

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

**SODYUM İYON PİL UYGULAMALARI İÇİN
FOSFOR/KARBON KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE
ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Engin ALKAN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER

Haziran 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SODYUM İYON PİL UYGULAMALARI İÇİN FOSFOR/KARBON
KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE ELEKTROKİMYASAL
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Engin ALKAN

Enstitü Anabilim Dalı : **METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 30 / 06 /2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

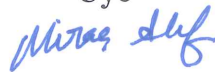
Yrd. Doç. Dr.
Mehmet Oğuz GÜLER
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Ali Osman AYDIN
Üye



Yrd. Doç. Dr.
Miraç ALAF
Üye



BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Engin ALKAN

30.06.2017

TEŞEKKÜR

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

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

Çalışmalarımı yaparken benden manevi desteklerini esirgemeyen ve tezime katkıları bulunan değerli arkadaşlarım Mustafa Mahmut SİNGİL, Mücahit DOĞAN, Mustafa GÜZELER, Aslıhan GÜLER, Deniz NALCI Şeyma ÖZCAN DUMAN ve Uzman Fuat KAYIŞ'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmalarını 315M535 numaralı "Sodyum İyon Piller Enerji Depolama ve Dönüşüm için ucuz bir çözüm (STOREENERGY)" proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, teyzem Ayşe TOKER ve eşi Adnan TOKER'e her zaman yanımda olan ve beni sevgiyle büyüten en değerli varlığım olan annem Binnaz TIKNAS'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
 BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
 BÖLÜM 2.	
SODYUM İYON PİLLER	3
2.1. Giriş	3
2.2. Na-iyon Pillerde Kullanılan Pozitif Elektrot Malzemeleri	8
2.2.1. Oksitler	9
2.2.2. Fosfatlar	10
2.2.3. Sülfatlar	12
2.2.4. Florürler	13
2.2.5. Hekzasiyanoferratlar	13
2.2.6. Organik bileşikler	13
2.3. Na-iyon Pillerde Kullanılan Negatif Elektrot Malzemeleri	13
2.3.1. Karbon esaslı malzemeler	14
2.3.2. Metal oksit ve sülfürler	16
2.3.3. Alaşım Malzemeleri	18
2.3.4. Fosfor esaslı malzemeler	19

2.4. Amorf Fosfor ve Fosfor Esaslı Kompozit Anot Malzemeleri İçin Üretim Yöntemleri	20
2.5. Sodyum İyon Pillerde Kullanılan Elektrolitler	24
 BÖLÜM 3.	
KARBON ESASLI SODYUM İYON PİLLER	27
3.1. Elektrokimyasal Enerji Depolamada Grafen	27
3.1.1. Grafen'in özellikleri	27
3.1.2. Grafen'in üretim yöntemleri ve uygulama alanları	28
3.2. Elektrokimyasal Enerji Depolamada Karbon Nanotüpler	31
3.2.1. KNT'lerin özellikleri	31
3.3.2. KNT'lerin üretim yöntemleri ve uygulama alanları	32
 BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler	35
4.1.1. Bilyalı değirmen yöntemi	35
4.1.2. X-Işınları difraksiyonu (XRD)	36
4.1.3. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)	38
4.2. Numune Hazırlama	39
4.2.1. Kırmızı fosfor amorflaştırma işlemi	39
4.2.2. Çok duvarlı KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi	39
4.2.3. Grafen üretim yöntemleri	40
4.2.4. P/KNT ve P/grafen nanokompozitlerin üretimi	41
4.2.5. Elde edilen numunelerin yapısal karakterizasyonu	42
4.3. Elektrokimyasal Yöntemler	42
4.3.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)	42
4.3.2. Galvanostatik şarj/deşarj	42
4.4. Elektrokimyasal Testler için Buton Pillerin Hazırlanması	43
4.4.1. Anot için çamur hazırlama	43
4.4.2. Katot için sodyum elektrotların hazırlanması	43
4.4.3. Elektrolitin hazırlanması	44

4.4.4. Buton pillerin üretimi	44
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	45
5.1. X-Işınları Difraksiyon Analizleri	45
5.2. Alan Emisyonlu Elektron Mikroskobu Analizleri	46
5.3. Elektrokimyasal Testler	49
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	53
6.1. Sonuçlar	53
6.2. Öneriler	54
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	62

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
Å	: Angstrom
C	: Galvanostatik döngü hızı
DMC	: Dimetil Karbonat
EC	: Etilen Karbonat
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
Hz	: Hertz
KBB	: Kimyasal buhar biriktirme
KF-0	: Ticari fosfor
KF-12	: 12 saat amorflaştırılmış fosfor
KF-24	: 24 saat amorflaştırılmış fosfor
KFC-24	: P/KNT nanokompoziti
KFG-24	: P/Grafen nanokompoziti
KHz	: Kilohertz
KNT	: Karbonnanotüp
mAh g ⁻¹	: Miliamper saat/gram
mV s ⁻¹	: milivolt/saniye
nm	: nanometre
NMP	: 1-metil-2-prolidin
PVDF	: Poliviniliden Florür
SEI	: Katı Elektrolit Arayüzeyi (Solid Electrolyte Interface)
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
µm	: Mikrometre
V	: Voltaj

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Na iyon pilin çalışma prensibinin şematik gösterimi	4
Şekil 2.2.	Na-iyon pillerde kullanılan elektrot malzemeleri	8
Şekil 2.3.	Tabakalı oksitler için şematik görüntü a) O3-tipi b) P2-tipi	9
Şekil 2.4.	Tünel tipi oksit yapılarında sodyum iyonunun araya yerleşmesi	10
Şekil 2.5.	a) $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, b) $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON), c) $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, d) $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ tipi katot malzemelerin yapısı	12
Şekil 2.6.	Bilyalı değirmen yoluyla elde edilen P@Grafen kompozitlerinin şematik görüntüsü	21
Şekil 2.7.	Termal buhar biriktirme yöntemi ile P@Karbon kompoziti hazırlama aparatı	21
Şekil 2.8.	Karbotermik redüksiyon yöntemi ile P@Karbon kompoziti hazırlamak için şematik gösterimi	22
Şekil 2.9.	Sprey piroliz yöntemi ile P@GO kompoziti hazırlamak için şematik diyagram	22
Şekil 3.1.	Grafen'in üretim yöntemlerinin kalite ve fiyat açısından seçilimi	30
Şekil 3.2.	Karbon nanotüplerin türleri a) Tek duvarlı karbon nanotüpler, b) Çok duvarlı karbon nanotüpler	31
Şekil 4.1.	Bilyalı değirmen (Fritsch Pulverisette 7)	36
Şekil 4.2.	a) Bragg yasası, b) Scherrer yasasının anlaşılması için kullanılan görseller	36
Şekil 4.3.	X-ışınları difraktometresi (Rigaku D/MAX 2200)	37
Şekil 4.4.	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FESEM- Quanta 450 FEG)	38
Şekil 5.1.	KF-O, KF-12, KF-24, KFC-24 ve KFG-24 numuneleri için XRD spektrumları	45

Şekil 5.2.	KF-0 numunesi için a)15.000X büyütmede, b)60.000X büyütmede FE-SEM görüntüleri	46
Şekil 5.3.	KF-12 numunesi için a)60.000X büyütmede, b)100.000X büyütmede FE-SEM görüntüleri	47
Şekil 5.4.	KF-24 numunesi için a)60.000X büyütmede, b)100.000X büyütmede FE-SEM görüntüleri	47
Şekil 5.5.	KFC-24 numunesi için a)60.000X büyütmede, b)100.000X büyütmede FE-SEM görüntüleri	48
Şekil 5.6.	KFG-24 numunesi için a)60.000X büyütmede, b)100.000X büyütmede FE-SEM görüntüleri	48
Şekil 5.7.	Fosfor numuneleri için EDS analizleri	49
Şekil 5.8.	Fosfor numuneleri için Nyquist eğrileri	50
Şekil 5.9.	Galvanostatik şarj/deşarj eğrileri a) saf P, b)KF-12, c)KF-24, d)KFC-24, e)KFG-24	51
Şekil 5.10.	Fosfor numuneleri için çevrim performansları	52

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Elektrolit hazırlamak için en yaygın kullanılan sodyum tuzlarının temel özellikleri	26
Tablo 2.2. Elektrolit hazırlamak için en yaygın kullanılan çözücülerin temel özellikleri	26
Tablo 3.1. Grafen'in diğer karbon türleri ile karşılaştırıldığında ki özellikleri	28

ÖZET

Anahtar kelimeler: Na-İyon Pil, Nano, Fosfor, Grafen, Karbon nanotüpler

Rüzgar ve güneş gibi yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtların tükenmesi ve çevresel kaygılar nedeniyle önemleri gün geçtikçe artmaktadır. Mevcut hali ile yer kabuğunda az bulunan lityum kaynaklarının gün geçtikçe azalması ve maliyetlerinin artması bir takım yüksek ölçekli enerji depolama uygun aday olamamasını sağlamaktadır. Ancak, sodyumun yer kabuğunda bol bulunması ve ucuz olmasının yanı sıra lityum ile benzer kimyasal özellikler sergilemesi enerji depolama hususunda önemini gün geçtik artmaktadır. Bu nedenle, son yıllarda sodyum iyon pillerin üzerine gidilerek daha fazla araştırma yapılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, sodyum iyon pillerde anot elektrodu olarak umut vaat eden kırmızı fosfor seçilmiştir. Ancak söz konusu anot elektrotlarının çevrim performansları henüz tatmin edici seviyede değildir. Deneysel çalışmalar yoluyla partikül boyutları küçültülmüş ve yüzeylerinde iletken karbon tabaka oluşturularak, P/karbon nanotüp ve P/grafen nanokompozitleri sentezlenmiştir. Bunun yanı sıra mekanik alaşımlama yöntemi ile farklı sürelerde fosforun tane boyutları önemli ölçüde küçültülmüştür. Ayrıca, bu elektrot malzemelerinin morfolojisinin ve sodyum depolama mekanizmasının etkileri, alan emisyon taramalı elektron mikroskopisi ve X-ışını toz difraksiyonu da dahil olmak üzere çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak araştırılmıştır.

P/KNT kompozitleri, sadece mikro boyutlu kırmızı fosforun KNT'lerle bilyalı değirmende öğütülerek karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan P/KNT kompoziti, beklenmedik bir şekilde, oldukça tersinir sodyum depolamaya sahip olduğu gözlenmiştir. Kötü elektron iletkenliğinin ve kırmızı P'nin muazzam hacim genişlemesinin, kırmızı P'nin geri dönüşümünü ve döngü kararlılığını engelleyen başlıca engeller olduğu sonucuna varılmıştır. Bu problemleri engellemek için Bölüm 2'de bazı yöntemlerden bahsedilmiştir. Bunlardan biri bilyalı öğütme yöntemiyle (P/Grafen) kompozitleri hazırlamak için P, grafen nanoyaprakları ile kombine edilmiştir. Böylece P'nin parçacık boyutu azaltılıp grafen nano yaprakları arasına eklenmiştir. Buna ek olarak P/Grafen kompozitinde, fosforokarbon bağları oluşturulmuştur. Bu sonuçlar ışığında P/C kompoziti 100 mA g⁻¹ akım yoğunluğunda 1550 mA g⁻¹'lık tersinir kapasite değeri sağlamış ve 10 çevrim sonunda kapasitesinin %82,5'ini koruyarak mükemmel çevrim kararlılığı göstermiştir.

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF PHOSPHORUS / CARBON COMPOSITES FOR SODIUM ION BATTERY APPLICATIONS

SUMMARY

Keywords: Na-Ion Battery, Nano, Phosphorus, Graphene, CNTs

Renewable energy sources, such as wind and sun, have attracted ever-growing attention due to exhaustion of fossil fuels and environmental concerns. In some applications, lithium ion batteries are not suitable candidates because of the low abundance of lithium resources and their high cost. In comparison, sodium is abundant and cheap, and also has similar physical and chemical properties to lithium. Thus, more and more investigations on sodium ion batteries have been emerging in recent years.

In this thesis work, promising red phosphorus was chosen as the objects of study, although their cycling performance is not yet satisfactory. Through reducing the particle size and forming composites with conductive carbon, P/carbonnanotube (CNT) and P/graphene nanoplate composites were synthesized. Therefore P samples amorphization different times. Moreover, the influences of the morphology and the sodium storage mechanism of these electrode materials were investigated through various characterization techniques, including field emission scanning electron microscopy, X-ray powder diffraction.

P/CNT composite was prepared just by simply mixing micro-sized red phosphorus with CNTs by ball milling. The thus-prepared P/CNT composite unexpectedly exhibited highly reversible sodium storage. It is concluded that the poor electronic conductivity and huge volume expansion of red P is the main obstacles which inhibit the reversibility and cycling stability of red P. Consequently, we propose some strategies to dissolve these problems in chapter 2. One of them is combination with graphene nanoplate to prepare (P/GnP) composite by the ball-milling method. The particle size was reduced and incorporated in graphene nanoplates, in addition, the phosphorus-carbon bonds were formed in the P/GnPs composite. This chemical bond improves the electrical connectivity between the P particles and the graphene nanoplates, consequently stabilizing the structure of the composite to achieve high cycling performance and rate capability. As a result, the red phosphorus and graphene nanoplate composite delivered high reversible capacity of 1146 mAh g^{-1} at the current density of 100 mA g^{-1} and excellent cycling stability for 200 cycles with 92.5% capacity retention.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Enerji krizi ve sera etkisi, 20. yüzyıldan beri dünya çapında en önemli konular olmuştur. Sera etkisinin temel nedeni, elektrik, ısı ve ulaşım için fosil yakıtları yakarak üretilen CO₂ ve CH₄ gibi sera gazı emisyonlarıdır. Bu arada, fosil yakıtların aşırı derecede kullanılması enerji krizini tetiklemektedir [1]. Böylece, giderek artan yakıt sıkıntısı ve sera etkisi, bizi sürdürülebilir enerji kaynakları bulmaya ve daha etkili enerji tasarrufu ile emisyon azaltmaya doğru itmektedir. Yine de güneş, rüzgar ve hidroelektrik gibi çeşitli yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ortam şartları ve zamanla sınırlıdır. Bu nedenle, yenilenebilir enerjiyi şebekeye sorunsuz ve etkin bir şekilde entegre edebilen bir enerji depolama sistemi geliştirmek önemlidir [2]. Günümüzde çeşitli enerji depolama teknolojileri arasında ikincil pillerin, esneklik ve yüksek enerji dönüşüm verimliliği nedeniyle elektriği büyük ölçekte depolamak için en umut verici araçlardan biri olduğu konusunda genel bir kabul vardır [3]. Bu tarz ikincil pillerden olan Lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ve çevre dostu olmalarından ötürü genellikle elektrikli araçlar, taşınabilir cihazlar, cep telefonları vb. alanlarda enerji depolama aygıtı olarak uygulanmaktadır. Lityum iyon pillerin, elektrik enerjisi depolamasının temel gereksinimlerini karşılayan pek çok avantajı (uzun çevrim süresi, yüksek enerji dönüşüm verimliliği ve enerji yoğunluğu) olmasına rağmen lityumun fiyatı ve büyük ölçekli kullanımlar düşünülmesi gereken önemli noktalardır. Son zamanlarda lityumun fiyatı, genellikle uzak veya politik olarak hassas bölgelerde bulunan küresel lityum rezervlerinin ve elektrikli araç pazarıyla ilişkili büyük tüketimin eşitsiz dağılımına bağlı olarak, sürekli olarak artmaktadır. Bu nedenle, elektrik enerjisi depolama için ucuz ikincil pilleri araştırmak çok önemlidir [4-5].

Yenilenebilir enerjinin geniş ölçekte uygulanması, ucuz, verimli enerji depolama sistemleri üretiminde büyümeyi gerektirmektedir. Rüzgar, güneş ve dalga gibi yenilenebilir enerji ile üretilen teknolojilerin daha yaygın hale gelmesi ve elektrik

şebekesine entegre olması nedeniyle pil teknolojisinin büyük ölçekli depolamaya geçişi gerekli hale gelecektir. Lityum-iyon pil teknolojisi oldukça gelişmesine rağmen, lityum pil güvenliği, kullanım ömrü, düşük sıcaklıklardaki kötü performansı ve maliyeti ile ilgili sorunlar bulunmaktadır. Ayrıca büyük ölçekli lityum pillerin kullanımı yaygınlaştıkça, coğrafi olarak kısıtlanmış olan Lityum hammaddelerine olan talep fiyatları artacaktır [6].

Büyüyen taşınabilir elektronik pazarı, 2009 yılında dünya çapında yaklaşık 7 milyar dolar eşdeğerinde, lityum iyon pillerinin hızla artan satışıyla sonuçlanmıştır. Dünyadaki lityum içeren öncül malzemelerin üretiminin yaklaşık dörtte biri artık pil üretimiyle sonuçlanmaktadır ve bu yüzyılın ilk on yılında Li_2CO_3 fiyatının sert bir şekilde yükselmesine sebep olmaktadır. Taşıma uygulamaları için Li-iyon pillerin yaygın şekilde kullanılması baskıya sebep olması beklenmektedir; Bazı senaryolarla öngörülebileceği gibi gelecekte lityum kaynaklarının tükeneyeceği bile tahmin edilmektedir. Bu piller büyük ölçekli enerji depolaması için uygulanabilirlerse, sarf malzemeleri daha da kısıtlanabilecektir. Halen yeni lityum kaynakları araştırılsa da bu metalin geri dönüşümü ve üretimi ile büyük ölçekli uygulamalar için talebi karşılayamaması sonucu kısa dönemde fiyat artışları beklenmektedir [7-8].

Sodyum içeren hammaddelerin arzı sadece Birleşik Devletler'de bulunan 23 milyar tonluk soda külü ile oldukça geniş yer kaplamaktadır. Ortam sıcaklığındaki sodyum bazlı piller, geniş kullanılabilirlik ve düşük maliyetli sodyum temelinde, büyük ölçekli şebeke enerji depolama ihtiyaçlarını karşılama potansiyeline sahiptir. Buna ek olarak, sodyum çok bol bulunduğu için (Yer kabuğunda 4. en bol element), sodyumlu piller, lityum pillere alternatif bir kimyasal yapı sağlayabilir ve bazı pazarlarda lityum iyon piller ile rekabet edebilir hale gelebilir. Lityum karbonata (2010'da yaklaşık 5000 \$/ton) kıyasla bol miktarda kaynak ve sodyum karbonatın üretildiği trona'nın çok daha düşük maliyeti (yaklaşık 135-165 \$/ton), özellikle kısa vadede pil ömrü uzatan pil uygulamalarında sodyumun geniş kullanımı için çekici rasyonel özellikler sağlamaktadır [9].

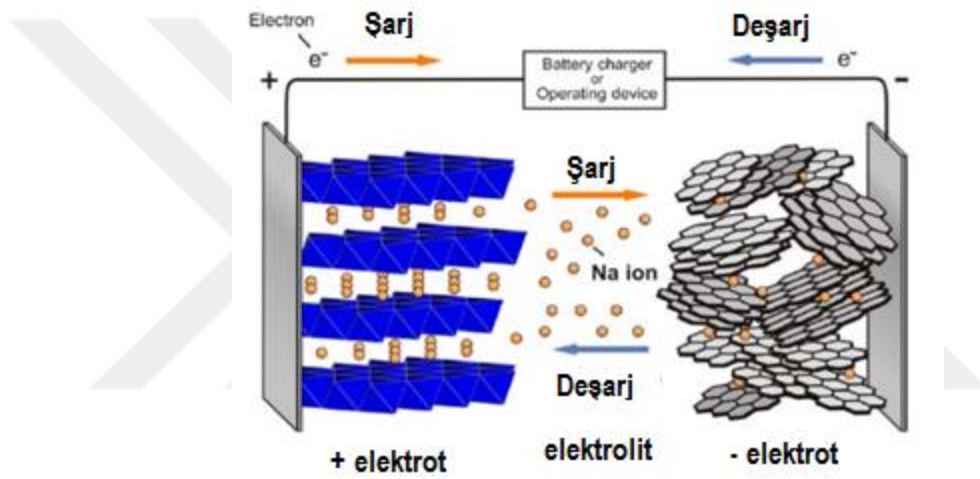
BÖLÜM 2. SODYUM İYON PİLLER

2.1. Giriş

Sodyum iyon piller hususundaki ilk çalışmalar 1980'lerde başlamıştır. Ancak, bu pillerle ilgili kayda değer çalışmalar son 10 yılda başlamış ve günümüzde önemli bir konu haline gelmiştir. Lityum iyon pillerle karşılaştırıldıklarında sodyum iyon pillerde birçok elektrot adayının çevrim performansı, spesifik kapasitesi ve hız kapasitesi gibi önemli nitelikleri tatmin edici edici değildir. Bunun en temel nedeni ise sodyum iyonlarının yarıçapının ($0.98 \text{ \AA}$) lityum iyonlarının yarıçapından ($0.76 \text{ \AA}$) daha büyük olması ve buna bağlı olarak ise sodyum iyonlarının kinetik difüzyon hızının düşük olmasıdır. İyonik yarıçapın çok büyük olması elektrokimyasal proseslerde sodyum iyonlarının difüzyon kinetiklerinin de önemli ölçüde düşmesine neden olmaktadır. İyonik yarıçapın büyük olması aynı zamanda hücre potansiyelini önemli ölçüde düşürmekte ve dönüşüm reaksiyonları sonrasında oksitli, florürlü, klorürlü ya da bromürlü yapıların aktif elektrot yüzeylerinde oluşumları görülmektedir. İyonik yarıçapın büyük olmasının diğer bir negatif etkisi ise alaşımlama sonrasında meydana gelen hacimsel genleşmelerinde önemli ölçüde artış göstermesidir. Hacimsel genleşmeler elektrot malzemesinde önemli mekanik bozulmalara neden olarak çevrim ömrünü de zayıflatmaktadır. Söz konusu nedenlerden ötürü elektrot malzemelerinin partikül boyut ve morfolojilerinin kontrol edilmesi yada farklı bileşenler yoluyla kompozit malzemeler formunda sentezlenmesi günümüz sodyum iyon pil teknolojilerinin temel araştırma konuları haline gelmiştir. Bu çabalar yoluyla elde edilecek elektrot malzemelerinin elektrokimyasal özellikleri de önemli ölçüde geliştirilecektir [10-14].

Sodyum iyon pillerin temel çalışma prensibi de lityum iyon pillere benzer şekildedir. Bu pillerde de bir anot ve katot elektrodunun yanı sıra iyonik difüzyonu sağlayan ve

sodyum içeren bir elektrolit ve anot ile katot arasında kısa devreyi engelleyecek bir separatör bulunmaktadır. Bu tür pillerin şematik görüntüsü ise Şekil 2.1.'deki gibidir. Pil hücresinin deşarjı sırasında elektronlar anottan salınıp burada oksidatif kimyasal reaksiyona neden olur ve indirgeyici kimyasal reaksiyonların olduğu katoda bir dış devre vasıtası ile transfer edilir. Şarj işlemi sırasında elektron hareketi tersine çevrilir. Na^+ iyonları, anottan katotta geçen yükleri taşır. Elektrolit yüksek iyonik iletkenlik değerine ve düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir ve katot ile anot arasında alkali iyonların taşınmasını sağlar. Separatör ise anot ile katotun direk temasını engelleyerek, iyonların içerisinden serbestçe geçmesine izin veren fiziksel bir bariyerdir [15-18].



Şekil 2.1. Na iyon pilin çalışma prensibinin şematik gösterimi [19].

Pillerde kimyasal reaksiyona katılan ve aynı anda elektrik akımı üreten malzemeler ‘aktif malzemeler’ olarak adlandırılmaktadır. Katot akımla beslenen pillerin pozitif olarak şarj edilmiş kutbudur. Anot ise akımla beslenen pillerin negatif olarak şarj edilmiş kutbudur. Bağlayıcı madde ise genel itibariyle bağlayıcı, metal akım toplayıcı üzerinde aktif maddeleri ve iletken maddeyi (örneğin, karbon karası) birleştiren organik bir malzemedir. Günümüzde bağlayıcılar, çözücülerin organik olup olmamasına göre organik ve su bazlı bağlayıcı olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Poliviniliden difluorür (PVDF) gibi organik bazlı bağlayıcılar ticari lityum iyon pillerde başarıyla uygulanmaktadır. PVDF'nin en önemli avantajı, oda sıcaklığında geniş anodik-katodik stabiliteye (0–5V Li^+/Li , 0–4.7V Na^+/Na) sahip olmasıdır. Ancak bu bağlayıcının çözücüsünün (N-metil-2-pirolidon (NMP)) neden olduğu sertlik, parçalanma ve çevreye olan zararlı etkileri gibi bir dezavantajlara sahiptir [20-23].

Su bazlı bağlayıcılar ise hem daha ucuz hem de çevre dostudur. Karboksimetil selüloz, aljinat, poli (akrilik asit) ve polivinil alkol gibi su bazlı olan bu tür bağlayıcılar yaygın olarak kullanılmaktadır [20-23].

Elektrolit, katot ve anot arasında bir transfer ortamı olup, alkali iyonlarının etkin bir şekilde taşınmasını sağlamaktadır. Aynı zamanda elektronik izolasyon özelliğine sahiptir. Elektrolit, pilin elektrokimyasal performansı ve emniyetini önemli bir şekilde etkilemektedir. Seperatör katot ve anot arasına yerleştirilen yalıtkan ve gözenekli bir polimer veya inorganik kompozit membrandır. Sıvı elektrolit pillerde, iyonların kendisinden serbestçe geçmesine izin verirken, katot ve anot arasındaki doğrudan teması engellemede önemli bir rol oynamaktadır. Seperatör elektrokimyasal reaksiyona girmese bile, pilin performansını ve emniyetini önemli ölçüde belirlemektedir [20-23]. Sodyum iyon pillerde kullanılan önemli terimler ise aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- a) Açık devre potansiyeli (OCV veya V_{oc}), hücrede akan akım olmadığında pilin katot ve anodu arasındaki elektriksel potansiyel farkıdır.
- b) Çalışma potansiyeli, devre boyunca akan bir akım olduğunda ölçülen elektrik potansiyelindeki farktır ve Denklem 2.1 ile belirlenmektedir.

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

Burada, R =pil hücresinin iç direnci, I =devreden geçen akım miktarıdır.

- c) Kapasite (Q), ise hücrenin şarj/deşarj işlemi sırasında elektrodun redoks reaksiyonlarına katılmak için sağladığı toplam yük miktarıdır. Kapasite değeri ise Denklem 2.2 ile hesaplanmaktadır.

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t)dt = nzF \quad (2.2)$$

Burada, $I(t)$ akım, t =zaman, n =iyon sayısı (mol), z =valans elektronu, F =Faraday sabitidir (96485 C mol^{-1}).

- d) Spesifik kapasite, aktif maddenin birim ağırlığı başına, birim yoğunluğuna göre veya birim alanına göre hesaplanan kapasitedir. Buna göre, gravimetrik spesifik kapasite kilogram başına amper saat ($Ah\ g^{-1}$), hacimsel spesifik kapasite litre başına amper saat ($Ah\ l^{-1}$) ve yüzeysel spesifik kapasite metrekaare başına amper saattir ($Ah\ m^{-2}$).
- e) Spesifik şarj veya deşarj kapasitesi (Q_c veya Q_d , $mAh\ g^{-1}$) aktarılan yük miktarıdır ve şarj veya deşarj işlemi sırasında aktif maddenin birim ağırlığına göre Denklem 2.3 ile hesaplanmaktadır.

$$Q_c \text{ (ya da } Q_d) = \frac{\int_{t_1}^{t_2} I(t) dt}{m} \quad (2.3)$$

Burada, $I(t)$ =akım (A), t =zaman ($saat$), m =aktif malzeme miktarıdır (g).

- f) Teorik spesifik kapasite (Q_{TSC} , $mAh\ g^{-1}$), Denklem 2.4 veya Denklem 2.5'ten hesaplanan kapasitedir.

$$Q_{TSC} = \frac{1000 \times F \times n}{M \times 3600} \quad (2.4)$$

$$Q_{TSC} = 26.8x \frac{1000 \times n}{M} \quad (2.5)$$

Burada, n =elektrokimyasal reaksiyona katılan elektronların mol sayısı, F =Faraday sabiti ($96485\ C\ mol^{-1}$), M =aktif maddenin molar kütlesidir (g/mol).

- g) Tersinir olmayan kapasite, her çevrim sonrası oluşan şarj kapasitesi (Q_c) ve deşarj kapasitesi (Q_d) arasındaki farktır ve her bir çevrim sırasında ne kadar kapasitenin kaybolduğunu değerlendirmek için kullanılmaktadır. Anot ve katot için tersinmez kapasite Denklem 2.6 ve Denklem 2.7'de verilmiştir.

$$Tersinir olmayan kapasite = Q_d - Q_c \quad (2.6)$$

$$Tersinir olmayan kapasite = Q_c - Q_d \quad (2.7)$$

- h) Kulombik verimlilik, sonraki bir çevrimin şarj veya deşarj kapasitesinin önceki bir çevrime oranıdır. Deşarj etme işlemi ikincil pilin elektrik enerjisini harici bir yüke ilettiği işlemdir. Şarj etme, ikincil pilin içine bir elektrik akımı zorlayarak hücrenin içine enerji koyduğu işlemdir.
- i) C-hızı olarak da adlandırılan hız testi, pil şarj veya deşarj edildiğinde alkali iyonlarının transfer hızını değerlendirmek için kullanılmaktadır. 1C pilin 1 saat tamamen şarj veya deşarj edilmesi anlamına gelmektedir. 5C pilin 0.2 saat şarj veya deşarj edildiğini ifade etmektedir.
- j) Önemli parametrelerden biri olan şarj transfer direnci (R_{ct}), elektrot üzerindeki bir elektrokimyasal reaksiyonun hızını nicel olarak değerlendirmek için kullanılmaktadır. Genellikle, şarj transfer direnci daha büyük olduğunda, elektrokimyasal reaksiyon yavaştır. Şarj transfer direnci elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak hesaplanmaktadır.
- k) Spesifik enerji yoğunluğu (SEY), belirli bir sistemde birim kütle (m , kg) veya hacim (V , L) başına depolanan enerji miktarıdır (Wh). Denklem 2.8 ve Denklem 2.9'dan hesaplanmaktadır.

$$SEY (kütle) = \frac{ExQ}{m} \quad (2.8)$$

$$SEY (hacim) = \frac{ExQ}{V} \quad (2.9)$$

Burada E =hücre potansiyeli (V), Q =spesifik kapasite ($Ah \text{ } kg^{-1}$), m =hücrenin ağırlığı (kg), V =hücrenin hacmini (L) ifade etmektedir.

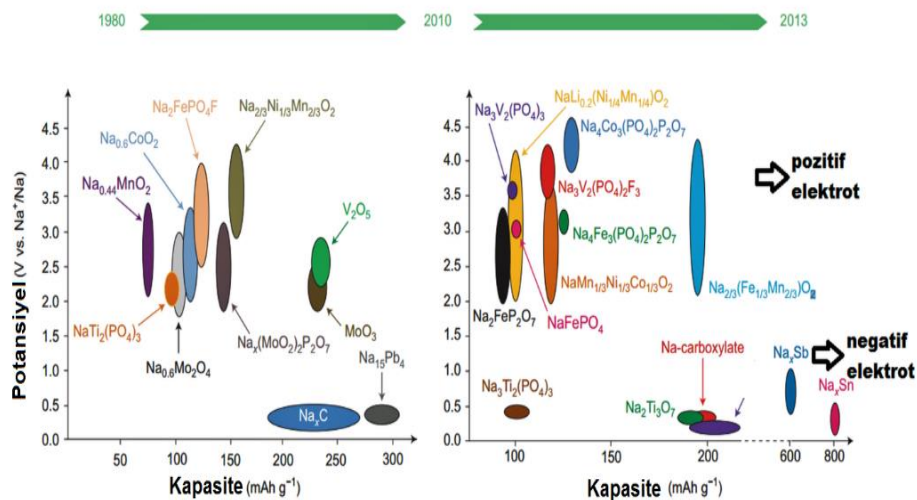
- l) Spesifik güç yoğunluğu (SGY), pilin güç sağlama yeteneğini karakterize etmek için kullanılmaktadır ve Denklem 2.10 ve Denklem 2.11 yoluyla hesaplanmaktadır;

$$SGY(kütle) = \frac{SGY(kütle)}{t} \quad (2.10)$$

$$SGY(hacim) = \frac{SGY(hacim)}{t} \quad (2.11)$$

2.2. Na-iyon Pillerde Kullanılan Pozitif Elektrot Malzemeleri

Tam hücre bir Na-iyon pil için katot elektrotları gerek elektrokimyasal performans gerekse maliyet açısından önemli bileşenlerdir. Tam hücrenin enerji yoğunluğu ve hız kapasitesinin esas olarak mevcut Na-iyon pil teknolojisindeki katot malzemesinin teorik kapasitesi ve termodinamiği tarafından belirlenmektedir. Bunun yanı sıra katot ve anot elektrotları, akım toplayıcılar, elektrolit ve bağlayıcıları içeren tipik bir Na-iyon pil hücresinde, katot malzemelerinin maliyeti, bataryanın toplam maliyetinin yaklaşık %32'sini (anotun iki katından fazlasını) oluşturduğu bilinmektedir. Bu nedenle mevcut Na-iyon pil teknolojisi için umut verici katot malzemeleri geliştirmek çok önemlidir. Na-iyon pillerde kullanılmakta olan pozitif ne negatif elektrot malzemeleri Şekil 2.2.'de gösterilmektedir [24].



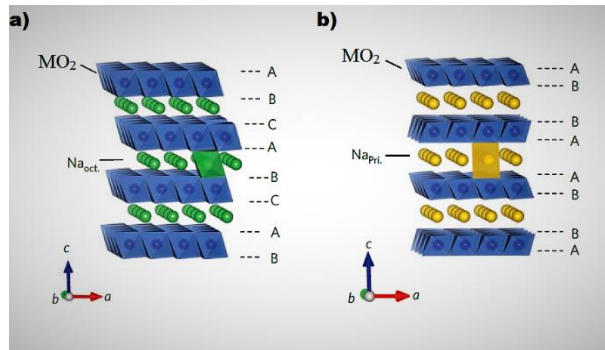
Şekil 2.2. Na-iyon pillerde kullanılan elektrot malzemeleri [24].

Sodyum iyon piller için kullanılan katot malzemeler tabakalı ve tünel tipi oksitler, fosfatlar, pirofosfatlar ve karışık polianyonlar, sülfatlar, florürler, hekzasiyanoferratlar ve organik bileşikler olacak şekilde sınıflandırılmaktadır.

2.2.1. Oksitler

a) Tabakalı geçiş metali oksitleri:

Son birkaç yılda sodyum iyon piller için hem anot hem de katot malzeme üretmek için yoğun bir çaba gösterilmektedir. Bu elektrot malzemeleri arasında, kolay sentez, yüksek enerji yoğunluğu, iyi çevrim performansı ve hız yeteneği nedeniyle, tabakalı oksitler sodyum iyon piller için pozitif elektrot malzemeleri olarak çok dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, LiMO_2 'den farklı olarak, Na_xMO_2 şarj-deşarj işlemi sırasında çok fazla faz geçişi yaparak zayıf bir çevrim performansına neden olmaktadır. Diğer tabakalı oksitler Na_xMO_2 , $\text{Na}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$ şeklindeki yapıları içermektedir (M : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) eğer bu yapılarda $x < 0,8$ ise $P2$ -tip yapı eğer $x > 0,8$ ise $O3$ -tip yapı olarak ilk defa Delmas ve arkadaşları (1980) tarafından adlandırılmıştır. Hu ve arkadaşlarının geleneksel katı-hal reaksiyonu yöntemi ile üretmiş olduğu $\text{Na}_{0.9}[\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0.6-x}]\text{O}_2$ $O3$ -tipi yapı için 2,5-4,2 V voltaj aralığında 120 mAh g^{-1} 'lık başlangıç kapasitesi değeri bulunmuştur. Yu ve arkadaşları kendi uyguladıkları yöntem ile üretmiş olduğu $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ $P2$ -tip yapı içinse 125 mAh g^{-1} 'lık tersinirdeşarj kapasitesi sunmaktadır [25-26]. $O3$ - ve $P2$ -tipi tabakalı oksit yapıların şematik görüntüsü ise Şekil 2.3.'deki gibidir [27].

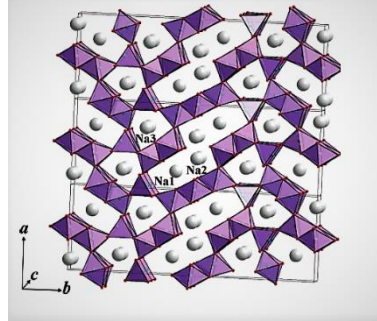


Şekil 2.3. Tabakalı oksitler için şematik görüntü a) O3-Tipi b) P2-Tipi [27].

b) Tünelli geçiş metali oksitleri

Tünel tipli oksitler ise ortorombik yapı göstermektedir. Bu yapı oktahedral birimlerden (MO_6) ve kare piramidal birimlerden (MO_5) oluşmaktadır. Kenar paylaşımlı MO_5 bölgeleri, köşelerde bir üçlü ve iki çift oktahedral zincir ile bağlanır ve şekillendirilmiş

bir tünel meydana getirir [28]. Bu benzersiz tünel yapısı, sodyum iyonlarını ağırlıklı olarak Şekil 2.4.'deki c ekseninde yönelme göstermektedir [29].



Şekil 2.4. Tünel tipi oksit yapılarda sodyum iyonunun araya yerleşmesi [29].

Çoğu katmanlı geçiş metali oksitlerinin aksine, tünel tipi geçiş metali oksitleri hava ortamında son derece kararlıdır ve sonuç olarak bunların yaygın olarak incelenmesine neden olmaktadır. $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$ yapısı sodyumun araya yerleşmesi için uygun tüneller oluşturma bakımından en bilindik yapılardan biridir. Baudrin ve arkadaşlarının geleneksel katı hal reaksiyonu ile üretmiş olduğu, $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$ ile 2-3,8 V'luk voltaj aralığında 140 mAh g^{-1} 'lık kapasite değeri elde edilmiştir [29].

2.2.2. Fosfatlar

Fosfatlar temel olarak 4 ana grupta incelenebilir. Bunlar tek fosfat grubu içerenler (NaMPO_4 , M: geçiş metali), sodyum süper iyonik iletkenler (NASICON tipi $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$), pirofosfatlar ve karışık polianyonlar ($\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ ve $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$) olmak üzere 2'ye ayrılır.

a) NaMPO_4 tipi fosfatlar

Li-iyon piller için bir katot malzemesi olarak LiFePO_4 'ün başarısı, Na-iyon piller ve $\text{Na}^+ / \text{Li}^+$ karışık iyon piller için bir katot malzemesi olarak benzer NaFePO_4 tipli fosfat malzemeleri araştırılabilir bir alan haline getirmiştir. NaFePO_4 diğer önemli bir avantajı ise düşük maliyetli ve kolay sentezlenebilir olmasıdır. Kumta ve arkadaşları NaFePO_4 elektrot malzemesini Pechini prosesi ile üretilen sodyum iyon pillerde katot malzemesi olarak test etmişlerdir. Üretilen bu pil için elektrokimyasal

performanslarına bakıldığında ilk 100 çevrim sonunda 12 mAh g^{-1} 'lık kapasite değeri elde edilmiştir [30].

b) $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON) tipi fosfatlar

NASICON tipi bileşikler, üç boyutlu (3D) açık yapıları sayesinde yüksek Na^+ iyonik iletkenlikleri nedeniyle sodyum iyonu katı elektrolitleri olarak önerilmiştir. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ anodik ve katodik elektrokimyasal özellikler sergilediğinden temsili bir NASICON malzemesi olarak bilinmektedir. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ilk olarak 1992 yılında Gopalakrishnan ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Günümüzde ise Na-iyon pillerde kullanılmak üzere üretilen anot ve katot malzemesi olarak NASICON üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Bu konuda Ji ve arkadaşlarının karbotermal redüksiyon metoduyla üretmiş olduğu $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ tipi NASICON katot malzeme için 117 mAh g^{-1} 'lık şarj kapasitesi değeri sunarken 109 mAh g^{-1} 'lık deşarj kapasitesi değeri sunmaktadır [31].

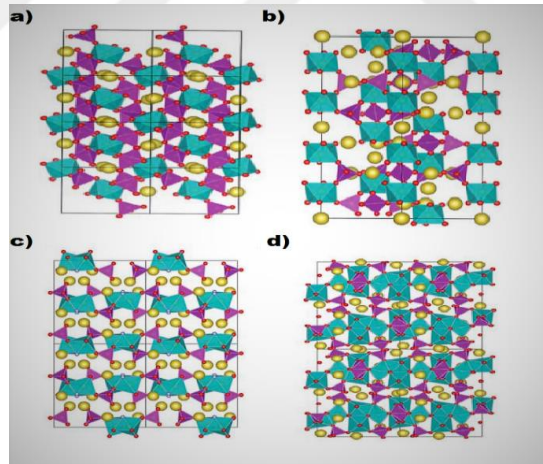
c) Pirofosfatlar ve karışık polianyonlar

$\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ (M=Fe, Mn, Co) tipi fosfat malzemeler iyi sodyum iyonu iletimi ve kararlı yapıları nedeniyle oldukça ilgi çekici bir katot malzemesi olarak karşımıza çıkmaktadır. $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$, triklinik, ortorombik ve tetragonal yapı dahil olmak üzere geçiş metali türüne ve sentez koşullarına bağlı olarak farklı yapılara dönüşebilmektedir. $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ve $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ için termodinamik açıdan en kararlı yapı triklinik faz olup, $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ için en kolay faz ortorombik yapıdır. Bu konuda Zhang ve arkadaşları tarafından Na-iyon piller için katot malzemesi olarak $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ bileşiği üretilmiştir. Elektrokimyasal performansına bakıldığında ise 65 mAh g^{-1} 'lık tersinir deşarj kapasitesi sunmaktadır [32].

$\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ise fosfat ve pirofosfat gruplarına güzel bir örnektir. 2012 yılında yeni bir Fe esaslı fosfat-pirofosfat karışımı olan $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ilk olarak sodyum iyon piller için gelecek vaat eden katot malzemeleri olarak önerilmiştir. Kristal yapısı $[\text{Fe}_3\text{P}_2\text{O}_{13}]_\infty$ sonsuz tabakaları ve $[\text{P}_2\text{O}_7]$ grupları ile tanımlanabilir. $[\text{Fe}_3\text{P}_2\text{O}_{13}]_\infty$ sonsuz tabakaları a doğrultusu boyunca $[\text{P}_2\text{O}_7]$ grupları ile bağlanmaktadır. Bu da b

doğrultusunda tünelli yapı oluşumuna neden olmaktadır. Yapıdaki büyük tüneller, Na^+ difüzyonu için daha düşük bir aktivasyon bariyeri oluşturarak uygun yollar temin ederler. Bu konuda Yang ve arkadaşları sol-jel yöntemini kullanarak $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$ kompozitini üretmişlerdir. Bu malzeme ile hazırlanan sodyum iyon pille 110 mAh g^{-1} 'lık başlangıç kapasitesi değeri elde edilmiştir [33].

Florofosfatlar sodyum iyon piller için başka bir fosfat tipi katot olarak gözümüze çarpmaktadır. $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ve $\text{Na}_3(\text{VOx})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ kimyasal formülüne sahip iki ana yapı bu grubu oluşturmaktadır. $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ve $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ malzemeleri ise bu alanda en çok çalışılan katot malzemeleri olarak göze çarpmaktadır. Bu konuda Sun ve arkadaşları solvotermal yöntem kullanarak $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ katot malzemesini üretmişlerdir ve elektrokimyasal performanslarına bakıldığında 100 çevrim sonunda $114,3 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lık deşarj kapasitesi elde edildiği görülmektedir. Pirofosfatlar ve karışık polianyonlar kristal yapılarının şematik görüntüleri ise Şekil 2.5'de gösterilmektedir [34].



Şekil 2.5. a) $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, b) $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON), c) $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, d) $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ tipi katot malzemelerin yapısı [35].

2.2.3. Sülfatlar

Sülfatlar sodyum iyon pillerde $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ve $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olmak üzere iki türde bulunmaktadır.

2.2.4. Florürler

Florür katot malzemeleri, kararlı yapıları, teorik kapasitesi, düşük maliyeti, yüksek güvenliği ve düşük toksisitesi nedeniyle son yıllarda lityum iyon ve Na-iyon pil alanında daha fazla dikkat çekmektedir. Florürler, büyük elektronegatiflikten ve florinin küçük elektrokimyasal eşdeğerlerinden kaynaklanan yüksek elektrokimyasal enerji üretme özelliğine sahiptir. Florürler sodyum iyon pillerde FeF_3 ve NaFeF_3 olmak üzere iki türde bulunmaktadır.

2.2.5. Hekzasiyanoferratlar

Prusya mavisi olarak bilinen $\text{KFeFe}(\text{CN})_6$ hekzasiyanoferratların bir tipidir. Son yıllarda bu tip malzemeler şarj edilebilir piller için bir elektrot malzemesi olarak araştırılmaktadır. Cui ve arkadaşları elektrokimyasal pillerdeki Na^+ ve K^+ iyonlarının ekleme/çıkarma bakımından $\text{K}_x\text{CuFe}(\text{CN})_6$ ve $\text{K}_x\text{NiFe}(\text{CN})_6$ bileşiklerinin elektrokimyasal özelliklerini mükemmel olarak raporlamıştır.

2.2.6. Organik bileşikler

$\text{C}=\text{O}$ bağlarına sahip mevcut organik anot materyalinin çoğu, alkali iyonları ve $\text{C}=\text{O}$ bağları arasındaki reaksiyon yoluyla Li veya Na'yı barındıracak şekilde önerilmiştir. Disodyumtereftalat ($\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$) sodyum iyon pillerde katot için önerilen organik bileşiklerden biridir [35].

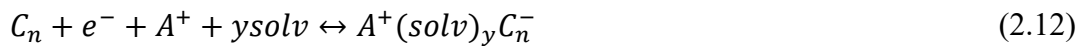
2.3. Na-iyon Pillerde Kullanılan Negatif Elektrot Malzemeleri

Na-iyon pilleri için araştırılan anot malzemeleri dört farklı gruba ayrılabilir. Bunlar, karbon esaslı malzemeler, oksitler ve sülfidler, alaşım bileşikleri ve organik bileşiklerdir. Dikkat çekici bir şekilde tüm yeni anot adaylarından, fosfor ve fosfor esaslı bileşikler, sodyum iyonu depolaması için nispeten daha yüksek kapasite ve enerji yoğunluğu göstermektedir [36].

2.3.1. Karbon esaslı malzemeler

a) Grafit ve yumuşak karbon

Grafit araya yerleşme sonucu oluşan LiC_6 bileşiğinin geri dönüşebilir olması nedeniyle ticari lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak yaygın şekilde uygulanmaktadır. Bununla birlikte Na^+ iyonunun boyutu ile grafit yapısı arasındaki uyumsuzluğa bağlı olarak makul koşullar altında bulunan hiçbir araya yerleşmiş NaC_6 bileşiği yoktur. Bu nedenle, son on yılda grafitin Na-iyon piller için bir anot adayı olarak kullanılamayacağı yaygın olarak bilinmektedir. Günümüzde bazı çalışma grupları bu görüşe karşı çıkarak grafitin Na-iyon piller için iyi bir anot malzemesi olabileceğini göstermiştir. Na-iyon piller için saf grafitin anot olarak kullanılması, mevcut karbonat esaslı elektrolitlerin kullanılması durumunda, Na^+ iyonlarının grafit içine katılmasını zorlaştıran önemli bir konuyu ortaya çıkarmıştır. Aynı zamanda karbonat esaslı elektrolitler değiştirilerek diglim esaslı elektrolitler kullanıldığında elektrokimyasal performanslarda önemli ölçüde gelişme gözlenmektedir. Denklem 2.12’de verilen eşitliğe bakıldığında çözünmüş alkali iyonlarının grafit tabakaları arasına yerleşerek oluşturmuş olduğu üçlü bileşikler görülmektedir [37-39].



Genel olarak bakıldığında Na-iyon pillerde grafit esaslı üretilen anot malzemeler için farklı elektrolitler kullanılarak farklı çevrim değerleri saptandığı görülmektedir. Grafitik karbondan farklı olarak, karbonizasyon ile sentezlenen yumuşak karbondaki grafen tabakaları, belirli derecede dönme ve bükülme ile kabaca birbirine paralel istiflenmiş küçük kristalin alanlara bölünür. Bu bozukluk sayesinde ise Na^+ iyonlarının bu bölgelere girmeleri mümkün olmaktadır. Yumuşak karbona Na^+ iyonu eklenmesine yönelik ilk çalışmalar kok kömürü üzerinde yapılan çalışmalara dayanmaktadır [37-39].

b) Karbon nano tüpler ve grafen

Na-iyon pillerde karbon nanotüplerin (KNT) kullanılmasına yönelik çalışmalarda iki farklı yöntem göze çarpmaktadır. Bunlardan ilki kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemi ile üretilen grafitik tarzdeki KNT'lerde Na^+ iyonlarının sıralı grafitik tabakalarda araya yerleşmesi zordur. Bu yüzden kapasite değerleri kusur bölgelerine olan adsorpsiyon sonucu elde edilmektedir. KBB ile üretilen bu karbon nanotüpler 82 mAh g^{-1} 'lık spesifik kapasite değeri göstermektedir. Diğer aktif anot malzemeleriyle kompozitler oluşturduğunda özellikle reaksiyon kinetiklerinden ötürü KBB yöntemi ile oluşturulan KNT'ler, diğer yöntemlerle oluşturulan KNT'lerden daha yüksek bir elektriksel iletkenlik sağlamaktadır [40].

KNT'ler polimer esaslı kimyasalların karbonizasyonu sonucu elde edilebilir. Bu KNT'lerdeki karbon atomları, birçok nano-ölçekli gözeneklerle ve Na^+ depolaması için kusur alanlarıyla çok düzensiz bir şekilde elde edilmiştir.

Grafen 2 boyutlu yapısı ve mükemmel fiziksel/kimyasal özellikleriyle elektrokimyasal enerji depolama uygulamalarında, keşfedildiği günden beri önemli bir yer tutmuştur. Yüzey fonksiyonlu grafenin gelişmesiyle, arttırılmış Na^+ depolama performansı için arzu edilen morfolojileri ve kusur alanlarını ayarlamak mümkündür [41].

c) Karbon nano fiberler

Elektro-eğirme yöntemi ile Na-iyon piller için potansiyel olarak umut verici bir anot olan büyük boyuttaki karbonnanofiber ağları ve filmleri oluşturmak için etkili bir yöntemdir. Karbonnanofiber esaslı anotlar üzerine yapılan araştırmalar, esas olarak pil elektrokimyasal performansını belirleyen temel faktörler olan gözenekli yapının, yüzey alanının, katkılanma seviyesinin ve kristalinitesinin etkilerine odaklanmıştır. Desteksiz karbonnanofiberler, poliakrilonitril öncü çözeltisinin elektro eğrilmesi ile hazırlanır, bunu takiben farklı sıcaklıklarda stabilizasyon ve karbonizasyon uygulanmaktadır. Isıl işlem sıcaklığı gözeneklerin ve mikro yapıların gelişimi üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Yüksek sıcaklık, grafitleşme derecesini ve gözenek boyutunu arttırırken, aynı zamanda farklı Na^+ depolama davranışlarına yol açan grafitik

katmanları kaydırıp katlayarak gözenekleri kapatma eğilimindedir. Bu şekilde hazırlanan Karbonnanofiberlerden 271 mAh g^{-1} 'lık spesifik kapasite değeri elde edilmektedir [41].

d) Diğer karbon esaslı malzemeler

Biyokütle türevi karbon, kömür türevi karbon ve poroz karbon gibi karbon türevlerinin Na-iyon piller için anot malzemesi olarak uygulandığı bilinmektedir. Bu malzemelerin fiyatlarının düşük olması sebebiyle uygulama avantajı sağlaması temel özellikleridir. Bu şekilde üretilen anot malzemeleriyle de yüksek kapasite değerleri elde edilmektedir [41].

2.3.2. Metal oksit ve sülfürler

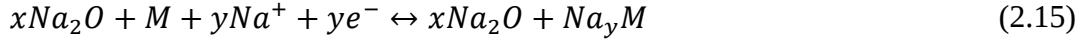
a) Metal Oksitler

Son yıllarda birçok metal oksit malzemesi sodyum iyon pilleri için anot olarak test edilmiştir. Sodyum depolama mekanizmasına göre metal oksit elektrotları, araya yerleşen tipte ve dönüşüm tipinde olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir. Araya yerleşen tipteki metal oksit elektrotları $\text{TiO}_2(\text{B})$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{P2-Na}_{0.66}[\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}]\text{O}_2$ bileşiklerini içermektedir. Bu yapılardaki depolama alanlarının sınırlı olması nedeniyle, araya yerleşen tipteki metal oksitler 300 mAh g^{-1} 'den daha az geri dönüşüm kapasitesine sahiptir. Buna karşılık, dönüşüm türü metal oksitler yüksek teorik spesifik kapasite değerleri göstermektedir (600 mAh g^{-1}). Dönüşüm türü metal oksitler, oksitlerdeki metalin aktif olup olmamasına göre iki gruba ayrılabilir. Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , CuO , NiCo_2O_4 , ve CoO gibi metal oksitlerdeki metaller elektrokimyasal olarak inaktiftir. Alaşımlama dealaşımlama prosesi eşitlik 2.2'deki gibi tanımlanabilir.



Bu tür metal oksitlerin çoğu çok yüksek teorik kapasitelerine sahiptir. Ancak deneysel çalışmalarda 400 mAh g^{-1} 'den daha düşük kapasite değeri göstermektedirler. SnO_2 ve

Sb₂O₄ gibi metal oksitlerdeki metaller ise elektrokimyasal olarak aktiftir. Şarjdeşarj işlemi sırasında bu bileşiklerin reaksiyon mekanizması, aşağıdaki Denklem 2.14 ve 2.15’de verilen eşitliklerle açıklanabilir [42].



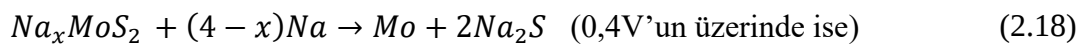
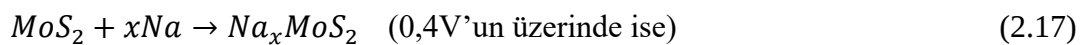
Aktif metal elementlerinin varlığı nedeniyle bu oksitlerin çoğu yüksek geri dönüşebilir kapasite sağlarlar. SnO₂ en çok araştırılan aktif metal oksitlerinden biridir. Takip eden Denklem 2.16 sonucu 1368 mAh g⁻¹’lık teorik kapasite değeri sunmaktadır [42].



Ancak hacim değişiklikleri ve SnO₂’nin zayıf elektronik iletkenliği nedeniyle saf SnO₂ için bu teorik kapasitenin elde edilmesi zordur. SnO₂’nin elektrokimyasal performansını artırmak için, en etkili yöntem SnO₂’yi karbonlu maddelerle kaplamaktır. Huang ve arkadaşlarının bu şekilde hazırlamış olduğu SnO₂/süper P nanokompoziti 100 çevrim sonunda 293 mAh g⁻¹’lıkdeşarj kapasitesi değeri sunmaktadır [43].

b) Sülfürler

FeS₂, Ni₃S₂, MoS₂, Sb₂S₃ bileşiklerini içeren metal sülfürler son yıllarda sodyum iyon pillerde anot malzemesi olarak yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. MoS₂’nin tabakalı yapısı nedeniyle bu malzeme üzerine geniş çalışmalar yapılmaktadır. MoS₂’nin depolama mekanizması, alaşımlama voltajına göre iki aşamaya bölünebilir. Denklem 2.17 ve Denklem 2.18’de MoS₂ için alaşımlama mekanizması gözükmemektedir.



Bu konuda Kim ve arkadaşları yüksek performanslı MoS_2 mikroçipeklerini üretmişlerdir. Hazırlamış oldukları bu anot malzemesi 50 çevrim sonunda 595 mAh g^{-1} 'lık deşarj kapasitesi değeri sunmaktadır [44].

2.3.3. Alaşım malzemeleri

Si, Ge, Sn ve Sb gibi alaşım malzemeleri, Li-iyon pil uygulamaları için yaygın olarak incelenmiştir. Bu elektrot malzemelerinin spesifik kapasiteleri grafit gibi ticari hale getirilmiş karbonlu materyallerin kapasitelerinden daha yüksektir. Si ve Sn'nin daha yüksek spesifik kapasiteleri ve daha düşük redoks potansiyelleri de dahil olmak üzere daha iyi elektrokimyasal performanslarından ötürü Li-ion pillerde Ge ve Sb'den daha fazla dikkat çekmektedir. Bunlara ek olarak Ge ve Sb, Si ve Sn'den daha pahalıdır. Ayrıca, anot malzemeleri için daha düşük redoks potansiyeli, tam hücrelerin daha yüksek enerji yoğunluklarına ulaşması için faydalıdır. Bu nedenle Si ve Sn, Ge ve Sb'ye kıyasla daha umut verici olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, Na-iyon piller için, Si ve Sn'nin redoks potansiyelleri Na metalinkine çok yakındır, çünkü Na metalinin redoks potansiyeli Li metalinkinden 0.3 V daha yüksektir [45].

a) Sb esaslı malzemeler

Son zamanlarda birçok araştırma grubu, Sb'nin 100 çevrim sonunda $500\text{-}600 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lık yüksek tersinir kapasite değeri veren mükemmel elektrokimyasal verilerini göstermiştir. Özellikle Monconduit ve arkadaşları mikro ölçekli yığın Sb partikülleri kullanarak tersinir Na_3Sb bileşiğinin elde edilmesini sağlamıştır. Bu elektrot malzemesinin Na-iyon pillerde Li-iyon pillere nazaran daha yüksek olduğunu göstermiştir [45].

b) Sn esaslı malzemeler

Bir başka umut verici alaşım malzemesi grubu, Sn esaslı anot malzemeleridir. Saf Sn teorik olarak $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ oluşumuna karşılık gelen 847 mAh g^{-1} 'lık kapasite değeri ortaya çıkarabilir. Na-Sn alaşımları için hesaplanan redoks potansiyelleri, Li-Sn alaşımları için hesaplanandan birkaç yüz mV daha küçüktür. Elektrokimyasal işlemler ise

basamaklı bir şekilde meydana gelir ve $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$, Na_9Sn_4 , NaSn , ve NaSn_5 alaşımlarının oluşumu ile yüksek spesifik kapasite değerleri elde edilebilir [45].

c) Ge ve In Esaslı Malzemeler

Çapı yaklaşık 20 nm olan Ge nanoparçacıkları NaGe oluşumunu varsayarak 400 mAh g^{-1} dönüşebilir kapasite değeri sunmaktadır. Son zamanlarda indiyum, Na-iyon piller için anot malzemesi olarak incelenmektedir. Na_2In oluşumunu varsayarak sodyum iyon piller için spesifik kapasite değeri 467 mAh g^{-1} olarak bulunmuştur [45].

2.3.4. Fosfor esaslı malzemeler

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

Kırmızı fosfor, bol rezervleri, kimyasal kararlılığı ve çevre dostu olması nedeniyle Li-iyon ve Na-iyon pillerde kullanım açısından üç allotrop arasında en umut verici malzemedir. Bununla birlikte, iki gerçek sorun Li-iyon piller için anot olarak uygulanmasını engellemektedir. Birincisi, kırmızı fosforun elektronik iletkenliği yaklaşık olarak $1.10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ dir. Bu da çok yavaş elektrokimyasal redoks reaksiyonlarına neden olmaktadır. İkincisi; katı elektrolit ara fazının parçalanmasına ve fosfor parçacıklarının şiddetli şekilde pulverize olmasına neden olan hacim genişlemesi Li-iyon piller için kırmızı fosfordan Li_3P 'ye kadar %300'lere ulaşır. Sonuç olarak kırmızı fosfor anotları, hızlı kapasite kaybı, düşük Kulombik verimlilik ve çevrim sırasında elektrot bozulması göstermektedir. Bu sorunları çözmek için üç ana strateji uygulanmaktadır [46-49].

İlk olarak, lityum iyonu difüzyon mesafesini kısaltmak ve alaşımlama/dealaşımlama işlemlerinde elektrotun pulverizasyonunu azaltmak için nano ölçekli fosfor

partiküllerinin kullanılmasıdır. İkincisi, elektrotun elektrokimyasal empedansını azaltmak için kırmızı fosfor ve iletken matrislere dayanan iletken kompozitlerin üretilmesidir. Üçüncüsü, fosfor anotun oldukça amorf yapıya ulaşmasının sağlanmasıdır. Amorf yapıya sahip fosfor parçacıkları, elektrotu etkili bir şekilde koruyabilen ve hacimsel genleşme oranını azaltabilen izotropik bir şekilde genişleme eğilimindedir. Şimdiye kadar, Li-iyon piller için anot materyali olarak kırmızı fosfor hakkında az sayıda çalışma vardır. Bu arada, bazı çalışmalar, ticari kırmızı fosforun dönüşebilirliğinin çok düşük olduğunu göstermiştir. Fosforun sodyum ve lityum metalleri ile gösterdiği reaksiyonlar ise aşağıdaki gibidir [46-49];

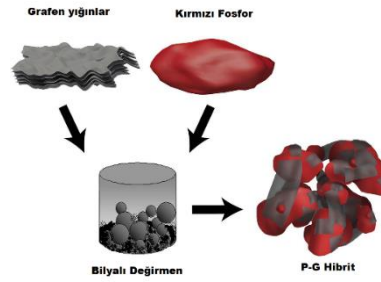


Elementel fosforun sodyum metalleriyle Na_3P bileşikleri oluşturması ve sodyum iyon piller için 2595 mAh g^{-1} 'lik teorik kapasite değeri sunması nedeniyle cazip bir anot malzemesi olarak düşünülmektedir [46-49].

2.4. Amorf Fosfor ve Fosfor Esaslı Kompozit Anot Malzemeleri İçin Temel Üretim Yöntemleri

a) Bilyalı değirmen yöntemi

Fosfor esaslı anot elektrotlarının sentezinde en çok başvurulan yöntem bilyalı değirmen yoluyla yapılan mekanik alaşımlamadır. Bu yöntem ile fosfor-karbon kompozitleri başarılı bir şekilde elde edilmektedir. Bunun için sızdırmaz öğütme haznelerine yüksek kararsızlıklarından ötürü argon atmosferinde kırmızı fosfor numuneleri ve karbon birlikte ilave edilerek işlem gerçekleştirilir. Bilyalar ile aktif malzemelerin oranı ve işlem süresi değiştirilip her biri için ayrı amorflaşma dereceleri belirlenebilmektedir. Böylece en iyi performansın sağlandığı aktif malzeme/bilya oranı ve mekanik işlem süresi belirlenip Na-iyon pil ve Li-iyon piller için en uygun fosfor esaslı anot malzemelerinin üretimini gerçekleştirilebilmektedir [50]. Bu yöntemin şematik görünümü ise Şekil 2.6.'daki gibidir.



Şekil 2.6. Bilyalı değirmen yoluyla üretilen P@Grafen kompozit anot elektrotlarının şematik görüntüsü [50].

b) Termal buhar biriktirme yöntemi:

Fosfor kompozitleri termal buhar biriktirme yöntemi ile de elde edilebilir. Bunun için Poroz karbon ve kırmızı fosfor sızdırmaz bir çelik reaktör içinde ayrı ayrı olacak şekilde yerleştirilir ve kap içerisine saf argon gazı doldurulur. Ardından reaktör kırmızı fosforun süblime olma sıcaklığının hemen üzerine kadar ısıtılır. Süblime olan fosfor gözeneklere kılcal kuvvetler ve basınç farkları ile dağılır ve gözenekli karbonun iç yüzeyi üzerine birikimi ile fosfor-karbon kompozitleri Şekil 2.7.'deki gibi elde edilir [51].

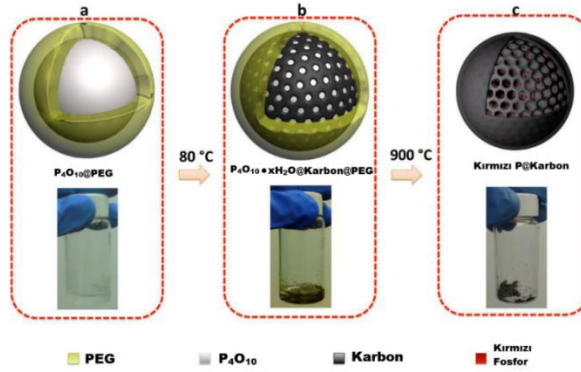


Şekil 2.7. Termal buhar biriktirme yöntemi ile P@Karbon kompoziti hazırlama aparatı [51].

c) Karbotermik redüksiyon yöntemi:

Fosfor kompozitleri elde etmek için kullanılan bir diğer yöntem karbotermik redüksiyon yöntemidir. Bunun için başlangıç maddesi olarak P_4O_{10} ve Poli Etilen Glikol kullanılır. İlk olarak katı halde bulunan Poli Etilen Glikol $80^{\circ}C$ 'de vakum altında sıvı hale dönüştürülür. Beyaz renk olan P_4O_{10} sıvı halde bulunan Poli Etilen Glikol'ün üzerine eklenir ve bir süre vakum altında bekletilir. Bu işlem sonucu oluşan fosforik asit ve su ayrılır ve bu aşama sonunda karışımın rengi siyaha döner. Daha

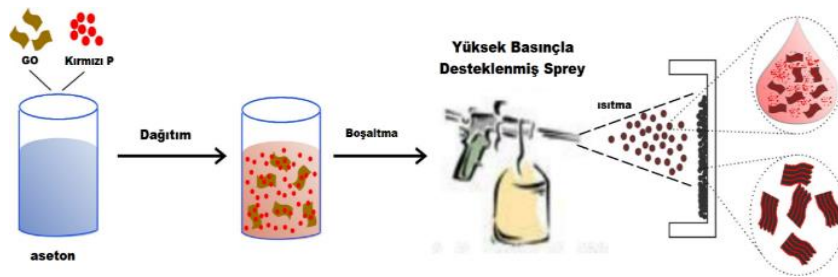
sonra ise belirli bir sıcaklıkta kalsine edilmesi ile kırmızı fosfor-karbon nanokompoziti Şekil 2.8.'deki gibi elde edilebilir [52].



Şekil 2.8. Karbotermik redüksiyon yöntemi ile P@Karbon kompoziti hazırlamak için şematik gösterimi [52].

d) Sprey piroliz yöntemi

Sandviç benzeri fosfor kompozitleri hazırlamak için kullanılan bir diğer yöntemde sprej piroliz yöntemidir. Bu yöntemde göre başlangıç maddesi olarak kullanılacak olan kırmızı fosfor ve grafen oksit (GO) bir çözücüde çözünür ve ultrasonik işlem uygulanarak disperse edilir. Daha sonra disperse edilen bu çözelti, yüksek saflıkta N_2 içeren sprej tabanca yardımıyla belli bir ısıda bulunan toplayıcıya püskürtülmesiyle fosfor grafen kompoziti Şekil 2.9.'daki gibi elde edilmektedir [53].



Şekil 2.9. Sprej piroliz yöntemi ile P@GO kompoziti hazırlamak için şematik diyagram [53].

e) Fosfor esaslı anot malzemeler üzerine yapılan çalışmalar

Yan Yu ve arkadaşları Na-iyon piller için anot malzemesi olarak amorf kırmızı fosfor ve azot katkılanmış mikroporoz karbon (P@N-MPC) anot elektrotları sentezlemişlerdir. Günümüzde fosfor Li-iyon pillerde olduğu gibi Na-iyon pillerde de

umut verici bir anot malzemesi olarak düşünülmektedir. Bu da karbonlu malzemeler, alaşım tipli anot malzemeleri, metal oksitler ve sülfürlü anot malzemelerinkinden çok daha fazla olan 2595 mAh g^{-1} 'lik teorik kapasite sağlar [54].

Kırmızı fosfor ile karbon esaslı malzemelerin bileşimleri elektronik iletkenliğin artırılması ve elektrokimyasal özelliklerinin daha da geliştirilmesi için etkili yöntemler olarak görülmektedir. Son zamanlarda çeşitli tiplerdeki karbon malzemeler (karbon siyahı, karbon nanotüpler, grafen ve mezoporoz karbon) kırmızı fosforun iletkenliğini arttırmak ve kırmızı fosforun hacim değişimini önlemek için etkili yöntemler olduğu kanıtlanmıştır. Çünkü bu karbon esaslı malzemeler büyük spesifik yüzey alanı, mükemmel iletkenlik ve son derece gözenekli yapıya sahiptir. Ayrıca, hetero-atomlarla katkılama (azot (N), bor (B), kükürt (S), fosfor (P) ve iyot (I) katkısı) ile karbonlu nanomalzemelerin mühendisliği için elektriksel performansı ve enerji depolama performansını artıran etkili bir yol olarak gösterilmiştir [54].

Döngü süresince büyük hacim değişimlerinden kaynaklanan büyük gerilimi hafifletmek için en etkili çözüm, kırmızı fosfor parçacıklarını nano boyuta indirmektedir. Azalan partikül boyutu nanoboyutlu partiküllerin boyut etkisi yüzünden kırmızı fosforun elektrokimyasal aktivitesini arttırmakla kalmaz aynı zaman da Na^+ 'nın difüzyon süresini de kısaltır. Yukarıda bahsedilen rasyonel yapı tasarımına göre birkaç çalışma poroz karbon-kırmızı fosfor kompozitleri, grafen-kırmızı fosfor kompozitleri ve karbon nanotüp-kırmızı fosfor kompozitlerinin gelişmiş elektrokimyasal performansını göstermektedir [54].

Yan Yu ve arkadaşlarının Na iyon piller için kullandığı (P@N-MPC) anot malzemesi için spesifik kapasite 150 mAh g^{-1} akım yoğunluğunda yaklaşık 600 mAh g^{-1} ve 1000 çevrim sonunda 100 mAh g^{-1} akım yoğunluğunda yaklaşık 450 mAh g^{-1} ile yüksek bir spesifik kapasite değeri göstermiştir [54].

Yu ve arkadaşları ise sodyum iyon piller için yüksek performanslı Grafen-Fosfor kompozit malzemeden elde edilen anotlar üzerine çalışma yapmıştır. Bu çalışmada kırmızı fosfor ve grafen bilyalı değirmen kullanılarak yüksek performanslı anot olan fosfor-grafen hibrit kompozit yapısı kolayca elde edilmiştir. Bu çalışmadaki fosfor

anot 263 mAh g^{-1} akım yoğunluğunda 140 çevrim sonunda 600 mAh g^{-1} 'lık kapasite değeri sağlamıştır. Aynı zamanda elektriksel iletkenliği geliştirmek için karbon nano tüpler kullanılmıştır. Karbon nanotüp katkılanmış fosfor nanokompozitinden oluşan anot malzemesi ile 20 çevrim sonunda yaklaşık 500 mAh g^{-1} 'lık kapasite sağlanmıştır. Çok umut verici olmasına rağmen özellikle çevrim kararlılığı açısından bu pil performansı halen yetersizdir. Bu kararsızlığın nedenlerinden biri kırmızı fosforun daha öncede belirtilen düşük elektriksel iletkenliği nedeni ile elektrokimyasal redoks reaksiyonunu zor bir hale getirmesidir. Aynı zamanda yine daha önce bahsedilen hacimsel genleşmenin silisyumdakine benzer şekilde %300'lere ulaşması bir diğer sebeptir. Hacimsel genleşmenin bu dezavantajını engellemek için Yang ve arkadaşları grafen istifleri arasına kırmızı fosfor katkılama yaklaşımını adres göstermiştir. Bu tip kompozitler lityum iyon pillerde mükemmel elektriksel iletkenlik ve mekanik özellik göstermektedir. Yüksek yüzey alanı (teorik olarak $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ve grafen esnekliği, parçacıklarla iyi bir arayüz teması sağlamaktadır. Böylelikle iyi dağılmış parçacıklar sabitlenip aralarında oldukça iletken bir matris oluşturulup, hacim genleşmesi sırasında parçacık dağılmasını engelleyerek etkili bir şekilde korunması sağlamıştır. Bu nedenle, fosfor ve elektriksel olarak iletken grafen bileşiminin hem Li-iyon hemde Na-iyon pillerde üstün performans gösterebileceğine inanılmaktadır [55-57].

2.5. Sodyum İyon Pillerde Kullanılan Elektrolitler

Elektrolit, pillerde vazgeçilmez bir rol oynamakta, alkali iyonlarının iletimini sağlamakta ve katot ve anot arasında bir aktarım ortamı olarak görev yapmaktadır. İyi bir elektrolitte bulunması gereken özellikler ise şu şekilde sıralanabilir;

- a. Kimyasal, elektrokimyasal ve termal olarak kararlı olmalıdır: Elektrolit hem kendi içinde hem de hazırlanan pildeki diğer malzemelerle arasında hiçbir kimyasal reaksiyon vermemelidir. Yükseltgenme ve indirgenme sırasında bozulma için sırasıyla yüksek ve düşük başlangıç potansiyelinin ayrımı geniş olmalıdır. Çalışma sıcaklığı erime ve kaynama sıcaklığı dışına çıkmamalıdır.
- b. İyonik olarak iletken ve elektronik olarak yalıtkan olmalıdır: İyon taşınımını kolaylaştırıp hücrenin kendi kendini deşarj etmesini en aza indirerek hücrenin çalışmasını devam ettirirler.

- c. Toksisitesi düşük olmalı ve çevreye zararlı diğer tedbirleri başarıyla yerine getirmelidir. Aynı zamanda sürdürülebilir ve bol miktarda bulunan elementlerle sentez sürecindeki etkinin az olduğu kimyasallarla gerçekleştirilmelidir.

Malzemelerin ve üretim sürecinin maliyeti mümkün olduğunca düşük olmalıdır. Elektrolitler çoğunlukla tuzlardan ve çözücülerden oluşur. Bunlara ek olarak, işlevsel bir elektroliti elde etmek için üçüncü bileşen olan katkı maddesi elektrolit içerisine eklenir. En yaygın kullanılan katkı maddesi, katı elektrolit fazları (SEI) filmini değiştirmek için kullanılan floroetilen karbonattır. Na-iyon pillerde elektrolitte iki temel bileşen vardır. Bunlardan ilki sodyum tuzları ikincisi ise çözücülerdir [58].

a) Sodyum Tuzları

Yukarıda da söylendiği gibi sodyum tuzları elektrolitin iki ana bileşeninden biridir ve pil performansı üzerinde büyük etkiler yaratmaktadır. Tuz seçimini doğrudan etkileyen özellikler: a) Çözücüdeki çözünürlük, yeterli şarj taşıyıcıları bulunan bir elektrolit oluşturmak için kullanılır, b) Stabiliteye karşı indirgemenin yanı sıra oksidasyon da muhtemelen elektrokimyasal stabilite penceresinin sınırlarını belirlemek, c) Elektrolitin, elektrotların ve akım toplayıcılarının diğer maddelere karşı kimyasal kararlılıkları ve d) toksik olmayan ve diğer güvenlikle ilgili hususlar sodyum tuzu seçimindeki temel kriterlerdir. ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- (Tf), $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ (TFSI) anyonlarının bulunduğu sodyum tuzları sodyum iyon piller için sık kullanılan tuzlardır. ClO_4^- güçlü bir oksidandır bu nedenle pratik bir hücre üretimi için çok az engel bulunmaktadır. BF_4^- katyonla daha güçlü bir etkileşim halindedir dolayısıyla daha az yük taşıyıcısının varlığı nedeniyle daha az iletken elektrolit üretmektedir. PF_6^- lityum iyon pillerde en çok kullanılan anyon olmasına rağmen özellikle yüksek sıcaklık ve nem varlığında PF_5 , POF_3 ve HF vermesi nedeniyle kullanımında sınırlamalar mevcuttur. Farklı Na-tuzları arasındaki karşılaştırmalı çalışmalar nadirdir. Bhide ve arkadaşları NaClO_4 , NaBF_4 , NaPF_6 , NaTf ve NaTFSI kullanarak yaygın EC:DMC matrisi ve tuz konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak iyonik iletkenliği ölçmüştür. Tablo 2.1.'den de görülebileceği üzere NaTf ve NaClO_4 tuzlarının NaPF_6 'ya nazaran çok daha iyi oldukları görülebilmektedir [58].

Tablo 2.1. Elektrolit hazırlamak için en yaygın kullanılan sodyum tuzlarının temel özellikleri [58].

Sodyum Tuzları	M_w (g/mol)	T_m (°C) (Li)	σ [$mS\ cm^{-1}$] ^a (Li)
NaClO ₄	122,4	468 (236)	6,4 (5,6)
NaBF ₄	109,8	384 (293)	(3,4)
NaPF ₆	167,9	300 (200)	7,98 (5,8)
NaTf	172,1	248 (>300)	(1,7)
NaTFSI	303,1	257 (234)	6,2 (5,1)
NaFSI	203,3	118 (130)	-

b) Çözücüler

Sodyum iyon pillerde kullanılan çözücüler organik, polimer ve iyonik akışkanlar olmak üzere çeşitlendirilebilir. Bazı çözücüler ve bunların karışımları Tablo 2.2.'da verilmiştir [58].

Tablo 2.2. Elektrolit hazırlamak için en yaygın kullanılan çözücülerin temel özellikleri [58].

Çözücüler	T_m (°C)	T_b (°C)	T_f (°C)	η (cP) (25 °C)	ϵ (25°C)	AN (DN)
Etilen karbonat	36,4	248	160	1,9 (40°C)	89,78	16,4
Propilen karbonat	-48,8	242	132	2,53	64,92	18,3 (15,1)
Dimetil karbonat	4,6	91	18	0,59	3,107	-
Dietil karbonat	-74,3	126	31	0,75	2,805	(16,0)
Etilmetil karbonat	-53	110	-	0,65	2,958	-
Dietilenglikol	-64	162	57	1,06	7,4	9,9
Trietilenglikol	-46	216	111	3,39	7,53	10,5

BÖLÜM 3. KARBON ESASLI SODYUM İYON PİLLER

3.1. Elektrokimyasal Enerji Depolamada Grafen

İki boyutlu bal peteği kafesine paketlenmiş karbononun tek tabakalı hali olan grafen diğer karbonlu malzemeler (fullerenler, karbon nanotüpler, grafit) içinde bir yapı taşı olduğu uzun bir zamandır düşünülmektedir. Başlangıçta bir akademik malzeme olarak kabul edilen grafenin Novoselov ve arkadaşlarının 2004 yılında tek atom düzeyine izole edinceye kadar var olmadığı düşünülmüyordu. O günden bu yana elektrokimya alanında grafene olan ilgi sürekli olarak büyümektedir. Günümüzde grafenin cezbedici birçok özelliğine odaklanan yoğun araştırmalar bulunmakta ve özellikle Çin ve Avrupa birliği tarafından multi-milyon dolarlık fonlarla bu araştırmalar desteklenmektedir. Günümüzdeki literatür çalışmaları irdelendiğinde ise potansiyel olarak grafenin bir çok geniş uygulama yelpazesine sahip olduğu görülmektedir. Grafenin diğer karbon türevleri ile karşılaştırmalı olarak çeşitli özellikleri ise Tablo 3.1’de gösterilmektedir. Tablo 3.1’den de görülebileceği üzere umut verici özelliklere sahip olmasına karşılık, grafenin hayatımızın pek çok yönü üzerinde devrim yaratacak potansiyeli olup olmadığı henüz açık değildir [59-61].

3.1.1. Grafen’in özellikleri

Teorik hesaplamalara ve deneysel gözlemlere dayanılarak, genellikle 2 boyutlu malzemelerin 3 boyutlu taban olmadan var olamayacağı sanılmaktaydı. Daha sonra yapılan teorik hesaplamalar, bir grafen düzlemin boyutunun yaklaşık 20 nm’den daha küçük ise onun diğer fulleren yapılarına göre termodinamik açıdan kararsız olacağını göstermiştir. Aynı zaman da sıfır bant aralığı bulunması sebebiyle grafen teorik ve deneysel açıdan mükemmel elektronik özelliklere sahip olacağını göstermiştir. Grafen sahip olduğu yüksek taşıyıcı hareketliliği, mekanik ve ısıl kararlılığının iyi olması ve elektron göçüne karşı dirençli olması nedeniyle yüksek frekanslı analog uygulamalar

için uygundur. Grafen esaslı malzemeler bu elektronik özelliklerinden ötürü transistörlerde de kullanılabilir. Grafen'in yapısında bulunan C-C bağlarının kuvvetli kovalent bağlar olması nedeniyle grafen oldukça iyi mekanik özellikler gösterebileceği de hesaplanmıştır. Grafen'in mekanik özelliklerine bakıldığında Young modülünün 1500 GPa olduğu görülmüştür. Aynı zamanda grafenin termal iletkenliği de yaklaşık $5000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'lik değeriyle diğer rakiplerinden oldukça üstündür. Grafen aşırı derecede iletken ve dayanıklı olmasının yanı sıra optik geçirgenliği nedeniyle uygulamalar için çok işlevseldir. Grafen ince olması nedeniyle fotonlar içinden rahatlıkla geçebilir. Üstelik grafen sadece bir atom kalınlığında olmasına rağmen şaşırtıcı derecede yüksek soğurma oranına sahiptir [60-62].

Tablo 3.1. Grafen'in diğer karbon türleri ile karşılaştırıldığında ki özellikleri [61].

Özellikler	Grafen	Karbon Nanotüp	Fulleren	Grafit
Boyut	2	1	0	3
Hibritleşme	sp^2	Çoğunlukla sp^2	Çoğunlukla sp^2	sp^2
Sağlamlık	Esnek-Elastik	Esnek-Elastik	Elastik	Esnek Elastik Değil
Spesifik Yüzey Alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	-1,500	-1,300	80-90	-30
Elektriksel İletkenlik (S cm^{-1})	-2,000	Yapıya Bağımlı	10,11	Anizotropik
Termal İletkenlik ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	4,840-5,300	3,500	0,4	Anizotropik

3.1.2. Grafen'in üretim yöntemleri ve uygulama alanları

Grafen üretiminde literatürde mekanik soyma, kimyasal soyma, grafen oksitin indirgenmesi, epitaksiyel büyüme, termal ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (KBB), SiC ve benzeri altlıklar üzerinde termal ayrışma, grafitin sıvı fazda soyulması, grafitin elektrokimyasal soyulması, karbon nanotüplerin açılması gibi birçok yöntem bulunmaktadır [62].

Mekanik soyma, piyasada bulunan yüksek oranda yönlendirilmiş pirolitik grafit (YYPG) yapraklarının oksijen plazmasında dağlama yolu ile kaplandığı basit bir soyma işlemidir. Bu aşamadan sonra bu kaplanan yapraklar fotoresist içinde sıkıştırılarak bir bant yardımıyla soyma işlemi gerçekleştirilir. Fotoresist üzerinde kalan ince pulcuklar asetonla yıkanarak silikon tabakalar üzerinde biriktirilir. Bu yöntemle elde edilen grafenin tek tabakalı ya da birkaç tabakalı olduğu saptanmıştır. Geim ve arkadaşlarının kullandığı grafenin mekanik olarak soyulması yöntemi, grafenin elektronik ve mekanik özellikleri açısından son derece heyecan verici sonuçlara götürürken, bu yaklaşım düşük üretimi nedeniyle sınırlıdır [63].

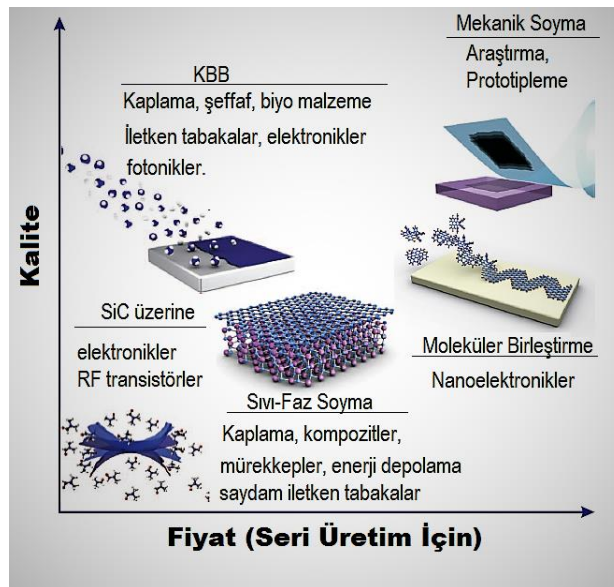
KBB yöntemi termal KBB ve plazma KBB olmak üzere iki türdür. Grafen tabakaları üretmek için mekanik soyma ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin yanı sıra SiC'den epitaksiyel büyüme ve metal yüzeylerde KBB yöntemide dahil olmak üzere umut vadeden bazı yaklaşımlar raporlanmıştır. Bunların yanı sıra KBB yöntemi bir ya da birkaç tabakalı grafen üretimi için iyi bir yöntem olarak gözükmemektedir. Cu, Ni, Pd, Ru ve Ir gibi çeşitli geçiş metallerinden oluşan altlıklar üzerine uygulanabilmesi sebebiyle kendi içinde en fazla çeşitliliğe sahip olan en popüler yöntemdir. Özellikle KBB ile birlikte Cu altlık kullanılması da grafen birikimi için en uygun çözümlerden biridir. KBB grafenin Cu üzerindeki büyüme mekanizmasının ve ayrıca grafenin homojenliğini ve kalitesini iyileştirmek için kullanılan teknikleri araştırmak için birçok çaba harcanmış olmakla birlikte belki de en yaygın kullanılan yöntem olarak göze çarpmaktadır. Bu yöntemdeki amaç sıcak kapalı bir hücreye yerleştirilmiş altlık üzerine hidrokarbon gazı salınarak karbonun altlık üzerinde çözünmesi ve altlık soğuduğunda ise altlığın üzerine çöktürülmesidir. Karbon çözünürlüğü, birikim mekanizması ve büyüme koşulları grafen filmlerinin morfolojisini ve kalınlığını belirlemektedir [64-65].

Sıvı faz ve termal soyma yöntemleri grafen üretimi için başka yöntemlerdir. Grafitin (veya başka herhangi bir tabakalı malzemenin) sıvı fazda soyma işlemi, grafitin toplam alanındaki bir artışa yardımcı olan yüzey gerilimli bir çözücüye maruz bırakılmasına dayanır. Çözücü tipik olarak susuzdur ancak yüzey aktif madde ile sulu çözeltileri de kullanılabilir. Ultrasonik proses yöntemiyle grafit katmanlara ayrılır ve uzun süreli işlem ile grafen pulcuklarının önemli miktarı elde edilmektedir [62].

SiC üzerinde grafen birikimi elektronik endüstrisi için yaygın bir kullanımdır. Grafitik katmanların yüksek sıcaklıklarda bir SiC'deki Si atomlarını süblimleştirerek büyütülebileceği böylece grafitleştirilmiş bir yüzey bırakılacağı gösterilmiştir [65].

Günümüzde, grafitin grafen oksite kimyasal olarak dönüştürülmesi, grafene dayalı tek tabakalar için önemli miktarlarda elde edilmesi için uygulanabilir bir yol olarak ortaya çıkmıştır. Kimyasal indirgeme olarak bilinen bu yöntemin temel mantığı, grafitin oksitlenmesi sonucu elde edilen grafen oksitin bir indirgeyici vasıtasıyla oksijenli fonksiyonel gruplardan arındırılarak elde edilmesidir [66].

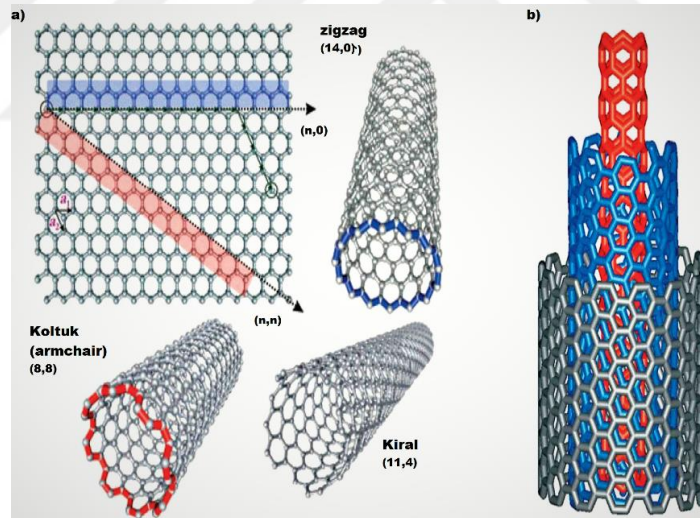
Grafen son yıllarda birçok alanda kullanımıyla karşımıza çıkmaktadır. Şeffaf iletken kaplamalar, dokunmatik ekranlar, e-kağıt (elektronik kağıt) ve organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) gibi elektronik ürünlerde yaygın olarak kullanılmaktadır ve spesifik özelliklere bağlı olarak yüksek geçirgenlik (%90'ın üzerinde) ile düşük bir levha direnci gerektiren uygulamalarda kullanılabilirliği kanıtlanmıştır. Aynı zamanda grafen, yüksek frekanslı transistörler, yarı iletken lazerler, izolatörler, optik modülatörler, polarizasyon kontrolörü ve fotodedektörler gibi farklı çalışma alanlarında kullanılması öngörülmektedir [67].



Şekil 3.1. Grafen'in uygulama yöntemlerinin kalite ve fiyat açısından seçilimi [67].

3.2. Elektrokimyasal Enerji Depolamada Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpleri 1991'de fulleren sentezinin küçük bir yan ürünü olarak keşfedilmiştir. İki temel nanotüp tipinin keşfedilmesi (tek katmanlı-KNT ve çok katmanlı-KNT)'de dahil olmak üzere devam eden 14 yılda kayda değer ilerleme kaydedilmiştir. Karbon nanotüplerin sentezinde, saflaştırılmasında, temel fiziksel özelliklerinin aydınlatılması ve gerçekçi pratik uygulamalarına yönelik önemli adımlarda atılmıştır. KNT'ler, grafenin saf sp^2 hibritleşmesinden kıvrılması ile elmas benzeri sp^3 'e doğru hafifçe piramidal hale gelmesi sonucu olan 3-koordine karbonun uzun silindirikleridir. Prensip olarak son derece uzun olan mükemmel bir tüp, yarı-fullerenler tarafından her iki uçta da sarkık bağlar bırakarak kapanır. Çok katmanlı tüpler, ardışık yarıçapları kabaca grafitin ara tabakası aralığına göre farklılık gösteren çok sayıda iç içe geçmiş tüplerden oluşurken, tekli bir KNT böyle bir silindirdir (Şekil 3.2.) [68].



Şekil 3.2. Karbon nanotüplerin türleri a) Tek duvarlı karbon nanotüpler, b) Çok duvarlı karbon nanotüpler [68].

3.2.1. KNT'lerin Özellikleri

KNT'ler üstün optik, mekanik, elektronik, termal ve kimyasal özellikleri yüzünden nanoteknoloji alanında özel bir yere sahiptir. Ancak KNT'lerin fiziksel özelliklerinin tayininde bazı zorluklarla karşılaşmıştır. Öncelikle boyutlarının küçük olması tek bir nanotüpün ölçümünün yapılmasını zorlaştırmaktadır. İkinci ve daha önemlisi ölçülen

özelliğın değeri nanotüp türüne, katman sayısına çok duvarlı KNTler için hata karakteristiğine ve daha birçok değışkene bağıdır. KNT'ler sahip oldukları elektronik özelliklerden ötürü enerji depolama sistemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Tek katmanlı KNT'ler tek bir grafenin silindirik hale geçmesi ile oluşurken çok katmanlı KNT'ler birden fazla grafenin birbirleri üstüne sarılması ile oluşur. Katmanlar arasındaki bu farklılık KNT'lerin mekanik, optik ve elektriksel özelliklerini etkileyen başka bir faktördür. KNT'lerin mekanik özelliklerine yönelik ilk çalışmalar Treacy ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu çok duvarlı KNT'ler için ortalama Young modülünü 1-1,8 *TPa* olarak hesaplamışlardır. Elmas ve grafit gibi iyi bilinen karbon allotroplarının termal iletkenliği aşırı yüksek olduğu için KNT'lerin tüp eksenleri boyunca en yüksek termal iletkenlik değeri gösterebileceği söylenebilir [69].

3.2.2. KNT'lerin üretim yöntemleri ve uygulama alanları

Karbon nanotüplerin birçok üretim yöntemi bulunmaktadır. Karbon nanotüpler ilk defa bulunmadan önce karbonun yanması ve buhar biriktirme gibi yöntemler sonrası ortaya çıkarılmış olabilir. Ancak o zamanlar nanotüpleri diğer türlerden ayırmak için kullanılan elektron mikroskobu yeterince gelişmiş olmadığından ispatlanamamıştır [69].

Kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemi yüksek sıcaklıklarda (500-1000°C) hidrokarbon atomlarının ısıtılarak parçalanması sonucu KNT elde etmeyi içermektedir. Bu işlemdeki temel mekanizma, geçiş metali ile kataliz edilen hidrokarbon moleküllerinin ayrılması ve metal nanoparçacıkların karbon atomlarıyla doymasıdır. Karbonun metal parçacıkların çökmesi, sp^2 yapısında tüp şeklindeki karbon katıların oluşumuna yol açar. Oluşan KNT'lerin karakteristiği, KBB yönteminin işlem sıcaklığı, basıncı, hacmi, metan konsantrasyonu, boyutu, metalik katalizör uygulanan ön işlem ve reaksiyon zamanı gibi çalışma koşullarına bağıdır. Çoğu zaman süreci hızlandırmak, yüksek üretim maliyetlerini düşürmek ve nihai ürünün kalitesini artırmak için bir katalizör eklenir. KBB yöntemi ile çok tabakalı KNT'ler daha düşük sıcaklıklarda hatta metal katalizör bulunmazken üretilebilirken

tek tabakalı KNT'ler ise daha yüksek sıcaklıkta ve bir metal katalizör varlığında üretilmektedir [69].

KNT'lerin önemli miktardaki ilk üretimi inert bir gaz atmosferinde iki karbon elektrodu arasından elektrik akımı geçirilmesi tekniği ile meydana getirilmiştir. Bu metot plazma ark tekniği olarak adlandırılır. Bu teknikte katyon olan elektrot buharlaştırılır ve sonrasında diğer elektrotta biriktirilir. Ark yöntemi düşük basınçlı helyum veya diğer atmosferlerde gerçekleştirilir. Bu yöntemle ürünlerin iyi grafitleştiği bilinmektedir fakat bazı problemleri bulunmaktadır. Ürünün bölmeden çıkarılması için büyümenin kesilmesi gerekmektedir. KNT üretimi için en çok kullanılan model elektrik ark deşarj yöntemidir. Aynı işlem, fullerenleri üretmek için de kullanılmaktadır. Bu yöntemde, iki grafit elektrot arasında inert atmosferdeki helyum veya argon atmosferi altında elektrik ark deşarjı yapılır. Karbonun süblime edilmesine izin veren çok yüksek sıcaklık elde edilir. Ark yönteminde iki tür sentez yapılabilir. Saf grafitin buharlaştırılması veya grafit ile metalin birlikte buharlaştırılması aşamalarını içermektedir. KNT elde etmek için oksijen ve karbondioksit ile saflaştırma işlemine tabi tutulmalıdır [69].

Lazer ile buharlaştırma yöntemi ise çok faydalı ve güçlü olan karbon nanotüpleri üretmek için ikinci tekniktir. Bu işlem yoluyla tek tabakalı en yüksek kalitede ve en yüksek saflığa sahip KNT'leri ürettiği bilinmektedir. Lazer buharlaştırma tekniği kümelerde fulleren üretmek için uygulanan ilk tekniktir. Bu işlemde, bir parça grafit, inert atmosfer altında lazer ışınlarıyla buharlaştırılır. Bu işlem kuartz tüpün duvarlarında soğutulan KNT'lerin elde edilmesiyle sonuçlanır. Bu yöntem ile çok tabakalı ve tek tabakalı KNT'leri elde etmek mümkündür [69].

Bilyalı değirmen sistemi ve daha sonra tavlama yöntemi KNT'lerin elde edilmesinin en basit yoludur. Aynı zamanda bu tip mekanik aşınma, tam nano gözenekli mikroyapılara yönlendirebilir. Özellikle bu yöntem, paslanmaz kap içindeki çelik bilya ile grafitin belli oranda yerleştirilerek öğütme işleminin gerçekleştirilmesini içermektedir. Temiz bir kap içine argon gazı eklenir. Öğütme oda sıcaklığında yaklaşık 150 saate kadar sürdürülür. Bu aşamadan sonra öğütme, 1400°C'de inert gaz içerisinde tozun 6 saat tavlama ile gerçekleştirilir. Bu işlemin mekanizması bilinmemekle

birlikte, bilyalı değirmen sistemi nanotüp çekirdeğini şekillendirdiği ve tavlama prosesinde nanotüpü büyüttüğü düşünülmektedir. Araştırmalar bu yöntem ile fazlaca çok tabakalı nanotüpler ve birkaç tek tabakalı nanotüp ürettiğini kanıtlamaktadır [70].

KNT'ler ayrıca kimyasal yöntemlerle ve güneş ışığıyla da elde edilebilir. Hidrokarbonların katalitik ayrışımı, yüksek sıcaklıklarda bir akış fırınında yapılır. Sonuç olarak dört yapısal form elde edilir; katalist yüzeyinde amorf karbon oluşumu, tel morfolojisinde amorf karbonlar, metal parçacıklarıyla kaplı grafit tabakalar ve çok tabakalı KNT'ler elde edilmektedir. Güneş ışığını kullanarak KNT elde etme yöntemi ise önceleri fulleren üretmek için kullanılmaktaydı. Bu yöntemde karbon yüksek miktardaki güneş ışığına maruz bırakılarak buharlaştırılır. Daha sonra reaktörün karanlık kısmında bekletilerek soğutulup KNT yapıları elde edilir [70].

Günümüzde elektronik cihazların tasarımında KNT'lerin yaygın olarak kullanılması düşünülmektedir. KNT'ler aynı zamanda elektrokimyasal enerji depolamada ve yarı iletken teknolojisi gelişiminde takviye malzemesi olarak, alan emisyonu kaynağı olarak, hidrojen depolamada, gaz sensörleri, biyosensörler ve süperkapasitörler gibi alanlarda kullanılmaktadır [70].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler

4.1.1. Bilyalı değirmen yöntemi

Bilyalı değirmen, malzemeleri öğütmek ve harmanlamak için kullanılan bir öğütücüdür. Bilyalı değirmenler tozlardan alaşımlar üretmek için de yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bilyalar kabuğun üst kısmına yakın düşeceği için bir bilyalı değirmen, darbe prensibi ile çalışmaktadır. Öğütme ortamı (bilyalar ve sızdırmaz kap) için bazı gereklilikler bulunmaktadır. Bunlardan birincisi boyuttur. Öğütme ortamı parçacıkları, öğütülecek en büyük parçalardan daha büyük olmalıdır. Ortam parçacıkları küçülürse nihai ürünlerdeki parçacık boyutunun daha küçük olduğu kaydedilir. İkincisi ise yoğunluktur. Öğütme ortamının öğütülmüş malzemeden daha yoğun olması gerekmektedir. Aksi takdirde öğütme ortamı öğütme maddesinin üstünde yüzer ve öğütme işlevinin kaybolmasına neden olmaktadır. Öğütme işlemi için diğer bir gereklilik ise sertliktir. Öğütme ortamının sertliği, malzemenin aşınması yerine öğütülecek kadar dayanıklı olabilmesi için uygun sertliğe sahip olması gerekmektedir. Öğütme işlemi için son gereklilik ise bileşimdir. Farklı öğütme uygulamalarına bağlı olarak belirli şartlar bulunmaktadır.

Bilyalı öğütme yöntemi benzersiz avantajlara sahiptir. Böylece Na-iyon piller için yaygın bir yöntem haline gelmiştir. Kurulum, enerji ve öğütme ortamı maliyeti düşüktür. Hem parça halinde hem de sürekli çalışma benzer şekildedir, açık devre ve kapalı devre öğütme için uygundur ve tüm sertlik derecelerine sahip malzemelere uygulanabilmektedir. Bu yüksek lisans çalışmasında Şekil 4.1.'de görülen Fritsch Pulverisette 7 marka bilyalı değirmen kullanılmıştır.

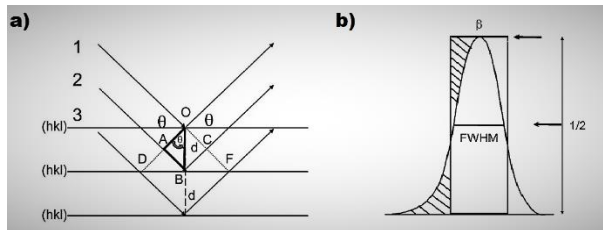


Şekil 4.1. Bilyalı değirmen (Fritsch Pulverisette 7).

4.1.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD)

XRD yöntemi bir kristalin atomik ve moleküler yapısını tanımlamak için kullanılan temel bir tekniktir. X-ışınları kristallere ulaştığında, her bir latis düzlemi tarafından eşsiz bir açı ile saçılır. Bu duruma elastik saçılma adı verilir. X-ışınlarının saçılım paternlerinin verilen kristalle karakteristik ilişkileri bulunmaktadır. Bu ilişkiler Şekil 4.2.'den de görülebileceği üzere Bragg kanunuyla Denklem 4.1'e göre tanımlanabilmektedir [71].

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



Şekil 4.2. a) Bragg yasası, b) Scherrer yasasının anlaşılması için kullanılan görseller [71].

Burada d verilen malzemelerde kristal düzlemler arasındaki boşluk, θ kırınım açısı, n bir tamsayı, λ ise X-ışınının dalga boyunu ifade etmektedir. Bu yüzden X-ışını toz difraksiyonu bilinmeyen kristalin malzemelerin tanımlanması için en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Bilinmeyen katıların saptanması, jeoloji, çevre

bilimleri, malzeme bilimleri, mühendislik ve biyoloji alanındaki çalışmalar için kritik önem taşımaktadır. Dahası Rietveld yöntemi yoluyla XRD, kristal yapısını ve birim hücre boyutlarını belirleyebilir ve numunenin saflığını ölçebilir. XRD piklerinin genişlemesi ile kristalin bölgelerin boyutu arasında çok basit bir ilişki olsa da, oldukça karmaşık ve zorlayıcı bir konudur. Günümüzde mikro yapı özelliklerinin analizi için güçlü algoritmalar kullanılmaktadır. Son derece güncel yöntemler mevcut olmasına rağmen, kristalin boyutunun değerlendirilmesi için çoğu zaman klasik Scherrer yöntemi için Denklem 4.2 uygulanmaktadır.

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4.2)$$

Burada L kristalin bölgelerin ortalama hacmini, k Scherrer sabitini, λ dalga boyunu, β ölçülen pik maksimumunun yarısının radyan cinsinden genişliğini, θ kırınım açısını temsil etmektedir. Ancak bu yöntemin belli sınırlamaları mevcuttur.

Bu yüksek lisans çalışmasında üretilen fosfor bileşenleri X-ışınları difraksiyon testleri Şekil 4.3.'deki Rigaku D/MAX 2200 marka X-ışınları difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları kaynağı olarak Cu K α ($\lambda=1,5418^{\circ}A$) kullanılmıştır. X-ışınları taraması 10° ile 90° arasında $2^{\circ}/dk$ 'lık hızla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3. X-ışınları difraktometresi (Rigaku D/MAX 2200).

4.1.3. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), görüntüleri üretmek için yüksek enerjili bir elektron demeti ile numuneyi tarayan bir tür elektron mikroskopudur. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşime girerek ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar, karakteristik X-ışınları, aydınlatma altındaki örnek akımları ve iletilen elektronlar da dahil olmak üzere çeşitli sinyaller üretir. Bu sinyaller aracılığıyla, morfoloji, kompozisyon ve numune yüzeyinin elektrik iletkenliği gibi diğer özellikleri hakkında bilgi toplanabilir. İkincil elektron görüntüleme moduyla, 1 nm altındaki ayrıntıları gözlemlemek için bir numune yüzeyinin yüksek çözünürlüklü görüntüleri elde edilebilir.



Şekil 4.4. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM- Quanta 450 FEG).

Genellikle SEM, enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDS, EDX veya XEDS) gibi diğer analitik kabiliyete sahip bazı dedektörlerle de donatılmıştır. EDS, bir numunenin elementel analizini veya kimyasal özelliklerini tespit etmek için kullanılan analitik bir tekniktir. Karakterizasyon yetenekleri, X-ışını uyarılmasının bazı kaynaklar ile örnek arasındaki etkileşime dayanmaktadır. Çünkü her bir element kendi X-ışını spektrumunda benzersiz pikler sağlayan eşsiz bir atomik yapıya sahiptir. Bu sayede numunede bulunan bileşenleri elementel olarak ayırt etmek mümkündür. Bu yüksek

lisans çalışmasında üretilen fosfor bileşenlerinin morfolojileri ve kesit görüntüleri Şekil 4.4.'de gösterilen Quanta 450 FEG marka FESEM cihazı ile incelenmiştir.

4.2. Numune Hazırlama

4.2.1. Kırmızı fosfor amorflaştırma işlemi

Kristalin kırmızı fosforun aşırı aktif bir malzeme olduğundan tüm çalışmalarımız inert bir atmosferde gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler için sırasıyla kırmızı fosfor (Sigma Aldrich), bilyalı değirmen için kullanılan inert atmosfer kapları, eldivenli kutu (MBraun MB10 Compact marka), argon gazı, bilyalı değirmen (Fritsch Premium Line 7) cihazları kullanılmıştır. Alınan kırmızı fosfor eldivenli kutu içinde bilya/fosfor oranı, 20:1 olacak şekilde inert değirmenler içerisine ilave edilmiştir. İntert değirmenler eldivenli kutu içerisinde kapatılarak içerisinde oksijen ve nemin bulunması engellenmiştir. Değirmenler içerisine sonrasında içerisindeki basınç 1 bar olana kadar argon gazı ilavesi gerçekleştirilmiştir. Böylelikle değirmenler içerisinde tamamen inert bir atmosferin oluşumu sağlanmıştır. Sonrasında değirmenler cihaz içerisine yerleştirilerek 400 rpm hızında öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Amorflaştırma derecesinin tespiti için bu işlem farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 12 saat öğütme işlemine tabi tutulan kristalin fosfor, değirmenden çıkarıldığında renginin koyu kahverengiye döndüğü gözlemlenmiştir. Elde edilen bu numune KF-12 olarak etiketlenmiştir. Benzeri işlemler diğer numune için 24 saatlik süre zarfında gerçekleştirilmiştir ve işlem sonunda kırmızı fosforun renginin tamamen siyaha döndüğü gözlemlenmiştir. Elde edilen bu numune ise KF-24 olarak etiketlenmiştir.

4.2.2. Çok duvarlı KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi

Bu çalışmada kullanılan çok tabakalı KNT'ler 1 μm uzunluğunda ve 50 nm çapındadır. KBB yöntemiyle üretilmiş olan KNT'ler ticari olarak Aray International Co., Ltd. (Almanya) şirketinden temin edilmiştir. Şirket spesifikasyonlarına göre çok tabakalı KNT'lerin saflığı %95'in üzerindedir ve tüm safsızlıkların oranı %52'in altındadır. Söz konusu KNT'lerde bulunan amorf karbonun giderilmesi amacıyla ürün 8 saat boyunca 350°C'de ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Metal katalizörlerin arındırılması

amacıyla da ısıtma işlemi görmüş 3 g KNT 150 mL nitrik asit (Merck, %65 Suprapur) çözeltisinde dağıtılarak 4 saat boyunca manyetik karıştırma ile 140°C’de bekletilmiştir. KNT’lerin kimyasal oksidasyonu ise 20 mL H₂SO₄ (Merck,%95-97 Emsure Iso) ve 60 mL HNO₃ (Merck,%65 Suprapur) asitlerinin karışımı ile ısıtma olmaksızın oda sıcaklığında 3 saat daha karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. 40 mg fonksiyonelleştirilmiş MWCNT’ler önce 80 mg SDS (Sodyum dodesil sülfat, Merck, Calbiochem,>%97) yüzey aktif maddesi yardımıyla 150 mL’lik bidestile suda dağıtılarak ultrasonik işlem yoluyla homojen bir süspansiyon elde edilmiştir. Elde edilen süspansiyon 220 nm gözenek boyutuna sahip PVDF membran filtreler (Millipore, Durapore Membran, hidrofobik) vasıtasıyla süzölmüş ve elde edilen numune yıkanarak vakumlu etüvde 40°C’de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Söz konusu yöntem ile fonksiyonelleştirilmiş KNT’ler elde edilmiştir [72].

4.2.3. Grafen üretim yöntemi

Grafen üretiminde başlangıç malzemesi olarak pulcuklu grafit kullanılmıştır. 1 g numune öncelikle hacimsel oranı 1:3 olan 50 ml’lik H₂SO₄ ve HNO₃ çözeltisinde 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Yapılan asidik ön işlemin amacı grafitin oksidasyonunun kolaylaştırılması ve ayrıca grafit yapısında çeşitli boşluk ve kusurların oluşturulmasıdır. Asidik işlem sonrası elde edilen ürünün pH seviyesi 7 olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Sonrasında 50°C’de vakumlu etüvde kurutulmuştur. Elde edilen ürün 800°C’de yaklaşık olarak 2 dk ısıtma işlemine tabi tutularak ön işlem tamamlanmıştır.

Ön işlem sonrası elde edilen grafit Hummers metodu kullanılarak oksitlenmiştir. Elde edilen 1 g ön işlemlili grafit 0,5 g NaNO₃ ile birlikte 23 mL H₂SO₄ içinde iki saat karıştırılmıştır. Daha sonra buz banyosuna alınan karışım çözelti sıcaklığı 0°C’ye gelene kadar beklenmiş ve 3 gr KMnO₄ ufak miktarlarda yavaşça eklenmiştir. Bu işlem sırasında sıcaklığın 20°C’yi geçmemesine özen gösterilmiştir. Bu karışım sağlandığında buz banyosundan çıkarılmıştır ve sonrasında 35°C’de yarım saat bir ısıtıcı-karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Burada kahverengi bir macun kıvamında ürün eldesi sağlanmıştır.

Elde edilen bu karışım 50 mL saf su eklenerek seyreltilmiştir. Karışıma su ilavesi

yapıldığında ekzotermik bir reaksiyon meydana gelmiştir. Bu reaksiyonun yaklaşık olarak 15 dakika daha devam edebilmesi için sıcaklık 98°C'ye ayarlanmıştır. Sonrasında karışım oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğutulan karışıma 150 mL saf su ve 10 mL'lik %3 H₂O₂ çözeltisi eklenmiştir. Burada dikkat edilmesi gereken husus çözeltinin renginin sarıya dönmesidir. Daha sonrasında çözelti 2 saat daha karıştırılarak işlem sonlandırılmıştır.

Karıştırma sonrasında çözelti süzölmüştür. Süzöldükten sonra 100 mL %30'luk HCl çözeltisi içerisinde 3 - 4 defa yıkanmıştır. Sonrasında pH dengesi sağlanana kadar saf su ile yıkanmıştır. Çözeltinin pH değeri sağlandıktan sonra 4000 rpm'de 7 dk santrifüjlenerek süzölmüş ve 70°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur.

Yapılan işlemler sonucu elde edilen grafit oksitten 50 mg alınarak 90 mL saf su içerisinde 120 dakika boyunca ultrasonik homojenizasyon cihazı yardımı ile dağıtılmıştır. Yapılan bu işlemin amacı düzlemler arası mesafeyi açarak grafen oksitin eldesini sağlamaktır. Üretilen grafen oksit hidrazin hidratla (NH₂NH₂.2H₂O) indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. İndirgeme için öncelikle 27 mg grafen oksit 100 mL saf su içerisinde 1 saat boyunca ultrasonik yöntemle dağıtılmıştır.

Elde edilen çözelti 220 nm boyutlu gözeneğe sahip PVDF (Poliviniliden Florür) membran yardımıyla vakum filtrasyon kullanılarak süzölmüştür. Sonrasında 2M'lık 50 mL hidrazin hidrat kullanılarak indirgeme işlemi tamamlanmıştır. Elde edilen numune 12 saat boyunca vakumlu etüvde 70°C'de kurutulmuştur. İndirgeme işlemi sonucunda oksijenli fonksiyonel grupların yapıyı terk etmesiyle sentezlenmiş yapı artık sadece karbon atomlarından oluşan iki boyutlu bir hale geçmiştir [73].

4.2.4. P/KNT ve P/grafen nanokompozitlerin üretimi

Kristalin fosfor ve karbon allotropları (KNT ve Grafen) inert değirmenler içersine 8:2 oranı sağlayacak şekilde eldivenli kutu içerisinde eklenmiştir. Elde edilen bu karışıma aktif madde/bilya oranı 20:1 olacak şekilde bilya eklenerek inert değirmen kapakları kapatılmıştır. Daha sonra içersinden argon gazı geçirilerek inert bir atmosfer sağlanıp fosfor bileşiklerinin yanması engellenmiştir. Elde edilen bu karışıma 24 saat boyunca

bilyalı öğütme işlemi uygulandı. Daha sonra P/KNT nanokompozitleri KFC-24, P/Grafen nanokompozitleri ise KFG-24 olarak etiketlenmiştir. Daha sonra bu numunelerin yapısal karakterizasyonu aşamasına geçilmiştir.

4.2.5. Elde edilen numunelerinin yapısal karakterizasyonu

Daha önce etiketlemiş olduğumuz amorflaştırılmış fosfor numunelerine ek olarak kristalin haldeki kırmızı fosfor da KF-0 olarak etiketlendi. Etiketlenen KF-0, KF-12, KF-24 numunelerinin amorflaşma miktarı ve mikro yapısı tarama hızı 1°dk^{-1} olan ve Cu K α ışınması yapan X-ışınları kırınımı (XRD) (Rigaku D/MAX 2200) cihazıyla gerçekleştirildi. Bu numunelerin morfolojisi ise alan emisyon taramalı elektron mikroskopu (FESEM- Quanta 450 FEG) cihazıyla gerçekleştirildi. Raman spektroskopisiyle (Kaiser Raman RXN1) numunelerin yapısal karakterizasyonu tamamlandı.

4.3. Elektrokimyasal Yöntemler

4.3.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), bir sodyum-iyon hücresinin iç direncini test etmek için önemli bir deneysel ölçüm tekniğidir. EIS yöntemi ile bir hücrenin yük transfer direnci, çift tabaka kapasitansı ve ohmik direnci belirlenebilir. Normalde bir hücrenin empedans spektrumu sırasıyla yüksek frekanslı ve düşük frekanslı bir yarım daire ve ucunda doğrusal bir kuyruktan oluşmaktadır. Yarım daire, kinetik işlemleri ve çift tabaka kapasitansını yansıtan yük transfer direncini ifade eder. Doğrusal kuyruk, alkali iyonların elektrolitten elektrot malzemelerinin içersine difüzyonuyla ilgilidir. Ayrıca EIS, alkali iyonu (Li^+ , Na^+) difüzyonunu ve elektrodun görünür enerji aktivasyonunu ölçebilir.

4.3.2. Galvanostatik şarj/deşarj

Galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri, belirli bir voltaj aralığında malzemelerin kapasite ve çevrim performansını test etmek için sabit akım yoğunluğu modunda

yürütülmektedir. Bu test tekniği, çeşitli akım yoğunlukları kullanarak elektrot malzemelerinin hız yeteneklerini tahmin etmek için de kullanılabilir. Şarj veya deşarj kapasitesi (Q), ilgili işlemdeki toplam elektron yüküne eşittir ve uygulanan akım ve toplam süreden hesaplanabilir.

4.4. Elektrokimyasal Testler İçin Buton Pillerin Hazırlanması

4.4.1. Anot için çamur hazırlama

Bilyalı değirmen yoluyla sentezlenmiş olan KF-12, KF-24, KFC-24 ve KFG-24 anot aktif maddelerinden Na-iyon hücresinin anot elektrotlarını oluşturmak üzere çamur hazırlanmıştır. Çamur için 6 mL 1-metil-2 prolidin (NMP) çözücü içerisinde 100 mg polivinilidinden florür (PVDF) bağlayıcı ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcı ile çözünme işlemi gerçekleşene kadar karıştırılmaya devam edilmiştir. Çözünme gerçekleştikten sonra, iletkenlik sağlaması amacıyla 200 mg karbon karası ve 700 mg anot aktif elektrodu ilave edilmiştir. Elde edilen karışım homojen bir süspansiyon haline dönene kadar beklenmiş ve hemen sonrasında çözünün buharlaştırılabilmesi amacıyla sıcak 125 °C ye ayarlanmıştır. Manyetik karıştırıcı altında çamur kıvamına gelene kadar bekletilmiştir. Çamur kıvamına geldikten sonra 500 µm kalınlığındaki Doctor Blade ile bakır folyo üzerine sıvama işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvama sonucu elde edilen ürün vakum fırını içerisinde 70 °C’de 12 saat kurumaya bırakılmıştır. Gerçekleştirilmiş bu işlemler Fosfor esaslı elektrotların tümü için aynı şekilde uygulanmıştır.

4.4.2. Katot için sodyum elektrotlarının hazırlanması

Bu çalışmada karşıt elektrot olarak kullanılmış olan metalik Sodyum (Sigma Aldrich) ticari olarak temin edilmiştir. Sodyum metalinin suya ve neme karşı çok hassas bir metal olmasından ötürü tüm işlemler MBraun MB10 Compact marka eldivenli kutu içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bunun için sanayii de özel olarak yaptırılan teflon kalıp kullanılarak 2032’lik buton pil ebatına uyacak şekilde sodyum katot elektrotları kalıplanmış ve buton pil hazırlanmasına uygun hale getirilmiştir.

4.4.3. Elektrolitin hazırlanması

Bu tez çalışmasında elektrokimyasal karakterizasyon işlemlerinde NaPF_6 tuzunu içeren elektrolit kullanılmıştır. Elektrolit eldivenli kutu içerisinde 1 M NaPF_6 'nın hacimce EC/DMC oranının 1:1 olduğu çözücü içinde çözünmesi ile hazırlanmıştır. Oluşan bu çözelti yine eldivenli kutu içerisinde daha sonra buton pil üretiminde kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir.

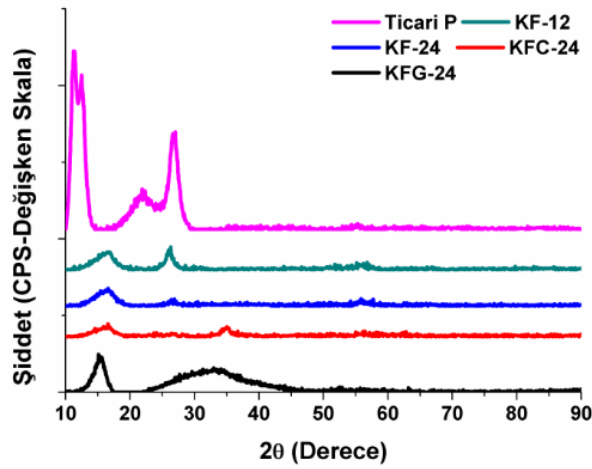
4.4.4. Buton pillerin üretimi

Elektrokimyasal testlerin yapılabilmesi için CR2032 buton tipi piller MBraun MB10 Compact marka eldivenli kutu içerisinde argon gazı atmosferi altında üretilmiştir. Buton pil alt kapak, anot, katot, elektrolit, seperatör ve yaydan oluşmaktadır. Seperatör (cam fiber) anot ve katodu birbirinden ayırarak kısa devre oluşumunu engellemek ve etkili iyon akışı sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Alt kapak üzerine 19 mm^2 alana sahip anot elektrotlar kesilerek yerleştirilmiştir. Üzerine bir miktar elektrolit damlatılarak cam fiber seperatör yerleştirilmiştir. Bir miktar elektrolit damlatıldıktan sonra bunun üzerine sırasıyla, üst kısma metalik sodyum, pil yayı ve üst kapak yerleştirilerek presleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen piller 12 saat yaşlandırma işleminin ardından elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. X-ışınları Difraksiyon Analizleri

Şekil 5.1.'de KF-0, KF-24, KFC-24 ve KFG-24 numunelerinin XRD pikleri verilmiştir. Şekil 5.1.'deki KF-0 numunesi için 15° ve 30° dolaylarındaki keskin pik ve geniş pikler kristalinite ölçüsüne işaretler. Ancak artan mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak söz konusu piklerin şiddetlerinin önemli ölçüde azalması ile birlikte piklerin pozisyonlarında da önemli değişimler gözlemlenmiştir. Piklerdeki şiddetin azalması tane boyutunun önemli ölçüde azalması ile açıklanabilir. Pik pozisyonlarındaki değişim ise mekanik alaşımlama sonrasında kırmızı P'un kristal yapısı içerisinde oluşturulmuş gerilimleri işaret etmektedir. Mekanik alaşımlama prosesinin yüksek enerjili bilyalı değirmen içerisinde gerçekleştirilmesi gerek ısının gerekse plastik deformasyonunda önemli ölçüde artmasına neden olmuştur. Böylelikle, P'un kristal yapısı içerisinde kusurlarda da önemli ölçüde artışların meydana geldiği anlaşılmaktadır.

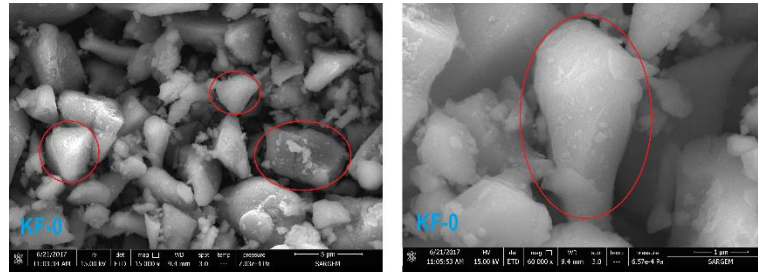


Şekil 5.1. KF-O, KF-12, KF-24, KFC-24 ve KFG-24 numuneleri için XRD spektrumları.

Şekil 5.1.'deki KFC-24 numunesi için gözlenen XRD piklerinde $26-44^\circ$ arasında gözlenen pikler KNT'lerin varlığına işaretler. Bu numune için 15° ve 30° pikler ise numunede fosfor bulunduğunu gösterir. Bu da Fosfor/KNT kompozitinin KFG-24 numunesi için gözlenen XRD piklerinde $10-20^\circ$ arasındaki ve $20-30^\circ$ arasındaki ikili pikler fosforun karakteristik pikleridir. Yine bu piklerin yakınındaki ikili pikler ise karbon pikleridir. Bu da Fosfor/Grafen kompozitinin başarılı şekilde üretildiğini gösterir.

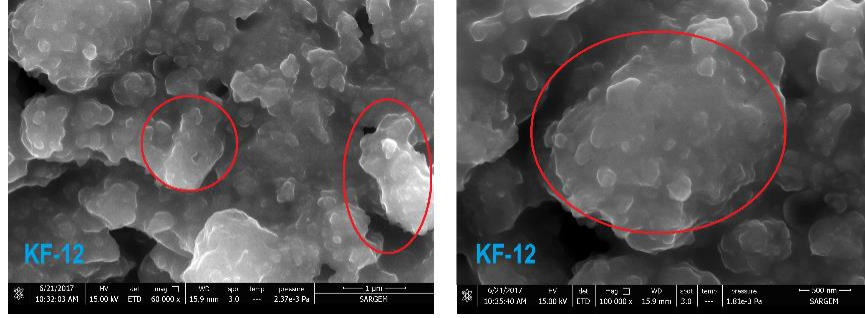
5.2. Alan Emisyonlu Elektron Mikroskopu Analizleri

Şekil 5.2.'de KF-0 numunesi için FE-SEM görüntüleri gözükmeaktadır. 15.000X ve 60.000X olmak üzere iki büyütme oranında bu analizler gerçekleştirilmiştir. KF-0 numunesi için tane boyutunun 5-10 μm civarında olduğu bu görüntülerden anlaşılmaktadır. Aynı zamanda taneler birbirinden daha iyi ayrılmış olup daha net şekilde seçilmektedir. 24 saatlik mekanik işlem uygulanan numune için tane boyutunun ise 250 nm'ye düştüğü gözlenmiştir. Bu verilere dayanarak mekanik öğütme süresiyle tane boyutu arasında ters orantılı ilişki saptanmıştır.



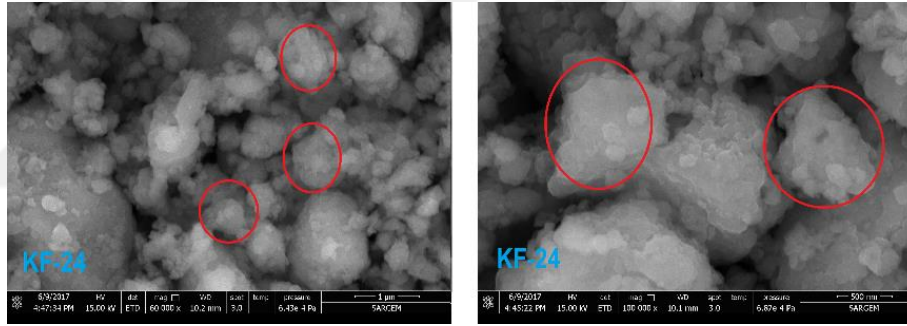
Şekil 5.2. KF-0 numunesi için a)15.000X büyütmede, b)60.000X büyütmede FE-SEM görüntüleri.

Şekil 5.3.'te KF-12 numunesi için FE-SEM görüntüleri gözükmeaktadır. 60.000X ve 100.000X olmak üzere iki büyütme oranında bu analizler gerçekleştirilmiştir. 12 saat mekanik öğütme işlemi uygulanan numunenin tane boyutunun 1-2 μm 'ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Bu yapı için görüntülere bakıldığında daha ince olduğu ancak küçülmüş tanelerin ise mekanik alaşımlamaya bağlı olarak aglomere oldukları da görülmektedir.



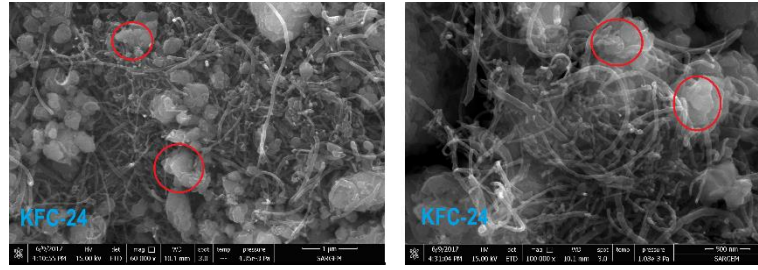
Şekil 5.3. KF-12 numunesi için a)60.000X büyütmede, b)100.000X büyütmede FE-SEM görüntüleri.

Şekil 5.4.'de ise KF-24 numunesi için FE-SEM görüntüleri sunulmaktadır. 60.000X ve 100.000X olmak üzere iki büyütme oranında bu analizler gerçekleştirilmiştir. 24 saat mekanik öğütme işlemi uygulanan numunenin tane boyutunun 500 nm'lere kadar düştüğü gözlenmiştir. Öğütme süresindeki artış aglomere olmuş P kümelerinin de incelmesine sebep olmuştur.



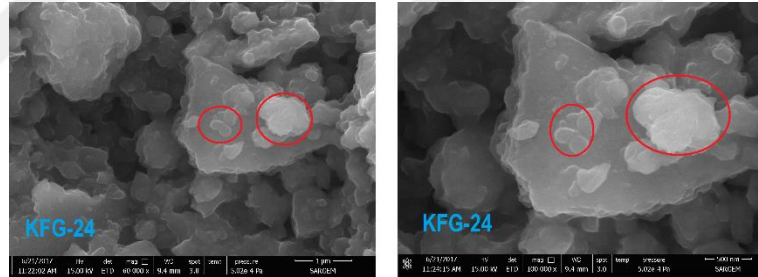
Şekil 5.4. KF-24 numunesi için a)60.000X büyütmede, b)100.000X büyütmede FE-SEM görüntüleri.

Şekil 5.5.'de ise KFC-24 numunesi için FE-SEM görüntüleri gözükmetedir. 60.000X ve 100.000X olmak üzere iki büyütme oranında bu analizler gerçekleştirilmiştir. 24 saatlik mekanik alaşımlama işlemi uygulanan numunede fosforun KNT'lerin arasına yerleştiği gözükmetedir. Kırmızı daire içine alınan bölümler fosforu temsil ederken, tüp benzeri yapılar KNT'lerden oluşmaktadır. Görüntülere bakıldığında araya yerleşen fosforun tane boyutunun 500 nm'ye kadar düştüğü gözükmetedir.



Şekil 5.5. KFC-24 numunesi için a)60.000X büyütmede, b)100.000X büyütmede FE-SEM görüntüleri.

Şekil 5.6.'da KFG-24 numunesi için FE-SEM görüntüleri gözükmetedir. 60.000X ve 100.000X olmak üzere iki büyütme oranında bu analizler gerçekleştirilmiştir. 24 saatlik mekanik alaşımlama işlemi uygulanan numunede fosforun grafen tabakaları arasına dekore olduğu görülmektedir. Kırmızı daire içine alınan bölümler fosforu temsil ederken, üzerine yerleştiği yaprak benzeri yapılar grafenlerden oluşmaktadır. Görüntülere bakıldığında araya yerleşen fosforun tane boyutunun 500 nm'ye kadar düştüğü gözükmetedir.

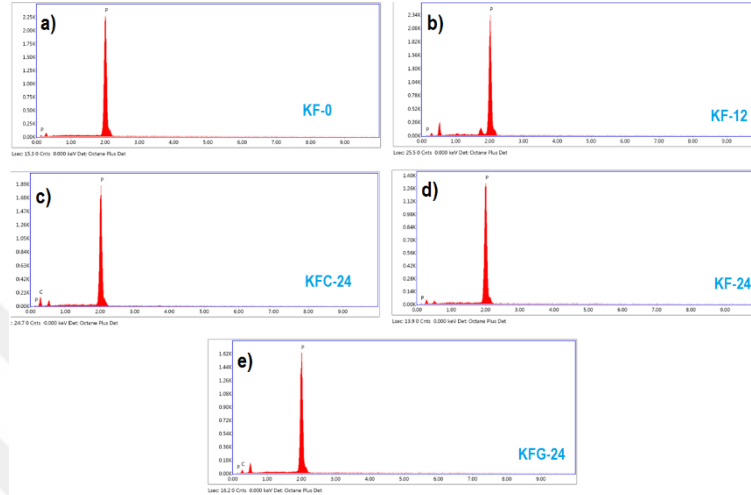


Şekil 5.6. KFG-24 numunesi için a)60.000X büyütmede, b)100.000X büyütmede FE-SEM görüntüleri

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

Şekil 5.7.'de ise fosfor numuneleri için EDS analizleri verilmiştir. Şekil 5.6.(a), Şekil 5.6.(b), Şekil 5.6.(c) ve şekil 5.6.(d)'de ticari fosfor ve mekanik olarak öğütülmüş fosfor numuneleri için EDS analizleri gözükmetedir. Bu numunelerde sadece fosfor elementi olduğundan fosfor piki bu numunede net bir şekilde bellidir diğer küçük pikler ise karbon banttı gelen karbonu temsil etmektedir. Şekil 5.6.(c) ve Şekil 5.6.(d) sırasıyla KFC-24 ve KFG-24 numuneleri için EDS analizleridir. Bu spektrumlardaki

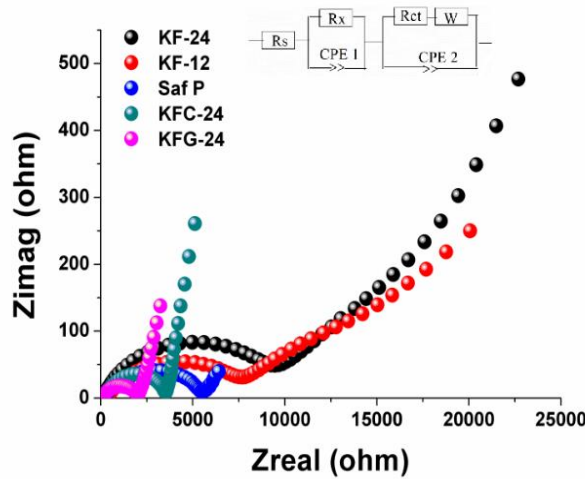
2 keV’lik bölüme denk gelen şiddetli pikler fosfor elementiyken küçük pikler ise 0-1 keV’deki pikler ise karbonu göstermektedir. EDS spektrumunda pik şiddetinin artması element miktarıyla doğru orantılıdır. Yani numunelerin çoğunda fosfor miktarının karbon miktarından fazla olduğunu gösterir.



Şekil 5.7. Fosfor numuneleri için EDS analizleri.

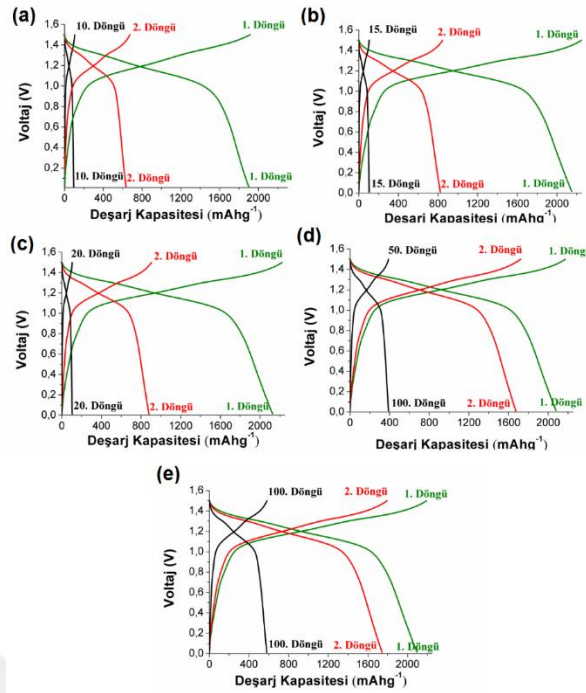
5.3. Elektrokimyasal Testler

Şekil 5.8. ise P numuneleri için Nyquist eğrilerini göstermektedir. Hem kırmızı fosfor hem kompozit için empedans eğrisi orta frekansta ve düşük frekansta iki yarım daireden oluşmaktadır. Bu yarım daireler bize yük transfer direnci (R_{ct}) ve sodyum metali yüzeyinde oluşan (SEI) tabakası hakkında bilgi vermektedir. Kırmızı fosfor için bulunan R_{ct} 5400 Ω ’dur. Sonrasında KNT ilave edilene bakıldığında R_{ct} ’nin 3570 Ω ’a düştüğü gözlenmiştir. Grafen takviye edilmiş kırmızı fosfor numunesinin en iyi elektriksel iletkenlik gösterdiği gözlenmiştir. Yarım dairenin yarıçapıyla orantılı olan R_{ct} değeri Grafen takviye edilmiş fosfor numuneleri için 2014 Ω olarak hesaplanmıştır. Bu da üretilen fosfor kompozitleri arasındaki en düşük değerdir ve P/Grafen kompozitlerindeki iletkenliğin yüksek olma sebebidir. Mekanik olarak öğütülmüş numunelerin empedans spektrumlarına bakıldığında R_{ct} oranı amorflaştırma miktarı arttıkça yarım dairenin çapının yani (R_{ct})’nin arttığı görülür. Bu değerler 12 saatlik öğütme uygulanan fosfor için 7655 Ω iken 24 saatlik öğütmeye maruz bırakılmış numune için 9373 Ω ’dur. Buradan amorflaştırılmış fosfor numuneleri için elektriksel iletkenliğin azaldığını anlaşılabılır.



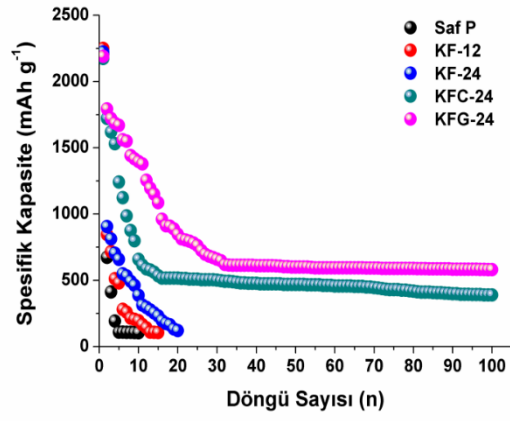
Şekil 5.8. Fosfor numuneleri için Nyquist eğrileri.

Şekil 5.9.'da Fosfor numuneleri için galvanostatik şarj deşarj eğrileri gözlenmektedir. Birinci çevrim sonucu fosfor esaslı anot malzemelerin tümünde 2000 mAh g^{-1} üzeri değerlerde şarj kapasitesi elde edilmiştir. Ancak kristalin, fosfor ve öğütülmüş fosfor numunelerinden istenilen sonuçlar elde edilememiştir. Bunun sebebi fosforun hacim genişmesi nedeniyle elektrot içinde dağılması ve ilk çevrim sonrasında kapasitesinin tümünü kaybetmesidir. Bu aşamada kayda değer sonuçlar KFC-24 ve KFG-24 numuneleriyle elde edilmiştir. Bu numuneler için şarj kapasitesi değerleri 1. çevrim sonunda neredeyse eşitken bu değerler yaklaşık 2200 mAh g^{-1} 'dir. 2. çevrim sonunda ise sırasıyla 1700 mAh g^{-1} ve 1600 mAh g^{-1} 'lık şarj kapasitesi değeri sağlamaktadır. 100. çevrim sonunda KFC-24 numunesi 400 mAh g^{-1} 'lık şarj kapasitesi değeri sağlarken KFG-24 numunesinin ise 550 mAh g^{-1} 'lık şarj kapasitesi değeri bulunmaktadır. Bu değerlere göre P/karbon kompozitleri hem numunelerin şarj/deşarj sırasında yapısını korur hem de sodyum iyon pillerde kullanılmak üzere üretilecek anot malzemeleri için uygun çevrim kararlılığı sağlamaktadır.



Şekil 5.9. Galvonastati şarj/deşarj eğrileri a) Saf P, b) KF-12, c) KF-24, d) KFC-24, e) KFG-24.

Şekil 5.10.'da fosfor numuneleri için çevrim performansları gösterilmiştir. Tersinir çevrim performansı KFC-24 ve KFG-24 numuneleri için çok daha iyidir. KFC-24 numunesi için 10. Döngü sonundadeşarj kapasitesi 1283 mAh g^{-1} lık bir değer vermiştir. Bu da %76'lık tersinir kapasiteye tekabül etmektedir. En iyi çevrim performansı gösteren malzeme ise P/Grafen kompozitidir. Bu malzeme için ilk 10 çevrim sonucu gözlenen kapasite değeri yaklaşık 1486 mAh g^{-1} 'dır. Buda üretilen malzemeler arasında en iyi sonuçtur. 10 çevrim sonunda %82'lik tersinir kapasiteye karşılık gelmektedir. KNT ve grafen takviyeli fosfor numuneleri için 40 çevrim sonunda elde ettikleri 550 mAh g^{-1} lık kapasite değerlerini uzun süre boyunca korumuştur. Kristalin fosfor ve amorflaştırılmış fosfor için bakıldığında kırmızı fosforun 3 çevrim sonunda 1550 mAh g^{-1} lık olan spesifik kapasitesinin çoğunu kaybederek 90 mAh g^{-1} lık kapasite değerlerine düştüğü gözlenir. 10 çevrim sonunda ise kapasitesini tamamen kaybetmiştir. Amorflaştırılmış fosforlar ise öğütme oranına göre kırmızı fosfordan daha yüksek kapasite sağlamış ve çevrim kararlılığı düşük değerlerde olsada kristalin fosfora göre daha yüksek olduğu söylenebilir.



Şekil 5.10. Fosfor numuneleri için çevrim performansları.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında ticari fosfor tozları öncelikle mekanik alaşımlama işlemine maruz bırakılmış ve sonrasında ise elektrokimyasal performanslarında gelişme sağlayabilmek amacıyla grafen ve KNT'ler ile takviye edilmiştir. Mekanik alaşımlama sonrası elde edilmiş numunelerin tozlarının iletkenlik özelliklerini artırmak ve meydana gelebilecek kapasite düşüşlerine engel olabilmek için üretilmiş olan P tozları önce bilyalı öğütme işlemiyle KNT ve grafen levhaları arasına dekore edilmiştir. Sonrasında üretilen elektrot malzemelerin faz bileşenleri ve kristalinitesi hususunda bilgi edinebilmek amacıyla XRD analizine tabi tutulmuşlardır. Morfolojisi FE-SEM ile analiz edilmiş yapılan analizlerde P tozlarının herhangi bir safsızlık içermediği ve mekanik alaşımlama ile P/Karbon nanokompozitlerinin elde edildiği görülmüştür. Bunun yanı sıra P/grafen ve P/KNT elektrotlarından 100 çevrim sonunda ortalama 550 mAh g^{-1} 'lık tersinir kapasite değerleri elde edilmiştir. Saf P ve amorflaştırılmış P numuneleri ilk çevrimde yüksek kapasite değerleri sağlanmasına rağmen sonraki çevrimlerde kapasitesinin büyük bölümlerini kaybederek ilk 10 çevrim sonunda tüm kapasitelerini tüketmişlerdir.

Kristalin fosforun R_{ct} değeri tane boyutu küçülmüş olan numunelere göre düşük olmasına rağmen elektrokimyasal performans açısından amorf fosforun gerisinde kalmıştır. Ticari fosfor ilk 3 çevrimde kapasitesini kaybederken mekanik olarak öğütülmüş numunelere nazaran daha iyi performans göstermiştir. Bunun en büyük nedeni fosfor elementinin pil şarj/deşarjı sırasında oluşan soyum ile alaşımlama sonrasında gösterdiği hacimsel değişimdir. Bu hacim değişimiyle fosfor hücre içinde parçalanarak kararlılığını kaybeder ve hızlı performans düşüklüğüne neden olur. Öğütülmüş fosfor numunelerinde de bu hacimsel bozulma gözlenmesine rağmen kristalin fosfora göre nispeten daha azdır. Yani sonraki çevrimlerde kristalin fosfora

göre daha iyi elektrokimyasal performanslar gösterirler. Ancak yapıdaki amorflaşma miktarının artmasıyla R_{ct} 'nin arttığı görülmektedir. Bu problem P/Karbon kompozitleri üretilerek aşılmıştır ve 100 çevrime kadar sodyum iyon pillerde ortalama pil performansı değerleri elde edilip gelecekte kullanılabilecek anot malzemeler için umut verici veriler toplanmıştır.

6.2. Öneriler

1. Fosfor tozları üretiminde sabit oranlarda ve sabit miktarlarda kimyasal ürünler kullanılmıştır. Fosfor/C oranları değiştirilerek numunenin elektrokimyasal performansı geliştirilebilir.
2. Bilyalı değirmenle elde edilen fosfor tozlarının farklı yöntemler kullanılarak karbon ile katkılanabilir ve daha yüksek kapasite değerleri elde edilebilir.
3. Katot olarak kullanılan sodyum saf bir şekilde kullanılmıştır. Farklı malzemeler ile katkılanılarak oluşturulan pillerden daha yüksek kapasite değerleri elde edilebilir.
4. Böylelikle hem zamandan hem de yüksek maliyetlere sahip kimyasalların kullanımından da tasarruf edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Chen, H., Cong, T.N., Yang, W., Tan, C., Li, W., Ding, Y., Progress in electrical energy storage system: A critical review Progress in Natural Science, 19, 291–312, 2013.
- [2] Bragard, M., Soltan, N., Thomas, S., De Doncker, R.W., The Balance of Renewable Sources and User Demands in Grids: Power Electronics for Modular Battery Energy Storage Systems, Power Electronics, IEEE Transactions on, 25, 3049-3056, 2010.
- [3] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., Aurbach, D., Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review Energy & Environmental Science, 4, 3243-3262, 2011.
- [4] Aurbach, D., Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries Journal of Power Sources, 89, 206-218, 2000.
- [5] Scrosati, B., Recent advances in lithium ion battery materials, Electrochim. Acta, 45, 2461–2466, 2000.
- [6] Taraskon, J.M., Armand M., Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. Nature, 414:359-367, 2001
- [7] Vincent, C. A.. Lithium Batteries: a 50 year perspective, 1959-2009. Solid State Ionics, 134, 159-167, 2000.
- [8] Malini, R., Uma, U., Sheela, T., Ganesan, M., Renganathan, N. G., Conversion reactions: a new pathway to realise energy in lithium-ion battery—review, Ionics, 15, 301–307, 2009.
- [9] Hittinger, E., Apt., J., Whitacre, J. F., The effect of variability-mitigating market rules on the operation of wind power plants, Energy Systems, 5, 737-766, 2014.
- [10] Hatchard, T., Dahn, J., In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon., J. Electrochem. Soc. 151, A838, 2004.

- [11] Idota, Y., Kubota, T., Matsufuji, A., Maekawa, Y., Miyasaka, T., Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion storage material., *Science*, 276, 1395, 1997.
- [12] Palomares V., Serras P., Villaluenga I., Hueso K. B., Carretero-Gonzales J., Rojo T., Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems, *Energy & Environmental Science*, 5, 5884, 2012.
- [13] Wang, J. W., Liu, X. H., Mao, S. X., Huang, J. Y., Microstructural evolution of tin nanoparticles during in situ sodium insertion and extraction, *Nano Lett.* 12:5897 – 5902, 2012.
- [14] Slater, M. D., Kim, D., Lee, E., Johnson, C. S., Sodium-ion batteries, *Advanced Functional Materials* 23 (8), 947-958, 2013.
- [15] Ellis, B.-L., Nazar, L.-F., Sodium and sodium-ion energy storage batteries, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 16, 168 – 177, 2012.
- [16] Palomares, M. Casas-Cabanas, E. Castillo-Martinez, M.-H. Han, T. Rojo, Update on Na-based battery materials. a growing research path *Energy Environ. Sci.* 6, 2312-2337, 2013.
- [17] Tang J., Dysart A. D., Pol V. G., Advancement in sodium-ion rechargeable batteries, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 9, 34-41, 2015.
- [18] Ellis, L. D., Hatchard, T. D., Obrovac, M. N., Reversible Insertion of Sodium in Tin, *J. Electrochem. Soc.* 159, A1801 – A1805, 2012.
- [19] Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., Komaba, S., Research Development on Sodium-Ion Batteries, *Chemical Reviews*, 114, 11636-11682, 2014.
- [20] Zhang, S. S., A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 164, 351–364, 2007.
- [21] Hasa, I., Passerini, S., Hassoun, J., Characteristics of an ionic liquid electrolyte for sodium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 303, 203-207, 2016.
- [22] Komabaa, S., Yabuuchi, N., Ozeki, T., Okushi, K., Yui, H., Konno, K., Katayamac, Y., Miurac, T., Functional binders for reversible lithium intercalation into graphite in propylene carbonate and ionic liquid media, *Journal of Power Sources*, 195, 6069–6074, 2010.

- [23] Nguyen, V. H., Wang, W. L., Jin, E. M., Gu, H. B., Impacts of different polymer binders on electrochemical properties of LiFePO₄ cathode, *Applied Surface Science*, 282, 444–449, 2013.
- [24] Larcher, D., Tarascon, J. M., Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, *Nature Chemistry*, 7, 19-29, 2015.
- [25] Qi, X., Wang, Y., Jiang, L., Mu, L., Zhao, C., Liu, L., Hu, Y. S., Chen, L., Huang, X., Sodium-Deficient O₃-Na_{0.9}[Ni_{0.4}Mn_xTi_{0.6-x}]O₂ Layered-Oxide Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries, *Part. Part. Syst. Charact.*, 33, 538–544, 2016.
- [26] Fang, Y., Yu, X. Y., Lou, X. W., A Practical High-Energy Cathode for Sodium-Ion Batteries Based on Uniform P2-Na_{0.7}CoO₂ Microspheres, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 5801–5805, 2017.
- [27] Naoaki, Y., Masataka, K., Junichi, I., Heisuke, N., Shuji, H., Ryoichi, O., Ryo, U., Yasuhiro, Y., Shinichi, K., P2-type Na_xTFe_{1-2Mn}UO₂ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries, *Nature Materials*, 11, 512-517, 2012.
- [28] Fu, B., Zhou, X., Wang, Y., High-rate performance electrospun Na_{0.44}MnO₂ nanofibers as cathode material for sodium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 310, 102-108, 2016.
- [29] Sauvage, F., Laffont, L., Tarascon, J. M., Baudrin, E., Study of the Insertion/Deinsertion Mechanism of Sodium into Na_{0.44}MnO₂, *Inorganic Chemistry*, 46, 3289-3294, 2007.
- [30] Sun, A., Beck, F. R., Haynes, D., Poston Jr., J. R, Narayanan, S. R., Prasha Kumta, P. K., Manivannan, A., Synthesis, characterization, and electrochemical studies of chemically synthesized NaFePO₄, 177, 1729-1733, 2012.
- [31] Song, W., Wu, Z., Chen, J., Lan, Q., Zhu, Y., Yang, Y., Pan, C., Hou, Jing, M., Ji X., High-voltage NASICON Sodium Ion Batteries: Merits of Fluorine Insertion, *Electrochimica Acta*, 146, 142–150, 2012.
- [32] Chen, X., Du, K., Lai, Y., Shang, G., Li, H., Xiao, Z., Chen, Y., Li, J., Zhang, Z., In-situ carbon-coated Na₂FeP₂O₇ anchored in three-dimensional reduced graphene oxide framework as a durable and high-rate sodium-ion battery cathode, *Journal of Power Sources*, 357, 164-172, 2017.
- [33] Wu, X., Zhong, G., Yang, Y., Sol-gel synthesis of Na₄Fe₃(PO₄)₂(P₂O₇)/C nanocomposite for sodium ion batteries and new insights into microstructural evolution during sodium extraction, *Journal of Power Sources*, 327, 666-674, 2016.

- [34] Sun, X., Ling, R., Cai, S., Shen, S., Hu, X., Xie, D., Zhang, F., Yu, N., Wang, F., Synthesis of carbon coated $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ as cathode materials for high performance sodium ion batteries, *Journal of Alloys and Comp.* 704, 631 – 640, 2017.
- [35] Pan, H.-L., Hu, Y.-S., Chen, L.-Q., Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage, *Energy Environ. Sci.* 6, 2338 – 2360, 2013.
- [36] Liu, Y., Xu, Y., Zhu, Y., Culver, J. N., Lundgren, C. A., Xu, K., Wang, C., Tin-coated viral nanoforests as sodium-ion battery anodes, *ACS Nano* 7, 3627–3634, 2013.
- [37] Dahbi, M., Yabuuchi, N., Kubota, K., Tokiwa, K., Komaba, S., Negative electrodes for Na-ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 15007 – 15028, 2014.
- [38] Alcantara, R., Jimenez Mateos, J.-M., Tirado, J.-L., Negative electrodes for lithium - and sodium-ion batteries obtained by heat treatment of petroleum cokes below 1000°C, *J. Electrochem. Soc.* 149, A201 - A205, 2002.
- [39] Chevrier, V.L., Ceder, G., Challenges for Na-ion Negative Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 158, A1011 – A1014, 2011.
- [40] Ponrouch, A., Goni, A.-R., Palacín, M.-R., High capacity hard carbon anodes for sodium ion batteries in additive free electrolyte, *Electrochem. Commun.* 27, 85 – 88, 2013.
- [41] Stevens, D.-A., Dahn, J.-R., High Capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 147, 1271 - 1273, 2000.
- [42] Cui, J., Yao, S., Kim, J. K., Recent progress in rational design of anode materials for high-performance Na-ion batteries, *Energy Storage Materials*, 7, 64–114, 2017.
- [43] Cheng, Y., Huang, J., Li, J., Xu, Z., Cao, L., Ouyang, H., Yan, J., Qi, H., SnO_2 /super P nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries with enhanced electrochemical performance, *Journal of Alloys and Compounds*, 658, 234-240, 2016.
- [44] Kumar, P. R., Jung, Y. H., Kim, D. K., High performance of MoS_2 microflowers with a water-based binder as an anode for Na-ion batteries, *RSC Adv.*, 5, 79845–79851, 2015.
- [45] Youngjin, K., Ha, K.H., Seung, M., Oh, K., Tae, L., High-Capacity Anode Materials for Sodium-Ion Batteries, *Chem. Eur. J.*, 20, 11980 – 11992, 2014.

- [46] Qian, J., Wu, X., Cao, Y., Ai, X., Yang, H., High capacity and rate capability of amorphous phosphorus for sodium ion batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 4633 – 4636, 2013.
- [47] Li, W. J., Chou, S. L., Wang, K. Z., Liu, H. K., Dou, S. X., Simply mixed commercial red phosphorus and carbon nanotube composite with exceptionally reversible sodium-ion storage, *Nano Lett.* 13, 5480 – 5484, 2013.
- [48] Kim, Y., Park, Y., Choi, A., Choi, N.-S., Kim, J., Lee, J., Ryu, J.-H., Oh, S.-M., Lee K.-T., An amorphous red phosphorus/carbon composite as a promising anode material for sodium ion batteries, *Adv. Mater.* 25, 3045 – 3049, 2013.
- [49] Liu, H., Yuani, D., Cheng, J., Qui, G., Li X., Ni W., Wang B., Amorphous red phosphorous embedded in carbon nanotubes scaffold as promising anode materials for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 301, 131–137, 2016.
- [50] Wang, D., Yu, Z., Song, J., Gordin, M. L., Yi, R., Tang, D., Phosphorus/Graphene Nanosheet Hybrids as Lithium-Ion Anode with Exceptional High Temperature Cycling Stability, *Advanced Science* 2, 1400020, 2015.
- [51] Li, J., Wang, L., He, X., Sun, W., Gao, J., Guo, J., Jiang, C., Nano - Structured Phosphorus Composite as High Capacity Anode Materials for Lithium Batteries, *Angewandte Chemie International Edition* 51, 9034 – 9037, 2012.
- [52] Cui, Y., Sun J., Lee, H. W., Pasta, M., Sun, Y., Liu, W., Li, Y., Lee, H., Liu, N., Carbothermic reduction synthesis of red phosphorus-filled 3D carbon material as a high-capacity anode for sodium ion batteries, *Energy Storage Materials* 4, 130 – 136, 2016.
- [53] Xu, Z., Wang, L., Guo, H., Wang, W., Ten, K., Chen, C., Li, C., Yang, C., Hu, C., Preparation of sandwich-like phosphorus/reduced graphene oxide composites as anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta* 211, 499 – 506, 2016.
- [54] Yu, Y, Li, W., Hu, S., Luo, X., Li, Z., Sun, X., Li, M., Liu, F., Confined Amorphous Red Phosphorus in MOF-Derived N-Doped Microporous Carbon as a Superior Anode for Sodium-Ion Battery, *Advanced Materials*, 1605820, 2017.
- [55] Yang, H., Qian, J., Wu, X., Cao, Y., Ai, X., High Capacity and Rate Capability of Amorphous Phosphorus for Sodium Ion Batteries, *Angewandte Chemie International Edition* 52, 4633 – 4636, 2013.

- [56] Ye, S., Wang, Y., Tian, L., Yao, Z., Li, F., Li, S., Enhanced reversibility of red phosphorus/active carbon composite as anode for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta* 163, 71 – 76, 2015.
- [57] Zhu, Y., Wen, Y., Fan, X., Gao, T., Han, F., Luo, C., Liou, S.-C., Wang C., Red phosphorus single-walled carbon nanotube composite as a superior anode for sodium ion batteries, *ACS Nano* 9, 3254 – 3264, 2015.
- [58] Ponrouch, A., Monti, D., Boschini, A., Steen, B., Johansson, P., Palacín, M. R., Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 3, 2 – 42, 2015.
- [59] Pol, V.-G., Lee, E., Zhou, D., Dogan, F., Calderon-Moreno, J.-M., Johnson, C.-S., Spherical carbon as a new high-rate anode for sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta* 127, 61 – 67, 2014.
- [60] Bianco, A., Cheng, H. M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R. H., Koratkar, N., Zhang, J., All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, *Carbon* 65, 1–6, 2013.
- [61] Rinaldo, R. Alberto, V., Stefano, P., Bruno S., The role of graphene for electrochemical energy storage, *NATURE MATERIALS*, 14, 271-279, 2014.
- [62] Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., Seal S., Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Materials Science*, 56, 1178–1271, 2011.
- [63] Park, S., Ruoff, R. S., Chemical methods for the production of graphenes, *Nature Nanotechnology* 4(4), 217–224, 2009.
- [64] Reina, A., Jia, X. T., Ho, J., Nezich, D., Son, H. B., Bulovic, V., Kong, J., Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition, *Nano Letters* 9(1), 30–35, 2009.
- [65] Zhou, H., Yu, W. J., Liu, L., Cheng, R., Chen, Y., Huang, X., Liu, Y., Wang, Y., Huang, Y., Duan, X., Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene, *Nature Communications*, 4, 1-8, 2013.
- [66] Chua, C. K., Pumera, M., Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, *Chemical Society Reviews* 43(1), 291–312, 2014.
- [67] Novoselov, K. S., Falko V. I., Colombo L., Gellert P. R., Schwab M. G., Kim K., A roadmap for graphene, *NATURE* 490, 192–200, 2012.

- [68] Lawal, A. T., Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors, *Materials Research Bulletin*, 73, 308–350, 2016.
- [69] Paradise, M., Goswami, T., Carbon nanotubes Production and industrial applications, *Materials and Design*, 28, 1477–1489, 2007.
- [70] Terrones, M., SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE TWENTY-FIRST CENTURY: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33, 419–501, 2003.
- [71] Weidenthaler, C., Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials, *Nanoscale*, 3, 792–810, 2011.
- [72] Guler, M. O., Cetinkaya, T., Tocoglu, U., Akbulut, H., Electrochemical performance of MWCNT reinforced ZnO anodes for Li-ion batteries, *Microelectronic Engineering*, 54–60, 118, 2014.
- [73] Özcan, Ş., Kimyasal yöntemlerle grafen ve grafen oksit üretimi ve Li-hava pil uygulamaları, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı*, 26-29, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Engin ALKAN, 28.04.1991’de Sakarya’da doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini Sakarya’da tamamladı. 2009 yılında başladığı Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü’nü 2013 yılında bitirdi. 2015 yılında Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı ve eğitimi halen devam etmektedir.