir monokromatör aracılığıyla gönderilir. Toplanan ışığın geri kalanı, bir Raman spektrumu elde etmek için bir dedektöre dağıtılır. Bu spektrum, Raman saçılan radyasyonun yoğunluğunu, gelen radyasyondan frekans farkının bir fonksiyonu olarak sunar (Raman kayması olarak da bilinir). Raman saçılması, polarize edilebilirlikte bir değişikliğe neden olan moleküler titreşimden kaynaklandığından,

yoğun Raman saçılımı, elektron bulutunun büyük distorsiyonunu indükleyen simetrik titreşimlerden meydana gelecektir. Her tepe noktası, C-C, C=C, N-O, C-H vb. gibi bireysel bağlar ve benzen halkası solunum modu, polimer zincir titreşimleri, kafes modları gibi bağ grupları dahil olmak üzere bir moleküler bağ titreşimine karşılık gelir [116].

4.3.3. Brunauer emmett-teller ölçümleri (BET)

Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi, gaz moleküllerinin katı bir yüzey üzerindeki fiziksel adsorpsiyonunu belirlemek ve bir malzemenin spesifik yüzey alanını ölçmek için çok önemli bir analiz tekniğidir. Brunauer, Emmett ve Teller, kuru bir toz üzerinde artan adsorbat kısmi basıncının, artan tek ve çok tabakalı adsorpsiyon oluşumuna tekabül ettiği ilkesine dayalı olarak istatistiksel ve gaz-kinetik bir modelden bir ilişki türettiler. Bu ölçüm tekniği, düşük, sabit sıcaklıklarda nitrojen veya helyumun fiziksel adsorpsiyonuna dayanır. Bu teknik, bir kuru toz numunesi üzerinde kısmi basıncı arttırmak için gaz alımını (adsorpsiyon) ve azalan kısmi basınçlarda gazın salınımını (desorpsiyon) ölçer. Elde edilen ölçümler, adsorplanan miktarı, tozun SSA'sının elde edildiği bağıl basınca bağlayan adsorpsiyon izotermelerini üretir. Partiküllerin küresel, gözeneksiz, pürüzsüz ve monodispers olduğu varsayılarak, ortalama birincil partikül boyutu hesaplanabilir.

$$d_{BET} = 6 (\rho \text{ SSA})^{-1} \quad (4.2)$$

ρ tozun kütle yoğunluğu ve SSA kütleyle özgül yüzey alanıdır. d_{BET} , hacmi yüzey çapına göre tanımlar ve ortalama birincil parçacık çapı olarak tanımlanabilir, ancak d_{BET} , tozun parçacık boyutu dağılımı hakkında hiçbir bilgi sağlamaz [3,117].

4.3.4. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM)

Tarama Elektrot Mikroskobu (SEM), örneğin görüntülerini oluşturmak için geleneksel optik mikroskoplarda görünür ışık yerine elektronları etkileşimli parçacıklar olarak kullanarak numuneyi tarayan bir mikroskoptur. Elektronlar bir elektron tabancasından gelir. Elektron kaynağı Genellikle ısıtılmış bir filaman veya bir alan emisyon ucudur. Elektronlar numunenin atomları ile etkileşime girerek, tespit edilebilen ve numunenin yüzey topografyası veya bileşimi ve elektrik iletkenliği vb. dahil diğer özellikler hakkında bilgi içeren çeşitli sinyaller üretir. Görüntüleme için çoğunlukla ikincil ve geri saçılan elektronlar kullanılır. İkincil elektronlar, birincil elektronların atom çekirdeğinde veya atom kabuğundaki elektronlarda esnek olmayan saçılması yoluyla

meydana gelir Genellikle SEM, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS, EDX veya XEDS) gibi başka analitik yeteneklere sahip başka dedektörlerle donatılmıştır. EDS, bir numunenin element analizini veya kimyasal özelliklerini tespit etmek için kullanılan analitik bir tekniktir. Karakterizasyon yetenekleri, bazı X-ışını uyarım kaynakları ile numune arasındaki etkileşime dayanır, çünkü her bir element, X-ışını spektrumunda benzersiz bir pikler kümesine izin veren benzersiz bir atomik yapıya sahiptir [3,118-119].

4.4. Elektrot Hazırlığı ve Pillerin Montajı

4.4.1. Anot için çamur hazırlama

Elektrot, fındık kabuğundan sentezlenen sert karbon aktif maddesi toz haline getirildikten sonra, süper karbon siyahı ve poliviniliden florürün (PVDF) polimer bağlayıcısı ile çözücü olarak n-methyl-pyrrolidone (NMP) ilave edilerek önceden belirlenmiş bir ağırlık oranında çözünme olayı meydana gelene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılır.

Homojen bir karışım elde edildikten sonra elektrot çamuru, Doctor Blade ile alüminyum folyo (200 µm) üzerine sıvama işlemi yapılmıştır. Sıvama işleminden sonra oluşan ürünler 24 saat boyunca ve 75 °C’de vakum fırında kurumaya bırakılmıştır.

4.4.2. Katot için sodyum elektrotlarının hazırlanması

Fındık kabuğundan elde edilen sert karbon anaot elektronuna karşı katot elektrodu olarak sodyum metali kullanılmıştır. Bütün işlemler sodyum metalinin neme ve suya karşı duyarlı olmasından dolayı eldivenli kutu içerisinde (MBraun MB10 Compact) yapılmıştır. 2032’lik buton pil boyutlarına uygun bir biçimde sodyum metalleri kalıplanmış ve yarım hücre montajı için hazır hale getirilmiştir.

4.4.3. Elektrolit hazırlığı

Bu çalışmada elektrolit olarak 1 M NaClO₄ etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC) (1:1) çözeltisi kullanılmıştır. Elektrolit hazırlama işlemi eldivenli kutu içerisinde gerçekleştirilmiştir.

4.4.4. Yarım hücre montajı

Yarım hücre montajı argon gazı atmosferi altında eldivenli kutu içinde gerçekleştirilmiştir. Bir puton pil; pozitif kapak, anot, katot, yay, elektrolit, seperatör ve negatif kapaktan

meydana gelmektedir. Kato ve anot temasını önlemek ve kısa devre oluşumunu engellemek için separatör olarak cam fiber kullanılmıştır. 19 mm² alana sahip anot elektrotlar kesilerek pozitif kapak üzerine yerleştirilmiştir. Daha sonra üzerine birkaç damla elektrolit damlatılarak cam fiber konulmuştur. Bu işlemten sonra biraz daha elektrolit damlatıldıktan sonra sırasıyla katot, yay ve negatif kapak yerleştirilmiş ve presleme yapılarak yarım hücre montajı tamamlanmıştır. Piller 12 saat yaşlandırma işleminden sonra elektrokimyasal ölçümler için hazır hale gelmiştir.



Şekil 4.5. Yarım hücre montajının şematik gösterimi [3].

4.5. Elektrokimyasal Ölçümler

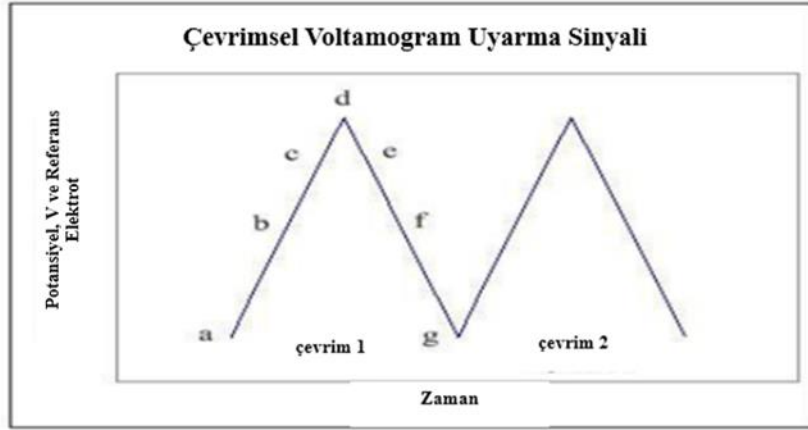
Galvanostatik şarj/deşarj döngü testleri, 0.5 C akım hızında 0.01 V - 3 V potansiyel aralığında, CV analizleri 0.2 mV/s tarama hızında 0.01 V - 2 V potansiyel aralığında ve empedans testler 0.1 Hz- 106 Hz frekans aralığında Gamry Interface 1000 potansiyotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.5.1. Çevrimsel voltametri (CV)

Çevrimsel Voltametri (CV), bir voltaj taraması uygulandığında elektrokimyasal bir hücrede oluşan akımı ölçen elektrokimyasal bir yöntemdir.

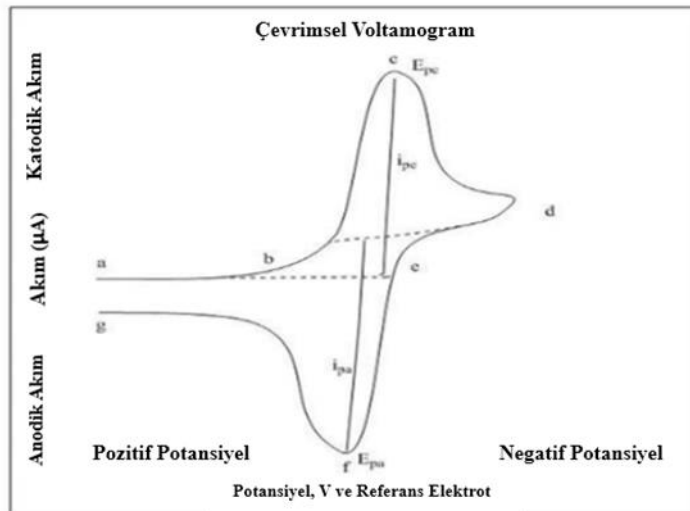
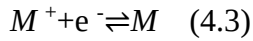
Çalışma elektrodunun potansiyeli, sabit bir potansiyeli koruyan bir referans elektroda karşı ölçülür ve elde edilen uygulanan potansiyel, Şekil 4-6'daki gibi bir uyarı sinyali üretir. Potansiyel ilk önce daha büyük bir potansiyelden (a) başlayarak ve daha düşük bir potansiyelde (d) biten negatif olarak tarar. Potansiyel uç (d), anahtarlama potansiyeli olarak adlandırılır ve voltajın bir analitin oksidasyonuna veya azalmasına neden olacak kadar yeterli olduğu noktadır. Ters tarama (d)'den (g)'ye doğru gerçekleşir ve potansiyelin pozitif olarak tarandığı yerdir. Şekil, (a)'dan (d)'ye meydana gelen tipik bir indirgemeyi ve (d)'den (g)'ye meydana gelen bir oksidasyonu

göstermektedir. Bazı analitlerin önce oksidasyona uğradığını, bu durumda potansiyelin ilk önce pozitif olarak taranacağını not etmek önemlidir. Bu çevrim tekrarlanabilir ve tarama hızı değiştirilebilir. Uyarma sinyalinin eğimi, kullanılan tarama hızını vermektedir [120].



Şekil 4.6. CV Uyarma Sinyali [120].

Potansiyel taramalar sırasında çalışma elektrotundaki akımın ölçülmesiyle çevrimsel bir voltamogram elde edilir. Şekil 4.7, tek bir elektron indirgeme ve oksidasyondan kaynaklanan döngüsel bir voltamogramı göstermektedir. Aşağıdaki tersinir reaksiyonu göz önünde bulundurun [50]:



Şekil 4.7. Tek elektronlu oksidasyon-redüksiyonun voltamogramı [120].

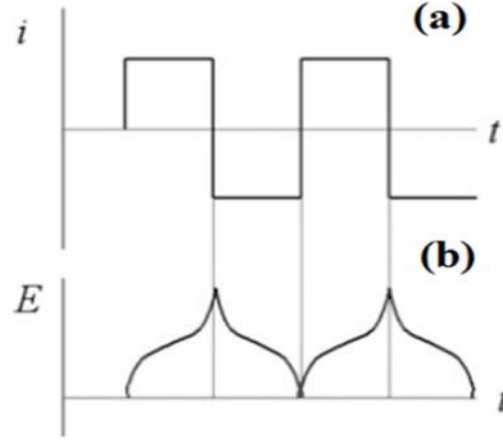
Şekil 4.7’de, indirgeme süreci (a) başlangıç potansiyelinden (d) anahtarlama potansiyeline doğru gerçekleşir. Bu bölgede potansiyel negatif taranarak bir azalmaya neden olur. Ortaya çıkan akıma katodik akım denilmektedir. Karşılık gelen tepe potansiyeli (c)’de meydana gelir ve oluşan katodik tepe potansiyeli olarak isimlendirilir. Elektrot yüzeyindeki bütün substrat azaltıldığında Epc’ye ulaşılır. Anahtarlama potansiyeline (d) ulaşıldıktan sonra, potansiyel (d)’den (g)’ye pozitif olarak taranır. Oluşan, anodik akım ve oksidasyonun meydana gelmesine neden olur. (f)’deki tepe potansiyeline anodik tepe potansiyeli denir ve elektrotun yüzeyindeki tüm substrat oksitlendiğinde ulaşılır [50].

Çevrimsel Voltametri, oksidasyon-indirgeme reaksiyonlarında ara maddelerin mevcudiyeti, bir reaksiyonun tersine çevrilebilirliği gibi çeşitli imkanlar altında elektrokimyasal süreçler hakkında niteliksel bilgileri incelemek için kullanılabilir. CV ayrıca bir sistemin elektron stokiyometrisini, bir analitin difüzyon katsayısını ve bir tanımlama aracı olarak kullanılabilecek resmi indirgeme potansiyelini belirlemek için kullanılabilir [50].

4.5.2. Galvanostatik şarj/deşarj

Bir elektroaktif interkalasyon bileşiğinin temel özelliği, sistemin denge faz diyagramına karşılık gelen termodinamik voltaj-bileşim ilişkisidir. Temel olarak, potansiyele karşı kompozisyonun sürekli bir bağımlılığı, bir katı-çözelti tek fazlı alanına karşılık gelir. Özellikle bir bataryada aktif elektrot olarak olası uygulamalar göz önüne alındığında, ilgilenilen diğer özellikler, elektrokimyasal stabilitenin potansiyel penceresi, kinetik ve interkalasyon işleminin tersine çevrilebilirliğidir.

Galvanostatik şarj/deşarj testi sırasında sabit bir akımın oluşmasına imkan verilerek ve voltaj yanıtı kaydedilir. Pilin verimi,deşarj ve şarj koşullarının bir işlevi olarak belirlenir: belirli bir hız genellikle C/h olarak ifade edilmektedir; burada h, pilin nominal şarjının geçeceği saat sayısıdır. Belirli bir elektrot malzemesini incelerken, 1C, o elektrotun bir saat içindeki toplam beklenen oksidasyon/redüksiyonuna karşılık gelen yüküdür.



Şekil 4.8. Tekrarlanan Potansiyel sınırlamalı Galvanostatik Döngü : (a) akım uyarma grafiği ve (b) karşılık gelen voltaj değişimi [50].

Teorik kapasiteden, şarj/deşarj oranı belirlenebilir anodik ve katodik performans değerlendirilebilir. Bir pil elektrotunun değerlendirilmesinin özel durumunda, potansiyel sınırlamalı galvanostatik döngü tekniği veya kronopotansiyometri, çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasında kontrollü akımın uygulanmasından oluşur. Çalışan elektrot potansiyeli ve elektroliz süresi boyunca izlenir ve kaydedilir. Uygulanan akım, elektrot içindeki elektroaktif çeşitlerinin azalmasına (veya oksidasyonuna) sebep olmaktadır. Akım yönü, belirli bir süre sonra veya redoks işleminin tersine çevrilmesini sağlayan belirli bir potansiyel değerde ters çevrilebilir [50].

4.5.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) [121,122] genellikle küçük bir sinüzoidal AC voltaj sinyali $U(t)$ kullanılarak ölçülür. AC akım yanıtı $I(t)$, aynı frekansta ancak farklı bir fazda bir sinüzoid olacaktır. Uyarma AC voltajı şu şekildedir:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (4.4)$$

burada U_0 sinyal genliğidir ve ω şu şekilde tanımlanan radyal frekanstır:

$$\omega = 2\pi f \quad (4.5)$$

Yanıt sinyali şu şekildedir:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (4.6)$$

burada I_0 , yanıt sinyali genliğidir ve φ , faz kaymasıdır.

Ohm Yasasına benzer şekilde, empedans (Z) şu formüle sahiptir:

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (4.7)$$

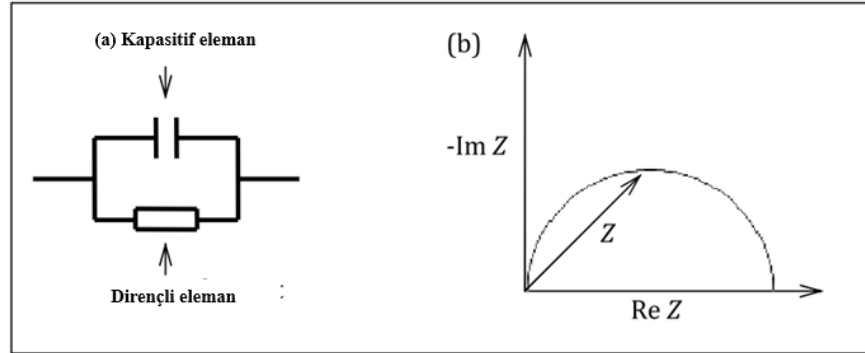
Euler'in ilişkisi göz önüne alındığında:

$$\exp(j\varphi) = \cos(\varphi) + j\sin(\varphi) \quad (4.8)$$

empedans karmaşık bir fonksiyon olarak ifade edilebilir:

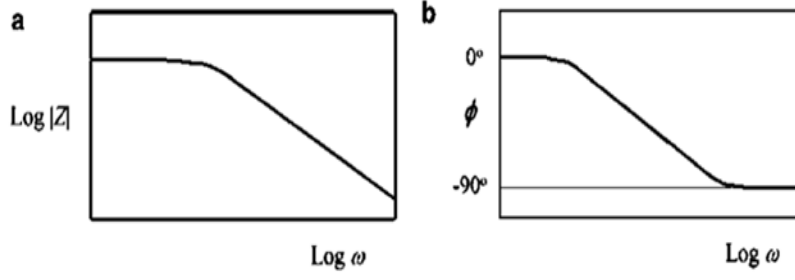
$$Z = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \exp(j\varphi) = (\cos(\varphi) + j\sin(\varphi)) \quad (4.9)$$

Bu empedans ifadesinin gerçek ve hayali kısımları vardır. Eğer gerçek parça bir x ekseninde ve hayali parçanın negatifi y ekseninde çizilir, ardından Şekil 4-9b'de görüldüğü gibi bir Nyquist grafiği üretilir. Bu grafikteki her nokta, verilen frekansta bir empedanstır. Kapasitif bir elemana paralel dirençli bir devre için (Şekil 4.9b), Nyquist grafiği, sağ tarafta düşük frekans verilerinin ve sol tarafta yüksek frekans verilerinin görüldüğü Şekil 4.9b'deki gibi görünecektir. Z vektörü ile x eksenindeki açı, faz açısı olarak bilinir [117].



Şekil 4.9. (a) Basit eşdeğer devre ve (b) Empedans vektörlü Nyquist grafiği [117].

Nyquist grafiğinin geniş kullanımına rağmen, grafikte belirli bir empedans noktasının kaydedildiği frekansı bilemememiz gibi bir zayıflığı vardır. “Bode grafiği”, frekans bilgisinin açıkça gösterilmesi açısından faydalı olabilir. “Bode grafiğinde”, apsisin eksenini logaritmik frekanstır ($\log \omega$) ve ordinatın eksenini ya logaritmik empedansın mutlak değeridir ($\log |Z|$) ya da faz kaymasıdır (Φ). Şekil 4.9'un eşdeğer devresi için Bode grafiği Şekil 4.10'da gösterilmiştir [50].



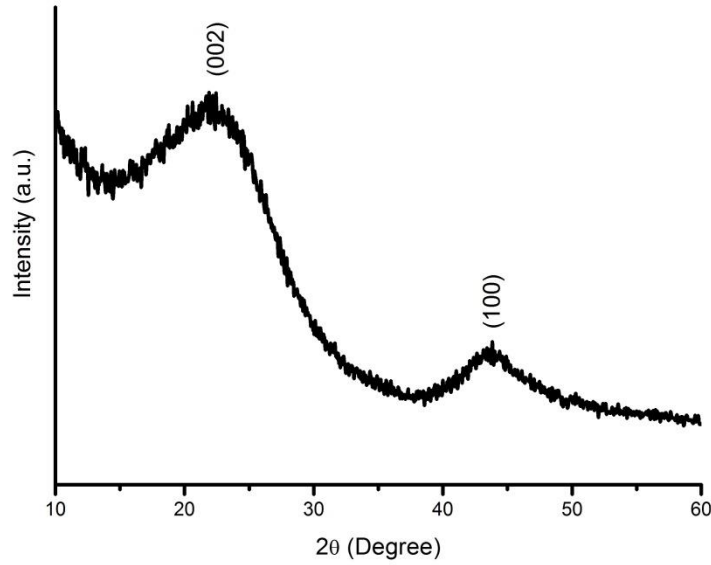
Şekil 4.10. RC paralel elemanlı eşdeğer devre için Bode Grafikleri [50].

Genel olarak, doğrusal olmayan sistemler, yanıt sinyali $I(t)$ 'nin saptanmasını engelleyen uyarma frekansının harmoniklerini yaratır. EIS uygulamasında bu zorluğun üstesinden, küçük bir AC voltajı (1 ila 10 mV) kullanılarak sistem sözde doğrusal hale getirilerek gelinir. İyi EIS ölçümleri, kararlı durum sistemleri gerektirir. Pratikte bu zor olabilir, çünkü dışarıdaki elektrik gürültüsü, kimyasalların birikmesi, yabancı maddelerin adsorpsiyonu, sıcaklık değişiklikleri, bunların tümü ölçüm kalitesini etkileyebilir. Frekans spektrumu boyunca ölçümler bazen saatlerce sürebilir, bu nedenle EIS sistemleri hataya açıktır [117].

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. X-ışınları Difraksiyon Analizi (XRD)

Bioatıktan sentezlenen sert karbonun X-ışını kırınım modeli şekil 5.1.'de gösterilmektedir. XRD modelinde iki geniş pik gözlemlenmektedir. Bunlar sırasıyla (002) düzlemine karşılık gelen $2\theta = 24^\circ$ piki ve (100) düzlemine karşılık gelen $2\theta = 44^\circ$ pikidir. Birinci düzlem grafen tabakaları arasındaki mesafeye karşılık gelmekte olup Bragg denklemi ($2d \sin \theta = n\lambda$) kullanılarak yapılan hesaplama da sert karbonun d002 değeri 0.371 nm 'dir. Grafitin (002) düzlemine karşılık gelen $2\theta = 26^\circ$ pikinin tabakalar arasındaki mesafesi $d_{002} = 0,335$ nm 'dir. Sert karbonun bu değeri grafitinkinden oldukça büyük olup tabakalar arası sodyum iyon giriş çıkışını (Na^+ eklemesini) kolaylaştırır [123–125].

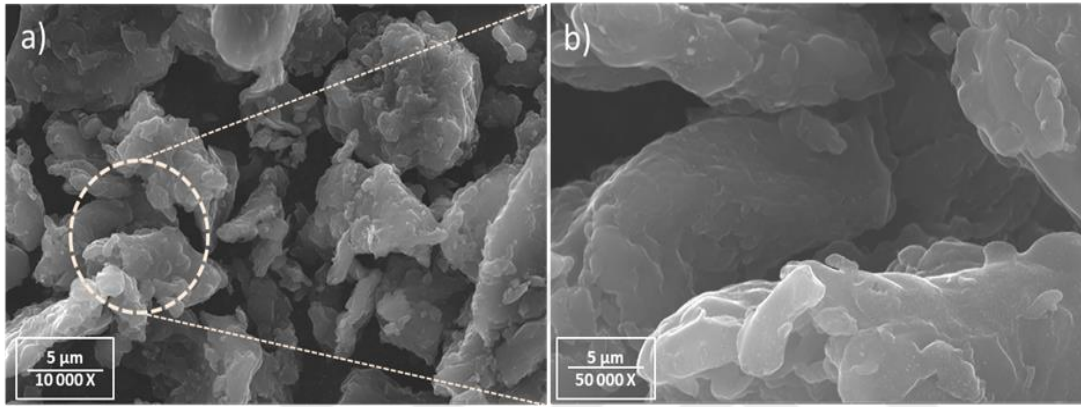


Şekil 5.1. 800 °C'de karbonize edilmiş sert karbonun XRD deseni

5.2. FE-SEM (Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu) Analizi

Şekil 5.2.'de fındık kabuğundan elde edilen sert karbon numunesi için FE-SEM görüntüleri görülmektedir. 10.000X ve 50.000X olmak üzere iki büyütme oranında bu

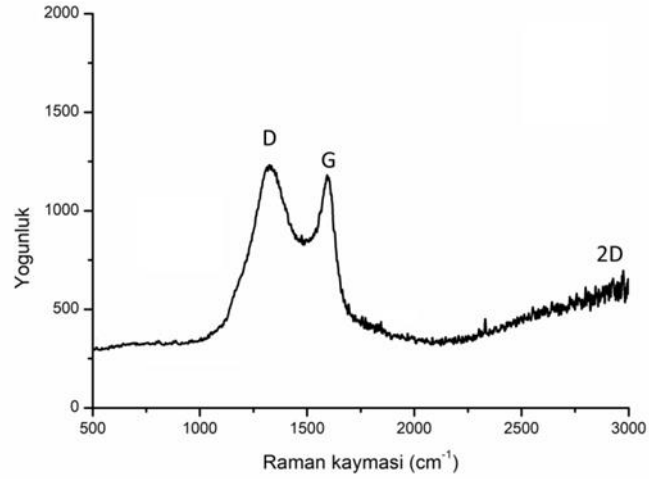
analizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.2a’da görülebileceği gibi, grafit numuneleri, çok sayıda grafit levhanın istiflenmesiyle oluşturulan, yaklaşık 10-15 μm 'lik nispeten düzenli yığın parçacıklarından oluşmuştur. Sert karbon numunesi ise, 5 ile 20 μm arasında geniş bir parçacık boyutu dağılımına sahip olan son derece düzensiz şekilli parçacıklardan oluşmaktadır (Şekil 5.2b). Ayrıca sert karbon gözenekli bir yapıya sahiptir. Gözenekli yapısı sayesinde elektrot/elektrolit temas bölgesini genişletmek için yüksek bir yüzey alanı sağlar, böylece giriş-çıkış işlemleri sırasında elektron ve Na^+ difüzyonunu etkin bir şekilde hızlandırır.



Şekil 5.2. Farklı büyütmelerde sert karbonun FESEM görüntüleri.

5.3. Raman Analizi

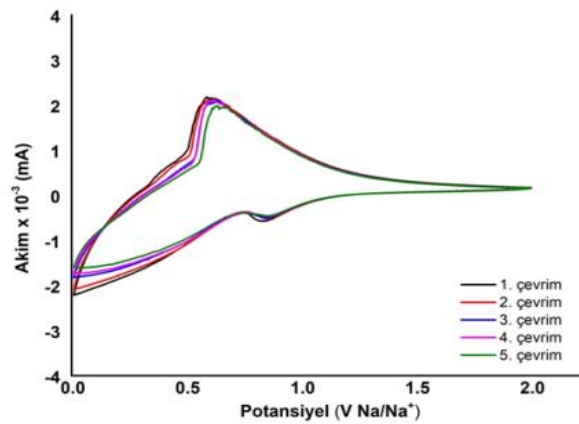
Fındık kabuğundan sentezlenen sert karbonun Raman spektrumu Şekil 5.2’de gösterilmektedir. Sert karbon iki karakteristik bant sergilemektedir. Bunlar yapısal kusurlu sp^3 tipi karbon atomunu karşılık gelen yaklaşık D bandı (yaklaşık 1325 cm^{-1}) ve kristal yapıya sahip olan sp^2 karbon atomuna karşılık gelen G (yaklaşık 1593 cm^{-1}) bandıdır. 2D bandı (yaklaşık 2799 cm^{-1}) ise düzensizliğin ölçüsü olarak kabul edilebilir. D bandının G bandı yoğunluklarına oranı (ID/IG) 1.03 olarak hesaplanmıştır. ID/IG>1 olması karbon tabakalarının kenar kusurunu ve düzensizliğini göstermektedir [126]. Bu değerin küçük olması, sert karbonun daha yüksek derecede grafitleşmeye sahip olduğunu da göstermektedir [127].



Şekil 5.3. Fındık kabuğunun pirolizi ile sentezlenen sert karbonun Raman spektrumu

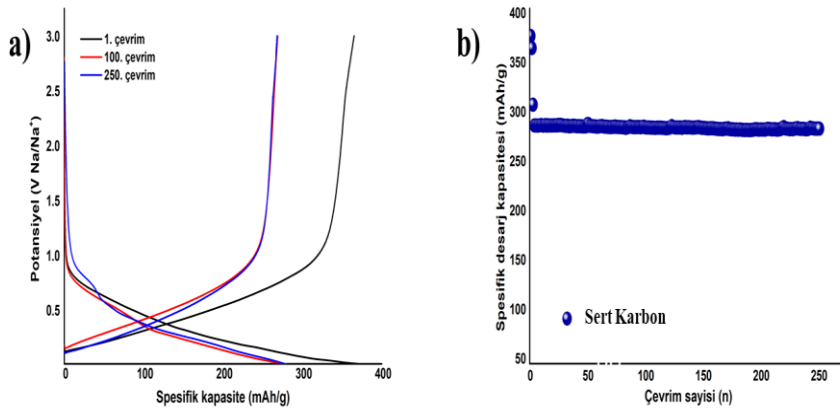
5.4. Elektrokimyasal Testler

Üretilen sert karbonun metalik Na karşı 0.01V-2V potansiyel aralığında gerçekleştirilen CV analiz eğrisi Şekil 5.4.'de gösterilmektedir. Çevrimsel voltametri analizinde eğrilerin üst üste olması hücrede tersinir reaksiyonların gerçekleştiğini ifade etmektedir. CV eğrisinin alanı faradaik ve faradaik olmayan reaksiyon süreçleri tarafından üretilen toplam depolanmış yük miktarını temsil etmektedir. Yaklaşık 0.9V'da bulunan katotik pik ve 0.7V'da bulunan anodik pik Na iyonlarının sert karbon tabakalarının arasına tersinir bir şekilde giriş çıkışının gerçekleştirerek NaC_x yapısını sürdürdüğünü göstermektedir [128,129].



Şekil 5.4. Üretilen sert karbonun CV analiz eğrileri

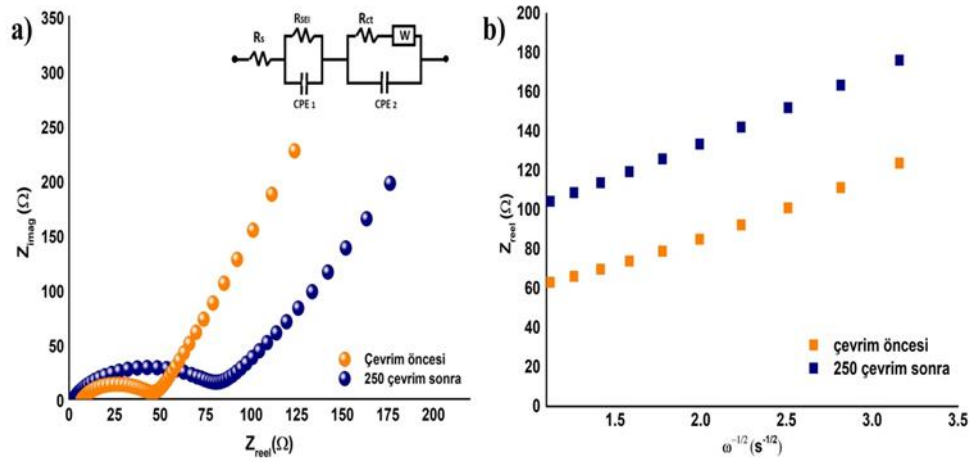
Şekil 5.5.'de sert karbona ait 0.01V ile 3V potansiyel aralığında 0.5C hızında gerçekleştirilen şarj deşarj ve çevrim sayısına spesifik kapasite eğrileri gösterilmektedir. Şekil 5.5a'ya göre fındık kabuğundan 800°C üretilen sert karbon birinci çevrim sonrası yaklaşık 364.2 mAh g⁻¹'lık deşar kapasitesi göstermektedir. Yüksek sıcaklıkta karbonizasyon işlemi ile kesintili grafitleşen yapılar oluşmaktadır. Oluşan bu yapılar daha büyük gözeneklere ve katmanlar arası boşluklara neden olmaktadır. Oluşan bu boşluklar Na iyonları için daha fazla depolama alanı sağlamaktadır. 100 çevrim sonra sert karbon 259.3 mAh g⁻¹ ve 250 çevrim sonra ise 247.6 mAh g⁻¹'lık kapasite değeri göstermiştir. İlk çevrimler sonra oluşan bu düşüş sert karbonun yüksek spesifik yüzey alanı nedeniyle elektrolit ayrışmasının ve SEI oluşumunun neden olduğu kapasite kaybı gözlemlenmiştir. Şekil 6 b'ye göre sert karbon 364.2 mAh g⁻¹'lık başlangıç kapasitesi 4 çevrim sonra 281 mAh g⁻¹'a düşmüştür. Fakat sert karbon 250 çevrim sonra bile 247.6 mAh g⁻¹ kapasite göstererek kapasitesinin %74.7'sini korumuştur [84].



Şekil 5.5. Sert karbona ait 250 çevrim gerçekleştirilen a) galvanostatik şarj-deşarj analizi ve b) çevrim sayısı spesifik kapasite eğrisi

Tablo 5.1. Sert karbona ait çevrim sonrası spesifik deşarj ve kapasite korunum değerleri

Çevrim Sayısı	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAh g ⁻¹)	Kapasite Korunumu (%)
1.	364.2	100
100.	259.3	75
250.	247.6	74.7



Şekil 5.6. Sert karbona ait yarı hücresinin çevrim öncesi ve 250 çevrim sonunda (a) EIS analizleri b) Z_{reel} ile $\omega^{-1/2}$ grafikleri arasındaki ilişki

Şekil 5.6a, sert karbona ait çevrim öncesi ve çevrim sonrası elektrokimyasal davranışın özelliklerini doğrulamak üzere EIS ölçümlerini ve eşdeğer devre modelini göstermektedir. Eşdeğer devrede görüldüğü gibi R_s , R_{int} ve R_{ct} sırasıyla elektrolit direnci, katı arayüzey tabakası direnci ve yük transfer direnci olarak bilinirken, CPE ise R_{int} ve R_{ct} ile ilişkili sabit faz elemanlarıdır ve W_{dif} Warburg empedansdır. Sodyum iyonlarının elektrot matrisine difüzyonu ile bağlantılıdır. Elektrodun yük transfer direnci (R_{ct}) düşük olduğunda, Nyquist çizimleri küçük yarıçaplı bir yarım daireyi gösterir [130]. Sert karbon anodu için çevrim öncesi R_{ct} değeri 48.8 Ω , 250. çevrim sonrası R_{ct} değeri yaklaşık 82.4 Ω dur. Artan çevrim sayıları ile elektrokimyasal polarizasyona neden olan elektrot-elektrolit arayüzünde yük transfer direncini baskılayan yapının bozulması nedeniyle R_{ct} direncinde artış gözlemlendiği düşünülmektedir. Genel olarak yapısal stabilitenin korunduğunu söyleyebiliriz. Sodyum iyon difüzyon katsayısı, empedans spektrumlarından elde edilen verilerle de elde edilebilir. Difüzyon katsayısı hesaplaması genellikle aşağıdaki denklem kullanılarak yapılır;

$$D = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (5.1)$$

D , Na-iyon difüzyon katsayısıdır, R , molar gaz sabitidir (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), T , mutlak sıcaklıktır (298.15 K), A , katodun çalışma alanıdır (m²), n , elektron transfer sayısıdır, ve F , Faraday sabitidir (96485,33 C mol⁻¹), C , bir elektrottaki sodyum-iyonun molar yoğunluğudur (1 mol/L), σ EIS ölçümünün difüzyon durumundaki eğimidir [131]. CNa değeri, tüm pil üretimlerinde aynı elektrolit kullanıldığından (1 M NaPF₆),

elektrolitteki Na iyon konsantrasyon değeri 1M olarak alınmıştır. Şekil 5.b, düşük frekanslardaki gerçek empedans değerleri (Z') ile açısıl frekansın ters karekökü arasındaki doğrusal ilişkiyi göstermektedir. Simüle edilmiş çizgilerin eğimleri, σ örnekleri için Warburg sabitidir. Difüzyon katsayıları çevrim öncesi ve 250. Çevrim için sırasıyla 1.61×10^{-6} ve 1.03×10^{-6} olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan sonuçlar Tablo 5.2.'de listelenmiştir. Döngü sonrası Na iyonlarının girişi ve çıkışı difüzyon katsayısı değerlerini düşürmesine rağmen önemli bir değişime uğramamıştır.

Tablo 5.2. Çevrim öncesi ve 250 döngü sonrası sert karbon yarı hücre için R_s , R_{ct} ve Na^+ difüzyon katsayısı (D_{Na^+}) değerleri.

	$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	σ	D (cm^2/s)
Sert Karbon Çevrim öncesi	6.6	48.8	27.14	1.61×10^{-6}
Sert Karbon 250. Çevrim	2.3	82.4	33.88	1.03×10^{-6}

6. GENEL SONUÇ VE ÖNERİLER

Mevcut çalışma, biyokütle atıklarının yüksek değerli fonksiyonel kullanımı için yeni bir fikir vermektedir. Mevcut çalışmada fındık kabuğu ince bir şekilde öğütülerek H_3PO_4 ile ön işlem görmüş ve daha sonra inert atmosferde $800\text{ }^{\circ}C$ 'de ısıtılma tabi tutulmuştur. Fındık kabuğundan elde edilen sert karbondan oluşan elektrotlarının elektrokimyasal performansı Na hücrelerinde incelenmiştir. Bu konsept, en yeni nesil gelişmiş SİP için karbonları tasarlamaya ve sentezlemeye rehberlik edecektir. SİP için bol kaynak içeren ve düşük maliyetli bu karbon materyali, $800\text{ }^{\circ}C$ 'de doğrudan karbonizasyon yoluyla biyokütleden kolayca hazırlanmıştır. Büyük mikro gözenekler sayesinde, fındık kabuğundan elde edilen sert karbon elektrotlar, mükemmel çevrim performansı ile birlikte 250 çevrim sonra bile neredeyse stabil olan 247.6 mAh g^{-1} 'lık yüksek tersinir kapasite sunmaktadır. Fındık kabukları'nın H_3PO_4 ön işlemiyle türetilen sert karbonlar, Na iyonu depolamak için daha fazla sayıda aktif bölgeye sahiptir; bunlar, hazırlandığı şekliyle sert karbondaki kusurlar ve/veya boşluklar olabilmektedir. Sonuç olarak, anot elektrodu, burada hazırlanan numuneler arasında uzun çevrimler sonra bile yüksek tersinir kapasite olan 247.6 mAh g^{-1} 'lık değer sunmaktadır. Düşük maliyetli ve sürdürülebilir kaynağa sahip fındık kabuğu biyokütlesi, kolay ve uygun fiyatlı sentez prosedürleriyle birleştirildiğinde, SİP için umut verici bir ham madde olarak görülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Beng, Z., J. (2017). Development of Property Prediction Methods for Sodium-ion Battery Electrolytes [Yüksek lisans tez.]. Queen's University of Belfast.
- [2] Fontecoba, P., S. (2017). Advanced anode materials for sodium ion batteries [Doktora tezi]. Universidad del País Vasco.
- [3] Ruan B. (2018). Study of new materials for sodium-ion batteries [Doktora ezi]. University of Wollongong.
- [4] Zhang, H., H (2018). Polyanionic cathode materials for sodium-ion batteries [Doktora tezi]. Karlsruher Institut für Technologie
- [5] Tyagi, V. V., Rahim, N. A. A., Rahim, N. A., & Selvaraj, J. A. L. (2013). Progress in solar PV technology: Research and achievement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20, 443–461. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.09.028>
- [6] Aslam Bhutta, M. M., Hayat, N., Farooq, A. U., Ali, Z., Jamil, S. R., & Hussain, Z. (2012). Vertical axis wind turbine - A review of various configurations and design techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4), 1926–1939. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.12.004>
- [7] 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. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.112>
- [8] Joseph, A., ve Shahidehpour, M. (2006, Ekim, 16). Battery storage systems in electric power systems. [Sözlü sunum]. 2006 IEEE Power Engineering Society General Meeting Montreal, Que.
- [9] Huang, H., Zhang, J., & Xie, G. (2014). Research on the future functions and MODALITY of smart grid and its key technologies. China International Conference on Electricity Distribution, CIGRE, 2014-Decem(Ciced), 1241–1245. <https://doi.org/10.1109/CIGRE.2014.6991905>
- [10] Kul, B. (2020). Geçmişten Günümüze Piller. *Takvim-i Vekayi*, 8(1), 104-115. <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/1165081>
- [11] Ge, P., Fouletier, M. (1988). Electrochemical Intercalation of Sodium in Graphite. *Solid State Ionics*, 28–30(2), 1172–1175. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90351-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90351-7)
- [12] Slater, M., D., Kim, D., Lee, E., Johnson, C., S. (2013). Sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 23(26), 947–958. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200691>

- [13] Llave, E., Borgel, V., Park, K., J., Hwang, Y., K., Hartmann, P., Chesneau, F., F., Aurbach D. (2015). Comparison between Na-Ion and Li-Ion Cells: Understanding the Critical Role of the Cathodes Stability and the Anodes Pretreatment on the Cells Behavior. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(3), 1867–1875. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09835>
- [14] Kim, S. W., Seo, D. H., Ma, X., Ceder, G., & Kang, K. (2012). Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2(7), 710–721. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200026>
- [15] Hwang, J., Y., Myung, S., T., and Sun, Y., K. (2017). Sodium-ion batteries: Present and future. *Chemical Society Reviews*, 46(12), 3529–3614. <https://doi.org/10.1039/C6CS00776G>
- [16] Hong, S., Y., Kim, Y., Park, Y., Choi, A., Choi, N., S., and Lee, K., T. (2013). Charge carriers in rechargeable batteries: Na ions vs. Li ions,” *Energy Environmental Science*, 6(7), 2067–2081. <https://doi.org/10.1039/C3EE40811F>
- [17] Palomares, V., Serras, P., Villaluenga, I., Hueso, K., B., Carretero-González, J., and Rojo, T. (2012). Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy Environmental Science*, 5(3), 5884–5901. <https://doi.org/10.1039/C2EE02781J>
- [18] Nie, W., Liu, X., Xiao, Q., Li, L., Chen, G., Li, D., Zeng, M., & Zhong, S. (2020). Hierarchical Porous Carbon Anode Materials Derived from Rice Husks with High Capacity and Long Cycling Stability for Sodium-Ion Batteries. *ChemElectroChem*, 7(3), 631–641. <https://doi.org/10.1002/celec.201901826>
- [19] Kumar, S., D. (2019). Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. [Yüksek lisans tezi]. POLITECNICO DI MILANO
- [20] Xiang, X., Zhang, K., & Chen, J. (2015). Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries. *Advanced Materials*, 27(36), 5343–5364. <https://doi.org/10.1002/adma.201501527>
- [21] Xu, Z., Xie F., Wang, J., Au, H., Tebyetekerwa, M., Guo, Z., Yang, S., Hu, Y., S., & Titirici, M., M. (2019). All-Cellulose-Based Quasi-Solid-State Sodium-Ion Hybrid Capacitors Enabled by Structural Hierarchy. *Advanced Functional Materials*, 29(39), 1–12. <https://doi.org/10.1002/adfm.201903895>
- [22] Zu, C., X., ve Li, H. (2011). Thermodynamic analysis on energy densities of batteries. *Energy Environmental Science*, 4(8), 2614–2624. <https://doi.org/10.1039/C0EE00777C>
- [23] You, Y., ve Manthiram, A. (2018). Progress in High-Voltage Cathode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 8(2), 1–11. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701785>
- [24] Zhang, X., Tang, Y., Zhang, F., & Lee, C., S. (2016). A Novel Aluminum–Graphite Dual-Ion Battery. *Advanced Energy Materials*, 6(11), 1–6. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502588>

- [25] Sheng, M., Zhang, F., Ji, B., Tong, X., & Tang, Y. (2017). A Novel Tin-Graphite Dual-Ion Battery Based on Sodium-Ion Electrolyte with High Energy Density. *Advanced Energy Materials*, 7(7), <https://doi.org/10.1002/aenm.201601963>
- [26] Yazami, R. (1999) Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite-lithium electrode. *Electrochim. Acta*, 45(1-2), 87–97. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00195-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00195-4)
- [27] Yang, X., & Rogach, A., L. (2019). Electrochemical Techniques in Battery Research: A Tutorial for Nonelectrochemists, *Advanced Energy Materials*, 9(25), 1–10. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900747>
- [28] Momma, K., ve Izumi, F. (2008). VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *Journal of Applied Crystallography* 41(3), 653–658. <https://doi.org/10.1107/S0021889808012016>
- [29] Mather, G., C., Dussarrat, C., Etourneau, J., & West, A., R. (2000). A review of cation-ordered rock salt superstructure oxides. *Jornal of Materials Chemistry*, 10(10) 2219–2230. <https://doi.org/10.1039/B000817F>
- [30] Billaud, J., Clement, R., J., Armstrong, A., R., Canales-Vazquez, J., Rozier, P., Grey, C., P., & Bruce, P., G. (2014). β -NaMnO₂: A high-performance cathode for sodium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 136(49), 17243–17248. <https://doi.org/10.1021/ja509704t>
- [31] Paulsen, J., M., Larcher, D., & Dahn, J., R. (2000). O₂ Structure Li_{2/3} [Ni_{1/3} Mn_{2/3}] O₂ : A New Layered Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries III . Ion Exchange. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(8), 2862–2867 <https://doi.org/10.1149/1.1393617>
- [32] Lu, Z. Ve Dahn, J., R. (2001). Can All the Lithium be Removed from T₂ - Li_{2/3} [Ni_{1/3} Mn_{2/3}] O₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(7), A710. 2867 <https://doi.org/10.1149/1.1376116>
- [33] Lu, Z., ve Dahn, J., R. (2001). In Situ X-Ray Diffraction Study of P₂ - Na_{2/3} [Ni_{1/3} Mn_{2/3}] O₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(11), A1225. <https://doi.org/10.1149/1.1407247>
- [34] Lu, J., Chung, S., C., Nishimura, S., I., & Yamada, A. (2013). Phase diagram of olivine Na_xFePO₄ (0 < x < 1). *Chemistry of Materials*, 25(229), 4557–4565. <https://doi.org/10.1021/cm402617b>
- [35] Jian Z., Yuan, C., Han, W., Lu, X., Gu, L., Xi, X., Hu, Y., S., Li, H., Chen, W., Chen, D., Ikuhara, Y., & Chen, L. (2014). Atomic structure and kinetics of NASICON Na_xV₂(PO₄)₃ cathode for sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 24(27), 4265–4272. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400173>
- [36] Paquin, F., Rivnay, J., Salleo, A., Stingelin, N., & Silva-Acuna, C. (2015). Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(41), 10715–10722. <https://doi.org/10.1039/C5TC02043C>

- [37] Aragón, M., J., Lavela, P., Ortiz, G., F., & Tirado, J., L. (2015). Effect of Iron Substitution in the Electrochemical Performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as Cathode for Na-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(2), A3077-A3083. <https://doi.org/10.1149/2.0151502jes>
- [38] Barpanda, P., Avdeev, M., Ling, C., D., Lu, J., & Yamada, A. (2013). Magnetic structure and properties of the $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ pyrophosphate cathode for sodium-ion batteries: A supersuperexchange-driven non-collinear antiferromagnet. *Inorganic Chemistry*, 52(1), 395–401. <https://doi.org/10.1021/ic302191d>
- [39] Kubota, K., Yokoh, K., Yabuuchi, N., & Komaba, S. (2014). $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ as a High-voltage Electrode Material for Na-ion Batteries, *Electrochemistry*, 82(10), 909–911. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.82.909>
- [40] Li, C., Miao, X., Chu, W., Wu, P., & Tong, D., G. (2015). Hollow amorphous NaFePO_4 nanospheres as a high-capacity and high-rate cathode for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 3(16), 8265–8271. <https://doi.org/10.1039/C5TA01191D>
- [41] Barpanda, P., Nishimura, S., I., Yamada, A. (2012). High-voltage pyrophosphate cathodes, *Advanced Energy Materials*, 2(7), 841–859. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100772>
- [42] Chihara, K., Kitajou, A., Gocheva, I., D., Okada, S., & Yamaki, J., I. (2013). Cathode properties of $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [M = Ti, Fe, V] for sodium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 227, 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.034>
- [43] Dai, Z., Mani, U., Tan, H., T., & Yan, Q. (2017). Advanced Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries: What Determines Our Choices?, *Small Methods*, 1(5), 1700098. <https://doi.org/10.1002/smtd.201700098>
- [44] Singh, P., Shiva, K., Celio, H., Goodenough, J., B. (2015). Eldfellite, $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$: an intercalation cathode host for low-cost Na-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 8(10), 3000–3005. <https://doi.org/10.1039/C5EE02274F>
- [45] Barpanda, P., Oyama, G., Ling, C., D., & Yamada, A. (2014). Kröhnkite-Type $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as a Novel 3.25 V Insertion Compound for Na-Ion Batteries, *Chemistry of Materials*, 26(3), 1297–1299. <https://doi.org/10.1021/cm4033226>
- [46] Lu, Y., Wang, L., Cheng, J., & Goodenough, J., B., (2012). Prussian blue: A new framework of electrode materials for sodium batteries, *Chemical Communications*, 48(52), 6544–6546. <https://doi.org/10.1039/C2CC31777J>
- [47] Song, Z., ve Zhou, H. (2013). Towards sustainable and versatile energy storage devices: An overview of organic electrode materials, *Energy & Environmental Science*, 6(8), 2280–2301. <https://doi.org/10.1039/C3EE40709H>
- [48] Wang, S., Wang, L., Zhu, Z., Hu, Z., Zhao, Q., & Chen, J. (2014). All Organic Sodium-Ion Batteries with $\text{Na}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$, *Angewandte Chemie*, 126(23), 6002–6006. <https://doi.org/10.1002/ange.201400032>
- [49] Chihara, K., Chujo, N., Kitajou, A., & Okada, S. (2013). Cathode properties of $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ for sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 10, 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.100>

- [50] V. Massaccesi, O. Prof, and D. F. Grilo, "Electrode materials for Na-ion batteries : a new route for low-cost energy storage," TECNICO LISBOA, 2016.
- [51] Luo, W., Schardt, J., Bommier, C., Wang, B., Razink, J., Simonsen, J., & Ji, X. (2013). Carbon nanofibers derived from cellulose nanofibers as a long-life anode material for rechargeable sodium-ion batteries, *Jornal of Materials Chemistry A*, 1(36), 10662–10666. <https://doi.org/10.1039/C3TA12389H>
- [52] Xu, J., Wang, M., Wickramaratne, N., P., Jaroniec, M., Dou, S., & Dai, L. (2015). High-performance sodium ion batteries based on a 3D anode from nitrogen-doped graphene foams, *Advanced Materials*, 27(12), 2042–2048. <https://doi.org/10.1002/adma.201405370>
- [53] Dubois, ., ve Billaud, D. (2002). Electrochemical impedance spectroscopic study of the intercalation of lithium and sodium ions into polyparaphenylene in carbonate-based electrolytes, *Electrochimica Acta*, 47(28), 4459–4466. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00517-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00517-0)
- [54] Dubois, M., Naji, A., & Billaud, D. (2001). Electrochemical insertion of alkaline ions into polyparaphenylene: Effect of the crystalline structure of the host material, *Electrochimica Acta*, 46(28), 4301–4307. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00663-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00663-6)
- [55] Pan, J., Wang, J., Lv, D., Dong, W., Yang, J., & Huang, F. (2011). Layered Structure $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ as a Promising Anode Material for Sodium Ion Batteries. *Advanced Energy Sustainability Research*, 2(6), 2000095. <https://doi.org/10.1002/aesr.202000095>
- [56] Komaba, S., Mikumo, T., Yabuuchi, N., Ogata, A., Yoshida, H., & Yamada, Y. (2010). Electrochemical Insertion of Li and Na Ions into Nanocrystalline Fe_3O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for Rechargeable Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 157(1), A60. <https://doi.org/10.1149/1.3254160>
- [57] Hariharan, S., Saravanan, K., Ramar, V., & Balaya, P. (2013). A rationally designed dual role anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries: Case study of eco-friendly Fe_3O_4 , *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(8), 2945–2953. <https://doi.org/10.1039/C2CP44572G>
- [58] Liu, S., Wang, Y., Dong, Y., Zhao, Z., Wang, Z., & Qiu, J. (2016). Ultrafine Fe_3O_4 Quantum Dots on Hybrid Carbon Nanosheets for Long-Life, High-Rate Alkali-Metal Storage, *ChemElectroChem*, 3(1), 38–44. <https://doi.org/10.1002/celec.201500410>
- [59] Deng, Q., Wang, L., & Li, J. (2015). Electrochemical characterization of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCNTs}$ composite anode materials for sodium-ion batteries, *Journal of Material Science*, 50(11), 4142–4148. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8975-3>
- [60] Rahman, M., M., Glushenkov, A., M., Ramireddy, T., & Chen, Y. (2014). Electrochemical investigation of sodium reactivity with nanostructured Co_3O_4 for sodium-ion batteries, *Chem. Commun.*, 50(39), 5057–5060. <https://doi.org/10.1039/c4cc01033G>

- [61] Gu, M., Kushima, A., Shao, Y., Zhang, J., G., Liu, J., Browning, N., D., Li, J., & Wang C. (2013). Probing the Failure Mechanism of SnO₂ Nanowires for Sodium-Ion Batteries, *Nano Letters*, 13(11), 5203–5211. <https://doi.org/10.1021/nl402633n>
- [62] Su, D., Xie, X., & Wang, G. (2014). Hierarchical mesoporous SnO₂ microspheres as high capacity anode materials for sodium-ion batteries,” *Chemistry A European Journal*, 20(11), 3192–3197. <https://doi.org/10.1002/chem.201303702>
- [63] Wang, L., Zhang, K., Hu, Z., Duan, W., Cheng, F., & Chen, J., Porous CuO nanowires as the anode of rechargeable Na-ion batteries. *Nano Research*, 7(2), 199–208. <https://doi.org/10.1007/s12274-013-0387-6>
- [64] X. Zhang et al., “Metal-organic framework derived porous CuO/Cu₂O composite hollow octahedrons as high performance anode materials for sodium ion batteries,” *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 91, pp. 16413–16416, 2015.
- [65] F. Zou et al., “Metal organic frameworks derived hierarchical hollow NiO/Ni/graphene composites for lithium and sodium storage,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 1, pp. 377–386, 2016.
- [66] He, Y., Xu, P., Zhang, B., Du, Y., Song, B., Han, X., & Peng, H. (2017). Ultrasmall MnO Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Efficient Anode Materials for Sodium Ion Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(44), 38401–38408. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09559>
- [67] Zhang, Z., Zhao, X., & Li, J. (2016). Facile Synthesis of Nanostructured MnO₂ as Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. *ChemNanoMat*, 2(3), 196–200. <https://doi.org/10.1002/cnma.201500194>
- [68] Kong, Z., Liu, X., Wang, T., Fu, A., Li, Y., Guo, P., Guo, Y. G., Li, H., & Zhao, X. S. (2019). Three-dimensional hollow spheres of porous SnO₂ /rGO composite as high-performance anode for sodium ion batteries. *Applied Surface Science*, 479(January), 198–208. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.210>
- [69] Liang, J., Zhang, L., XiLi, D., & Kang, J. (2020). Rational design of hollow tubular SnO₂@TiO₂ nanocomposites as anode of sodium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 341. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136030>
- [70] Lu, Y. C., Ma, C., Alvarado, J., Kidera, T., Dimov, N., Meng, Y. S., & Okada, S. (2015). Electrochemical properties of tin oxide anodes for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 284, 287–295. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.042>
- [71] Douglas, A., Carter, R., Oakes, L., Share, K., Cohn, A. P., & Pint, C. L. (2015). Ultrafine Iron Pyrite (FeS₂) Nanocrystals Improve Sodium-Sulfur and Lithium-Sulfur Conversion Reactions for Efficient Batteries. *ACS Nano*, 9(11), 11156–11165. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b04700>
- [72] Feng, L. L., Li, G. D., Liu, Y., Wu, Y., Chen, H., Wang, Y., Zou, Y. C., Wang, D., & Zou, X. (2015). Carbon-armored Co₉S₈ nanoparticles as all-pH efficient and durable H₂-evolving electrocatalysts. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(1), 980–988. <https://doi.org/10.1021/am507811a>

- [73] Zhou, Q., Liu, L., Huang, Z., Yi, L., Wang, X., & Cao, G. (2016). Co₃S₄@polyaniline nanotubes as high-performance anode materials for sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(15), 5505–5516. <https://doi.org/10.1039/c6ta01497f>
- [74] Xiong, X., Luo, W., Hu, X., Chen, C., Qie, L., Hou, D., & Huang, Y. (2015). Flexible membranes of MoS₂/C nanofibers by electrospinning as binder-free anodes for high-performance sodium-ion batteries. *Scientific Reports*, 5, 4–9. <https://doi.org/10.1038/srep09254>
- [75] 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. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.116>
- [76] Zhou, T., Pang, W. K., Zhang, C., Yang, J., Chen, Z., Liu, H. K., & Guo, Z. (2014). Enhanced sodium-ion battery performance by structural phase transition from two-dimensional hexagonal-SnS₂ to orthorhombic-SnS. *ACS Nano*, 8(8), 8323–8333. <https://doi.org/10.1021/nn503582c>
- [77] 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. <https://doi.org/10.1039/c4ta03365e>
- [78] Abel, P. R., Lin, Y. M., De Souza, T., Chou, C. Y., Gupta, A., Goodenough, J. B., Hwang, G. S., Heller, A., & Mullins, C. B. (2013). Nanocolumnar germanium thin films as a high-rate sodium-ion battery anode material. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(37), 18885–18890. <https://doi.org/10.1021/jp407322k>
- [79] Su, D., Dou, S., & Wang, G. (2015). Bismuth: A new anode for the Na-ion battery. *Nano Energy*, 12, 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.12.012>
- [80] Zhao, L., Zhao, J., Hu, Y. S., Li, H., Zhou, Z., Armand, M., & Chen, L. (2012). Disodium terephthalate (Na₂C₈H₄O₄) as high performance anode material for low-cost room-temperature sodium-ion battery. *Advanced Energy Materials*, 2(8), 962–965. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200166>
- [81] Park, Y., Shin, D. S., Woo, S. H., Choi, N. S., Shin, K. H., Oh, S. M., Lee, K. T., & Hong, S. Y. (2012). Sodium terephthalate as an organic anode material for sodium ion batteries. *Advanced Materials*, 24(26), 3562–3567. <https://doi.org/10.1002/adma.201201205>
- [82] Ponrouch, A., Monti, D., Boschini, A., Steen, B., Johansson, P., & Palacín, M. R. (2015). Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(1), 22–42. <https://doi.org/10.1039/c4ta04428b>
- [83] Kim, H., Hong, J., Park, K. Y., Kim, H., Kim, S. W., & Kang, K. (2014). Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries. *Chemical Reviews*, 114(23), 11788–11827. <https://doi.org/10.1021/cr500232y>
- [84] Xie, F., Xu, Z., Guo, Z., & Titirici, M. (2020). Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond. *Progress in Energy*, 2, 042002.

- [85] Dou, X. (2018). Hard carbon anode materials for sodium-ion batteries. In *Functional Materials Letters*, 11(6), <https://doi.org/10.1142/S1793604718300037>
- [86] Martynenko, A. (2014). True, Particle, and Bulk Density of Shrinkable Biomaterials: Evaluation from Drying Experiments. *Drying Technology*, 32(11), 1319–1325. <https://doi.org/10.1080/07373937.2014.894522>
- [87] Li, Z., Bommier, C., Chong, Z. Sen, Jian, Z., Surta, T. W., Wang, X., Xing, Z., Neuefeind, J. C., Stickle, W. F., Dolgos, M., Greaney, P. A., & Ji, X. (2017). Mechanism of Na-Ion Storage in Hard Carbon Anodes Revealed by Heteroatom Doping. *Advanced Energy Materials*, 7(18), 1–10. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602894>
- [88] Stevens, D. A., & Dahn, J. R. (2000b). High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(4), 1271. <https://doi.org/10.1149/1.1393348>
- [89] Qiu, S., Xiao, L., Sushko, M. L., Han, K. S., Shao, Y., Yan, M., Liang, X., Mai, L., Feng, J., Cao, Y., Ai, X., Yang, H., & Liu, J. (2017). Manipulating Adsorption–Insertion Mechanisms in Nanostructured Carbon Materials for High-Efficiency Sodium Ion Storage. *Advanced Energy Materials*, 7(17), 1–11. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700403>
- [90] Franklin, R. E., & A, P. R. S. L. (1951). Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 209(1097), 196–218. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0197>
- [91] Harris, P. J. F. (2005). New perspectives on the structure of graphitic carbons. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 30(4), 235–253. <https://doi.org/10.1080/10408430500406265>
- [92] Stratford, J. M., Allan, P. K., Pecher, O., Chater, P. A., & Grey, C. P. (2016). Mechanistic insights into sodium storage in hard carbon anodes using local structure probes. *Chemical Communications*, 52(84), 12430–12433. <https://doi.org/10.1039/c6cc06990h>
- [93] Harris, P. J. F. (2013). Fullerene-like models for microporous carbon. *Journal of Materials Science*, 48(2), 565–577. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6788-1>
- [94] Lusk, M. T., Wu, D. T., & Carr, L. D. (2010). Graphene nanoengineering and the inverse Stone-Thrower-Wales defect. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 81(15), 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.155444>
- [95] Robinson, J. T., Zalalutdinov, M. K., Cress, C. D., Culbertson, J. C., Friedman, A. L., Merrill, A., & Landi, B. J. (2017). Graphene Strained by Defects. *ACS Nano*, 11(5), 4745–4752. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00923>
- [96] Wang, H. M., Wang, H. X., Chen, Y., Liu, Y. J., Zhao, J. X., Cai, Q. H., & Wang, X. Z. (2013). Phosphorus-doped graphene and (8, 0) carbon nanotube: Structural, electronic, magnetic properties, and chemical reactivity. *Applied Surface Science*, 273(2), 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.035>

- [97] Graphene, S., Catalyst, M. C., & Reduction, O. (2012). Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for. *ACS Nano*, 6(1), 205–211. <https://doi.org/10.1021/nn203393d>
- [98] Morita, R., Gotoh, K., Fukunishi, M., Kubota, K., Komaba, S., Nishimura, N., Yumura, T., Deguchi, K., Ohki, S., Shimizu, T., & Ishida, H. (2016). Combination of solid state NMR and DFT calculation to elucidate the state of sodium in hard carbon electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(34), 13183–13193. <https://doi.org/10.1039/c6ta04273b>
- [99] Xu, T., & Sun, L. (2010). Structural defects in graphene. *Defects in Advanced Electronic Materials and Novel Low Dimensional Structures*, 5(1), 137–160. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102053-1.00005-3>
- [100] Telling, R. H., Ewels, C. P., El-Barbary, A. A., & Heggie, M. I. (2003). Wigner defects bridge the graphite gap. *Nature Materials*, 2(5), 333–337. <https://doi.org/10.1038/nmat876>
- [101] Windhorst, T., & Blount, G. (1997). Carbon-carbon composites: A summary of recent developments and applications. *Materials and Design*, 18(1), 11–15. [https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(97\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(97)00024-1)
- [102] Souto, S., Pickholz, M., dos Santos, M., & Alvarez, F. (1998). Electronic structure of nitrogen-carbon alloys determined by photoelectron spectroscopy. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 57(4), 2536–2540. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.2536>
- [103] Hirsch, A. (2010). The era of carbon allotropes. *Nature Materials*, 9(11), 868–871. <https://doi.org/10.1038/nmat2885>
- [104] Zhang, B., Ghimbeu, C. M., Laberty, C., Vix-Guterl, C., & Tarascon, J. M. (2016). Correlation between Microstructure and Na Storage Behavior in Hard Carbon. *Advanced Energy Materials*, 6(1), 1–9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501588>
- [105] Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., & Stoeckli, F. (2003). The effect of the carbonization/activation procedure on the microporous texture of the subsequent chars and active carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 57(3), 273–282. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00597-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00597-8)
- [106] Stevens, D. A., & Dahn, J. R. (2001). The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(8), A803. <https://doi.org/10.1149/1.1379565>
- [107] Cao Y, Xiao L, Sushko M L, Wang W, Schwenzer B, Xiao J, Nie Z, Saraf L V, Y. Z. and L. (2012). Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications. *Nano Letters*, 4(7), 1870. <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms2878>
<http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201200691>
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622314003960>
- [108] Ding, J., Wang, H., Li, Z., Kohandehghan, A., Cui, K., Xu, Z., Zahiri, B., Tan, X., Lotfabad, E. M., Olsen, B. C., & Mitlin, D. (2013). Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes. *ACS Nano*, 7(12), 11004–11015. <https://doi.org/10.1021/nn404640c>

- [109] Stevens, D. A., & Dahn, J. R. (2000a). An In Situ Small-Angle X-Ray Scattering Study of Sodium Insertion into a Nanoporous Carbon Anode Material within an Operating Electrochemical Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(12), 4428. <https://doi.org/10.1149/1.1394081>
- [110] Bommier, C., Surta, T. W., Dolgos, M., & Ji, X. (2015). New Mechanistic Insights on Na-Ion Storage in Nongraphitizable Carbon. *Nano Letters*, 15(9), 5888–5892. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01969>
- [111] Goodenough, J. B., & Kim, Y. (2010). Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of Materials*, 22(3), 587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>
- [112] Peled, E. (1979). The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(12), 2047–2051. <https://doi.org/10.1149/1.2128859>
- [113] Carboni, M., Manzi, J., Armstrong, A. R., Billaud, J., Brutti, S., & Younesi, R. (2019). Analysis of the Solid Electrolyte Interphase on Hard Carbon Electrodes in Sodium-Ion Batteries. *ChemElectroChem*, <https://doi.org/10.1002/celec.201801621>
- [114] ÖZSİN, G. (2011). Production and Characterization of Activated Carbon From Pistachio-Nut Shell [Yüksek lisans tezi]. THE MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY.
- [115] Jagtoyen, M., & Derbyshire, F. (1998). Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation. *Carbon*, 36(7–8), 1085–1097. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00082-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00082-7)
- [116] Li, Y. (2017). Novel Sustainable Anode Materials and Interfacial Chemistry for Improved Rechargeable Batteries [Doktora tezi]. University of Tennessee, Knoxville.
- [117] Patey, T. J. (2009). Oxide nanoparticles for electrodes in lithium-ion batteries [ETH ZÜRICH]. In BRISK Binary Robust Invariant Scalable Keypoints. <https://doi.org/10.3929/ethz-a-010025751>
- [118] Andersen, H., F. (2013). New materials for lithium-ion batteries [Yüksek lisans tezi]. Würzburg Üniversitesi
- [119] Emanuelsson, C. (2013). Scanning Electron Microscopy study of Macbat regeneration effect on lead-acid battery electrodes [Yüksek lisans tezi]. Karlstad Üniversitesi, 2013.
- [120] Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702–706. <https://doi.org/10.1021/ed060p702>
- [121] Nakayama, M., Ikuta, H., Uchimoto, Y., & Wakihara, M. (2003). Study on the AC Impedance Spectroscopy for the Li Insertion Reaction of $Li_xLa_{1/3}NbO_3$ at the Electrode-Electrolyte Interface. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(38), 10603–10607. <https://doi.org/10.1021/jp036059k>
- [122] Linsenmann, F., Pritzl, D., & Gasteiger, H. A. (2019). A Reference Electrode for In Situ Impedance Measurements in Sodium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(15), A3668–A3674. <https://doi.org/10.1149/2.0741915jes>

- [123] Li, Z., Jian, Z., Wang, X., Rodríguez-Pérez, I. A., Bommier, C., & Ji, X. (2017). Hard carbon anodes of sodium-ion batteries: undervalued rate capability. *Chemical Communications*, 53(17), 2610–2613. <https://doi.org/10.1039/C7CC00301C>
- [124] Simone, V., Boulineau, A., de Geyer, A., Rouchon, D., Simonin, L., & Martinet, S. (2016). Hard carbon derived from cellulose as anode for sodium ion batteries: Dependence of electrochemical properties on structure. *Journal of Energy Chemistry*, 25(5), 761–768. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.04.016>
- [125] Zhu, Z., Liang, F., Zhou, Z., Zeng, X., Wang, D., Dong, P., Zhao, J., Sun, S., Zhang, Y., & Li, X. (2018). Expanded biomass-derived hard carbon with ultra-stable performance in sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(4), 1513–1522. <https://doi.org/10.1039/C7TA07951F>
- [126] Lotfabad, E. M., Ding, J., Cui, K., Kohandehghan, A., Kalisvaart, W. P., Hazelton, M., & Mitlin, D. (2014). High-density sodium and lithium ion battery anodes from banana peels. *ACS Nano*, 8(7), 7115–7129. <https://doi.org/10.1021/nn502045y>
- [127] Wen, Y., He, K., Zhu, Y., Han, F., Xu, Y., Matsuda, I., Ishii, Y., Cumings, J., & Wang, C. (2014). Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries. *Nature Communications*, 5(May), 1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms5033>
- [128] Liu, C., Chu, J., Liu, Y., Lyu, Y., & Guo, B. (2019). The synergistic effect of carbon coating and CNTs compositing on the hard carbon anode for sodium ion batteries. *RSC Advances*, 9(38), 21667–21670. <https://doi.org/10.1039/c9ra04251b>
- [129] Dou, X., Hasa, I., Saurel, D., Vaalma, C., Wu, L., Buchholz, D., Bresser, D., Komaba, S., & Passerini, S. (2019). Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Materials Today*, 23(March), 87–104. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.12.040>
- [130] Zhang, Jin, Shi, Z., Wang, J., & Shi, J. (2015). Composite of mesocarbon microbeads/hard carbon as anode material for lithium ion capacitor with high electrochemical performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 747, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.03.035>
- [131] Zhang, Xiaofeng, Belharouak, I., Li, L., Lei, Y., Elam, J. W., Nie, A., Chen, X., Yassar, R. S., & Axelbaum, R. L. (2013). Structural and electrochemical study of Al₂O₃ and TiO₂ Coated Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O₂ cathode material using ALD. *Advanced Energy Materials*, 3(10), 1299–1307. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300269>



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Gülbike YALDIZ

ÖĞRENİM DURUMU:

- Lisans** : 2018, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm
- Yükseklisans** : 2022, Sakarya Üniversitesi, metalurji ve malzememe,

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2022-Halen Demirtürk Kauçuk Plastik San. Ve Tic. Aş Kalite sorumlusu olarak çalışıyor.