

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM İYON BATARYALAR İÇİN KALAY ESASLI
MALZEMELERİN ELDESİ VE ANOT ELEKTROT OLARAK
KULLANIM POTANSİYELLERİNİN İNCELENMESİ

BURCU DURSUN
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2017

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM İYON BATARYALAR İÇİN
KALAY ESASLI MALZEMELERİN ELDESİ
VE ANOT ELEKTROT OLARAK
KULLANIM POTANSİYELLERİNİN
İNCELENMESİ

BURCU DURSUN
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. REZAN DEMİR-ÇAKAN

GEBZE

2017

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

**DEVELOPMENT OF TIN BASED
MATERIALS FOR SODIUM ION
BATTERIES AND INVESTIGATION OF
THEIR POTENTIAL USE AS ANODE
ELECTRODE**

BURCU DURSUN
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY**
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOCIATE PROF. REZAN DEMİR-ÇAKAN

GEBZE
2017



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 31/05/2017 tarih ve 2017/29 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 03/11/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Burcu DURSUN'un tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Doç. Dr. Rezan DEMİR-ÇAKAN

ÜYE

: Prof. Dr. Ali ATA

ÜYE

: Prof. Dr. Özgül KELEŞ

ÜYE

: Doç. Dr. Ayça Meriç HASANOĞLU

ÜYE

: Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

.....
Gebze Teknik Üniversitesi
..... Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Yüksek enerji yoğunluklu ve uzun çevrim ömrüne sahip Li-iyon bataryalar, taşınabilir cihazlarda oldukça dikkat çekici enerji depolama sistemleridir. Artan talepler ve azalan lityum kaynakları berababerinde lityum tuzu ve metalinin fiyatının yükselmesine sebep olmuştur. Bundan dolayı, Li-iyon bataryalar büyük ölçekli enerji depolama sistemleri için düşünülememektedir. Bu nedenle Li-iyona alternatif yeni nesil batarya sistemleri üzerine çalışmalar son zamanlarda hız kazanmıştır. En uygun alternatif olarak ise periyodik cetvelde lityumun hemen altında yer alan sodyum elementinin kullanıldığı batarya sistemlerine yönelinmiştir. Benzer kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olan Na, yer kabuğunda da bol miktarda bulunmaktadır. Düşük maliyetli Na, Li-iyon bataryalar için en ideal alternatif olarak kabul edilmektedir. Sodyum-iyon bataryalar, büyük ölçekli uygulamalar için oldukça uygun enerji depolama sistemleridir.

Sodyum-iyon bataryalar için en büyük problemlerden bir tanesi uygun elektrot malzemesinin geliştirilmesidir. Anot elektrot olarak Li-iyon bataryalarda ticari olarak kullanılan grafit, Na-iyon bataryalarda istenilen kapasiteye ulaşamamıştır. Bu nedenle farklı karbon malzemeleri çalışılmış ve en yüksek kapasite (~300 mAh/g) düzensiz yapılı karbon ile elde edilmiştir. Fakat yüksek enerji yoğunluğuna sahip anot malzemelerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Bu tez çalışmasında, yüksek teorik kapasiteli (847 mAh/g), ucuz ve çevreci kalay-esaslı anot malzemeleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Kalay temelli malzemelerde meydana gelen hacim genişlemesini engellemek için yeni kompozit yapıları oluşturulmuş ve sodyum-iyon batarya performansları test edilmiştir. Elektrolit, elektrolit ilavesi ve bağlayıcının batarya performanslarına etkisi de bu tez çalışmasında ayrıca analiz edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Enerji depolama, Na-iyon bataryalar, anot elektrot, kalay, hacim genişlemesi, kapasite.

SUMMARY

Li-ion batteries with high energy density and long cycle life are very attractive for energy storage systems in portable devices. Due to the increased demand and decreasing Li sources, Li-ion batteries cannot be considered for large-scale energy storage systems. For this reason, studies on new generation battery systems, that are alternative to Li-ion, have gained momentum recently. Na is the most suitable alternative element being located just below Li in the periodic table, thus, similar chemical and physical properties are expected. Moreover, Na, is abundant in nature which makes it an ideal alternative for large-scale applications at low cost.

One of the biggest problems for sodium-ion batteries is the development of suitable electrode material. Graphite, which is used commercially as an anode electrode in Li-ion, is not suitable for Na-ion batteries. Thus, different carbon materials were studied and the highest capacity (~ 300 mAh / g) was obtained with irregular carbon (hard carbon). However, work continues on the development of anode materials with high energy density.

In this thesis, the develop of high theoretical capacity (847 mAh/g), cheap and environmentally friendly Sn-based anode materials have been studied. New composite structures were built to prevent volume expansion for the tin-based materials. The effect electrolyte, electrolyte additives and the binders have been tested and the performances were analyzed sodium ion battery performances.

Key Words: Energy storage, Na-ion batteries, anode electrode, tin, volume expansion, capacity.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca desteğini ve yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyip bilgi ve tecrübesi ile bu çalışmanın oluşmasına yardımcı olan danışmanım Doç. Dr. Rezan DEMİR-ÇAKAN'a, akademik hayatımda bana destek olan Prof. Dr. Ali ATA'ya ve yardımlarını benden esirgemeyen Prof. Dr. Meltem YEŞİLÇİMEN-AKBAŞ'a,

Doktora tez aşamasında maddi kaynak sağlayan, 1649B031402146 başvuru numaralı TÜBİTAK 2211C, “Yurtiçi Öncelikli Alanlar Burs Programı'na”, tezimin önemli bir kısmının oluşmasında kaynak sağlayan, 115M390 numaralı TÜBİTAK 1001, “Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı'na” ve GTÜ.2014-A-26 proje nolu BAP, ‘Bilimsel Araştırma Projesi’ne vermiş oldukları maddi destekten dolayı teşekkür ederim.

Çalışma hayatım boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli arkadaşlarım Elif Ceylan CENGİZ'e, Burcu ÇELİK'e, Zeynep ERDÖL'e, Melek TÜRKSOY-ÖCAL'a, Burak TEKİN'e, Serkan SEVİNÇ'e ve diğer tüm grup arkadaşlarıma,

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, hayatım boyunca ve her daim maddi-manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen, sevgili annem Aysel GENÇER, babam Mahmut GENÇER ve kardeşlerim Bahar KAYA ile Duygu DÜLGER'e, zor ve stresli dönemlerimde desteklerini benden esirgemeyen ikinci ailem olan sevgili Raife DURSUN, Aşur DURSUN, Çiğdem DURSUN ve Şeyma DURSUN'a içten sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ve son olarak ise, desteğini her zaman hissettiren, her koşulda yanımda olan SEVGİLİ EŞİM SİNAN DURSUN ile hayatıma girdiği günden beri bana tarifsiz duygular yaşatan, bana güç veren CANIM OĞLUM SELİM EFE DURSUN'a en içten sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, İçeriği ve Özgün Değeri	2
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
2.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama	5
2.2. Bataryalar	7
2.2.1. Geçmişten Günümüze Kadar Kullanılan Batarya Çeşitleri	8
2.3. Li-iyon Bataryalar	10
2.3.1. Çalışma Prensibi	12
2.3.2. Elektrokimyasal Prensipler	14
2.3.2.1. Termodinamik Açından	14
2.3.2.2. Kinetik Açından	16
2.3.3. Kullanılan Temel Kavramlar	17
2.4. Na-iyon Bataryalar	19
2.4.1. Anot Elektrot Malzemeleri	20
2.4.1.1. Karbon Anotlar	22
2.4.1.2. Alaşım Anotlar	22
2.4.1.3. Metal Oksit Anotlar	23
2.4.2. Elektrolit ve Elektrolit İlaveleri	25
2.4.3. Bağlayıcılar	26
3. GENEL DENEYSEL PROSEDÜR	30
3.1. Malzeme Sentez Yöntemleri	30
3.1.1. Bilyalı Değirmen Yöntemi	30
3.1.2. Hidrotermal Sentez Yöntemi	30

3.1.3. Mikrodalga Sentez Yöntemi	31
3.2. Malzeme Karakterizasyon Teknikleri	31
3.3. Elektrot Hazırlama ve Hücre Oluşturma	31
3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri	33
4. KALAY-KARBON KOMPOZİT ANOT	34
4.1. Giriş	34
4.2. Çalışmanın Amacı	35
4.3. Deneysel Çalışma	36
4.3.1. Sn/C Kompozitinin Hazırlanması	36
4.3.2. Elektrotların Hazırlanması	37
4.3.3. Yapısal ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri ve Test Koşulları	38
4.4. Sonuçlar ve Yorum	39
4.4.1. Sn/C Anot Elektrot Malzemesine Farklı Parametrelerin Etkisi	39
4.4.1.1. İletken Karbon Türünün Etkisi	39
4.4.1.2. Mekanik Karıştırma Süresinin ve Bağlayıcının Etkisi	43
4.4.1.2.1. Farklı Mekanik Karıştırma Sürelerindeki Yapısal Karakterizasyon	43
4.4.1.2.2. Farklı Bağlayıcı ile Hazırlanan Sn/C Elektrotların Elektrokimyasal Performansı	45
4.4.1.2.3. Çevrim Öncesi ve Sonrası Elektrot Morfolojisi	55
5. KALAY ANTİMON İKİLİ ALAŞIMI - KARBON KOMPOZİT ANOT	60
5.1. Giriş	60
5.2. Çalışmanın Amacı	62
5.3. Deneysel Çalışma	62
5.3.1. SnSb Alaşımı ve SnSb/C Kompozitinin Hazırlanması	62
5.3.2. Elektrotların Hazırlanması	63
5.3.3. Yapısal ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri ve Test Koşulları	64
5.4. Sonuçlar ve Yorum	65
5.4.1. SnSb Alaşımı ve SnSb/C Kompozitinin Malzeme Karakterizasyonu	65
5.4.2. SnSb Alaşımı ve SnSb/C Kompozitinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	66

6. KALAY OKSİT - PİROLİZE BAKTERİYEL SELÜLOZ KOMPOZİT	
ANOT	80
6.1. Giriş	80
6.2. Çalışmanın Amacı	81
6.3. Deneysel Çalışma	83
6.3.1. SnO ₂ Nanopartiküllerin Sentezlenmesi	83
6.3.2. Bakteriyel Selüloz (BS) ve Kalay Oksit/ Bakteriyel Selüloz (SnO ₂ /BS) Malzemelerinin Hazırlanması	83
6.3.3. Bakteriyel Selüloz (BS) ve Kalay Oksit/ Bakteriyel Selüloz (SnO ₂ /BS) Malzemelerinin Pirolizasyonu	84
6.3.4. Yapısal ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri ve Test Koşulları	84
6.4. Sonuçlar ve Yorum	86
6.4.1. Pirolize Bakteriyel Selüloz (PBS) ve Kalay Oksit/ Pirolize Bakteriyel Selüloz (SnO ₂ /PBS) Kompozitlerinin Malzeme Karakterizasyonu	86
6.4.2. Pirolize Bakteriyel Selüloz (PBS) ve Kalay Oksit/ Pirolize Bakteriyel Selüloz (SnO ₂ /PBS) Kompozitlerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	92
7. KALAY OKSİT - İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT - AZOT İÇERİKLİ KARBON KOMPOZİT ANOT	102
7.1. Giriş	102
7.2. Çalışmanın Amacı	103
7.3. Deneysel Çalışma	104
7.3.1. SnO ₂ /GO (SG) Nanokompozitinin Sentezlenmesi	104
7.3.2. SnO ₂ /GO/N-içerikli Karbon (SGN) Nanokompozitinin Sentezlenmesi	105
7.3.3. Yapısal ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri ve Test Koşulları	105
7.4. Sonuçlar ve Yorum	106
7.4.1. SnO ₂ /GO (SG) ve SnO ₂ /GO/N-içerikli Karbon (SGN) Nanokompozitinin Malzeme Karakterizasyonu	107
7.4.2. SnO ₂ /GO (SG) ve SnO ₂ /GO/N-içerikli Karbon (SGN) Nanokompozitinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	116
8. GENEL SONUÇLAR	124

KAYNAKLAR	127
ÖZGEÇMİŞ	143

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
°	: Derece
%	: Yüzde
θ	: Theta
µm	: Mikrometre
Å	: Angstrom
E	: Dielektrik sabiti
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
CMC	: Karboksimetil selüloz
CV	: Döngüsel Voltametri
dk	: Dakika
E	: Elektrik alan vektörü
EC	: Etilen karbonat
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FEC	: Floro etilen karbonat
FTIR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
g	: Gram
HRTEM	: Yüksek Çözünürlükte Geçirimli Elektron Mikroskopisi
Hz	: Hertz
LIB	: Lityum İyon Batarya
Lt	: Litre
mAh/g	: Miliamper saat / gram
mg/cm ²	: Miligram / santimetrekare
ml	: Mililitre
mV	: Milivolt
nm	: Nanometre
PC	: Propilen karbonat
PVDF	: Poliviniliden florit
SEI	: Katı elektrolit arayüzeyi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi

SIB	: Sodyum İyon Batarya
Sn	: Saniye
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
V	: Volt
VC	: Vinilen karbonat
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Ragone grafiği (Enerji yoğunluğu-güç yoğunluğu grafiği).	6
2.2: Bataryanın temel şematik görünümü.	8
2.3: Bağdat pili.	9
2.4: Li pillerin şematik gösterimi ve çalışma prensibi.	11
2.5: Yaygın olarak kullanılan Li-iyon pillerin şematik gösterimi (grafit anot ve LiCoO ₂ katot).	12
2.6: Li-iyon hücrenin açık devrede şematik enerji diyagramı.	14
2.7: 2014 yılına kadar literatürde çalışılmış Na-iyon batarya anot malzemeleri.	22
2.8: İki farklı polisakkaritin moleküler yapısı: CMC ve aljinat.	29
3.1: Elektrot hazırlama işleminin şematik olarak gösterimi.	32
3.2: Düğme tipi ve Swagelok tipi hücrelerin şematik olarak görünümü.	33
4.1: Sn/C kompozit üretiminin şematik görünümü.	37
4.2: Csp, CNT, KB ve bunların Sn ile olan kompozitlerine ait SEM görüntüleri ve XRD pikleri.	40
4.3: Csp, CNT, KB'ye ait BET izotermi.	41
4.4: KB, Csp ve CNT ile hazırlanan ağırlıkça % 80/20, Sn/C elektrotun voltaj profilleri ve karşılaştırmalı galvanostatik çevrim performansları.	43
4.5: Sn, Sn/C-1hBM, Sn/C-5hBM ve Sn/C-10hBM ile hazırlanan kalay elektrotun XRD pikleri.	44
4.6: Sn, Sn/C-1hBM, Sn/C-5hBM ve Sn/C-10hBM ile hazırlanan malzemelerin SEM görüntüleri ve Sn-Csp-5hBM'e ait EDS haritası.	45
4.7: Ticari Sn ile Csp'nin ağırlıkça %80:20 oranında havanda karıştırılması sonucunda hazırlanan bağlayıcısız toz elektrota ait voltaj profili, şarj/deşarj çevrim performansı ve SEM görüntüleri.	46
4.8: Aljinat bağlayıcı ile hazırlanan Sn/C-1A, 5A ve 10A elektrotlarına ait voltaj profilleri ve kapasite-çevrim sayısı grafikleri.	48
4.9: CMC bağlayıcı ile hazırlanan Sn/C-1hBM, Sn/C-5hBM ve Sn/C-10hBM elektrotlarına ait voltaj profilleri ve kapasite-çevrim sayısı grafikleri.	51

4.10:	Sn-Csp-1hBM, 5hBM ve 10hBM malzemelerinin a) aljinat ve b) CMC bağlayıcı ile hazırlanan elektrotlarına ait karşılaştırmalı deşarj kapasite-çevrim sayısı grafikleri.	52
4.11:	10A ve 10C elektrotlarına ait karşılaştırmalı C-hız performans grafikleri.	53
4.12:	10A ve 10C elektrotlarına ait döngüsel voltametri grafikleri.	54
4.13:	10A ve 10C elektrotlarının elektrokimyasal impedans spektrumu.	55
4.14:	1A, 5A ve 10A elektrotlarının çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası SEM görüntüleri.	56
4.15:	1C, 5C ve 10C elektrotlarının çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası SEM görüntüleri.	57
5.1:	SnSb/C kompozit üretiminin şematik görünümü.	63
5.2:	10 Hz, 15Hz, 20 Hz ve 30 Hz dönme hızında 1 saat süre ile bilyalı değirmende üretilen kalay-antimon ikili alaşımlarının XRD pikleri.	65
5.3:	Saf SnSb alaşımı, SnSb/C-1hBM, SnSb/C-5hBM ve SnSb/C-10hBM'ye ait SEM görüntüleri.	66
5.4:	Saf SnSb alaşımı ile Csp'nin ağırlıkça %80:20 oranında havanda karıştırılması sonucunda hazırlanan bağlayıcısız toz elektrota ait voltaj profili, şarj/deşarj çevrim performansı ve SEM görüntüleri.	67
5.5:	CMC ve aljinat bağlayıcı ile hazırlanan SnSb/C-1hBM elektrotunun 0,1 mV/saniye tarama hızında ve 0,0-2V voltaj aralığında gerçekleştirilen döngüsel voltametri grafikleri.	68
5.6:	Aljinat bağlayıcı ile hazırlanan SnSb/C-1hBM, 5hBM ve 10hBM elektrotlarına ait voltaj-kapasite eğrileri ve kapasite-çevrim sayısı grafikleri.	70
5.7:	CMC bağlayıcı ile hazırlanan SnSb/C-1hBM, 5hBM ve 10hBM elektrotlarına ait voltaj-kapasite eğrileri ve kapasite-çevrim sayısı grafikleri.	71
5.8:	SnSb/C-1hBM, 5hBM ve 10hBM malzemelerinin a) aljinat ve b) CMC bağlayıcı ile hazırlanan elektrotlarına ait karşılaştırmalı deşarj kapasite-çevrim sayısı.	72
5.9:	10A ve 10C elektrotlarına ait karşılaştırmalı C-hız performans grafikleri.	73

5.10:	10A ve 10C elektrotlarına ait CV grafikleri.	74
5.11:	10A ve 10C elektrotlarının elektrokimyasal impedans spektrumu.	75
5.12:	10A ve 10C elektrotlarının çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası SEM görüntüleri.	77
6.1:	SnO ₂ /PBS kompozitinin in-situ sentez yöntemiyle oluşumunun şematik gösterimi.	82
6.2:	BS, PBS'lerin ve SnO ₂ /PBS malzemelerinin morfolojik karakterizasyonu.	86
6.3:	Farklı sıcaklıklarda işlem gören bakteriyel selülozların (PBS-500, PBS-750 ve PBS-1000) a) azot adsorpsiyon izotermi ve b) gözenek boyutu dağılımları.	87
6.4:	Yapısal karakterizasyon a) BS ve PBS-500'e ait Raman spektroskopisi ve b) SnO ₂ nanopartikülleri, PBS-500 ve SnO ₂ /PBS kompozitine ait XRD paterni.	89
6.5:	Morfolojik karakterizasyon a) SnO ₂ nanopartikülleri ve b) SnO ₂ /PBS kompozitine ait TEM görüntüleri.	90
6.6:	BS, SnO ₂ /BS, PBS-500 ve SnO ₂ /PBS malzemelerine ait FTIR analizleri.	91
6.7:	SnO ₂ /PBS kompozitine ait TGA eğrisi.	92
6.8:	PBS'lerin elektrokimyasal çevrim performansları.	94
6.9:	Üç farklı elektrolitte a) PBS-500, b) PBS-750 ve c) PBS-1000'in voltaja karşı eklenen elektron sayısı grafiği.	95
6.10:	SnO ₂ /PBS kompozitinin çevrim ve hız performansları.	97
6.11:	SnO ₂ /PBS kompoziti ile (SnO ₂ + PBS-500)'ün Na-iyon depolama kapasitelerinin karşılaştırılması.	98
6.12:	SEM görüntüleri. a) SnO ₂ /PBS kompozitine ve b) (SnO ₂ + PBS-500) karışımı.	99
6.13:	Bakteriyel selülozundan anot elektrot eldesi ve şarjedilebilir bataryalarda kullanımı.	99
7.1:	SnO ₂ /GO/N-içerikli karbon (SGN) hibrit yapısının şematik gösterimi.	104
7.2:	Grafite ve GO'nun a) Raman spektroskopisi, GO'nun b) AFM analizi ve c) TEM görüntüsü.	108

7.3:	Grafit ve GO'nun XRD paternleri, saf SnO ₂ , SG ve SGN nanokompozitlerinin XRD paternleri, grafit, GO, SG ve SGN malzemelerinin FTIR spectrumları, GO'nun BET analizi.	110
7.4:	SG ve SGN kompozitlerinin XPS analizi.	112
7.5:	SG ve SGN'e ait EDX analizi.	113
7.6:	Grafit, GO, SG (SnO ₂ /GO) ve SGN'ye (SnO ₂ /GO-N-içerikli karbon) ait SEM görüntüleri.	114
7.7:	SGN'nin (SnO ₂ /GO-N-içerikli karbon) TEM ve HRTEM görüntüleri.	115
7.8:	SG ve SGN kompozitinin TGA eğrisi.	116
7.9:	SG ve SGN kompozitlerin elektrokimyasal performansı.	118
7.10:	SG ve SGN kompozitlerin elektrokimyasal impedans spektrumu.	119
7.11:	SG ve SGN kompozitinin hız performansı.	120

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.1: Sn/C kompoziti 1A, 5A ve 10A elektrotlarının deşarj (Q-) kapasite değerleri.	49
4.2: Sn/C kompoziti 1C, 5C ve 10C elektrotlarının deşarj (Q-) kapasite değerleri.	52
4.3: Sn/C kompozitleri ile ilgili Na-iyon batarya çalışmaları.	59
5.1: SnSb/C kompozitleri ile ilgili Na-iyon batarya çalışmaları.	79
6.1: SnO ₂ /C kompozitleri ile ilgili Na-iyon batarya çalışmaları.	101
7.1: SnO ₂ /grafen kompozitleri ile ilgili Na-iyon batarya çalışmaları.	123
8.1: Üretilen Sn-esaslı elektrotların elektrokimyasal Na-iyon batarya performansları.	126

1. GİRİŞ

Dünyamızda artan enerji ihtiyacı ve elde edilen enerjinin depolanması büyük bir önem arz etmektedir. Son yıllarda elektrokimyasal enerji depolama cihazlarına, hem yüksek enerji hem de yüksek güç yoğunluklarından dolayı, taşınabilir elektronik cihaz ve elektrikli araç uygulamalarında ihtiyaç giderek artmaktadır. Şarj edilebilir bataryalar ticari anlamda en umut vaat eden elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygın kullanımı için, düşük maliyetli ve verimli enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu ihtiyacı karşılamak için Li-iyon batarya (LIB) sistemleri üzerine son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Li-iyon bataryalar, yüksek enerji ve güç yoğunluklarından, uzun çevrim özelliklerinden, geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilmelerinden ve güvenliklerinden dolayı taşınabilir elektronik aygıtlarda ve elektrikli araçlarda yaklaşık 30 senedir önemli bir rol oynamıştır. Fakat Li-iyon bataryaların geniş bir alanda kullanımı hızla artarken, 1991’ de ilk kullanımından günümüze kadar, sınırlı lityum kaynaklarından dolayı Li metalinin maliyeti de yaklaşık ikiye katlanmıştır [Kim et al., 2012b]. Buna karşılık Na-iyon bataryalar, hem sodyumun doğada bol bulunması hem de enerji yoğunluğunun lityuma yakın olmasından dolayı yeni nesil bataryalar olarak çalışılmaya başlanmıştır [Cheng et al., 2011; Ellis and Nazar, 2012; Kundu et al., 2015; Slater et al., 2013; Yabuuchi et al., 2014]. Sodyumun yeryüzünde bol miktarda bulunması, toksik olmaması ve düşük maliyetli olmasından dolayı Na-iyon bataryalar daha büyük ölçekli enerji depolama sistemleri için düşünülmektedir.

Elektrot malzemelerde Na’un interkalasyon mekanizması, Li ile benzer olmasına karşın, Na^+ (1,02 Å) iyon çapının Li^+ ’dan (0,76 Å) daha büyük olması, yüksek performanslı LIB’ler için önerilen stratejilerin direkt olarak kabul edilmesine engel olmaktadır [Kim et al., 2012a; Palomares et al., 2012b]. SIB’lerde karşılaşılan asıl zorluk, hızlı ve kararlı Na-iyon ekleme/çıkarma (insertion/extraction) yeteneğine sahip uygun elektrot malzemesini (host materials) geliştirmektir [Chevrie and Ceder, 2011]. Bilindiği gibi grafit, kabul görmüş bir Li-depolama anot malzemesidir. Fakat sodyum ile etkili bir şekilde interkalasyon gerçekleşmemektedir. Bunun nedeni Na^+ iyon çapının solvent molekülleri ile oluşturduğu kabuğun (solvation shell), grafit yapısı ile uyumlu olmamasından dolayıdır [Liu et al., 2015d]. Elektrolit içerisindeki

sodyum iyonlarının grafen tabakaları arası mesafesinden (3,35 Å) daha büyük olmasından dolayı grafen tabakaları arasına interkalasyonu (araya girme) zordur [Cao et al., 2012; Falco et al., 2013; Komaba et al., 2003; Palomares et al., 2012a; Sangster, 2007; Slater et al., 2013b]. Buna karşılık, Si-esaslı malzemeler LIB'ler için yeni nesil anot olarak düşünülmesine rağmen, silisyumun sodyum iyonu ile alaşım oluşturmamasından dolayı SIB'ler için uygun değildir.

Bu sebeple alternatif anot malzemeleri geliştirmek üzerine çalışmalara ağırlık verilmiştir.

1.1. Tezin Amacı, İçeriği ve Özgün Değeri

Bu tez çalışmasında, mevcut şarj edilebilir Li-iyon batarya teknolojisine alternatif olabilecek, daha düşük maliyetli olan yeni nesil Na-iyon bataryalarda kullanılmak üzere alternatif anot malzemelerinin geliştirilmesi, sodyum-iyon depolama kapasitelerinin test edilmesi ve sodyum iyon bataryalar ile ilgili bilgi birikiminin elde edilmesi amaçlanmıştır.

Lityum-iyon bataryalarda, Sn-esaslı anot malzemelerin kullanımı oldukça fazla olmasına rağmen, sodyum-iyon bataryalarda azdır. Bu doktora tez çalışması, Sn temelli, SnSb alaşım ve SnO₂ metal oksit anot elektrot malzemelerinden karbon kompozitlerinin üretilmesi ve sodyum-depolama performanslarının test edilmesi üzerinedir. Sn nanopartikülleri batarya çevrimi (şarj/deşarj) esnasında büyük hacim genişlemesine uğramakta, elektrot malzemesinde mekanik gerilmelere, çatlamalara yol açmaktadır. Bunun sonucunda elektrotta elektriksel iletim azalmakta ve ani kapasite düşüşleri meydana gelmektedir. Bu hacim genişlemesinin üstesinden gelmek için genellikle tane boyutu küçültme ya da partikülü karbon yapısı içerisine hapsedmek önerilmektedir. Kalay-temelli anot malzemelerinin, Na-iyon bataryada kullanımını sınırlandıran bu hacim genişlemesi, karbon ile farklı yöntemlerle farklı kompozit yapıları oluşturularak engellenmeye çalışılmış ve ayrıca bağlayıcı kullanımının batarya performansına olan etkisi ortaya koyulmuştur.

Bataryaların en önemli bileşenlerinden biri olan negatif elektrot ile ilgili sodyum-iyon bataryalarda yapılan çalışmalar, lityum-iyon bataryalardan esinlenilerek yapılan denemeler ile başlamış ve farklı elektrokimyasal sonuçların olduğu gözlemlenmiştir. Günümüze kadar Na-iyon bataryada farklı anot malzemeleri

denenmiş fakat yüksek enerji yoğunluklu anot malzemelerin geliştirilmesi üzerine arayışlar halen devam etmektedir.

Son zamanlarda, karbonumsu malzemeler, sodyum alaşımları ve metal oksitler gibi çeşitli malzemeler SIB'ler için anot malzemesi olarak araştırılmaktadır. Karbon içerisine sodyum iyonunun elektrokimyasal olarak eklenmesi (insertion) ilk kez Doeff ve arkadaşları tarafından rapor edilmiş ve ~ 85 mAh/g tersinir (reversible) kapasite değeri elde edilmiştir [Doeff et al., 1993]. Amorf ve hard karbon gibi düzensiz (disordered) yapıya sahip karbonlar, grafit tabakaları arasındaki mesafeden daha fazla mesafeye sahiptir. Bu nedenle SIB ler için oldukça uygun anot adaylardır [Alcantara et al., 2005; Cao et al., 2012; Komaba et al., 2011b; Stevens and Dahn, 2001; Tang et al., 2012b; Wenzel et al., 2011; Xia and Dahn, 2012]. Stevens ve Dahn, şekerden üretilmiş hard karbon anot elektrottan, 300 mAh/g tersinir sodyum depolama kapasitesi elde etmiştir [Stevens and Dahn, 2001]. Tang ve arkadaşları ise içi boş karbon nano kürecikleri sentezlemiş ve SIB'ler de anot olarak kullanmıştır [Tang et al., 2012b].

Geniş tabakalar arası mesafesinden dolayı çalışmalar hard karbon üzerine yoğunlaşmasına rağmen $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [Senguttuvan et al., 2011] ve amorf TiO_2 nano tüp [Xiong et al., 2011a] gibi alternatif oksit anotlar da araştırılmaktadır. Fakat bu malzemelerin sodyum depolama kapasiteleri hala düşüktür.

Bu tezde çalışılan anot elektrotlar (Sn/C , SnSb/C ve SnO_2/C), kullanılacak elektrolit, elektrolit ilaveleri ve bağlayıcı etkisi, elde edilen yarım hücre elektrokimyasal pil performanslarına olan etkilerinin incelenmesi yönünden özgün bir tez olma özelliği taşımaktadır.

- Bilyalı değirmen yardımıyla üretilen ve bölüm 4'de rapor edilen Sn/C ile bölüm 5'de rapor edilen SnSb/C malzemelerinde, karbon türünün ve mekanik karıştırma süresinin etkisi, ilk kez detaylı bir şekilde incelenmiş olup, en iyi sodyum iyon depolama performansını veren kompozit belirlenmiştir,

- Bağlayıcı olarak kullanılması planlanan alginat bağlayıcı, sodyum-iyon batarya anotta, bilginimiz dahilinde sadece spinel Fe_3O_4 negatif elektrot malzemesi için çalışılmıştır. Bu tez çalışmasında, suda çözünen ve çevreci olan CMC (karboksi metil selüloz) ve alginat bağlayıcılar kullanılmış ve elektrokimyasal sonuçlara etkisi araştırılmıştır,

- Bölüm 6'de SnO_2 nanopartikülleri sentezlenmiş ve bu nanopartiküller, bakteriyel selüloz besi ortamında tutularak partiküllerin etrafının selüloz fibrilleri ile

evrelenmesi sağlanmıştır. Kompozitin pirolize edilmesi sonucu elde edilen yapı oldukça stabildir ve literatürde daha önce denenmemiş bu yöntem ile elde edilen yapı ile SnO₂'de meydana gelen hacim genişlemesini önemli ölçüde engellemiştir,

- Son olarak ise Bölüm 7'de hızlı ve etkili bir yöntem olan mikrodalga yöntemi ile SnO₂ grafen oksit ve N-içerikli karbon hibrit yapısı oluşturulmuş ve sodyum-iyon batarya performansları belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama

21. yüzyılda en temel sorunlardan birisi enerji kullanımının ve tüketiminin giderek artması ile beraber alternatif, temiz, sürdürülebilir enerji kaynaklarının arayışı ve geliştirilmesi zorunluluğudur. Günümüzde artan enerji talebi, küresel ısınma ve çevre kirliliği gibi tehditleri beraberinde getiren fosil yakıt kullanımının giderek artmasına ve dolayısıyla fosil yakıt rezervlerinin azalmasına neden olmaktadır. CO₂ salınımı üzerine var olan endişelerin yanı sıra yakıt fiyatlarının da gelecekte daha çok artma ihtimali, çevreci ve sürdürülebilir alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve kamu kullanımına uygun hibrit ve elektrikli araç üretimi gibi teknolojik çalışmalara hız kazandırmıştır. Güneş enerjisi ve rüzgar enerjisi gibi alternatif enerji kaynaklarının kullanımı ve içten yanmalı motorlar yerine elektrikli araçların kullanımı büyük önem arz etmektedir [Dell and Rand, 2001; Goodenough and Kim, 2010; Islam and Nazar, 2011; M.S, 2007; Palacin, 2009]. Fakat bu enerji kaynakları kesiklidir, sadece güneşli ve rüzgarlı günlerde enerji üretilebilir. Bu nedenle bu kaynaklardan elde edilen enerjinin depolanması gerekmektedir.

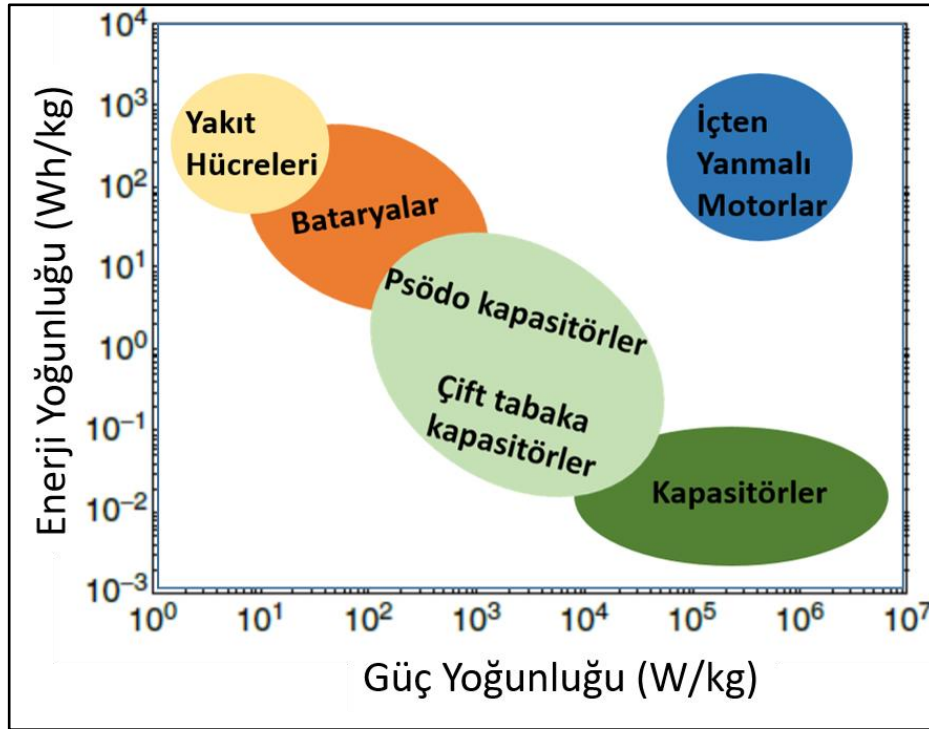
Aynı zamanda günlük hayatımızın vazgeçilmezleri arasına giren cep telefonları ve bilgisayarlar gibi taşınabilir cihazların kullanımının sınırlandırılmaması için de enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir [Islam and Nazar, 2011].

Enerji taşıyıcılar, elektrik şebekesi, elektromanyetik dalgalar ve kimyasal enerjidir. Isınma, güç uygulama, aydınlatma ve iletişim için fosil yakıtlara olan bağımlılığımızdan dolayı, enerji depolamanın en uygun şekli, kimyasal enerjidir. Bataryalar ise hem kimyasal enerji depolayabilen hem de kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine herhangi bir gaz çıkışı olmadan ve yüksek verimlikle dönüştürebilen sistemlerdir [Goodenough and Kim, 2010].

Başlıca elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşüm sistemleri; bataryalar, yakıt hücreleri ve elektrokimyasal (ultra)kapasitörlerdir. Enerji depolama ve dönüşüm mekanizmaları farklı olmasına rağmen bu üç sistemde de elektrokimyasal benzerlikler vardır. İki elektrot ve bunları birbirinden ayıran bir elektrolit bileşenlerinden oluşan bu üç sistemde enerji üretimi elektrot ve elektrolit ara yüzeyinin faz sınırında meydana gelir ve elektron ile iyon ayrı taşınır. Batarya ve yakıt hücrelerinde elektrik enerjisi,

redoks reaksiyonları ile kimyasal enerjinin dönüşümü ile üretilir. Bataryalar kapalı sistemlerdir, enerji depolama ve dönüşüm aynı bölgede (anot ve katot, hem yük taşınımında hem de redoks reaksiyonlarında aktif rol alır) olur. Yakıt hücreleri ise açık sistemlerdir, hücrenin dışından örneğin havadan oksijen ya da bir tanktan hidrojen ve hidrokarbonlar gibi yakıt olarak redoks reaksiyonları gerçekleşir. Elektrokimyasal kapasitörlerde ise enerji redoks reaksiyonlarıyla üretilmez.

Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin güç ve enerji kabiliyetlerini kıyaslamak için Ragone grafiği (Şekil 2.1, [Whittingham, 2008]) olarak bilinen bir diyagram geliştirilmiştir. Bu diyagramda yakıt hücreleri yüksek-enerji sistemleri olarak değerlendirilirken süperkapasitörler yüksek güç sistemleri olarak değerlendirilir. Bataryalar ise ortalama güç ve enerji özelliklerine sahiptir [Whittingham, 2008; Whittingham, 2012; Whittingham et al., 2004; Winter and Brodd, 2004].



Şekil 2.1: Ragone grafiği (Enerji yoğunluğu – güç yoğunluğu grafiği).

Yakıt hücreleri çevreci enerji olarak araçlarda kullanım için ilgi çekici olsa da yakıt hücresi teknolojisinin elektrikli araçlara uygulanması, platin katalizörün maliyeti, hidrojen depolama ve üretimi ile ilgili sorunlar ve yakıt hücresinin ömrü gibi

engelleri de bünyesinde barındırmaktadır. Fakat diğer taraftan bataryalar maliyet ve uzun ömür gibi ihtiyaçları karşılamakta daha yakındır [Tarascon, 2008].

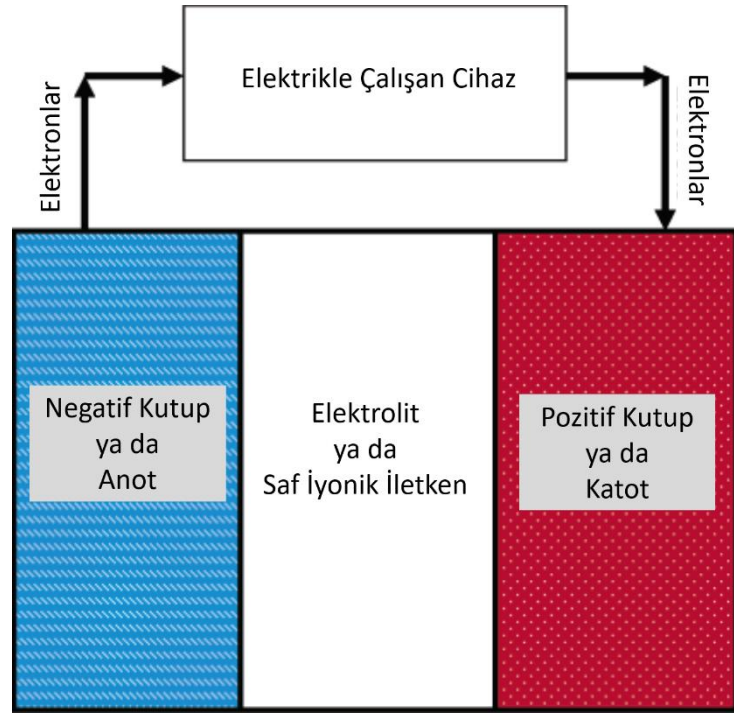
2.2. Bataryalar

Batarya, bir ya da birkaç hücrenin gerekli voltaj ve kapasiteyi sağlamak için seri ve/veya paralel olarak bağlanmasıyla oluşur [Dunn et al., 2011; Whittingham, 2008]. İstenen voltajı sağlamak için seri, istenen akımı sağlamak için ise paralel bağlanır. Geleneksel bir batarya, anot, katot ve elektrolit olmak üzere 3 temel bileşenden oluşur ve elektrik enerjisini, anot (indirgeyici) ve katotta (yükseltgen) kimyasal enerji olarak depolar. Ayrıca, hücrenin iki elektrotu arasındaki kimyasal reaksiyon, bir iyonik ve bir elektronik bileşene sahiptir.

Tipik olarak bataryalar, iki elektrot arasında elektron alış veriş için bir itici güce ihtiyaç duyar ve bu itici güç genellikle yükseltgenme ya da indirgenme potansiyelindeki farktır. Bu elektrotlar, elektronun dış devreden akışına olanak sağlayacak metalik akım toplayıcılara sahiptir. Bu akış, cep telefonlarımıza güç sağlayan bir işin üretimi ile sonuçlanır. Ayrıca bataryalarda, anot ve katodu hem fiziksel hem de elektronik olarak birbirinden ayırmaya yarayan bir elektrolit kullanılır. Hücrenin üçüncü bileşeni olan bu elektrolitler, iyonik iletken fakat elektronun devre dışından akmasına zorlamak için ise elektronik yalıtkan bir yapıya sahiptir [Goodenough, 2014]. Bunları mekanik olarak ayırmak ve kısa devreden korumak için ise katı elektrolit ya da sıvı elektrolitin geçişine olanak sağlayan yalıtkan cam, selüloz ya da polimer fiber yapılı seperatörler kullanılır.

Anot, elektropozitif bir elektrottur ve elektron üretir örneğin bir lityum-iyon tam hücrede (full cell) lityum içeren kısımdır. Katot ise elektronegatifdir. Negatif elektrottan gelen elektronları alır ve indirgenir. Sonuç olarak, elektrotlar dıştan (externally) bağlandığında kullanıcı tarafından verilen akım ile elektronlar serbest kalır ve anot ile katot arasında art arda ilerleyen kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir [Dunn et al., 2011]. Bu elektron transfer işlemi anot ve katot arasındaki potansiyel fark çok küçük olana kadar devam eder. Elektronik akımdan iyonik akıma değişim elektrot/elektrolit ara yüzeyinde olur ve Faraday Yasası (bir elektrotta serbest hale geçen madde miktarı, elektrolitten geçen elektrik yükü ile doğru orantılıdır) ile kontrol edilir.

Şekil 2.2’de [Winter and Brodd, 2004] bir bataryanın temel şematik gösterimi verilmektedir. Bir bataryada, negatif elektrot lityum, çinko ya da kurşun gibi iyi bir elektron verici, pozitif elektrot ise lityum kobalt oksit, mangan dioksit ya da kurşun oksit gibi iyi bir elektron alıcıdan oluşur. Elektrolit ise saf iyonik iletken bir bileşendir ve şekilde de görüldüğü üzere elektrotları birbirinden ayırır. Eğer anot ile katot birbirine direk olarak temas ederse batarya kısa devre olur ve tüm enerji ısı olarak hücreden uzaklaşır.



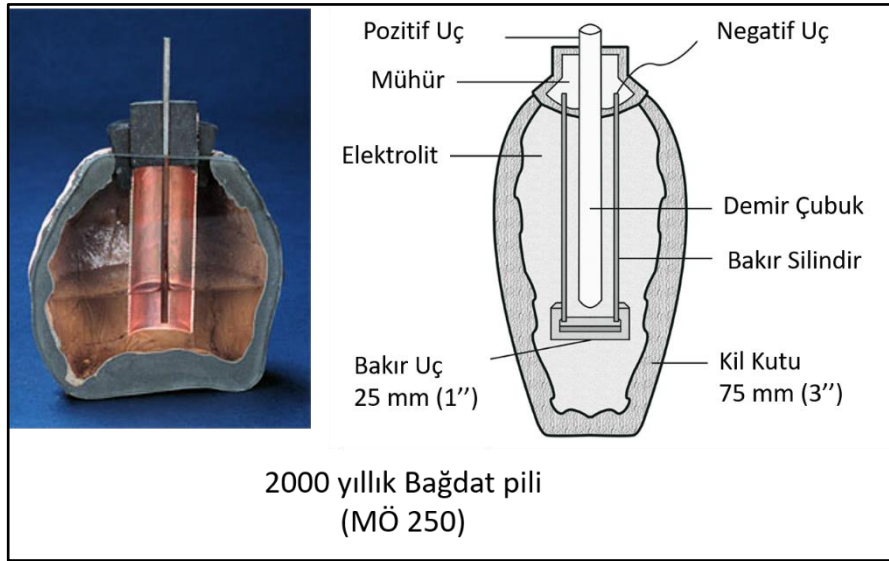
Şekil 2.2: Bataryanın temel şematik görünümü (deşarj aşaması).

2.2.1. Geçmişten Günümüze Kadar Kullanılan Batarya Çeşitleri

Günümüzde saat ve tartıda kullanılan düğme tipi hücrelerden (button cell, coin cell), megawatt seviyelerinde yük-dengeleyici uygulamalara kadar geniş bir boyut aralığında kullanılabilen bataryalar, elektrik enerjisi depolamanın en yaygın şekli olmuştur. Genellikle enerji girdisinin (input energy) % 90’ ından fazlası enerji çıkışı (output energy) olarak elde edilir [Whittingham, 2008; Whittingham, 2012].

Enerjinin depolanma keşfi antik çağlara dayanmaktadır. 2000 yıl önce kullanıldığı düşünülen, çömlek bir çanak ile çevrili ve silindirik bakır bir kap içinde bir elektrolite sokulmuş demir bir çubuktan oluşan Bağdat pili, bazı bilim camialarında

bu elektrotların uzun süre aşınmadan kalmasının güç olduğu belirtilmiş olsa da, bir elektrokimyasal hücre olarak adlandırılabilir (Şekil 2.3).



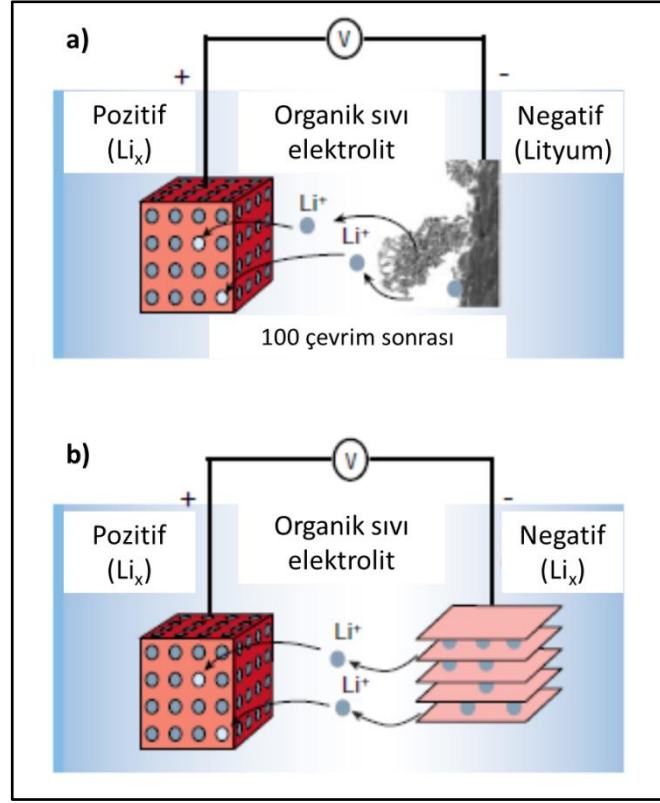
Şekil 2.3: Bağdat pili.

Alessandro Volta 1800’de ‘Voltaik Pil’ olarak bilinen ilk gerçek bataryayı icat etti. Volta pili, çinko ile bakır disklerin tuzlu suya bastırılmış kartonlarla ayrıldığı bir sistemdir. Daniel hücre (1836), Volta hücresinin zaman içinde gelişmiş halidir. Leclanche pili (1868), çinko ve karbon elektrotlardan oluşur. Bugün küçük kuru pil olarak bilinen alkalın elektrolit, çinko anot ve mangan oksit katot kullanan piller, 1949 yılından sonra icat edilmiştir ve anlatılan tüm bu hücreler birincil bataryalar (şarj edilemeyen) olarak adlandırılmaktadırlar. İkincil yani şarj edilebilir bataryaların ise kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları geri dönüşümlüdür. Kurşun asit (Pb-asit) (1859), nikel-kadmiyum (Ni-Cd) (1899), nikel-metal hidrit (NiMH) (1980 ortalarında) ve Li-iyon bataryalar şarjedilebilir tip bataryalardır. Ni-Cd bataryalar, yüksek güç tüketen cihazlarda ve uçak motorlarının marş aküsü (starter battery) olarak bugün hala ve sıklıkla kullanılmaktadırlar. Fakat kadmiyum toksik olduğundan, tüketici uygulamalarında Li-iyon ile yer değiştirmeleri muhtemeldir [Whittingham, 2012].

200 yıl önce bilinen Volta ve Leclanche pili malzeme ve tasarım fikirleri, bugün hala kullanılmaktadır. Bir bilgisayarın güç kaynağı olan batarya kimyası, son 20 yılda nikel-kadmiyumdan, nikel-metal hidrite (NiMH) ve oradan da lityum-iyona (grafit anot ve LiCoO_2 katot) geçerek daha çevreci ve daha hafif hale gelmiştir [Rolison and Nazar, 2011].

2.3. Li-iyon Bataryalar

Şarjedilebilir Li-iyon bataryalar son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Lityum, tüm metaller arasında en güçlü indirgeyici (indirgenme potansiyeli -3,04 V vs. standart hidrojen elektrot, SHE) ve en hafif (özellik ağırlık $\rho=0,53 \text{ g/cm}^3$ ve moleküler ağırlığı $M=6,94 \text{ g/mol}$) metaldir. İlk olarak 1958 yılında W. S. Harris doktora tezinde, oda sıcaklığında çalışan lityum bataryalar üzerine çalışmış ve oda sıcaklığında lityumla hızlıca reaksiyon vermeyen ve elektrolit olarak kullanılabilen bazı organik çözücüler (propilen karbonat, PC) keşfetmiştir [van Schalkwijk and Scrosati, 2002]. Daha sonra 1970' de Exxon için çalışan M. S. Whittingham, elektrot olarak titanyum sülfür (TiS_2) ve lityum metali kullanarak, ilk lityum bataryaları başarılı bir şekilde üretmiştir [Whittingham, 1976]. Fakat lityum metalinin anot ve MnO_2 , MoS_2 , TiS_2 ve V_2O_5 gibi çeşitli katot malzemelerin [Parida et al., 1981; Whittingham, 1976; Whittingham and Dines, 1977] kullanıldığı bataryalar güvenlik problemlerinden dolayı ticarileşememiştir. Batarya birkaç kez şarj/deşarj edildiğinde, özellikle de yüksek hızlarda çevrim (cycling) yapıldığında, lityum metal anot üzerinde, dentritik (dallanmış) denilen mikro boyutta ve fiber şeklinde lityum yapıları filizlenir (Şekil 2.4) [Tarascon and Armand, 2001] ve diğer elektroda ulaşana kadar, elektrolit içerisinde sarmaşık gibi yayılarak büyür. Bu dentritik yapılar aracılığıyla karşı elektrota geçen elektrik akımı hücre içerisinde kısa devreye ve aşırı ısınmaya, bazı durumlarda ise bataryanın alev almasına neden olur [Harry et al., 2014]. Sonuç olarak, lityum bataryalar ticarileşememiş ve çalışmalar, metalik lityum anot içermeyen Li-iyon bataryalara doğru kaymıştır.



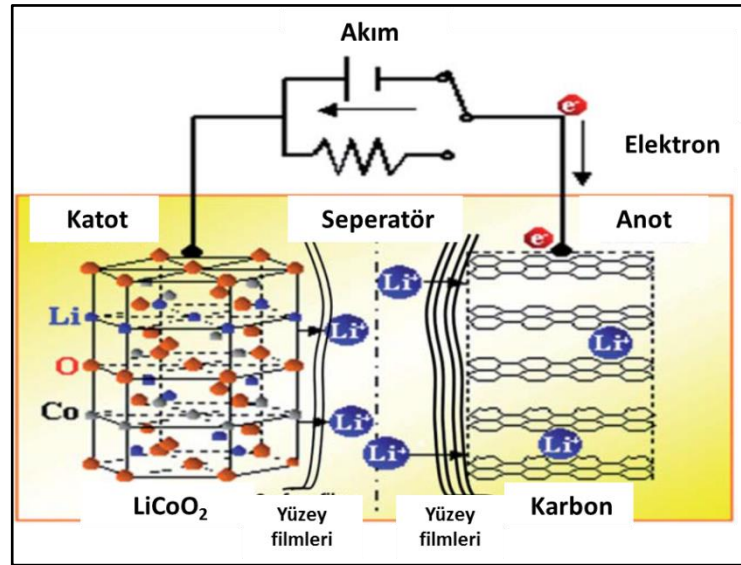
Şekil 2.4: Li pillerin şematik gösterimi ve çalışma prensibi, a) Şarj edilebilir Li-metal pil (Li yüzeyindeki dendrit büyümenin resmi in situ tarama elektron mikroskopisi ile elde edilmiştir), b) Şarj edilebilir Li-iyon pil.

Günümüzde ticari olarak kullanılan Li-iyon bataryalarda katot olarak lityum metal oksit veya metal polianyonik bileşikler (LiCoO_2 ya da LiFePO_4), anot olarak ise grafit kullanılır [Mizushima et al., 1980; Padhi et al., 1997]. Katmanlı yapıya sahip (layered structure) LiCoO_2 katot malzemesi ilk kez 1979'da Goodenough ve arkadaşları tarafından kullanılmış ve yüksek çevrim kararlılığı elde edilmiştir [Mizushima et al., 1980]. LiCoO_2 katottun keşfi, endüstriyel ölçekte üretimin başlaması ve Li-iyon bataryaların ticarileşmesindeki en önemli adım olmuştur. Lityum metal elektrot yerine kullanılan grafit anodun keşfi ise Michel Armand ve çalışma arkadaşlarının akabinde 1982'de Rachid Yazami tarafından olmuştur. Grafit tabakaları arasına lityumun elektrokimyasal olarak geri dönüşümlü (reversible) ilavesi (intercalation) gösterilmiştir [Yazami and Touzain, 1983]. İlk ticari Li-iyon batarya (Li_xC_6 grafit anot ve $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ katot arasında Li^+ iyonunun değişimi) (M, geçiş metali çoğunlukla Co, bazen ise Ni ya da Mn) 1991 yılında Sony tarafından piyasaya sürülmüştür ve en eski kurşun-asit bataryalardan 5 kat daha fazla enerji depolamaktadır (3,8 V ortalama voltajda yaklaşık 180 Wh/kg) [Armand and Tarascon,

2008]. Daha sonrasında LiCoO_2 katot ve grafit anoda alternatif olacak elektrot malzemeleri keşfi için birçok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır. Örneğin, olivin yapılı (olivine structure) pozitif elektrot lityum metal fosfatlar (LiMPO_4) ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ve Ni), büyük ölçekli ticari uygulamalar için en umut verici katot malzemelerdir [Chung et al., 2002; Padhi et al., 1997].

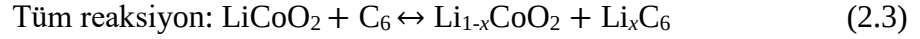
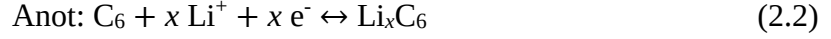
2.3.1 Çalışma Prensibi

Şekil 2.5'te [Etacheri et al., 2011] günümüz batarya piyasasına öncülük eden Li-iyon batarya sisteminin temel çalışma prensibi gösterilmektedir. Anot, katot, elektrolit/seperatör olmak üzere üç temel bileşenden oluşan bataryada, Li^+ iyonu anottan katoda ve katottan anoda tersinir olarak elektrolit aracılığıyla iletilirken, elektronlar devrenin dışından geçerek elektrik enerjisi sağlar.



Şekil 2.5: Yaygın olarak kullanılan Li-iyon pillerin şematik gösterimi (grafit anot ve LiCoO_2 katot).

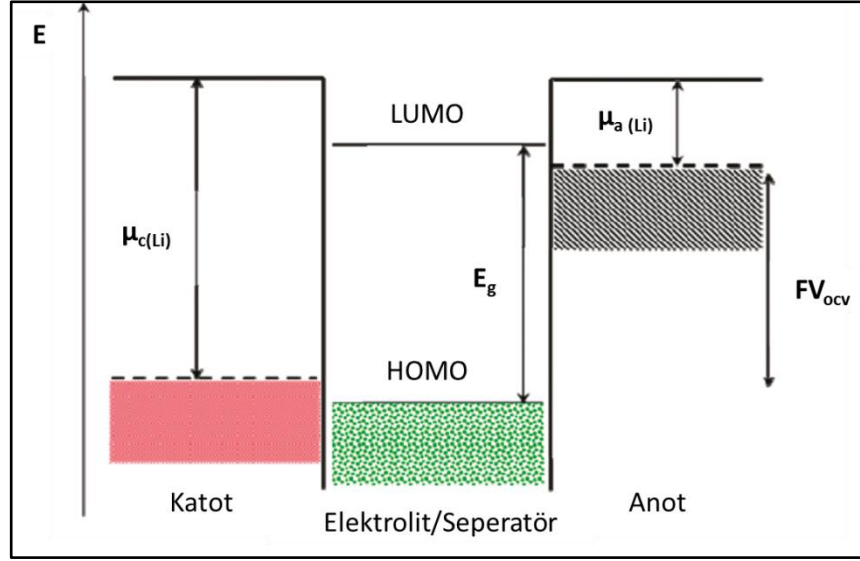
Gerçekleşen reaksiyon mekanizması (2.1), (2.2) ve (2.3)'teki gibidir.



Şekil 2.6, bir Li-iyon hücrenin açık devrede şematik enerji diyagramını vermektedir [Manthiram, 2011]. Li-iyon batarya elektrik enerjisini, anot (μ_a) ve katot (μ_c) arasındaki kimyasal potansiyel fark ile depolar. E_g , elektrolitin en yüksek dolu moleküler orbitali (the highest occupied molecular orbital, HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (the lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) arasındaki enerji farkıdır. Aynı zamanda elektrolitin çalışma aralığı (electrolyte window) olarak da bilinir. Anot (μ_a), LUMO üzerinde ise ve anottan elektrolite elektron transferini engelleyecek pasivizasyon tabakası oluşmazsa, anot elektroliti indirgeyecektir. Aynı şekilde katot (μ_c), HOMO' nun altında ve elektrolitten katoda elektron transferini bloke edecek bir pasivizasyon tabakası oluşmazsa, katot elektroliti yükseltgeyecektir. Bu sebeple, termodinamik kararlılık için elektrot potansiyellerinin (μ_a ve μ_c), elektrolitin elektrokimyasal kararlılık penceresinde yer alması gerekmektedir [Goodenough and Kim, 2010; Manthiram, 2011].

$$e V_{OC} = \mu_a - \mu_c \leq E_g \quad (2.4)$$

Burada (2.4) denkleminde e elektron yükünün büyüklüğü, V_{OC} hücrenin açık devre potansiyelidir.



Şekil 2.6: Li-iyon hücrenin açık devrede şematik enerji diyagramı ($\mu_a(\text{Li})$ ve $\mu_c(\text{Li})$, anot ve katottaki lityum kimyasal potansiyelini, E_g , elektrolitteki bant aralığını ifade eder).

2.3.2. Elektrokimyasal Prensipler

Bu bölümde Li-iyon bataryaların dayalı olduğu elektrokimyasal prensipler, termodinamik ve kinetik açıdan ele alınmıştır.

2.3.2.1. Termodinamik Açıdan

İki farklı reaktant (kimyasal tepkimeye katılan madde) içeren ve yük transferi meydana gelen herhangi bir kimyasal reaksiyon, elektrokimyasal enerji depolaması için uygulanabilir. Böyle bir reaksiyon (2.5) şu şekilde yazılabilir;



Burada, standart koşullar altında reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi ($\Delta_r G$), reaktiflerin ve ürünlerin oluşum enerjisinin toplamından hesaplanabilir;

$$\Delta_r G = \gamma \Delta_f G_C + \delta \Delta_f G_D - \alpha \Delta_f G_A - \beta \Delta_f G_B \quad (2.6)$$

$\Delta_r G$ değeri negatif ise, denklem (2.6)'da tanımlanan yöndeki elektrokimyasal reaksiyon kendiliğinden gerçekleşebilir ve reaksiyon elektrokimyasal enerji depolaması için düşünülebilir. Bu reaksiyondan elde edilen maksimum elektriksel iş değeri, $\Delta_r G$ ' ye eşittir;

$$\Delta_r G = n \Delta E F \quad (2.7)$$

Burada eşitlik (2.7)'de n , mol başına düşen yük sayısını (elektron sayısı/mol), ΔE , reaksiyonun elektriksel voltajını veya elektromotif kuvvet (emf) değerini ve F , Faraday sabitini (Coulomb/mol) ifade eder [Zu and Li, 2011]. Hücre açık devre durumundayken yani hücreden henüz akım geçmezken (deşarj olmamışken), iki elektrot arasındaki voltaj değerini (ΔE) verir.

Gibbs serbest enerjisi, termodinamik sistemin sıcaklık ve basıncının değişmesi ile değişebilir. Bu durumda, sabit bir sıcaklıkta standart olmayan durum reaksiyonları için, Gibbs serbest enerjisi belirlemede aşağıdaki Van 't Hoff eşitliği kullanılabilir;

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln a_i \quad (2.8)$$

Eşitlik (2.8)'de R , ideal gaz sabiti (8,315 J/mol.K), T sıcaklık (K) ve a_i reaksiyonda yer alan maddelerin (A, B, C ve D) aktiviteleridir.

Devre kapatıldığında, Li^+ iyonlar yüksek kimyasal potansiyelli anottan düşük kimyasal potansiyelli katotta doğru transfer olur ve bir akım oluşur. Deşarj durumunda, her bir elektrotta meydana gelen lityum kimyasal potansiyel değişimi Nernst eşitliği ile açıklanabilir ve eşitlik (2.6) ve (2.7)'den elektrokimyasal hücrenin Nernst eşitliği eşitlik (2.9)'daki gibi yazılabilir;

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (2.9)$$

Bir maddenin aktivitesi, onun etkin konsantrasyonuna eşittir ve Nernst denklemi, kimyasal potansiyelin ve dolayısıyla voltajın, her bir elektrottaki lityum konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak değiştiğini gösterir. Tipik olarak, potansiyel değişim zaman içinde izlenir ve kapasite, potansiyel-zaman ilişkisinden tanımlanabilir.

2.3.2.2. Kinetik Açidan

Elektrokimyasal reaksiyonların kinetiğinin temelini aşırı gerilim oluşturur. Aşırı gerilim (overpotential), yarı reaksiyonun (half-reaction) termodinamik olarak belirlenmiş redoks potansiyeli ile redoks olayının deneysel olarak gözlemlendiği potansiyeli arasındaki fark (voltaj değişikliği) anlamına gelen elektrokimyasal bir terimdir. Elektrot polarizasyonu olarak da bilinen elektrot aşırı gerilimi (η), üç kategoriye ayrılmaktadır. Bunlar; (i) aktivasyon polarizasyonu, (ii) konsantrasyon polarizasyonu ve (iii) direnç (ohmik) polarizasyonudur.

Aktivasyon polarizasyonu (η_a); elektrot/elektrolit ara fazları boyunca elektronların transferi için gerekli olan aktivasyon enerjisidir. Aktivasyon polarizasyonunun birikmesi ve bozulması hızlıdır ve 10^{-2} - 10^{-4} saniyelik bir zaman dilimindeki akım kesintisindeki voltaj değişimi olarak tanımlanabilir. Aşağıda verilen Tafel denklemi (2.10) ile hesaplanabilir;

$$\eta_a = a + b \ln(I/I_0) \quad (2.10)$$

Burada a, sabit, b, Tafel eğimi, I, reaksiyon akım akışı (current flow), I_0 ise akım yoğunluğundaki değişimdir.

Konsantrasyon polarizasyonu (η_c); elektrot/çözelti ara yüzü arasındaki yük taşıyıcılarının konsantrasyonundaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Konsantrasyon polarizasyonu aşağıdaki gibi eşitlik (2.11)'den hesaplanabilir;

$$\eta_c = (RT/n) \ln(C/C_0) \quad (2.11)$$

C, elektrot yüzeyindeki konsantrasyon, C_0 , çözeltinin hacmindeki konsantrasyon, R, evrensel gaz sabiti, T, mutlak sıcaklık ve n, iyon sayısıdır.

Direnç (ohmik) polarizasyon (η_o); elektrolit, elektrot yüzeyleri, aktif malzemeler, akım toplayıcı gibi hücre bileşenlerinin direncinden kaynaklanır. Ohmik polarizasyon, akım akıp durduğunda aniden görünür ve kaybolur ($<10^{-6}$ s). Doğrusal Ohm Yasası (2.12) ile ifade edilir;

$$\eta_o = IR_i \quad (2.12)$$

Burada, I , akım yoğunluğunu ve R_i , iç direnci ifade eder.

2.3.3. Kullanılan Temel Kavramlar

- Voltaj:

Li-iyon pillerde, bir pilin voltajı, her bir elektrottaki lityumun kimyasal potansiyelindeki farka eşdeğerdir. Açık devre voltajı (OCV ya da V_{OC}), devre bağlantısı kesilmiş bir cihazın (devreden akım geçmez iken), iki terminali arasındaki elektriksel potansiyelindeki farktır. Sadece iki terminal arasındaki elektron transferini ve hücrenin açık devre voltajı V_{OC} ' yi göz önüne alırsak;

$$V_{OC} = (\mu_c - \mu_a)/e \quad (2.13)$$

Eşitlik (2.13)'de, μ_a ve μ_c , elektrot potansiyelleri, e ise elektronik yüküdür.

Hücrenin çalışma voltajı ise aşağıdaki gibi (2.14) ile ifade edilir;

$$V = V_{OC} - IR \quad (2.14)$$

I , devredeki çalışma akımı ve R , hücrenin iç direncidir.

- Kapasite:

Kapasite, aktif malzemede depolanan yük miktarıdır. Elektrot yapıdaki aktif malzeme miktarıyla ilgili, gravimetrik özgül kapasite, (Q_G , Ah/g) ve malzemenin boyutuyla ilgili ise hacimsel özgül kapasite (Q_V , Ah/L) terimleri kullanılır. A, amper, akım şiddeti birimidir ve birim zamanda geçen elektrik yükü miktarına denir. Saniyede bir Coulomb (C) elektrik yükü geçerse, akım şiddeti 1 A olur. Aynı zamanda, 1Ah, 3600C' dir.

Teorik özgül kapasite, aşağıdaki eşitlik (2.15) ve (2.16) ile hesaplanır;

$$Capacity = Q_G = \frac{n F 1000}{3600 M} = \frac{26800 n}{M} = mAh/g \quad (2.15)$$

$$Q_V = \rho Q_G = mAh/cm^3 \quad (2.16)$$

Burada, n , elektrokimyasal reaksiyonda transfer olan elektronların mol sayısıdır (Li_xA 'daki Li miktarıdır). F , Faraday sabitidir ve 96485 C/mol 'dür. M , aktif malzemenin moleküler ağırlığı ve ρ , yoğunluktur.

Pillerdeki önemli parametrelerden birisi de Faraday verimliliği olarak da bilinen kolombik verimliliği (coulombic efficiency, CE). Redoks reaksiyonlarının ne kadarının geri döndürülebildiğini belirlemek için kullanılır. Eşitlik (2.17)'de verilen kolombik verimlilik (CE), deşarj esnasında kullanılan kapasitenin (Q_d), şarjda elde edilen kapasiteye (Q_c) oranıdır ve yüzde (%) olarak ifade edilir.

$$CE (\%) = \frac{Q_d}{Q_c} \times 100 \quad (2.17)$$

Tipik olarak anot elektrotlarda birinci çevrimin kolombik verimi sonraki çevrimlerinkinden daha düşüktür. Bu da elektrot yüzeyinde, elektrolitin çözünmesiyle oluşan katı-elektrolit arayüzeyi (SEI) olarak bilinen tabakanın oluşmasından ve malzemede lityumun geri dönüşümsüz olarak tutulmasından kaynaklanmaktadır ve bu durum geri dönüşümsüz kapasite olarak isimlendirilir. Bu oluşan pasif SEI tabakası nedeniyle ilerleyen çevrimlerde kolombik verimlilik daha yüksek olmaktadır.

- Enerji yoğunluğu:

Özgül enerji yoğunluğu, birim kütle (m , kg) veya hacim (V , L) başına belirli bir sistem veya bölgede depolanan enerji miktarıdır (Wh). Özgül enerji yoğunluğu, aşağıdaki gibi eşitlik (2.18) ve (2.19) ile hesaplanabilir;

$$U_G = E \times Q \quad (2.18)$$

$$U_v = \frac{E \times Q \times m}{V} \quad (2.19)$$

U_G , bataryanın gravimetrik enerji yoğunluğu (Wh/kg) ya da özgül enerji, U_v hacimsel enerji yoğunluğu (Wh/L) ya da enerji yoğunluğudur. E, voltaj, Q, özgül kapasite, m hücrenin ağırlığı (kg) ve V hücrenin hacmidir (L).

Formül (2.12) ve (2.13), voltaj ya da özgül kapasite arttığında, bataryadan elde edilen enerjinin de artacağını ifade etmektedir. Bataryada yeni bir elektrot malzemesinin kullanımında, özgül kapasite ve voltaj önemli parametrelerdir. Aynı zamanda, elektrolit, seperatör ve akım toplayıcılar gibi bataryada kullanılan ancak aktif olmayan diğer malzemeler de enerji yoğunluğunu düşürmektedir. Bir batarya sisteminin enerji yoğunluğu anot ve katot aktif malzemelerden elde edilen teorik enerji yoğunluğundan % 50 – 70 daha azdır.

- Güç:

Bir pilin gücü, deşarj sırasında boşaltılan veya şarj sırasında alınan akımın büyüklüğüne bağlıdır. Aslında, akım ne kadar büyükse, IR kayıpları ve polarizasyon etkileri o kadar yüksektir.

Eşitlik (2.20)'de, özgül güç yoğunluğu (P), birim zamandaki (t) özgül enerji yoğunluğudur (U) ve yükleme kapasitesini gösterir.

$$P = \frac{U}{t} \quad (2.20)$$

Piller tipik olarak farklı akımlarda ölçülür. "C" oranları, galvanostatik (sabit akım) ölçümlerde kullanılan akımları tanımlamak için kullanılır ve bir pilin şarj edildiği veya boşaldığı hızı belirtir. C terimi, elektrotun tam kapasitesidir ve sayısı, pilin tam olarak şarj edilmesi veya boşaltılması için kaç saat gerekli olduğuna karşılık gelir. Örneğin, 1C, bir saat içinde pili tamamen boşaltmak/şarj etmek için gereken akım miktarı olarak tanımlanır. 0,5C akımın yarısıdır ve zaman 2 ye katlanır. 0,1C akımın onda biridir ve 10 saatte pilin şarj/deşarj olması anlamına gelmektedir.

2.4. Na-iyon Bataryalar

Sodyum-iyon bataryalar (SIB) aslında yeni değildir. 70'li ve 80'li yıllarda Li-iyon bataryalarla paralel olarak araştırılmaya başlanmıştır [Delmas et al., 1980;

Mizushima et al., 1980; Nagelberg and Worrell, 1979; Whittingham, 1978]. Fakat LIB'lerin, yüksek potansiyeli ve düşük kütlesi sayesinde yüksek enerji yoğunluğu sağlaması, bilimsel topluluğu SIB araştırmalarından uzaklaştırmış ve LIB'lerin 90'lı yıllarda ticari başarıya ulaşması sonucu SIB'ler üzerine çalışmalar önemli ölçüde azalmıştır. Son zamanlarda, Na'nın doğada bol miktarda bulunması ve düşük maliyeti nedeniyle oda sıcaklığında çalışan Na-iyon piller üzerine araştırmalara olan ilgi yeniden artmıştır.

Sodyum iyon piller, sınırlı miktarda lityum kaynaklarının aksine, yer kabuğunda sodyum içeren kaynakların bol miktarda bulunması ve düşük maliyetinden dolayı, büyük ölçekli enerji depolama uygulamaları için geleneksel lityum iyon pillere alternatif olarak dikkat çekmiştir [Kundu et al., 2015; Palomares et al., 2012a]. Ancak, sodyumun standart indirgenme potansiyeli (-2.71 V vs SHE), 3 V ve üzeri yüksek bir işletim hücre voltajı elde etmek için yeterince düşüktür. Ayrıca, sodyumun iyon çapının (1,02 Å), lityumun iyon çapından (0,76 Å) büyük olması, yüksek performanslı SIB sistemleri gerçekleştirmek için bazı zorlukların oluşmasına yol açmaktadır. Bunlar;

- Sodyum eklenme/çıkma (insertion/extraction) işlemi sırasında büyük hacim değişiminden dolayı aktif malzemenin mekanik olarak parçalanması,
- Yavaş sodyum-iyon difüzyon kinetiğinden kaynaklanan düşük hız özelliği,
- Kararsız SEI tabakasının oluşumundan kaynaklanan elektrokimyasal dengesizliktir (instabilite) [Kim and Manthiram, 2016].

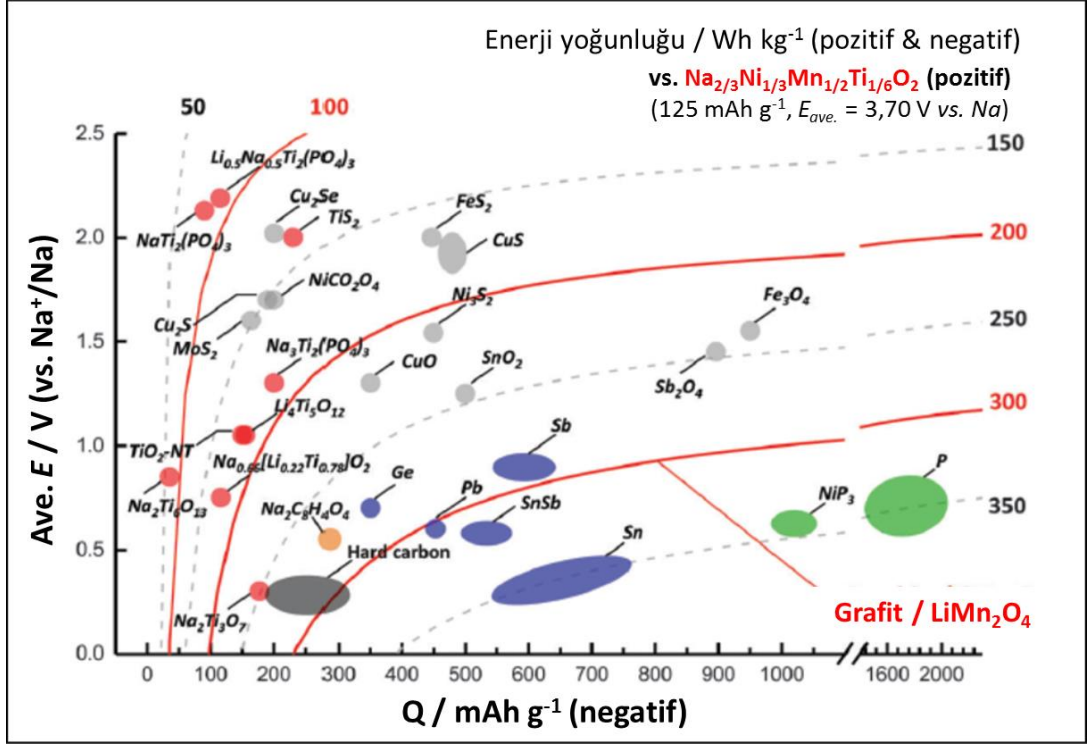
Bu engellerin üstesinden gelebilmek için iyi çevrim ve hız performansı ile yüksek spesifik kapasiteye sahip yeni elektrot malzemelerinin geliştirilmesi üzerine önemli çalışmalar yapılmaktadır.

2.4.1. Anot Malzemeleri

LIB' da > %95 oranında kullanılan grafit anot aktif malzemesi SIB için uygun olmamasından dolayı, SIB'de en önemli problem uygun anot aktif malzemesinin bulunamamasıdır. SIB anot malzemesi konusunda yapılan çalışmalarda grafitin yerine genellikle daha düzensiz bir yapıya sahip olan karbon yapıları malzemeler (sert karbon,

hard carbon vb.) kullanılmaktadır. Karbonumsu malzemelerin yanı sıra saf metaller, metal alaşımları ve oksitleri, anotun spesifik kapasitesini ve döngü ömrünü artırmak için araştırılmaktadır. Saf metaller ve alaşımları, yüksek teorik kapasitelerinden dolayı oldukça ilgi çekicidir, ancak sıklıkla pulverizasyon (toz haline gelme) problemine sahiptirler. Oksitler sadece son 2-3 yıldır araştırılmaktadır ve 450 çevrime kadar döngü kararlılığı sergilemektedir.

Ucuz, sürdürülebilir ve yeni nesil SIB teknolojisinin, günümüzde uygulamaya geçirilebilmesi ve ticari olarak kullanılabilmesi için yüksek enerji yoğunluğuna sahip elektrot malzemelerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle SIB enerji yoğunluğunu arttırmak üzerine çalışmalar hızla devam etmektedir. Na-iyon bataryaların enerji yoğunluklarını arttırmanın yollarından biri yüksek spesifik kapasiteli ve düşük redox potansiyeline sahip anot malzemelerin kullanılmasıdır. En düşük redoks potansiyeli sağlayan $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ anot malzemesi olarak kullanılmış fakat çok düşük kapasiteler elde edilmiştir [Senguttuvan et al., 2011]. Bunun dışında birçok anot malzemesi geliştirilmeye çalışılmış fakat yüksek kapasite ve çevrim performansları elde edilememiştir [Alcántara et al., 2002; Sun et al., 2011; Xiong et al., 2011]. 2014 yılına kadar literatürde yayınlanmış SIB anot malzemeleri Şekil 2.7’de özetlenmiştir [Dahbi et al., 2014b].



Şekil 2.7: 2014 yılına kadar literatürde çalışılmış Na-iyon batarya anot malzemeleri.

2.4.1.1. Karbon Anotlar

Petrol kokları, karbon mikroküreleri, karbon karası, karbon fiberler ve N-ıçerikli karbon gibi çeşitli karbon türleri araştırılmıştır. Düzensiz yapılı karbonlar (hard/disordered carbon), SIB'ler için en çok çalışılan anot malzemeleridir. İlk olarak Stevens ve Dahn tarafından çalışılan bu karbon anotta 300 mAh/g geri dönüşümlü kapasite elde edilmektedir [Ellis and Nazar, 2012; Kundu et al., 2015; Stevens and Dahn, 2001]. Düzensiz karbonlar, sodyum iyonlarının eklenmesine/ekstraksiyonuna izin veren, daha büyük ara tabakası aralığına sahip rasgele yönlendirilmiş grafen katmanlarından oluşur [Stevens and Dahn, 2001].

2.4.1.2. Alaşım Anotlar

Yüksek spesifik kapasitelerinden dolayı çeşitli alaşım malzemeleri, sodyum-iyon bataryalarda yüksek performans anot malzemesi olarak kullanılabilir. Periyodik

tabloda grup 14 elementleri (Si, Ge, Sn ve Pb) ve grup 15 elementleri (P, As, Sb ve Bi) gibi alaşım malzemeleri ile birkaç deneysel çalışma yapılmıştır [Kim et al., 2014b].

Sodyumla alaşım oluşturabilen Sn (847 mAh/g), Pb (485 mAh/g), Sb (600 mAh/g), ve P (2560 mAh/g) gibi bazı elementler, daha fazla Na-iyonu tutabilen alternatif anot malzemeleridir. Bunlar arasından Sn-esaslı anot malzemeleri oldukça göze çarpmaktadır [Liu et al., 2013; Zhu et al., 2013]. Başlıca nedenler, i) ucuz ve kalay kaynaklarının bolluğu ve ii) farklı fizikokimyasal zellikli Sn-esaslı bileşiklerin çeşitliliğidir (SnO, SnO₂, SnS₂ ve intermetalik bileşikler) [Wang et al., 2012a]. Fakat saf Sn-esaslı malzemeler, Na⁺ iyonunun yapıya eklenmesi esnasında elektrotta hızlı kapasite dūřuřuna neden olan büyük hacim genişlemesine (%420) maruz kalırlar. evrim sırasındaki bu hacim genişlemesinin yol açtığı mekanik gerilmeleri baskılayabilmek için birçok çalışma yapılmaktadır [Datta et al., 2013]. Wang ve arkadaşları, 3D hiyerarşik yapılı karbon kâğıt üzerinde Sn/CNT nanopillar yapı bytmūřtır [Xie et al., 2015a]. Kimyasal buhar biriktirme ile Sn/C nanokreciklerinin karbonize filtre kâğıdına dekore edildiği bir çalışmada ise Sn karbon içerisine hapsedilmiştir [Chen and Deng, 2015]. Bir başka çalışmada ise Sn nanopartikülleri mikron-boyutlu düzensiz karbon içerisine gmlmūřtır [Bresser et al., 2014]. Bir diğer ilginç bir çalışma ise Sn elektrotun hacim genişlemesini önlemek için elektriksel iletken CNT kaplı yumuşak selüloz fiberler tampon (buffer) matris olarak kullanılmıştır [Zhu et al., 2013].

Aktif-aktif ikili sistemi olan SnSb alaşım anot malzemesi, sodyumla aşamalı olarak reaksiyona girer. İlk olarak dönüşüm reaksiyonu ile Na₃Sb ve elementel Sn oluşur sonrasında ise daha dūřk redoks potansiyellerinde Na₁₅Sn₄ oluşur. SnSb ve SnSb/C malzemelerinin anot olarak kullanıldığı SIB çalışmalarında, genel olarak yaklaşık 500 mAh/g kapasite ve 100 çevrim üzerinde kararlı çevrim performansı elde edilmiştir [Baggetto et al., 2014; Chen et al., 2015; Darwiche et al., 2013; He et al., 2015b; Ji et al., 2014; Ji et al., 2015a; Kim et al., 2014a; Kim and Kim, 2014; Li et al., 2014a; Walter et al., 2016b; Xiao et al., 2012a].

2.4.1.3. Metal Oksit Anotlar

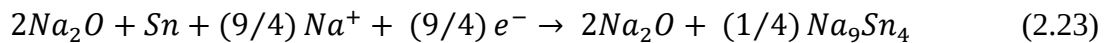
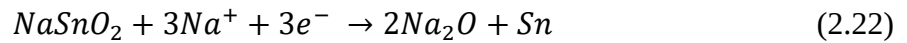
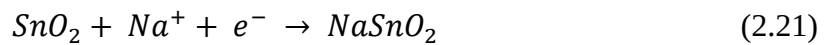
Son zamanlarda birçok metal oksit malzemesi Na-iyon piller için anot olarak incelenmiştir. Metal oksitler, interkalasyon veya dönüştürme kimyası ile Na⁺

iyonlarını depolayabilir. TiO_2 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ve $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ gibi çoğu Ti-esaslı oksitler, Na^+ iyonlarını interkalasyon kimyası yoluyla depolamaktadır ve bu nedenle, kristal yapılarındaki sınırlı sayıda depolama alanı nedeniyle, 300 mAh/g'dan daha az tersinir kapasiteler sağlamaktadır. Fakat, Na^+ iyonlarını dönüştürme reaksiyonları (conversion reaction) vasıtasıyla depolayan metal oksitler, daha yüksek teorik spesifik kapasitelere (> 600 mAh/g) sahiptir. Dönüştürme reaksiyonlu metal oksitler (MO_x), sodyum ekleme/çıkarma reaksiyon mekanizmalarına göre ikiye ayrılır. Birinci reaksiyon tipinde MO_x 'deki M, Fe, Cu, Ni veya Co gibi elektrokimyasal olarak inaktif elementlerdir. İkinci reaksiyon tipinde MO_x 'deki M, Sn veya Sb gibi elektrokimyasal olarak aktif elementlerdir. Bu oksitlerde sodyum ekleme/çıkarma, bir dönüştürme reaksiyonu ve başka bir alaşım reaksiyonu ile gerçekleşir [Kim et al., 2014b].

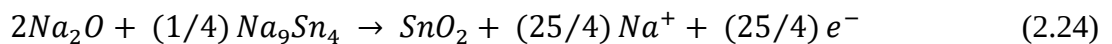
Aktif metal elementli çoğu metal oksit, yüksek tersinir kapasiteye sahiptir. Aktif metal elementi metal oksitler arasından SnO_2 , yüksek teorik geri dönüşümlü (reversible) spesifik kapasitesinden (667 mAh/g), çevre dostu ve çok düşük maliyetli olmalarından dolayı özel ilgi çekmektedir. Örneğin, Wang ve arkadaşları, bir çalışmada hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilen oktahedral SnO_2 nanopartiküllerinin (~ 60 nm), kararlı çevrim performansı ile yaklaşık 500 mAh/g'lık bir geri döndürülebilir kapasite verdiğini rapor etmiştir [Su et al., 2013a]. Çevrim sırasında Sn'nin agregasyonunun (yığılma) Na_2O matrisi tarafından geciktirildiği düşünülmektedir.

SnO_2 'de meydana geldiği düşünülen reaksiyon mekanizması eşitlik (2.21), (2.22), (2.23) ve (2.24)'deki gibidir;

Yapıya sodyum girmesi;



Yapıdan sodyum çıkması;



Fakat yapılan hesaplamalar ve çalışmalar, SnO_2 'ye Na^+ ekleme/çıkarma reaksiyon mekanizmasının yukarıda verilenden bir miktar farklı olduğu yönündedir. Sodyumlamada, SnO_2 'nin Na_2O matrisine dağılmış amorf Na_xSn 'ye daha sonrasında ise kristalin $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 'ye dönüştüğü, desodiasyon sırasında ise $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 'ün, içi boş bir Na_2O matrisinde sınırlandırılmış olan Sn nanopartiküllerine dönüştüğü rapor edilmiştir [Gu et al., 2013].

SnO_2 'nin SIB'de anot malzemesi olarak kullanıldığı literatür çalışmalarında genellikle 300-500 mAh/g kapasite değerleri elde edilmiştir. Zhang ve arkadaşları hidrotermal yöntemle sentezlediği SnO_2 /grafen nano kompozitlerinden 50 mA/g akım yoğunluğunda 324 mAh/g kapasite elde etmiştir [Zhang et al., 2015]. Solvotermal metotla hazırlanan SnO_2 /MWCNT anotta ise 50 çevrim üzerinde 250 mA/g' da 230 mAh/g kapasiteye ulaşılmıştır [Wang et al., 2013f]. İndirgenmiş grafen oksit iskeleti üzerine hapsedilen ultra ince SnO_2 nanopartiküllerinden ise 150 çevrim üzerinde 330 mAh/g sodyum depolama kapasitesi elde edilmiştir [Wang et al., 2014b].

2.4.2. Elektrolit ve İlaveleri

Batarya sistemlerinin en önemli bileşenlerinden birisi elektrolit ilaveleridir ve elektrotların elektrokimyasal performanslarını oldukça etkilemektedir. Hem LIB hem SIB için iyi bir elektrolit; i) kimyasal, elektrokimyasal ve termal olarak kararlı, ii) iyonik olarak iletken ancak elektronik olarak yalıtkan, iii) toksik olmayan, iv) düşük maliyetli ve v) geniş bir elektrokimyasal pencereye sahip olmalıdır [Ponrouch et al., 2012; Ponrouch et al., 2015]. Tüm bu özellikler, kullanılan çözücü, tuz ve elektrolit ilavelerinin türü ve miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

SIB'ler için genel kabul görmüş negatif elektrot malzemesi olmadığından elektrolit çalışmaları da sınırlı kalmıştır. Çünkü elektrot ve elektrolit arasındaki kimyasal uyum, katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) denilen pasivizasyon tabakası ile sağlanır. Bu tabakanın oluşumu ve fiziksel özellikleri hem elektrolite hem de elektrotla bağlı olarak değişir [Kundu et al., 2015]. Dolayısıyla yeni bir elektrot malzemesi üzerine çalışırken kullanılacak elektrolitin seçimi de çok önemlidir. Karbonat ester esaslı organik elektrolit çözücüler LIB'ler için en uygun elektrolit ortamı olarak değerlendirilmektedir ve bu çözücülerin sodyum tuzlarıyla kullanıldıklarıındaki etkisi de SIB ler için araştırılabilir [Dahbi et al., 2014b]. Daha önceki çalışmalarda propilen

karbonat (PC), etilen karbonat (EC), dimetil karbonat (DMC), 1,2- dimetoksietan (DME), dietil karbonat (DEC) veya etil metil karbonat (EMC) çözücüler ve EC:DMC, EC:DME ve EC:PC gibi karışım çözücüleri farklı sodyum tuzu kombinasyonları ile (NaPF_6 , NaClO_4 veya NaTFSI) kullanılmıştır. SIB lerde elektrolit optimizasyonu amacıyla detaylı bir şekilde yapılan ve negatif elektrot olarak sert karbonun kullanıldığı bir çalışmada en iyi performansın NaPF_6 veya NaClO_4 tuzunun kullanıldığı EC:PC çözücüsünde sağlandığı belirtilmiştir [Ponrouch et al., 2012]. Sert karbonun farklı elektrolit kompozisyonlarıyla çalışıldığı başka yayınlar da mevcuttur [Alcantara et al., 2005; Ponrouch et al., 2013; Ponrouch et al., 2012; Zhao et al., 2013]. Örneğin; dört farklı elektrolitin denendiği bir çalışmada ise Na tuzlarını (NaPF_6 ve NaClO_4) içeren EC:DMC çözeltisinin PC çözeltisinden daha iyi sonuç verdiği, PC esaslı elektrolitin sert karbon anot ile kullanımında kararsız (unstable) olduğu sonucuna varılmıştır [Zhao et al., 2013].

Elektrot performansını arttıran temel malzemelerden biri de elektrolit ilaveleridir. İşlevsel bir elektrolit oluşturmada, çözücü ve tuzun yanı sıra elektrolit ilavelerinin de büyük bir katkısı vardır. Genellikle çok küçük miktarlarda (ağırlıkça %5 den daha az) kullanılan bu katkıları SEI tabakasını modifiye ederek bataryadaki ani kapasite düşüşlerinin önüne geçilmesine yardımcı olmaktadır. Vinilen karbonat (VC) ve floro etilen karbonat (FEC), LIB ler de en çok kullanılan SEI oluşturuvcu elektrolit ilaveleridir [Aurbach et al., 2002; Mogi et al., 2002]. LIB ler de etkili olan VC, FEC, di floro etilen karbonat (DFEC) ve etilen sülfid (ES) gibi ilaveler 2011 yılında Komaba tarafından SIB ler için ilk kez denenmiştir. Anot olarak sert karbonun ve PC çözücünün kullanıldığı bu deneysel çalışmada, FEC ilavesinin SIB de en etkili olduğu yayınlanmıştır [Komaba et al., 2011a]. PC çözücünün aksine, FEC ilavesinin EC-PC çözücü içerisine yapıldığı sert karbon elektrotun tersinir kapasitesinde ise düşüş meydana geldiği belirtilmiştir [Ponrouch et al., 2013]. Sonuç olarak farklı çözücü, tuz ve ilavelerin birbirleriyle ve anot elektrot ile olan etkileşimleri batarya performansı için çok önemlidir.

2.4.3. Bağlayıcılar

Bağlayıcılar, batarya performansını özellikle de çevrim ömrünü arttırmak için en önemli elektrot bileşenlerinden biridir. Bağlayıcılar aktif malzeme ile akım

toplayıcı arasında kontak sağlar ve ani kapasite düşüşlerinin önüne geçer. İyi kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığından dolayı PVdF poli(viniliden florit) bağlayıcı LIB'lerde geniş miktarda kullanılmaktadır. Fakat hem toksik hem de pahalı organik çözücülerin kullanımını zorunlu kıldığından dolayı PVdF' e alternatif suda çözünen CMC (karboksimetil selüloz) ve PAA (poli akrilik asit) gibi bağlayıcılar da kullanılmaktadır. LIB'ler de kullanılan ve etkisi bilinen bağlayıcıların, SIB'lerde de kullanımı araştırılmaktadır. Örneğin yakın zamanda Vogt ve arkadaşları PVdF bağlayıcı ve FEC ilavesinin Sn elektrot performansına etkisinin araştırıldığı bir çalışma yayınlamıştır [Vogt et al., 2015]. Bir başka çalışmada, PAA'nın bağlayıcı olarak kullanıldığı Sn elektrottan 20 çevrim üzerinde 500 mAh/g gibi yüksek kapasite elde edilmiştir [Komaba et al., 2012]. Sert karbonun elektrot olarak kullanıldığı bir çalışmada ise PVdF ve CMC bağlayıcı ile FEC'li ve FEC'siz elektrolit kullanımındaki batarya performansı araştırılmış ve CMC ile daha iyi çevrim performansı elde edildiği yayınlanmıştır [Dahbi et al., 2014a]. SIB'lerde anot malzemelerin kullanımı için optimum şartların belirlenmesi için bağlayıcı ilavesi ve elektrolit ilaveleri ile ilgili daha fazla çalışma yapılmalıdır.

Büyük iyon çapından dolayı Na^+ , Li^+ den daha fazla hacim genişlemesine yol açar. Sn-esaslı elektrot malzemelerde % 400'e yakın bir hacim artışı meydana gelmektedir. Bu nedenle anot aktif malzemesi ile akım toplayıcı arasında bütünlüğü sağlayan ve mekanik gerilimi azaltan bağlayıcıların kullanımı elektrokimyasal performansa önemli ölçüde katkı sağlayacaktır.

Bu tez çalışmasında bağlayıcı olarak çevre dostu, ucuz ve suda çözünen aljinat ve CMC bağlayıcılar tercih edilmiştir. Aljinat, kahverengi yosundan elde edilen bir polisakkarittir. Çoğu suda yaşayan mikroorganizmaların ve kahverengi yosunun temel bileşeni olan aljinatlar, polimerin her bir monomerik biriminde karboksil grupları içerir. Bu çok sayıda karboksil grup anot malzemesi partikülleri ile bağlayıcı arasında daha fazla bağlanmayı sağlar [Kovalenko et al., 2011]. Aljinat bağlayıcı, LIB'lerde hem anot [Kovalenko et al., 2011; Kumar et al., 2014b; Ni et al., 2015; Yoon et al., 2014], hem de katot elektrotlarda [Li et al., 2012; Xu et al., 2013a] bağlayıcı olarak denenmiştir. Silisyum anotta CMC ve PVdF ile elde edilenden daha yüksek ve kararlı kapasite değerleri elde edilmesini sağlamıştır ve bu çalışma Science dergisinde yayınlanmıştır [Kovalenko et al., 2011]. SIB'de ise spinel Fe_3O_4 negatif elektrot malzemesinde aljinat bağlayıcı kullanılmış ve Fe_3O_4 nanopartikülleri ile bağlayıcı arasında güçlü bir bağ oluştuğu ve PVdF bağlayıcı kullanıldığında kapasite düşüşünün

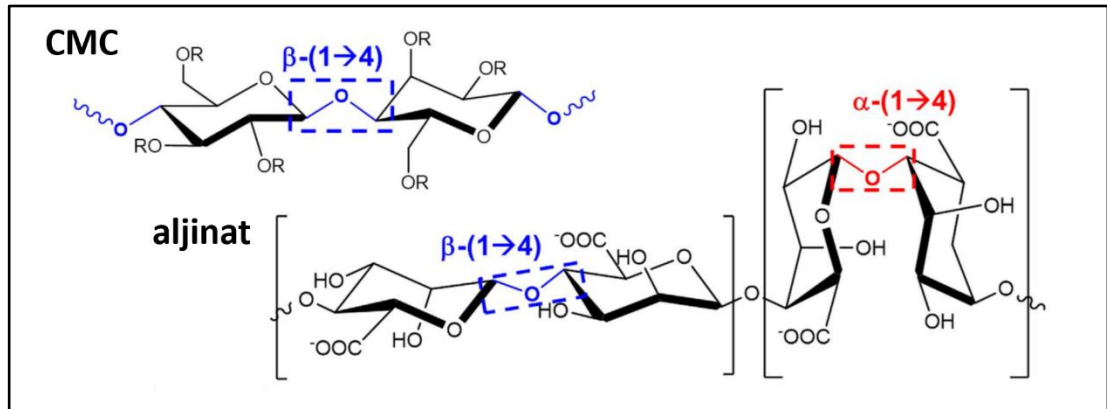
meydana geldiği rapor edilmiştir [Kumar et al., 2014a]. Kumar ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada ise hidrotermal reaksiyon ve katı hal reaksiyonunun bir kombinasyonu ile hazırlanan nano boyutlu MoS₂'nin sodyum depolama özellikleri üzerine bağlayıcı etkisi araştırılmıştır. Na-aljinat bağlayıcı ile hazırlanan MoS₂ elektrotu ile 50 çevrim sonunda 595 mAh/g gibi yüksek bir deşarj kapasitesi elde edildiği ve mükemmel bir çevrim kararlılığı sergilediği rapor edilmiştir [Kumar et al., 2015]. Sodyum iyon bataryalarda kullanılmak üzere aljinatın bağlayıcı olarak kullanıldığı anot elektrot ile ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır.

Bir diğer bağlayıcı çeşidi olan CMC bağlayıcı, doğal polimerler olarak selülozdan üretilen çevre dostu bir malzemedir. Karboksimetil gruplarının doğal selüloz içerisine sokulmasıyla üretilen karboksimetil selüloz (CMC) son zamanlarda PVDF bağlayıcıya kıyasla suda çok daha kolay çözünmesi ve düşük maliyeti nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir. CMC'nin lityum iyon piller için bağlayıcı olarak kullanılmasına ilişkin yapılan çalışmalarda, stabil çevrim performansı, elektrokimyasal kapasiteyi iyileştirme ve çevre dostu olma gibi gelecek vaat eden özellikleri ortaya konulmuştur. Li-iyon bataryalarda doğal grafit [Lee et al., 2005], LiTi₄O₁₂ [Chou et al., 2011b], SnO₂, [Chou et al., 2009] Fe₂O₃, [Li et al., 2008] ve Si [Munao et al., 2011] gibi anot malzemelerinde CMC bağlayıcısının kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır. İlk olarak Lee ve arkadaşları grafit için bağlayıcı olarak CMC kullanımını rapor etmiş [Lee et al., 2005] ve CMC ile oldukça yüksek yapışma mukavemeti elde edilerek, 200 çevrimden sonra ilk deşarj kapasitesinin % 90'ından fazlasının korunduğu, uzun çevrim ömürlü hücre elde edilmiştir. Na-iyon hücrelerinde de monosert karbon elektrot için CMC bağlayıcının kullanıldığı bir çalışmada CMC ile uniform kaplamanın elde edildiği, elektrokimyasal performansı stabilize etmek için avantajlı olduğu ve PVdF'ye kıyasla daha yüksek verimle daha iyi kapasite tutmaya neden olduğu açıklanmıştır.

Na-ion piller için son gelişmeler süresince, Na ile elektrokimyasal olarak alaşım yapan malzemeler, karbonumsu malzemelerin yerini alabilecek potansiyel malzemeler olarak çalışılmaktadır. Bu anot malzemelerde, indirgenme/yükseltgenme reaksiyonu sırasında oluşan büyük hacim değişikliği büyük problem yaratır. Bu nedenle, polimer bağlayıcı seçimi, bu tür malzemeler için tatmin edici bir çevrim performansı elde etmek için oldukça önemlidir.

Aljinat ve CMC bağlayıcıların moleküler yapısı Şekil 2.8'de verilmiştir [Hwang et al., 2015]. Yosunlardan aljinatların (genellikle bir Na tuzu formunda) ekstraksiyonu,

alglerin sıcak bir soda (Na_2CO_3) çözeltisi içinde ısıtılması ile olur ve bunun sonucu olarak aljinat bileşeni çözünür. Kimyasal açıdan, aljinat (aynı zamanda aljinik asit olarak da bilinir), 1 $\rightarrow$ 4 bağlı β -D-mannuronik asit (M) ve α -L-guluronik asit (G) kalıntılarının bir kopolimeridir. Aljinatlardaki M ve G monobloklarının farklı bileşimleri ve dizileri, bol miktarda fiziksel ve biyolojik özellik kazandırır ve bölgeye göre farklılık gösterir. Örneğin, kıyı bölgelerinde yetişen yosunların G içeriği akan sularda büyüyen aynı alglerden daha yüksektir. Yüksek G içeriği, aljinat jellerini daha katı hale getirir. Aljinatlardaki M-G monoblokların oranı 0,3 ila 9 arasında değişebilir ve ticari örneklerdeki tipik değer ~ 1 'dir [Kovalenko et al., 2011]. CMC, hidrofobik selülozdan türetilmiştir ve CH_2COONa grupları, çözülmeyle selüloza kıyasla, zincirleri sulu ortamda çözünür kılmaktadır. CMC'nin monomerik birimleri, ekvatorial oksijen bağlarıyla bağlıdır ve zincirin yapı değişiklikleri için daha küçük rotasyon bariyeri sağlar. Bu nedenle, $-\text{COO}^-$ grupları daha elverişli uzama pozisyonlarına sahip olabilmektedir. Aljinatta ise, G blokları bitişindeki bloklara eksenel bağlarla bağlıdır ve bu bağlar ekvatorial bağlardan daha yüksek rotasyon bariyerine sahiptir. Bu da aljinat zincirlerinin rotasyonunun çok daha fazla engellenmiş olduğunu gösterir. Bu nedenle, aljinat zincirleri çok daha serttir ve CMC'den daha düşük yapısal değiştirilebilirlik sağlamaktadır, bu da daha yüksek rotasyonlu CMC zincirlerinin partiküller ile etkileşime girerken daha esnek olacağı sonucunu çıkarabilir [Hong et al., 2016].



Şekil 2.8: İki farklı polisakkaritin moleküler yapısı: CMC ve aljinat.

3. GENEL DENEYSEL PROSEDÜR

3.1. Malzeme Sentez Yöntemleri

Bu tez çalışmasında üç farklı malzeme üretim metodu kullanılmıştır. Bunlar; (i) Bilyalı değirmen (ball-milling, BM) metodu, (ii) hidrotermal sentez ile nanopartikül sentezi ve biyolojik olarak kompozit yapının oluşturulması ve (iii) mikrodalga destekli hidrotermal sentez metodudur.

3.1.1. Bilyalı Değirmen Yöntemi

Mekanik öğütme (ball-milling, BM), kolaylığı, ucuzluğu, yüksek verimi ve çevre dostu olması nedeniyle en yaygın olarak kullanılan toz proses tekniklerinden birisidir. BM işlemi sırasında bir öğütme kabına (jar) yüklenen toz karışımı, yüksek basınca maruz kalır ve çarpışma nedeniyle sürekli plastik deformasyona uğrar ve homojen olarak karıştırılmış malzemelerin üretimine yol açar. Tez çalışmaları sırasında BM işlemi, Retsch MM400 öğütücü ile gerçekleştirilmiştir. Toz üretimi sırasında, 0,1 gramlık veya 4 gramlık sertleştirilmiş çelik bilyeler içeren paslanmaz çelik kap (50 ml) kullanılmıştır. Öğütme işlemi, oksidasyonu en aza indirmek ve yan reaksiyonları önlemek için kuru ve inert bir atmosfer altında gerçekleştirilmiştir. Bölüm 4 ve 5'te bu yöntem kullanılarak anot elektrotlar (Sn/C ve SnSb/C) hazırlanmıştır.

3.1.2. Hidrotermal Sentez Yöntemi

Oldukça yaygın olarak kullanılan ve etkili sentez imkânı sağlayan bu sistemde Parr marka paslanmaz çelik otoklavlar kullanılmıştır. 50 mL'lik hacimli teflon kaplar içerisine daha temiz bir ortam sağlamak için cam kaplar yerleştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Nanopartikül sentezi için gerekli çözelti hazırlandıktan sonra, paslanmaz çelik gövde içerisine teflon kap yerleştirilerek ve kapağı sıkıca kapatılmıştır. 180 °C'deki kül fırın içerisine konulan oklavlar ile 20 saat boyunca

nanopartikül sentezi gerçekleştirilmiştir. Bölüm 6'daki SnO₂/C kompozitinde kullanılan SnO₂ nanopartiküllerin sentezinde bu yöntem kullanılmıştır.

3.1.3. Mikrodalga Sentez Yöntemi

Kısa sürelerde reaksiyonların gerçekleşmesine olanak sağlayan, organik ve inorganik malzemelerin sentezinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Reaksiyon sürelerinin çok düşük olması maliyeti de önemli ölçüde düşürmektedir. Bu tez çalışmasında Anton Parr marka mikrodalga cihazı kullanılmıştır. Belli miktarda malzeme ve su karışımının konulduğu 30 mL'lik cam kaplar septum ve kapak yardımıyla sıkıca kapatılır ve mikrodalga sisteminin haznesine yerleştirilir. 30 dakika ya da 1 saat gibi kısa sürelerde sentez imkânı sunan bu yöntemde sıcaklık olarak 180 veya 200 °C'ler kullanılmıştır. Maksimum 18 – 20 bar basıncın olduğu sistemin ekranından okunabilmektedir. Ayrıca bu sistemde, hazırlanan çözelti sentez esnasında manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırılmakta ve bu da daha homojen bir sentezin oluşumuna imkân sağlamaktadır. Bölüm 7'de SnO₂/GO/N-içerikli karbon hibrit yapısının oluşturulmasında bu yöntem kullanılmıştır.

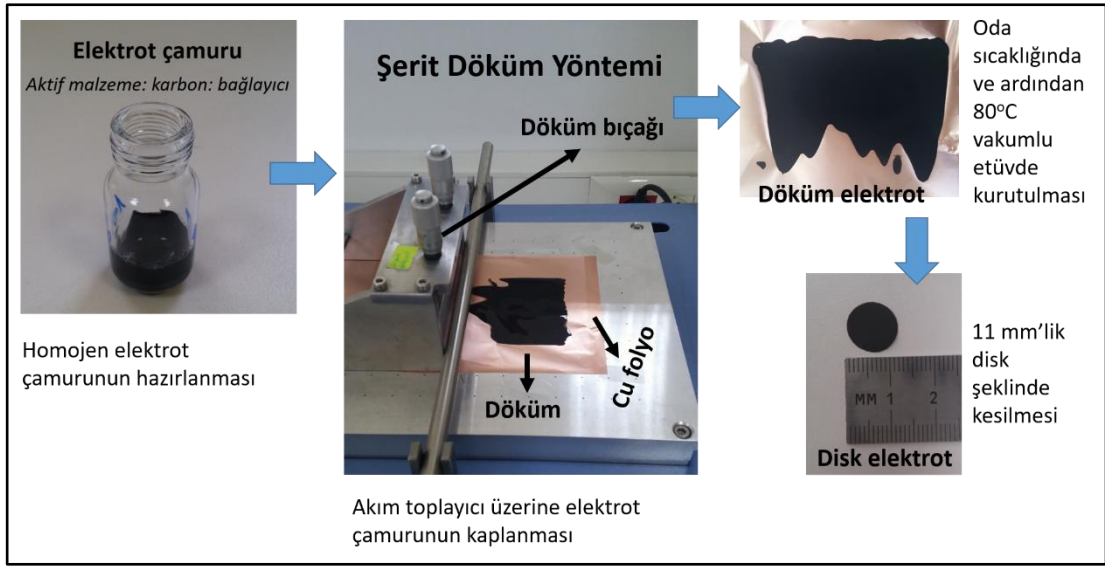
3.2. Malzeme Karakterizasyon Teknikleri

Malzeme karakterizasyonunda birçok karakterizasyon yöntemi kullanılmıştır. Bunlar; X-Işını Difraksiyonu (XRD), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Taramalı Elektron Mikroskopisi ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (SEM / EDS), Geçirimli Elektron Mikroskopisi ve Yüksek Çözünürlükte Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM / HRTEM), Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Raman Spektroskopisi, Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) şeklindedir.

3.3. Elektrot Hazırlama ve Hücre Oluşturma

Şerit döküm (tape-casting) yöntemi kullanılarak hazırlanan elektrotların, elektrot hazırlama aşamaları, Şekil 3.1'de şematik olarak özetlenmiştir. İlk olarak belirli oranlarda aktif malzeme, iletken karbon ve bağlayıcı (bu tez çalışmasında 80:10:10

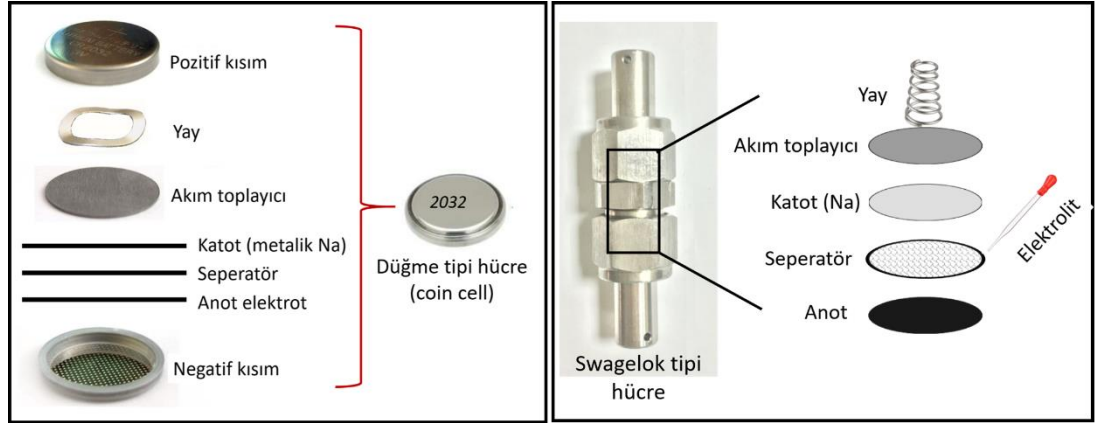
veya 70:18:12 oranları kullanılmıştır), küçük bir vial içerisine konularak manyetik balık yardımıyla karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Daha sonrasında elde edilen homojen çamur, Cu veya Al folyo üzerine döküm bıçağı (doctor-blade) yardımıyla sıvanarak elektrot dökümü gerçekleştirilmiştir. Islak olan elektrot dökümü ilk önce oda sıcaklığında kendiliğinden kurumaya bırakılmış daha sonrasında ise 80°C’de vakumlu etüvde kurutulmuştur. Kuru elektrot dökümü, 11 mm’lik diskler halinde bilet kesici (ticket puncher) yardımıyla kesilerek yarım hücre testleri için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.1: Elektrot hazırlama işleminin şematik olarak gösterimi.

Düğme tipi ve Swagelok olmak üzere iki farklı hücre tipinin kullanıldığı batarya sistemlerinin şematik görünümü Şekil 3.2’de verilmiştir. CR2025 düğme ve Swagelok hücreleri, sodyumun ve elektrolitin hava ile olan herhangi bir reaksiyonundan kaçınmak için inert Ar atmosferi altında ve eldivenli kabin içerisinde oluşturulmuştur. Dış paslanmaz çelik gövde hem bir akım toplayıcı gibi davranır hem de pil bileşenlerinin muhafaza edilmesini sağlar. Aralarında herhangi bir elektronik temastan kaçınmak ve hücrenin mükemmel şekilde sızdırmaz olmasını sağlamak için plastik contayla ayrılmıştır. İlk olarak negatif elektrot (11 mm) yerleştirildikten sonra konulan tek kat seperatör (Whatman) üzerine 9-10 damla elektrolit damlatılarak seperatörün yeterince ıslanması sağlanmıştır. Referans ve karşıt elektrot olarak kullanılan metalik sodyum ise (Sigma Aldrich), 8 mm boyutunda kesildikten sonra elektrolit emdirilmiş seperatör üzerine konulmuştur. Son olarak paslanmaz çelik akım toplayıcı ile

bileşenlerin üzeri kapatılmıştır. Hücre kapatılmadan önce, tüm bileşenler arasında yeterli basınç ve temas sağlamak için paslanmaz çelik bir yay yerleştirilmiş ve hücreler kapatılmıştır. Düğme tipi hücrede pil kapatma sistemi (MTI) kullanılırken, Swagelok tipi hücrelerde ingiliz anahtarı yardımıyla hücre sıkıca kapatılmıştır.



Şekil 3.2: Düğme tipi ve Swagelok tipi hücrelerin şematik olarak görünümü.

3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri

Metalik sodyumun referans ve karşıt elektrot olarak kullanıldığı yarım hücre sistemlerinde standart elektrokimyasal yöntemler olarak, döngüsel voltametri (CV), galvanostatik çevrim, C-hız performans testleri ve empedans analizleri gerçekleştirilmiştir.

Galvanostatik şarj/deşarj çevriminde, hücreler genellikle 0 V – 2 V voltaj aralığında (vs. Na / Na⁺) ve VMP3 Bio-Logic, MPG Bio-Logic ya da Neware pil test istasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Genellikle C/10 ya da C/5 hızlarının kullanıldığı testlerde C-hız performans testleri için farklı akım hızları (C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, 5C ve 10C) da uygulanmıştır. Döngüsel voltametri (CV) ölçümleri 0,1 mV s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) deneyleri, VMP3 Bio-Logic ile gerçekleştirilmiştir. EIS verileri, 100 kHz ile 0,1 Hz arasındaki bir frekans aralığında 5 mV'luk AC amplitüdünde hücrelerin açık devre potansiyeli ve şarj/deşarj çevrimi sonrasında kaydedilmiştir.

4. KALAY – KARBON (Sn-C) KOMPOZİT ANOT

4.1. Giriş

Metal ve alaşımlar (Sn, Sb, Ge, SnSb ve SnSe), metal oksit/süfitler, karbonumsu malzemeler ve bunların kompozitleri, Na-depolama anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. [Abel et al., 2013; Darwiche et al., 2012; Darwiche et al., 2013; Ellis et al., 2012; Huang et al., 2016; Kim et al., 2015; Komaba et al., 2011b; Qu et al., 2014; Tang et al., 2012; Yue et al., 2015]. Sert karbon en ilgi çekici aday olarak düşünülse de, sodyuma karşı $\sim 0,28$ V gibi nispeten yüksek potansiyel ile 250 mAh/g civarında düşük reversible kapasite sergilemektedir [Zhang et al., 2016]. Dolayısıyla LIB’de kullanılan grafit anottan daha düşük davranış sergilemektedir. Yeni aday anot malzemeler üzerine yapılan birçok çalışma arasından metalik Sn, SIB’ler için oldukça dikkat çekici anot malzemesidir.

Sn anot elektrotun avantajları şu şekildedir;

- Yüksek teorik kapasite (847 mAh/g, $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$) (LIB’de ticari olarak kullanılan grafitin 2 katından fazla),
- Düşük maliyet (kabaca 20 \$/kg),
- Na/Na⁺ karşı uygun düşük şarj/deşarj potansiyeli,
- Çevre dostu (toksik değildir),
- Bol miktarda bulunur ve
- Toz olarak çalışması oldukça güvenli bir malzemedir (piroforik yani kolay alev alan bir malzeme değildir).

Sn anot ve $\text{Na}_{2/3}(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ gibi bir katot ile bir tam hücre oluşturarak, klasik Li-iyon bataryalara yakın enerji yoğunluğu sergileyen bir Na-iyon batarya oluşturmak mümkündür [Dahbi et al., 2014b]. Fakat Sn’nin ticarileşmesini engelleyen asıl mesele, çevrim esnasında ve Sn’nin $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ ’e dönüşümü sırasında meydana gelen % 420 hacim genişlemesinden kaynaklı hızlı kapasite düşüştür [Zhang et al., 2016]. Elektrokimyasal çevrim sırasında, bu büyük hacim değişikliği elektrot malzemesinin devamlı olarak parçalanmasına ve sonrasında akım toplayıcı ile elektriksel kontağının kaybolmasına yol açacak ve sonuç olarak da kapasite ve çevrim kabiliyetinin

bozulmasına neden olacaktır [Ellis and Nazar, 2012; Li et al., 2015a; Liu et al., 2015c; Liu et al., 2015d]. Bu problemi çözmek için; Sn-esaslı alaşımlar üretmek [Lin et al., 2013; Liu et al., 2014], Sn nano çubuklarının 3D dizilimi [Liu et al., 2013] ve doğal ağaç fiberler ile Sn kompoziti oluşturmak [Zhu et al., 2013] gibi birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda elektrot bütünlüğünü koruyarak çevrim kararlılığı geliştirilmiş Sn/C kompozitleri üretimi gerçekleştirilmiştir [Liu et al., 2015c; Liu et al., 2015d; Xu et al., 2013b]. Tane boyutunu küçültmek, hacim genişlemesi sırasında malzemede oluşan gerilimin hafiflemesini ve elektrottaki pulverizasyonun büyük ölçüde azalmasını sağlamaktadır. Fakat nano yapıli malzemelerin dezavantajı düşük yoğunluklarıdır ve bu da bataryalarda düşük hacimsel enerji yoğunluğuna yol açmaktadır. Aynı zamanda, yüksek yüzey alanlı nano boyutlu malzemelerde katı elektrolit arayüzeyi (SEI) oluşumundan dolayı ilk çevrimde büyük geri dönüşümsüz (irreversible) kapasite gözlemlenir [Zhang et al., 2016]. Bu nedenle mikron boyutlu kalay (Sn) partikülleri, pratik uygulamalar için daha çok tercih edilmektedir. Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, nanopartiküller yerine mikron boyutlu Sn aktif malzeme olarak kullanılmış ve glim-esaslı (dimetilen glikol) elektrolit varlığında Na-iyon batarya performansı test edilmiştir. Böylelikle yüksek kütleli ve hacimsel enerji yoğunluğu elde etmek amaçlanmıştır [Zhang et al., 2016].

4.2. Çalışmanın Amacı

Na-iyon bataryalarda kullanılmak üzere negatif elektrot geliştirilmesine dair literatür çalışmaları, genellikle Sn/C kompozitler üretmek için karmaşık metotlar uygulanarak elektrot yapıları üretmek üzerinedir. Bu tez çalışmasında ise, üretimi kolay, ölçeklenebilir ve ucuz bir yöntem olan değirmen (ball-milling) metodu ile mikron boyutunda (-325 mesh) ticari Sn kullanarak, Sn/C kompozitlerinin üretilmesi ve sodyum iyon pillerde kullanım potansiyelinin araştırılması üzerinedir. Herhangi bir ısıli işleme ya da karmaşık üretim tekniklerine gerek duyulmaksızın negatif elektrot malzemeleri üretilmiştir. Elektrot yükleme miktarı ($1-1,5 \text{ mg/cm}^2$ yani $0,045-0,067 \text{ mA/cm}^2$) ve üretim esnasında kullanılan toz miktarı, markası (Alfa Aesar) gibi şartların sabit tutulmasına özen gösterilmiştir.

Bu bölümün deneysel kısmında (bölüm 4.3), elektrot malzemesinin üretimi, hücrenin oluşturulması ve yapılan testler üzerine bilgi verilmiştir. İkinci kısmında ise iletken karbon türünün, üretim süresinin ve elektrot hazırlama esnasında, elektrot çamurunda kullanılan bağlayıcı türünün, elektrokimyasal performansları nasıl etkilendiğini araştırmak amaçlanmıştır. Kullanılan karbon türü, elektrotun elektronik iletkenliği için önemli bir rol oynarken bağlayıcı malzeme, elektrot bileşenlerinin bütünlüğünü sağlayarak Sn’de meydana gelen hacim genişlemesini engelleyici yönde etki etmektedir. Elektrotta kullanılacak olan karbonun ve bağlayıcının seçimi oldukça önemlidir.

Tezin bu bölümünde Sn/C kompozitinde kullanılan karbon türünün etkisi, kalay ve karbon partiküllerine mekanik karıştırma süresinin etkisi ve elektrot çamuru hazırlarken seçilen bağlayıcının önemi ve elektrokimyasal Na-iyon pil performansına etkisi araştırılmıştır.

4.3. Deneysel Çalışma

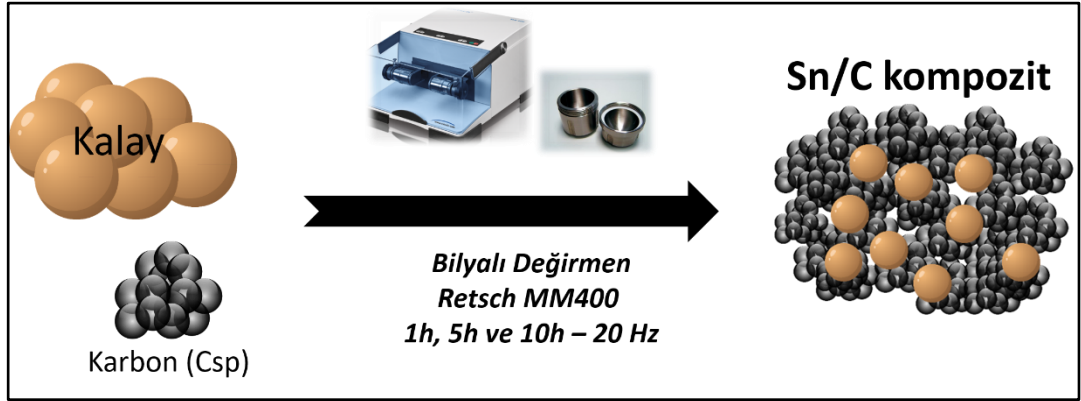
4.3.1. Sn/C Kompozitinin Hazırlanması

Karbon kaplı kalay (Sn/C) kompozitler, Retsch MM400 marka değirmen ile (ball mill, BM) hazırlanmıştır. İlave safsızlaştırmaya gerek duyulmaksızın ticari Sn (-325 mesh, Alfa Aesar) aktif malzeme olarak kullanılmıştır. Sn ve C’un stokiometrik oranı ağırlıkça %80 Sn ve %20 C olacak şekilde, argon atmosferinde ve paslanmaz çelik bilyelerle (3 mm, 0,1 gramlık), sertleştirilmiş paslanmaz çelik kap (50 mL) içerisine kapatılmıştır. Toz:bilye oranı ağırlıkça 1:50 olacak şekilde tutulmuştur. Sn/C kompozit elde edilmek için 20 Hz (1 Hertz, saniyede bir devir (1/saniye)) hızda mekanik olarak karıştırılan tozlara, karbon türü ve süre etkisi incelenmiştir.

Karbon etkisini görmek için SuperP (Timcal), Ketjenblack (EC-300J, AkzoNobel) ve karbon nanotüp (Nanocyl 3152) olmak üzere üç farklı karbon türü kullanılmış ve her biri 1 saat süre ile 20 Hz frekansında mekanik olarak karıştırılarak hazırlanmıştır. Herhangi bir çözücü kullanılmadan kuru ortamda karıştırma yapılmıştır.

Elektrokimyasal olarak test edilen bu üç farklı kompozitten (Sn/Csp, Sn/KB ve Sn/CNT) en iyi sodyum depolama performansını veren anot elektrota göre kompozitte

kullanılacak karbon türüne karar verilmiştir. Kullanılacak karbon türü belirlendikten sonra ise BM süresi optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla 1 saat, 5 saat ve 10 saat olmak üzere üç farklı süre denenmiştir. Diğer tüm parametreler (toz:bilye oranı) sabit tutulmuştur. Sn/C kompozit üretiminin şematik görünümü Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1: Sn/C kompozit üretiminin şematik görünümü.

4.3.2. Elektrotların Hazırlanması

Aktif malzeme (Sn), iletken karbon ve bağlayıcı (CMC ya da aljinik asit) oranları ağırlıkça % 70,4:17,6:12 olacak şekilde hazırlanmıştır. Bunun için ise suda çözünen ve çevreci olan iki farklı bağlayıcı kullanılmıştır. Bunlar; karboksi metil selüloz (CMC) ve sodyum aljinattır (aljinik asit).

CMC-esaslı elektrotlar: Ağırlıkça % 1,7 oranında CMC çözeltisi hazırlanmıştır. Çözücü olarak saf suyun kullanıldığı çözeltide CMC tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Böylelikle istenilen viskozitede CMC çözeltisi elde edilmiştir. Bu çözelti ile tüm bileşenler, istenilen homojen çamur elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır (elektrot çamurundaki bağlayıcı oranı ağırlıkça %12).

Na-aljinat-esaslı elektrotlar: Belirli bir miktarda aljinik asit (Alfa Aesar) saf su içerisinde çözünerek ağırlıkça % 4 oranında çözelti hazırlanmıştır. Bu çözelti ile (elektrot çamurundaki bağlayıcı oranı ağırlıkça %12) istenilen viskozite ve homojenlikte çamur elde edilene kadar manyetik olarak karıştırılarak elektrot çamuru hazırlanmıştır.

Yukarıda bahsedildiği üzere homojen olarak hazırlanan elektrot çamurları 80 µm kalınlığındaki bakır folyo üzerine şerit döküm (doctor-blade) yöntemi kullanarak kaplanmıştır. Pürüzsüz bir şekilde kaplanan elektrot çamuru ilk olarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış daha sonrasında ise 80 °C’de vakumlu etüvde kurutularak kalıntı su uzaklaştırılmıştır. Kurutulmuş elektrotlar 11 mm çapında diskler halinde kesilerek (yüzey alanı= 0,95 cm²), disk kesimi sırasında oluşan nemi uzaklaştırmak için tekrar vakumlu etüve konulmuştur. Son olarak ise Ar-atmosferli eldivenli kabine alınmıştır. Disk elektrotlarda yükleme oranı genellikle 1 – 1,5 mg/cm²’ dir.

4.3.3. Yapısal ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri ve Test Koşulları

Numunelerin faz analizi için Cu Kα (λ = 1,54059 Å) ışımalı Bruker D8 Advance X-ışınımı difraktometresi (XRD) kullanılmıştır. Ölçüm 25-85 derece aralığında ve 2°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Elektrotların mikroyapısı ve parçacık morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL30) ile analiz edilmiştir. Elektrotların, elektrokimyasal ölçüm sonrası morfolojilerini görüntülemek için ise pil çevrimi sonrası SEM görüntüleri alınmıştır. Bunun için, negatif elektrot eldivenli kabin içerisinde, Swagelock hücreden çıkarılarak etilen karbonat organik çözücü ile yüzeyi temizlenmiş ve yüzey seperatör kalıntılarından arındırılmaya çalışılmıştır. Daha sonrasında 10 – 15 dakika eldiveli kabin giriş bölümünde (antechamber) kurutularak, hava geçirmeyen kapaklı bir kutu içerisinde analize götürülmüştür. yüzey alanı tayininde BET cihazı (Quantachrome, NanoWin2) kullanılmıştır.

Elektrotların elektrokimyasal ölçümleri için Swagelock tipi ya da CR2025 düğme tipi hücreler kullanılmıştır. Pil çevrimi sonrası SEM analiz için kullanılacak elektrotların testleri ise Swagelock tipi hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Çünkü bu tip hücreler kolaylıkla açılabilen ve tekrar tekrar kullanılabilen türdendir. Uzun çevrimler boyunca galvanostatik test edilecek olan elektrotlar ise CR2025 düğme tipi hücrelerde kapatılmıştır. Her iki tipte de hücreler oluşturulurken seperatör olarak Whatman marka cam mikrofiber filtre kâğıdı, referans ve karşıt elektrot olarak ise sodyum metali kullanılmıştır. Elektrolit olarak ise ağırlıkça %5 floroetilen karbonat (FEC) katkısı içeren 1 M NaClO₄ tuzunun propilen karbonat (PC) organik çözücüsü içinde çözündüğü çözelti kullanılmıştır.

Elektrokimyasal pil performansları, Biologic MPG-2, VMP-3 ve/veya NEWARE elektrokimyasal test istasyonlarında, oda sıcaklığında, 0,0 V ile 1,5 V (vs Na/Na⁺) voltaj aralığında ve C/5 hızında gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik şarj/deşarj ölçümü, döngüsel voltametri, farklı C lerde hücre performansları (rate capability) ve impedans (EIS) testleri gerçekleştirilmiştir.

4.4. Sonuçlar ve Yorum

4.4.1. Sn/C Anot Elektrot Malzemesine Farklı Parametrelerin Etkisi

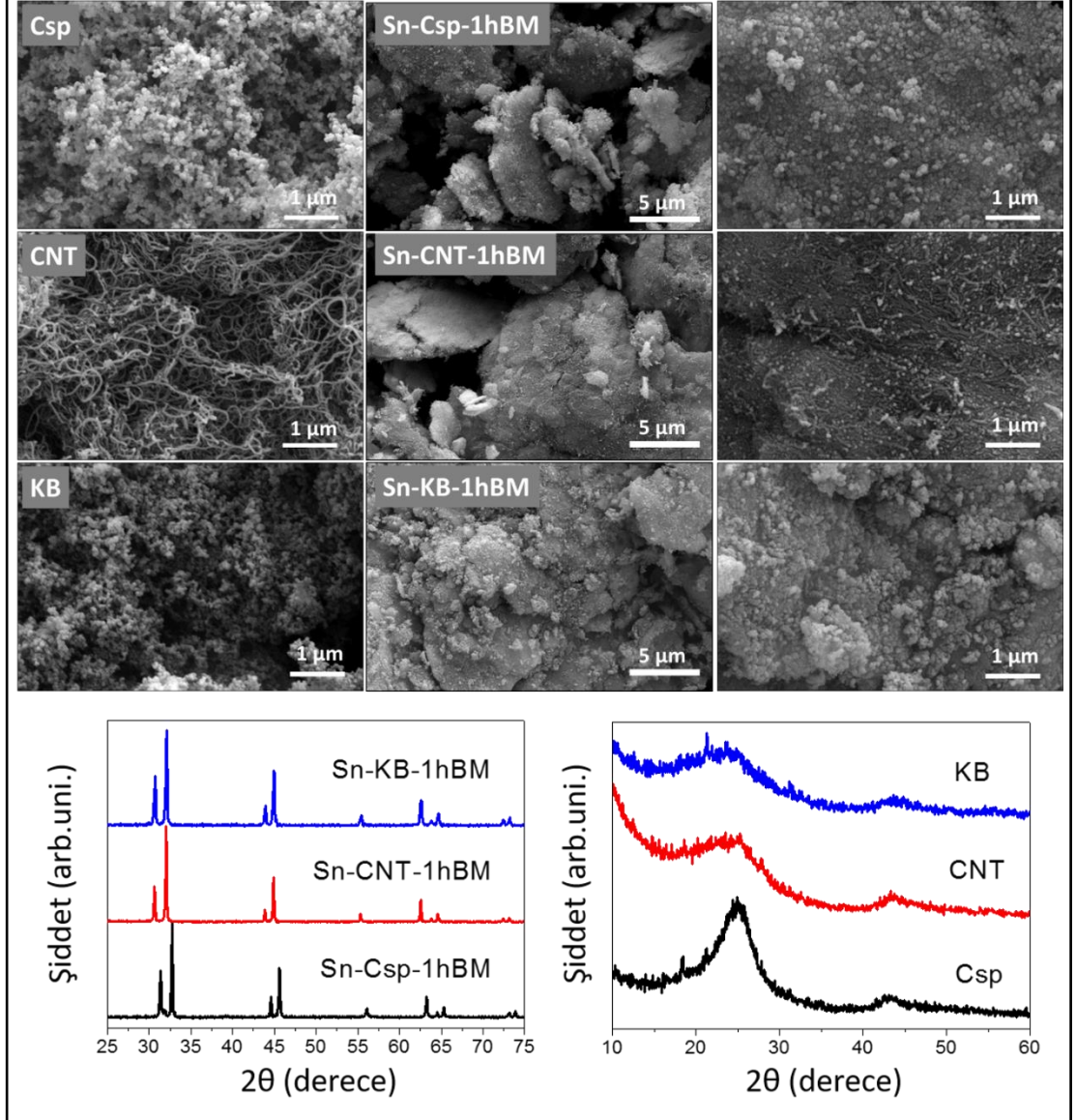
Bu bölümde Sn/C negatif elektrot malzemesine etki eden karbon türü, mekanik karışım süresi ve bağlayıcı türü gibi parametrelerin ayrıntılı olarak araştırılması yapılmıştır. Farklı sürelerde bilyeli değirmende üretilen Sn/C kompozitlerine bağlayıcı türünün etkisi ile farklı elektrot morfolojileri elde edilmiş ve bu morfolojilerin Na-iyon pil performansına etkileri incelenmiştir.

4.4.1.1. İletken Karbon Türünün Etkisi

İlk aşamada, SüperP, Ketjenblack ve CNT olmak üzere üç farklı karbon malzemesi ile elektrotlar hazırlanmıştır. Burada kompozit üretimi esnasında BM süresi (1saat) ve hızı (20 Hz) de sabit tutulmuş ve sadece kullanılan karbonun etkisi araştırılmıştır.

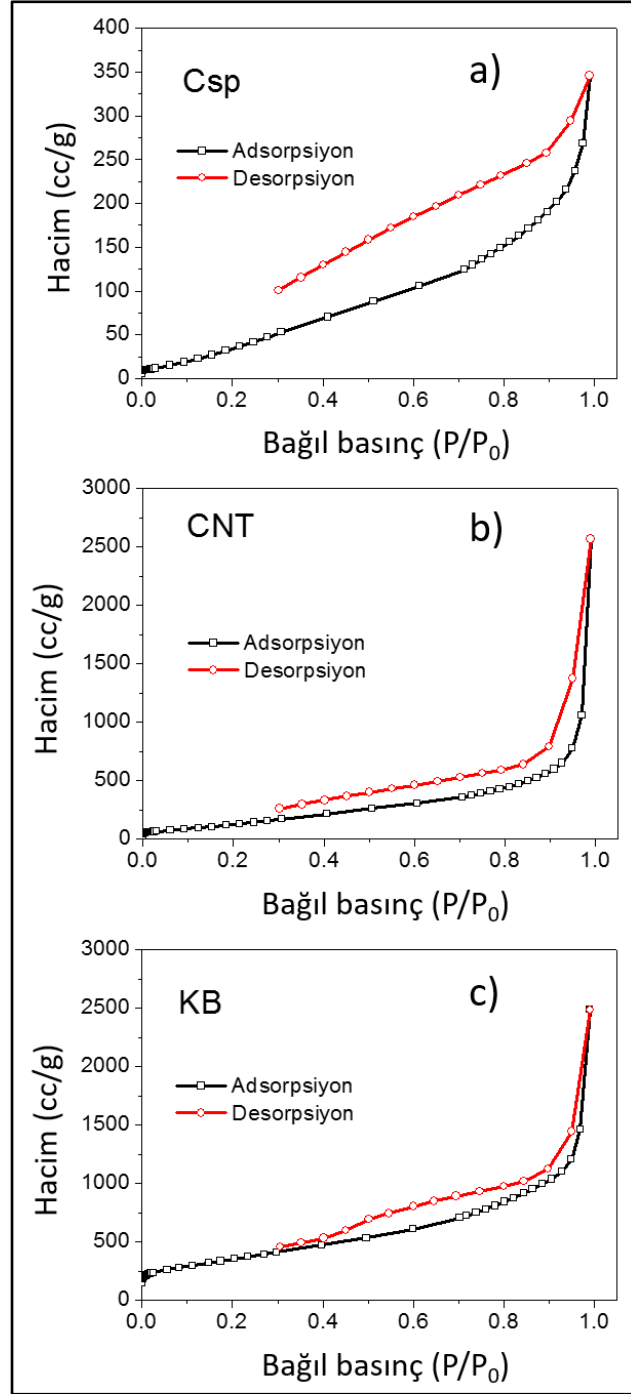
Şekil 4.2’de Sn/C kompozitinde kullanılan karbon çeşitlerine (Csp, CNT ve KB) ve Sn/Csp, Sn/CNT ve Sn/KB kompozitlerine ait SEM görüntüleri yer almaktadır. Karbon nanotüp (CNT) iç içe geçmiş fiber şeklinde ağımsı bir yapıya sahipken, SüperP (Csp) ve Ketjenblack (KB) benzer şekilde küresel morfolojiye sahip ve yaklaşık 30-40 nm tane boyutundadır. Fakat temelde her biri farklı yüzey alanına sahiptir (Şekil 4.3). Kalay ile 1 saat (1h) BM yapılarak elde edilen kompozitlerden alınan SEM görüntülerinde ise, ilk bakışta benzer morfoloji gibi görünmesine rağmen, daha yakın büyütmelelerde bakıldığında Sn üzerinin karbon partikülleri/fiberleri tarafından çevrelendiği önemli ölçüde görülmektedir. Özellikle Sn/CNT’de, Sn parçacığının karbon nanotüpler tarafından sarmalandığı Şekil 4.2’de açıkça görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.2’de Csp, CNT, KB karbonlarının ve Sn/Csp, Sn/CNT, Sn/KB kompozitlerinin

XRD sonuçları da yer almaktadır. Kompozitlere ait tüm difraksiyon pikleri, tetragonal kalaya aittir ve herhangi bir safsızlık içermemektedir. Kullanılan karbon malzemelerin ise amorf yapıda olduğu XRD paterninden görülmektedir.



Şekil 4.2: Csp, CNT, KB ve bunların Sn ile olan kompozitlerine ait (Sn-Csp-1hBM, Sn-CNT-1hBM ve Sn-KB-1hBM) SEM görüntüleri ve XRD pikleri.

Şekil 4.3'te Csp, CNT ve KB karbonlarına ait BET izotermeleri yer almaktadır. Karbon malzemelerin yüzey alanları Csp için 45,6 m²/g, CNT için 277,6 m²/g ve KB için 1014,4 m²/g'dır.



Şekil 4.3: BET izotermi a) Csp, b) CNT ve c) KB.

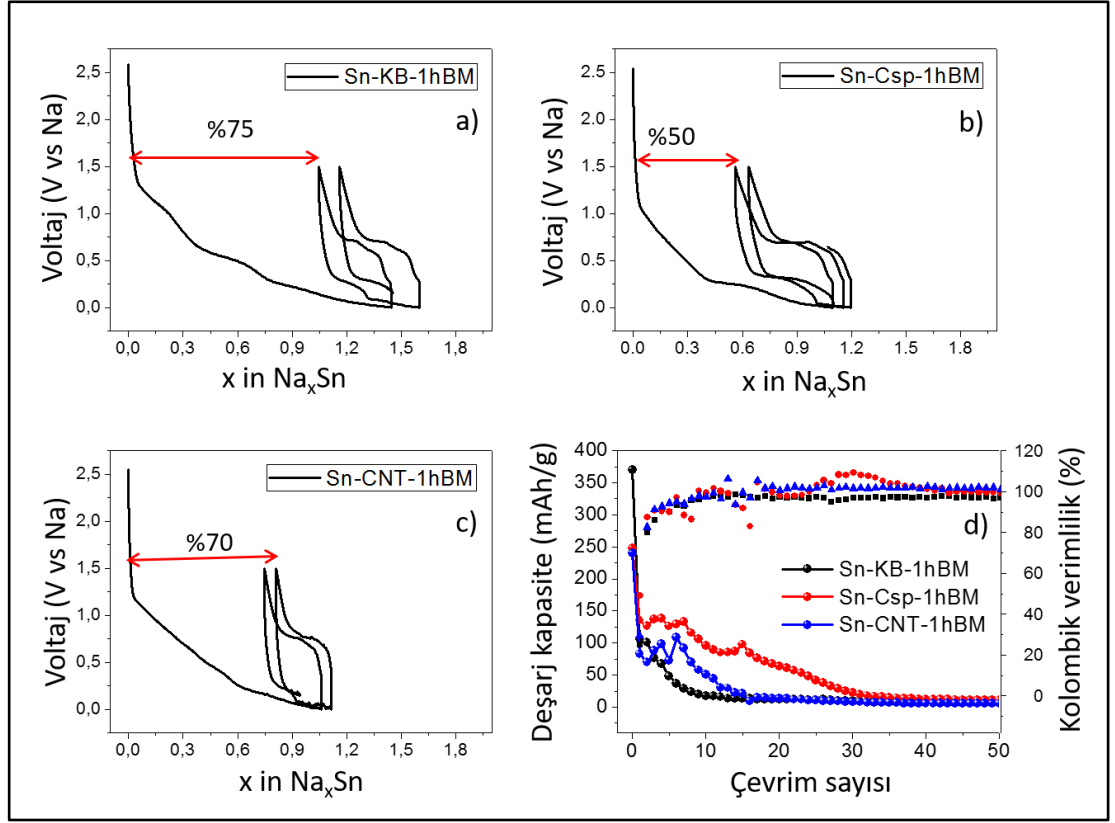
Farklı karbon kaynakları kullanılarak elde edilen kompozitlerin malzeme karakterizasyonlarından sonra elektrokimyasal pil performansları karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.4'te KB, Csp ve CNT ile hazırlanan ağırlıkça % 80/20, Sn/C elektrotun a, b ve c) voltaj profilleri ve d) karşılaştırmalı galvanostatik çevrim performansları verilmiştir. Sn/KB elektrotunda, ilk deşarj kapasitesi 369,56 mAh/g ve ilk şarj kapasitesi 92,82 mAh/g dir. Fakat ilk çevrimden sonra çok yüksek bir kapasite kaybı

meydana gelmiştir. Sn/KB elektrotun ilk çevrimdeki Kolombik verimliliği % 25'dir (Şekil 4.4.a) ve ilk çevrimde kapasitesinin çoğunu geri dönüşümsüz olarak kaybetmiştir. Sn/KB elektrotun, 50 çevrim sonundaki deşarj ve şarj kapasiteleri sırasıyla, 8,6 mAh/g ve 8,3 mAh/g'dır ve Kolombik verimlilik %96,5'dur. Sn/Csp elektrotta ise ilk kapasite değerleri deşarjda 247,78 ve şarjda 121,70 mAh/g'dır. Kapasitesinin yaklaşık % 50 sini ilk çevrimden sonra kaybeden bu elektrotta (Şekil 4.4.b) 50 çevrim sonunda 10,85 mAh/g deşarj ve 10,77 mAh/g şarj kapasitesi ile % 99 verimlilik elde edilmiştir. Büyük kapasite kayıpları beklenen bir sonuçtur, çünkü Sn elektrot pil deşarj/şarj esnasında büyük hacim genişlemesine uğrar ve elektriksel iletkenlik düşer.

Benzer mikroyapıya karşın oldukça farklı elektrokimyasal sonuçlar veren Csp ve KB ile elde edilen Sn/C elektrotlardaki farklılığın yüzey alanından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.3). KB'nin yüzey alanı, Csp'den yaklaşık 22 kat daha fazladır ve yüksek yüzey alanına sahip malzemelerde, gözenekli yapı içerisinde elektrolitin bozunması daha hızlı bir şekilde gerçekleşeceğinden katı elektrolit arayüzeyi (SEI) oluşumu ilk çevrimde daha belirgindir ve bu da daha yüksek kapasite kaybının meydana gelmesine sebep olmaktadır.

CNT ise bu iki karbondan farklı olarak iç içe geçmiş fiber şeklinde bir mikroyapıya sahiptir ve yüzey alanı 277,629'dur. Farklı morfolojideki CNT ile elde edilen Sn/C elektrotun elektrokimyasal sonuçlarına bakıldığında, Sn/Csp ile Sn/CNT ilk deşarj kapasitelerinde çok büyük farklılıklar görülmemektedir. Sn/Csp'de 247,78 mAh/g, Sn/CNT'de 239,52 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir (Şekil 4.4.a). Fakat Sn/CNT'de ilk şarj kapasitesi, 70,88 mAh/g'dır ve dolayısıyla % 70 geri dönüşümsüz kapasite ile Sn/Csp'den (% 50) daha fazla kapasite kaybı meydana gelmektedir (Şekil 4.4.c).



Şekil 4.4: Ağırlıkça % 80/20 hazırlanan Sn/C elektrotların a) KB, b) Csp ve c) CNT ile olan kompozitlerinin voltaj profilleri ve d) karşılaştırmalı galvanostatik çevrim performansları.

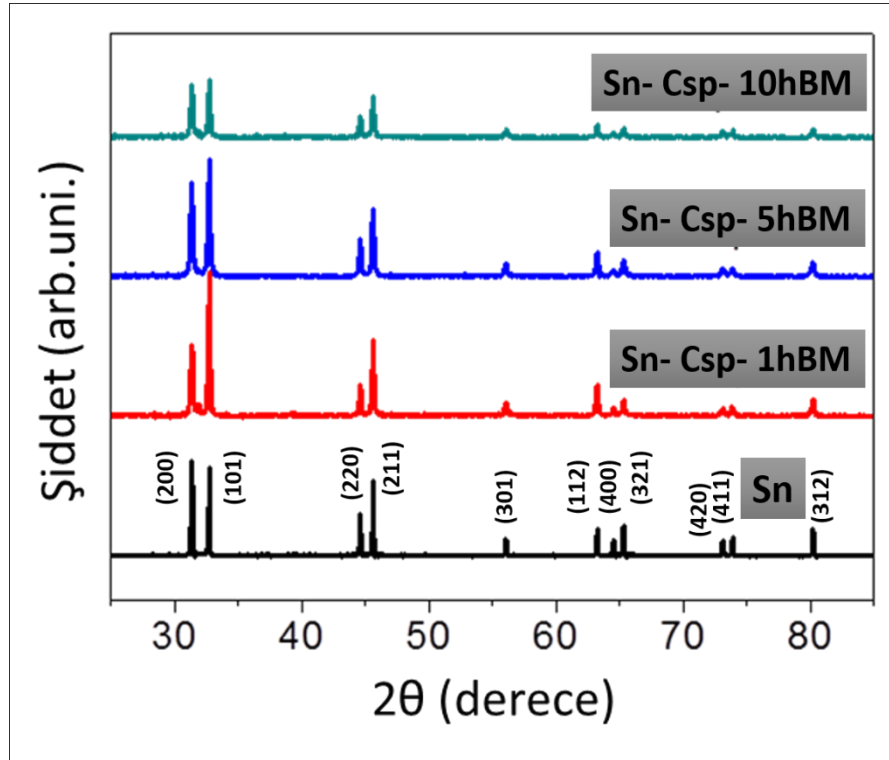
Sonuç olarak Kolombik verimlilikler Sn/Csp’de % 50, Sn/CNT’de % 30 ve Sn/KB’de % 25 olarak ölçülmüştür. Bu üç farklı Sn/C elektrotlarının elektrokimyasal Na-depolama performanslarına bakıldığında (Şekil 4.4) en yüksek Kolombik verimliliğe sahip olan Sn/Csp kompoziti aynı zamanda ilk 25 çevrimde de en yüksek kapasiteyi sergilemiştir. Bu nedenle çalışmalara Csp ile devam edilmeye karar verilmiştir.

4.4.1.2. Mekanik Karıştırma Süresinin ve Bağlayıcının Etkisi

4.4.1.2.1. Farklı Mekanik Karıştırma Sürelerindeki Yapısal Karakterizasyon

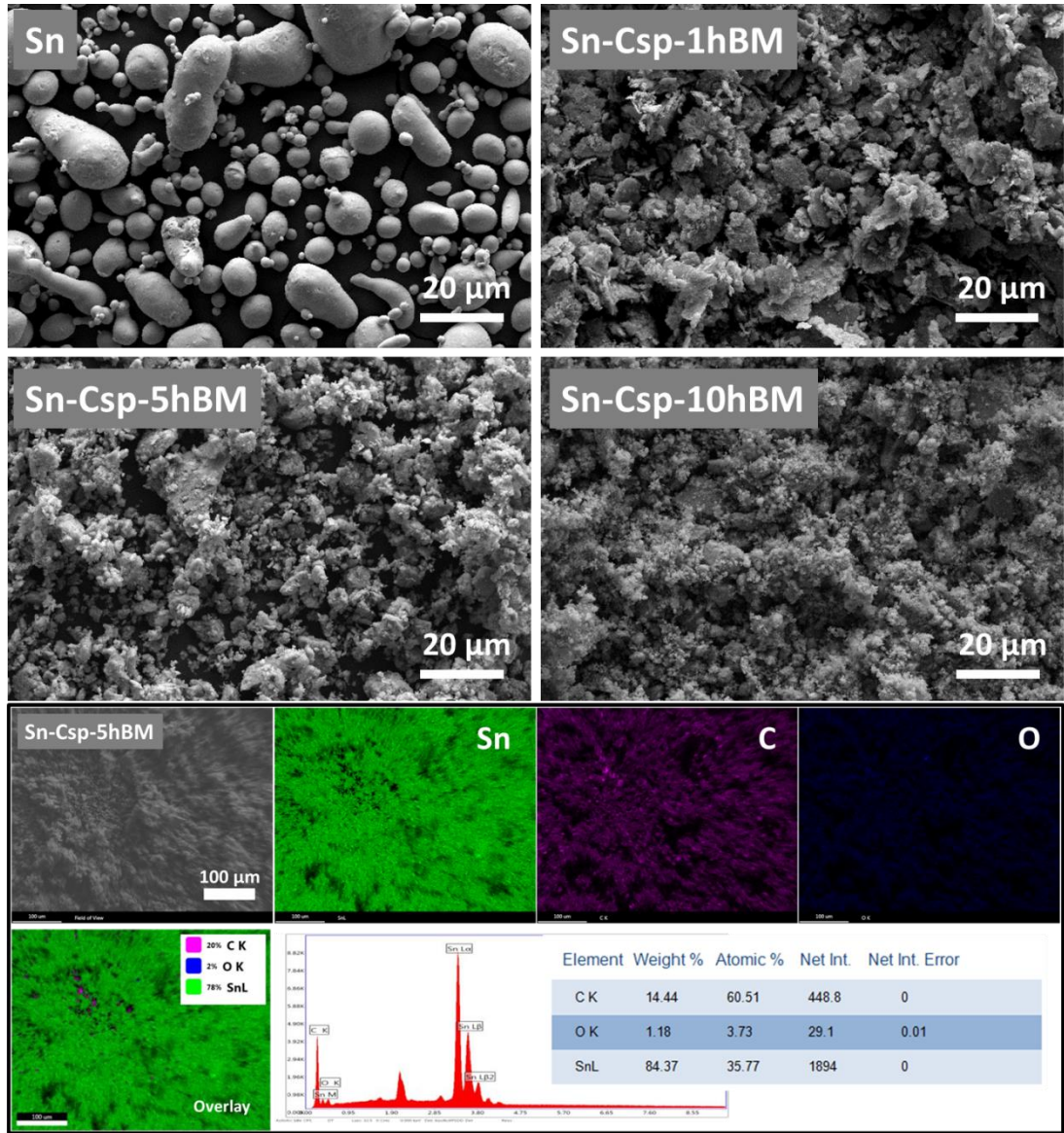
Sn/C elektrotta kullanılacak olan iletken karbon türüne karar verildikten sonra 1h, 5h ve 10h diye ifade edilen üç farklı ball-milling süresi ile elde edilen malzemelerin yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.5'te ticari Sn'nin XRD pikleri ile 1h, 5h ve 10h olmak üzere üç farklı sürede mekanik karıştırma yöntemi ile hazırlanan Sn/C elektrotlarına ait XRD pikleri verilmiştir. Tüm difraksiyon pikleri, tetragonal kalaya aittir ve herhangi bir safsızlık içermemektedir. Diğer taraftan, ticari Sn'ye göre Sn/C kompozitlerin genişlemiş pikleri, Sn/C lerin daha küçük partikül boyutunda olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, Scherrer denklemine göre $2\theta = 45,6$ derece, (211) pikine göre hesaplanan tane boyutu $86,6 \text{ nm} > 46 \text{ nm} > 45,4 \text{ nm} > 41,7$ büyükten küçüğe $\text{Sn} > \text{Sn/C-1hBM} > \text{Sn/C-5hBM} > \text{Sn/C-10hBM}$ şeklindedir.



Şekil 4.5: Sn, Sn/C-1hBM, Sn/C-5hBM ve Sn/C-10hBM ile hazırlanan kalay elektrotun XRD pikleri.

Şekil 4.6'da ticari Sn, Sn/C-1hBM, Sn/C-5hBM ve Sn/C-10hBM ile hazırlanan malzemelerin SEM görüntüleri ve Sn/C-5hBM'e ait EDS haritası verilmektedir. Görüntüler, karbon ve kalayın homojen bir şekilde dağıldığını ve XRD piklerinde de gözlemlendiği gibi tane boyutunun, değirmen süresi arttıkça küçüldüğünü net bir şekilde ortaya koymaktadır. EDS haritalamada yapının Sn ve karbondan oluştuğu fakat çok düşük miktarlarda (% 1,18) oksijen içerdiği görülmektedir. Buradaki oksijenin, metalik Sn üzerinde var olan doğal oksit filminden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

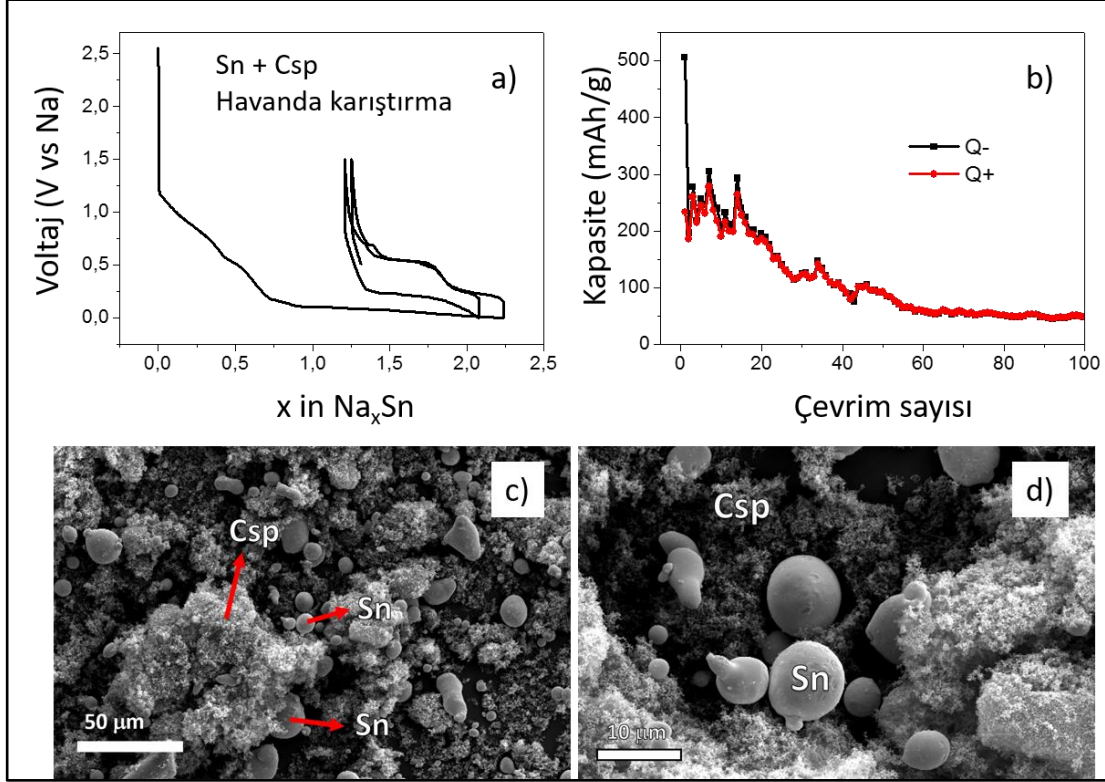


Şekil 4.6: Sn, Sn/C-1hBM, Sn/C-5hBM ve Sn/C-10hBM ile hazırlanan malzemelerin SEM görüntüleri ve Sn-Csp-5hBM'e ait EDS haritası.

4.4.1.2.2. Farklı Bağlayıcı ile Hazırlanan Sn/C Elektrotların Elektrokimyasal Performansı

İlk olarak Şekil 4.7’de ticari Sn’nin, Csp ile havanda ağırlıkça % 80:20 oranında karıştırması sonucu elde edilen malzemenin bağlayıcı kullanılmadan test edilen Na-iyon depolama performansı ve SEM görüntüleri verilmiştir. İlk çevrimde 505 mAh/g olan deşarj kapasitesi, ikinci çevrimde 196 mAh/g değerine hızla düşmüştür ve 100 çevrim sonunda 45 mAh/g deşarj kapasitesi ile ilk kapasitesinin % 91’ini kaybetmiştir. Sn’de meydana gelen büyük hacim genişlemesi sonucunda büyük kapasite kaybı görülmektedir. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere Sn ve karbon partikülleri

yapıda ayrı ayrı bulunmaktadır. Dolayısıyla buradaki karbon malzeme, Sn’de çevrim sırasında meydana gelen hacim genişlemesini engelleyici bir destek malzeme görevi görememektedir. Sadece elektriksel iletkenlik sağlamaktadır.

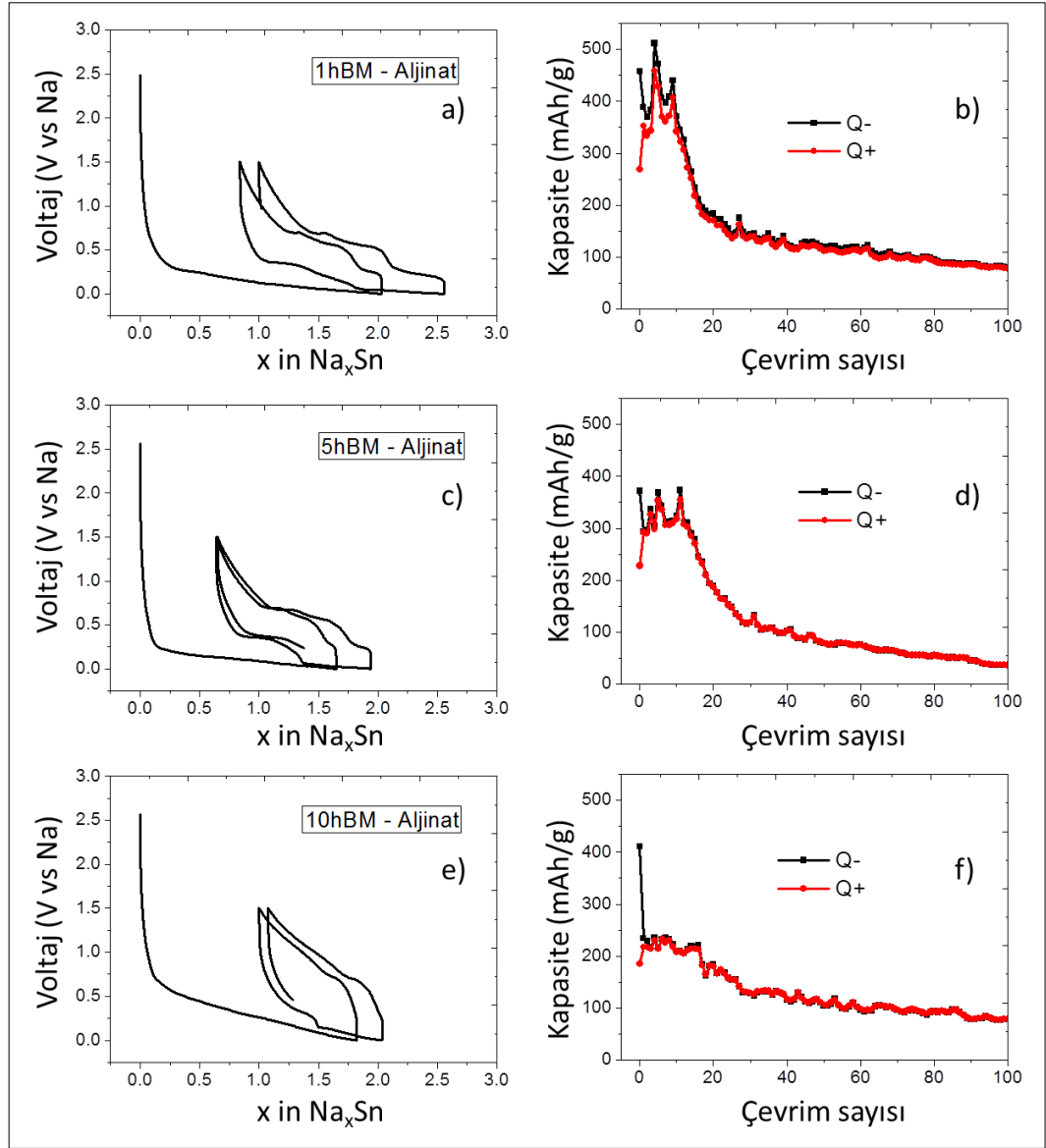


Şekil 4.7: Ticari Sn ile Csp’nin ağırlıkça %80:20 oranında havanda karıştırılması sonucunda hazırlanan bağlayıcısız toz elektroda ait a) voltaj profili, b) şarj/deşarj çevrim performansı, c) 50 μm, d) 10 μm SEM görüntüleri.

Farklı sürelerde ball-milling yapılan Sn/C-1hBM, Sn/C-5hBM ve Sn/C-10hBM anot malzemelerinin alginat ve CMC olmak üzere iki farklı bağlayıcı ile elektrotları hazırlanmıştır (elektrot hazırlama bölüm 4.3.2’de ayrıntılı olarak verilmiştir). Hazırlanan bu elektrotların elektrokimyasal testleri 0,0 V ile 1,5 V (vs Na/Na⁺) voltaj aralığında ve C/5 hızında gerçekleştirilmiştir. Elektrolit olarak ise, ağırlıkça %5 floroetilen karbonat (FEC) katkısı içeren 1 M NaClO₄ tuzunun propilen karbonat (PC) organik çözücüsü içinde çözündüğü elektrolit kullanılmıştır (ayrıntılı bilgi bölüm 4.3.3’de verilmiştir). Burada kullanılan elektrolit ilavesi olan FEC’in elektrokimyasal pil performansına olumlu katkılarının olduğu bilinmektedir. Vogt ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, ticari Sn: Super P: PVDF bağlayıcı ile 80:10:10 oranlarında hazırladıkları elektrot, NaClO₄-PC ve NaClO₄-PC-FEC olmak üzere iki farklı elektrolit ortamında Na-ion pil performansları test edilmiştir. Elektrolit katkı

maddeesi olan floroetilen karbonatın (FEC) rolü ve katı elektrolit arayüzey (SEI) bileşimi üzerindeki etkisi açıklanmıştır. Yapılan analitik teknikler sonucunda, kalayın ilk indirgenme aşamasında (ilk deşarj) FEC'in organik çözücü olan PC'den daha önce yani daha yüksek voltajlarda bozunduğu ve elektrot yüzeyinde istenilen yüzey koruyucu bir bileşen olan Na_2CO_3 bileşenini oluşturduğu, propilen karbonat elektrolitin çözünme oranını düşürdüğü ve poliviniliden difluorür (PVDF) bağlayıcısının korunmasını desteklediği sonucuna varılmıştır [Vogt et al., 2015].

Şekil 4.8'de aljinat bağlayıcı ile hazırlanan (ağırlıkça % 70,4:17,6:12, Sn:Csp:bağlayıcı) Sn/C-1hBM, Sn/C-5hBM ve Sn/C-10hBM elektrotlarına ait voltaj profilleri ve kapasite-çevrim grafikleri verilmiştir. Alginat ile yapılan bu kompozitler, deneysel sonuçları açıklamayı kolaylaştırmak için 1A, 5A ve 10A şeklinde isimlendirilmiştir. Örneğin 1 A, 1 saat değirmende muamele görmüş olan Sn-C kompozitinin alginat bağlayıcı ile elektrot oluşturduğu numunedir.



Şekil 4.8: Aljinate bağlayıcı ile hazırlanan (ağırlıkça % 70,4:17,6:12, Sn:Csp:bağlayıcı) Sn/C kompozitlerinin a) 1A c) 5A, e) 10A elektrotlarına ait voltaj profilleri ve b) 1A, d) 5A, e) 10A elektrotlarına ait kapasite-çevrim sayısı grafikleri.

1A olarak isimlendirilen kompozitte ilk indirgenmede, yaklaşık 2 Na, Sn ile alaşım reaksiyonu oluşturmuş ve 458 mAh/g kapasite elde edilmiştir. Fakat bu kapasite değeri ilk 10 çevrim sonunda hızlıca 370 mAh/g'e, 20 çevrim sonunda ise 183 mAh/g' düşmüştür (Şekil 4.8.a,b). Bu durum, Na-Sn alaşım reaksiyonları sırasında Sn'nin hacim değişiminin büyük olması nedeniyle beklenen bir sonuçtur [Wang et al., 2015]. Yapıya sodyum giriş çıkışlarının tekrarlanması sonucu elektrottaki Sn partikülleri arasındaki bağlantı kopmaktadır. Çevrim sonrası elektrotların bütünlüğünün bozulduğu yapıda çatlaklar olduğu SEM görüntüleri ile de Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Akım toplayıcıdan aktif malzemenin ayrılması, Sn'nin etkinliğinin

kaybolmasına ve dolayısıyla hızlı bir kapasite düşüşüne neden olmaktadır. Benzer durum 5A ve 10A olarak isimlendirilen anot elektrotlarda da gözlemlenmektedir. 5A’da ilk indirgenmede yaklaşık 372 mAh/g kapasite değerine karşılık gelen 1,64 Na ile Sn alaşımı oluşmuş, 10 çevrim sonunda 324 mAh/g, 20 çevrim sonunda 190 mAh/g kapasite elde edilmiştir. 10A’nın ilk indirgenme reaksiyonunda 411 mAh/g kapasiteye karşılık gelen 1,82 Na, Sn ile alaşımlama yapmış ve 10 çevrim sonunda 210 mAh/g, 20 çevrim sonunda 184 mAh/g kapasite elde edilmiştir. Kapasite değerlerinin daha kolay okunabilmesi için Sn/C kompozitlerinin 1A, 5A ve 10A olarak isimlendirilen elektrotlarına ait deşarj kapasite değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Table 4.1: Sn/C kompoziti 1A, 5A ve 10A elektrotlarının deşarj (Q-) kapasite değerleri.

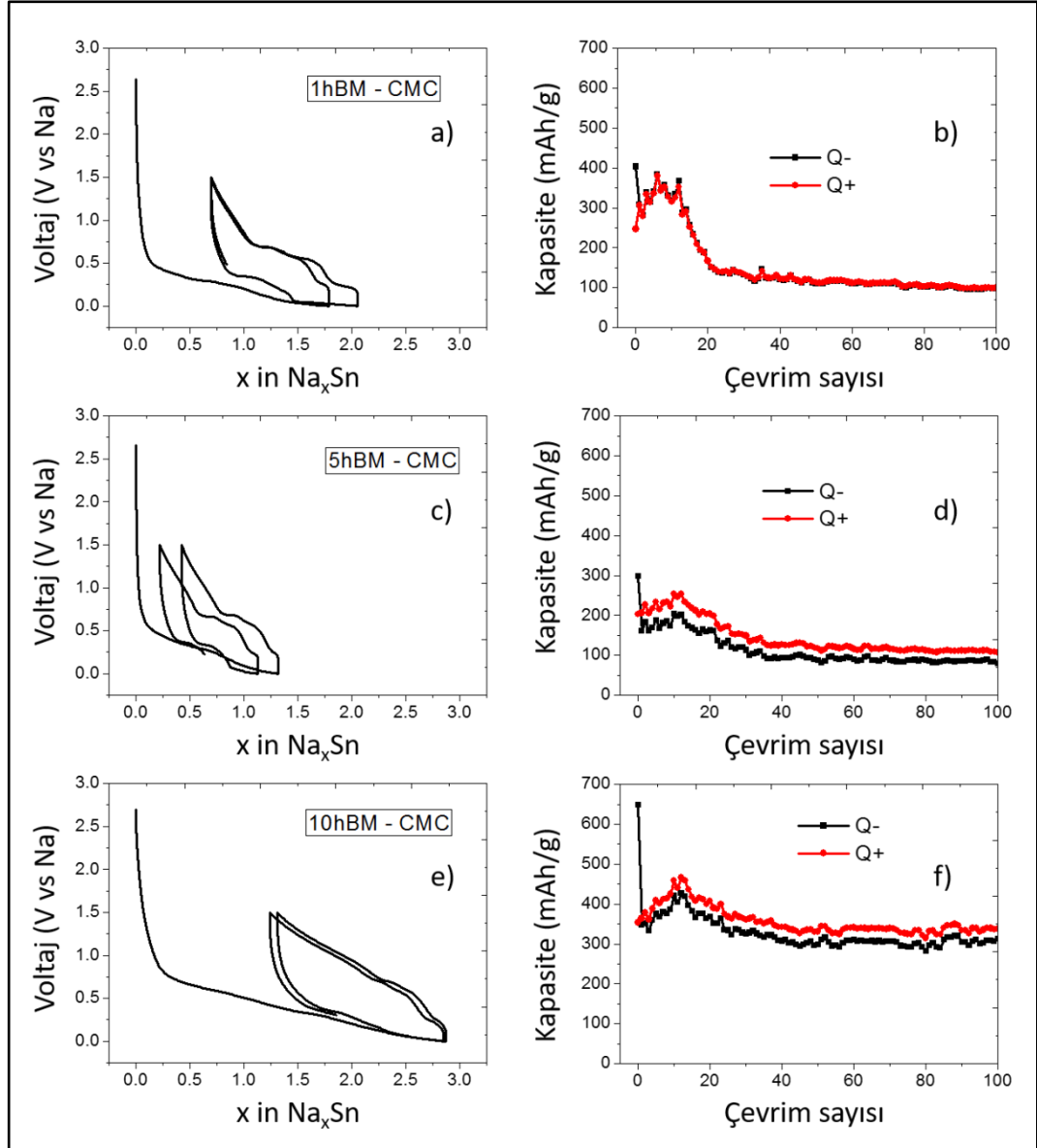
Sn/C anot Deşarj kapasiteleri			
<i>Çevrim sayısı</i>	<i>1A (mAh/g)</i>	<i>5A (mAh/g)</i>	<i>10A (mAh/g)</i>
<i>1.</i>	458	372	411
<i>2.</i>	388	294	235
<i>10.</i>	370	324	210
<i>20.</i>	183	190	184
<i>50.</i>	119	78	105
<i>100.</i>	79	36	78

Görüldüğü üzere ilk 20 çevrimde kapasitede ani düşüşler meydana gelmektedir. Beklenen bir sonuç olan bu durumun üstesinden gelebilmek için literatürde çeşitli yaklaşımlar denenmiştir. Bunlardan biri nano boyutlu Sn partiküllerinin hacim genişlemesi esnasında, hacim değişimini bertaraf edebilecek ilave boş alan sunan iletken karbon fazlarına aktif malzemenin gömülmesidir. Fakat düşük yoğunluklu ve yüksek geridönüşümsüz kapasite sorunlarını da beraberinde getirmektedir [Zhang et al., 2016]. Bir diğeri, mikro boyutlu Sn'nin uzun çevrim boyunca stabil kalması için farklı elektrolit formülasyonlarının keşfetmek olmuştur. Yapılan bir çalışmada, karbonat esaslı elektrolit sistemleri ile glim bazlı (glyme-based) elektrolit karşılaştırılmış ve yüksek geri dönüşümlü Na-depolama kapasitesi elde edilmiştir

[Zhang et al., 2016]. Nano boyutlu Sn parçacıklarının sınırlandırılması ve böylece 20 çevrime kadar sabit kapasite tutabilmesi için poli (akrilik asit) [Komaba et al., 2012] ve poli (9,9-dioctylfluorene-co-fluorenone-co-methylbenzoicester) (PFM) [Dai et al., 2014] gibi bağlayıcıların kullanıldığı çalışmalar da vardır.

Bu tez çalışmasında kullanılan aljinat bağlayıcı ile hazırlanan 1A, 5A ve 10 A elektrotlarının Na-iyon depolama kapasitelerine bakıldığında 1A ve 5A'da yaklaşık 10 çevrime kadar daha stabil giden kapasite değerlerinin, 10. çevrim ve 20. çevrim arasında ani olarak düştüğü gözlenmiştir. Fakat 10A anot malzemesinde, ani kapasite kaybı ilk çevrimde meydana gelmiş ve sonraki çevrimlerde daha stabil bir kapasite grafiği elde edilmiştir. Her üç elektrotta da ilerleyen çevrimlerde (20 çevrim sonrasında) birbirlerine yakın düşük kapasite değerleri elde edilmiştir fakat ilk 20 çevrimde farklı kapasite davranışları meydana gelmiştir. 1A, 5A ve 10A'nın kapasitelerinde görülen bu farklılığın, her üç elektrotun da farklı tane boyutunda olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 10A elektrot daha küçük tane boyutuna sahiptir ve 1A ve 5A'ya göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Küçük tane boyutunda elektrolite erişim daha kolaydır ve Na depolama için Sn'nin kullanımı artmaktadır [Liu et al., 2015c; Liu et al., 2015d]. İlk çevrimde SEI filmi oluşumuna bağlı olarak ani bir kapasite kaybı meydana gelmesine karşın ilerleyen çevrimlerde 10A elektrot daha kararlı bir kapasite profili sergilemektedir.

Şekil 4.9'da CMC bağlayıcı ile hazırlanan (ağırlıkça % 70,4:17,6:12, Sn:Csp:bağlayıcı) Sn/C-1hBM, Sn/C-5hBM ve Sn/C-10hBM elektrotlarına ait voltaj profilleri ve kapasite-çevrim grafikleri verilmiştir. CMC bağlayıcı ile elde edilen elektrotlar 1C, 5C ve 10C olarak isimlendirilmiştir. Örneğin 1C, 1 saat deşirmende muamele görmüş olan Sn-C kompozitinin CMC bağlayıcı ile elektrot oluşturduğu numunedir. 1C ve 5C'de beklenen bir görüntü sergilenmiş ve ilk 20 çevrim de hızlı kapasite düşüşü meydana gelmiş daha sonrasında 100 çevrim boyunca stabil kalmıştır. 10C olarak isimlendirilen elektrot CMC bağlayıcı ile oldukça iyi ve kararlı kapasite sergilemektedir. İlk indirgenmede 2,87 Na, Sn ile alaşım oluşturarak 649 mAh/g kapasite elde edilmiş ve ikinci çevrimde yaklaşık 350 mAh/g kapasite değerine düşmesine rağmen 100 çevrim sonunda 310 mAh/g kapasite ile stabil kalmıştır.



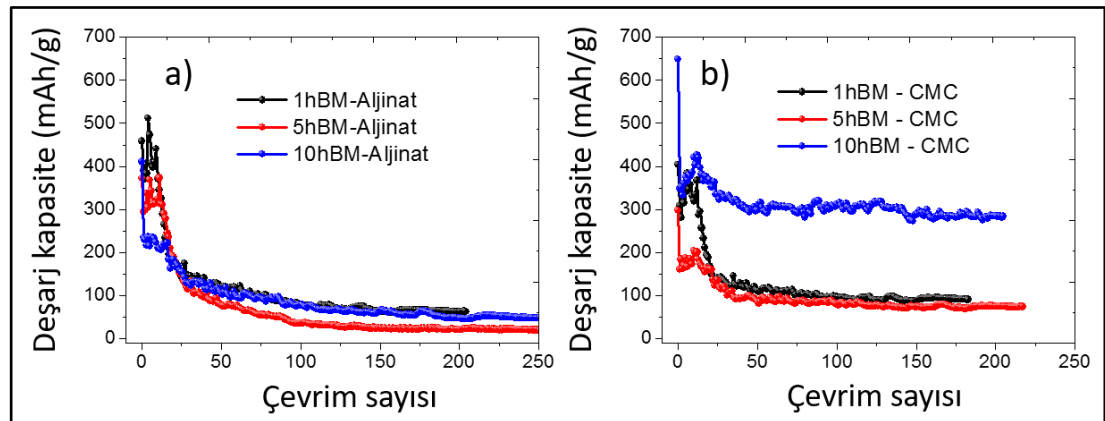
Şekil 4.9: CMC bağlayıcı ile hazırlanan (ağırlıkça % 70,4:17,6:12, Sn:Csp:bağlayıcı) Sn/C kompozitlerinin a) 1C, c) 5C, e) 10C elektrotlarına ait voltaj profilleri ve b) 1C, d) 5C, e) 10C elektrotlarına ait kapasite-çevrim sayısı grafikleri.

Sn/C kompozitlerinin 1C, 5C ve 10C elektrotlarına ait 1, 2, 10, 20, 50 ve 100. çevrimlerdeki deşarj kapasite değerleri de Tablo 4.2’de verilmiştir.

Table 4.2: Sn/C kompoziti 1C, 5C ve 10C elektrotlarının deşarj (Q-) kapasite değerleri.

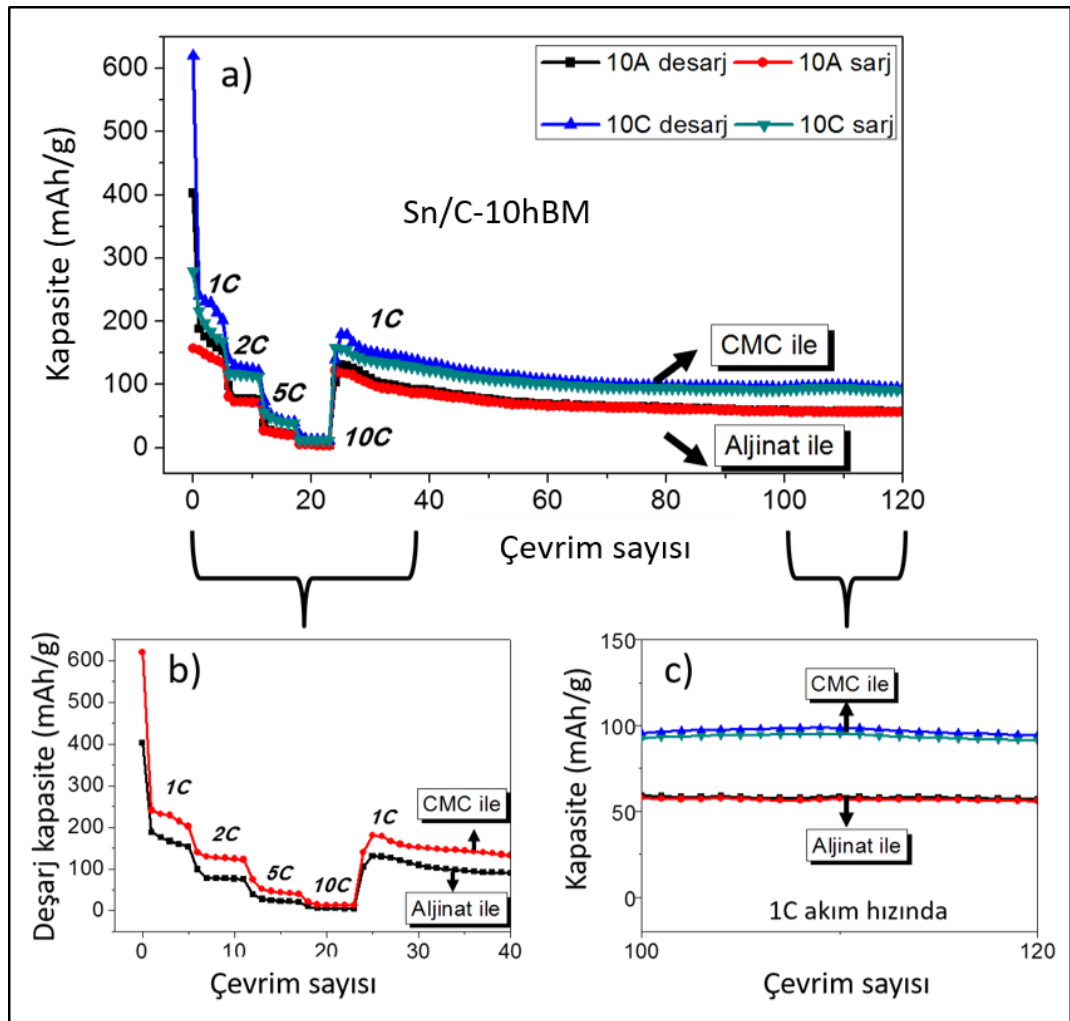
Sn/C anot Deşarj kapasiteleri			
Çevrim sayısı	1C (mAh/g)	5C (mAh/g)	10C (mAh/g)
1.	403	297	649
2.	307	160	350
10.	331	172	386
20.	188	158	364
50.	112	90	296
100.	96	82	310

Şekil 4.10’da aljinat ve CMC bağlayıcı ile hazırlanan (ağırlıkça % 70,4:17,6:12, Sn:Csp:bağlayıcı) Sn-Csp-1hBM, 5hBM ve 10hBM elektrotlarına ait karşılaştırmalı deşarj kapasite-çevrim grafikleri verilmiştir. Elde edilen elektrokimyasal sonuçlardan en iyi ve kararlı kapasite değerinin CMC bağlayıcı ve 10 h BM ile üretilen Sn/C kompozitinde elde edildiği net bir şekilde görülmektedir. 10C olarak isimlendirilen bu malzemede ilk çevrim sonunda meydana gelen hızlı kapasite düşüşüne rağmen ilerleyen çevrimlerde kapasite sabitlenmiş ve 200 çevrim sonunda bile yaklaşık 285 mAh/g kapasite değeri elde edilmiştir.



Şekil 4.10: Sn-Csp-1hBM, 5hBM ve 10hBM malzemelerinin a) aljinat ve b) CMC bağlayıcı ile hazırlanan (ağırlıkça % 70,4:17,6:12, Sn:Csp:bağlayıcı) elektrotlarına ait karşılaştırmalı deşarj kapasite-çevrim sayısı grafikleri.

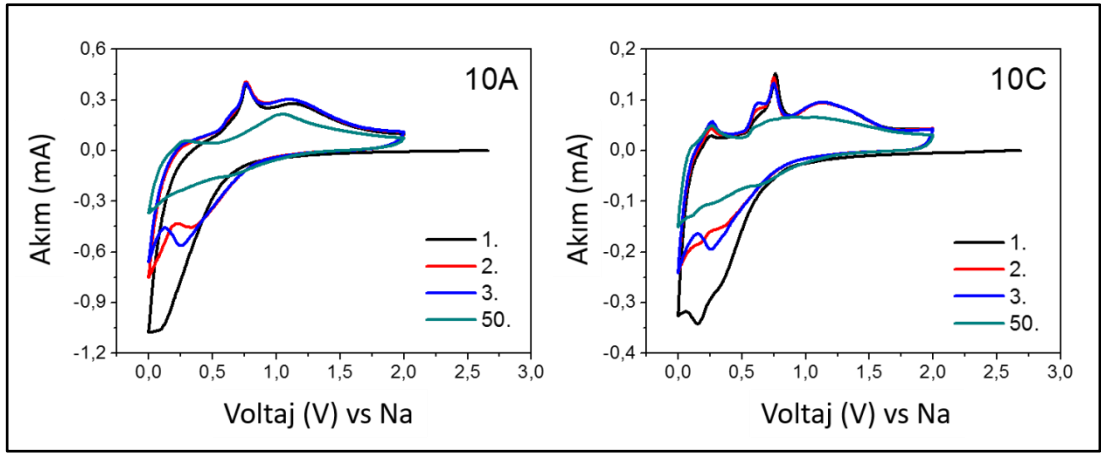
Şekil 4.11’de ise 10A ve 10C elektrotlarının C-hız performans grafikleri verilmiştir. 1C, 2C, 5C, 10C ve 1C akım hızları her iki elektrot içinde test edildiğinde 10C’de daha yüksek kapasitelerin elde edildiği görülmektedir. 10C hızından tekrar 1C hızına düşürüldüğünde kapasitede meydana gelen artış, elektrotun yapı bütünlüğünün bozulmadığını ve kapasitesini geri kazanabildiğini net bir şekilde ortaya koymaktadır. 10C ve 10A eletrottaki kapasite farkı C-hız performansından da görülmektedir. Farklı C-hızlarda test edildikten sonraki 1C hızının 100 ve 120. çevrimlerinde, 10A ve 10C elektrotlarda yaklaşık 50 mAh/g kadar kapasite farkı olduğu da Şekil 4.11’de görülmektedir.



Şekil 4.11: 10A ve 10C elektrotlarına ait 1C, 2C, 5C, 10C ve 1C akım hızlarında a) 120 çevrim boyunca, b) ilk 40 çevrimin ve c) 100 – 120 çevrim arası C-hız performans grafikleri.

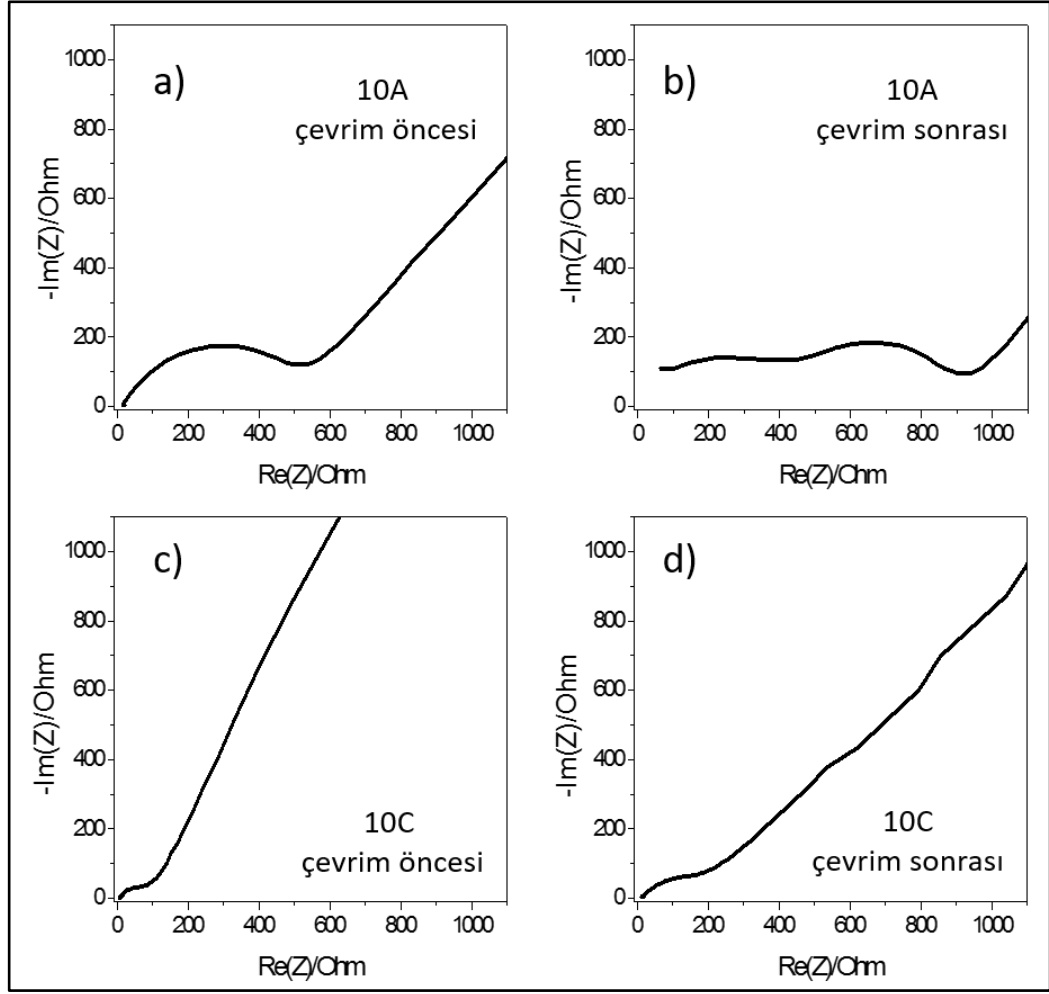
Sn/C anot malzemelerinden 10A ve 10C olarak isimlendirilen elektrotların elektrokimyasal reaktivitesi döngüsel voltametri ile belirlenmiştir (Şekil 4.12). İlk

katodik taramadaki, 0,5 V altındaki geri dönüşümsüz geniş indirgenme piki hem Sn'nin indirgenmesi hem de katı elektrolit arayüzeyi (SEI) oluşturmak için elektrolitin bozulduğunu göstermektedir. Sonraki katodik taramalardaki, pikler ise sodyumlanma (sodiation) işlemine atfedilebilir. Anodik taramada ise Ceder grubu tarafından 0,11, 0,16, 0,47 ve 0,68 V da dört voltaj platosu hesaplanmıştır. Bu anodik plakalar 10C elektrotta daha belirgin iken 10A'da çok net değildir. 10C'deki pik şiddetinin yüksek olması elektrot malzemesinin elektrokimyasal kararlılığının daha fazla olduğunu bir göstergesidir [Kumar et al., 2014a; Kumar et al., 2015; Kumar et al., 2014b].



Şekil 4.12: 10A ve 10C elektrotlarına ait döngüsel voltametri (CV) grafikleri.

Şekil 4.13'de 10A ve 10C elektrotlarının çevrim öncesi ve 25 çevrim sonrası elektrokimyasal impedans spektrumu (EIS) verilmiştir. 10A ve 10C elektrotlarının, galvanostatik şarj/deşarj kapasite değerleri ve C-hız performanslarından elde edilen sonuçlarda CMC bağlayıcı ile elde edilen 10C anot malzemesinde daha yüksek kapasite değerleri elde edildi. Empedans sonuçlarında da görüldüğü üzere 10A malzemesinde çevrim öncesi ve çevrim sonrası bastırılmış yarım daire (depressed semicircle) daha büyük yani elektrokimyasal hücredeki direnç 10C'ye göre çok daha fazladır. Bu durum 10C'de daha kararlı bir SEI filminin oluşumuna atfedilebilir. Ayrıca bağlayıcı kullanımı akım toplayıcı / aktif malzeme ara yüzeyi gibi ilave arayüzeylerin oluşumuna ve dolayısıyla da hücre içerisinde ilave direnç ve yan reaksiyonların oluşumuna neden olmaktadır. EIS sonuçlarından Sn/C elektrotta CMC bağlayıcı kullanımında daha az direnç meydana geldiği sonucuna varılmaktadır.

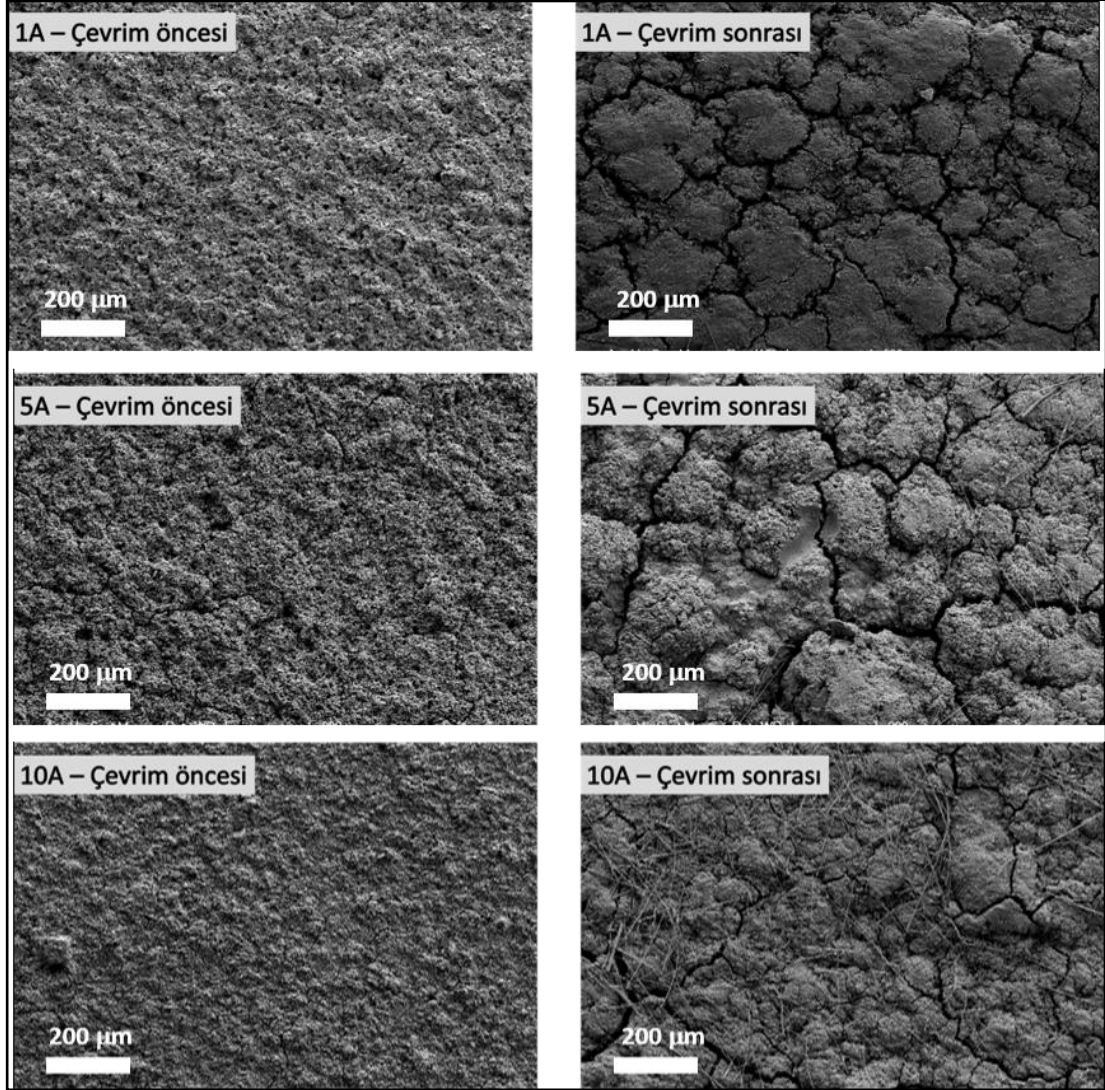


Şekil 4.13: 10A ve 10C elektrotlarının elektrokimyasal impedans spektrumu (EIS). a) çevrim öncesi 10A, b) 25 çevrim sonrası 10A, c) çevrim öncesi 10C ve d) 25 çevrim sonrası 10C (çevrimler 1C hızında yapılmıştır).

4.4.1.2.3. Çevrim Öncesi ve Sonrası Elektrot Morfolojisi

Farklı sürelerde BM (ball-mill) ile üretilen ve iki farklı bağlayıcı ile elektrotları hazırlanan anot malzemelerin Na-iyon depolama performanslarının birbirinden farklı olduğu bir önceki bölümde gösterilmiştir. Bu bölümde ise, elektrot malzemelerin çevrim öncesi ve sonrası morfolojik yapıları SEM ile incelenerek yapıda meydana gelen değişiklikler gözlemlenmeye çalışılmış ve Na-iyon batarya performansına etkisi açıklanmaya çalışılmıştır. CMC bağlayıcıda ve 10 h BM ile elde edilen kompozitte daha stabil bir kapasite elde edilmesinin altında yatan nedeni açıklamak için 100 çevrim sonunda elektrotların SEM görüntüleri incelenmiştir.

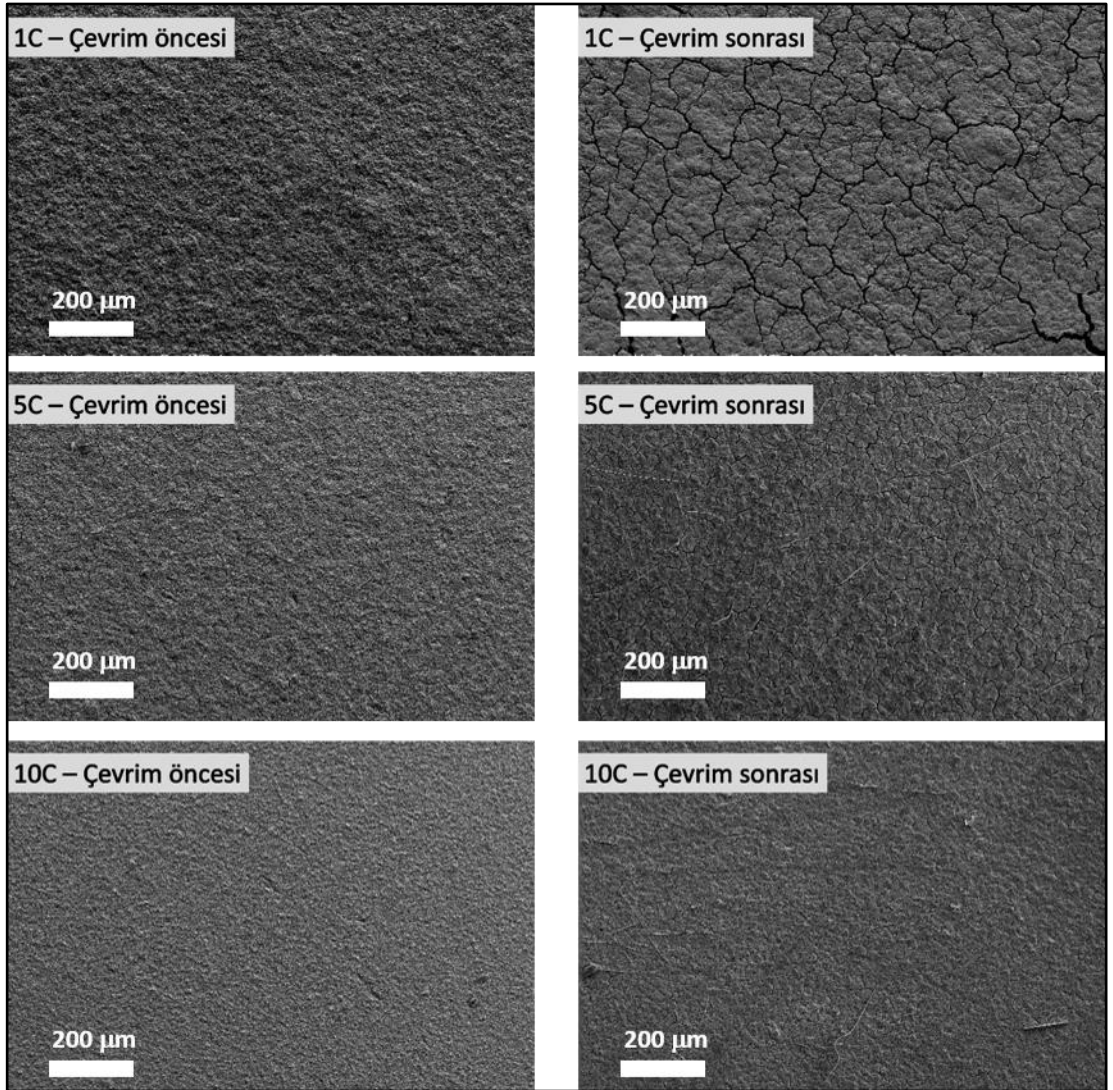
Şekil 4.14'te 1A, 5A ve 10A elektrotlarının çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası SEM görüntüleri yer almaktadır. Elektrokimyasal olarak da benzer sonuçlar veren bu elektrotların her üçünde de çevrim sonrası derin çatlaklar meydana gelmiştir.



Şekil 4.14: 1A, 5A ve 10A elektrotlarının çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası SEM görüntüleri.

Şekil 4.15'te 1C, 5C ve 10C elektrotlarının çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Çevrim öncesi elektrot yüzeylerine bakıldığında, CMC ile hazırlanan elektrotlarda aljinat bağlayıcı ile hazırlanan elektrotlara göre daha pürüzsüz yüzeyler görülmektedir. Çevrim sonrası yüzeylere bakıldığında ise, aljinat bağlayıcılı elektrotta daha derin ve büyük çatlaklıklar, CMC'li elektrotlarda ise daha ince çatlamlar olduğu görülmektedir. 10C numunesinde bazı çatlaklar görünmesine rağmen yapı bütünlüğü korunmaktadır. Aktif malzemenin matristen ayrılmasını

önleyen ince bir SEI filminin partikülleri çevrelemesi sonucu yapı bütünlüğünün korunduğu düşünülmektedir. 10C elektrotundaki Sn parçacıkları hacim değişimine rağmen iyi bir iletken yapı sergilemektedir. Diğer elektrotlardaki Sn partikülleri ise, çatlamlar neticesinde elektriksel olarak izole olmuştur. Sn partiküller sodyum alırken (indirgenirken) hacimsel genişlediğinde, iki partikül arasındaki mesafe artar, sodyum çıkarken (yükseltgenirken) parçacıklar küçülür ancak kullanılan bağlayıcının zayıf bağlama kuvvetinden dolayı iki parçacık arasında mesafe kalır, bu nedenle partiküller arasındaki elektriksel iletim kesilir. Bu da daha düşük kapasite değerlerine yol açar [Dai et al., 2014].



Şekil 4.15: 1C, 5C ve 10C elektrotlarının çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası SEM görüntüleri.

Son araştırmalar, karboksilik asit ve / veya hidroksil fonksiyonel gruplar içeren polimerik bağların, aktif malzemelerle hidrojen bağı etkileşimleri kullanarak, van der Waals etkileşimlerine dayalı olan geleneksel PVDF (poli viniliden florür) bağlayıcı ile karşılaştırıldığında üştün çevrim performansı ile sonuçlanabileceğini ortaya koymuştur [Jeong et al., 2014]. CMC ve aljinatta var olan karboksilik gruplar, aktif malzeme ile hidrojen bağını oluşturabilmekte, bu da bağlayıcının bağlanma kabiliyetini arttırmaktadır. Fakat CMC’de karboksilik gruplar rastgele bulunurken aljinatta daha düzenli bulunmaktadır [Bridel et al., 2009; Kovalenko et al., 2011]. CMC ve aljinat ile yapılan çalışmalarda çoğunlukla aljinatın daha iyi elektrokimyasal performansa yol açtığı ve bunun sebebinin de düzenli dağılmış karboksilik grupların partiküllerle daha iyi bağlanmaya neden olduğundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Ancak, sadece bir yayında CMC ile aljinata göre daha iyi sonuç elde edilmiştir [Xu et al., 2013a]. Burada da aljinat ile karşılaştırıldığında CMC’nin daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğundan dolayı CMC’de daha iyi kapasite elde edildiği rapor edilmiştir. Bu sonuç yapılan EIS analizleri ile bağdaşmaktadır (şekil 4.13).

Sonuç olarak, Sn/C’nun her üç kompozitinde de (1h, 5h ve 10h), CMC bağlayıcı, alginat bağlayıcıya kıyasla daha iyi çevrim kapasitesi göstermektedir. Özellikle 10C elektrotunun kapasitesi 10A’dan oldukça yüksek ve stabil gitmektedir. Elde edilen bu sonuç, 10A ve 10C’nin C-hız performansında da görülmekte olup, CMC’li elektrot yüksek C-hızında bile (1C), aljinatlı elektrottan daha yüksek kapasite sergilemeye devam etmiştir. Ayrıca yapılan EIS test sonuçları, bağlayıcı olarak CMC’yi kullanan Sn/C-10hBM elektrotunun, aljinat bağlayıcı kullanan Sn/C-10hBM’den daha düşük yük aktarım direncine sahip olduğunu göstermektedir.

Literatürde kalay ile ilgili yapılan Na-iyon batarya çalışmaları ile kıyaslandığında (Tablo 4.3), karmaşık üretim teknikleri kullanılmadan, bu çalışmada üretilen Sn/C kompozitinden oldukça iyi sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir. Sn ve Csp’nin 10 saat süre ile değirmende karıştırılması ile elde edilen ve CMC bağlayıcı ile hazırlanan elektrotun, 1 M NaClO₄ tuzu içeren ve FEC ilaveli PC elektrolitinde ve C/5’de (169 mA/g akım yoğunluğu) test edilmesi sonucu ilk deşarj kapasitesi 649 mAh/g olarak elde edilmiştir. İkinci çevrimde yaklaşık 350 mAh/g kapasite değerine düşmesine rağmen 100 çevrim sonunda 310 mAh/g ve 200 çevrim sonunda 285 mAh/g kapasite değeri ile oldukça iyi performans göstermiştir.

Tablo 4.3: Sn/C kompozitleri ile ilgili Na-iyon batarya çalışmaları.

Na-iyon Batarya – Sn/C kompozit							
Elektrot	Aktif madde miktarı (wt. %)	Metot	Tane boyutu	Elektrolit	Çamur	Na ⁺ depolama kapasitesi	Referans
Sn/C	% 70,4	BM 10 saat – 20 Hz	42 nm	1 M NaClO ₄ tuzu PC FEC wt. % 5	70,4: 17,6: 12 wt % AM: süper P; CMC	285 mAh/g - 200 çevrim - C/5 1C = 847 mA/g	<i>Bu çalışma</i>
Sn/NCNFs	% 46	Elektrospın	15-20 nm	1 M NaClO ₄ tuzu EC:PC (1:1) FEC wt. % 5	-	600 mAh/g - 200 çevrim – 0,1C 1C = 847 mA/g	<i>Sha et al., 2017</i>
Sn/boşluk/C	-	HT 190 °C – 10 saat Karbonizasyon 650 °C – 3 saat – Ar atm.	300 nm karbon küreleri	1 M NaClO ₄ tuzu EC:DEC (1:1) FEC wt. % 1	80: 10: 10 wt % AM: karbon siyahı; PAA	400 mAh/g - 50 çevrim - 100 mA/g	<i>Li et al., 2016</i>
Sn/C	% 46	Ayresol sprey piroliz	8 nm	1 M NaClO ₄ tuzu EC:DEC (1:1)	70: 15: 15 wt % AM: karbon siyahı; CMC	440 mAh/g - 200 çevrim - 500 mA/g	<i>Liu et al., 2015d</i>
Sn/C	% 33	Manyetik karıştırma 450 °C- 3 saat- hava atm. Karbonizasyon 1000 °C- 3 saat – Ar atm.	15-30 nm	0.5 M NaPF ₆ tuzu PC FEC vol. % 2	75: 20: 5 wt % AM: karbon siyahı; CMC	170 mAh/g - 150 çevrim – 12,2 mA/g	<i>Bresser et al., 2014</i>
Sn/PFM	% 95	Ticari Sn + iletken polimer PFM	<150 nm	1 M NaClO ₄ tuzu PC FEC wt. % 5	95: 5 wt % Sn: PFM	610 mAh/g - 10 çevrim - 80 mA/g (C/10)	<i>Dai et al., 2014</i>
Sn/selüloz fiber	-	Elektrospın	50 nm	1 M NaPF ₆ tuzu EC:DEC (1:1)	Bağlayıcısız	145 mAh/g - 400 çevrim - 84 mA/g	<i>Zhu et al., 2013</i>
Sn/grafit	% 70	HEMM 1 saat	-	1 M NaClO ₄ tuzu EC:DMC (1:2)	80: 10: 10 wt % AM: karbon siyahı; PVDF	350 mAh/g - 20 çevrim - 50 mA/g	<i>Datta et al., 2013</i>
Sn/gözenekli C	% 66	SnO ₂ + polimer çözeltisi Karbonizasyon 400 °C – 3 saat + 700 °C- 3 saat – Ar atm.	100 nm	1 M NaClO ₄ tuzu EC:DMC (1:1)	70: 15: 15 wt % AM: karbon siyahı; CMC	200 mAh/g - 15 çevrim - 20 mA/g	<i>Xu et al., 2013b</i>
Sn/PAA	% 80	Ticari Sn + PAA	<150 nm	1 M NaClO ₄ tuzu PC FEC vol. % 2	80: 10: 10 wt % Sn: karbon siyahı; PAA	500 mAh/g - 25 çevrim - 50 mA/g	<i>Komaba et al., 2012</i>
BM : Ball Milling (Değirmen)							
HT: Hidrotermal							
HEMM: High Energy Mechanical Milling (Yüksek Enerjili Dğirmen)							
AM: Aktif malzeme							

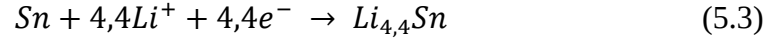
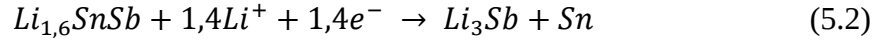
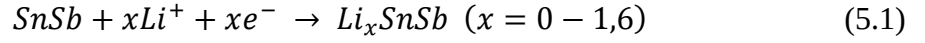
5. KALAY ANTİMON İKİLİ ALAŞIMI - KARBON (SnSb–C) KOMPOZİT ANOT

5.1. Giriş

Bir pilin enerji yoğunluğu öncelikle elektrot malzemelerinin şarj depolama kapasitesi ve pilin toplam voltajı ile belirlenir. Bu bağlamda SIB'ler, etkin anot materyalinin olmamasından dolayı kritik bir zorlukla karşı karşıyadır. Na ve Li ile alaşımlı bazı metaller ve metaloidler özellikle umut vericidir. Kalay (Sn) ve antimon (Sb) esaslı anot malzemeleri LIB'ler de anot malzemesi olarak yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Her ikisi de grafitten 2-3 kat daha yüksek gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluk (örneğin, $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ 'nin geri döndürülebilir oluşumu için 993 mAh/g ya da 7300 mAh/cm³ ve Sb için (Li_3Sb) 660 mAh/g) gösterir [Wang and Lee, 2006; Xue et al., 2013]. Dahası, sodyum iyonlarının Sn ve Sb ile interkalasyon yaparak sodyum alaşımları oluşturmak için lityum alaşımlarına benzer bir yol izlediği görülmüştür. Sn ve Sb için sırasıyla 847 mAh/g ($\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$) ve 660 mAh/g (Na_3Sb) teorik kapasiteleri üretmektedir [Xiao et al., 2012b].

Bununla birlikte, alaşımlama (alloying), araya eklemeye (intercalation) kıyasla, ana malzemenin çok daha yoğun bir yeniden yapılanmasına yol açar. Bu gibi anot malzemeleri, Li-alaşımları ile % 120-300'lük büyük hacim değişikliklerine sahipken, sodyum alaşımları, Na'nın alımı/uzaklaşması sırasında ($\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ için yaklaşık ~ % 424 ve Na_3Sb için ~ % 390) çok daha büyük hacim değişikliklerine maruz kalmaktadır; bu da, dayanıklı anotların gerçekleştirilmesi için büyük kısıtlamalara neden olmaktadır. Çünkü bu büyük hacim genişlemesi yapıda çatlaklar oluşması, elektrik temasının kopması ve elektrotun parçalanması nedeniyle hızlı kapasite düşüşüne neden olmaktadır [Kim et al., 2014a].

SnSb sisteminin seçimi, Sn ve Sb arasındaki çeşitli sinerjik etkilerden kaynaklanmaktadır. İlk olarak, bu alaşım Li-iyon bataryalar için 824 mAh/g'lık [Fan et al., 2012] yüksek teorik kapasite değerine ulaşmaktadır. Li-iyon bataryalarda SnSb için eşitlik (5.1) ve (5.2)'deki reaksiyonlar gerçekleşmektedir.



Benzer şekilde, SnSb'de Na-iyon depolaması için teorik maksimum kapasite, Na₃Sb ve Na_{3,75}Sn'nin oluşumuna dayanıldığında ~ 753 (Sn ve Sb'nin teorik kapasitesinin ortalaması) mAh/g'dır. Ancak, bu reaksiyonun mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır [Darwiche et al., 2013].

İkincisi, Sn ve Sb'nin alloying/dealloying reaksiyonları farklı potansiyellerde meydana gelir ve mekanik yükü bir miktar azaltır. Son olarak, Sn ve Sb'nin maliyeti en azından, geçiş metallerini içeren yaygın katot malzemeleri kadar ucuzdurlar (Co ve V) [Walter et al., 2016a].

Na-iyon depolama için SnSb esaslı anot malzemesinin anot olarak kullanıldığı çalışmalardan bir kaçı şu şekildedir. Kim ve arkadaşları, HEMM (yüksek enerjili değirmen) ile ağırlıkça % 40 TiC ve % 30 C içeriği olan SnSb/TiC/C kompozit anotları üretmiştir. Bu kompozit, 100 mA/g akım yoğunluğunda 250 mAh/g başlangıç kapasitesine ulaşmış ve 70. çevrimde kapasitesinin % 73'ünü korumuştur. Ayrıca 3 A/g gibi yüksek akım yoğunluklarında dahi iyi hız kapasitesi göstermiştir [Kim et al., 2014a]. Aktif nanopartiküllerin gömüldüğü matris olarak karbon fiberlerin kullanımı, SnSb alaşımlarının döngüselliğini arttırdığı da rapor edilmiştir. Elektrosin yöntemi kullanılarak hazırlanan bu tip kompozitler, 350 mAh/g üzerinde kararlı kapasite değerleri ve yüksek C-hızlarında iyi kapasite tutma performansı sergilemiştir [Chen et al., 2015; Ji et al., 2014]. Kovalenko ve grubu yakın bir zamanda, oleamin veya N-Metil-2-pirolidon (NMP) içinde, klorürlerin indirgenmesi yoluyla 10-30 nm boyutlarında koloidal SnSb nanokristal sentezi gerçekleştirmiş ve 200 mA/g'de yaklaşık 500 mAh/g kapasiteye ulaştıklarını bildirmiştir [He et al., 2015a; Walter et al., 2016a]. Li ve arkadaşları tarafından kullanılan farklı bir sentez yaklaşımında ise, bir tüp fırın içerisinde RGO/SnSbOx kompozitinin hidrotermal sentezi, indirgenmesi ve karbon ile kaplanması gerçekleştirilmiştir. Grafen tabakalarına dağılmış karbon kaplı nanokablolardan oluşan bir morfolojinin elde edildiği anot, 100 çevrimden sonra 360 mAh/g'lık spesifik şarj kapasitesi sergilemiştir. Grafen tabakaları, sadece yüksek elektrik iletkenliğini sağlamakla kalmamış aynı zamanda SnSb nanopartiküllerinin iyi

dağılması için bir matris sağlamıştır [Li et al., 2014b]. Hidrotermal reaksiyonla sentezlenen ve 20-30 nm boyutundaki SnSb partiküllerinin grafen tabakalarına yüklenerek elde edilen RGO-SnSb nanokompozitinin SIB’de kullanıldığı bir çalışmada ise, 0,2 C’de 80 çevrim sonunda 361 mAh/g kapasite elde edilmiştir [Ji et al., 2015b].

5.2. Çalışmanın Amacı

Tez çalışmasının bu alt başlığı, saf SnSb alaşımının kalay ve antimonun kısa bir mekanik karıştırma ile nasıl hazırlandığı, SnSb/C elektrotu üretirken mekanik karıştırma süresinin morfolojik yapısına etkisinin incelendiği ve elektrot hazırlamada kullanılan bağlayıcı türünün elektrokimyasal Na-depolama kapasitesine olan etkisini araştırmak üzerinedir. Tıpkı bölüm 4’de bahsedilen Sn/C kompozitdeki gibi karmaşık üretim tekniklerine gerek duymaksızın malzeme üretimi esas alınmış ve bağlayıcının batarya performansında ne kadar etkili olduğu ortaya konulmuştur.

Kalay-antimon alaşımı (SnSb) ve SnSb/C kompozitleri, bilyalı değirmen yöntemi ile kolay ve etkili bir yöntemle hazırlanmıştır. Tek fazlı SnSb alaşımı elde edildikten sonra, SnSb/C kompozitinin çevrim performanslarına üretim süresinin rolünü araştırmak için, karbonlu kompozit, farklı bilyalı değirmen süreleri (1 saat, 5 saat ve 10 saat) kullanılarak üretilmiştir. Ayrıca, CMC ve Na-aljinat olmak üzere farklı bağlayıcıların kullanıldığı anot malzemelerinde, çevrim sırasında farklı kapasite tutmasına sebep olan bağlayıcının etkisini araştırmak amaçlanmıştır.

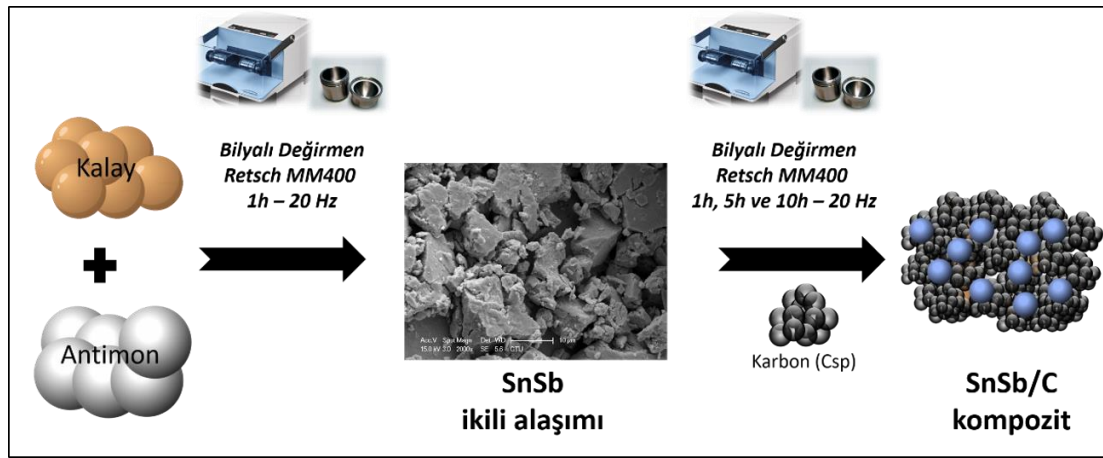
5.3. Deneysel Çalışma

5.3.1. SnSb Alaşımı ve SnSb/C Kompozitinin Hazırlanması

Retsch MM400 marka değirmen ile (ball mill, BM) ilave safsızlaştırmaya gerek duyulmaksızın ticari Sn (-325 mesh, Alfa Aesar) ve Sb (-100 mesh, Alfa Aesar) ağırlıkça 1:1 oranında Argon atmosferli eldivenli kabinde tartılarak sıkıca kapatılmıştır. 4'er gramlık 8 top kullanarak, toz: bilye oranı, ağırlıkça 1:32 olacak şekilde tutulmuştur. Sonrasında eldivenli kabinden çıkarılan paslanmaz çelik kaplar

(50 mL), 1 saat süre ve farklı dönme hızlarında (10, 15, 20 ve 30 Hz) mekanik olarak karıştırılarak saf SnSb ikili alaşımı elde edilmeye çalışılmıştır.

Saf SnSb elde edildikten sonra SnSb/C üretimi için SnSb ve Super P (Csp) karbonun stokiometrik oranı ağırlıkça %80:20 olacak şekilde değirmende sentezlenmiştir. Bu işlem, argon atmosferinde ve 0,1 gramlık, 3mm'lik paslanmaz çelik bilyelerle ve paslanmaz çelik kap içerisinde malzemede toz: bilye oranı ağırlıkça 1:50 olacak şekilde gerçekleşmiştir. 20 Hz (1 Hertz, saniyede bir devir (1/saniye)) hızda farklı üretim süreleri (1 saat, 5 saat ve 10 saat) uygulanarak süre etkisi incelenmiştir. SnSb/C kompozit üretiminin şematik görünümü Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1: SnSb/C kompozit üretiminin şematik görünümü.

5.3.2. Elektrotların Hazırlanması

SnSb/C aktif malzemesinden ilave iletken karbon kullanılmaksızın bağlayıcı (CMC veya Na-aljinat) ile elektrot malzemeleri hazırlanmıştır. 3 farklı süre ve 2 farklı bağlayıcı olmak üzere toplamda 6 adet anot elektrot üretilmiştir. Aktif malzeme ve bağlayıcı oranı ağırlıkça % 88:12 olacak şekilde tartılan malzemeler homojen bir elektrot çamur oluşana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Homojen bir karışım elde edildikten sonra, elektrot çamuru bakır folyo üzerine şerit döküm yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 160 mikron kalınlığındadır. Pürüzsüz bir kaplama yüzeyi elde edildikten sonra ilk olarak oda sıcaklığında sonrasında 80 °C'de vakumlu etüvde elektrot dökümü kurutulmuştur. Kuruyan döküm 11 mm çapında disk şeklinde kesilerek olası nem tamamen uzaklaştırılmıştır.

Kullanılan bağlayıcılar suda çözünen ve çevreci karboksi metil selüloz (CMC) ve sodyum aljinat (aljinik asit) bağlayıcılardır. Bağlayıcılar ilk olarak sulu çözeltiler halinde hazırlanmıştır (bir önceki bölümde ayrıntılı açıklaması yapılmıştır). Böylelikle, bağlayıcının suda çözünmesi önceden gerçekleştirilmiş olup istenilen viskoziteye bağlayıcı çözeltisi ayarlanmıştır.

Dökümü yapılan, kurutulan ve kesilerek hazırlanan tüm anot elektrot malzemeleri Ar atmosferli eldivenli kabine alınarak yarım hücre pil testi için hazır hale getirilmiştir. Disk elektrotlarda yükleme oranı genellikle 1 – 1,5 mg/cm² dir.

5.3.3. Yapısal ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri ve Test Koşulları

Yapısal karakterizasyonda SnSb alaşımının kristalin yapısı, XRD (Cu K α (λ = 1.54059 Å) ışımalı Bruker D8 Advance) ile morfoloji, mikroyapı ve tane boyutu SEM (Philips XL30) ile analiz edilmiştir.

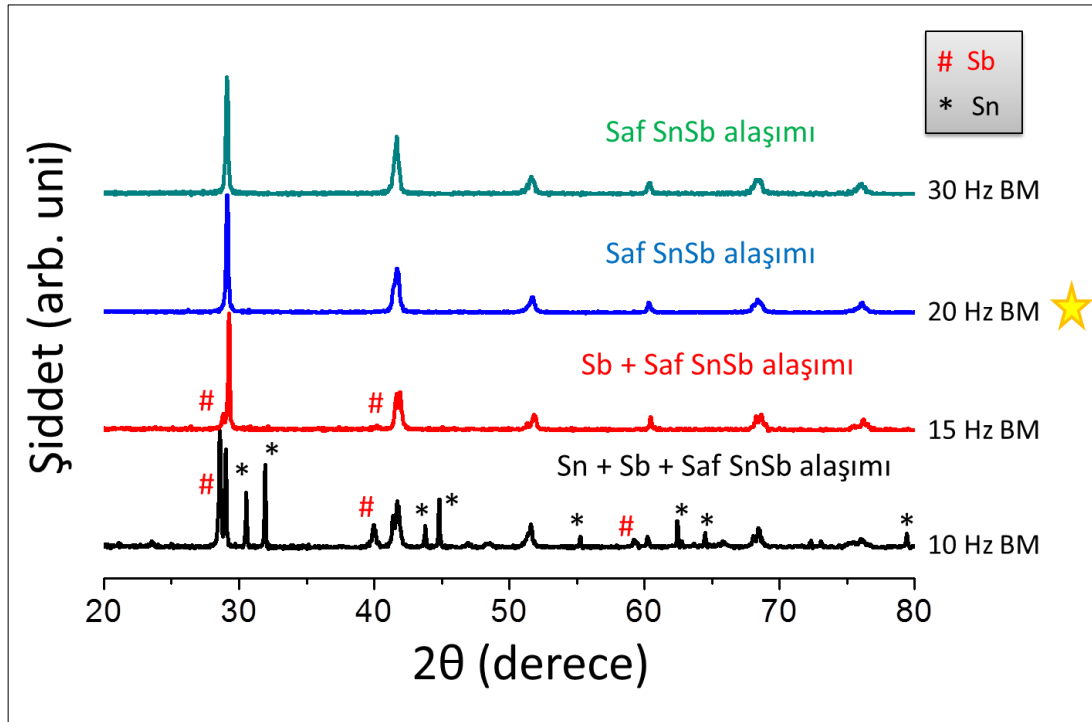
Elektrokimyasal batarya analizinde ise tipik galvanostatik şarj/deşarj çevrimi, döngüsel voltametri (CV) ve farklı akım hızı (C-rate) performans testleri gerçekleştirilmiştir. Biologic MPG-2, VMP-3 ve/veya NEWARE elektrokimyasal test istasyonları kullanılarak; galvanostatik şarj/deşarj testleri, oda sıcaklığında, 0,001 V ile 1,5 V (vs Na/Na⁺) voltaj aralığında ve C/5 hızında gerçekleştirilmiştir. C-rate performans testleri, C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, 5C, 10C ve tekrardan C/10 akımlarında yapılmıştır. Ayrıca CV testleri için ise 0,1 mV/saniyede 0,0V-2V aralığında tarama gerçekleştirilmiştir.

Batarya yarım hücreleri oluşturulurken, Swagelock ve CR2025 düğme tipi piller kullanılmıştır. Hücre bileşenlerinde seperatör olarak Whatman marka cam mikrofiber filtre kâğıdı, referans ve sayaç elektrot olarak sodyum metali, elektrolit olarak ise ağırlıkça %5 florotilen karbonat (FEC) katkısı içeren 1 M NaClO₄ tuzunun propilen karbonat (PC) organik çözücüsü içinde çözündüğü çözelti kullanılmıştır.

5.4. Sonuçlar ve Yorum

5.4.1. SnSb Alaşımı ve SnSb/C Kompozitinin Malzeme Karakterizasyonu

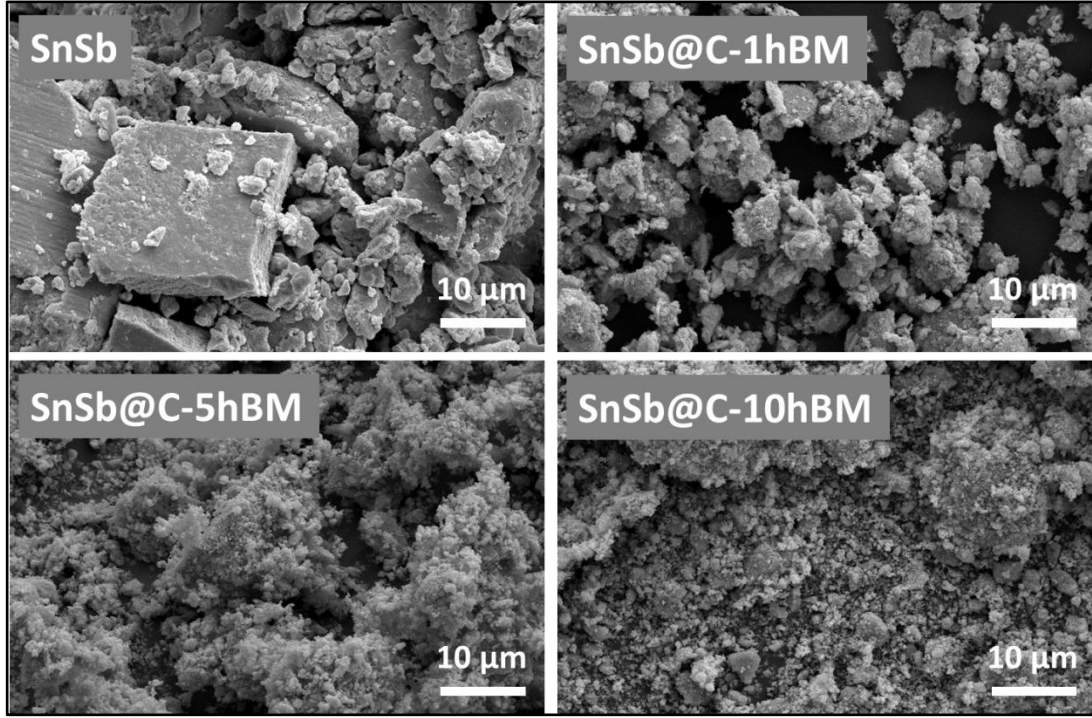
şekil 5.2’de farklı dönme hızlarında 1 saat süre ile bilyalı değirmende üretilen kalay-antimon ikili alaşımlarının XRD pikleri verilmiştir. Düşük dönme hızında (10 Hz) retilen malzeme, SnSb alaşımının yanı sıra metalik Sn ve Sb pikleri de içermektedir. 15 Hz şiddetinde üretilen malzeme de ise SnSb ikili alaşımının yanı sıra metalik Sb piki de görülmektedir. Saf alaşım elde edebilmek için yapılan optimizasyon sonucunda değirmende üretim koşulları, 20 Hz – 1 saat olarak belirlenmiştir. XRD’de görüldüğü üzere tüm pikler tek faz rombohedral SnSb’ye aittir. Alaşımda metalik Sn ve/veya Sb’ye ve herhangi bir safsızlığa rastlanmamıştır. Bu da Sn ve Sb’nin BM yönteminden sonra tamamen alaşım oluşturduğunu göstermektedir.



şekil 5.2: 10 Hz, 15Hz, 20 Hz ve 30 Hz dönme hızında 1 saat süre ile bilyalı değirmende üretilen kalay-antimon ikili alaşımlarının XRD pikleri.

20 Hz – 1 saat BM ile saf SnSb ikili alaşımı üretildikten sonra yine BM yöntemi ile farklı sürelerde (1 saat, 5 saat ve 10 saat) ve Super P karbon ile (Csp) SnSb/C kompozitleri üretilmiştir. şekil 5.3, üretilen saf SnSb alaşımı, SnSb/C-1hBM, SnSb/C-

5hBM ve SnSb/C-10hBM'ye ait SEM görüntülerini vermektedir. Elde edilen malzemelerin morfolojilerine bakıldığında, SnSb alaşımı büyük tane boyutuna sahip büyük kütleli (bulk) yapıdadır. BM süresi arttıkça tane boyutu giderek küçülmüş ve daha ince taneli bir yapı elde edilmiştir.



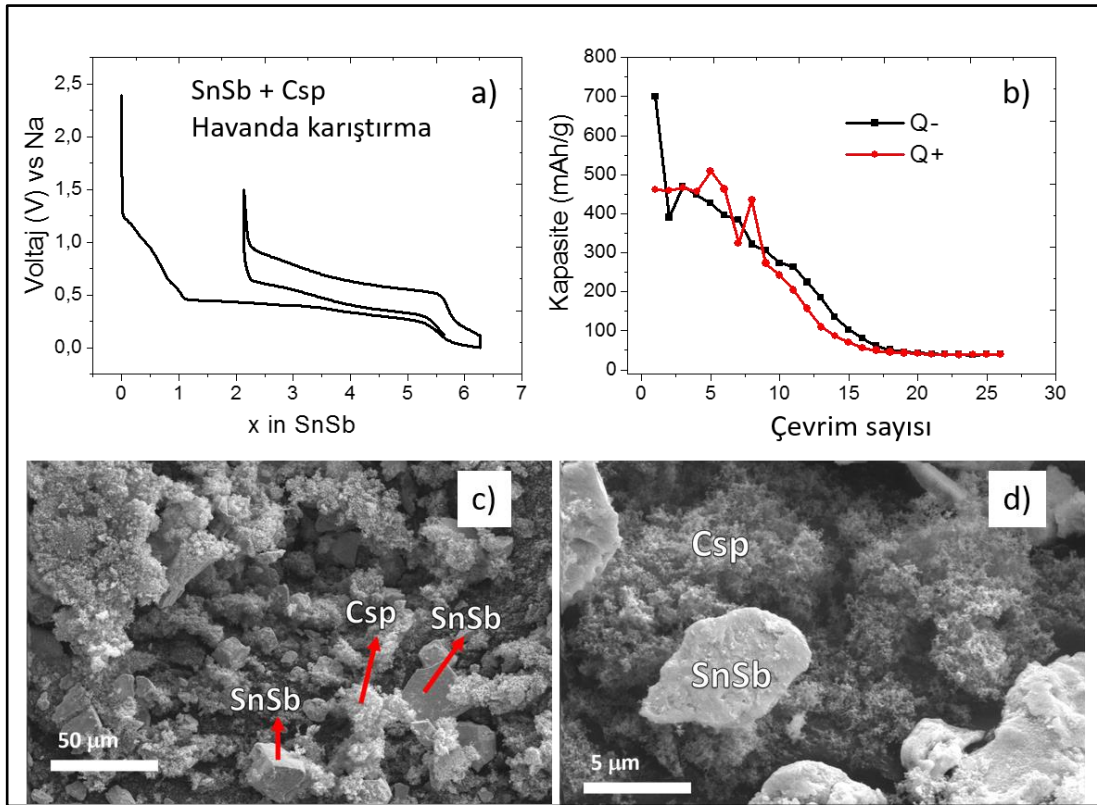
Şekil 5.3: 20 Hz ve 1 saat değirmende elde edilen Saf SnSb alaşımı, SnSb/C-1hBM, SnSb/C-5hBM ve SnSb/C-10hBM'ye ait SEM görüntüleri.

5.4.2. SnSb Alaşımı ve SnSb/C Kompozitinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Elde edilen SnSb ikili alaşımı ve SnSb/C kompozitlerinin yapısal karakterizasyonundan sonra elektrokimyasal Na depolama kapasiteleri test edilmiştir. Galvanostatik ölçümler, 0,001 V ile 1,5 V (vs Na/Na⁺) voltaj aralığında, C/5 hızında ve ağırlıkça %5 floroetilen karbonat (FEC) katkısı içeren 1 M NaClO₄ tuzunun propilen karbonat (PC) organik çözücüsü içinde çözündüğü elektrolit ortamında yapılmıştır (Ayrıntılı bilgi bölüm 5.3.3'de verilmiştir).

Şekil 5.4 saf SnSb alaşımı ile Csp'nin ağırlıkça %80:20 oranında havanda 20 dakika karıştırılması sonucunda hazırlanan toz elektrotun bağlayıcısız ortamdaki voltaj profili, şarj/deşarj çevrim performansı ve SEM görüntülerini vermektedir. Saf

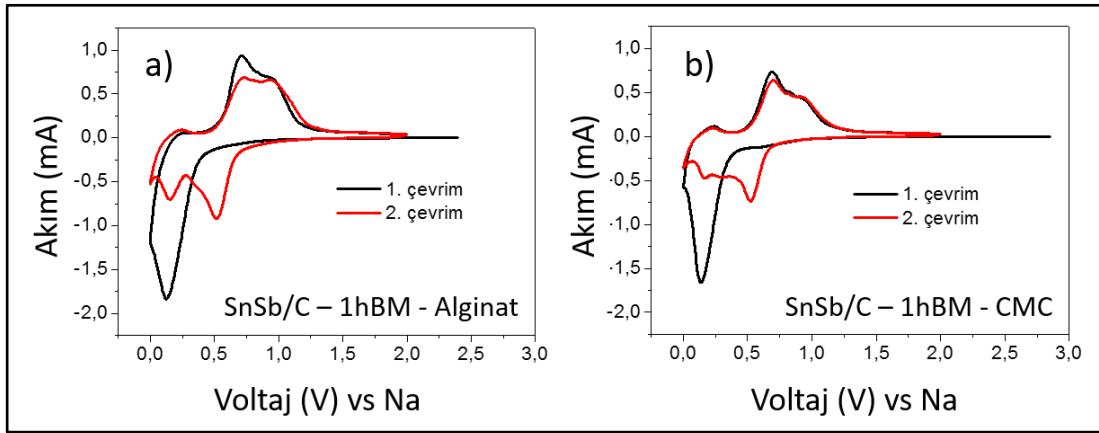
SnSb alaşımı Na-iyon yarım hücresinde hızlı kapasite kaybı ile oldukça düşük kapasite değerleri sergilemektedir. Bunun nedeni yapıda meydana gelen hacim genişlemesidir. Aynı zamanda oldukça büyük partiküllü olan SnSb hacim genişlemesinin daha yıkıcı olmasına neden olmaktadır. Küçük boyuttaki SnSb partikülleri, hızlı iyonik ve elektronik iletkenlik nedeniyle şarj/deşarj reaksiyonlarının kinetikliğini artırır ve ayrıca pil çevrimi süresince hacim değişikliklerinin etkisini daha aza indirerek daha iyi çevrim stabilitesine yol açmaktadır [Bruce et al., 2008]. Ayrıca SEM görüntülerinden de görüleceği üzere el ile havanda karıştırma işlemi sonucunda, SnSb ve karbon arasında herhangi bir bağ oluşmamakta ve partiküller yapıda ayrı ayrı bulunmaktadır. Yapıda ayrı olarak bulunan karbon, SnSb’de meydana gelen hacim genişlemesine engelleyici yönde bir destek olamadığından kapasitede ani düşüş görülmektedir.



şekil 5.4: Saf SnSb alaşımı ile Csp’nin ağırlıkça %80:20 oranında havanda karıştırılması sonucunda hazırlanan bağlayıcısız toz elektrota ait a) voltaj profili, b) şarj/deşarj çevrim performansı ve c) 50 μm, d) 5 μm SEM görüntüleri.

SnSb alaşımlarının sodyum iyonlarıyla reaksiyon mekanizmasını anlamak için, SnSb/C-1hBM elektroduna 1M NaClO₄-PC-FEC elektroliti içerisinde döngüsel

voltametri (CV) testleri yapılmıştır. Şekil 5.5, CMC ve aljinat bağlayıcı ile hazırlanan SnSb/C-1hBM elektrotunun 0,1 mV/saniye tarama hızında ve 0,0-2V voltaj aralığında gerçekleştirilen döngüsel voltametri (CV) grafiklerini göstermektedir. Hem aljinat hemde CMC bağlayıcılı elektrotların CV grafiklerinde, ilk katodik taramada yaklaşık 0,13 V'da görülen keskin indirgenme piki, Na-Sn ve Na-Sb'nin alaşım reaksiyonları sonucu $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ ve Na_3Sb bileşiklerine dönüşümü olarak ifade edilir ve aktivasyon süreci gibi davranır [Ji et al., 2014; Ji et al., 2015b; Kim et al., 2014a; Li et al., 2014b]. İlk anodik tarama sırasında, yaklaşık 0,25, 0,71 ve 0,94 V'da konumlandırılan üç oksidatif pik noktası açıkça görülebilir. 0,25 V'daki pik Süper P karbonun Na-iyonu ile deinterkalasyonundan, 0,71 ve 0,94 V'daki pikler ise Na-Sn ve Na-Sb bileşiklerinin alaşım yapılarının bozulduğu (dealloy) reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. İkinci katodik/anodik taramada, yaklaşık 0,5, 0,15 ve 0,01 V'da indirgenme pikleri, 0,25, 0,71 ve 0,94 V civarında ise yükseltgenme pikleri bulunur. Bunlardan 0,01/0,25 Super P karbon ile sodyumun redoks reaksiyonundan, 0,15/0,71 V ve 0,5/0,94 V'daki pikler Na-Sn ve Na-Sb arasındaki redoks reaksiyonlarından ötürüdür.

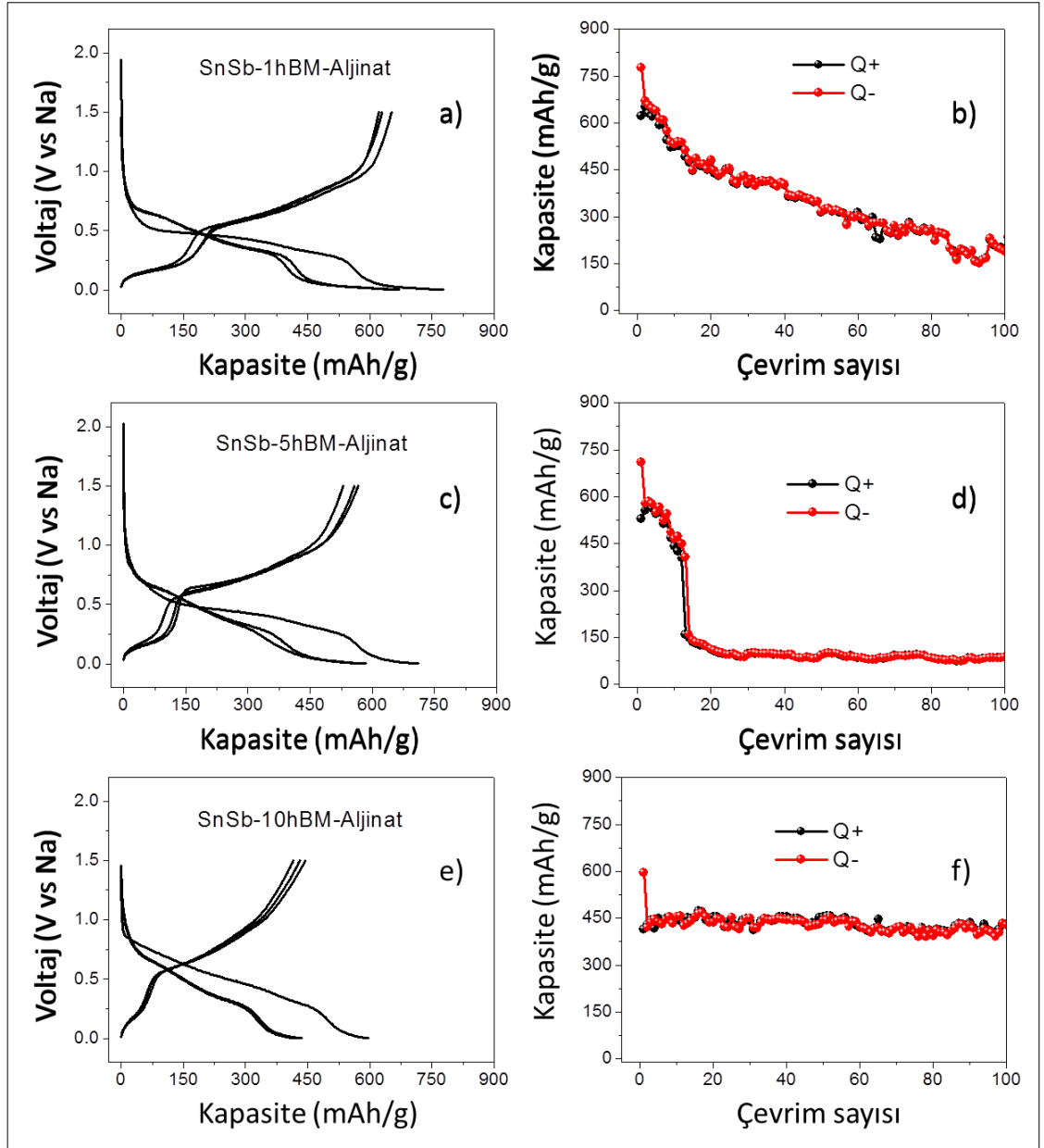


Şekil 5.5: SnSb/C-1hBM a) aljinat ve b) CMC bağlayıcı ile hazırlanan elektrotlarının 0,1 mV/saniye tarama hızında ve 0,0-2V voltaj aralığında gerçekleştirilen döngüsel voltametri (CV) grafikleri.

Bir elektrot sisteminde, bağlayıcı, aktif madde ve elektrotta elektrik iletkenliği sağlamak için kullanılan karbonun bir arada tutulmasında önemli bir role sahiptir. Sn, SnSb veya Si gibi alaşımlı elektrotlar söz konusu olduğunda, bağlayıcılar, Na/Li interkalasyon/deinterkalasyon işlemi sırasında oluşan büyük hacim değişiklikleri nedeniyle elektrot bütünlüğünü sağlamakta başarısız olmaktadır. Bu nedenle büyük hacim değişimine toleranslı, mekanik yapışma ve süneklik sağlayabilen bağlayıcılar

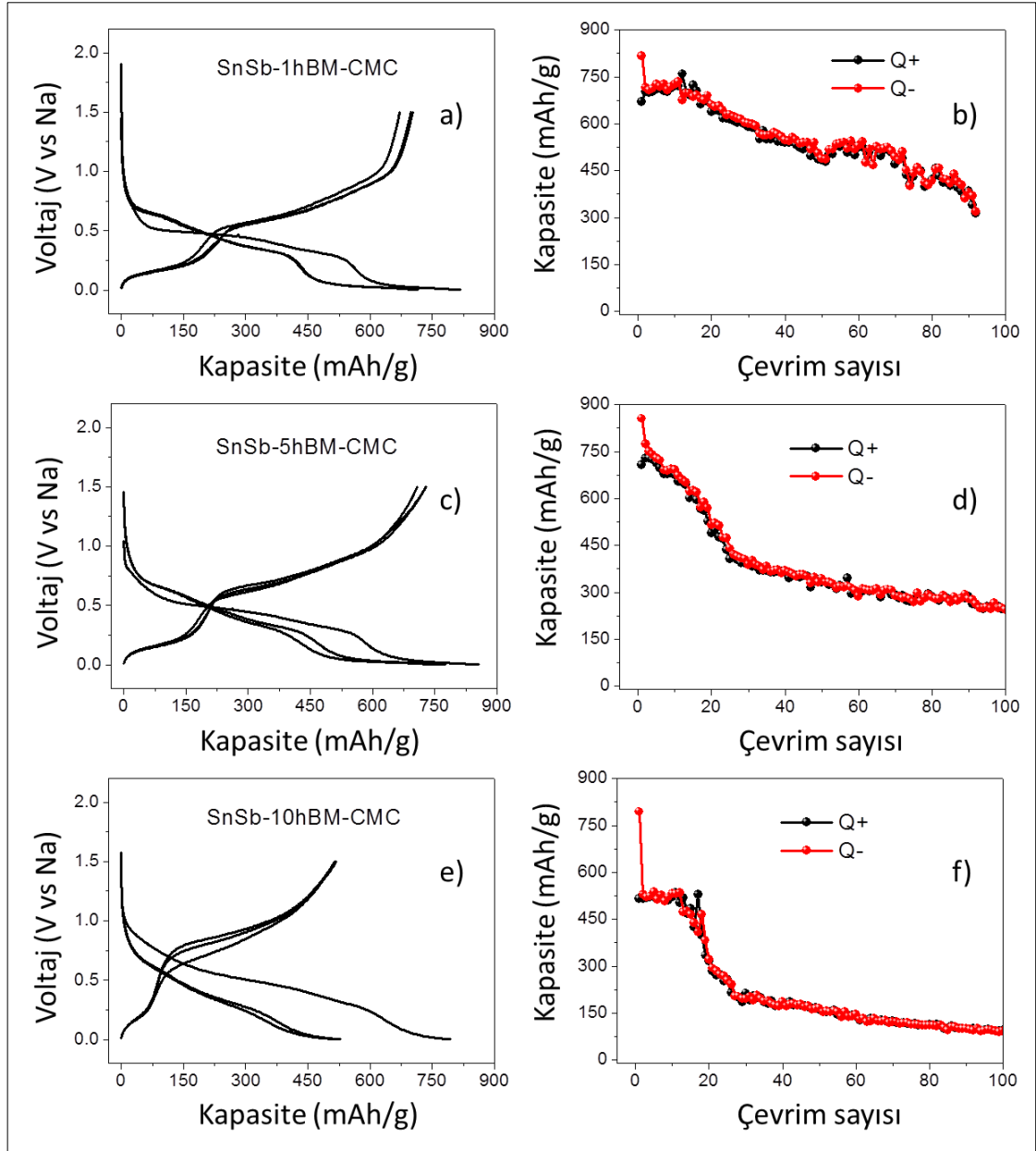
Sn, SnSb gibi elektrot sistemleri için tercih edilmektedir [Kovalenko et al., 2011; Wu et al., 2013]. SIB'lerdeki SnSb/C elektrotların elektrokimyasal çevriminde bağlayıcının önemini vurgulamak için aljinat ve CMC olmak üzere iki farklı bağlayıcı seçilmiştir.

Şekil 5.6'da aljinat bağlayıcı ile hazırlanan SnSb/C-1hBM, 5hBM ve 10hBM elektrotlarına ait voltaj-kapasite eğrileri ve kapasite-çevrim sayısı grafikleri verilmiştir. Alginat ile yapılan bu kompozitler, deneysel sonuçları açıklamayı kolaylaştırmak için 1A, 5A ve 10A şeklinde isimlendirilmiştir. Örneğin 1A, 1 saat değirmende muamele görmüş olan SnSb/C kompozitinin alginat bağlayıcı ile elektrot oluşturduğu numunedir. 1A malzemesinde ilk çevrimde 776,53 mAh/g deşarj 621,59 mAh/g şarj kapasitesi elde edilmiştir ve kolombik verimi % 80'e karşılık gelmektedir. 100 çevrim sonunda bu verim % 99 olmasına karşın büyük kapasite kaybı meydana gelmiş ve 189 mAh/g deşarj ve 190 şarj kapasitesi elde edilmiştir. 5A elektrotun Na depolama kapasitesine bakıldığında, ilk çevrimde 771,14 mAh/g deşarj ve 529,21 mAh/g şarj kapasitesi elde edilmiş (kolombik verim % 68) ve 100 çevrim sonunda 87 mAh/g hem deşarj hem de şarj kapasitesi ile kapasitesinin büyük bir kısmını kaybetmiştir. 10A elektrotta ise, ilk deşarj kapasitesi 595,69 mAh/g, ilk şarj kapasitesi 414,92 mAh/g ve kolombik verim % 69'dır. 100 çevrim sonunda ise 427,9 mAh/g deşarj ve 430,3 mAh/g şarj kapasitesi ile oldukça stabil kapasite değeri göstermektedir. 10A malzemesinin 100 çevrim sonundaki kolombik verimi ise %100'dür. İlk çevrimdeki kolombik verimin 5A ve 10A'da 1A'ya göre daha düşüktür. Bu geridönüşümsüz kapasite kaybı, yüksek yüzey alanlı elektrot üzerinde oluşan katı elektrolit arayüzeyi oluşumuna atfedilir. İlerleyen çevrimlerde, kolombik verim yaklaşık % 99-100'a kadar artar ve bu da çok az da olsa SEI reformasyonu (yeniden oluşum) veya elektrolit ayrışması gibi yan reaksiyonların oluşmaya devam ettiğine işaret etmektedir. 10A elektrotundan SnSb alaşımın, 100 çevrim boyunca yüksek Na depolama kapasitesi göstermesi ve kapasitesini çok iyi bir şekilde muhafaza etmesi, 10A elektrotunun yapı bütünlüğünün diğer 1A ve 5A elektrotlarına göre çok daha iyi korunduğunun bir göstergesidir.



Şekil 5.6: Aljinate bağlayıcı ile hazırlanan (ağırlıkça % 88:12, SnSb/C:bağlayıcı) SnSb/C kompozitinin a) 1hBM, c) 5hBM, e) 10hBM elektrotlarına ait ilk üç çevrim için voltaj-kapasite eğrileri ve b) 1hBM, d) 5hBM, e) 10hBM elektrotlarına ait kapasite-çevrim sayısı grafikleri.

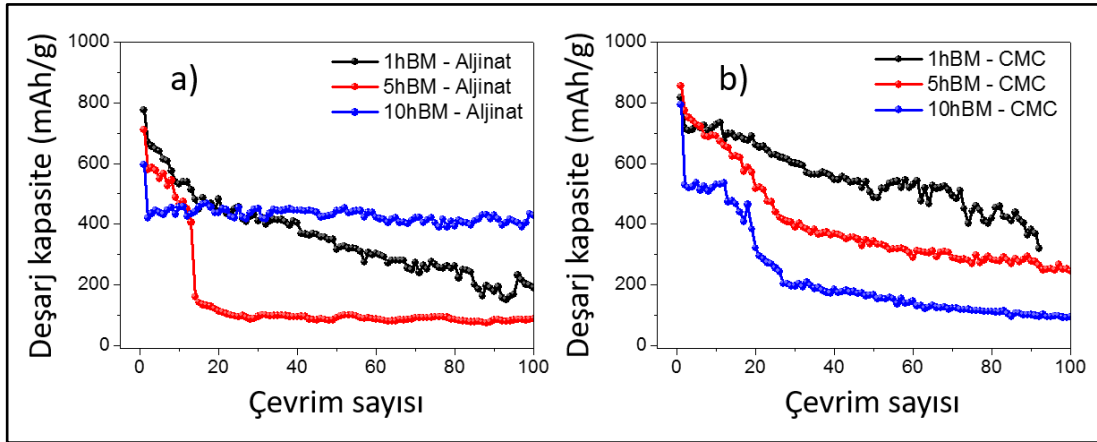
Şekil 5.7’de ise CMC bağlayıcı ile hazırlanan SnSb/C-1hBM, 5hBM ve 10hBM elektrotlarına ait voltaj-kapasite eğrileri ve kapasite-çevrim sayısı grafikleri verilmiştir. 1C, 5C ve 10C elektrotlarının ilk çevriminde sırasıyla 817, 855, 794 mAh/g deşarj ve 671, 707, 516 mAh/g şarj kapasiteleri elde edilmiştir. Kolombik verimleri ise 1C ve 5C’de % 82 ve 10C’de % 65’dir. 1C, 5C ve 10C elektrotlarında ilerleyen çevrimlerde kapasite kayıpları meydana gelmiş ve 80 çevrim sonunda sırasıyla 418, 283, 112 mAh/g deşarj ve 422, 286, 113 mAh/g şarj kapasitesi elde edilmiştir.



Şekil 5.7: CMC bağlayıcı ile hazırlanan (ağırlıkça % 88:12, SnSb/C:bağlayıcı) SnSb/C kompozitinin a) 1hBM, c) 5hBM, e) 10hBM elektrotlarına ait ilk üç çevrim için voltaj-kapasite eğrileri ve b) 1hBM, d) 5hBM, e) 10hBM elektrotlarına ait kapasite-çevrim sayısı grafikleri.

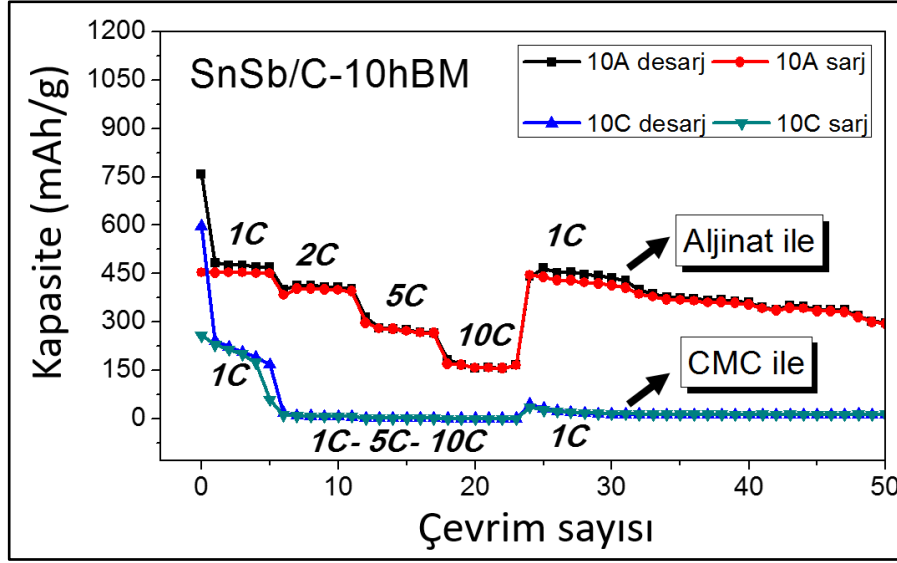
Şekil 5.6 ve 5.7’de ayrıntılı olarak elektrokimyasal sonuçları verilen tüm SnSb/C kompozitlerinin karşılaştırmalı olarak kapasite değerleri Şekil 5.8’de verilmiştir. Oldukça farklı kapasite eğrisi serileyen bu malzemelerden (1A, 5A, 10A, 1C, 5C ve 10C) 100 çevrim sonunda en yüksek kapasite değeri (~ 428 mAh/g) elde edilen ve kapasitesini en iyi muhafaza eden elektrot malzemesi 10A’dır. 10h BM yapılarak elde edilen SnSb/C kompozitlerin, CMC ve aljinat bağlayıcı ile oluşturulan elektrotlarından

çok farklı Na depolama kapasitelerinin elde edildiği Şekil 5.8’de net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.8: SnSb/C-1hBM, 5hBM ve 10hBM malzemelerinin a) aljinate ve b) CMC bağlayıcı ile hazırlanan (ağırlıkça % 88:12, SnSb/C:bağlayıcı) elektrotlarına ait karşılaştırmalı deşarj kapasite-çevrim sayısı grafikleri.

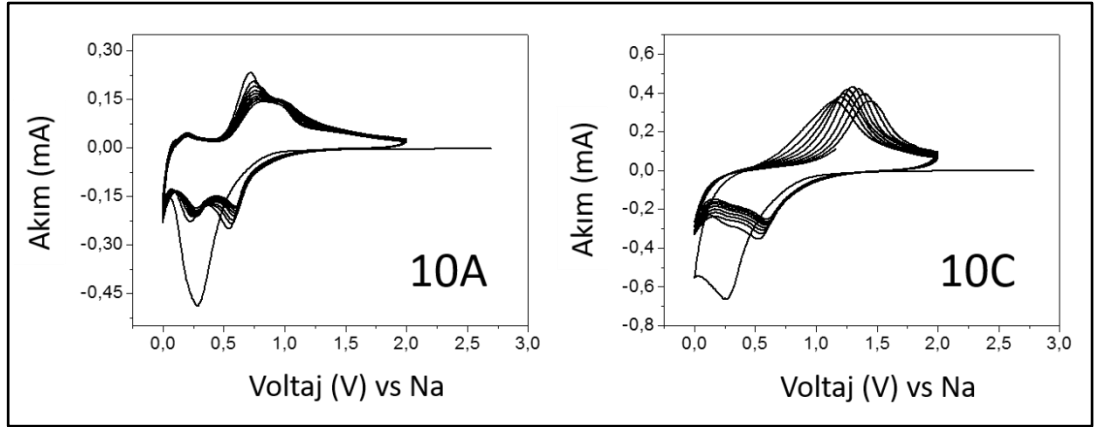
Farklı bağlayıcı kullanımından kaynaklı farklı kapasite değerleri elde edilen 10A ve 10C elektrotlarına ayrıca hız performansı ölçümü (C-rate) yapılmıştır. Şekil 5.9’da görüldüğü üzere, 10A ve 10C olarak isimlendirilen elektrotlar, 1C, 2C, 5C, 10C ve tekrar 1C akım hızları ile test edilmiştir. 10A malzemesi için sırasıyla 480, 410, 290, 160 ve 455 mAh/g kapasite değeri elde edilirken, 10C olarak isimlendirilen elektrottan 1C hızında 242,18 mAh/g kapasite elde edilmiş ve akım hızı 2C’ye çıkarıldığında kapasitesini tamamen kaybetmiştir. Hız performansı ölçümleri de, bağlayıcı olarak CMC yerine aljinate kullanımının, SnSb/C anotlarının elektrokimyasal performansının artırıldığını ortaya koymuştur.



Şekil 5.9: 10A ve 10C elektrotlarına ait karşılaştırmalı C-hız performans grafikleri.

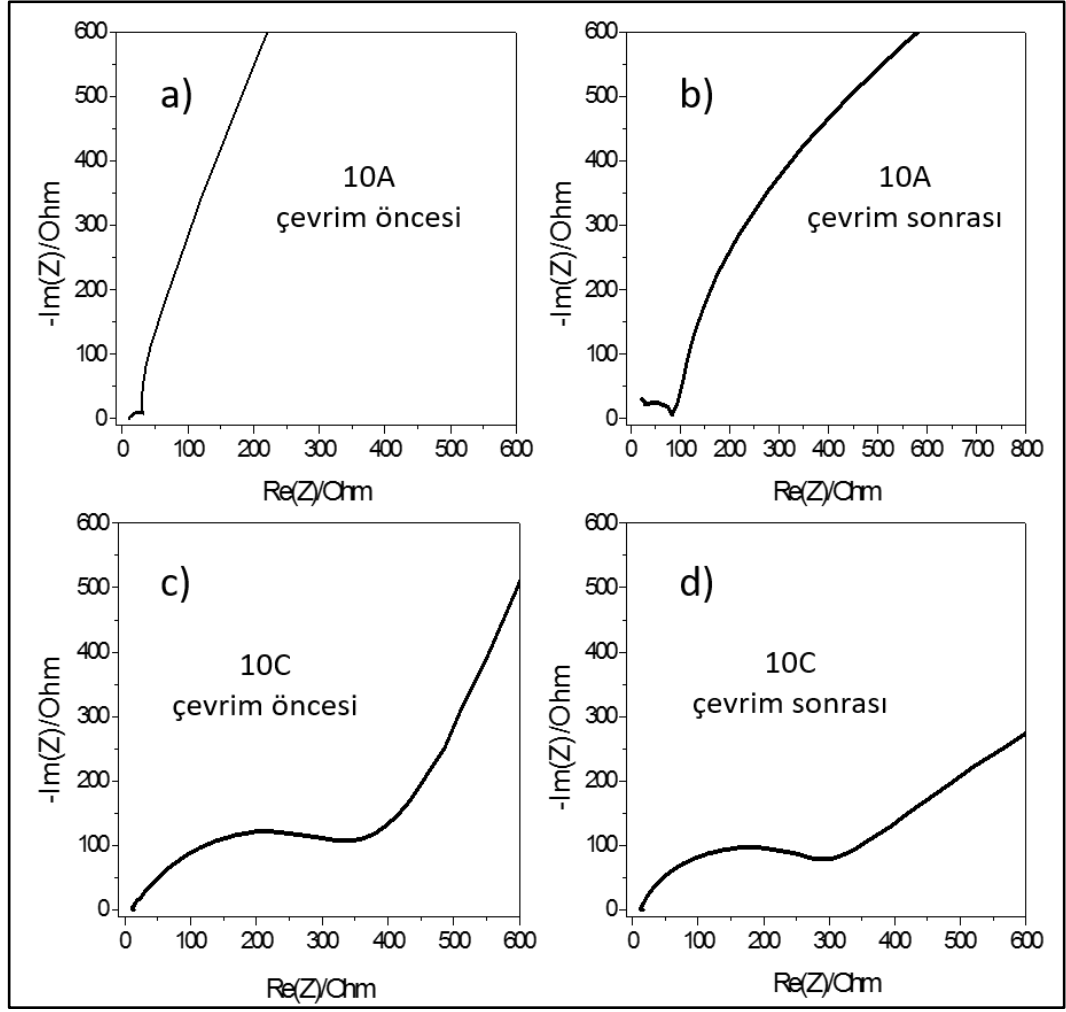
10A’da elde edilen kararlı çevrim performansı, hacim değişimi esnasında aktif madde ve karbonu bir arada tutan yüksek modüllü Na aljinat bağlayıcısına atfedilmiştir. Bu sonuçlar, aljinat bağlayıcının SnSb anotlarının performansını belirgin bir şekilde artırabileceğini göstermektedir.

Aljinat ve CMC bağlayıcılı SnSb/C-10h (10A ve 10C) elektrotlarının redoks mekanizmalarını daha iyi anlayabilmek için döngüsel voltametrileri yapılmıştır. Şekil 5.10’da 10A ve 10C elektrotlarının 0,1 mV/s’deki döngüsel voltametri sonuçları verilmektedir. Şekil 5.5’de ayrıntılı olarak açıklanan SnSb/C’un CV sonuçları ile kıyaslandığında 10A elektrotunun redoks pikleri çok benzerdir ve piklerin konumunda çok fazla değişim olmamıştır. Fakat öte yandan CMC bağlayıcı içeren 10C için redoks pikleri neredeyse kaybolmuştur. Bununla birlikte, aljinat bağlayıcılı 10A elektrotta, oldukça stabil bir geri dönüşümlü şarj/deşarj prosesinin ortaya çıktığını net bir şekilde ortaya koyan belirgin redoks pikleri görülmektedir [Li et al., 2012]. Ayrıca indirgenme ve yükseltgenme arasındaki potansiyel fark 10A’da daha küçüktür. Bu da bağlayıcı olarak aljinatın kullanıldığı elektrotun daha düşük elektrokimyasal polarizasyona sahip olduğunu belirtir. Daha düşük polarizasyon, SnSb/C elektrotundaki aljinat bağlayıcının yeterli iyonik iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir. [Kovalenko et al., 2011; Xu et al., 2013a]. Kovalenko ve arkadaşları aljinatın iyonik iletkenliğinin yaklaşık $\sim 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ olduğunu bildirmiştir [Kovalenko et al., 2011]. İyonik iletkenliğin elektrokimyasal performans üzerindeki etkisini incelemek için EIS spektrumu elde edilmiştir.



Şekil 5.10: 10A ve 10C elektrotlarına ait CV grafikleri (0,1 mV/s).

Batarya çevrimi süresince aljinat bağlayıcılı 10A ile CMC bağlayıcılı 10C elektrotlarının elektrokimyasal davranışını anlamak için elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.11’de ise çevrim öncesi ve 25 çevrim sonrası (1C akım hızında) 10A ve 10C elektrotlarının elektrokimyasal impedans spektrumları (EIS) verilmektedir. OCV’de sadece yüzey filmi dirence katkıda bulunur ve bu da elektrolit konsantrasyonuna bağlıdır. Buna ek olarak, katı elektrolit fazların (SEI) oluşumu / kısmi çözünmesi / yeniden oluşumu batarya çevrimi esnasında gerçekleşir. Bu, çevrimle ilgili yüzey filmi empedans değerindeki değişikliklere de yansımaktadır [Kumar et al., 2014a; Kumar et al., 2015]. Empedans spektrumu, orta frekans bölgesinde, genellikle yük transfer direncini (R_{ct}) veren bir yarı daireyi göstermektedir. Aljinatın R_{ct} değeri, CMC’ninkinden çok daha düşüktür ve bu da aljinat içeren elektrotun elektrik iletkenliğinin arttığını gösterir [Chou et al., 2011a; Gurunathan et al., 2014]. EIS sonuçları, bağlayıcı olarak aljinatın kullanıldığı SnSb elektrotta, CMC bağlayıcılı elektrota göre çok daha düşük yük transfer direnci ve daha düşük aktivasyon enerjisine sahip olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 5.11: 10A ve 10C elektrotlarının elektrokimyasal impedans spektrumu (EIS). a) çevrim öncesi 10A, b) 25 çevrim sonrası 10A, c) çevrim öncesi 10C ve d) 25 çevrim sonrası 10C (çevrimler 1C hızında yapılmıştır).

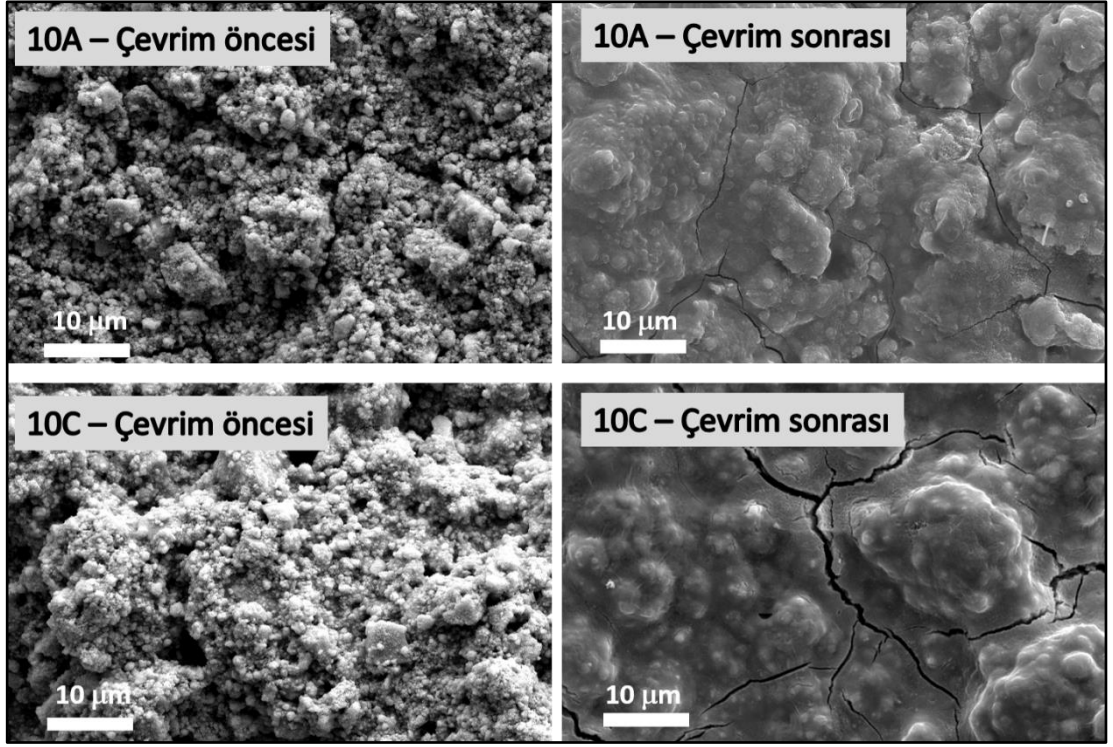
Aljinat polimer zincirinde bulunan karboksilik polar birimlerin, bağlayıcı ile SnSb elektrot malzemesi arasında daha iyi ara yüzey etkileşimi sağladığı ve elektrot tabakası ile Cu altlık arasında daha güçlü bir yapışmayı sağladığı öngörülmektedir [Magasinski et al., 2010]. Dahası, yüksek viskozite nedeniyle Na-alginat bağlayıcı, elektrot formülasyonu sırasında SnSb ve Süper P karbonun sedimentasyonunu (çökelme) ve topaklanmasını önleyebilir ve bu da elektrik iletim ağının düzgün dağılımını sağlayacaktır [Kovalenko et al., 2011]. İyi bir bağlayıcı için en önemli kistas çok zayıf bağlayıcı-elektrolit etkileşimidir ve bu bağlayıcı elektrot yüzeyi üzerinde deforme olabilen fakat kararlı bir SEI oluşumunda yardımcı olmalıdır. Li-iyon bataryalarda yaygın olarak kullanılan PVDF, karbonat esaslı çözücülerle olan etkileşimi sonucunda şişme gösterir ve bu da mekanik özelliklerde değişikliklere yol açar. CMC ve alginat bağlayıcılar ise, elektrolit çözücülerile en az etkileşim gösteren

bağlayıcılarıdır [Kovalenko et al., 2011] [Zhao et al., 2012]. CMC ve aljinat arasından ise aljinat bağlayıcının her bir monomeri, bağlayıcı ve SnSb arasında güçlü hidrojen bağı etkileşimini destekleyen karboksilik gruplar içerir. Fakat CMC, polimerik yapısında çok az sayıda ve rastgele dağılmış karboksilik gruplar içerir. Sonuç olarak, SnSb/C kompozitinin 10A elektrot sisteminde iyi bir elektrokimyasal özellik göstermesi, aljinat bağlayıcının, akım toplayıcı ile elektrot filmi arasındaki daha güçlü bir adhezyon sağlamasından kaynaklanmaktadır.

Elde edilen bu sonuçlar, elektrot hazırlamada bağlayıcının önemini ortaya koymaktadır. Özellikle de Sn ve SnSb gibi alaşım elektrotlarında, uygun bağlayıcının geliştirilmesi, anot aktif malzemenin geliştirilmesi kadar dikkat çekici bir noktadır.

Çevrim ve hız performansındaki bu artışın, bağlayıcının SnSb parçacıklarına kuvvetli yapışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bağlayıcı ile anot malzeme arasındaki güçlü yapışma, bağlayıcının kimyasal yapısı ve özellikleri ile yakından ilişkilidir. CMC'nin selüloz omurgasına bağlı karboksimetil grupları ($-CH_2-COOH$) olan bir selüloz türevidir olduğu bilinmektedir. Bu karboksimetil grupları sentetik olarak indüklenir ve dağılımı rastgeledir. Burada bazı monomerik birimlerin birden fazla karboksilik grubu olabilirken bazılarında hiç olmaz. Buna karşılık aljinat, polimerin monomerik birimlerinin her birinde karboksil, hidroksil ve ester gibi birçok fonksiyonel grup ihtiva eden doğal bir polisakkarittir. Bu işlevsel gruplar, doğal olarak bulunur ve polimer zincirine eşit olarak dağıtılır. Bağlayıcıdaki zincir boyunca karboksilik ve hidroksil gruplarının daha yüksek konsantrasyonda ve daha düzgün dağılımının daha önceki yapılan çalışmalarda, daha fazla sayıda bağlayıcı ile aktif malzeme bağına (hidrojen bağları, ester bağları, C - C bağları gibi) ve böylece daha iyi elektrot kararlılığına yol açtığı belirtilmiştir [Bridel et al., 2009; Kovalenko et al., 2011].

Yapılan bu yorumu doğrulamak için çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası, CMC (10C) ve alginat (10A) bağlayıcılı SnSb/C kompozit anotların morfolojik değişiklikleri ex-situ SEM ile incelenmiştir (Şekil 5.12).



Şekil 5.12: 10A ve 10C elektrotlarının çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası SEM görüntüleri.

Sonuçlar, SnSb/C kompozit anotun aljinat bağlayıcıya sahip mikroyapısının, çevrim süresince SnSb'nin hacim genişlemesini tamponlamada etkili olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, batarya çevrimi sonrası, aljinat bağlayıcı ile SnSb/C anotlarının yüzey morfolojisinin, CMC bağlayıcı ile SnSb/C anot yüzeyinden daha kompakt ve tutarlı olduğu 10C'de daha derin ve geniş çatlakların olduğu görülmektedir. Bu da aljinatın SnSb/C kompozitleri ile daha yüksek sağlamlık (stiffness) ve daha güçlü yapışmaya (adhesion) sahip olduğunu ve dolayısıyla çevrim süresince SnSb/C kompozit anotların daha sağlam yapısal kararlılığa ve elektrokimyasal performansa sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Literatürde SnSb/C kompozitleri ile ilgili yapılan Na-iyon batarya çalışmaları ile ilgili genel bilgiler ve elektrokimyasal sonuçlar Tablo 5.1'de verilmiştir. Bu çalışmada ise en iyi Na-depolama performansını SnSb ve Csp'nin 10 saat süre ile değirmende karıştırılması ile elde edilen ve aljinat bağlayıcı ile hazırlanan elektrot vermiştir. 1 M NaClO₄ tuzu içeren ve FEC ilaveli PC elektrolitinde ve C/5'de (1C = 753 mA/g) test edilen SnSb/C elektrottan 595,69 mAh/g ilk deşarj kapasitesi ve 414,92 mAh/g ilk şarj kapasitesi elde edilmiştir. 100 çevrim sonunda ise 427,9 mAh/g deşarj ve 430,3 mAh/g şarj kapasitesi ile oldukça stabil kapasite değeri göstermiştir. Literatürde SnSb alaşımı

ile ilgili yapılan Na-iyon batarya çalışmaları ile kıyaslandığında, karmaşık üretim teknikleri kullanılmadan, bu çalışmada üretilen SnSb/C kompozitinden oldukça iyi sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir.

Tablo 5.1: SnSb/C kompozitleri ile ilgili Na-iyon batarya çalışmaları.

Na-iyon Batarya – SnSb/C kompozit						
Elektrot	Aktif madde miktarı (wt. %)	Metot	Tane boyutu	Elektrolit	Çamur	Na ⁺ depolama kapasitesi
SnSb/C	% 70,4	BM 10 saat – 20 Hz		1 M NaClO ₄ tuzu PC FEC wt. % 5	70:4: 17,6: 12 wt % AM: süper P: Aljinat	428 mAh/g - 100 çevrim - C/5 1C = 753 mA/g
SnSb nanokristal	% 64	Kolloidal Sentez (süpfaktansız)	10-30 nm	1 M NaClO ₄ tuzu PC FEC wt. % 10	64: 21: 15 wt % AM: karbon siyahı: CMC	560 mAh/g - 100 çevrim - 200 mA/g
SnSb nanokristal	% 64	Kolloidal Sentez	10-30 nm	1 M NaClO ₄ tuzu PC FEC wt. % 3	64: 21: 15 wt % AM: karbon siyahı: CMC	350 mAh/g - 100 çevrim – 1C 1C = 660 mA/g
SnSb/RGO	-	HT 170 °C – 24 saat Termal indirgeme 600 °C-12 saat- Ar atm.	20-30 nm	1 M NaPF ₆ tuzu EC:EMC (2:3) FEC wt. % 10	80: 10: 10 wt % AM: karbon siyahı: CMC	361 mAh/g - 80 çevrim – C/5 1C = 500 mA/g
SnSb/C nanofiber	% 60	Elektrospın Yöntemi	50 nm	1 M NaClO ₄ - EC:DEC (1:1)	80: 10: 10 wt % AM: karbon siyahı: Aljinat	356 mAh/g - 200 çevrim - 500 mA/g
SnSb/ gözenekli CNF	% 60	Elektrospın Yöntemi	30 nm	1 M NaPF ₆ - EC:DEC (1:1) FEC wt. % 5	80: 10: 10 wt % AM: karbon siyahı: CMC	345-350 mAh/g - 200 çevrim – C/5 1C = 500 mA/g
RGO/SnSbOx nanokablo	% 60	HT 160 °C – 10 saat CVD	75 nm çap, 400 nm uzunluk	1 M NaClO ₄ tuzu PC FEC wt. % 5	80: 10: 5: 5 wt % AM: karbon siyahı: CMC: PAA	360 mAh/g - 100 çevrim - 100 mA/g
SnSb/TiC/C 30:40:30, ağırlıkça	% 30	HEMM 500 rpm – 40 saat	-	1 M NaClO ₄ tuzu EC:PC (1:1) FEC vol. % 2	70: 15: 15 wt % AM: karbon siyahı: PVDF	182 mAh/g - 70 çevrim - 100 mA/g
BM : Ball Milling (Değirmen)						
HT: Hidrotermal						
HEMM: High Energy Mechanical Milling (Yüksek Enerjili Dğirmen)						
AM: Aktif malzeme						

6. KALAY OKSİT – PİROLİZE BAKTERİYEL SELÜLOZ KOMPOZİT ANOT

6.1. Giriş

Kalay oksit (SnO_2) yüksek teorik kapasitelerinden dolayı LIB ler için umut vaat edici anot malzemeleridir. Fakat şarjdeşarj esnasında meydana gelen oldukça büyük hacim genişlemesi, elektrotta bozulmaya ve ani kapasite düşüşlerine neden olmaktadır [Yu et al., 2013b]. SnO_2 , Na_2O oluşumu hariç 667 mAh/g ($\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$, Sn başına 3,75 Na) tersinir teorik kapasiteye sahiptir [Park et al., 2014; Wang et al., 2013g]. Bir çalışmada SnO_2 /grafen nanokompoziti SIB de anot elektrot olarak test edilmiş ve 160 mA/g akım yoğunluğunda 302 mAh/g kapasite elde edilmiştir [Su et al., 2013b]. SnO_2 /MWCNT nanokompozit ile yapılan bir başka çalışmada ise sodyum depolama teorik kapasitesinin % 71'ine ulaşıldığı rapor edilmiştir [Wang et al., 2013g]. Wang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise indirgenmiş grafen oksit ile yapılan SnO_2 /RGO nanokompozitinden 330 mAh/g sodyum depolama kapasitesi elde edilmiştir [Wang et al., 2014c].

Lityum ve sodyum iyon bataryaların ilerleyebilmesi için en önemli odak elektrottaki iyon ve elektron transfer kinetiğinin geliştirilmesidir. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için genellikle üç boyutlu iletken gözenekli yapı içerisine, nanoyapılı aktif malzemelerin gömülmesi önerilmektedir [Wang et al., 2013a].

Bakteriyel selüloz (BS), *Gluconacetobacter*, (formerly *Acetobacter*), *Agrobacterium*, *Aerobacter*, *Achromobacter*, *Azotobacter*, *Rhizobium*, *Sarcina* ve *Salmonella* gibi çeşitli bakteri türlerinden kolayca üretilebilen düşük maliyetli, toksik olmayan ve biyolojik olarak uyumlu ekstra polimerik karbon malzemesidir [Shoda and Sugano, 2005]. Sabit kültür koşullarında, bu bakteri sıvı ortam yüzeyinde kalın bir selüloz pelikül (zar) oluşturur. Bakteri selülozunun izolasyonu ve saflaştırılması nispeten basittir, enerji veya kimyasal yoğun işlem gerektirmez. Bitki selülozu, lignin, pektin ve hemiselüloz gibi yabancı maddeler içermesine rağmen, BS tamamen saftır ve oldukça kristaldir [Guo and Catchmark, 2012]. BS, genişliği bitki selülozundan daha küçük olan (< 100 nm) nanofiberlerden oluşan çok ince üç boyutlu gözenekli bir ağa sahiptir. Bu üç boyutlu ağ, BS'ye yüksek gerilme mukavemeti ve yüksek spesifik yüzey alanı gibi özellikler sunar. Bu nedenle BS, kâğıt üretiminde katkı maddesi, tıbbi

amaçlı ve gıda endüstrisi gibi birçok farklı alanda araştırılmaktadır [Barud et al., 2008; Czaja et al., 2007; Jonas and Farah, 1998; Nge et al., 2010]. Dahası BS, çeşitli metaller ile birleştirilerek ilave özellikler sağlamak için ideal bir hidrofilik matris olarak da düşünülebilir [Shah et al., 2013; Wu et al., 2014; Zhang et al., 2013].

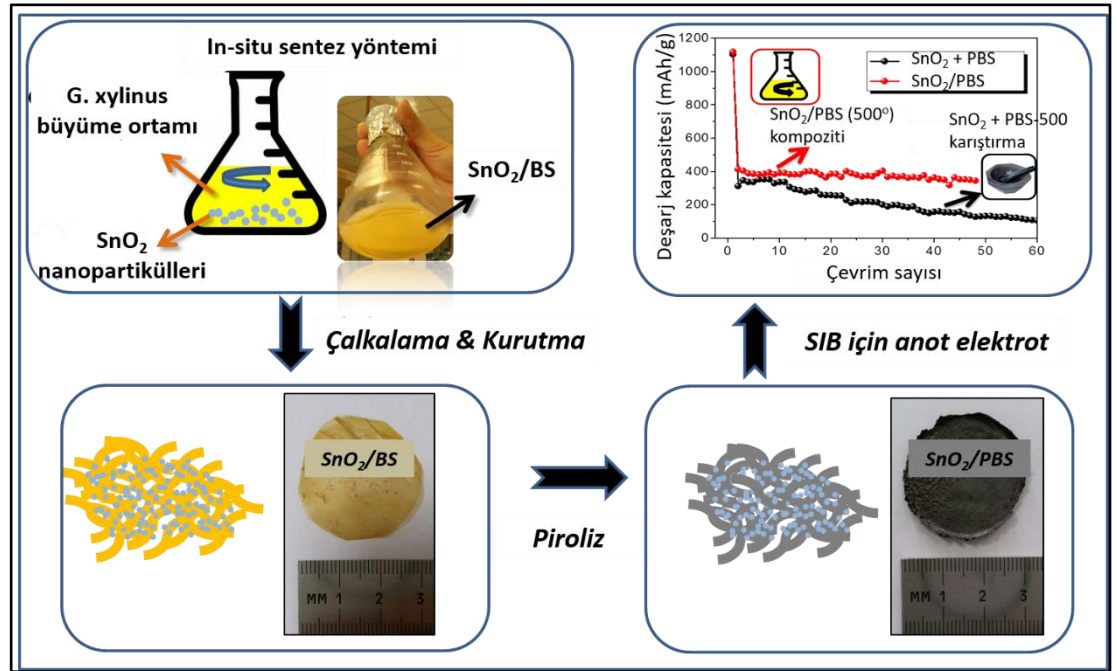
Buğday samanı [Li et al., 2010], odun [Klijanienko et al., 2008] ve hindistan cevizi kabuğu [Tan et al., 2008] gibi lignoselülozik malzemeler, kullanılabilirlikleri, düşük maliyetleri, gözenekli yapısı ve pirolize işlemi sonrasında elde edilen yüksek yüzey alanlı karbonumsu yapıya sahip olmalarından dolayı enerji depolama cihazlarında kullanım için oldukça dikkat çekmektedir. Son zamanlarda, bakteriyel selülozdan elektrik iletken anodik malzemelerin üretilmesi, selülozun lityum depolamada umut vaat edici potansiyel malzemeler olduğunu göstermiştir [Hu et al., 2013; Leijonmarck et al., 2013; Nyström et al., 2009]. Piroliz işlemi hidrotermal karbonizasyonla karşılaştırıldığında, işlem sırasında liflerin kasılmasıyla selülozdan suyun uzaklaşması sonucunda yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin artırılması için kolay ve etkili bir yöntem olduğu bulunmuştur [Hu et al., 2013; Wang et al., 2013a; Wu et al., 2014]. Daha önceki çalışmalarda, aktivasyon işleminin önceden oluşturulmuş gözenekleri genişletebileceği gösterildi [Huidobro et al., 2001]. Piroliz işleminin, mikro ve mezo gözenek oluşumuna neden olabileceği de bildirilmiştir [Phan et al., 2006]. Yapılan bir çalışmada, % 90 gibi yüksek kristaliniteye sahip nanoboyutlu karbonumsu BS elde etmek için selüloz, 950 °C’ de pirolize edilmiş ve CO₂ ile fiziksel olarak aktive edilmiştir [Lee et al., 2013].

6.2. Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışmasında, yüksek tersinir (reversible) kapasite ve uzun çevrim ömrü gibi bataryadan istenen talepleri karşılamak için nano boyutlu ve mikrofibril yapıda karbon (bakteriyel selülozdan türemiş) kaplı SnO₂ kompozitlerin (SnO₂/PBS olarak isimlendirilmiştir) biyolojik olarak doğal yöntemle kaplanması ve SIB’ de anot elektrot olarak elektrokimyasal performansları rapor edilmiştir. PBS, pirolize edilmiş selülozun kısaltılmışıdır. SnO₂/PBS kompozit oluşumunun şematik diyagramı Şekil 6.1.’de verilmiştir. Üretimi nispeten kolay, özgün, düşük maliyetli ve çevreye duyarlı bir metot kullanarak nanopartiküllerin etrafı fiber yapıda selüloz ile kaplanmış ve üç boyutlu gözenekli elektrot yapılarını oluşturmak mümkün olmuştur.

Önceden sentezlenmiş kristalin SnO_2 nanopartikülleri başarılı ve nispeten homojen bir şekilde, amorf ve fiber yapılı selüloz içerisine hapsedilerek oluşturulan bu özgün yapı bataryada çeşitli avantajlar sağlamıştır. Üç boyutlu ve iç içe geçmiş fiber şeklindeki karbon yapısı ile kısa difüzyon mesafesi boyunca hızlı elektronik/iyonik taşınmayı kolaylaştırarak ve batarya çevrim süresince aktif maddenin büyük hacim değişikliklerini hafifleterek gelişmiş sodyum depolama kinetiği elde edilmeye çalışılmıştır.

Bakterinin selüloz üretimi esnasında SnO_2 nanopartiküllerin selüloz zar ile olay anında (in-situ) kaplanmasıyla oluşturulan özgün yapı, bu çalışmayı benzer çalışmalardan ayıran en önemli kısımdır. Aynı zamanda farklı sıcaklıklarda pirolize edilmiş saf (partikülsüz) selülozun da Na^+ depolama kapasitesi test edilmiş ve tüm testlerde farklı elektrolit çözeltileri kullanılarak batarya performansına etkileri incelenmiştir.



Şekil 6.1: SnO_2/PBS kompozitinin in-situ sentez yöntemiyle oluşumunun şematik gösterimi.

6.3. Deneysel Çalışma

Bu bölümde SnO₂ nanopartiküllerinin sentezlenmesi, bakteriyel selülozun ve SnO₂/ bakteriyel selüloz kompozitlerinin üretim aşamalarından ve son olarak da bu malzemelerin pirolizasyon işlemlerinden bahsedilmiştir.

6.3.1. SnO₂ Nanopartiküllerin Sentezlenmesi

Nanopartikül kalay oksit sentezinde oldukça kolay ve etkili bir yöntem olan hidrotermal metot kullanılmıştır. Bu yöntemde nispeten düşük sıcaklıklarda (≤ 250 °C) sentez yapmak mümkündür. 2 g SnCl₄.5H₂O başlangıç malzemesi, 20 mL' lik saf su içerisinde 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kalay klorürün tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonrasında elde edilen çözelti 50 mL hacimli teflon-kaplı otoklava alınarak 180°C sıcaklıktaki kül fırında 20 saat boyunca tutulmuştur. Elde edilen çökeltiler, saf su ve etanol ile sanrifüj yardımıyla birkaç tekrar yıkanmış ve safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Son olarak ise 80°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

6.3.2. Bakteriyel Selüloz (BS) ve Kalay Oksit/ Bakteriyel Selüloz (SnO₂/BS) Malzemelerinin Hazırlanması

Disiplinlerarası bir çalışma olan bu çalışmada selüloz üretimi GTÜ, Moleküler Biyoloji ve Genetik bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Meltem Yeşilçimen-Akbaş'ın laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Daha önceleri *Acetobacter xylinum* olarak isimlendirilen selüloz üreticisi *Gluconobacter xylinus* BCRC 12334 kullanılmıştır. Bakteriyel selüloz (BS) üretimi için özel HS (Hestrin and Schramm) besiyeri hazırlanmıştır. HS besiyeri, % 2 glukoz, % 0,5 maya özütü, % 0,5 pepton, % 0,27 Na₂HPO₄, % 0,15 sitrik asit (pH 4.5) içerecek şekilde hazırlanmıştır. Bakteriyel selüloz üretimi, 500 mL' lik erlenler içerisinde, 100 mL HS besiyerine %2 oranında *G.xylinus* BCRC 12334 bakterinin inoküle edilmesi ve 30 °C sıcaklıkta 6 gün süre ile farklı çalkalamalı koşullarda inkübasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen bakteriyel selüloz örnekleri saf su ile yıkanarak 60° sıcaklıktaki etüvde 4 saat süre ile bekletilerek kurutularak bakteriyel selülozlar hazır hale getirilmiştir.

SnO₂/BS kompozitini elde etmek için 25 mg SnO₂ nanopartikülleri 100 mL besiyeri içerisinde, %2 oranında *G.xylinus* bakterisi kültürü ile HS büyüme ortamına birlikte ilave edilmiştir. 500 mL lik erlenler içerisinde, 30 °C sıcaklıkta ve 50 rpm çalkalama hızında 6 gün süre ile inkübasyonu yapılarak SnO₂/BS kompoziti elde edilmiştir. Üretilen örnekler saf su ile yıkanarak 60° sıcaklıkta 4 saat süreyle kurumaya bırakılmıştır.

6.3.3. Bakteriyel Selüloz (BS) ve Kalay Oksit/ Bakteriyel Selüloz (SnO₂/BS) Malzemelerinin Pirolizasyonu

Elde dilen kuru bakteriyel selülozlar 500, 750 ve 1000°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta ve inert azot atmosferinde pirolize (karbonize) edilmiştir. 2 °C/dk ısıtma rejimini uygulanarak her bir sıcaklık için 6 saat süre ile karbonizasyon gerçekleştirilmiştir. Pirolizasyon sıcaklıklarına göre numuneler PBS-500, PBS-750 ve PBS-1000 olarak isimlendirilmiştir.

SnO₂ nanopartiküllerinin etrafı başarılı bir şekilde bakteriyel selüloz ile sarıldıktan sonra elde edilen kuru SnO₂/BS kompozit, 2 °C/dk ısıtma hızında 500 °C’ de 6 saat süre ile inert azot atmosferinde pirolize edilerek SnO₂/PBS kompoziti elde edilmiştir. Pirolizasyon için bu sıcaklığın seçilmesinin nedeni ise kalay oksitin (SnO₂) 600 °C’ den daha yüksek sıcaklıklarda metalik kalaya (Sn) indirgenmesidir [Yu et al., 2013a].

Pirolizasyon öncesi beyaz/ sarımsı renkte olan kuru bakteriyel selülozlar, pirolizasyon sonrası yani karbonize olarak siyah renge dönüşmüştür.

6.3.4. Yapısal ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri ve Test Koşulları

PBS ve SnO₂/PBS anot aktif malzemeler, Cu K α ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$) ışımalı Bruker D8 Advance X-ışınımı difraktometresi ile 0,02° s⁻¹ tarama hızında ve $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ saçılım açısıyla test edilmiştir. Toz numunelerim morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL30) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM, FEI TECNAI F20 S-TWIN) ile analiz edilmiştir. Kalay oksit ve pirolize bakteriyel selüloz arasındaki ağırlık oranını belirlemek için ise termogravimetrik analiz (TGA, PerkinElmer, TGA 4000) kullanılmıştır. TGA analizleri 30 °C ve 700 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızında ve oksijen atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Mikro

Raman spektrumları, Jobin Yvon LabRam spektrometresinde kaydedilmiştir (uyarma dalga boyu: 632,8 nm). Kimyasal fonksiyonel grupların tanımlanmasında FTIR (Perkin Elmer Spectrum 100) ve yüzey alanı tayininde BET cihazı (Quantachrome, Autosorb-1) kullanılmıştır.

Test elektrotları herhangi bir bağlayıcı kullanılmadan elektroaktif malzeme ve iletken karbon olarak da Super P, ağırlıkça 80:20 oranında havanda karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Yarım hücreler Swagelok tipi hücrelerle ve argon atmosferli eldivenli kabin (Innovative Technology, USA) içerisinde üretilmiştir. Yaklaşık 4 mg cm⁻² aktif malzeme yüklenen hücrelerde, seperatör olarak Whatman filtre kağıdı kullanılırken, sodyum metali hem referans hem de karşıt (counter) elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisi olarak ise;

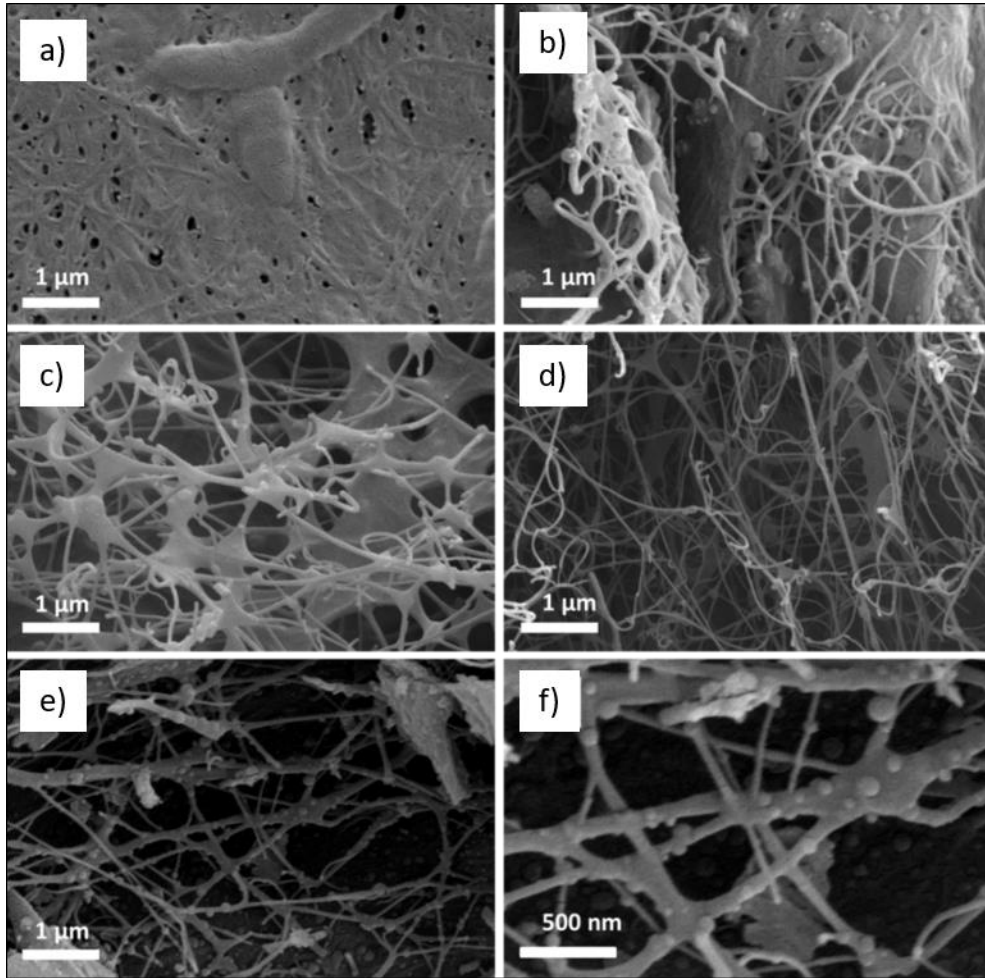
- PC (propilen karbonat) organik çözücüsü içerisinde 1M NaClO₄ tuzu,
- Ağırlıkça % 5 FEC (flora etilen karbonat) ilaveli PC organik çözücüsü içerisinde 1M NaClO₄ tuzu,
- EC/PC (etilen karbonat/propilen karbonat, hacimce 1:1) organik çözücüsü içerisinde 1M NaClO₄ tuzunun çözündüğü organik elektrolitler kullanılmıştır.

Galvanostatik şarj/deşarj testleri 0.005V-2V voltaj aralığında (vs. Na/Na⁺) ve C/10 hızında Biologic VMP-3 elektrokimyasal test cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Kompozitin spesifik kapasite değeri, elektrottaki aktif maddenin toplam ağırlığına dayanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca C-rate performansları çeşitli akım yoğunlukları uygulanarak değerlendirilmiştir.

6.4. Sonuçlar ve Yorum

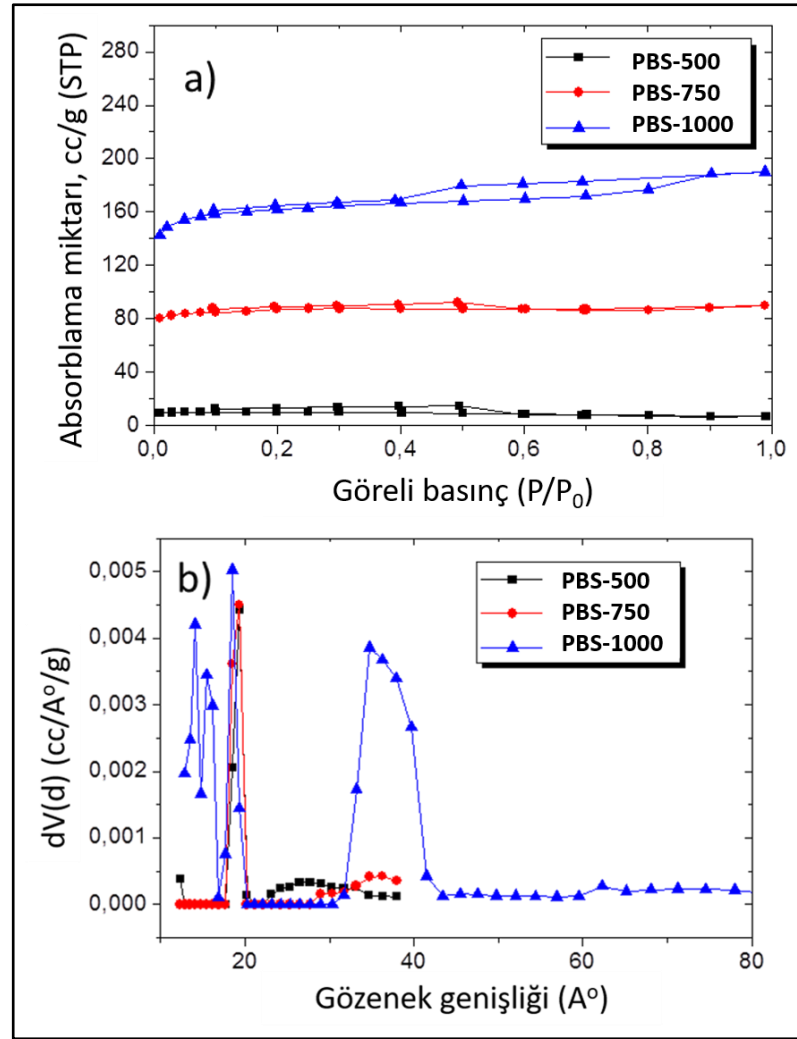
6.4.1. Pirolize Bakteriyel Selüloz (PBS) ve Kalay Oksit/ Pirolize Bakteriyel Selüloz (SnO_2/PBS) Kompozitlerinin Malzeme Karakterizasyonu

Bakteriyel selülozun pirolizasyon öncesi ve 500, 750 ve 1000 derecede pirolize edildikten sonraki SEM görüntüleri Şekil 6.2’de verilmiştir. Bakteriyel selüloz (BS) yoğun ve sıkışık bir mikroyapıya sahip olmasına rağmen (6.2.a), farklı sıcaklıklarda pirolizi prosedürünün ardından çok sayıda i ie geçmiş çok ince nanofiberler tarafından oluşturulan oldukça gözenekli bir ağ yapısı göstermektedir (6.2.b-d).



Şekil 6.2: BS, PBS’lerin ve SnO_2/PBS malzemelerinin morfolojik karakterizasyonu, a) pirolizi ncesi (BS), b) PBS-500, c) PBS-750, d) PBS-1000, e) 1 m ve f) 500 nm SnO_2/PBS ’nin SEM görüntüleri.

Pirolize edilmiş bakteri selülozun (PBS) gözenekli yapısını daha da karakterize etmek için, Brunauer-Emmett-Teller (BET) azot adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.3., PBS-500, PBS-750 ve PBS-1000'in adsorpsiyon izotermi (Şekil 6.3.a) ve bunların gözenek boyut dağılımlarını göstermektedir (Şekil 6.3.b). PBS-500, yaklaşık 2 nm ortalama çap ile mikro gözeneklere sahip ve 39,3 m²/g gibi çok düşük bir yüzey alanına sahiptir. Sıcaklık 500 °C'den 750 °C'ye ve 1000 °C'ye yükseltildiğinde, yüzey alanları dramatik bir şekilde artarak sırasıyla 331,3 m²/g ve 662,6 m²/g'ye ulaşmıştır.

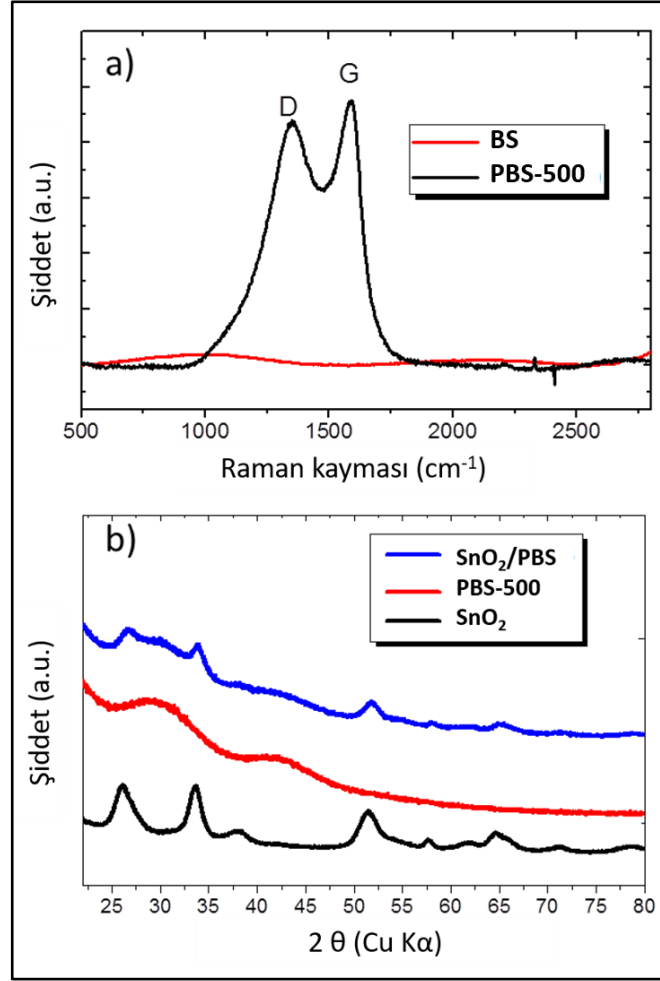


Şekil 6.3: Farklı sıcaklıklarda işlem gören bakteriyel selülozların (PBS-500, PBS-750 ve PBS-1000) a) azot adsorpsiyon izotermi ve b) gözenek boyutu dağılımları.

Pirolize bakteriyel selüloz ayrıca Raman spektroskopisi ile de karakterize edilmiştir. Şekil 6.4.a'da bakteriyel selüloz (BS) ile 500 °C'de inert atmosferde pirolize

edilmiş bakteriyel selülozun (PBS-500) Raman spektroskopisi verilmiştir. PBS-500 karbonumsu malzemesinin Raman spektrumu, amorf karbon veya düzensiz grafit için tipik olarak sırasıyla 1360 ve 1590 cm^{-1} civarında karakteristik geniş D ve G bantları içerir ve bu da PBS içinde kusurlar ve kısmen bozulmuş grafitik tabakalar olduğunu doğrulamaktadır. I_D/I_G ($\sim 0,85$) olan yüksek şiddet değeri elde edilen pirolize bakteriyel selüloz malzemelerinin düşük grafitleşme derecesini göstermektedir. PBS-500'ün aksine, BS spektrumu için belirgin bir pik gözlemlenmemiştir.

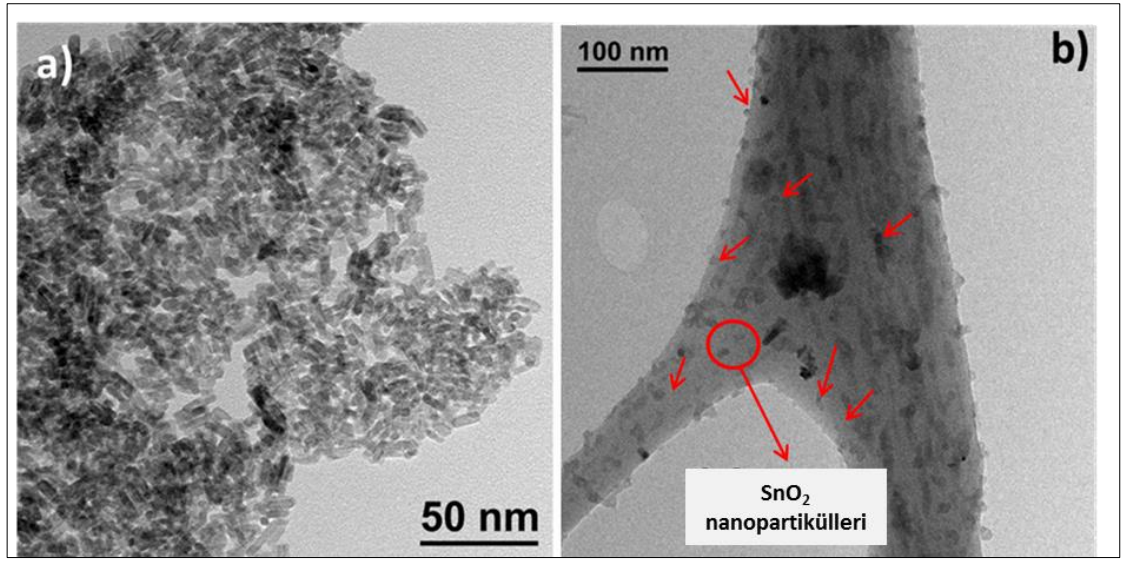
500 $^{\circ}\text{C}$ 'de işlem görmüş pirolize bakteriyel selüloz (PBS-500), SnO_2 nanopartikülleri ve SnO_2 /PBS kompozitine ait XRD grafiği Şekil 6.4.b'de verilmiştir. Pik genişliğinin büyük olması SnO_2 nanopartiküllerinin nano boyutta olduğunu göstermektedir. Scherrer formülü yardımıyla partiküllerin (211) düzlemi boyunca hesaplanan tane boyutu yaklaşık 5 nm olarak bulunmuştur. PBS-500 için ise XRD piki de saf SnO_2 nanopartiküllerinden elde edilen XRD piki ile çok benzerdir. Sadece 30 derece civarlarında amorf karbondan kaynaklı ilave geniş bir pik görülmektedir. Ayrıca pirolize sonrası kompozite ait (211) düzleminden hesaplanan tane boyutu 6 nm olarak bulunmuştur. Bu da bakteri kültürünün ve sıcaklık işleminin SnO_2 nanopartiküllerinin doğal yapısını ve kristalin boyutunu değiştirmediğini göstermektedir.



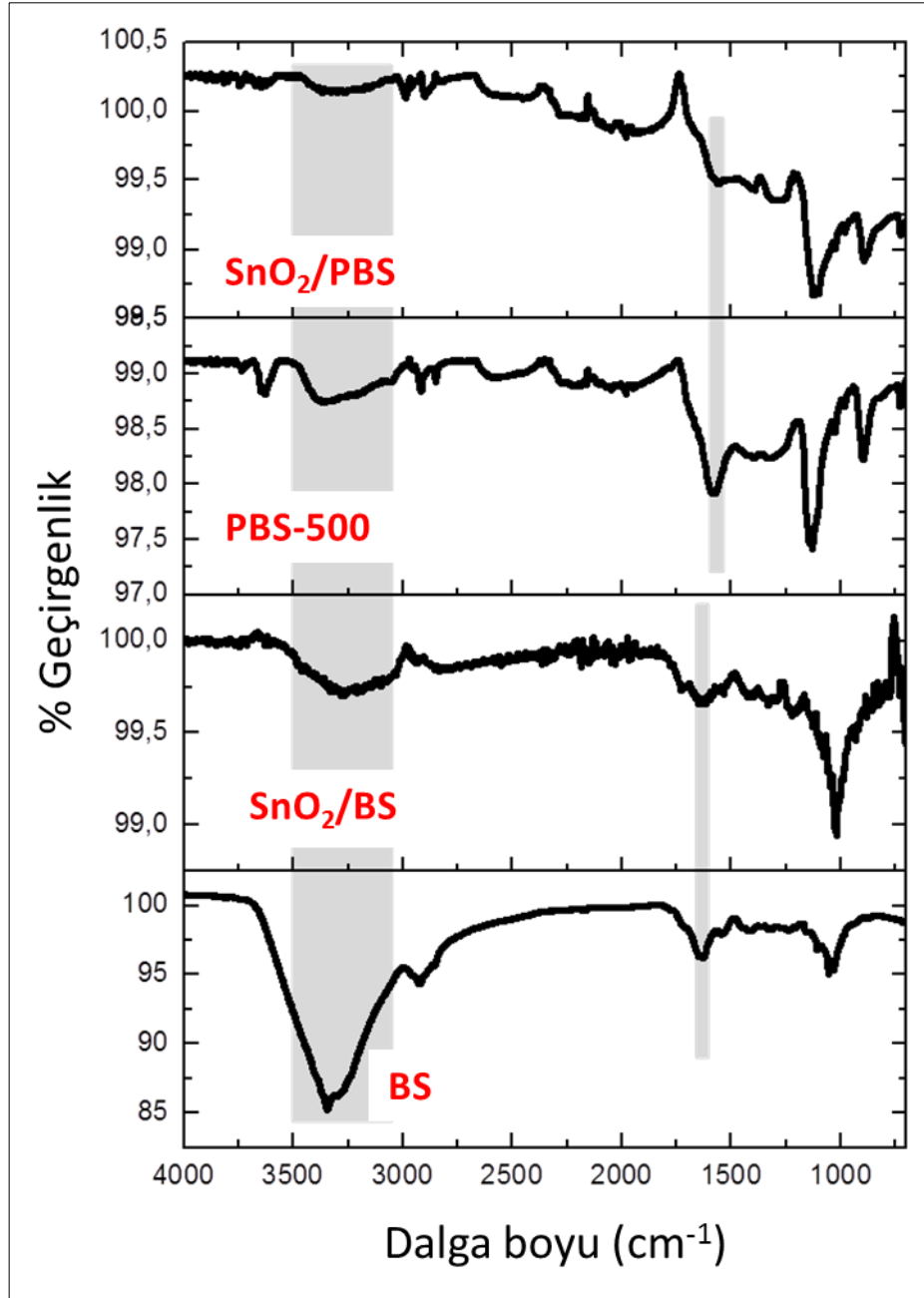
Şekil 6.4: Yapısal karakterizasyon a) BS ve PBS-500'e ait Raman spektroskopisi ve b) SnO₂ nanopartikülleri, PBS-500 ve SnO₂/PBS kompozitine ait XRD paterni.

SnO₂ nanopartiküllerinin ve SnO₂/PBS kompozitinin mikroyapısı TEM ile de görüntülenmiştir. SnO₂ nanopartikülleri, homojen uzunlukta ve çubuk-benzeri bir mikroyapı göstermektedir (Şekil 6.5.a). SnO₂/PBS kompozitine ait TEM' de (Şekil 6.5.b) SnO₂ parçacıklarının etrafının, bakteriyel selüloz ile başarılı bir şekilde sarıldığı ve bir miktar aglomerasyon ile partiküllerin dağıldığı net bir şekilde görülmektedir. Bakteri büyüme ortamına naopartiküllerin bakteri kültürü ile birlikte direkt olarak eklenmesi, SnO₂ nanopartikülleri arasında daha fazla etkileşim olmasına neden olmuştur. Şekil 6.2.e ve f'de görüldüğü gibi SnO₂'nin yerinde (in-situ) kaplanmasının oluşturulması sırasında pirolize bakteriyel selüloz (PBS), üç boyutlu nanofibril gözenekli ağ yapısını, SnO₂ nanopartikülleri ile birlikte korumuştur. Selüloz üretimi esnasında SnO₂ nanopartiküllerinin homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, selüloz üretimi sırasında hidroksil grupları gibi BS nanofibrillerinin oksijen içeren kısımlarının, sentezlenen SnO₂ nanopartikülleri ile etkileşimi olabilir [Barud et

al., 2011; Wang et al., 2013a]. Nitekim malzemelerin FT-IR spektrumu (Şekil 6.6) bu oksijenlenmiş grupları ortaya çıkarmaktadır. 3500-3000 cm^{-1} 'deki geniş bantlar, BS' de, 500 °C'de pirolize edildikten sonraki bakteriyel selüloza (PBS-500) kıyasla çok daha yüksek sayıda hidroksil grubunun varlığına işaret etmektedir. 1640 cm^{-1} 'deki bantlar, BS numuneleri için C=O bağı olarak atfedilebilir ve pirolizasyon sırasında şiddeti azalır. Buna karşılık, 1570 cm^{-1} 'de görülen bant, PBS örneklerinde görülmektedir ve daha yüksek derecede karbonumsu yapı sağlayan C=C titreşimleri olarak değerlendirilmiştir.



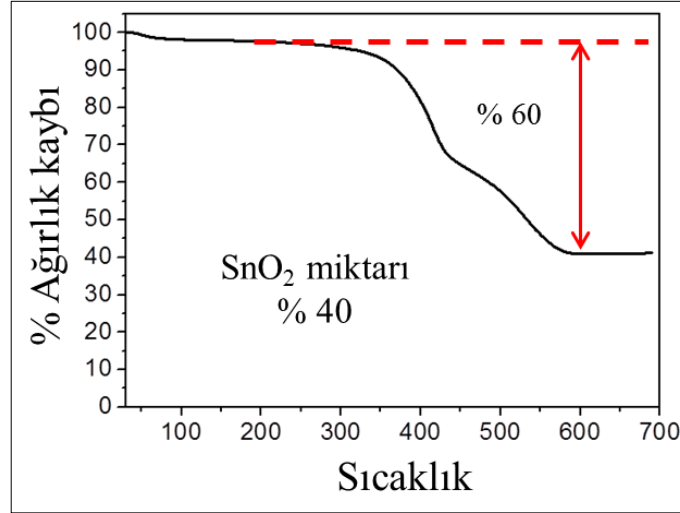
Şekil 6.5: Morfolojik karakterizasyon a) SnO₂ nanopartikülleri ve b) SnO₂/PBS kompozitine ait TEM görüntüleri.



Şekil 6.6: BS, SnO₂/BS, PBS-500 ve SnO₂/PBS malzemelerine ait FT-IR analizleri.

BS ve SnO₂/BS'nin, 50 dev/dk'da çalkalama büyüme koşulları altında üretimi, selüloz üretimi sırasında SnO₂ nanopartiküllerinin etkili bir şekilde kaplanmasına olanak sağlamıştır. Dahası, çalkalamalı inkübasyon koşulları, nanopartiküllerin ultra ince ağsı yapı BS yığnında iyi dağılmasına yol açmıştır. SnO₂/BS nanokompozitlerinin üretimi için 25 veya 50 mg SnO₂ nanopartikülleri 100 ml bakteri büyüme ortamına eklenmiştir. SnO₂ eklenmeden selüloz üretim miktarı, 6 günlük kuluçka döneminden sonra 100 ml'lik ortam başına 160 mg kuru ağırlık olarak bulunmuştur. 25 mg SnO₂ nanoparçacıkları, *G. xylinus*'un büyümesini veya selüloz

üretim miktarını etkilememiştir. Fakat, üretilen selüloz miktarı 50 mg nanoparçacıkların dahil edilmesi ile % 30 oranında azalmıştır (mg kuru ağırlık / 100 ml ortam). Bu nedenle, SnO₂/BS nanokompozit üretimi için 100 ml ortam başına 25 mg SnO₂ nanopartikül konsantrasyonu etkili olmuştur. SnO₂/BS nanokompozitindeki ağırlıkça SnO₂ miktarı O₂ atmosferinde yapılan termogravimetrik analiz (TGA) ile ağırlıkça% 40 olarak tayin edilmiştir (Şekil 6.7).

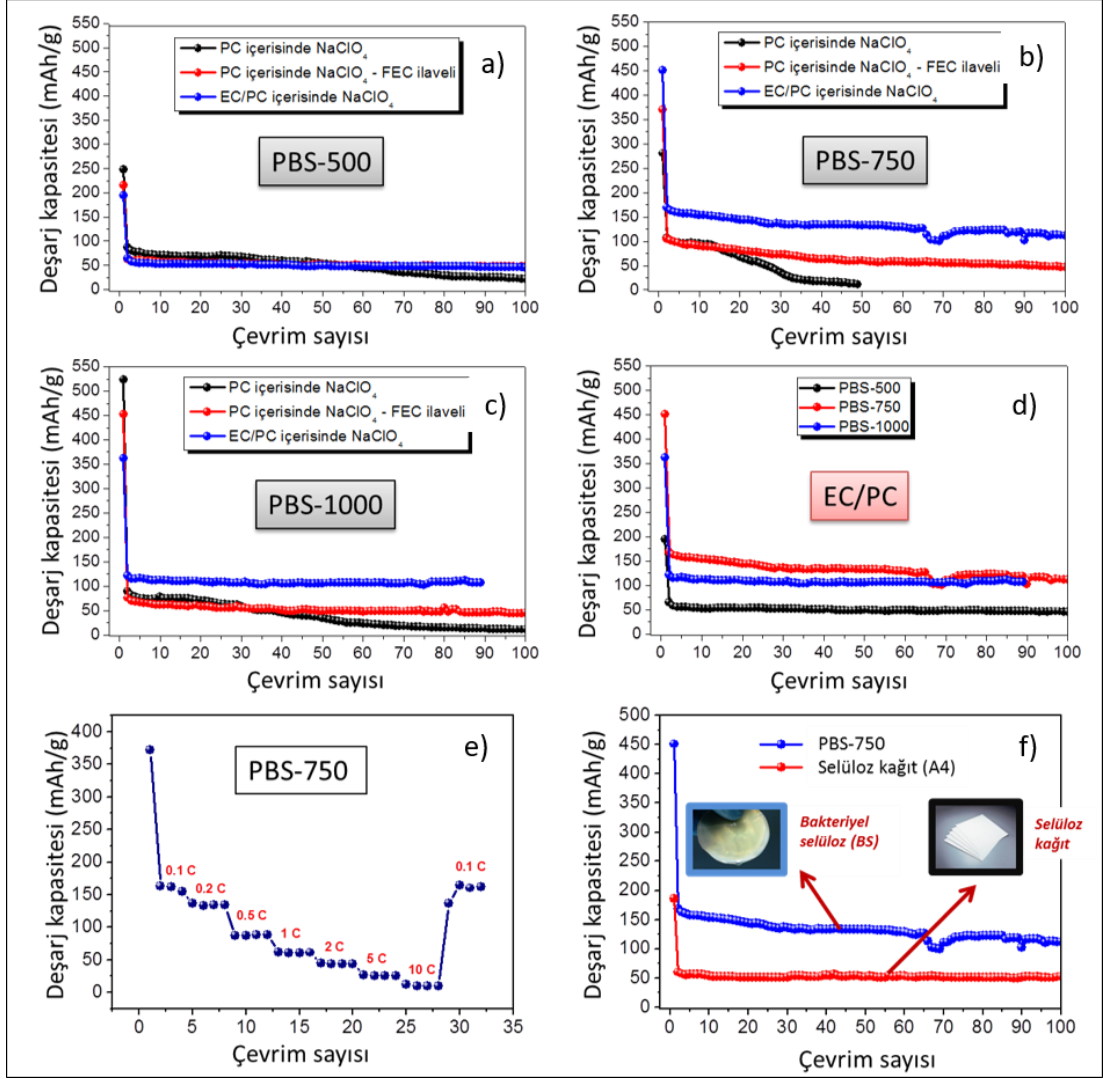


Şekil 6.7: SnO₂/PBS kompozitine ait TGA eğrisi (TGA ölçümleri oda sıcaklığından 700 °C'ye ve oksijen atmosferinde gerçekleşmiştir).

6.4.2. Pirolize Bakteriyel Selüloz (PBS) ve Kalay Oksit/ Pirolize Bakteriyel Selüloz (SnO₂/PBS) Kompozitlerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Üç farklı sıcaklıkta (PBS-500, PBS-750 ve PBS-1000) pirolize edilmiş BS elektrotlarının elektrokimyasal performansları, bakteriyel selüloz matrisinin etkisini anlamak için ilk olarak SnO₂ nanopartiküllerinin yokluğunda test edilmiştir. Bunu yapmak için, üç farklı elektrolit kompozisyonu ile karşılaştırmalı elektrokimyasal bir çalışma yürütülmüştür. Bu elektrolitler; (i) PC çözücüsü içerisinde 1M NaClO₄ tuzu, (ii) FEC katkılı PC çözücüsü içerisinde 1M NaClO₄ tuzu ve (iii) Na-iyon pillerin geliştirilmesinde en etkili elektrolit ve en iyi çözücü formülasyonu olarak rapor edilen [Ponrouch et al., 2012] EC:PC ikili karışımı içerisinde 1M NaClO₄ tuzudur. Bu üç elektrolitin Na-iyon batarya performansına olan etkisi, PBS-500, PBS-750 ve PBS-1000 örnekleri için çevrim sayısına karşılık deşarj kapasitesi ölçümleri ile detaylı olarak incelenmiştir ve Şekil 6.8'de gösterilmiştir. PC elektrolit çözeltisi varlığında

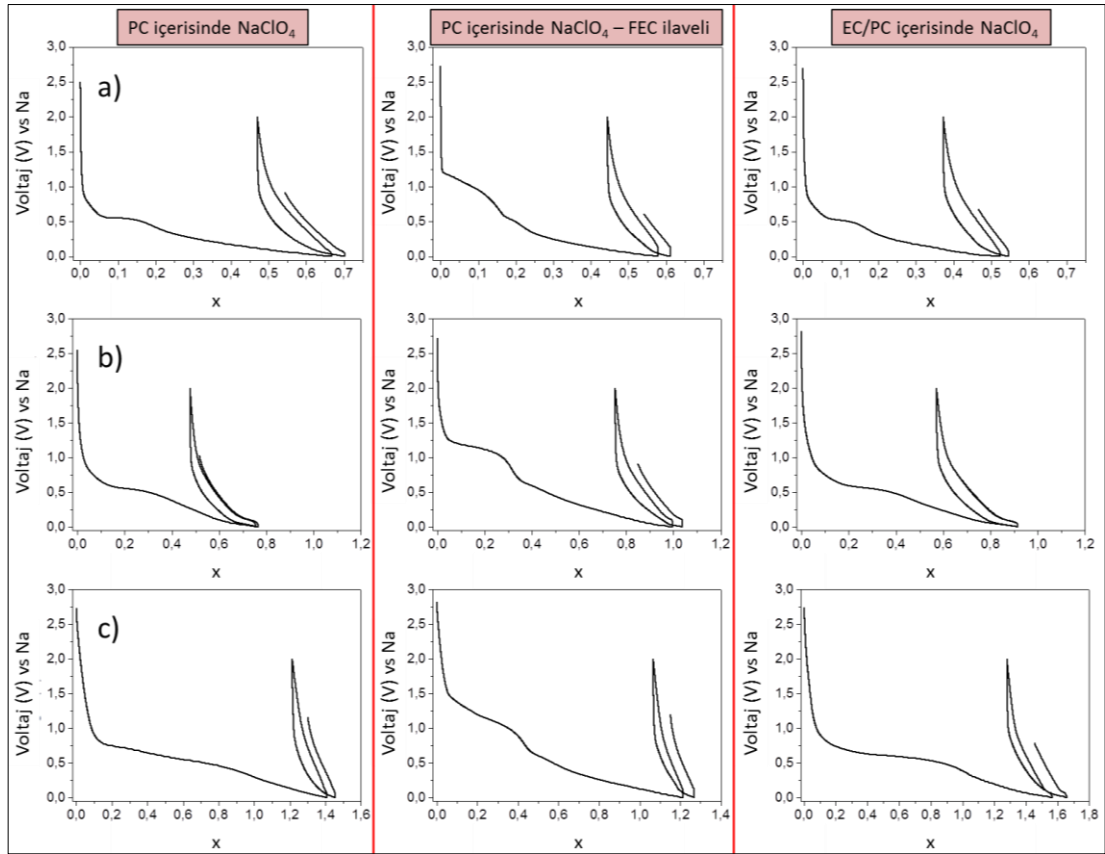
tüm pirolize BS'ler için deşarj kapasiteleri hızlı kapasite kaybı göstermiştir. PC çözeltilisine ağırlıkça % 5 FEC ilave edildikten sonra, Na metal ve elektrolit arasındaki reaksiyonların pasifleştirilmesi ve bastırılmasından ötürü kapasite bozulması yeterince önlenmiştir. Negatif elektrot üzerinde oluşan ince pasifleştirme tabakasının (SEI yüzey tabakası), FEC elektrolit katkısı ile modifiye edildiği bilinmektedir [Komaba et al., 2011a]. Diğer taraftan, NaClO₄ tuzu içeren ikili EC: PC çözeltilisi kullanılan PBS'ler diğer elektrolitlerle karşılaştırıldığında daha iyi deşarj kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. İkili EC:PC çözücüsünün kullanıldığı elektrolitin, karbonumsu malzemelerle termal ve elektrokimyasal açıdan çok daha kararlı bir SEI tabakası oluşturduğu daha önceki bir çalışmada rapor edilmiştir [Ponrouch et al., 2012].



Şekil 6.8: PBS'lerin elektrokimyasal çevrim performansları a) PBS-500, b) PBS-750, c) PBS-1000'in deşarj kapasitesine elektrolit etkisi, d) PBS'lerin deşarj kapasitesine pirolizasyon sıcaklığı etkisi (EC/PC elektrolitteki), e) C/10'dan 10C'ye çeşitli akım aralığında PBS-750'nin kapasite performansı ve f) PBS-750 ile ticari kullanımdaki selüloz kâğıdın kapasitelerinin karşılaştırılması (EC/PC içerisinde 1 M NaClO₄ tuzu bulunan elektrolitte, C/10 hızında ve 0,005-2V (vs. Na/Na⁺) aralığında).

Farklı sıcaklıklarda sentezlenen ve farklı elektrolit ortamında test edilen tüm PBS kombinasyonları için ilk çevrimdeki karbonumsu yapıya (PBS'ler) eklenen (inserted) elektron sayısına (x) karşı voltaj eğrilerinden görülebileceği gibi (Şekil 6.9) bakteriyel selüloz matrikslerinin yüzeyindeki oksijenli grubun varlığından kaynaklanan çok büyük bir geri dönüşümsüz kapasite (irreversible) kaybı vardır. Oksijen gruplarının varlığı FT-IR analizi ile yukarıda desteklenmiştir (Şekil 6.6). Üç farklı sıcaklıktaki PBS malzemelerinin, EC: PC çözücüsünün kullanıldığı elektrolit konfigürasyonundaki, deşarj kapasitesi Şekil 6.8.d'de karşılaştırmalı olarak

verilmiştir. PBC-500, PBC-750 ve PBC-1000 malzemelerinin ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla 194, 451 ve 362 mAh g⁻¹ olarak ölçülmüştür. Pirolizasyon sıcaklığı 1000 °C'ye çıkartıldığında, aktif karbonumsu anot malzemelerin yapısı daha düzenli hale gelmiştir. Düzenli (ordered) karbon yapısı, yeterli boşlu mesafesine sahip olmadığından daha büyük iyonik yarıçaplı sodyum iyonlarını barındırmak için uygun değildir ve bu nedenle PBS-1000 örneğinin kapasite değerleri, PBS-750'den çok daha düşüktür.



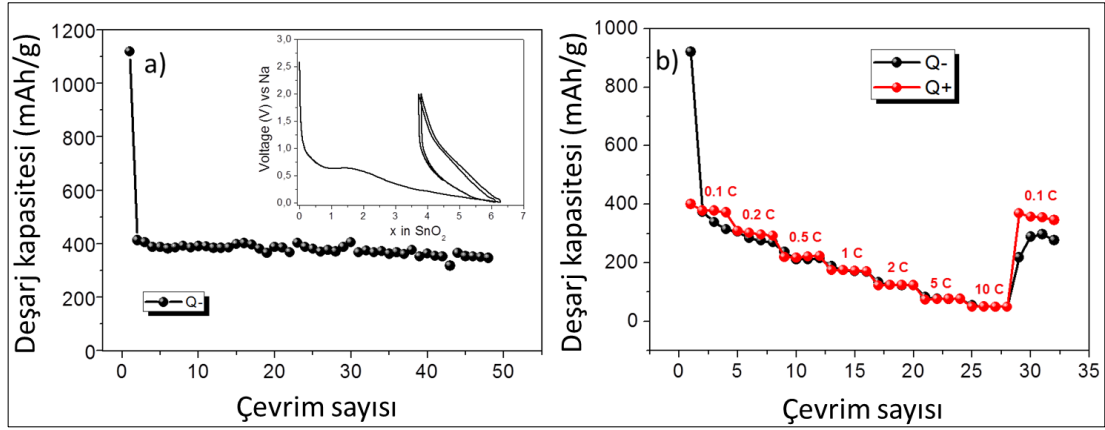
Şekil 6.9: Üç farklı elektrolitte a) PBS-500, b) PBS-750 ve c) PBS-1000'in voltaja karşı elektron sayısı grafiği (1M NaClO₄ tuzunun (i) PC içerisinde, (ii) ağırlıkça %5 FEC ilaveli PC içerisinde ve (iii) EC/PC (1:1) içerisinde).

Na-iyon depolama kapasitesi en iyi olan PBS-750 anot malzemesinin farklı akım yoğunluklarındaki kapasite değerleri ölçülerek farklı hızlardaki şarj/deşarj kabiliyeti (rate capability) test edilmiştir (Şekil 6.8.e). Akım hızı kademeli olarak 0,1 C'den 10 C'ye arttırıldıktan sonra tekrar 0,1 C'ye yani ilk akım değerine geri dönmüştür. PBS-750 anot malzemesinin 0,1C, 0,2C, 0,5C, 1C, 2C, 5C ve 10C akım değerleri için tersinir (reversible) deşarj kapasite değerleri sırasıyla 161, 134, 88, 61, 44, 25 ve 9

mAh/g olarak düşmüştür. Fakat PBS-750, 0,1C'ye geri döndüğünde başlangıç kapasitesinin yaklaşık %100'ünü geri kazanırken uzun bir çevrim ömrü ve iyi bir hız kapasitesi (rate capability) sunmuştur.

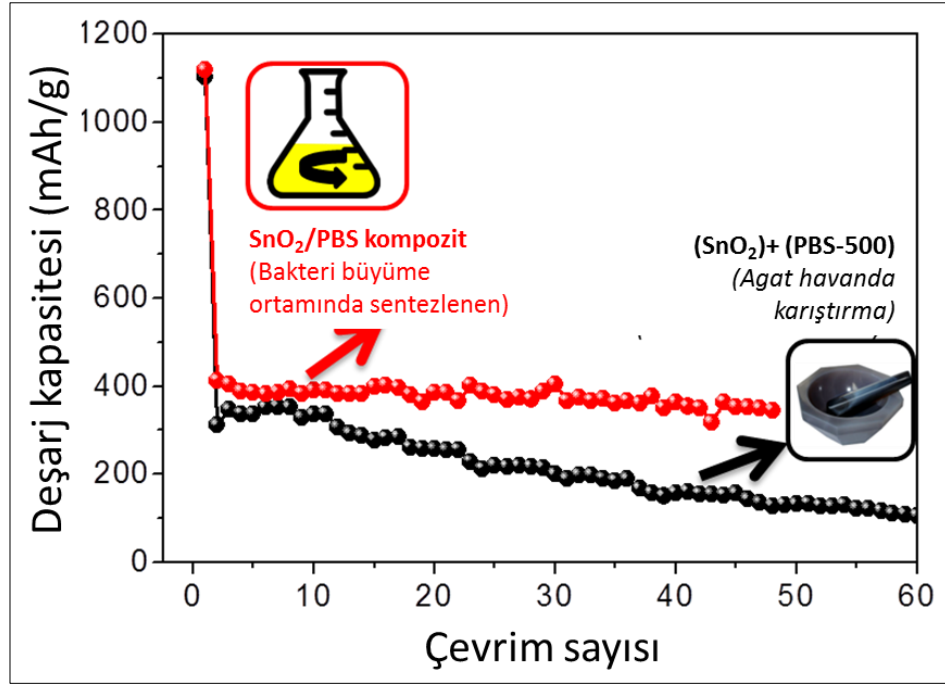
Bakteri selülozundan elde edilen PBS-750 elektrotunun sodyum depolama kapasitesi oldukça iyidir. Fakat PBS'deki nanofibril gözenekli yapının önemini belirlemek ve diğer selüloz kâğıdı türlerine göre (örneğin bitki selülozu, piyasada bulunan selüloz kâğıdı) performanslarını karşılaştırmak için A4 selüloz kâğıdı 750 °C'de 6 saat süre ile inert atmosferde karbonize edildi. Daha sonrasında selüloz kâğıdın galvanostatik şarj/deşarj performansı, PBS-750 ile aynı koşullarda 0,1C'de ve 0,005-2V (vs. Na/Na⁺) voltaj aralığında test edilmiştir. Şekil 6.8.f'de selüloz kâğıdın 100 çevrim boyunca 50 mAh/g ile düz ve kararlı bir kapasite davranışı sergilediği gösterilmiştir. Ancak, bakteriyel selülozdan elde edilen karbon anot (PBS-750) malzemesinin elektrokimyasal performansı, selüloz kâğıdinkinden neredeyse üç kat (150 mAh/g) daha fazladır.

Partikülsüz selülozların (PBS'ler) elektrokimyasal Na⁺ depolama performansı test edildikten sonra SnO₂ ile kompoziti oluşturulan PBS'nin (SnO₂/PBS nanokompozit) 0,1C akım yoğunluğunda galvanostatikdeşarj performansı ve voltaj/eklenen (inserted) e⁻ sayısı grafikleri Şekil 6.10'da verilmiştir. Kompozitin ilkdeşarj kapasitesi 1100 mAh/g'dır ve ikinci çevrimde 400 mAh/g'e düşen kapasite ilerleyen çevrimlerde de oldukça kararlı ve düz bir kapasite davranışı sergilemiştir. Bu, SnO₂ nanopartiküllerinin, bakteri selülozdan elde edilen karbon matrisinde başarıyla çevrelenmesine bağlanabilir. SnO₂ nanopartiküllerini çevreleyen nanofibril ağ yapılı pirolize karbon, elektrotta yüksek iletkenlik ve kolay Na⁺ iyon difüzyonuna olanak sağlamıştır. Dahası, Sn-esaslı anot elektrotlarda şarj/deşarj çevrimi sırasında meydana gelen büyük hacim genişlemesini büyük oranda engellemiştir. Bildiğimiz kadarıyla, SnO₂/PBS kompozit henüz sodyum iyon piller için bir anot malzemesi olarak kullanılmamıştır.



Şekil 6.10: SnO₂/PBS kompozitinin çevrim ve hız performansları a) C/10 hızında deşarj kapasitesi (içerisinde voltaj-x grafiği) ve b) C/10'dan 10C'ye çeşitli akım hızlarındaki kapasite performansı (EC/PC içerisinde 1 M NaClO₄ tuzu bulunan elektrolitte ve 0,005-2V (vs. Na/Na⁺) aralığında), (not: spesifik kapasite, mAh g⁻¹'de verilen SnO₂ kütlesi kullanılarak hesaplanmıştır).

Kompozitten elde edilen kapasitenin tamamına PBS-500 ve SnO₂ aynı anda katkıda bulunmaktadır. Hibrit anot kompozitindeki SnO₂'nin tek başına spesifik kapasitesi, PBS-500'ün katkısının çıkarılmasıyla elde edilmiştir. Şekil 6.10.a'da verilen kapasite SnO₂'nin kütlesine bağlı olarak ölçüldüğünden, kompozitin tüm kapasitesi 160 mAh g⁻¹ (400 mAh g⁻¹ x 0,4) olarak hesaplanmıştır. PBS-500'ün bu kapasiteye katkısı ise yaklaşık 30 mAh g⁻¹ (50 mAh g⁻¹ x 0,6)'dır. Hesaplamalar TGA analizinden elde edilen (Şekil 6.7) sonuçlara göre yapılmıştır (ağırlıkça % 40 SnO₂ ve %60 karbon). Sonuç olarak, karbonun (PBS-500) kapasiteye katkısını çıkardıktan sonra geri kalan kısım (160 mAh g⁻¹ - 30 mAh g⁻¹ = 130 mAh g⁻¹) bileşikteki SnO₂'den elde edilmektedir. Bu nedenle, SnO₂'nin, SnO₂/PBS kompozitine katkısı, Şekil 6.10.a'da 325 mAh g⁻¹ (130 mAh g⁻¹ / 0,4) olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.10.b, şarj/deşarj hızını 0,1C'den 10C'ye kademeli olarak arttırarak ve 0,1C başlangıç akımına geri döndürerek, SnO₂/PBS kompozitinin farklı akım yoğunluklarındaki Na-iyon depolama kapasitesini göstermektedir. Elektrot 0,1 C'de test edildiğinde, 400 mAh g⁻¹ civarında olan kapasite daha sonra akım hızı 10 C'ye yükseltildiğinde 50 mAh g⁻¹'e düşmüştür. Hız tekrar 0,1C'ye düşürüldüğünde kompozitin kapasitesi geri kazanılmıştır. Bu da SnO₂/PBS kompozitin iyi bir kapasite tutma performansına sahip olduğunu göstermektedir.

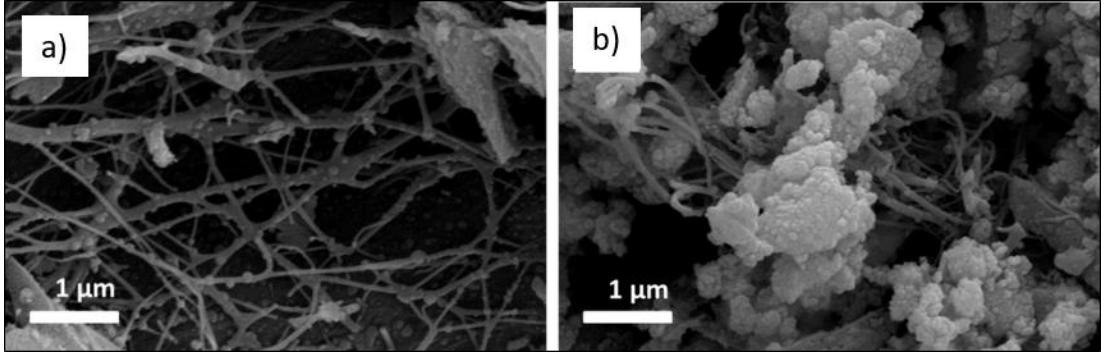


Şekil 6.11: SnO₂/PBS kompoziti ile (SnO₂ + PBS-500)'ün Na-iyon depolama kapasitelerinin karşılaştırılması (EC/PC içerisinde 1 M NaClO₄ tuzu bulunan elektrolitte, C/10 hızında ve 0,005-2V (vs. Na/Na⁺) aralığında), (not: Her iki durumda da malzemeler ağırlıkça % 40 SnO₂ içermektedir ve spesifik kapasite, mAh g⁻¹'de verilen SnO₂ kütlesi kullanılarak hesaplanmıştır).

SnO₂/PBS kompozit anot, ayrıca sabit akımda (0,1 C'de) ve aynı ortam koşullarında (SnO₂) + (PBS-500) malzemesiyle karşılaştırıldı (Şekil 6.11). (SnO₂) + (PBS-500) malzemesi, ağırlıkça %40 oranında sentezlenmiş SnO₂ nanopartikülleri (kompozitteki SnO₂ miktarı ile aynı olması gerektiği göz önünde bulundurulmuştur) ve pirolize edilmiş bakteriyel selüloz (PBS-500) ile agat havanda el ile homojen bir şekilde karıştırılarak hazırlanmıştır. Bu deney, SnO₂ nanopartiküllerini çevreleyen nanofibril karbon desteğinin (PBS), SnO₂/PBS'nin elektrokimyasal performansına etkisini netleştirmek için yapılmıştır. Nanopartiküllerin *G. xylinus*'un büyüme ortamına birlikte (in-situ) dahil edilmesiyle hazırlanan SnO₂/PBS kompozitinin, (SnO₂) + (PBS-500) karışım malzemesi ile kıyaslandığında oldukça iyi ve kararlı kapasite sergilediği açıkça görülmüştür. Bu durum, selüloz üretimi sırasında BS nanofibrillerindeki oksijen içeren grupların SnO₂ nanopartikülleri ile olan güçlü etkileşimi ile açıklanabilir. Fakat (SnO₂) + (PBS-500) karışım malzemesinde böyle bir durum söz konusu değildir.

Şekil 6.12'de, SnO₂/PBS kompoziti ve (SnO₂) + (PBS-500) karışımına ait SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 6.12.b'de görüldüğü gibi, SnO₂ nanopartikülleri,

bakteriyel selüloz fibrilleri ile çevrelenememiştir, aksine bölgesel olarak topaklanmıştır. SnO₂'nin PBS-500 ile mekanik olarak karıştırılması sonucu oluşan bu yapı, anotta şarj/deşarj sırasında meydana gelen hacim genişlemesine engel olamamış ve bunun sonucunda da (Şekil 6.11) kapasitede ani ve dramatik bir düşüş meydana gelmiştir.



Şekil 6.12: SEM görüntüleri a) SnO₂/PBS kompozitine ve b) (SnO₂ + PBS-500) karışımı.

Sonuç olarak, bu çalışma, sodyum iyon piller için anot aktif malzemesi olarak nanokompozit üretiminde bakteriyel selülozun kullanılmasının büyük bir potansiyel olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 6.13). SnO₂/PBS kompozisyonunun hazırlanmasında, SnO₂ nanopartiküllerinin, bakteriyel selüloz üreten *G. xylinus* bakterisinin büyüme ortamına eş zamanlı olarak eklenmesi, elde edilen modifiye BS'nin sabit kapasitesini arttırmıştır.



Şekil 6.13: Bakteriyel selülozundan anot elektrot eldesi ve şarjedilebilir bataryalarda kullanımı. a) Kurutulmuş bakteriyel selüloz, b) pirolize bakteriyel selüloz (PBS-500) ve c) Na-iyon düğme pili.

SnO₂/PBS kompozitinde, çok sayıda SnO₂ nanopartikülün etrafının PBS ile çevrelenmesi, elektrotta daha yüksek iletkenlik, Na⁺ iyonlarının kolay difüzyonunu ve şarj/deşarj sırasında büyük hacimsel genişlemenin tamponlanmasını sağlamıştır. Bu da sodyum iyon batarya teknolojisinde anot aktif malzemesi olarak bakteriyel selüloz nanokompozitlerinin potansiyel uygulamalarını genişletebilir.

Sonuç olarak, bu çalışmada bakteri besi ortamında üretilen SnO₂/PBS kompozitinden C/10'da (137,8 mA/g) ve 2. çevrimde 400 mAh/g ve 50 çevrim sonunda 350 mAh/gdeşarj kapasite değeri elde edilmiştir. 1C, 1 saat içinde teorik kapasiteye ulaşmak için gerekli akım yoğunluğuna tekabül eder, yani 1C = 1378 mAh'dır. Yapılan Na-iyon batarya çalışmaları ile kıyaslandığında bu çalışmada elde edilen sonuçların iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Literatürde yapılan SnO₂/C kompozitlerinin Na-iyon batarya performansları ile kıyaslandığında iyi kapasite değerlerinin elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Tablo 6.1: SnO₂/C kompozitleri ile ilgili Na-iyon batarya çalışmaları.

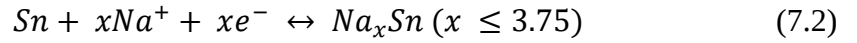
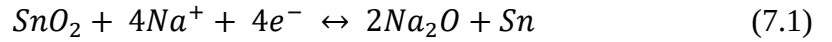
Na-iyon Batarya – SnO ₂ /C kompozit						
Elektrot	Aktif madde miktarı (wt. %)	Metot	Tane boyutu	Elektrolit	Çamur	Na ⁺ depolama kapasitesi
SnO ₂ /PBS	% 40	HT 180°C – 20 saat Seliüloz üreme ortamı	5 nm	1 M NaClO ₄ tuzu EC:PC (1:1)	80: 20 wt % AM: süper P	350 mAh/g - 50 çevrim - C/10 1C = 1378 mA/g
C/SnO ₂ /C	% 54	CVD	2-5 nm	1 M NaClO ₄ tuzu EC:DEC (1:1)	70: 15: 15 wt % AM: karbon siyahı: PVDF	211 mAh/g – 100 çevrim – 4,6 mA/g
SnO ₂ /super P	% 77,5	HT 180°C – 2 saat	5 nm	1 M NaClO ₄ tuzu EC:DEC (1:1) FEC wt. % 5	80: 10: 10 wt % AM: asetilen siyahı: PVDF	293 mAh/g - 100 çevrim – 50 mA/g
SnO ₂ /gözenekli C	% 71,63	Karıştırma - Kalsinasyon 500°C – 2 saat - Ar atm.	10 nm	1 M NaClO ₄ tuzu PC FEC vol. % 5	70: 15: 15 wt % AM: süper P: CMC	280 mAh/g - 250 çevrim – 100 mA/g
SnO ₂ /PANI	% 71,94	HT 180°C – 24 saat	-	1 M NaClO ₄ tuzu EC:DEC (1:1) FEC wt. % 5	80: 10: 10 wt % AM: asetilen siyahı: CMC	214 mAh/g - 400 çevrim – 300 mA/g
MWNTs/SnO ₂ /C	% 57	HT 170°C – 36 saat	8-12 nm	1 M NaClO ₄ tuzu EC:DEC (1:1) FEC wt. % 10	80: 10: 10 wt % AM: karbon siyahı: CMC	200 mAh/g - 300 çevrim – 150 mA/g
SnO ₂ /N-kaatkılı karbon/SnO ₂	% 70,4	Solvotermal Metot	4,3 nm	1 M NaPF ₆ tuzu EC:DEC (1:1) FEC wt. % 5	70: 20: 10 wt % AM: karbon siyahı: CMC	492 mAh/g - 50 çevrim – 25 mA/g
PCNF/SnO ₂ /C	% 38,5	Elektrospın	-	1 M NaClO ₄ tuzu EC:DMC (1:1)	80: 12: 8 wt % AM: karbon siyahı: Aljinat	374 mAh/g - 100 çevrim – 50 mA/g
SnO ₂ @MWCNT	% 70	Solvotermal Metot 120°C – 24 saat	5-10 nm	1 M NaClO ₄ tuzu EC:PC (1:1)	80: 10: 10 wt % AM: karbon siyahı: CMC	400 mAh/g - 50 çevrim – 0,1 C 1C = 500 mA g
CVD : Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)						
HT: Hidrotermal						
AM: Aktif malzeme						

7. KALAY OKSİT - İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT - AZOT İÇERİKLİ KARBON KOMPOZİT ANOT

7.1. Giriş

Bu bölümde, mikrodalga destekli hidrotermal karbonizasyon (microwave-assisted hydrothermal carbonization) yöntemi ile üretilen kalay oksit - indirgenmiş grafen oksit - azot içerikli karbon ($\text{SnO}_2/\text{G/N}$ -içerikli karbon) hibrit kompozitinin sentezlenmesi, malzeme karakterizasyonu ve anot olarak Na-iyon bataryalardaki elektrokimyasal karakterizasyonu rapor edilmiştir.

SnO_2 , hem dönüşüm hem de alaşım reaksiyonlarını (7.1 ve 7.2) bir arada bulundurduğundan dolayı oldukça yüksek teorik kapasitesiteye (1378 mAh/g) sahiptir [Cui et al., 2016] ve sodyum iyon bataryalar için umut vaat edici anot malzemesi olarak görülmektedir.



Fakat daha önce de belirtildiği üzere şarj/deşarj sırasında meydana gelen büyük hacim genişlemesi, yapısal bütünlüğün bozulmasına ve daha da hızlı kapasite kaybına yol açmaktadır. Buna ek olarak, SnO_2 'nin zayıf elektronik iletkenliği de elektrokimyasal performansını engellemektedir. Bu sorunun üstesinden gelmek ve zayıf elektrokimyasal performansları engellemek için çoğunlukla elektrot destek malzemeleri kullanılmaktadır [Demir-Cakan et al., 2008; Wang et al., 2013f; Yue et al., 2015].

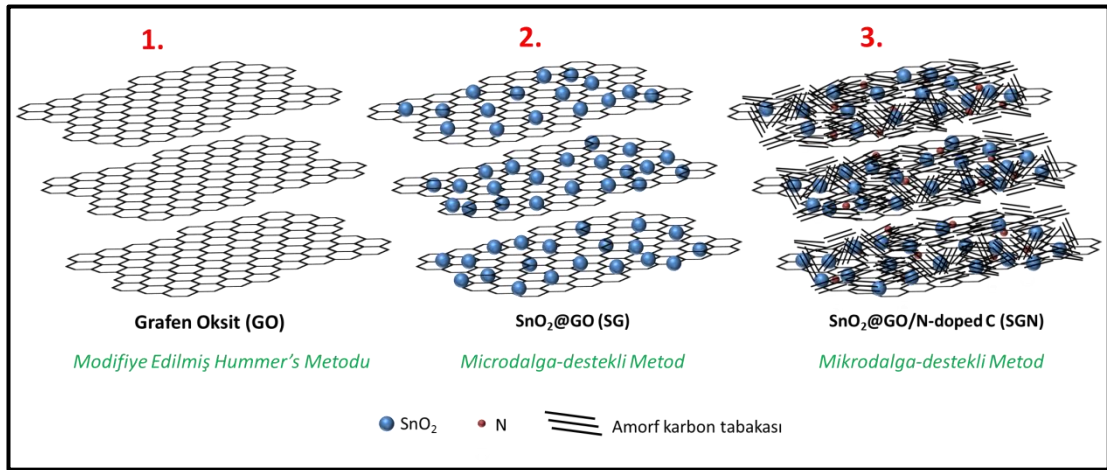
Son zamanlarda yapılan çalışmalarda karbonun özel bir formu olan grafen, batarya elektrotlarının elektrokimyasal performanslarının daha da geliştirmek için metal ya da metal oksitler için yapı destek malzemesi olarak oldukça çok ilgi çekmektedir. Grafen, karbon atomlarının birbirlerine altıgen oluşturacak şekilde (bal peteği yapısı) bağlanmaları sonucu oluşan, tek atom kalınlığında ve iki boyutlu bir malzemedir. Yüksek yüzey alanı, yüksek termal iletkenlik, hızlı yük taşıyıcı

hareketliliği (charged carrier mobility) ve güçlü Young modülü, grafenin cazip özellikleri arasındadır [Balandin et al., 2008; Lee et al., 2008; Stoller et al., 2008]. Olağanüstü elektronik ve mekanik özelliklerin yanı sıra yüksek yüzey alanına sahip ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$) grafen, Li-iyon bataryalarda oldukça çok çalışılmaktadır [Lian et al., 2011; Liang et al., 2013; Wang et al., 2013b; Wang et al., 2012b; Wang et al., 2013c]. Batarya sistemlerinde yaygın olarak kullanılan grafen, yüksek elektronik iletkenliği nedeniyle anot aktif malzeme için bir destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanı ve esneklik (flexibility) sağlaması nedeniyle şarj/deşarj çevrimi sırasında elektrot malzemelerinin hacim değişimini tamponlamaktadır. Lian ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada nano-boyutlu SnO_2/C /grafen elektrot malzemesinden yüksek geri dönüşümlü spesifik kapasite elde edilmiştir [Lian et al., 2014]. Bir başka çalışmada, SnO_2 /grafen nano-gözenekli elektrot üretilmiş ve 810 mAh/g kapasite değeri elde edilmiştir [Paek et al., 2008]. SnO_2 /grafen aerogel nano-kompozitin LIB’de anot olarak test edildiği bir başka çalışmada ise $0,1 \text{ A/g}$ akım yoğunluğunda 1299 mAh/g kapasite değeri elde edilmiştir [Li et al., 2015b]. Çift karbonlu hibrit yapıların oluşturulması, anotta meydana gelen hacimsel değişimi tamponlamak ve elektrot malzemelerinin Li/Na depolama özelliklerini arttırmak için tek karbon içeren elektrot yapısı ile karşılaştırıldığında daha etkili bir yoldur [Guo et al., 2015; Liu et al., 2015a; Wang et al., 2016]. Fakat SnO_2 /grafen kompozitleri ile ilgili, Na-iyon bataryalarda sadece birkaç çalışma bulunmaktadır (Tablo 7.1’de verilmiştir) ve kararlı çevrim performansı veren yüksek kapasiteli SnO_2 anot malzemelerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

7.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, SnO_2 /grafen oksit (SG olarak kısaltılmıştır) ve $\text{SnO}_2/\text{GO}/\text{N}$ -içerikli karbon (SGN olarak kısaltılmıştır) nanokompozitler, Na-iyon bataryada anot malzemesi olarak kullanılmış ve elektrokimyasal Na depolama performansları test edilmiştir. Azotun varlığının elektrot yapısına etkisi, XPS ve EDX analizi gibi gelişmiş karakterizasyon teknikleri ile araştırılmış ve numunelerin sentezi için kolay ve hızlı malzeme üretim imkânı sunan in-situ mikrodalga yöntemi kullanılmıştır. Hidro / solvotermal işlem gibi diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında mikrodalga sentez yöntemi, yapıda yüksek enerji verimliliği ve iyi homojenlik sağlayan çok hızlı

malzeme sentezine olanak sağlar. LIB'lerde mikrodalga yöntemi kullanan birçok çalışma vardır ve yapıda daha homojen dağılmış partüküllere neden olduğu belirtilmiştir [Birrozzi et al., 2014; Chen et al., 2012; Liu et al., 2015b; Lu et al., 2014; Tan et al., 2015; Wang and Lee, 2005]. Xie ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada azot kaynağı olarak üre kullanılarak ve hidrotermal yöntemle tek aşamada SnO_2 /azot-katkılı grafen kompoziti sentezlenmiş ve Na-iyon hücrede test edilmiştir [Xie et al., 2015b]. Bu tez çalışmasında, mikrodalga yöntemi ile ve iki aşamada homojen bir yapı elde edilmiş ve yüksek elektriksel iletkenlik sağlayan azot-içerikli karbon yapısı nedeniyle (yapı Şekil 7.1'de şematik olarak gösterilmiştir) SGN nanokompozitinden oldukça iyi bir Na-iyon pil performansı elde edilmiştir.



Şekil 7.1: SnO_2 /GO/N-içerikli karbon (SGN) hibrit yapısının şematik gösterimi.

7.3. Deneysel Çalışma

Bu bölümde hızlı ve tasarruflu bir yöntem olan mikrodalga sentez yöntemiyle, SnO_2 nanopartiküllerinin grafen oksit ile kompozitinin sentezlenmesi (SG) ve azot içerikli karbon kaynağı olan kitosan ile SnO_2 /GO/N-içerikli karbon (SGN) hibrit kompozitinin üretim aşamalarından bahsedilmiştir.

7.3.1. SnO_2 /GO (SG) Nanokompozitinin Sentezlenmesi

Mikrodalga sentez yöntemiyle SnO_2 /GO nanokompoziti sentezi için, 0,3 mol/L $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), 10 ml deiyonize su içerisinde çözünmüş ve daha sonra 2

mg/ml grafen oksit (GO) çözeltiye ilave edilmiştir (burada kullanılan GO, Hazerfen şirketi tarafından, modifiye Hummer's metodu ile sentezlenmiştir). Sulu çözelti 30 dakika süreyle ve ultrasonik olarak dağıtıldıktan sonra siyah süspansiyon mikrodalga reaksiyon sistemine (Anton Paar 3000) konulmuştur. Çözelti, 10 °C/dakika ısıtma hızı ile 200 °C'ye kadar ısıtılarak bu sıcaklıkta 30 dakika tutulmuştur. Sentezlenen nanokompozitten, Cl⁻ iyonlarını uzaklaştırmak için birkaç kez su ve etanol ile yıkandıktan sonra 80 °C'lik vakumlu fırında kurutulmuştur. Birkaç kez tekrarlanan sentez işlemi sonunda elde edilen SnO₂/GO nanokompozitinin bir kısmı 450 °C'de 4 saat süreyle ve inert azot atmosferinde ileri karbonize işlemine tabi tutulmuş ve geri kalan kısmı ise SnO₂/GO/N-içerikli karbon nanokompozitinin sentezi için kullanılmıştır.

7.3.2. SnO₂/GO/N-içerikli Karbon (SGN) Nanokompozitinin Sentezlenmesi

SnO₂/GO/N-içerikli C nanokompozitini elde etmek için, 25 mg kitosan (N-içerikli karbon kaynağı olarak) 10 ml deiyonize su içinde çözölmüş ve daha sonra 50 mg önceden sentezlenmiş SnO₂/GO nanokompoziti çözeltide ultrasonik olarak dağıtılmıştır. Tamamıyla çözöndükten sonra, süspansiyon mikrodalga reaksiyon sisteminde 10 °/dakika ısıtma hızı ile 180 °C'ye kadar ısıtılarak bu sıcaklıkta 30 dakika tutulmuştur. Elde edilen sentez sonrası sulu çözelti saf su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak vakumlu bir fırında 80 °C'de kurumaya bırakılmıştır. Son olarak ise elde edilen kompozit tozu inert azot atmosferi altında 450 °C'de 4 saat süreyle ileri karbonize edildikten sonra nihai ürün (SnO₂/GO/N-içerikli C) elde edilmiştir.

7.3.3. Yapısal ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri ve Test Koşulları

Tozların faz analizi X-ışını kırınımı (XRD) ile Cu-K α ışınımlı bir Bruker D8 Advance kırınım cihazında (θ -2 θ mode, Cu K α radiation λ = 1,5406 Å), 1°/s'lik bir tarama hızında 2 θ = 5 - 70 derece arasında ölçölmüştür. Kompozit içerisindeki SnO₂ içeriğı (ağırlıkça %), termoogravimetrik analiz (TGA, PerkinElmer, 4000) ile oksijen atmosferi altında 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 800 °C'ye ısıtılarak belirlenmiştir. Malzemelerin yapı ve morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM), Philips XL30 mikroskop ve yüksek çözönlörlöklö transmisyon elektron mikroskopisi

(HRTEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. HRTEM analizi, TÜBİTAK MAM' da gerçekleştirilmiştir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile elementel analiz çalışması ve Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR) FTIR (Perkin Elmer Spectrum 100) Spektrum cihazı ile de kimyasal fonksiyonel grupların tanımlanmasında kullanılmıştır.

Çalışma elektrotu çamurları, sırasıyla, aktif madde, Süper P karbon ve bağlayıcı (karboksil metil selüloz, CMC) olarak saf su içerisinde ve ağırlıkça 80:10:10 oranında olacak şekilde hazırlanmıştır. Daha sonra, elde edilen elektrot çamurları bir bakır folyo üzerine şerit döküm yöntemi ile yaklaşık 160 μm kalınlığında kaplanmış ve 80 $^{\circ}\text{C}$ 'lik vakumlu etüvde kurutulmuştur. 10 mm'lik daireler şeklinde kesilen elektrotlardaki anot aktif malzemesinin yükleme miktarı yaklaşık $1\text{-}2\text{ mg cm}^{-2}$ dir. Referans ve karşıt (counter) elektrot olarak Na metali içeren anot materyalinin yarım hücresi, argon atmosferli eldivenli kabin içerisinde (Innovative Technology, ABD) 2025 düğme tipi hücre kullanılarak birleştirilmiştir. Seperatör olarak Whatman marka cam mikrofiber filtre kâğıdı ve elektrolit olarak ise ağırlıkça %5 floroetilen karbonat (FEC) katkısı içeren 1 M NaClO_4 tuzunun propilen karbonat (PC) organik çözücüsü içinde çözündüğü çözelti kullanılmıştır. Galvanostatik şarj/deşarj performansları, NEWARE pil test istasyonunda 0,005 V ile 2 V (vs Na/Na^+) voltaj aralığında test edilmiştir. Döngüsel voltametri (CV) testleri ise Biologic MPG-2 elektrokimyasal istasyonunda 0,0 V ve 2,5 V (vs Na/Na^+) arasında ve 0,1 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

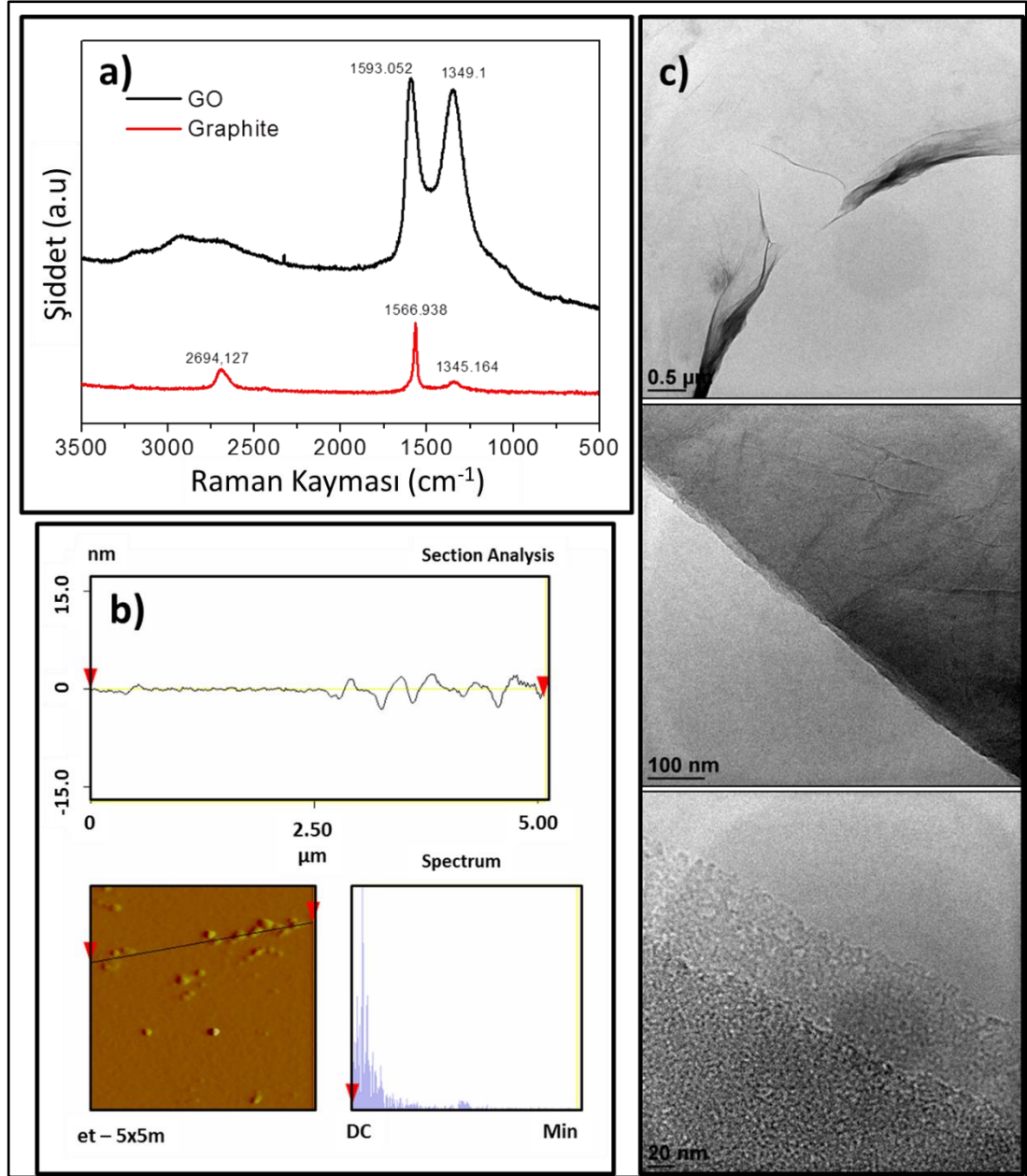
7.4. Sonuçlar ve Yorum

Modifiye edilmiş Hummer metodu ile Hazerfen şirketi tarafından sentezlenen grafen oksit, SnO_2 nanopartiküllerle dekore edilmiş ve elde edilen SnO_2/GO elektrot SG olarak isimlendirilmiştir. İkinci olarak ise SG malzemesinin mikrodalga yöntemi yardımıyla, N-içerikli karbon ile kaplanması sonucu hibrit bir yapı oluşturulmuş ve elde edilen $\text{SnO}_2/\text{GO}/\text{N}$ -içerikli C elektrot yapısı SGN olarak isimlendirilmiştir. Şekil 7.1'de elde edilen yapılar şematik olarak gösterilmektedir.

7.4.1. SnO₂/GO (SG) ve SnO₂/GO/N-içerikli Karbon (SGN) Nanokompozitinin Malzeme Karakterizasyonu

Bu bölümde ilk olarak grafenin karakterizasyonu hakkında bilgilendirilme yapılmıştır. Kompozitlerde kullanılan grafenin üretimi ve malzeme karakterizasyonu, grafenin temin edildiği Hazerfen şirketi tarafından gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen GO numunelerinin tabaka sayılarının belirlenmesinde Raman, AFM ve TEM analizi kullanılmıştır. GO numunesinin seçilen Raman DXR spektrumu Şekil 7.2.a'da verilmiştir. D piki 1349 cm⁻¹, G piki 1593 cm⁻¹ ve 2D piki 2700 cm⁻¹ olan spektrumda $I_{2D} / I_G = 0,38$ olarak gösterilmiş [Topaç E., 2014] ve bu oranın yaklaşık 6 kat GO yapısına karşılık geldiği belirtilmiştir [Lai et al., 2016]. Şekil 7.2.b'de gösterilen AFM analizine göre, yükseklik profili, taranan yönün dikey mesafesi 1,88 nm olarak ölçülmüştür. Grafen katmanları arasındaki mesafe teorik olarak 3,35 Å olarak bilinir. Sentezlenen GO numunesinde, XRD paterninden (Şekil 7.3.a) her tabaka arasındaki hesaplanan mesafe 0,782 nm'dir. Böylece GO numunesinin 3-6 tabakası olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 7.2.c'de ise GO'nun TEM görüntüleri verilmiştir. TEM görüntüleri GO kenar oluşumlarının birkaç tabakasının bir kısmını göstermektedir [Topaç E., 2014].



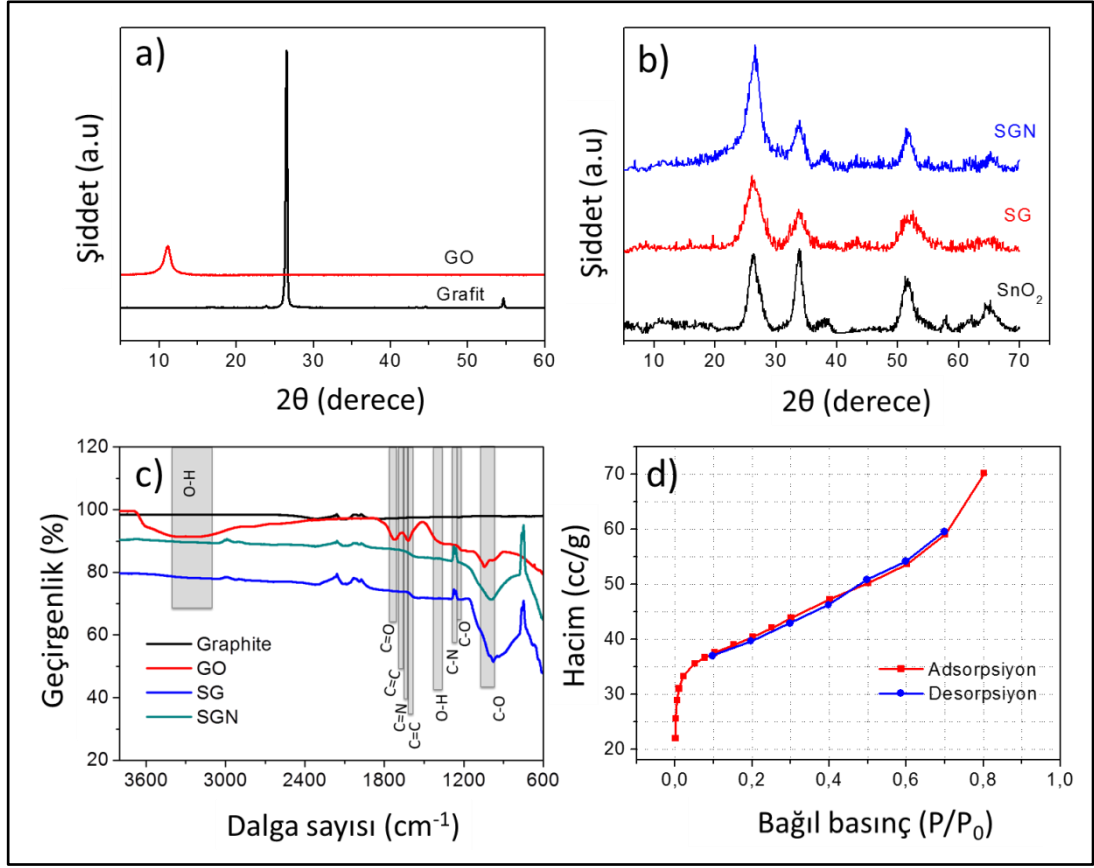
Şekil 7.2: Grafit ve GO'nun a) Raman spektroskopisi, GO'nun b) AFM analizi ve c) TEM görüntüsü.

Malzemelerin kristal yapısı ve faz saflığı, X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiştir (Şekil 7.3.a ve 7.3.b). Şekil 7.3.a'da gösterildiği gibi düzenli yapıya sahip grafit, $26,48^\circ$ 'de keskin ve kuvvetli bir pik vermiş ve düzlemler arası mesafesi $d_{002} = 0,334 \text{ nm}$ 'dir. Öte yandan, grafen oksit $11,2^\circ$ 'de pik vermiş ve oksijenli fonksiyonel grupların varlığına bağlı olarak grafitin d_{002} 'sinden daha yüksek, $d_{002} = 0,782 \text{ nm}$ 'lik düzlemler arası mesafeye sahiptir. Şekil 7.3.b, saf SnO_2 , SG ve SGN nanokompozitlerinin XRD paternlerini göstermektedir. SnO_2 , SG ve SGN'nin tüm difraksiyon pikleri tetragonal rutil yapılı SnO_2 'ye aittir ve herhangi bir safsızlığa

raslanmamıştır. Piklerin varlığı, SnO₂ parçacıklarının kristal yapıda olduğunu göstermektedir, pik genişliği ise parçacıkların nano boyutta olduğunu ifade etmektedir. Scherrer denklemi ile (101) düzleminden, SnO₂'nin parçacık boyutu SG'de, ~ 3,3 nm ve SGN'de ise ~ 5,07 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca kompozitlerde $2\theta = 9-11^\circ$ civarında hiçbir GO piki bulunmaması, GO'nun sıcaklık etkisi ile indirgenmiş grafen oksite (rGO)'ya dönüştüğünü göstermektedir.

Oksijen içeren çeşitli fonksiyonel grupların, grafitin Hummers yöntemi ile yükseltgenmesi sırasında, GO pulları (flakes) üzerine bağlandığı kabul edilmektedir. Bu fonksiyonel gruplar, bazal düzlemdeki hidroksil ve epoksi grupları ve tabaka kenarlarındaki daha az miktarda bulunan karboksi içeren karbonil gruplarıdır [Brodie, 1859; Hummers Jr and Offeman, 1958].

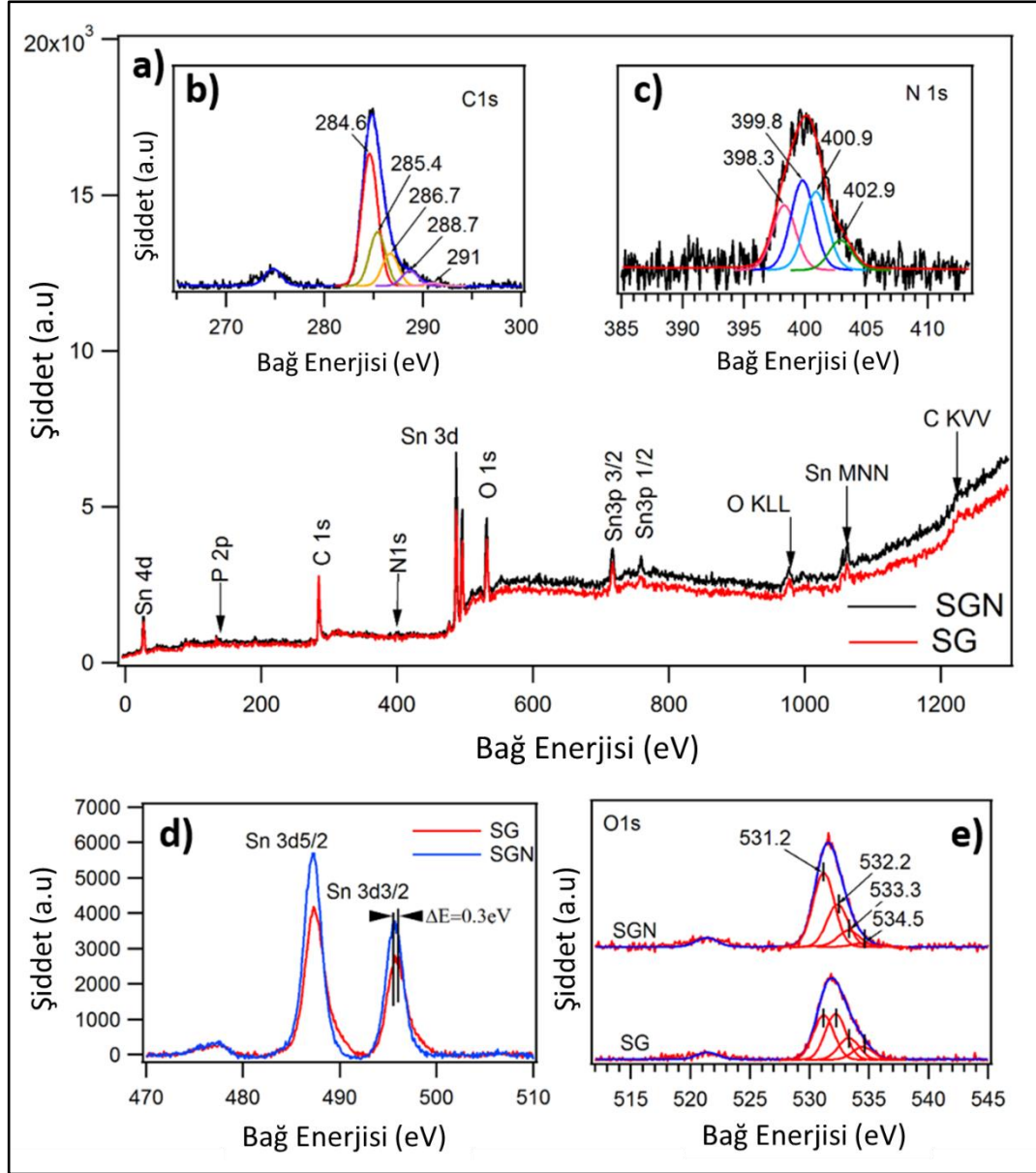
Şekil 7.3.c'de grafit, GO, SG ve SGN malzemelerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Burada, 1721 cm⁻¹'de gözlemlenen bant, C=O gerilme (stretching) titreşimine aittir. 3391 cm⁻¹ ve 1410 cm⁻¹ O-H gruplarının titreşim pikleri, 1221 cm⁻¹'de C-O (epoksi) gerilme (stretching) titreşim piki, 1046 cm⁻¹'de C-O (alkoksi) gerilme (stretching) piki ve 1680 - 1620 cm⁻¹'de alkenil C=C gerilme (stretching) pikleridir. Şekil 7.3.c aynı zamanda SG ve SGN kompozitlerinin FTIR spektrumunu da göstermektedir. Şekil 7.3.c görüleceği üzere, 1721 cm⁻¹'de karakteristik C=O gerilme titreşimi kaybolmuştur. Bu da SnO₂ nanopartikülleri ile oksijenli fonksiyonel grupların bağlanmasını temsil etmektedir. Dahası, SG ve SGN numuneleri için ~ 1250 cm⁻¹'deki pik C-N'ye [Misra et al., 2006] ve ~ 1640 cm⁻¹'deki pik C=N'ye [Mao et al., 2012] ait stretching bağlama pikleridir. Bu da kitosandan türemiş karbon kaplamanın yapısında azot bulunduğunu göstermektedir. Şekil 7.3.d'de GO'nun BET analizi verilmiştir. Elde edilen sonuca göre GO'nun spesifik yüzey alanı 136,3 m²/g'dır.



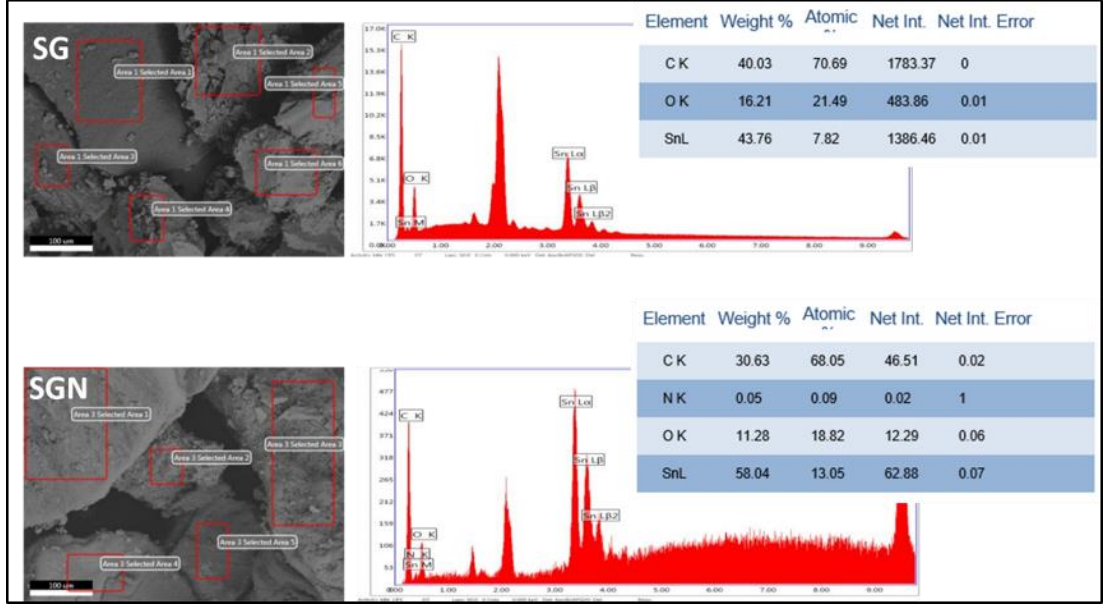
Şekil 7.3: Yapısal karakterizasyon. a) Grafit ve GO'nun XRD paternleri, b) saf SnO₂, SG ve SGN nanokompozitlerinin XRD paternleri, c) grafit, GO, SG ve SGN malzemelerinin FTIR spektrumları, d) GO'nun BET analizi.

SGN kompozitinin kimyasal bileşimini ve konfigürasyonunu daha da araştırmak için, XPS analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.4). SGN numunelerindeki azotun varlığı EDX analizi ile de kanıtlanmıştır (Şekil 7.5) SG ve SGN spektrumlarına ait XPS genel taramasının verildiği Şekil 7.4.a'da, SGN örneğinde azot varlığı az da olsa fark edilmektedir ve SG kompozit azot türleri içermemektedir. Bu arada, her iki numunede de başka herhangi bir safsızlık gözlenmemektedir. C 1s ve O 1s olarak adlandırılan her iki küçük yüksek çözünürlüklü spektrumlar, C ve O elementlerinin değişen kimyasal oluşumlarını gösterir. SGN kompozitinin yüksek çözünürlüklü C 1s spektrumu, 284,6 eV (grafitik karbon), 285,4 eV (N-C), 286,7 eV (N-C), 288,7 eV (C=O) ve 291,0 eV (sarsıntılı uydu, shake-up satellite) da konumlanan beş farklı pikin bağlanma enerjisi ile yorumlanabilir [Meng et al., 2013]. SG ve SGN kompozitinin Sn 3d spektrumunun, Sn 3d_{5/2} ve Sn 3d_{3/2} çiftlerinde, yapıda azot varlığından sonra küçük bir kayma ($\Delta E = 0,3$ eV) gözlemlenmektedir. Çünkü az miktarda azot, SnO₂ ile bir korelasyona neden olmaktadır. SGN kompozisyonundaki nitrojen içeriği az miktarda olmasına rağmen,

farklı bağlanma enerjisine sahip dört farklı pik (398,3 eV, 399,8 eV, 400,9 eV ve 402,9 eV), SGN numunesinin N 1s spektrumunda fit edilebilmektedir. Bu pikler, piridinik N, pirrolik N, grafitik N ve piridinik-N'nin oksitleyici N'dir [Casanovas et al., 1996; Guo et al., 2010; Jiao et al., 2014; Jin et al., 2013; Zheng et al., 2014]. O 1s spektrumu, yüzeyde dört farklı oksijen türünün varlığını belirtmektedir. 531,2 eV'deki açıkça SnO₂'ye, 532,2 eV'deki C=O aromatik gruplara ve 533,3 eV'deki C-O-C gruplarına (epoksi) aittir [Beamson and Briggs, 1992]. 534,5 eV'deki daha yüksek bağlanma enerjisi, yüzeyde kimyasal olarak adsorbe edilen oksijen türleri nedeniyle, C-OH grupları ve suya bağlı olarak C-O veya C-OH gruplarının katkılarını göstermektedir [Beamson and Briggs, 1992].

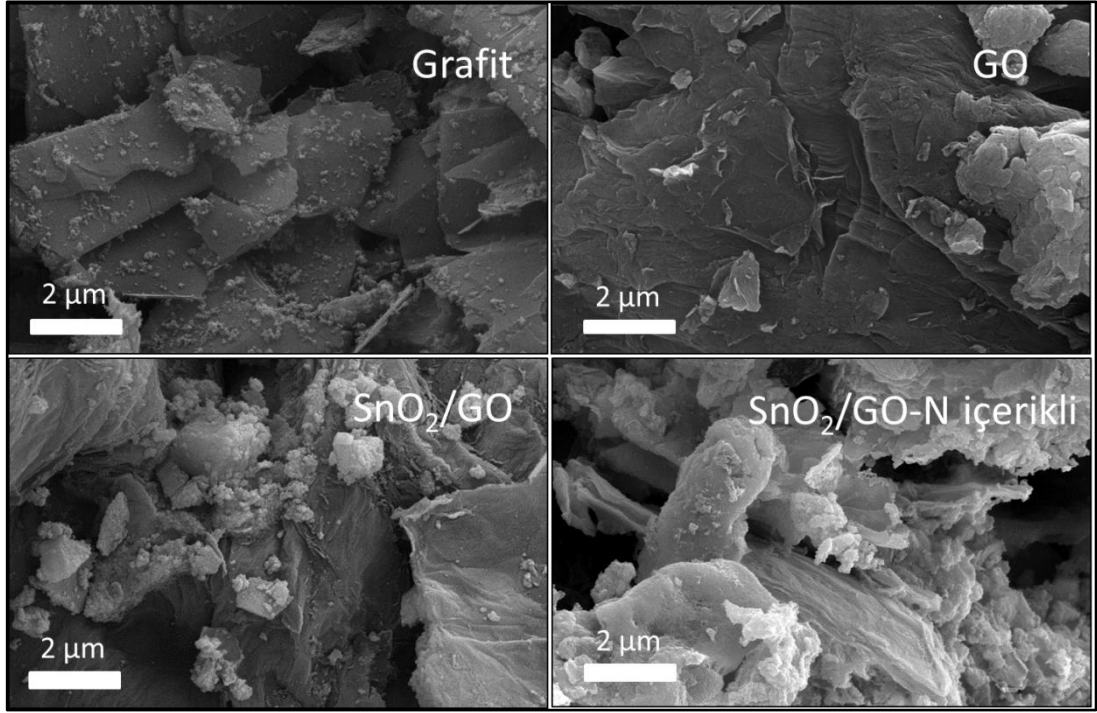


Şekil 7.4: SG ve SGN kompozitlerinin XPS analizi. a) Her iki kompozit için survey spektrumu, b) C 1s, c) N 1s, d) Sn 3d ve e) O 1s için yüksek çözünürlükte alınan spektrumlar.



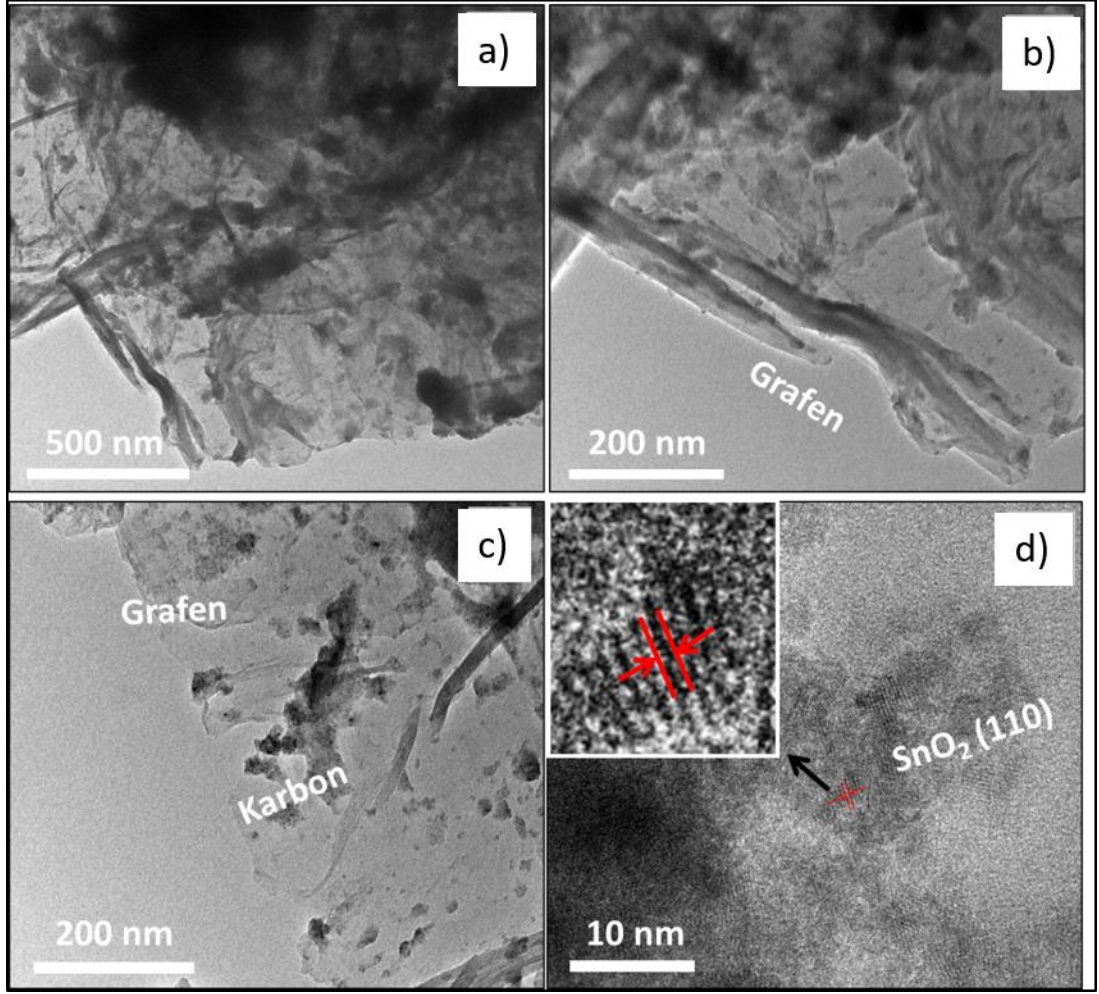
Şekil 7.5: SG ve SGN'e ait EDX analizi.

Şekil 7.6'da Grafit, GO, SG (SnO_2/GO) ve SGN'ye ($\text{SnO}_2/\text{GO-N}$ -içerikli C) ait SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM, TEM ve HRTEM analizleri ile numunelerin morfolojisi ve mikro yapısı incelenmiştir. SEM görüntülerinden görüldüğü gibi, grafitten GO'nun oluşumu morfolojide değişikliğe neden olmuştur. SG ve SGN görüntülerinde ise mikrometre boyutunda yaprak benzeri (sheet-like) yapılar gözlenmekte ve yapıda GO tabakalarına tutunmuş küçük SnO_2 nanopartikülleri görülmektedir.



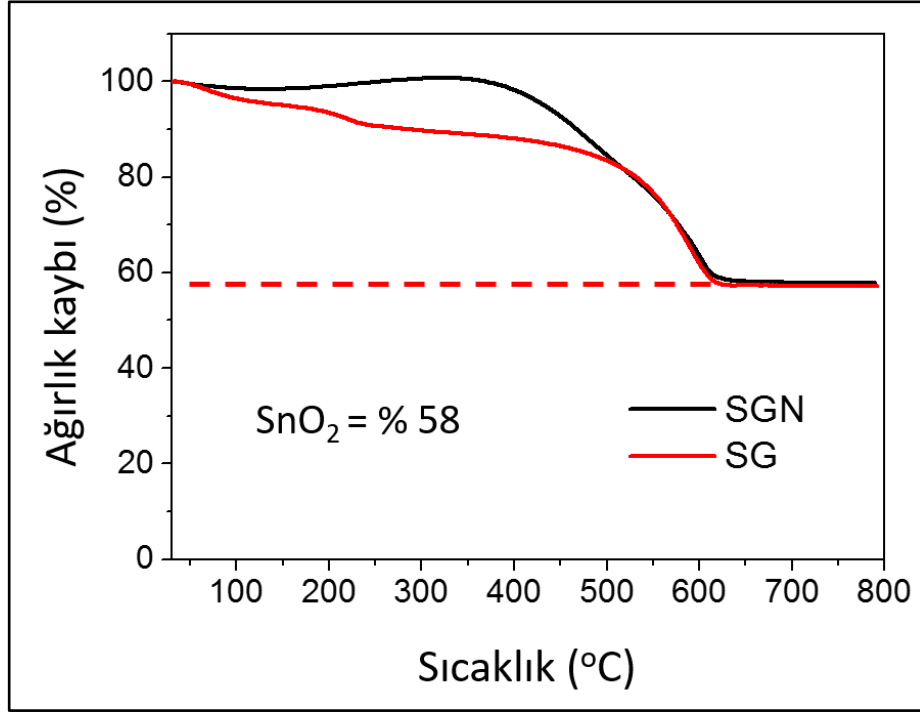
Şekil 7.6: Grafit, GO, SG (SnO₂/GO) ve SGN'ye (SnO₂/GO-N-içerikli C) ait SEM görüntüleri.

Şekil 7.7'de SGN'nin TEM ve HRTEM görüntüleri verilmiştir. Orta büyütme TEM görüntülerinde görüldüğü gibi SGN kompozit, birkaç tabakalı grafen plakalara sahiptir. Ayrıca, küçük SnO₂ nanopartikülleri grafen tabakalarına başarılı bir şekilde tutturulmuştur (Şekil 7.7.a ve b). SGN kompozitinin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü (HR-TEM) ise Şekil 7.7.c ve d'de gösterilmektedir ve hibrit yapıdaki tetragonal SnO₂'nin (110) kristal düzlemi gözlemlenmektedir.



Şekil 7.7: SGN'nin ($\text{SnO}_2/\text{GO-N}$ -içerikli karbon) a) 500 nm TEM, b) 200 nm TEM ve c) 200 nm HRTEM, d) 10 nm HRTEM görüntüleri.

SG ve SGN kompozitindeki SnO_2 içeriği ise TGA ile analiz edilmiştir (Şekil 7.8). Oda sıcaklığından 800°C 'ye kadar oksijen atmosferinde ısıtılarak malzemedeki ağırlık kaybı ölçülmüştür. Yapıdan suyun ve karbonun uzaklaşması sonucu kalan miktar SnO_2 'ye aittir ve yaklaşık % 58 olarak ölçülmüştür. SG ve SGN'nin düşük sıcaklıklardaki ağırlık kaybında ufak farklılıklar vardır. Bunun fonksiyonel grupların farklılığından kaynaklandığına inanılmaktadır.



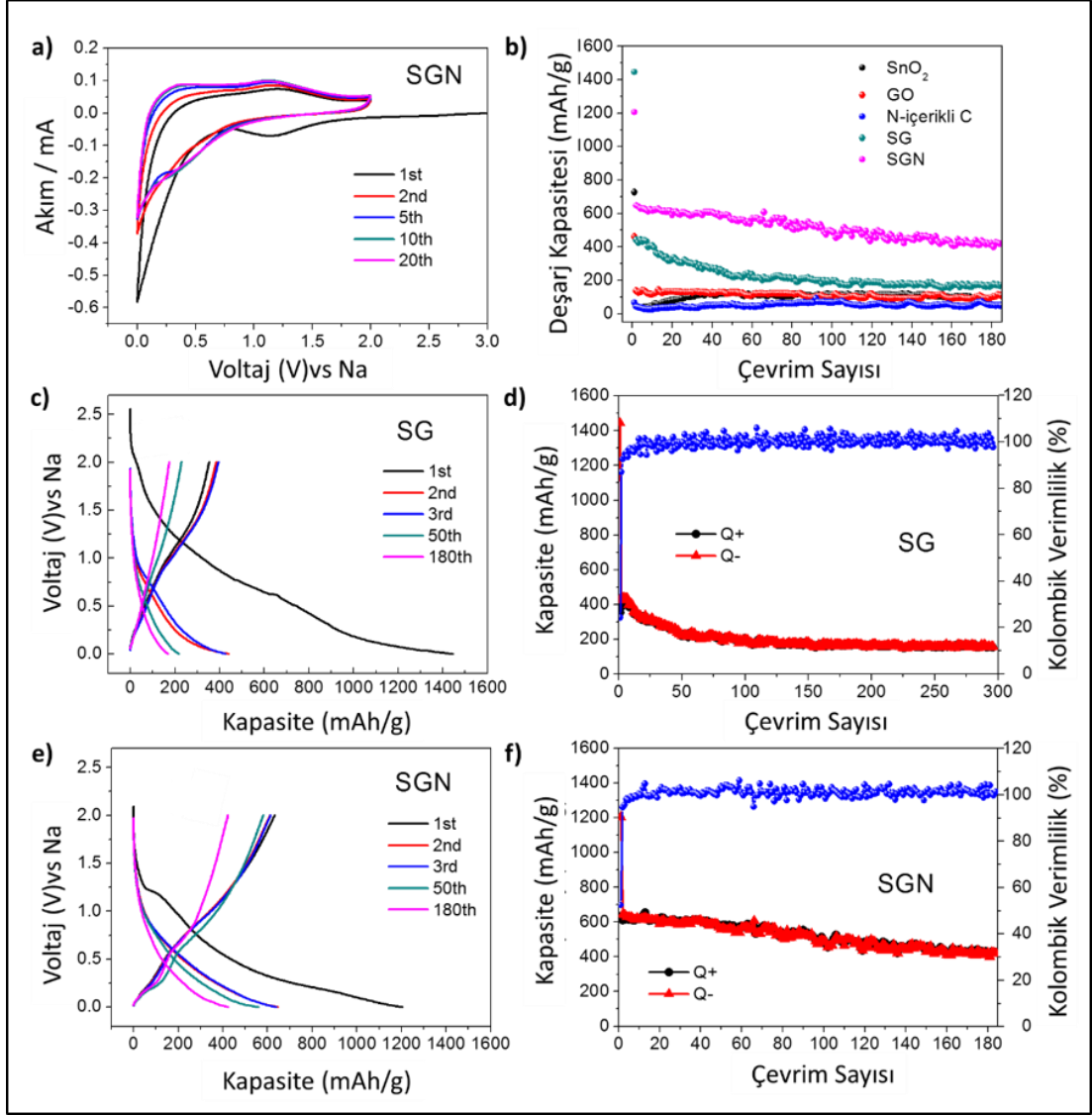
Şekil 7.8: SG ve SGN kompozitinin TGA eğrisi. TGA ölçümü, oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar ve oksijen atmosferinde yapılmıştır.

7.4.2. SnO₂/GO (SG) ve SnO₂/GO/N-ıçerikli Karbon (SGN) Nanokompozitinin Elektrokimyasal Karakterizasyon

Şekil 7.9'da SG ve SGN kompozitlerin elektrokimyasal performans sonuçları yer almaktadır. Şekil 7.9.a, 0,1 mV/s tarama hızında SGN elektrodunun CV eğrisini göstermektedir. İlk katodik taramada, Na⁺ya karşı 1,1 V'daki geri dönüşümsüz oluşum, SnO₂ ve Na⁺ arasındaki geri dönüşümsüz tepkimeyi ve FEC elektrolit katkı maddesinin ayrışmasıyla elektrot yüzeyinde katı elektrolit arayüzeyi (SEI) filminin oluşumunu ifade etmektedir [Xu et al., 2015]. Sonraki çevrimler, benzer CV profillerine sahiptir ve aktif madde ile Na⁺ arasındaki tersinir reaksiyonları gösterir. Şekil 7.9.b, saf SnO₂, GO, kitosandan türemiş N-ıçerikli karbon, SG ve SGN kompozitlerinin 0,005-2,0 V voltaj aralığında ve C/5 hızında (1C, 1 saat içinde teorik kapasiteye ulaşmak için gerekli akım yoğunluğuna tekabül eder, yani 1C = 1378 mAh) test edilen deşarj kapasitelerini göstermektedir. Saf SnO₂'nin başlangıç deşarj kapasitesi 727,5 mAh/g'dır ve sonraki çevrimlerde önemli ölçüde düşme meydana gelmektedir. GO'nun deşarj kapasitesi, ilk çevrimde 460,3 mAh/g iken 200 çevrim sonrası 100 mAh/g'lık bir geri dönüşüm kapasitesi elde edilmiştir. N-ıçerikli karbon ise ilk deşarjda 66 mAh/g ve 400 çevrim sonunda 50 mAh/g ile en düşük Na-iyon

depolama performansını göstermiştir. SG ve SGN elektrotlarının C/5 hızında, galvanostatik şarj/deşarj profilleri ve çevrim performansları Şekil 7.9.c,d,e ve f’de gösterilmektedir. SG kompozit (SGN kompozitine benzer şekilde SnO₂ ağırlık oranı % 58 olarak hazırlanmıştır) ilkdeşarjda 1445 ve ilk şarjda 353 mAh/g kapasite değerleri göstermektedir. Bu da % 24,4’lük çok düşük ilk coulombic verimliliğine karşılık gelmektedir (Şekil 7.9.d). SGN kompozit ise ilkdeşarjda 1204,7 mAh/g ve ilk şarjda 632,3 mAh/g kapasite ile SG kompozitten daha yüksek kapasiteye ve daha yüksek kolombik verimliliğe (% 52,5) sahiptir (Şekil 7.9.f).

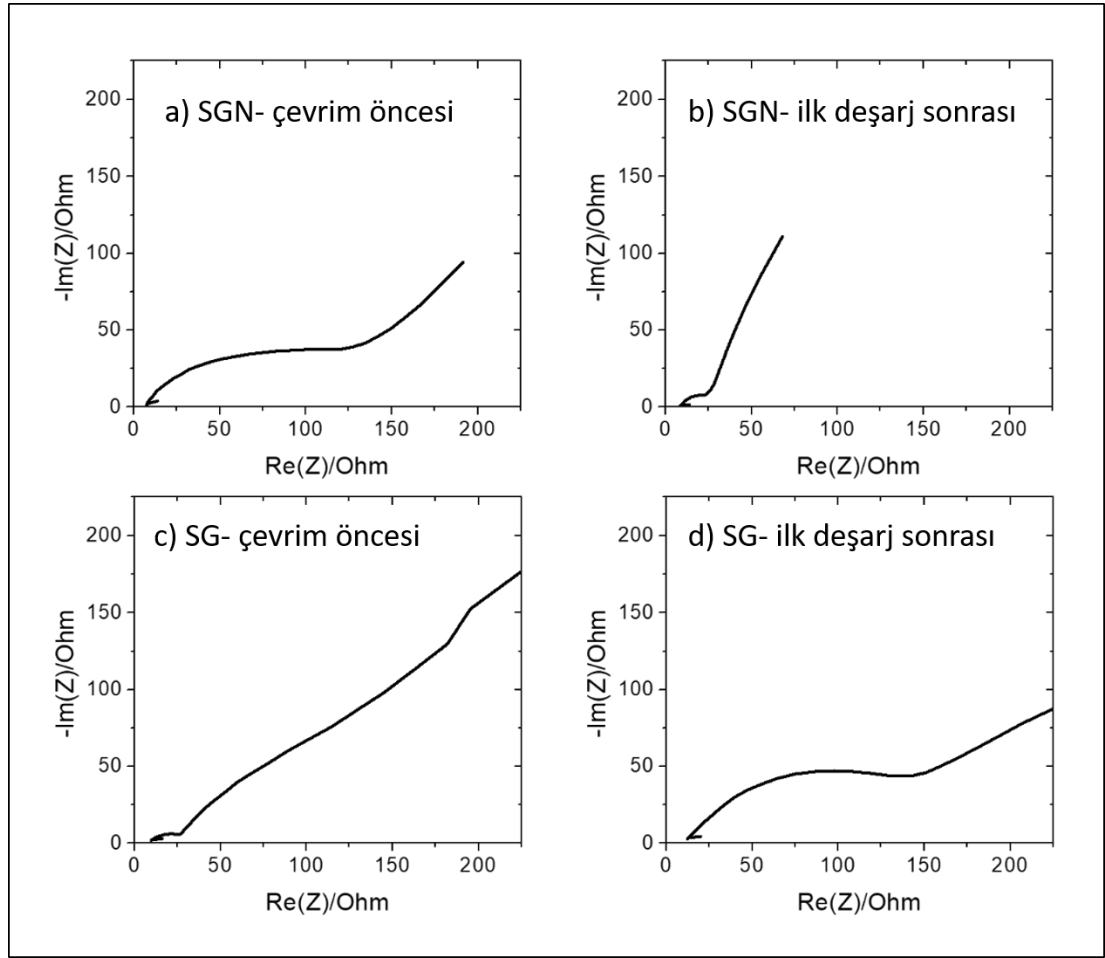
Şekil 7.9.c ve e, SG ve SGN kompozitlerinin galvanostatikdeşarj/şarj profillerini göstermektedir. Hem SG hem de SGN anot materyalinin geri dönüşümsüz kapasitesi, elektrotlar üzerinde katı elektrolit interfaz (SEI) tabakasının oluşumuna bağlanabilir. Birinci çevrime göre, SGN’nin kapasite kaybı (% 47,5) SG’den (% 75,6) daha küçüktür. Bu durum, yapı üzerindeki nitrojen varlığının, geri dönüşümlü şarj/deşarj performansı için faydalı olduğunu ortaya koymaktadır [Xie et al., 2015b].



Şekil 7.9: SG ve SGN kompozitlerin elektrokimyasal performansı. a) SGN elektrotun CV eğrisi, b) saf SnO₂, GO, N-içerikli karbon, SG ve SGN kompozitlerinin deşarj kapasiteleri. SG elektrotun c) galvanostatik deşarj/şarj profilleri ve d) çevrim performansları. SGN elektrotun e) galvanostatik deşarj/şarj profilleri ve f) çevrim performansları (Elektrotlar C/5’de ve 0,005-2 V vs Na⁺/Na voltaj aralığında test edilmiştir).

Şekil 7.10, çevrim öncesi (OCV’de) ve ilk deşarj sonrası SG ve SGN kompozitlerinden elde edilen EIS’yi göstermektedir. Açıkça görüleceği üzere, SG ve SGN bileşiklerinin, ilk deşarj durumundan sonra yarım daire şekilleri değişmiştir ve bu da iç direncin değiştiğinin bir göstergesidir. SG kompozit ile (Şekil 7.10.c ve d) karşılaştırıldığında, ilk deşarjdan sonra azalan SGN elektrot yarım dairesi, SGN’de yük transfer kinetiğinin arttığına ve kararlı bir SEI filminin oluşumuna atfedilebilir. N-içerikli karbon yapısının daha yüksek yük ve elektron iletim verimi sağladığı

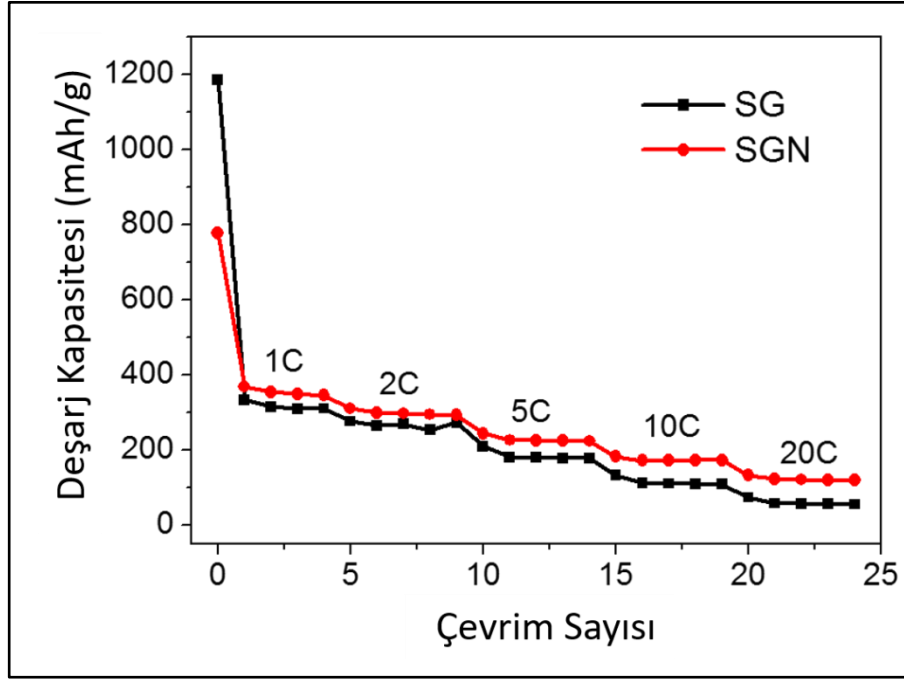
bilinmektedir ve bu da kararlı SEI film oluşumunu mümkün kılmaktadır [Yue et al., 2015; Zhang et al., 2015].



Şekil 7.10: SG ve SGN kompozitlerin elektrokimyasal impedans spektrumu (EIS). a) çevrim öncesi SGN, b) ilk deşarj sonrası SGN, c) çevrim öncesi SG ve d) ilk deşarj sonrası SG.

Benzer sonuçlar, SG ve SGN kompozitlerinin C-hız performanslarında da ortaya çıkmaktadır (Şekil 7.11). SG kompozit ilk çevrimde SGN'den daha yüksek kapasite kaybı göstermiştir. C akım hızı 1C'den 20C'ye çıkarıldığında, SGN kapasiteleri her C hızında daha yüksektir ve yine bu da N-içerikli karbonun varlığından dolayı SGN elektrotunun gelişmiş elektron transfer verimliliğini gösterir [Xie et al., 2015b; Yue et al., 2015]. Şekil 7.11'de görüldüğü gibi ilk deşarjdan sonra, 1C, 2C, 5C, 10C ve 20C akım hızlarında SGN elektrot ile 350, 290, 223, 172 ve 118 mAh/g kapasite değerleri elde edilirken SG elektrot ile 310, 270, 176, 109 ve 54 mAh/g kapasite değerleri elde edilmiştir. 20C'deki SGN kapasitesi, 1C'de kazanılan kapasitenin % 38'ine karşılık gelmektedir. Ancak SG örneğinde bu değer yalnızca % 17'de kalmıştır. Bu da SGN

yapısal bütünlüğünün daha iyi olduğunu ve SG elektrotunun daha iyi çevrim performansı sağladığını göstermektedir. Ek olarak, hem GO hem de N-içerikli karbondan sağlanan yüksek elektronik iletkenlik de SGN'nin iyi hız kapasitesine (rate capability) katkıda bulunabilmektedir. Grafen yüzeyinde var olan fonksiyonel gruplarla sodyum iyonlarının reaksiyonu da, geri dönüşümsüz kapasiteye katkıda bulunur [Wang et al., 2013e].



Şekil 7.11: SG ve SGN kompozitinin hız performansı.

SG ve SGN anotlarının kapasite kaybı, elektrotlar üzerinde katı elektrolit interfaz (SEI) tabakasının oluşumuna bağlıdır. Kolombik verimliliğin yükselmesinden açıkça görülebileceği gibi, yapıda N-içerikli karbonun varlığı, negatif elektrotun geri dönüşümlü kapasitesinde etkili olmuştur. SGN elektrotunun Na depolama kapasitesi, ikinci deşarj çevriminde 646,5 mAh/g'dır ve C/5 hızında 180 çevrim sonunda 423 mAh/g olarak kapasitesinin çoğunu korumuştur. SG elektrotunun ise deşarj kapasitesi 180 çevrim sonunda 170 mAh/g'dır (Şekil 7.9.c ve e). SGN kompozit geri dönüşümsüz ilk çevrimden sonra % 97-100 arasında çok iyi şarj/deşarj çevrim kapasitesine sahiptir.

SG ve SGN elektrotunun elektrokimyasal performansları karşılaştırıldığında, elektrot yapısında azotun varlığı SGN'nin daha yüksek kapasitesi sergilemesine katkıda bulunmuştur. Daha önceki çalışmalardan, grafen yapısına azot eklemenin Li-

iyon depolama performansını arttırdığı bilinmektedir. Çünkü azot ilavesi, grafen üzerinde çok sayıda yüzey kusuru yaratarak, yapıya giren iyon için ilave konum temin etmektedir [Li et al., 2011; Reddy et al., 2010; Wang et al., 2012c; Wang et al., 2013d; Wang et al., 2014a]. Xie ve arkadaşları, SnO₂/NG nano-hibrit yapılarını, azot kaynağı olarak üre kullanarak ve hidrotermal yöntemle hazırlamış ve SnO₂/NG'nin Na depolama performanslarını test etmiştir. Sonuç olarak, grafendeki azot-katkısının elektro-aktif alanları arttırarak kapasiteyi etkili bir şekilde arttırdığı sonucuna varılmıştır [Xie et al., 2015b].

SG ve SGN elektrotlarının kapasitesi, GO ve N-içerikli karbon kapasitesinin katkısını içerir. C/5'de 180 çevrimden sonra GO yaklaşık 100 mAh/g ve N-içerikli karbon yaklaşık 70 mAh/g Na depolama kapasitesi göstermektedir.

Şekil 7.9.d ve f'de verilen SGN ve SG kapasitesi, SnO₂ kütlesine dayandığı için, her iki kompozitin de 180 çevrimden sonraki tüm kapasitesi aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

SGN için 245 mAh/g ($423 \text{ mAh/g} \times \%0,58$) ve SG için 98 mAh/g ($170 \text{ mAh/g} \times \%0,58$)'dir. GO'nun (180 çevrim sonrası yaklaşık 100 mAh/g civarında) ve / veya N-içerikli karbonun (180 çevrim sonrası yaklaşık 70 mAh/g) katkısından sonra, SG kompozitindeki SnO₂'nin Na-depolama kapasitesi $[(170 \times \%58) - (100 \times \%42)] / 0,58 = 97 \text{ mAh/g}$ 'dır. SGN kompozitindeki, SnO₂'nin Na-depolama kapasitesi $[(423 \times \%58) - (70 \times \%42)] / 0,58 = 372 \text{ mAh/g}$ olarak hesaplanabilir.

Bu sonuçlar, hem SG hem de SGN için SnO₂'den gelen katkının teorik değerden hala uzak olduğunu göstermektedir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir; i) birinci çevrimdeki düşük kolombik verimlilik, aktif malzemenin kullanımını düşürür, ii) karbon kaplamanın iletken doğası tam kapasiteyi sağlamak için verimli değildir, iii) SnO₂ nanopartiküllerinin karbon kaplamasının düzgün olmaması ve iv) daha düşük C-hızlarında daha yüksek çevrim performansı elde edilebilen elektrot malzemelerinde uygulanan akım yoğunluğunun nispeten yüksek (yani C/5) olmasıdır.

Sonuç olarak, 5,27 nm boyutlu SnO₂ nanopartikülleri ile SnO₂/GO/N-içerikli karbon (SGN) yapısı hızlı ve etkili mikrodalga sentezi yöntemi ile başarılı bir elde edilmiştir. Öncelikle, SnO₂ nanoparçacıkları, grafen oksit üzerine düzgün bir şekilde tutturulmuş ve SG olarak adlandırılan kompozit elde edilmiş ve daha sonra ise kitosandan elde edilmiş N-içerikli karbon ile SG kompozit kaplanarak SGN kompozit elde edilmiştir. % 58 SnO₂ ağırlık oranına sahip SG ve SGN elektrotlarının Na depolama performansları test edilmiş ve sonuç olarak N-içerikli karbon yapısı içeren

SGN kompozitinde daha yüksek kapasite elde edildiği sonucuna varılmıştır. C/5 hızında ve 180 çevrimden sonra SG anot 170 mAh/g'lık bir geri dönüşümlü kapasite sergilerken, SGN anot 423 mAh/g geri dönüşümlü kapasite sergilemiştir. Elektrot yapısında artı olarak N-içerikli karbonun varlığı (Şekil 7.1), yapıdaki elektro-aktif alanların artmasına dolayısıyla elektron iletkenliğinin artmasına yol açmıştır.

Bu çalışmada mikrodalga sentez yöntemiyle kısa sürelerde sentezlenen SnO₂/GO-N-içerikli C (SGN) kompozitinden C/5 hızında ve 180 çevrim sonunda 423 mAh/g kapasite elde edilmiştir. Elde edilen Na-iyon batarya performansı, uzun sürelerde hidrotermal yönteme gerek duyulmaksızın kompozit üretimine olanak sağlayan mikrodalga yönteminin etkili bir yöntem olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Literatürdeki SnO₂/grafen kompozitleri ile ilgili Na-iyon batarya çalışmaları ile kıyaslandığında, iyi kapasite değerinin elde edildiği görülmektedir.

Tablo 7.1: SnO₂/grafen kompozitleri ile ilgili Na-iyon batarya çalışmaları.

Na-iyon Batarya – SnO ₂ /grafen kompozit							
Elektrot	Aktif madde miktarı (wt. %)	Metot	Tane boyutu	Elektrolit	Çamur	Na ⁺ depolama kapasitesi	Referans
SGN	% 58	MW 180°C – 30 dk.	3,3-5,27 nm	1 M NaClO ₄ tuzu EC:PC (1:1) FEC wt. % 5	80:10:10 wt % AM: süper P:CMC	423 mAh/g - 180 çevrim - C/5 1C = 1378 mA/g	<i>Bu çalışma</i>
SnO ₂ /grafen	% 56	Solvothermal Metot 80°C – 4 saat	2-4 nm	1 M NaClO ₄ tuzu EC:PC (1:1) FEC wt. % 5	80:10:10 wt % AM:asetilen siyahı:PVDF	650 mAh/g - 90 çevrim - 200 mA/g	<i>Chen et al., 2017</i>
SnO ₂ NRs/G	% 30	HT 200°C – 24 saat	6 nm	1 M NaClO ₄ tuzu EC:DEC (1:1)	80:10:10 wt % AM:karbon siyahı:PVDF	200 mAh/g - 100 çevrim - 20 mA/g	<i>Zhu and Deng, 2016</i>
SnO ₂ /grafen	% 80	MW poliyol indirgenme	~ 5 nm	1 M NaClO ₄ tuzu PC	90:10 wt % AM:PVDf	220 mAh/g - 100 çevrim - 100 mA/g	<i>Lai et al., 2016</i>
SnO ₂ /N-dop grafen	% 47	HT 180°C – 24 saat	4,7 nm	1 M NaClO ₄ tuzu EC:PC (1:1) FEC vol % 5	80:20 wt % AM:PVDf	283 mAh/g - 100 çevrim - 20 mA/g	<i>Xie et al., 2015c</i>
SnO ₂ /grafen aerojel	% 38,5	HT 180°C – 24 saat		1 M NaClO ₄ tuzu EC:PC (1:1) FEC vol % 5	70:20:10 wt % AM:karbon siyahı:PVDf	322 mAh/g - 100 çevrim - 20 mA/g	<i>Xie et al., 2015a</i>
SnO ₂ /3DG	% 71,5	HT 120°C – 12 saat	3-4 nm	1 M NaClO ₄ tuzu TEGDME FEC wt. % 5	80:10:10 wt % AM:karbon siyahı:PVDf	432 mAh/g - 200 çevrim - 100 mA/g	<i>Pei et al., 2015</i>
SnO ₂ /rGO	% 75,5	HT 220°C – 48 saat	< 10 nm	1 M NaPF ₆ tuzu EC:DEC (1:1) FEC wt. % 5	75:15:10 wt % AM:asetilen siyahı:PAA	369 mAh/g - 100 çevrim - 100 mA/g	<i>Zhang et al., 2015</i>
SnO ₂ /grafen aerojel	% 70	HT 180°C – 12 saat	5 nm	1 M NaClO ₄ tuzu EC:DEC (1:1)	80:10:10 wt % AM:karbon siyahı:PVDf	221 mAh/g - 200 çevrim - 200 mA/g	<i>Li et al., 2015b</i>
SnO ₂ /RGO	% 76,4	HT 120°C – 6 saat	5 nm	1 M NaClO ₄ tuzu EC:PC (1:1) FEC wt. % 5	80:10:10 wt % AM:süper P:CMC + PAA	330 mAh/g - 150 çevrim - 100 mA/g	<i>Wang et al., 2014c</i>
SnO ₂ /grafen	% 70	Islak-mekanokimyasal 500 rpm – 3 saat	3 nm	1 M NaClO ₄ tuzu EC:PC (1:1)	80:10:10 wt % AM:karbon siyahı:PVDf	270 mAh/g - 100 çevrim - 100 mA/g	<i>Li et al., 2014c</i>
SnO ₂ /grafen	% 60	HT 200°C – 12 saat	~ 60 nm	1 M NaClO ₄ tuzu EC:PC (1:1)	80:10:10 wt % AM:asetilen siyahı:PVDf	700 mAh/g - 100 çevrim - 20 mA/g	<i>Su et al., 2013b</i>
MW : MicroWave (Mikrodalga) AM: Aktif malzeme							
HT: Hidrotermal							

8. GENEL SONUÇLAR

Bu tezin amacı, kalay temelli, düşük maliyetli ve yüksek kapasiteli anot yapılarının sodyum iyon pillerde kullanım potansiyelerinin araştırılmasıdır. Bu amaca ulaşmak için, kompozit anotları sentezlenmiş ve yöntem olarak ise düşük maliyetli ve ölçeklenebilir mekanik öğütme yöntemi, hızlı ve etkili bir sentez yöntemi olan mikrodalga sistemi ve oldukça farklı bir yöntem olarak bakteriyel selüloz ile nanopartikülün kaplanması yöntemi kullanılmıştır.

Bölüm 4’de üretimi kompleks işlem gerektirmeyen, ölçeklenebilir ve ucuz bir yöntem olan bilyalı değirmen (ball-milling) metodu ile mikron boyutunda (-325 mesh) ticari Sn kullanarak, Sn/C kompozitleri üretilmiştir. Herhangi bir ısıtma işlemi ya da karmaşık üretim tekniklerine gerek duyulmaksızın üretilen Sn/C kompozitine karbon çeşidinin, mekanik karıştırma süresinin ve bağlayıcı türünün etkisi ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır. Bu kapsamda, en iyi performans Csp (süper P) karbon ile Sn’nin 10 saat süre ile bilyalı değirmende karıştırılması sonucu elde edilen Sn/C kompozitinin karboksil metil selüloz (CMC) bağlayıcı ile hazırlanan elektrotundan elde edilmiştir. İlk deşarj aşamasında (indirgenmede) 649 mAh/g olan kapasite, ikinci çevrimde yaklaşık 350 mAh/g kapasite değerine düşmesine rağmen 100 çevrim sonunda 310 mAh/g ve 200 çevrim sonunda 285 mAh/g kapasite ile oldukça istikrarlı bir kapasite performansı sergilemektedir. Ayrıca farklı C-hızlarında test edilen elektrotun farklı hızlardaki şarj/deşarj kabiliyetinin iyi olduğu ve yapı bütünlüğünün uzun çevrimler sonunda korunduğu gözlemlenmiştir.

Bölüm 5’de kalay-antimon alaşımı (SnSb) ve SnSb/C kompozitleri, bilyalı değirmen yöntemi ile hazırlanmıştır. Tek fazlı SnSb alaşımı elde edildikten sonra, SnSb/C kompozitinin çevrim performanslarına üretim süresinin rolünü araştırmak için, karbonlu kompozit, farklı bilyalı değirmen süreleri (1 saat, 5 saat ve 10 saat) kullanılarak üretilmiştir. Ayrıca, CMC ve Na-aljinat olmak üzere farklı bağlayıcıların kullanıldığı anot malzemelerinde, çevrim sırasında farklı kapasite tutmasına sebep olan bağlayıcının etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda, en iyi performans Csp karbon ile SnSb ikili alaşımının 10 saat süre ile bilyalı değirmende karıştırılması sonucu elde edilen SnSb/C kompozitinin aljinat bağlayıcı ile hazırlanan elektrotundan elde edilmiştir. İlk deşarj kapasitesi 595,69 mAh/g ve ilk şarj kapasitesi 414,92 mAh/g olan

kompozitin kolombik verimi % 69'dur. 100 çevrim sonunda ise 427,9 mAh/g deşarj ve 430,3 mAh/g şarj kapasitesi ile oldukça stabil kapasite değeri göstermiştir.

Bölüm 6'da üretimi nispeten kolay, özgün, düşük maliyetli ve çevreye duyarlı bir metot kullanarak SnO₂ nanopartiküllerinin etrafı fiber yapıda selüloz ile kaplanmış ve üç boyutlu gözenekli elektrot yapıları oluşturulmuştur. İç içe geçmiş fiber şeklindeki karbon yapısı ile kısa difüzyon mesafesi boyunca hızlı elektronik/iyonik taşınmayı kolaylaştırarak ve batarya çevrim süresince aktif maddenin büyük hacim değişikliklerini hafifleterek gelişmiş sodyum depolama kinetiği elde edilmiştir. Sonuç olarak ise bakteri besisi ortamında üretilen SnO₂/PBS kompozitinden C/10'da (137,8 mA/g) ve 50 çevrim sonunda 350 mAh/g kapasite değeri elde edilmiştir.

Bölüm 7'de mikrodalga destekli hidrotermal karbonizasyon (microwave-assisted hydrothermal carbonization) yöntemi ile üretilen kalay oksit - indirgenmiş grafen oksit - azot içerikli karbon (SnO₂/G/N-içerikli karbon) hibrit kompozitinin malzeme karakterizasyonu ve anot olarak Na-iyon bataryalardaki elektrokimyasal karakterizasyonu rapor edilmiştir. SnO₂/GO-N-içerikli C (SGN) kompozitinden C/5 hızında ve 100 çevrimde 490 ve 180 çevrim sonunda 423 mAh/g kapasite elde edilmiştir.

Genel sonuç olarak, elde edilen tüm kompozitlerin elektrokimyasal Na-iyon batarya performansları karşılaştırmalı olarak Tablo 8.1'de verilmiştir. Sn-esaslı anot elektrotların aktif madde miktarına bağlı olarak, tüm kütesine dayalı deşarj ve şarj kapasiteleri hesaplandığında, en iyi sonucun SnSb/C kompozitinden elde edildiği gözlemlenmiştir.

Na-iyon bataryaların prototipinin yapılmaya çalışıldığı günümüzde (Fransız bilim adamları (CNRS) Kasım 2015'de lityum iyon pillerin yerini alabilecek potansiyel bir sodyum-iyon pil prototipi hazırlamıştır), anot elektrot olarak kullanılması planlanan sert karbonlara alternatif olması düşünülen kalay temelli kompozitlerin kullanım potansiyeli bu tez kapsamında detaylı olarak çalışılmış ve literatüre de bu kapsamda faydalı bilgiler kazandırılmıştır.

Tablo 8.1: Üretilen Sn-esaslı elektrotların elektrokimyasal Na-iyon batarya performansları.

Bölüm	Elektrot	Elektrolit	Akım Hızı	Aktif madde miktarı	Çevrim sayısı	Kapasite (mAh/g _{aktif madde}) Deşarj - Şarj	Kapasite (mAh/g _{elektrot}) Deşarj - Şarj
Bölüm 4	Sn/C	1M NaClO ₄ – PC FEC (%5 wt.)	C/5	% 70,4	1 100	649 - 353 310 - 338	457 - 248 218 - 238
Bölüm 5	SnSb/C	1M NaClO ₄ – PC FEC (%5 wt.)	C/5	% 70,4	1 100	596 - 415 428 - 430	419 - 292 301- 302
Bölüm 6	SnO ₂ /PBS	1M NaClO ₄ – EC:PC	C/10	% 40	1 50	1118 - 441 350 - 370	447 - 176 140 - 148
Bölüm 7	SnO ₂ /GO/N- içerikli C	1M NaClO ₄ – PC FEC (%5 wt.)	C/5	% 58	1 100	1205 - 632 490 - 495	699 - 367 284 - 287

KAYNAKLAR

- Abel P. R., Lin Y.-M., de Souza T., Chou C.-Y., Gupta A., Goodenough J. B., Hwang G. S., Heller A., Mullins C. B., (2013), "Nanocolumnar germanium thin films as a high-rate sodium-ion battery anode material", *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (37), 18885-18890.
- Alcántara R., Jaraba M., Lavela P., Tirado J., (2002), "NiCo₂O₄ spinel: First report on a transition metal oxide for the negative electrode of sodium-ion batteries", *Chemistry of Materials*, 14 (7), 2847-2848.
- Alcantara R., Lavela P., Ortiz G. F., Tirado J. L., (2005), "Carbon microspheres obtained from resorcinol-formaldehyde as high-capacity electrodes for sodium-ion batteries", *Electrochemical and Solid State Letters*, 8 (4), A222-A225.
- Armand M., Tarascon J. M., (2008), "Building better batteries", *Nature*, 451 (7179), 652-657.
- Aurbach D., Gamolsky K., Markovsky B., Gofer Y., Schmidt M., Heider U., (2002), "On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 47 (9), 1423-1439.
- Baggetto L., Hah H.-Y., Jumas J.-C., Johnson C. E., Johnson J. A., Keum J. K., Bridges C. A., Veith G. M., (2014), "The reaction mechanism of SnSb and Sb thin film anodes for Na-ion batteries studied by X-ray diffraction, ¹¹⁹Sn and ¹²¹Sb Mössbauer spectroscopies", *Journal of Power Sources*, 267 329-336.
- Balandin A. A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C. N., (2008), "Superior thermal conductivity of single-layer graphene", *Nano letters*, 8 (3), 902-907.
- Barud H. S., Barrios C., Regiani T., Marques R. F., Verelst M., Dexpert-Ghys J., Messaddeq Y., Ribeiro S. J., (2008), "Self-supported silver nanoparticles containing bacterial cellulose membranes", *Materials Science and Engineering: C*, 28 (4), 515-518.
- Barud H. S., Regiani T., Marques R. F., Lustri W. R., Messaddeq Y., Ribeiro S. J., (2011), "Antimicrobial bacterial cellulose-silver nanoparticles composite membranes", *Journal of Nanomaterials*, 2011 10.
- Beamson G., Briggs D., (1992), "High resolution XPS of organic polymers", Wiley.
- Birrozzi A., Raccichini R., Nobili F., Marinaro M., Tossici R., Marassi R., (2014), "High-stability graphene nano sheets/SnO₂ composite anode for lithium ion batteries", *Electrochimica Acta*, 137 228-234.
- Bresser D., Mueller F., Buchholz D., Paillard E., Passerini S., (2014), "Embedding tin nanoparticles in micron-sized disordered carbon for lithium-and sodium-ion anodes", *Electrochimica Acta*, 128 163-171.

Bridel J.-S., Azais T., Morcrette M., Tarascon J.-M., Larcher D., (2009), “Key parameters governing the reversibility of Si/carbon/CMC electrodes for Li-ion batteries”, *Chemistry of materials*, 22 (3), 1229-1241.

Brodie B. C., (1859), “On the atomic weight of graphite”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149 249-259.

Bruce P. G., Scrosati B., Tarascon J. M., (2008), “Nanomaterials for rechargeable lithium batteries”, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (16), 2930-2946.

Casanovas J., Ricart J. M., Rubio J., Illas F., Jiménez-Mateos J. M., (1996), “Origin of the large N 1s binding energy in X-ray photoelectron spectra of calcined carbonaceous materials”, *Journal of the American Chemical Society*, 118 (34), 8071-8076.

Chen C., Fu K., Lu Y., Zhu J., Xue L., Hu Y., Zhang X., (2015), “Use of a tin antimony alloy-filled porous carbon nanofiber composite as an anode in sodium-ion batteries”, *RSC Adv.*, 5 (39), 30793-30800.

Chen T., Pan L., Liu X., Yu K., Sun Z., (2012), “One-step synthesis of SnO₂ reduced graphene oxide carbon nanotube composites via microwave assistance for lithium ion batteries”, *RSC Advances*, 2 (31), 11719-11724.

Chen W., Deng D., (2015), “Carbonized common filter paper decorated with Sn@C nanospheres as additive-free electrodes for sodium-ion batteries”, *Carbon*, 87 70-77.

Cheng F., Liang J., Tao Z., Chen J., (2011), “Functional materials for rechargeable batteries”, *Advanced Materials*, 23 (15), 1695-1715.

Chevrier V., Ceder G., (2011), “Challenges for Na-ion negative electrodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (9), A1011-A1014.

Chou S.-L., Gao X.-W., Wang J.-Z., Wexler D., Wang Z.-X., Chen L.-Q., Liu H.-K., (2011a), “Tin/polypyrrole composite anode using sodium carboxymethyl cellulose binder for lithium-ion batteries”, *Dalton Transactions*, 40 (48), 12801-12807.

Chou S.-L., Wang J.-Z., Liu H.-K., Dou S.-X., (2011b), “Rapid synthesis of Li₄Ti₅O₁₂ microspheres as anode materials and its binder effect for lithium-ion battery”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (32), 16220-16227.

Chou S.-L., Wang J.-Z., Zhong C., Rahman M., Liu H.-K., Dou S.-X., (2009), “A facile route to carbon-coated SnO₂ nanoparticles combined with a new binder for enhanced cyclability of Li-ion rechargeable batteries”, *Electrochimica Acta*, 54 (28), 7519-7524.

Chung S.-Y., Bloking J. T., Chiang Y.-M., (2002), “Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes”, *Nature materials*, 1 (2), 123-128.

Cui J., Xu Z.-L., Yao S., Huang J., Huang J.-Q., Abouali S., Garakani M. A., Ning X., Kim J.-K., (2016), “Enhanced conversion reaction kinetics in low crystallinity SnO₂/CNT anodes for Na-ion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (28), 10964-10973.

Czaja W. K., Young D. J., Kawecki M., Brown R. M., (2007), "The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications", *Biomacromolecules*, 8 (1), 1-12.

Dahbi M., Nakano T., Yabuuchi N., Ishikawa T., Kubota K., Fukunishi M., Shibahara S., Son J.-Y., Cui Y.-T., Oji H., (2014a), "Sodium carboxymethyl cellulose as a potential binder for hard-carbon negative electrodes in sodium-ion batteries", *Electrochemistry Communications*, 44 66-69.

Dahbi M., Yabuuchi N., Kubota K., Tokiwa K., Komaba S., (2014b), "Negative electrodes for Na-ion batteries", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (29), 15007-15028.

Dai K., Zhao H., Wang Z., Song X., Battaglia V., Liu G., (2014), "Toward high specific capacity and high cycling stability of pure tin nanoparticles with conductive polymer binder for sodium ion batteries", *Journal of Power Sources*, 263 276-279.

Darwiche A., Marino C., Sougrati M. T., Fraisse B., Stievano L., Monconduit L., (2012), "Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: an unexpected electrochemical mechanism", *Journal of the American Chemical Society*, 134 (51), 20805-20811.

Darwiche A., Sougrati M. T., Fraisse B., Stievano L., Monconduit L., (2013), "Facile synthesis and long cycle life of SnSb as negative electrode material for Na-ion batteries", *Electrochemistry Communications*, 32 18-21.

Datta M. K., Epur R., Saha P., Kadakia K., Park S. K., Kumta P. N., (2013), "Tin and graphite based nanocomposites: Potential anode for sodium ion batteries", *Journal of Power Sources*, 225 316-322.

Dell R. M., Rand D. A. J., (2001), "Energy storage - a key technology for global energy sustainability", *Journal of Power Sources*, 100 (1-2), 2-17.

Delmas C., Fouassier C., Hagemuller P., (1980), "Structural classification and properties of the layered oxides", *Physica B+ C*, 99 (1-4), 81-85.

Demir-Cakan R., Hu Y.-S., Antonietti M., Maier J., Titirici M.-M., (2008), "Facile one-pot synthesis of mesoporous SnO₂ microspheres via nanoparticles assembly and lithium storage properties", *Chemistry of materials*, 20 (4), 1227-1229.

Dunn B., Kamath H., Tarascon J. M., (2011), "Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices", *Science*, 334 (6058), 928-935.

Ellis B. L., Nazar L. F., (2012), "Sodium and sodium-ion energy storage batteries", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16 (4), 168-177.

Ellis L. D., Hatchard T. D., Obrovac M. N., (2012), "Reversible insertion of sodium in tin", *Journal of the Electrochemical Society*, 159 (11), A1801-A1805.

Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D., (2011), "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review", *Energy & Environmental Science*, 4 (9), 3243-3262.

Fan S., Sun T., Rui X., Yan Q., Hng H. H., (2012), “Cooperative enhancement of capacities in nanostructured SnSb/carbon nanotube network nanocomposite as anode for lithium ion batteries”, *Journal of Power Sources*, 201 288-293.

Goodenough J. B., (2014), “Electrochemical energy storage in a sustainable modern society”, *Energy & Environmental Science*, 7 (1), 14-18.

Goodenough J. B., Kim Y., (2010), “Challenges for Rechargeable Li Batteries”, *Chemistry of Materials*, 22 (3), 587-603.

Gu M., Kushima A., Shao Y., Zhang J.-G., Liu J., Browning N. D., Li J., Wang C., (2013), “Probing the failure mechanism of SnO₂ nanowires for sodium-ion batteries”, *Nano letters*, 13 (11), 5203-5211.

Guo B., Liu Q., Chen E., Zhu H., Fang L., Gong J. R., (2010), “Controllable N-doping of graphene”, *Nano letters*, 10 (12), 4975-4980.

Guo J., Catchmark J. M., (2012), “Surface area and porosity of acid hydrolyzed cellulose nanowhiskers and cellulose produced by *Gluconacetobacter xylinus*”, *Carbohydrate Polymers*, 87 (2), 1026-1037.

Guo J. Z., Wu X. L., Wan F., Wang J., Zhang X. H., Wang R. S., (2015), “A Superior Na₃V₂(PO₄)₃-Based Nanocomposite Enhanced by Both N-Doped Coating Carbon and Graphene as the Cathode for Sodium-Ion Batteries”, *Chemistry-A European Journal*, 21 (48), 17371-17378.

Gurunathan P., Ette P. M., Ramesha K., (2014), “Synthesis of hierarchically porous SnO₂ microspheres and performance evaluation as Li-Ion battery anode by using different binders”, *ACS applied materials & interfaces*, 6 (19), 16556-16564.

Harry K. J., Hallinan D. T., Parkinson D. Y., MacDowell A. A., Balsara N. P., (2014), “Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithium metal electrodes”, *Nature materials*, 13 (1), 69.

He M., Walter M., Kravchyk K. V., Erni R., Widmer R., Kovalenko M. V., (2015a), “Monodisperse SnSb nanocrystals for Li-ion and Na-ion battery anodes: synergy and dissonance between Sn and Sb”, *Nanoscale*, 7 (2), 455-459.

He M., Walter M., Kravchyk K. V., Erni R., Widmer R., Kovalenko M. V., (2015b), “Monodisperse SnSb nanocrystals for Li-ion and Na-ion battery anodes: synergy and dissonance between Sn and Sb”, *Nanoscale*, 7 (2), 455-459.

Hong X., Jin J., Wen Z., Zhang S., Wang Q., Shen C., Rui K., (2016), “On the dispersion of lithium-sulfur battery cathode materials effected by electrostatic and stereo-chemical factors of binders”, *Journal of Power Sources*, 324 455-461.

Hu L., Liu N., Eskilsson M., Zheng G., McDonough J., Wågberg L., Cui Y., (2013), “Silicon-conductive nanopaper for Li-ion batteries”, *Nano Energy*, 2 (1), 138-145.

Huang Z., Hou H., Zou G., Chen J., Zhang Y., Liao H., Li S., Ji X., (2016), “3D Porous Carbon Encapsulated SnO₂ Nanocomposite for Ultrastable Sodium Ion Batteries”, *Electrochimica Acta*, 214 156-164.

Huidobro A., Pastor A. C., Rodriguez-Reinoso F., (2001), "Preparation of activated carbon cloth from viscous rayon - Part IV. Chemical activation", *Carbon*, 39 (3), 389-398.

Hummers Jr W. S., Offeman R. E., (1958), "Preparation of graphitic oxide", *Journal of the American Chemical Society*, 80 (6), 1339-1339.

Hwang C., Joo S., Kang N.-R., Lee U., Kim T.-H., Jeon Y., Kim J., Kim Y.-J., Kim J.-Y., Kwak S.-K., (2015), "Breathing silicon anodes for durable high-power operations", *Scientific reports*, 5 srep14433.

Islam M. S., Nazar L. F., (2011), "Advanced materials for lithium batteries", *Journal of Materials Chemistry*, 21 (27), 9810-9810.

Jeong Y. K., Kwon T.-w., Lee I., Kim T.-S., Coskun A., Choi J. W., (2014), "Hyperbranched β -cyclodextrin polymer as an effective multidimensional binder for silicon anodes in lithium rechargeable batteries", *Nano letters*, 14 (2), 864-870.

Ji L., Gu M., Shao Y., Li X., Engelhard M. H., Arey B. W., Wang W., Nie Z., Xiao J., Wang C., Zhang J. G., Liu J., (2014), "Controlling SEI formation on SnSb-porous carbon nanofibers for improved Na ion storage", *Adv Mater*, 26 (18), 2901-2908.

Ji L., Zhou W., Chabot V., Yu A., Xiao X., (2015a), "Reduced Graphene Oxide/Tin-Antimony Nanocomposites as Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries", *ACS Appl Mater Interfaces*, 7 (44), 24895-24901.

Ji L., Zhou W., Chabot V., Yu A., Xiao X., (2015b), "Reduced Graphene Oxide/Tin-Antimony Nanocomposites as Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries", *ACS applied materials & interfaces*, 7 (44), 24895-24901.

Jiao Y., Zheng Y., Jaroniec M., Qiao S. Z., (2014), "Origin of the electrocatalytic oxygen reduction activity of graphene-based catalysts: a roadmap to achieve the best performance", *Journal of the American Chemical Society*, 136 (11), 4394-4403.

Jin J., Fu X., Liu Q., Liu Y., Wei Z., Niu K., Zhang J., (2013), "Identifying the active site in nitrogen-doped graphene for the $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ redox reaction", *ACS nano*, 7 (6), 4764-4773.

Jonas R., Farah L. F., (1998), "Production and application of microbial cellulose", *Polymer Degradation and Stability*, 59 (1-3), 101-106.

Kim I. T., Kim S.-O., Manthiram A., (2014a), "Effect of TiC addition on SnSb-C composite anodes for sodium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 269 848-854.

Kim J.-C., Kim D.-W., (2014), "Synthesis of multiphase SnSb nanoparticles-on-SnO₂/Sn/C nanofibers for use in Li and Na ion battery electrodes", *Electrochemistry Communications*, 46 124-127.

Kim S.-O., Manthiram A., (2016), "The facile synthesis and enhanced sodium-storage performance of a chemically bonded CuP 2/C hybrid anode", *Chemical Communications*, 52 (23), 4337-4340.

Kim S. W., Seo D. H., Ma X., Ceder G., Kang K., (2012a), “Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries”, *Advanced Energy Materials*, 2 (7), 710-721.

Kim S. W., Seo D. H., Ma X. H., Ceder G., Kang K., (2012b), “Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries”, *Advanced Energy Materials*, 2 (7), 710-721.

Kim Y., Ha K. H., Oh S. M., Lee K. T., (2014b), “High-Capacity Anode Materials for Sodium-Ion Batteries”, *Chemistry–A European Journal*, 20 (38), 11980-11992.

Kim Y., Kim Y., Park Y., Jo Y. N., Kim Y.-J., Choi N.-S., Lee K. T., (2015), “SnSe alloy as a promising anode material for Na-ion batteries”, *Chemical Communications*, 51 (1), 50-53.

Klijanienko A., Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., (2008), “Development of mesoporosity during phosphoric acid activation of wood in steam atmosphere”, *Bioresource technology*, 99 (15), 7208-7214.

Komaba S., Ishikawa T., Yabuuchi N., Murata W., Ito A., Ohsawa Y., (2011a), “Fluorinated ethylene carbonate as electrolyte additive for rechargeable Na batteries”, *ACS applied materials & interfaces*, 3 (11), 4165-4168.

Komaba S., Matsuura Y., Ishikawa T., Yabuuchi N., Murata W., Kuze S., (2012), “Redox reaction of Sn-polyacrylate electrodes in aprotic Na cell”, *Electrochemistry Communications*, 21 65-68.

Komaba S., Murata W., Ishikawa T., Yabuuchi N., Ozeki T., Nakayama T., Ogata A., Gotoh K., Fujiwara K., (2011b), “Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-Ion batteries”, *Advanced Functional Materials*, 21 (20), 3859-3867.

Kovalenko I., Zdyrko B., Magasinski A., Hertzberg B., Milicev Z., Burtovyy R., Luzinov I., Yushin G., (2011), “A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries”, *Science*, 334 (6052), 75-79.

Kumar P. R., Jung Y. H., Bharathi K. K., Lim C. H., Kim D. K., (2014a), “High capacity and low cost spinel Fe_3O_4 for the Na-ion battery negative electrode materials”, *Electrochimica Acta*, 146 503-510.

Kumar P. R., Jung Y. H., Kim D. K., (2015), “High performance of MoS_2 microflowers with a water-based binder as an anode for Na-ion batteries”, *RSC Advances*, 5 (97), 79845-79851.

Kumar P. R., Kollu P., Santhosh C., Rao K. E. V., Kim D. K., Grace A. N., (2014b), “Enhanced properties of porous CoFe_2O_4 -reduced graphene oxide composites with alginate binders for Li-ion battery applications”, *New Journal of Chemistry*, 38 (8), 3654-3661.

Kundu D., Talaie E., Duffort V., Nazar L. F., (2015), "The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage", *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (11), 3431-3448.

Lai H., Feng B., Jiang Y., Shi N., Liang C., Chang S., Guo S., Cui B., Cao H., (2016), "Fabrication of graphene supported SnO₂ nanoparticles and their sodium storage properties", *Materials Letters*, 166 292-295.

Lee C., Wei X., Kysar J. W., Hone J., (2008), "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", *science*, 321 (5887), 385-388.

Lee J.-H., Paik U., Hackley V. A., Choi Y.-M., (2005), "Effect of carboxymethyl cellulose on aqueous processing of natural graphite negative electrodes and their electrochemical performance for lithium batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (9), A1763-A1769.

Lee K.-Y., Qian H., Tay F. H., Blaker J. J., Kazarian S. G., Bismarck A., (2013), "Bacterial cellulose as source for activated nanosized carbon for electric double layer capacitors", *Journal of Materials Science*, 48 (1), 367-376.

Leijonmarck S., Cornell A., Lindbergh G., Wågberg L., (2013), "Single-paper flexible Li-ion battery cells through a paper-making process based on nano-fibrillated cellulose", *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (15), 4671-4677.

Li J., Dahn H., Krause L., Le D.-B., Dahn J., (2008), "Impact of Binder Choice on the Performance of α -Fe₂O₃ as a Negative Electrode", *Journal of the Electrochemical Society*, 155 (11), A812-A816.

Li J., Zhao Y., Wang N., Ding Y., Guan L., (2012), "Enhanced performance of a MnO₂-graphene sheet cathode for lithium ion batteries using sodium alginate as a binder", *Journal of Materials Chemistry*, 22 (26), 13002-13004.

Li L., Seng K. H., Li D., Xia Y., Liu H. K., Guo Z., (2014a), "SnSb@carbon nanocable anchored on graphene sheets for sodium ion batteries", *Nano Research*, 7 (10), 1466-1476.

Li L., Seng K. H., Li D., Xia Y., Liu H. K., Guo Z., (2014b), "SnSb@ carbon nanocable anchored on graphene sheets for sodium ion batteries", *Nano Research*, 7 (10), 1466-1476.

Li X., Geng D., Zhang Y., Meng X., Li R., Sun X., (2011), "Superior cycle stability of nitrogen-doped graphene nanosheets as anodes for lithium ion batteries", *Electrochemistry Communications*, 13 (8), 822-825.

Li X., Han C., Chen X., Shi C., (2010), "Preparation and performance of straw based activated carbon for supercapacitor in non-aqueous electrolytes", *Microporous and Mesoporous Materials*, 131 (1), 303-309.

Li Z., Ding J., Mitlin D., (2015a), "Tin and tin compounds for sodium ion battery anodes: phase transformations and performance", *Accounts of chemical research*, 48 (6), 1657-1665.

- Li Z., Ding J., Wang H., Cui K., Stephenson T., Karpuzov D., Mitlin D., (2015b), “High rate SnO₂-Graphene Dual Aerogel anodes and their kinetics of lithiation and sodiation”, *Nano Energy*, 15 369-378.
- Lian P., Wang J., Cai D., Ding L., Jia Q., Wang H., (2014), “Porous SnO₂@C/graphene nanocomposite with 3D carbon conductive network as a superior anode material for lithium-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, 116 103-110.
- Lian P., Zhu X., Liang S., Li Z., Yang W., Wang H., (2011), “High reversible capacity of SnO₂/graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, 56 (12), 4532-4539.
- Liang J., Liu Y., Guo L., Li L., (2013), “Facile one-step synthesis of a 3D macroscopic SnO₂-graphene aerogel and its application as a superior anode material for Li-ion batteries”, *RSC Advances*, 3 (29), 11489-11492.
- Lin Y.-M., Abel P. R., Gupta A., Goodenough J. B., Heller A., Mullins C. B., (2013), “Sn-Cu nanocomposite anodes for rechargeable sodium-ion batteries”, *ACS applied materials & interfaces*, 5 (17), 8273-8277.
- Liu D.-H., Lü H.-Y., Wu X.-L., Hou B.-H., Wan F., Bao S.-D., Yan Q., Xie H.-M., Wang R.-S., (2015a), “Constructing the optimal conductive network in MnO₂-based nanohybrids as high-rate and long-life anode materials for lithium-ion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (39), 19738-19746.
- Liu J., Wen Y., van Aken P. A., Maier J., Yu Y., (2014), “Facile synthesis of highly porous Ni-Sn intermetallic microcages with excellent electrochemical performance for lithium and sodium storage”, *Nano letters*, 14 (11), 6387-6392.
- Liu L., An M., Yang P., Zhang J., (2015b), “Superior cycle performance and high reversible capacity of SnO₂/graphene composite as an anode material for lithium-ion batteries”, *Scientific reports*, 5.
- Liu Y., Xu Y., Zhu Y., Culver J. N., Lundgren C. A., Xu K., Wang C., (2013), “Tin-coated viral nanoforests as sodium-ion battery anodes”, *Acs Nano*, 7 (4), 3627-3634.
- Liu Y., Zhang N., Jiao L., Chen J., (2015c), “Tin Nanodots Encapsulated in Porous Nitrogen-Doped Carbon Nanofibers as a Free-Standing Anode for Advanced Sodium-Ion Batteries”, *Advanced Materials*, 27 (42), 6702-6707.
- Liu Y., Zhang N., Jiao L., Tao Z., Chen J., (2015d), “Ultrasmall Sn Nanoparticles Embedded in Carbon as High-Performance Anode for Sodium-Ion Batteries”, *Advanced Functional Materials*, 25 (2), 214-220.
- Lu H., Li N., Zheng M., Qiu L., Zhang S., Zheng J., Ji G., Cao J., (2014), “Microwave-assisted synthesis of graphene-SnO₂ nanocomposite for rechargeable lithium-ion batteries”, *Materials Letters*, 115 125-128.
- M.S I., (2007), “Theme issue: new energy materials”, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (30), 3069-3070.

Magasinski A., Zdyrko B., Kovalenko I., Hertzberg B., Burtovyy R., Huebner C. F., Fuller T. F., Luzinov I., Yushin G., (2010), "Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid", *ACS applied materials & interfaces*, 2 (11), 3004-3010.

Manthiram A., (2011), "Materials challenges and opportunities of lithium ion batteries", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (3), 176-184.

Mao Y., Duan H., Xu B., Zhang L., Hu Y., Zhao C., Wang Z., Chen L., Yang Y., (2012), "Lithium storage in nitrogen-rich mesoporous carbon materials", *Energy & Environmental Science*, 5 (7), 7950-7955.

Meng X., Cui H., Dong J., Zheng J., Zhu Y., Wang Z., Zhang J., Jia S., Zhao J., Zhu Z., (2013), "Synthesis and electrocatalytic performance of nitrogen-doped macroporous carbons", *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (33), 9469-9476.

Misra A., Tyagi P. K., Singh M. K., Misra D., (2006), "FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes", *Diamond and related materials*, 15 (2), 385-388.

Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J. B., (1980), " Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density", *Materials Research Bulletin*, 15 (6), 783-789.

Mogi R., Inaba M., Jeong S.-K., Iriyama Y., Abe T., Ogumi Z., (2002), "Effects of some organic additives on lithium deposition in propylene carbonate", *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (12), A1578-A1583.

Munao D., Van Erven J., Valvo M., Garcia-Tamayo E., Kelder E., (2011), "Role of the binder on the failure mechanism of Si nano-composite electrodes for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 196 (16), 6695-6702.

Nagelberg A. S., Worrell W. L., (1979), "A thermodynamic study of sodium-intercalated TaS_2 and TiS_2 ", *Journal of Solid State Chemistry*, 29 (3), 345-354.

Nge T. T., Nogi M., Yano H., Sugiyama J., (2010), "Microstructure and mechanical properties of bacterial cellulose/chitosan porous scaffold", *Cellulose*, 17 (2), 349-363.

Ni S., Ma J., Zhang J., Yang X., Zhang L., (2015), "The electrochemical performance of commercial ferric oxide anode with natural graphite adding and sodium alginate binder", *Electrochimica Acta*, 153 546-551.

Nyström G., Razaq A., Strømme M., Nyholm L., Mihranyan A., (2009), "Ultrafast all-polymer paper-based batteries", *Nano letters*, 9 (10), 3635-3639.

Padhi A. K., Nanjundaswamy K., Goodenough J., (1997), "Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries", *Journal of the electrochemical society*, 144 (4), 1188-1194.

Paek S.-M., Yoo E., Honma I., (2008), "Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO_2 /graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure", *Nano letters*, 9 (1), 72-75.

Palacin M. R., (2009), “Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective”, *Chemical Society Reviews*, 38 (9), 2565-2575.

Palomares V., Serras P., Villaluenga I., Hueso K. B., Carretero-Gonzalez J., Rojo T., (2012a), “Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems”, *Energy & Environmental Science*, 5 (3), 5884-5901.

Palomares V., Serras P., Villaluenga I., Hueso K. B., Carretero-González J., Rojo T., (2012b), “Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems”, *Energy & Environmental Science*, 5 (3), 5884-5901.

Parida K., Kanungo S., Sant B., (1981), “Studies on MnO₂—I. Chemical composition, microstructure and other characteristics of some synthetic MnO₂ of various crystalline modifications”, *Electrochimica Acta*, 26 (3), 435-443.

Park J., Park J. W., Han J. H., Lee S. W., Lee K. Y., Ryu H. S., Kim K. W., Wang G. X., Ahn J. H., Ahn H. J., (2014), “Charge-discharge properties of tin dioxide for sodium-ion battery”, *Materials Research Bulletin*, 58 186-189.

Phan N. H., Rio S., Faur C., Le Coq L., Le Cloirec P., Nguyen T. H., (2006), “Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications”, *Carbon*, 44 (12), 2569-2577.

Ponrouch A., Goñi A., Palacín M. R., (2013), “High capacity hard carbon anodes for sodium ion batteries in additive free electrolyte”, *Electrochemistry communications*, 27 85-88.

Ponrouch A., Marchante E., Courty M., Tarascon J.-M., Palacín M. R., (2012), “In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries”, *Energy & Environmental Science*, 5 (9), 8572-8583.

Ponrouch A., Monti D., Boschini A., Steen B., Johansson P., Palacin M., (2015), “Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (1), 22-42.

Qu B., Ma C., Ji G., Xu C., Xu J., Meng Y. S., Wang T., Lee J. Y., (2014), “Layered SnS₂-Reduced Graphene Oxide Composite—A High-Capacity, High-Rate, and Long-Cycle Life Sodium-Ion Battery Anode Material”, *Advanced materials*, 26 (23), 3854-3859.

Reddy A. L. M., Srivastava A., Gowda S. R., Gullapalli H., Dubey M., Ajayan P. M., (2010), “Synthesis of nitrogen-doped graphene films for lithium battery application”, *ACS nano*, 4 (11), 6337-6342.

Rolison D. R., Nazar L. F., (2011), “Electrochemical energy storage to power the 21st century”, *Mrs Bulletin*, 36 (7), 486-493.

Senguttuvan P., Rousse G., Seznec V., Tarascon J. M., Palacin M. R., (2011), “Na₂Ti₃O₇: Lowest Voltage Ever Reported Oxide Insertion Electrode for Sodium Ion Batteries”, *Chemistry of Materials*, 23 (18), 4109-4111.

- Shah N., Ul-Islam M., Khattak W. A., Park J. K., (2013), "Overview of bacterial cellulose composites: a multipurpose advanced material", *Carbohydrate Polymers*, 98 (2), 1585-1598.
- Shoda M., Sugano Y., (2005), "Recent advances in bacterial cellulose production", *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 10 (1), 1.
- Slater M. D., Kim D., Lee E., Johnson C. S., (2013), "Sodium-ion batteries", *Advanced Functional Materials*, 23 (8), 947-958.
- Stevens D. A., Dahn J. R., (2001), "The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials", *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (8), A803-A811.
- Stoller M. D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R. S., (2008), "Graphene-based ultracapacitors", *Nano letters*, 8 (10), 3498-3502.
- Su D., Wang C., Ahn H., Wang G., (2013a), "Octahedral tin dioxide nanocrystals as high capacity anode materials for Na-ion batteries", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (30), 12543-12550.
- Su D. W., Ahn H. J., Wang G. X., (2013b), "SnO₂@graphene nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries with superior electrochemical performance", *Chemical Communications*, 49 (30), 3131-3133.
- Sun Q., Ren Q.-Q., Li H., Fu Z.-W., (2011), "High capacity Sb₂O₄ thin film electrodes for rechargeable sodium battery", *Electrochemistry Communications*, 13 (12), 1462-1464.
- Tan C., Zhao S., Yang G., Hu S., Qin X., (2015), "Facile and surfactant-free synthesis of SnO₂-graphene hybrids as high performance anode for lithium-ion batteries", *Ionics*, 21 (4), 987-994.
- Tan I., Ahmad A., Hameed B., (2008), "Preparation of activated carbon from coconut husk: optimization study on removal of 2, 4, 6-trichlorophenol using response surface methodology", *Journal of hazardous materials*, 153 (1), 709-717.
- Tang K., Fu L., White R. J., Yu L., Titirici M. M., Antonietti M., Maier J., (2012), "Hollow carbon nanospheres with superior rate capability for sodium-based batteries", *Advanced Energy Materials*, 2 (7), 873-877.
- Tarascon J. M., (2008), "Towards Sustainable and Renewable Systems for Electrochemical Energy Storage", *Chemsuschem*, 1 (8-9), 777-779.
- Tarascon J. M., Armand M., (2001), "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature*, 414 (6861), 359-367.
- van Schalkwijk W., Scrosati B., (2002), "Advances in Lithium Ion Batteries Introduction". In, "Advances in Lithium-Ion Batteries", Springer.

- Vogt L. O., El Kazzi M., Jämstorp Berg E., Pérez Villar S. a., Novák P., Villevieille C., (2015), “Understanding the interaction of the carbonates and binder in Na-ion batteries: a combined bulk and surface study”, *Chemistry of Materials*, 27 (4), 1210-1216.
- Walter M., Doswald S., Kovalenko M. V., (2016a), “Inexpensive colloidal SnSb nanoalloys as efficient anode materials for lithium-and sodium-ion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (18), 7053-7059.
- Walter M., Doswald S., Kovalenko M. V., (2016b), “Inexpensive colloidal SnSb nanoalloys as efficient anode materials for lithium- and sodium-ion batteries”, *J. Mater. Chem. A*, 4 (18), 7053-7059.
- Wang B., Li X. L., Luo B., Yang J. X., Wang X. J., Song Q., Chen S. Y., Zhi L. J., (2013a), “Pyrolyzed Bacterial Cellulose: A Versatile Support for Lithium Ion Battery Anode Materials”, *Small*, 9 (14), 2399-2404.
- Wang B., Luo B., Li X., Zhi L., (2012a), “The dimensionality of Sn anodes in Li-ion batteries”, *Materials today*, 15 (12), 544-552.
- Wang C., Li Y., Chui Y.-S., Wu Q.-H., Chen X., Zhang W., (2013b), “Three-dimensional Sn-graphene anode for high-performance lithium-ion batteries”, *Nanoscale*, 5 (21), 10599-10604.
- Wang D., Li X., Wang J., Yang J., Geng D., Li R., Cai M., Sham T.-K., Sun X., (2012b), “Defect-rich crystalline SnO₂ immobilized on graphene nanosheets with enhanced cycle performance for Li ion batteries”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (42), 22149-22156.
- Wang D., Yang J., Li X., Geng D., Li R., Cai M., Sham T.-K., Sun X., (2013c), “Layer by layer assembly of sandwiched graphene/SnO₂ nanorod/carbon nanostructures with ultrahigh lithium ion storage properties”, *Energy & Environmental Science*, 6 (10), 2900-2906.
- Wang J., Eng C., Chen-Wiegart Y.-c. K., Wang J., (2015), “Probing three-dimensional sodiation-desodiation equilibrium in sodium-ion batteries by in situ hard X-ray nanotomography”, *Nature communications*, 6.
- Wang J., Liu D.-H., Wang Y.-Y., Hou B.-H., Zhang J.-P., Wang R.-S., Wu X.-L., (2016), “Dual-carbon enhanced silicon-based composite as superior anode material for lithium ion batteries”, *Journal of Power Sources*, 307 738-745.
- Wang X., Cao X., Bourgeois L., Guan H., Chen S., Zhong Y., Tang D. M., Li H., Zhai T., Li L., (2012c), “N-Doped Graphene-SnO₂ Sandwich Paper for High-Performance Lithium-Ion Batteries”, *Advanced Functional Materials*, 22 (13), 2682-2690.
- Wang X., Tian W., Liu D., Zhi C., Bando Y., Golberg D., (2013d), “Unusual formation of α -Fe₂O₃ hexagonal nanoplatelets in N-doped sandwiched graphene chamber for high-performance lithium-ions batteries”, *Nano Energy*, 2 (2), 257-267.

Wang X., Weng Q., Liu X., Wang X., Tang D.-M., Tian W., Zhang C., Yi W., Liu D., Bando Y., (2014a), “Atomistic origins of high rate capability and capacity of N-doped graphene for lithium storage”, *Nano letters*, 14 (3), 1164-1171.

Wang Y.-X., Chou S.-L., Liu H.-K., Dou S.-X., (2013e), “Reduced graphene oxide with superior cycling stability and rate capability for sodium storage”, *Carbon*, 57 202-208.

Wang Y.-X., Lim Y.-G., Park M.-S., Chou S.-L., Kim J. H., Liu H.-K., Dou S.-X., Kim Y.-J., (2014b), “Ultrafine SnO₂ nanoparticle loading onto reduced graphene oxide as anodes for sodium-ion batteries with superior rate and cycling performances”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2), 529-534.

Wang Y., Lee J. Y., (2006), “One-Step, Confined Growth of Bimetallic Tin–Antimony Nanorods in Carbon Nanotubes Grown In Situ for Reversible Li⁺ Ion Storage”, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (42), 7039-7042.

Wang Y., Lee J. Y., (2005), “Microwave-assisted synthesis of SnO₂–graphite nanocomposites for Li-ion battery applications”, *Journal of power sources*, 144 (1), 220-225.

Wang Y., Su D., Wang C., Wang G., (2013f), “SnO₂@MWCNT nanocomposite as a high capacity anode material for sodium-ion batteries”, *Electrochemistry Communications*, 29 8-11.

Wang Y., Su D. W., Wang C. Y., Wang G. X., (2013g), “SnO₂@MWCNT nanocomposite as a high capacity anode material for sodium-ion batteries”, *Electrochemistry Communications*, 29 8-11.

Wang Y. X., Lim Y. G., Park M. S., Chou S. L., Kim J. H., Liu H. K., Dou S. X., Kim Y. J., (2014c), “Ultrafine SnO₂ nanoparticle loading onto reduced graphene oxide as anodes for sodium-ion batteries with superior rate and cycling performances”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2), 529-534.

Whittingham M. S., (2008), “Materials challenges facing electrical energy storage”, *Mrs Bulletin*, 33 (4), 411-419.

Whittingham M. S., (2012), “History, Evolution, and Future Status of Energy Storage”, *Proceedings of the Ieee*, 100 1518-1534.

Whittingham M. S., (1976), “Electrical energy storage and intercalation chemistry”, *Science*, 192 (4244), 1126-1127.

Whittingham M. S., (1978), “Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts”, *Progress in Solid State Chemistry*, 12 (1), 41-99.

Whittingham M. S., Dines M. B., (1977), “n-Butyllithium—An Effective, General Cathode Screening Agent”, *Journal of the Electrochemical Society*, 124 (9), 1387-1388.

Whittingham M. S., Savinell R. F., Zawodzinski T., (2004), “Introduction: Batteries and fuel cells”, *Chemical Reviews*, 104 (10), 4243-4244.

Winter M., Brodd R. J., (2004), "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?", *Chemical Reviews*, 104 (10), 4245-4269.

Wu J., Zheng Y., Song W., Luan J., Wen X., Wu Z., Chen X., Wang Q., Guo S., (2014), "In situ synthesis of silver-nanoparticles/bacterial cellulose composites for slow-released antimicrobial wound dressing", *Carbohydrate polymers*, 102 762-771.

Wu M., Xiao X., Vukmirovic N., Xun S., Das P. K., Song X., Olalde-Velasco P., Wang D., Weber A. Z., Wang L.-W., (2013), "Toward an ideal polymer binder design for high-capacity battery anodes", *Journal of the American Chemical Society*, 135 (32), 12048-12056.

Xiao L., Cao Y., Xiao J., Wang W., Kovarik L., Nie Z., Liu J., (2012a), "High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications", *Chem Commun (Camb)*, 48 (27), 3321-3323.

Xiao L., Cao Y., Xiao J., Wang W., Kovarik L., Nie Z., Liu J., (2012b), "High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications", *Chemical Communications*, 48 (27), 3321-3323.

Xie X., Kretschmer K., Zhang J., Sun B., Su D., Wang G., (2015a), "Sn@ CNT nanopillars grown perpendicularly on carbon paper: a novel free-standing anode for sodium ion batteries", *Nano Energy*, 13 208-217.

Xie X., Su D., Zhang J., Chen S., Mondal A. K., Wang G., (2015b), "A comparative investigation on the effects of nitrogen-doping into graphene on enhancing the electrochemical performance of SnO₂/graphene for sodium-ion batteries", *Nanoscale*, 7 (7), 3164-3172.

Xiong H., Slater M. D., Balasubramanian M., Johnson C. S., Rajh T., (2011), "Amorphous TiO₂ nanotube anode for rechargeable sodium ion batteries", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (20), 2560-2565.

Xu C., Lindgren F., Philippe B., Gorgoi M., Björefors F., Edström K., Gustafsson T. r., (2015), "Improved performance of the silicon anode for Li-ion batteries: understanding the surface modification mechanism of fluoroethylene carbonate as an effective electrolyte additive", *Chemistry of Materials*, 27 (7), 2591-2599.

Xu J., Chou S.-L., Gu Q.-f., Liu H.-K., Dou S.-X., (2013a), "The effect of different binders on electrochemical properties of LiNi^{1/3} Mn^{1/3} Co^{1/3} O₂ cathode material in lithium ion batteries", *Journal of Power Sources*, 225 172-178.

Xu Y., Zhu Y., Liu Y., Wang C., (2013b), "Electrochemical performance of porous carbon/tin composite anodes for sodium-ion and lithium-ion batteries", *Advanced Energy Materials*, 3 (1), 128-133.

Xue L., Xia X., Tucker T., Fu K., Zhang S., Li S., Zhang X., (2013), "A simple method to encapsulate SnSb nanoparticles into hollow carbon nanofibers with superior lithium-ion storage capability", *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (44), 13807-13813.

Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S., (2014), "Research development on sodium-ion batteries", *Chemical reviews*, 114 (23), 11636-11682.

Yazami R., Touzain P., (1983), "A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators", *Journal of Power Sources*, 9 (3), 365-371.

Yoon J., Oh D. X., Jo C., Lee J., Hwang D. S., (2014), "Improvement of desolvation and resilience of alginate binders for Si-based anodes in a lithium ion battery by calcium-mediated cross-linking", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (46), 25628-25635.

Yu L., Cai D., Wang H., Titirici M.-M., (2013a), "Hydrothermal synthesis of SnO₂ and SnO₂@C nanorods and their application as anode materials in lithium-ion batteries", *RSC Advances*, 3 (38), 17281-17286.

Yu L. H., Cai D. D., Wang H. H., Titirici M. M., (2013b), "Hydrothermal synthesis of SnO₂ and SnO₂@C nanorods and their application as anode materials in lithium-ion batteries", *Rsc Advances*, 3 (38), 17281-17286.

Yue J., Wang W., Wang N., Yang X., Feng J., Yang J., Qian Y., (2015), "Triple-walled SnO₂@N-doped carbon@SnO₂ nanotubes as an advanced anode material for lithium and sodium storage", *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (46), 23194-23200.

Zhang B., Rousse G., Foix D., Dugas R., Corte D. A. D., Tarascon J. M., (2016), "Microsized Sn as Advanced Anodes in Glyme-Based Electrolyte for Na-Ion Batteries", *Advanced Materials*, 28 (44), 9824-9830.

Zhang X., Fang Y., Chen W., (2013), "Preparation of silver/bacterial cellulose composite membrane and study on its antimicrobial activity", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 43 (7), 907-913.

Zhang Y., Xie J., Zhang S., Zhu P., Cao G., Zhao X., (2015), "Ultrafine tin oxide on reduced graphene oxide as high-performance anode for sodium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 151 8-15.

Zhao J., Zhao L., Chihara K., Okada S., Yamaki J.-i., Matsumoto S., Kuze S., Nakane K., (2013), "Electrochemical and thermal properties of hard carbon-type anodes for Na-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 244 752-757.

Zhao X., Cao M., Hu C., (2012), "Binder strategy towards improving the rate performance of nanosheet-assembled SnO₂ hollow microspheres", *RSC Advances*, 2 (31), 11737-11742.

Zheng Y., Jiao Y., Zhu Y., Li L. H., Han Y., Chen Y., Du A., Jaroniec M., Qiao S. Z., (2014), "Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst", *Nature communications*, 5 3783.

Zhu H., Jia Z., Chen Y., Weadock N., Wan J., Vaaland O., Han X., Li T., Hu L., (2013), "Tin anode for sodium-ion batteries using natural wood fiber as a mechanical buffer and electrolyte reservoir", *Nano letters*, 13 (7), 3093-3100.

Zu C.-X., Li H., (2011), “Thermodynamic analysis on energy densities of batteries”, *Energy & Environmental Science*, 4 (8), 2614-2624.

ÖZGEÇMİŞ

Burcu DURSUN 1985 yılında Kadıköy’de doğmuştur. Lise öğrenimini Pendik Lisesi’nde tamamlamıştır. 2003 yılında Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde başladığı lisans eğitimini 2008 yılında başarıyla tamamlamıştır. 2008 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE), Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana bilim Dalında başladığı yüksek lisans öğrenimini 2011 yılında tamamlamış olup; aynı yıl doktora eğitimine Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana bilim Dalında başlamıştır. Haziran 2013 tarihinde, Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği’nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başlamıştır. Doktora tez önerisi ile TÜBİTAK 2211C, “Yurtiçi Öncelikli Alanlar Burs Programı’ndan” burs almaya hak kazanmıştır. Ayrıca bu tez çalışması, 2015 Eylül ayında ülkemizde ilk kez Gebze Teknik Üniversitesi tarafından gerçekleştirilen ‘Üç Dakikada Doktora Tezi Yarışması’nda’, ikincilik ödülüne layık görülmüştür.