

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SODYUM İYON PİLLERDE KATOT OLARAK KULLANILABİLECEK
PRUSYA MAVİSİ ANALOGLARININ SENTEZLENMESİ, KARBON
KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİLMESİ VE PERFORMANSLARININ
ELEKTROKİMYASAL VE IN SİLİCO OLARAK ARAŞTIRILMASI**

Berkay SUNGUR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEMMUZ 2024

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SODYUM İYON PİLLERDE KATOT OLARAK KULLANILABİLECEK
PRUSYA MAVİSİ ANALOGLARININ SENTEZLENMESİ, KARBON
KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİLMESİ VE PERFORMANSLARININ
ELEKTROKİMYASAL VE IN SİLİCO OLARAK ARAŞTIRILMASI**

Berkay SUNGUR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEMMUZ 2024

ANTALYA

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

**SODYUM İYON PİLLERDE KATOT OLARAK KULLANILABİLECEK
PRUSYA MAVİSİ ANALOGLARININ SENTEZLENMESİ, KARBON
KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİLMESİ VE PERFORMANSLARININ
ELEKTROKİMYASAL VE IN SİLİCO OLARAK ARAŞTIRILMASI**

**Berkay SUNGUR
KİMYA
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

TEMMUZ 2024

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM İYON PİLLERDE KATOT OLARAK KULLANILABİLECEK PRUSYA
MAVİSİ ANALOGLARININ SENTEZLENMESİ, KARBON KOMPOZİTLERİNİN
ÜRETİLMESİ VE PERFORMANSLARININ ELEKTROKİMYASAL VE IN SİLİCO
OLARAK ARAŞTIRILMASI

Berkay SUNGUR

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS

Bu tez 04/07/2024 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Edip BAYRAM (Danışman)

Doç. Dr. Önder TOPEL

Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN

ÖZET

SODYUM İYON PİLLERDE KATOT OLARAK KULLANILABİLECEK PRUSYA MAVİSİ ANALOGLARININ SENTEZLENMESİ, KARBON KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİLMESİ VE PERFORMANSLARININ ELEKTROKİMYASAL VE IN SİLİCO OLARAK ARAŞTIRILMASI

Berkay SUNGUR

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Edip BAYRAM

Temmuz 2024; 67 sayfa

Dünya genelinde artan enerji talebinin doğaya ve çevreye zarar vermeksizin karşılanmasında yenilenebilir enerji teknolojileri, tek çözüm olarak öne çıkmaktadır. Bu bağlamda, enerji arzının kesintisiz sağlanabilmesi amacıyla elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin önemli bir rol üstlendiği belirtilmektedir. Bu sistemler arasında Na-iyon bataryalar (SIB) Li-iyon bataryalarına (LIB) kıyasla, ekonomik ve sürdürülebilir bir alternatif olarak dikkat çekmektedir. Bu tez çalışmasında, SIB’lerde katot olarak kullanılabilecek Prusya Mavisı Analogları (PBA), endüstriyel üretime uygun ve ölçeklenebilir çöktürme yöntemi ile başarıyla sentezlenmiştir. Demir bazlı PBA sentezinde üretim parametreleri optimize edilerek, optimum koşullarda Mangan katkılanmış Demir bazlı PBA ve azot katkılanmış grafen (N-GN) içeren Demir bazlı PBA üretilip çeşitli fizikokimyasal ve elektrokimyasal analizlerle karakterize edilmiştir.

Sentez ve karakterizasyon aşamalarında elde edilen bulgular doğrultusunda, Fe-PBA-23 örneğinin optimize edilmiş sentez koşulları sayesinde yüksek kristaliniteye ve düşük kristal su miktarlarına sahip olduğu tespit edilmiştir. Elektrokimyasal analiz sonuçları, Fe-PBA-23 malzemesinin sodyum iyon bataryaları için potansiyel bir katot malzemesi olabileceğini göstermiştir. Fe-PBA-23 örneğinin yapısal (SEM, XRD, XPS ve TGA) ve elektrokimyasal karakterizasyonlarla yüksek kapasiteye ve nispeten uzun döngü ömrüne sahip olduğu kanıtlanmıştır. Mikro boyuttaki düzgün kübik/prizmatik yapılar ve yüksek kristalinite değeri veren XRD sonuçları, yapının minimum kristal kusurlarla şekillendiğini göstermiştir. TGA sonuçları Fe-PBA-23’ün düşük kristal su (%10.554) miktarına sahip olduğunu göstermiş ve malzemenin uzun döngü ömrü ve kararlılığını işaret etmiştir. Elektrokimyasal performans açısından Fe-PBA-23, $\sim 143 \text{ mAh.g}^{-1}$ başlangıç kapasitesine sahip olup sonraki döngülerde $\sim 139 \text{ mAh.g}^{-1}$ kapasiteye düşmüş ve 20.0 C gibi yüksek akım yoğunluklarından sonra tekrar 0.2 C akım yoğunluğunda $\sim 131 \text{ mAh.g}^{-1}$ kapasite göstererek stabil ve kararlı bir yapı sergilemiştir.

MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN örneklerinin incelenmesi, katkılama ve karbon kompozit üretiminin PBA morfolojisi ve performansı üzerindeki önemli etkilerini ortaya koymuştur. MnFe-13-PBA-23 örneğinin kristal yapısındaki defektlerin, sentez süresi ve koşullarında yapılan değişikliklere duyarlı olduğu ve istenilen spesifik kapasite değerlerine ulaşılamadığı belirlenmiştir. Fe-PBA-23/N-GN örneğinde ise iletken grafen katkısı sayesinde sentez esnasında kontrollü kristal oluşumu gözlenmiş olup, bu örneğin elektrokimyasal olarak yüksek performans ve uzun vadeli dayanım gösterdiği tespit

edilmiştir. Fe-PBA-23/N-GN örneği, 1.0 C'lik akım yoğunluğunda ilk döngüde ~112 mAh.g⁻¹ kapasiteye ulaşmış ve 500. döngüde ~66 mAh.g⁻¹ kapasite değeri sergileyerek uzun vadeli performansını kanıtlamıştır.

Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen bulgular, farklı katkı maddeleri ve sentez koşullarının optimize edilmesi ile katot malzemelerinin batarya performanslarının artırılabilirliğini göstermektedir. Ayrıca grafen ve diğer karbon bazlı katkı malzemeleri ile kombinasyon, batarya performansının daha da iyileştirilmesine ve geniş uygulama alanlarına uyarlanmasına olanak tanımaktadır. Bu bağlamda, çalışma enerji depolama teknolojilerinde yeni stratejiler geliştirilmesine katkı sağlayacak önemli bir adım olarak değerlendirilmektedir.

ANAHTAR KELİMELE: Azot katkılanmış grafen (N-GN), Doplama, Elektrokimyasal enerji depolama, Karbon kompozit, Prusya mavisi analogları (PBA), Sodyum-iyon bataryalar (SIB)

JÜRİ: Prof. Dr. Edip BAYRAM

Doç. Dr. Önder TOPEL

Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN

ABSTRACT

SYNTHESIS OF PRUSSIAN BLUE ANALOGUES, PRODUCTION OF CARBON COMPOSITES AND ELECTROCHEMICAL AND IN SILICO INVESTIGATION OF THEIR PERFORMANCE IN SODIUM ION BATTERIES

Berkay SUNGUR

MSc in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Edip BAYRAM

July 2024; 67 pages

The increasing global demand for energy can be met by renewable energy technologies without causing harm to the environment. In this context, electrochemical energy storage systems play an important role in ensuring uninterrupted energy supply. Among these systems, sodium-ion batteries (SIB) stand out as an economical and sustainable alternative to lithium-ion batteries (LIB). In this thesis, Prussian Blue Analogs (PBA), which can be used as cathodes in SIBs, have been successfully synthesized by a scalable precipitation method suitable for industrial production. By optimizing the production parameters in the synthesis of iron-based PBA, manganese doped iron-based PBA and iron-based PBA containing nitrogen doped graphene (N-GN) were produced under optimum conditions and characterized by various physicochemical and electrochemical analyses.

In accordance with the findings obtained during the synthesis and characterization stages, Fe-PBA-23 was found to exhibit high crystallinity and a low crystalline water content, which can be attributed to the optimized synthesis conditions. The electrochemical analysis results indicated that Fe-PBA-23 has the potential to serve as a cathode material for sodium ion batteries. The Fe-PBA-23 sample was demonstrated to exhibit high capacity and a relatively long cycle life through structural (SEM, XRD, XPS, and TGA) and electrochemical characterization. The micro-sized uniform cubic/prismatic structures and XRD results with high crystallinity values indicated that the structure was formed with minimal crystal defects. The TGA results indicated that Fe-PBA-23 has a low amount of crystalline water (10.554%), which suggests that the material has a long cycle life and stability. In terms of electrochemical performance, Fe-PBA-23 has an initial capacity of $\sim 143 \text{ mAh.g}^{-1}$, which decreased to $\sim 139 \text{ mAh.g}^{-1}$ in the following cycles. Furthermore, after high current densities such as 20.0 C, it exhibited a stable and stable structure. The capacity of the material was found to be approximately 131 mAh.g^{-1} at a current density of 0.2 C.

The investigation of MnFe-13-PBA-23 and Fe-PBA-23/N-GN samples revealed the significant effects of doping and carbon composite fabrication on PBA morphology and performance. It was observed that defects in the crystal structure of the MnFe-13-PBA-23 sample were sensitive to changes in synthesis time and conditions, and that the desired specific capacity values were not achieved. In contrast, the Fe-PBA-23/N-GN sample demonstrated controlled crystal formation during synthesis, which was attributed to the conductive graphene doping. This sample exhibited high electrochemical

performance and long-term durability. The Fe-PBA-23/N-GN sample exhibited a specific capacity of approximately 112 mAh.g⁻¹ in the initial cycle at a current density of 1.0 C and demonstrated its long-term performance by maintaining a capacity value of approximately 66 mAh.g⁻¹ throughout the 500th cycle.

In conclusion, the findings of this study demonstrate that the performance of cathode materials can be enhanced by optimizing additives and synthesis conditions. Furthermore, the combination of graphene and other carbon-based additives allows for further improvement in battery performance and adaptation to a wide range of applications. In this context, the study is regarded as an important step that will contribute to the development of new strategies in energy storage technologies.

KEYWORDS: Carbon composite, Doping, Electrochemical energy storage, Nitrogen-doped graphene (N-GN), Prussian blue analogues (PBA), Sodium-ion batteries (SIB)

COMMITTEE: Prof. Dr. Edip BAYRAM

Assoc. Prof. Dr. Önder TOPEL

Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN

ÖNSÖZ

"Sodyum İyon Pillerde Katot Olarak Kullanılabilecek Prusya Mavisi Analoglarının Sentezlenmesi, Karbon Kompozitlerinin Üretilmesi ve Performanslarının Elektrokimyasal ve In Silico Olarak Araştırılması" başlıklı bu tez çalışmasını hazırlarken, enerji sektörünün sürdürülebilir bir gelecek için taşıdığı önemin bilincinde olarak, bu alana katkı sağlamayı amaçladım. Tek bir birey olarak geleceğe yön vermenin güçlüklerini biliyor olsam da akademik çalışmalarım aracılığıyla bu alanda yol gösterici olabileceğime olan inancım, bu çalışmanın temel motivasyonunu oluşturmuştur. Elektrokimya alanında yürütülen bu çalışma, geleceğin enerji depolama sistemleri için büyük bir öneme sahiptir.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde, değerli katkı ve desteklerini esirgemeyen hocalarıma, kurum ve kuruluşlara teşekkürlerimi sunarım. Tez danışmanım Prof. Dr. Edip BAYRAM'a rehberliği, bilgi ve destekleri için özel olarak teşekkür ederim. Elektrokimyadaki uzmanlığını paylaşan ve lisans eğitimim süresince önemli katkılarda bulunan Boğaziçi Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Oktay DEMİRCAN'a ve hesaplamalı kimya alanında bana yol gösteren Emeritus Prof. Tereza VARNALI'ya tüm destekleri için minnettarım.

Tüm bu süreçte yanımda olan aileme, özellikle uzun gecelerde sunduğu kahve ve atıştırmalıklarla bana en büyük desteği sağlayan anneme teşekkür etmek isterim. Ayrıca, yüksek lisans eğitimim boyunca beni her an destekleyen ve en zor anlarda dayanma gücü veren kız arkadaşım Uzman Biyolog Zeynep DEMİR'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Birlikte gerçekleştirdiğimiz birçok akademik çalışma ve akademik dürüstlüğe olan ortak inancımız doğrultusunda kurduğumuz, birçok akademik kuruluş tarafından desteklenen NovaAI fikir benzerliği analiz algoritması, bizim için bu süreçte en büyük gurur kaynağı olmuştur.

Yazılım konularında sağladığı destekler için Evrim Altay KOLUAÇIK'a özel teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarında yardım ve desteklerini esirgemeyen Dr. Ali İhsan KÖMÜR'e ve tez sürecimin sonlarında aramıza katılmış olsa da büyük bir özveriyle yardımcı olan Murat Can ÇETİNGÖRÜR'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca 2210-E Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı ile finansal destek sağlayan TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı'na (BİDEB) teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada kullanılan hesaplama kaynakları, Ulusal Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezi'nin (UHeM) 4014302022 numaralı desteğiyle temin edilmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	4
2.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri	4
2.2. Şarj Edilebilir Sodyum İyon Bataryalar ve Tarihsel Gelişimi	5
2.2.1. 1980 öncesi	5
2.2.2. 1980-2000	5
2.2.3. 2000 ve sonrası	6
2.3. SIB'lerin Avantaj ve Dezavantajları	6
2.4. SIB'lerin Çalışma Prensibi ve Temel Bileşenleri.....	7
2.4.1. Anot malzemeleri.....	8
2.4.2. Elektrolitler, katkı maddeleri ve bağlayıcılar	10
2.4.3. Katot malzemeleri.....	11
2.5. Katot Üzerine Yapılan Literatür Çalışmaları	14
2.5.1. LTMO	14
2.5.1.1. Element katkısı ve yüzey modifikasyonu	14
2.5.1.2. Yapısal modülasyon.....	14
2.5.2. Polianyonik yapılar	15
2.5.2.1. Nanoyapılandırma.....	15
2.5.2.2. 3D açık çerçeveli kafes yapılar	15
2.5.2.3. Polianyon karışımları	15
2.5.3. Prusya mavisi analogları (PBA)	16
2.5.3.1. Demir hekzasiyanoferrat ($\text{FeHCF} - \text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{y \square 1-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	18
2.5.3.2. Manganez hekzasiyanoferrat ($\text{MnHCF} - \text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{y \square 1-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$).....	18
2.5.3.3. Nikel hekzasiyanoferrat ($\text{Na}_x\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{y \square 1-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$).....	18
2.5.3.4. Diğer hekzasiyanoferrat bileşikleri ($\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{y \square 1-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	18
2.6. PBA Sentez Yöntemleri	19
2.6.1. Çöktürme yöntemi	20
2.6.2. Hidrotermal yöntem.....	20

2.7. PBA Yapılarının Optimizasyon Çalışmaları	20
2.7.1. Yapısal optimizasyon yöntemleri	21
2.7.2. Arayüz optimizasyon yöntemleri.....	22
3. MATERYAL VE METOT	24
3.1. Çöktürme Metodu ile PBA Sentezi	24
3.1.1. Sentez öncesi işlemler.....	24
3.1.2. Sentez sırasındaki işlemler	24
3.1.3. Sentez sonrası işlemler	25
3.1.4. Demir bazlı PBA sentezi ve optimizasyonu	26
3.1.5. Mangan katkılı demir bazlı PBA sentezi	26
3.1.6. Azot katkılı grafen/demir bazlı PBA nanokompozit sentezi	27
3.2. Yapısal Karakterizasyon.....	28
3.3. PBA Katot Elektrotlarının Hazırlanması.....	29
3.4. Na-PBA Yarı Hücrelerinin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu	30
3.5. In Silico Analizler	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
4.1. Demir Bazlı PBA Sentezi ve Optimizasyon Çalışması.....	32
4.2. Fe-PBA-23 Örneğinin Fiziksel Karakterizasyonu	35
4.3. MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN Örneklerinin Fiziksel Karakterizasyonu	41
4.4. Fe-23-PBA, MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN Örneklerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	50
5. SONUÇLAR	56
6. KAYNAKLAR	58
7. EKLER.....	65
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Sodyum İyon Pillerde Katot Olarak Kullanılabilecek Prusya Mavisi Analoglarının Sentezlenmesi, Karbon Kompozitlerinin Üretilmesi ve Performanslarının Elektrokimyasal ve In Silico Olarak Araştırılması” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

18/07/2024

Berkay Sungur

SİMGELER VE KISALTMALAR

Tezde ondalık ayraç olarak nokta (.) kullanılmıştır.

Simgeler

$\square$	: Kristal yapı boşluğu
1D	: Bir boyutlu
A	: Amper
Å	: Angström
Al	: Alüminyum
C	: Akım yoğunluğu
°C	: Celsius Derece
Cl	: Klor
cm	: Santimetre
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
d	: Kristal kafes düzlemleri arası uzaklık
D	: Kristalinite
dk	: Dakika
eV	: Elektron volt
Fe	: Demir
H	: Hidrojen
h	: Saat
Hz	: Hertz
I	: Akım
K	: Potasyum

kg	: Kilogram
kHz	: Kilohertz
Li	: Lityum
mA	: Miliamper
Mg	: Magnezyum
mg	: Miligram
Mn	: Mangan
mV	: Milivolt
N	: Azot
Na	: Sodyum
Ni	: Nikel
nm	: Nanometre
O	: Oksijen
O#	: Delmas notasyonunda oktahedral (#: sayı)
P	: Fosfor
P#	: Delmas notasyonunda prizmatik (#: sayı)
Pb	: Kurşun
rpm	: Dakikadaki dönme sayısı
Ry	: Rydberg
S	: Kükürt
Si	: Silikon
Sn	: Kalay
Ti	: Titanyum
V	: Volt
W	: Tungsten
W	: Watt

Zn	: Çinko
Zr	: Zirkonyum
μm	: Mikrometre
Ω	: Ohm

Kısaltmalar

CB	: Karbon siyahı
CE	: Karşıt elektrot
CEI	: Katot elektrot arayüzeyi
CMC	: Karboksimetil selüloz
CNT	: Karbon nanotüp
CoHCF	: Kobalt hekzasiyanoferrat
CuHCF	: Bakır hekzasiyanoferrat
CV	: Dönüşümlü voltammogram
DFT	: Yoğunluk fonksiyon teorisi
DMC	: Dimetil karbonat
DTG	: Türevsel termogravimetri
EC	: Etilen karbonat
FeHCF	: Demir hekzasiyanoferrat
FWHM	: Yarı yükseklikteki tam genişlik
GCD	: Galvanostatik şarj-deşarj
GGA	: Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı
HC	: Sert karbon
LIB	: Lityum-iyon bataryalar
LTMO	: Tabakalı geçiş metali oksitleri
MCE	: Karışık selüloz ester

MnHCF	: Mangan hekzasiyanoferrat
NASICON	: Sodyum süper iyonik iletken
N-GN	: Azot katkılı grafen
NiHCF	: Nikel hekzasiyanoferrat
NMP	: N-Metil-2-pirolidone
PAW	: Projektörle artırılmış dalga
PB	: Prusya mavisi
PBA	: Prusya mavisi analogları
PBE	: Perdew-Burke-Ernzernhof
PVdF	: Polivinilidendiflorür
PVP	: Polivinil pirolidon
RE	: Referans elektrot
RSF	: Bağlı seçicilik faktörü
Scf	: Kendiliğinden tutarlı alan
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SIB	: Sodyum-iyon bataryalar
TGA	: Termogravimetrik analiz
WE	: Çalışma elektrodu
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. SIB'lerin temel çalışma prensibi (Yabuuchi vd., 2014)	7
Şekil 2.2. Tipik bir SIB hücre bileşenleri (Hwang vd., 2017)	8
Şekil 2.3. “Kartların Evi” modelinin şematize edilmiş hali (Stevens ve Dahn, 2000)	9
Şekil 2.4. SIB'lerde kullanılan anot aktif malzemelerin çalışma potansiyeli ve spesifik kapasite değerleri (Hwang vd., 2017)	10
Şekil 2.5. SIB hücresinde bulunabilecek elektrolit, bağlayıcı ve katkı malzemelerinin kullanım miktarları (Hwang vd., 2017)	10
Şekil 2.6. SIB katotlarının kristal yapıları: (a) LTMO-P2- $\text{Na}_{2/3}\text{MO}_2$, (b) LTMO-O3- NaMO_2 , (c) polianyon NaMXO_4 ve (d) PBA- $\text{NaMM}'(\text{CN})_6$. (Gupta vd., 2022)	12
Şekil 2.7. PBA kristal yapısı (a) ve koordine su içeren $\text{Fe}(\text{CN})_6$ boşluğu (b) (B. Wang, Han, Wang, vd., 2018)	16
Şekil 2.8. PBA kristal faz yapıları (Q. Wang vd., 2022)	17
Şekil 3.1. Sentez esnasında elde edilmiş görseller	25
Şekil 3.2. CR-2032 düğme tipi Na-PBA yarı hücre yapısının şematik gösterimi	30
Şekil 4.1. Fe-PBA-11 (a) ve Fe-PBA-23 (b) örneklerinin 0.2 mV.s^{-1} tarama hızındaki ilk beş döngüye ait voltamogramları	32
Şekil 4.2. Fe-PBA-11 (a) ve Fe-PBA-23 (b) katotlarının 0.2 C akım yoğunluğundaki ilk 5 döngüsünün şarjdeşarj eğrileri ve değişken akım yoğunluklarındaki gravimetrik kapasiteleri (c)	34
Şekil 4.3. Fe-PBA-23 örneğinin 20k (a), 10k (b), 5k (c), 2k (d) ve 1k (e, f) büyütmelerdeki SEM görüntüleri	36
Şekil 4.4. Fe-PBA-23 örneğinin XRD kırınım deseni ve Quantum Espresso ve VESTA simüle edilmiş PBA yapılarının edilmiş toz kırınım desenleri	37
Şekil 4.5. Quantum Espresso simülasyonlarından elde edilen Berlin Yeşili ($\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$) (a), Prusya Mavisi ($\text{Na}_1\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$) (b) ve monoklinik Prusya Beyazı ($\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$) (c) modelleri ve olası Jahn-Teller bozunumuna uğramış $\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ modeli (d)	37
Şekil 4.6. Fe-PBA-23 örneğinin TG ve DTG eğrileri	39
Şekil 4.7. Fe-PBA-23 numunesinin genel tarama (a), Na1s (b), N1s (c) ve Fe2p (d) XPS spektrumları ve pik dekonvolüsyonları	40
Şekil 4.8. MnFe-13-PBA-23 örneğinin 20k (a), 10k (b), 5k (c), 2k (d) ve 1k (e, f) büyütmedeki SEM görüntüleri	42
Şekil 4.9. Fe-PBA-23/N-GN örneğinin 20k (a, d), 10k (b, e) ve 5k (c, d) büyütmedeki SEM görüntüleri	43
Şekil 4.10. MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN örneğinin XRD deseni ve Quantum Espresso ve VESTA simülasyonu ile elde edilmiş PBA yapılarının toz kırınım desenleri	44

Şekil 4.11. MnFe-13-PBA-23 (a) ve Fe-PBA-23/N-GN örneklerinin TG ve DTG eğrileri	46
Şekil 4.12. MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN genel XPS spektrumları	47
Şekil 4.13. MnFe-13-Fe-PBA-23 numunesinin Na1s (a), N1s (b), Fe2p (c) ve Mn2p (d) XPS spektrumları	49
Şekil 4.14. Fe-PBA-23/N-GN numunesinin Na1s (a), N1s (b) ve Fe2p XPS spektrumları.....	50
Şekil 4.15. Fe-PBA-23 (a), MnFe13-PBA-23 (b) ve Fe-PBA-23/N-GN (c) örneğinin 0.2 mV.s ⁻¹ tarama hızındaki ilk beş döngü voltamogramları	51
Şekil 4.16. Fe-PBA-23 (a), MnFe13-PBA-23 (b) ve Fe-PBA-23/N-GN (c) örneğinin 0.2 C akım yoğunluğundaki ilk beş döngü şarj-deşarj eğrileri	52
Şekil 4.17. Fe-PBA-23 (a), MnFe13--PBA-23 (b) ve Fe-PBA-23/N-GN (c) örneğinin 0.2 C akım yoğunluğundaki 5. şarj-deşarj döngüsünden elde edilen diferansiyel kapasite (dQ/dV) eğrileri.....	53
Şekil 4.18. Fe-PBA-23 (a), MnFe13-PBA-23 (b) ve Fe-PBA-23/N-GN (c) örneklerinin değişken akım yoğunluklarındaki performansları	54
Şekil 4.19. Örneklerin 1.0 C akım yoğunluğundaki 500 şarj-deşarj döngüsüne ait spesifik kapasite grafikleri	55
Şekil 7.1. Fe-PBA-23 örneğinin TG ve DTA eğrileri.....	65
Şekil 7.2. Fe-PBA-23 örneğinin olası C1s (a) ve O1s (b) XPS spektrumları ve pik dekonvolüsyonları	65
Şekil 7.3. MnFe-13-PBA-23 (a) ve Fe-PBA-23/N-GN örneklerinin TG ve DTA eğrileri	66
Şekil 7.4. MnFe-13-PBA-23 (a, b) ve Fe-PBA-23/N-GN (c, d) için C1s ve O1s spektrumları ve pik dekonvolüsyonları.....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Literatürdeki yüksek performanslı PBA ve PB katot çalışmaları.....	19
Çizelge 3.1. Fe-PBA-11 ve Fe-PBA-23 sentezinde kullanılan çözeltilerin içerikleri	26
Çizelge 3.2. MnFe-13-PBA-23 sentezinde kullanılan çözeltiler ve içerikleri	27
Çizelge 3.3. Fe-PBA-23/N-GN sentezinde kullanılan çözeltiler ve içerikleri.....	27
Çizelge 4.1. Fe-PBA-23 örneğinin XRD kırınım deseni pikleri, kristal birim uzunluğu ve kristalinite sabiti	38
Çizelge 4.2. Fe-PBA-23 örneğine ait XPS spektrumlarından elde edilen elementel bağıl kompozisyonu	41
Çizelge 4.3. MnFe-13-PBA-23 örneğinin XRD kırınım deseni pikleri, kristal birim uzunluğu ve kristalinite sabiti.	44
Çizelge 4.4. Fe-PBA-23/N-GN örneğinin XRD kırınım deseni pikleri, kristal birim uzunluğu ve kristalinite sabiti	45
Çizelge 4.5. MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN örneklerinin XPS spektrumlarından elde edilen elementel bağıl kompozisyonu	47

1. GİRİŞ

Son yıllarda, hızlı sanayileşme, kentleşme ve teknolojik ilerlemelerin etkisiyle küresel enerji talebinde benzeri görülmemiş bir artış yaşanmıştır. Artan enerji ihtiyacı ve küresel iklim sorunları sebebiyle ortaya çıkan yeşil yenilenebilir enerjiye geçiş, enerji üretim ve depolama sektörlerinde önemli ilerlemeleri de beraberinde getirmiştir. Günümüzde güneş ve rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının temel sorunlarından biri olan üretim performansının çevresel etmenlere olan bağlılığı, enerjinin üretiminin dışında enerjinin verimli, çevreci ve ucuz bir şekilde depolanabilmesini zorunlu kılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının süresiz doğası, efektif ve büyük ölçekli enerji depolama çözümlerine olan ihtiyacı artırmaktadır. Güncel teknolojiler incelendiğinde, enerji depolama sorunun en yaygın çözüm kaynağı olarak elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinden olan Li-iyon bataryalar (LIB) yüksek kapasiteleri ve uzun döngü ömürleri sebebiyle öncülük etmektedir (Galos vd., 2021).

LIB sistemleri 100-250 Wh.kg⁻¹ enerji yoğunluğunda, 3.2-4.2 V çalışma potansiyelindeki performans özellikleriyle tüketici elektroniğinden elektrikli araçlara kadar bir çok sektörde uygun performans gösterebilmektedir (Armand vd., 2020). Öte yandan, yerkabuğundaki Li içeriğinin yaklaşık 20 mg.kg⁻¹ olması sebebiyle LIB teknolojilerinin ana malzemesi olan lityum karbonatın (LiCO₃) birim fiyatının artması ve yeterli talebin sağlanmasındaki zorluklar sebebiyle birim maliyetleri artışına neden olmaktadır (Nitta vd., 2015). Ekonomik kısıtlamalara ek olarak, LIB'ler termal kararsızlıkları nedeniyle oluşan termal kaçak durumları yangınlara veya patlamalara yol açarak güvenlik sorunlarına sebep olmaktadır. Ayrıca, toksik kimyasallar ve önemli miktarda su tüketimi içeren çevreye zararlı madencilik işlemleri sürdürülebilirlik açısından zorluklar yaratmaktadır. Li-iyon teknolojisinin ekonomik açıdan daha ucuz bir alternatifi olarak kabul edilen kurşun-asit bataryalar; düşük enerji ve güç yoğunluğu gerektiren şebeke ve telekomünikasyon sektörlerinde birincil tercih olarak yer almaktadır (Rahman vd., 2022). Öte yandan mevcut gereksinimlere güncel teknolojiler ile çözüm sunulabilmesine rağmen istatistiksel olarak öngörülen gelecekteki enerji talebine, kurşun asit bataryalar kısmen düşük enerji ve güç yoğunluğu, LIB ise kısıtlı Li kaynağı ve yüksek üretim maliyetleri nedeniyle yeterli olamayacağı rapor edilmiştir (Šimić vd., 2021). Bu nedenle yeni teknolojilerin ve materyallerin araştırılması kaçınılmazdır. Bu doğrultuda, son 10 yılda yapılan araştırma ve geliştirme faaliyetleri düşünüldüğünde hidrojen temelli enerji dönüşüm sistemleri, çinko-iyon ve çinko-hava bataryalar, alkali-iyon (K-iyon, Na-iyon) batarya sistemlerinin LIBs yerine alternatif olabilecek aday teknolojiler olarak gösterilmiştir (Hosaka vd., 2020; Jayamkondan vd., 2023; Santos vd., 2020; Sebastian vd., 2023; W. Xu ve Wang, 2019). Hali hazırda var olan endüstriyel bilgi birikimi ve kaynaklar, ekonomik açıdan uygulanabilirlik ve çevresel problemler yönleriyle düşünüldüğünde; hidrojen temelli yakıt hücreleri, çinko-hava bataryalar ve Na-iyon sistemleri enerji depolama ve dönüşümünde kullanılacak en muhtemel teknolojiler olarak öne çıkmıştır. Teorik olarak incelendiğinde çinko-hava bataryalar ve hidrojen yakıt hücreleri uzun ömre, yüksek enerji yoğunluğuna, spesifik kapasiteye ve enerji verimliliğine sahiptirler. Öte yandan, endüstriyel uygulanabilirlik açısından çinko-hava teknolojisinin ön geliştirme aşamasında oluşu ve hidrojen sistemlerinin kısmen yavaş gelişme hızına sahip olması, kısa vadede artan enerji talebine ve yeşil enerjiye geçişte bu teknolojilerin uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır. Dolayısıyla, Na-iyon bataryaları (SIB) uzun vadede çözüm sunabilecek sürdürülebilir alternatiflere geçiş aşamasında, hem kısa

vadede hem de geliştirilmiş sistemler ile birlikte uzun vadede kullanılabilecek bir teknoloji olarak kabul edilmektedir (Singh vd., 2023). Yerkabuğunun %2'sinden fazlasını temsil eden sodyum, lityumdan yaklaşık 1000 kat daha bol bulunduğu için önemli ölçüde düşük hammadde maliyeti sağlamaktadır (He vd., 2022). Bu sebeple, şebeke stabilizasyonu ve yenilenebilir enerji entegrasyonu gibi büyük ölçekli enerji depolama sistemleri için gereken alanlarda SIB'lerin ekonomik ölçeklenebilirliğini kolaylaştırmaktadır.

Na temelli enerji depolama teknolojisinin gelişim tarihçesi incelendiğinde ilk çalışmaların Ford tarafından 1960'lı yıllarda yüksek sıcaklık Na-S bataryaları üzerine olmasına rağmen zamanın mühendislik ve malzeme bilgisi, yüksek sıcaklıkta güvenli ve pratik bir kullanım sağlayamamış ve çoğunlukla prototip aşamasında bir fikir olarak kalmasına sebep olmuştur (Anonim, 1966). 1970'li yıllarda oda koşullarında çalışabilecek SIB'ler araştırılmaya başlansa da aynı zamanlarda paralel olarak yürütülen LIB'ler yüksek kapasitesi, ekonomik olarak uygun anot malzemeye sahip oluşu 1991'de ticari başarıya ulaşmasına ve Na-iyon teknolojisinin rafa kaldırılmasına neden olmuştur (Sun vd., 2020). 2000 yılından sonra Stevens ve Dahn (2000) gözenekli yapıda, düşük grafitizasyon derecesine sahip sert karbonun (HC – Hard Carbon) sodyum iyonuna karşı yüksek spesifik kapasiteye sahip olduğunun keşfedilmesiyle birlikte Li bileşiklerinin birim fiyatlarındaki artış sonucu SIB'lere olan ilgi yeniden hızlanarak artmıştır.

SIB'lerde kullanılabilecek uygun anot materyalinin keşfiyle beraber hızlanan ve hücrenin diğer önemli bir kısım olan katot materyallerindeki teknolojik ilerlemeler de SIB teknolojilerinin gelişiminin hızlanmasında rol oynamıştır. Özellikle LIB sistemlerinde bilinen malzemelerin ve tecrübelerin SIB teknolojisine uyarlanmasıyla ortaya çıkan tabakalı geçiş metali oksit katotları (LTMO) ve polianyonik birleşikler, SIB teknolojilerinde kullanılabilecek ilk aday katot malzemeleri olarak yerlerini almışlardır (Paoletta vd., 2017). LIB sistemlerinde yüksek kapasite gösteren LTMO yapıları ve yüksek termal stabilite ve çalışma voltajına sahip polianyonik yapılar SIB'lerde de benzer davranışlar sergilemesine rağmen birçok yapısal dezavantajlarını da beraberinde getirmiştir (Gupta vd., 2022). Özellikle LIB'lerde nispeten yavaş reaksiyon kinetiği gösteren LTMO yapıları ve düşük kapasiteye sahip polianyonik yapılar SIB'lerde benzer sorunları sergilemiş ve daha geniş atomik çapa ve yüksek atomik kütleye sahip Na iyonu nedeniyle bir çok farklı problemleri de beraberinde getirmiştir (Lu vd., 2012).

LTMO ve polianyonik yapılardan farklı olarak metal organik kafes yapısına benzer 3 boyutlu geniş difüzyon kanallarına ve difüze olan iyon ile zayıf etkileşim gösteren Prusya Mavisi Analogları (PBA) son yıllardaki çalışmaların ışığında SIB sistemlerinde kullanılabilecek umut verici katot malzemeleri olarak öne çıkmaktadır (B. Wang, Han, Wang, vd., 2018). Teorik kapasitesi 170 mAh.g^{-1} olan ve pratikte $65\text{-}150 \text{ mAh.g}^{-1}$ kapasite değerinde performans gösterebilen PBA katotlar, yüksek akım yoğunluklarında çalışabilmeleri ve ekonomik olarak üretimlerinin ucuz olmasıyla da dikkat çekmektedir (Gupta vd., 2022). Ayrıca PBA katotları, yapılarındaki geçiş metallerinin değiştirilmesiyle birlikte elektrokimyasal özelliklerinde de modülasyona olanak sağlamaktadır. SIB sistemlerindeki potansiyellerine rağmen, PBA'lar nispeten düşük çalışma potansiyeli ve enerji yoğunluğu gibi çeşitli zorluklarla karşılaşmaktadır. Diğer önemli bir problem ise sentez koşulları nedeniyle oluşan kristal yapı içinde sodyum difüzyonunu engelleyen, pratik kapasiteyi azaltan ve döngü ömrünü kısaltan zeolitik ve koordine suyun varlığıdır. Normal koşullarda kristal yapı içinde stabil özellik gösteren

koordine su, elektrokimyasal işlemler sırasında H^+ ve OH^- iyonlarına ayrışarak birim kristal yapının bozunmasına neden olmaktadır (Singh vd., 2023). Ayrıca, sentez sırasında oluşan kristal boşlukları ve diğer yapısal kusurlar da elektriksel iletkenliğin ve döngüsel kararlılığın azalmasına neden olmaktadır (Singh vd., 2023). Kristal yapıdaki kusurlu bölgeler uzun vadede şarj-deşarj işlemleri sonucunda kristal yapının çökmesine neden olarak döngü ömrünü azaltmaktadır. Bu sebeple tipikdeşarj kapasiteleri, genellikle teorik olarak hesaplanan maksimum değerin önemli ölçüde altında kalmakta ve pratikte 60-100 mAh.g⁻¹ aralığında gerçekleşmektedir. Bu sorunların çözümleri, PBA'ların SIB'ler için ticari açıdan yaygın olarak kullanılabilecek katot malzemeleri olabilmeleri yönüyle büyük önem arz etmektedir.

PBA bazlı katotlarda karşılaşılan problemlerin çözümünde etkili bir yaklaşım, demir bazlı PBA yapılarının nikel (Ni) ve mangan (Mn) gibi çeşitli geçiş metalleri ile katkılanmasını içerir. Ni elementi kristal yapının şarjdeşarj esnasında kristal birim hücrenin stabilitesini sağlarken, Mn katkısı nominal potansiyelini arttırmaktadır. Çalışmalar, Ni katkılı PBA yapısının 200 döngüden sonra %99.7'in üzerinde bir kapasite tutma oranıyla 66 mAh.g⁻¹'a kadar kapasite sergilediğini göstermiştir (You vd., 2013). Öte yandan, Mn katkılı PBA yapısının ilk döngüdeki 121.9 mAh.g⁻¹ kapasitesinin 100. döngüden sonra %35 civarında kapasitesini kaybettiği görülmüştür (Dong vd., 2023). Diğer bir yaklaşım ise PBA'ların karbon temelli (grafen, karbon nanotüpler) yapılar ile kompozitlerinin oluşturulmasıdır. PBA yapılarının karbon kompozitleri, PBA kristalinin sahip olduğu sınırlı yük aktarım kinetiğini ve tüm elektrot iletkenliğini artırmasıyla birlikte şarj-deşarj prosesi esnasındaki hacimsel değişimleri de minimuma indirerek PBA yapılarının performansını arttırmaktadır (B. Wang, Han, Wang, vd., 2018). Shen (2018) ve ekibinin yaptığı çalışmada mangan temelli PBA yapısının ticari grafenle hazırlanan kompozitinin ilk döngüde 142.7 mAh.g⁻¹ değerinde spesifik kapasitelere ulaşabildiği ve 1.0 C akım yoğunluğunda 500. döngüde %90.6 kapasite tutma oranına ulaşabildiği görülmüştür.

Bu tezin amacı, SIB'lerde kullanılabilecek yüksek performanslı PBA temelli katotların sentezlemesidir. Bu amaçla, çöktürme yöntemi ile PBA kristal yapılarına Mn katkılanmış ve in-situ olarak azot katkılı grafen (N-GN) kompozitleri üretilmiştir. Üretilen katotların performansları sistematik olarak fizikokimyasal, elektrokimyasal ve in silico yöntemler ile araştırılmıştır. Bu bağlamda elde edilen verilerin ölçeklendirilebilir ticari PBA temelli katot üretiminde öncü olacağı düşünülmektedir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri

Enerji depolama sistemleri, çoğunlukla elektrik enerjisinin ihtiyaç duyulan mekâna ve zamana kadar saklanması sağlayan ve gerektiğinde tekrar kullanılabilir hale dönüşümünü gerçekleştiren teknolojilerdir. Enerji depolama sistemleri; elektrik şebekesi stabilitesini artırma, enerji arz güvenliğini sağlama ve enerji verimliliğini optimize etme gibi kritik görevler üstlenir (X. Luo vd., 2015). Enerji talebinin artması, çevresel kaygılar ve yenilenebilir enerji kaynaklarının entegrasyon ihtiyacı, bu teknolojilerin önemini daha da artırmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmak ve karbon emisyonlarını düşürmek için stratejik öneme sahiptir. Ancak, bu kaynakların doğası gereği kesintili ve değişken olmaları, enerji arzı ile talebi arasında dengesizliklere neden olur. Bu durum, enerji depolama teknolojilerini zorunlu kılmaktadır (Z. Yang vd., 2010). Enerji depolama sistemleri, bu dengesizlikleri gidermek ve sürekli enerji arzını sağlamak noktasında kritik bir rol oynar. Enerji depolama sistemleri, 6 ana teknoloji başlığı (mekanik, elektrokimyasal, elektrik, termokimyasal, kimyasal, termal) altında gruplandırılmaktadır (X. Luo vd., 2015). Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri arasında süperkapasitörler, yakıt hücreleri, akış bataryaları ve şarj edilebilir bataryalar bulunur.

- Süperkapasitörler

Elektirik enerjisinin depolanması iyon adsorpsiyonu veya yüzeyde gerçekleşen hızlı reaksiyon kinetiğine sahip redoks reaksiyonları ile gerçekleşir. Yüksek güçlü kısa süreli enerji ihtiyaçlarında kullanılırlar. Uzun döngü ömürleri ve hızlı şarj-deşarj yetenekleri ile dikkat çekerler. Ancak, enerji yoğunlukları düşük olduğundan çoğunlukla yüksek kapasiteli elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde tamamlayıcı ve dengeleyici teknoloji olarak kullanılırlar (Simon ve Gogotsi, 2008).

- Yakıt Hücreleri

Kimyasal bağlarda saklanan enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen hidrojenin kullanımıyla temiz enerji sağlarlar. Yüksek verimlilikleri ve düşük emisyonları avantaj olmasına rağmen hidrojenin üretimi, depolanması ve yakıt hücresinde kullanılan nadir metal içerikli elektrokatalizörlerin maliyetleri dezavantajlarıdır (Fan vd., 2021).

- Akış Bataryaları

İki farklı elektrolit çözeltileri arasında gerçekleşen redoks reaksiyonları ile enerji depolayan sistemlerdir. Vanadyum redoks akış bataryaları bu alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Nguyen ve Savinell, 2010). Esnek çözüm sağlamalarının yanında dezavantajları arasında düşük enerji yoğunluğu ve karmaşık sistem yönetimi bulunmaktadır (Skiyllas-Kazacos vd., 1986).

- Şarj Edilebilir Bataryalar

Elektrik enerjisini anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda kimyasal enerji olarak saklayan ve gerektiğinde tekrar elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. LIB'ler, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun ömürleri nedeniyle yaygın olarak kullanılırlar. Ancak, Li kaynaklarının sınırlılığı ve yüksek maliyeti dezavantaj oluşturur (Nitta vd., 2015). SIB'ler, LIB teknolojisine alternatif olarak araştırılmaktadır. Sodyumun yeryüzünde bol bulunması ve düşük maliyeti, SIB teknolojisine LIB sistemlerine karşı avantaj sağlar (He vd., 2022).

2.2. Şarj Edilebilir Sodyum İyon Bataryalar ve Tarihsel Gelişimi

2.2.1. 1980 öncesi

Tarihsel olarak, ortam sıcaklığında elektrokimyasal enerji depolama için yük taşıyıcı olarak Li^+/Na^+ iyonları ile ilgili çalışmalar 1980'den önce başlamıştır ve bu çalışmalar yenilikçi elektrokimyasal enerji depolama teknolojilerinin gelecekteki potansiyelini ortaya koymuştur (M. S. Whittingham, 1976). M. Stanley Whittingham (1978)'in gerçekleştirdiği çalışmada, Na ve Li iyonlarının ZrS_2 , TiS_2 ve WO_3 gibi çeşitli geçiş metal oksit yapılarına giriş ve çıkış (interkalasyon ve deinterkalasyon) yapabildiklerini başarılı bir şekilde göstermişlerdir. Bu önemli bulgular, sodyum iyonlarının geçiş metali oksit materyallerinin içerisinde etkili bir şekilde depolanabileceğini ve bu yapıların elektrokimyasal enerji depolama alanında değerli bir seçenek olabileceğini öne sürmüştür. 1970'lerde gerçekleştirilen öncü çalışmaları takip eden dönemlerde birçok araştırmacı daha küçük iyonik çapa sahip olan Li iyonun geçiş metali oksitlerine interkalasyonu/deinterkalasyonu üzerine çalışmalara odaklanmış olsa da Na iyon üzerine olan çalışmalar da devam etmiştir. Goodenough (1976)'nın yaptıkları çalışmada Na iyonun çeşitli geçiş metali oksit kristal yapıları içindeki difüzyonları incelenmiş ve $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ sisteminin Na difüzyonunda $300\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta $5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ değerinde iç direncine sahip olduğunu keşfetmişlerdir. Goodenough (1976) ve ekibinin yaptığı çalışma sonucunda Na iyonun kristal yapılar içerisinde hızlı difüzyona sahip olabileceği gösterilmiştir.

2.2.2. 1980-2000

Geçiş metal oksitler üzerine yapılan çalışmaların hızla artmasıyla beraber (C. Delmas vd., 1980), alkali iyonlarının bulunduğu geçiş metali oksit yapılarını (AMO_2) sınıflandırmak için bugün halen kullanılan bir yapısal notasyon önermiştir. Bu notasyon, alkali iyonların bulunduğu çevrenin (oktahedral veya prizmatik) bir harfle (O veya P) ve altıgen birim hücre içindeki MO_2 tabakalarının sayısını belirten bir rakamla (1, 2, 3, 4, 6, 9) tanımlanmasını içerir. Goodenough ve ekibinin çalışmalarının ardından Claude Delmas'ın da yer aldığı birçok araştırma grubu Na_xMO_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ve Ti) yapılarında Na iyonun elektrokimyasal olarak interkalasyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Braconnier vd., 1982; C Delmas vd., 1981; Maazaz vd., 1983; Mendiboure vd., 1985). Bu çalışmalar, şarj/deşarj eğrilerinin üç ana farklı bölge sergilediğini göstermiştir; faz arası bölgeler için sabit voltajlı (plato), katı çözeltiler için sürekli voltaj değişiklikleri ve tek fazlı bileşimler için voltaj düşüşleri. Ayrıca sodyum iyonunun, kristal çevresindeki ortamın değişmesine yol açan geri dönüşümlü tabaka kaymalarına sebep olduğu görülmüştür. Na_xMO_2 bileşimi için gözlenen O3 tipi yapının,

sodyum miktarının 0.3-0.5 aralığında olduğu durumlarda deinterkalasyon sırasında P3 tipi yapıya dönüştüğü ve interkalasyon sırasında tersinir bir mekanizma göstererek O3 tipi yapıya geri döndüğü belirtilmiştir.

Geçiş metali oksit yapıları üzerine yapılan elektrokimyasal ve yapısal tanımlayıcı çalışmalar, 1987 yılında Na süper iyonik iletken (NASICON) yapılarının interkalasyon çalışmalarına öncülük etmiştir (C. Delmas vd., 1987). 1987 yılında yapılan çalışmada oda sıcaklığında tersinir interkalasyon reaksiyonları gösterebilen ve şarj-deşarj esnasında stabil kristalin yapıya sahip $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ başarıyla sentezlenmiştir. Kristal yapılar üzerine gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalar 1998 yılında ilk SIB denemesi ile sonuçlanmıştır. Shacklette (1988) ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Na_xCoO_2 kristal yapısının katot ve poli-p-fenilin/ Na_xPb kompozitinin anot olduğu ve 440 Wh.kg^{-1} enerji yoğunluğuna sahip, 2.2-4.0 V çalışma potansiyeli aralığında, yarı kapasiteye düşüş ömrü 1000 döngü olan ilk SIB tam hücresi üretilmiştir. Ancak, 1991 yılında Sony, Asahi Kasei firmasından Yoshino'nun katkısı ile karbon anoda sahip LIB teknolojisi ilk kez ticarileştirmiştir (US4668595A, 1987). Ticari potansiyeli 1987'de ve başarıyı 1991 yılında yakalayan LIB teknoloji ve SIB için uygun karbon anot malzemesinin bulunmaması SIB teknolojisi üzerine yapılan çalışmaların yavaşlamasına sebep olmuştur (Yabuuchi vd., 2014). SIB'lerde kullanılabilecek ilk karbon temelli anot çalışması Doeff (1993) ve arkadaşları tarafından yapılmış olup, petrol koku, grafit, Shawinigan siyahı üzerine Na iyonun interkalasyon çalışmalarını gerçekleştirmiş ve Na iyonunun interkale olduğu yapıların kimyasal formülünü elde etmişlerdir. Yapılan çalışmada petrol koku, grafit, öğütülmüş petrol koku ve Shawinigan siyahı sırasıyla NaC_{135} , NaC_{70} , NaC_{30} , NaC_{15} kristal yapılarını sergilemiş ve ilk karbon anot içeren SIB tam hücresi (petrol koku/polietilen oksit seperatör/ Na_xCoO_2) test edilmiştir.

2.2.3. 2000 ve sonrası

1990 yılına kadar olan SIB sistemlerindeki katot malzemeleri üzerine olan bilimsel ve teknolojik ilerlemeler ticari olarak uygulanabilir seviyede karbon temelli anot malzemesinin olmayışı yüzünden yavaşlamış olsa da Stevens ve Dahn (2000) SIB'lerde kullanılmak üzere karbon temelli anot çalışmaları ile tekrar hız kazanmıştır. Stevens ve Dahn (2000)'nin yaptığı çalışma sonucunda düşük grafitizasyon seviyesine sahip gözenekli yapıda sert karbon (HC) malzemesinin hem Na hem de Li için benzer interkalasyon reaksiyonları sergilediğini ve Na iyonu için ticari LIB anot malzemesi olan grafitte yakın 300 mAh.g^{-1} kapasite değeri göstermiştir. 2008 yılından sonrasında SIB sistemleri üzerine olan çalışmalar, LIB sistemlerinde kullanılabilecek yeni materyallerin keşfedilmesinin zorluğu, kısıtlı heterojen dağılıma sahip Li kaynaklarının varlığı ve LIB'lerde kullanılan çoğu malzemenin SIB'ler için de uygun olması sonucu hız kazanan bir artış yaşamıştır (Claude Delmas, 2018). Günümüzde SIB teknolojileri artan Li hammadde fiyatları, gelişmiş yeni sentez metotları ve hassas analiz aletleri nedeniyle hız kesmeden devam etmektedir (Yabuuchi vd., 2014).

2.3. SIB'lerin Avantaj ve Dezavantajları

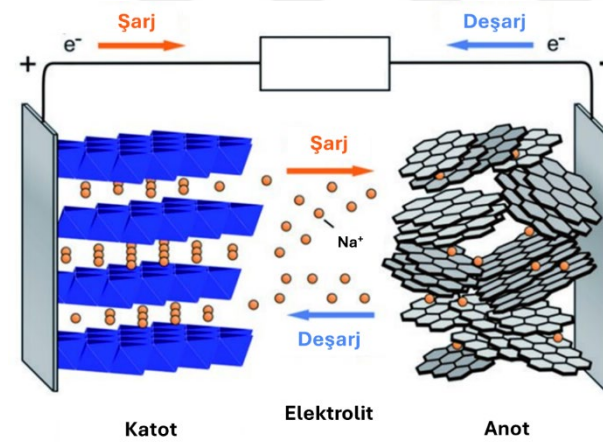
LIB'lere kıyasla SIB'ler çeşitli avantajlar sunmaktadır. Bunlardan ilki, maliyet etkinliğidir. Yerkabuğunda Na (%0.2) Li'dan (%0.0002) çok daha yaygın olarak bulunduğundan, SIB'lerde kullanılan Na içerikli kimyasalların üretimi ve temin edilmesi Li içerikli bileşiklerden çok daha kolay ve ekonomiktir. İkinci olarak, güvenlik avantajları

bulunmaktadır. Sodyum iyon bataryalar, termal olarak daha karardır ve güvenlik performansı açısından avantajlara sahiptir. Bu durum, özellikle büyük ölçekli enerji depolama sistemlerinde kritik öneme sahiptir. nc olarak, Na, doğada yaygın olarak bulunduğundan SIB’lerde kullanılan Na içerikli kimyasalların madencilik ve üretimleri sırasındaki çevresel etki LIB’lerden çok daha düşüktür.

Diğer taraftan, sodyum iyon bataryaların bazı dezavantajları ve teknik zorlukları da bulunmaktadır. Enerji yoğunluğu açısından, sodyum iyon bataryalar lityum iyon bataryalardan genellikle daha düşüktür. Bu, özellikle taşınabilir elektronikler ve elektrikli araçlar gibi uygulamalarda dezavantaj oluşturur. Ayrıca, SIB’lerin performansı, kullanılan elektrot malzemelerinin yapısal stabilitesi ile sınırlıdır. Katot ve anot malzemelerinin elektrokimyasal stabilitesini artırmak büyük önem taşır. Son olarak, Na iyonlarının Li iyonlarına kıyasla daha büyük olan iyonik apı, Na iyonlarının elektrotlara hızlı bir şekilde giriş ve çıkışını zorlaştırır. Bu durum, SIB’lerin yüksek hızlı şarj ve deşarj kapasitelerini sınırlamaktadır.

2.4. SIB’lerin alışma Prensibi ve Temel Bileşenleri

SIB’ler, temel olarak LIB’ler ile benzer prensiplere dayanmasına rağmen zgn kimyasal ve yapısal özellikleri nedeniyle bazı farklı bileşenler içerirler. Temelde SIB’ler LIB’ler gibi bir sodyum iyon batarya katot ve anot elektrotları arasında sodyum iyonlarının difüzyonu ile elektrik enerjisini kimyasal enerji olarak depolar veya tekrar serbest bırakır (şekil 2.1).

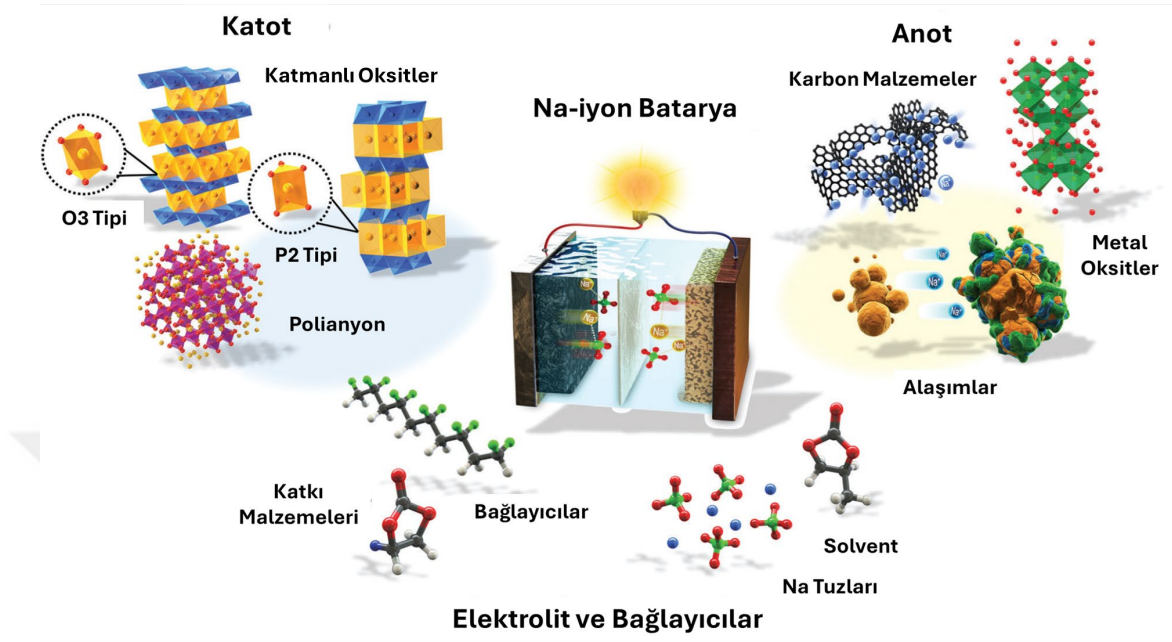


şekil 2.1. SIB’lerin temel çalışma prensibi (Yabuuchi vd., 2014)

Burada, şarj sırasında katottan ayrılan Na iyonları elektrolit ve separatörden geçerek anotta interkalasyon reaksiyonları temelinde depolanır. Bu sırada katot yarı hücresinin potansiyeli artarken, anot yarı hücresinin potansiyelinin azalarak 0 V’a (Na^+/Na ’ya karşı) yaklaşması beklenir. Böylece tam hücrede katot ile anot arasındaki potansiyel fark artar. Deşarj sırasında ise şarj proseslerinin tam tersi gerçekleşir.

Tipik bir SIB hücresi temelde üç ana gruba ayrılabilir: anot, katot ve elektrolit (şekil 2.2). Ayrıca katot ve anotta yapısal bütünlüğü sağlamak için bağlayıcılar, hücre

performans ve güvenliğini arttırmak için düşük oranlarda elektrolite eklenen katkı malzemeleri ve hücre tipine bağlı olarak katot ve anot arasında kısa devre oluşumunu engellemek için separatörler de hücre bileşenlerine eklenir.



Şekil 2.2. Tipik bir SIB hücre bileşenleri (Hwang vd., 2017)

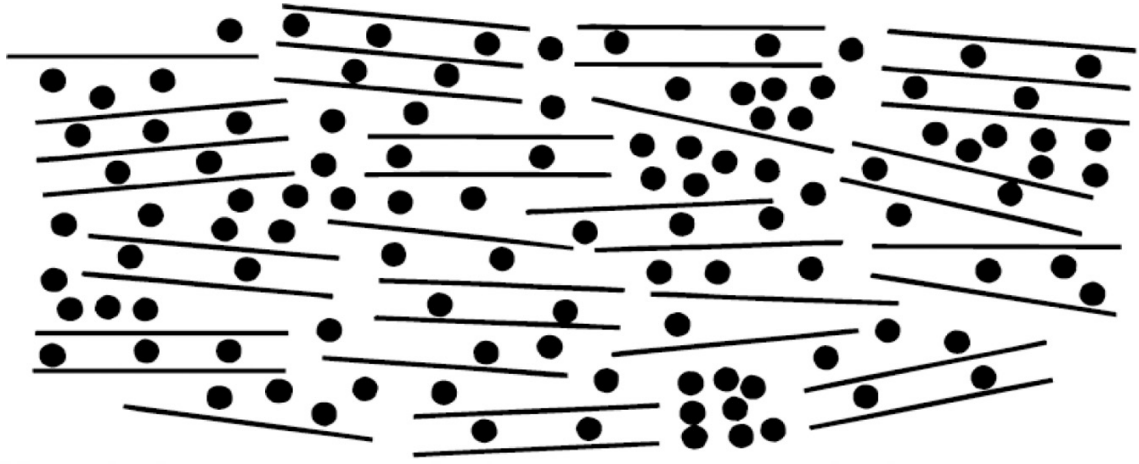
2.4.1. Anot malzemeleri

Optimum anot elektrot malzemeleri için gereken şartlar, katot elektrot malzemeleri için gereken özelliklerle oldukça benzerlik göstermektedir. Ancak, anot malzemelerinin Na^+/Na 'ya karşı düşük voltaj gereksinimi önemli bir farktır. Bu sebeple optimum bir anot malzemesinin şarj kapasitesi ve eğrisi (Na iyonunun interkalasyon eğrisi) önem taşımaktadır ve bu nedenle optimum anot malzemesi 1 V altındaki potansiyellerde interkalasyon platosu vermelidir. 1 V potansiyelden yüksek deinterkalasyon gösteren yapılar pratikte düşük çalışma potansiyeline sahip tam hücrelere neden olmaktadır. Ayrıca anot aktif malzemesinin, şarj-deşarj esnasında aşırı Na metalinin yüzeyde birikerek dendrit oluşturup pilde kısa devre yapmasını engelleyebilecek yapıda olması beklenir.

- Karbon temelli malzemeler

LIB hücrelerinde kullanılan karbon temelli anot aktif malzemeleri SIB'ler için de önem taşımaktadır. Doeff (1993) ve ekibinin yaptığı çalışmada petrol kokunundan elde edilen karbon anoda Na interkalasyonu ilk defa gerçekleştirilmiş olup karbon temelli yapıların anot olarak kullanılabilirliği ispatlanmıştır. Ardından Stevens ve Dahn (2000)'in çalışmalarında düşük grafitizasyona sahip gözenekli sert karbon yapılarının Na iyonunun interkalasyonuna izin verdiği ve tersinir 300 mAh.g^{-1} kapasite gösterdiği belirtilmiştir. Sert karbon yapısına Na iyonunun interkalasyon mekanizması "Kartların

Evi” olarak adlandırılmış ve şarj-deşarj esnasında Na iyonun grafen tabakaları arasına ve gözeneklere eşzamanlı olarak interkale olduğu raporlanmıştır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. “Kartların Evi” modelinin şematize edilmiş hali (Stevens ve Dahn, 2000)

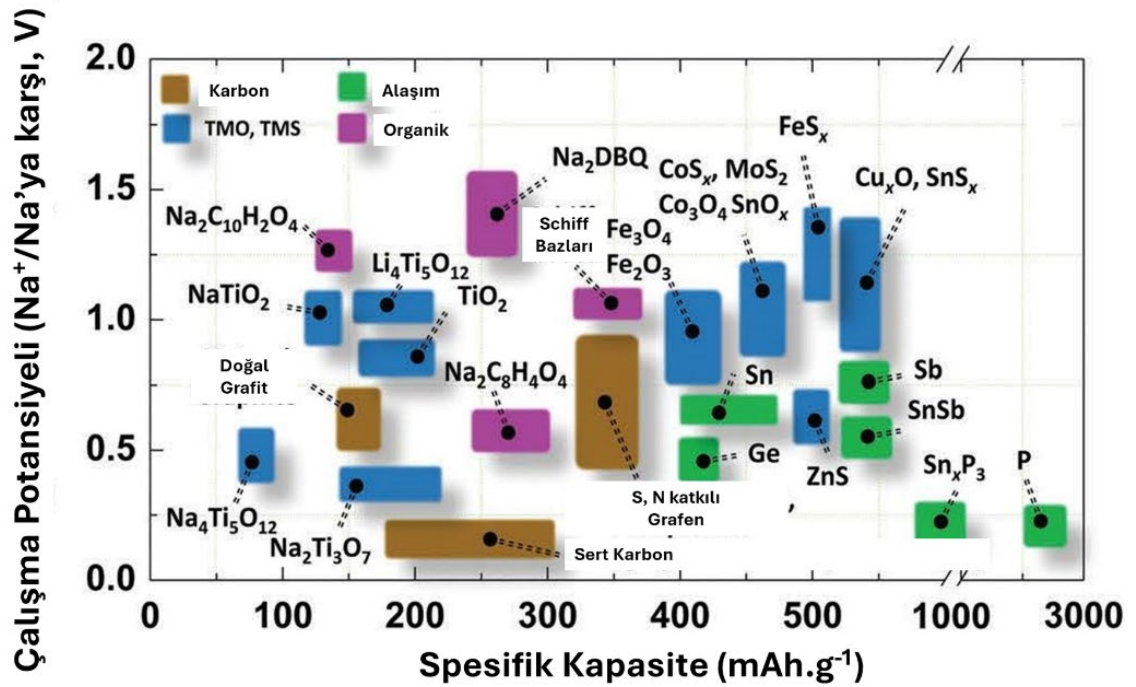
- Geçiş Metali Oksitleri ve Sülfidleri

Katot olarak çalışabilen geçiş metali oksitlerinin yanında, yapılan çalışmalar bazı sodyum titanat ve kobalt sülfür türevi yapıların anot olarak da çalıştığı gösterilmiştir (Hwang vd., 2017). Senguttuvan (2011) ve ekibinin yaptığı çalışmada $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ kristal yapısının teorik olarak tersinir 200 mAh.g^{-1} kapasiteye sahip olduğu ve 0.3 V potansiyelinde interkalasyon platosu sergilediği bildirilmiştir. S. Peng (2016) ve arkadaşlarının yaptığı diğer bir çalışmada grafen oksit üzerinde bulunan CoS yapısının 1.0 A.g^{-1} akım yoğunluğunda 1000 döngü sonunda 420 mAh.g^{-1} kapasiteye sahip olduğu fakat interkalasyon potansiyelinin $\sim 1.2 \text{ V}$ civarında olduğu belirtilmiştir.

- Alaşımlar

Anot malzemeleri arasında LIB’lerde olduğu gibi çeşitli alaşımlar da ilgi çekmektedir. Alaşımların temel sorunlarından biri, Na iyonunun interkalasyonu sırasında meydana gelen hacimsel genleşmelerdir. Bu tür değişimler, anot materyalinin yapısının deformasyonuna ve kapasitenin hızla azalmasına neden olmaktadır. Örneğin, Na iyonunun Sn metali ile yaptığı alaşımlar, yüksek sodyum içerikli $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ yapılarını oluşturmakta ve kapasiteleri 500 mAh.g^{-1} ’a kadar ulaşabilmektedir. Ancak, %420’lik hacim artışı önemli sınırlamalara neden olmakta ve malzeme optimizasyonu için kompozit yapıları gerektirmektedir (J. W. Wang vd., 2012).

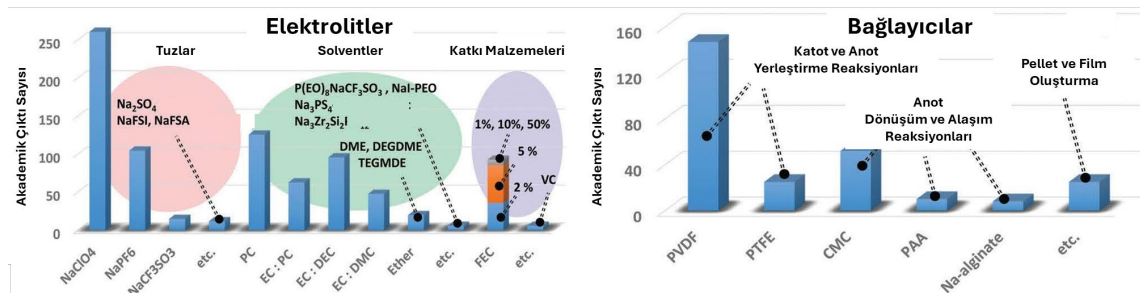
Hwang (2017) ve ekibinin literatür derlemesinde bahsedilen organik Schiff bazları ve $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ gibi diğer bileşikler de SIB’lerde anot olarak kullanılabilecek potansiyel malzemelerdir. Literatürdeki SIB’lerde kullanılan çeşitli anot aktif malzemelerin çalışma potansiyeli ve spesifik kapasite değerleri Şekil 2.4’te topluca verilmiştir.



Şekil 2.4. SIB'lerde kullanılan anot aktif malzemelerin çalışma potansiyeli ve spesifik kapasite değerleri (Hwang vd., 2017)

2.4.2. Elektrolitler, katkı maddeleri ve bağlayıcılar

SIB'lerin performansını optimize etmede uygun elektrolitler, katkı maddeleri ve bağlayıcılar büyük önem taşımaktadır. Elektrolitler, Na iyonlarının iletkenliğini sağlayan ortamı oluşturmakta ve katkı maddeleri ile bağlayıcılar hem elektrotların yapısal bütünlüğünü korumakta hem de elektrokimyasal performansı artırmaktadır. Literatürde son yıllarda yapılan çalışmalarda kullanılan elektrolit, bağlayıcı ve katkı malzemelerinin türleri Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. SIB hücresinde bulunabilecek elektrolit, bağlayıcı ve katkı malzemelerinin kullanım miktarları (Hwang vd., 2017)

- Elektrolitler

SIB'lerde kullanılan elektrolitler genellikle karbonat-eter bazlı organik çözücüler içerisinde çözülmüş sodyum tuzlarından oluşmaktadır. Bu tür organik elektrolit çözeltileri, geniş potansiyel penceresi, yüksek iyonik iletkenlik ve yüksek termal dayanım gibi özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir. LIB hücrelerinde kullanılan benzer organik çözücü/tuz sistemlerinin SIB'ler için de uygun olduğu ortaya konulmuştur. Böylece hazırlanan elektrolitler (sodyum tuzları ve polar çözücülerin kombinasyonları) geniş bir potansiyel aralığında yüksek performans sergilemişlerdir.

Öte yandan, su bazlı elektrolitler de düşük maliyetli ve çevre dostu olmaları nedeniyle dikkat çekmektedir. Su bazlı elektrolitler, ticari uygulamalarda kullanılmak üzere geliştirilmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu tür elektrolitler, özellikle enerji depolama sistemlerinde maliyet etkin çözümler sunmaktadır.

- Katkı Maddeleri

Katkı maddeleri, elektrolitlerin performansını artırmak ve elektrot yüzeylerinde stabil arayüzey oluşturmak amacıyla kullanılır. Örneğin, elektrolit çözeltilerine eklenen bazı katkı maddeleri, katot ve anot yüzeylerinde koruyucu tabakaların oluşumunu teşvik eder. Bu koruyucu tabakalar, elektrot yüzeyinde meydana gelebilecek olumsuz reaksiyonları engelleyerek bataryanın ömrünü ve performansını artırır.

- Bağlayıcılar

Bağlayıcılar, elektrot bileşenlerini bir arada tutarak yapısal bütünlüğü sağlar ve elektrotların mekanik dayanıklılığını artırır. Aynı zamanda, bağlayıcılar elektrot-elektrolit arayüzlerindeki stabiliteyi artırarak elektrokimyasal performansı destekler. polivinilidendiflorür (PVdF) gibi çeşitli polimerler, SIB'lerde bağlayıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tür bağlayıcılar, elektrot malzemelerinin yüzeyinde homojen bir film tabakası oluşturarak sodyum iyonlarının etkin bir şekilde elektrotlara ulaşmasını sağlar. Ayrıca, son yıllarda su bazlı ve çevreci bir çözüm olarak karboksimetil selülozun (CMC) kullanımı da artış göstermiştir.

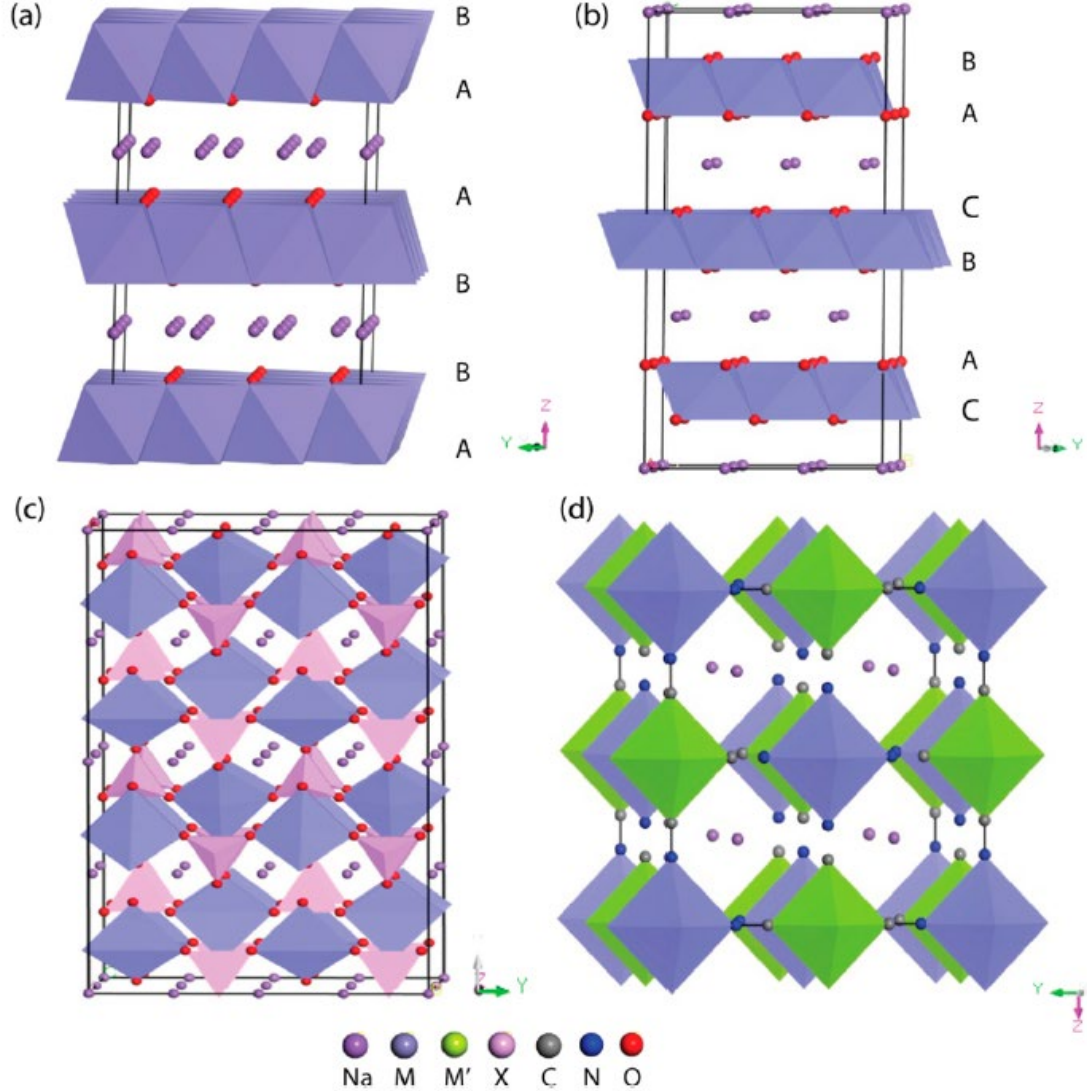
2.4.3. Katot malzemeleri

Katot malzemeleri, SIB'lerin performansını belirleyen ana bileşenlerden biridir. SIB'ler için ideal bir katot malzemesinin, yüksek spesifik kapasite, uzun çevrim ömrü, üstün yapısal stabilite ve düşük maliyet gibi özelliklere sahip olması beklenir. Literatürde yer alan birçok çalışma, bu gereksinimleri karşılayabilecek çeşitli katot malzemelerini incelemiştir ve bu araştırmaların sonucunda katot malzemeleri genel olarak üç ana gruba ayrılmıştır: LTMO, polianyonik bileşikler ve PBA. SIB katotlarında karşılaşılan kristal yapılar Şekil 2.6'da özetlenmiştir.

- LTMO

LTMO'lar, genel kimyasal formülü Na_xMO_2 olan ve M'nin genellikle bir geçiş metali olduğu katmanlı yapılarla karakterize edilir. Bu katmanlı malzemeler, düzenli olarak istiflenmiş MO_6 ve NaO_6 oktahedral katmanlardan oluşur. LTMO'lar, Na

iyonlarının koordinasyonuna bağlı olarak Delmas notasyonu göre genellikle O3 ve P2 yapısı temelinde sınıflandırılırlar. "2" veya "3" sayısı, belirli bir oksijen düzenine sahip geçiş metali katmanlarının sayısını temsil etmektedir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. SIB katotlarının kristal yapıları: (a) LTMO-P2-Na_{2/3}MO₂, (b) LTMO-O3-NaMO₂, (c) polianyon NaMXO₄ ve (d) PBA-NaMM'(CN)₆. (Gupta vd., 2022)

Sodyum iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyon işlemi faz dönüşümüne yol açar. O3 tipi kristal yapılarında, sodyum deinterkalasyonu ve MO₂ tabaklarının kaymasıyla enerji açısından daha kararlı prizmatik bölgeler oluştururken, P2 fazında deinterkalasyon oktahedral yapıların oluşmasına neden olur. Bu nedenle, Na iyonlarının hareketliliği ve faz dönüşüm mekanizması, bu katmanlı malzemelerin elektrokimyasal performansını doğrudan etkiler. LTMO'larda elektrokimyasal performans açısından, P2 fazlarının, O3 fazlarına göre daha üstün kabul edilmesinin başlıca nedeni, Na iyonlarının daha düşük difüzyon bariyerine sahip olmasıdır. Ancak, P2 fazlarının daha düşük

başlangıç sodyum içeriği, nispeten daha düşük bir tersinir kapasiteye yol açmaktadır. Bu tür malzemelerin ticari kullanımını sınırlayan ana dezavantajlar ise yetersiz yapısal bütünlük, düşük elektriksel iletkenlik, sınırlı depolama kararlılığı ve yavaş elektrokimyasal kinetikleridir (Gupta vd., 2022).

- Polianyonik Bileşikler

Polianyonik bileşikler, MO_x polihedraları ($M = Fe, Mn, Co, vb.$) ve $(XO_4)^{n-}_m$ veya $(XO_3)^{n-}_{m+1}$ anyonik gruplarından ($X = P, Si, S, vb.$) oluşur. Polianyonik malzemeler, yüksek termal kararlılık ve redoks voltajı gibi özelliklerini, yüksek elektronegatif anyonik grupların indüktif etkisinden almaktadır. Ancak bu bileşikler düşük iletkenlik ve yüksek moleküler ağırlık nedeniyle düşük spesifik kapasite gibi sorunlarla karşılaşır (Sapra vd., 2021). Çeşitli stratejiler, polianyonik yapıların performansı artırmak için denenmiştir. Örneğin, yüzey modifikasyonu ile yüzeydeki zayıf elektronik iletkenlik sorunları giderilebilmektedir. Buna örnek olarak, $NaFePO_4$, farklı kristal yapı düzenlemelerine (olivin ve marisit yapısı) sahip olup, olivin fazı PO_4 tetrahedra ve FeO_6 oktahedradan oluşur (Şekil 2.6). Bu fazın tek boyutlu alkali iyon kanalı, yetersiz iletkenlik ve Na iyonu hareketliliği gibi zorluklar barındırır da yüzey modifikasyonları bu performans eksikliklerini giderebilmektedir (Ali vd., 2016).

- PBA

SIB hücrelerinde kullanılan katot malzemeleri arasında geniş bir araştırma yelpazesine sahip olan PBA'ların, genel kimyasal formülü Eşitlik 2.1'de verilmiştir.

$$A_{(2-x)}M^I[M^{II}(CN)_6]_{(1-y)}\square_y.nH_2O$$

$$A = Li^+, Na^+, K^+ \dots \text{ ve } 0 < x < 2$$

$$M^I = Fe^{2/3+}, Mn^{2/3+}, Co^{2/3+}, Ni^{+2} \dots \quad (2.1)$$

$$M^{II} = Fe^{2/3+}, Mn^{2/3+}, Co^{2/3+}, Ni^{+2} \dots$$

$$\square = [M^{II}(CN)_6]^{-4} \text{ kristal yapı boşluğu ve } 0 < y < 1$$

PBA'lar, özellikle kolay sentez prosesleri, ucuz çıkış bileşikler ve kısmen yüksek potansiyelde redoks çiftlerine sahip olmaları nedeniyle büyük ilgi çekmiştir. Kristal kafes yapıları ve geniş kanal sistemleri, Na iyonlarının katı hal içinde hızlı difüzyonuna olanak sağlamaktadır. Bu malzemeler, teoride birim formül başına iki Na iyonu barındırabilmekte ve N veya C atomundan CN^- ile koordineli geçiş metallerinin redoks reaksiyonları nedeniyle elektrokimyasal aktivite sergilemektedirler. Ancak, bu tür malzemelerin sentez koşulları nedeniyle içerdikleri zeolitik ve koordinasyon su molekülleri, Na iyonu hareketliliğini kısıtlayarak döngü performansını olumsuz etkilemektedir (Gupta vd., 2022). Literatürde yapılan çalışmalarda çoğunlukla Fe ve Mn bazlı PBA'lar incelenmiştir. Araştırmalar sonucunda Fe bazlı PBA'lar düşük enerji yoğunluğuna sahipken, Mn bazlı bileşikler ise yüksek çalışma voltajı sunmuş fakat Jahn-Teller bozunması nedeniyle düşük döngü ömrü sergilemiştir (Mullaliu vd., 2020; Roberts ve Kendrick, 2018). Bu tür sınırlamaların üstesinden gelmek için çeşitli modifikasyon teknikleri uygulanmıştır. Bu teknikler Bölüm 2.7'de ayrıntılarıyla verilmiştir.

2.5. Katot Üzerine Yapılan Literatür Çalışmaları

Son yıllarda, SIB hücrelerinin performansını ve enerji yoğunluğunu artırmaya yönelik araştırmalar önemli ölçüde artmıştır. Araştırmalar, elektrot ve elektrolit malzemelerinin geliştirilmesi, elektrokimyasal stabilitenin artırılması ve genel batarya verimliliğinin iyileştirilmesi üzerine yoğunlaşmaktadır. Katot malzemeleri üzerine yapılan çalışmalarında kristal yapının türüne göre birçok sentez ve modifikasyon yöntemleri araştırılmıştır.

2.5.1. LTMO

2.5.1.1. Element katkısı ve yüzey modifikasyonu

SIB katot malzemelerinin performansını artırmak amacıyla, malzemelerin bünyesine çeşitli geçiş elementlerinin katılması ve yüzey modifikasyonlarının yapılması yaygın bir araştırma alanıdır. Bu elementlerin sahip oldukları farklı özellikler, katot malzemelerine belirli avantajlar kazandırmaktadır. Örneğin, Ni geniş voltaj penceresi sunarken, Mn ise yüksek kapasite ve Jahn-Teller bozulması özellikleri ile dikkat çekmektedir. Co yüksek elektronik iletkenlik sağlar fakat pahalıdır. Ayrıca, Mg, Li, Zn ve Al yapısal stabilite sağlarken, Cu'nun hava stabilitesi özellikleri de katot malzemelerinin performansını artıran etmenler arasında yer almaktadır (Gupta vd., 2022).

Heteroatom katkısının sinerjik etkisi, literatürde geniş çapta incelenmiş olup, bu katkının malzemelerin kapasitesini, çevrim ömrünü ve genel kararlılığını artırdığı gösterilmiştir. Örneğin, Yabuuchi (2012) ve ekibinin çalışmasında, ikili metal katkılı $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ katodu 12 mA.g^{-1} akım yoğunluğunda $1.5\text{-}4.3 \text{ V}$ potansiyel aralığında 190 mAh.g^{-1} başlangıç deşarj kapasitesi sergilemiştir. Bu materyal, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ redoks çiftinin tek elektronlu reaksiyonu ile teorik kapasitesinin yaklaşık %72'sine ulaşmıştır. Elektrokimyasal performansı sinerjik etki ile daha da artırmak amacıyla, son yıllarda çoklu element katkıları araştırılmıştır. Örneğin, Mu ve (2015) ekibinin çalışmasında, 100 döngü boyunca yaklaşık 100 mAh.g^{-1} spesifik kapasite sunan, havadaki oksijen ve neme kararlı, Co/Ni içermeyen $\text{O3-Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ katot malzemesi geliştirilmiştir. Bu malzemedeki $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ redoks çiftinin katkısı ile tersinir O3-P3-O'3 faz dönüşümü sağlanmıştır. Ayrıca Cu katkısı ile malzemenin üstün oksijen ve nem kararlılığı göstermesinde etkili olmuştur.

Element katkısının olumlu etkilerinin yanı sıra, yüzey modifikasyonu da önemli performans artışları sağlamaktadır. Örneğin, Alvarado (2017) ve ekibi yüksek Kulombik verim ve döngüsel performans sergileyen Al_2O_3 kaplı $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ malzemesini sentezlemişlerdir. Ek olarak Al_2O_3 kaplı yapının şarj-deşarj işlemleri esnasında oluşan katot elektrolit arayüzeyinin (CEI), kaplamasız yapıya kıyasla daha düşük miktarlarda tuz, organik moleküller ve esterlerden oluştuğu gözlenmiş ve bu sebeple elektrokimyasal performansının artırıldığı belirtilmiştir.

2.5.1.2. Yapısal modülasyon

LTMO katot malzemelerinin elektrokimyasal performansını optimize etmek amacıyla, mikro tabakaların, nano yapıların ve kompleks oluşumu gibi morfolojik yapı kontrolü yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yaklaşımlar, iletkenlik ve hız kapasitesi

açısından performans iyileştirmeyi hedeflemektedir. Örneğin, daha önce rapor edilen P2-Na_{0.67}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₂'nin performansını artırmak amacıyla hiyerarşik nanofibröz yapı, elektrosin tekniği ve ardından kalsinasyon süreçleri kullanılarak hazırlanmıştır (Kalluri vd., 2014). Bu yöntem, Na iyonlarının iyonik iletkenliklerini arttırarak 195 mAh.g⁻¹'lik başlangıç deşarj kapasitesine ulaşılmasını sağlamıştır.

2.5.2. Polianyonik yapılar

2.5.2.1. Nanoyapılandırma

Polianyonik malzemelerde nanoyapılandırma, Na iyonlarının daha etkin bir şekilde kristal yapıda difüze etmesi ve malzemenin toplam elektrokimyasal performansının artırılması için kullanılmaktadır. J. Kim (2015) ve ekibi, 50 nm boyutunda nanoyapılandırılmış marisit tipi Na_{1-x}FePO₄ kristal yapının 0.05 C akım yoğunluğunda 142 mAh.g⁻¹ kapasite sağladığını bildirmiştir. Bu kapasitenin, artan sodyum difüzyonuna ve amorf faz dönüşümüne bağlı olarak elde edildiği ifade edilmiştir. Ancak, bu yapılar kristal faz uyumsuzlukları ve düşük çalışma potansiyeli gibi sorunlarla karşılaşmaktadır. Yeni nanoyapılandırılmış malzemeler, geniş iyon difüzyon boşluklarına sahip olduklarından, Na iyonlarının sorunsuz bir şekilde hareket etmesini sağlayarak bu sorunların önüne geçebilmektedir (Gupta vd., 2022).

2.5.2.2. 3D açık çerçeveli kafes yapılar

Polianyon yapılarının bir diğer avantajı, Na iyonlarının hareketliliğini artıran gözenekli ve açık çerçeveli kafes yapılara sahip olmalarıdır. Bu tür yapılar, yüksek iyon iletkenliği ve uzun çevrim ömrü elde etmek için kritik önem taşımaktadır. Na₃M₂(XO₄)₃ formülasyonuna sahip NASICON yapıları, bu tür açık çerçeveli kafes yapılara bir örnektir. Chen (2020) ve ekibi, dondurarak kurutma tekniği kullanarak grafen oksit kaplı Na₃V(PO₃)₃N kompozit yapısı sentezlemişlerdir. Bu malzeme, 100 döngü boyunca %100 kapasite tutma göstererek olağanüstü döngü kararlılığı sergilemiştir. Polianyonik yapılar aynı zamanda, daha yüksek enerji verimliliği ve üstün elektrokimyasal performans sağlamak için farklı ağır fosfat grupları flor anyon grupları ile de modifiye edilebilmektedir. W. Song (2014) ve ekibi karbotermal indirgeme yöntemi ile Na₃V₂(PO₄)₂F₃ materyalini sentezlemiş ve bu malzemenin 50 döngü boyunca %97.6 kapasite tutma oranı ile ilk döngüde 111.6 mAh.g⁻¹ kapasiteler elde edebildiğini göstermiştir.

2.5.2.3. Polianyon karışımları

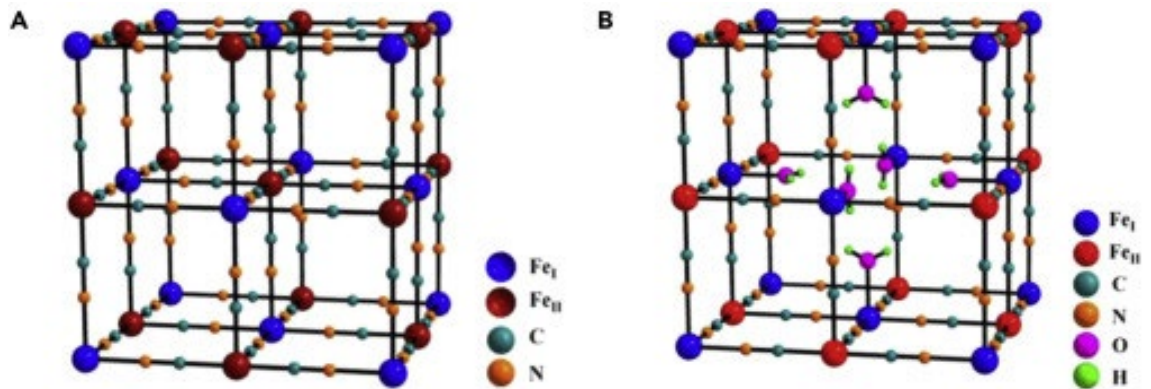
Polianyon karışımları, çeşitli polianyonik grupların kombinasyonu sayesinde malzemelerin yüksek enerji yoğunluğu ve geniş çalışma voltaj penceresi gibi avantajlı özelliklerini bir araya getirmekte kullanılan bir diğer yöntemdir. H. Kim (2012) ve ekibi, (PO₄)³⁻ ve (P₂O₇)⁴⁻ gruplarını bir arada kullanarak Na₄Fe₃(PO₄)₂P₂O₇ malzemesini sentezlemişlerdir. Bu malzemenin 3 Na iyonunu Fe²⁺/Fe³⁺ redoksu ile tersinir şekilde interkale/deinterkale edebildiğini ve ortalama 3.2 V'luk bir voltaja sahip olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, eşyapısal SiO₄⁴⁻ katkılanması ile elde edilen Na_{3.1}V₂(PO₄)_{2.9}(SiO₄)_{0.1} malzemesi, kristal yapısal kararlılığındaki artış nedeniyle 500 döngü boyunca %98 kapasite tutma oranı sergilemiştir (M. Wang vd., 2020).

2.5.3. Prusya mavisi analogları (PBA)

Prusya mavisi (PB) ve PBA, pigment olarak 1720 yılında Berlin'de keşfedildiğinden bu yana önemli birçok bilimsel araştırma konusuna dahil olmuştur. Başlangıçta, bu bileşikler iki çözünebilir ($KFe[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$) ve çözünemeyen ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$) yapılar olarak sınıflandırılmışlardır. Elektrokimyasal olarak aktif PBA yapılarının keşfinin ardından süperkapasitörler ve sensörler gibi birçok elektrokimyasal sistemlerde performansları test edilmiştir (Alsaç vd., 2018; Komkova vd., 2020; Shi vd., 2021). SIB'lerde kullanımı ise kolay sentez koşulları ve hızlı Na iyonu difüzyonuna izin veren kafes morfolojisi nedeniyle $Na_xFe[Fe(CN)_6]_{y \square 1-y} \cdot nH_2O$ kristal yapısı ile başlamış olup Mn, Ni, Co gibi diğer geçiş metallerini içeren türevleri üzerine çalışmalar devam etmiştir. PBA'lar teoride yüksek spesifik kapasiteye, kolay sentez koşullarına ve pratik olarak kabul edilebilir çalışma potansiyeline sahip olması rağmen elektrokimyasal performansı yapısındaki düzensiz bölgeler ve kristal su moleküllerinden olumsuz etkilenmektedir.

- Kristal Su ve $Fe(CN)_6$ Boşlukları

Çöktürme metodu ile sentezlenen PBA'larda hızlı çökeltme reaksiyonları sebebiyle kristal yapısındaki $Fe(CN)_6$ boşlukları kaçınılmazdır ve minimize edilmesi önem taşımaktadır. Boşluk yapılarının fazla olması yapıdaki su miktarının artmasına, yüksek potansiyellerde yapıdaki su sebebiyle istenmeyen reaksiyonların meydana gelmesine, spesifik kapasitenin düşüşüne, kristal yapının dayanımının azalmasına ve çökmesine sebep olmaktadır (Xie vd., 2022). Kristal yapıdaki kusurların haricinde bir diğer önemli problem yapı içerisindeki su molekülleridir. PBA'ların yapılarında, üç tür kristal su bulunabilir: adsorbe su, zeolitik su ve koordine su (Şekil 2.7).

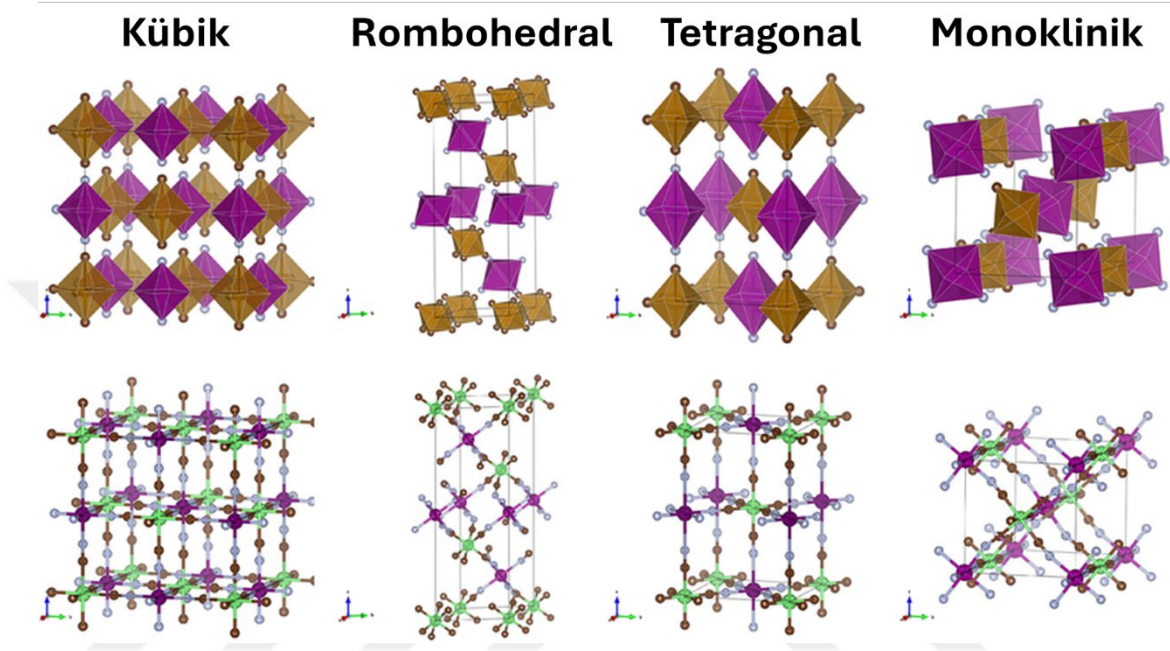


Şekil 2.7. PBA kristal yapısı (a) ve koordine su içeren $Fe(CN)_6$ boşluğu (b) (B. Wang, Han, Wang, vd., 2018)

Adsorbe su basit kurutma işlemleri ile uzaklaştırabilmesine rağmen uzun süreli maruziyet yüzeyde pasivizasyon tabakasının oluşmasına ve elektrokimyasal performansın düşüşüne sebep olabilmektedir (Ojwang vd., 2021). Zeolitik su varlığı ise morfolojik stabiliteyi ve Na iyonlarının hareketliliğini azaltarak elektrokimyasal performansı olumsuz yönde etkileyebilmektedir. PBA yapısındaki kuvvetli kovalent ve

koordinasyon bağları nedeniyle 120 °C ve üstündeki sıcaklıklarda zeolitik su uzaklaştırılabilse de artan sıcaklıklarda kristal kafes yapının hasar görme riskini artırmaktadır (Xie vd., 2022). Koordine su $\text{Fe}(\text{CN})_6$ boşlukları sonucunda oluşan aktif demir atomlarının koordinasyon bağı ile su tutması sonucunda oluşmaktadır ve zeolitik suyun aksine yüksek sıcaklıklarda ısıtma ile yapıdan uzaklaştırılamamaktadır.

- Kristal Faz Yapısı



Şekil 2.8. PBA kristal faz yapıları (Q. Wang vd., 2022)

PBA malzemelerin kristal faz yapıları, malzeme sentezi sırasında oluşan çeşitli parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle döngü ömrüne etki edebilecek faz değişimlerinin detaylı olarak araştırılması büyük önem taşımaktadır. Temelde faz yapıları üç farklı kristal yapı tipi altında sınıflandırılmaktadır: kübik, monoklinik ve rombohedral. Bu yapılar, Na iyonu, $\text{Fe}(\text{CN})_6$ boşluğu ve kristal su miktarına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 2.8). Ek olarak Şekil 2.8’de görülen tetragonal yapı, özellikle Mn içerikli PBA kristal yapısındaki farklı spinlere sahip geçiş metallerinin Jahn-Teller bozunması sonucunda oluşmaktadır (Shang vd., 2020).

Kübik faz, genellikle düşük Na iyonu içerikli ve Fm-3m uzay grubundaki Na fakir yapı olarak tanımlanır. Bu yapı, Mn, Co, Ni, Cu ve Zn bazlı PBA’larda yaygın olarak gözlenmektedir. Monoklinik faz ise kübik faza kıyasla yüksek Na iyonu ve interstisyel su içerikli olup, P21/n uzay grubuna ait yapılardır. Bu yapılar esasen Mn ve Ni bazlı PBA’larda daha fazla gözlenmektedir. Na bakımından zengin rombohedral faz, monoklinik yapıya kıyasla minimal zeolitik ve koordine suya sahiptir ve R-3 veya R-3m uzay grubu ile tanımlanmaktadır (Xie vd., 2022).

2.5.3.1. Demir hekzasiyanoferrat ($\text{FeHCF} - \text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \square_{1-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

FeHCF, PBA malzemeleri arasında en yaygın olarak araştırılan yapıdır. FeHCF yapısı, sodyum interkalasyonu için iki farklı potansiyelde redoks reaksiyonları göstererek teoride 170 mAh.g^{-1} kapasite sağlayabilmektedir. Wu (2013) ve ekibi başarıyla tek kristal FeHCF sentezlemiş ve 0.5 C akım yoğunluğunda 120 mAh.g^{-1} kapasite elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmadan elde ettikleri FeHCF örneği ilk 150 döngü boyunca 0.5 C ve 350 döngü boyunca 2.0 C akım yoğunluğunda şarj-deşarj işlemlerine maruz bırakılmış ve 500. döngüde ilk kapasitesinin %87'sini koruyabilmiştir.

2.5.3.2. Manganez hekzasiyanoferrat ($\text{MnHCF} - \text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \square_{1-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

MnHCF, yüksek spesifik kapasiteye ve yüksek voltajda redoks platolarına sahip kristal yapıya sahip olmasına rağmen Jahn-Teller bozulma nedeniyle kısa döngü ömrüne sahiptir. Ayrıca MnHCF'nin kristal yapısındaki su faz değişimleri ile birlikte elektrokiyasal performansını etkilemektedir. MnHCF'nin kristal yapısındaki zeolitik suyun uzaklaştırılması, kristal faz değişimine neden olur ve bu da elektrokimyasal performansı iyileştirebilmektedir. J. Song (2015) ve ekibinin yaptığı çalışmada yüksek vakumlu ısıl işlemle hazırlanan rombohedral MnHCF'nin 150 mAh.g^{-1} kapasite ve 3.5 V nominal potansiyel sergilediği belirtilmiştir. Ancak nispeten düşük 0.7 C akım yoğunluğunda 500 döngü sonunda ilk kapasitesinin %75'ini koruyabilmiştir.

2.5.3.3. Nikel hekzasiyanoferrat ($\text{NiHCF} - \text{Na}_x\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \square_{1-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

NiHCF genellikle kübik bir yapıya sahip olup, Ni^{2+} 'nin elektrokimyasal olarak çalışma aralığında inert olması sebebiyle Na/Na^+ 'ya karşı $\sim 3.00 \text{ V}$ potansiyelde tek voltaj platosu gösterir. Wu (2013) ve ekibinin sentezlediği NiHCF yapısı 20 mA.g^{-1} akım yoğunluğunda teorik kapasitesinin %94'ü olan 66 mAh.g^{-1} kapasite göstermiş ve 20 mA.g^{-1} akım yoğunluğunda 200 döngü şarj-deşarj işleminin sonunda ilk kapasitesinin %99.7'sini korumayı başarmıştır. Ayrıca şarj-deşarj ölçümleri esnasında belirli Na konsantrasyonlarında ölçülen ex situ XRD ölçümleri sonucunda NiHCF'nin kübik kristal birim hücresinin kenar uzunluğunda %1'den küçük değişimler göstermiş ve yapının üstün stabilitesi belirtilmiştir.

2.5.3.4. Diğer hekzasiyanoferrat bileşikleri ($\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \square_{1-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

PBA yapıları geçiş metalinin özelliklerine bağlı modüler performans parametrelerine sahip olmasından dolayı Co ve Cu gibi geçiş elementleri araştırma konusu olmuştur. Wu (2016) ve ekibinin çalışmalarında sentezlediği CoHFC kristal yapısı, 150 mAh.g^{-1} kapasite göstermiş ve 100 mA.g^{-1} akım yoğunluğunda 200 döngü sonunda $\sim 90\%$ kapasitesini korumuştur. Öte yandan, Jiao (2017) ve ekibinin sentezlemiş olduğu CuHFC yapısı 20 mA.g^{-1} akım yoğunluğunda 44 mAh.g^{-1} kapasite ve 3.32 V çalışma potansiyeli sergilemiştir. Bu gibi çeşitlendirilmiş metal içerikli PBA'ların elektrokimyasal performanslarına ilişkin daha fazla araştırma yapılmaktadır ve bu çalışmalar, enerji depolama çözümleri açısından önemli potansiyel sunmaktadır. Literatürde yüksek performans sergileyen çeşitli PBA katot malzemeleri ve performans parametreleri Çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Literatürdeki yüksek performanslı PBA ve PB katot çalışmaları

PBA Yapıları	Gravimetrik Kapasite	Hız Kapasitesi	Çevrilebilirlik	Kaynak
$\text{FeFe(CN)}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	120 mAh.g^{-1} 60 mA.g^{-1}	78 mAh.g^{-1} 2400 mA.g^{-1}	%87 240 mA.g^{-1} 500. döngü	(Wu vd., 2013)
$\text{Na}_{1.92}\text{Fe[Fe(CN)}_6]$	~160 mAh.g^{-1} 10 mA.g^{-1}	~100 mAh.g^{-1} 2250 mA.g^{-1}	%80 300 mA.g^{-1} 750. döngü	(L. Wang vd., 2015)
$\text{Na}_{1.85}\text{Co[Fe(CN)}_6]_{0.99}\square_{0.01} \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$	150 mAh.g^{-1} 10 mA.g^{-1}	60 mAh.g^{-1} 500 mA.g^{-1}	%90 100 mA.g^{-1} 200. döngü	(Wu vd., 2016)
$\text{Na}_{0.647}\text{Fe[Fe(CN)}_6]_{0.93}\square_{0.07} \cdot 2.6\text{H}_2\text{O/C}$ Kompoziti	130 mAh.g^{-1} 50 mA.g^{-1}	77.5 mAh.g^{-1} 9000 mA.g^{-1}	%90 2000 mA.g^{-1} 2000. döngü	(Jiang vd., 2016)
$\text{Na}_{1.04}\text{Fe}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}[\text{Fe(CN)}_6]_{0.76} \cdot 2.36\text{H}_2\text{O}$	114 mAh.g^{-1} 100 mA.g^{-1}	90 mAh.g^{-1} 1000 mA.g^{-1}	%90 1000 mA.g^{-1} 1000. döngü	(B. Wang, Han, Chen, vd., 2018)
$\text{Na}_{1.92}\text{Mn[Fe(CN)}_6]_{0.98}\square_{0.02}$	152.8 mAh.g^{-1} 10 mA.g^{-1}	110.3 mAh.g^{-1} 1000 mA.g^{-1}	%82 100 mA.g^{-1} 500. döngü	(F. Peng vd., 2019)
$\text{Na}_{1.80}\text{Mn[Fe(CN)}_6]_{0.98}\square_{0.02} \cdot 1.76\text{H}_2\text{O}$	152.8 mAh.g^{-1} 10 mA.g^{-1}	86.6 mAh.g^{-1} 1500 mA.g^{-1}	%72.7 150 mA.g^{-1} 2100. döngü	(Shen, Guo, vd., 2018)
PB/CNT Kompozite	144 mAh.g^{-1} 15 mA.g^{-1}	~125 mAh.g^{-1} 1020 mA.g^{-1}	%81 408 mA.g^{-1} 1000. döngü	(You vd., 2016)
$\text{Na}_{1.76}\text{Ni}_{0.12}\text{Mn}_{0.88}[\text{Fe(CN)}_6]_{0.98}\square_{0.02}$	167 mAh.g^{-1} 17 mA.g^{-1}	50.2 mAh.g^{-1} 600 mA.g^{-1}	%83.8 100 mA.g^{-1} 800. döngü	(D. Yang vd., 2014)
$\text{Na}_{1.73}\text{Fe[Fe(CN)}_6] \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$	123.3 mAh.g^{-1} 10 mA.g^{-1}	70 mAh.g^{-1} 2000 mA.g^{-1}	%71 100 mA.g^{-1} 500. döngü	(W. Wang vd., 2020)
$\text{Na}_{1.89}\text{Mn[Fe(CN)}_6]_{0.97}$	116 mAh.g^{-1} 10 mA.g^{-1}	120 mAh.g^{-1} 3000 mA.g^{-1}	%75 105 mA.g^{-1} 500. döngü	(J. Song vd., 2015)
$\text{Na}_{1.11}\text{Ni[Fe(CN)}_6]_{0.8} \cdot 0.71\text{H}_2\text{O}$	~90 mAh.g^{-1} 10 mA.g^{-1}	70.9 mAh.g^{-1} 3996 mA.g^{-1}	%83.2 495 mA.g^{-1} 5000. döngü	(Ren vd., 2017)
$\text{Na}_{1.94}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Ni}_{0.03}\text{Fe}_{0.62}[\text{Fe(CN)}_6]_{0.93}$	123 mAh.g^{-1} 170 mA.g^{-1}	88 mAh.g^{-1} 1700 mA.g^{-1}	%78.6 340 mA.g^{-1} 4000. döngü	(Xie vd., 2021)

2.6. PBA Sentez Yöntemleri

PBA'ların sentez yöntemleri, geçiş metal iyonları ile $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ arasında gerçekleştirilen kimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır. Bu yöntemlerde kullanılan hammaddeler, yaygın olarak bulunmakta ve düşük maliyetlidir. Genellikle $\text{Na}_4\text{Fe(CN)}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve klorür, sülfat, nitrat gibi çeşitli geçiş metali tuzları (Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, vb.) ile birlikte NaCl, polivinil piroidon (PVP), HCl, askorbik asit, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ve sodyum sitrat gibi yardımcı reaktifler kullanılmaktadır (Xie vd., 2022).

Literatürde, PBA'ların sentezi için temel olarak çökeltme ve hidrotermal yöntemler kullanılırken, elektrodpozisyon, mikroemülsiyon, sonokimyasal ve

mikrodalga destekli yöntemler gibi alternatif yöntemler de bulunmaktadır (Zakaria ve Chikyow, 2017). Ancak, bu alternatif yöntemler genellikle karmaşık işlem gereksinimleri, düşük verim ve pratik uygulama eksikliği nedeniyle SIB'lerde nadiren kullanılmaktadır. Bu nedenle, bu yaygın yöntemler üzerine odaklanmak, PBA'nın sentezi için büyük önem taşımaktadır.

2.6.1. Çöktürme yöntemi

Çöktürme yöntemi, doğrudan çöktürme ve eş çöktürme olmak üzere alt yöntemleri içerir ve PBA'ların sentezinde sıklıkla tercih edilmektedir. Ticari potansiyeli yüksek olan çöktürme yöntemi, PBA çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

- Doğrudan Çöktürme

Bu yöntemde geçiş metal iyonu tuzu içeren bir A çözeltisi, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ veya $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ iyonu içeren bir B çözeltisine damlatılarak veya bunun tersi uygulanarak PBA çökeltisi elde edilir.

- Eş Çöktürme

Doğrudan çöktürme yönteminin bir varyantı olan eş çöktürme yöntemi, saflığı artırmak amacıyla NaCl gibi yardımcı reaktifleri içeren bir C çözeltisinin eklenmesiyle gerçekleştirilir. Bu yöntem, reaksiyonun daha homojen bir şekilde gerçekleşmesini ve Na iyonlarının kristal yapıya daha fazla entegre edilmesini sağlar.

2.6.2. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntem, $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltisinin yüksek sıcaklıklarda hidroklorik asit ilavesi altında kullanılması ile gerçekleştirilir. Bu yöntemde, asidik ortamda termal bozunma sonucu serbest kalan Fe^{2+} iyonlarının kalan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ iyonlarıyla reaksiyona girmesi sağlanır. Yardımcı reaktifler (örneğin, PVP, askorbik asit, NaCl) eklenerek iyi kristalize olmuş PBA yapıları elde edilmektedir.

Hidrotermal yöntemle yapılan sentez işlemlerinde, çöktürme yöntemine kıyasla daha kaliteli ve kristallik bakımından üstün PBA yapıları üretilebilmektedir. Bu yöntem, reaksiyon hızının yavaş olması nedeniyle, yapısal düzenlemeler ve sodyum depolama mekanizmalarının ayrıntılı olarak incelenmesi için uygundur. Ancak, hidrotermal yöntemin düşük verim ve yüksek toksisite riski (HCN) gibi sınırlamaları bulunmaktadır. Hidrotermal yöntemin bu dezavantajları, büyük ölçekli üretim yerine laboratuvar çalışmaları için daha uygun hale getirir (Xie vd., 2022).

2.7. PBA Yapılarının Optimizasyon Çalışmaları

SIB'ler için PBA'lar, yüksek kapasite, uzun çevrim ömrü ve düşük maliyet gibi avantajları dolayısıyla katot malzemesi olarak dikkati çekmektedir. Bununla birlikte, PBA'ların ticari uygulamaları, belirli yapısal ve elektrokimyasal sınırlamalar nedeniyle halen bazı zorluklar barındırmaktadır. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için çeşitli optimizasyon stratejileri geliştirilmiştir. PBA'ların yapı düzenlemeleri ve kristalinite seviyeleri, SIB'lerde yüksek performans elde edilmesi için kritik öneme sahiptir. Bu

nedenle, SIB'ler için daha iyi elektrokimyasal performans elde edebilmek amacıyla PBA'ların kristalinitesinin iyileştirilmesi gerekmektedir.

2.7.1. Yapısal optimizasyon yöntemleri

- Kompleks Yapıcı Maddelerin Kullanımı

Yüksek kaliteli PBA'lar elde edebilmek için kompleks yapıcı ajanlar kullanılarak geçiş metali iyonları yakalanabilir ve PBA'ların çökelme reaksiyon hızı azaltılabilir. Bu yöntemle elde edilen yüksek kaliteli PBA'lar, düşük $\text{Fe}(\text{CN})_6$ boşlukları, düşük su içeriği ve düzenli kübik morfoloji gibi özelliklere sahip olup, iyi termal stabilite sunmaktadır. Liu (2015a) ve ekibi sodyum sitrat kullanarak yüksek kalite $\text{Na}_{1.70}\text{FeFe}(\text{CN})_6$ nanopartiküllerini hazırlamış ve sitrat kullanılmayan numuneye kıyasla su içeriğini %4.8 azaltmıştır. Benzer şekilde Y. Xu (2019) ve ekibi, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 'yi kompleks yapıcı olarak kullanarak yüksek kristaliniteye sahip $\text{Na}_{1.48}\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.89} \cdot 2.87\text{H}_2\text{O}$ üretmiştir ve malzeme yüksek termal kararlılık ve düzenli morfoloji göstermiştir.

- Sıcaklık Kontrolü

PBA sentezi genellikle oda sıcaklığında gerçekleştirilse de ortam sıcaklığının düşürülmesi kristal kalitesinin iyileştirilmesine katkıda bulunabilir. Huang (2017) ekibi, 0°C 'de düşük kusurlu $\text{Na}_{1.95}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.93} \cdot 0.07$ sentezlemiş ve %18.22 su içeriğine sahip PBA elde etmişlerdir. Benzer şekilde, buz banyosu kontrolünde 0°C sıcaklıkta oda koşullarında üretilen numuneye kıyasla daha yüksek kristaliniteye sahip ve düşük su içerikli Ni-PBA üretilmiştir (Xie vd., 2019).

- NaCl İlavesi

Aşırı NaCl ilavesi ile PBA sentezi sırasında Na bakımından zengin bir ortam yaratılarak sodyumca zengin kristal yapılar elde edilebilmektedir. L. Wang (2013) ve ekibi, NaCl ilavesiyle sodyumca zengin PBA kristal yapısı ($\text{Na}_{1.72}\text{MnFe}(\text{CN})_6$) üretmiştir.

- İnert Atmosfer ve İndirgeyici Ajanlar

PBA'ların sentezinde geçiş metallerinin oksidasyonu nedeniyle oluşabilecek kristal defektlerini engellemek amacıyla sentez esnasında inert atmosfer ve indirgen ajanlar önemli rol oynamaktadır. L. Wang (2013) ve ekibi, indirgen madde olarak askorbik asit ve inert atmosfer olarak N_2 kullanarak $\text{Fe}^{2+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ oksidasyonunu engellemiş ve yüksek Na içerikli $\text{Na}_{1.63}\text{Fe}_{1.89}(\text{CN})_6$ elde etmiştir.

- Element Katkısı

Bölüm 2.5.3.'de bahsedilmiş olan FeHCF , MnHFC , NiHFC yapılarının gösterdikleri fizikokimyasal ve elektrokimyasal performansı elde edebilmek için birden fazla geçiş metali içeren sentez parametreleri kullanılmaktadır. Bu sayede elde edilen yapılar kendisini oluşturan geçiş metallerinin özelliklerini taşımakla beraber sinerjistik etki ile yüksek dayanım ve performans gösterebilmektedir. Zhu (2020) ve ekibi belirli kombinasyonlarda Cu, Co ve Ni geçiş metallerini kullanarak PBA yapıları sentezlemiş ve farklı kombinasyonların elektrokimyasal performanslarını karşılaştırmışlardır.

Çalışmada sentezlenen CuCoNi011 yapısı yüksek kapasite gösterirken 50 döngü sonunda CuCoNi211 kapasitesini diğer kombinasyonlardan nispeten fazla (%92) korumuştur.

2.7.2. Arayüz optimizasyon yöntemleri

PBA'ların yeterli elektrokimyasal performansa ulaşabilmesi için yüksek kaliteli kristal yapılarının eldesi ve kristal kusurlarının minimize edilmesi önemlidir. Bununla birlikte, şarj-deşarj esnasında elektrotta gerçekleşen reaksiyonların kristal suyun varlığından olumsuz etkilenmeleri ve arayüzde meydana gelebilecek yan reaksiyonlar gibi faktörler de elektrokimyasal performansı ve kristal yapının kararlılığını etkileyebilmektedir. Bu bağlamda, düşük kristal kusurlarına sahip yüksek kaliteli PBA'ların üretimi, arayüz yan reaksiyonlarının etkilerine karşı daha dayanıklı olmalarını sağlar. Böylelikle, uzun çevrim ömrü ve yüksek kapasite tutma performansı elde edilebilmektedir.

- **Malzeme Kaplama Teknolojisi**

Malzeme kaplama teknolojisi, PBA'ların yüzeyine koruyucu katmanlar ekleyerek arayüz yan reaksiyonlarını giderir ve elektrolit korozyonunu önler. Bu amaçla inorganik bileşikler veya karbon malzemeleri kullanılabilir. Örnek olarak ZnO ile kaplanmış PB yapılarının elektrokimyasal performansında önemli iyileştirmeler sağlanmıştır (Qiao vd., 2019). Bu kaplamalar, zeolitik suyun uzaklaştırılmasına yardımcı olmuş yapının stabilitesini artırarak elektrolit ve elektrodun bozunmasını engellemiştir.

Karbon malzemeleri ile kaplama, PBA'ların elektriksel iletkenliğini artırarak yüksek kapasite ve hız performansı sağlar. Örnek olarak FeHFC yapıları grafen ile kaplanarak 1D boyutlu yapılar elde edilmiştir (J. Luo vd., 2017). Üretilen grafen kaplı 1D yapı 1.0 C akım yoğunluğunda ilk döngüde ~110 mAh.g⁻¹ kapasite göstermiş ve 500 döngü sonunda ~%90 kapasitesini korumuştur.

- **Katot-Elektrolit Arayüzeyinin (CEI) Güçlendirilmesi**

CEI'nin yapısı ve kalınlığı gibi birçok parametre PBA'larda elektrokimyasal performansın önemli bir belirleyicisidir. Bu nedenle yüzey kaplamasına ek olarak, elektrolit modifikasyonları da arayüz sorunlarını gidermekte etkili olmaktadır. Katı hal elektrolitler, PBA'ların sıvı elektrolitlerde ortaya çıkabilecek arayüz sorunlarını çözmek için sıklıkla kullanılmaktadır (J. Luo vd., 2017). Diğer taraftan sıvı elektrolitlerde ise katkı maddeleri kullanılarak arayüz stabilitesi artırılabilir. Örneğin su tutucu özellik gösteren AlCl₃ elektrolit katkısı, şarj-deşarj işlemleri esnasında elektrot yapısındaki zeolitik ve kristal suyun elektrolitle istenmeyen reaksiyonlar vermesini engelleyebilmekte ve PBA'ların katot elektrolit arayüzlerini CEI koruyarak döngü ömrünü büyük ölçüde uzatabilmektedir (J. Luo vd., 2017).

- **Kompozit Yapılar**

PBA'ların elektriksel iletkenliğini arttırmak, kristal yapının hacimsel genişlemesini engellemek ve elektrokimyasal performansını artırmak amacıyla karbon malzemelerle birlikte kompozit yapılar kullanılabilir. Ek olarak, karbon destek üzerinde kristallendirme reaksiyonlarının gerçekleşmesi sayesinde düzgün morfolojide

düşük su içerikli kristal yapılar elde edilebilmekte ve yüksek performanslı PBA yapıları üretilmektedir. Örneğin, karbon nanotüpler (CNT) ile desteklenen PB yapılarının hidrotermal yöntem in-situ sentezlenmesi, yüksek elektriksel iletkenlik ve düzgün kristal yapıların elde edilmesini sağlamıştır (You vd., 2016). Elde edilen kompozit yapı 0.1 C akım yoğunluğunda 167 mAh.g⁻¹ kapasite göstermiş ve 2.4 C akım yoğunluğunda 1000 döngü sonunda kapasitesinin %93'ünü koruyabilmiştir.



3. MATERYAL VE METOT

PBA'ların genel formülü aşağıda verilmiştir (3.1). Bu tez çalışması kapsamında ise A olarak sadece Na^+ , M^{I} olarak Fe^{2+} ve Mn^{2+} , M^{II} olarak Fe^{2+} 'nin kullanıldığı analoglar sentezlenmiştir.

$$\text{A}_{(2-x)}\text{M}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{(1-y)} \square_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{A} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \dots \text{ ve } 0 < x < 2$$

$$\text{M}^{\text{I}} = \text{Fe}^{2/3+}, \text{Mn}^{2/3+}, \text{Co}^{2/3+}, \text{Ni}^{2+} \dots \quad (3.1)$$

$$\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}^{2/3+}, \text{Mn}^{2/3+}, \text{Co}^{2/3+}, \text{Ni}^{2+} \dots$$

$$\square = \text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \text{ kristal yapı boşluğu ve } 0 < y < 1$$

3.1. Çöktürme Metodu ile PBA Sentezi

Bu çalışmada PBA sentezi için ekonomik ve endüstriyel olarak ölçeklendirilmeye uygun çöktürme metodu tercih edilmiştir (Gupta vd., 2022). Deney sırasında elde edilen görseller Şekil 3.1'de verilmiştir. Tüm sentezlerde çöktürme metodu için $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ içeren çözelti (Çözelti A) ve geçiş metali katyonu içeren çözelti (Çözelti B) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılmış olan çöktürme metodu “Sentez Öncesi, Sentez Sırası ve Sentez Sonrası” olmak üzere 3 temel aşamada gruplandırılmıştır.

Çözeltilerde geçiş metali iyonları ile kompleks oluşturarak çöktürme reaksiyonunun kontrollü ilerlemesini sağlamak amacıyla sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve reaksiyonun denge koşulunu ürünlere doğru kaydırarak elde edilen PBA'lardaki sodyum miktarını arttırmak amacıyla sodyum klorür (NaCl) tercih edilmiştir (Xie vd., 2022).

3.1.1. Sentez öncesi işlemler

Sentezde kullanılmış olan geçiş metali tuzlarının yükseltgenmesini engellemek amacıyla çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize su 30 dk boyunca argon (Ar) gazı ile muamele edilmiş ve sentez süresince reaksiyon ortamı Ar atmosferinde sabit tutulmuştur. Sentez için Çözelti A ve Çözelti B 250 mL balon joje içerisinde Ar ile muamele edilmiş deiyonize su ile hazırlanmıştır. Çözeltilerdeki geçiş metali iyonlarının $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ anyonu ile kararlı kompleks oluşumunu sağlamak amacıyla karışımlar ağız sıkı ve Ar içeren balon jojelerde 400 rpm'de 30 dk boyunca manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır.

3.1.2. Sentez sırasındaki işlemler

Tüm PBA sentezleri 500 mL hacmindeki 3 boyunlu balon içerisinde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle Çözelti A 3 boyunlu balona aktarılmış ve Ar atmosferinde 80 °C sıcaklığa çıkana kadar 800 rpm'de karıştırılmıştır. Çözelti A'nın sıcaklığı 80 °C'ye ulaştığında Çözelti B 5 mL.dk⁻¹ akış hızında (50 dk) damlatma hunisi yardımıyla Çözelti

A'nın üzerine eklenmiştir. Çözelti B'nin tümünün eklenmesinin ardından 130 dk boyunca 80 °C sıcaklıkta Ar atmosferinde elde edilen PBA nano kristal oluşumunun tamamlanması amacıyla 800 rpm'de karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra PBA kristallerinin çökmesi için 15 dk boyunca oda koşullarında çözelti bekletilmiş ve ardından üstte kalan sıvı faz dekante edilerek uzaklaştırılmıştır.



Şekil 3.1. Sentez esnasında elde edilmiş görseller

3.1.3. Sentez sonrası işlemler

Dekantasyon işlemi sonrasında 3 boyunlu balon içerisinde bulunan PBA üzerine 250 mL deiyonize su yıkama amacı ile eklendikten sonra hafif hızda çalkalanmıştır ve ikinci dekantasyon için çözelti 15 dk daha bekletilmiştir. İkinci dekantasyon işleminin ardından 3 boyutlu balon içerisinde kalan PBA kolloidi yaklaşık 100 mL deiyonize su ile vakum süzme aparatına aktarılmıştır. Vakum süzmede 0.45 µm gözenek boyutuna sahip 47 mm yarıçapa sahip karışık selüloz ester (MCE) membran filtre kullanılmıştır. Süzme işlemi sırasında 150 mL su eklenerek ikinci yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme

işlemini takiben elde edilen ıslak katı haldeki PBA petri kabına aktarıldıktan sonra kuruluğa ulaşana kadar 30 dk 40 °C’de ısıtıcı ile kurutulmuştur. Ardından PBA, 120 °C sıcaklıkta vakum etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya devam edilmiştir.

Elde edilen tüm PBA kristalleri, nem ve oksijen kaynaklı bozunmadan korunması amacıyla Ar atmosferine sahip Glove-box içerisinde muhafaza edilmiştir.

3.1.4. Demir bazlı PBA sentezi ve optimizasyonu

Demir bazlı PBA sentezi için ilk olarak Çizelge 3.1.’de içerikleri verilen iki farklı sentez prosedürü hazırlanarak bir önceki bölümde bahsedilen üretim aşamaları takip edilmiştir. Bu basamakta endüstriyel üretim maliyeti göz önüne alınarak nispeten daha ucuz olan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzunun konsantrasyonu değiştirilmiştir ve $\text{Fe}^{2+}:[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ oranı 1:1 ve 2:3 olacak şekilde iki farklı PBA sentezlenmiştir. Elde edilen PBA materyalleri sırasıyla Fe-PBA-11 ve Fe-PBA-23 olarak isimlendirilmiştir.

Çizelge 3.1. Fe-PBA-11 ve Fe-PBA-23 sentezinde kullanılan çözeltilerin içerikleri

	Fe-PBA-11		Fe-PBA-23	
Kimyasallar	Çözelti A	Çözelti B	Çözelti A	Çözelti B
$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.0150 mol	-	0.0150 mol	-
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	0.0150 mol	-	0.0225 mol
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0600 mol	0.0600 mol	0.0600 mol	0.0600 mol
NaCl	0.1500 mol	0.1500 mol	0.1500 mol	0.1500 mol

3.1.5. Mangan katkılı demir bazlı PBA sentezi

Literatürde kabul görmüş ve yapılan elektrokimyasal analizler sonucunda optimum kapasite sergilemiş olan Fe-PBA-23 sentez koşulları ve $\text{Fe}^{2+}:[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ oranı mangan katkılı demir bazlı PBA sentezinde de kullanılmıştır. Bu aşamada amaç $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ geçişinin $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ geçişinden daha yüksek standart indirgenme potansiyeline sahip oluşunu kullanarak katot malzemesinin çalışma potansiyelini arttırmaktır. Mn atomu katkısı sonucunda Fe-PBA-23 yapısındaki $\text{Fe}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}$ bağına benzer $\text{Mn}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}$ yapısı elde edilmesi planlanmıştır.

Toplam metal katyonu $(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+}):[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ oranı 2:3 olacak şekilde sabit tutulmuş ve $\text{Mn}^{2+}:\text{Fe}^{2+}$ oranı 1:3 olacak şekilde sentez prosedürü hazırlanmıştır. Sentez için Mn^{2+} kaynağı olarak $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kullanılmış ve SO_4^{2-} konsantrasyonunu tüm çalışmalarda sabit tutulmuştur. Mangan katkılı demir bazlı PBA sentezi için kullanılan çözeltilerin içerikleri Çizelge 3.2.’de verilmiştir ve bir önceki bölümde bahsedilen üretim

aşamaları takip edilmiştir. Elde edilen PBA materyali MnFe-13-PBA-23 olarak isimlendirilmiştir.

Çizelge 3.2. MnFe-13-PBA-23 sentezinde kullanılan çözeltiler ve içerikleri

Kimyasallar	MnFe-13-PBA-23	
	<i>Çözelti A</i>	<i>Çözelti B</i>
Na ₄ [Fe(CN) ₆].10H ₂ O	0.0150 mol	-
FeSO ₄ .7H ₂ O	-	0.0169 mol
MnSO ₄ .H ₂ O	-	0.0056 mol
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O	0.0600 mol	0.0600 mol
NaCl	0.1500 mol	0.1500 mol

3.1.6. Azot katkılı grafen/demir bazlı PBA nanokompozit sentezi

Literatürdeki PBA katotlarının çoğu kristal yapının hacimsel ve şekilsel değişimi sebebiyle aktif merkezleri şarj deşarj işlemleri esnasında bozunmakta ve düşük elektriksel iletkenlik sorunları ile karşılaşmaktadır. Bu sorunu çözmek amacıyla bu aşamada bir önceki çalışmalarımızdan elde edilen azot katkılı grafen (N-GN) kullanılmıştır (Sungur vd., 2023). Hem kristallenme noktası olması hem de temas direncini düşürmesi için Çözelti A içerisine kullanılan Na₄[Fe(CN)₆].10H₂O tuzunun kütlece %2.5'i olacak şekilde N-GN eklenmiştir.

Çizelge 3.3. Fe-PBA-23/N-GN sentezinde kullanılan çözeltiler ve içerikleri

Kimyasallar	Fe-PBA-23/N-GN	
	<i>Çözelti A</i>	<i>Çözelti B</i>
Na ₄ [Fe(CN) ₆].10H ₂ O	0.0150 mol	-
N-GN	0.1815 g	-
FeSO ₄ .7H ₂ O	-	0.0225 mol
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O	0.0600 mol	0.0600 mol
NaCl	0.1500 mol	0.1500 mol

Azot katkılı grafen/demir bazlı PBA nanokompozitinin sentezi için kullanılan çözeltilerin içerikleri Çizelge 3.3.'de verilmiştir. Bir önceki bölümde bahsedilen üretim aşamalarından farklı olarak sentez esnasında karıştırma hızı grafenin homojen dispersiyonunu sağlamak amacıyla 800 rpm yerine 1000 rpm'de gerçekleştirilmiş ve sentez sonrasında grafen ve PBA kristalleri arasında gerçekleşebilecek istenmeyen reaksiyonları engellemek amacıyla etüv sıcaklığı 120 °C yerine 100 °C olarak değiştirilmiştir. Elde edilen PBA katot aktif materyali Fe-PBA-23/N-GN olarak isimlendirilmiştir.

3.2. Yapısal Karakterizasyon

Çöktürme metodu ile üretilen PBA katot aktif malzemelerinin morfolojik yapısının incelenmesi “QUANTA 400F Field Emission SEM” marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir.

PBA kristal yapısında bulunan atomların bulundukları farklı kimyasal çevrelerin aydınlatılması “PHI 5000 VersaProbe” marka X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile tespit edilmiştir. XPS analizleri monokromatik Al K α x-ışını anodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Genel tarama belirli bölgede 3 tekrarlı olacak şekilde 200 eV geçiş enerjisi (pass energy) ve 20 ms bekleme süresinde (dwell time) 1 eV ölçüm sıklığında alınmıştır. Kısmi tarama belirli bölgede 5 tekrarlı olacak şekilde 100 eV geçiş enerjisi ve 100 ms bekleme süresinde 0.1 eV ölçüm sıklığında alınmıştır. Ölçüm sonuçlarında C1s pik bölgesine göre karbon düzeltmesi yapılmış ve ham verilerdeki bağlanma enerji değerlerine 2.0 eV eklenmiştir. Pik dekonvolüsyonlarında arkaplan düzeltmesi Shirley fonksiyonu ile gerçekleştirilmiş olup pik fonksiyonlarında Gaussian ve Lorentz dağılım fonksiyonlarının skaler toplamı olan pseudoVoigt fonksiyonu (3.2) kullanmıştır. Tüm XPS pik dekonvolüsyon hesaplamaları Python ile LMFit ve LMFitXPS paketleri kullanılarak yapılmıştır. PseudoVoigt fonksiyonundaki skaler toplamdaki dağılımı belirleyen “Oran” parametresi Na1s bölgesi ile belirlenmiş olup maksimum R² değerinin elde edildiği 0.30 değeri seçilmiştir. Atomik konsantrasyonların hesaplanmasında ham verilerden elde edilen alanlar ve elemente ait Bağlı Seçicilik Faktörleri (RSF) göz önünde bulundurulmuştur.

pseudoVoigt(Merkez, Alan, Genişlik, Oran)

$$= Oran \times \left[\frac{Alan}{Genişlik \times \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \times e^{-\frac{2 \times (x - Merkez)^2}{Genişlik^2}} \right] + (1 - Oran) \times \left[\frac{2 \times Alan}{\pi} \times \frac{Genişlik}{4 \times (x - Merkez)^2 + Genişlik^2} \right] \quad (3.2)$$

Örneklerin kristal yapıları “Panalytical Empyrean XRD” marka X-ışını difraksiyon (XRD) analizi ile tanımlanmıştır. Ölçüm esnasında Cu K α x-ışını anodu (1.5405980 Å) kullanılmıştır. Pik dekonvolüsyonlarında arkaplan düzeltmesi Shirley fonksiyonu ile gerçekleştirilmiş olup pik fonksiyonlarında Lorentz dağılım fonksiyonu (3.3) kullanılmıştır. Tüm XRD pik dekonvolüsyon hesaplamaları Python ile LMFit ve

LMFitXPS paketleri kullanılarak yapılmıştır. Kristal kafes düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve kristalin boyut (D) sırasıyla Bragg (3.4) ve Scherrer (3.5) denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Lorentz}(\text{Merkez}, \text{Alan}, \text{Genişlik}) = \frac{2 \times \text{Alan}}{\pi} \times \frac{\text{Genişlik}}{4 \times (x - \text{Merkez})^2 + \text{Genişlik}^2} \quad (3.3)$$

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.4)$$

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}, \quad K = \text{şekil faktörü}, \quad \beta = FWHM \quad (3.5)$$

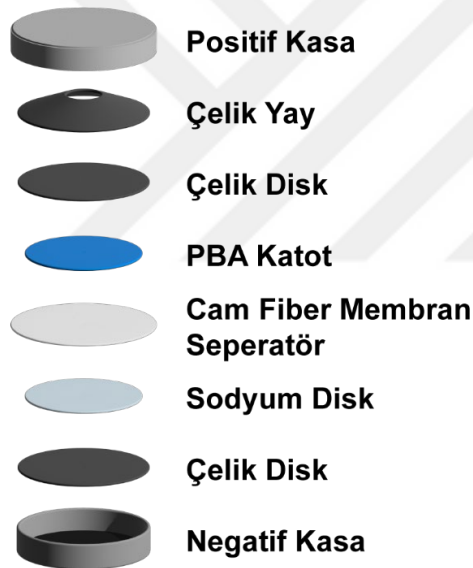
Örneklerin kimyasal formülünün tespiti için önem arz eden kristal suyun miktarı “TA TGA-SDT Q600” marka termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. TGA 10 °C.dk⁻¹ sıcaklık artışında, 100.0 mL.dk⁻¹ N₂ gazı akış hızında ve 2 ölçüm.s⁻¹ örneklem sıklığında gerçekleştirilmiştir. TGA sonucunda elde edilen kütle değerlerinin sıcaklığa karşı birincil dereceden türevi alınarak DTG eğrileri elde edilmiştir. Adsorbe ve zeolitik suyun hesabı için için sırasıyla 200 ve 280 °C’deki kütle değerleri baz alınmıştır.

3.3. PBA Katot Elektrotlarının Hazırlanması

Çalışma kapsamında sentezlenmiş olan Fe-PBA-11, Fe-PBA-23, MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN materyallerinin katot kaplamalarını oluşturmak amacıyla Doctor Blade yöntemi tercih edilmiştir. Tüm kaplamalarda ıslak film kalınlığı 0.5 mm ve kaplamanın yapılacağı yüzey alanı 4x10 cm (40 cm²) olarak sabit tutulmuştur. Kaplama için kullanılacak elektrokimyasal aktif çamurun bileşimi, %70 PBA numunesi, %20 iletkenlik arttırıcı karbon siyahı (CB) ve %10 bağlayıcı polivinilidendiflorür (PVdF) olarak belirlenmiş ve toplam kütle 200 mg (5 mg.cm⁻²) olacak şekilde hazırlanmıştır. Kaplama için kullanılan malzemeler hassas terazi yardımı ile ölçülmüş ve 30 dk boyunca agat havanda öğütülmüştür. Mekanik olarak öğütülen toz numuneler, sürülebilir homojen çamur hale gelmesi için 45 damla (≈ 1.5 mL) N-Metil-2-pirolidone (NMP) ile 15 dk boyunca agat havanda öğütülmüş ve karıştırılmıştır. 15 dk boyunca NMP 15’er damlalar halinde 3 sette eklenmiştir. Her numune için elde edilen PBA-CB-PVdF/NMP çamuru katotlarda akım toplayıcı olarak görev yapan alüminyum folyo üzerine kaplanmıştır. Doctor Blade yönteminden sonra kaplamalar etüv kuruluşuna gelene kadar yaklaşık 30 dk ısıtıcı üzerinde 70 °C sıcaklığında kurutulmuş ve ardından vakum etüvde 120 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca bekletilmiştir. Elde edilen kaplamalar oksijen ve nemden etkilenmemesi için Glove-box içinde muhafaza edilmiştir.

3.4. Na-PBA Yarı Hücrelerinin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Tüm elektrokimyasal testler, 0.75 cm yarıçapında kesilen PBA içerikli elektrotların çalışma elektrodu (WE) olarak kullanıldığı CR-2032 düğme tipi yarı hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Hücreler Şekil 3.2.'de verilen sıralamada oksijen ve nem içermeyen Ar atmosferli Glove-box içerisinde hazırlanmıştır. Yarı hücrelerde referans elektrot (RE) ve karşıt elektrot (CE) olarak dairesel kesilmiş metalik sodyum kullanılmıştır. Elektrolit ve seperatör olarak sırasıyla 100 μ L 1.0 M NaClO₄ tuzu içeren etilen karbonat (EC): dimetil karbonat (DMC) (1:1) ve cam fiber membran tercih edilmiştir. Şekil 3.2.'de şematize edildiği gibi CR-2032 yarı hücreleri birleştirilmiş ve 1000 psi basınç altında preslenmiştir. Elektrolitin homojen difüzyonunu sağlamak amacıyla yarı hücreler ölçüm alınmadan önce 2 gün boyunca bekletilmiştir. Yarı hücrelere uygulanacak akım yoğunluğunun belirlenmesi amacıyla her kaplamadan 0.75 cm yarıçapında örnekler kesilmiş ve hassas terazide tartılmıştır. Uygulanacak akım yoğunluğu kesilen örneklerdeki katot aktif madde (%70 PBA) miktarına göre belirlenmiştir. Bu çalışmada sentezlenmiş her bir PBA içerikli katot elektrottan 3 ayrı yarı hücre hazırlanmıştır.



Şekil 3.2. CR-2032 düğme tipi Na-PBA yarı hücre yapısının şematik gösterimi

Elektrokimyasal analizlerde yarı hücrelerin galvonastatik şarj/deşarj (GCD) yaşlandırma testlerinde Neware Marka Batarya Analizörü ve diğer analizlerde Ivium Vertex-One potansiyostat/galvanostat/EIS cihazı kullanılmıştır.

Çalışmadaki her numunenin reaksiyon voltajlarının belirlenmesi amacıyla 0.2 mV.s⁻¹ tarama hızında 2.000-4.000 V aralığında ve her tarama hızında 5 döngü dönüşümlü voltammogramları alınmıştır. Örneklerin farklı akım yoğunluklarındaki kapasite davranışlarının tespit etmek için 0.2-20 C (1 C = 170 mA.g⁻¹) akım yoğunluğunda 5'er döngü GCD analizi yapılmıştır. 0.2 C'de elde edilen gravimetrik kapasite verilerinin potansiyele göre birinci dereceden türevi alınarak dQ/dV metodu

gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler CV verileri ile karşılaştırmalı bir şekilde incelenmiştir. Uzun vade performans testi için GCD yaşlandırma analizi gerçekleştirilmiştir.

3.5. In Silico Analizler

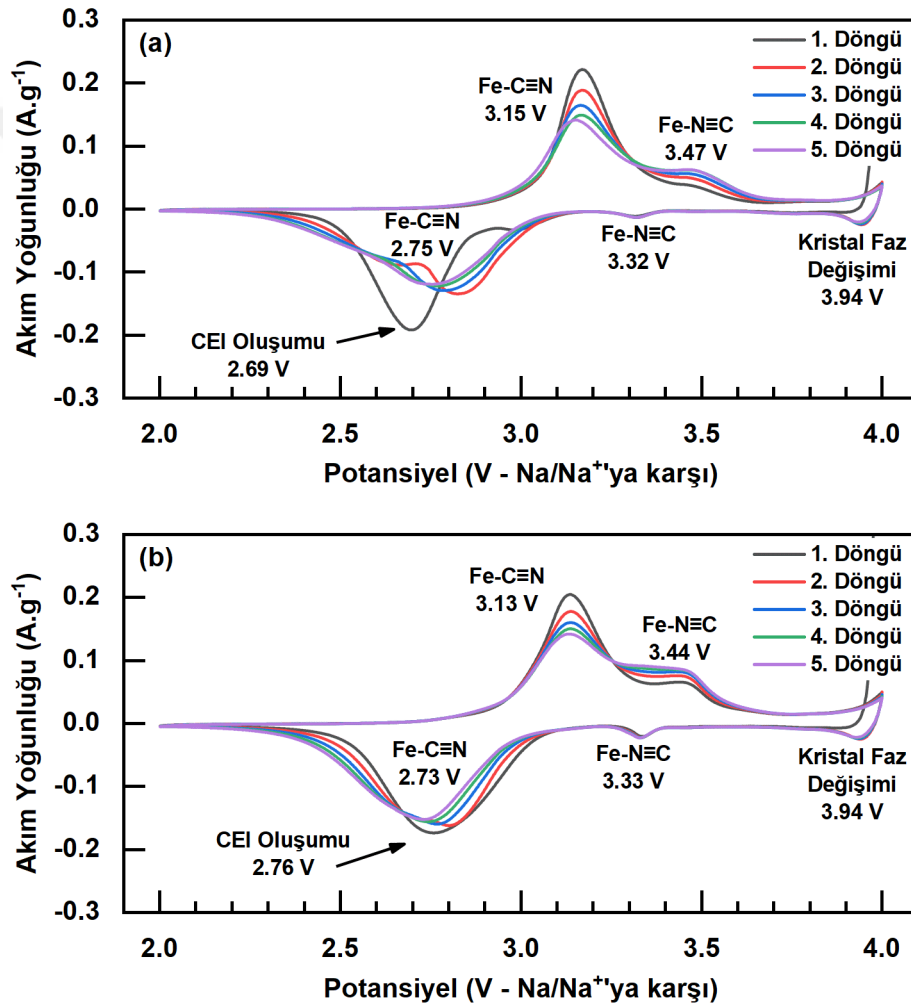
Fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonlara desteklemek amacıyla demir bazlı PBA yapısının yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) simülasyonları Quantum Espresso v7.0 paketi ile yapılmış ve alt yapı desteği olarak Ulusal Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezi'nin (UHeM) süperbilgisayar sistemleri 4014302022 kodlu proje desteğince kullanılmıştır (P Giannozzi vd., 2017; Paolo Giannozzi vd., 2009).

Model hazırlıkları ve çizimleri VESTA ile yapılmıştır (Momma ve Izumi, 2011). Her bir element için doğrusal olmayan çekirdek düzeltmesi ve skaler relativistik Projektörle Artırılmış Dalga (PAW) pseudopotansiyelleri seçilmiştir (Blöchl, 1994; Dal Corso, 2014). Tüm hesaplamalar için Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) yönteminin Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) değişim-korelasyonu uygulanmıştır (Perdew vd., 1996). Dalga fonksiyonu ve elektron kesme potansiyelleri sırasıyla 80 ve 800 Ry olarak alınmıştır. Değişken birim hücre optimizasyon (vc-relax) ile geometrik optimizasyon (relax) hesaplaması için 2x2x2 ve kendiliğinden tutarlı alan yöntemi (scf) simülasyonları için 4x4x4 Monkhorst-Pack k noktaları seçilmiştir. Spin polarizasyonu, nspin parametresi 2 olarak tanımlanarak dikkate alınmış ve PBA yapısındaki farklı spin kuvvetinde olan Fe atomları için Hubbard U düzeltmesi kullanılmıştır. Yüksek ve alçak spinli Fe atomları için sırasıyla 7.00 ve 3.00 eV Hubbard U parametresi seçilmiştir. Diğer tüm tanımlanmamış parametreler için varsayılan veya önerilen değerler kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Demir Bazlı PBA Sentezi ve Optimizasyon Çalışması

Sentez koşullarının optimizasyonu amacıyla yapılan ön çalışmalarda Fe-PBA-11 ve Fe-PBA-23 materyallerinin yarı hücrelerinde gerçekleştirilen elektrokimyasal analizler göz önünde bulundurulmuş ve tez çalışmasında üretilen diğer malzemelerin sentez koşulları belirlenmiştir. Fe-PBA-11 ve Fe-PBA-23 örnekleri için dönüşümlü voltammogramlar $0,2 \text{ mV.s}^{-1}$ tarama hızında elde edilmiş ve reaksiyon pikleri tanımlanmıştır (Şekil 4.1). Her iki malzemeden elde edilen yarı hücreler, literatüre uygun olarak karşılaştırılabilir potansiyellerde redoks çiftleri ve kristal faz değişimi pikleri sergilemiştir (Liu vd., 2015b).

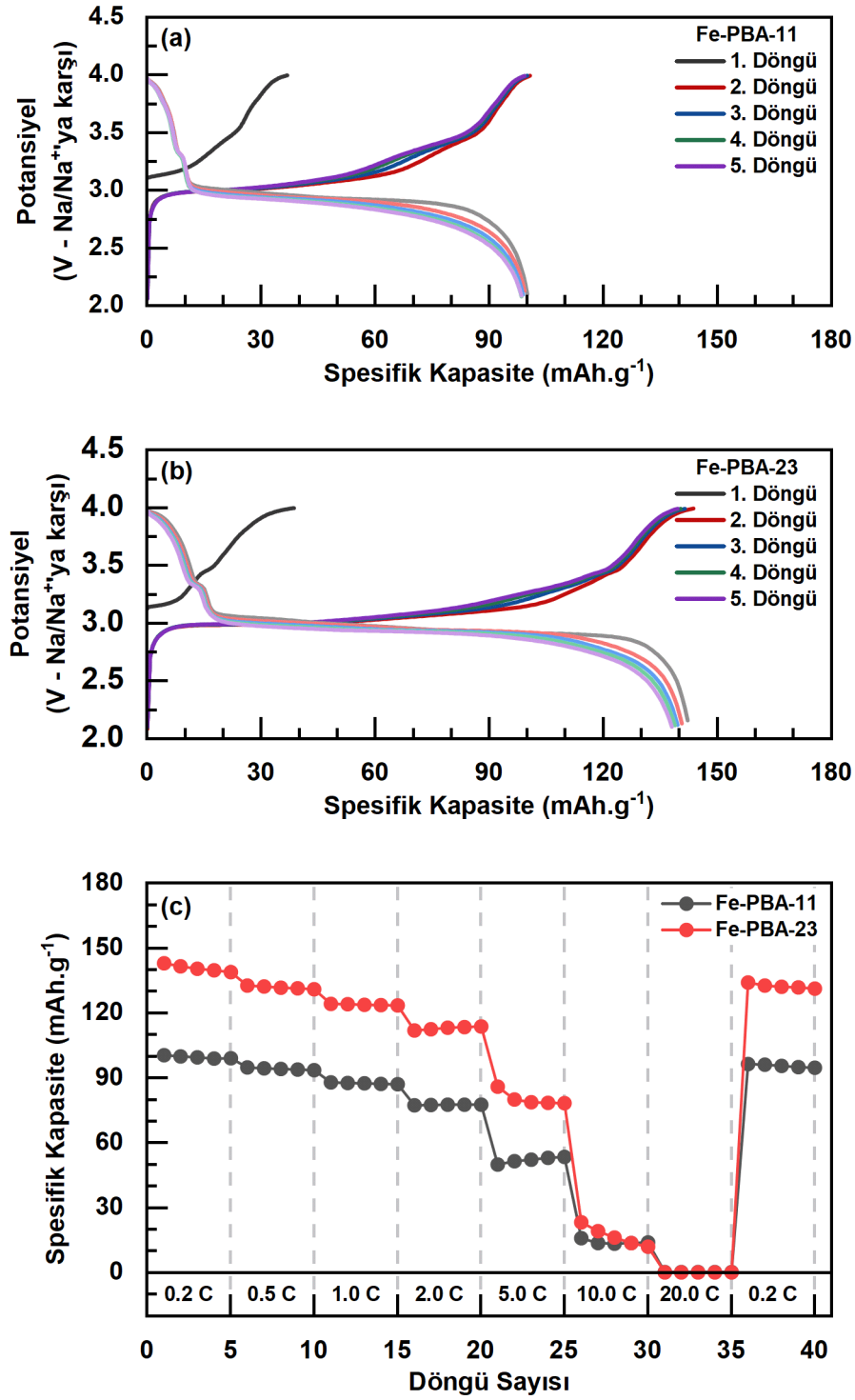


Şekil 4.1. Fe-PBA-11 (a) ve Fe-PBA-23 (b) örneklerinin 0.2 mV.s^{-1} tarama hızındaki ilk beş döngüye ait voltammogramları

Fe-PBA-11 ve Fe-PBA-23 katotları ilk döngülerinde sırasıyla 2.69 ve 2.76 V potansiyelinde CEI oluşumuna bağlı pikler gözlenmiştir. İlk döngüden sonrasında CEI oluşum piklerinin yerine Fe-C≡N yapısına ait redoks geçişleri gözlemlenmiştir. Bununla

birlikte, CEI oluşum piki ile $\text{Fe-C}\equiv\text{N}$ redoks geçişi arasındaki potansiyel farkları karşılaştırıldığında, Fe-PBA-11 yaklaşık 60 mV'luk potansiyel farkı gösterirken, Fe-PBA-23 yaklaşık 30 mV'luk fark sergilemiştir. Ayrıca Fe-PBA-23'te göreceli daha düşük akım yoğunluklu CEI oluşumu, bu katodun arzulanan bir şekilde daha ince CEI oluşturduğuna işaret etmektedir. Fe-PBA-11'deki nispeten yüksek potansiyel farkı, ideal olmayan sentez koşulları nedeniyle kristal yapı içindeki kusurlu bölgelerinin yeniden düzenlenmesine bağlanabilir. Dahası her iki malzemenin ikinci döngüsünde, 2.82 V potansiyelinde ortaya çıkan geçici pik, sonraki döngülerde 2.73-2.75 V bölgesine kaymıştır. Literatürle uyumlu olarak, Fe-PBA-11 ve Fe-PBA-23 numunelerinin sırasıyla 2.75/3.15 V ve 2.73/3.13 V potansiyelde üçüncü döngüden sonrasında göstermiş olduğu belirgin $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\equiv\text{N}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-C}\equiv\text{N}$ pikleri, iki farklı kristal yapısının benzer reaksiyon mekanizmaları üzerinden çalıştığını vurgulamaktadır. Bir diğer kayda değer redoks geçişi olan $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}\equiv\text{C}$ geçişi, Fe-PBA-11 ve Fe-PBA-23 için sırasıyla 3.32/3.47 V ve 3.33/3.44 V potansiyellerinde gözlenmiştir. Literatürde nispeten yüksek potansiyeldeki bu geçiş, yüksek sodyum oranına sahip Prusya Beyazı Na-iyon katot malzemelerinde daha net ve keskin gözükmemektedir (Lim ve Tan, 2021). Fe-PBA-23 örneğinde gözlemlenen $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}\equiv\text{C}$ geçişi nispeten düşük potansiyelde gerçekleşmesine rağmen daha belirgin bir omuz vermesi, bu malzemenin yüksek sodyum içerikli olduğuna ve sentez koşullarının optimum olduğuna işaret etmektedir. Ek olarak, her iki malzeme için de tüm döngülerde yaklaşık 3.94 V'da gözlemlenen kristal faz değişimi pikleri, literatürde teorik çalışmalarla belirtildiği gibi PBA katotlarında gözlemlenen metastabil 24d bölgesine ait Na interkalasyonu ile ilişkili potansiyel aralığı ile uyumludur (Liu vd., 2015b). İki yapıda nispeten yakın potansiyellerde metastabil faza ve redoks geçişlerine ait piklerin gözlemlenmesi elektrokimyasal açıdan iki malzemenin de benzer özelliklere sahip olduğunu göstermesine rağmen Fe-PBA-23 örneğindeki CEI/ $\text{Fe-C}\equiv\text{N}$ pikleri arasındaki nispeten küçük potansiyel farkın ve belirgin $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}\equiv\text{C}$ geçişinin gözlenmesi Fe-PBA-23 sentez koşullarının kıyasla optimum olduğunu göstermektedir. CV analizlerine ek olarak iki malzemenin elektroaktif özelliklerinin daha detaylı değerlendirilmesi amacıyla değişken akım yoğunluklarında GCD analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizlerden elde edilen gravimetrik kapasite değerleri ve 0.2 C akım yoğunluğundaki ilk 5 döngünün şarjdeşarj eğrileri Şekil 4.2'de verilmiştir.

0.2 C akım yoğunluğundaki ilk 5 döngüleri incelendiğinde, hem Fe-PBA-11 hem de Fe-PBA-23 materyalleri redoks aktivitelerini yansıtan tipik iki platoya sahip şarjdeşarj profilleri sergilemiştir (Şekil 4.2.a ve b). Her iki numune için de 2.8-3.0 ve 3.3-3.4 V potansiyel aralıklarında gözlemlenen platolar, voltamogramlarda tanımlanan redoks geçişlerine karşılık gelmektedir (Şekil 4.1). Öte yandan Fe-PBA-23 örneğinde gözlemlenen 3.3-3.4 V arasındaki platonun daha geniş gelmesi, aynı malzemenin voltamogramındaki daha belirgin gözükken $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}\equiv\text{C}$ geçişi ile uyum göstermiştir. İki malzemenin şarjdeşarj eğrileri ve voltamogramları karşılaştırıldığında, ilk iki döngü sırasında CEI oluşumu ve kristal yapının yeniden düzenlenmesinin sonraki döngülerde kararlı bir yapıyla sonuçlandığı ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.2. Fe-PBA-11 (a) ve Fe-PBA-23 (b) katotlarının 0.2 C akım yoğunluğundaki ilk 5 döngüsünün şarj deşarj eğrileri ve değişken akım yoğunluklarındaki gravimetrik kapasiteleri (c)

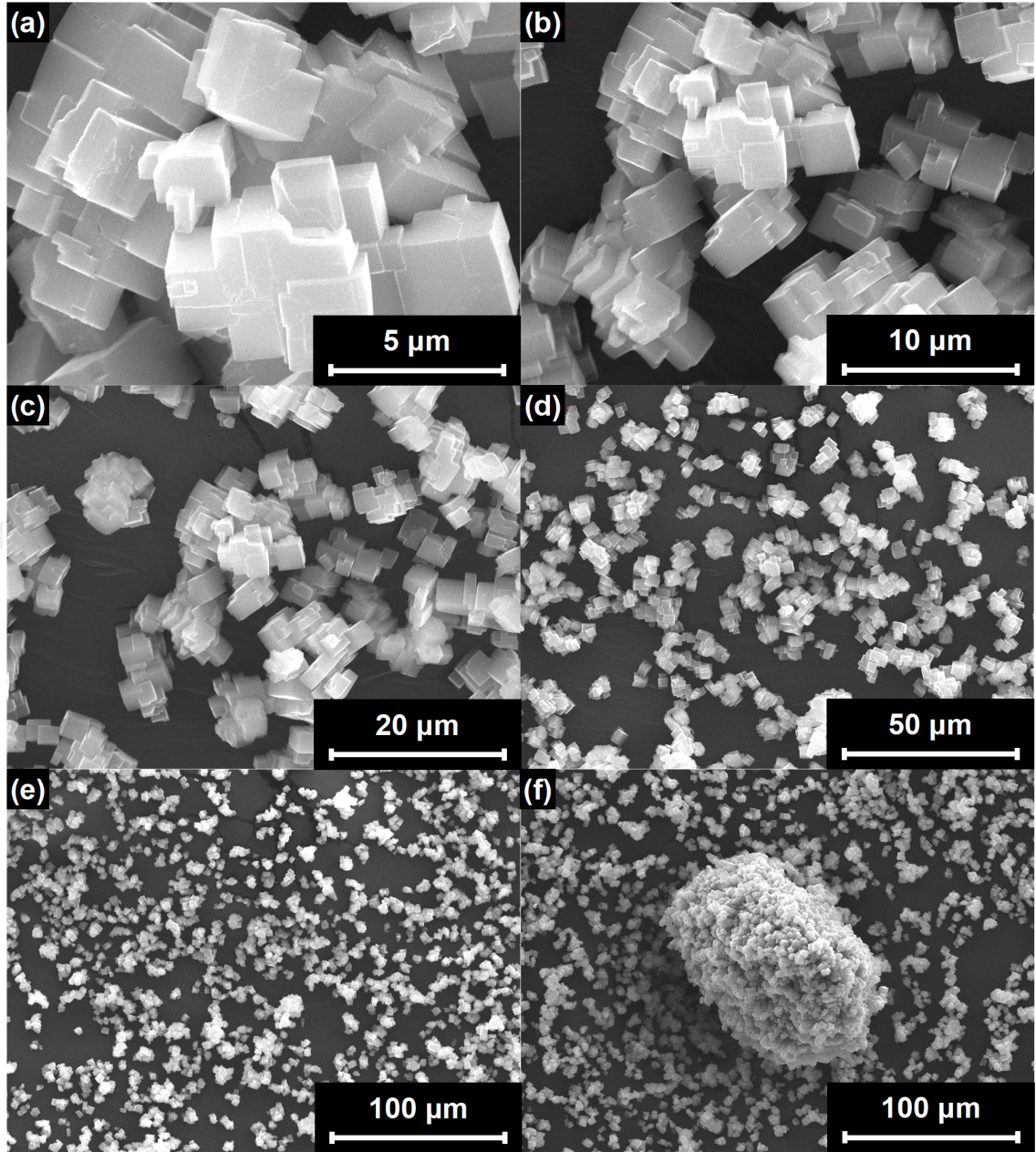
Fe-PBA-11 ve Fe-PBA-23 malzemelerinin başlangıç kapasiteleri sırasıyla 100.48 ve 143.07 mAh.g⁻¹ olarak hesaplanmış ve 5. döngülerinde düşük bir kayıp ile sırasıyla

99.17 ve 138.96 mAh.g⁻¹ olarak bulunmuştur. Gözlemlenen bu minimal düzeydeki kapasite kaybı ilk iki döngüde gerçekleşen CEI oluşumu ve kristal yapı düzenlenmesinin önemli ölçüde kapasite kaybına sebep olmadığını göstermiştir. Her iki örneğin de farklı akım yoğunluklarındaki kapasiteleri incelendiğinde, 5.0 C akım yoğunluğuna kadar iki malzeme benzer azalışta kapasite profilleri sergilemesi ve 10.0 C ve 20.0 C akım yoğunluklarında kapasitelerinde önemli ölçüde düşüş yaşamaları, voltamogramlarda da gözlemlendiği gibi aktif olan kristal yapıların elektrokimyasal ve morfolojik olarak benzer özelliklere sahip olduğunu ispatlamıştır. 40. döngüde Fe-PBA-11 ve Fe-PBA-23 sırasıyla 94.77 ve 131.30 mAh.g⁻¹ kapasite sergilemeleri iki kristal yapının kısa süreli yüksek akım yoğunluklarından sonrasında kapasitelerini yaklaşık %95 oranında koruyabildiklerini göstermiştir. Değişen akım yoğunluklarında, Fe-PBA-23 materyalinin Fe-PBA-11'den daha yüksek kapasite değeri sergilemesi ve stabil voltamogram eğrileri göstermesi Fe-PBA-23 sentez koşullarının optimuma daha yakın olduğu hipotezini kanıtlamıştır. Bu nedenle tez çalışmasındaki diğer PBA örneklerinin sentezlenmesinde Fe-PBA-23 numunesinin sentez koşulları tercih edilmiştir.

4.2. Fe-PBA-23 Örneğinin Fiziksel Karakterizasyonu

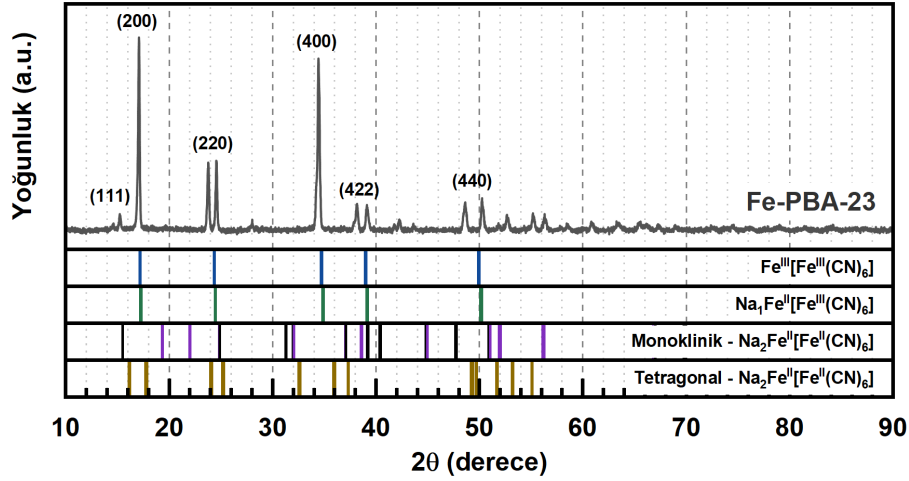
Elektrokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilen ön çalışmaların sonucunda optimum olarak kabul edilen Fe-PBA-23 materyalinin fiziksel karakterizasyonunu içeren analizler yapılmıştır. Bu analizler; SEM-EDS, XRD, XPS ve TGA olup, sonuçların aydınlatılmasına yardımcı olması için ek olarak in silico destekli DFT çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fe-PBA-23 numunesinin morfolojisi ve partikül boyutu dağılımı, Şekil 4.3'te gösterildiği üzere SEM analizi ile belirlenmiştir. SEM görüntüleri, numunenin yapısal özelliklerinin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını sağlamak amacıyla çeşitli büyütme oranlarında elde edilmiştir.

Şekil 4.3a'ya göre 20k büyütmede, kısmen pürüzsüz yüzeye ve keskin kenarlara sahip kübik yapılar gözlemlenmiştir. Partikül boyutları incelendiğinde, nano boyutta düzgün birim kristallerin aksine, 2-6 µm boyutlarında yüzeyinde çeşitli çekirdeklenme noktaları ile farklı yönelimlere sahip birim kristallerin olduğu belirlenmiştir. Shen (2018) ve ekibinin gerçekleştirdiği literatür araştırmasında belirtildiği gibi, sodyum sitrat molekülleri, Fe²⁺ iyonları ile stabil şelat yapıları oluşturmuş ve çöktürme esnasında reaksiyon kinetiğini yavaşlatarak, aglomere olmuş nanoparçacıklar yerine nispeten düzgün mikro parçacıkların oluşmasını sağlamıştır. Şekil 4.3c'ye göre 5k büyütmede daha geniş bir açıdan alınan görüntülerde ~10 µm boyutunda aglomere olmuş parçacıklar gözlemlenmiştir. 1k büyütme incelenildiğinde, Şekil 4.3e'de homojen partikül dağılımı gözlemlenirken Şekil 4.3f'de 136 µm boyutunda kümelenme tespit edilmiştir. SEM görüntüleri sonucunda, Fe-PBA-23 örneğinin çoğunlukla 10 µm boyutunda parçacıklardan oluştuğu ve 2-140 µm arasında değişen düzgün kübik yapılardan meydana geldiği belirlenmiştir.

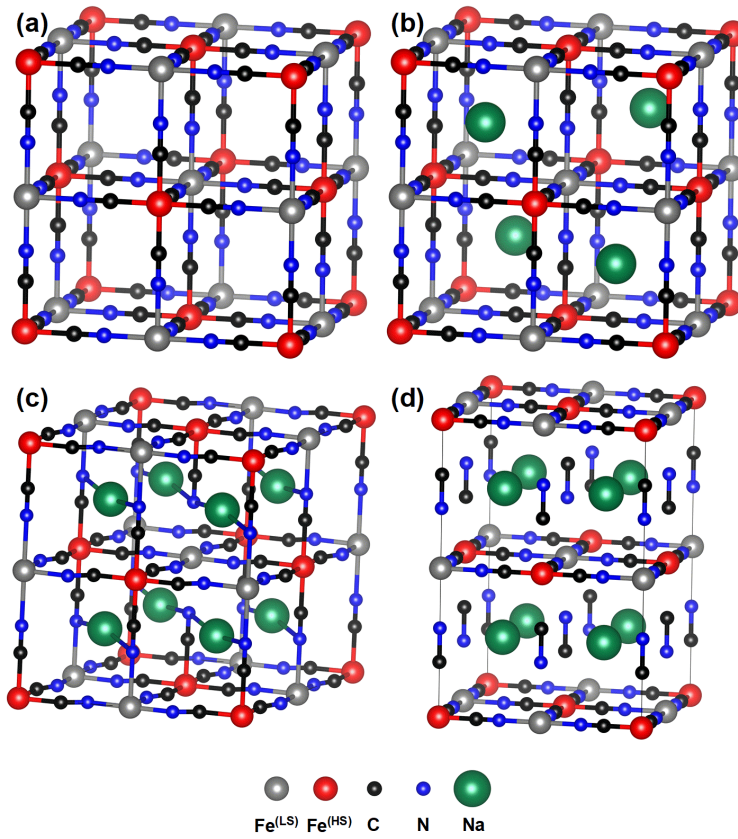


Şekil 4.3. Fe-PBA-23 örneğinin 20k (a), 10k (b), 5k (c), 2k (d) ve 1k (e, f) büyütmelerdeki SEM görüntüleri

Literatürde yüksek kristaliniteye sahip yapıların, Fe-PBA-23 örneğinde olduğu gibi, teorik kapasiteye yakın sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir (Yan vd., 2020). Yüksek kristalinite, aynı zamanda düşük miktarda kristal su ve minimum kusurlu yapılar ile ilişkilendirilmiştir, bu da materyalin elektrokimyasal performansını olumlu yönde etkilemektedir. SEM görüntülerinin ışığında, Fe-PBA-23 numunesinin kristalografik özelliklerinin daha ayrıntılı bir şekilde incelenmesi amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4.4’de, Fe-PBA-23 numunesine ait XRD sonuçları ve DFT modelleri yardımıyla elde edilen teorik kırınım desen simülasyonları sunulmaktadır.



Şekil 4.4. Fe-PBA-23 örneğinin XRD kırınım deseni ve Quantum Espresso ve VESTA simüle edilmiş PBA yapılarının edilmiş toz kırınım desenleri



Şekil 4.5. Quantum Espresso simülasyonlarından elde edilen Berlin Yeşili ($\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$) (a), Prusya Mavisi ($\text{Na}_1\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$) (b) ve monoklinik Prusya Beyazı ($\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$) (c) modelleri ve olası Jahn-Teller bozunumuna uğramış $\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ modeli (d)

Şekil 4.4’de verilmiş olan XRD kırınım desenleri incelendiğinde, Fe-PBA-23 numunesinin yüksek kristaliniteye sahip olduğu ve DFT simülasyonları elde edilen Berlin Yeşili ($\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$), Prusya Mavisi ($\text{Na}_1\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$) ve Prusya Beyazı ($\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$) modelleri ile büyük ölçüde örtüştüğü görülmektedir. 24, 38.6 ve 49.5°’deki yarılmaların Miller indisleri göz önüne alındığında demir merkezlerinin Jahn-Teller bozunumuna uğraması sonucu meydana gelebileceği düşünülmüştür. Simüle edilmiş kristal yapıların Quantum Espresso ile optimize edilmiş modelleri Şekil 4.5 verilmiştir. XRD kırınım desenleri Bragg eşitliği ve Scherrer denklemleri ile hesaplanan kristal kafes düzlemleri arası uzaklık (d), kristal birim hücre parametreleri ve kristalinite (D) verileri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

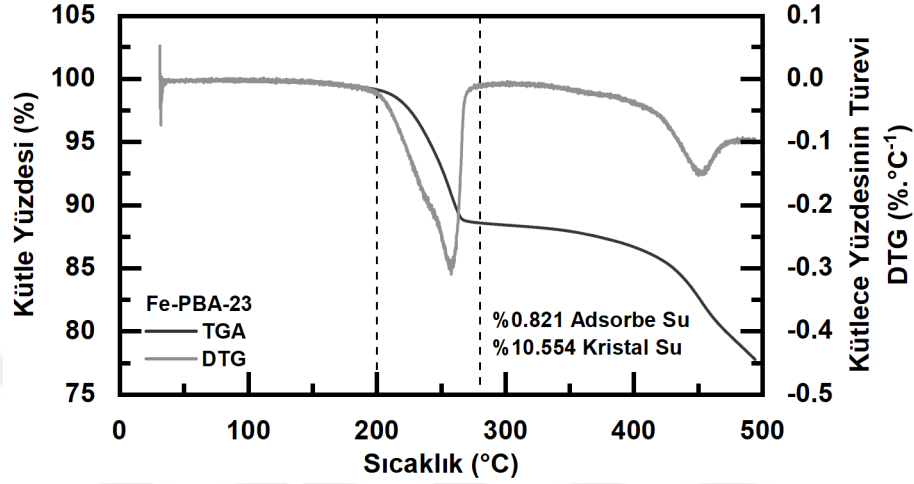
Çizelge 4.1. Fe-PBA-23 örneğinin XRD kırınım deseni pikleri, kristal birim uzunluğu ve kristalinite sabiti

Açı	Miller İndisi	FWHM	Kafes Düzlemleri Arası Uzaklık (d) (Å)	Kristalin Boyut (D) (nm)	Kristal Birim Hücre Boyutu (Å)
17.047	200	0.148	2.628	56.64	10.510
23.751	220	0.146	1.913	57.36	-
24.541	220	0.203	1.855	41.91	-

Fe-PBA-23 yapısının kristal yapısını tanımlayan Çizelge 4.1’deki sayısal veriler incelendiğinde Fe-PBA-23 yapısının ~55 (56.64/1.051) kristal birim hücrenden oluşan düzgün yapılardan olduğu görülmektedir. Aynı zamanda (220) Miller indisine sahip XRD piklerinin kristalin boyutu incelendiğinde yapının Jahn-Teller etkisi yüzünden bozunduğuna işaret etmektedir. Yüksek sodyum içerikli PBA yapılarında gözlemlenen kübik yapının deformasyonuna işaret eden bu bozunma Fe-PBA-23 malzemesinin kristal yapı kusurlarının minimum olduğunu düşündürmektedir. XRD analizinden elde edilen bu sonuçlar, SEM analizlerinden elde edilen bulgularla desteklenmekte olup, Fe-PBA-23 numunesinin yapısal olarak iyi organize olmuş düzgün kübik yapılar içerdiğini doğrulamaktadır. Düzgün kristalin yapı gösteren Fe-PBA-23 örneğinin kristal su miktarının analizi için TGA ölçümü gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.6).

TGA ve DTG analizleri sonucunda, 200°C sıcaklığa kadar gözlemlenen kütle kaybının yüzeye adsorbe olan suyun buharlaşmasına atfedildiği ve bu sıcaklık bölgesinde %0.821 oranında bir kütle kaybı tespit edildiği belirlenmiştir. İkinci önemli kütle kaybının, yaklaşık 200-300°C sıcaklık aralığında geliştiği ve bu kaybın kristal yapıdan ayrılan su moleküllerine atfedildiği saptanmıştır. Bu bölgede %10.554 oranında kütle kaybı gözlemlenmiştir. 300°C’ye kadar olan sıcaklıklarda belirgin kütle kayıplarının meydana geldiği, 300°C’den sonra ise kütle kaybının azalmakla birlikte devam ettiği gözlemlenmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde, PBA materyallerinin 300°C sıcaklıktan sonra kristal yapısının bozunmaya başladığı ve siyanür gazı çıkışının

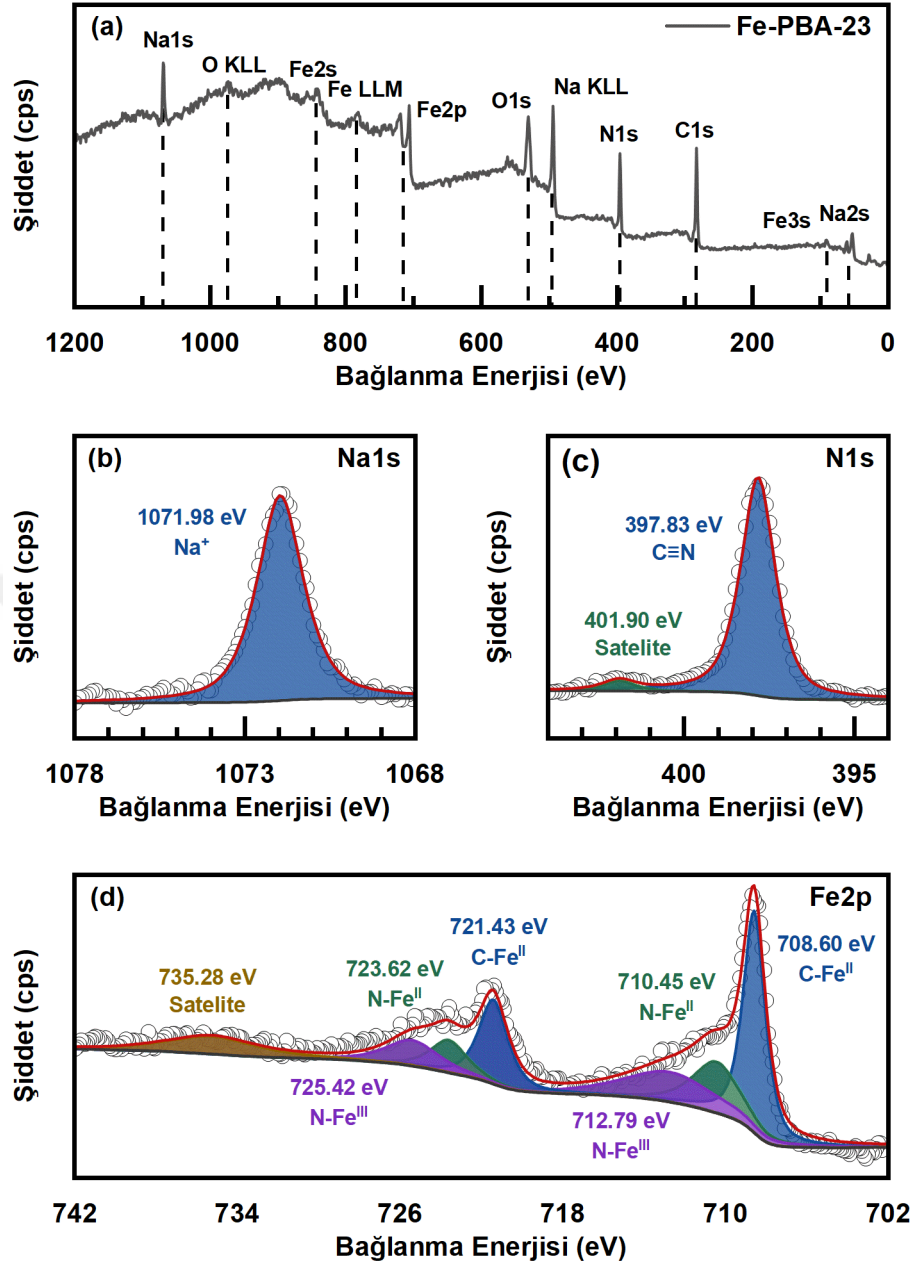
gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu sebeple, 450°C sıcaklıktaki DTG piki siyanür gaz çıkışına atfedilmiş olup su kaybı olarak hesaba katılmamıştır. TGA/DTG sonuçlarına ek olarak DTA analizi gerçekleştirilmiş ve Şekil 7.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.6. Fe-PBA-23 örneğinin TG ve DTG eğrileri

Benzer çalışmalardan elde edilen PBA örnekleri incelendiğinde, düzgün kristalin yapıya sahip yüksek performans gösteren malzemelerin yaklaşık %15 oranında su içerdiği ve kapasitelerinin 120 mAh.g⁻¹'e yaklaştığı dikkat çekmiştir (Yan vd., 2020). Sonuçlar doğrultusunda, SEM analizlerindeki yapısal gözlemler ile TGA/DTG analizlerindeki su kaybı verilerinin uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, malzemenin homojen ve düzenli bir kristal yapıya sahip olduğuna işaret etmektedir. SEM ve XRD analizleri ile uyumlu olarak, Fe-PBA-23'ün yüksek kristaliniteye ve düşük miktarda kristal defektlere sahip olduğu doğrulanmıştır. Fe-PBA-23 materyalinin elementel kompozisyonunun belirlenmesi ve kristal yapısının formülasyonun aydınlatılması amacıyla genel ve kısmi taramalı XPS analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7 ve Şekil 7.2).

Fe-PBA-23 malzemesinin genel XPS spektrumu incelendiğinde belirgin olarak C, N, O, Na ve Fe elementlerine bağlı pik bölgeleri tespit edilmiştir. Genel taramada (Şekil 4.7.a) gözüken Na1s, Fe2p, C1s, N1s ve O1s pikleri baz alınarak Fe-PBA-23 numunesinin atomik kompozisyonu belirlenmiştir (Çizelge 4.2). XPS ölçümlerinin karbon bant üzerinde alınmasından kaynaklı yüksek C ve O oranı elde edilmiş ve bu sebeple C ve O elementlerinin kısmi taramasında detaylı pik analizleri gerçekleştirilememiştir (Şekil 7.2).



Şekil 4.7. Fe-PBA-23 numunesinin genel tarama (a), Na 1s (b), N 1s (c) ve Fe 2p (d) XPS spektrumları ve pik dekonvolüsyonları

Optimum PBA kristal yapısının formülasyonu (Eşitlik 3.1) göz önüne alındığında, Na/Fe ve N/Fe oranları sırasıyla 1.000 (2/2) ve 3.000 (6/2) olarak hesaplanmıştır. Fe-PBA-23 numunesinde Na/Fe ve Fe/N oranları sırasıyla 0.640 ve 3.013 olarak belirlenmiştir. 0.640 Na/Fe oranı, sentezlenen malzemenin sodyumca zengin olduğunu ve teorik olarak 170 mAh.g⁻¹ olan kapasitenin yaklaşık 110.00 mAh.g⁻¹ olarak kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Ayrıca, SEM analizlerinde saptanan kristal yapı göz önüne alındığında belirlenen 3.013 Fe/N oranı, kristal yapıdaki [Fe^{II}(CN)₆] defekt

yapılarının neredeyse bulunmadığını ve malzemenin yüksek kristaliniteye sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

Çizelge 4.2. Fe-PBA-23 örneğine ait XPS spektrumlarından elde edilen elementel bağlı kompozisyonu

Numune	Na (% at.)	Fe (% at.)	Mn (% at.)	O (% at.)	N (% at.)	C (% at.)
Fe-PBA-23	4.81	7.52	-	20.08	22.66	44.94

Fe-PBA-23 numunesinde saptanan Na1s, Fe2p ve N1s bölgeleri için ayrı ayrı Shirley fonksiyonu ile taban çizgisi alınmış ve pseudoVoigt fonksiyonu ile pik dekonvolüsyonu yapılmıştır (Şekil 4.7.b, c ve d). Na1s bölgesinde Na⁺ iyonuna (1071.98 eV) ait tek bir pik ve N1s bölgesinde C≡N (397.83 eV) ile uydu (satellite - 401.90 eV) pikleri gözlenmiştir. Fe2p bölgesi analiz edildiğinde, karbon veya azot ucundan bağlanmasına ve yüküne bağlı olarak üç farklı pik gözlenmiştir. Bu pikler literatürle uyumlu olarak N≡C-Fe^{II} (708.60 ve 721.43 eV), C≡N-Fe^{II} (710.45 ve 723.62 eV) ve C≡N-Fe^{III} (712.79 ve 725.42 eV) olarak etiketlenmiştir. Fe2p bölgesinde 735.28 eV bağlanma enerjisinde geniş bir pik gözlenmiş olup, literatürde bilindik olası bir bağlanma türüne ait olmadığı için uydu olarak isimlendirilmiştir. Fe2p bölgesindeki pik alanları incelendiğinde, Fe^{II}:Fe^{III} oranı 0.73:0.27 olarak hesaplanmış olup, PBA yapısının formülü göz önüne alındığında bu oran yaklaşık olarak 0.73 Na/Fe oranına tekabül etmektedir.

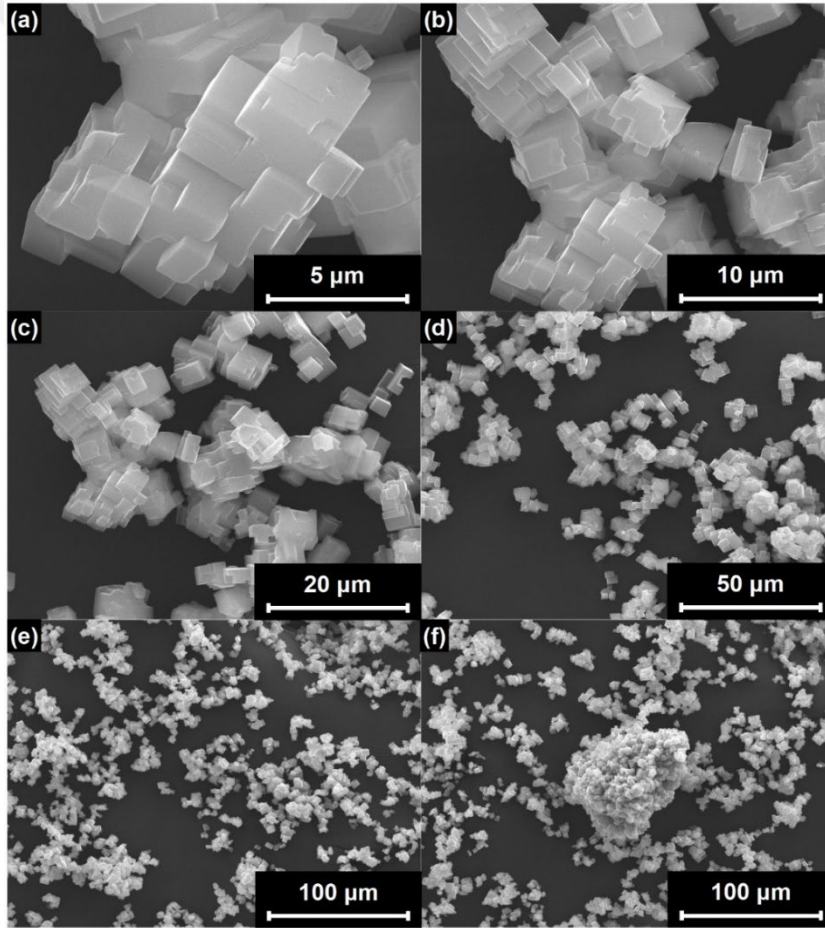
Optimizasyon çalışmalarındaki temel elektrokimyasal analizler ve fizikokimyasal karakterizasyonlar göz önüne alındığında, Fe-PBA-23 yapısının yüksek kapasite, yüksek kristalinite ve düşük kristal su miktarı ile SIB sistemlerinde kullanılmaya aday performans gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar, daha önceki SEM, XRD ve TGA analizleri ile desteklenmektedir (Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.6).

4.3. MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN Örneklerinin Fiziksel Karakterizasyonu

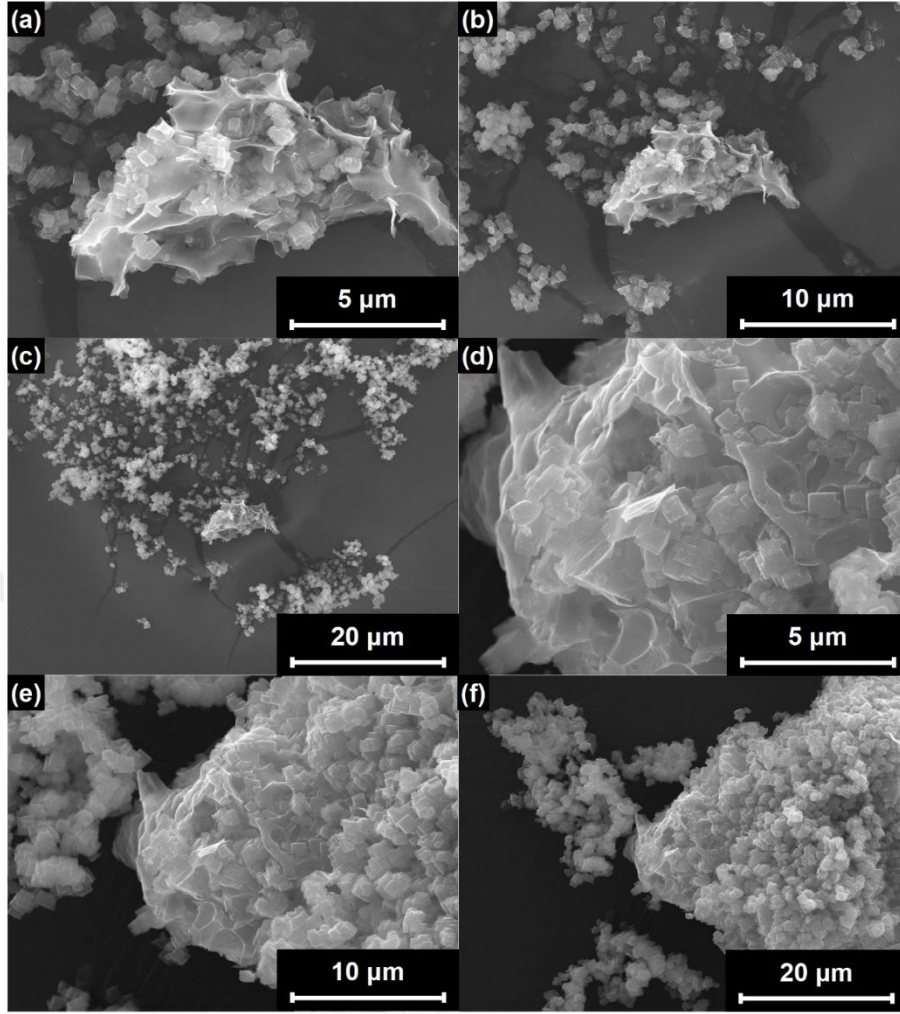
Katkılama ve karbon kompozit üretiminin PBA morfolojisine etkisini araştırmak amacıyla MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN örneklerinin SEM görüntüleri alınmıştır. MnFe-13-PBA-23 örneğinin 20k büyütmedeki SEM görüntüleri (Şekil 4.8.a) incelendiğinde Fe-PBA-23 kristal yapısına benzer fakat daha aşınmış kenarlara sahip olan kübik mikroyapılar gözlenmiştir. Partikül dağılımı incelendiğinde (Şekil 4.8.b, c ve d) Fe-PBA-23 örneğinden farklı olarak nispeten küçük birim kristallere sahip yapılar görülmüştür. Bunun öncelikli sebebi olarak Mn²⁺ ve Fe²⁺ iyonlarının sitrat komplekslerinin farklı oluşum enerjisine sahip oluşu ve çöktürme reaksiyonu esnasında yarışmalı kinetiğe sahip olduğu ön görülmektedir. Sentez süresinin literatüre kıyasla nispeten kısa olması (3 saat – 12 saat), yarışmalı kinetik sebebiyle deforme olmuş kristal yapılarının oluşumunu tetiklediği düşünülmektedir (Dong vd., 2023). Şekil 4.8.f'de

gözlenen aglomere parçanın boyutunun nispeten Fe-PBA-23 numunesinden küçük oluşu sentez esnasında çekirdeklenme hızının büyüme hızına oranla yüksek olmasına bağlı olduğu hipotezini desteklemektedir.

Fe-PBA-23/N-GN yapısı incelendiğinde kübik kristal yapılardan farklı olarak buruşuk yaprak yapısına sahip grafen plakaları üzerinde oluşmuş kristaller gözlenmiştir (Şekil 4.9). Ayrıca, diğer yapılardan farklı olarak grafen katkısı sebebiyle çekirdeklenme reaksiyonunun baskın geldiği nispeten daha küçük kristal boyuta sahip mikro parçacıkların sentezlendiği Şekil 4.9.a ve d’de gözlenmiştir. Elde edilen parçacıkların Fe-PBA-23 örneğine benzer bir şekilde keskin kenarlara sahip olduğu görülmüştür. Öte yandan sentez esnasında aglomere grafen tabakalarının olması ve heterojen dağılım sebebiyle N-GN yüzeyine tutunamamış Fe-PBA-23 kristal yapılarının varlığı Şekil 4.9.b ve c’de görülmektedir. Her numunede eser miktarda gözüken aglomere yapılar Fe-PBA-23/N-GN sentezinde de görülmüştür. MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN örneklerinin detaylı kristal yapı analizleri için XRD desenleri elde edilmiştir (Şekil 4.10).

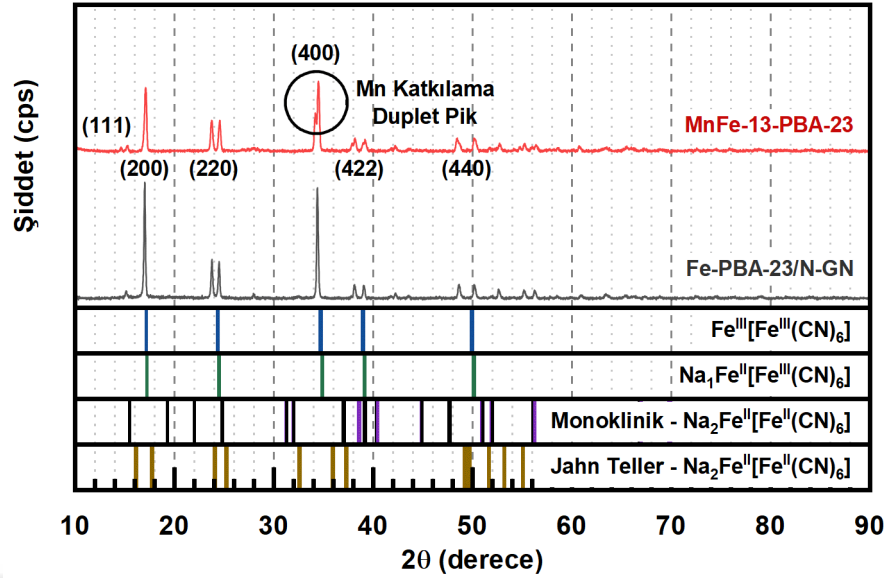


Şekil 4.8. MnFe-13-PBA-23 örneğinin 20k (a), 10k (b), 5k (c), 2k (d) ve 1k (e, f) büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 4.9. Fe-PBA-23/N-GN örneğinin 20k (a, d), 10k (b, e) ve 5k (c, d) büyütmedeki SEM görüntüleri

Şekil 4.10’de verilen MnFe-13-PBA-23 XRD spektrumu incelendiğinde Fe-PBA-23 kırınım desenleri ile uyumlu (Şekil 4.4) toz kırınım deseni elde edilmiştir. Fe-PBA-23 örneğinden farklı olarak MnFe-13-PBA-23 34.44°’de (400) Dong (2023) ve ekibinin yaptıkları çalışma ile uyumlu olarak Mn katkılamanın sonucu yarılma gözlenmiştir. Fe-PBA-23 materyalinin (Şekil 4.4) XRD spektrumuyla uyumlu olarak, MnFe-13-PBA-23 yapısı DFT simülasyonları sonucunda elde edilen Berlin Yeşili ($\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$), Prusya Mavisi ($\text{Na}_1\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$) ve Prusya Beyazı ($\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$) modelleri ile büyük ölçüde örtüştüğü görülmektedir. XRD kırınım desenleri Bragg eşitliği ve Scherrer denklemleri ile hesaplanan kristal kafes düzlemleri arası uzaklık (d), kristal birim hücre parametreleri ve kristalinite (D) verileri Çizelge 4.3 ’de verilmiştir.



Şekil 4.10. MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN örneğinin XRD deseni ve Quantum Espresso ve VESTA simülasyonu ile elde edilmiş PBA yapılarının toz kırınım desenleri

Çizelge 4.3. MnFe-13-PBA-23 örneğinin XRD kırınım deseni pikleri, kristal birim uzunluğu ve kristalinite sabiti.

Açı	Miller İndisi	FWHM	Kafes Düzlemleri Arası Uzaklık (d) (Å)	Kristalin Boyut (D) (nm)	Kristal Birim Hücre Boyutu (Å)
17.091	200	0.210	2.618	39.94	10.473
23.741	220	0.212	1.912	39.98	-
24.544	220	0.200	1.854	42.44	-

Mn-13-PBA-23 örneğine ait kristal birim hücre boyutu, Fe-PBA-23 örneği ile karşılaştırıldığında nispeten küçük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni Mn^{2+} merkezlerinin Fe^{2+} atomuna göre daha küçük iyonik çapa sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fe-PBA-23 ve MnFe-13-PBA-23 örneklerinin kırınım desenleri büyük ölçüde örtüşmesine rağmen sayısal değerler incelendiğinde, MnFe-13-PBA-23 örneğinin Fe-PBA-23 yapısına kıyasla daha düşük kristalin boyuta sahip olduğu ve bu sebeple daha yüksek amorf karakter gösterdiği belirlenmiştir. Çizelge 4.3'deki sayısal değerler ışığında SEM görüntülerinde gözlemlenen aşınmış kenar ve amorf kristal yapıları XRD ölçümleri tarafından da desteklenmiştir.

Fe-PBA-23/N-GN yapısına ait XRD spektrumu incelendiğinde Fe-PBA-23 kırınım desenleri ile uyumlu (Şekil 4.4) toz kırınım deseni elde edilmiş ve N-GN yapısına

ait pikler gözlenmemiştir. Reaksiyon ortamına başlangıçta eklenen N-GN miktarının düşük olması (%2.5) ve PBA kristallerinin N-GN yüzeyinde oluşması total XRD spektrumunda N-GN malzemesine ait piklerin gözlenememesine neden olmuştur. Fe-PBA-23 materyalinin (Şekil 4.4) XRD spektrumuyla uyumlu olarak, Fe-PBA-23/N-GN yapısı DFT simülasyonları sonucunda elde edilen yapının Berlin Yeşili ($\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$), Prusya Mavisi ($\text{Na}_1\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$) ve Prusya Beyazı ($\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$) modelleri ile büyük ölçüde örtüştüğü görülmektedir. XRD kırınım desenleri Bragg eşitliği ve Scherrer denklemleri ile hesaplanan kristal kafes düzlemleri arası uzaklık (d), kristal birim hücre parametreleri ve kristalinite (D) verileri Çizelge 4.4’de verilmiştir.

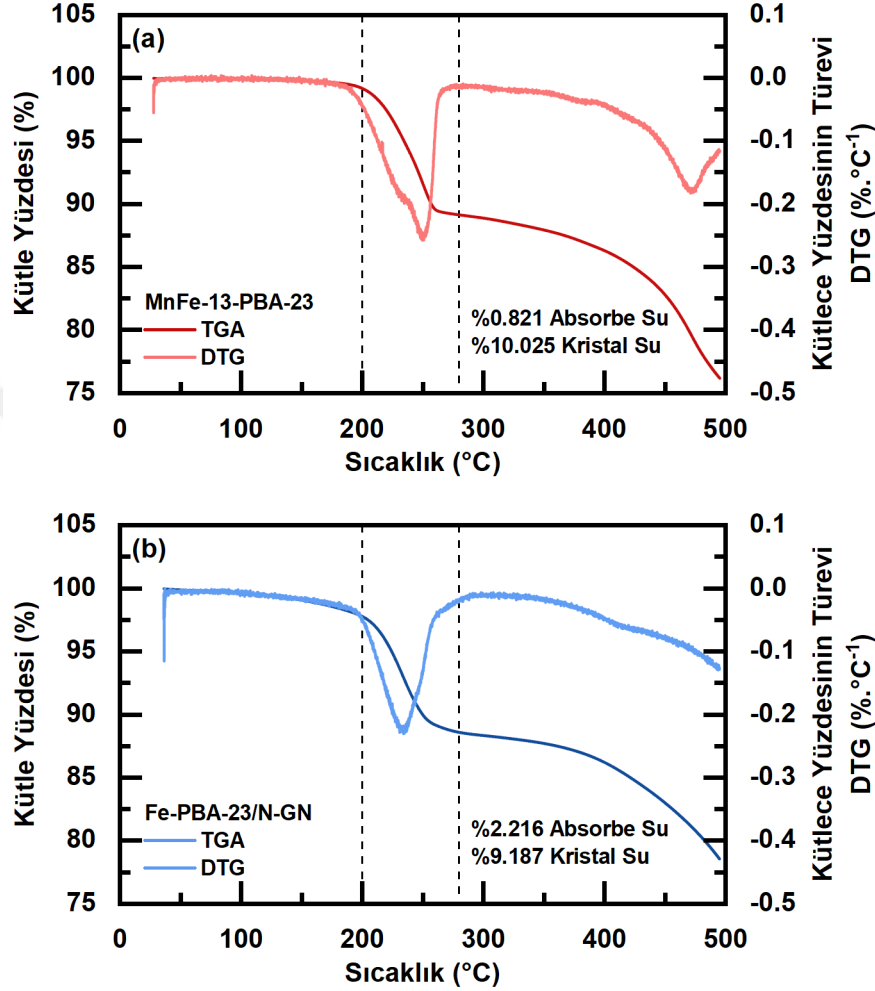
Fe-PBA-23/N-GN örneğine ait kristal birim hücre boyutu, Fe-PBA-23 örneği ile karşılaştırıldığında nispeten daha yüksektir. Fe-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN örneklerinin kırınım desenleri büyük ölçüde örtüşmesine rağmen sayısal değerler incelendiğinde, Fe-PBA-23/N-GN örneğinin Fe-PBA-23 yapısına kıyasla daha yüksek kristalin boyuta sahip olduğu ve daha düzgün kristal birim hücrelerden oluştuğu belirlenmiştir. N-GN yüzeyine adsorplanmış sitrat moleküllerinin çekirdekleşme sırasında kontrollü salınım ile daha düzgün kristal oluşumuna sebep olduğu düşünülebilir. Nispeten büyük kristal birim hücre boyutuna ve kristalinite derecesine sahip olan Fe-PBA-23/N-GN yapısının Fe-PBA-23 örneğinden daha stabil elektrokimyasal davranış gözlenmesi beklenmektedir. Kristal yapının detaylı tayini amacıyla MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN örneklerinin yapılarındaki su miktarının analizi için TGA ölçümü gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.11).

Çizelge 4.4. Fe-PBA-23/N-GN örneğinin XRD kırınım deseni pikleri, kristal birim uzunluğu ve kristalinite sabiti

Açı	Miller İndisi	FWHM	Kafes Düzlemleri Arası Uzaklık (d) (Å)	Kristalin Boyut (D) (nm)	Kristal Birim Hücre Boyutu (Å)
17.002	200	0.144	2.634	58.24	10.537
23.763	220	0.167	1.912	50.75	-
24.484	220	0.157	1.859	54.06	-

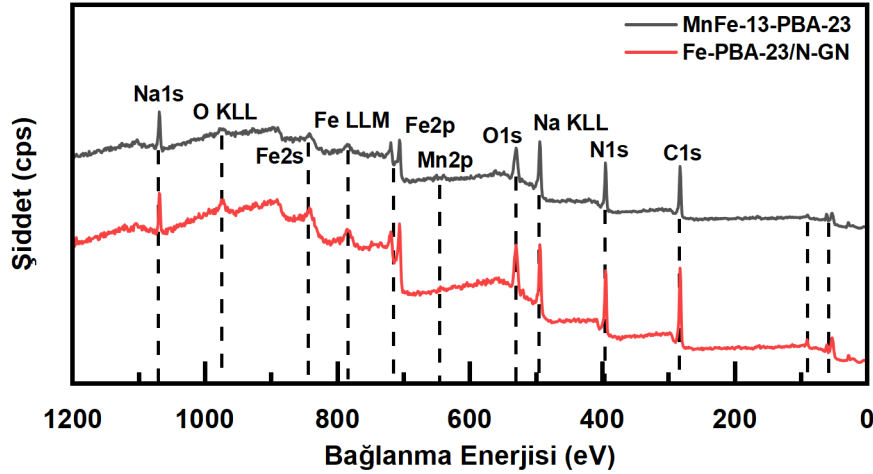
MnFe-13-PBA-23 yapısının TGA ve DTG analizleri (Şekil 4.11.a) sonucunda, Fe-PBA-23 örneğine benzer şekilde 200°C sıcaklığa kadar gözlemlenen kütle kaybının yüzeye absorbe olan suyun buharlaşmasına atfedilmiş ve bu sıcaklık bölgesinde %0.821 oranında bir kütle kaybı tespit edilmiştir. İkinci önemli kütle kaybının, yaklaşık 200-300°C sıcaklık aralığında geliştiği ve bu kaybın kristal yapıdan ayrılan su moleküllerine atfedildiği saptanmıştır. Bu bölgede %10.025 oranında kütle kaybı gözlemlenmiştir. Fe-PBA-23 yapısında olduğu gibi, 450°C sıcaklıktaki DTG piki su kaybı olarak hesaba katılmamış ve $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ yapısının bozunarak siyanür türevlerini oluşturmaya atfedilmiştir. MnFe-13-PBA-23 örneğindeki kristal su kaybının Fe-PBA-23 yapısıyla benzer gelmesine rağmen SEM görüntülerinde gözlemlenen aşınmış kübik yapıların varlığı daha önceki bölümlerde bahsedilen yarışmalı kinetik/kompleks formasyon enerjisi

sebebiyle deformasyon hipotezini desteklemektedir. MnFe-13-PBA-23 yapısındaki kusurlu bölgeler kristal su varlığının aksine düzensiz olgunlaşma yüzünden meydana gelmiştir. TGA/DTG sonuçlarına ek olarak DTA analizi gerçekleştirilmiş ve Şekil 7.3.'te verilmiştir.



Şekil 4.11. MnFe-13-PBA-23 (a) ve Fe-PBA-23/N-GN örneklerinin TG ve DTG eğrileri

Fe-PBA-23/N-GN yapısının TGA ve DTG eğrileri (Şekil 4.11.b) incelendiğinde 200°C sıcaklığa kadar Fe-PBA-23 yapısına kıyasla fazla miktarda kütle kaybı meydana gelmiştir. Bunun sebebi N-GN materyalinin adsorban özelliği göstererek havadaki su buharını tutabilmesidir. N-GN'nin su tutabilme özelliğine rağmen kristal yapıdaki su miktarı diğer örneklerden daha düşük gelmiştir (%9.187). Düşük oranlarda N-GN eklenmesi Fe-PBA-23 yapısının kristal özelliklerini iyileştirdiği görülmektedir. MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN materyalinin elementel kompozisyonlarının belirlenmesi ve kristal yapılarının formülasyonunun aydınlatılması amacıyla genel ve kısmi taramalı XPS analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 7.4).



Şekil 4.12. MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN genel XPS spektrumları

MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN malzemelerinin genel XPS spektrumu incelendiğinde belirgin olarak C, N, O, Na ve Fe elementlerine bağlı pik bölgeleri ve ek olarak MnFe-13-PBA-23 için Mn bölgesi tespit edilmiştir. Genel taramada (Şekil 4.12) gözükten Na 1s, Fe 2p, Mn 2p, C 1s, N 1s ve O 1s pikleri baz alınarak MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN numunelerinin atomik kompozisyonu belirlenmiştir (Çizelge 4.5). XPS ölçümlerinin karbon bant üzerinde alınmasından kaynaklı yüksek C ve O oranı elde edilmiş ve bu sebeple C ve O elementlerinin kısmı taramasında detaylı pik analizleri gerçekleştirilememiştir (Şekil 7.4).

Çizelge 4.5. MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN örneklerinin XPS spektrumlarından elde edilen elementel bağıl kompozisyonu

Numune	Na (% at.)	Fe (% at.)	Mn (% at.)	O (% at.)	N (% at.)	C (% at.)
MnFe-13-PBA-23	4.52	4.44	1.28	18.43	22.93	48.39
Fe-PBA-23/N-GN	3.51	5.81	-	16.97	23.58	50.76

MnFe-13-PBA-23 yapısı ve optimum PBA kristal yapısının formülasyonu göz önüne alındığında, Na/M (M = Fe ve Mn) ve N/M (M = Fe ve Mn) oranları sırasıyla 1.000 (2/2) ve 3.000 (6/2) olarak hesaplanmıştır. MnFe-13-PBA-23 numunesinde Na/M ve M/N oranları sırasıyla 0.790 ve 4.009 olarak belirlenmiştir. 0.790 Na/M oranı, sentezlenen malzemenin teoride sodyumca zengin olduğunu ve teorik olarak 170 mAh.g⁻¹ olan kapasitenin yaklaşık 134.00 mAh.g⁻¹ olarak kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Buna rağmen SEM analizlerinde gözükten deforme kristal yapıları destekleyecek bir şekilde

Metal/N oranı 4.009 gelmiştir. 4.009 değeri yapının teorik değerden saptığını ve MnFe-13-PBA-23 kristalinin standart birim hücresinde deformasyonların var olduğunu işaretidir.

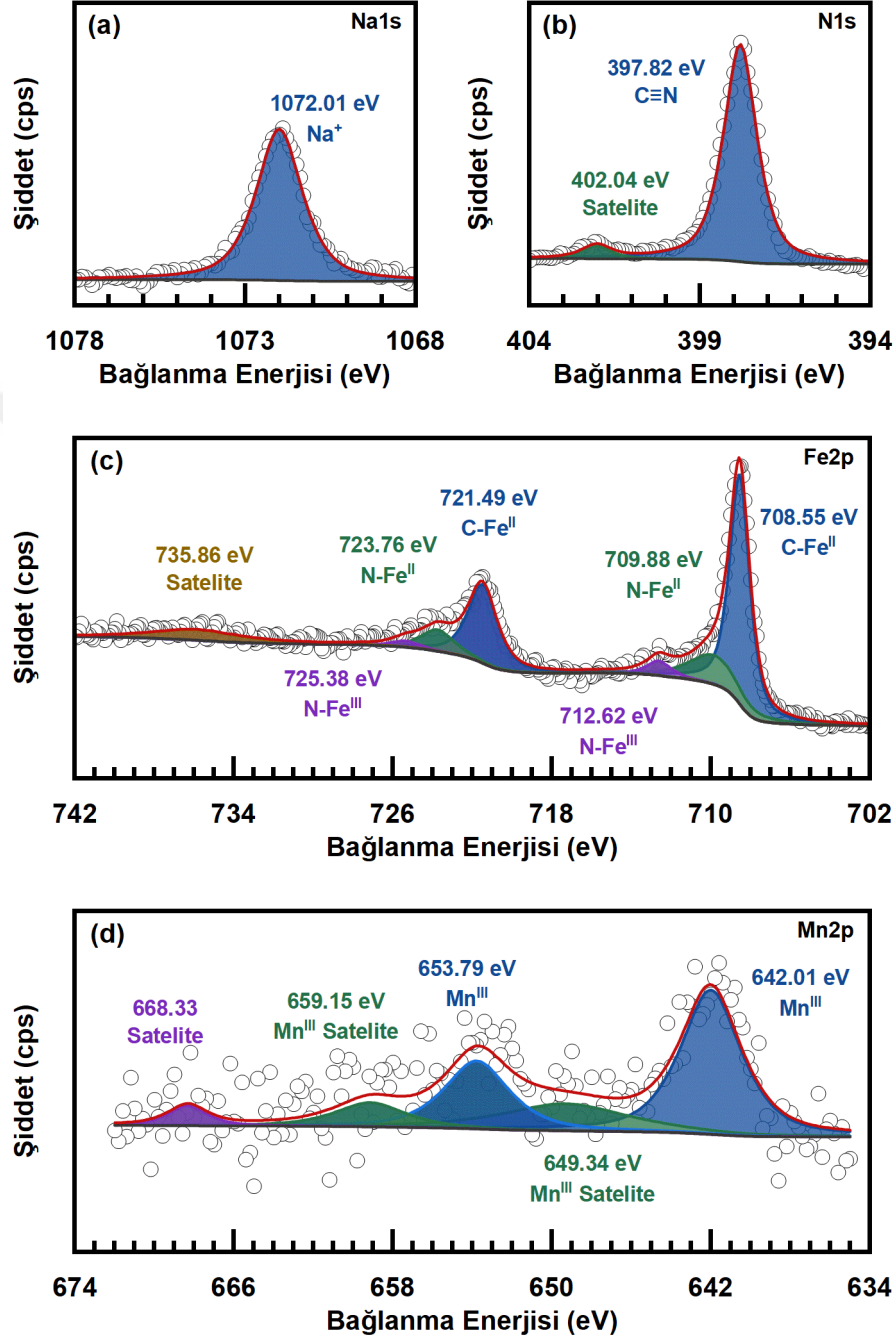
MnFe-13-PBA-23 numunesinde saptanan Na1s, Fe2p ve N1s bölgeleri için ayrı ayrı Shirley fonksiyonu ile taban çizgisi alınmış ve pseudoVoigt fonksiyonu ile pik dekonvolüsyonu yapılmıştır (Şekil 4.13.a, .b, c, d ve e). Na1s bölgesinde Na^+ iyonuna (1072.01 eV) ait tek bir pik ve N1s bölgesinde $\text{C}\equiv\text{N}$ (397.82 eV) ile uydu (402.04) pikleri gözlenmiştir. Fe2p bölgesi analiz edildiğinde, karbon veya azot ucundan bağlanmasına ve yüküne bağlı olarak üç farklı pik gözlenmiştir. Bu pikler literatürle uyumlu olarak $\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{II}}$ (708.55 ve 721.49 eV), $\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{\text{II}}$ (709.88 ve 723.76 eV) ve $\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{\text{III}}$ (712.62 ve 725.38 eV) olarak isimlendirilmiştir. Fe2p bölgesinde 735.86 eV bağlanma enerjisinde geniş bir pik gözlenmiş olup, literatürde bilindik olası bir bağlanma türüne ait olmadığı için uydu olarak isimlendirilmiştir. Mn2p bölgesi analiz edildiğinde iki farklı pik gözlenmiştir. Literatürdeki mangan bazlı PBA ve mangan oksit çalışmaları incelendiğinde 642.01 ve 653.79 eV bağlanma enerjisinde gelen pikler Mn^{+3} olarak; 649.34 ve 659.15 eV bağlanma enerjisinde gelen pikler uydu pikleri olarak atfedilmiştir (Xiao vd., 2022; Xiong vd., 2015). Fe2p ve Mn2p bölgesindeki pik alanları incelendiğinde, $\text{Fe}^{\text{II}}:(\text{Fe}^{\text{III}}+\text{Mn}^{\text{III}})$ oranı 0.78:0.22 olarak hesaplanmış olup, PBA yapısının formülü göz önüne alındığında bu oran yaklaşık olarak 0.78 Na/Fe oranına tekabül etmektedir.

Fe-PBA-23/N-GN yapısı ve optimum PBA kristal yapısının formülasyonu göz önüne alındığında, Na/Metal (Fe ve Mn) ve N/Metal (Fe ve Mn) oranları sırasıyla 1.000 (2/2) ve 3.000 (6/2) olarak hesaplanmıştır. Fe-PBA-23/N-GN numunesinde Na/Fe ve Fe/N oranları sırasıyla 0.604 ve 4.059 olarak belirlenmiştir. 0.790 Na/Metal oranı, sentezlenen malzemenin teoride sodyumca nispeten zengin olduğunu ve teorik olarak 170 mAh.g⁻¹ olan kapasitenin yaklaşık 102.68 mAh.g⁻¹ olarak kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Ayrıca 4.059 olarak hesaplanan Fe/N oranı, SEM görüntüleriyle (Şekil 4.9) uyumlu ve MnFe-13-PBA-23 örneğinden farklı olarak PBA kristalinin standart birim hücresinde deformasyonlara değil yapıda bulunan azot katkılı grafene atfedilmiştir.

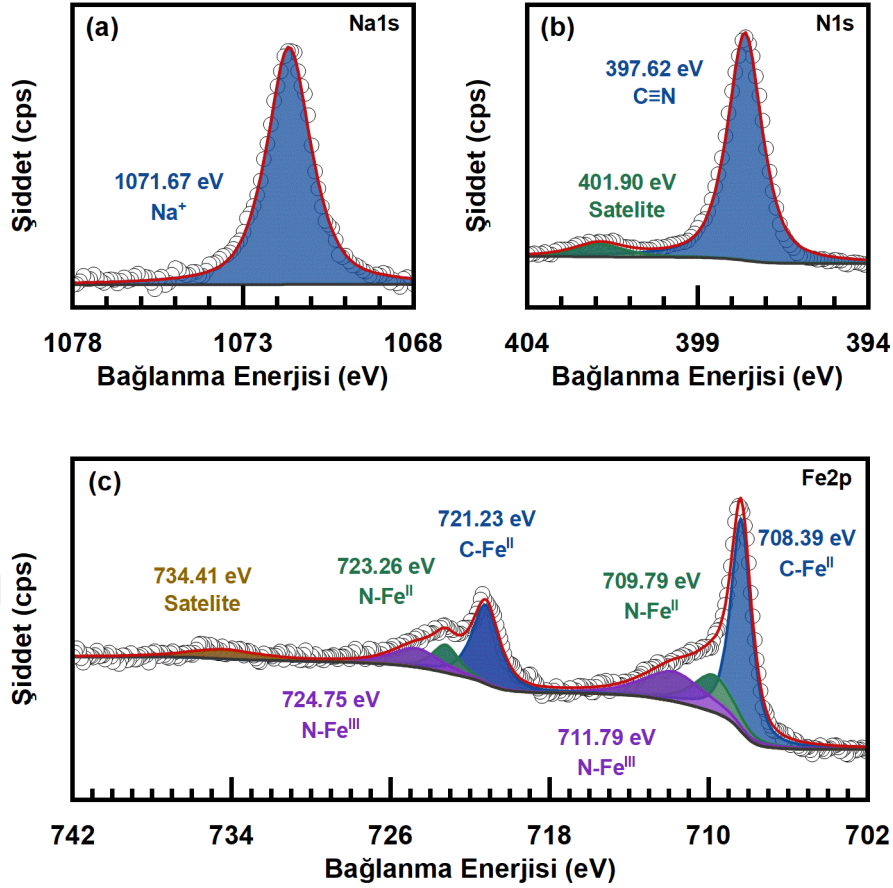
Fe-PBA-23/N-GN numunesinde saptanan Na1s, Fe2p ve N1s bölgeleri için ayrı ayrı Shirley fonksiyonu ile taban çizgisi alınmış ve pseudoVoigt fonksiyonu ile pik dekonvolüsyonu yapılmıştır (Şekil 4.14.a, .b, c ve d). Na1s bölgesinde Na^+ iyonuna (1071.67 eV) ait tek bir pik ve N1s bölgesinde $\text{C}\equiv\text{N}$ (397.62 eV) ile uydu (401.90) pikleri gözlenmiştir. Fe2p bölgesi analiz edildiğinde, karbon veya azot ucundan bağlanmasına ve yüküne bağlı olarak üç farklı pik gözlenmiştir. Bu pikler literatürle uyumlu olarak $\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{II}}$ (708.39 ve 721.23 eV), $\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{\text{II}}$ (709.78 ve 723.26 eV) ve $\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{\text{III}}$ (711.79 ve 724.75 eV) olarak isimlendirilmiştir. Fe2p bölgesinde 734.41 eV bağlanma enerjisinde diğer örneklerden farklı olarak daha küçük bir pik gözlenmiş olup, literatürde bilindik olası bir bağlanma türüne ait olmadığı için uydu olarak isimlendirilmiştir. Fe2p bölgesindeki pik alanları incelendiğinde, $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$ oranı 0.57:0.43 olarak hesaplanmış olup, PBA yapısının formülü göz önüne alındığında bu oran yaklaşık olarak 0.57 Na/Fe oranına tekabül etmektedir.

İki malzemenin de fizikokimyasal karakterizasyonları ele alındığında MnFe-13-PBA-23 örneğinin yarışmalı kinetik etki sebebiyle optimum kristal yapıdan saptığı ve Fe-

PBA-23/N-GN numunesinin yapıdaki N-GN nedeniyle nispeten düşük Na konsantrasyonuna sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen Fe-PBA-23, MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN örneklerinin detaylı karakterizasyonları elektrokimyasal metotlarla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.13. MnFe-13-Fe-PBA-23 numunesinin Na1s (a), N1s (b), Fe2p (c) ve Mn2p (d) XPS spektrumları



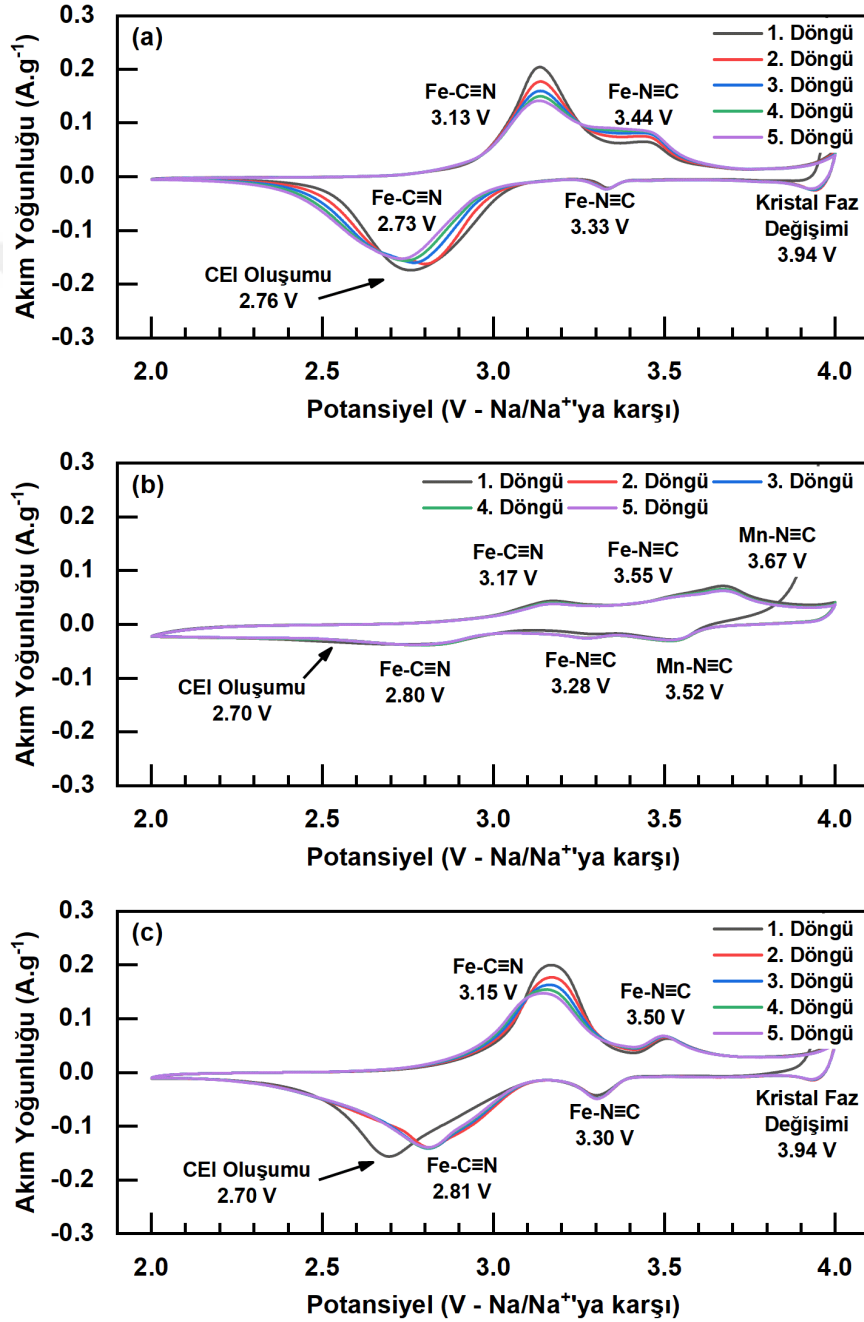
Şekil 4.14. Fe-PBA-23/N-GN numunesinin Na1s (a), N1s (b) ve Fe2p XPS spektrumları

4.4. Fe-23-PBA, MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN Örneklerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

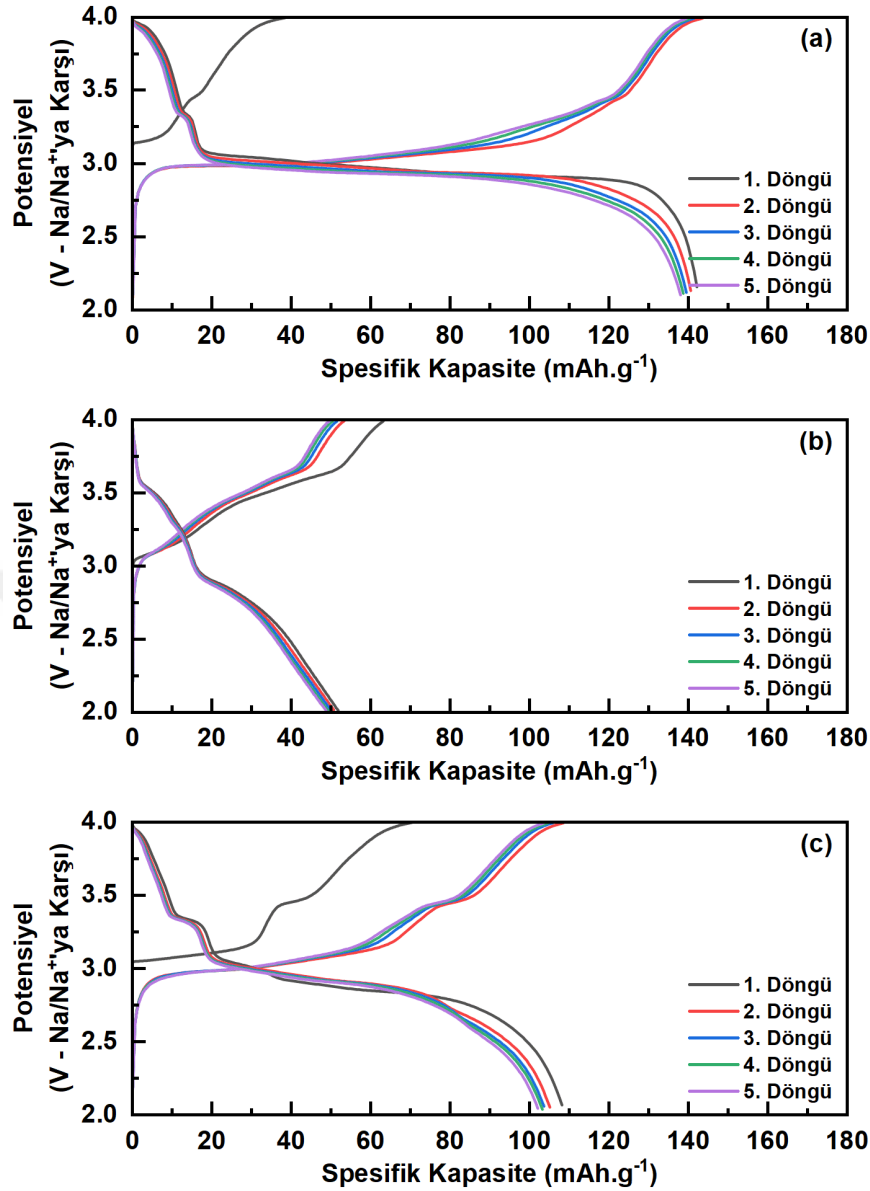
Mn katkılama ve N-GN kompozit oluşturma katot performansına olan etkisinin detaylı incelenmesi için optimum sentez yöntemi olarak kabul edilen Fe-PBA-23 ile karşılaştırmalı olarak MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN örneklerinin elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Örneklerin redoks piklerinin tanımlanması için 0.2 mV.s^{-1} tarama hızındaki voltamogramları alınmış ve Şekil 4.15'te verilmiştir.

Fe-PBA-23, MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN malzemelerinin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametre (CV) ile değerlendirildiğinde, her üç malzeme de belirgin redoks çiftleri ve CEI oluşumu sergilemiştir (Şekil 4.15). Fe-PBA-23 numunesi, ilk döngüde 2.76 V potansiyelinde CEI oluş piki sergilerken, MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN numuneleri 2.70 V potansiyelde CEI oluşum piki göstermiştir. MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN örneklerindeki CEI oluşum piklerinin yerini sonrasında Fe-C≡N redoks çifti almış fakat Fe-PBA-23 numunesine kıyasla CEI/Fe-C≡N pikleri arasında daha yüksek potansiyel fark gözlemlenmiştir. Göreceli yüksek potansiyel fark, her iki numunenin fizikokimyasal karakterizasyonlarıyla paralel olarak ideal olmayan sentez koşullarından meydana gelen kristal yapı içindeki

kusurlu bölgelerinin yeniden düzenlenmesine atfedilmiştir. Ek olarak, MnFe-13-PBA-23'te $\text{Mn-N}\equiv\text{C}$ geçişinin 3.67 V potansiyelde ortaya çıkan yayvan pik olarak gözlemlenmesi, Mn katkısının reaksiyon mekanizmasına etkisini ortaya koymuştur. Ayrıca MnFe-13-PBA-23 kristal yapısındaki defekt bölgelerinin fazla olması voltamogramlarda redoks geçişlerinin keskin ve net şekilde belirlenmesini engellemiştir. Öte yandan Fe-PBA-23/N-GN numunesinde ise redoks çiftlerinin daha belirgin ve düzenli gözlemlenmesi, N-GN kompozit yapısının malzemenin kristal birim hücrelerini stabilize ettiğinin bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir.



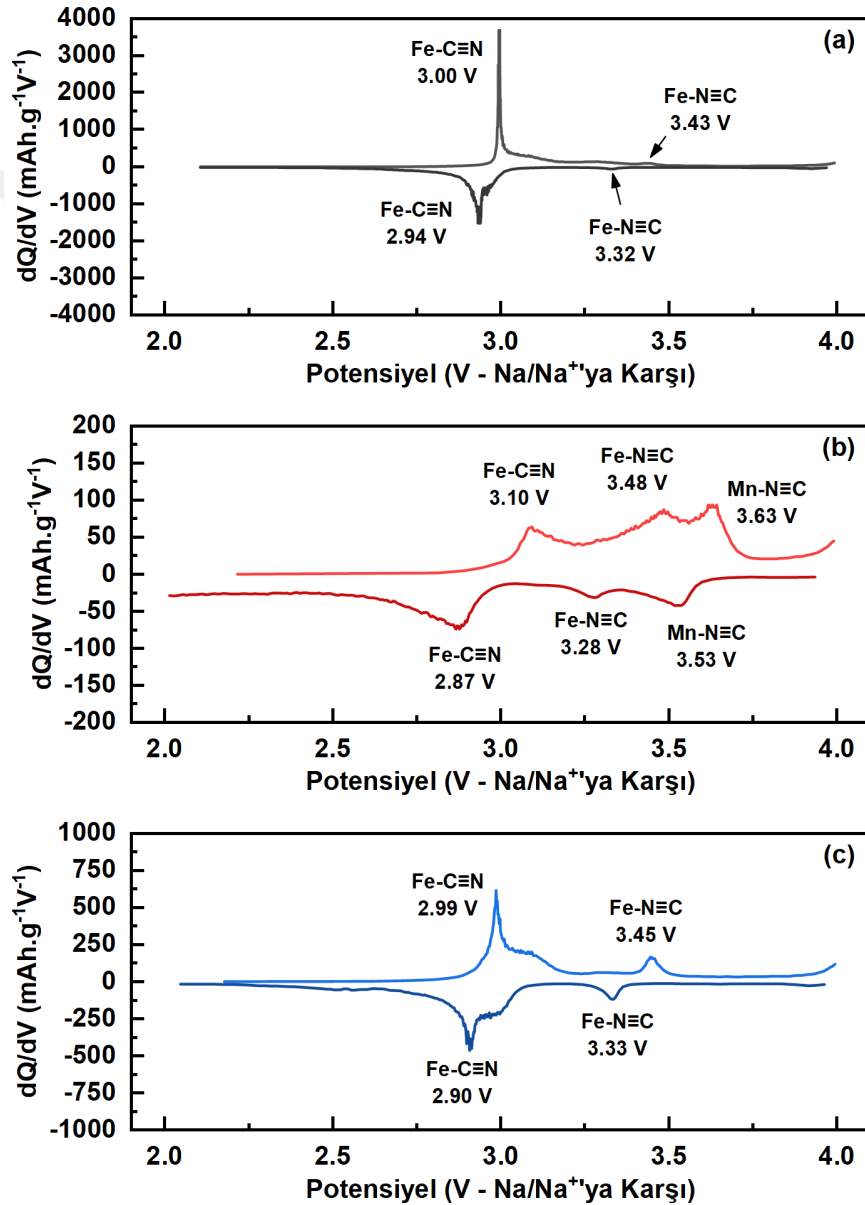
Şekil 4.15. Fe-PBA-23 (a), MnFe13-PBA-23 (b) ve Fe-PBA-23/N-GN (c) örneğinin 0.2 mV.s⁻¹ tarama hızındaki ilk beş döngü voltamogramları



Şekil 4.16. Fe-PBA-23 (a), MnFe13-PBA-23 (b) ve Fe-PBA-23/N-GN (c) örneğinin 0.2 C akım yoğunluğundaki ilk beş döngü şarj-deşarj eğrileri

Şekil 4.16.a’da optimize edilmiş Fe-PBA-23 örneğinin 0.2 C akım yoğunluğunda stabil CEI oluşumunu içeren 1. döngüden sonra ilk 5 döngüde kapasitesinin %97.18’ini koruyarak 142 mAh.g⁻¹’den 138 mAh.g⁻¹ spesifik kapasiteye düşmüştür. Burada tüm döngülerde 3.11-2.95 V ve 3.30-3.45 V arasındaki iki voltaj platosu malzemenin homojen kristal yapısında olduğuna işaret etmektedir. Diğer taraftan MnFe-13-PBA-23 örneğinde (Şekil 4.16.b) numunenin Mn katkılındığına işaret edecek şekilde nominal voltaj değeri 3.5 V’a yükselirken spesifik kapasite değeri teorik değeri olan 170 mAh.g⁻¹’in çok altında bir 52 mAh.g⁻¹ spesifik kapasite değeri elde edilmiştir. Bu durum muhtemelen çökeltme yönteminde optimizasyon ile tepkime süresinin literatürde bahsedilen 12 saatten 3 saate indirilmesinin bir sonucudur. Reaksiyon süresinin düşürülmesi Fe-PBA-23’de

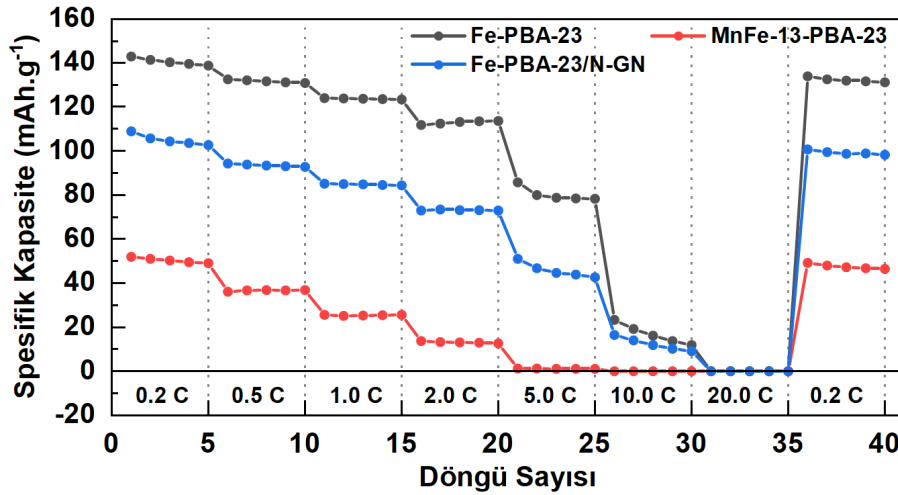
verim ve kapasiteyi arttırırken Mn katkılama muhtemel reaksiyon kinetiklerinden dolayı kapasiteyi düşürmüştür. Literatürde PBA katotların elektriksel iletkenliğinin arttırılması için karbon veya iletken polimer ile kaplanması sık başvurulan bir yöntemdir. Bu tez çalışmasında eş çöktürme yöntemiyle PBA'nın N-GN yüzeyinde oluşturulması amaçlanmıştır. Şekil 4.16.c'de hem şarj hem deşarj sırasında Fe-PBA-23'e kıyasla çok daha uzun ve belirgin iki adet voltaj platosu gözlenmiştir. Bu platolar $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}\equiv\text{C}$ redoks geçişlerine aittir. Çökelme sırasında PBA kristallerinin grafen üzerinde oluşması muhtemelen SEM görüntüleriyle (Şekil 4.9) uyumlu olarak daha düzgün kristaline yapıya sahip olmasına neden olmuş olabilir. GCD eğrilerinin potansiyele göre birinci derece türevlerinden elde edilen dQ/dV grafikleri Şekil 4.17'da verilmiştir.



Şekil 4.17. Fe-PBA-23 (a), MnFe13--PBA-23 (b) ve Fe-PBA-23/N-GN (c) örneğinin 0.2 C akım yoğunluğundaki 5. şarj-deşarj döngüsünden elde edilen diferansiyel kapasite (dQ/dV) eğrileri

Burada genel olarak GCD eğrilerinde görsel olarak belirlenen platoların potansiyel pozisyonlarının daha belirgin olduğu görülmektedir. Şekil 4.17.a'da 3.32/3.43 V değerinde gözlenen $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}\equiv\text{C}$ geçişleri ve 2.94/3.00 V'da $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\equiv\text{N}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-C}\equiv\text{N}$ geçişlerine ait tersinir piklerin Fe-PBA-23/N-GN örneğinde (Şekil 4.17.c) örneğinde pratikçe aynı pozisyonlarda fakat $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}\equiv\text{C}$ geçişlerinin çok keskin ve yoğunluklu olacak şekilde gözlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda N-GN'nin PBA kristal yapısını stabilize etme ve performansını iyileştirmede katkısının olduğu görülmüştür. MnFe-13-PBA-23 örneğinde 3.53/3.63 V değerinde $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C}/\text{Mn}^{\text{III}}\text{-N}\equiv\text{C}$ geçişlerine ait pikler gözlenmiş fakat keskin olması beklenen pikler kristal yapıdaki deformasyonlar sonucunda yayvan ve düşük şiddette gözlenmiştir (Şekil 4.17.c).

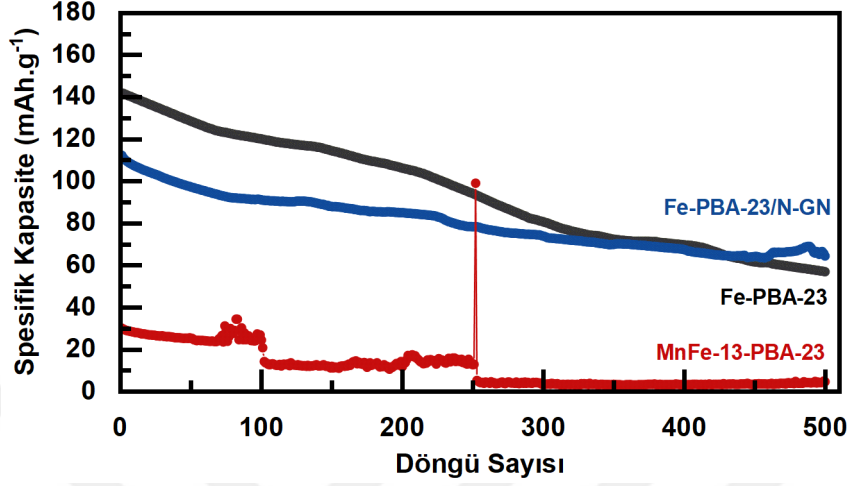
Kristal yapısının Na iyonlarının difüzyonu üzerine etkisinin olduğu bilinmektedir. Elde edilen ürünlerin iyon difüzyonunun göstergesi olan uygulanan farklı akım yoğunluklarına karşı spesifik kapasite grafikleri Şekil 4.18'de verilmiştir. Burada optimize edilmiş Fe-PBA-23 örneği ile Fe-PBA-23/N-GN'nin yüksek hız yeteneği sergilediği ve her iki örnek karşılaştırıldığında uygulanan akım yoğunluğu 0.2 C'den 10.0 C'ye 50 kat artırıldığında her iki örneğin de yaklaşık aynı kapasiteye sahip oldukları görülmektedir. Bu sonuç N-GN yüzeyinde daha düzgün PBA kristallerinin oluştuğu düşüncesini desteklemektedir. Ayrıca her iki örneğin de 35. döngüden sonra akım yoğunluğunun yeniden 0.2'ye düşürülmesi ile yaklaşık olarak 5. döngüdeki kapasitelerini yeniden kazandığı görülmüştür. Diğer taraftan Mn katkılı MnFe-13-PBA-23 örneğinin 2.0 C'nin üstündeki akım yoğunluklarında düzensiz kristal yapısından dolayı çalışmadığı görülmektedir.



Şekil 4.18. Fe-PBA-23 (a), MnFe13-PBA-23 (b) ve Fe-PBA-23/N-GN (c) örneklerinin değişken akım yoğunluklarındaki performansları

Örneklerin 1.0 C akım yoğunluğundaki 500 şarj-deşarj döngüsüne ait spesifik kapasite grafikleri incelendiğinde Fe-PBA-23 örneğinin başlangıç kapasitesi Fe-PBA-23/N-GN'den çok daha yüksek olmasına karşın döngü sayısı arttıkça azalarak 330. döngüde yaklaşık olarak Fe-PBA-23/N-GN ile aynı kapasite değerine ulaşmıştır. Bu durum yukarıdaki tartışmada da belirtildiği gibi N-GN yüzeyinde daha düzenli PBA

kristallerinin oluştuğunun bir kanıtıdır. Fe-PBA-23/N-GN örneği 500 döngü sonunda 64 mAh.g⁻¹'lık spesifik kapasite ile başlangıç kapasitesinin %57'sini korumuştur. Diğer taraftan MnFe-13-PBA-23 örneği 100. ve 250. döngülerdeki bozunma basamaklarının ardından kapasitesinin tümünü kaybetmiştir.



Şekil 4.19. Örneklerin 1.0 C akım yoğunluğundaki 500 şarj-deşarj döngüsüne ait spesifik kapasite grafikleri

5. SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tez çalışması ile endüstriyel üretime uygun ölçeklenebilir çöktürme yöntemi ile PBA, Mn-PBA ve eş çöktürme yöntemi ile PBA/N-GN katot malzemeleri başarıyla sentezlenmiş, fizikokimyasal ve elektrokimyasal analizlerle karakterize edilmiştir. Sentez ve karakterizasyon aşamalarında elde edilen bulgular doğrultusunda, Fe-PBA-23 örneğinin optimize edilmiş sentez koşulları sayesinde yüksek kristaliniteye sahip olduğu ve düşük kristal su miktarlarıyla dikkat çektiği tespit edilmiştir. Elektrokimyasal analizlerin sonuçları, Fe-PBA-23 malzemesinin sodyum iyon bataryaları (SIB) için potansiyel bir katot malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Özetle, bu çalışmada elde edilen önemli bulgular arasında Fe-PBA-23 örneğinin, yüksek kapasiteli ve nispeten uzun döngü ömrüne sahip olması yer almaktadır. Fiziksel karakterizasyonlar (SEM, XRD, XPS ve TGA) ile desteklenen bulgular, bu malzemenin homojen bir kristal yapıya sahip olduğunu doğrulamıştır. SEM sonuçlarından elde edilen mikro boyuttaki düzgün kübik/prizmatik yapılar ve yüksek kristalinite değeri veren XRD sonuçları yapının minimum kristal kusurlu bölgelere sahip olduğunu savunmaktadır. Özellikle TGA sonuçları, Fe-PBA-23'ün düşük kristal su (%10.554) içeriği ile uyum içinde olup, bu durum malzemenin uzun döngü ömrüne ve kararlılığına işaret etmiştir. Ayrıca Fe-PBA-23 yapısının XPS ve XRD analizleri beraber incelendiğinde kristal formülünün optimum PBA yapılarına yakın ve yüksek sodyum içerikli olduğu gözlenmiştir. Fe-PBA-23 $\sim 143 \text{ mAh.g}^{-1}$ başlangıç kapasitesine sahip olup ilerleyen stabil döngülerde $\sim 139 \text{ mAh.g}^{-1}$ kapasiteye düşmüş ve 20.0 C gibi yüksek akım yoğunluklarından sonra tekrar 0.2 C akım yoğunluğunda $\sim 131 \text{ mAh.g}^{-1}$ kapasite göstererek elektrokimyasal olarak stabil ve kararlı bir yapıya sahip olduğunu ispatlamıştır. Öte yandan 1.0 C akım yoğunluğunda ilk döngüdeki kapasitesinin $\sim 143 \text{ mAh.g}^{-1}$ kapasitesinin ancak $\sim 58 \text{ mAh.g}^{-1}$ 'ını korumuştur. Bu nedenle yüksek performanslı yapı sergilemesine rağmen Fe-PBA-23 yapısının uzun vadede iyileştirilme çalışmalarının yapılması gerekmektedir.

MnFe-13-PBA-23 ve Fe-PBA-23/N-GN örneklerinin incelenmesi sonucu elde edilen bulgular, katkılama ve karbon kompozit üretiminin PBA morfolojisi ve performansı üzerinde önemli etkilere sahip olduğunu göstermiştir. MnFe-13-PBA-23 örneğinin kristal yapısındaki defektlerin, sentez süresi ve koşullarında yapılan değişikliklere duyarlı olduğu, bu nedenle de istenilen spesifik kapasite değerlerine (57 mAh.g^{-1}) ulaşamadığı belirlenmiştir. Bu nedenle PBA'ya Mn gibi farklı geçiş metallerinin katkılanmasında sentez koşullarının yeniden optimize edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Öte yandan, Fe-PBA-23/N-GN örneğinde iletken grafen katkısı sayesinde sentez esnasında kontrollü kristal oluşumu gözlenmiş ve bu nedenle uzun vadeli elektrokimyasal performansında artış olmuştur. Ayrıca döngü ömrüne etki eden faz ve hacimsel değişimler grafen katkısı sebebiyle baskılanmıştır. Fe-PBA-23/N-GN örneği Fe-PBA-23 numunesine kıyasla nispeten düşük bir kapasite sergilemiş olsa da (1.0 C 1. döngü $\sim 112 \text{ mAh.g}^{-1}$) uzun vadeli şarj deşarj işlemlerinde Fe-PBA-N-GN malzemesinden daha iyi bir performans göstermiştir (1.0 C 500. döngü $\sim 66 \text{ mAh.g}^{-1}$. Ek olarak, u örnekte gözlemlenen düşük miktarda kristal su ve belirgin voltaj platoları, grafen katkısının redoks geçişlerine katkısı olduğu voltammogramlarda ve dQ/dV grafiğinde daha sivri ve belirgin gelen $\sim 3.3 \text{ V}$ potansiyeldeki pikler ile kanıtlanmıştır.

Bu malzemelerin farklı katkı maddeleri ve sentez koşullarının optimize edilerek, batarya teknolojilerine yenilikçi çözümler sunabilecek potansiyelde oldukları değerlendirilmiştir. Ayrıca, grafen ve diğer karbon bazlı katkı malzemeleri ile kombine edilerek, batarya performanslarının daha da iyileştirilebileceği ve geniş uygulama alanlarına uyarlanabileceği önerilmektedir. Bu bağlamda, önerilen çalışmaların, enerji depolama teknolojilerinde yeni stratejiler geliştirilmesine olanak sağlayacağı düşünülmektedir.



6. KAYNAKLAR

- Ali, G., Lee, J.-H., Susanto, D., Choi, S.-W., Cho, B. W., Nam, K.-W., Chung, K. Y. 2016. Polythiophene-Wrapped Olivine NaFePO_4 as a Cathode for Na-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(24), 15422–15429.
- Alsaç, E. P., Ulker, E., Nune, S. V. K., Karadas, F. 2018. A Cyanide-Based Coordination Polymer for Hydrogen Evolution Electrocatalysis. *Catal. Letters*, 148(2), 531–538.
- Alvarado, J., Ma, C., Wang, S., Nguyen, K., Kodur, M., Meng, Y. S. 2017. Improvement of the Cathode Electrolyte Interphase on $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ by Atomic Layer Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(31), 26518–26530.
- Anonim, 1. 1966. Ford gives Na-S battery details. *Chem. Eng. News Arch.*, 44(42), 32–33.
- Armand, M., Axmann, P., Bresser, D., Copley, M., Edström, K., Ekberg, C., ... Zhang, H. 2020. Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *J. Power Sources*, 479, 228708.
- Blöchl, P. E. 1994. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24), 17953–17979.
- Braconnier, J. J., Delmas, C., Hagenmuller, P. 1982. Etude par desintercalation electrochimique des systemes Na_xCrO_2 et Na_xNiO_2 . *Mater. Res. Bull.*, 17(8), 993–1000.
- Chen, M., Hua, W., Xiao, J., Cortie, D., Guo, X., Wang, E., ... Dou, S. 2020. Development and Investigation of a NASICON-Type High-Voltage Cathode Material for High-Power Sodium-Ion Batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 59(6), 2449–2456.
- Dal Corso, A. 2014. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. *Comput. Mater. Sci.*, 95, 337–350.
- Delmas, C., Cherkaoui, F., Nadiri, A., Hagenmuller, P. 1987. A nasicon-type phase as intercalation electrode: $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. *Mater. Res. Bull.*, 22(5), 631–639.
- Delmas, C., Fouassier, C., Hagenmuller, P. 1980. Structural classification and properties of the layered oxides. *Phys. B+C*, 99(1–4), 81–85.
- Delmas, C., Braconnier, J., Fouassier, C., Hagenmuller, P. 1981. Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO_2 bronzes. *Solid State Ionics*, 3–4, 165–169.
- Delmas, Claude. 2018. Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research. *Adv. Energy Mater.*, 8(17), 1–9.
- Doeff, M. M., Ma, Y., Visco, S. J., De Jonghe, L. C. 1993. Electrochemical Insertion of Sodium into Carbon. *J. Electrochem. Soc.*, 140(12), L169–L170.
- Dong, X., Wang, H., Wang, J., Wang, Q., Wang, H., Hao, W., Lu, F. 2023. Preparation of Low-Defect Manganese-Based Prussian Blue Cathode Materials with Cubic Structure for Sodium-Ion Batteries via Coprecipitation Method. *Molecules*, 28(21), 7267.
- Fan, L., Tu, Z., Chan, S. H. 2021. Recent development of hydrogen and fuel cell

- technologies: A review. *Energy Reports*, 7, 8421–8446.
- Galos, J., Pattarakunnan, K., Best, A. S., Kyratzis, I. L., Wang, C., Mouritz, A. P. 2021. Energy Storage Structural Composites with Integrated Lithium-Ion Batteries: A Review. *Adv. Mater. Technol.*, 6(8).
- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Buongiorno Nardelli, M., Calandra, M., ... Baroni, S. 2017. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys. Condens. Matter*, 29(46), 465901.
- Giannozzi, Paolo, Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... Wentzcovitch, R. M. 2009. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter*, 21(39), 395502.
- Goodenough, J. B., Hong, H. -P., Kafalas, J. A. 1976. Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures. *Mater. Res. Bull.*, 11(2), 203–220.
- Gupta, P., Pushpakanth, S., Haider, M. A., Basu, S. 2022. Understanding the Design of Cathode Materials for Na-Ion Batteries. *ACS Omega*, 7(7), 5605–5614.
- He, L., Li, H., Ge, X., Li, S., Wang, X., Wang, S., ... Zhang, Z. 2022. Iron-Phosphate-Based Cathode Materials for Cost-Effective Sodium-Ion Batteries: Development, Challenges, and Prospects. *Adv. Mater. Interfaces*, 9(20).
- Hosaka, T., Kubota, K., Hameed, A. S., Komaba, S. 2020. Research Development on K-Ion Batteries. *Chem. Rev.*, 120(14), 6358–6466.
- Huang, Y., Xie, M., Zhang, J., Wang, Z., Jiang, Y., Xiao, G., ... Chen, R. 2017. A novel border-rich Prussian blue synthesized by inhibitor control as cathode for sodium ion batteries. *Nano Energy*, 39, 273–283.
- Hwang, J.-Y., Myung, S.-T., Sun, Y.-K. 2017. Sodium-ion batteries: present and future. *Chem. Soc. Rev.*, 46(12), 3529–3614.
- Jayamkondan, Y., Penki, T. R., Nayak, P. K. 2023. Recent advances and challenges in the development of advanced positive electrode materials for sustainable Na-ion batteries. *Mater. Today Energy*, 36, 101360.
- Jiang, Y., Yu, S., Wang, B., Li, Y., Sun, W., Lu, Y., ... Dou, S. 2016. Prussian Blue@C Composite as an Ultrahigh-Rate and Long-Life Sodium-Ion Battery Cathode. *Adv. Funct. Mater.*, 26(29), 5315–5321.
- Jiao, S., Tuo, J., Xie, H., Cai, Z., Wang, S., Zhu, J. 2017. The electrochemical performance of Cu₃[Fe(CN)₆]₂ as a cathode material for sodium-ion batteries. *Mater. Res. Bull.*, 86, 194–200.
- Kalluri, S., Seng, K. H., Pang, W. K., Guo, Z., Chen, Z., Liu, H.-K., Dou, S. X. 2014. Electrospun P2-type Na_{2/3}(Fe_{1/2}Mn_{1/2})O₂ Hierarchical Nanofibers as Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(12), 8953–8958.
- Kim, H., Park, I., Seo, D.-H., Lee, S., Kim, S.-W., Kwon, W. J., ... Kang, K. 2012. New Iron-Based Mixed-Polyanion Cathodes for Lithium and Sodium Rechargeable Batteries: Combined First Principles Calculations and Experimental Study. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(25), 10369–10372.

- Kim, J., Seo, D.-H., Kim, H., Park, I., Yoo, J.-K., Jung, S.-K., ... Kang, K. 2015. Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO_4 as a high-performance electrode for Na-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 8(2), 540–545.
- Komkova, M. A., Pasquarelli, A., Andreev, E. A., Galushin, A. A., Karyakin, A. A. 2020. Prussian Blue modified boron-doped diamond interfaces for advanced H_2O_2 electrochemical sensors. *Electrochim. Acta*, 339, 135924.
- Lim, C. Q. X., Tan, Z.-K. 2021. Prussian White with Near-Maximum Specific Capacity in Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.*, 4(6), 6214–6220.
- Liu, Y., Qiao, Y., Zhang, W., Li, Z., Ji, X., Miao, L., ... Huang, Y. 2015a. Sodium storage in Na-rich $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ nanocubes. *Nano Energy*, 12, 386–393.
- Liu, Y., Qiao, Y., Zhang, W., Li, Z., Ji, X., Miao, L., ... Huang, Y. 2015b. Sodium storage in Na-rich $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ nanocubes. *Nano Energy*, 12, 386–393.
- Lu, Y., Wang, L., Cheng, J., Goodenough, J. B. 2012. Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries. *Chem. Commun.*, 48(52), 6544.
- Luo, J., Sun, S., Peng, J., Liu, B., Huang, Y. Y., Wang, K., ... Huang, Y. Y. 2017. Graphene-Roll-Wrapped Prussian Blue Nanospheres as a High-Performance Binder-Free Cathode for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(30), 25317–25322.
- Luo, X., Wang, J., Dooner, M., Clarke, J. 2015. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Appl. Energy*, 137, 511–536.
- Maazaz, A., Delmas, C., Hagenmuller, P. 1983. A study of the Na_xTiO_2 system by electrochemical deintercalation. *J. Incl. Phenom.*, 1(1), 45–51.
- Mendiboure, A., Delmas, C., Hagenmuller, P. 1985. Electrochemical intercalation and deintercalation of Na_xMnO_2 bronzes. *J. Solid State Chem.*, 57(3), 323–331.
- Momma, K., Izumi, F. 2011. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.*, 44(6), 1272–1276.
- Mu, L., Xu, S., Li, Y., Hu, Y., Li, H., Chen, L., Huang, X. 2015. Prototype Sodium-Ion Batteries Using an Air-Stable and Co/Ni-Free O_3 -Layered Metal Oxide Cathode. *Adv. Mater.*, 27(43), 6928–6933.
- Mullaliu, A., Gaboardi, M., Plaisier, J. R., Passerini, S., Giorgetti, M. 2020. Lattice Compensation to Jahn–Teller Distortion in Na-Rich Manganese Hexacyanoferrate for Li-Ion Storage: An Operando Study. *ACS Appl. Energy Mater.*, 3(6), 5728–5733.
- Nguyen, T., Savinell, R. F. 2010. Flow Batteries. *Electrochem. Soc. Interface*, 19(3), 54–56.
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., Yushin, G. 2015. Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today*, 18(5), 252–264.
- Ojwang, D. O., Svensson, M., Njel, C., Mogensen, R., Menon, A. S., Ericsson, T., ... Brant, W. R. 2021. Moisture-Driven Degradation Pathways in Prussian White Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13(8), 10054–10063.

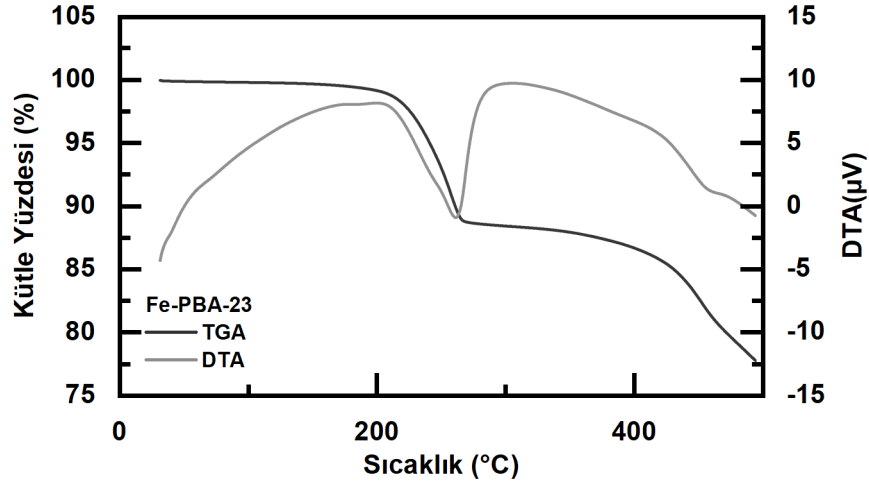
- Paolella, A., Faure, C., Timoshevskii, V., Marras, S., Bertoni, G., Guerfi, A., ... Zaghbi, K. 2017. A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: challenges and perspectives. *J. Mater. Chem. A*, 5(36), 18919–18932.
- Peng, F., Yu, L., Gao, P., Liao, X.-Z., Wen, J., He, Y., ... Ma, Z.-F. 2019. Highly crystalline sodium manganese ferrocyanide microcubes for advanced sodium ion battery cathodes. *J. Mater. Chem. A*, 7(39), 22248–22256.
- Peng, S., Han, X., Li, L., Zhu, Z., Cheng, F., Srinivansan, M., ... Ramakrishna, S. 2016. Unique Cobalt Sulfide/Reduced Graphene Oxide Composite as an Anode for Sodium-Ion Batteries with Superior Rate Capability and Long Cycling Stability. *Small*, 12(10), 1359–1368.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18), 3865–3868.
- Qiao, Y., Wei, G., Cui, J., Zhang, M., Cheng, X., He, D., ... Liu, Y. 2019. Prussian blue coupling with zinc oxide as a protective layer: an efficient cathode for high-rate sodium-ion batteries. *Chem. Commun.*, 55(4), 549–552.
- Rahman, M. A., Kim, J., Hossain, S. 2022. Recent advances of energy storage technologies for grid: A comprehensive review. *Energy Storage*, 4(6).
- Ren, W., Qin, M., Zhu, Z., Yan, M., Li, Q., Zhang, L., ... Mai, L. 2017. Activation of Sodium Storage Sites in Prussian Blue Analogues via Surface Etching. *Nano Lett.*, 17(8), 4713–4718.
- Roberts, S., Kendrick, E. 2018. The re-emergence of sodium ion batteries: testing, processing, and manufacturability. *Nanotechnol. Sci. Appl.*, Volume 11, 23–33.
- Santos, F., Urbina, A., Abad, J., López, R., Toledo, C., Fernández Romero, A. J. 2020. Environmental and economical assessment for a sustainable Zn/air battery. *Chemosphere*, 250, 126273.
- Sapra, S. K., Pati, J., Dwivedi, P. K., Basu, S., Chang, J., Dhaka, R. S. 2021. A comprehensive review on recent advances of polyanionic cathode materials in Na-ion batteries for cost effective energy storage applications. *WIREs Energy Environ.*, 10(5).
- Sebastian, S., Wijewardane, S., Srinivasan, S. 2023. Recent advances in hydrogen production, storage, and fuel cell Technologies with an emphasis on inventions, innovations, and commercialization. *Sol. Compass*, 8, 100065.
- Senguttuvan, P., Rousse, G., Seznec, V., Tarascon, J.-M., Palacín, M. R. 2011. Na₂Ti₃O₇: Lowest Voltage Ever Reported Oxide Insertion Electrode for Sodium Ion Batteries. *Chem. Mater.*, 23(18), 4109–4111.
- Shacklette, L. W., Jow, T. R., Townsend, L. 1988. Rechargeable Electrodes from Sodium Cobalt Bronzes. *J. Electrochem. Soc.*, 135(11), 2669–2674.
- Shang, Y., Li, X., Song, J., Huang, S., Yang, Z., Xu, Z. J., Yang, H. Y. 2020. Unconventional Mn Vacancies in Mn–Fe Prussian Blue Analogs: Suppressing Jahn-Teller Distortion for Ultrastable Sodium Storage. *Chem*, 6(7), 1804–1818.
- Shen, Z., Guo, S., Liu, C., Sun, Y., Chen, Z., Tu, J., ... Zhao, X. 2018. Na-Rich Prussian

- White Cathodes for Long-Life Sodium-Ion Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 6(12), 16121–16129.
- Shen, Z., Sun, Y., Xie, J., Liu, S., Zhuang, D., Zhang, G., ... Zhao, X. 2018. Manganese hexacyanoferrate/graphene cathodes for sodium-ion batteries with superior rate capability and ultralong cycle life. *Inorg. Chem. Front.*, 5(11), 2914–2920.
- Shi, Y., Chen, P., Chen, J., Chen, D., Shu, H., Jiang, H., Luo, X. 2021. Hollow Prussian blue analogue/g-C₃N₄ nanobox for all-solid-state asymmetric supercapacitor. *Chem. Eng. J.*, 404, 126284.
- Šimić, Z., Topić, D., Knežević, G., Pelin, D. 2021. Battery energy storage technologies overview. *Int. J. Electr. Comput. Eng. Syst.*, 12(1), 53–65.
- Simon, P., Gogotsi, Y. 2008. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.*, 7(11), 845–854.
- Singh, A. N., Islam, M., Meena, A., Faizan, M., Han, D., Bathula, C., ... Nam, K. W. 2023. Unleashing the Potential of Sodium-Ion Batteries: Current State and Future Directions for Sustainable Energy Storage. *Adv. Funct. Mater.*, 33(46), 1–56.
- Skyllas-Kazacos, M., Rychcik, M., Robins, R. G., Fane, A. G., Green, M. A. 1986. New All-Vanadium Redox Flow Cell. *J. Electrochem. Soc.*, 133(5), 1057–1058.
- Song, J., Wang, L., Lu, Y., Liu, J., Guo, B., Xiao, P., ... Goodenough, J. B. 2015. Removal of Interstitial H₂O in Hexacyanometallates for a Superior Cathode of a Sodium-Ion Battery. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(7), 2658–2664.
- Song, W., Ji, X., Wu, Z., Yang, Y., Zhou, Z., Li, F., ... Banks, C. E. 2014. Exploration of ion migration mechanism and diffusion capability for Na₃V₂(PO₄)₂F₃ cathode utilized in rechargeable sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 256, 258–263.
- Stevens, D. A., Dahn, J. R. 2000. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 147(4), 1271.
- Sun, B., Xiong, P., Maitra, U., Langsdorf, D., Yan, K., Wang, C., ... Wang, G. 2020. Design Strategies to Enable the Efficient Use of Sodium Metal Anodes in High-Energy Batteries. *Adv. Mater.*, 32(18).
- Sungur, B., Kızıl, Ç., Bayram, E. 2023. Scalable synthesis of nitrogen and nitrogen-silicon co-doped graphene: SiC₄ and SiN₁C₃ as new active centers for boosting ORR performance. *Int. J. Hydrogen Energy*, 48(46), 17512–17525.
- Wang, B., Han, Y., Chen, Y., Xu, Y., Pan, H., Sun, W., ... Jiang, Y. 2018. Gradient substitution: an intrinsic strategy towards high performance sodium storage in Prussian blue-based cathodes. *J. Mater. Chem. A*, 6(19), 8947–8954.
- Wang, B., Han, Y., Wang, X., Bahlawane, N., Pan, H., Yan, M., Jiang, Y. 2018. Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries. *iScience*, 3, 110–133.
- Wang, J. W., Liu, X. H., Mao, S. X., Huang, J. Y. 2012. Microstructural Evolution of Tin Nanoparticles during In Situ Sodium Insertion and Extraction. *Nano Lett.*, 12(11), 5897–5902.
- Wang, L., Lu, Y., Liu, J., Xu, M., Cheng, J., Zhang, D., Goodenough, J. B. 2013. A Superior Low-Cost Cathode for a Na-Ion Battery. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 52(7), 1964–1967.

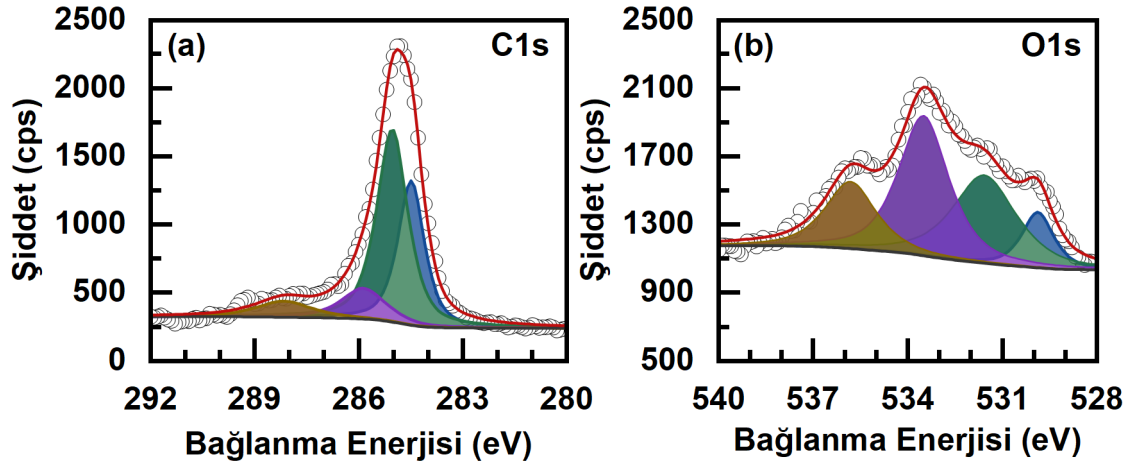
- Wang, L., Song, J., Qiao, R., Wray, L. A., Hossain, M. A., Chuang, Y.-D., ... Goodenough, J. B. 2015. Rhombohedral Prussian White as Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(7), 2548–2554.
- Wang, M., Guo, J., Wang, Z., Gu, Z., Nie, X., Yang, X., Wu, X. 2020. Isostructural and Multivalent Anion Substitution toward Improved Phosphate Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Small*, 16(16).
- Wang, Q., Li, J., Jin, H., Xin, S., Gao, H. 2022. Prussian-blue materials: Revealing new opportunities for rechargeable batteries. *InfoMat*, 4(6).
- Wang, W., Gang, Y., Hu, Z., Yan, Z., Li, W., Li, Y., ... Dou, S.-X. 2020. Reversible structural evolution of sodium-rich rhombohedral Prussian blue for sodium-ion batteries. *Nat. Commun.*, 11(1), 980.
- Whittingham, M. S. 1976. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science* (80-.), 192(4244), 1126–1127.
- Whittingham, M. Stanley. 1978. Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts. *Prog. Solid State Chem.*, 12(1), 41–99.
- Wu, X., Deng, W., Qian, J., Cao, Y., Ai, X., Yang, H. 2013. Single-crystal $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ nanoparticles: a high capacity and high rate cathode for Na-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 1(35), 10130.
- Wu, X., Wu, C., Wei, C., Hu, L., Qian, J., Cao, Y., ... Yang, H. 2016. Highly Crystallized $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ with Suppressed Lattice Defects as Superior Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(8), 5393–5399.
- Xiao, Z., Xia, F., Xu, L., Wang, X., Meng, J., Wang, H., ... Mai, L. 2022. Suppressing the Jahn–Teller Effect in Mn-Based Layered Oxide Cathode toward Long-Life Potassium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 32(14).
- Xie, B., Sun, B., Gao, T., Ma, Y., Yin, G., Zuo, P. 2022. Recent progress of Prussian blue analogues as cathode materials for nonaqueous sodium-ion batteries. *Coord. Chem. Rev.*, 460, 214478.
- Xie, B., Wang, L., Li, H., Huo, H., Cui, C., Sun, B., ... Zuo, P. 2021. An interface-reinforced rhombohedral Prussian blue analogue in semi-solid state electrolyte for sodium-ion battery. *Energy Storage Mater.*, 36, 99–107.
- Xie, B., Wang, L., Shu, J., Zhou, X., Yu, Z., Huo, H., ... Zuo, P. 2019. Understanding the Structural Evolution and Lattice Water Movement for Rhombohedral Nickel Hexacyanoferrate upon Sodium Migration. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11(50), 46705–46713.
- Xiong, P., Zeng, G., Zeng, L., Wei, M. 2015. Prussian blue analogues $\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.6667} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cubes as an anode material for lithium-ion batteries. *Dalt. Trans.*, 44(38), 16746–16751.
- Xu, W., Wang, Y. 2019. Recent Progress on Zinc-Ion Rechargeable Batteries. *Nano-Micro Lett.*, 11(1), 90.
- Xu, Y., Wan, J., Huang, L., Ou, M., Fan, C., Wei, P., ... Zhao, Y. 2019. Structure Distortion Induced Monoclinic Nickel Hexacyanoferrate as High-Performance Cathode for Na-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 9(4).

- Yabuuchi, N., Kajiyama, M., Iwatate, J., Nishikawa, H., Hitomi, S., Okuyama, R., ... Komaba, S. 2012. P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries. *Nat. Mater.*, 11(6), 512–517.
- Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., Komaba, S. 2014. Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chem. Rev.*, 114(23), 11636–11682.
- Yan, C., Zhao, A., Zhong, F., Feng, X., Chen, W., Qian, J., ... Cao, Y. 2020. A low-defect and Na-enriched Prussian blue lattice with ultralong cycle life for sodium-ion battery cathode. *Electrochim. Acta*, 332, 135533.
- Yang, D., Xu, J., Liao, X.-Z., He, Y.-S., Liu, H., Ma, Z.-F. 2014. Structure optimization of Prussian blue analogue cathode materials for advanced sodium ion batteries. *Chem. Commun.*, 50(87), 13377–13380.
- Yang, Z., Liu, J., Baskaran, S., Imhoff, C. H., Holladay, J. D. 2010. Enabling renewable energy—and the future grid—with advanced electricity storage. *JOM*, 62(9), 14–23.
- Yoshino, A., Sanekika, K., Nakajima, T. 1987. US4668595A. US.
- You, Y., Wu, X.-L., Yin, Y.-X., Guo, Y.-G. 2013. A zero-strain insertion cathode material of nickel ferricyanide for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 1(45), 14061.
- You, Y., Yao, H., Xin, S., Yin, Y., Zuo, T., Yang, C., ... Goodenough, J. B. 2016. Subzero-Temperature Cathode for a Sodium-Ion Battery. *Adv. Mater.*, 28(33), 7243–7248.
- Zakaria, M. B., Chikyow, T. 2017. Recent advances in Prussian blue and Prussian blue analogues: synthesis and thermal treatments. *Coord. Chem. Rev.*, 352, 328–345.
- Zhu, Y., Zhang, Z., Bao, J., Zeng, S., Nie, W., Chen, P., ... Xu, Y. 2020. Multi-metal doped high capacity and stable Prussian blue analogue for sodium ion batteries. *Int. J. Energy Res.*, 44(11), 9205–9212.

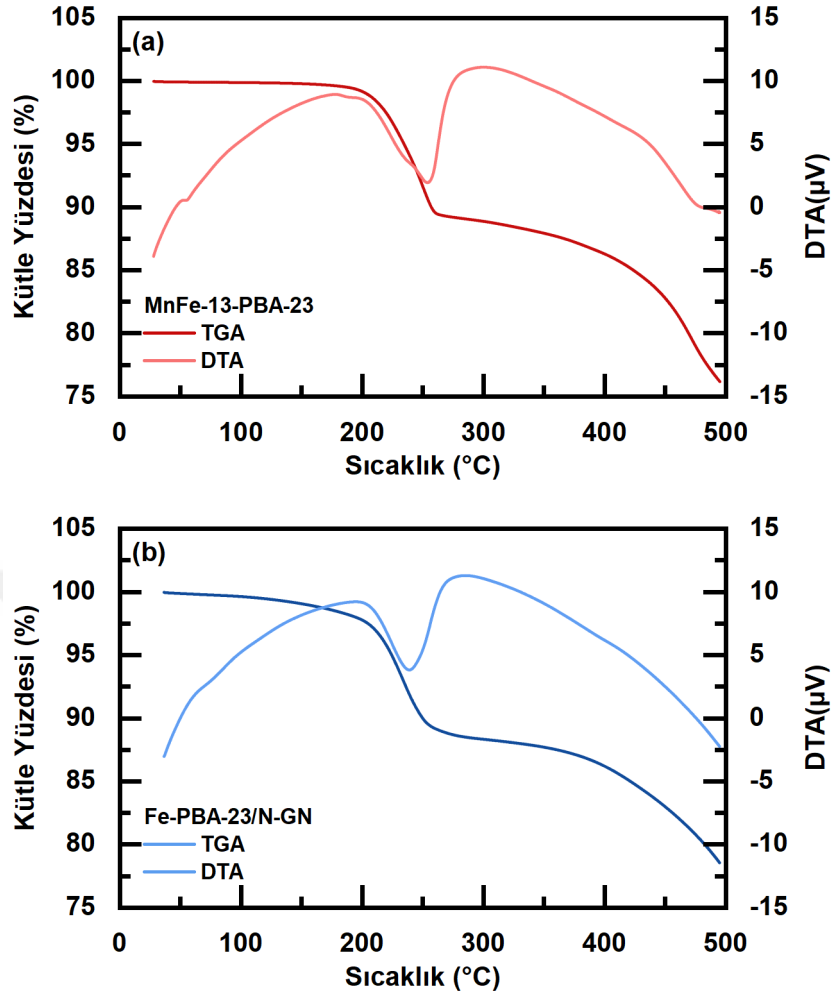
7. EKLER



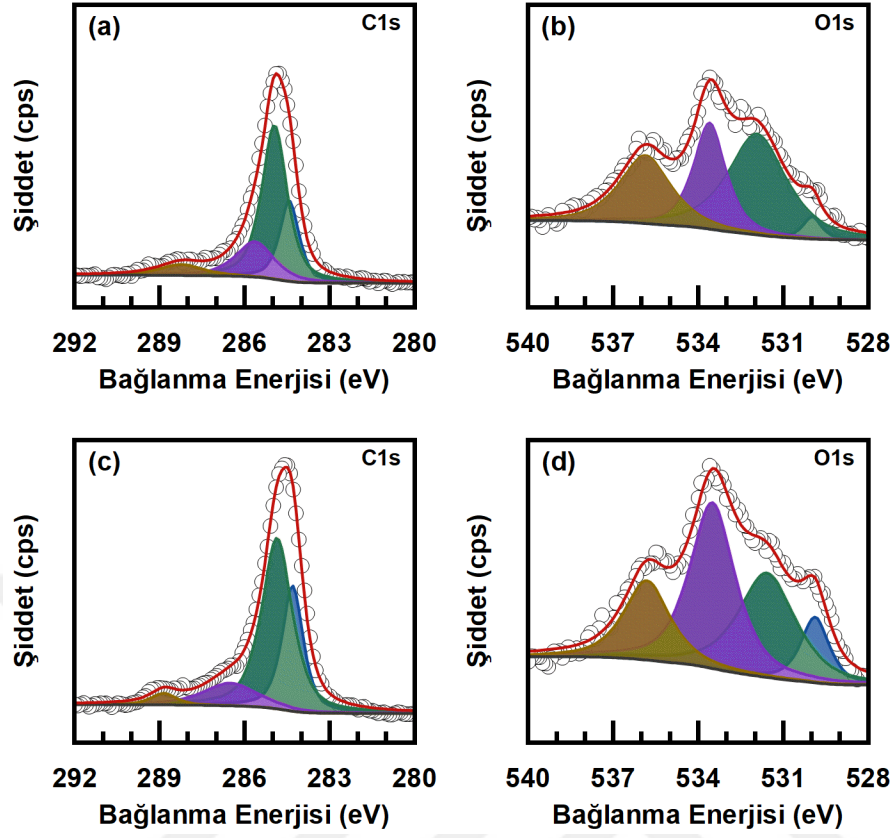
Şekil 7.1. Fe-PBA-23 örneğinin TG ve DTA eğrileri



Şekil 7.2. Fe-PBA-23 örneğinin olası C1s (a) ve O1s (b) XPS spektrumları ve pik dekonvolüsyonları



Şekil 7.3. MnFe-13-PBA-23 (a) ve Fe-PBA-23/N-GN örneklerinin TG ve DTA eğrileri



Şekil 7.4. MnFe-13-PBA-23 (a, b) ve Fe-PBA-23/N-GN (c, d) için C1s ve O1s spektrumları ve pik dekonvolüsyonları

ÖZGEÇMİŞ

BERKAY SUNGUR

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2021-2024	Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Antalya
Lisans	Boğaziçi Üniversitesi
2016-2021	Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Araştırma Görevlisi	Akdeniz Üniversitesi
2024- Devam Ediyor	Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- 1- Bayram, E., & Sungur, B. (2023). Preparation of Nitrogen-Doped Graphene with Hollow Nano-Hemispheres from $Fe_xO_y@Fe-N-GN$: Towards High Capacity and Durable Anode for Li-Ion Batteries by Chemical Modifications. ChemElectroChem. <https://doi.org/10.1002/celec.202300252>
- 2- Sungur, B., Kızıl, Ç., & Bayram, E. (2023). Scalable synthesis of nitrogen and nitrogen-silicon co-doped graphene: SiC₄ and SiN₁C₃ as new active centers for boosting ORR performance. International Journal of Hydrogen Energy, 48(46), 17512–17525. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.264>
- 3- Demir, Z., Sungur, B., Bayram, E., & Özkan, A. (2024). Selective cytotoxic effects of nitrogen-doped graphene coated mixed iron oxide nanoparticles on HepG2 as a new potential therapeutic approach. Discover Nano, 19(1), 33. <https://doi.org/10.1186/s11671-024-03977-y>

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

- 1- Demir, Z., Sungur, B., Bayram, E., & Özkan, A., (2023). Grafen ve türevlerinin HepG2 hücreleri üzerindeki en etkili sitotoksik etkisinin doz ve zamana bağlı değerlendirilmesi. 25. Ulusal Biyoloji Kongresi (pp.173). İzmir, Türkiye