

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**HETEROATOM KATKILI GRAFEN TEMELLİ ANOT İÇEREN YENİ NESİL
SODYUM İYON PİLLERİN ÜRETİLMESİ VE PERFORMANSLARININ
İNCELENMESİ**

Ali İhsan KÖMÜR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ŞUBAT 2024

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**HETEROATOM KATKILI GRAFEN TEMELLİ ANOT İÇEREN YENİ NESİL
SODYUM İYON PİLLERİN ÜRETİLMESİ VE PERFORMANSLARININ
İNCELENMESİ**

Ali İhsan KÖMÜR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ŞUBAT 2024

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HETEROATOM KATKILI GRAFEN TEMELLİ ANOT İÇEREN YENİ NESİL
SODYUM İYON PİLLERİN ÜRETİLMESİ VE PERFORMANSLARININ
İNCELENMESİ**

Ali İhsan KÖMÜR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez ‘Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi’ tarafından ‘FDK-2021-5697’ nolu proje ve TÜBİTAK-BİDEB tarafından 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ile desteklenmiştir.

ŞUBAT 2024

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HETEROATOM KATKILI GRAFEN TEMELLİ ANOT İÇEREN YENİ NESİL
SODYUM İYON PİLLERİN ÜRETİLMESİ VE PERFORMANSLARININ
İNCELENMESİ**

Ali İhsan KÖMÜR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez 16/02/2024 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Edip BAYRAM (Danışman)

Doç. Dr. Önder TOPEL

Doç. Dr. Yılmaz AKSU

Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN

Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem DÜLGERBAKİ

ÖZET

HETEROATOM KATKILI GRAFEN TEMELLİ ANOT İÇEREN YENİ NESİL SODYUM İYON PİLLERİN ÜRETİLMESİ VE PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Ali İhsan KÖMÜR

Doktora Tezi, KİMYA Anabilim

Danışman: Doç. Dr. Edip BAYRAM

Şubat 2024; 86 sayfa

Dünya genelinde hızla artan enerji ihtiyacı, çevresel sorunlar ve nüfusun yükselmesi insanlığı enerjiyi doğru ve verimli kullanmaya yönlendirmektedir. Na-iyon piller kabul edilebilir kapasite değeri ve uzun ömürlü olması nedeniyle şarj edilebilir piller arasında Li-iyon pillere en güçlü alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Na-iyon pillerde anot aktif malzemesi olarak kullanılabilecek en muhtemel adaylardan birisi de grafendir. Grafen, elektrokimyasal enerji depolama cihazlarında sahip olduğu olağanüstü özellikleri sayesinde bu sistemler için umut vadeden bir elektroaktif malzemedir.

Bu tez çalışması kapsamında, solvotermal yöntemle farklı pH değerlerinde üretilen azot katkılı grafenler (N-GN₁, N-GN₇ ve N-GN₁₃), silisyum-azot katkılı grafen (Si-N-GN) ve demir-azot katkılı grafen (Fe-N-GN) sentezlenmiş ve Na-iyon pillerde anot performansları test edilmiştir. Sentezlenen elektroaktif malzemelerin öncelikle fizikokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Malzemelerin morfolojik yapıları enerji dağılımlı taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi ile, kristal yapıları ise X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi ile belirlenmiştir. X-ışınları fotoelektron spektrometresi (XPS) ve Raman spektrometresi ile örneklerin yüzey kimyasal yapıları, elementel bileşimleri ve elementlerin bağlanma konfigürasyonları belirlenmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde N-GN'lerin sık istiflenmiş grafen tabakalardan oluşarak düzenli mikro- ve mezo-göznelerden oluştuğu anlaşılmıştır. Si-N-GN'nin ise dağınık halde çoklu grafen plakalarından oluşan amorf bir yapıya sahip olurken, Fe-N-GN'nin ise buruşuk yaprak yapısına ek olarak, grafen yapısının içinde büyük küre şeklinde partiküller görülmüştür. N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃, Si-N-GN ve Fe-N-GN için spesifik yüzey alanları (S_{BET}) sırasıyla 212, 1049, 1289, 523 ve 482 m².g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Malzemelerin Na-iyon pillerde anot olarak kullanılabilirliği çalışmaları kapsamında elektrokimyasal analizleri yapılmıştır. N-GN'lerin elektrokimyasal özellikleri kendi yarı hücrelerinde Döngüsel voltametri (CV), Galvanostatik şarj/deşarj (GCD) farklı bağlayıcı ve farklı elektrolit kombinasyonlarında değerlendirilmiştir. GCD testlerinde en yüksek kapasite değerleri verilen anot malzemeleri (N-GN₁₃/Na-KMS, N-GN₁₃/PVdF, Si-N-GN/PVdF ve Fe-N-GN/PVdF) seçilmiş ve ileri elektrokimyasal testleri (Dunn&Trassatti yöntemi, uzun vadeli dayanıklılık ve performans özellikleri ve EIS'ler) yapılmıştır. Üretilen Si-N-GN elektroaktif malzemesinin literatürde ilk defa Na-iyon testleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen elektroaktif malzemelerde bağlayıcı olarak PVdF'in kullanıldığı elektrotların daha stabil ve daha yüksek kapasite sergilediği gözlenmiştir. Çalışılan elektrolitler arasında EK/DMK (1:1 v:v) çözücüsünde 1.0 M NaClO₄ içeren çözücü

sisteminin tüm elektroaktif malzemeler için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Uzun döngülü stabilite testlerinde tüm örnekler >%98 kulombik verim göstermişlerdir. Solvotermal yöntemle sentezlenen katkılanmış grafen elektroaktif malzemelerin Na-iyon bataryalar için uygun anot olabileceği öngörülmektedir.

ANAHTAR KELİMELEER: Anot elektrot, Enerji depolama, Katkılı grafen, Sodyum iyon batarya

JÜRİ: Doç. Dr. Edip BAYRAM

Doç. Dr. Önder TOPEL

Doç. Dr. Yılmaz AKSU

Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN

Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem DÜLGERBAKİ

ABSTRACT

PRODUCTION AND PERFORMANCE STUDY OF NEW GENERATION SODIUM ION BATTERIES CONTAINING HETEROATOM DOPED GRAPHENE BASED ANODE

Ali İhsan KÖMÜR

PhD Thesis in CHEMISTRY

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Edip BAYRAM

February 2024; 86 pages

Rapidly increasing energy demand worldwide, environmental problems and population growth lead humanity to use energy correctly and efficiently. Na-ion batteries are the biggest alternative to Li-ion batteries among rechargeable batteries due to their acceptable capacity value and long life. One of the most likely candidates to be used as anode active material in Na-ion batteries is graphene. Graphene is a promising electroactive material for these systems thanks to its extraordinary properties in electrochemical energy storage devices.

In this thesis, nitrogen doped graphenes (N-GN₁, N-GN₇ and N-GN₁₃), silicon-nitrogen doped graphene (Si-N-GN) and iron-nitrogen doped graphene (Fe-N-GN) produced at different pH values by solvothermal method were synthesised and their anode performances in Na-ion batteries were tested. The synthesised electroactive materials were firstly physicochemically characterised. The morphological structures of the materials were determined by energy dispersive scanning electron microscopy (SEM-EDX), transmission electron microscopy (TEM) and N₂ adsorption/desorption method and their crystal structures were determined by X-ray diffraction (XRD). The surface chemical structures, elemental compositions and elemental bonding configurations of the samples were determined by X-ray photoelectron spectrometry (XPS) and Raman spectrometry. When the obtained data were analysed, it was understood that N-GNs consisted of densely stacked graphene sheets and regular micro- and mesopores. Si-N-GN has an amorphous structure consisting of dispersed multiple graphene plates, while Fe-N-GN has large spherical particles inside the graphene structure in addition to the wrinkled leaf structure. The specific surface areas (S_{BET}) for N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃, Si-N-GN and Fe-N-GN were calculated as 212, 1049, 1289, 523 and 482 m².g⁻¹, respectively. XPS and Raman data are described in detail in the relevant sections. Electrochemical analyses were carried out within the scope of studies on the usability of the materials as anodes in Na-ion batteries. The electrochemical properties of N-GNs were evaluated in their half-cells by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD) in different binder and different electrolyte combinations. The anode materials (N-GN₁₃/Na-CMC, N-GN₁₃/PVdF, Si-N-GN/PVdF and Fe-N-GN/PVdF) with the highest capacity values in GCD tests were selected and further electrochemical tests (Dunn&Trassati method, long-term durability and performance characteristics and EISs) were performed. Na-ion tests of the produced Si-N-GN electroactive material were carried out for the first time in the literature. It was observed that the electrodes using PVdF as a binder in the synthesised electroactive materials were

more stable and exhibited higher capacity. Among the electrolytes studied, it was concluded that the solvent system containing 1.0 M NaClO₄ in EK/DMK (1:1 v:v) solvent is suitable for all electroactive materials. All samples showed >98% coulombic efficiency in long cycle stability tests. It is predicted that doped graphene electroactive materials synthesised by solvothermal method can be suitable anodes for Na-ion batteries.

KEYWORDS: Anode electrode, Energy storage, Doped graphene, Sodium ion battery

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Edip BAYRAM

Assoc. Prof. Dr. Önder TOPEL

Assoc. Prof. Dr. Yılmaz AKSU

Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN

Asst. Prof. Dr. Çiğdem DÜLGERBAKİ

ÖNSÖZ

Tez kapsamında yapılan çalışmada heteroatom katkılı grafen anot elektrotların sentezlenmesi ve sodyum iyon pil yarı hücrelerindeki performanslarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın deneysel sürecinde yarı hücrelerin her bir bileşeninin optimum koşulları araştırılarak literatüre katkı sağlaması hedeflenmiştir.

Bu tez çalışmasında doktora eğitimim boyunca bana tüm bilgi ve tecrübelerini özenle aktaran, danışman hocam Doç. Dr. Edip BAYRAM'a ve ikinci danışman hocam Doç. Dr. Ceren KARAMAN'a,

Aynı laboratuvar içinde olmaktan onur duyduğum ve çok sevdiğim ekip arkadaşlarım yüksek Lisans Öğrencisi Berkay SUNGUR, Doktora Öğrencisi Gülay DEMİRCİ'ye ve laboratuvarımızdan mezun olan Zehra KURU, Aybuke BEYSİ ve Dr. Çağdaş KIZIL'a

Eğitim-öğretim yıllarımın başladığı ilk andan bugüne kadar tüm imkanları bana sağlayan ve her zaman yanımda olan çok sevgili Aileme,

Bu tez çalışmasını, FDK-2021-5697 nolu proje ile destekleyen Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Dünya genelinde hızla artan enerji depolama ve dönüşümü alanında yapılan çalışmalarda ülkemizin de söz sahibi olabilmesi için bu alanda yetiştiren bilim insan sayısını arttırmak için 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ile desteklerini sunan TÜBİTAK-BİDEB yönetimine,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER	vi
AKADEMİK BEYAN	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
2. KAYNAK TARAMASI	4
2.1. Bataryalara Giriş.....	4
2.2. Birincil Piller	4
2.3. İkincil Piller	5
2.4. Na-iyon Pillerin Tarihsel Gelişimi	7
2.5. Çalışma Prensibi.....	8
2.6. Reaksiyonlar	9
2.7. Temel Karakteristikler.....	11
2.8. Na-iyon Pil Bileşenleri	13
2.8.1. Katot	13
2.8.2. Elektrolit	17
2.8.3. Ayırıcı.....	20
2.8.4. Anot	20
2.9. Na-iyon Pillerde Kullanılan Grafen Temelli Anotlar.....	26
3. MATERYAL VE METOT	29
3.1. Heteroatom Katkılı Grafenlerin Sentezi	29
3.1.1. Farklı pH değerinde N-GN üretimi.....	30
3.1.2. Silisyum-azot katkılı grafen ve demir-azot katkılı grafen üretimi.....	31
3.2. Heteroatom Katkılı Grafenlerin Yapısal Karakterizasyonu	31
3.3. Elektrotların Hazırlanması	32
3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	34

4.1. N-GN ₁ , N-GN ₇ , N-GN ₁₃ , Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin Yapısal Karakterizasyonları	35
4.1.1. N-GN örneklerinin SEM görüntüleri.....	35
4.1.2. N-GN örneklerinin TEM görüntüleri.....	37
4.1.3. Yüzey alan ve gözenek boyutu dağılımı verileri	38
4.1.4. XRD verileri	40
4.1.5. N-GN örneklerinin Raman spektrum verileri	43
4.1.6. N-GN örneklerinin XPS spektrum verileri.....	45
4.2. N-GN ₁ , N-GN ₇ , N-GN ₁₃ , Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin Elektrokimyasal Karakterizasyonları	52
4.2.1. N-GN anotların döngüsel voltamogramları	52
4.2.2. N-GN anotların galvonastatik şarj/deşarj testleri	59
4.2.3. N-GN anotların kapasitif ve difüzyon davranışlarının incelenmesi.....	66
4.2.4 N-GN anotların hız performans testleri	70
4.2.5. N-GN anotların empedans spektrum verileri.....	75
5. SONUÇLAR	79
6. KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Doktora tezi olarak sunduğum ‘‘HETEROATOM KATKILI GRAFEN TEMELLİ ANOT İÇEREN YENİ NESİL SODYUM İYON PİLLERİN ÜRETİLMESİ VE PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ’’ başlıklı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

16/02/2024

Ali İhsan KÖMÜR

İmzası

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μm	: Mikrometre
1D	: Tek boyut
2D	: İki boyut
3D	: Üç boyut
A/g	: Akım yoğunluğu
Ar	: Argon
C	: Karbon
CE	: Karşıt elektrot
Cu	: Bakır
D	: Ortalama kristal büyüklük
d	: Tabakalar arası mesafe
eV	: Elektron volt
F	: Faraday sabiti
I	: Akım
La	: Düzlem içi kristal boyut
m	: Aktif maddenin kütlesi
mA	: Miliamper
mAh/g	: Spesifik kapasite
N	: Azot
nm	: Nanometre
$Q_{\text{deşarj}}$	: Özgündeşarj kapasitesi
$Q_{\text{şarj}}$	: Özgünşarj kapasitesi
$Q_{\text{TÖK}}$	: Teorik özgün kapasite
RE	: Referans elektrot

Si	: Silisyum
Fe	: Demir
t	: Zaman
V	: Gerilim
WE	: Çalışma elektrodu
λ	: Dalga Boyu

Kısaltmalar

DMK	: Dimetil Karbonat
DMF	: N,N-Dimetil Formamid
EK	: Etilen Karbonat
PK	: Propilen Karbonat
DMK	: Dimetil Karbonat
DEK	: Dietil Karbonat
KEY	: Katı Elektrot Arayüzeyi
Na-iyon	: Sodyum İyon
N-GN	: Azot Katkılı Grafen
Si-N-GN	: Silisyum-Azot Katkılı Grafen
Fe-N-GN	: Demir-Azot Katkılı Grafen
NMP	: N-Metil-2-Propilon
PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
PVdF	: Poliviniliden diflorit
Na-KMS	: Sodyumkarboksimetilselüloz
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu

TEOS : Tetraoksisilan
XPS : X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
XRD : X-ışını kırınımı



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Yaygın olarak kullanılan ve kullanılması muhtemel pil sistemlerinin kütle ve hacimsel enerji yoğunluklarının karşılaştırılması (www.nexergy.com/media/BatteryGraph.JPG 2011)	7
Şekil 2. 2. Na-iyon pil hücresi bileşenleri ve çalışma mekanizması (Yabuuchi vd. 2014).....	8
Şekil 2. 3. Grafen üretim yöntemleri	24
Şekil 3. 1. Çalışılan katot, anot, elektrolitler ve separatörün şematik gösterimi.....	29
Şekil 3.2. Solvotermal yöntemle üretilen heteroatom katkılı grafenlerin sentez görselleri.....	30
Şekil 4.1. Azot katkılama işlemi ile grafende bulunabilecek muhtemel azot fonksiyonel gruplar	34
Şekil 4.2. (a,b) N-GN ₁ ,(c,d) N-GN ₇ ve (e,f) N-GN ₁₃ ürünlerine ait farklı büyütme ölçeklerinde elde edilmiş SEM görüntüleri	35
Şekil 4.3. (a, b) Si-N-GN ve (c, d) Fe-N-GN ürünlerine ait farklı büyütme ölçeklerinde elde edilmiş SEM görüntüleri.....	36
Şekil 4.4. (a, b) N-GN ₁ , (c, d) N-GN ₇ ve (e, f) N-GN ₁₃ örneklerinin TEM görüntüleri .	37
Şekil 4.5. (a, b) Si-N-GN (c, d) Fe-N-GN örneklerinin TEM görüntüleri.....	38
Şekil 4.6. N-GN ₁ , N-GN ₇ ve N-GN ₁₃ örneklerine ait (a) N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve (b) BJH gözenek boyutu dağılımı grafikleri	39
Şekil 4.7. Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (a) ve BJH gözenek boyutu dağılımı (b) grafikleri.....	39
Şekil 4.8. N-GN ₁₃ , N-GN ₇ ve N-GN ₁ numunelerinin XRD desenleri	41
Şekil 4.9. Si-N-GN ve Fe-N-GN numunelerinin XRD desenleri	42
Şekil 4.10. N-GN ₁₃ , N-GN ₇ ve N-GN ₁ numunelerine ait Raman spektrumları.....	44
Şekil 4.11. Si-N-GN ve Fe-N-GN numunelerine ait Raman spektrumları	44
Şekil 4.12. N-GN ₁₃ , N-GN ₇ ve N-GN ₁ örneklerinin XPS spektrumları	46
Şekil 4.13. N-GN ₁₃ örneğinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eğrisi ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri	48

Şekil 4.14. N-GN ₇ örneğinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eğrisi ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri	48
Şekil 4.15. N-GN ₁ örneğinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eğrisi ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri	49
Şekil 4.16. Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin XPS spektrumlarından elde edilen C1s, N1s, O1s, Si2p, Fe2p ₃ ve Fe3p temel piklerin bağlanma enerjileri	50
Şekil 4.17. Si-N-GN'nin XPS (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s ve (d) Si2p spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri.....	51
Şekil 4.18. Fe-N-GN'nin XPS (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s ve (d) Fe2p ₃ spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri.....	52
Şekil 4.19. N-GN ₁ PVdF bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO ₄ tuz içeren (a) PK, (b) PK-EK, (c) PK-DEK, (d) EK-DMK ve (e) PK-EK-DMK elektrolitlerinde, 0,5 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramları	53
Şekil 4.20. N-GN ₁ Na-KMS bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO ₄ tuz içeren (a) PK-EK ve (b) EK-DMK elektrolitlerinde, 0,5 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramları	54
Şekil 4.21. N-GN ₇ PVDF bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO ₄ tuz içeren (a) PK, (b) PK-EK (c) PK-DEK, (d) EK-DMK ve (e) PK-EK-DMK elektrolitlerinde, 0,5 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramları	55
Şekil 4.22. N-GN ₇ Na-KMS bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO ₄ tuz içeren (a) PK-EK ve (b) EK-DMK elektrolitlerinde, 0,5 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramları	56
Şekil 4.23. N-GN ₁₃ PVDF bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO ₄ tuz içeren (a) PK, (b) PK-EK, (c) PK-DEK, (d) EK-DMK ve (e) PK-EK-DMK elektrolitlerinde, 0,5 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramları	57
Şekil 4.24. N-GN ₁₃ Na-KMS bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO ₄ tuz içeren (a) PK-EK ve (b) EK-DMK elektrolitlerinde, 0,5 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramları	58
Şekil 4.25. (a) Si-N-GN ve (b) Fe-N-GN'nin PVdF bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO ₄ tuz içeren EK-DMK elektrolitinde, 0,5 mV.s ⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramları.....	59
Şekil 4.26. N-GN ₁ PVdF bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO ₄ tuz içeren (a) PK, (b) PK-EK, (c) PK-DEK, (d) EK-DMK ve (e) PK-EK-DMK	

elektrolitlerinde, 0,01 V – 3,0 V (Na/Na⁺’ya karşı) potansiyel aralığında ve 0,1 A.g⁻¹’de galvanostatik şarj/deşarj eğrileri..... 60

Şekil 4.27. N-GN₁ Na-KMS bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren (a) PK-EK ve (b) EK-DMK elektrolitlerinde, 0,01 V – 3,0 V potansiyel aralığında (Na/Na⁺’ya karşı) ve 0,1 A.g⁻¹’de galvanostatik şarj/deşarj eğrileri..... 61

Şekil 4.28. N-GN₇ PVdF bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren (a) PK (b) PK-EK, (c) PK-DEK, (d) EK-DMK ve (e) PK-EK-DMK elektrolitlerinde, 0,01 V – 3,0 V potansiyel aralığında (Na/Na⁺’ya karşı) ve 0,1 A.g⁻¹’de galvanostatik şarj/deşarj eğrileri..... 62

Şekil 4.29. N-GN₇ Na-KMS bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren (a) PK-EK ve (b) EK-DMK elektrolitlerinde, 0,01 V – 3,0 V potansiyel aralığında (Na/Na⁺’ya karşı) ve 0,1 A.g⁻¹’de galvanostatik şarj/deşarj eğrileri..... 63

Şekil 4.30. N-GN₁₃ PVDF bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren (a) PK, (b) PK-EK, (c) PK-DEK, (d) EK-DMK ve (e) PK-EK-DMK elektrolitlerinde, 0,01 V – 3,0 V potansiyel aralığında (Na/Na⁺’ya karşı) ve 0,1 A.g⁻¹’de galvanostatik şarj/deşarj eğrileri..... 64

Şekil 4.31. N-GN₁₃ Na-KMS bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren (a) PK-EK ve (b) EK-DMK elektrolitlerinde, 0,01 V – 3,0 V potansiyel aralığında (Na/Na⁺’ya karşı) ve 0,1 A.g⁻¹’de galvanostatik şarj/deşarj eğrileri..... 65

Şekil 4.32. (a) Si-N-GN ve (b) Fe-N-GN’nin PVdF bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren EK-DMK elektrolitinde, 0,01 V – 3,0 V potansiyel aralığında (Na/Na⁺’ya karşı) ve 0,1 A.g⁻¹’de galvanostatik şarj/deşarj eğrileri..... 65

Şekil 4.33. N-GN₁₃/PVdF varlığında hazırlanan anotun (a) çeşitli tarama hızlarındaki CV’leri, (b) 0,2 mV.s⁻¹’de kapasitif ve difüzyon kontrollü proseslerin katkı oranı, (c) çeşitli tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrollü işlemlerin oranı ve Trasatti Yöntemi ile ekstrapolasyonu..... 67

Şekil 4. 34. N-GN₁₃ Na-KMS varlığında hazırlanan anotun (a) çeşitli tarama hızlarındaki CV’leri, (b) 0,2 mV.s⁻¹’de kapasitif ve difüzyon kontrollü proseslerin katkı oranı, (c) çeşitli tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrollü işlemlerin oranı ve Trasatti Yöntemi ile ekstrapolasyonu 68

Şekil 4.35. Si-N-GN/PVdF anotun (a) çeşitli tarama hızlarındaki CV’leri, (b) 0,2 mV.s⁻¹’de kapasitif ve difüzyon kontrollü proseslerin katkı oranı, (c) çeşitli tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrollü işlemlerin oranı ve Trasatti Yöntemi ile ekstrapolasyonu..... 69

Şekil 4.36. Fe-N-GN/PVdF anotun (a) çeşitli tarama hızlarındaki CV’leri, (b) 0,2 mV.s⁻¹’de kapasitif ve difüzyon kontrollü proseslerin katkı oranı, (c) çeşitli tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrollü işlemlerin oranı ve Trasatti Yöntemi ile ekstrapolasyonu..... 70

Şekil 4.37. N-GN ₁₃ 'ün 0,1-2,0 A.g ⁻¹ arasındaki akım yoğunluklarında hız kapasitesi davranışları (a) N-GN ₁₃ /Na-KMS ve (b) N-GN ₁₃ /PVdF (EK/DMK elektroliti içeren)..	71
Şekil 4.38. Si-N-GN ve Fe-N-GN 0,1-2,0 A.g ⁻¹ arasındaki akım yoğunluklarında hız kapasitesi davranışları (a) Si-N-GN/PVdF ve (b) Fe-N-GN/PVdF (EK/DMK elektroliti içeren).	72
Şekil 4.39. N-GN ₁₃ /Na-KMS anotun yarı hücrede 0,5 A.g ⁻¹ akım yoğunluğunda döngüsel performansı (EK/DMK elektroliti içeren).	73
Şekil 4.40. N-GN ₁₃ /PVdF anotun yarı hücrede 0,5 A.g ⁻¹ akım yoğunluğunda döngüsel performansı (EK/DMK elektroliti içeren).	74
Şekil 4.41. (a) Si-N-GN/PVdF ve (b) Fe-N-GN/PVdF anotların yarı hücrede 0,5 A.g ⁻¹ akım yoğunluğunda döngüsel performansı (EK/DMK elektroliti içeren).	75
Şekil 4. 42. Tüm örneklerin EIS spektrumlarından elde edilen verileri uydurmak için kullanılan eşdeğer devre modeli.....	75
Şekil 4. 43. (a) N-GN ₁₃ /Na-KMS Nyquist grafikleri ve (b) eşdeğer devrelerden hesaplanan karşılık gelen direnç elemanları.	76
Şekil 4. 44. (a) N-GN ₁₃ /PVdF'in Nyquist grafikleri ve (b) eşdeğer devrelerden hesaplanan karşılık gelen direnç elemanları.	77
Şekil 4. 45. (a,b) Nyquist grafikleri ve (a,c) eşdeğer devrelerden hesaplanan karşılık gelen direnç elemanları, (a,c) Si-N-GN/PVdF ve (b,d) Fe-N-GN/PVdF.....	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1. Yaygın olarak kullanılan birincil piller ve genel özellikleri (Reddy ve Linden, 2011).	5
Çizelge 2. 2. Yaygın olarak kullanılan ikincil piller ve genel özellikleri (Reddy ve Linden 2011).	6
Çizelge 2. 3. Farklı yapılardaki katot malzemelerinin bazı önemli özellikleri açısından karşılaştırması (Gupta vd. 2022).	17
Çizelge 2. 4. Na-iyon pil elektrolitinde yaygın olarak kullanılan sodyum tuzları ve özellikleri (Ponrouch vd. 2015).	18
Çizelge 2. 5. Yaygın olarak kullanılan çözücülerin (EK, PK, DMK ve DEK) sırasıyla erime noktası (T_m), kaynama noktası (T_b), viskozite (μ), dielektrik sabiti (ϵ), alıcı ve verici sayıları (AN ve VN) ve polarite indeksleri (P') (Ponrouch vd. 2015).	19
Çizelge 2. 6. Na-iyon pillerde anot olarak kullanılan hard karbon için bazı örnekler (Tan vd. 2023).	22
Çizelge 2. 7. Na-iyon pillerde anot olarak kullanılan Grafen ve Grafen içerikli bazı örnekler (Lu vd. 2018).	28
Çizelge 4.1. N-GN ₁ , N-GN ₇ , N-GN ₁₃ , Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin yüzey alan (m^2/g), mikro gözenek hacmi ($cm^3.gr^{-1}$), mezo gözenek hacmi ($cm^3.gr^{-1}$), toplam gözenek hacmi (cm^3/gr^{-1}) ve ortalama gözenek çapı (nm) değerleri.	40
Çizelge 4.2. N-GN ₁ , N-GN ₇ , N-GN ₁₃ , Si-NGN ve Fe-N-GN örneklerine ait 2 θ kırınım açıları ile XRD verilerinden elde edilen d, D ve FWHM değerleri	43
Çizelge 4.3. N-GN ₁ , N-GN ₇ , N-GN ₁₃ , Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait Raman spektroskopisi verilerinden elde edilen D ve G raman kayması verileri (cm^{-1}) ile bu veriler kullanılarak elde edilen I_D ve I_G ile L_a değerleri.....	45
Çizelge 4.4. N-GN ₁₃ , N-GN ₇ ve N-GN ₁ örneklerinin XPS spektrumlarından elde edilen C1s, N1s ve O1s temel piklerin bağlanma enerjileri.....	46
Çizelge 4.5. N-GN ₁ , N-GN ₇ , N-GN ₁₃ , Si-N-GN ve Fe-N-GN örnekleri için XPS spektrumlarından hesaplanan C, N, O, Si ve Fe elementlerinin bağıl atomik bileşimleri (% at.).....	47

1. GİRİŞ

Sanayi devrimi, geleneksel el emeğinden makine tabanlı üretime geçişi temsil eder ve insanlık tarihinin önemli dönemlerinden birisidir. Enerji yakıtları bu devrimde çok önemli bir rol oynamış, malların verimli ve yaygın bir şekilde üretilmesine olanak sağlamıştır. Bununla birlikte, enerji ihtiyacı arttıkça güvenilir, ulaşılabilir ve sürekli bir güç kaynağı sağlamak için elektrokimyasal enerji depolama sistemlerine olan talep de artmıştır. Bu sistemler, modern teknolojiyle birlikte gelişmeye devam etmiştir ve evlerimizden araçlarımıza kadar her şeye güç sağlayarak günlük hayatımızın önemli bir bileşeni haline gelmiştir.

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri, yenilenebilir enerji kaynaklarını daha verimli kullanmanın yollarını keşfetmeye devam ettiğimiz günümüzde giderek daha önemli hale gelmiştir. Bu sistemler elektrik enerjisini kimyasal formda depolar ve daha sonra ihtiyaç duyulduğunda tekrar elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Yakıt hücreleri, elektroliz sistemleri, elektrokimyasal süperkapasitörler ve pil/bataryalar gibi çeşitli elektrokimyasal enerji depolama sistemleri vardır. Şarj edilebilir bataryalar, elektrikli araçlar, şebeke ölçeğinde enerji depolama ve tüketici elektroniği dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Elektrikli araç sayısının ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyacın artması ile bataryalara olan talep hızla artmaktadır.

Sodyum iyon (Na-iyon) piller, yüksek teorik spesifik kapasitesi ($\sim 1166 \text{ mAh.g}^{-1}$), uygun çalışma potansiyeli ($> 2.6 \text{ V}$) ve üstüm döngü ömrü (~ 5000 şarj/deşarj) sayesinde ikincil piller (şarj edilebilir) arasında en muhtemel alternatif olarak ön plana çıkmaktadır. Na-iyon piller, diğer elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşüm sistemleri gibi anot, katot ve elektrolit olmak üzere üç temel bileşenden oluşur. Mikro gözenekli ayırıcı membran (seperatör) ise elektrotların birbirlerine teması sonucu kısa devre yapmasını engellemek ve Na^+ iyonların geçişini sağlamak için kullanılır. Şarj sırasında katottan (pozitif) açığa çıkan Na^+ iyonları, elektrolitte hareket ederek anot elektrotta (negatif) birikir,deşarj sırasında ise anottan ayrılarak katota doğru ilerler ve tekrar orijinal kristal formunda katotta birikir.

Dünyanın en bol bulunan dördüncü elementi olan sodyum, görünüşte sınırsız bir dağılıma sahiptir. Maliyet açısından Na ($0.07\text{-}0.37 \text{ euro/kg}$) diğer enerji depolama sistemlerinde, elektrot aktif malzeme olarak kullanılan metallerle özellikle de Lityuma ($4.11\text{-}4.49 \text{ euro/kg}$) kıyasla, oldukça avantajlıdır. Na-iyon piller, kurşun-asit pillerden yaklaşık 3 kat daha fazla enerji yoğunluğuna ve döngü ömrüne sahiptir. Bu yönüyle Na-iyon piller, kurşun-asit bataryaların kullanıldığı orta menzilli elektrikli araçlarda ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerjinin depolanmasında kullanılabilecek en muhtemel pil sistemi olarak öne çıkmaktadır. Bununla birlikte, Na-iyon ve günümüzde en sık kullandığımız lityum-iyon piller (Li-iyon) birçok benzerliği paylaşırken, ikisi arasında araştırmacılar için hem zorluklar hem de fırsatlar sunan bazı temel farklılıklar vardır. Bu farklılardan biri, sodyum iyonlarının lityum iyonlarından daha büyük olması ve bunun da pilin elektrokimyasal performansı üzerinde etkili olabilmesidir. Örneğin, sodyum iyonların yarıçapının daha büyük olması daha yavaş difüzyon kinetiğine ve döngü sırasında daha büyük hacim değişikliklerine yol açabilir, bu da potansiyel olarak daha düşük enerji yoğunluğu ve daha az döngü ömrü ile sonuçlanabilir. Bu farklılıklar, sodyum iyonlarının daha büyük iyonik yarıçapını barındırabilen ve yüksek performanslı Na-iyon'ları mümkün kılan yeni elektrot malzemelerinin geliştirilmesini çok önemli hale

getirmektedir. Ayrıca, Li-iyon'lar uzun yıllardır baskın pil teknolojisi olsa da yine sodyumun bulunabilirliği ve düşük maliyeti Na-iyon'ları büyük ölçekli enerji depolama uygulamaları için cazip bir alternatif haline getirmektedir. Bu nedenle, yüksek performanslı Na-iyon pillerin geliştirilmesine yönelik araştırmaların sürdürülmesi, enerji depolama teknolojisinin geleceği için oldukça önemlidir.

Bu faydalarına rağmen, Na-iyon piller yaygın kullanımlarını sınırlayan önemli zorluklarla karşı karşıyadır. Başlıca zorluklardan biri, Na-iyon pillerin genel performansını artıracak gelişmiş anot malzemeleri geliştirmektir. Sodyum-iyon interkalasyonu ile ilişkili zorlukların üstesinden gelebilecek yeni anot malzemelerinin geliştirilmesine yönelik artan bir ilgi vardır. Bu malzemelerin Na-iyon pillerin enerji yoğunluğunu ve çevrim kararlılığını artırarak onları şebeke ölçeğinde enerji depolama, elektrikli araçlar ve maliyet ve güvenliğin enerji yoğunluğundan daha kritik olduğu diğer uygulamalar için daha da cazip bir seçenek haline getirmesi beklenmektedir.

Grafen, 2004 yılında keşfedilişinden bu yana sahip olduğu üstün özellikleriyle yeni nesil enerji depolama cihazları için umut verici bir malzeme olarak büyük ilgi görmektedir. Grafen, sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının birbirine bağlanmasıyla oluşmuş bal peteği yapısındaki düzlemsel karbon malzeme olarak tanımlanmaktadır. Grafenin düzlemsel delokalize elektron ağı, elektronların yapı içerisinde relativistik hızlarda hareketine izin verir (Zhang vd. 2016). Grafen, yüksek spesifik yüzey alan ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), yüksek elektriksel iletkenlik ile 2 boyutlu yapıya sahiptir. Grafenin bu özelliklere sahip olması, karbonun tek boyutlu (1D, karbon nanotüp, $1315 \text{ m}^2/\text{g}$) ve üç boyutlu (3D, grafit, $10 \text{ m}^2/\text{g}$) allotroplarından daha üstün kılmaktadır (Kurniawan vd. 2022). Ayrıca, Grafene heteroatom katkılanması (örn., N, Si, S vb.), grafendeki yük transferini ve elektrot-elektrolit etkileşimlerini kolaylaştırdığı, grafenin elektriksel iletkenliğini artırarak elektrokimyasal özelliklerini değiştirdiği bilinmektedir (Sohal vd. 2021).

1.1 Tezin Amacı

Günümüzde sürekli artan nüfus ve hızla gelişen endüstriyelleşme ile artan enerji talebi, fosil yakıtların tüketiminde büyük artışlara yol açmış ve sera gazlarının salınımını artırarak küresel ısınma ve asit yağmurları gibi önemli çevre sorunlarına neden olmuştur. Bununla birlikte fosil yakıt rezervlerinin tükeniyor olması, enerji arz güvenliği sorununu da beraberinde getirmiştir. Bu nedenle, iklim değişikliklerini önlemek ve fosil yakıtların kullanımını azaltmak için sürdürülebilir ve çevre dostu yenilenebilir enerji kaynaklarının (örn; güneş, rüzgâr, hidroelektrik ve jeotermal enerji, biyokütle enerjisi, hidrojen enerjisi vb.) kullanımına yönelik çok çaba sarf edilmektedir. Ancak, güneş ve rüzgâr gibi bazı yenilenebilir kaynakları kesintilidir. Bu nedenle, bu tür enerji kaynaklarının, enerji arz güvenliğinin sağlayabilmesi için, güvenilir, ekonomik ve yüksek verimli enerji depolama ve dönüşüm sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri uzun ömürleri, düşük maliyet ve kurulum kolaylığı nedeniyle yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerjinin depolaması konusunda en muhtemel adaylar olarak kabul edilmektedir. Şarj edilebilir elektrokimyasal enerji depolama sistemleri arasında; Na-iyon piller düşük maliyeti ve üretiminde kullanılan malzemelerin yaygın ve erişilebilir olması yönleriyle öne çıkmaktadır.

Bir pil sisteminde depolanan enerji miktarı pilin sahip olduğu spesifik kapasiteye (mAh.g^{-1}) bağlıdır. Son yıllarda Na-iyon piller üzerine yapılan çalışmalar, kullanılan anot

elektrotlarının geliştirilmesi yönünde yoğunlaşmıştır. Yüksek yüzey alan, yüksek elektriksel iletkenlik ve uzun çevrim özellikleri sayesinde, grafenin Na-iyon pillerde kullanımı, pil performansını ve spesifik kapasiteyi önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir. Literatürde yer alan bilgiler doğrultusunda, önerilen tez çalışması ile grafene azot, silisyum ve/veya metal atomlarının katılanması ile grafenin elektriksel iletkenliği artırılması sonucu ulaşılacak yüksek anot kapasitesinden faydalanılarak Na-iyon pil performansının artırılabilceği öngörülmektedir.

Bu çalışmanın amacı, yüksek performanslı ve şarj edilebilir Na-iyon pillerde, heteroatom katkılı farklı grafen yapıların, anot elektroaktif malzemesi olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi ve pil performansının optimize edilmesidir. Bu amaçla, elektrolit tasarımı, kullanılan bağlayıcı ve ayırıcının farklı heteroatom katkılı grafen yapıların anot elektrot malzemesi olarak kullanıldığı Na-iyon pillerin performansına etkisi incelenmiş ve Na-iyon pil tasarımı optimize edilmiştir.



2. KAYNAK TARAMASI

Tezin dayandığı bu bölümde piller ile ilgili genel bilgi verildikten sonra Na-iyon pillerin çalışma prensibi, kimyası ve mevcut teknolojide kullanılan katot, anot ve elektrolitler hakkında bilgi verilecektir. Son olarak tez çalışması kapsamında odaklanılan grafenin anot elektrot olarak kullanıldığı Na-iyon pillerde yapılan çalışmaları incelenecektir.

2.1. Bataryalara Giriş

Piller, elektrik enerjisini kimyasal enerji olarak depolayan sistemlerdir. Bu sistemlerin bir veya daha fazla elektrokimyasal hücreden birleşmesiyle bataryalar oluşmaktadır. Her bir hücre, elektrolit adı verilen bir çözelti içinde yer alan pozitif ve negatif elektrotlardan oluşur. Bataryalar, istenilen gerilim ve akım yoğunluğunun elde edilmesi için pil hücrelerinin paralel ve/veya seri bağlanmasıyla üretilmiş sistemlerdir. Bataryaların tarihi, 1800'lü yılların başlarına kadar uzanmaktadır. İlk batarya, Alessandro Volta tarafından 1800 yılında icat edilmiştir. Bu batarya, bir çinko levha, bir bakır levha ve sıvı bir elektrolit içeren bir hücreden oluşuyordu. Bataryanın çalışma prensibi, çinko levhanın elektrolit ile reaksiyona girmesi ve bakır levhaya elektron transferi yapmasıydı. İlk bataryanın icadından sonra, bataryaların tasarımı ve yapıları geliştirildi ve farklı materyaller kullanılarak farklı tipleri üretildi.

Bataryaların özellikleri arasında kapasite, gerilim, boyut, ağırlık, ömür ve şarj edilebilirlik yer alır. Bataryalar, farklı tiplerde üretilir. Bunlar arasında Metal-iyon (Li-iyon, Na-iyon) nikel-metal hidrür, kurşun asit, çinko-karbon ve çinko-klorür gibi bataryalar yer alır. Li-iyon bataryalar, düşük ağırlık, yüksek kapasite, uzun ömür ve yüksek şarj-deşarj verimliliği nedeniyle en popüler batarya türüdür. Nikel metal hidrür bataryalar, düşük maliyeti ve çevre dostu özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Kurşun asit bataryalar, taşımacılık, yedek güç kaynağı ve güneş enerjisi sistemleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Çinko-karbon ve çinko-klorür bataryalar ise düşük maliyetleri nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir diğer batarya türüdür. Bataryaları oluşturan piller birincil (şarj edilemeyen) ve ikincil (şarj edilebilen) piller olarak iki sınıfta sınıflandırılırlar.

2.2. Birincil Piller

Birincil piller, elektrokimyasal hücrelerdeki reaksiyon sonucu üretilen elektrik enerjisini kullanır. Bu tür piller, kullanıldıktan sonra yeniden şarj edilemez. Birincil pillerin avantajları arasında uzun raf ömrü, yüksek potansiyel ve düşük maliyet yer alır. Birincil piller, uzun süre bekletildiklerinde bile enerjilerini koruyabildikleri için, yedek güç kaynakları olarak kullanılabilir. Ayrıca, yüksek potansiyel sağlamaları nedeniyle, acil durumlar için kullanılabilecek mükemmel bir enerji kaynağıdır. Ancak, düşük enerji yoğunluğuna sahip oldukları için, uzun süreli kullanıma uygun değildir. Ek olarak, toksik kimyasallar içermeleri nedeniyle, çevre dostu değildir. Bu nedenle,

atık yönetimi konusunda özenle davranılması oldukça önemlidir. Çinko-karbon piller en yaygın olarak kullanılan birincil pillerdir. Çinko-karbon piller düşük maliyetli olmaları nedeniyle, uzun süreli kullanımlar için tercih edilmemektedir. Alkali piller ise, daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip oldukları için, daha uzun süreli kullanımlar uygun olabilmektedirler. Çizelge 2.1’de yaygın olarak kullanılan birincil piller ve genel özellikleri listelenmiştir;

Çizelge 2. 1. Yaygın olarak kullanılan birincil piller ve genel özellikleri (Reddy ve Linden, 2011).

Pil Türü	Avantajları	Dezavantajları
Alkali	Çevresel zararı yok, ucuz, kimyasal sızıntısı az	Yüksek iç direnç sahip olması, patlama tehlikesi
Çinko-Karbon (Leclanche pilleri)	Ucuz, kritik alanlar dışında oldukça kullanışlı, çeşitli şekillerde ve boyutlarda kullanım	Düşük enerji yoğunluğu, düşük sıcaklıklarda düşük oranlı performans
Mg/MnO₂	Çinko Karbon piller ile karşılaştırıldığında yüksek kapasite, iyi raf ömrü	Deşarj sırasında yüksek oranda gaz çıkışı
Zn/HgO	Yüksek volümetrik enerji yoğunluğu, kararlı deşarj, kararlı voltaj	Pahalı, düşük sıcaklıklarda düşük performans
Cd/HgO	Yüksek ve düşük sıcaklıklarda iyi performans, uzun raf ömrü	Pahalı, düşük enerji yoğunluğu

2.3. İkincil Piller

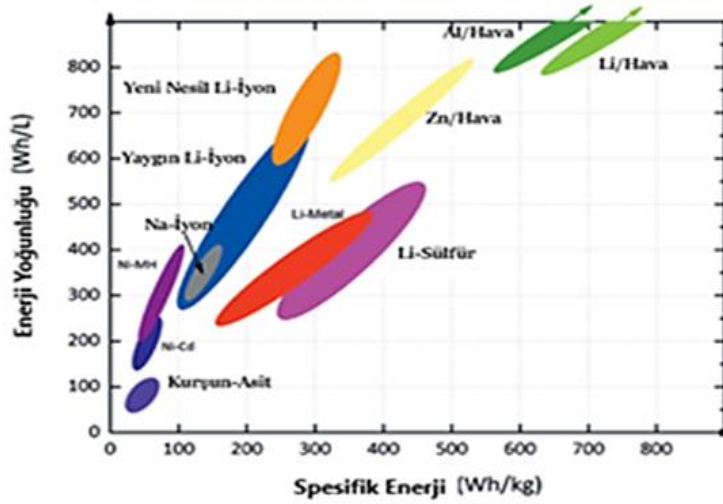
İkincil piller şarj edilebilmeleri sayesinde yeniden kullanılabilirler. Bu piller genellikle birincil pillere göre daha pahalıdır, ancak şarj edilip tekrar kullanılabilirlikleri için uzun vadede daha uygun maliyetli olabilirler. Yaygın olarak kullanılan bazı ikincil pillerin özellikleri Çizelge 2.2.’de verilmiştir. Şekilde görülen pil sistemlerinin her biri belirli oranda avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Şarj edilebilir piller, defalarca kullanılabilirliğinden uzun vadede daha az atık oluştururlar. Bu sayede, çevreye daha az zarar vermemekle kalmayıp aynı zamanda uzun vadede daha tasarruflu bir seçenek

oluşturur. Ayrıca, enerji verimlilikleri de yüksek olduğu için, uzun vadede daha az enerji tüketimi daha ekonomik olmalarını sağlar.

Çizelge 2. 2. Yaygın olarak kullanılan ikincil piller ve genel özellikleri (Reddy ve Linden 2011).

Pil Türü	Avantajları	Dezavantajları
İkincil Alkali piller	Ucuz olması, bakım gerektirmemesi, kolay üretilebilir olması	Yüksek iç direnç, düşük kapasite, düşük şarj edilebilirlik
Kurşun-Asit	Yüksek döngü ömrü, düşük maliyet	Sızıntı riski, düşük enerji yoğunluğu
Nikel-Kadmiyum	Düşük direnç, hızlı şarj, uzun döngü ömrü	Yüksek maliyet, toksik, hafıza etkisi
Nikel-Metalhidrür	Yüksek güç yoğunluğu	Göreceli düşük enerji yoğunluğu
Na-iyon	Düşük maliyet, uzun döngü ömrü, çevreyle uyumu, yüksek kulombik verim	Patlama riski, göreceli düşük enerji yoğunluğu, yüksek direnç
Li-iyon	Yüksek voltaj ve enerji yoğunluğu, uzun döngü ömrü, çevreyle uyumlu, yüksek kulombik verim, hafıza etkisi yok	Yüksek maliyet, patlama riski, bakım gerektirir

Şarj edilebilir bataryaların en çok kullanıldığı elektrikli araçlarda bataryanın yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahip olması beklenen en önemli özelliklerden biri iken, mobil uygulamalarda yüksek enerji yoğunluğu temel beklentidir. Elektrikli araçlarda kullanılan ve kullanılması muhtemel elektrokimyasal enerji depolama sistemlerine ait Ragone diagramı kütle ve hacimsel enerji yoğunlukları açısından şekil 2.1.'de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



Şekil 2. 1. Yaygın olarak kullanılan ve kullanılması muhtemel pil sistemlerinin kütesel ve hacimsel enerji yoğunluklarının karşılaştırılması (www.nexergy.com/media/BatteryGraph.JPG 2011)

Şekil 2.1'deki verilere göre Na-iyon piller, kurşun-asit pillerden yaklaşık 3 kat daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptirler. Bu yönüyle Na-iyon piller, kurşun-asit bataryaların kullanıldığı orta menzilli elektrikli araçlarda ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerjinin depolanmasında kullanılabilecek en muhtemel pil sistemi olarak öne çıkmaktadır.

2.4. Na-iyon Pillerin Tarihsel Gelişimi

Sodyum-iyon piller (SIB) son kırk yıldır araştırma alanı olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak, gelişimleri düşük enerji yoğunluğu ve zayıf döngü kararlılığı gibi zorluklarla engellenmiştir. Bununla birlikte, son yıllarda, büyük ölçekli enerji depolama uygulamaları için Li-iyon pillere umut verici bir alternatif olarak Na-iyon pillere olan ilgi yenilenmiştir. Esas olarak, sodyumun bir bataryada elektrot malzemesi olarak kullanılması, bilim insanlarının bataryalar için çeşitli malzemeleri keşfetmeye başladığı 1960'lı ve 1970'li yıllara dayanmaktadır. Yapılan ilk araştırmalar, aktif malzeme olarak erimiş sodyum ve sülfür kullanan sodyum-sülfür (Na-S) pillerine dayanmaktadır. Ancak sodyum bazlı bu piller yüksek çalışma sıcaklıklarına sahipti ve çoğu uygulama için pratik değildi. 1990'larda ve 2000'lere doğru Na-iyon pillere, özellikle de katı hal sodyum iyon pillerin geliştirilmesine yönelik ilgi yeniden artmıştır. Araştırmacılar, sodyum iyonlarını geri dönüşümlü olarak depolayabilen ve serbest bırakabilen sodyum interkalasyon bileşiklerini de dahil olmak üzere farklı birçok elektrot malzemelerini araştırmaya başladılar.

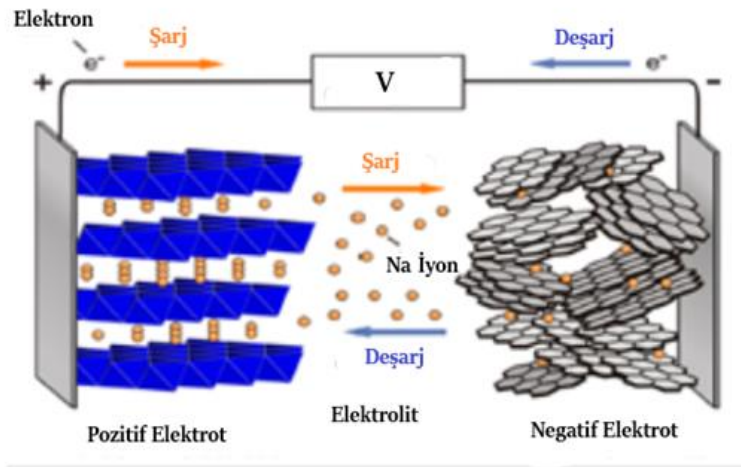
Son yıllarda araştırmacılar, Na-iyon piller için Na-iyon interkalasyonu ile ilişkili zorlukların üstesinden gelebilecek ve performanslarını artıracabilecek yeni elektrot malzemeleri geliştirme konusunda önemli ilerlemeler kaydetmiştir. Karbon temelli malzemeler, metal oksitler ve metal sülfürlere dayanan yüksek kapasite, yüksek hız

kapasitesi ve iyi çevrim kararlılığı sağlayabilen yeni anot malzemeleri geliştirmiştir. Bu ilerlemeler, umut verici elektrokimyasal performans sergileyen prototip Na-iyon pillerin geliştirilmesine yol açmıştır. Ayrıca, Li-iyon piller uzun yıllardır baskın pil teknolojisi olsa da sodyumun bulunabilirliği ve düşük maliyeti Na-iyon pilleri büyük ölçekli enerji depolama uygulamaları için cazip bir alternatif haline getirmektedir.

Genel olarak, Na-iyon pillerin geliştirilmesi yenilenebilir enerji endüstrisinde devrim yaratma ve büyük ölçekli enerji depolama sistemleri için sürdürülebilir ve uygun maliyetli bir çözüm sağlama potansiyeline sahiptir. Yüksek performanslı Na-iyon pillerin geliştirilmesine yönelik araştırmaların sürdürülmesi, enerji depolama teknolojinin geleceği için elzemdir.

2.5. Çalışma Prensibi

Genel olarak piller, yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri sonucunda ortaya çıkan enerjiyi, elektrik enerjisine dönüştürme prensibi ile çalışırlar. Düşük indirgenme potansiyeline sahip materyal, yüksek indirgenme potansiyeline sahip materyale, bir elektriksel bağ ile bağlandığında elektron vermeye başlar ve bu sırada elektrolitte bulunan iyonların ilgili elektrota hareketi ile iyon nötrallite sağlanır. Bu prosesler pillerin temel çalışma mekanizmasını oluşturur. Na-iyon pil hücresinde şarj ve deşarj sırasında anot ve katotta meydana gelen tepkimeler Şekil 2.2’te gösterilmiştir.



Şekil 2. 2. Na-iyon pil hücresi bileşenleri ve çalışma mekanizması (Yabuuchi vd. 2014)

Na-iyon piller anot, katot ve elektrolit olmak üzere üç temel bileşenden oluşur. Mikro gözenekli ayırıcı membran (separatör) ise elektrotların birbirlerine teması ile kısa devre yapmasını engellemek ve Na^+ iyonların geçişini sağlamak için kullanılır. Şarj sırasında katottan (pozitif) salınan Na^+ iyonları elektrolit boyunca hareket ederek anotta (negatif) birikir, deşarj sırasında ise anottan ayrılarak katota doğru ilerler ve tekrar orijinal

kristal formunda katotta birikir. Yüksek performanslı şarj edilebilir bir Na-iyon pil tasarımı için pili oluşturan tüm bileşenlerin optimize edilmesi gerekmektedir.

Sodyum iyon pillerde şarj-deşarj tepkimeleri tersinir olarak gerçekleşir. Ancak bu tepkimeler sırasında, elektrotlarda meydana gelen bazı istenmeyen fiziksel ve kimyasal değişiklikler pil ömrünü ve performansını büyük ölçüde etkilemektedir. Bunlar (Li vd. 2022; Tian vd. 2019);

- Katot malzemesi; Katot malzemesi, Na-iyon pil voltajının belirlenmesinde çok önemli bir rol oynar. Katot malzemesinin seçimi pilin enerji yoğunluğunu, güç yoğunluğunu ve çevrim ömrünü etkiler.
- Anot malzemesi; Pilin enerji yoğunluğunu, güç yoğunluğunu ve çevrim ömrünü etkiler.
- Elektrolit; Elektrolit, sodyum-iyon pillerin kritik bir bileşenidir ve seçimi pilin performansını etkiler. İyi bir batarya performansı sağlamak için elektrolit iyi iyonik iletkenliğe, yüksek stabiliteye ve düşük viskoziteye sahip olmalıdır.
- Sıcaklık; Pilin çalıştığı sıcaklık, performansını etkileyebilir. Sodyum-iyon pillerin düşük sıcaklıklarda iyi performans gösterdiği gösterilmiştir, bu da onları soğuk ortamlarda kullanım için uygun hale getirir.
- Şarj/deşarj oranı; Pilin şarj/deşarj hızı yüksek güç yoğunluğunda kritik öneme sahiptir.
- Elektrot kalınlığı; Elektrot kalınlığı (veya kütle yüklemesi) arttıkça hız performansı düşme eğilimindedir. Bu nedenle, elektrot kalınlığı şarj/iyonik taşınım ile ilişkili zaman ölçeklerini ve bataryanın performansını etkiler.

Özetle, katot malzemesi, anot malzemesi, elektrolit, sıcaklık, şarj/deşarj oranı ve elektrot kalınlığı, sodyum-iyon pillerin pil ömrünü ve performansını fiziksel ve kimyasal olarak etkileyebilecek faktörlerden bazılarıdır.

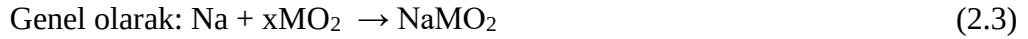
2.6. Reaksiyonlar

Sodyum iyon pillerin reaksiyonları, pilin elektrotlarında ve elektrolitinde kullanılan malzemelere bağlıdır.

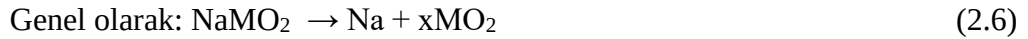
Örneğin, sodyum metal anotlu, geçiş metal oksit katotlu ve sodyum iyonu ileten elektrolitli bir sodyum-iyon pilinde reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir:

Şarj işlemi sırasında:





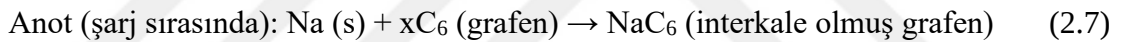
Deşarj işlemi sırasında:



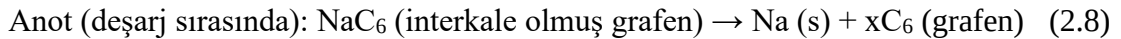
MO_2 geçiş metal oksitini temsil etmektedir (Ge vd. 2023; Kobayashi vd. 2018)

Bu tepkimeler sodyum iyonlarının anot ve katot arasındaki hareketinin yanı sıra sırasıyla anot ve katot malzemelerindeki sodyum iyonlarının interkalasyonunu ve deinterkalasyonunu göstermektedir. Na-iyon pillerde Na^+ iyonlarının katot veya anot aktif malzemesi içerisine girmesine interkalasyon, katot veya anottan Na^+ şeklinde ayrılmasına ise deinterkalasyon denir (Parvd. 2018) . İnterkalasyon ve deinterkalasyon süreçleri, özellikle grafinin anot malzemesi olarak kullanımı söz konusu olduğunda, sodyum-iyon pillerde çok önemli bir rol oynamaktadır.

İnterkalasyon reaksiyonu:



Deinterkalasyon reaksiyonu:



Şarj sırasında, elektrolitten gelen sodyum iyonları anoda çekilir ve grafen katmanları içinde interkalasyona uğrayarak NaC_6 oluşturur. Bu interkalasyon süreci anodun enerji depolama kapasitesini artırır. Deşarj sırasında, anotta depolanan sodyum iyonları deinterkalasyona uğrar veya grafen katmanlarından salınır, bu da Na (s) ve grafinin (C_6) rejenerasyonu ile sonuçlanır.

İnterkalasyon, sodyum iyonlarının grafen katmanları arasına yerleştirildiği veya dahil edildiği süreci ifade eder (Ochapski vd. 2021). Sodyum-iyon piller söz konusu olduğunda, interkalasyon şarj aşaması sırasında gerçekleşir. Pil şarj olurken, elektrolitten gelen sodyum iyonları anoda çekilir ve grafen katmanlarına nüfuz ederek grafen yapısı içinde etkili bir şekilde interkalasyona uğrarlar (Inamoto vd. 2023). Bu interkalasyon süreci, grafen katmanlarında daha fazla sodyum iyonu depolanabildiği için anodun enerji depolama kapasitesini artırır. Diğer yandan deinterkalasyon, interkalasyonun ters işlemidir. Sodyum iyonlarının grafen katmanlarından çıkarılmasını veya ekstraksiyonunu içerir. Bir Na-iyon pilin deşarj aşaması sırasında, anot içindeki depolanmış sodyum iyonları deinterkalasyona uğrar veya grafen katmanlarından salınır. Daha sonra elektrolit aracılığıyla katoda geri göç ederek depolanan enerjinin serbest kalmasını sağlarlar.

Grafen bazlı sodyum-iyon pillerdeki interkalasyon/deinterkalasyon süreçleri, pilin genel performansı ve verimliliği için çok önemlidir. Grafenin sodyum iyonlarını katmanlarında barındırma kabiliyeti, daha yüksek enerji depolama kapasitesi ve gelişmiş çevrim kararlılığı sağlar. Ayrıca, pilin uzun vadeli dayanıklılığına ve ömrüne katkıda bulunur (M. Li vd. 2022; Sun vd. 2021).

2.7. Temel Karakteristikler

Gerilim: Elektrik potansiyel farkı olarak da bilinen voltaj, bir elektrik devresindeki birim yük başına elektrik potansiyel enerjisinin bir ölçüsüdür. Elektrik yüklerini bir devrede hareket etmeye iten kuvveti veya basıncı temsil eder. Voltaj tipik olarak volt (V) cinsinden ölçülür. Elektrik potansiyel farkı olarak da bilinen voltaj, elektrik devrelerinde temel bir özelliktir. Birim yük başına potansiyel enerjiyi temsil eder ve elektrik akımının akışını belirler (J. Park, 2012). Sıcaklık (T) ve basınç (P) dahil olmak üzere herhangi bir koşulda bir bataryanın voltajı, bu koşullar altında katot ve anotta meydana gelen ilgili elektrokimyasal reaksiyonların indirgeme potansiyelleri arasındaki farkla belirlenir. Bir pil hücresinin gerilimi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir;

$$E_{hücre} = E_{katot} - E_{anot} \quad (2.9)$$

Aşırı şarj-Deep-deşarj: Aşırı şarj, bir pilin önerilen kapasitesinin veya voltaj sınırının ötesinde şarj edildiğinde meydana gelir. Bu durum aşırı ısınma, pilin ömrünün kısılmasına ve potansiyel güvenlik tehlikeleri gibi zararlı etkilere yol açabilir. Öte yandan deep-deşarj, bir pil hücresinin tamamendeşarj edilmesidir. Optimum performans, uzun ömür ve güvenlik sağlamak için sodyum iyon pillerin şarj vedeşarj süreçlerini dikkatli bir şekilde yönetmek önemlidir.

Kendiliğindendeşarj (Self-discharge): Sodyum-iyon pillerde kendi kendinedeşarj, batarya kullanılmadığında kademeli olarak şarj veya kapasite kaybı anlamına gelir. Herhangi bir harici yük veya devre olmasa bile, sodyum-iyon piller depolanan enerjinin zaman içinde yavaşça dağıldığı bir kendi kendinedeşarj fenomeni yaşayabilir. Bu kendi kendinedeşarj, dahili kimyasal reaksiyonlar ve pil içindeki iyonların göçü gibi çeşitli faktörler nedeniyle meydana gelebilir. Kendi kendinedeşarj oranının pilin kimyasına ve depolama koşullarına bağlı olarak değişebileceğini unutmamak önemlidir (P. Li vd. 2022). Kendi kendinedeşarjı yönetmek, sodyum-iyon pilin genel performansını ve uzun ömürlülüğünü korumak için çok önemlidir.

Açık devre gerilimi: Pillerdeki açık devre voltajı (Open circuit voltage-OCV), herhangi bir yük veya akım bağlı değilken bir pilin terminalleri boyunca ölçülen voltajı ifade eder. OCV, bir pilin şarj durumunu gösterdiğinden ve kalan kapasitesini tahmin etmek için kullanılabildiğinden önemli bir özelliktir (Xiong vd. 2017). Tipik olarak volt (V) cinsinden ölçülür ve pil performansı ve yönetiminde önemli bir parametredir.

Teorik özgün kapasite: Teorik özgül kapasite, batarya içinde meydana gelen kimyasal tepkimeler ve ilgili malzemelerin stokiometrisi tarafından belirlenir. Pil kapasitesinin ideal sınırını temsil eder ve pillerin gerçek performansını karşılaştırmak için bir referans noktası olarak kullanılır. Bir pilin hücre kapasitesinin gösterilmesi amacıyla aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır;

$$Q_{TÖK} = 1000 \times F \times n / (M \times 3600) \quad (3.0)$$

Eşitlikte verilen $Q_{TÖK}$ teorik özgün kapasite (mAh.g⁻¹), F Faraday sabitini (96484 A.s/mol), M ise aktif maddenin molekül ağırlığını (g.mol⁻¹) göstermektedir. Verilen sabitler birleştirilerek eşitlik $Q_{TÖK} = 26.8 \times n \times 100 / M$ olarak sadeleştirilebilir. Burada n , şarj/deşarj sırasında alınıp verilen elektron sayısını göstermektedir. Na-iyon pillerde, teorik özgül kapasite elektrotlarda kullanılan aktif malzemelerden etkilenir. Örneğin, sodyum metal anotlu ve katmanlı geçiş metal oksit katotlu bir sodyum iyon pilin teorik özgül kapasitesi 120-150 Ah.kg⁻¹ civarında olabilir (Lim & Tan, 2021). Bununla birlikte, pratik uygulamalarda Na-iyon pillerin gerçek özgül kapasitesinin, şarj vedeşarj süreçlerindeki verimsizlikler, hücredeki dirençler,yan reaksiyonlar ve elektrot malzemelerinin sınırlamaları gibi çeşitli faktörler nedeniyle teorik değerden daha düşük olabileceğine dikkat etmek önemlidir.

Özgün şarj/deşarj kapasitesi: Spesifik şarj/deşarj kapasitesi olarakda bilinen özgün şarj/deşarj kapasitesi, aktif malzemenin birim kütlesi veya hacmi başına pilde depolanabilecek maksimum miktarını temsil etmektedir. Hem özgül şarj kapasitesi hem de özgüldeşarj kapasitesi, bir pilin genel enerji depolama kapasitesinin belirlenmesinde çok önemli bir rol oynar. Bu değerler, spesifik pil kimyası, kullanılan elektrot malzemeleri ve pilin çalışma koşulları gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişebilir. Belirli pil kimyaları şarj vedeşarj verimliliğinde farklılıklar gösterebileceğinden, özgül şarj kapasitesi ve özgüldeşarj kapasitesinin her zaman eşit olmayabileceğini unutmamak önemlidir. Özgün şarj/deşarj kapasitesi, aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir;

$$Q_{şarj} \text{ (veya } Q_{deşarj}) = I \times t / m \quad (3.1)$$

Verilen eşitlikte I uygulanan akımı (mA), t zamanı (saat), m ise aktif madde kütlesini göstermektedir.

Özgün enerji yoğunluğu: Özgün enerji yoğunluğu, pilin birim kütlesi veya hacmi başına bir pilde depolanabilen enerji miktarını ifade eder. Tipik olarak kilogram başına watt-saat (Wh.kg⁻¹) veya litre başına watt-saat (Wh.L⁻¹) birimleriyle ifade edilir. Özgün enerji yoğunluğu, bir pilin boyutuna veya ağırlığına göre ne kadar enerji depolayabileceğini gösterdiğinden pillerde önemli bir özelliktir. Daha yüksek özgün enerji yoğunluğu değerleri, çeşitli uygulamalarda daha uzun pil ömrü ve daha fazla enerji depolama kapasitesi sağladığından arzu edilir.

Özgün güç yoğunluğu: Özgün güç yoğunluğu, bir pilin birim kütle veya hacim başına enerji sağlama oranını ifade eder. Tipik olarak kilogram başına watt (W.kg⁻¹) veya

litre başına watt ($W.L^{-1}$) birimleriyle ifade edilir. Özgün güç yoğunluğu, bir pilin ne kadar hızlı enerji sağlayabileceğini gösterdiğinden önemli bir özelliktir. Daha yüksek özgün güç yoğunluğu değerleri, pilin daha hızlı şarj ve deşarj edilmesini sağlayarak elektrikli araçlar ve şebeke enerji depolama sistemleri gibi yüksek güçlü uygulamalar için uygun hale getirdiğinden arzu edilir. Na-iyon pillerde güç yoğunluğu Na^+ iyonlarının difüzyon hızı ve sistemin iç direnciyle ilgilidir. Gücü arttırmak için sodyum iyonların difüzyon hızlarını ve sistemin elektriksel iletkenliğini arttırmak gerekir.

Hız yeteneği: Pillerdeki hız yeteneği, pilin enerjiyi yüksek oranda iletme ve absorbe etme yeteneğini ifade eder. Tipik olarak, bir pilin birim kütle veya hacim başına enerji sağlama hızını temsil eden spesifik güç yoğunluğu cinsinden ölçülür. Bir Na-iyon pil hız yeteneği, pilin şarj ve deşarj hızını gösteren C-hızı olarak verilmekle birlikte 1C pilin 1 saate tamamen şarj edilmesi için uygulanan akım miktarıdır. Buda pilin 1C’de deşarj edilmesi demek 1 saate tamamen boşaltıldığı anlamına gelmektedir. Bir pilin C hızı 0.5C olarak yarıya indirildiğinde ise deşarj süresinin 2 saate çıkması anlamına gelmektedir.

Döngü sayısı: Pillerdeki döngü sayısı, bir pilin kapasitesi önemli ölçüde azalmadan önce geçirebileceği tam şarj ve deşarj döngülerinin sayısını ifade eder. Her döngü, pilin tam kapasitesine kadar şarj edilmesini ve ardından belirli bir minimum seviyeye ulaşana kadar boşaltılmasını içerir. Bir pilin dayanabileceği belirli döngü sayısı, kimyası, çalışma koşullarına bağlı olarak değişir. Bir pil daha fazla çevrime maruz kaldıkça kapasitesinin zaman içinde kademeli olarak düşebileceğini unutmamak önemlidir. En yüksek kapasite kaybı da ilk şarj-deşarj döngüsünde gözlemlenir. Elektrot elektrolit arayüzeyinde oluşan katı elektrolit arayüzey (KEY) tabakasının bu duruma neden olduğu bilinmektedir (Cheng vd. 2023).

Kulombik verimlilik: Kulombik verimliliği, bir pilin şarj ve deşarj döngülerinin verimliliğinin bir ölçüsüdür. Pilin şarj işlemi sırasında etkin bir şekilde depolanan şarj miktarının deşarj işlemi sırasında açığa çıkan şarj miktarına oranını temsil eder. Kulombik verimlilik tipik olarak yüzde olarak ifade edilir ve bir pilin performansını ve verimliliğini değerlendirmede önemli bir parametredir. Daha yüksek bir kulombik verimlilik daha verimli bir pile işaret eder.

2.8. Na-iyon Pil Bileşenleri

2.8.1. Katot

Sodyum-iyon pillerde katotlar, şarj işlemi sırasında sodyum iyonlarının alındığı ve deşarj sırasında salındığı pozitif elektrotlardır. Pilin genel performansında ve enerji depolama kapasitesinde çok önemli bir rol oynarlar. Sodyum-iyon piller için katot malzemeleri tipik olarak yüksek özgül kapasiteye, iyi çevrim kararlılığına ve düşük maliyete sahip olacak şekilde tasarlanır. Sodyum iyon pillerde kullanılan yaygın katot malzemeleri arasında geçiş metal oksitleri, polianyonik bileşikler ve Prusya mavisi

analogları bulunur (Gupta vd. 2022; Sayahpour vd. 2022). Bu katot malzemeleri, tersinir sodyum iyonu interkalasyon/deinterkalasyon prosesleri ile sodyum iyon pillerinde verimli enerji depolama ve geri kazanımı sağlar. Sodyum iyon piller için katot malzemeleri tipik olarak aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır;

- Yüksek spesifik kapasite: Katot malzemesinin, şarj ve deşarj işlemi sırasında sodyum iyonlarını depolama ve salma konusunda yüksek bir yeteneği olmalıdır. Bu, pilde daha yüksek enerji depolama kapasitesi elde etmek için önemlidir. Spesifik kapasite, katot malzemesinin birim kütlesi başına kaç mol sodyum iyonunu depolanabilmesinin bir ölçüsüdür. Yüksek spesifik kapasite ve yüksek interkalasyon/deinterkalasyon potansiyeli yüksek enerji yoğunluğu ve gelişmiş performansa yol açar.
- İyi döngü stabilitesi: Katot malzemesi, önemli bir bozulma veya performans kaybı olmaksızın tekrarlanan şarj ve deşarj döngülerine dayanabilmelidir. Bu, pilin uzun süreli stabilitesi ve dayanıklılığı için çok önemlidir. Döngü stabilitesi, çoğunlukla katot malzemesinin kristal yapısıyla yakından ilişkilidir ve malzemenin zamanla sodyum iyonlarını depolama ve salma yeteneğinin kademeli olarak azalması anlamına gelen kapasite azalmasının en aza indirilmesinde önemlidir. İyi döngü stabilitesine sahip katot malzemeleri, pilin performansını uzun süre koruyabilmesini sağlayarak onları çeşitli uygulamalar için uygun hale getirir.
- Düşük maliyet: Na-iyon piller, daha düşük maliyetleri nedeniyle genellikle Li-iyon pillere alternatif olarak kabul edilir. Bu nedenle, sodyum iyon piller için katot malzemeleri uygun fiyatlı ve kolaylıkla temin edilebilir olmalıdır. Katot malzemesinin maliyeti, pilin genel maliyetini doğrudan etkiler. Düşük maliyetli katot malzemeleri kullanılarak, sodyum iyon pillerin üretimi ve dağıtımı ekonomik açıdan daha uygun olabilir ve bu da onları büyük ölçekli enerji depolama sistemleri için cazip bir seçim haline getirir.

Bu özellikler, Na-iyon pillerin genel performansı ve enerji depolama kapasitesi açısından çok önemlidir. Yukarıda belirtildiği gibi Na-iyon pillerde kullanılan yaygın katot malzemeleri arasında geçiş metali oksitler, polianyonik bileşikler ve Prusya mavisi analogları bulunur. Devam eden araştırma ve geliştirme çalışmaları, spesifik kapasite, döngü stabilitesi ve maliyet etkinliği açısından daha iyi performans sergileyen yeni katot malzemelerinin keşfedilmesine ve optimize edilmesine odaklanmaktadır.

Geçiş metal oksitleri

Sodyum-iyon pillerde katot malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılan geçiş metal oksitlerine örnek olarak şunlar verilebilir (Su vd. 2016);

- Sodyum kobalt oksit (NaCoO_2): Bu bileşik yüksek özgül kapasite ve iyi çevrim kararlılığı sergileyerek sodyum-iyon piller için umut verici bir katot malzemesi haline gelir. Kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır ve ticari uygulamalar için potansiyel göstermektedir.
- Sodyum nikel oksit (NaNiO_2): Sodyum-iyon pillerde yaygın olarak kullanılan bir diğer geçiş metali oksit olan NaNiO_2 , yüksek bir özgül kapasite ve iyi bir çevrim kararlılığı sunar. Enerji depolama ve geri kazanım verimliliği açısından umut verici sonuçlar göstermiştir.
- Sodyum manganez oksit (NaMnO_2): Bu geçiş metali oksit, mükemmel çevrim kararlılığı ve düşük maliyeti ile bilinir. Bol miktarda bulunması ve büyük ölçekli enerji depolama uygulamaları için potansiyeli nedeniyle sodyum-iyon piller için bir katot malzemesi olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır.
- Sodyum demir oksit (NaFeO_2): NaFeO_2 , yüksek özgül kapasite ve iyi çevrim kararlılığı sergileyen bir geçiş metal oksittir. Sodyum-iyon piller için bir katot malzemesi olarak umut vaat etmektedir ve araştırma ve geliştirme çabalarında dikkat çekmiştir.

Bu geçiş metal oksitleri tersine çevrilebilir sodyum-iyon ekleme ve çıkarma işlemlerine tabi tutularak sodyum-iyon pillerde verimli enerji depolama ve geri kazanımı sağlar. Devam eden araştırma ve geliştirme çalışmaları, bu malzemeleri daha da optimize etmeye ve sodyum-iyon pillerin performansını ve maliyet etkinliğini artırmak için yeni geçiş metal oksit katot malzemeleri keşfetmeye odaklanmıştır.

Polianyonik bileşikler

Polianyonik bileşikler, Na-iyon pillerde katot malzemesi olarak önemli bir rol oynamaktadır. Bu bileşikler fosfatlar (PO_4), sülfatlar (SO_4) ve silikatlar (SiO_4) gibi çoklu negatif yüklere sahip anyonlarla karakterize edilirler ve kullanımlarını cazip kılan çeşitli avantajlar sunarlar. Polianyonik bileşiklerin en önemli avantajlarından biri yüksek spesifik kapasiteleridir. Bu bileşikler, şarj ve deşarj işlemi sırasında çok sayıda sodyum iyonunu depolama ve serbest bırakma yeteneğine sahiptir. Bu yüksek özgül kapasite, pilin genel enerji depolama kapasitesine katkıda bulunarak daha uzun pil ömrü ve daha iyi performans sağlar. Polianyonik bileşiklerin bir diğer avantajı da maliyet etkinliğidir. Polianyonik bileşikler, nispeten düşük maliyetli malzemeler ve üretim süreçleri kullanılarak sentezlenebildikleri için bu gereksinimi karşılamaktadır. Uygun maliyetli katot malzemeleri kullanılarak, sodyum-iyon pillerin üretimi ve dağıtımı ekonomik açıdan daha uygun hale getirilebilir (Ni vd. 2017).

Prusya mavisi analogları

Prusya mavisi analogları, sodyum-iyon pilleri alanında büyük ilgi gören bir katot malzemesi sınıfıdır. Geçiş metal iyonları (demir veya kobalt gibi) ve siyanür ligandlarından oluşan koordinasyon bileşikleridir. Bu malzemeler, onları enerji

depolama uygulamaları için uygun kılan benzersiz özellikler sergiler. Prusya mavisi analoglarının en önemli avantajlarından biri yüksek özgül kapasiteleridir. Bu yüksek özgül kapasite, pilin genel enerji depolama kapasitesine katkıda bulunarak daha uzun pil ömrü ve daha iyi performans sağlar. Katot malzemesinin birim kütlesi başına daha fazla sayıda sodyum iyonu depolama yeteneği, daha yüksek enerji yoğunluğu ve daha iyi genel pil performansı elde etmek için çok önemlidir. Sodyum-iyon pillerde katot malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılan Prusya mavisi analoglarına örnek olarak şunlar verilebilir;

- Prusya mavisi ($\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$): Prusya mavisi, Na-iyon pillerde en yaygın olarak çalışılan ve kullanılan Prusya mavisi analoglarından biridir. Yüksek spesifik kapasite ve mükemmel çevrim kararlılığının yanında ucuz ve bol bulunabilir malzemelerden kolaylıkla sentezlenebilmesi onu enerji depolama uygulamaları için umut verici bir katot malzemesi haline getirmektedir (Xie vd. 2022).
- Prusya beyazı ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$): Prusya beyazı, sodyum-iyon piller için katot malzemesi olarak umut vaat eden bir başka Prusya mavisi analogudur (Wu vd. 2017). Yüksek spesifik kapasite ve iyi çevrim kararlılığı sunarak pillerde verimli enerji depolama ve geri kazanımına katkıda bulunur.
- Prusya yeşili ($\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$): Prusya yeşili, metal iyonlarından biri olarak kobalt içeren bir Prusya mavisi analogudur (Padigi vd. 2015). Yüksek spesifik kapasite ve iyi çevrim kararlılığı dahil olmak üzere uygun elektrokimyasal özellikler sergileyerek sodyum-iyon piller için potansiyel bir katot malzemesi haline gelir.

Çizelge 2.3'te Sodyum iyon pillerde yaygın olarak kullanılan katot malzemeleri, bazı önemli özellikleri açısından karşılaştırmalı olarak verilmiştir;

Çizelge 2. 3. Farklı yapılardaki katot malzemelerinin bazı önemli özellikleri açısından karşılaştırması (Gupta vd. 2022).

	Malzeme	Elektrolit	Pratik kapasite (mAh.g ⁻¹)
Geçiş Metal Oksitleri	P2-Na _{2/3} Fe _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	1M NaClO ₄ PC + FEC	190 mAh g ⁻¹
	NaNi _{0.6} Co _{0.05} Mn _{0.35} O ₂	0.5M NaPF ₆ EMS/FEC	157 mAh g ⁻¹
	Na ₂ RuO ₃	1M NaPF ₆ EC/DEC	180 mAh g ⁻¹
Polianyonik Bileşikler	NaFePO ₄	1M NaPF ₆ EC/PC	142 mAh g ⁻¹
	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃	1M NaClO ₄ PC	111.6 mAh g ⁻¹
	NaFe(SO ₄) ₂	1M NaClO ₄ PC+FEC	80 mAh g ⁻¹
Prusya Mavisi Analogları	Na _{1.92} Fe ₂ (CN) ₆	1M NaPF ₆ EC/DEC + FEC	157 mAh g ⁻¹
	Na ₂ Mn _{0.15} Co _{0.15} Ni _{0.1} Fe _{0.6} Fe(CN) ₆	1M NaClO ₄ EC/DEC FEC + 1 wt % AlCl ₃	117 mAh g ⁻¹
	Na _{1.58} Fe[Fe(CN) ₆] _{0.92}	1M NaPF ₆ in EC/PC + FEC	142 mAh g ⁻¹

2.8.2. Elektrolit

Elektrolitler, elektrotlar arasında Na⁺ iyonların hareketinden sorumlu olan maddelerdir. Tipik olarak bir çözelti veya katı hal elektrolitinde iyonlara ayrışabilen tuzlardan ve/veya diğer bileşiklerden oluşurlar. Bu ayrışmalar, pillerin tasarımına bağlı olarak ya bir çözelti içinde ve/veya katı hal elektrolitinde gerçekleşir. Elektrolitler, pillerin genel performansına ve kararlılığına önemli katkıda bulunurlar. İyonik iletkenliğin yanında meydana gelen kimyasal tepkimelerin düzenlenmesine yardımcı olarak istenmeyen yan tepkimeleri önler ve pilin uzun ömürlü olmasını sağlar. Ayrıca, özel uygulama ve gereksinimlere bağlı olarak farklı özellik ve karakteristiklere sahip olabilir. Örneğin, bazı elektrolitler yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olabilir, bu da verimli iyon hareketi ve gelişmiş pil performansı sağlar. Bir diğer örnek ise geniş bir elektrokimyasal kararlılık penceresine sahip olabilir, bu da pilin farklı voltaj aralıklarında güvenli bir şekilde çalışabilmesini sağlar. Genel anlamda, elektrolitler pillerin çalışmasında kritik bir rol oynar ve enerji depolama sistemlerinde onları vazgeçilmez bir bileşen haline getirir.

Na-iyon pillerde, genel olarak sodyumperklorat (NaClO₄) veya sodyumhekzaflorofosfat (NaPF₆) gibi sodyum tuzların bir çözücü veya çözücü

karışımında çözünmesiyle elde edilen elektrolitler kullanılır (Zhang vd. 2023). Elektrolit bileşiminin seçimi, Na-iyon pillerin performansını ve kararlılığını belirlemede çok önemli bir rol oynar. İyi bir elektrolitin geniş bir sıcaklık ve potansiyel aralığında yüksek iyonik iletkenlik, termal kararlılık ve elektrokimyasal dayanıma sahip olması beklenir. Çizelge 2.4’de Na-iyon pil elektrolitinde yaygın olarak kullanılan bazı sodyum tuzları ve özellikleri özetlenmiştir (Ponrouch vd. 2015).

Çizelge 2. 4. Na-iyon pil elektrolitinde yaygın olarak kullanılan sodyum tuzları ve özellikleri (Ponrouch vd. 2015).

Tuz	M _w [g.mol ⁻¹]	T _m [°C]	σ [mS.cm ⁻¹]
NaClO ₄	122.4	468	6.4
NaBF ₄	109.8	384	3.4
NaPF ₆	167.9	300	7.98
NaTf	172.1	248	1.7
NaTFSI	303.1	257	6.2

Na-iyon pillerde yaygın olarak kullanılan organik polaraprotik çözücüler arasında etilen karbonat (EK), propilen karbonat (PK), dimetil karbonat (DMK) ve dietil karbonat (DEK) bulunur (Mon vd. 2020). Organik polaraprotik çözücüler geniş bir potansiyel aralığında yüksek elektrokimyasal kararlılık sergilerken aynı zamanda iyi bir iyonik iletkenlik için yüksek konsantrasyonda tuz çözünmesini de sağlar. Diğer taraftan, tuz ile çözücü arasındaki solvasyon enerjisinin de dikkate alınması gereklidir. Yüksek solvasyon enerjisi düşük hücre potansiyeli ile sonuçlanır. Na-iyon pillerde yaygın olarak kullanılan çözücüler ve genel özellikleri aşağıda sıralanmıştır (Liu vd. 2020);

- Etilen karbonat (EK): Elektrolit içinde etkili iyon çözünmesine ve taşınmasına olanak tanıyan yüksek bir dielektrik sabitine sahiptir. Ayrıca geniş bir potansiyel aralığında sodyum tuzları ile yan reaksiyonlara girmez. Yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncı bataryanın stabilitesine ve güvenliğine katkıda bulunur.
- Propilen karbonat (PK): Na-iyon pillerde sıklıkla kullanılan bir diğer çözücüdür. Yüksek dielektrik sabiti ve sodyum iyonları için yüksek çözme kabiliyeti gibi EK ile benzer özelliklere sahiptir. PK ayrıca EK’den daha

geniş bir elektrokimyasal kararlılık penceresine sahiptir ve pilin istenmeyen yan reaksiyonlara maruz kalmadan daha yüksek voltajlarda çalışmasını sağlar. Düşük toksisitesi ve çevre dostu olması da onu Na-iyon piller için cazip bir çözücü seçeneği haline getirmektedir.

- Dimetil karbonat (DMK) ve dietil karbonat (DEK) da Na-iyon pillerde yaygın olarak kullanılan çözücülerdir. DMC, sodyum iyonları için iyi çözünme özellikleri sergiler ve nispeten düşük bir viskoziteye sahiptir, bu da verimli iyon taşınmasına izin verir. Ayrıca diğer çözücülere kıyasla daha düşük bir erime noktasına sahiptir, bu da pilin düşük sıcaklık performansını artırabilir. DEC ise daha yüksek kaynama noktasına ve daha düşük buhar basıncına sahiptir, bu da batarya sistemine gelişmiş stabilite ve güvenlik sağlar.

Na-iyon pillerde yaygın olarak kullanılan organik polaraprotik çözücüler EK, PK, DMK ve dietil karbonat DEK'in bazı fizikokimyasal özellikleri çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2. 5. Yaygın olarak kullanılan çözücülerin (EK, PK, DMK ve DEK) sırasıyla erime noktası (T_m), kaynama noktası (T_b), viskozite (μ), dielektrik sabiti (ϵ), alıcı ve verici sayıları (AN ve VN) ve polarite indeksleri (P') (Ponrouch vd. 2015).

Çözücü	T_m (°C)	T_b (°C)	μ (cP) 25°C	ϵ 25°C	AN (VN)	P'
Etilen karbonat	36.4	248	1.9	89.78	(16.4)	7.94
Propilen karbonat	-48.8	242	2.53	64.92	18.3 (15.1)	7.98
Dimetil karbonat	4.6	91	0.59	3.107	-	2.49
Dietil karbonat	-74.3	126	0.75	2.805	(16.0)	5.92

Na-iyon pillerle ilgili bir zorluk, kısa devrelere neden olabilen ve pil performansını düşürebilen dendrit oluşumudur. Dendrit oluşumunu önlemek ve Na-iyon pillerin genel dayanıklılığını artırmak için katı hal elektrolitleri ve koruyucu kaplamalar önerilmiştir. Elektrolitlerde ve bileşenlerde devam eden araştırma ve geliştirme, gelecekteki enerji depolama çözümleri için Na-iyon pillerin tam potansiyelinin gerçekleştirilmesinde çok önemli olacaktır.

2.8.3. Ayırıcı

Seperatör, pozitif ve negatif elektrotlar arasında doğrudan teması önlemekten sorumludur, böylece kısa devreleri önler. Geleneksel olarak, Na-iyon pil separatörleri polietilen veya polipropilen gibi malzemelerden oluşan gözenekli membranlardan yapılmıştır. Bu malzemeler mükemmel iyon iletkenlikleri ve mekanik dayanıklılıklarıyla bilinmektedir. Seperatörün gözenekli yapısı, elektrotların doğrudan temas etmesini önlerken sodyum iyonlarının kolay akışını sağlar. Ancak son yıllarda, Na-iyon pillerin performansını ve güvenliğini artırabilecek alternatif seramik veya cam elyaf separatörlerin kullanılması önerilmiştir. Bu malzemeler gelişmiş termal stabilite ve mekanik mukavemet sunarak onları yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun hale getirir ve pilin ömrünü uzatır. Ayrıca, separatörün kalınlığı ve gözenekliliği de pil performansını etkiler. Daha ince bir separatör pilin iç direncini azaltarak daha hızlı iyon taşınmasına ve daha iyi güç çıkışına olanak sağlar. Öte yandan, daha yüksek bir gözeneklilik, iyon difüzyonu için mevcut yüzey alanını artırarak pilin genel enerji yoğunluğunu artırabilir. Ayrıca, pillerdeki separatör araştırmaları güvenlik endişelerini gidermeyi de amaçlamaktadır. Alev geciktirici katkı maddeleri eklenerek veya kendi kendini iyileştirme özelliklerine sahip separatörler tasarlanarak, sodyum iyon pillerde termal kaçak ve yangın riski en aza indirilebilir. Sonuç olarak, sodyum iyon pillerdeki separatör, pilin güvenliğini ve verimliliğini sağlayan kritik bir bileşendir.

2.8.4. Anot

Na-iyon piller, elektrot malzemelerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak iyi döngüsel kararlılık, enerji yoğunluğu ve yüksek hız kapasitesi açısından iyi performans sağlar. Bir anot elektroaktif malzemesinin aşağıdakiler gibi bazı özelliklere sahip olması beklenir;

- Yüksek sodyum kapasitesine ve düşük interkalasyon potansiyeline sahip olmalıdır. Bu özellik tam hücrede yüksek pil gerilimi ve yüksek enerji yoğunluğu ile sonuçlanır.
- Yüksek elektriksel iletkenlik bir anot malzemesi için hayati önem taşır. Elektrik yükünün verimli ve hızlı bir şekilde hareket etmesini sağlayarak pilin içindeki elektronların akışını kolaylaştırma yeteneğine sahip olmalıdır. Düşük elektriksel direnç, yüksek verimli güç çıkışı ve hızlı şarj süreleri elde etmek için gereklidir.
- Elektrokimyasal dayanım bir anot malzemesi için kritik önemdedir. Önemli bir bozulma olmaksızın tekrarlanan şarj ve deşarj döngülerine dayanabilmelidir. Bu, pilin zaman içinde performansını ve kapasitesini korumasını sağlayarak güvenilir ve tutarlı güç sağlar.
- Dayanıklılık, ideal bir anot malzemesinin bir diğer önemli özelliğidir. Kimyasal reaksiyonlar, mekanik stresler ve sıcaklık dalgalanmaları gibi

çeşitli faktörlerin neden olduğu bozulmaya karşı koyabilmelidir. Dayanıklı bir anot malzemesi pilin uzun ömürlü olmasını sağlar.

- Son olarak, anot malzemelerinin çevre dostu olması arzu edilir. Bu, toksik olmayan ve sürdürülebilir malzemelerden oluşmaları ve pillerin üretimi, kullanımı ve bertarafı sırasında çevresel etkiyi en aza indirmeleri gerektiği anlamına gelir.

Na-iyon pillerde kullanılmak üzere araştırılan çeşitli anot malzemeleri bulunmaktadır. Umut vaat eden bir grup anotlar karbon bazlı malzemelerdir. Örnekler arasında hard karbon, grafen ve karbon nanotüpler sayılabilir. Bu malzemeler elektrik enerjisini depolama ve serbest bırakma konusunda yüksek kapasiteye sahiptir, bu da onları yüksek enerji yoğunluklu piller için uygun hale getirir. Ayrıca iyi bir döngü kararlılığı sergilerler, bu özellik pilin zaman içinde performansını ve kapasitesini korumasını sağlayarak güvenilir ve tutarlı güç sağlar. Karbon bazlı malzemeler aynı zamanda yüksek elektriksel iletkenlikleriyle de bilinirler.

Na-iyon piller için araştırılan diğer anot malzemesi grupları da metal oksitler ve alaşım bazlı malzemelerdir. Örnekler arasında kalay oksit ve titanyum dioksit bulunmaktadır. Metal oksitler genellikle karbon bazlı malzemelere kıyasla daha yüksek spesifik kapasite sağlar. Bununla birlikte, metal oksitler şarj/deşarj sırasındaki hacim değişimleri nedeniyle mekanik olarak parçalanmadan dolayı karbon bazlı malzemelere kıyasla daha düşük çevrim kararlılığına sahiptirler. Alaşım bazlı malzemeler ise sodyum-iyon piller için araştırılan bir başka anot malzemesi kategorisidir. Yüksek spesifik kapasitelerine rağmen şarj/deşarj sırasındaki yüksek hacim değişim (>%300) ve anotta kısa devreye neden olan dentrit oluşumu düşük döngü ömrüne neden olur. Kalay bazlı alaşımlar kapasite ve kararlılık arasında bir denge sunar.

Hard karbon ve üretim yöntemleri

Amorf karbon olarak da bilinen hard karbon, yüksek sertlik ve direnç gösteren bir karbon malzeme türüdür. Piller, enerji depolama cihazları ve elektrot malzemeleri dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Hard karbon için üretim yöntemleri değişebilir, ancak bazı yaygın teknikler piroliz, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve hidrotermal sentezi içerir.

- Piroliz: Organik bileşikler veya biyokütle gibi karbonlu öncüllerin oksijen yokluğunda yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasını içerir. Bu süreç, benzersiz yapısal ve elektrokimyasal özelliklere sahip amorf karbon oluşumuna yol açar. Piroliz, elde edilen hard karbon malzemenin özelleştirilmesine olanak tanıyan farklı ekipman ve koşullar kullanılarak gerçekleştirilebilir (Q. Zhvd. 2020).
- Kimyasal buhar biriktirme (CVD): Hard karbon üretmek için kullanılan başka bir yöntemdir. Bu süreçte, karbon içeren bir öncü gaz bir reaksiyon odasına verilir ve burada karbonu ayrıştırarak bir alt tabaka üzerinde

biriktirir. Biriken karbon tabakası daha sonra istenen sertlik ve özellikleri elde etmek için işlenebilir. CVD, biriktirme parametreleri üzerinde kontrol sağlayarak belirli özelliklere sahip hard karbon filmlerin üretilmesine olanak tanır (Zhen vd. 2021).

- Hidrotermal sentez: Karbonlu öncüllerin yüksek sıcaklık ve basınçlarda su veya diğer çözücülerle reaksiyonunu içeren bir yöntemdir. Bu süreç, belirli yapı ve özelliklere sahip sert karbon malzemelerin kontrollü bir şekilde oluşturulmasını sağlar. Hidrotermal sentezin kullanımı, çeşitli uygulamalar için özel olarak tasarlanmış özelliklere sahip hard karbon malzemelerin sentezlenmesini sağlar (Wang vd. 2021).

Çizelge 2. 6. Na-iyon pillerde anot olarak kullanılan hard karbon için bazı örnekler (Tan vd. 2023).

Başlatıcılar	Elektrolit	Akım Yoğunluğu (mA.g ⁻¹)	Kapasite (mAh.g ⁻¹)
Sakkaroz	1M NaPF ₆ DEGDME	30	282,6
H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	PC + %5 FEK	100	278,0
C ₆ H ₁₂ O ₆ ·H ₂ O	1M NaPF ₆ EK/DMK	120	109,0
3-aminofenol	1M NaPF ₆ DEDM	2000	344,0
Sodyum sitrat	1M NaPF ₆ EK/DEK + %5 FEK	50	280,0

Özetle, hard karbon yüksek sertlik ve dirence sahip çok yönlü bir karbon malzemedir. Piroliz, kimyasal buhar biriktirme ve hidrotermal sentez dahil olmak üzere üretim yöntemleri farklı avantajlar sunar ve belirli gereksinimleri karşılamak için hard karbon malzemelerin özelleştirilmesine izin verir.

Karbon nanotüpler ve üretim yöntemleri

Karbon nanotüpler, silindirik bir şekilde düzenlenmiş karbon atomlarından oluşan 1D nano yapılarıdır. Yüksek mukavemet, elektrik iletkenliği ve termal iletkenlik gibi olağanüstü özelliklere sahiptirler. Bu benzersiz özellikler karbon nanotüpleri enerji depolamanın yanı sıra elektronik ve malzeme bilimi gibi çok çeşitli uygulamalar için oldukça cazip hale getirmektedir. Karbon nanotüplerin üretim yöntemlerinden bazıları ise aşağıda verilmiştir;

- Ark Deşarjı: Bu yöntem, inert bir gaz atmosferinde iki grafit elektrot arasından yüksek bir elektrik akımı geçirmeyi içerir. Elektrik arkı tarafından üretilen yoğun ısı grafitin buharlaşmasına neden olarak karbon nanotüplerin oluşmasına yol açar (Rao vd. 2009).
- Lazer Yöntemi: Bu yöntemde, bir lazer ışını yüksek sıcaklıktaki bir fırın içindeki bir karbon hedefe yönlendirilir. Lazer tarafından üretilen yoğun ısı karbon hedefi buharlaştırır ve buhar yoğunlaşarak karbon nanotüpler oluşturur (Chernysheva vd. 2017).
- Kimyasal Buhar İnfiltrasyonu (CVI): CVI, karbon nanotüp üretmek için kullanılan bir başka yöntemdir. Karbon içeren bir gazın, seramik veya polimer gibi bir ön kalıp malzemesi içeren bir reaktöre sokulmasını içerir. Gaz ayrışır ve karbon atomları preformun içine sızarak karbon nanotüplerin oluşmasına neden olur (Lee vd. 2016).

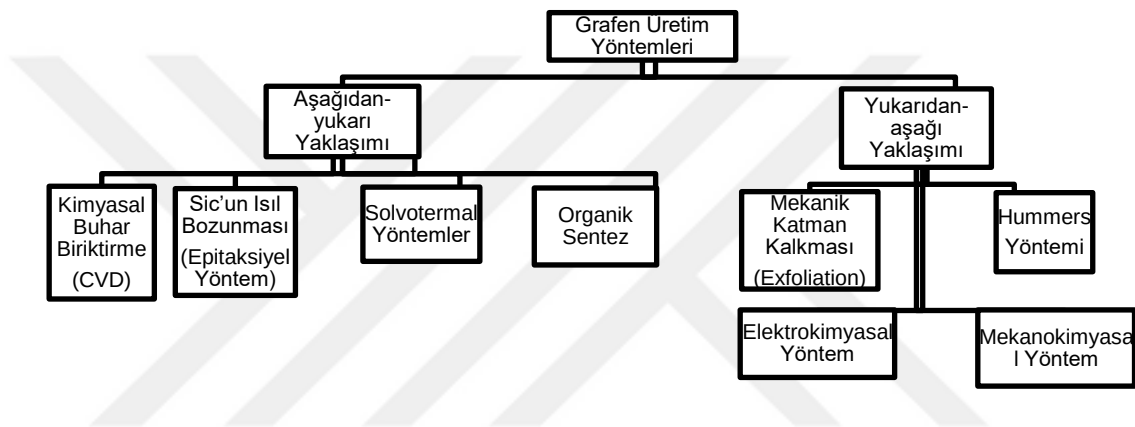
Bu üretim yöntemleri farklı avantajlar ve sınırlamalar sunar. Yöntem seçimi, karbon nanotüplerin istenen özellikleri ve amaçlanan uygulamalar dahil olmak üzere çeşitli faktörlere bağlıdır. Araştırmacılar, karbon nanotüplerin kalitesini, ölçeklenebilirliğini ve maliyet etkinliğini artırmak için yeni üretim tekniklerini keşfetmeye ve geliştirmeye devam etmektedir.

Grafen ve grafen üretim yöntemleri

Grafen, son yıllarda büyük ilgi gören dikkat çekici bir malzemedir. Altıgen bir kafes içinde düzenlenmiş tek bir karbon atomu katmanından oluşan 2D karbon allotropudur. Sadece bir atom kalınlığında olan grafen, çeşitli araştırma ve endüstri alanlarında oldukça rağbet görmesini sağlayan olağanüstü özelliklere sahiptir. Grafenin özelliklerinden biri yüksek elektrik iletkenliğidir. Eşsiz atomik yapısı ve düzenlemesi sayesinde elektronlar grafen boyunca minimum dirençle hareket edebilir ve bu da onu elektronik cihazlarda kullanım için mükemmel bir malzeme haline getirir. Yüksek termal iletkenliği de onu verimli ısı dağılımının gerekli olduğu uygulamalar için uygun kılar. İletkenliğinin yanı sıra grafen inanılmaz derecede güçlüdür. Bilinen en güçlü malzeme olarak kabul edilir, bu olağanüstü mekanik güç, esnekliğiyle birleştiğinde grafeni çok çeşitli uygulamalar için hafif ancak dayanıklı malzemelerin geliştirilmesinde kullanılmak üzere ideal bir aday haline getirmektedir. Ayrıca grafen şeffaftır ve ışığın içinden kolaylıkla geçmesine izin verir. Bu sayede şeffaf dokunmatik ekranlar ve esnek ekranlar gibi optoelektronik cihazlarda kullanılır. Geniş bir dalga boyu aralığında ışığı absorbe etme yeteneği de dahil olmak üzere benzersiz optik özellikleri, onu güneş enerjisi dönüşümündeki uygulamalar için umut verici bir malzeme haline getirmektedir. Grafenin özellikleri elektriksel, termal ve mekanik özelliklerinin ötesine uzanır. Mükemmel kimyasal kararlılık sergiler ve korozyona karşı oldukça dirençlidir. Bu kararlılık, biyoyumluluğu ile birleştiğinde, onu ilaç dağıtım sistemleri ve doku mühendisliği gibi biyomedikal uygulamalar için potansiyel bir aday haline getirmektedir. Grafenin potansiyel uygulamaları çok geniş ve çeşitlidir. Elektronik ve enerji depolamadan

biyomedikal cihazlara ve çevresel çözümlere kadar grafen, çeşitli sektörlerde devrim yaratma potansiyeline sahiptir. Devam eden araştırma ve geliştirme çalışmaları, bu olağanüstü malzemenin tüm potansiyelini keşfetmeye ve ortaya çıkarmaya devam etmektedir.

Grafenin keşfedilmesinden sonra yapılan araştırmalarda, yüksek kalitede grafen üretmenin yanı sıra, aynı zamanda ölçeklendirilebilen üretim yöntemlerinin geliştirilmesi önem taşıyan araştırma konularının başında yer almıştır. Grafen üretiminde genel olarak, aşağıdan-yukarı (bottom-up) ve yukarıdan-aşağı (top-down) yaklaşımları kullanılmaktadır. Şekil 2.3'te grafen üretiminde kullanılan yöntemler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. 3. Grafen üretim yöntemleri

Grafen üretmek için (Şekil 2.3'te) belirtilen birçok üretim yöntemi mevcuttur. Ancak her birinin kendine özgü avantajlar ve sınırlamalara sahiptir. Yaygın olarak kullanılan yöntemlerden bazıları ise şunlardır;

- **Mekanik Eksfoliasyon:** Bu yöntem, yapışkan bant kullanarak grafitten ince grafen katmanlarının soyulmasını içerir. Çok fazla emek gerektiren ve zaman alıcı bir süreçtir ancak yüksek kaliteli grafen üretir. Mekanik eksfoliasyon yoluyla elde edilen grafen katmanları tipik olarak tek katmanlı ve az kusurludur, bu da onları araştırma amaçları ve temel çalışmalar için ideal hale getirir (N. Liu vd. 2021).
- **Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD):** CVD, grafenin büyük ölçekli üretimi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, metan veya etilen gibi karbon içeren bir gaz yüksek sıcaklıktaki bir odaya verilir, burada ayrışır ve bir alt tabaka üzerinde bir grafen tabakası oluşturur. CVD, metaller, yalıtkanlar ve yarı iletkenler dahil olmak üzere çeşitli alt tabakalar üzerinde grafen filmlerin büyümesine izin verir. CVD yoluyla

üretilen grafenin kalitesi sıcaklık, basınç ve gaz bileşimi gibi büyüme koşullarına bağlı olarak değişebilir (Saeed vd. 2020).

- Epitaksiyel Büyüme: Epitaksiyel büyüme, grafenin silisyum karbür (SiC) gibi bir kristal substrat üzerinde yüksek sıcaklıklara ısıtılarak büyütülmesini içerir. Bu yöntem geniş alanlı, yüksek kaliteli grafen filmlerin üretilmesine olanak sağlar. Alt tabakanın kafes yapısı karbon atomlarının düzenlenmesine rehberlik ederek iyi hizalanmış ve hatasız grafen tabakaları elde edilmesini sağlar. Epitaksiyel grafen benzersiz elektronik özelliklere sahiptir ve elektronik ve fotonik alanındaki uygulamalar için büyük ilgi görmektedir (Yazdi vd. 2016).
- Grafit Oksit İndirgeme: Grafit oksit, grafitten elde edilir ve grafen oksit elde etmek için kimyasal olarak işlenebilir. Elde edilen grafen oksit daha sonra grafen levhalar elde etmek için indirgenebilir. Grafen oksit çeşitli çözücüler içinde dağıtılabilir ve filmler, kaplamalar ve kompozitler gibi grafen bazlı malzemeler üretmek için kullanılabilir. Bununla birlikte, indirgeme işlemi, elde edilen grafenin elektriksel ve mekanik özelliklerini etkileyebilecek kusurları ve fonksiyonel grupları ortaya çıkarır (Azizighannad ve Mitra, 2018).
- Sıvı faz Eksfoliasyonu: Bu yöntemde grafen, grafitin sıvı bir ortamda dağıtılması ve ultrasonikasyona veya kesme kuvvetlerine maruz bırakılmasıyla üretilir. Eksfoliasyon işlemi grafen katmanlarını ayırarak grafen pullarının sıvı içinde dağılmasına neden olur. Sıvı faz eksfoliasyonu büyük miktarlarda grafen üretimine olanak tanır ve farklı kalınlıklarda ve yanal boyutlarda grafen elde etmek için kullanılabilir (Xu vd. 2018).
- Solvotermal Yöntem: Solvotermal yöntem, grafen üretimi de dahil olmak üzere malzeme sentezinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Öncül maddelerin yüksek sıcaklık ve basınçlarda bir çözücü içinde reaksiyona girmesini içerir. Bu yöntemde, karbon içeren bir öncü malzeme, su veya organik çözücüler gibi uygun bir çözücü içinde dağıtılır. Çözücü daha sonra yüksek basınçlı bir kapta kapatılır ve belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Bu koşullar altında, öncüler kimyasal reaksiyonlara girerek grafen oluşumuna yol açar. Yüksek sıcaklık ve basınç, öncü moleküllerin çözünmesini ve yeniden birleşmesini teşvik ederek grafen katmanlarının büyümesini sağlar. Solvotermal yöntem grafen üretiminde çeşitli avantajlar sunmaktadır (Zhou vd. 2011).

Heteroatom katkılı grafenler

Heteroatom katkılı grafenler azot (N), bor (B), sülfür (S) veya fosfor (P) gibi heteroatomların karbon kafesine dahil edilmesiyle modifiye edilmiş grafen malzemelerdir. Bu katkı maddeleri grafen yapısındaki bazı karbon atomlarının yerini alarak grafenin farklı özellikler kazanmasına neden olur (X. Wang vd. 2014).

Heteroatomların varlığı yerel kusurları ortaya çıkarır ve grafenin elektronik yapısını değiştirerek elektriksel ve kimyasal özelliklerin değişmesine neden olur. Heteroatomların grafene katılanmasıyla; ayarlanabilir elektronik özellikler, gelişmiş katalitik aktivite, gelişmiş termal özellikler, özelleştirilmiş kimyasal reaktivite, yüksek yüzey alan ve artırılmış elektriksel iletkenlik elde edilebilir. Heteroatom katkılı grafenlerin spesifik özelliklerinin, katkı maddelerinin türüne ve konsantrasyonuna, ayrıca grafen kafesi içindeki katkı konfigürasyonuna ve dağılımına bağlı olarak değişebileceğine dikkat etmek önemlidir. Bu nedenle, katkılama sürecinin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi ve karakterize edilmesi, belirli uygulamalar için heteroatom katkılı grafenlerin istenen özelliklerini uyarlamak için çok önemlidir.

2.9. Na-iyon Pillerde Kullanılan Grafen Temelli Anotlar

Na-iyon piller, prensip olarak Li-iyon pillere benzerler, ancak lityum iyonları kullanmak yerine enerji depolama ve serbest bırakma için sodyum iyonları kullanırlar. Daha düşük maliyetleri ve daha büyük çevresel faydaları, onları büyük ölçekli enerji depolama ve elektrikli araçlar için cazip bir seçenek haline getirmektedir.

Grafen bazlı anotlar, benzersiz özellikleri ve yüksek kapasiteleri sayesinde Na-iyon pillerde oldukça kullanılmaktadır. Na-iyon pillerde grafen bazlı anotların en önemli avantajlarından biri, sodyum iyonlarını depolama ve serbest bırakma kapasitelerinin yüksek olmasıdır. Bu yüksek kapasite, bataryada verimli enerji depolanmasına olanak tanıyarak daha uzun ömürlü performans sağlar. Ayrıca, grafenin mükemmel elektrik iletkenliği hızlı şarj ve deşarj oranlarını kolaylaştırarak daha kısa şarj süreleri ve daha yüksek güç çıkışı sağlar (Malik vd. 2019). Dahası, grafenin mekanik gücü ve kararlılığı bataryanın uzun çevrim ömrüne katkıda bulunur. Grafen bazlı anotların sağlam yapısı, önemli bir bozulma olmadan tekrarlanan şarj ve deşarj işlemlerine olanak tanıyarak bataryanın performansının uzun ömürlü olmasını sağlar. Grafen bazlı anotların bir diğer önemli faydası, sodyum iyonlarının interkalasyonu için kararlı bir konak yapı sağlama yetenekleridir (Ding ve Zhang, 2023). Genişletilmiş 4,3 Å'luk katmanlar arası kafes mesafesine sahiptir, bu da grafitte benzer yüksek yüzey alanlı ve düzenli katmanlara sahip bir yapıyı koruyarak Na^+ iyonlarının elektrokimyasal interkalasyonu için uygun koşullar sağlar (Wen vd. 2014). İnterkalasyon süreci, sodyum iyonlarının grafen kafesine yerleştirilmesini içerir ve bu da pilin elektrokimyasal reaksiyonunun temelini oluşturur. Grafenin kararlı yapısı, pilin çalışması sırasında güvenilir ve tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon sağlayarak pilin genel verimliliğini ve güvenilirliğini önemli ölçüde artırır. Na-iyon pillerdeki grafen bazlı anotların spesifik kapasitesi, bileşime ve üretim yöntemlerine bağlı olarak değişebilir. Araştırmacılar, grafen yapısındaki modifikasyonlar, yüzey işlevselleştirme, element katkılama ve diğer malzemelerle hibridizasyon yoluyla grafen bazlı anotların kapasitesini ve performansını iyileştirmek için sürekli olarak çalışmaktadır.

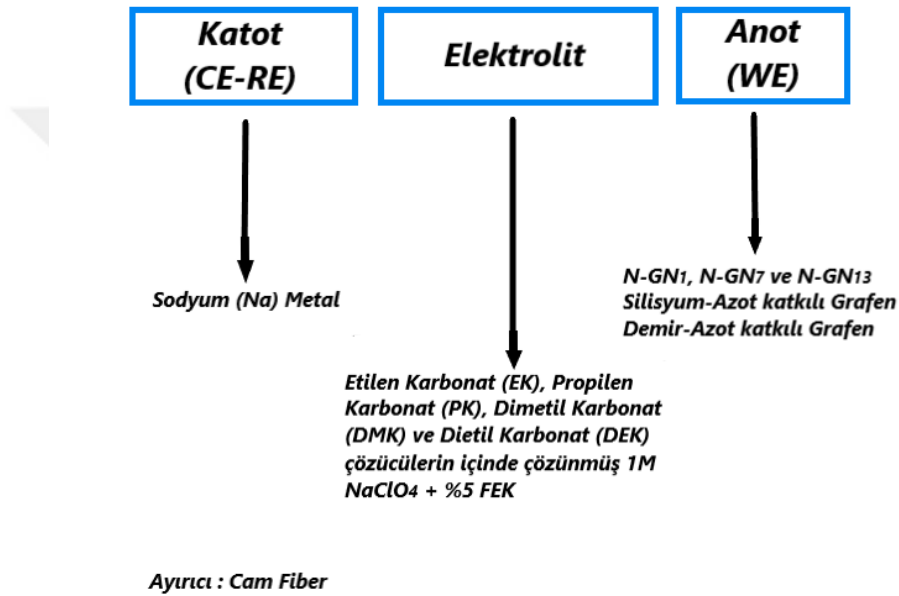
Heteroatom katkılı grafenler, Na-iyon pillerde fonksiyonelleşmiş anotların geliştirilmesi için etkileyici bir yol olarak ortaya çıkmıştır. Araştırmacılar, grafen yapısına azot, kükürt, demir vb. gibi heteroatomlar ekleyerek malzemenin elektrokimyasal performansını artırabilmiş ve sodyum-iyon pil uygulamaları için yeni olasılıkların kilidini açabilmiştir (Wasalathilake vd. 2018). Heteroatomların grafen kafesine katkılanması, Na^+ interkalasyonu için yeni aktif bölgeler oluşturur. Bu heteroatomlar Na^+ iyonları için bağlanma bölgeleri sağlayarak pilin çalışması sırasında verimli ve tersine çevrilebilir elektrokimyasal reaksiyonlara olanak tanır. Sonuç olarak, anodun kapasitesi önemli ölçüde geliştirilerek daha fazla sayıda sodyum iyonunun depolanması sağlanır ve pilin genel enerji yoğunluğu artırılır. Ayrıca, heteroatom katkısı grafen bazlı anotların iletkenliğini arttırmada önemli bir rol oynamaktadır. Heteroatomların grafen kafesine eklenmesi, elektronik yapısını değiştirerek yük taşıyıcılarının sayısının artmasına ve elektriksel iletkenliğinin iyileşmesine yol açar. Bu gelişmiş iletkenlik, daha hızlı şarj ve deşarj oranları sağlayarak pilin şarj süresini azaltır ve güç çıkışını artırır. Heteroatom katkılı grafenler, geliştirilmiş elektrokimyasal performansları ve artırılmış iletkenliklerinin yanı sıra dikkate değer bir mekanik kararlılık da sergilemektedirler. Katkılama işlemi grafen yapısı içindeki bağları güçlendirerek tekrarlanan çevrim sırasında yapısal bozulmaya karşı daha dirençli hale getirir. Bu mekanik kararlılık, pilin uzun çevrim ömrüne katkıda bulunur. Ayrıca, katkılanacak heteroatomun seçimi, grafen bazlı anotların belirli özelliklerini optimize etmek için uyarlanabilir. Örneğin, azot katkısı kapasiteyi artırabilir ve anodun elektrokimyasal kararlılığını geliştirebilirken, kükürt katkısı hız kapasitesini ve döngü performansını artırabilir (X. Xu vd. 2018). Araştırmacılar, uygun heteroatomları dikkatlice seçerek ve katkılama seviyelerini ayarlayarak, farklı Na-iyon pil uygulamalarının gereksinimlerini karşılamak için heteroatom katkılı grafenlerin özelliklerine ince ayar yapabilirler. Na-iyon piller için heteroatom katkılı grafenler alanında devam eden araştırma ve geliştirme çalışmaları, katkılama yöntemlerini daha da optimize etmeye ve yeni heteroatom kombinasyonlarını keşfetmeye odaklanmıştır. Özetle, heteroatom katkılı grafenler Na-iyon pillerin geliştirilmesi için büyük umut vaat etmektedir. Heteroatomların grafen yapısına eklenmesi, anodun kapasitesini, iletkenliğini ve mekanik stabilitesini artırarak onu Na-iyon pil uygulamaları için oldukça arzu edilen bir malzeme haline getirmektedir. Na-iyon pillerde anot olarak kullanılan grafen ve grafen kompozit içerikli bazı çalışmalar Çizelge 2.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 2. 7. Na-iyon pillerde anot olarak kullanılan Grafen ve Grafen içerikli bazı örnekler (Lu vd. 2018).

Malzeme	Sentez Metot	Elektrolit	Kapasite	Akım Yoğunluğu
TiO₂/N-G	Hidrotermal Yöntem	1M NaClO ₄ /EK-DEK	330 mAh.g ⁻¹	0.1 A.g ⁻¹
Fe₃O₄-G	Hidrotermal Yöntem	1M NaClO ₄ /EK-DEK	659 mAh.g ⁻¹	50 mA.g ⁻¹
Fe₂O₃/RGO	Solvotermal Yöntem	1M NaPF ₆ /EK-DEK	611 mAh.g ⁻¹	50 mA.g ⁻¹
NiFe₂O₄/G	Hidrotermal Yöntem	1M NaClO ₄ /EK-PK	460 mAh.g ⁻¹	50 mA.g ⁻¹
SnO₂/G	Hidrotermal Yöntem	1M NaClO ₄ /G4 + %5 FEK	1155 mAh.g ⁻¹	0.8 A.g ⁻¹
P/G	Ball-milling	1M NaClO ₄ /EK-DEK + %5 FEK	1060 mAh.g ⁻¹	0.1 A.g ⁻¹
Juglon/RGO	Ultrasonikasyon	1M NaClO ₄ /EK-DMK	228 mAh.g ⁻¹	0.1 A.g ⁻¹
Sb/G	CVD	1M NaClO ₄ /EK-DEK-FEK	593 mAh.g ⁻¹	0.1 A.g ⁻¹
MoS₂/G/C	Hidrotermal Yöntem	1M NaClO ₄ /EK-DMK + %5 FEK	980 mAh.g ⁻¹	0.1 A.g ⁻¹
Bi₂O₃/RGO	Çözelti bazlı reaksiyon	1M NaClO ₄ /EK-PK	590 mAh.g ⁻¹	0.3 A.g ⁻¹

3. MATERYAL VE METOT

Bir Na-iyon (Sodyum-iyon) pili, katot, anot, elektrolit ve ayırıcıdan oluşur. Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen tüm elektrokimyasal testler karşıt (CE) ve referans (RE) elektrot olarak metalik sodyumun kullanıldığı düğme tipi yarı hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Elektrolitin hazırlanmasında sodyum tuzu olarak NaClO_4 kullanılmış çözücü olarak ise EK (Etilen karbonat), PK (Propilen karbonat), DMK (Dimetil karbonat) ve DEK (Dietil karbonat)'in saf ve/veya belirli oranlardaki karışımları kullanılmıştır. Tüm elektrolit karışımlarına koruyucu olarak %5 oranında floroetilenkarbonat (FEK) eklenmiştir.



Şekil 3. 1. Çalışılan katot, anot, elektrolitler ve separatörün şematik gösterimi

3.1. Heteroatom Katkılı Grafenlerin Sentezi

Sentez yöntemi, basınç kontrollü reaktörde solvotermal işlem, nötralizasyon ve pH ayarlanması kurutma ve kurutulmuş ürünün pirolizi aşamalarından oluşmaktadır. Azot katkılanmış grafen (N-GN) üretimi için; indirgen olarak belirli bir miktar metalik sodyum ve gerekli miktarda karbon ve azot kaynağı olarak N,N-dimetilformamid (DMF) teflon hazneye alınarak solvotermal reaktöre yerleştirilmiştir. Karışımın hazırlanması işlemleri inert atmosfer ortamında Glove-box'ta hazırlanmıştır. Solvotermal işlem belirli sürelerde ve 190 °C'de gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrasında, reaksiyona girmeyen fazla Na 3,0 M HCl ile nötralize edilmiştir. Daha sonra 100 °C'de hot plate cihazında sıvı karışım kurutulmuştur. Kurutulmuş ürün, porselen kaplara yerleştirilmiş ve kuartz tüplü yatay fırında Argon (Ar) atmosferinde ve 750 °C'de, 30 dk. süreyle piroliz edilmiştir. Piroliz işlemi sırasında, Ar gazı akış hızı 0,1 mL.dk⁻¹, sıcaklık artış hızı ise 10 °C.dk⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu işlem sonrası elde edilen katı ürün cam beherde 300 mL deiyonize su eklenerek 30 dk. ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. Ardından, ürünün

içerisinde bulunan safsızlıklar ve çözünebilir bileşiklerin uzaklaştırılması için vakumlu süzme sisteminde önce 3,0 M HCl, ardından deiyonize su ile yıkanıp vakum etüvünde 85 °C’de kurutulup nihai ürün azot katkılı grafen (N-GN) olarak etiketlenmiştir. Şekil 3.2’de deneysel işlemler sırasında çekilen bazı resimler gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Solvotermal yöntemle üretilen heteroatom katkılı grafenlerin sentez görselleri

3.1.1. Farklı pH değerinde N-GN üretimi

Bu çalışmada ilk olarak N-GN için solvotermal işlem sonucu elde edilen katı üründen deiyonize su ile sıvı karışım elde edilerek 3 eşit hacime bölünmüş ve her bir karışımın pH'ları 3,0 M HCl kullanılarak 13, 7 ve 1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen farklı pH değerindeki karışımlar 100 °C’de kuruluğa kadar buharlaştırılmış ve ardından N-GN üretimindeki (Bölüm 3.1) işlemler aynen tekrar edilmiştir. Böylece, farklı pH değerlerinde solvotermal araürünlerin pirolizi ile elde edilen N-GN’lerin Na-iyon pillerde anot performansı test edilmiş ve sonuçların bu ürünlerin fizikokimyasal ve yüzey özellikleri ile olan ilişkisi araştırılmıştır. Farklı pH'lara sahip N-GN’lerin üretimi için reaksiyon süresi 72 saat ve kullanılan metalik sodyum miktarı 0,52 mol olarak ayarlanmıştır. Elde edilen ürünler N-GN₁, N-GN₇ ve N-GN₁₃ olarak etiketlenmiştir. Alt indisdeki sayılar ayarlanmış pH değerini göstermektedir. Piroliz sonrası elde edilen ürünlerin görüntüleri Şekil 3.3’te verilmiştir.



Şekil 3.3. N-GN₁, N-GN₇ ve N-GN₁₃ örneklerinin piroliz sonrası görselleri

3.1.2. Silisyum-azot katkılı grafen ve demir-azot katkılı grafen üretimi

Silisyum-azot katkılı grafen (Si-N-GN) ve demir-azot katkılı grafen (Fe-N-GN) solvotermal yöntem ile sentezlenmiştir. İlgili üretim yöntemi, Bölüm 3.1’de verilen N-GN üretim yöntemine benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada, Fe-N-GN üretimi için (Bayram ve Sungur, 2023), reaksiyon ortamındaki toplam Fe atomu kütlesi 0,5 g ve kütlece Fe oranı %17,3 olacak şekilde, demir atomu kaynağı olarak, kütlece 1:1 oranında potasyum ferrosiyanür: potasyum ferrisiyanür ($K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$) metal kompleks çiftinden toplam 1,5 g alınarak solvotermal reaktörün haznesine konulmuştur. Si-N-GN üretimi için ise, silisyum atomu kaynağı olarak, reaksiyon ortamındaki toplam Si atomu kütlesi 0,5 gram ve Si oranı %13,4 olacak şekilde 4 mL tetraetoksisilan (TEOS) alınmış ve benzer şekilde solvotermal reaktörün haznesine konularak her iki nanomalzemenin üretimi ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir (Sungur vd. 2023). İşlem sonrası elde edilen örnekler sırasıyla Fe-N- GN ve Si-N-GN olarak etiketlenmiştir.

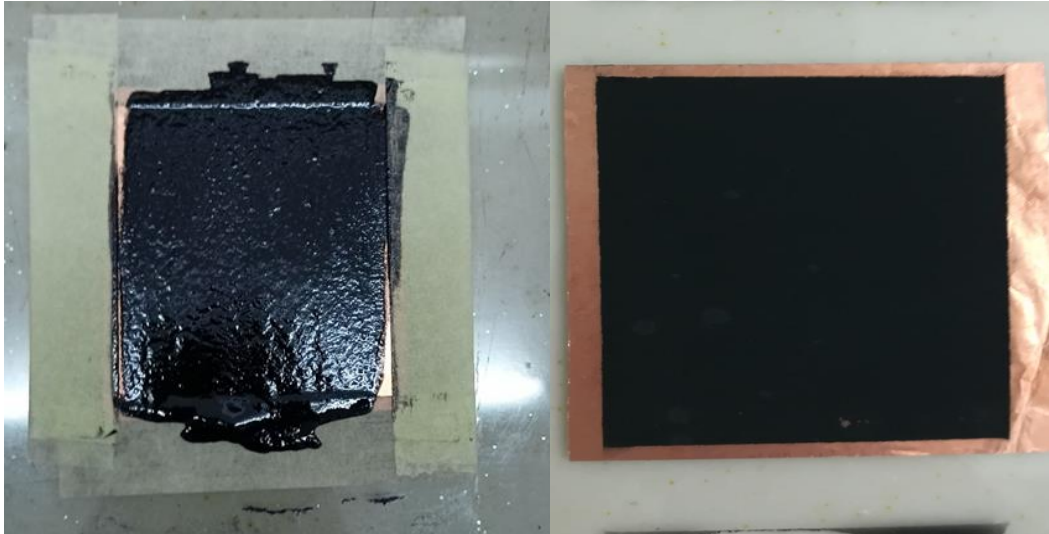
3.2. Heteroatom Katkılı Grafenlerin Yapısal Karakterizasyonu

Solvotermal yöntemle elde edilen grafen örneklerinin öncelikle yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Öncelikle morfolojik yapılarının ve malzeme yapısında bulunabilecek elementlerin dağılımları FEI QUANTA FEG 250 (10 kV) marka Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Malzemelerin morfolojik yapısı ve tabaka sayısının belirlenmesi için ZEISS LEO 906E (120 kV) marka Geçirimli Elektron Mikroskopi (TEM) kullanılmıştır. Atomların grafene bağlanma şekilleri (piridinik, pirolik, grafitik ve piridin-N oksit vb.) ve elementlerin bağlı oranları Thermo Scientific K α marka X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) cihazı belirlenmiştir. X-ışınları kırınımı tekniği (XRD) kullanılarak grafen numunelerinin kristal ve amorf yapıları analiz edilmiştir. XRD desenleri BRUKER D8 Advanced Twin-Twin marka cihazında CuK α ışınım kaynağı (λ 1,54056 Å) kullanılarak kırınım açısı 3°-90° aralığında elde edilmiştir. Elde edilen veriler ilgili eşitlikler yardımıyla malzemenin tabakaları arası mesafesi ve kristal boyut değerleri bulunmuştur. 514 nm dalga boyunda lazer uyarımlı Renishaw marka Raman spektrometresi cihazı karbon atomlarının bağlanma şekilleri, oranları ve grafen yapısının belirlenmesi için kullanılmıştır.

Örneklerin yüzey alanları ve gözenek yapıları Micrometrics 3 Flex otomatik yüzey alan analizörlü cihazı ile 77 K’de sıvı azot kullanılarak N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemine göre belirlenmiştir. Brunauer-Emmet-Teller (BET) teorisi kullanılarak malzemelerin yüzey alan değerleri, izoterm verilerinin desorpsiyon bölümünün Barret-Joyner-Halenda (BJH) teorisi kullanılarak gözenek boyutu ve boyut dağılımları hesaplanmıştır.

3.3. Elektrotların Hazırlanması

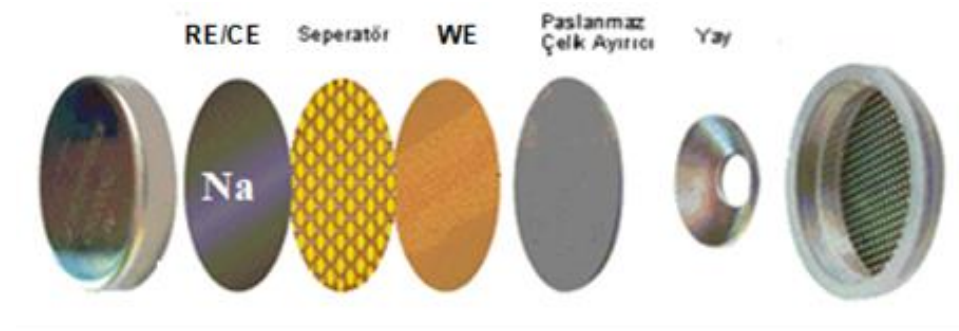
Sentezlenen Fe-N-GN, Si-N-GN ve N-GN’ler (N-GN₁, N-GN₇ ve N-GN₁₃) akım toplayıcı olarak kullanılan 8 µm kalınlığındaki bakır folyo üzerine serme yöntemi ile kaplanarak elektrotlar hazırlanmıştır. Öncelikle, toplam miktar temelde %80 aktif madde (N-GN 13, 7 ve 1), Si-N-GN, Fe-N-GN, %10 bağlayıcı PVdF (Polivilidindiflorür) veya Na-KMS (Sodyumkarboksimetilselüloz) ve %10 iletkenlik artırıcı (karbon siyahı) hassas terazide tartılarak homojen karışım elde edilinceye kadar agat havanda öğütülmüştür. Ardından PVdF bağlayıcı varlığında öğütülen malzemelerin içine belirli miktar N-Metil-2-Prolidon (NMP) (N-GN₁, N-GN₇ ve N-GN₁₃’ler için Na-KMS ultra saf su içinde çözülmüştür.) eklenerek homojen karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Elde edilen çamur kaplama cihazı yardımıyla belirli boyutta ve kalınlıkta kesilmiş Cu folyo üzerine kaplanmıştır. Hazırlanmış olan bu elektrotlar 50-60 °C ’ye ayarlanmış ısıtıcı üzerinde kurutulmuş ve bir gece boyunca vakum etüvünde 80 °C’de bekletilmiştir. Son olarak 24 saat Ar atmosferinde bekletilerek Glowe-box kabinine alınmıştır.



Şekil 3.4. Serme yöntemiyle elde edilen bazı anot elektrot görselleri

3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Elektrokimyasal karakterizasyonlar kapsamında öncelikle, oksijen ve nem içermeyen (<0,5 ppm) Argon atmosferli Glove-box (MBRAUN) kabininde Şekil 3.6a’da genel kapsamıyla verilen konfigürasyonda düğme tipi yarı hücreler hazırlanmıştır.



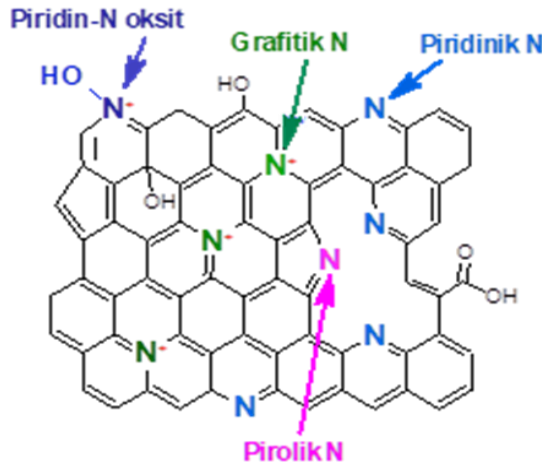
Şekil 3.5. Grafen temelli anot elektrotların karakterizasyonunda kullanılan CR-2032 düğme tipi yarı hücre konfigürasyonu

Dairesel olarak kesilmiş metalik Sodyum'un karşıt (CE) ve referans (RE) elektrot, heteroatom katkılı grafen tabanlı elektrotların ise çalışma elektrodu (WE) olarak kullanıldığı 1,0 M NaClO₄ tuzu içeren Şekil 3.1'de verilmiş olan seperatör ve farklı elektrolit kombinasyonlarında yarı hücreler hazırlanmıştır. Tüm hücreler hazırlanıp 1000 psi basınçta preslenerek hücreler kapatılmış ve elektrokimyasal analizlerden önce elektrot-elektrolit dengesi kurulması için iki gece bekletilmiştir. Hazırlanan yarı hücrelerin voltamogramları potentiostat/galvanostat (IVIUM-Vertex) ile döngüsel voltametri tekniği kullanılarak belirlenen tarama hızlarında analizleri yapılmıştır. Galvanostatik şarj/deşarj (GCD) eğrileri farklı akım yoğunluklarında 0,010-3,0 V (Na/Na⁺'ya karşı) potansiyel aralığında elde edilmiştir. Ardından, en iyi performans gösteren anot ve bağlayıcı sistemi için belirli akım yoğunluğunda Dunn&Trasatti metodu, döngü ömür performans testleri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) parametreleri belirlenmiştir. EIS çalışmaları 0,50 V'da, 250 kHz-0,001 Hz. frekans aralığında ve 10 mV genlik ile elde edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Karbonun iki boyutlu bir allotropu olan grafenin, enerji depolama da dahil olmak üzere çeşitli alanlardaki potansiyel uygulamaları kaynak taraması bölümünde detaylı şekilde verilmiştir. Grafenin umut vaat ettiği alanlardan biri de sodyum-iyon (Na-iyon) piller olduğu bilinmektedir. Na-iyon piller, sodyum kaynaklarının bolluğu ve düşük maliyetleri nedeniyle Li-iyon (Lityum-iyon) pillere potansiyel bir alternatif olarak günümüzde ortaya çıkmıştır. Ancak, Na-iyon pillerin performansının Li-iyon pillerle rekabet edebilmesi için hala geliştirilmesi gerekmektedir. İşte bu noktada ise grafen devreye girmektedir. Grafen, benzersiz özellikleriyle Na-iyon pil teknolojisinin farklı yönlerinde kullanılabilir. Grafenin en önemli avantajlarından biri yüksek elektriksel iletkenliğidir. Bu özellik, batarya içinde verimli elektron taşınmasına olanak tanıyarak şarj ve deşarj oranlarının artmasını sağlar. Grafenin bir elektrot malzemesi olarak kullanılmasıyla, batarya daha yüksek güç çıkışı sağlayabilir ve potansiyel olarak daha hızlı şarj süreleri sağlayabilir. Dahası, grafenin geniş yüzey alanı sodyum iyonu adsorpsiyonu ve desorpsiyonu için geniş bir alan sağlar. Bu da grafen bazlı elektrotların daha çok sayıda sodyum iyonu depolayabileceği ve böylece daha yüksek enerji depolama kapasitesi elde edilebileceği anlamına gelmektedir. Dolayısıyla, örneklerin yüzey morfolojik ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi kritik öneme sahiptir.

Katkılama işlemi azot, bor, demir, sülfür veya fosfor gibi heteroatomların grafenin karbon kafesine dahil edildiği bir süreçtir. Heteroatom katkısı, grafen yapısındaki karbon atomlarının bir kısmını dopant atomlarıyla değiştirerek benzersiz ve özel özellikler ortaya çıkarır. Şekil 4.1’de grafene azot katkılanmasıyla oluşabilecek muhtemel azot içerikli fonksiyonel gruplar gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Azot katkılama işlemi ile grafende bulunabilecek muhtemel azot fonksiyonel gruplar

Burada, N içeren fonksiyonel gruplardan beş üyeli pirolik ve altı üyeli piridinik gruplarda N atomları üç bağ yapar ve böylece grafen iskeletine eşleşmemiş elektron çiftlerini sunarak grafenin elektriksel iletkenliğinde artışa neden olur. Grafitik N, karbon

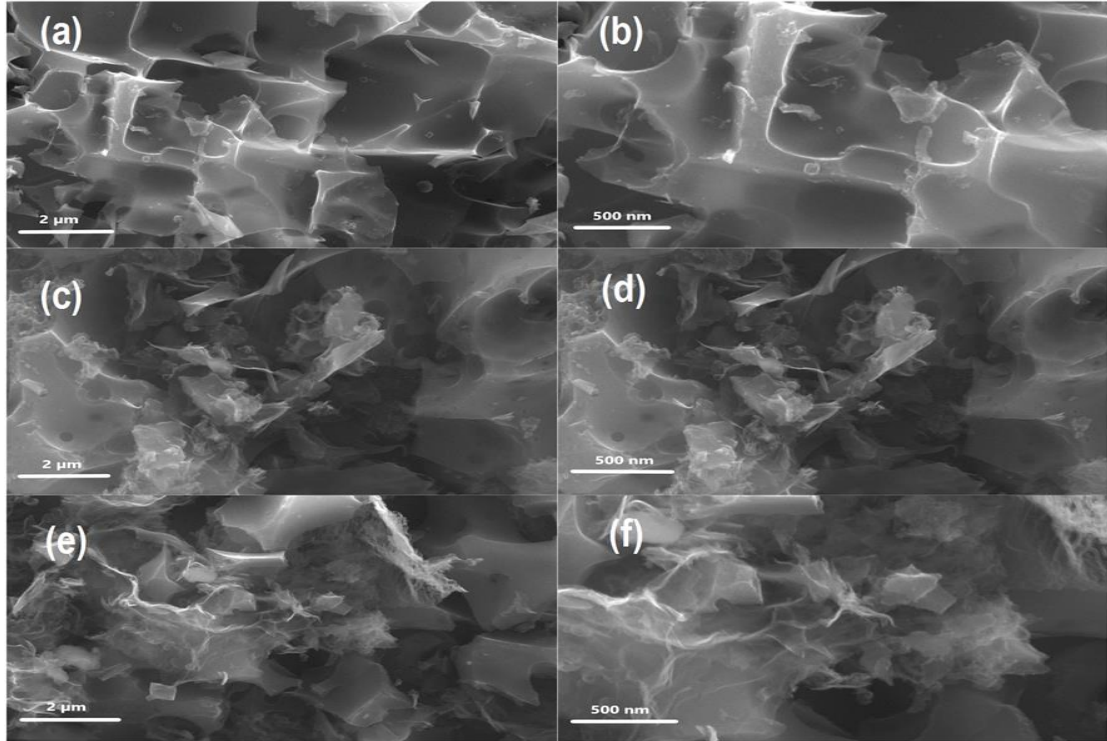
iskeletinin komşu üç karbona azot atomu bağlanarak bazal düzlemde konumlanır ve pozitif yüklüdür. Ek olarak piridin-N oksit grupları da grafen plakalarının köşelerindeki piridinik grupların oksijen ile tepkime vermesi sonucu oluşur ve grafitik N gibi pozitif yüke sahiptir.

Bu tez çalışması kapsamında grafene azot, silisyum ve demir elementlerinin katkılanması hedeflenmiştir. Grafene katkılama olarak N atomunun seçilmesinin nedeni atomik büyüklüğünün karbona en yakın element olması ve ayrıca katkılama sonucu grafenin elektron yoğunluğunu artırarak malzemenin elektriksel iletkenliğine katkıda bulunmasıdır. Bu sayede grafenin karbon iskeletinde farklı fonksiyonel grup oluşturarak malzemeye çok yönlü işlevsellik kazandırabilmektedir. Na-iyon pillerde elektrotun elektrolitle etkileşiminin artırmasıyla grafen iskeletinde polar bölgeler oluşturarak KEY (Katı elektrot arayüzeyi) tabakası oluşumuna katkı sağlaması beklenmektedir. Azot katkılanan grafene ise Si ve Fe atomlarının katkılanması ile malzemenin fonksiyonelleşmesi ve özgün kapasitesinin artırılması hedeflenmiştir.

4.1. N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin Yapısal Karakterizasyonları

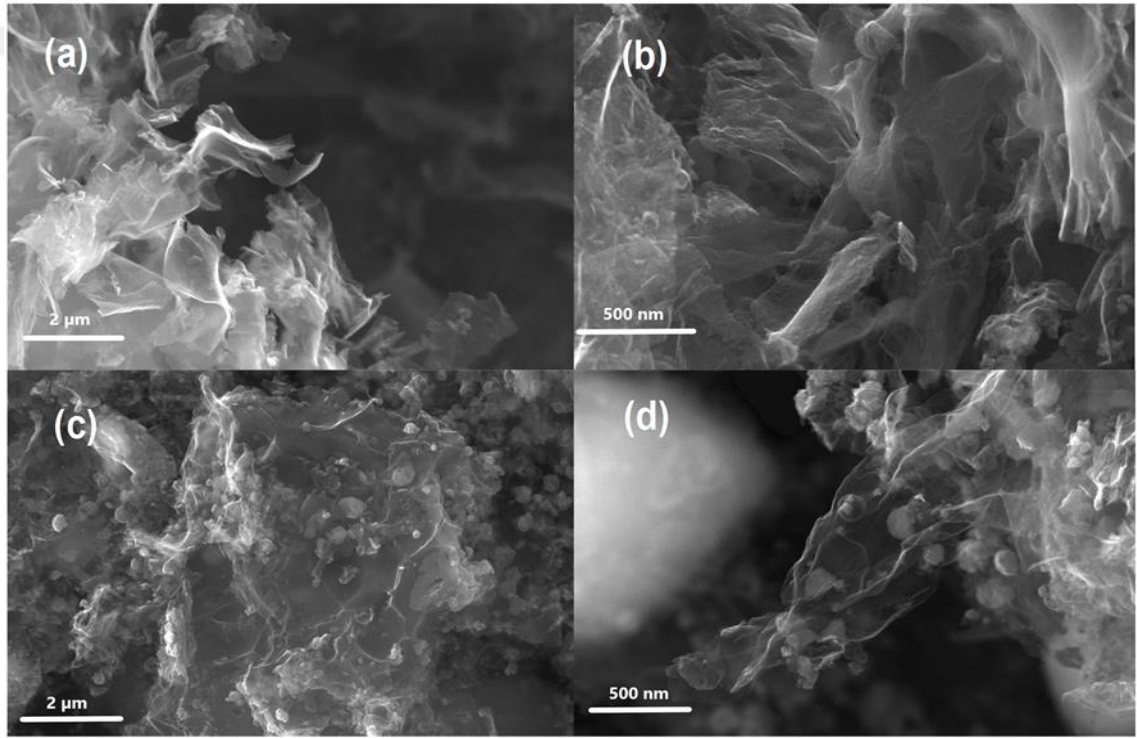
4.1.1. N-GN örneklerinin SEM görüntüleri

Çalışmada, anot olarak kullanılmak üzere üretilen katkılı grafenlerin morfolojik yapıları SEM'den alınan görüntüler yardımıyla belirlenmiştir. N-GN₁, N-GN₇ ve N-GN₁₃ için farklı büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.2 de verilmiştir.



Şekil 4.2. (a,b) N-GN₁, (c,d) N-GN₇ ve (e,f) N-GN₁₃ ürünlerine ait farklı büyütmelerde elde edilmiş SEM görüntüleri

N-GN₁, N-GN₇ ve N-GN₁₃'e ait 2 µm ve 500 nm büyütmede elde edilen görüntüler bu üç grafenin gözenek yapılarının birbirinden farklı olduğunu göstermektedir. Çözelti pH'ının grafen morfolojik yapılarını doğrudan etkilediği ve onlarca nanometre boyutunda değişen 2 boyutlu (2D) grafen pullarının oluşmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır. Öncelikle N-GN₁ olarak elde edilen üründe sık istiflenmiş karbon malzeme yapısı gözlenmiştir (Şekil 4.2. (a,b)). Bunun nedeni olarak da malzemenin derişik asit konsantrasyonuyla muamelesi sonucu fonksiyonel gruplar oluşmasıyla elektronik kuvvetlerin artması ve grafenin daha düzenli hale geldiği düşünülebilir. N-GN₇'e bakıldığında ise amorf karbon yapısının varlığı söz konusudur (Şekil 4.2. (c,d)). N-GN₁₃'ün SEM görüntüsü (Şekil 4.2. (e,f)), mikro ve mezo-gözenekli mimariye sahip grafen pullarının yüksek oranda pul pul dökülmüş ve genişlemiş ince ve buruşuk ipek örtü dalgalarını göstermektedir (Śliwak vd. 2017). Sonuç olarak N-GN örneklerinin SEM görüntüleri, çözeltilerin pH değerlerine bağlı olarak farklı morfolojik yapılar ortaya koymuştur.

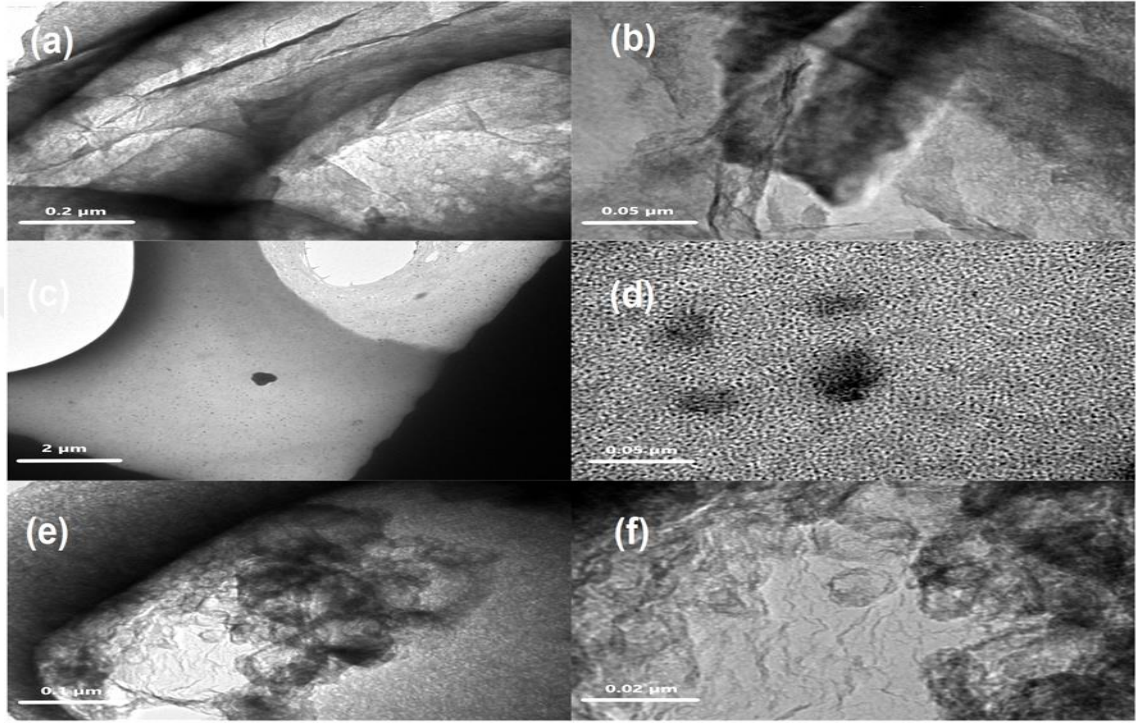


Şekil 4.3. (a, b) Si-N-GN ve (c, d) Fe-N-GN ürünlerine ait farklı büyütmelerde elde edilmiş SEM görüntüleri

Şekil 4.3.a'da Si-N-GN'nin daha fazla pul pul dökülmüş birkaç ipeksi ve buruşuk dalgalı grafen tabakasından oluşan mikro gözenekli ve mezo gözenekli bir mimariye sahip olduğu görülebilirken, yüksek büyütme SEM görüntüsünde ise (Şekil 4.3. b) pürüzlü ve kusurlu yüzeye sahip daha yoğun ve daha geniş grafen tabakaları gözlenmiştir, bu da Si ve N katkısının grafenin morfolojik yapılarını doğrudan etkilediğini ve genişlemiş 2D grafen pullarının oluşumunu teşvik ettiğini kanıtlamaktadır (Śliwak vd. 2017). Fe-N-GN yapısının SEM görüntülerine bakıldığında ise (Şekil 4.3. (c,d)) grafen yapısının varlığının kanıtı olarak buruşuk ipeksi yapısı ve grafen yapısının içinde büyük küre şeklinde parçacıklar görülmektedir. Bu durum, demir içeren nanoparçacıkların sentez sırasında grafen plakalarının oluşumundan önce gerçekleştiği ve karbon atomları

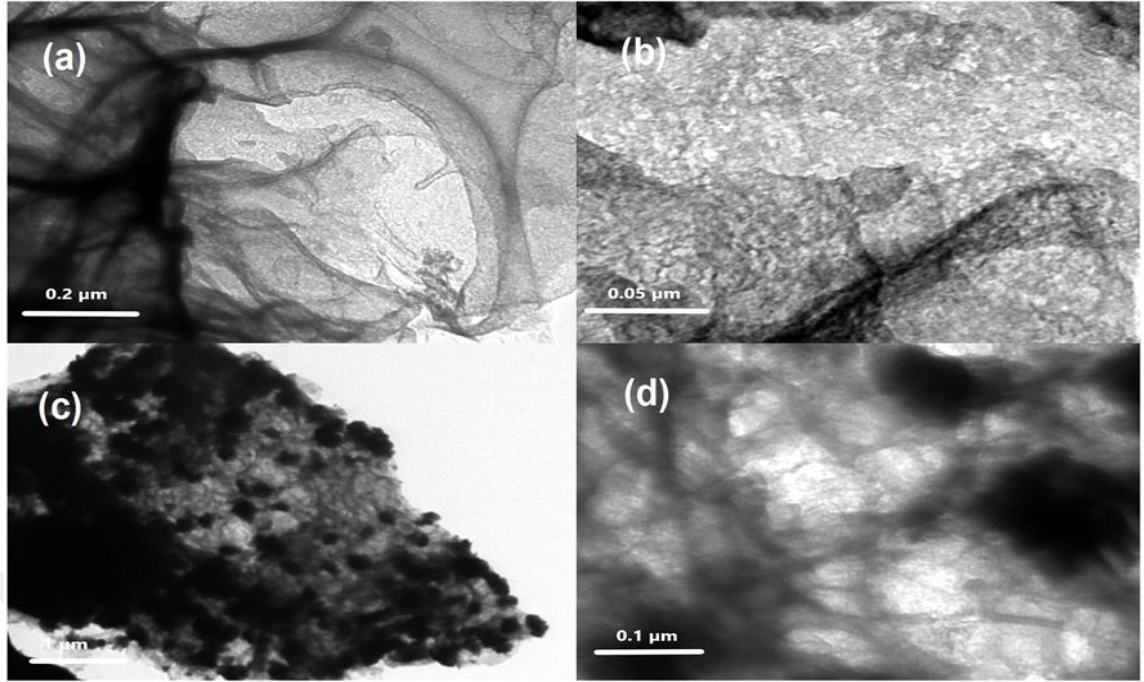
için çekirdeklenme noktaları olarak görev yaptığını göstermektedir (Bayram ve Sungur, 2023). Sonuç olarak, heteroatom katkısı ile grafen yüzeyi de daha fazla Na^+ iyonu depolayabilecek ve bunun sonucu oluşan çok katmanlı bölgeler depolama kapasitesini artırmaya yardımcı olabilecektir (Y. Zhang vd. 2019).

4.1.2. N-GN örneklerinin TEM görüntüleri



Şekil 4.4. (a, b) N-GN₁, (c, d) N-GN₇ ve (e, f) N-GN₁₃ örneklerinin TEM görüntüleri

N-GN₁ örneğinde yoğun siyah bölgelerin gözlenmesi, bu malzemenin düşük pH koşullarında SEM görüntüleri (Şekil 4.2. (a,b) ile de uyumlu olarak çok tabakalı yapıda olduğunu göstermektedir. Asidik koşullarda elde edilen grafenlerin π - π etkileşimlerinin artmasıyla grafen plakaları arasında çekim kuvvetleri artarak grafitik yapıların oluşumuna da sebebiyet vermektedir (Y. Xie vd. 2016). Şekil 4.4. (c, d)'de ise N-GN₇'nin grafene özgü karbon kürecikler gözlenmiştir. Bu durum nötr pH koşullarında Na_2CO_3 yerine NaHCO_3 ve/veya NaCl 'nin oluşması sonucu N-GN₇'de tam olarak grafen yapısının oluşmadığını göstermektedir (Cui vd. 2015). N-GN₁₃'ün yüksek alkali koşullarda elde edilmesiyle az tabakalı yapıda ve grafenin Na_2CO_3 'ün varlığında oluşumunu tamamlandığı belirlenmiştir (Şekil 4.4. (e,f)).

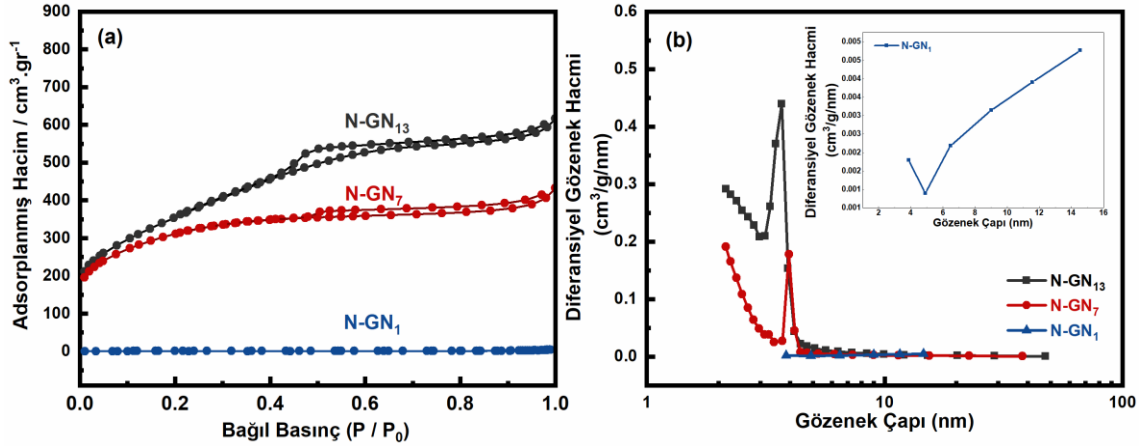


Şekil 4.5. (a, b) Si-N-GN (c, d) Fe-N-GN örneklerinin TEM görüntüleri

Si-N-GN ve Fe-N-GN yapılarının TEM görüntülerinde şeffaf ve az katmanlı grafen plakaları gözlenmiştir (Şekil 4.5.). Grafen plakaların bağlandığı karanlık bölgeler ise çok katmanlı bir grafen omurgasının varlığına işaret eder. TEM görüntülerinden (Şekil 4.5. (a,b)) elde edilen veriler ışığında SEM görüntüleriyle benzer şekilde Si katkılmasının N-GN yapısını değiştirdiği görülmektedir. Fe-N-GN içinse SEM görüntüleriyle benzer olarak TEM görüntülerinde de grafen plakaları ile kaplı çekirdek kabuk Fe_xO_y yapıları düzensiz olarak dağıldıkları görülmektedir (Şekil 4.5. (c,d)). Fe_xO_y çekirdek yapısının karbon yapılarıyla siyah bölgeler olarak kaplandığı görüşünü desteklemektedir.

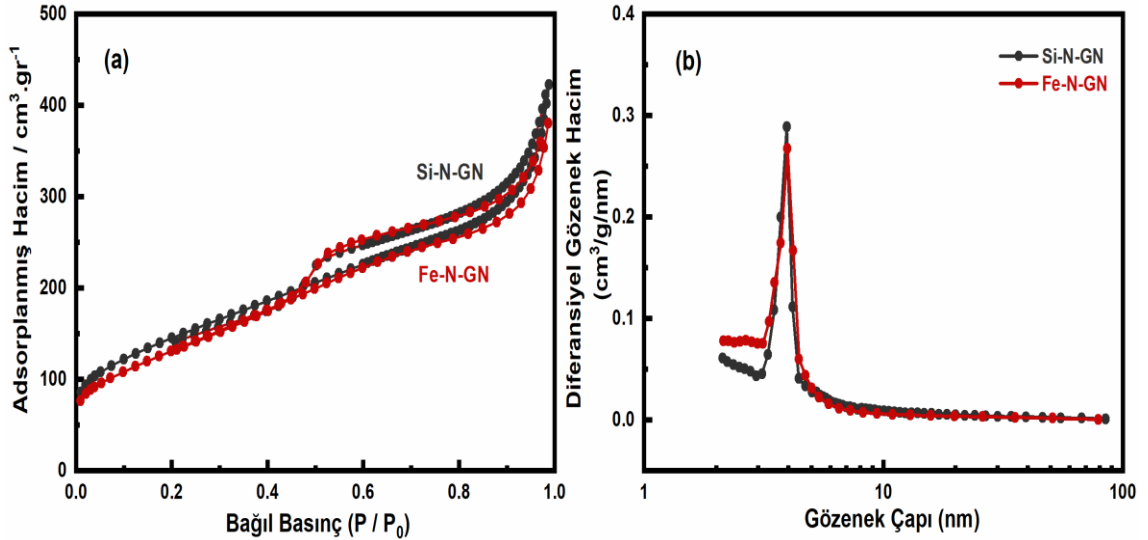
4.1.3. Yüzey alan ve gözenek boyutu dağılımı verileri

Na-iyon pillerin spesifik kapasitesi yüzey alanla doğrudan ilişkilidir. Ayrıca, malzemenin gözenek yapısı da Na^+ iyonların geçişini sağlamak adına pilin güç yoğunluğunu belirlemede önemli bir parametredir. N-GN₁, N-GN₇ ve N-GN₁₃ örneklerine ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon ve BJH gözenek boyutu dağılımı verileri Şekil 4.6.'da verilmiştir. Farklı pH aralıklarında sentezlenen N-GN örneklerinin 13'ten 1'e doğru azalmasıyla histeris ilmeği azalım göstermiş ve özellikle N-GN₁'de nerdeyse kaybolmuştur (Şekil 4.6. a)). Diğer yandan, N-GN₇ ve N-GN₁₃'ün azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, mezogözenekli yapıyı ortaya koyan H4 tipi histerezis döngülü Tip-IV izotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir. N-GN₁ örneğinin ise çok tabakalı yapı ve düşük adsorpsiyon kapasitesinin Tip III izotermine sahip olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.6. N-GN₁, N-GN₇ ve N-GN₁₃ örneklerine ait (a) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve (b) BJH gözenek boyutu dağılımı grafikleri

Şekil 4.6b incelendiğinde farklı pH aralıklarında üretilen N-GN'lerin tümünün mezo gözenek yapısına sahip olduğu anlaşılmıştır. N-GN₁₃'ün alkali koşullarda üretilmesi malzemeye yüksek mezo gözenek hacmi ve açık gözenek yapısına sahip olmasını sağlamıştır. Nötr koşullarda üretilmesi, N-GN₇'nin yapısında mikro gözenek oluşumunun artmasına ve mezo gözeneklerinin azalmasına büyük oranda etki ettiği düşünülmektedir. N-GN₁'in ise yüksek asidik koşullarda üretilmesi malzemenin gözenek yapılarının kapanmasına ve dahası gözenek çapı ile hacminin de azalmasına çok büyük etki ettiği görülmüştür. Elde edilen veriler ışığında N-GN₁₃'ten N-GN₁'e doğru gidildikçe gözenek oluşumunun sınırlandığı söylenebilir. Bunun nedeni olarak da alkali ortamdan asidik ortama gidilmesiyle tabakalar arası çekim kuvvetinin artması olarak düşünülmektedir.



Şekil 4.7. Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (a) ve BJH gözenek boyutu dağılımı (b) grafikleri

Şekil 4.7a incelendiğinde Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin P/P₀=0,45-0,6 arasında histerisleri sınırlı miktarda görülmüştür. Elde edilen verilerden bu özelliğin

grafene gibi katmanlı yapılara ait olan H3 tipi histerisis bölgesi özelliği göstermektedir. Bu malzemelerin büyük oranda mezo gözenek yapısına sahip olmasının yanında grafene özgü adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm davranışlarından Tip IV izoterminin elde edildiği belirlenmiştir. BJH verileri incelendiğinde ise adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm davranışlarında olduğu gibi ağırlık olarak mezo gözenek yapısında olduğu anlaşılmaktadır. Ek olarak farklı pH'larda üretilen N-GN'lere görede yüksek diferansiyel gözenek hacimlerine sahip olduğu görülmüştür. Si-N-GN ve Fe-N-GN numunelerinin mezogözenek yapısının yanında mikro gözenek yapısına da sahip olması bu durumla ilişkilendirilebilir. Si-N-GN ve Fe-N-GN yapıların N-GN'lerle (pH 1, 7 ve 13) benzer şekilde sadece grafen gözenek çapına ait hacim değerlerinin elde edilmesi, ek olarak Si-N-GN yapısında nanopartikül olmamasıdır. Literatüründe desteklediği gibi grafen yapısında nanopartikül olmasının yanında, ayrıca nanopartiküllere ait gözenek çapı ve diferansiyel gözenek hacim değerleri de elde edilmiştir (J. S. Park vd. 2018). Fe-N-GN'de bulunun karbon kaplı Fe_xO_y nanoküre yapıların gözenek dağılımı grafiğinde pik oluşumu şeklinde gözlenmesi Fe_xO_y yapılarının karbon kaplı olduğu görüşünü desteklemektedir.

N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃, Si-N-GN ve Fe-N-GN'lerin N₂ adsorpsiyonu yöntemi ile elde edilen veriler ışığında BET teorisi ile işlenerek malzemelerin yüzey alan ölçümleri ve gözenek boyutları bulunmuştur. Numunelerin ortalama gözenek çapı, yüzey alanı ve gözenek hacmi gibi değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

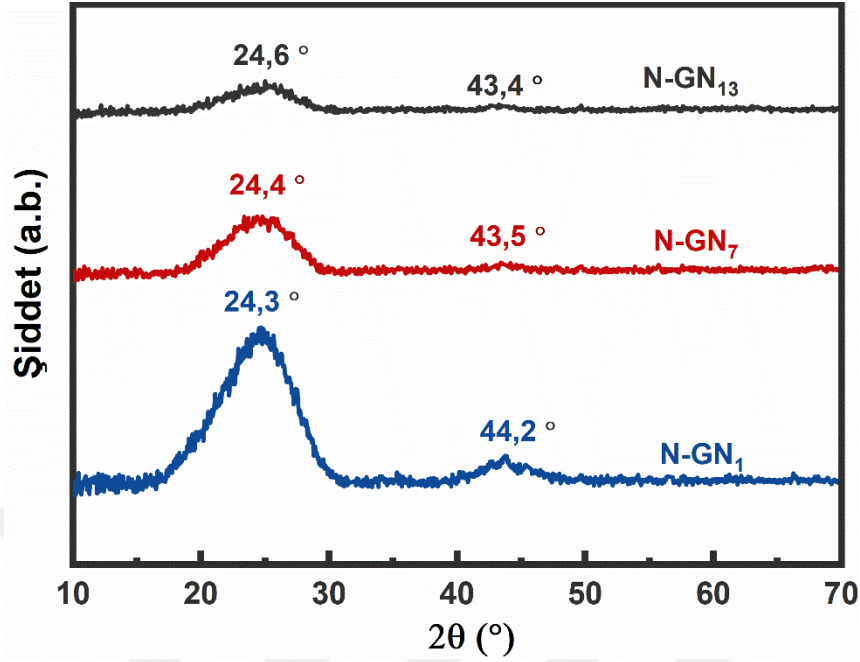
Çizelge 4.1. N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin yüzey alan (m²/g), mikro gözenek hacmi (cm³.g⁻¹), mezo gözenek hacmi (cm³.g⁻¹), toplam gözenek hacmi (cm³.g⁻¹) ve ortalama gözenek çapı (nm) değerleri.

Örnekler	S _{BET} m ² .g ⁻¹	V mikro cm ³ .g ⁻¹	V mezo cm ³ .g ⁻¹	V toplam cm ³ .g ⁻¹	Ortalama Gözenek Çapı (nm)
N-GN ₁	2.12	0.002	0.003	0.005	1.14
N-GN ₇	1049.8	0.138	0.465	0.603	3.83
N-GN ₁₃	1289.1	-	0.891	0.891	3.46
Si-N-GN	523.2	0.003	0.515	0.518	6.32
Fe-N-GN	482.5	-	0.480	0.480	5.25

4.1.4. XRD verileri

Grafen plakalarının kristal yapısı XRD desenleri Si substrat üzerinde toz formdaki örneklerinden elde edilmiş ve veriler Şekil 4.8'te gösterilmiştir. Buna göre, tüm örneklerin tümü amorf yapıda olduğu anlaşılmaktadır. N-GN₁₃ ve N-GN₇'nin XRD kırınım desenleri, SEM görüntüleriyle uyumlu olarak N-GN₁'e kıyasla daha düşük bir kristal yapıya işaret etmektedir (Fu vd. 2014). Elde edilen veriler ışığında N-GN₁₃'ten N-GN₁'e doğru XRD kırınım piklerinde daralmalar görülmüştür. Bu kapsamda pH etkisinin grafen plakalarının oluşumuna etkisinin yanı sıra yüksek yüzey alanlı (Çizelge 4.1.) ve

düşük tabaka sayısına sahip grafen oluşumundaki göstermektedir.



Şekil 4.8. N-GN₁₃, N-GN₇ ve N-GN₁ numunelerinin XRD desenleri

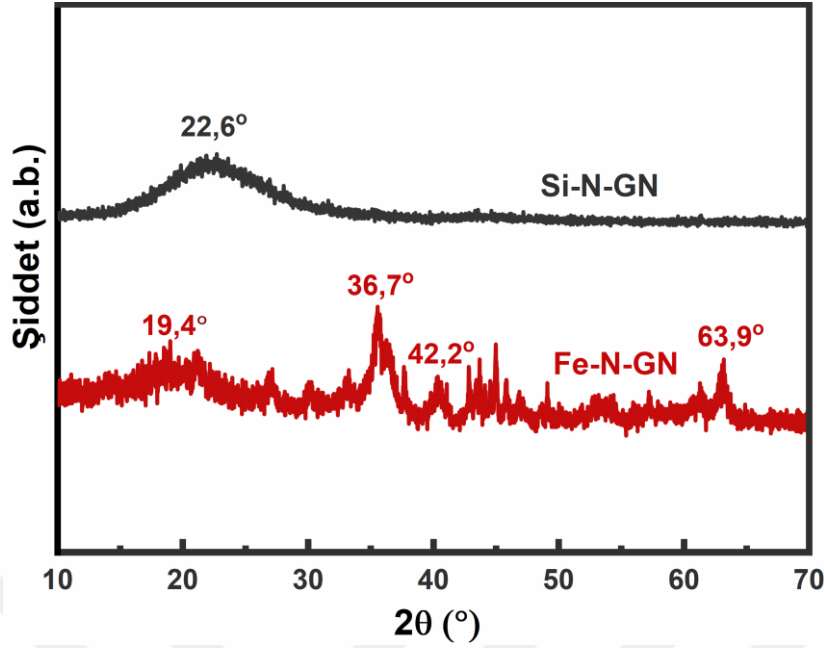
Çizelge 4.2’de örneklerden elde edilen XRD pik verileri kullanılarak Scherrer eşitliği (Eşitlik 4.1) yardımıyla ortalama kristal büyüklüğü (D) değerleri, Bragg eşitliği (Eşitlik 4.2) yardımıyla da düzlemler arası mesafe (d) ve maksimum yüksekliğin yarısındaki tam genişlik (FWHM) verileri hesaplanmıştır.

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (4.1)$$

λ , ışının dalga boyu (0,15218 nm) , β , maksimum yüksekliğin yarısındaki tam genişlik, K, yapı sabiti (0,9), θ , Bragg açısıdır.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.2)$$

n, kırınım derecesi, λ , ışının dalga boyu (0,15218 nm), d, düzlemler arası mesafe ve $\sin\theta$, Bragg açısıdır.



Şekil 4.9. Si-N-GN ve Fe-N-GN numunelerinin XRD desenleri

Şekil 4.9’da Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin muhtemel kristal yapılarının XRD desenleri verilmiştir. Si-N-GN numunesinin XRD deseni (Şekil 4.9), $2\theta=22,6^\circ$ ’de maksimuma sahip geniş ve belirgin bir kırınım piki göstermiştir. Bu genişlemiş grafen plakaları ile grafitik benzeri [002] düzleminin kombinasyonuna karşılık gelmektedir (Fu et vd. 2014). Yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) değerinin 8,980 olması ve [002] pikindeki belirgin genişleme, grafitte göre Si-N-GN için düzensiz olarak ayrılmış grafen tabakalarının oluşumunu ortaya koymuştur. Bragg denkleminde (Eşitlik 4.2) hesaplanan katmanlar arası boşluk (d , nm) 0,39 nm olarak bulunmuştur ve bu değer grafitinkinden ($d=0,334$ nm) daha büyüktür (Çakmak ve Öztürk, 2019). Grafitin katmandan katmana d aralığının dar olmasının, özellikle Na-iyon pillerde anot malzemesi olarak uygulanmasını sınırlandırdığı bilinmektedir. Karakteristik pikin 2θ değerinde Si-N-GN’den Fe-N-GN’ye doğru belirgin bir şekilde azalma olduğu görülmektedir. Bu durum grafen plakaları arasındaki mesafenin katılama ile arttığını göstermektedir. Ayrıca, Fe-N-GN XRD kırınım deseninde görülen $2\theta = 36,7^\circ$, $42,2^\circ$ ve $63,9^\circ$ ’daki gözlenen pikler Fe_xO_y kristal yapısındaki bileşiklerin varlığını kanıtlar niteliktedir. Fe_xO_y kristal yapısındaki bileşiklerin Fe_2O_3 ve/veya Fe_3O_4 olduğu varsayılmaktadır (Z. Li vd. 2017; Nathan ve Boby, 2017). Ek olarak bu bileşiklerin varlığı Fe-N-GN örneğindeki grafene ait pikin bozulması ile ilişkilidir.

Çizelge 4.2. N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃, Si-NGN ve Fe-N-GN örneklerine ait 2θ kırınım açıları ile XRD verilerinden elde edilen d, D ve FWHM değerleri

Numune Adı	2θ	d/nm	D/nm	FWHM (°)
N-GN ₁	24,3	0,365	1,20	7,092
N-GN ₇	24,4	0,364	1,36	6,229
N-GN ₁₃	24,6	0,361	1,45	5,863
Si-N-GN	22,6	0,396	0,94	8,980
Fe-N-GN	19,4	0.367	1.20	7,050

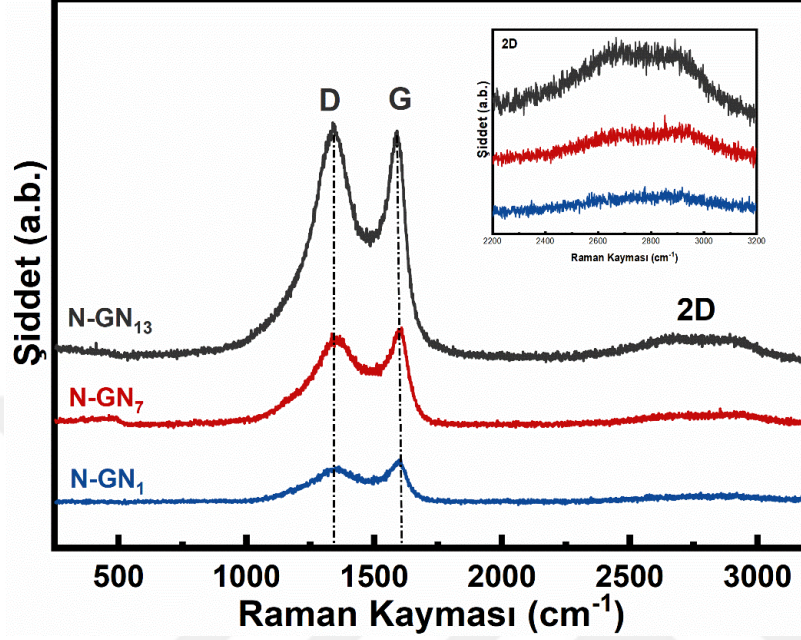
4.1.5. N-GN örneklerinin Raman spektrum verileri

Raman spektroskopisi grafen ve türevlerini karakterize etmek için güçlü bir teknik olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır, çünkü grafen katmanlarının sayısı, yapının kalitesi ve kusurların/safsızlıkların varlığı hakkında değerli bilgiler sağlar. N-GN₁, N-GN₇ ve NGN₁₃ örneklerine ait Raman spektrumları, Si substrat üzerindeki toz numunelerden oda koşullarında çalışma aralığında, 514 nm dalga boyundaki lazer uyarımıyla elde edilmiş ve veriler Şekil 4.10'da sunulmuştur. N-GN₁, N-GN₇ ve N-GN₁₃'ün Raman spektrumları, grafitik yapıların D ve G bantlarına atfedilen ve sırasıyla 1341,9 cm⁻¹ ve 1581,1 cm⁻¹, 1339,5 cm⁻¹ ve 1585,6 cm⁻¹, 1339,7 cm⁻¹ ve 1586,8 cm⁻¹ civarında merkezlenen iki önemli karakteristik piklerin varlığını göstermektedir. D bandı genellikle grafenin düzlemsel konjuge yapısını bozan boşluklar, tane sınırları veya kenar kusurları gibi kusurlarla ilişkilidir. Diğer yandan G bandı, grafen yapısındaki karbon atomlarının düzlem içi titreşimiyle ilgilidir (Bayram et al., 2016). D ve G bantlarının yoğunluk oranı (I_D/I_G), grafen kafesindeki kusurların varlığına bağlı olduğundan, grafen yapısındaki düzensizlik derecesinin bir göstergesi olarak sıklıkla kullanılır (Jorio vd. 2010). Bu nedenle, grafen yapılarının kalitesi ve kusurların derecesi I_D/I_G verileri ile değerlendirilebilir. N-GN numunelerinin hesaplanan I_D/I_G değerleri Çizelge 4.3'te listelenmiştir. Hesaplanan I_D/I_G değerleri, solvotermal koşullar sırasında N-GN₁₃'ün yeniden düzenlenmiş ve kendi kendini onarmış mimarisini ortaya çıkarmıştır. Farklı pH'larda üretilen malzemelerin I_D/I_G değerleri arasında çok fazla bir korelasyon olmadığı görülmemekle beraber, farklı işlevselleştirme ve düzensiz kenarlar N katkısı ile ilişkilidir. Bununla birlikte, N-GN₁₃'ün I_D/I_G değerinin (1.34) N-GN₁ ve N-GN₇'ye kıyasla büyük olması, malzemenin 2 boyutlu hekzagonal kafeste daha az sayıda sp²-hibridize karbon atomu oluşumuna bağlanmıştır. N-GN₁, N-GN₇ ve N-GN₁₃'ün Raman spektroskopisi verilerinden elde edilen D ve G Raman kayması verileri (cm⁻¹) ile bu veriler kullanılarak hesaplanan pik yoğunlukları (I_D ve I_G), (I_D/I_G) oranı ile düzlem içi kristal düzlem boyutu (L_a) değerleri Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

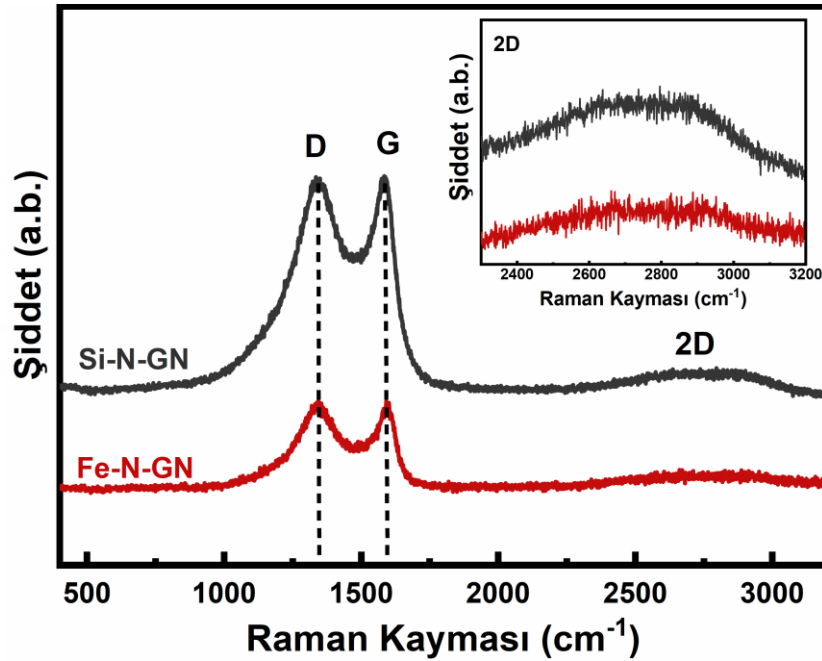
N-GN₁₃, N-GN₇ ve N-GN₁ örnekleri için L_a değerleri (düzlem içi kristal boyutları) Tuinstra – Koenig (TK) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (León vd. 2011).

$$L_a = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda^4 (I_D/I_G)^{-1} \quad (4.3)$$

Burada λ , 514 nm’lik Raman uyarma dalga boyutuna aittir. I_G , G bandının, I_D ise D bandına ait pik şiddetleridir.



Şekil 4.10. N-GN₁₃, N-GN₇ ve N-GN₁ numunelerine ait Raman spektrumları



Şekil 4.11. Si-N-GN ve Fe-N-GN numunelerine ait Raman spektrumları

Çizelge 4.3. N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait Raman spektroskopisi verilerinden elde edilen D ve G raman kayması verileri (cm⁻¹) ile bu veriler kullanılarak elde edilen I_D ve I_G ile L_a değerleri.

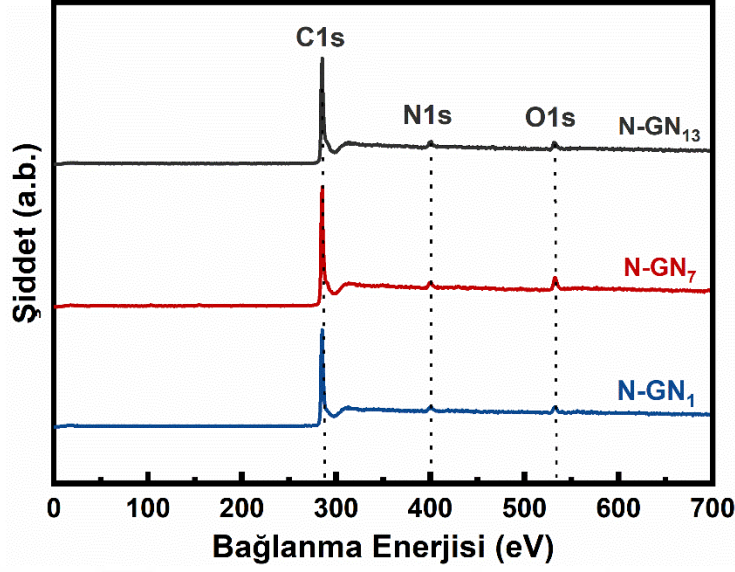
Numune adı	D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	I _D	I _G	I _D /I _G	L _a , nm
N-GN ₁	1341,9	1581,1	1789,8	1500,6	1,192	16,11
N-GN ₇	1339,5	1585,6	2968,4	2409,4	1,232	15,60
N-GN ₁₃	1339,0	1580,7	3053,0	2277,2	1,34	14,34
Si-N-GN	1342,2	1578,8	3546,8	2739,1	1,294	14,84
Fe-N-GN	1337,8	1591,4	3775,6	2547,8	1,415	13,57

Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait Raman spektrumları Şekil 4.11’de verilmiştir. Si-N-GN örneğinin Raman spektrumu, 1342 cm⁻¹ ve 1578 cm⁻¹ ve civarında merkezlenen grafitik yapıların D ve G bandına atfedilen iki önemli karakteristik bant sunmuştur (Şekil 4.11). D ve G bantlarının yoğunluk oranının (I_D/I_G) 1,29 olması Si katkısı ile oluşan pürüzlü ve kusurlu grafen tabakalarına işaret etmektedir (Scardaci ve Compagnini, 2021). SEM görüntüleri ile uyumlu olarak solvotermal yöntemle Si katkılama ile kendi kendine montaj sırasında oluştuğu gözlenmiştir. Fe-N-GN örneğinde ise yaklaşık 1337 cm⁻¹ ve 1591 cm⁻¹ olmak üzere D ve G bandına ait iki önemli karakteristik pik bulunmuştur. D ve G bandı ile elde edilen veriler ışığında Fe-N-GN’nin SEM görüntülerinde (Şekil 4.3c, d) bulunan nanoküreciklerle birlikte yeniden grafitleşmeyi sağladığı görülmektedir (Bayram ve Sungur, 2023).

4.1.6. N-GN örneklerinin XPS spektrum verileri

Grafen örneklerinin (N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃, Si-N-GN ve Fe-GN) yüzey kimyası, elementel bileşimi ve atomik bağlanma konfigürasyonlarını karakterize etmek için XPS analizi yapılmıştır. N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃, Si-GN ve Fe-N-GN yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları ve Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri Şekil 4.12-4.18’de sunulmuştur.

N-GN pH serisinin elementel bileşiminin belirlenmesi geniş bir bağlanma enerjisi aralığında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan her üç örnekte de C1s, N1s ve O1s absorpsiyonlarına ait pikler tespit edilmiştir (Şekil 4.12). N-GN₁, N-GN₇ ve N-GN₁₃’ün XPS spektrumlarından alınan verilerle, C1s, N1s ve O1s bağlanma enerjileri bu üç örnek için de birbirlerine yakın değerler gözlemlenmiştir. Ek olarak azot elementinin varlığı ve azotun grafen yapısına kovalent olarak bağlandığı her üç örneğin XPS spektrum verileriyle doğrulanmaktadır. N-GN₁, N-GN₇ ve N-GN₁₃’ün XPS spektrum verilerinden alınan elementlerin temel piklerinin bağlanma enerjileri Çizelge 4.4.’te sunulmuştur.



Şekil 4.12. N-GN₁₃, N-GN₇ ve N-GN₁ örneklerinin XPS spektrumları

Çizelge 4.4. N-GN₁₃, N-GN₇ ve N-GN₁ örneklerinin XPS spektrumlarından elde edilen C1s, N1s ve O1s temel piklerin bağlanma enerjileri

Numune Adı	C1s (eV)	N1s (eV)	O1s (eV)
N-GN ₁₃	284,5	399,9	531,3
N-GN ₇	284,4	400,0	532,5
N-GN ₁	284,5	400,6	532,4

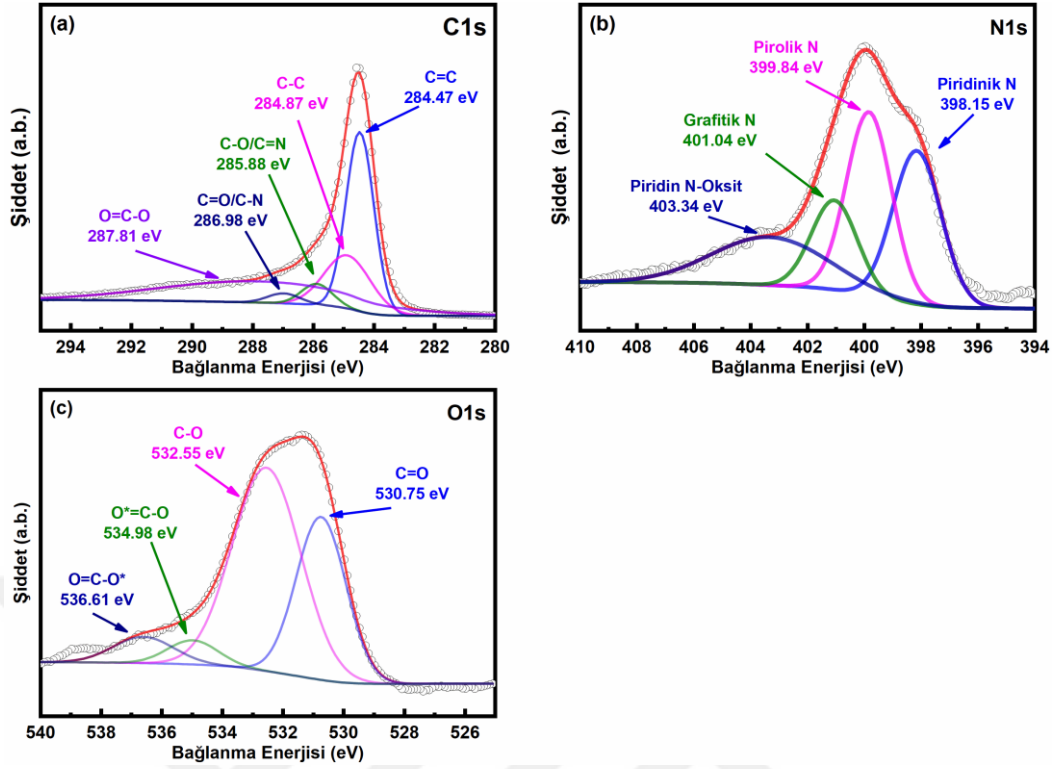
N-GN₁, N-GN₇ ve N-GN₁₃'ün element bağıl atomik oranları (% at.) her bir element için pik şiddetlerinden kantitatif olarak hesaplanmış ve Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃, Si-N-GN ve Fe-N-GN örnekleri için XPS spektrumlarından hesaplanan C, N, O, Si ve Fe elementlerinin bağıl atomik bileşimleri (% at.)

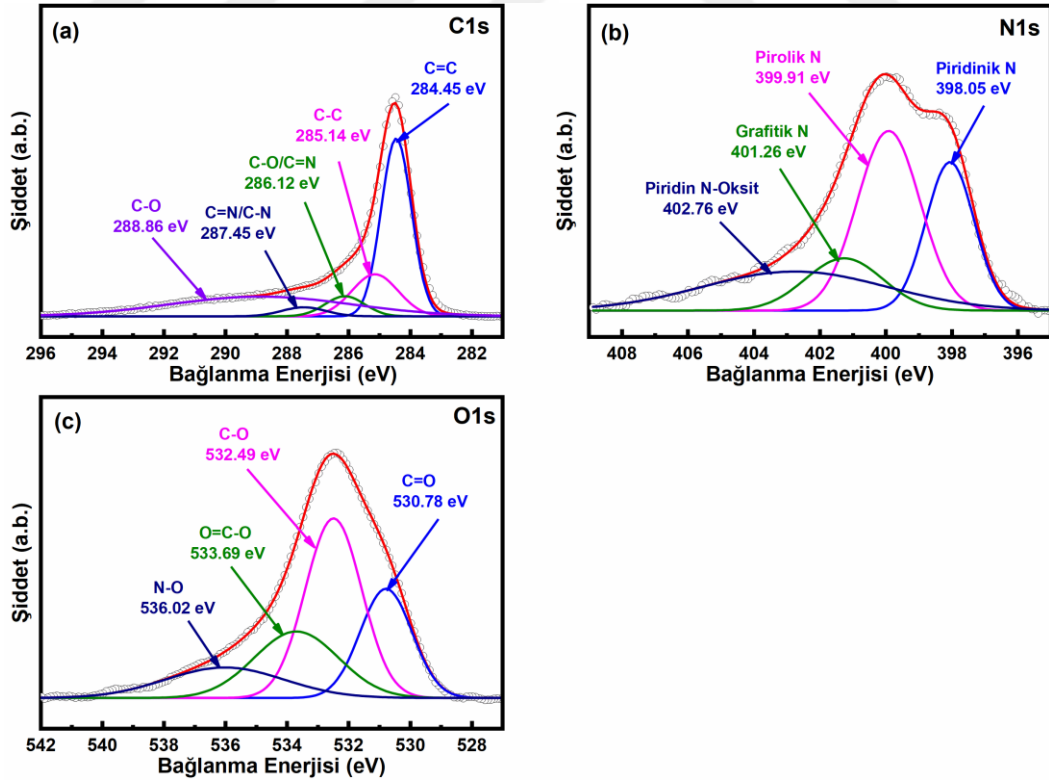
Numune Adı	C (% at.)	N (%at.)	O (% at.)	Si (% at.)	Fe (% at.)
N-GN ₁	93,6	3,55	2,76	-	-
N-GN ₇	92,4	3,07	4,50	-	-
N-GN ₁₃	93,2	3,96	2,86	-	-
Si-N-GN	89,1	2,93	5,66	2,28	-
Fe-N-GN	86,4	3,58	8,76	-	1,23

N-GN₁, N-GN₇ ve N-GN₁₃ örneklerinin N içerikleri sırasıyla %3,55, %3,07 ve %3,96 (at.) olarak bulunmuştur. Numuneler arasında N-GN₁₃'ün en yüksek N içeriğinin yanı sıra yüksek oranda karbon atomu ve nispeten düşük oranda oksijen atomu içererek numunenin kalitesini kanıtlamıştır. Elementlerin bağlanma konfigürasyonu hakkında daha fazla bilgi edinmek için C1s'lerin, N1s'lerin ve O1s'lerin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları elde edildi.

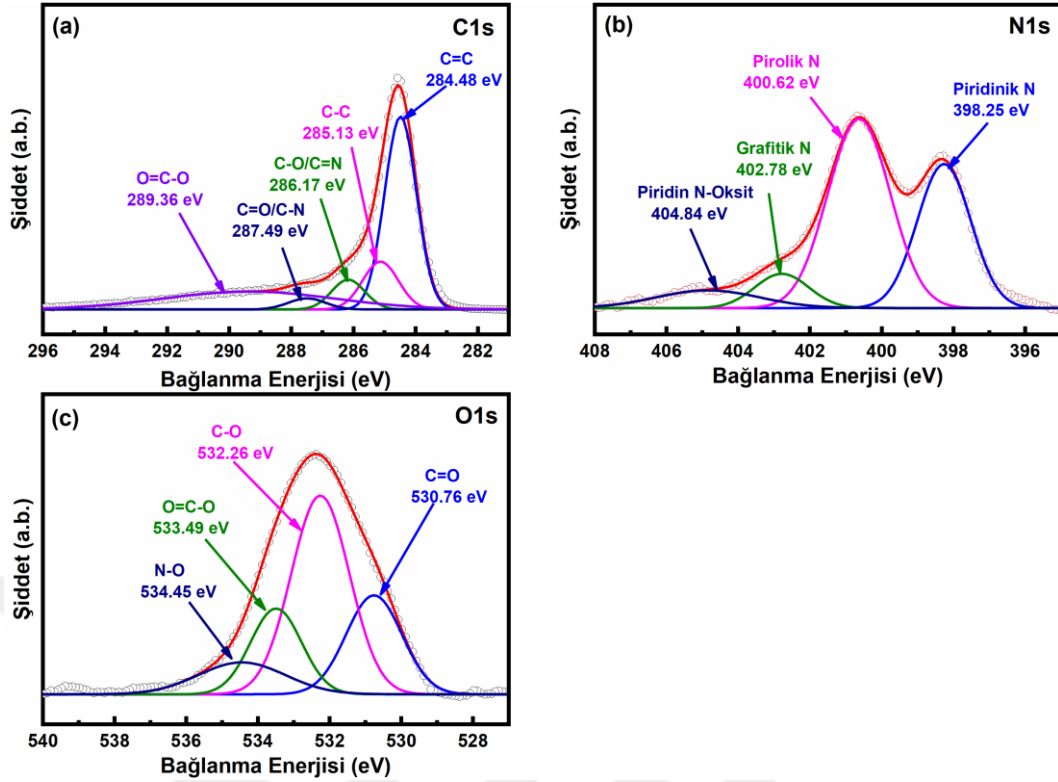
N-GN₁₃, N-GN₇ ve N-GN₁ örneklerinin C1s, N1s ve O1s spektrumlarının detaylı pik çözümlemeleri Peak Fit programı desteği ile Gaussian eğrilerine uyarlanmış ve temel hat çizgilerinin belirlenmesi için ise Shirley metodu kullanılarak karbon, azot ve oksijenin oluşturduğu fonksiyonel gruplar belirlenmiştir (Şekil 4.13, 4.14, 4.15). N-GN₁₃'ün yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu, 284,47 eV'de sp²-C (C=C), 284,87 eV'de sp³-C (C-C), 285,88 eV'de C-O/C=N, 286,98 eV'de C=O/C-N ve 287,81 eV'de O=C-O olarak tek tek ayrıştırılmıştır (Matvd. 2016). C1s spektrumlarının dekonvolüsyonu, N-GN₁₃'ün çoğunlukla sp²-hibridize karbon atomlarından oluştuğunu kanıtlamıştır. Bu sonuçların Raman analizleriyle uyumlu olduğunu göstermektedir. N-GN₁₃'ün yüksek çözünürlüklü N1s spektrumu, 403,34 eV'de piridinik N-oksit, 401,04 eV'de grafitik-N, 399,84 eV'de pirilik-N ve 398,15eV'de piridinik-N'ye karşılık gelen dört ana bileşene ayrıştırılmıştır (Deng vd. 2011). N-GN₇ ve N-GN₁ örneklerine incelendiğinde ise C1s spektrumlarında N-GN₁₃'e benzer şekilde sp² hibrit grafitik karbon atomların (C=C) baskın pikler oluşturduğu gözlenmiştir. Ek olarak piridinik ve pirolük azodun N-GN₁ ve N-GN₇'de belirgin varlıkları N1s spektrumlarında teyit edilmiştir. Tüm pH serisi numunelerinin O1s spektrumları incelendiğinde ise N-GN₇>N-GN₁>N-GN₁₃ sırasına göre C=O bağı pik şiddetinin azalış gösterdiği belirlenmiştir. Elde edilen veriler ışığında çözelti pH'sının değişimi N atomlarının grafen tabakalarına bağlanma konfigürasyonunu etkilediği ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.13. N-GN₁₃ örneğinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eğrisi ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri



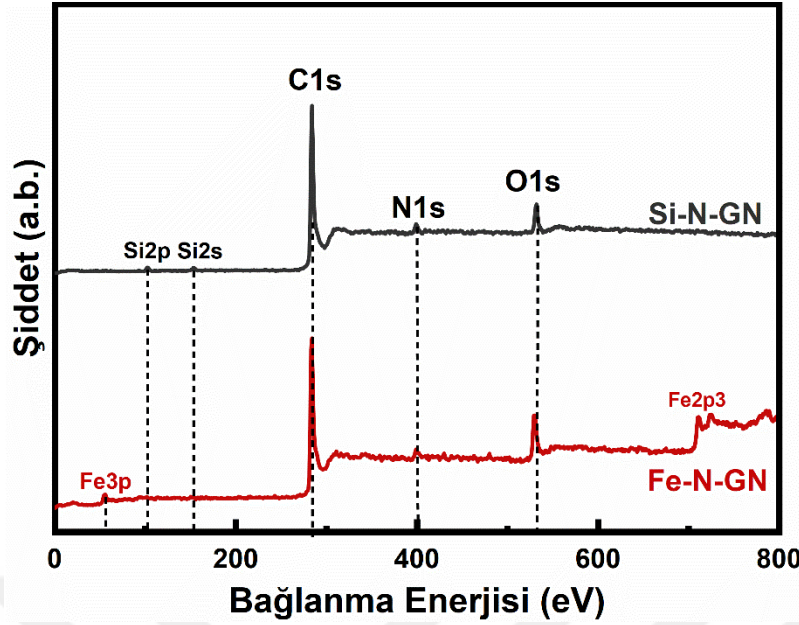
Şekil 4.14. N-GN₇ örneğinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eğrisi ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri



Şekil 4.15. N-GN₁ örneğinin yüksek çözünürlüklü (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s spektrumlarının Gaussian eğrisi ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri

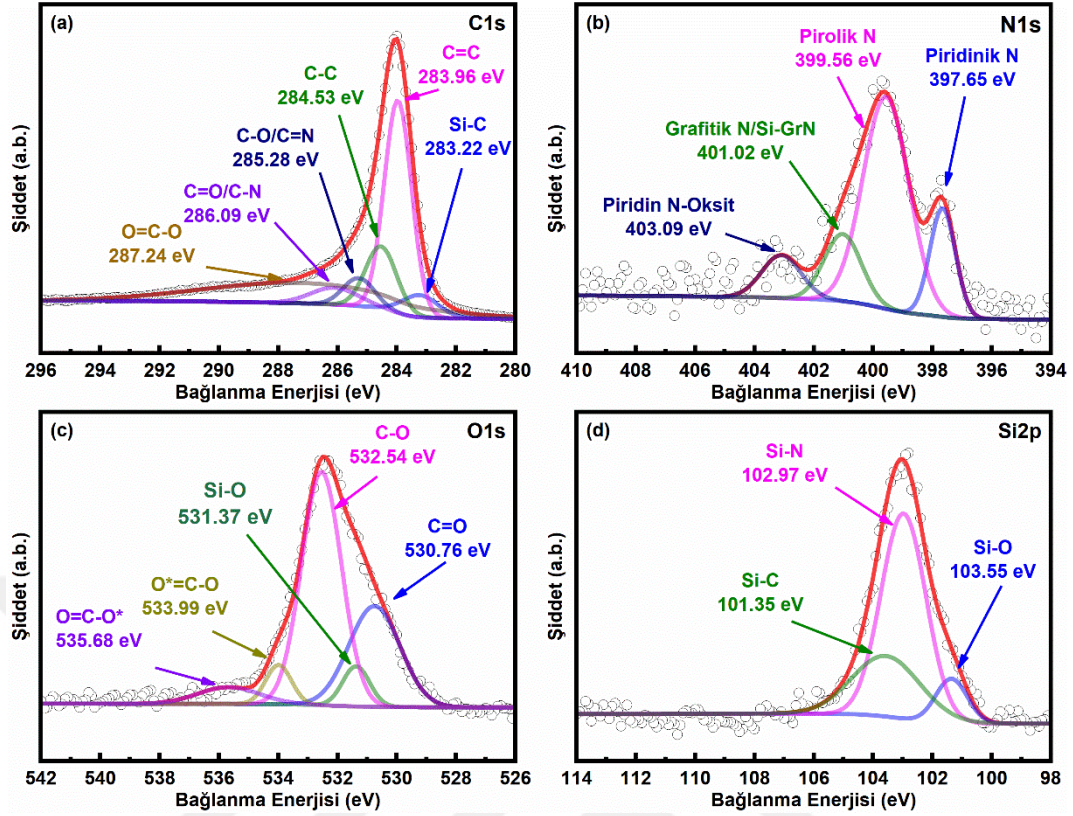
Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin elementel bileşiminin belirlenmesi için bağlanma enerjisi geniş bir aralıkta yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan her üç örnekte de N-GN'den gelen C1s, N1s ve O1s spektrumlarına ek olarak Si2p, Fe2p³ ve Fe3p absorpsiyonuna ait piklerde tespit edilmiştir (Şekil 4.16). Si-N-GN örneğinde Si atomlarının varlığını gösteren ilave Si2s 153,6 eV ve Si2p 103,1 eV pikleri gözlenmiştir. Fe-N-GN örneğinde gözlenen 710 eV'deki Fe2p³ ve Fe3p 80 eV'deki Fe3p orbital geçişlerine ait pikler ise Fe atomlarının varlığını kanıtlar niteliktedir (Şekil 4.16).

Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin element bağı atomik oranları (% at.) her bir element için pik şiddetlerinden kantitatif olarak hesaplanmış ve Çizelge 4.5'te verilmiştir. Si-N-GN örneğinin N içeriği %2,93 iken, Si içeriği %2,28 bulunmuştur. Fe-N-GN örneğinin ise N içeriği %3,58 iken, Fe içeriği %1,23 olarak bulunmuştur. Si-N-GN'de C oranının artış O oranında azalış, Fe-N-GN'de ise C oranında azalış O oranında artış gözlenmiştir (Çizelge 4.5).



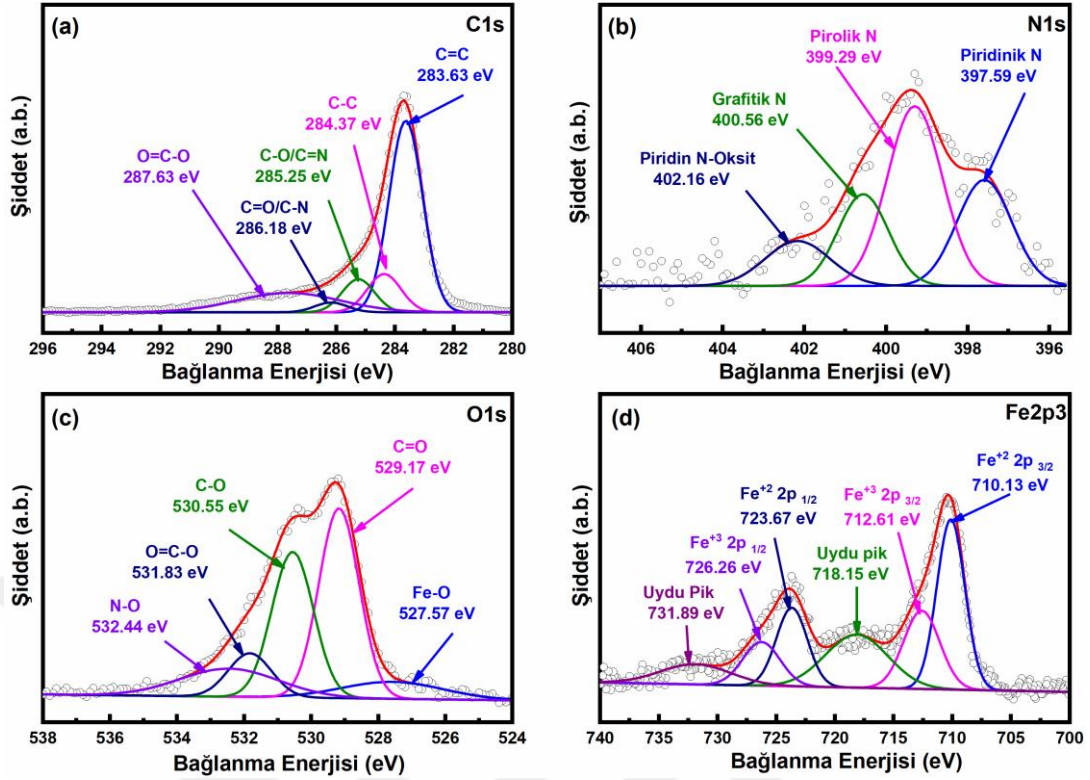
Şekil 4.16. Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin XPS spektrumlarından elde edilen C1s, N1s, O1s, Si2p, Fe2p3 ve Fe3p temel piklerin bağlanma enerjileri

Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin spektrumlarının detaylı pik çözümlemeleri Peak Fit programı desteği ile Gaussian eğrilerine uyarlanmış ve temel hat çizgilerinin belirlenmesi için ise Shirley metodu kullanılarak C, N ve O'nun oluşturduğu fonksiyonel gruplar belirlenmiştir (Şekil 4.17- 4.18). Si-N-GN'nin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu (Şekil 4.17.a), beklendiği gibi çoğunlukla sp^2 karbon atomlarından oluşan C=C, C-C, CO=C/N, C=O/C-N ve O=C-O kısımlarından oluştuğu ve 283,22 eV'de ek bir Si-C piki gösterdiği belirlenmiştir (Antoniazzi vd. 2020). Şekil 4.17d'de Si2p XPS spektrumu, Si-C, Si-N ve Si-O'ya karşılık gelen 101,35 eV, 102,97 eV ve 103,55 eV olmak üzere üç pike iyi bir şekilde karşılık gelmektedir (Guo vd. 2019; Lv vd. 2014). Si-O grubu 531,37 eV'de O1s spektrumunda da ortaya çıkmıştır (Şekil 4.17.c). N1s spektrumu piridinik N, pirolük N, grafitik N ve piridin N-oksit olmak üzere dört pike ayrılmıştır (Şekil 4.17.b). Ek olarak, grafitik-N, 401.02 eV'de SiN_1C_3 grubu olarak Si-N bağı ile örtüşmüş olarak gözlenmiş ve Si-GrN olarak adlandırılmıştır (Sungur vd. 2023).



Şekil 4.17. Si-N-GN'nin XPS (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s ve (d) Si2p spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri

Fe-N-GN numunesinin spektrumları detaylı pik çözümlemeleri Peak Fit programı desteği ile Gaussian eğrilerine uyarlanmış ve temel hat çizgilerinin belirlenmesi için ise Shirley metodu kullanılarak karbon, azot, oksijenin ve Fe2p³ oluşturduğu fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Fe-N-GN'nin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu (Şekil 4.18.a), beklendiği gibi Si-N-GN ile benzer çoğunlukla sp² karbon atomlarından oluşan C=C, C-C, CO=C/N, C=O/C-N ve O=C-O gibi dört temel pikler gözlenmiştir. Ancak Si-N-GN'den farklı olarak 283,96 eV'deki sp² karbon atomlarını gösteren temel pik 283,63 eV değerine kaymıştır. N1s spektrumları incelendiğinde N-GN'den gelen benzer azot içerikli gruplar burada da elde edilmiştir (Şekil 4.18. b). O1s spektrum verilerinde ise N-GN'ye benzer şekilde C=O, C-O, O=C-O ve N-O pikleri elde edilmişken, Si-N-GN'den farklı olarak N-O (532,44 eV) ve Fe-O (527,57 eV) pikleri görüşmüştür (Kang vd. 2018). O1s spektrumlarından gözlenen bu pikler bizlere Fe₂O₃ ve/veya Fe₃O₄ kristal yapılarının varlığını açıklayıcı niteliktedir (Şekil 4.18. c). Fe-N-GN örneğinin yüksek çözünürlüklü Fe2p³ spektrumunda (Şekil 4.18. d) gözlenen pikler Fe⁺² ve Fe⁺³ spin orbital geçiş türlerini göstermektedir.

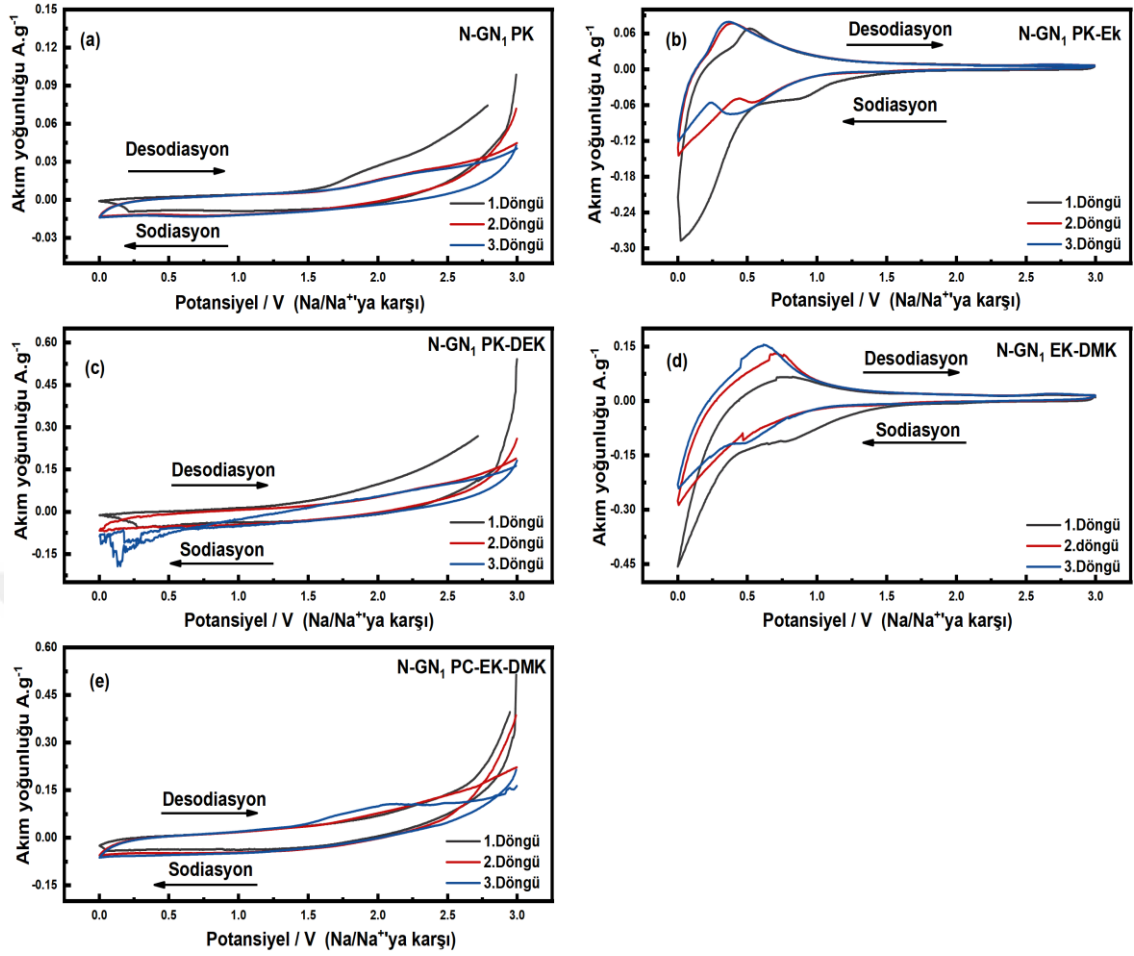


Şekil 4.18. Fe-N-GN'nin XPS (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s ve (d) Fe2p3 spektrumlarının Gaussian eşitliği ile belirlenmiş muhtemel bağlanma türleri ve enerjileri

4.2. N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin Elektrokimyasal Karakterizasyonları

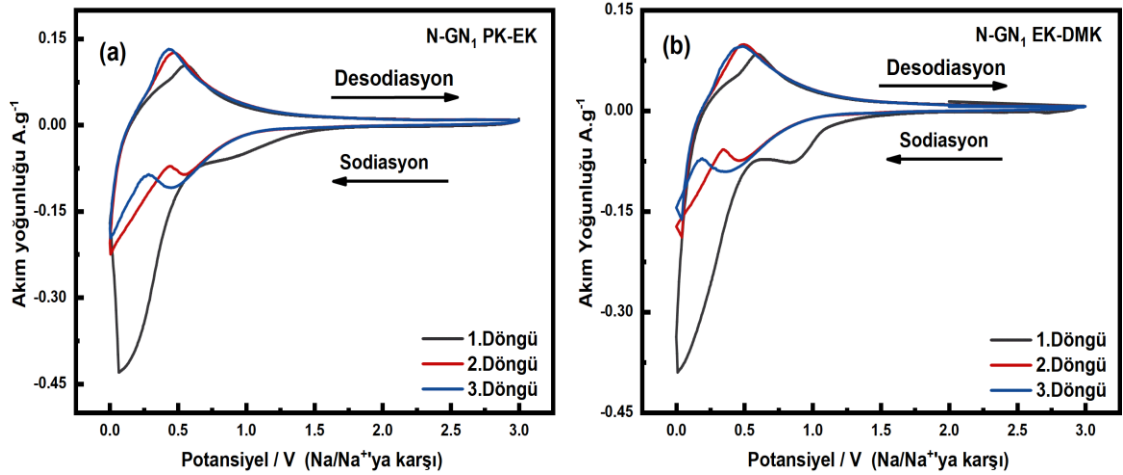
4.2.1. N-GN anotların döngüsel voltamogramları

N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃, Si-N-GN ve Fe-N-GN elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları çalışmalarında öncelikle yarı hücrede belirlenen elektrolit kombinasyonları ve farklı bağlayıcılar varlığında döngüsel voltametri testleri gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, Dr. Blade yöntemiyle hazırlanan elektrotlar vakum fırınında 80°C'de bir gece kurutulmuş ve ardından 15 mm çapında dairesel olarak kesilmiş, N-GN (N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃, Si-N-GN ve Fe-N-GN) elektrotların çalışma elektrotu (WE), Na metalin karşıt (CE) ve referans elektrot (RE) olarak kullanıldığı CR-2032 tipi yarı hücreler hazırlanmıştır. Hücrelerde elektrolit olarak PK, PK-EK, PK-EK-DMK, PK-DEK ve EK-DMK olmak üzere farklı çözücü sisteminde 1.0 M NaClO₄ tuzu ve %5 FEK (floroetilenkarbonat) içeren beş farklı elektrolitte yarı hücreler hazırlanmış ve 0,5 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında 0,0-3,0 V (Na/Na⁺'ya karşı) potansiyel aralığında döngüsel voltamogramları elde edilmiştir. Tüm yarı hücreler Glove-box içinde hazırlanmıştır. Elektrolitlerde kullanılan FEK stabilizatör olarak çözeltilere eklenmiştir. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.19- 4.25'te sunulmuştur.



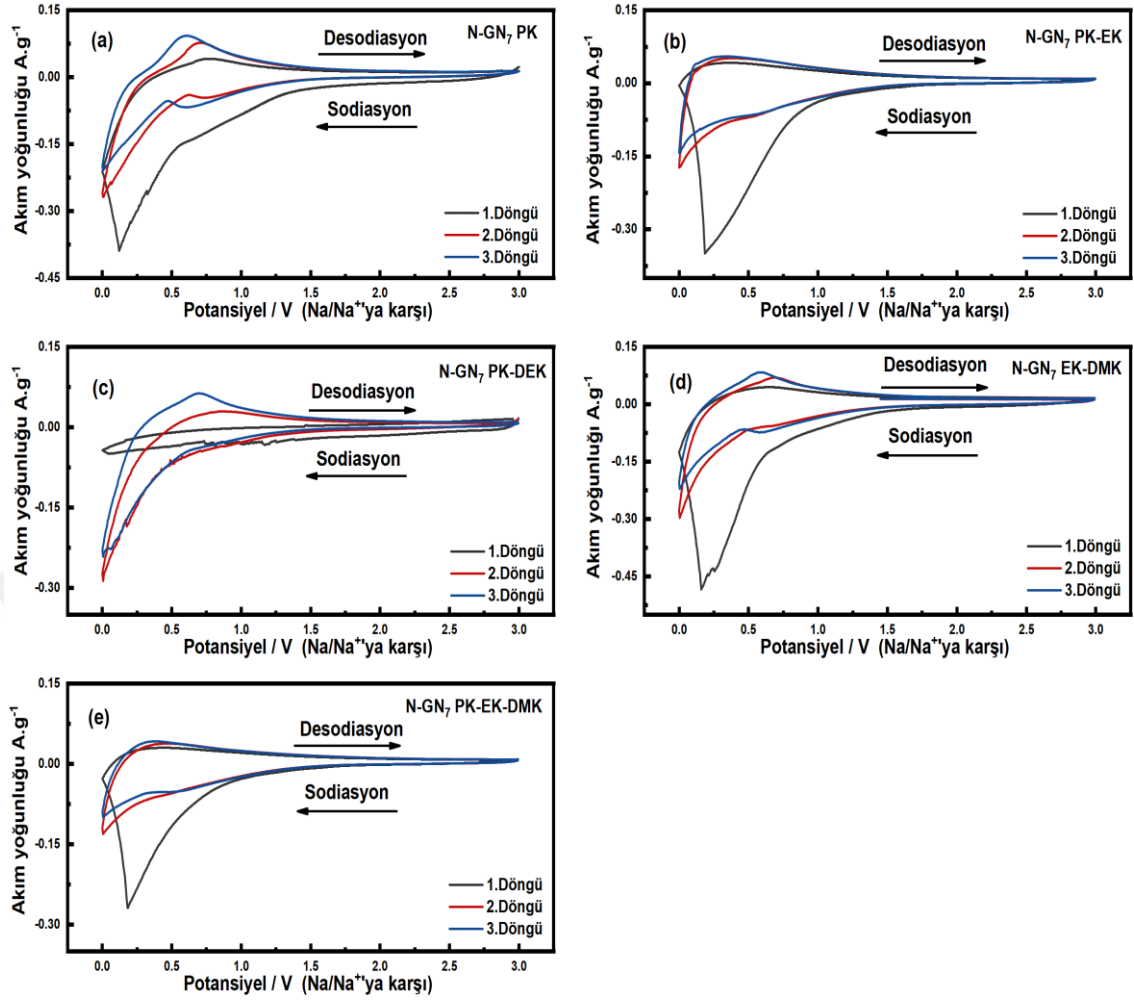
Şekil 4.19. N-GN₁ PVdF bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren (a) PK, (b) PK-EK, (c) PK-DEK, (d) EK-DMK ve (e) PK-EK-DMK elektrolitlerinde, 0,5 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramları

Şekil 4.19 incelendiğinde, N-GN₁ örneklerinin sahip olduğu özellikleri sayesinde, tüm elektrolit ortamlarında 0,0V – 3,0 V potansiyel aralığında kapasitif davranış sergiledikleri görülmektedir. N-GN₁ anot elektrotların, özellikle PK-EK ve EK-DMK (Şekil 4.19. a, d) elektrolitlerinde, 0,5- 10 V potansiyel aralığında 2. ve 3. döngülerdeki tersinir ve daha belirgin indirgenme-yükseltgenme pikleri öne çıkmaktadır. Başlangıç döngülerinde ise katodik yönde gözlenen tersinmez tepe noktaları, döngü sonunda ‘Katı Elektrolit Arayüzey’ (KEY) tabakasının oluşumuna bağlanabilir. Genel olarak, katodik ve anodik yönlerde N-GN₁’in 0,5 V- 1.0 V aralığında hem kapasitatif hem de Faradaik olarak kapasiteye katkıda bulundukları söylenebilir. Şekil 4.19a, c ve e’de KEY oluşumunun gözlenmemesi muhtemelen kullanılan çözücü sistemi ile Na⁺ arasındaki solvasyon enerjileri ve PVdF bağlayıcı arasındaki etkileşimlerin bir sonucudur.



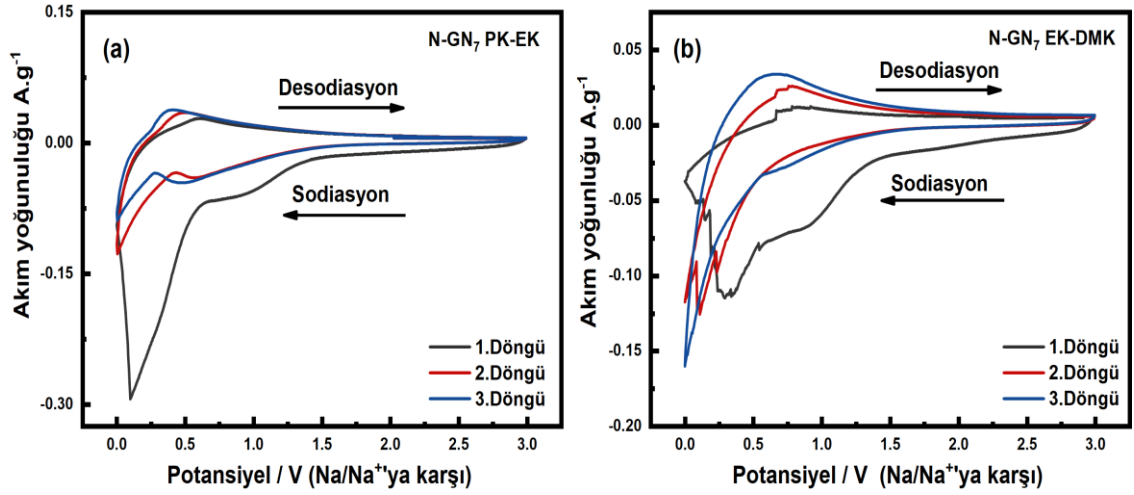
Şekil 4.20. N-GN₁ Na-KMS bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren (a) PK-EK ve (b) EK-DMK elektrolitlerinde, 0,5 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramları

N-GN₁ elektrotların PK-EK ve EK-DMK çözücü sisteminde bağlayıcı etkisinin incelenmesi için Na-KMS (Sodyumkarboksimetilselüloz) bağlayıcı ile elektrotları hazırlanmış ve yarı hücrelerde aynı koşullarda hazırlanıp döngüsel voltamogramları incelenmiştir (Şekil 4.20a, b). Na-KMS bağlayıcısının sadece PK-EK ve EK-DMK elektrolit sistemlerinde çalışılmasının nedeni ise döngüsel voltamogramalarda tersinirlik vermesi ve ek olarak ilerleyen çalışmalarda açıklanacak olan bu elektrolitlerde daha yüksek spesifik kapasite vermelerinden kaynaklanmaktadır. Na-KMS bağlayıcının da etkisiyle, tüm elektrolit ortamlarında 0,0 V– 3,0 V potansiyel aralığında PVdF (Polivinilidendiflorür) bağlayıcılı ve benzer elektrolitlerde olduğu tersinir davranış sergiledikleri görülmektedir. Ayrıca, 0,5 V- 1,0 V potansiyel aralığında 2. ve 3. döngülerdeki tersinir indirgenme-yükseltgenme pikleri öne çıkmaktadır. İlk döngülerde ise katodik yönde görülen tersinmez tepe noktaları döngü sonunda KEY filminin oluşmasından kaynaklanabilir.



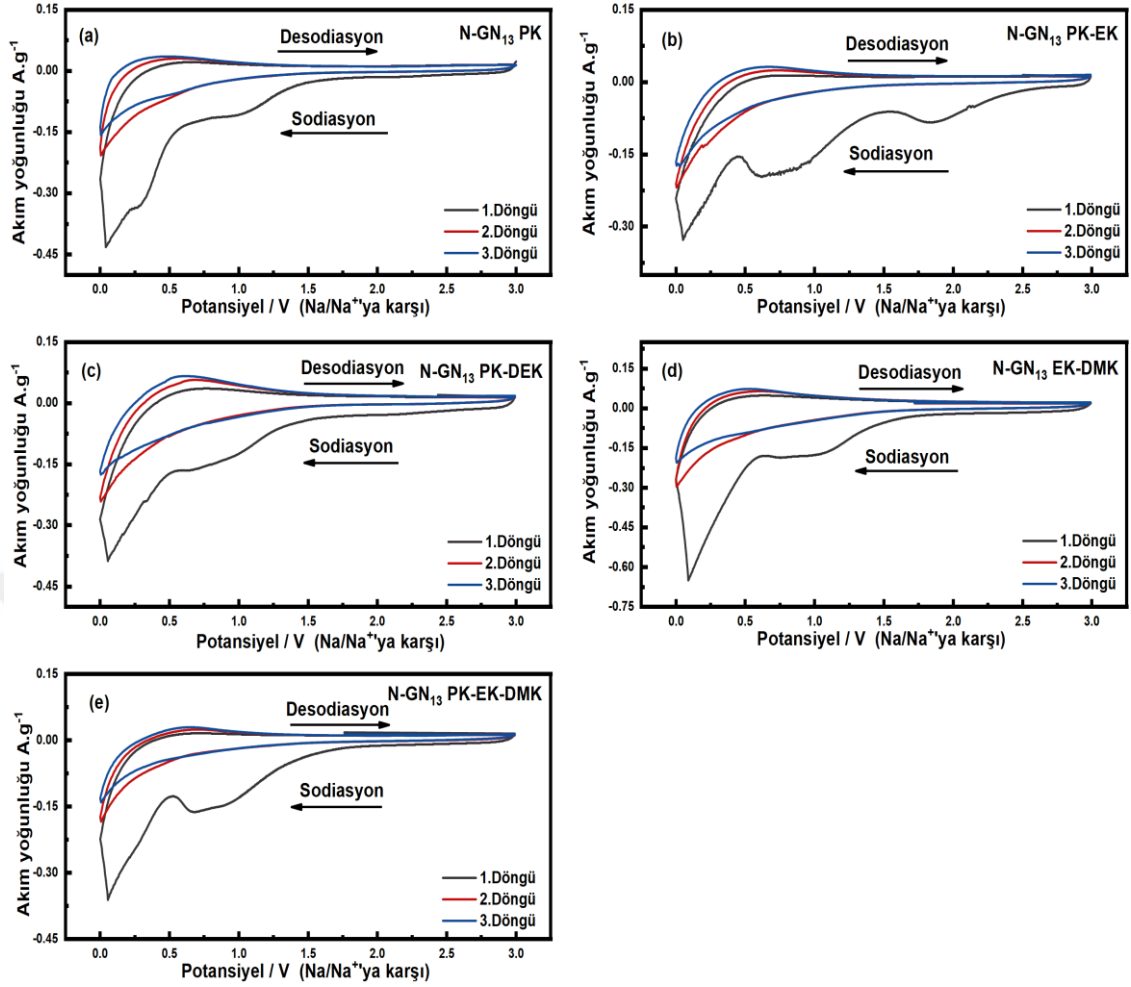
Şekil 4.21. N-GN₇ PVDF bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren (a) PK, (b) PK-EK (c) PK-DEK, (d) EK-DMK ve (e) PK-EK-DMK elektrolitlerinde, 0,5 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramları

Şekil 4.21'e bakıldığında, N-GN₇ anot elektrotların PK, PK-DEK ve EK-DMK elektrolitler varlığında çalışılan yarı hücrelerin birbirlerine yakın kapasitif davranış sergilediği görülmektedir. Bu elektrolitler varlığında hazırlanmış yarı hücrelerin 0,5 V-1,0 V aralığındaki 2. ve 3. döngülerdeki tersinir indirgenme-yükseltgenme pikleri, grafene katkılanmış N'lerden kaynaklanmaktadır. İlk döngülerde görülen tersinmez tepe noktaları ise, KEY tabakasının oluşumuna bağlanabilir. N-GN₇ örneklerinde, 0,0 – 3,0 V potansiyel aralığında kapasitif davranış sergilediği görülmektedir. Genel olarak, katodik ve anodik yönlerde N-GN₇'nin 0,5 V- 1,0 V aralığında hem kapasitatif hem de Faradayik olarak tüm kapasitesini şarj/deşarj ettiği söylenebilir. Ayrıca, 0,0- 3,0 V aralığında katodik ve anodik yönlerde sergilediği daha geniş voltamogram ile çalışılan sistemler için uygun olduğu görülmektedir.



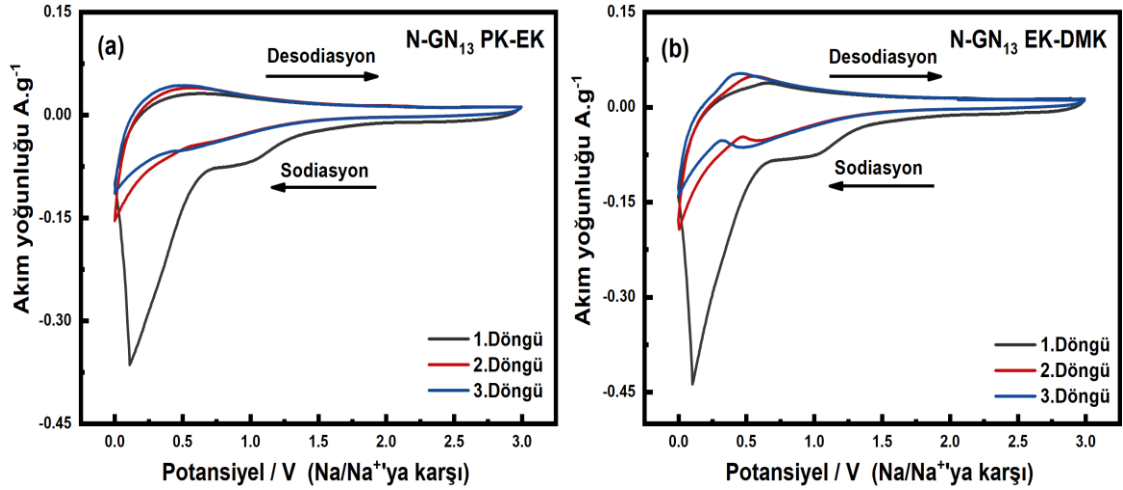
Şekil 4.22. N-GN₇ Na-KMS bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren (a) PK-EK ve (b) EK-DMK elektrolitlerinde, 0,5 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramları

Şekil 4.22’de N-GN₇’nin Na-KMS ile hazırlanan anotlarda iki farklı elektrolitte (PK-EK ve EK-DMK) PVdF’dekilerden farklı davranış sergilediği görülmektedir. Hazırlanan yarı hücrelerin PK-EK elektrolit varlığında, 0,5 V- 1,0 V aralığında 2. ve 3. döngülerde 0,45 V -0,55 V arasında görülen pikler EK-DMK’nin 3. döngüsünde 0,6 V’a doğru kaymıştır. Na-KMS ve elektrolitlerin döngüsel voltamogramlarında N-GN₇’ye etki ettiği elde edilen veriler ışığında açıkça görülmüştür.



Şekil 4.23. N-GN₁₃ PVDF bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren (a) PK, (b) PK-EK, (c) PK-DEK, (d) EK-DMK ve (e) PK-EK-DMK elektrolitlerinde, 0,5 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramları

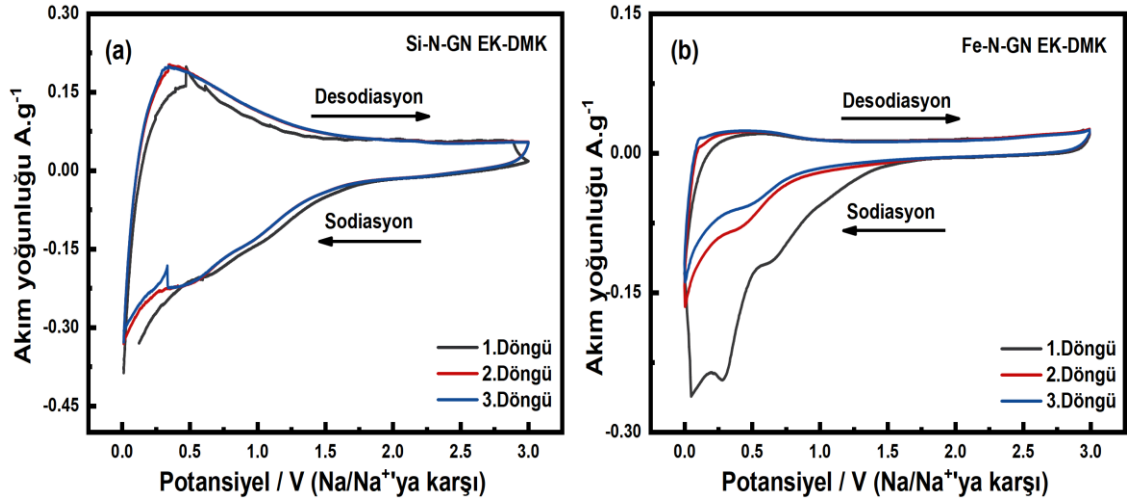
Şekil 4.23'te N-GN₁₃ anotların N-GN₁ ve N-GN₇'de olduğu gibi benzer elektrolitlerde birbirlerinden farklı davranışlar sergilediği görülmektedir. Hazırlanan yarı hücrelerin bu elektrolitler varlığında, 0,5 V- 1,0 V aralığında ilk döngülerdeki tersinmez indirgenme pikleri azot katkılı grafenlerin pH13'e modifiye edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, ilk döngülerde oluşan bu tersinmez pikler KEY tabakalarının oluşumuna bağlanabilir. Elde edilen veriler ışığında tüm elektrolitlerin ilk döngülerinde hepsinde benzer olarak yaklaşık 1,0 V'ta pikler verirken, N-GN₁₃-PK'de ~0,4 V'ta, N-GN₁₃-PK-EK'de ~ 2,0 V'ta ekstra pikler görülmüştür. N-GN'lerin pH13'e modifiye edilmesiyle, bu örneklerin yüzey alanı ve gözenekliliğindeki artış sayesinde, 0,0 V – 3,0 V'de 0,5 mV.s⁻¹ tarama hızında kapasitif davranış göstermektedir.



Şekil 4.24. N-GN₁₃ Na-KMS bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren (a) PK-EK ve (b) EK-DMK elektrolitlerinde, 0,5 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramları

Şekil 4.24' te N-GN₁₃ Na-KMS ile hazırlanan anotların PK-EK ve EK-DMK elektrolitlerde kapasitif davranış sergilediği görülmektedir. Hazırlanan yarı hücrelerin EK-DMK elektrolitler varlığında, 0,5 V- 1,0 V aralığında 2. ve 3. döngülerdeki tersinir indirgenme-yükseltgenme pikleri görülmüştür. N-GN₁₃-PK'nin ise Şekil 4.23a'da görülen PVdF bağlayıcı ile hazırlanan N-GN₁₃-PK ile neredeyse benzer davranış sergilediği gözlemlenmiştir.

Döngüsel voltamogramlar ve elde edilen spesifik kapasite değerleri ışığında Si-N-GN ve Fe-N-GN için sonuçlar Şekil 4.25'te verilmiştir. Si-N-GN ve Fe-N-GN anotların PVdF bağlayıcı ve EK-DMK (1.0 M NaClO₄ tuzu +%5 FEK içeren) elektrolit varlığında yarı hücreleri hazırlanmıştır. Şekil 4.25a'da Si-N-GN'nin ilk döngüsünde ~1,25 V ve ~0,6 V'ta görülen pikler sonraki 2. ve 3. döngülerde ~0,1 V ve ~0,5 V'a kayarak tersinir bir davranış sergilemiştir. Fe-N-GN'de ise ilk döngüde ~0,45 V ve ~0,75 V'ta iki ayrı pik gözlenmiştir (Şekil 4.25b). KEY tabakasının oluşumundan sonra 0,45 V'ta görülen pik 2. ve 3. döngülerde kaybolurken, 0,75 V'ta görülen pik 0,5 – 0,6 V'lara kaymıştır (2. ve 3. döngü).



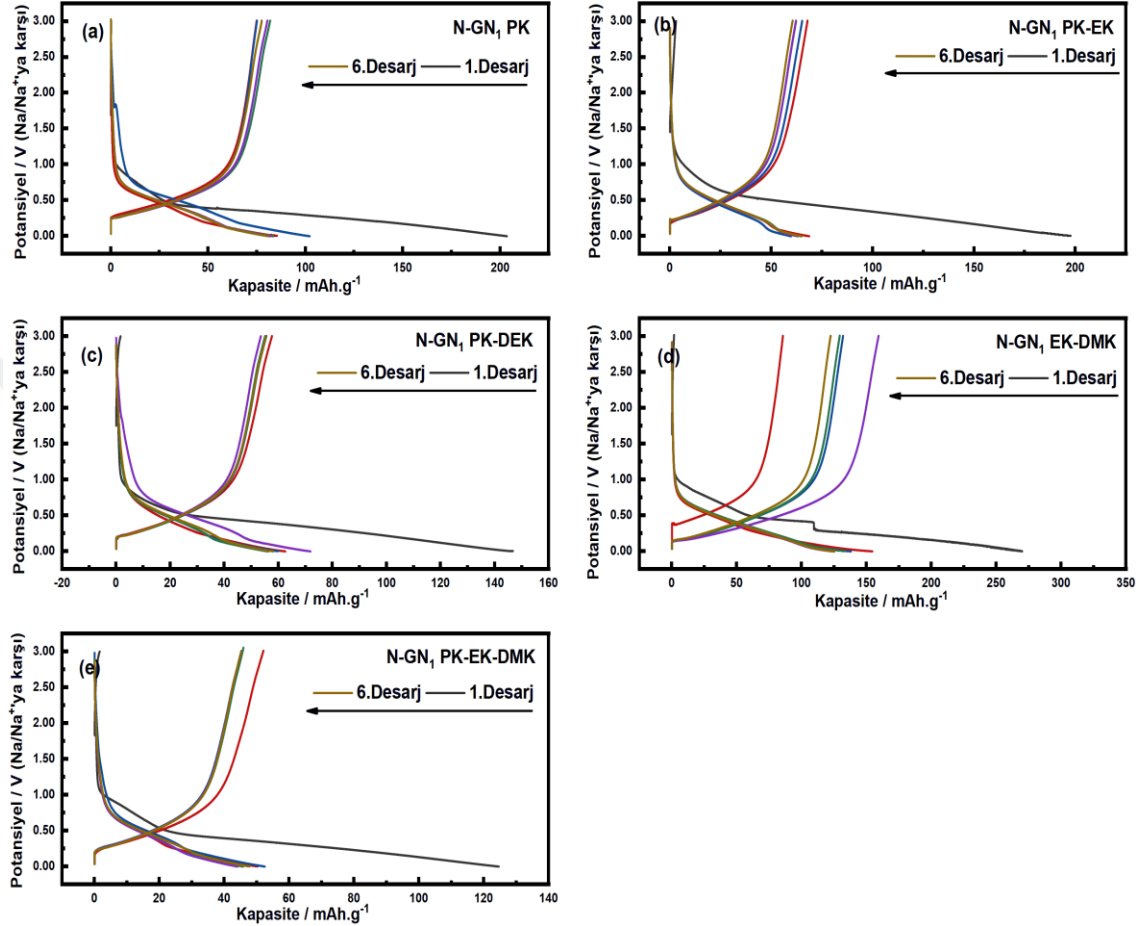
Şekil 4.25. (a) Si-N-GN ve (b) Fe-N-GN'nin PVdF bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren EK-DMK elektrolitinde, 0,5 mV.s⁻¹ potansiyel tarama hızında elde edilen döngüsel voltamogramları

4.2.2. N-GN anotların galvanostatik şarj/deşarj testleri

N-GN'lerin (N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃, Si-N-GN ve Fe-N-GN) galvanostatik şarj/deşarj çevrimleri 0,01 V – 3,0 V (Na/Na⁺ya karşı) potansiyel aralığında değerlendirilmiştir. Galvanostatik şarj/deşarj ölçümlerinde, çalışma elektrotu olarak hazırlanan N-GN elektrot, ayırıcı olarak cam membran filtre, bağlayıcı olarak PVdF ve Na-CMC, karşıt elektrot olarak metalik sodyum (Na) ve tuz olarak NaClO₄, çözücü olarak ise, PK, EK, DEK, DMK kullanılıp ve bunların tekli, ikili, üçlü kombinasyonları Ar ile doldurulmuş Glove-Box'da (H₂O, O₂ < 0,5 ppm) hücreleri hazırlanmış ve 0,01 V – 3,0 V (Na/Na⁺ya karşı) potansiyel aralığında ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yarı hücrelere ait 1. ve 6. çevrim potansiyel-spesifik kapasite grafikleri karşılaştırma amacı ile aşağıdaki şekillerde sunulmuştur. Elde edilen kapasiteler doğrultusunda galvanostatik şarj/deşarj çalışmalarına N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃ için Na-KMS bağlayıcılarda PK-EK ve EK-DMK elektrolit (1.0 M NaClO₄ tuzu + %5 FEK) içeren yarı hücrelerin çalışılması planlanırken, Si-N-GN ve Fe-N-GN içinse PVdF bağlayıcı içeren elektrotların EK-DMK elektrolitler varlığında yarı hücrelerinin çalışılması kararlaştırılmıştır. Yine bu verilerden elde sonuçlar ışığında en yüksek kapasite gösteren elektrotların ilerleyen bölümlerde (Bölüm 4.2.3 - 4.2.5) ileri elektrokimyasal karakterizasyonları yapıp değerlendirilmiştir.

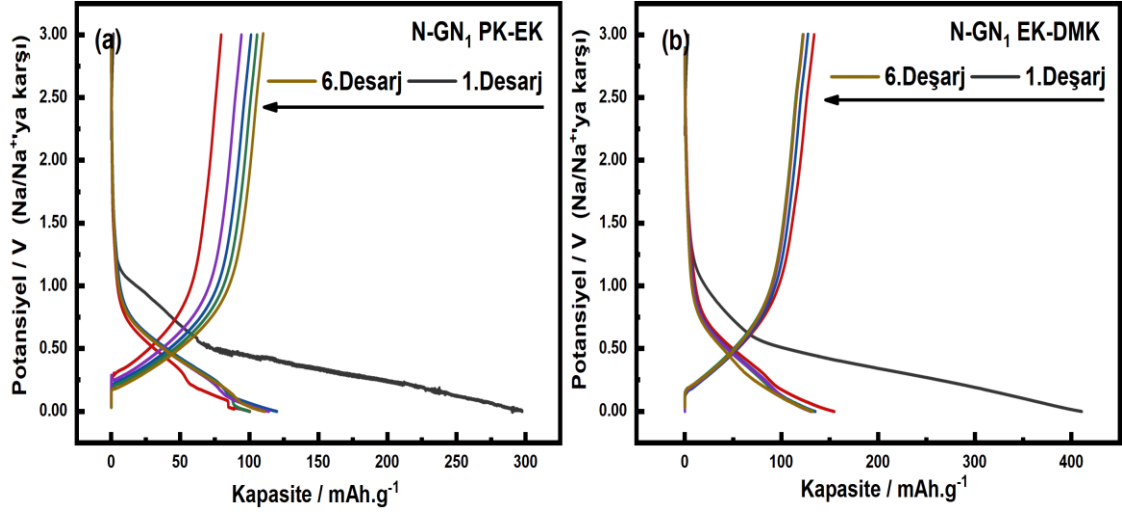
Şekillerde gösterilen şarj-deşarj eğrileri yapısal değişimlere sebep olan sodyum iyonlarının yerleşme ve çıkarılma porosesidir. Kapasite- potansiyel grafikleri ile yarı hücrelerin tersinir durumları incelenmiştir. 6 çevrim boyunca 0,1 A.g⁻¹ 'da N-GN₁ anotların PK, PK-EK, PK-EK-DMK, PK-DEK ve EK-DMK beş farklı elektrolit varlığında, elektrokimyasal çevrim aşamasında Na⁺ iyonlarının interkalasyon-deinterkalasyonuna karşılık gelen 0,01-3,0 V arasında düzgün bir eğim sergilemişlerdir. N-GN₁ anotların 1,0 M NaClO₄ içeren PK, PK-EK, PK-DEK, EK-DMK ve PK-EK-DMK elektrolitleri ve PVdF bağlayıcıda ilkdeşarj kapasiteleri sırasıyla, 203 mAh.g⁻¹, 198 mAh.g⁻¹, 146 mAh.g⁻¹, 270 mAh.g⁻¹ ve 124 mAh.g⁻¹ olarak bulunmuştur. PVdF bağlayıcı ile hazırlanan N-GN₁ anotun EK-DMK elektrolitte en yüksek kapasiteyi verdiği görülmüştür. İlk çevrimde 270 mAh.g⁻¹ tersinmez kapasite sergilediği, 2. çevrimden

itibaren 150 mAh.g^{-1} 'lara kadar düşerek kapasitesinin yaklaşık %45'sini kaybettiği görülmektedir. Bu durum N-GN₁ anot yüzeyinde şarj sırasında istenmeyen kalın KEY tabakasının oluştuğunu göstermektedir. Kalın KEY tabakası, elektrolitin tükenmesine ve şarj/deşarj sırasında istenmeyen ürünler oluşumuna, sonuç olarak da sonraki döngülerde büyük kapasite kayıplarına neden olmaktadır.



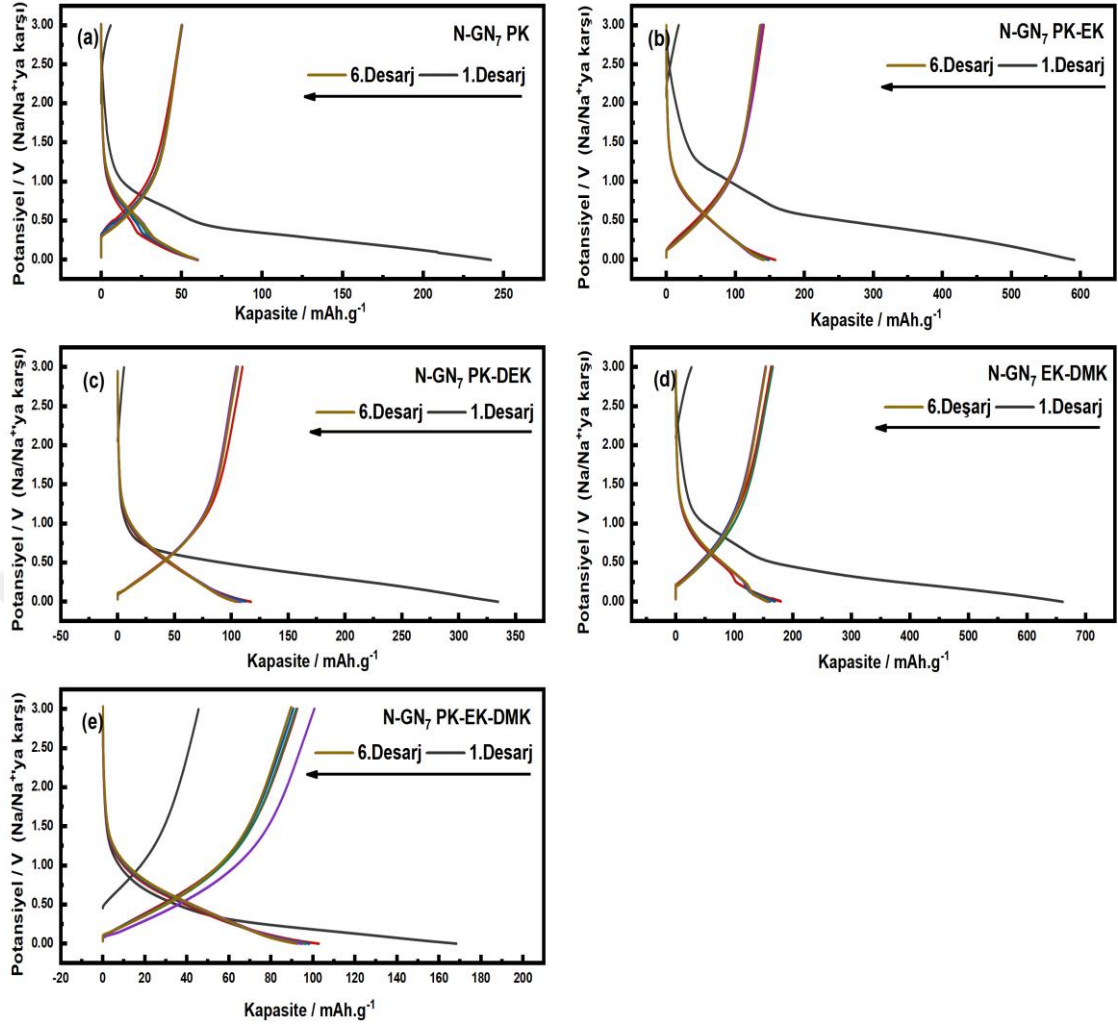
Şekil 4.26. N-GN₁ PVdF bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren (a) PK, (b) PK-EK, (c) PK-DEK, (d) EK-DMK ve (e) PK-EK-DMK elektrolitlerinde, 0,01 V – 3,0 V (Na/Na⁺'ya karşı) potansiyel aralığında ve 0,1 A.g⁻¹'de galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.

Bağlayıcı etkisini incelemek amacıyla N-GN₁ anotun Na-KMS varlığında elektrotu hazırlanarak PK-EK ve EK-DMK elektrolitleri ile yarı hücreleri kurulmuş ve galvanostatik şarj/deşarj çevrimleri incelenmiştir. Bu çalışmada EK-DMK elektrolit varlığında hazırlanan N-GN₁ yarı hücresinin PK-EK'ye göre yüksek sonuç verdiği belirlenmiştir (Şekil 4.27 a,b). İlk çevrimde 409 mAh.g^{-1} tersinmez kapasite aldığı ve 2. çevrimden itibaren 154 mAh.g^{-1} 'lara kadar düşerek kapasitesinin yaklaşık %63'ünü kaybettiği görülmektedir (Şekil 4.27b N-GN₁ EK-DMK). Ek olarak bu iki hücrenin PVdF bağlayıcı ile hazırlanan numunelerinin aynı elektrolitlere göre kapasite artışı gösterirken, kapasite koruma adına ise Na-KMS'lerde azalma eğilimi göstermiştir.



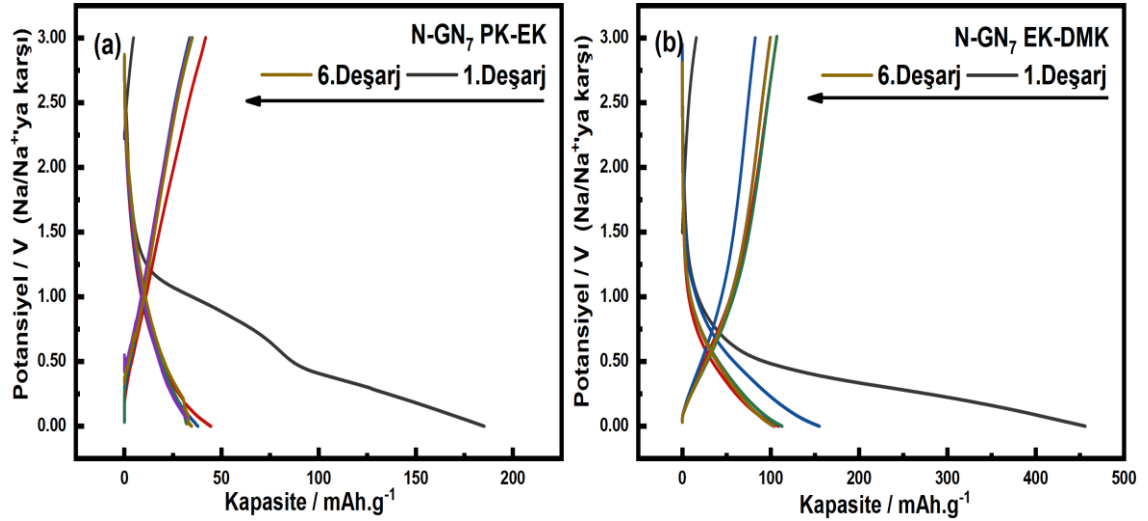
Şekil 4.27. N-GN₁ Na-KMS bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren (a) PK-EK ve (b) EK-DMK elektrolitlerinde, 0,01 V – 3,0 V potansiyel aralığında (Na/Na⁺’ya karşı) ve 0,1 A.g⁻¹’de galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.

N-GN₇ anotun kapasite- potansiyel grafikleri ile yarı hücrelerin tersinir durumları incelendi. 6 çevrim boyunca 0,1 A.g⁻¹’da N-GN₇ anotların PK, PK-EK, PK-EK-DMK, PK-DEK ve EK-DMK beş farklı elektrolit varlığında, elektrokimyasal çevrim aşamasında Na⁺ iyonlarının interkalasyon-deinterkalasyonuna karşılık gelen 0,01-3,0 V arasında düzgün bir eğim sergilemişlerdir (Şekil 4.28). N-GN₇ anotların 1,0 M NaClO₄ içeren PK, PK-EK, PK-DEK, EK-DMK ve PK-EK-DMK elektrolitlerin PVdF bağlayıcıda ilkdeşarj kapasiteleri sırasıyla, 241 mAh.g⁻¹, 593 mAh.g⁻¹, 336 mAh.g⁻¹, 658 mAh.g⁻¹ ve 168 mAh.g⁻¹ olarak bulunmuştur. PVdF bağlayıcı ile hazırlanan N-GN₇ anotun N-GN₁’de olduğu gibi EK-DMK elektrolitte en yüksek kapasiteyi verdiği görülmüştür. İlk çevrimde 658 mAhg⁻¹ tersinmez kapasite aldığı ve 2. çevrimden itibaren 180 mAh.g⁻¹’lara kadar düşerek kapasitesinin yaklaşık %72’sini kaybettiği görülmektedir. Bu durum N-GN₇ anot yüzeyinde, şarj sırasında istenmeyen kalın ve yüksek düzeyde KEY tabakasının oluştuğunu göstermektedir. N-GN₇’de oluşan kalın KEY tabakası N-GN₁’e göre daha yüksek olduğu anlaşılmakta ve bu yüzden kapasite kaybını daha da arttırdığı düşünülmektedir.



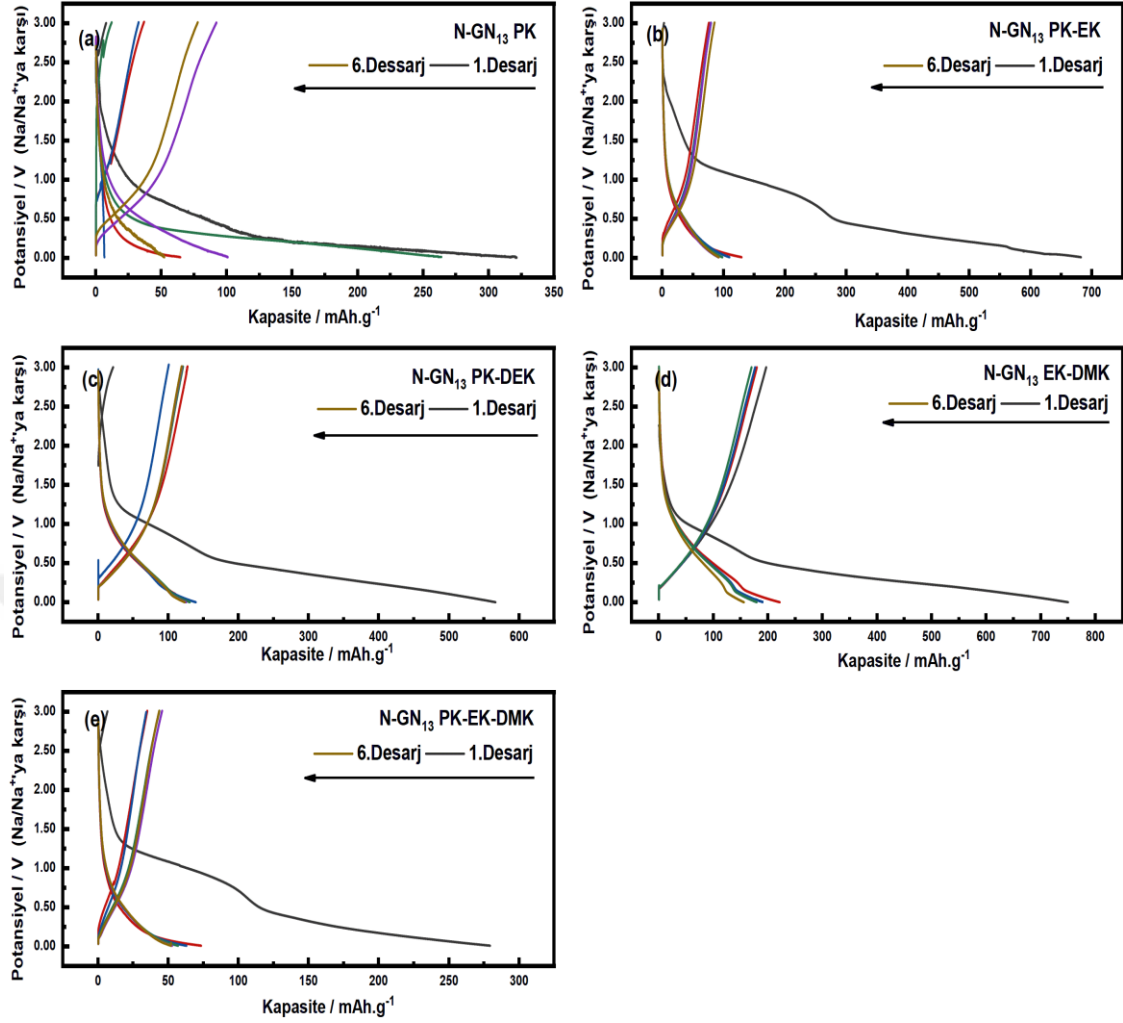
Şekil 4.28. N-GN₇ PVdF bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren (a) PK (b) PK-EK, (c) PK-DEK, (d) EK-DMK ve (e) PK-EK-DMK elektrolitlerinde, 0,01 V – 3,0 V potansiyel aralığında (Na/Na⁺'ya karşı) ve 0,1 A.g⁻¹ 'de galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.

Bağlayıcı etkisini incelemek amacıyla N-GN₇ anotun Na-KMS varlığında elektrotu hazırlanıp PK-EK ve EK-DMK elektrolitlerinde yarı hücreleri oluşturulup galvanostatik şarj/deşarj döğüleri incelenmiştir. Bu çalışmada N-GN₁'de olduğu gibi EK-DMK elektrolit varlığında hazırlanan N-GN₇ yarı hücresinin PK-EK'ye göre yüksek sonuç verdiği görülmüştür (Şekil 4.29 a,b). İlk döngüde 456 mAh.g⁻¹ tersinmez kapasite aldığı ve 2. döngüden itibaren 114 mAh.g⁻¹'lara kadar düşerek kapasitesinin yaklaşık %75'ini kaybettiği görülmektedir (Şekil 4.29b N-GN₇ EK-DMK). Ek olarak bu iki hücrenin PVdF bağlayıcı ile hazırlanan numunelerin aynı elektrolitlerle yüksek kapasite davranışı gösterirken, kapasitesini koruma adına ise Na-KMS'lerde benzer davranış göstermiştir.



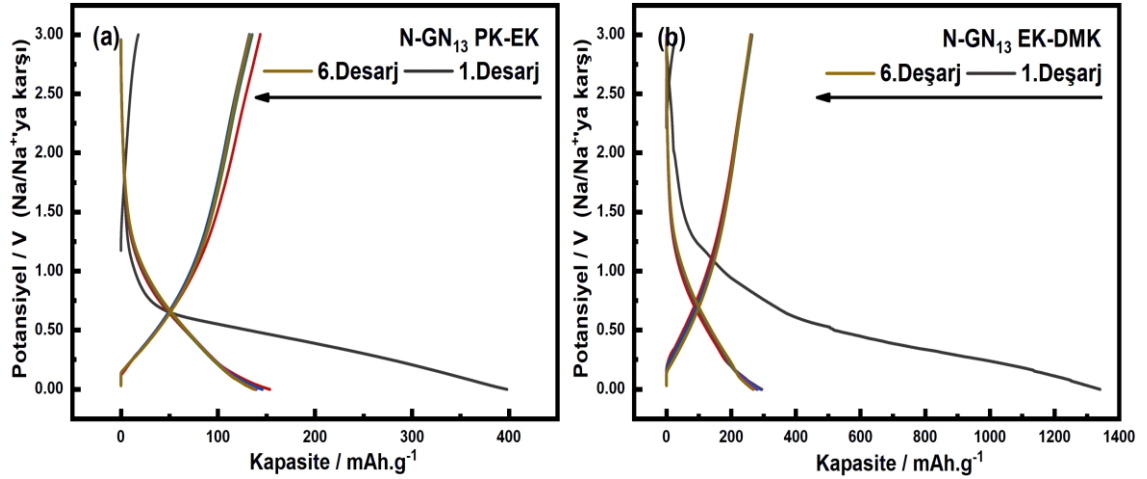
Şekil 4.29. N-GN₇ Na-KMS bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren (a) PK-EK ve (b) EK-DMK elektrolitlerinde, 0,01 V – 3,0 V potansiyel aralığında (Na/Na⁺’ya karşı) ve 0,1 A.g⁻¹’de galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.

Şekil 4.30’da N-GN₁₃ anotların kapasite-potansiyel grafikleri yarı hücrelerde tersinir durumları incelenmiştir. Bu çalışmada, N-GN₁ ve N-GN₇ örneklerde olduğu gibi beş farklı elektrolit kombinasyonları varlığında elektrokimyasal davranışlar incelenmiştir. N-GN’nin pH 13’e modifiye edilmesiyle malzemenin yüzey alanı ve gözenekliliğinde artış gözlenmesiyle (fizikokimyasal karakterizasyon verileriyle uyumlu olarak), N-GN₁ ve N-GN₇’e göre kapasitelerinde artış görülmüştür. N-GN₁₃ anotların 1,0 M NaClO₄ içeren PK, PK-EK, PK-DEK, EK-DMK ve PK-EK-DMK elektrolitlerin PVdF bağlayıcıda ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla, 322 mAh.g⁻¹, 681 mAh.g⁻¹, 566 mAh.g⁻¹, 752 mAh.g⁻¹ ve 279 mAh.g⁻¹ olarak bulunmuştur. PVdF bağlayıcı ile hazırlanan N-GN₁₃ anotun N-GN₁ ve N-GN₇’de olduğu gibi EK-DMK elektrolitte en yüksek kapasiteyi verdiği görülmüştür. Şekil 4.30d’de ilk çevrimde 752 mAh.g⁻¹ tersinmez kapasite aldığı ve 2. çevrimden itibaren 222 mAh.g⁻¹’lara kadar düşerek kapasitesinin yaklaşık %71’ini kaybettiği görülmektedir. Bu kayıp, N-GN₁ ve N-GN₇’lerde olduğu gibi şarj sırasında istenmeyen kalın KEY tabakasından kaynaklanmaktadır.



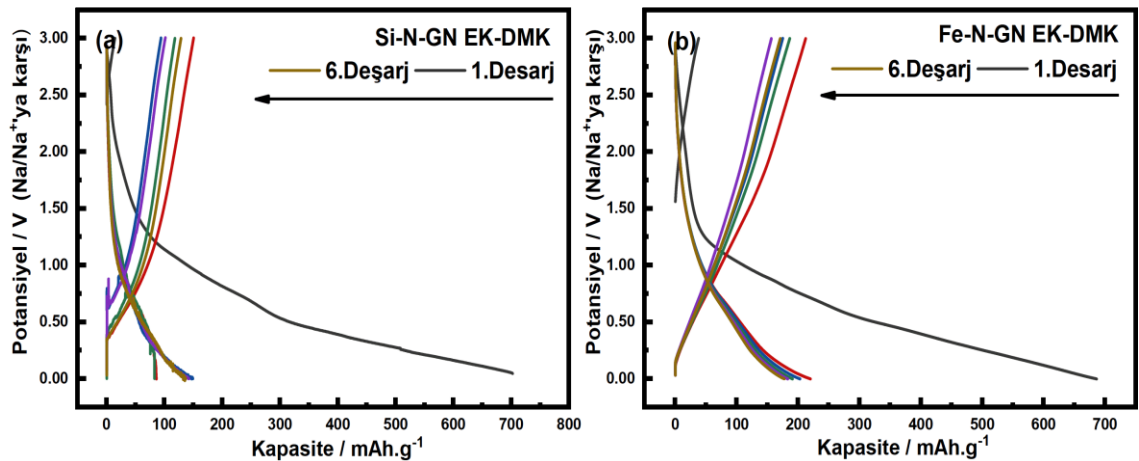
Şekil 4.30. N-GN₁₃ PVDF bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren (a) PK, (b) PK-EK, (c) PK-DEK, (d) EK-DMK ve (e) PK-EK-DMK elektrolitlerinde, 0,01 V – 3,0 V potansiyel aralığında (Na/Na⁺’ya karşı) ve 0,1 A.g⁻¹’de galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.

Bağlayıcı etkisini incelemek amacıyla N-GN₁₃ anotun Na-KMS varlığında elektrotu hazırlanıp PK-EK ve EK-DMK elektrolitlerinde yarı hücreleri oluşturulup galvanostatik şarj/deşarj döngüleri incelenmiştir. Bu çalışmada N-GN₁ ve N-GN₇’de olduğu gibi EK-DMK elektrolit varlığında hazırlanan N-GN₁₃ yarı hücresinin PK-EK’ye göre yüksek kapasite sergilediği görülmüştür (Şekil 4.31 a,b). İlk döngüde 1348 mAh.g⁻¹ tersinmez kapasite elde edilirken ve 2. döngüden itibaren 303 mAh.g⁻¹’lara kadar düşerek kapasitesinin yaklaşık %78’sini kaybettiği görülmektedir (Şekil 4.31b N-GN₁₃ EK-DMK). Ek olarak bu iki hücrenin, PVdF bağlayıcı ile hazırlanan numunelere göre aynı elektrolitlerle yüksek kapasite davranışı gösterirken, kapasitesini koruma adına ise benzer Na-KMS’lerde azalan eğilimler görülmüştür.



Şekil 4.31. N-GN₁₃ Na-KMS bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren (a) PK-EK ve (b) EK-DMK elektrolitlerinde, 0,01 V – 3,0 V potansiyel aralığında (Na/Na⁺’ya karşı) ve 0,1 A.g⁻¹’de galvanostatik şarj/deşarj çevrimleri

Si-N-GN ve Fe-N-GN elektroaktif malzemelerin kapasite-potansiyel grafikleri ile yarı hücrelerin tersinir durumları incelendi. 6 çevrim boyunca 0,1 A.g⁻¹’da PVdF bağlayıcı ile hazırlanan bu anotların EK-DMK elektrolit varlığında, elektrokimyasal çevrim aşamasında Na⁺ iyonlarının interkalasyon-deinterkalasyonuna karşılık gelen 0,01-3,0 V arasında yüksek kapasite ve düzgün bir eğim sergilemişlerdir (Şekil 4.32). Si-N-GN için ilk çevrimde 701 mAh.g⁻¹ tersinmez kapasite aldığı ve 2. çevrimden itibaren 145 mAh.g⁻¹’lara kadar düşerek kapasitesinin yaklaşık %80’ni kaybettiği görülmektedir (Şekil 4.32a). Fe-N-GN’de ise ilk çevrimde 686 mAh.g⁻¹ tersinmez kapasite aldığı ve 2. çevrimden itibaren 220 mAh.g⁻¹’lara kadar düşerek kapasitesinin yaklaşık %68’ni kaybettiği görülmektedir (Şekil 4.32b). N-GN’ye Fe katkılamanın Si’ye göre kapasitesini arttırdığı elde edilen sonuçlardan görülmektedir. Benzer bağlayıcı ve elektrolitte Fe-N-GN’nin, N-GN₁ ve N-GN₇’ye göre yüksek N-GN₁₃’e göre ise birbirleriyle benzer kapasite sergilediği görülmektedir.



Şekil 4.32. (a) Si-N-GN ve (b) Fe-N-GN’nin PVdF bağlayıcı varlığında hazırlanan anotların 1,0 M NaClO₄ tuz içeren EK-DMK elektrolitinde, 0,01 V – 3,0 V potansiyel aralığında (Na/Na⁺’ya karşı) ve 0,1 A.g⁻¹’de galvanostatik şarj/deşarj çevrimleri

Elde edilen döngüsel voltamogramlar ve kapasite değerleri incelendiğinde çalışılması planlanan N-GN₁₃/PVdF, N-GN₁₃/Na-KMS, Si-N-GN ve Fe-N-GN seçilmiş ve bu anotların yarı hücreleri hazırlanmıştır. Bu anotlarda önceki çalışmalarda daha iyi tersinirlik ve en yüksek kapasite değeri vermesi sebebiyle EK-DMK (1.0 M NaClO₄ tuzu + %5 FEK içeren) elektrolit varlığında tekrar yarı hücreleri hazırlanıp ileri elektrokimyasal analizleri yapılmıştır.

4.2.3. N-GN anotların kapasitif ve difüzyon davranışlarının incelenmesi

N-GN anotların (N-GN₁₃, Si-GN ve Fe-N-GN) reaksiyon mekanizmasına kapasitif ve difüzyon katkıları hakkında daha detaylı bilgi, ileri elektrokimyasal çalışmaların ilki olan Dunn & Trasatti yöntemine göre farklı tarama hızlarında alınan döngüsel voltamogramlardan elde edilmiştir (Şekil 4.33-4.36). Döngüsel voltamogramlardan elde edilen veriler '4.3-4.6' Eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır (Bayram ve Sungur, 2023). Kapasitif davranışın (k_1v) ve difüzyon katkısının ($k_2v^{1/2}$) karşılık gelen katkısı da denkleme göre hesaplanabilir,

$$i = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (4.3)$$

$$i(V)/v^{1/2} = k_1v^{1/2} + k_2 \quad (4.4)$$

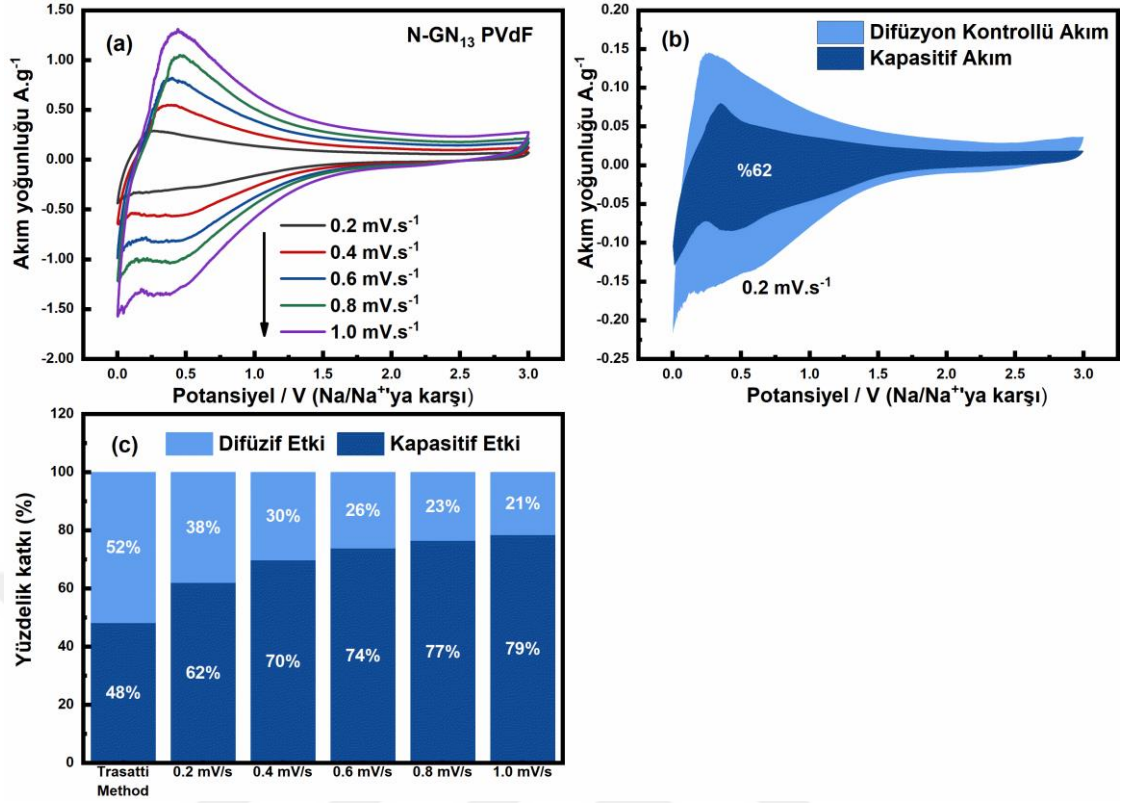
Burada k_1 ve k_2 , $i/v^{1/2}$ ve $v^{1/2}$ arasındaki doğrusal ilişkiyle belirlenebilir. Ayrıca, Trasatti yönteminden elde edilen denklemlerle her malzemenin teorik katkılarını araştırmak için tarama hızının sıfır noktasına ekstrapolasyonu elde edildi.

$$C(v) = c'/v^{1/2} + Cpc \quad (4.5)$$

$$1/C(v) = c'. v^{1/2} + 1/CT \quad (4.6)$$

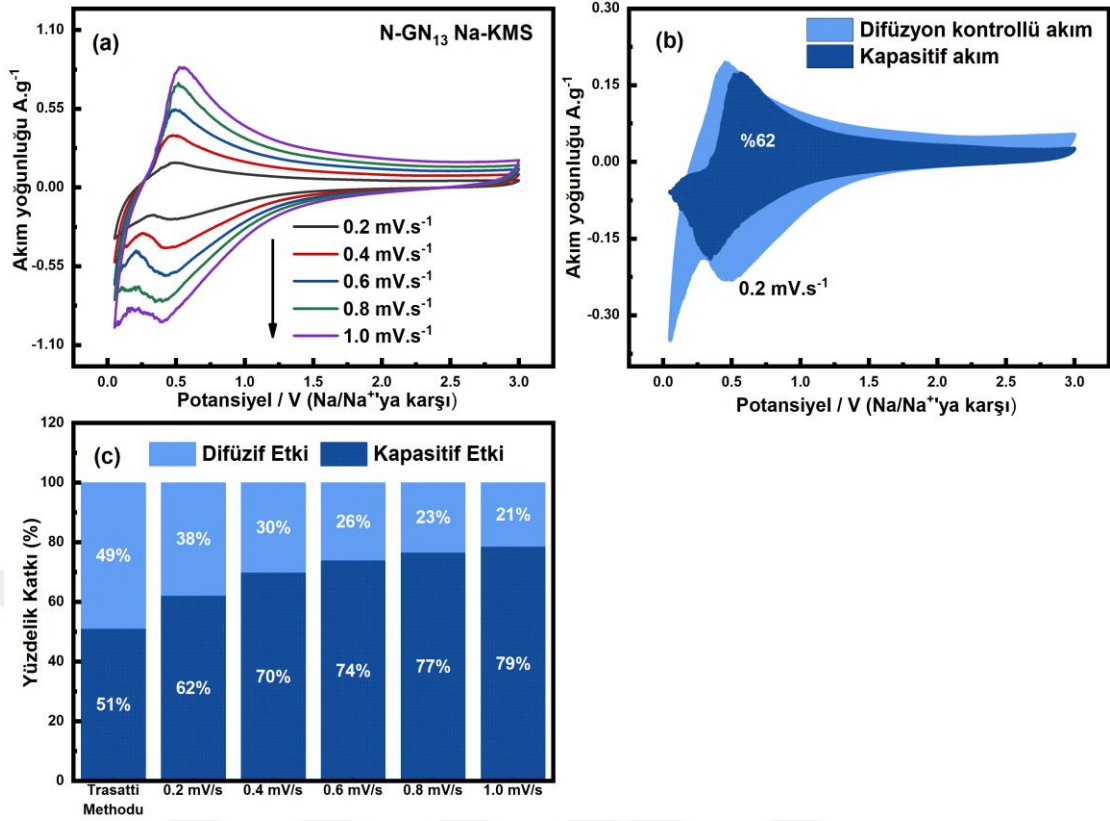
Burada, Cpc sahte kapasitif kapasitanstır, C toplam kapasitanstır ve v tarama hızıdır.

N-GN anotların (N-GN₁₃/PVdF, N-GN₁₃/Na-KMS, Si-GN/PVdF ve Fe-N-GN/PVdF) yarı hücreleri için çeşitli tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltamogramları Şekil 4.33-4.36'da verilmiştir. Öncelikle N-GN₁₃ PVdF bağlayıcı varlığında hazırlanan anot elektroaktif malzemesinin yarı hücresi yapılarak (EK/DMK elektroliti içeren) Dunn & Trasatti yöntemine göre Şekil 4.33'te analiz edilmiştir. İlk olarak Şekil 4.33a'ya bakıldığında hem katodik hem de anodik yönlerdeki tepe konumlarının artan tarama hızıyla değişmemesi, şarj/deşarj işlemlerinden sorumlu olan elektrokimyasal reaksiyonların tersinirliğini kanıtlamaktadır. Şekil 4.33b bizlere 0,2 mV.s⁻¹'de Dunn yöntemine göre hesaplanan kapasitif ve difüzyon kontrollü süreçlerin katkı oranlarını göstermektedir. Difüzyon kontrollü akımlar, 1,43 V'un altındaki potansiyellerde sodiasyon sürecinde önemli bir rol oynarken, difüzyon kontrollü desodiasyon öncelikle 0,25 V'de meydana gelmektedir. Kapasitif akımda ise 1,64 V'un altındaki potansiyelde sodiasyon süreci başlarken, 0,35 V'da desodiasyon süreci başlamaktadır. Trasatti verilerine göre kapasitif katkı %48, difüzyon katkısı ise %52 olarak 0,0 mV.s⁻¹ tarama hızına ektrpole edilerek hesaplanmıştır (Şekil 4.33c). Bulgular değerlendirildiğinde Na⁺ iyonlarının N-GN₁₃'ün mezo ve makro gözeneklerine katıldığı ortaya çıkmaktadır.



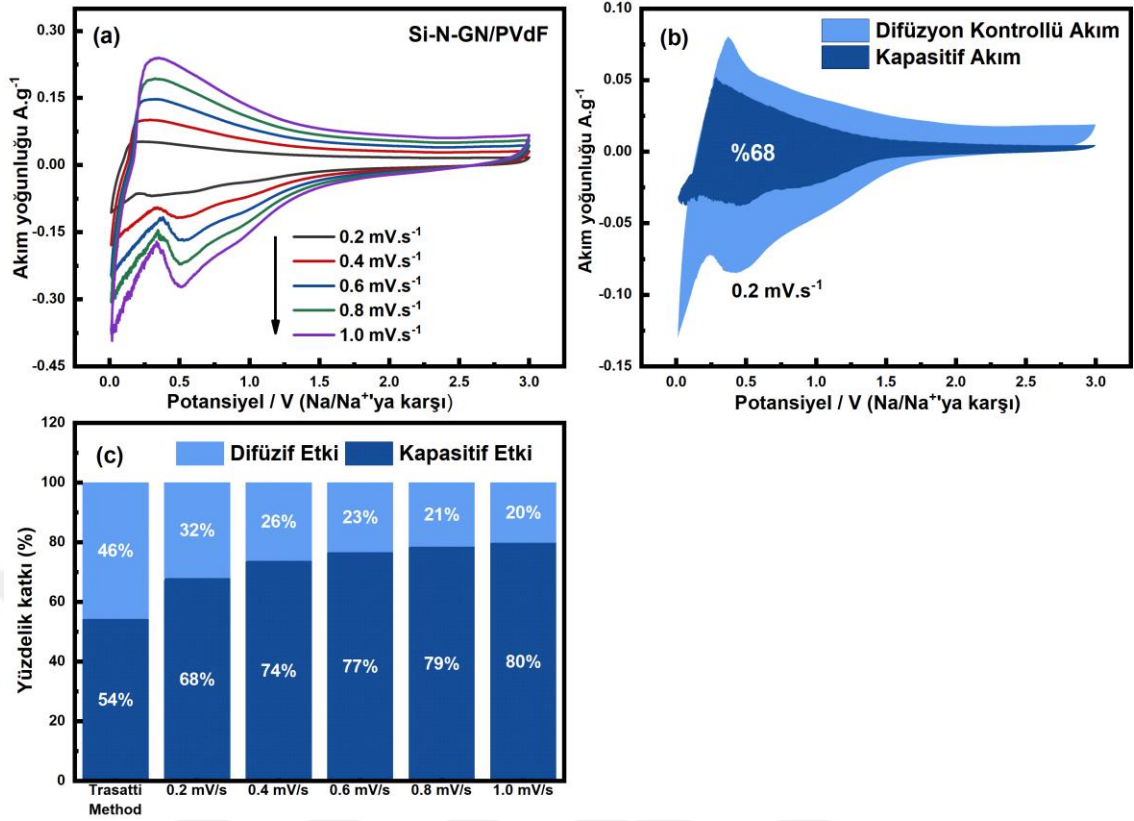
Şekil 4.33. N-GN₁₃/PVdF varlığında hazırlanan anotun (a) çeşitli tarama hızlarındaki döngüsel voltamogramları, (b) 0,2 mV.s⁻¹'de kapasitif ve difüzyon kontrollü proseslerin katkı oranı, (c) çeşitli tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrollü işlemlerin oranı ve Trasatti Yöntemi ile ekstrapolasyonu

N-GN₁₃ Na-KMS ile hazırlanan bağlayıcı varlığında hazırlanan anot elektroaktif malzemesinin yarı hücresi yapıp (EK/DMK elektroliti içeren) Dunn & Trasatti yöntemine göre Şekil 4.34'te analiz edilmiştir. İlk olarak Şekil 4.34a'ya bakıldığında analizi yapılan N-GN₁₃ PVdF bağlayıcılı yarı hücrede olduğu gibi (Şekil 4.33a) hem katodik hem de anodik yönlerdeki tepe konumlarının artan tarama hızıyla değişmediği ve şarj/deşarj işlemlerinden sorumlu olan elektrokimyasal reaksiyonların tersinirliğinin devam ettiği görülmektedir. Şekil 4.33b bizlere 0,2 mV.s⁻¹'de Dunn yöntemine göre hesaplanan difüzyon kontrolü ve kapasitif akım süreçlerinin katkı oranlarını göstermektedir. Kapasitif akımlar 1,31 V'un altındaki potansiyelde sodiasyon süreci başlarken, 0,56 V'da desodiasyon süreci başlamaktadır. Difüzyon kontrollü akımlarda ise 1,71 V'un altındaki potansiyellerde sodiasyon sürecinde önemli bir rol oynarken, difüzyon kontrollü desodiasyonlar 0,45 V'de meydana gelmektedir. Trasatti verilerine göre kapasitif katkı %51, difüzyon katkısı ise %49 olarak 0,0 mV.s⁻¹ tarama hızında hesaplanmıştır (Şekil 4.34c). Difüzyon kontrollü akımlar, 1,73 V'un altındaki potansiyellerde sodiasyon sürecinde önemli bir rol oynarken, difüzyon kontrollü desodiasyon öncelikle 0,37 V'de meydana gelmektedir. Elde edilen bulgular değerlendirildiğinde bağlayıcıların N-GN₁₃ anot üzerinde çok büyük farkları olmamakla birlikte etkisinin olduğu yadsınmaz. Bu veriler ışığında N-GN₁₃ Na-KMS ile hazırlanan anotta difüzyon etkinin PVdF'ye göre biraz daha düşük olduğu görülmektedir.



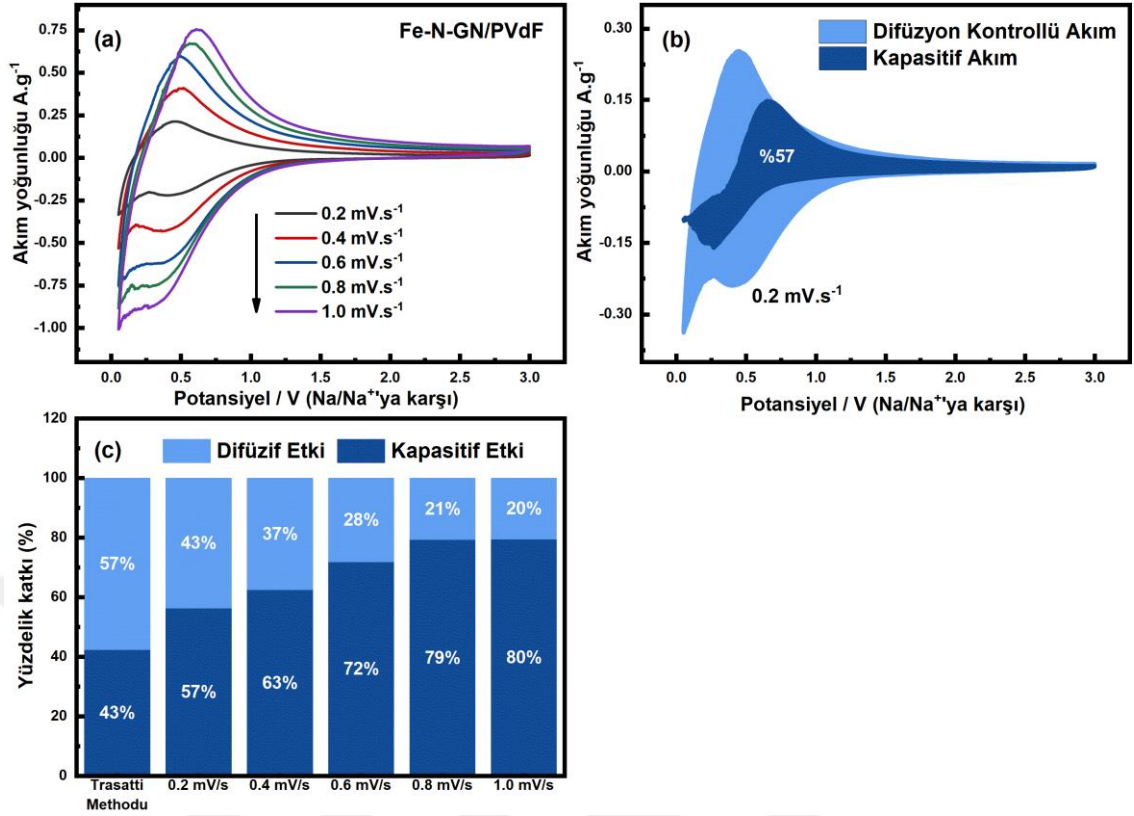
Şekil 4. 34. N-GN₁₃ Na-KMS varlığında hazırlanan anotun (a) çeşitli tarama hızlarındaki CV'leri, (b) 0,2 mV.s⁻¹'de kapasitif ve difüzyon kontrollü proseslerin katkı oranı, (c) çeşitli tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrollü işlemlerin oranı ve Trasatti yöntemi ile ekstrapolasyonu.

Si-N-GN anot elektroaktif malzemesinin yarı hücresi yapıp (EK/DMK elektroliti içeren) Dunn & Trasatti yöntemine göre Şekil 4.35'te analiz edilmiştir. Si-N-GN yarı hücresinin hem katodik hem de anodik yönlerdeki tepe konumlarının artan tarama hızıyla değişmediği ve şarj/deşarj işlemlerinden sorumlu olan elektrokimyasal reaksiyonların tersinirliğinin devam ettiği görülmektedir (Şekil 4.35a). Şekil 4.35b'de 0,2 mV.s⁻¹ tarama hızına ait, Dunn yöntemine göre hesaplanan kapasitif ve difüzyon kontrollü süreçlerin katkı oranları görülmektedir. Kapasitif akımda 1,53 V'un altındaki potansiyelde sodiasyon süreci başlarken, 0,28 V'da ise desodiasyon süreci başlamaktadır (Şekil 4.35b). Elde edilen bulgular Si-N-GN için değerlendirildiğinde, Si katkısının Na⁺ iyonların genişletilmiş grafen plakalara difüzyonunu biraz sınırladığı anlaşılmaktadır. Trasatti verilerine göre kapasitif katkı %54, difüzyon katkısı ise %46 olarak 0,0 mV.s⁻¹ tarama hızında hesaplanmıştır (Şekil 4.35c).



Şekil 4.35. Si-N-GN/PVdF anotun (a) çeşitli tarama hızlarındaki CV'leri, (b) 0,2 mV.s⁻¹'de kapasitif ve difüzyon kontrollü proseslerin katkı oranı, (c) çeşitli tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrollü işlemlerin oranı ve Trasatti yöntemi ile ekstrapolasyonu

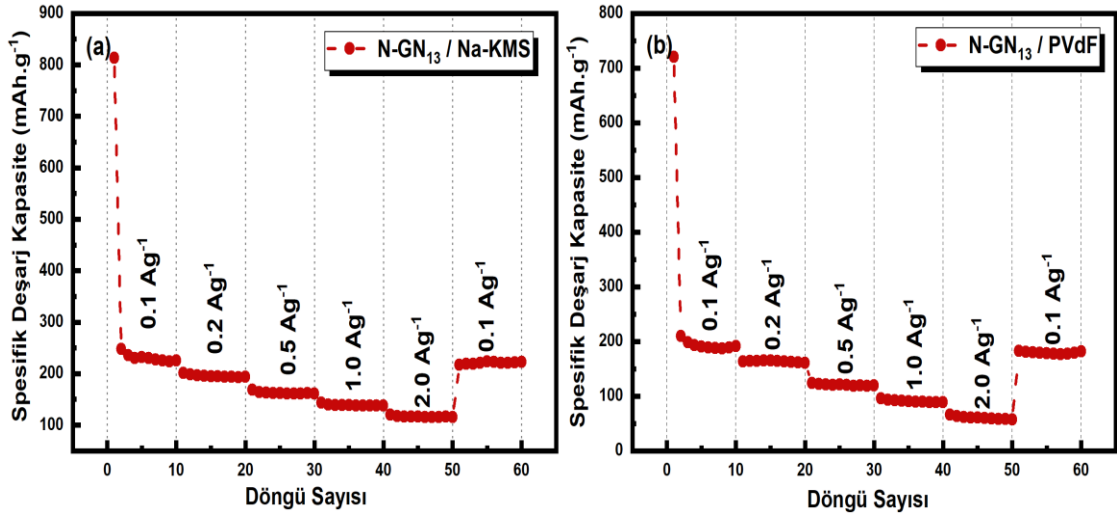
Fe-N-GN anot elektroaktif malzemesinin yarı hücresi yapıp (EK/DMK elektroliti içeren) Dunn & Trasatti yöntemine göre Şekil 4.36'da analiz edilmiştir. Fe-N-GN yarı hücresinin hem katodik hem de anodik yönlerdeki tepe konumlarının artan tarama hızıyla değişmediği ve şarj/deşarj işlemlerinden sorumlu olan elektrokimyasal reaksiyonların tersinirliğinin devam ettiği görülmektedir (Şekil 4.36a). Şekil 4.36b'de 0,2 mV.s⁻¹ tarama hızına ait, Dunn yöntemine göre hesaplanan kapasitif ve difüzyon kontrollü süreçlerin katkı oranları görülmektedir. Difüzyon kontrollü akımlar, 1,31 V'un altındaki potansiyellerde sodiasyon sürecinde önemli bir rol oynarken, difüzyon kontrollü desodiasyon öncelikle 0,45 V'de meydana gelmektedir. Kapasitif akımda ise 0,79 V'un altındaki potansiyelde sodiasyon süreci başlarken, 0,68 V'da desodiasyon süreci başlamaktadır. Trasatti verilerine göre kapasitif katkı %43, difüzyon katkısı ise %57 olarak 0,0 mV.s⁻¹ tarama hızında hesaplanmıştır (Şekil 4.36c). Bulgular değerlendirildiğinde Na⁺ iyonlarının Fe-N-GN'nin difüzyon etkisinin ağır basmasıyla mezo ve makro gözeneklerine diğer anotlara göre daha kolay katıldığı ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.36. Fe-N-GN/PVdF anotun (a) çeşitli tarama hızlarındaki CV'leri, (b) 0,2 mV.s⁻¹'de kapasitif ve difüzyon kontrollü proseslerin katkı oranı, (c) çeşitli tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrollü işlemlerin oranı ve Trasatti Yöntemi ile ekstrapolasyonu.

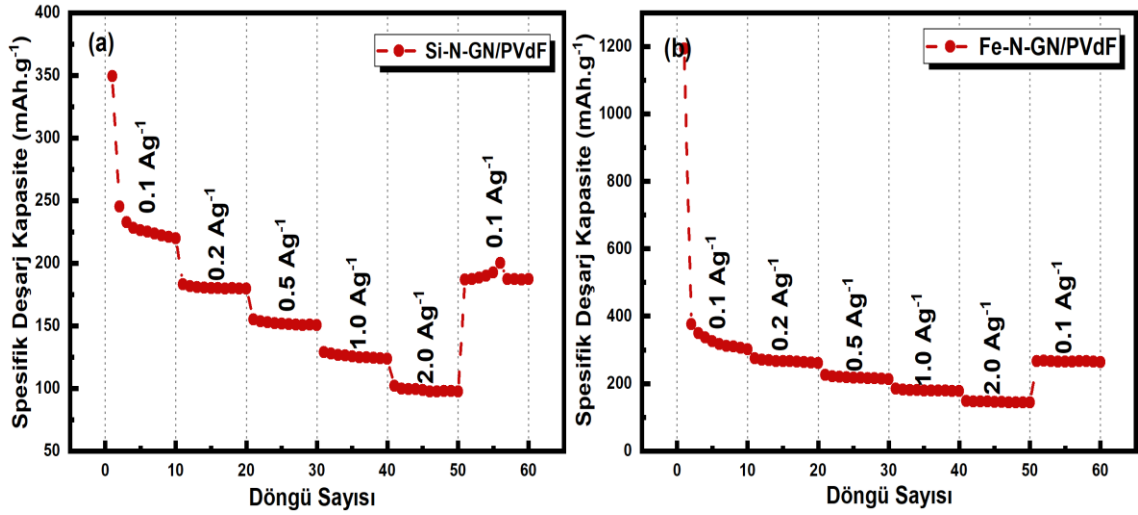
4.2.4 N-GN anotların hız performans testleri

Na-iyon yarı hücrelerdeki anot malzemelerin (N-GN₁₃/Na-KMS, N-GN₁₃/PVdF, Si-N-GN/PVdF ve Fe-N-GN/PVdF) avantajlarını göstermek için hız performans testleri yapılmıştır. Bu kapsamda hız performans testleriyle anot elektroaktif malzemelerin gözenek yapısının kütle transferi üzerindeki etkisi değerlendirilerek, veriler Şekil 4.37-38'de gösterilmiştir. Öncelikle Şekil 4.37a ve b, N-GN₁₃'ün her on döngünün sonunda sırasıyla 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 ve 0,1 A.g⁻¹ akım yoğunluklarında Na-KMS bağlayıcı için 225, 194, 161, 138, 115 ve 222 mAh.g⁻¹ ve PVdF bağlayıcı için 191, 160, 119, 88, 57 ve 181 mAh.g⁻¹ özgül kapasiteler sağladığını göstermektedir. Artan akım yoğunluğu ile kapasitedeki düşüş oranı her ikisi içinde stabil şekilde azaldığı görülmektedir (Şekil 4.37 a,b). Ancak Na-KMS ile hazırlanan N-GN₁₃ anotun PVdF bağlayıcı ile hazırlanan anota göre yüksek kapasite verdiği görülmektedir. Ayrıca, N-GN₁₃'ün 2,0 A.g⁻¹ gibi yüksek akım yoğunluğunda bile her iki malzeme için de yüksek performans sergilediği açıkça görülmektedir. Ek olarak, 50. döngüden sonra, 0,1 A.g⁻¹ akım yoğunluğu tekrar uygulandığında, başlangıç kapasitelerine yakın değerler gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, her iki malzeme için de N-GN₁₃ yüzeyinde kararlı KEY tabakası oluşumunu göstermekte ve N-GN₁₃ anotta Dunn & Trasatti yöntemiyle analiz edilen iyon depolama mekanizmasına ilişkin yukarıdaki tartışmayı (Şekil 4.33 ve 4.34) daha da doğrulamaktadır.



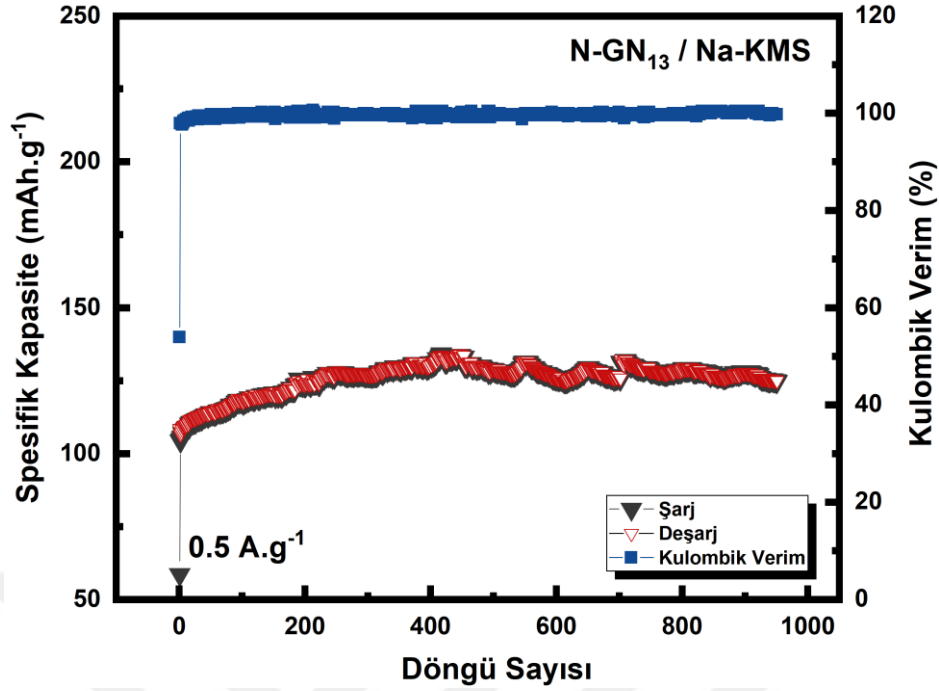
Şekil 4.37. N-GN₁₃'ün 0,1-2,0 A.g⁻¹ arasındaki akım yoğunluklarında hız kapasitesi davranışları (a) N-GN₁₃/Na-KMS ve (b) N-GN₁₃/PVdF (EK/DMK elektroliti içeren).

Si-N-GN ve Fe-N-GN anot elektroaktif malzemelerin hız performans testleriyle gözenek yapısının kütle transferi üzerindeki etkisi değerlendirilmek üzere veriler Şekil 4.38'de gösterilmiştir. Si-N-GN ve Fe-N-GN anotları PVdF bağlayıcı varlığında hazırlanmıştır. Şekil 4.38a ve Si-N-GN'nin her on döngünün sonunda sırasıyla 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 ve 0,1 A.g⁻¹ akım yoğunluklarında 219, 179, 150, 123, 97 ve 187 mAh.g⁻¹ özgül kapasiteler sağladığını göstermektedir. Fe-N-GN'nin ise her on döngünün sonunda sırasıyla 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 ve 0,1 A.g⁻¹ akım yoğunluklarında 301, 260, 212, 177, 143 ve 263 mAh.g⁻¹ özgül kapasiteler vermiştir. Artan akım yoğunluğu ile kapasitedeki düşüş oranı her ikisi içinde stabil şekilde azaldığı görülmektedir (Şekil 4.38 a,b). Ancak Fe-N-GN anotun Si-N-GN anota göre daha yüksek kapasite verdiği açıkça görülmektedir. Bu durum, N-GN'ye Fe katkısı ile Na⁺ nın enterkalasyon reaksiyonunun yanında Fe_xO_y üzerinden dönüşüm reaksiyonu ile de depolanmasının sonucudur. Elde edilen veriler ışığında Dunn & Trasatti yöntemiyle analiz edilen iyon depolama mekanizmasına ilişkin tartışmayı (Şekil 4.35 ve 4.36) daha da destekler niteliktedir. Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin 2,0 A.g⁻¹ gibi yüksek akım yoğunluğunda bile yüksek performans sergilediği açıkça görülmektedir. Ek olarak, 50. döngüden sonra, 0,1 A.g⁻¹ akım yoğunluğu tekrar uygulandığında, başlangıç kapasitelerine yakın değerler her iki malzemede de gözlemlenmiştir. Bunun nedeni malzemelerin yüzeyinde kararlı KEY tabakası oluşumuna bağlanabilir.



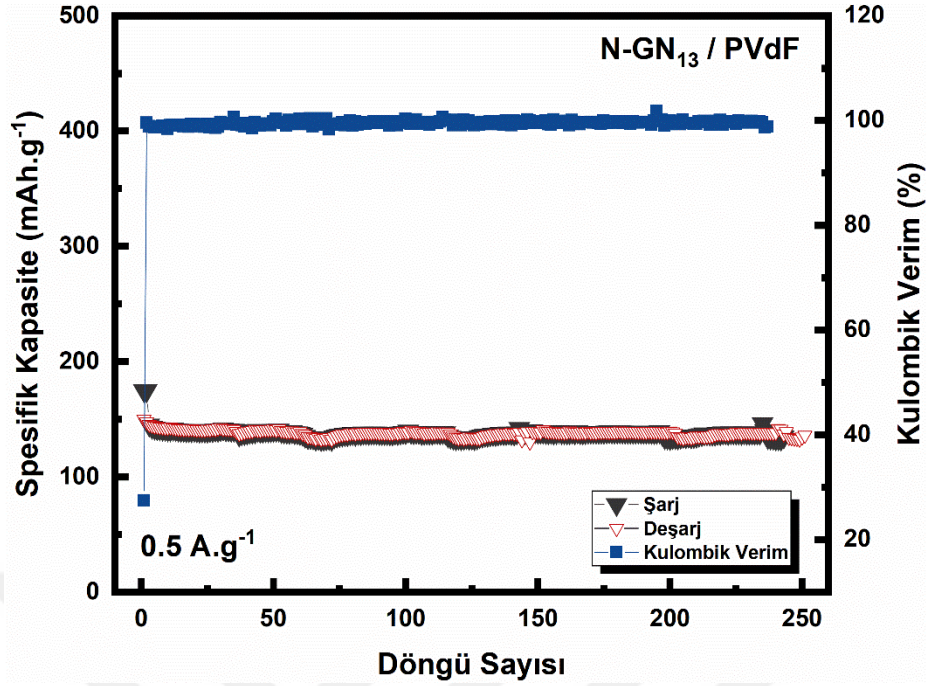
Şekil 4.38. Si-N-GN ve Fe-N-GN 0,1-2,0 A.g⁻¹ arasındaki akım yoğunluklarında hız kapasitesi davranışları (a) Si-N-GN/PVdF ve (b) Fe-N-GN/PVdF (EC/DMC elektroliti içeren).

Na-iyon piller için hazırlanan bu anot malzemelerin (N-GN₁₃/Na-KMS, N-GN₁₃/PVdF, Si-N-GN/PVdF ve Fe-N-GN/PVdF) anot olarak uygulanabilirliğini göstermek üzere uzun süreli şarj-deşarj performans testleri gerçekleştirilmiştir. Her malzeme için çalışmalar 0,5 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda uygulanmıştır. Ayrıca bu uzun süreli şarj-deşarj performans testleri ile ilişkili olarak Empedans ölçümleri alınmış ve ilerleyen bölümlerde açıklanmıştır. Elektroaktif malzemelerden öncelikle N-GN₁₃'ün Na-KMS bağlayıcı ile hazırlanan anodun yarı hücresi yapılarak analizi gerçekleştirilmiştir. N-GN₁₃/Na-KMS'nin 1000 döngülük şarj-deşarj analizi yapılmış ve bu verilerden kulombik verimi hesaplanmıştır (Şekil4.39). N-GN₁₃'ün Na⁺ için uzun süreli performans değerlendirmesi sırasında ilk döngüden 250. döngüye doğru kapasitesini arttırarak, pil kendisini toparlama evresine girmiştir. Özellikle 250. döngüden sonra kapasitenin artışı yeni iyon kanallarının oluşmasıyla açıklanabilir. Malzeme ilk döngülerde yaklaşık 105 mAh.g⁻¹'lerde kapasite gösterirken son dönüde ise kapasitesini 125 mAh.g⁻¹'lere kadar çıkarmıştır. N-GN₁₃/Na-KMS anotun 1000 döngü boyunca >%98 Kulombik verimlilik sergilediği görülmektedir. Ancak gerek kapasitesinin istenilen düzeyde olmaması, stabilitesinde yaşanan sorunlar ve deney sırasında şarj-deşarj ölçümleri alınırken bağlayıcı dolayısıyla malzemenin yapısının bozularak dendrit oluşumuna sebebiyet vermesi yüzünden diğer malzemelerde hedef bağlayıcı olarak PVdF seçilmiş ve işlemlere devam edilmiştir.



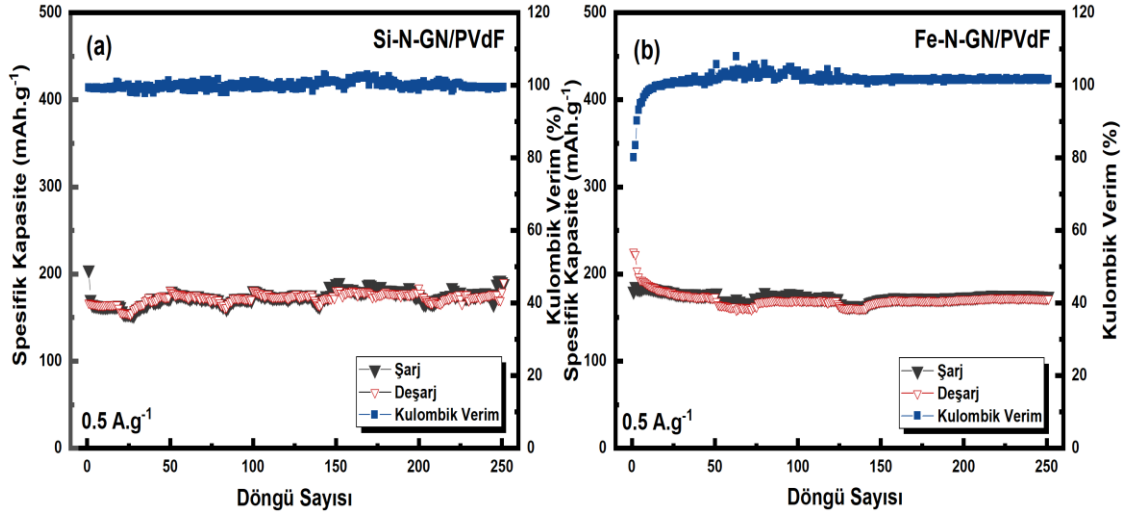
Şekil 4.39. N-GN₁₃/Na-KMS anotun yarı hücrede 0,5 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda döngüsel performansı (EK/DMK elektroliti içeren).

Şekil 4.40'ta N-GN₁₃/PVdF bağlayıcı ile hazırlanan anotun yarı hücresi yapılarak analizi gerçekleştirilmiştir. N-GN₁₃/PVdF'in 250 döngülük şarj-deşarj analizi yapılmış ve bu verilerden kulombik verimi hesaplanmıştır (Şekil 4.40). Malzeme, ilk döngüden 250. döngülere doğru kapasitesini sürekli korumuş ve şarj-deşarj çevrimlerini tamamlayarak ilerlememiştir. Şarj sırasında ilk döngülerde yaklaşık 170 mAh.g⁻¹'lerde kapasite gösterirken 3. Döngü itibarı ile 140 mAh.g⁻¹'lere düşerek kapasitesini koruma evresine girmiştir. Deşarj sırasında ise ilk dönüde 150 mAh.g⁻¹'de kapasitesi başlamış 250. Döngü sonunda 136 mAh.g⁻¹'lere kadar gerileyerek kapasitesini %90 oranında korumuştur. Ayrıca N-GN₁₃/PVdF anotun 250 döngü boyunca >%98 Kulombik verimlilik sergilediği görülmektedir. PVdF bağlayıcı ile hazırlanan bu malzemenin Na-KMS ile hazırlanan N-GN₁₃'e göre daha yüksek kapasite verdiği görülmüştür. Sonuç olarak PVdF bağlayıcının grafeni elektrotta tutma ve malzemenin bütünlüğünü koruma açısından daha iyi sonuç verdiği galvonostatik şarj-deşarj ölçümleriyle de kanıtlanmıştır.



Şekil 4.40. N-GN₁₃/PVdF anotun yarı hücrede 0,5 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda döngüsel performansı (EK/DMK elektroliti içeren).

Şekil 4.41a, b’de Si-N-GN/PVdF ve Fe-N-GN/PVdF anotların yarı hücresi yapılarak analizleri gerçekleştirilmiştir. Si-N-GN ve Fe-N-GN’nin 250 döngülük şarj-deşarj analizleri yapılmış ve bu verilerden kulombik verimi hesaplanmıştır. Öncelikle Si-N-GN’de hem şarj hem dedeşarj kapasitesi yaklaşık 165 mAh.g⁻¹’lerde başlayarak 25. döngüye kadar küçük bir azalış göstermiştir (Şekil 4.41a). Si-N-GN’nin 25. döngü itibariyle malzemede iyon kanalları oluşarak kapasite önceki değerlerine göre artış göstermiştir. Si’un grafene katkısı, malzemenin uzun ömürlük testlerinde pozitif yönde etki ederek kapasitesini korumakla yetinmeyip artışa da neden olmuştur. Ayrıca, Si-N-GN anotun 250 döngü boyunca >%98 Kulombik verimlilik sergilediği de görülmektedir. Fe-N-GN’nin ilk döngülerinde şarj kapasitesi yaklaşık 185 mAh.g⁻¹’lerde başlarken 250. döngü sonunda 174 mAh.g⁻¹’e kadar düşmüştür (Şekil 4.41b). Deşarj kapasitesinde ise 225 mAh.g⁻¹’den başlayıp 250. döngü sonunda 170 mAh.g⁻¹’e düşmüştür. Fe-N-GN’nin kapasitesini yaklaşık %75 kadar koruduğu görülmektedir. Ayrıca, Si-N-GN’ye göre daha yüksek kapasite sergilediği de elde edilen verilerden anlaşılmaktadır. Ek olarak Fe-N-GN anotun 250 döngü boyunca >%98 Kulombik verimlilik sergilediği de görülmektedir.



Şekil 4.41. (a) Si-N-GN/PVdF ve (b) Fe-N-GN/PVdF anotların yarı hücrede $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ akım yoğunluğunda döngüsel performansı (EK/DMK elektroliti içeren).

4.2.5. N-GN anotların empedans spektrum verileri

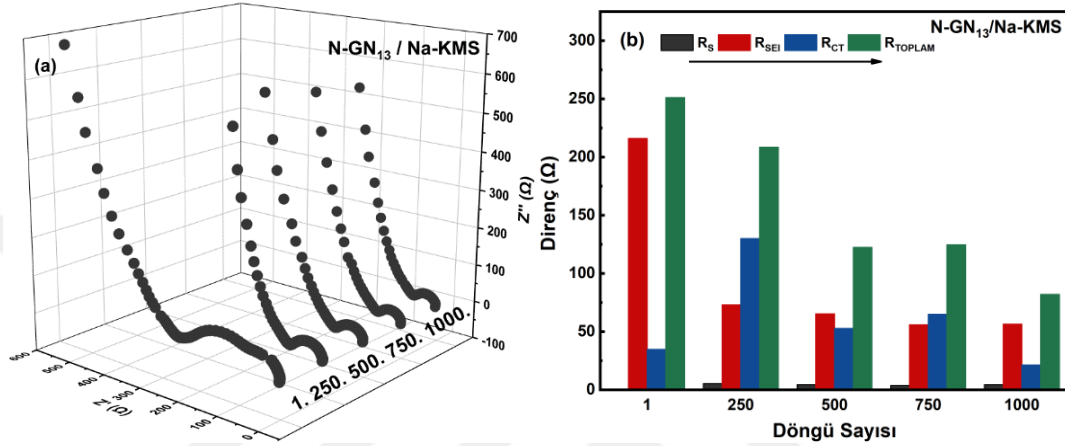
N-GN anot elektroaktif malzemelerin (N-GN₁₃/Na-KMS, N-GN₁₃/PVdF, Si-N-GN/PVdF ve Fe-N-GN/PVdF) bir önceki bölümde uzun süreli şarj-deşarj performans testleri açıklanmış ve bu testlerle birlikte elektrokimyasal davranışları için Empedans (EIS) ölçümleri de birlikte alınmıştır. Ek olarak EIS spektrumlarından elde edilen veriler devre elemanları yardımıyla (Şekil 4.42) işlenerek kantitatif analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır.



Şekil 4. 42. Tüm örneklerin EIS spektrumlarından elde edilen verileri uydurmak için kullanılan eşdeğer devre modeli.

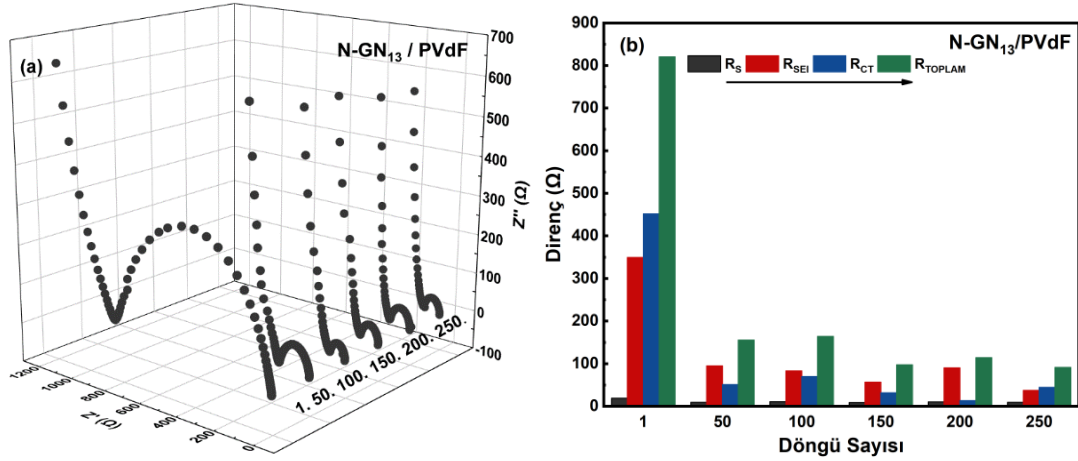
Elektroaktif malzemelerden öncelikle N-GN₁₃'ün Na-KMS bağlayıcı ile hazırlanan anotun yarı hücresi yapılarak EIS $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ akım yoğunluğunda ilk ve sonraki her 250 GCD döngüsü için $0,50 \text{ V}$ ve 250 kHz - $0,001 \text{ Hz}$ 'de analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.43 incelendiğinde Nyquist grafikleri yüksek frekans bölgesinde bir yarı daire ve düşük frekans bölgesinde eğimli bir düz çizgiden oluşmaktadır. Yüksek frekanslı yarı daireler, N-GN₁₃/Na-KMS elektrotunda sodyum iyonu difüzyonuyla ilişkili ultra ince KEY tabakasının (Warburg empedansı) oluşmasıyla küçülmüş ve ihmal edilebilir hale gelmiştir (Hao vd. 2021). EIS spektrum verileri eşdeğer devre elemanları kullanılarak kantitatif analizi yapılmış Şekil 4.43b'de sonuçlar verilmiştir. İlk döngü itibari ile yüksek arayüzey direnci (R_{SEI} , 216Ω) ve buna bağlı olarak düşük yük transfer direnci (R_{CT} , 35Ω)

gözlenmiştir, bu da kalın bir KEY tabakasının oluşumuna işaret etmektedir (Şekil 4.43b). Bu veriler ışığında kalın bir KEY tabakasının oluşumu ile mikro gözeneklerin tıkanmasını ve Şekil 4.39’da nispeten düşük Na^+ kapasitesinin nedenini açıklar niteliktedir. İlerleyen döngülerdeki empedanstaki direncin düşüşü ise elektrolitin dağılmasına ve N-GN_{13} elektrodunun giderek stabilize olmasına bağlanabilir (Zou vd. 2016). Elde edilen sonuçlar incelendiğinde özellikle 500. döngüden sonra bile 1000 döngüye doğru direncin ihmal edilebilir düzeyde olduğunu çıkarılabilir.



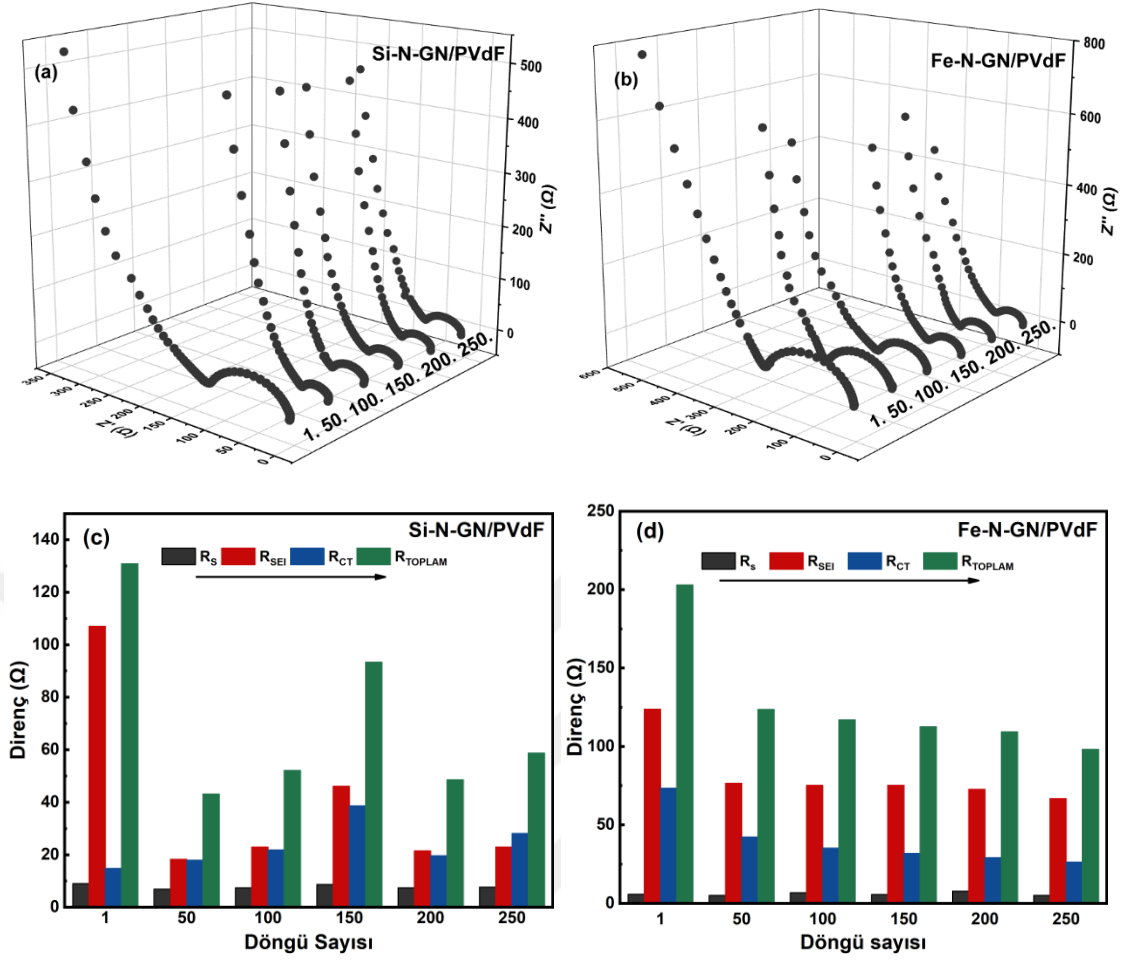
Şekil 4. 43. (a) $\text{N-GN}_{13}/\text{Na-KMS}$ Nyquist grafikleri ve (b) eşdeğer devrelerden hesaplanan karşılık gelen direnç elemanları.

Şekil 4.44’te N-GN_{13} ’ün PVdF bağlayıcı ile hazırlanan anotun yarı hücresi yapılarak $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ akım yoğunluğunda ilk ve sonraki her 50 GCD döngüsü için $0,50 \text{ V}$ ve 250 kHz - $0,001 \text{ Hz}$ ’de EIS analizi gerçekleştirilmiştir. Nyquist grafikleri yüksek frekans bölgesinde bir yarım daire ve düşük frekans bölgesinde eğimli bir düz çizgiden oluştuğu görülmekte bunun nedeni ise sodyum iyonu difüzyonuyla ilişkili olarak ultra ince KEY tabakasının oluşmasıyla açıklanabilir (Şekil 4.44a). Ayrıca, EIS spektrum verileri eşdeğer devre elemanları kullanılarak kantitatif analizi yapılmış Şekil 4.44b’de sonuçlar verilmiştir. Yük aktarım dirençleri (R_{ct}) ve arayüzey dirençleri (R_{sei}) incelendiğinde 1. döngünün empedansı 250. döngününkinden oldukça yüksektir (Şekil 4.44b). Bunun nedeni ise ilerleyen döngüler itibarıyla elektrolitin dağılması ve N-GN_{13} elektrodunun giderek daha stabilize olması en büyük etken olarak gözükmektedir. $\text{N-GN}_{13}/\text{PVdF}$ anotun 1. döngüde yük transfer direncinin (R_{ct} , 452Ω) ve arayüzey direncinin (R_{sei} , 349Ω) yüksek gelmesine karşın 50. döngü itibarı ile oldukça düşerek direncin azalması döngü ömür GCD testlerinde $\text{N-GN}_{13}/\text{Na-KMS}$ ’e göre daha yüksek şarj deşarj kapasitesi vermesini açıklar niteliktedir.



Şekil 4. 44. (a) N-GN₁₃/PVdF'in Nyquist grafikleri ve (b) eşdeğer devrelerden hesaplanan karşılık gelen direnç elemanları.

Şekil 4.44a, b'de Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin PVdF bağlayıcı ile hazırlanan anotun yarı hücresi yapılarak 0,5 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda ilk ve sonraki her 50 GCD döngüsü için 0,50 V ve 250 kHz-0,001 Hz'de EIS analizi gerçekleştirilmiştir. Önceki empedans verilerinde açıklandığı üzere ince KEY tabakasının oluşmasıyla, Nyquist grafikleri yüksek frekans bölgesinde bir yarım daire ve düşük frekans bölgesinde eğimli bir düz çizgiden meydana gelmesi sodyum iyonunun grafen içerisine interkalasyonuyla ilişkilidir. Ayrıca, EIS spektrum verileri eşdeğer devre elemanları kullanılarak kantitatif analizi yapılmış Şekil 4.45c ve d'de sonuçlar verilmiştir. Öncelikle Si-N-GN'nin yük aktarım dirençleri (R_{CT}) ve arayüzey dirençleri (R_{SEI}) 1. döngünün empedansı 250. döngününkinden beklenildiği gibi oldukça yüksektir (Şekil 4.44a). 50. döngü itibari ile azalan R_{CT} ve R_{SEI} değerleri 150. döngülere doğru artışa geçmiştir. 250. döngülerde ise R_{SEI} değerleri neredeyse sabit kalmış R_{CT} değerlerinde ise artış söz konusudur (Şekil 4.45c) ve bu da GCD döngü ömür testlerine paralel olarak yansımaktadır. Ancak Si-N-GN, Fe-N-GN'ye kıyasla R_{CT} ve R_{SEI} değerleri düşük değerler gözlenmiştir. Bunun sonucu olarak grafene Si katkısının malzemenin direncinde Fe katkısına göre azalışa sebebiyet verdiği anlaşılmaktadır (Şekil 4.44b).



Şekil 4. 45. (a,b) Nyquist grafikleri ve (a,c) eşdeğer devrelerden hesaplanan karşılık gelen direnç elemanları, (a,c) Si-N-GN/PVdF ve (b,d) Fe-N-GN/PVdF.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında aşağıdan yukarıya üretim yöntemlerinden olan solvotermal yöntemle ilgili çıkış maddeleri kullanılarak Na-iyon pillerde anot olarak kullanılmak üzere heteroatom katkılı grafen elektroaktif malzemeler (N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃, Si-N-GN ve Fe-N-GN) üretilmiştir. Sentezlenen malzemelerin morfolojik yapıları SEM, TEM ile görüntülenmiş, yüzey alan ve gözenek boyutu dağılımları N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon gibi fizikokimyasal karakterizasyonlarla belirlenmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde N-GN'lerin sık istiflenmiş grafen tabakalarından ve düzenli mikro ve mezo-gözeneklerden oluştuğu anlaşılmıştır. Si-N-GN ise dağınık halde çoklu grafen plakalarından oluşan amorf bir yapıya sahipken, Fe-N-GN'nin buruşuk yaprak yapısındaki grafen plakalarına ek olarak, çok tabakalı grafen kaplı karışık demiroksit (Fe_xO_y)'den oluşan küre şeklinde nanoparçacıkların varlığı görülmüştür. XRD ve Raman ölçümleri ile grafenden oluşan kristal yapının N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃, Si-N-GN ve Fe-N-GN elektroaktif malzemelerinin grafitte olduğundan daha geniş plakalar arası boşluklu ve her bir malzemenin kusurlu grafen plakalarından oluştuğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar grafen plakasına heteroatomların katkılandırıldığını kanıtlar niteliktedir. XPS sonuçlarına göre N-GN₁, N-GN₇ ve N-GN₁₃, sırasıyla %3,55, %3,07 ve %3,96 (at.) oranında N atomlarının grafene katkılандığı kanıtlanmıştır. Si-N-GN ve Fe-N-GN'lerde ise %2,93 ve %3,58 (at.) oranında N atomlarının grafene katkılандığı kanıtlanmıştır. Ek olarak Si-N-GN'de %2,28 (at.) oranında Si atomlarının grafene katkılандığı görülürken, Fe-N-GN'de ise Fe'in 1,23 (at.) oranında grafene katkılандığı kanıtlanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar bahsedilen ilgili elementlere ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlardaki bağlanma pikleri ile kanıtlanmıştır.

N-GN₁, N-GN₇, N-GN₁₃, Si-N-GN ve Fe-N-GN elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları çalışmalarında öncelikle yarı hücrede belirlenen elektrolit kombinasyonları ve farklı bağlayıcılar varlığında döngüsel voltametri testleri ve gravimetrik şarj-deşarj testleri incelenmiştir. Analizleri yapılan bu testlerde N-GN₁₃/PVdF, N-GN₁₃/Na-KMS, Si-N-GN/PVdF ve Fe-N-GN/PVdF anotların yapılan yarı hücreleri en yüksek kapasite değerleri vermiştir. Elde edilen yüksek kapasite değerleri dolayısıyla bu malzemeler seçilmiş ve bu elektroaktif malzemelerin ileri elektrokimyasal testleri yapılmıştır. Analizi yapılan bu yarı hücrelerde elektrolit olarak 1.0 M NaClO₄ tuzu aynı kalmak koşuluyla sıklık ve lineer karbonat bazlı çözücülerin etkisi incelenmiştir. Na⁺ iyonlarının hareketini kolaylaştırması sebebiyle yüksek polarite ve düşük viskozite değerine sahip 1:1 oranında EK/DMK karışımının elektrolitte kullanılmak üzere en uygun çözücü olduğu sonucuna varılmıştır. İleri elektrokimyasal testlerde Dunn&Trassatti yöntemi, farklı akım yoğunluklarında davranış testleri ve döngü ömür testleri EIS ile ilişkilendirilerek yapılmıştır. Dunn & Trasatti yöntemine göre N-GN anotların (N-GN₁₃/PVdF, N-GN₁₃/Na-KMS, Si-N-GN ve Fe-N-GN) reaksiyon mekanizmasına kapasitif ve difüzyif katkıları hakkında daha detaylı bilgiler farklı tarama hızlarında alınan döngüsel voltamogramlarla elde edilmiştir. Bulgular değerlendirildiğinde Fe-N-GN'de Na⁺ iyonlarının difüzyif akım oranının en yüksek olması Na iyonlarının Fe-N-GN'ye enterkalasyonun yanında dönüşüm reaksiyonları yolu ile de depolandığını göstermiştir. Na-iyon yarı hücrelerdeki anot olarak kullanılan bu malzemelerin avantajlarını göstermek için farklı akım yoğunluklarında davranış testleri yapılmıştır. Elde edilen veriler ışığında Dunn & Trasatti yöntemiyle analiz edilen iyon depolama mekanizmasına ilişkili olarak Fe-N-GN'nin 2.0 A.g⁻¹ gibi yüksek akım

yoğunluklarında bile yüksek performans (188 mAh.g^{-1}) sergilediği açıkça görülmüştür. N-GN anotların ticari olarak uygulanabilirliğini göstermek üzere döngü ömür şarj/deşarj performans testleri 0.5 A.g^{-1} akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. N-GN₁₃/Na-KMS ile hazırlanan yarı hücrelerin yapılan bu analizde düşük kapasite ve stabilize sorunu vermiştir. Fe-N-GN'nin 250 döngülü galvonastatik şarj-deşarj testi en yüksek kapasite değeri vermiş ve en yüksek stabilite özelliği sergilemiştir. Döngü ömür testleri incelenirken EIS ile birlikte analizleri yapılmıştır. Si-N-GN'nin, diğer malzemelere göre yük aktarım direncinin daha düşük olduğu görülmüştür. İleri elektrokimyasal analizleri yapılan bu malzemelerden N-GN₁₃/Na-KMS, N-GN₁₃/PVdF ve Fe-N-GN/PVdF anotları literatürle uyumlu değerler vermektedir. Üretilen Si-N-GN elektroaktif malzemesi literatürde yeni bir ürün olduğu için elektrokimyasal özellikleri hakkında kesin olmamakla birlikte kapasitesinin diğer grafen ve/veya katkılı grafenlerle uyumlu sonuçlar verdiği ve stabilitesinin daha iyi olduğu görülmüştür.

Sentezlenen elektroaktif malzemelerde bağlayıcı olarak PVdF'in kullanıldığı elektrotların daha stabil ve daha yüksek kapasite sergilediği gözlenmiştir. Çalışılan elektrolitler arasında EK/DMK (1:1 v:v) çözücüsünde 1.0 M NaClO_4 içeren çözücü sisteminin tüm elektroaktif malzemeler için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, bu tez çalışması kapsamına elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü sistemlerinde elektrot malzemesi olarak kullanılabilecek N-GN temelli malzemeler sentezlenmiştir. Üretilen bu elektroaktif malzemeler yapılan Na-iyon yarı hücrelerinde anot olarak kullanılmıştır. Malzemelerin sahip olduğu yüksek yüzey alan, mikro/mezo-gözenekler ve elde edilen yüksek kapasite değerleri dolayısıyla Na-iyon pillerde kullanılması en muhtemel anotlar olabileceği öngörülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Antoniazzi, I., Chagas, T., Matos, M. J. S., Marçal, L. A. B., Soares, E. A., Mazzoni, M. S. C., Miwa, R. H., Lopes, J. M. J., Malachias, Â., Magalhães-Paniago, R., & Oliveira, M. H. (2020). Oxygen intercalated graphene on SiC(0001): Multiphase SiO_x layer formation and its influence on graphene electronic properties. *Carbon*, 167, 746–759.
- Azizighannad, S., & Mitra, S. (2018). Stepwise Reduction of Graphene Oxide (GO) and Its Effects on Chemical and Colloidal Properties. *Scientific Reports*, 8(1), 10083.
- Bayram, E., & Sungur, B. (2023). Preparation of Nitrogen-Doped Graphene with Hollow Nano-Hemispheres from Fe_xO_y @Fe-N-GN: Towards High Capacity and Durable Anode for Li-Ion Batteries by Chemical Modifications. *ChemElectroChem*, 10(19).
- Bayram, E., Yilmaz, G., & Mukerjee, S. (2016). A solution-based procedure for synthesis of nitrogen doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reactions in acidic and alkaline electrolytes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 192, 26–34.
- Çakmak, G., & Öztürk, T. (2019). Continuous synthesis of graphite with tunable interlayer distance. *Diamond and Related Materials*, 96, 134–139.
- Cheng, Q., Deng, Q., Zhong, W., Tan, T., Liu, X., Chen, C., Hu, J., Lin, Z., Huang, K., & Yang, C. (2023). Criticality of solid electrolyte interphase in achieving high performance of sodium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 457, 141097.
- Chernysheva, M., Rozhin, A., Fedotov, Y., Mou, C., Arif, R., Kobtsev, S. M., Dianov, E. M., & Turitsyn, S. K. (2017). Carbon nanotubes for ultrafast fibre lasers. *Nanophotonics*, 6(1), 1–30.
- Cui, H., Zheng, J., Yang, P., Zhu, Y., Wang, Z., & Zhu, Z. (2015). Understanding the Formation Mechanism of Graphene Frameworks Synthesized by Solvothermal and Rapid Pyrolytic Processes Based on an Alcohol–Sodium Hydroxide System. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(21), 11230–11238.
- Deng, D., Pan, X., Yu, L., Cui, Y., Jiang, Y., Qi, J., Li, W.-X., Fu, Q., Ma, X., Xue, Q., Sun, G., & Bao, X. (2011). Toward N-Doped Graphene via Solvothermal Synthesis. *Chemistry of Materials*, 23(5), 1188–1193.
- Ding, H., & Zhang, X. (2023). Sodium Intercalation in Nitrogen-Doped Graphene-Based Anode: A First-Principles Study. *Crystals*, 13(7), 1011.
- Fu, X., Jin, J., Liu, Y., Wei, Z., Pan, F., & Zhang, J. (2014). Efficient Oxygen Reduction Electrocatalyst Based on Edge-Nitrogen-Rich Graphene Nanoplatelets: Toward a Large-Scale Synthesis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(6), 3930–3936.
- Ge, Y., Zhang, X., Han, S., Zhou, B., & Zhang, H. (2023). Understanding Na⁺ ion

- diffusion in 1 T-MO₂ (M = Mn, Fe, and Ni) via potential energy surface calculation. *Computational Materials Science*, 226, 112242.
- Guo, H.-A., Jou, S., Mao, T.-Z., Huang, B.-R., Huang, Y.-T., Yu, H.-C., Hsieh, Y.-F., & Chen, C.-C. (2019). Silicon- and oxygen-codoped graphene from polycarbosilane and its application in graphene/n-type silicon photodetectors. *Applied Surface Science*, 464, 125–130.
- Gupta, P., Pushpakanth, S., Haider, M. A., & Basu, S. (2022). Understanding the Design of Cathode Materials for Na-Ion Batteries. *ACS Omega*, 7(7), 5605–5614.
- Hao, Z., Dimov, N., Chang, J.-K., & Okada, S. (2021). Synthesis of bimetallic sulfide FeCoS₄@carbon nanotube graphene hybrid as a high-performance anode material for sodium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 423, 130070.
- Inamoto, J., Aga, K., Inoo, A., & Matsuo, Y. (2023). Kinetic Analysis of Sodium-Ion Intercalation Reaction into Graphene-Like Graphite by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 170(6), 060550.
- Jorio, A., Ferreira, E. H. M., Moutinho, M. V. O., Stavale, F., Achete, C. A., & Capaz, R. B. (2010). Measuring disorder in graphene with the G and D bands. *Physica Status Solidi (B)*, 247(11–12), 2980–2982.
- Kang, S., Jang, J., Pawar, R. C., Ahn, S.-H., & Lee, C. S. (2018). Low temperature fabrication of Fe₂O₃ nanorod film coated with ultra-thin g-C₃N₄ for a direct z-scheme exerting photocatalytic activities. *RSC Advances*, 8(59), 33600–33613.
- Kobayashi, W., Yanagita, A., Akaba, T., Shimono, T., Tanabe, D., & Moritomo, Y. (2018). Thermal Expansion in Layered Na_xMO₂. *Scientific Reports*, 8(1), 3988.
- Kurniawan, D., Weng, R.-J., Chen, Y.-Y., Rahardja, M. R., Nanaricka, Z. C., & Chiang, W.-H. (2022). Recent advances in the graphene quantum dot-based biological and environmental sensors. *Sensors and Actuators Reports*, 4, 100130.
- Lee, J., Kim, T., Jung, Y., Jung, K., Park, J., Lee, D.-M., Jeong, H. S., Hwang, J. Y., Park, C. R., Lee, K.-H., & Kim, S. M. (2016). High-strength carbon nanotube/carbon composite fibers via chemical vapor infiltration. *Nanoscale*, 8(45), 18972–18979.
- León, V., Quintana, M., Herrero, M. A., Fierro, J. L. G., Hoz, A. de la, Prato, M., & Vázquez, E. (2011). Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine. *Chemical Communications*, 47(39), 10936.
- Li, M., Zhu, K., Zhao, H., & Meng, Z. (2022). Recent Progress on Graphene-Based Nanocomposites for Electrochemical Sodium-Ion Storage. *Nanomaterials*, 12(16), 2837.
- Li, P., Hu, N., Wang, J., Wang, S., & Deng, W. (2022). Recent Progress and Perspective: Na Ion Batteries Used at Low Temperatures. *Nanomaterials*, 12(19), 3529.

- Li, Z., Li, X., Zong, Y., Tan, G., Sun, Y., Lan, Y., He, M., Ren, Z., & Zheng, X. (2017). Solvothermal synthesis of nitrogen-doped graphene decorated by superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles and their applications as enhanced synergistic microwave absorbers. *Carbon*, 115, 493–502.
- Lim, C. Q. X., & Tan, Z.-K. (2021). Prussian White with Near-Maximum Specific Capacity in Sodium-Ion Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 4(6), 6214–6220.
- Liu, N., Tang, Q., Huang, B., & Wang, Y. (2021). Graphene Synthesis: Method, Exfoliation Mechanism and Large-Scale Production. *Crystals*, 12(1), 25.
- Liu, Q., Wu, F., Mu, D., & Wu, B. (2020). A theoretical study on Na⁺ solvation in carbonate ester and ether solvents for sodium-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(4), 2164–2175.
- Lu, Y., Lu, Y., Niu, Z., & Chen, J. (2018). Graphene-Based Nanomaterials for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 8(17).
- Lv, R., dos Santos, M. C., Antonelli, C., Feng, S., Fujisawa, K., Berkdemir, A., Cruz-Silva, R., Elías, A. L., Perea-Lopez, N., López-Urías, F., Terrones, H., & Terrones, M. (2014). Large-Area Si-Doped Graphene: Controllable Synthesis and Enhanced Molecular Sensing. *Advanced Materials*, 26(45), 7593–7599.
- Malik, R., Tomer, V. K., & Chaudhary, V. (2019). Hybridized Graphene for Chemical Sensing. In *Functionalized Graphene Nanocomposites and their Derivatives* (pp. 323–338). Elsevier.
- Matsoso, B. J., Ranganathan, K., Mutuma, B. K., Lertholi, T., Jones, G., & Coville, N. J. (2016). Time-dependent evolution of the nitrogen configurations in N-doped graphene films. *RSC Advances*, 6(108), 106914–106920.
- Monti, D., Jónsson, E., Boschini, A., Palacín, M. R., Ponrouch, A., & Johansson, P. (2020). Towards standard electrolytes for sodium-ion batteries: physical properties, ion solvation and ion-pairing in alkyl carbonate solvents. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(39), 22768–22777.
- Nathan, D. M. G. T., & Bobby, S. J. M. (2017). Hydrothermal preparation of hematite nanotubes/reduced graphene oxide nanocomposites as electrode material for high performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 700, 67–74.
- Ni, Q., Bai, Y., Wu, F., & Wu, C. (2017). Polyanion-Type Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Science*, 4(3).
- Ochapski, M. W., Ataç, D., Sanderink, J. G. M., Kovalgin, A. Y., & de Jong, M. P. (2021). Li intercalation into multilayer graphene with controlled defect densities. *Carbon Trends*, 4, 100045.
- Padigi, P., Thiebes, J., Swan, M., Goncher, G., Evans, D., & Solanki, R. (2015). Prussian Green: A High Rate Capacity Cathode for Potassium Ion Batteries.

Electrochimica Acta, 166, 32–39.

Park, H., Kwon, J., Choi, H., Shin, D., Song, T., & Lou, X. W. D. (2018). Unusual Na + Ion Intercalation/Deintercalation in Metal-Rich Cu 1.8 S for Na-Ion Batteries. *ACS Nano*, 12(3), 2827–2837.

Park, J. (Ed.). (2012). *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*. Wiley.

Park, J. S., Shin, D. O., Lee, C. S., Lee, Y.-G., Kim, J. Y., Kim, K. M., & Shin, K. (2018). Mesoporous perforated Co₃O₄ nanoparticles with a thin carbon layer for high performance Li-ion battery anodes. *Electrochimica Acta*, 264, 376–385.

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.

Rao, C. N. R., Voggu, R., & Govindaraj, A. (2009). Selective generation of single-walled carbon nanotubes with metallic, semiconducting and other unique electronic properties. *Nanoscale*, 1(1), 96.

Saeed, M., Alshammari, Y., Majeed, S. A., & Al-Nasrallah, E. (2020). Chemical Vapour Deposition of Graphene—Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review. *Molecules*, 25(17), 3856.

Sayahpour, B., Hirsh, H., Parab, S., Nguyen, L. H. B., Zhang, M., & Meng, Y. S. (2022). Perspective: Design of cathode materials for sustainable sodium-ion batteries. *MRS Energy & Sustainability*, 9(2), 183–197.

Śliwak, A., Grzyb, B., Díez, N., & Gryglewicz, G. (2017). Nitrogen-doped reduced graphene oxide as electrode material for high rate supercapacitors. *Applied Surface Science*, 399, 265–271.

Sohal, N., Maity, B., & Basu, S. (2021). Recent advances in heteroatom-doped graphene quantum dots for sensing applications. *RSC Advances*, 11(41), 25586–25615.

Su, H., Jaffer, S., & Yu, H. (2016). Transition metal oxides for sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 5, 116–131.

Sun, J., Sadd, M., Edenborg, P., Grönbeck, H., Thiesen, P. H., Xia, Z., Quintano, V., Qiu, R., Matic, A., & Palermo, V. (2021). Real-time imaging of Na + reversible intercalation in “Janus” graphene stacks for battery applications. *Science Advances*, 7(22).

Sungur, B., Kızıllı, Ç., & Bayram, E. (2023). Scalable synthesis of nitrogen and nitrogen–silicon co-doped graphene: SiC₄ and SiN₁C₃ as new active centers for boosting ORR performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(46), 17512–17525.

- Tan, S., Yang, H., Zhang, Z., Xu, X., Xu, Y., Zhou, J., Zhou, X., Pan, Z., Rao, X., Gu, Y., Wang, Z., Wu, Y., Liu, X., & Zhang, Y. (2023). The Progress of Hard Carbon as an Anode Material in Sodium-Ion Batteries. *Molecules*, 28(7), 3134.
- Tian, R., Park, S.-H., King, P. J., Cunningham, G., Coelho, J., Nicolosi, V., & Coleman, J. N. (2019). Quantifying the factors limiting rate performance in battery electrodes. *Nature Communications*, 10(1), 1933.
- Wang, J., Lv, W., Ren, Q., Yan, L., Zhang, L., & Shi, Z. (2021). High-performance hard carbon anode prepared via an ingenious green-hydrothermal route. *Applied Surface Science*, 558, 149824.
- Wang, X., Sun, G., Routh, P., Kim, D.-H., Huang, W., & Chen, P. (2014). Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 43(20), 7067–7098.
- Wasalathilake, K. C., Ayoko, G. A., & Yan, C. (2018). Effects of heteroatom doping on the performance of graphene in sodium-ion batteries: A density functional theory investigation. *Carbon*, 140, 276–285.
- Wen, Y., He, K., Zhu, Y., Han, F., Xu, Y., Matsuda, I., Ishii, Y., Cumings, J., & Wang, C. (2014). Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries. *Nature Communications*, 5(1), 4033.
- Wu, X., Jian, Z., Li, Z., & Ji, X. (2017). Prussian white analogues as promising cathode for non-aqueous potassium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 77, 54–57.
- Xie, B., Sun, B., Gao, T., Ma, Y., Yin, G., & Zuo, P. (2022). Recent progress of Prussian blue analogues as cathode materials for nonaqueous sodium-ion batteries. *Coordination Chemistry Reviews*, 460, 214478.
- Xie, Y., Sheng, X., Xie, D., Liu, Z., Zhang, X., & Zhong, L. (2016). Fabricating graphene hydrogels with controllable pore structure via one-step chemical reduction process. *Carbon*, 109, 673–680.
- Xiong, R., Yu, Q., & Wang, L. Y. (2017). Open circuit voltage and state of charge online estimation for lithium ion batteries. *Energy Procedia*, 142, 1902–1907.
- Xu, X., Zeng, H., Han, D., Qiao, K., Xing, W., Rood, M. J., & Yan, Z. (2018). Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene Nanosheets to Improve Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(43), 37172–37180.
- Xu, Y., Cao, H., Xue, Y., Li, B., & Cai, W. (2018). Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges. *Nanomaterials*, 8(11), 942.
- Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., & Komaba, S. (2014). Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chemical Reviews*, 114(23), 11636–11682.

- Yazdi, G., Iakimov, T., & Yakimova, R. (2016). Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization. *Crystals*, 6(5), 53.
- Zhang, J., Li, J., Wang, H., & Wang, M. (2023). Research progress of organic liquid electrolyte for sodium ion battery. *Frontiers in Chemistry*, 11.
- Zhang, J., Zhao, C., Liu, N., Zhang, H., Liu, J., Fu, Y. Q., Guo, B., Wang, Z., Lei, S., & Hu, P. (2016). Tunable electronic properties of graphene through controlling bonding configurations of doped nitrogen atoms. *Scientific Reports*, 6(1), 28330.
- Zhang, Q., Deng, X., Ji, M., Li, Y., & Shi, Z. (2020). Hard carbon microspheres derived from resorcinol formaldehyde resin as high-performance anode materials for sodium-ion battery. *Ionics*, 26(9), 4523–4532.
- Zhang, Y., Xia, X., Liu, B., Deng, S., Xie, D., Liu, Q., Wang, Y., Wu, J., Wang, X., & Tu, J. (2019). Multiscale Graphene-Based Materials for Applications in Sodium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 9(8).
- Zhen, Y., Chen, Y., Li, F., Guo, Z., Hong, Z., & Titirici, M.-M. (2021). Ultrafast synthesis of hard carbon anodes for sodium-ion batteries. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(42).
- Zhou, D., Cheng, Q.-Y., & Han, B.-H. (2011). Solvothermal synthesis of homogeneous graphene dispersion with high concentration. *Carbon*, 49(12), 3920–3927.
- Zou, G., Chen, J., Zhang, Y., Wang, C., Huang, Z., Li, S., Liao, H., Wang, J., & Ji, X. (2016). Carbon-coated rutile titanium dioxide derived from titanium-metal organic framework with enhanced sodium storage behavior. *Journal of Power Sources*, 325, 25–34.

ÖZGEÇMİŞ

Ali İhsan KÖMÜR

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora	Akdeniz Üniversitesi
2018-2024	Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Antalya
Yüksek Lisans	Süleyman Demirel Üniversitesi
2014-2016	Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta
Lisans	Süleyman Demirel Üniversitesi
20010-2014	Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Isparta

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- 1- Dulgerbaki, Ç., Maşlakçı, N., N., Kömür, A., İ., Öksüz, A., U. 2018. Electrochromic strategy for tungsten oxide/polypyrrole hybrid nanofiber materials, 107, 173-180. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.07.050>
- 2- Dulgerbaki, Ç., Kömür, A., İ., Maşlakçı, N., N., Kuralay, F., Öksüz, A., U. 2017. Synergistic tungsten oxide/organic framework hybrid nanofibers for electrochromic device application, 70, 171-179. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.05.024>
- 3- Dulgerbaki, Ç., Maşlakçı, N., N., Kömür, A., İ., Öksüz, A., U. 2016. Chemical synthesis and characterization of poly(3,4- ethylenedioxythiophene)/tungsten composite materials in the presence of ionic liquids, 297-307, <https://doi.org/10.1080/09276440.2016.1137707>
- 4- Dulgerbaki, Ç., Maşlakçı, N., N., Kömür, A., İ., Öksüz, A., U. 2016. PEDOT/WO3 Hybrid Nanofiber Architectures for High Performance Electrochromic Devices, 28, 1873 – 1879, <https://doi.org/10.1002/elan.201501154>

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1- Cigdem Dulgerbaki, Neslihan Nohut Maslakci, Ali Ihsan Komur, Aysegul Uygun Oksuz, WO3 ve PEDOT Bazlı Hibrit Elektrokromik Nanolifler, 5. Fiziksel Kimya Kongresi, 16-19 Mayıs 2015, KONYA

2- Ali Ihsan Komur, Cigdem Dulgerbaki, Neslihan Nohut Maslakci, Aysegul Uygun Oksuz, WO3 Nanolif Bazlı Elektrokromik Cihazlar, 5. Fiziksel Kimya Kongresi, 16-19 Mayıs 2015, KONYA

3- Ferhat Bozduman, Ali Ihsan Komur, Seyhan Ulusoy, Lutfi Oksuz, Melek Kiristi,

4- Aysegul Uygun Oksuz, Atmospheric Pen Plasma Sterilizing Help Paper Surface, International Conference of Plasma Science (ICOPS 2015), 24-28 Mayıs, Belek, Antalya

5- Cigdem Dulgerbaki, Neslihan Nohut Maslakci, Ali Ihsan Komur, Lutfi Oksuz Aysegul Uygun Oksuz, Highly Efficient Electrochromic Devices Based on Electrospun PEDOT/WO3 Hybrid Nanofibers, Annual CM1402 Crystallize COST meeting, 6-8 April 2016, PORTUGAL

6- Cigdem Dulgerbaki, Neslihan Nohut Maslakci, Ali Ihsan Komur, Aysegul Uygun Oksuz , Ultrathin Tungsten Oxide/Conducting Polymer Hybrid Nanofiber Assemblies for Electrochromic Devices, European Advanced Materials Congress 2016 , 23-25 August 2016, SWEDEN

6- Cigdem Dulgerbaki, Neslihan Nohut Maslakci, Ali Ihsan Komur, Aysegul Uygun Oksuz, Polipirol/WO3 Hibrit Nanolif Bazlı Elektrokromik Cihazlar, VI. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, 4-7 Eylül 2016, ANKARA