

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**SODYUM-İYON BATARYALARDA KULLANILACAK**  
**ANTİMON/KARBON ANOT BİLEŞİKLERİNE ELEKTROLİT**  
**ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**SELÇUK İDECI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN**

**ŞUBAT 2025**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**SODYUM-İYON BATARYALARDA KULLANILACAK**  
**ANTİMON/KARBON ANOT BİLEŞİKLERİNE**  
**ELEKTROLİT ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**SELÇUK İDECI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN**

**ŞUBAT 2025**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL**

**INVESTIGATION OF ELECTROLYTE EFFECT ON  
ANTIMONY/CARBON ANODE COMPOUNDS TO BE  
USED IN SODIUM-ION BATTERIES**

**SELÇUK İDECI**

**A THESIS OF MASTER OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING**

**ADVISOR: PROF. REZAN DEMİR ÇAKAN**

**FEBRUARY 2025**

## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 27/01/2025 tarih ve 2025/07 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 12/02/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Selçuk İDECI'nin tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TAŞDELEN YÜCEDAĞ

ÜYE

: Prof. Dr. Emel AKYOL

### ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

*Oğullarıma, biricik eşime ve  
canım anneme*

## ÖZET

Son yıllarda, sodyum iyon piller (SIP'ler), sodyum elementinin doğada bol miktarda bulunması ve düşük maliyeti nedeniyle Li-iyon pil sistemlerine alternatif olarak ön plana çıkmaktadır. Ancak, sahip oldukları zorluklar ticarileştirilmelerini büyük oranda kısıtlamaktadır. SIP'in pratik uygulamalar için asıl sorunu, yüksek geri dönüşümlü kapasite, uzun çevrim ömrü ve mükemmel hız performansı sunabilen sınırlı alternatif anot malzemelerinin olmasıdır. Bu nedenle, SIP'in performansını artırmak için yeni anot malzemelerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Antimon (Sb), uygun sodyum eklenme reaksiyonunda ve tamamen sodasyonda ( $\text{Na}_3\text{Sb}$ ) 660 mAh/g teorik kapasitesine sahip olduğu için potansiyel bir anot malzemesi olarak dikkat çekmektedir. Ancak, böyle bir alaşım reaksiyonu, antimon anot malzemelerin ciddi hacim değişimleriyle (%390) sonuçlanmaktadır. Bu tip problemlerin önüne geçmek için antimon içeren karbon kompozit anotlar geliştirilmiştir. Sb'nin karbon matrisine gömülmesinin elektrokimyasal performansları artırmak için etkili yöntemlerden biri olarak görüldüğü geniş bir şekilde kabul edilmektedir. Karbon matris, hacim genişlemesini karşılamak için elastik bir tampon tabakası sağlayarak aktif malzemelerin şarj-deşarj süreci sırasında bir araya gelmesini önler ve bu da aktif malzemelerin döngü sırasında kararlılığını artırır. Anot hazırlanması sırasında kullanılan bağlayıcı da pil performansını oldukça etkiler. Bağlayıcı, elektrotun aktif malzemelerini bir arada tutar ve akım toplayıcıya sabitleyerek elektronların geçişine olanak sağlar ve dolayısıyla pil performansının artmasına katkıda bulunur. Uygun bağlayıcının seçimi pilin çevrim kararlılığı açısından oldukça önemlidir. Pil performansına anot malzemelerinin geliştirilmesi yanı sıra kullanılan elektrolit ve elektrolit katkı maddelerin optimizasyonu da önemli katkılar sumaktadır. Elektrolit, bir hücrenin bütünsel performansına enerji yoğunluğu, çevrim kararlılığı ve güvenliği bakımından katkıda bulunur.

Bu tezin amacı, sodyum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmak üzere, düşük maliyetli yöntemlerle antimon/sert karbon (Sb/HC) kompozitinin geliştirilmesi, anot hazırlanırken uygun bağlayıcının bulunması ve elektrolitin pil performansı üzerine olan etkisinin incelenmesidir. Bu kapsamda, uygun anot kompozisyonu/tipi (ticari veya sentezlenmiş) ve bağlayıcı belirlendikten sonra elektrolit etkisinin incelenmesi amacıyla NP30 (1 M  $\text{NaPF}_6$  ve EC:DMC 50:50) elektrolite sabit oranlarda Succinic anhidrid (SA), Adiponitril (ADN), Tris(trimetilsilil) Fosfit (TMSP), Fluoretilen karbonat (FEC), Dioxathiolan-2,2-dioxit (DTD) eklenerek ayrı ayrı galvanostatik şarj-deşarj çevrim testleri yapılmıştır ve elektrolit etkisi incelenmiştir. Optimize edilen anot kullanılarak GITT, C hızı, EIS ve CV testleri yapılmıştır. Son olarak anot tam hücre testine tabi tutulmuştur. Katot olarak  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  (NVPF) kullanılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile sodyum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılan Sb/HC kompozit anotların optimizasyonunda karşılaşılan zorlukları ele alma ve elektrokimyasal performansını arttırma konusunda gelecekteki araştırmalara yol göstermesi hedeflenmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Sodyum-iyon, Antimon, Sert Karbon, Elektrolit, Anot, Elektrolit İlaveleri

## ABSTRACT

In recent years, sodium ion batteries (SIPs) have come to the forefront as an alternative to Li-ion battery systems due to the abundant availability and low cost of the element sodium in nature. However, their challenges greatly limit their commercialisation. The main problem of SIP for practical applications is the limited availability of alternative anode materials that can offer high reversible capacity, long cycle life and excellent rate performance. Therefore, the development of new anode materials to improve the performance of SIP is of great importance.

Antimony (Sb) has attracted attention as a potential anode material since it has a theoretical capacity of 660 mAh/g in the appropriate sodium addition reaction and complete sodation ( $\text{Na}_3\text{Sb}$ ). However, such an alloy reaction results in severe volume changes (330%) of antimony anode materials. In order to avoid such problems, carbon composite anodes containing antimony have been developed. It is widely recognised that embedding Sb in carbon matrix is considered as one of the effective methods to improve electrochemical performances. The carbon matrix provides an elastic buffer layer to accommodate volume expansion, preventing the active materials from coming together during the charge-discharge process, which improves the stability of the active materials during cycling. The binder used during anode preparation also greatly affects battery performance. The binder holds the active materials of the electrode together and allows the passage of electrons by fixing them to the current collector and thus contributes to the increase in battery performance. The selection of the appropriate binder is very important for the cycle stability of the battery. In addition to the development of anode materials, the optimisation of the electrolyte and electrolyte additives also makes significant contributions to battery performance. The electrolyte contributes to the overall performance of a cell in terms of energy density, cycle stability and safety.

The aim of this thesis is to develop antimony/hard carbon (Sb/HC) composite for use as an anode material in sodium ion batteries by low-cost methods, to find the appropriate binder during anode preparation and to investigate the effect of electrolyte on battery performance. In this scope, after determining the appropriate anode composition/type (commercial or synthesised) and binder, NP30 (1 M  $\text{NaPF}_6$  and EC:DMC 50:50) electrolyte, Succinic anhydride (SA), Adiponitrile (ADN), Tris(trimethylsilyl) Phosphite (TMSP), Fluorethylene carbonate (FEC), Dioxathiolan-2,2-dioxide (DTD) were added to the electrolyte at fixed ratios and galvanostatic charge-discharge cycling tests were performed separately and the electrolyte effect was investigated. GITT, C rate, EIS and CV tests were performed using the optimised anode. Finally, the anode was subjected to full cell test.  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  (NVPF) was used as cathode. The results obtained in this study are intended to guide future research in addressing the challenges encountered in the optimisation of Sb/HC composite anodes used as anode materials in sodium ion batteries and to improve their electrochemical performance.

**Keywords:** Sodium-ion, Antimony, Hard Carbon, Electrolyte, Anode, Electrolyte Additive

## TEŞEKKÜR

Öncelikle sayesinde çok şey öğrendiğim sayın Prof. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN hocama ve onunla birlikte çalışan değerli akademisyen hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bilgilerini esirgemeyen ve bana destek olan Muhammed Taha DEMİRKAN, Zeynep ERDÖL ve Mehbare DOĞRUSÖZ hocalarıma teşekkür ederim.

Hayatımın bu döneminde karşıma çıkan ve her birini tanımaktan dolayı kendimi çok şanslı hissettiğim batarya laboratuvarındaki tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Avrupa Birliği tarafından finanse edilen TwinBat (101159770-Twinning for Rechargeable Sodium-Ion Battery Research) projesi ve 124M114 numaralı ve Sodyum-İyon Bataryalar İçin Piezoelektrik Malzeme Katkılı Sb/C Kompozit Anotları başlıklı TÜBİTAK-1001 projesi tarafından kısmi olarak desteklenmiştir, katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimi alma fırsatı sunan çalıştığım kurum TSE'ye teşekkür ederim.

Tüm eğitim öğrenim hayatım boyunca yanımda olan annem ve babama çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince bana destek olan ve sabır gösteren eşime ve çocuklarıma özverileri ve anlayışları için teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

|                                                                                   | <b><u>Sayfa</u></b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| ÖZET                                                                              | vi                  |
| ABSTRACT                                                                          | vii                 |
| TEŞEKKÜR                                                                          | viii                |
| İÇİNDEKİLER                                                                       | ix                  |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ                                                    | xi                  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ                                                                   | xiii                |
| TABLOLAR DİZİNİ                                                                   | xvi                 |
| <br>                                                                              |                     |
| 1.GİRİŞ                                                                           | 1                   |
| 2.TEZİN AMACI, KATKISI VE İÇERİĞİ                                                 | 4                   |
| 3.LİTERATÜR: ŞARJ EDİLEBİLEN ALKALİ İYON PİLLER                                   | 6                   |
| 3.1.Sodyum Pil Sistemlerinde Kullanılan Katot Malzemeler                          | 8                   |
| 3.2.Sodyum Pil Sistemlerinde Kullanılan Anot Malzemeler                           | 9                   |
| 3.2.1.Karbon Bazlı Anotlar                                                        | 12                  |
| 3.2.2.Antimon                                                                     | 19                  |
| 3.2.3.Sb/C Kompozit ve İntermetalik M-Sb Anotlar                                  | 21                  |
| 3.3.Sodyum İyon Pillerde Kullanılan Elektrolitler                                 | 22                  |
| 3.3.1.Çözücüler                                                                   | 24                  |
| 3.3.2.Sodyum Tuzları                                                              | 27                  |
| 3.3.3.Elektrolitler İçin Katkı Maddeleri                                          | 28                  |
| 3.4.Bağlayıcılar                                                                  | 33                  |
| 4.DENEYSEL ÇALIŞMALAR                                                             | 37                  |
| 4.1.Antimon/Sert Karbon Kompozit Anotlarının Hazırlanması                         | 37                  |
| 4.2.Elektrot Hazırlama                                                            | 37                  |
| 4.3.Hücre Oluşturma                                                               | 40                  |
| 5.BULGULAR VE TARTIŞMA                                                            | 43                  |
| 5.1.Yapısal Karakterizasyon                                                       | 43                  |
| 5.2.Elektrokimyasal Karakterizasyon                                               | 45                  |
| 5.2.1.HC/Sb (Ticari antimon) Kompozit Oranının Belirlenmesi                       | 45                  |
| 5.2.2.Elektrolit İçeriğindeki FEC Oranının Belirlenmesi                           | 49                  |
| 5.2.3.Bağlayıcı Seçimi                                                            | 51                  |
| 5.2.4.Ticari HC/Sb Kompozit Oran Seçimi ve Haddeleme Etkisi                       | 54                  |
| 5.2.5.Ticari HC/Sb Kompozit Anotların Yarım Hücre Performansına Elektrolit Etkisi | 60                  |
| 5.2.6.Sentezlenen HC/Sb Elektrot Performansına Bağlayıcı ve Elektrolit Etkisi     | 66                  |
| 5.2.7.Sentezlenen HC/Sb Elektrot Performansına Aktif Madde Yüklenmesi Etkisi      | 71                  |
| 5.2.8.İleri Elektrokimyasal Testler                                               | 74                  |
| 5.2.9.Tam Hücre Testleri                                                          | 77                  |
| 6.SONUÇLAR                                                                        | 78                  |

|           |    |
|-----------|----|
| KAYNAKLAR | 81 |
| ÖZGEÇMİŞ  | 88 |



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

|         |                                                    |
|---------|----------------------------------------------------|
| SIP     | : Sodyum İyon Piller                               |
| Sb      | : Antimon                                          |
| HC      | : Sert Karbon                                      |
| NP30    | : 1 M NaPF <sub>6</sub> ve EC:DMC 50:50 elektrolit |
| SA      | : Succinic anhidrid                                |
| ADN     | : Adiponitril                                      |
| TMSP    | : Tris(trimetilsilil) Fosfit                       |
| FEC     | : Fluoretilen karbonat                             |
| DTD     | : Dioxathiolan-2,2-dioxit                          |
| PBAs    | : Prussian Blue Analogları                         |
| ILs     | : İyonik Sıvılar                                   |
| CMC     | : Karboksimetil Selüloz                            |
| SBR     | : Stiren Bütadien Kauçuğu                          |
| FEC     | : Fluoretilen karbonat                             |
| Na-Alg  | : Sodyum Aljinat                                   |
| PVdF    | : Poliviniliden Florür                             |
| PAA     | : Poli(Akrilik Asit)                               |
| LIP     | : Lityum İyon Pilleri                              |
| P       | : Fosfor                                           |
| Sn      | : Kalay                                            |
| S       | : Kükürt                                           |
| Si      | : Silikon, Silisyum                                |
| B       | : Bor                                              |
| Bi      | : Bizmut                                           |
| Ge      | : Germanium                                        |
| O       | : Oksijen                                          |
| N       | : Azot                                             |
| F       | : Flor                                             |
| Se      | : Selenyum                                         |
| SOC     | : State of charge (Şarj olma durumu)               |
| SG      | : Sentetik Grafitin                                |
| DG      | : Doğal Grafin                                     |
| DEC     | : Dietil Kabonat                                   |
| DMC     | : Dimetil Karbonat                                 |
| DME     | : Dimetoksi Etan                                   |
| THF     | : Tetrahidrofuran                                  |
| PC      | : Propilen Karbonat                                |
| EC      | : Etilen Karbonat                                  |
| Triglim | : Trietilen Glikol Dimetil Eter                    |
| SEM     | : Taramalı Elektron Mikroskobu                     |
| EV      | : Elektrikli Araç                                  |
| DFT     | : Yoğunluk Fonksiyonel Teori                       |
| TN      | : Turbostratik Nanodomainler                       |
| TEM     | : Geçirimli Elektron Mikroskobu                    |
| NMP     | : N-metil-2-pirolidon                              |
| NPs     | : Nano Parçacıklar                                 |
| rGO     | : İndirgenmiş Grafen Oksit                         |

|         |                                                          |
|---------|----------------------------------------------------------|
| SEI     | : Katı-Elektrolit Ara Yüzeyi                             |
| CEI     | : Katot Üzerindeki Katot Elektrolit Ara Yüzeyi           |
| EMC     | : Etil Metil Karbonat                                    |
| HOMO    | : En Yüksek Dolu Moleküler Orbital                       |
| LUMO    | : En Düşük Dolu Moleküler Orbital                        |
| NaFSI   | : Sodyumbis(Fluorosülfonil)İmid                          |
| NaFTFSI | : Sodyumfluorosülfonil(Trifluorometansülfonilimid)       |
| NaTFSI  | : Sodyumbis(Trifluorometilsülfonil)İmid                  |
| TGA     | : Termogravimetrik Analiz                                |
| HF      | : Hidrojen florür                                        |
| PST     | : Prop-1-Ene-1,3-Sulton                                  |
| VC      | : Vinilen Karbonat                                       |
| TMSP    | : Tris(Trimetilsilil) Fosfit                             |
| AND     | : Adiponitril                                            |
| EFPN    | : Etoksi(Pentafloro)Siklotrifosfazen                     |
| F-EPE   | : 2,2,3,3-Tetrafloropropil Eter                          |
| EMImFSI | : 1-Etil-3-Metilimidazolyum Bis(Fluorometansülfonil)İmid |
| DFEC    | : Trans-Difloroetilen Karbonat                           |
| ES      | : Etilen Sülfat                                          |
| SA      | : Süksinik Anhidrit                                      |
| CV      | : Dönüğüsel Voltometri                                   |
| EİS     | : Elektrokimyasal Empedans Spektrometre                  |
| DEGDME  | : Dietilen Glikol Dimetil Eter                           |
| GİTT    | : Galvanostatik Aralıklı Titrasyon Tekniğı               |
| XRD     | : X- Işını Difraktometresi                               |
| KİP     | : Potasyum İyon Pil                                      |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                       | <u>Sayfa</u> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>Şekil 2.1:</b> Bir sodyum-iyon pilin çalışma prensibinin şeması.                                                                                                                                                                                                   | 5            |
| <b>Şekil 3.1:</b> Üç temel anot malzemesi tipinin şematik gösterimi.                                                                                                                                                                                                  | 10           |
| <b>Şekil 3.2:</b> Küresel şekilli doğal grafitin (DG; birkaç işleme adımından sonra) ve sentetik grafitin (SG) taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikrografik karşılaştırılması.                                                                                      | 13           |
| <b>Şekil 3.3:</b> LIB'ler ve NIB'lerdeki grafit elektrotların potansiyel profilleri.                                                                                                                                                                                  | 14           |
| <b>Şekil 3.4:</b> Sert karbona sodyum ve lityum interkelasyonu.                                                                                                                                                                                                       | 15           |
| <b>Şekil 3.5:</b> Sert karbonun sıcaklığa bağlı olarak oluşma şeması.                                                                                                                                                                                                 | 16           |
| <b>Şekil 3.6:</b> Sert karbondaki Na-iyon depolamanın kart evi modelinin görsel temsili.                                                                                                                                                                              | 17           |
| <b>Şekil 3.7:</b> a-Absorbsiyon interkelasyon mekanizmasının şematik gösterimi, b-Karbon ara katman mesafesi fonksiyonu olarak Na (kırmızı eğri) ve Li (mavi eğri) iyonlarının karbona ekleme için teorik enerji maliyeti                                             | 18           |
| <b>Şekil 3.8:</b> Sert karbon sodyum depolama mekanizması.                                                                                                                                                                                                            | 19           |
| <b>Şekil 3.9:</b> Toz Antimon.                                                                                                                                                                                                                                        | 20           |
| <b>Şekil 3.10:</b> Sb,Si,Ge ve Sn nin kristal yapısı,                                                                                                                                                                                                                 | 20           |
| <b>Şekil 3.11:</b> SIP,LIB ve KIP (Potasyum iyon pil) için Sb/HC kompozit anot kapasite ye karşı potansiyel grafiği.                                                                                                                                                  | 21           |
| <b>Şekil 3.12:</b> Organik elektrolitler.                                                                                                                                                                                                                             | 24           |
| <b>Şekil 3.13:</b> NaPF <sub>6</sub> , NaClO <sub>4</sub> , NaTFSI, NaFTFSI, NaFSI ve LiPF <sub>6</sub> 'nın termogravimetrik analiz (TGA) profilleri.                                                                                                                | 28           |
| <b>Şekil 3.14:</b> a) SiC-Sb-C elektrotlarının FEC içeren ve içermeyen çevrim kararlılığı, ve b) FEC'nin SiC-Sb-C elektrot yüzeyindeki mekanizmasının şematik açıklaması.                                                                                             | 30           |
| <b>Şekil 3.15:</b> (a) PVdF, (b) PAA, (c) Na-CMC, and (d) Na-Alg. (e) CMC molekül yapıları.                                                                                                                                                                           | 35           |
| <b>Şekil 4.1:</b> GTÜ nanoteknoloji batarya araştırma laboratuvarı a) ultra turrax cihazı, b) bilyalı değirmen, c) otomatik film çekme cihazı (doctor blade), d) elektrot yüzey haddeleme cihazı.                                                                     | 39           |
| <b>Şekil 4.2:</b> Düğme tipi pil örneği.                                                                                                                                                                                                                              | 40           |
| <b>Şekil 4.3:</b> GTÜ nanoteknoloji batarya araştırma laboratuvarı glove-box.                                                                                                                                                                                         | 40           |
| <b>Şekil 4.4:</b> GTÜ nanoteknoloji batarya araştırma laboratuvarı neware cihazı.                                                                                                                                                                                     | 41           |
| <b>Şekil 4.5:</b> GTÜ nanoteknoloji batarya araştırma laboratuvarı EC-LAB cihazı.                                                                                                                                                                                     | 41           |
| <b>Şekil 4.6:</b> Swagelok tip pil hücresi                                                                                                                                                                                                                            | 42           |
| <b>Şekil 5.1:</b> a) Ticari animon, b) sert karbon, c) HC/Sb (Tic.), d) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , e) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'ün indirgenmesinden Sb partükülleri, f) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'ün indirgenmesiden HC/Sb (Sent.) SEM görüntüleri. | 44           |
| <b>Şekil 5.2:</b> a) Ticari animon, sert karbon, HC/Sb, b) Sb (Sent.) partükülleri, HC/Sb (Sent.) XRD görüntüleri.                                                                                                                                                    | 45           |
| <b>Şekil 5.3:</b> Farklı HC ve Sb karışım oranları ve aynı bağlayıcı (CMC-SBR) ile hazırlanan HC/Sb kompozit anotun çevrim performansı ve galvanostatik şarj-deşarj profili a)Üç farklı oranın kapasite karşılaştırması, b) 85:15, c) 70:30 ve d) 50:50.              | 47           |
| <b>Şekil 5.4:</b> Farklı HC ve Sb karışım oranları ve aynı bağlayıcı (sodyum aljinat) ile hazırlanan HC/Sb kompozit anotun çevrim performansı ve galvanostatik şarj-deşarj profili. a) iki farklı oranın kapasite karşılaştırması,b) 85:15, c) 70:30.                 | 48           |
| <b>Şekil 5.5:</b> HC ve Sb 70/30 karışım oranı ve CMC-SBR bağlayıcı ile hazırlanan HC/Sb (Tic.) kompozit anotun NP30 elektrolite farklı oranlarda FEC eklenerek a) FEC %0, b) FEC %2,c) FEC %5, d) FEC %10, e) FEC %15 hazırlanan elektrolit (NP30) ile               | 50           |

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|                    | galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|                    | f) beş farklı oranın kapasite karşılaştırması.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
| <b>Şekil 5.6:</b>  | 70:30 HC ve Sb karışım oranı ve farklı bağlayıcılar ile hazırlanan HC/Sb (Tic.) kompozit anotun galvanostatik şarj-deşarj profili a) CMC, b) Sodyum aljinat, c) PVdF, d) CMC-SBR ve e) dört farklı bağlayıcının çevrim performansı.                                                                                                                                                                                                          | 53 |
| <b>Şekil 5.7:</b>  | Farklı HC ve Sb karışım oranları ve aynı bağlayıcı (CMC) ile hazırlanan HC/Sb (Tic.) kompozit anotun galvanostatik şarj-deşarj profili a) %100 HC, b) 85:15, c) 70:30, d) 50:50, e) %100 Sb ve çevrim performansı, f) 5 Farklı karışım oranı kapasite karşılaştırması.                                                                                                                                                                       | 56 |
| <b>Şekil 5.8:</b>  | Farklı HC ve Sb karışım oranları ve aynı bağlayıcı (CMC) ile hazırlanan HC/Sb (Tic.) haddeli/haddesiz kompozit anotların çevrim performansı dört farklı karışım oranı haddeleme etkisi karşılaştırması.                                                                                                                                                                                                                                      | 58 |
| <b>Şekil 5.9:</b>  | HC ve Sb 70/30 karışım oranı ve CMC bağlayıcı ile hazırlanan HC/Sb (Tic.) kompozit anotun farklı oranlarda elektrolit katkı maddeleri eklenerek hazırlanan elektrolit (NP30) ile galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı. a) SA %2, b) ADN %2, c) DTD %2, d) %2 TMSP, e) FEC %5, f) tek elektrolit katkı maddeli yarım hücre pillerin çevrim performansı.                                                                    | 62 |
| <b>Şekil 5.10:</b> | HC ve Sb 70/30 karışım oranı ve CMC bağlayıcı ile hazırlanan HC/Sb (Tic.) kompozit anotun farklı oranlarda elektrolit katkı maddeleri eklenerek hazırlanan elektrolit (NP30) ile galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı. a) FEC %5 +SA%2, b) FEC %5 +ADN %2, c) FEC %5 +DTD %2, d) FEC %5 +TMSP %2, e) çift katkı maddeli yarım hücre pillerin çevrim performansı.                                                          | 63 |
| <b>Şekil 5.11:</b> | HC ve Sb 70/30 karışım oranı ve CMC bağlayıcı ile hazırlanan HC/Sb (Tic.) kompozit anotun farklı elektrolitler kullanılarak (NP30+FEC%5 ve DEGDME) ile galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı a) DEGDME elektrolitle hazırlanan yarım hücre galvanostatik şarj-deşarj profili , b) DEGDME karşı NP30+FEC%5 yarım hücre pil performansı.                                                                                     | 65 |
| <b>Şekil 5.12:</b> | HC/Sb (Sent.) kompozit malzemenin farklı bağlayıcılar (CMC, Sodyum aljinat) ile hazırlanan HC/Sb kompozit anotunun farklı elektrolit katkı maddeleri ile hazırlanan yarım hücresinin galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı a) CMC, NP30+FEC %5, b) CMC, NP30 + %5 FEC + %2 SA, c) sodyum aljinat, NP30 + %5 FEC, d) sodyum aljinat, NP30 + %5 FEC + %2 SA, e) çift ve tek katkı maddeli yarım pillerin çevrim performansı. | 67 |
| <b>Şekil 5.13:</b> | HC/Sb (Sent.) kompozit malzemenin aynı bağlayıcı (CMC) ile hazırlanan HC/Sb kompozit anotunun farklı elektrolit katkı maddeleri ile hazırlanan yarım hücresinin galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı a) NP30 + %5 FEC + %2 SA + %2 DTD, b) NP30 + %5 FEC+ %2 SA + %2 ADN, c) NP30 + FEC %5 + %2 SA + %2 TMSP, d) üç katkı maddeli yarım pillerin çevrim performansı.                                                      | 70 |
| <b>Şekil 5.14:</b> | HC/Sb (Sent.) kompozit malzemenin CMC bağlayıcı ve farklı aktif madde yüklemeleri ile hazırlanan HC/Sb kompozit anotlarının yarım hücrelerinin yüzey görüntüleri ve esneklik derecesi a, b) 80 micron, c, d) 60 micron.                                                                                                                                                                                                                      | 72 |

|                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 5.15:</b> HC/Sb (Sent.) kompozit malzemenin CMC bağlayıcı ve farklı aktif madde yüklemeleri ile hazırlanan HC/Sb kompozit anotlarının yarım hücrelerinin çevrim performansı. | 73 |
| <b>Şekil 5.16:</b> HC/Sb (Sent.) kompozit anot malzemesinin CV sonucu.                                                                                                                | 75 |
| <b>Şekil 5.17:</b> HC/Sb (Sent.) kompozit anot ve %100 HC anot malzemesinin malzemelerinin a) C hızı öncesi ve sonrası direnç, b) C hızı.                                             | 76 |
| <b>Şekil 5.18:</b> HC/Sb (Sent.) kompozit anot ve %100 HC anot malzemelerinin a) GITT (V-t), b) GITT (cm <sup>2</sup> /s -t).                                                         | 77 |
| <b>Şekil 5.19:</b> HC/Sb (Sent.) kompozit anot malzemesinin tam hücre galvanostatik şarj deşarj grafiği .                                                                             | 77 |

## TABLÖLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | <u>Sayfa</u> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>Tablo 3.1:</b> Sodyum iyon bataryalarda kullanılan farklı tipteki anot malzemeleri.                                                                                                                                                                                                                          | 12           |
| <b>Tablo 3.2:</b> SIP'lerde kullanılan ester bazlı çözücülerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.                                                                                                                                                                                                                | 26           |
| <b>Tablo 3.3:</b> SIP elektrolitleri için yaygın olarak kullanılan tuzların fiziksel ve kimyasal özellikleri.                                                                                                                                                                                                   | 27           |
| <b>Tablo 3.4:</b> Sodyum iyon pillerinde (SIP ler) en çok kullanılan bağlayıcıların avantajları ve dezavantajları.                                                                                                                                                                                              | 36           |
| <b>Tablo 5.1:</b> Farklı bağlayıcılara sahip HC/Sb (Tic.) anotlar için Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'den elde edilen elektrokimyasal performans göstergeleri.                                                                                                                                                          | 48           |
| <b>Tablo 5.2:</b> Farklı FEC katkı oranları ile hazırlanmış elektrolitle hazırlanan, HC/Sb (Tic.) anotlara sahip yarım hücrelerin Şekil 5.5 de elde edilen elektrokimyasal performans göstergeleri.                                                                                                             | 51           |
| <b>Tablo 5.3:</b> Farklı bağlayıcılar ile hazırlanmış HC/Sb (Tic.) anotlara sahip yarım hücrelerin Şekil 5.6 de elde edilen elektrokimyasal performans göstergeleri.                                                                                                                                            | 54           |
| <b>Tablo 5.4:</b> Farklı HC ve Sb karışım oranları ve aynı bağlayıcı (CMC) ile hazırlanan HC/Sb (Tic.) kompozit anotun yarım hücrelerinin Şekil 5.7 de elde edilen elektrokimyasal performans göstergeleri.                                                                                                     | 57           |
| <b>Tablo 5.5:</b> Farklı HC/Sb (Tic.) kompozit oranları ve aynı bağlayıcı (CMC) ve aynı elektrolit katkı maddeleri ile hazırlanan HC/Sb haddeli/haddesiz kompozit anotların yarım hücrelerinin Şekil 5.8 de elde edilen elektrokimyasal performans göstergeleri.                                                | 59           |
| <b>Tablo 5.6:</b> HC ve Sb 70/30 karışım oranı ve CMC bağlayıcı ile hazırlanan HC/Sb (Tic.) kompozit anotun farklı oranlarda elektrolit katkı maddeleri eklenerek hazırlanan elektrolit (NP30) ile kapatılan yarım hücrelerinin Şekil 5.9 ve Şekil 5.10 da elde edilen elektrokimyasal performans göstergeleri. | 64           |
| <b>Tablo 5.7:</b> HC/Sb (Sent.) kompozit malzemenin farklı bağlayıcılar (CMC, Sodyum aljinat) ile hazırlanan HC/Sb kompozit anotunun farklı elektrolit katkı maddeleri ile hazırlanan yarım hücrelerinin Şekil 5.12 de elde edilen elektrokimyasal performans göstergeleri.                                     | 68           |
| <b>Tablo 5.8:</b> HC/Sb (Sent.) kompozit CMC bağlayıcı ve farklı elektrolit katkı maddeleri ile hazırlanan HC/Sb kompozit anotun yarım hücrelerinin Şekil 5.13 de elde edilen elektrokimyasal performans göstergeleri.                                                                                          | 71           |
| <b>Tablo 5.9:</b> HC/Sb (Sent.) kompozit malzemenin CMC bağlayıcı ve farklı aktif madde yüklemeleri ile hazırlanan HC/Sb kompozit anotlarının Şekil 5.15 de elde edilen elektrokimyasal performans göstergeleri.                                                                                                | 74           |
| <b>Tablo 6.1:</b> HC/Sb kompozit anot literatür karşılaştırması.                                                                                                                                                                                                                                                | 80           |

# 1.GİRİŞ

Enerji, ihtiyacı ve bu ihtiyacın kesintisiz bir şekilde karşılanması insanoğlunun tarih boyunca çözmesi gereken en önemli problemlerinden biri olarak ortaya çıkmaktadır. Enerjiyi kesintisiz elde edebilme ve verimli kullanma kabiliyetine sahip olan birçok medeniyet gelişmiş, ilerlemiş fakat bu yeteneğe sahip olmayan medeniyetler tarih sahnesinde çok uzun süre yer alamamışlardır. İnsanlığın gelişiminde ve medeniyetin ilerlemesinde farklı biçimler altında enerji kullanımı temel faktör olmuştur. Günümüzde kalkınmanın ve refahın eriştiği derecenin ölçütlerinin en önemlilerinin biri de toplumların kişi başına ürettiği ve tükettiği enerji miktarıdır.

Bugün için dünyadaki enerji ihtiyacının büyük bir bölümü fosil (kömür, doğal gaz ve petrol) enerji kaynakları kullanılarak karşılanmaktadır. Dünya nüfusunun artması, teknolojik gelişmeler, dijitalleşme ve mobilizasyon sonucu enerji ihtiyacı her geçen gün artmakta, bu durum da fosil yakıt ihtiyacını giderek arttırmaktadır. Bununla birlikte bahsi geçen fosil yakıtların rezervleri dünya üzerinde sınırlıdır ve artan enerji ihtiyacına bağlı olarak giderek azalmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların kullanılması, sera gazı salınımının önemli oranda artmasına ve buna bağlı olarak küresel ısınma gibi bütün dünyayı etkileyebilecek önemli sonuçların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu açıdan günümüzde başta güneş ve rüzgâr tabanlı sistemler olmak üzere alternatif ve yenilenebilir enerji sistemleri, çevre dostu ve sürdürülebilir bir işletim sağladıklarından dolayı gelecek açısından önemli olarak değerlendirilen enerji kaynakları konumundadırlar.

Güneş, rüzgâr ve benzeri yenilenebilir enerji kaynakları, geleneksel fosil yakıtlı enerji kaynaklarına alternatif olarak kullanılabilmektedir ancak, bunların tümü kesintisiz enerji kaynakları değildir ve hava durumuna bağlı olarak bu tip enerji kaynaklarından elde edilen enerji miktarı düşmekte veya sıfırlanmaktadır. Bu tip kaynaklardan enerjinin sürekli olarak elde edilebilir hale getirilmesini sağlamak için enerji depolama sistemleri geliştirilmelidir.

Yaşadığımız çağ her şeyin dijitalleştiği, otonom ve mobil hale geldiği, kesintisiz iletişimin zorunluluk olarak görüldüğü bir zaman dilimidir. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte elektrikli araç ya da telefon ve bilgisayar gibi taşınabilir elektronik cihazların kullanımı hızla artmaktadır. Bu durum, taşınabilir enerji depolama sistemlerine olan

ihtiyacı da beraberinde getirmektedir. Bu nedenle, yüksek performanslı, güvenilir ve düşük maliyetli pil teknolojilerine olan talep artmıştır. Artan talep karşısında, sağladıkları yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömründen dolayı günlük hayatta sıklıkla kullanılan şarj edilebilir lityum-iyon piller, eşit olmayan coğrafi dağılım ve Li kaynaklarının sınırlı olmasından dolayı yetersiz kalmaktadır. Son yıllarda, sodyum iyon piller (SIP'ler), Na elementinin doğada bol miktarda bulunması ve düşük maliyeti nedeniyle Li-iyon pil sistemlerine alternatif olarak ön plana çıkmaktadır. Ancak, SIP sistemlerinin düşük enerji yoğunluğu ve düşük çevrim kararlılığı göstermesi kullanımını kısıtlamaktadır. Yüksek enerji/güç yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü gereksinimleri, hem katot hem de anot için yüksek performanslı elektrot ve elektrolit malzemeleri geliştirilerek karşılanabilir. SIP'lerde, geçiş metal oksitleri, polianyon bileşikler, prussian blue analogları (PBAs) ve organik bileşikler gibi çeşitli malzemeler sıklıkla katot olarak kullanılmaktadır [1]. Ancak, Li-iyon pillerinden farklı olarak, Na-iyon pillerin pratik uygulamalar için asıl sorunu, yüksek geri dönüşümlü kapasite, uzun çevrim ömrü ve mükemmel hız performansı sunabilen sınırlı alternatif anot malzemeleridir. Bu nedenle, SIP'lerin performansını artırmak için yeni anot malzemelerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Son yıllarda, yüksek teorik kapasiteleri nedeniyle alaşımlama tipi malzemeler (Sn, Sb, Bi, Ge, Pb vb.) umut vadeden anot malzemeleri olarak büyük ilgi görmektedir. Bu malzemeler arasında, antimon sahip olduğu iki boyutlu katmanlı yapı sayesinde gösterdiği yüksek elektriksel iletkenlikten dolayı ön plana çıkmaktadır.

Pil performansına anot malzemelerinin geliştirilmesi yanı sıra kullanılan elektrolit ve elektrolit katkı maddelerin optimizasyonu da önemli katkılar sumaktadır. Elektrolit, bir hücrenin bütünsel performansına enerji yoğunluğu, çevrim stabilitesi ve güvenliği bakımından katkıda bulunur. SIP'lerde elektrolitler genellikle organik elektrolitler, iyonik sıvılar (ILs), sulu elektrolitler, katı polimer elektrolitler ve inorganik katı elektrolitler olmak üzere beş yaygın türe ayrılır. Bu elektrolitler arasında, özellikle esterler ve eterlere dayalı olanlar, yüksek iyon iletkenliği ve hem gözenekli ayırıcılar hem de elektrotlara karşı üstün ıslanabilirlik avantajları nedeniyle SIP'lerde en yaygın kullanılan elektrolitlerdir. Elektrolitlerin performans özelliklerini artırmak için elektrolit katkı maddeleri de kullanılmaktadır. Elektrolit katkı maddeleri, genellikle elektrolite küçük miktarlarda (genellikle ağırlık veya hacim bakımından %10'dan az) eklenen yabancı moleküllerdir ve elektrolitin temel bileşimini değiştirmeden hedef

özelliklerini etkili bir şekilde artırabilirler. Bu nedenle SIP performansını geliştirmek isteyen birçok çalışmada elektrolit ve elektrolit katkı maddelerinin pil performansı üzerindeki etkileri incelenmektedir.

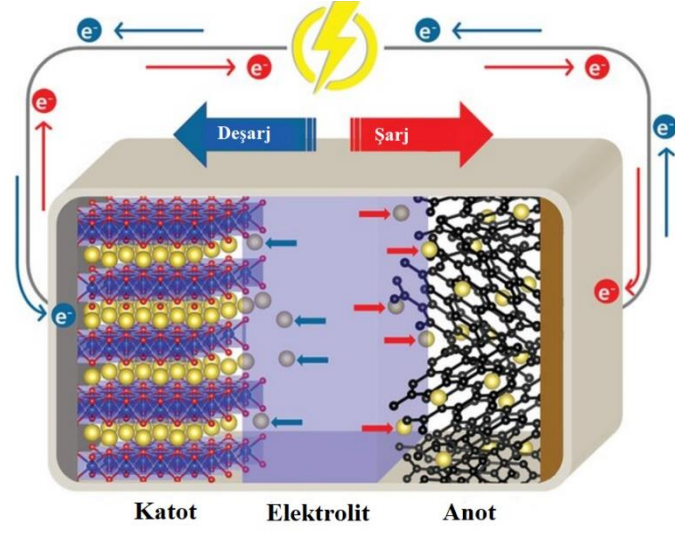
Bu tez çalışmasında, sodyum iyon piller için antimon/sert karbon bazlı kompozit anot malzemesi geliştirilmiş, bağlayıcı, elektrolit ve elektrolit katkı malzemesi gibi parametrelerin performansa etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar detaylı bir şekilde tartışılmıştır.



## 2. TEZİN AMACI, KATKISI ve İÇERİĞİ

Na-iyon batarya (Şekil 2.1) ve lityum iyon batarya, benzer elektrokimyasal mimariye sahip olduklarından, reaksiyon mekanizmaları da benzerdir. Ancak, Na iyonlarının çapı Li iyonlarınınkinden yaklaşık %40 daha büyüktür, bu nedenle geri dönüşümlü Na-iyon hücrelerinin inşası için uygun anot malzemeleri bulmak zordur. Karbon bazlı anotlar, düşük potansiyel, yüksek kapasite, bolluk ve düşük maliyetleri nedeniyle lityum iyon pilleri (LIP'ler) için önde gelen malzemelerdir. Bu durum sodyum iyon pilleri (SIP'ler) için de geçerlidir ancak, sodyumun iyon çapının büyük olması sodyumun grafit içine entegrasyonunu karbonat bazlı elektrolitlerde sınırlamaktadır [2]. Sert karbon ve genişletilmiş grafit gibi çeşitli karbon bazlı malzemeler Na-iyon pil anotları olarak kullanılmış olmasına rağmen, bu malzemelerin elektrokimyasal performansı nispeten zayıftır ve bunun sonucunda düşük geri dönüşümlü kapasite ve hız yeteneği gibi sorunlarla karşılaşmıştır. Bu nedenle, son çalışmalar, P (Fosfor), Sn (Kalay) ve Sb (Antimon) gibi diğer malzemelerle birlikte yüksek kapasite sağlayan Na alaşım tabanlı anot malzemelerine odaklanmıştır. Bu malzemeler, tekrarlayan Na alaşım faz değişiklikleri aracılığıyla yüksek kapasite sağlamaktadır. Çok sayıda çalışma, yüksek teorik kapasiteleri ( $\text{NaSb}_3$ : 660 mAh/g) ve elverişli Na reaksiyonu ( $\sim 0.5$  V karşı  $\text{Na}^+$ ) nedeniyle Sb bazlı sistemlere odaklanmıştır. Sb bazlı anotların yüksek kapasite göstermesine rağmen, tekrarlayan sodasyon/desodasyon sırasında  $\text{Na}_3\text{Sb}$  fazının oluşumu/serbest bırakılmasıyla anotlarda önemli hacim değişimleri oluşmaktadır. Bunun sonucu olarak tekrarlayan döngülerde pillerde ciddi kapasite azalması gözlemlenmiştir [3].

Bu tez çalışmasında, sodyum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmak üzere, düşük maliyetli yöntemlerle antimon/karbon kompozitinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, Na-Sb pil sisteminin sahip olduğu problemler irdelenerek bu problemlere düşük maliyetli çözümler sunulmuştur. Geliştirilen kompozitin elektrokimyasal performansı detaylı olarak ele alınmış ve elde edilen sonuçlar mevcut çalışmalar ile kıyaslanarak performans değerlendirmesi yapılmıştır.



**Şekil 2.1:** Bir sodyum-iyon pilin çalışma prensibinin şeması [4].

### 3.LİTERATÜR: ŞARJ EDİLEBİLEN ALKALİ İYON PİLLER

Piller temel olarak elektriksel enerjiyi kimyasal enerji olarak depolayan ve istendiğinde tekrar elektrik enerjisi olarak geri verebilen araçlardır. Piller, elektrotlarda gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar tersinmez ise primer (birincil) pil olarak, eğer reaksiyon tersinir ise sekonder (ikincil) pil olarak isimlendirilir. Primer (birincil) piller şarj edilme özelliği bulunmayan tek kullanımlık pillerdir. Sekonder (ikincil) piller ise şarj edilip tekrar kullanılabilen tipteki pillerdir. Mobil cihazlarda ve araçlarda büyük oranda şarj edilebilir piller kullanılmaktadır. Bu nedenle şarj edilebilir pillerin araştırma ve geliştirilmesi, sürdürülebilir bir enerji toplumuna ulaşmak için giderek daha önemli bir rol oynamaya başlamıştır [5].

1990'larda, bilgi teknolojilerinin gelişimi ve taşınabilir elektronik cihazların geliştirilmesi, özellikle cep telefonları, video kameralar ve dizüstü bilgisayarlar için yüksek enerjili sekonder (ikincil) pillere olan talebin artmasına neden olmuştur. Bunun sonucu olarak 1991 yılında, lityum-iyon pil ilk olarak Sony tarafından ticarileştirmiştir [6].

Sürdürülebilir bir enerji toplumu oluşturma, 21. yüzyılda hayati bir konu haline gelmiştir. Elektrikli araçlar ve sabit elektrik depolama sistemleri, güneş pilleri ve rüzgar türbinleri ile entegre edildiklerinde, yüksek performanslı (yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü, yüksek verimlilik ve daha düşük maliyet) sekonder (ikincil) pillere ihtiyaç duymaktadırlar. Kurşun-asit, Ni-Cd ve Ni-MH gibi geleneksel ikincil piller, gereksinimleri tam olarak karşılayamamaktadır. Lityum-iyon piller, sekonder (ikincil) piller arasında en yüksek enerji yoğunluğuna ve verimliliğine sahiptir. Ancak yerkabuğundaki lityum konsantrasyonu, kobalt, bakır, nikel gibi maliyetli metal elementlerinkine benzer derecede düşüktür. Dahası, lityum kaynakları Latin Amerika'da eşit olmayan bir şekilde dağılmıştır, bu da lityum piyasasında istikrarsız bir arz ve fiyat artışı riski oluşturmaktadır. Bu temel dezavantajları çözmek için 2010'dan bu yana lityumun yerini sodyumun alması ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır [6] ve 5 yıl içinde sodyum piller ile ilgili makale sayısı beş kat artmıştır [7].

Sodyum-iyon (Na-iyon) piller, lityum-iyon pillere kıyasla daha ucuz, daha güvenli ve daha sürdürülebilir bir seçenek olarak kabul edilmektedir. Dünyada lityum

cevherinden yaklaşık 1000 kat daha fazla sodyum cevheri bulunmakta ve sodyum, deniz suyu gibi tuzlu sulardan kolaylıkla elde edilebilmektedir. Bu durum, sürdürülebilirlik açısından sodyumu, lityuma kıyasla ön plana çıkarmaktadır. Ayrıca, düşük potansiyellerde alüminyum ile lityum reaksiyona girdiği için lityum-iyon pil sistemlerinde akım toplayıcı olarak daha maliyetli ve ağır olan bakır kullanılmakta olup sodyum iyon pillerde sodyum ile alüminyum arasında alaşım oluşturacak bir reaksiyonun gerçekleşmemesi nedeni ile alüminyum akım toplayıcı olarak kullanılabilir [8]. Alüminyumun akım toplayıcısı olarak kullanılmasının bir diğer önemli avantajı ise Li-iyon pil hücreleri 0 V'ye deşarj edildiğinde, Li-iyon pilleri için kullanılan bakır akım toplayıcısının oksitlenip çözünmesi ve kısa devreye yol açabilmesidir. Buna karşılık, Na-iyon pil hücrelerinde alüminyum bir akım toplayıcı kullanılır ve alüminyum oksidasyona karşı güçlü bir dirence sahiptir. Bununla birlikte sodyum iyon piller tamamen boşaltılarak (%0 şarj) transfer edilebilir ve depolanabilirken Li-iyon pillerin yaklaşık %30 şarj (particular state of charge SOC) ile transfer edilmesi gerekmektedir [9]. Yani sodyum iyon pillerin taşıma ve depolanması, enerjiyi tamamen boşaltma özelliğinden dolayı daha güvenlidir. Ayrıca Na-iyon bataryalarda kullanılan elektrolitlerde daha yüksek oranda PC (propilen karbonat) çözücü kullanılabilir. PC'nin, DEC (diethyl karbonat) ve DMC (dimetil karbonat) çözücülere kıyasla daha az yanıcı olması nedeniyle ısı kaçağı problemleri Na-iyon bataryalarda daha az görülmektedir. Bu nedenle Na-iyon pillerin güvenlik açısından yapısal olarak üstün olduğu kabul edilmektedir [10].

Ancak Li-iyon pillere alternatif olarak kabul edilen Na-iyon pillerin araştırılması ve geliştirilmesi sırasında bazı sorunlarla karşılaşmıştır. Sodyum elementi lityuma kıyasla daha büyük yarıçapa ve kütleye sahiptir bu durum anot malzemesi olarak grafit kullanımına engel olmaktadır çünkü grafitteki karbon tabakaları arasındaki mesafe,  $\text{Na}^+$  iyonlarının ara katmanlaşması (interkalasyon) için yeterli mesafeyi sağlamaz [11]. Ayrıca grafitten farklı olarak geliştirilen karbon bazlı anotlar grafitten daha düşük kapasiteye ve yüksek maliyete sahiptir.

Sonuç olarak sodyum-ion piller lityum-ion pillerden potansiyel olarak daha düşük maliyetli daha güvenli ve daha çevre dostu pillerdir. Ancak Lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu ve mükemmel çevrim kararlılığı nedeniyle hala elektrikli araçların ve taşınabilir cihazların güç kaynakları olmayı yüksek oranda sürdürmektedir [12].

### 3.1. Sodyum Pil Sistemlerinde Kullanılan Katot Malzemeler

Pil sistemlerinin önemli bileşenlerinden olan katot, dış devreden elektron alan ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında indirgenen pozitif veya oksitlenen elektrottur.

Pillerde katot materyalleri aktif element ( $\text{Na}^+$  vb.) iyonları ve redoks potansiyeli sağlamaktadır. Redoks potansiyeli, bir elektrokimyasal reaksiyon sırasında elektron alışverişi ile ilgili kimyasal enerjinin ölçüsüdür. Elektrot malzemelerinin yüksek redoks potansiyeli, hücrede daha yüksek gerilim sağlar ve bu da pilin daha yüksek enerji depolamasına ve daha iyi performansına katkıda bulunur.

Katot malzemesi uzun çevrim ömrüne, yüksek enerji yoğunluğuna, yüksek kimyasal ve yapısal kararlılığa, düşük maliyetli kolay üretim süreçlerine, uygun çalışma voltajına sahip ve etkili bir oksitleyici (indirgeyici) madde olmalı, elektrolitle temas ettiğinde kararlı kalmalıdır.

Na iyonları lityum iyonlarına göre daha büyük yarı çapa ve kütleyle sahip olduğundan dolayı daha yavaş hareket etmektedir bu da sodyum pillerin daha düşük özgül kapasiteye sahip olmasına neden olmaktadır [13]. Bu nedenle yüksek enerji yoğunluklu pil elde etmek için katot malzemesinin seçimi oldukça önemlidir. Günümüze kadar yapılan katot çalışmalarında katmanlı oksitler, polianyonik bileşikler, Prusya mavisi analogları (PBA'lar) ve organik bileşikler gibi birçok malzeme kullanılmış olup bunlar arasında ilk üç tip üstün özellikleri nedeniyle daha çok ilgi çekmiştir [1].

Bunlardan ilki olan katmanlı oksitler, yüksek kapasite, kolay sentez yöntemleri gibi dikkate değer özellikleri nedeniyle umut vadeden katot malzemeleri olarak ortaya çıkmaktadır [1]. Fakat katmanlı oksitler yüksek yüzey polarizasyonuna sahip olduğundan yüzeylerinde fiziksel ve kimyasal olarak su adsorbe edilmektedir ve bu da hava ortamındaki depolama şartlarında kararlılık sorunları yaşanmasına neden olmaktadır. Ayrıca katmanlı oksitlerden sodyum iyonları ayrıldığında metal katmanlarında kaymalar meydana gelebilmektedir, bu durum yapısal değişikliğe neden olmaktadır, bunun sonucu olarak katmanlı oksitler çevrim sırasında istikrarsız elektrokimyasal performans göstermektedir [14].

İkinci olarak, polianyonik malzemeler, köşe veya kenarlar aracılığıyla birbirine bağlanmış dört köşeli polianyonik birimlerin  $(\text{XO}_4)_n^-$  serilerini içermektedir. Bu

birimlerde X, fosfor (P), kükürt (S), silikon (Si), bor (B) gibi elementleri ifade eder ve bunlar geçiş metal polihedraları  $MO_6$  (M = geçiş metal) ile kovalent olarak bağlanmıştır [15]. Bunun sonucu olarak polianyon tipi katot malzemeleri sağlam kristal yapıya sahiptir. Bu güçlü kristal yapı pillerin üstün çevrim ömrüne ulaşmalarını sağlamaktadır. Ayrıca, polianyonik bileşikler güvenlik açısından faydalı olan yüksek termal kararlılık özellikleri sergilemektedir [1]. Ancak, polianyon tipi elektrot malzemeleri  $XO_4$  anyon birimlerinin elektronik etkileşimlerini içeren karakteristik yapıları nedeniyle düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir. Bu nedenle, iletkenliği artırmaya yönelik çeşitli stratejilere, örneğin karbon kaplama, parçacık boyutunu azaltma, optimal morfolojiyi tasarlama vb. yöntemlere odaklanan birçok araştırma çalışması yapılmaktadır [15].

Son olarak, prusya mavisi ve analogları (PB ve PBA'lar), 1706'da Berlin'de keşfedildikten sonra pigment olarak kullanılmıştır. Son kırk yıl boyunca, mükemmel redoks aktivitesi ve düşük maliyeti nedeniyle, özellikle ticari sodyum iyon pilleri (SIB'ler) için enerji depolama cihazlarında umut vadeden aktif malzemeler olarak yaygın bir şekilde araştırılmıştır. Bu malzemeler, büyük ölçekli sabit enerji depolama sistemlerinde gelecekte kullanılma potansiyeline sahiptir [16]. Prusya mavisi analogları, büyük aralıklı boşluklara sahip üç boyutlu bir kristal yapısına sahiptir. Bu özellik, hızlı iyon difüzyonuna izin vermektedir, bu da yüksek hızlı kapasiteyi kolaylaştırarak PBA'yı hızlı şarj ve deşarj döngüleri gerektiren uygulamalar için özellikle uygun kılmaktadır [1]. Ancak PBA yapısındaki boşluklar, PBA'nın sentezinde kullanılan su tarafından doldurmaktadır, bu da konuk katyon depolama alanlarını işgal etmektedir ve katyonların göçünü engellemektedir [16].

Yukarıda bahsedildiği gibi farklı tipte katot malzemelerinin ayrı ayrı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Yüksek pil performansı için uygun katot malzemesinin sentezlenmesi oldukça önemlidir ve bununla ilgili birçok çalışma yapılmaktadır.

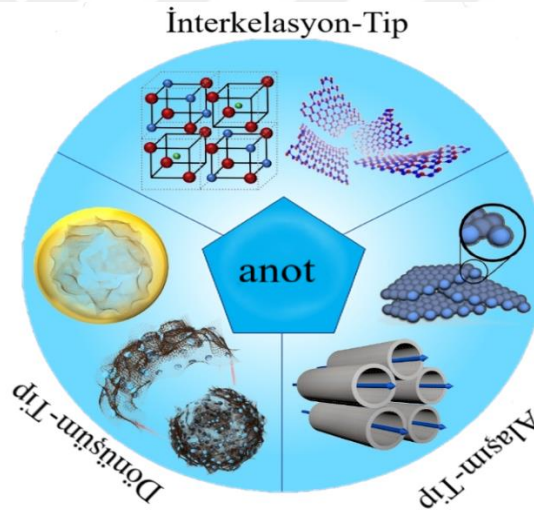
### **3.2. Sodyum Pil Sistemlerinde Kullanılan Anot Malzemeler**

Sodyum iyon pillerin araştırılması ve geliştirilmesi esas olarak katot, anot, elektrolit, bağlayıcı ve elektrolit katkı maddeleri gibi bileşenleri içermektedir. Bunlar arasında en çok çalışılan katot malzemeleridir, ikinci sırada ise anot yer almaktadır [5].

Anot, elektrokimyasal reaksiyon sırasında elektronların üzerinden geçerek elektriksel devreye aktığı ve aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyon sırasında yükseltmenin gerçekleştiği elektrottur.

Sodyum iyon pil (SIP) anotları, katotlara kıyasla istikrarsız performans ve sınırlı kapasite göstermektedir, bu durum SIP'lerin geliştirilmesi ve ticarileştirilmesini sınırlamıştır. SIP'lerin anotları, yüksek kapasite, yüksek çevrim kararlılığı, yüksek hızlı şarj/deşarj yeteneği, yüksek başlangıç kolombik verimliliği ve sodyum dendritlerinin oluşumunu önleme hususlarında yüksek bir performans sergilemelidirler [17].

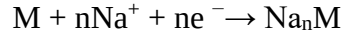
SIP anotları için rapor edilen üç farklı enerji depolama mekanizması bulunmaktadır. Bu farklı mekanizmalar, interkalasyon reaksiyonları, alaşım reaksiyonları ve dönüşüm reaksiyonlarıdır [17].



**Şekil 3.1:** Üç temel anot malzemesi tipinin şematik gösterimi [18].

İnterkalasyon reaksiyonları için grafit anot çok iyi bir örnektir. Grafit, ticari lityum iyon pillerde (LIP) yaygın olarak kullanılan standart bir interkalasyon anot malzemesidir. Karbon temelli anot malzemeleri SIP'lerde de interkalasyon mekanizması ile depolama yapmaktadır. Karbon malzemeleri, grafenli karbon, genişletilmiş grafen ve amorf karbon (grafitize edilmemiş sert karbon ve yumuşak karbon) olarak üçe ayrılmaktadır. İnterkalasyon anotları arasında, sert karbon, yüksek interkalasyon kapasitesi, düşük şarj/deşarj voltaj platoları ve düşük maliyetli hazırlık teknolojileri nedeniyle SIP anotları olarak büyük potansiyele sahiptir [17].

Bir diğerk sodyum depolama mekanizması da alaşımlama reaksiyonlarıdır. Kalay (Sn), Antimon (Sb), Bizmut (Bi), Silisyum (Si), Germanium (Ge) ve Fosfor (P) gibi elementler, alaşım reaksiyon mekanizmasına sahiptir. Alaşımlama mekanizmalı anotlar için denklem aşağıdaki gibidir;



Yüksek elektron transfer sayısı, alaşım metallerinin atom ağırlığına bağlı olarak yüksek kapasite anlamına gelmektedir. Kalay (Sn) için, tam sodasyon sonrasında n değeri 3.75'e ulaşılabilir ve bu da 847 mAh/g teorik kapasiteye karşılık gelmektedir (hacim genişlemesi %420). Antimon (Sb) için, tam sodasyon sonrasında n değeri 3'e ulaşılabilir ve bu da 660 mAh/g teorik kapasiteye karşılık gelmektedir (hacim genişlemesi %390). Bu alaşım anotların hem teorik kapasiteleri hem de rapor edilen kapasiteleri, SIP'lerin tüm anotları arasında en yüksek olanlardır. Fakat alaşım anotları yüksek teorik kapasitelere sahip olmakla birlikte, sodasyon süreci sırasında yüksek hacim genişlemesi yaşamaktadır. Dahası, uzun dönemli çevrimler sırasında hacim genişlemesi sürekli olarak parçalanma sorunlarına neden olur ve bu da ticarileştirilmeleri için önemli bir zorluk teşkil etmektedir [17].

SIP için yüksek kapasiteli bir anot elde etmek diğerk bir yaklaşım ise dönüşüm anotlarını kullanmaktır. Dönüşüm elementleri, sodasyon süreci sırasında sodyum bileşikleri oluşturabilen metal olmayan elementlerdir. Bu elementler, Fosfor (P), Kükürt (S), Oksijen (O), Azot (N), Flor (F), Selenyum (Se), vb. dir. SIP anotları olarak kullanılmak için, P, S, O, N, F ve Se elementleri metal veya metal olmayan elementlerle birleştirilmeli ve oksitler, sülfürler, selenidler, florürler ve nitridleri içeren bileşikler oluşturmalıdır. SIP'lerde dönüşüm anotları kullanılarak yüksek kapasiteler elde edilebilmektedir (teorik kapasite Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 1127 mAh/g) [17]. Fakat dönüşüm anotlarında da alaşımlama anotları gibi hacim genişlemesi ve parçalanma problemleri görülmektedir.

Daha yüksek performanslı ve kararlı sodyum iyon pil geliştirmek için, alaşım reaksiyon mekanizmasına sahip anot malzemelerinin bazılarından (Sn, Sb, vb.) kompozit anotlar oluşturmak iyi bir yöntem olarak görülmektedir. Kompozit anotlar, karbon anotlardan önemli ölçüde daha yüksek depolama kapasiteleri sunabilmektedir ve alaşım anotlardan daha iyi döngüsel kararlılığa sahiptir [17]. Örneğin; antimon (Sb), uygun sodyum eklenme reaksiyonunda ve tamamen sodasyonda (Na<sub>3</sub>Sb) 660 mAh/g

teorik spesifik kapasitesine sahip olmasıyla potansiyel bir anot malzemesidir. Ancak, böyle bir alaşım reaksiyonu, antimon anot malzemelerin hacim değişimleriyle sonuçlanmaktadır. Bu tip problemlerin önüne geçmek için antimonun karbon kompozit anotları geliştirilmiştir. Sb'nin karbon matrisine gömülmesinin elektrokimyasal performansları artırmak için etkili yöntemlerden biri olarak görüldüğü geniş bir şekilde kabul edilmektedir. Karbon matrisi, hacim genişlemesini karşılamak için elastik bir tampon tabakası sağlamaktadır, şarj-deşarj süreci sırasında aktif malzemelerin bir araya gelmesini önlemektedir ve bu da aktif malzemelerin döngü sırasında kararlılığını artırmaktadır [19]. Aynı zamanda, karbon kaplama Sb'nin elektriksel iletkenliğini artırmaktadır ve elektrot malzemelerinin elektrolit ile reaksiyona girmesini engellemektedir [20].

SIP de kullanılan bazı anot bileşikleri aşağıdaki tabloda (**Tablo 3.1**) verilmiştir.

**Tablo 3.1:** Sodyum iyon bataryalarda kullanılan farklı tipteki anot malzemeleri [5].

|                            | Anot malzemeleri                                             | Akım hızı | Elektrokimyasal performans * |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------|------------------------------|
| <b>Titanyum Bazlı</b>      | NaTiOPO <sub>4</sub>                                         | 0.1 C     | 180 mAh/g                    |
|                            | Ti <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>              | 0.1 C     | 120 mAh/g                    |
| <b>Metal oksitler</b>      | Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>               | 0.04 C    | ~200 mAh/g                   |
|                            | $\alpha$ -MoO <sub>3</sub>                                   | 0.1 C     | 100 mAh/g                    |
| <b>Metalik kompozitler</b> | a-TiO <sub>2-x</sub> /Sb                                     | 100 mA/g  | 592 mAh/g                    |
|                            | Si-Sb-C                                                      | 100 mA/g  | 595 mAh/g                    |
|                            | Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /SnP           | 0.2 A/g   | 587 mAh/g                    |
| <b>Organik</b>             | Na <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> | 0.1 C     | 258 mAh/g                    |
|                            | Organik sodyum karboksilat tuzu                              | 40 mA/g   | >200 mAh/g (tam hücre)       |
| <b>Karbon Bazlı</b>        | Karbon siyahı                                                | C/75      | 121 mAh/g                    |
|                            | HC                                                           | 0.1 C     | 301 mAh/g                    |
|                            | İndirgenmiş grafin oksit                                     | 0.2 C     | 174 mAh/g                    |
|                            | Yumuşak karbon                                               | 20 mA/g   | 232 mAh/g                    |

\*Yarım hücre elektrokimyasal ölçümler (karşı Na/Na<sup>+</sup>)

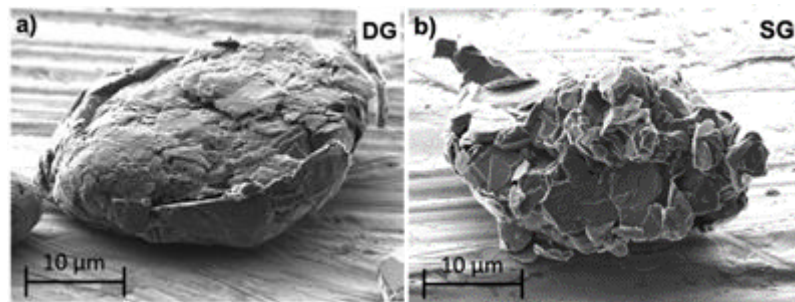
### 3.2.1. Karbon Bazlı Anotlar

1980'lerde, karbon esaslı malzemeler incelenmiştir ve lityum iyon pil anot malzemeleri için umut vaat eden adaylar olarak kabul edilmiştir. 2000 yılına kadar, sadece birkaç anot malzemesinin sodyum depolama özelliklerine sahip olduğu kanıtlanmıştır, ancak

bu malzemeleri enerji yoğunlukları LIP'ler için grafitinkinden çok daha düşüktür. 1988'de, Ge ve Fouletier, grafit içerisine sodyumun elektrokimyasal interkalasyon davranışını raporlamıştır ve  $\text{NaC}_{64}$ 'ün oluşumunu öne sürmüştür, teorik kapasitesi 35 mAh/g karşılık gelmektedir. 1993'te, Doeff ve arkadaşları, sodyumun grafit, petrol koku ve Shawinigan siyahına interkale edilmesinin sırasıyla  $\text{NaC}_{70}$  (31 mAh/g),  $\text{NaC}_{30}$  (70 mAh/g) ve  $\text{NaC}_{15}$  (132 mAh/g) oluşlarına yol açabileceğini göstermiştir. 21. yüzyılın başlarında, durum biraz değişmiştir. 2000 yılında, Dahn ve çalışma arkadaşları sert karbonun  $\approx 300$  mAh/g geri dönüşümlü kapasite sağlayabileceğini doğrulamıştır, bu da grafitin lityum depolama kapasitesine yakındır, ancak döngü yeteneği pratik uygulamalar için yetersizdir, bu yine de SIP'lerin geliştirilmesine yeni bir umut getirmiştir [21].

Karbon bazlı malzemelerden biri olan grafit, karbon elementinin kristal yapıdaki bir şeklidir. Grafen tabakalarının istiflenmiş halinden oluşmaktadır. Grafit doğal olarak meydana gelir ve standart koşullarda karbonun en kararlı formudur. Grafit sentetik olarak da üretilmektedir.

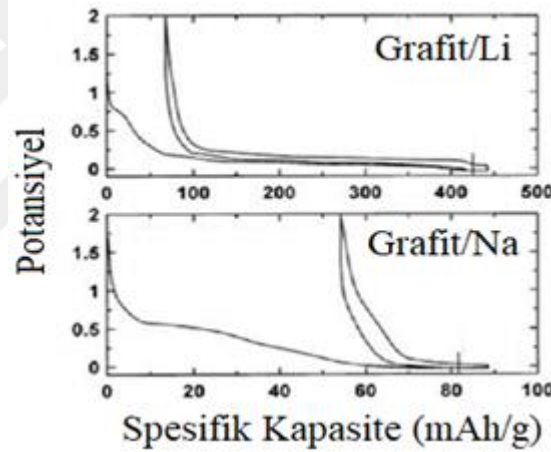
Yeni nesil lityum iyon pil sistemlerinde karbon temelli anot malzemesi olarak doğal ve sentetik olmak üzere iki tür grafit kullanılmaktadır. Her iki grafit de polikristal yapıya sahiptir ve birden fazla tek kristalli alandan oluşur. Doğal grafitte bu alanlar genellikle aynı yönde yönelmiştir ancak Sentetik grafitte yönlendirme daha rastgeledir, bu durum Şekil 3.2 'den de anlaşılabilir [22].



**Şekil 3.2:** Küresel şekilli doğal grafitin (DG; birkaç işleme adımından sonra) sentetik grafitin (SG) taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikrogafik karşılaştırılması [22].

Her iki malzeme de günümüzde ticari Li-ion pillerde kullanılmaktadır; özellikle EV (elektrikli araç) uygulamalarında (yüksek saflık ve kalite) sentetik ve genellikle taşınabilir elektronik cihazlar için doğal grafit tercih edilmektedir [22].

Grafit, ticarileştirilmiş Li-ion piller için en yaygın anot malzemesidir ve 372 mAh/g kapasite göstermektedir, bu da grafit interkalasyon bileşiğinin ( $\text{LiC}_6$ ) oluşumunun sonucudur. Bununla birlikte, birçok literatür araştırması, diğer alkali metal iyonu olan sodyumun kararlı Na-C ikili bileşikleri olmaması nedeniyle grafit içine interkale edilemeyeceğini bildirmiştir [21]. Örneğin Grande ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) analizi ile Li, Na, K ve grafen tabakaları arasındaki bağlanma enerjisi hesaplanmış ve  $\text{NaC}_6$ 'nın enerjetik olarak tercih edilemeyen bir interkalasyon bileşiği olduğunu gösterilmiştir. Ayrıca grafit içerisine interkalasyon bileşikleri oluşturmada önce karbon yüzeyinin sodyum kaplanması nedeniyle sadece sınırlı miktarda sodyum atomu yerleştirilebilmektedir (Şekil 3.3) [23]. Yukarıda belirtilen nedenler, grafitin aktif malzeme olarak SIB'ler için kullanılamayacağını göstermektedir [21].



**Şekil 3.3:** LIB'ler ve NIB'lerdeki grafit elektrotların potansiyel profilleri [23].

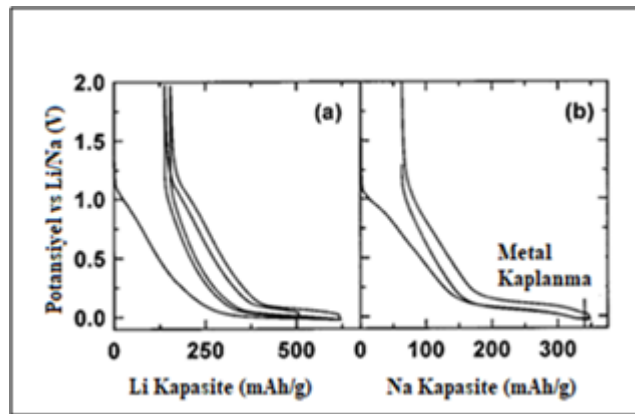
Bir başka karbon esaslı anot malzemesi yumuşak karbondur (Soft Carbon). Yumuşak karbon, düzenli karbon katmanlarına sahip ancak düzensiz bir yapıda olan özel bir karbon malzemesidir. Yumuşak karbonun grafitleşme derecesi ısı ile ayarlanabilmektedir. Sert karbonun aksine, yumuşak karbon 2500 °C'nin üzerinde ısıtıldığında grafit'e dönüştürülebilmektedir. Yumuşak karbon genellikle polipirrol, katran ve hidrokarbon bazlı malzemeler gibi hammaddelerden karbonlaşma süreci ile hazırlanmaktadır. Yumuşak karbonun katmanlar arası boşlukları kontrol edilebilmektedir, böylece  $\text{Na}^+$  transfer kinetiği için uygun bir katman aralığı elde edilebilmektedir [11]. Ayrıca yumuşak karbon sert karbonun aksine, daha yüksek elektronik iletkenliğe sahiptir [24]. Bu benzersiz özellikler kombinasyonu, yumuşak

karbonun enerji depolama uygulamalarında umut vadeden bir aday olmasını sağlar [11].

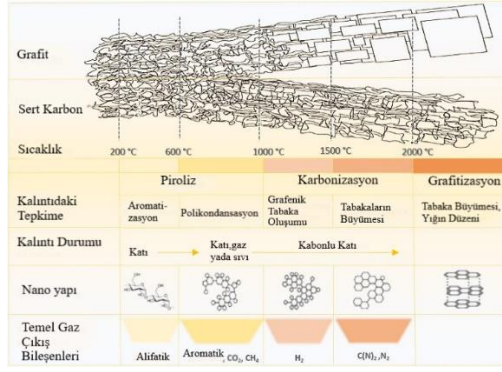
Literatürde SIP'ler için en umut verici karbon esaslı anot malzemesinin sert karbon (Hard Carbon) olduğu belirtilmektedir. Sert karbon, ısıl işlemle grafitleştirilemeyen karbon olarak da bilinmektedir. Sert karbon düzensiz ve kavisli grafen tabakalarının kısa mesafeli düzenli bölgelerinden oluşmaktadır ve bunun yanı sıra mikro kristalin bölgelerden oluşan birçok nano boyutlu gözenek içermektedir. Sert karbonun çok yönlü mikro yapısı, ham madde ve işleme yönteminin seçimine bağlı olarak şekillendirilebilmektedir ve bu durum sodyum iyonlarının konaklamasına ve hızlı transfer kinetiğine olanak sağlayarak pilin yüksek tersinir kapasite ve hız performansı göstermesini sağlamaktadır [25].

Piroliz ve hidrotermal karbonizasyon sert karbon sentezinde sıklıkla kullanılan yöntemlerdir. Hammadde pirolizi için temel yol, hammaddenin inert bir atmosfer altında yüksek sıcaklıkta işlenmesidir. Piroliz işleminde zirve sıcaklığı, ısıtma hızları ve tek ya da iki adımlı karbonlaştırma seçimi gibi birçok işlem parametresi dikkatlice belirlenmelidir [25]. Şekil 3.5`de sert karbonun sıcaklığa bağlı olarak oluşum şeması verilmektedir [26].

Başlarda kuvvetli çapraz bağlı bir yapıya sahip termoset hammaddelerden, piroliz yoluyla sert karbon (HC) temelli anot malzemeleri üretmenin umut verici olduğu düşünülmüştür. Karbonhidrat veya diğer organik polimerler, örneğin, sukroz, selüloz ve lignin, HC anotların üretimi için öncüller olarak kullanılmıştır. Örneğin selüloz ham madde olarak kullanarak düşük piroliz sıcaklığında (1000 °C) sert karbon anotlar hazırlanmıştır ve 340 mAh/g gibi yüksek bir kapasite elde edilmiştir [5], [23].



Şekil 3.4: Sert karbona sodyum ve lityum interkelyasyonu [23].



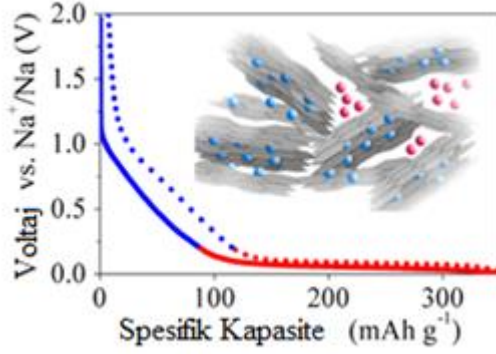
**Şekil 3.5:** Sert karbonun sıcaklığa bağlı olarak oluşma şeması [26].

SIP sisteminde anot olarak kullanılan sert karbon, grafitteki yavaş tepki kinetiği ve zayıf yapısal kararlılıktan farklı olarak, zengin gözenekleri ve geniş aralıklı katmanları sayesinde hızlı Na<sup>+</sup> taşıma hızına olanak sağlamaktadır ve hacim genişlemesini tolere etmektedir, bu da onu Na<sup>+</sup> depolama için uygun hale getirmektedir [11]. Bunun yanı sıra sert karbon, düşük işletme voltajlarındaki yüksek tersinir kapasite ve kararlı çevrim performansı göstermesi nedeniyle Na-iyon pil sistemlerinde anot malzemesi olarak öne çıkmaktadır [27]. Stevens ve Dahn, glikoz kaynaklı sert karbonun ~300 mAh/g desodyasyon kapasitesine sahip olduğunu yaptıkları çalışmada göstermişlerdir (Şekil 3.4) [23].

İyon depolama mekanizmasının anlaşılması yüksek performanslı sert karbon anot malzemesi geliştirilmesinde önemli noktalardan biri olarak kabul edilmektedir. LIP sistemlerinde sıklıkla kullanılan karbon temelli anot malzemeleri birçok açıdan detaylı olarak ele alındığından iyi anlaşılmış bir teknoloji olarak kabul edilmektedir ancak bazı karbon yapılarında meydana gelen tam lityum yerleştirme mekanizmaları konusunda belirli bir tartışma vardır ve tam olarak açıklanamamıştır [28]. SIP sistemlerinde de LIP gibi iyon depolama mekanizmasının açıklanması önemli bir konudur ve SIP sistemlerinde iyon depolama mekanizmasının anlaşılmasının temel nedeni, sert karbon mikro yapısının çeşitliliği, düşük kristal yapısı ve sodyumlanmış sert karbonun aşırı reaktifliği [27]. Literatürde sert karbonun sodyum etkileşimlerini incelemek için birçok araştırma yapılmış olup bu konu hakkında üç farklı model ortaya atılmıştır.

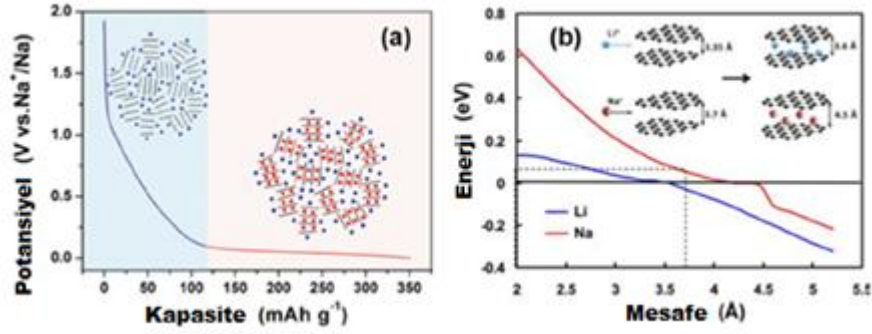
**a) İnterkalasyon- Pore Filling modeli (House of Cards Model):** Sert karbon içindeki Na<sup>+</sup> iyonunun depolanma mekanizması hakkındaki mevcut anlayış, ilk kez 2000'lerin başlarında ortaya atılan "kart evi (house of card)" modeline dayanmaktadır.

Bu model, **Şekil 3.6**'de görüleceği üzere,  $\text{Na}^+$  iyonlarının önce turbostratik nanodomainlerdeki (TN) grafen tabakaları arasına interkalasyon yoluyla girdiğini ve ardından karbon yapısındaki gözeneklerin  $\text{Na}^+$  iyonu ile doldurulduğu seklinde özetlenebilmektedir [29].



**Şekil 3.6:** Sert karbondaki Na-iyon depolamanın kart evi modelinin görsel temsili. İki farklı aşama: TN'ler içindeki interkalasyon ve gözenek doldurulma görülüyor [29].

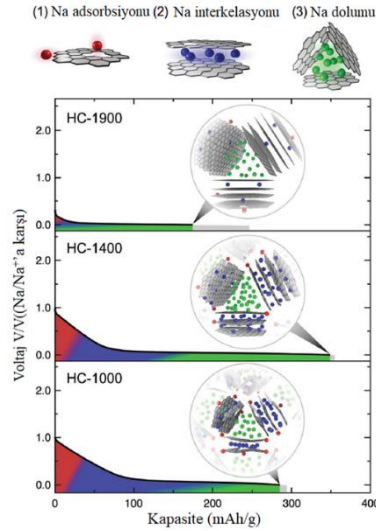
**b) Absorpsiyon-İnterkalasyon modeli:** Cao ve arkadaşları interkalasyon-absorpsiyon modelininin tam zıttı olarak **Şekil 3.7a**'da gösterildiği gibi absorpsiyon-interkalasyon modeli önermişlerdir. HC elektrotlardaki sodyum iyonlarının interkalasyon mekanizmasını anlamak için teorik olarak sodyum iyonlarının HC'ye interkale edilmesinin enerji değişimini, karbon katman aralığındaki değişimle birlikte simüle etmişlerdir. Bulguları, karbon katman aralığının belirli bir değerinde (0.37 nm'de) enerji değişiminin düzgün bir eğri izlediğini ve düşük potansiyelde (0~0.1 V) sodyum iyonlarının interkalasyonunun grafit lityum depolamasına benzer olduğunu ortaya koymuştur. Bu durum, düşük potansiyelde sodyum iyonlarının HC'de belirli bir interkalasyon işlemine karşılık gelmektedir. (**Şekil 3.7b**). Özetle, Cao ve arkadaşları, elektrokimyasal empedans hesaplama yoluyla düşük potansiyel plato bölgesinde sodyum iyonunun difüzyon katsayısının grafit ile benzerlik gösterdiği belirlenerek plato bölgesinin interkalasyon mekanizmasını doğrulamıştır [5].



**Şekil 3.7:** a-Absorbsiyon interkalasyon mekanizmasının şematik gösterimi, b-Karbon ara katman mesafesi fonksiyonu olarak Na (kırmızı eğri) ve Li (mavi eğri) iyonlarının karbona ekleme için teorik enerji maliyeti [5].

**c) Adsorpsiyon-İnterkalasyon-Gözenek Doldurma modeli (Adsorption-Intercalation-Pore Filling model):** Sert karbonun tipik bir şarj-deşarj eğrisi, sodyum iyonları için yüksek potansiyallerde ( $\approx 0.1-2.5$  V vs Na/Na<sup>+</sup>) görülen eğimli bir bölgeyle ve düşük potansiyallerde ( $\approx 0-0.1$  V vs Na/Na<sup>+</sup>) bir platformla karakterize edilmektedir. Stevens ve Dahn, bu yüksek potansiyel bölgesini sodyumun grafen aralıklarına interkale edilmesine ve düşük potansiyel bölgesini ise nanoporlara sodyumun yerleştirilmesine bağlamışlardır. Ayrıca, yukarıda bahsedildiği gibi bazı bilimsel çalışmalar karbon yüzeyindeki kenar ve hata sitelerinin (alanlarının) sodyumun yüksek potansiyel bölgesinde adsorbe edilmesine olanak sağladığını öne sürmüştür. Günümüzde genel olarak kabul edilen görüş, sert karbonun üç farklı depolama alanını içerdiği yönündedir: 1) Grafendeki hatalar ve kenarlar, 2) Grafen-grafen aralıkları ve 3) Nanoporlar [27].

Absorpsiyon-İnterkalasyon-Gözenek doldurma (Adsorption-Intercalation Pore Filling model) modeli için **Şekil 3.8** örnek olarak verilmiştir. Burada üç farklı sıcaklıkta (1000, 1400 ve 1900 °C) sentezlenmiş olan sert karbon anotların grafit tabakalar arasındaki boşluğun sentez sıcaklığına bağlı olarak artması veya azalması sonucu sodyum depolama kapasiteleri gösterilmiştir. Gri ile gösterilen kısım yavaş reaksiyon sonucu kullanılmayan kısım olarak kabul edilmiştir [27].



**Şekil 3.8:** Sert karbon sodyum depolama mekanizması [27].

### 3.2.2. Antimon

Antimon, gümüşü, beyaz, kırılğan, kristalimsi bir katıdır ve elektrik ve ısı iletkenliği açısından zayıftır. Atom numarası 51, atom ağırlığı 122 ve 26 °C'de 6.697 kg/m<sup>3</sup> yoğunluğa sahiptir. Antimon, 630 °C'de erir ve 1380 °C'de kaynar. M.Ö. 4000 civarlarında antimon ve doğal antimon sülfürü bilinmektedir. Bakır kaplaması olarak M.Ö. 2500 ve 2200 yılları arasında kullanılmıştır. Antimon, kükürt ve bakır, kurşun ve gümüş gibi metallerle güçlü bir ilgi gösterdiği için doğada nadiren saf bir metal olarak bulunmaktadır. Aslında, "antimon" kelimesi (Yunanca anti ve monos) "yalnız bulunmayan" anlamına gelir. Bu, antimonun doğada genellikle diğer elementlerle birleşik olarak bulunmasını ifade etmektedir. Metalik antimon tek başına kullanılmak için çok kırılğandır ve çoğu durumda bir alaşıma veya bileşiğe dahil edilmesi gerekmektedir [30].

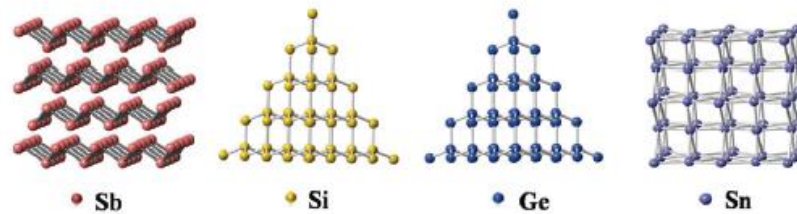
Antimonun başlıca endüstriyel uygulamalarına; elementel antimonun, yarı iletkenler, kızılötesi dedektörler ve diyotların üretiminde kullanılması örnek olarak verilebilir. Bununla birlikte antimon esnek olmaması nedeniyle genellikle alaşımlara karıştırılır ve bu alaşımların uygulamalarında (örneğin, kurşun asit pillerin, lehimin, levha ve boru metalinin, döküm parçaların ve kalayın üretiminde) kullanılmaktadır [31].

Saf antimon (Sb), ya metalik formda, gümüş renginde, sert ve kırılğan olan şekilde, ya da metal olmayan gri toz halinde bulunur (Şekil 3.9). Sb doğada stibnit (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) ve valentonit (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) cevher formlarında bulunabilir [8].



**Şekil 3.9:** Toz Antimon [8].

Literatürde Li-iyon pillerde sıklıkla kullanılan silikon, sergilediği elmas yapı ve bu yapının  $\text{Na}^+$  iyonunun büyük iyon yarıçapını yeterince barındıracak alan sağlamaması nedeniyle SIP sitemlerinde kullanılamamaktadır. **Şekil 3.10** 'de görüldüğü üzere, Sb, buruşuk (zikzak benzeri) tabakalı yapıya sahiptir ve interlamellar boşlukları,  $\text{Na}^+$  iyonlarının etkili bir şekilde yerleşmesi için uygundur. Ayrıca bu katmanlı yapı, Sb'nin yüksek yoğunluk ve iletkenlik sergilemesine olanak sağlar. Ek olarak Sb, silisyum (Si) ve fosfor (P) kıyasla hava ortamında daha iyi kimyasal ve termal kararlılık gösterir. Daha da önemlisi, Na ile Sb arasındaki elektrokimyasal reaksiyon, Si, Ge ve Sn ile olanlardan çok daha basittir çünkü Sb'nin şarj ve deşarj süreçlerinde daha az ara faz oluşmaktadır. Bu nedenle, Sb anodun elektrot reaksiyonu, diğer alaşım tipi anot malzemelerinkinden kinetik olarak daha uygun olmaktadır. Bu üstün özelliklerinden dolayı, anot çalışmaları antimon üzerine yoğunlaşmıştır [32].

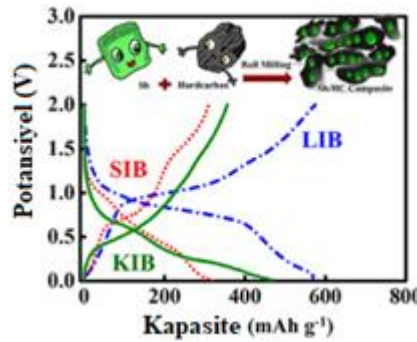


**Şekil 3.10:** Sb, Si, Ge ve Sn nin kristal yapısı [32].

Antimon metalinin sodyum iyon pilinin negatif elektrodu olarak teorik kapasitesi 660 mAh/g 'dir. Ancak, Sb esaslı anotlar, elektrokimyasal süreçlerde, deşarj/şarj işlemleri sırasında Sb gibi malzemelerde meydana gelen büyük hacim genişlemesi (%390) [33]

ve daralması, malzemenin mekanik dayanıklılığını etkilemektedir ve sonuç olarak kapasite kaybına neden olmaktadır. Bu genişleme ve daralma, mekanik streslere ve malzeme yapısının bozulmasına neden olarak, aktif malzemenin performansını etkilemektedir. Bu nedenle, bu tür problemleri aşmak için nano yapılandırma gibi yöntemler kullanılabilmektedir. Ayrıca, işlenmemiş saf Sb'nin özgül direnci 102~103  $\Omega/\text{cm}$ 'dir, bu da bir pilde elektrot malzemesi olarak kullanıldığında hızlı elektron taşımalarını sağlamak için yeterince tatmin edici olmaktan uzaktır. Büyük hacim genişlemesi ve görece düşük iletkenliğinden dolayı, Sb anotlarının yapısal bütünlüğünü korumak ve genel iletkenliği artırmak için literatürde Sb esaslı karbon esaslı kompozitler de önerilmiştir [34].

### 3.2.3. Sb/C Kompozit ve İntermetalik M-Sb Anotlar



**Şekil 3.11:** SIB, LIB ve KIP (Potasyum iyon pil) için Sb/HC kompozit anot kapasiteye karşı potansiyel grafiği [35].

Alaşımlama malzemeleri, yüksek gravimetrik ve volumetrik kapasiteler sunmalarından dolayı Na-iyon pilleri için çok önemli potansiyel anot adaylarıdır. Ancak, bu tür malzemelerin elektrot olarak kullanımında karşılaşılan ana sorun, şarj ve deşarj sırasında meydana gelen büyük hacim değişiklikleridir. Bu durum genellikle malzemenin parçalanmasına ve akım toplayıcıdan ayrılmasına yol açmaktadır. Bununla birlikte, Na-iyon pilleri için alaşımlı anot adayları arasında antimon (Sb), sodasyon ve desodasyon sırasında hacim değişiminin nispeten az olması nedeniyle döngüsel kararlılığı en yüksek malzemedir. Bu hacim değişimine yönelik çözüm, Antimonun çeşitli karbon malzemeleri karıştırılarak nanokompozitler oluşturulmasıdır. Sb-C nanokompozitlerinin elektrot malzemeleri olarak hazırlanması, elektrotların döngüsel kararlılığını artırmaktadır [36]. Saf Sb pillerde

elektrot malzemesi olarak kullanıldığında hızlı elektron taşınmasını sağlamakta istenilen yeterliliğe sahip değildir. Sb anotların görece olarak düşük iletkenliğinden dolayı, antimon esaslı karbonlu kompozit anotlar geliştirilerek, yapısal bütünlüğü korumak ve genel iletkenliği artırmak amaçlanmaktadır [14], [34].

Nano düzeyde Sb'nin iletken karbon ile kompozitinin hazırlanması sadece elektrotun iletkenliğini artırmakla kalmayıp aynı zamanda etkin bir şekilde hacim genleşmesinin üstesinden gelebilir. Ramireddy ve arkadaşları Sb ile grafit kompozit oluşturduları çalışmalarından birinde, SIP'lerin mükemmel çevrim performanslarını gözlenlemişlerdir. Bu bağlamda, nano küreler, nano tüp, nano teller gibi farklı karbon matris formları geliştirilmiş ve yüksek iletkenlik ile stres değişimine yüksek dayanıklılık gibi çeşitli avantajlara sahip olarak SIP sistemlerinde ilgi çekici çevrim performansları sergilemişlerdir [35].

Öte yandan intermetalik M-Sb anotları ( $M = \text{Cu, Fe, Ni ve Sn}$ ), Sb/C ye alternatif, olası anot malzemeleri olarak düşünülebilir. Yüksek iletkenliği nedeniyle  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ , en çok araştırılan Sb tabanlı intermetalik anotlardan biridir. Fransson ve çalışma grubu,  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ 'yi ilk defa bir LIP anodu olarak bilye değirmeni ile sentezleyip, çevrim sürecinde XRD ile faz geçişlerini gözlemlemişlerdir ve elde edilen kapasite 290 mAh/g dir. Xiao ve arkadaşları, SIP'ler için bir anot olarak SnSb alaşımını ilk kez rapor etmişlerdir ve bu alaşımın çevrim sırasında Sb ve Sn'nin sıralı alaşımlanmasını sergilediğini göstermişlerdir ve elde edilen kapasite 544 mAh/g dir. Bu mekanizma, Buriak ve ark. tarafından yapılan in situ TEM çalışmaları ile daha fazla desteklenmiştir [35].

Fakat, yukarıda bahsedilen intermetalik anotların çoğu yüksek kapasiteler ve daha iyi çevrim stabilitesine sahip olsalar da, bunlar karmaşık ve pahalı hazırlık prosedürlerini gerektirmektedir, bu da ticari uygulamalarını sınırlamaktadır. Bu nedenle, büyük ölçekte Sb/C kompozitlerini sentezlemek için uygun yolların geliştirilmesi hala büyük önem taşımaktadır [35].

### **3.3. Sodyum İyon Pillerde Kullanılan Elektrolitler**

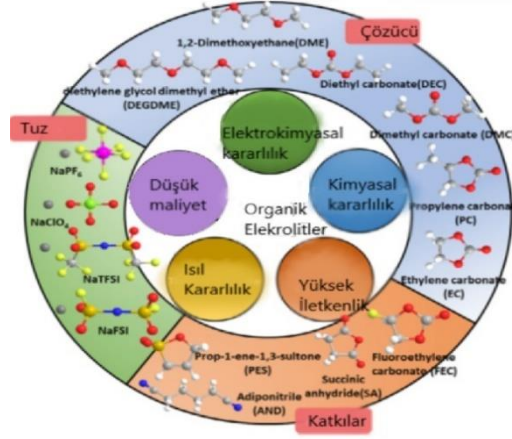
Gelişmiş SIP'leri mümkün kılmak için büyük çaba harcanmaktadır; bu çaba sadece elektrot malzemelerini optimize etmekle kalmamakta, aynı zamanda çeşitli elektrolit sistemlerini rasyonel bir şekilde tasarlamayı da içermektedir [14]. Elektrolit, bir

hücresinin bütünsel performansına enerji yoğunluğu, çevrim stabilitesi ve güvenlik bakımından katkıda bulunmaktadır [37]. Bir SIP sisteminde, bir iyon yük taşıyıcısı olarak görev yapan elektrolit, elektrokimyasal reaksiyonlar için vazgeçilmezdir ve SIP'lerin performansında önemli bir rol oynamaktadır. Elektrolit, SIP'lerin elektrokimyasal performanslarını derinlemesine etkilemektedir. Bu etkiler, geri dönüşüm kapasitesi, hız kapasitesi ve hatta güvenlik gibi faktörleri içermektedir, ancak bunlarla sınırlı değildir. Elektrolitin pil performansına ileri derecede tesirinin nedeni, deşarj-şarj süreci sırasında elektrolitin termodinamik kararsızlığı nedeniyle anot üzerindeki katı-elektrolit ara yüzeyi [SEI] ve katot üzerindeki katot elektrolit ara yüzeyi [CEI] olarak bilinen ara yüzeylerin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bu ara yüzeyler, büyük ölçüde pil sisteminin genel işleyişini belirlemektedir. Bu nedenle, elektrolit kompozisyonunun optimize edilmesi, SIP'lerin pratik uygulamada kullanılması için son derece önemlidir [14].

SIP'lerde elektrolitler genellikle beş yaygın türe ayrılabilir; i) organik elektrolitler, ii) iyonik sıvılar (ILs), iii) sulu elektrolitler, iv) katı polimer elektrolitler ve v) inorganik katı elektrolitler [14].

Bu elektrolitler arasında, özellikle organik elektrolitler yani esterler ve eterlere dayalı olanlar, göreceli yüksek iyon iletkenliği ve hem gözenekli ayırıcılar hem de elektrotlar üzerindeki üstün ıslatabilirlik avantajları nedeniyle SIP'lerde en yaygın kullanılan elektrolitlerdir [14]. Ayrıca organik elektrolitlerin diğer elektrolit sistemlerinden daha yüksek hücre gerilimleri sağlayabilmelerinden dolayı günümüze kadar kadar SIP'ler üzerinde yapılan önemli araştırmaların büyük bir kısmı organik elektrolitlere odaklanmıştır [38].

### 3.3.1. Çözücüler



Şekil 3.12: Organik elektrolitler [14].

Elektrolit, pilin önemli bir bileşenidir ve pozitif elektrottan negatif elektrota ve tersi yönde iyon difüzyonunu sağlarken elektron iletimini engeller [39]. Elektrolit pilin elektrokimyasal penceresini ve elektrokimyasal performansını belirlemektedir, elektrot/elektrolit ara yüzeyinin özelliklerini kontrol etmektedir ve sodyum iyon pillerinin güvenliğini etkilemektedir. Organik sıvı elektrolitler, düşük viskozite, yüksek dielektrik sabiti ve yaygın katotlar ve anotlarla uyumlulukları nedeniyle geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, düşük oksidasyon potansiyeli, yüksek yanıcılık ve güvenlik tehlikeleri gibi sorunları bulunmaktadır. Bu nedenle, yeni, düşük maliyetli, yüksek performanslı organik sıvı elektrolitlerin geliştirilmesi, sodyum iyon pillerinin ticari uygulaması için hayati öneme sahiptir [40].

Organik elektrolitler genellikle sodyum tuzları ve katkı maddelerini içeren çözelti bileşenlerinden oluşur; bu bileşenler, esterler ve eterler gibi iki veya daha fazla organik çözücünün karışımında çözülür [14]. Yani organik elektrolitler  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaPF}_6$  ve  $\text{NaTFSI}$  gibi iyonik sodyum tuzlarının tek veya karışık organik çözücülerde çözülmesiyle oluşmaktadır. Bu organik çözücüler arasında etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), dimetil karbonat (DMC), dietil karbonat (DEC), dimetoksi etan (DME), tetrahidrofuran (THF) ve trietilen glikol dimetil eter (Triglim) bulunmaktadır. Bu bileşenlerin yoğun bir şekilde araştırılması, sodyum temelli enerji depolama sistemlerinin verimliliğini ve güvenilirliğini artırmak için yapılmaktadır. Bu araştırma, sodyum batarya teknolojisini ilerletmek ve çeşitli uygulamalarda, özellikle

elektrikli araçlar ve büyük ölçekli enerji depolama alanlarında ticari olarak kullanılabilir hale getirmek için önemlidir [41].

Eter ve esterler bazlı organik elektrolitlerin SIP'ler için temel gereksinimleri aşağıdaki gibidir [14].

1. Yüksek iyon iletkenlik: Bu özellik, ideal elektrolit çözücülerinin yeterli miktarda tuz çözebilmesi,  $\text{Na}^+$  iyon migrasyon direncinin minimize edebilmesi ve böylece elektrolitlerin yüksek iyon iletkenliğini sağlama kapasitesine sahip olması gerektiği anlamına gelmektedir [14].
2. Geniş bir potansiyel aralığında elektrokimyasal ve kimyasal olarak kararlılık: Yüksek elektrokimyasal kararlılık, yüksek enerji yoğunluğuna sahip hücreler geliştirmek için kritik faktörlerden biridir, yüksek kimyasal kararlılık ise elektrolitler ile pil sisteminin diğer parçaları arasında istenmeyen kimyasal yan reaksiyonların gerçekleşmemesini sağlar [14]. Eğer elektrolit düşük kimyasal kararlılık gösterirse pozitif ve negatif elektrot ile reaksiyona girerek bozulmaktadır ve bu bozulma kontrol edilmezse pil hücresinde hataya neden olmaktadır [39].
3. Termal olarak kararlılık: Elektrolitin erime ve kaynama noktaları, pilin çalışma sıcaklık aralığının dışında olmalı, geniş bir sıcaklık aralığında kararlılık göstermelidir [14].
4. Düşük maliyet, düşük toksisite ve çevre dostu olma [14].

**Karbonat Ester Bazlı Elektrolitler:** Sodyum iyon pillerinde yaygın olarak kullanılan ana çözücüler ester çözücüleridir ve eter çözücüleridir. Bu iki tür organik çözücü, pil uygulamalarında mükemmel performans sağlamışlardır. Ester bazlı çözücüler yüksek iyonik iletkenlik ve oksidasyon direnci gibi avantajlı özellikleri nedeniyle en çok kullanılan organik elektrolit çözücüleridir [40].

En çok kullanılan alkil karbonat çözücüler genellikle iki tür karbonat esterine dayanmaktadır; bunlar döngüsel karbonatlar olan propilen karbonat (PC) ve etilen karbonattır (EC). Bu çözücüler arasında EC, üstün özellikleri nedeniyle SIP'lerde kullanılan en önemli çözücülerden biridir. Örneğin, EC'nin yüksek dielektrik sabitine (89.78 F/m) sahip olması, yeterli miktarda tuzu çözebilme yeteneğini gösterir. Bir çözücünün dielektrik sabiti, kimyasal polaritesinin bir ölçüsüdür. EC gibi kutupsal bir molekül sodyum tuzlarıyla güçlü dipol-dipol ara moleküler kuvvetler aracılığıyla

etkileşime girebilir ve bu nedenle tuzlar, EC içeren elektrolitlerde ideal olarak çözünebilir [14].

PC, SIP'lerdeki baskın karbon bazlı anot olan sert karbon ile de uyumludur; Lityum iyon pillerindeki grafit anotlardaki yapısal tahribatın aksine, PC'nin sert karbon esaslı anotlarla etkileşimi olumsuz bir etki yaratmamaktadır, fakat bazı çalışmalar SIP'nin bozulmasının sürekli olarak PC'nin bozunması ile güçlü bir şekilde ilişkili olduğunu bildirmiştir [14].

Ne yazık ki, tek bir çözücü için farklı ve bazen çelişen gereksinimlerin karşılanması oldukça zordur ve bu nedenle elektrolitler hazırlanırken genellikle birden fazla çözücü bir arada kullanılır.

DMC, DEC ve EMC (etil metil karbonat) gibi lineer karbonat çözücüler, genellikle EC veya PC ile birlikte sıkça kullanılır. Bu tür ikili çözücü sistemlerinin sinerjistik etkisi, iyon iletkenliği, viskozite, elektrokimyasal stabilite penceresi ve hatta SIP'lerin güvenliği konusunda iyileştirmeler ortaya çıkarmıştır [14].

SIP'lerde kullanılan ester bazlı çözücülerin fiziksel ve kimyasal özellikleri **Tablo 3.2'**de gösterilmiştir.

**Tablo 3.2:** SIP'lerde kullanılan ester bazlı çözücülerin fiziksel ve kimyasal özellikleri [14].

| Çözücüler | Dielektrik sabiti, 25 °C | Viskozite (cP), 25 °C | Buharlaştırma ısısı (kJ/mol) | HOMO değeri (eV) | LUMO değeri (eV) |
|-----------|--------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------|------------------|
| EC        | 89.78                    | 1.9 (40 °C)           | 51.68                        | -0.2585          | -0.0177          |
| PC        | 64.92                    | 2.53                  | 45.73                        | -0.2547          | -0.0149          |
| DMC       | 3.107                    | 0.59                  | 36.53-38.56                  | -0.2488          | -0.0091          |
| EMC       | 2.958                    | 0.65                  | 34.63                        | -0.2457          | -0.0062          |
| DEC       | 2.805                    | 0.75                  | 41.96-44.76                  | -0.2426          | -0.0036          |

Kısaltmalar: HOMO, en yüksek dolu moleküler orbital; LUMO; en düşük dolu moleküler orbital

### 3.3.2. Sodyum Tuzları

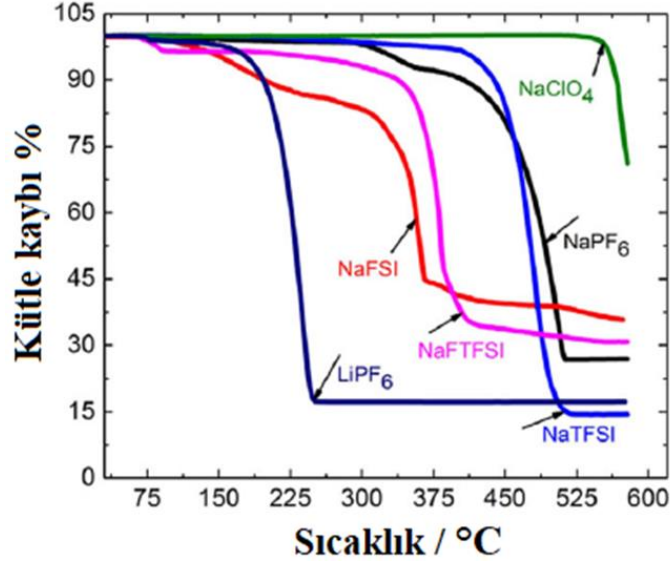
Sodyum tuzu, herhangi bir elektrolitin vazgeçilmez bir bileşeni olup pilin nihai performansı üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir. İdeal sodyum tuzları, elektrolitte tamamen çözünme ve ayrışma yeteneğine sahip olmalıdır. Böylece solvatlanmış iyonlar, özellikle sodyum katyonu, enerji ve kinetik engellere maruz kalmadan hareket edebilir. **Tablo 3.3** de bazı sodyum tuzlarına ait fiziksel ve kimyasal özellikler verilmiştir [14].

**Tablo 3.3:** SIP elektrolitleri için yaygın olarak kullanılan tuzların fiziksel ve kimyasal özellikleri [14].

| Na Tuzu            | Ayrışma Sıcaklığı (°C) | TGA (°C)     | İyonik İletkenlik (mS/cm)      |
|--------------------|------------------------|--------------|--------------------------------|
|                    | Na tuzu (Li tuzu)      | (%mass loss) | Na tuzu (Li tuzu) <sup>a</sup> |
| NaPF <sub>6</sub>  | 302 (200)              | 400 (8.14%)  | 7.98(5.8)                      |
| NaClO <sub>4</sub> | 472 (236)              | 500 (0.09%)  | 6.4(5.6)                       |
| NaTFSI             | 263 (234)              | 400 (3.21%)  | 6.2(5.1)                       |
| NaFTFSI            | 163 (94.5)             | 300 (2.75%)  |                                |
| NaFSI              | 122 (130)              | 300 (16.15%) |                                |

**Not ve Kısaltmalar:** TGA, Termogravimetrik Analiz; Not <sup>a</sup>: NaPF<sub>6</sub>, NaClO<sub>4</sub>, NaTFSI tuzların ve lityum eşdeğerlerinin iyonik iletkenliği aynı koşullar altında değerlendirildi. (25 °C, PC çözücü içerisinde 1.0 M konsantrasyon)

NaClO<sub>4</sub>, sodyum iyon pillerde en çok tercih edilen tuzlardan biridir. Eshetu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen kararlılık çalışması, NaClO<sub>4</sub>'ün termal kararlılık açısından diğer tüm tuzları geride bıraktığını göstermektedir (**Şekil 3.13**). Ancak, NaClO<sub>4</sub>'ün kuru haldeki karakteristik patlayıcı özelliği ve nemin uzaklaştırılmasındaki zorlukları nedeni ile, LiClO<sub>4</sub>'ün LIP'lerdeki durumuyla benzer bir şekilde herhangi bir pratik hücre geliştirme konusunda çoğunlukla yasaklanmıştır [14].



**Şekil 3.13:** NaPF<sub>6</sub>, NaClO<sub>4</sub>, NaTFSI, NaFTFSI, NaFSI ve LiPF<sub>6</sub>'nın termogravimetrik analiz (TGA) profilleri [14].

İkinci popüler sodyum tuzu, NaPF<sub>6</sub>'dır ve pratik uygulamalar için hala en umut verici seçenek gibi görünmektedir, ancak suya duyarlıdır ve kolayca yüksek derecede korozyon oluşturan HF'yi ortaya çıkarır. Oluşan HF, SEI'nin alkalik bileşenleri ile reaksiyona girebilir ve ardından pil sisteminde zararlı gaz seviyesini artırarak SEI filmi zayıflatılabilir. Bu nedenle, genellikle kırılabilir bir SEI'nin ana sorumlusu olarak kabul edilir [14].

### 3.3.3. Elektrolitler İçin Katkı Maddeleri

Elektrolit katkı maddeleri, genellikle elektrolite küçük miktarlarda (genellikle ağırlık veya hacim bakımından %10'dan az) eklenen yabancı moleküllerdir ve elektrolitin temel bileşimini değiştirmeden hedef özelliklerini etkili bir şekilde artırmaktadır. Bu katkı maddeleri genellikle kolayca tüketilebilmekte ve yalnızca kimyasal izlerini elektrolit-elektrot ara yüzlerinde bırakarak başlangıç aktivasyon döngüsünde elektrot ile elektrolit arasında ara yüzey tabakalarının oluşumunu kolaylaştırmaktadır [14].

Sodyum bazlı pillerin elektrolitine küçük miktarlarda işlevsel katkı maddeleri eklenmesi, geri dönüşümlü kapasite, elektrot/elektrolit uyumluluğu, döngü performansı, hız performansı ve güvenlik performansı gibi belirli pil performanslarını seçici olarak iyileştirmektedir. Bu katkı maddeleri, SIP'lerde kritik bir rol oynamaktadır. İdeal elektrolit katkı maddesi şu özelliklere sahip olmalıdır; organik çözücülerde yüksek çözünürlük, küçük miktarları bir veya daha fazla performans

parametresini önemli ölçüde artırabilir, diğer pil bileşenleriyle zararlı reaksiyonlara neden olmayan ve pil performansını etkilemeyen, düşük maliyetli, toksik olmayan veya düşük toksisiteye sahiptir [42].

Temel işlevlerine göre elektrolit katkı maddeleri şu kategorilere ayrılmaktadır:

(a) Film oluşturan katkı maddeleri

FEC (floroetilen karbonat), PST (prop-1-ene-1,3-sulton), DTD (1,3,2-Dioksatiyolan-2,2-dioksit), VC (vinilen karbonat), TMSP (tris(trimetilsilil) fosfit), Rubidyum ve sezyum tuzları, su (iyonik sıvı elektrolit içindeki),  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{SbF}_3$ , AND (adiponitril),  $\text{NaNO}_2$  [43]

(b) Aşırı şarj koruma katkı maddeleri,

Bifenil [43]

(c) Diğer türler, genel özellik artırıcılar [14]

Alev geciktiriciler:

EFPN (etoksi(pentafloro)siklotrifosfazen), F-EPE (2,2,3,3-tetrafloropropil eter) [43]

İletkenlik artırıcılar:

EMImFSI (1-etil-3-metilimidazolyum bis(flörömetansülfonil)imid) [43]

Tutucular:

H-ZSM-5 zeolit, TMSP (tris (trimetilsilil) fosfit) [43]

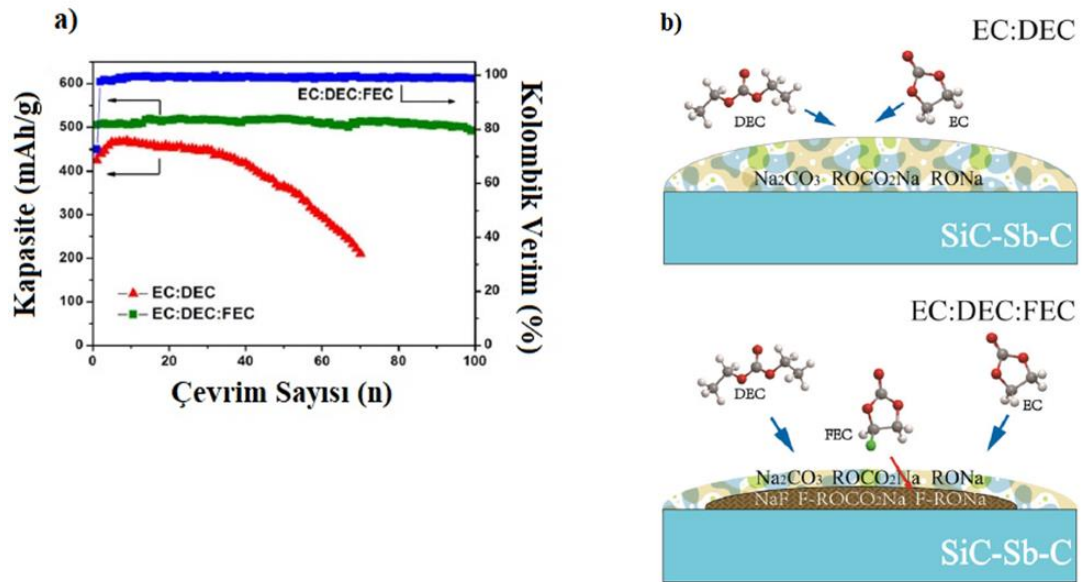
### **Fluoretilen karbonat (FEC)**

FEC, hem LBP'lerde (lityum bazlı piller) hem de SBP'lerde (sodyum bazlı piller) elektrokimyasal performansı artırmak için etkili bir elektrolit katkısı olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır. Komaba ve arkadaşları, FEC, trans-difloroetilen karbonat (DFEC), etilen sülfat (ES) ve vinilen karbonat (VC) gibi LIP'ler için etkili elektrolit katkı maddeleri olarak bilinen birkaç katkı maddesi ile sodyum hücrelerin elektrokimyasal performansını karşılaştırmışlardır. Sonuçlar, bu katkı maddeleri içinde FEC'nin sodyum hücreler için tek etkili elektrolit katkı maddesi olduğunu göstermiştir [42].

Yapılan araştırmaların birçoğunun odak noktası, çevrim performansını ve özellikle SIP'lerin güvenliğini artırmak için arayüz kimyasını modifiye edebilen film oluşturan

katkı maddelerinin geliştirilmesine yoğunlaşmıştır. Fluoretilen karbonat (FEC), şu ana kadar sadece LIP'ler için değil, aynı zamanda SIP'ler için de en başarılı film oluşturan katkı maddelerinden biri olarak kabul edilmiştir. FEC'nin uygulama alanı sadece HC elektrotlarla sınırlı değildir, aynı zamanda son derece yüksek teorik kapasiteye sahip olan Sb-tabanlı, Sn-tabanlı ve P-tabanlı anotlar da dahil olmak üzere diğer umut verici malzemeleri içermektedir [14].

Cao ve arkadaşları FEC eklemeli ve eklemesiz elektrolit içindeki SiC-Sb-C elektrotun döngü performansı üzerine karşılaştırmalı bir çalışma gerçekleştirmiştir. Sonuçlar, FEC'nin varlığının parazit reaksiyonları önleyebileceğini ve aynı zamanda elektrot yapısını koruyabileceğini, bu nedenle kapasite tutma özelliğini arttırabileceğini göstermiştir. (Şekil 3.14a, b)



**Şekil 3.14:** a) SiC-Sb-C elektrotlarının FEC içeren ve içermeyen çevrim kararlılığı, ve b) FEC'nin SiC-Sb-C elektrot yüzeyindeki mekanizmasının şematik açıklaması [14].

Bir başka örnekte Hur ve arkadaşları;  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7\text{-C}$  kompozit anot sentezleyerek farklı oranlarda FEC katkılı veya katkısız elektrolitlerle pil performanslarını incelemiştir. FEC katkılı elektrolit kullanılmasının elektrotların çevrim kararlılığına ve kapasite koruma oranına katkıda bulunduğunu tespit etmişlerdir. Kapasite koruma oranı 70 çevrim sonunda %2 FEC katkılı pil için %92 iken, %5 FEC katkılı pilde %94 olarak bulunmuştur [44].

### **Tris(trimetilsilil) fosfit (TMSP )**

Tris(trimethylsilyl) fosfitin (TMSP)'in, elektrolitten HF asit moleküllerini temizleme ve lityum iyon pillerde üstün özelliklere sahip CEI tabakası oluşturma konusundaki mükemmel yetenekleri, araştırmacıların TMSP'nin sodyum iyon piller üzerindeki etkilerini incelemelerini sağlamıştır. En yoğun kullanılan elektrolit katkı maddelerinden biri olan FEC'in indirgenmesi sonucu oluşan SEI tabakası, yüksek miktarda dirençli NaF türlerini içerir, bu da SIP'lerin anotunda sodyasyon ve desodyasyon süreçleri sırasında bir engel teşkil etmektedir. Jang ve çalışma arkadaşları, TMSP'nin, FEC katkı maddesinin bozulmasından kaynaklanan HF'yi elimine ederek NaF miktarını azaltmada etkili bir ajan olarak hareket ettiği bir mekanizma önermişlerdir [45].

FEC, tris(trimetilsilil) fosfit (TMSP) ile birleştirildiğinde,  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  elektrotunun döngü kararlılığını önemli ölçüde artırmaktadır. Bu iyileşme, TMSP'nin FEC'in parçalanmasından kaynaklanan HF'yi temizleme yeteneği ve aynı zamanda FEC'in,  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  yüzeyinde koruyucu bir yüzey filmi oluşturarak elektrolit bozunmasının olumsuz etkilerini önleme özelliği sayesinde gerçekleşmektedir [14].

### **Süksinik Anhidrit (SA)**

Günümüzde FEC, P, Sn, Sb ve Sb/C elektrotları dahil olmak üzere çeşitli NIP anot malzemelerinde vazgeçilmez bir elektrolit bileşeni olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, FEC'nin NIP anotlarının çevrim performansı üzerindeki iddia edilen bu olumlu etkisi hala tartışmalıdır [46]. Yüksek oranda FEC eklenmesi pil performansını olumsuz yönde etkilemektedir. FEC kullanılarak hazırlanan elektrolitlerin performansını artırmak amacıyla değişik katkı maddeleri eklenmektedir. SA (süksinik anhidrit) buna örnek olarak verilebilir. SA ve FEC'in sinerjisinden yararlanarak daha iyi sonuçlar alınmaktadır. SA'nın FEC ile katkı maddesi olarak ortak kullanıldığı çalışmalar olduğu gibi tek başına kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır.

SA'nın elektrolit katkısı olarak lityum iyon pillerin karbonat bazlı elektrolitleri ile çevrim ömrünü artırmada etkili olduğu kanıtlanmıştır. Bu iyileşmenin, SA'nın SEI ve/veya CEI film üzerindeki modifikasyonuna atfedildiği düşünülmektedir [47].

Fan ve arkadaşları;  $\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_2$  (NLNMC) katot kullanılarak hazırlanan sodyum iyon pilde, Propilen karbonat (PC) çözücüsü,  $\text{NaPF}_6$  ve %2 FEC

eklenerek hazırlanan baz elektrolite farklı oranlarda (ağırlıkça %1, %3 ve %5) SA ekleyerek, katot malzemesi yüzeyinde katı elektrolit ara yüzeyinin gelişimi ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Çalışmanın sonucunda SA'nın FEC içeren elektrolite eklenmesinin, FEC ve PC ye göre daha yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) değerine sahip olması nedeniyle elektrolitin bozunmasını azalttığı görülmüştür. SA'nın varlığıyla oluşan ara faz tabakası, katot üzerinde daha düzgün ve kararlı hale gelmekte, bu da elektrolitin sürekli bozunmasını önlemekte ve tekrarlanan Na<sup>+</sup> giriş/çıkış işlemlerinden sonra katotun kristal yapısını koruduğu bulunmuştur. Sonuç olarak ağırlıkça %3 SA eklenen elektrolitin pil sistemi için en ideal oran olduğu bulunmuştur. Bunlara ek olarak, SA bulunan hücrelerin CO<sub>2</sub> üretimi önemli ölçüde azalır, bu da pil güvenliği açısından pratik uygulamalarda önemlidir [47].

Kim ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada süksinik anhidrit (SA) tek başına elektrolit katkı maddesi olarak kullanıldığında 60 °C'de yapılan çevrim ve depolama testlerinde sert karbon hücrelerinin performansını önemli ölçüde iyileştirdiği görülmüştür [46].

#### **Adiponitril (ADN)**

Adiponitril de bir başka umut verici bir elektrolit katkı maddesidir: Nitrilin indirgeme potansiyeli karbonat çözücülerinkinden daha düşüktür, bu da katot malzemesinin yüzeyinde düşük bir impedansla SEI filmi oluşturabilir. İkinci olarak, nitril, elektrolit içindeki artık asitlerle ve suyla reaksiyona girebilir ve amidler oluşturabilir, su ve asitleri ortadan kaldırabilir ve elektrolitin kararlılığını artırabilir [48].

Adiponitril (ADN), karbonat çözücülerinden daha güçlü bir elektron bağışlama yeteneğine sahip olduğu için, yüzeyde daha kolay indirgenebilir. Bu durum, katot malzemesi yüzeyinde katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) filmi oluşturmak için avantaj sağlar. Bu nedenle, ADN, sodyum iyon pil performansını artırmak amacıyla elektrolit katkısı olarak seçilmektedir. Lityum iyon pilinde elektrolite ADN eklemek, katot malzemesinde etkili bir SEI filmi oluşturarak çevrim ömrü performansını, yüksek sıcaklık depolama performansını ve düşük sıcaklık performansını artırabilmektedir. Bu iyileşmenin sodyum iyon pilinde doğrulanması gerekmektedir [48].

#### **1,3,2-dioxathiolane-2,2-dioxide (DTD)**

Elektrolit katkı maddeleri, lityum-iyon piller ve sodyum-iyon pillerdeki uygulamalarında hem benzerlikler hem de farklılıklar gösterir. 1,3,2-dioxathiolane-

2,2-dioxide (DTD) genellikle LIP'lerde elektrolitin grafit elektrotlarla uyumluluğunu artırmak için film oluşturuca bir katkı maddesi olarak kullanılır. SIP'lerde DTD, katı elektrolit ara fazı (SEI) ve katot elektrolit ara fazı (CEI) oluşturarak anot ve katoda da faydalı bir şekilde katkıda bulunabilir. SIP'lerde DTD, sodyum iyonlarının desolvasyon bariyerlerini azaltmak ve -40 °C'de iyon göçünü teşvik etmek için küçük miktarlarda kullanılır. DTD, bir elektrolit katkı maddesi olarak kullanıldığında, pil performansı üzerinde çeşitli faydalı etkiler gösterir. İlk kapasite düşüşünü etkili bir şekilde engeller, ilk deşarj kapasitesini artırır, yüksek sıcaklığa maruz kaldıktan sonra pilin hacim genişlemesini azaltır ve pilin şarj ve deşarj performansının yanı sıra çevrim ömrünü de iyileştirir. Zhu ve arkadaşları, yanıcı olmayan bir elektrolitin DTD ile birleştirilmesinin kararlı bir SEI filminin oluşumuna yol açtığını bulmuştur [49].

### 3.4. Bağlayıcılar

Bağlayıcılar pil sisteminin genellikle ağırlıkça %5-10 gibi küçük bir kısmını oluşturmaktadır. Bağlayıcı, elektrotun aktif malzemelerini bir arada tutmakta ve akım toplayıcıya sabitleyerek elektronların geçişine imkân vermekte ve dolayısıyla pil performansının artmasını sağlamaktadır. Yani sodyum iyon pillerinin çevrim kararlılığı ve hız performansı üzerinde önemli bir rol oynamaktadır [50].

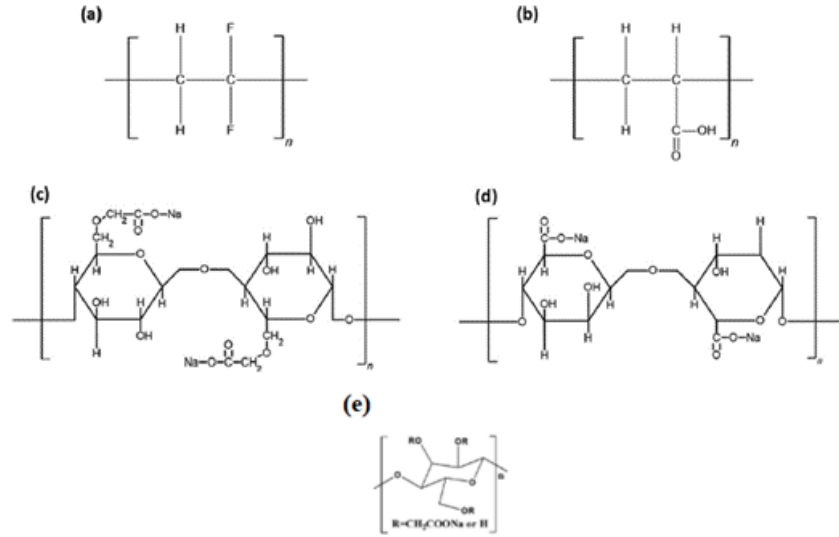
Poliviniliden florür (PVdF), lityum iyon pillerinin ticarileşmesinden bugüne kadar, laboratuvar ve ticari ölçekli uygulamalarda en yaygın kullanılan bağlayıcıdır [51]. PVdF, iyi yapışma özelliği ve elektrokimyasal kararlılığı göstermesine ek olarak elektroliti absorbe ederek aktif malzeme üzerinden iyon taşımayı kolaylaştırır [50]. Ancak, PVdF şiddetli hacim genişlemelerine maruz kaldığı zaman kısmi çözünmeye uğrar, bu buna bağlı olarak elektrokimyasal performansın kötüleşmesine, çevrim kararlılığın azalmasına ve pil ömrünün kısılmasına yol açar [52],[53]. Ayrıca PVdF kullanımının bir diğer dezavantajı ise, toksik, pahalı, çevre dostu olmayan, yanıcı ve üretimi ve geri kazanımı enerji yoğun olan N-metil-2-pirolidon (NMP) çözücüsünün kullanımını gerektirmesidir [54].

Vogt ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Sn anot (%80 Sn+%10 super-p karbon +%10 PVdF) malzemesi geliştirmiş ve ağırlıkça %10 PVdF kullanarak hazırladıkları elektrotun elektrokimyasal performansı incelenmişlerdir. Elde edilen sonuçlar, PVdF'in kısmi çözünmesine bağlı olarak sodyum florür oluştuğunu ve buna

bağlı olarak kolombik verimin ve kapasitenin erken çevrimlerde düştüğünü göstermiştir [55]. Feng ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada antimon ultra ince karbon tabakası ile kaplanmıştır (Sb@C NPs) ağırlıkça %5 PVdF kullanılarak anot malzemesi geliştirmiştir (%85 Sb@C NPs +%10 asetilen siyahı+%5 PVdF) [56]. Geliştirdikleri elektrotun elektrokimyasal performansı incelenmiştir. PVdF bağlayıcı karbon kaplamayla güçlü bağlar kuramamıştır ve neticede elektrodun yarı çapı büyümüştür ve bunun sonucu olarak da Na iyon transfer direncinin yüksek olduğu görülmüştür [56].

Bu dezavantajlar nedeniyle, çalışmalar PVdF'e alternatif olarak görece düşük maliyetli ve çevre dostu suda çözünür bağlayıcılar üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu nedenle, sodyum karboksimetil selüloz (Na-CMC) veya (CMC), stiren bütadien kauçuğu (SBR), poli(akrilik asit) (PAA) ve sodyum aljinat (Na-Alg) gibi su çözünür alternatifler araştırılmıştır (Şekil 3.15 ve Tablo 3.4) [57].

Suda çözünür bağlayıcılardan biri olan Karboksimetil selüloz (CMC), doğal bir polianyonik polisakkarit bileşiği olup, lineer uzun zincirli bir yapıya sahip selüloz türevidir ve birçok hidroksil ve karboksimetil grubu içermektedir. Bu fonksiyonel gruplar, aktif malzemelerle kimyasal bağlar oluşturarak bağlanma performansını artmaktadır. CMC bağlayıcı kullanan elektrot malzemelerinin, geleneksel PVdF bağlayıcı kullananlara göre sodyum iyon pilleri için daha iyi elektrokimyasal performans sergilediği yapılan çalışmalarda ortaya çıkmıştır [58]. Örneğin, Gong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Sb-rGO kompozit anotları PVdF ve CMC bağlayıcılar kullanılarak ayrı ayrı hazırlanmış ve performans karşılaştırması yapılmıştır. CMC bağlayıcısının kullanımı PVdF bağlayıcıya göre mekanik bütünlüğü çok daha iyi olan elektrotlar üretmektedir, bu da yüksek hızlarda yüksek kapasiteler sağlamaktadır. CMC'nin şekli (Şekil 3.15e) nedeniyle, CMC tüm elektrot boyunca homojen olarak dağılmaktadır. Bu nedenle, kompozit elektrotun mekanik dayanıklılığının çok daha iyi olduğu görülmektedir [59].



**Şekil 3.15:** (a) PVdF, (b) PAA, (c) Na-CMC, and (d) Na-Alg. (e) CMC [60] molekül yapıları [57].

**Tablo 3.4:** Sodyum iyon pillerinde (SIP ler) en çok kullanılan bağlayıcıların avantajları ve dezavantajları [57].

| Bağlayıcı                 | Avantajlar                                                                                                            | Dez avantajlar                                                                                                                                                                                                                                               |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PVdF                      | Yaygın kullanım ve gelişmiş pazar.<br>Yüksek kimyasal ve mekanik kararlılık.                                          | SIB döngüsü sırasında hacim genişlemesi, kısmi ayrışma ve karbon parçacık izolasyonu.<br>Çözücü NMP: toksik, pahalı, çevre dostu olmayan ve yanıcı.<br>Buhar dağılımını önlemek için kontrollü üretim ve solventi geri dönüştürmek için geri kazanım sistemi |
| Suda çözünür bağlayıcılar | Çevre açısından zararsız, havada kullanılabilir ve hiçbir solvent geri kazanımı gerekmez                              |                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Na-CMC                    | Ucuzdur ve selülozdan elde edilir.<br>İyi yapışma ve iyonik iletkenlik.<br>Geliştirilmiş elektrot çevrimlenebilirliği |                                                                                                                                                                                                                                                              |
| SBR                       | Yüksek elastikiyet ve termal kararlılık.<br>Na-CMC/SBR karışımı bağlayıcı özelliklerini geliştirir.                   | Düşük mekanik mukavemet ve viskozite.                                                                                                                                                                                                                        |
| PAA                       | İyi yapışma ve elektrot çevrimselliği                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Sodium aljinat            | Na-CMC'den daha polar: daha yüksek arayüzey etkileşimleri ve yapışma.<br>Doğal polimer                                |                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Bağlayıcısız elektrotlar  | Daha yüksek elektronik iletkenlik ve iyonik difüzyon.<br>Geliştirilmiş enerji yoğunluğu ve döngü kararlılığı.         | Erken gelişim aşamasında. Genellikle şablon destekli yöntemler veya diğer gelişmiş teknikler (örneğin, elektrospinning) gereklidir.                                                                                                                          |

## 4.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

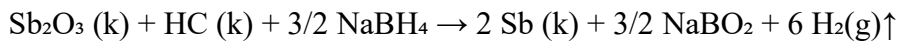
### 4.1. Antimon/Sert Karbon Kompozit Anotlarının Hazırlanması

Bu çalışmada, iki farklı antimon kullanılmıştır. Kullanılan antimonlardan biri ticari Sb (100 mesh) diğeri ise Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün NaBH<sub>4</sub> ile kimyasal indirgenmesi yoluyla elde edilen antimondur.

Ticari antimon (Sb)/sert karbon (HC) kompoziti basit karıştırma yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Antimon ve sert karbon kaynağı olarak sırasıyla ticari antimon (Alfa Aesar, %99.5 saflık, 100 mesh) ve ticari olarak temin edilen sert karbon kullanılmıştır.

Antimon ve sert karbonun 10 dakika süreyle havanda karıştırılması ile HC/Sb (Tic.) kompoziti elde edilmiştir. Diğer HC/Sb (Sent.) kompoziti Dr. Öğretim Görevlisi Mehbare DOĞRUSÖZ tarafından Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün NaBH<sub>4</sub> ile kimyasal indirgenmesi yoluyla elde edilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Thermo Scientific, %99 saflık), sert karbon ve NaBH<sub>4</sub> (Alfa Aesar, %97 saflık, -10+40 mesh granüller) kullanılmıştır.

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1311 mg olarak tartılmış; sert karbon, 2130 mg olarak tartılmış ve NaBH<sub>4</sub>, 519 mg olarak tartılmıştır. NaBH<sub>4</sub>, ayrı bir beherde çözülmüş ve ısıtılmamıştır. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve sert karbon aynı şişeye eklenmiş ve 80 °C'de bir saat boyunca ısıtıcı üzerinde karıştırılmıştır. Ardından, NaBH<sub>4</sub> çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Aşağıda gösterilen reaksiyona göre, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indirgenerek Sb'ye dönüşmüş ve HC katmanına çökelmiştir.



Daha sonra reaksiyon şişesi sıkıca kapatılmış ve 80 °C'de 3 saat bekletilmiştir. Elde edilen karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve 1000 ml saf su ve 150 ml mutlak etanol ile filtre kâğıdı kullanılarak süzülmüştür. Elde edilen toz, vakumlu fırına aktarılmış ve 80 °C'de bir gece boyunca kurutulmuştur.

### 4.2. Elektrot Hazırlama

Elektrot çamuru, aktif malzeme (antimon-karbon kompoziti), SC45 iletken karbon ve bağlayıcının 79:12:9 oranlarında karıştırılması ve belirli oranda (%1 ağırlıkça) triton

ve su eklenerek hazırlanmıştır. İlk olarak, kompozit ve iletken karbon 10 dakika süreyle havanda elle karıştırılmış, ardından üzerine bağlayıcı eklenerek 10 dakika daha tekrar havanda elle karıştırılmıştır. Daha homojen bir karışım elde etmek amacıyla hazırlanan karışım çevre dostu yüksek enerjili bilyalı değirmen (MM400, Rescth) (**Şekil 4.1b**) ile bilyalar olmadan kuru olarak karıştırılmaya devam edilmiştir. Karıştırma işlemi 25 Hz frekans olarak 30 dakika olarak yapılmıştır. İyiye homojen hale gelen karışım ultra turrax (**Şekil 4.1a**) karıştırma kabına alınarak üzerine belirli oranlarda saf su ve triton eklenmiştir. Karıştırma kabı ultra turrax'a yerleştirilip farklı hız ve sabit sürelerde karıştırılmıştır. Karıştırma hızı olarak sırasıyla 500 rpm (tek sefer), 4000 rpm (arka arkaya iki kere) ve 400 rpm (tek sefer) kullanılırken, karıştırma süresi için her bir karıştırma hızı için 30 dakika kullanılmıştır. Karıştırma yönü her 60 saniyede bir farklı yönde dönecek şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan karışım daha sonra otomatik film çekme cihazı (doctor blade) (**Şekil 4.1c**) ile alüminyum folyo üzerine sürülmüş ve 80 °C sıcaklıkta vakum fırınında bir gün boyunca bekletilmiştir.

Kuruyan çamurun kalınlığı mikrometreyle ölçülmüş ve 60 °C önceden ısıtılmış elektrot yüzey haddeleme makinasından (**Şekil 4.1d**) geçirilerek kalınlığının % 20 oranında azaltılması sağlanmıştır ve kontrol için tekrar kalınlık ölçümü yapılmıştır. Kalınlığı belirlenen elektrot çamurları 11 mm'lik çapta disk şeklinde kesilerek elektrokimyasal testler için kullanıma hazır hale getirilmiştir.



**Şekil 4.1:** GTÜ nanoteknoloji batarya araştırma laboratuvarı a) ultra turrax cihazı, b)bilyalı değirmen, c) otomatik film çekme cihazı (doctor blade), d) elektrot Yüzey haddeleme cihazı.

### 4.3. Hücre Oluşturma

Elektrokimyasal testlerde kullanılacak piller düğme tipi hücre (Şekil 4.2) ile hazırlanmıştır. Hücreleri hazırlamak için hazırlanan elektrot filmleri eldivenli kabin (Glove-box) (Şekil 4.3) içine alınmıştır. Çalışma boyunca farklı elektrolit sistemleri kullanıldığından bu parametreler her bir bölümde detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 4.2: Düğme tipi pil örneği [61].



Şekil 4.3: GTÜ nanoteknoloji batarya araştırma laboratuvarı glove-box.

Elektrokimyasal performansı incelemek amacıyla galvanostatik şarj-deşarj analizleri yapılmıştır. Tüm yarı hücre testleri, 0.0-2.0 V (karşı Na/Na<sup>+</sup>) voltaj aralığında Neware marka galvanostat potansiyostat (Şekil 4.4) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma boyunca genel olarak akım hızı olarak C/10 kullanılmıştır. Tüm yarı hücreler için

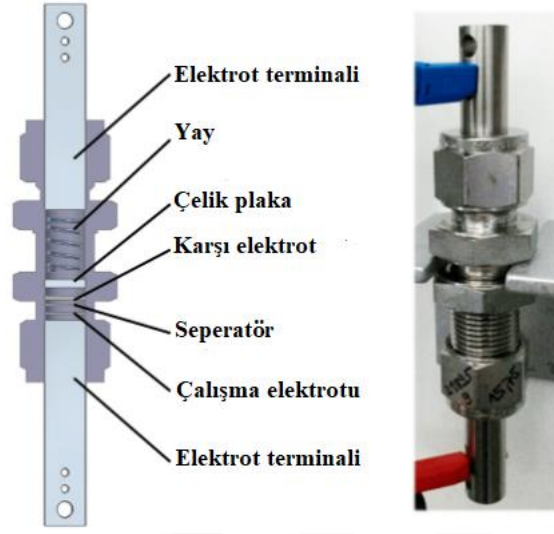
aktif malzeme miktarı HC/Sb kompozit anot baz alınarak hesaplanmıştır. Tam hücrelerde katot aktif madde baz alınarak hesaplanmıştır. GITT (Galvanostatik Aralıklı Titrasyon Tekniği), CV (Döngüsel Voltometri), C hızı ve EIS (Elektrokimyasal empedans spektrometre) deneyleri testi EC-Lab cihazı (Şekil 4.5) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CV ölçümü (EC-Lab) 0.1 mV/s tarama hızında 0.001-2.0 V voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir (Na/Na<sup>+</sup>'a karşı). Elektrokimyasal empedans spektrometre testleri 1 MHz ila 10 mHz frekans aralığında ve 5 mV voltaj şiddetinde gerçekleştirilmiştir. EIS, CV ve C hızı testlerinde swagelok tip pil hücresi (Şekil 4.6) kullanılmıştır.



Şekil 4.4: GTÜ nanoteknoloji batarya araştırma laboratuvarı neware cihazı.



Şekil 4.5: GTÜ nanoteknoloji batarya araştırma laboratuvarı EC-LAB cihazı.

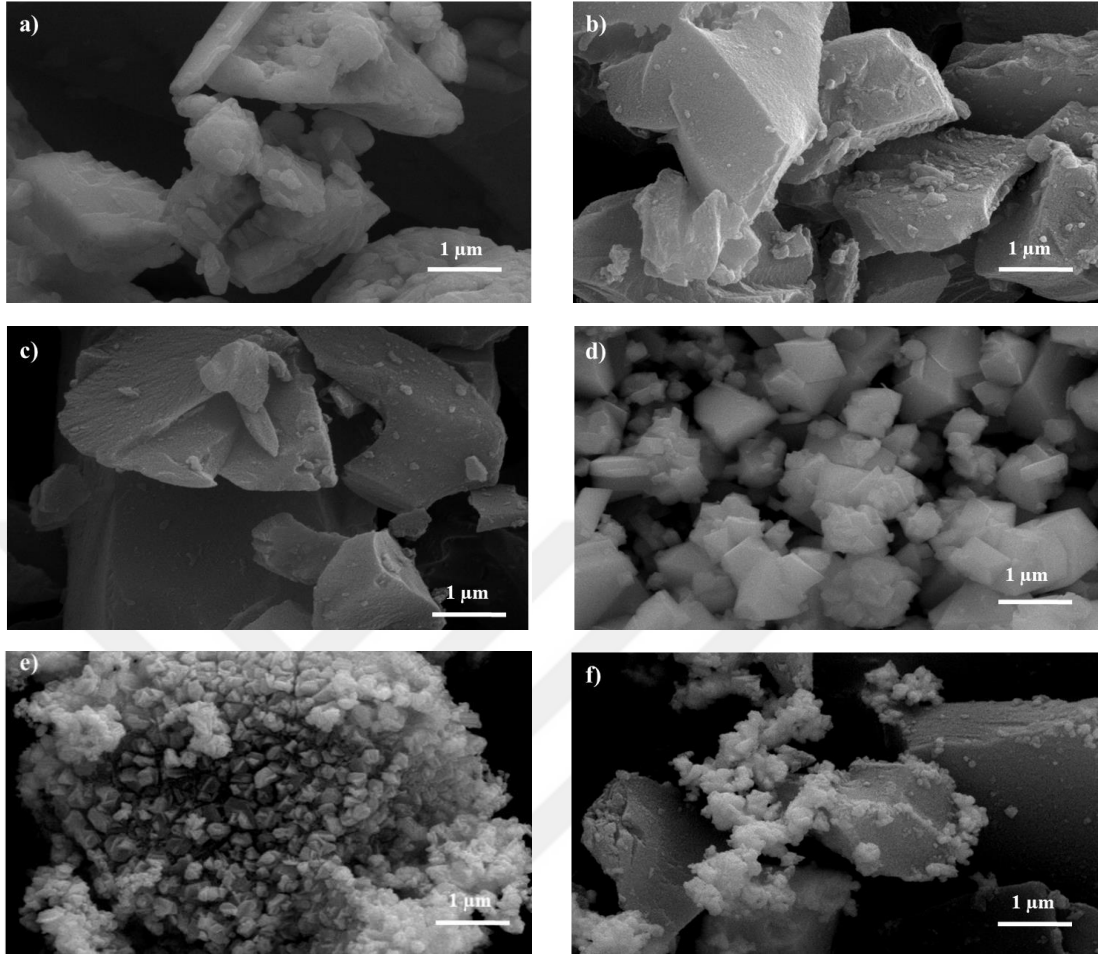


Şekil 4.6: Swagelok tip pil hücresi [62].

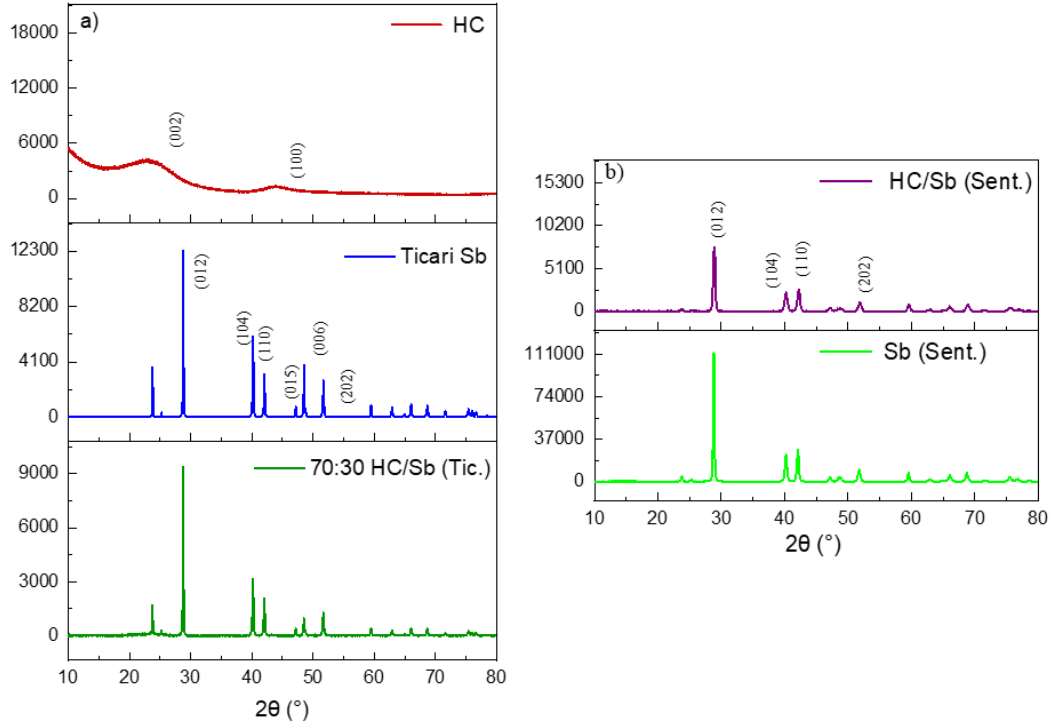
## 5.BULGULAR ve TARTIŞMA

### 5.1. Yapısal Karaterizasyon

Sert karbon ve ticari antimon ile oluşturulan HC/Sb kompozit ve  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 'ün indirgenmesinden elde edilen HC/Sb kompozit malzemelerinin yüzey özelliklerini anlamak için SEM görüntüleri çekilmiştir. **Şekil 5.1a** SEM görüntüsünde ticari antimonun tanecik boyutunun büyük olduğu ve parçacıklar halinde olduğu görülmüştür. **Şekil 5.1c** SEM görüntüsünde sert karbonla oluşturduğu HC/Sb kompozit boyutunun nano boyuttan yüksek olduğu ve parçacıklar halinde olduğu görülmüştür. **Şekil 5.1e**  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 'ün indirgenmesinden elde edilen Sb parçalarının nano boyutlarda olduğu ve yığınlar halinde olduğu görülmektedir. Bununla birlikte **Şekil 5.1f**'de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 'ün indirgenmesinden elde edilen HC/Sb kompozitinde antimonların HC lar üzerinde yığınlar oluşturduğu görülmektedir. Burada ticari antimonun hacim genişlemesinin yüksek olacağı ve şarj-deşarj çevrimi sırasında kapasite kaybına yol açacağı  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 'ün indirgenmesinden elde edilen HC/Sb kompozitiyle hazırlanan anotta ise hacim genişlemesinin daha az ve şarj-deşarj çevrimi sırasında kapasite kaybının daha az olacağı çıkarımı yapılabilir.



**Şekil 5.1:** a) Ticari Animon, b) Sert Karbon, c) HC/Sb (Tic.), d) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indirgenmesinden Sb partükülleri, f) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün indirgenmesiden HC/Sb (Sent.) SEM görüntüleri.



**Şekil 5.2:** a) Ticari antimon, sert karbon, HC/Sb, b) Sb (Sent.) partükülleri, HC/Sb (Sent.) XRD görüntüleri.

Kompozit anotların XRD dağılımları **Şekil 5.2** de karşılaştırılmıştır. Sert karbon XRD dağılımında  $22^\circ$  ve  $43^\circ$  de iki geniş pik- (002) ve (100)- verir bunlar yapıdaki düzensiz grafit katmanlardan kaynaklanır [35]. Sb XRD dağılımında  $29^\circ$  de çok keskin bir pik vermektedir bu da antimonun amorf yapıda olduğunu göstermektedir [63]. Numunelerin XRD sonuçları standart kristal antimon ile indekslenebilir [64].

## 5.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon

### 5.2.1. HC/Sb (Ticari antimon) Kompozit Oranının Belirlenmesi

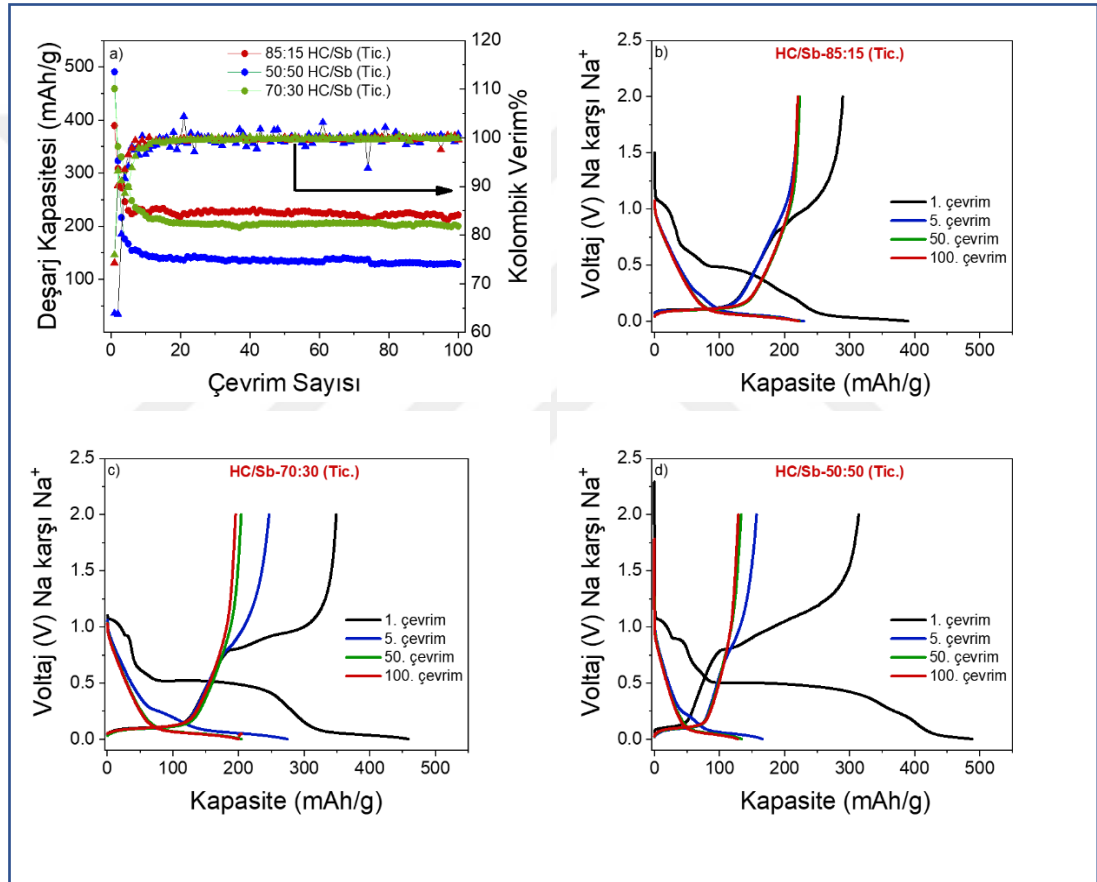
Kompozit içeriğindeki HC/Sb oranını belirlemek amacıyla literatür araştırması yapılmıştır ve literatürde HC/Sb oranı için sırasıyla 25:75, 75:25, 50:50 [35] ve 40:60 [65] gibi oranlar kullanıldığı gözlenmiştir. Bu çalışmada bağlayıcı (CMC-SBR), elektrolit (NP30 (EC:DMC v:v + 1M NaPF<sub>6</sub>)+ FEC %5) ve hız (C/10) sabit tutularak farklı kompozit oranlarında (85:15, 70:30, 50:50) hazırlanan elektrot mazlemelerinin yarım hücre düğme pillerde 0.0 V ve 2.0 V aralığında sodyum depolama özellikleri incelenmiştir (**Şekil 5.3**). **Şekil 5.3a** ve **Tablo 5.1**'de de görüldüğü gibi 85:15, 70:30,

50:50 HC/Sb oranında hazırlanan elektrotlardan elde edilen 1. deşarj kapasite değerleri sırasıyla 389, 459 ve 490 mAh/g olmuştur ve bunlara karşılık gelen kolombik verimin %74, %75, %63 olduğu görülmüştür. **Şekil 5.3b, c ve d**'de her üç kompozit oranı içinde 5. çevrim ile bile birlikte deşarj/şarj eğrilerinde antimonunun karakteristik deşarj profili sergilemediği görülmektedir. 5. çevrim ile birlikte sadece HC'nin sodyum-iyon depolama mekanizması çalıştığı düşünülmektedir. 5. çevrim sonunda elde edilen kapasiteler ve kolombik verim sırasıyla 229 mAh/g /%96, 274mAh/g /%89 ve 166 mAh/g /%94 tür. 5. çevrimde 70:30 kompozit oranında en düşük kolombik verime ve en yüksek kapasiteye sahip olmasının nedeninin bu kompozisyondaki elektrotta diğer iki kompozit oranının (%15 ve %50 ticari antimon) ortalaması değerinde ticari antimon içeri (%30) olmasıdır. 70:30 HC/Sb kompozit anot içeren düğme pil 85:15 HC/Sb kompozit anot içeren düğme pilden daha fazla etkilenmiştir fakat 50:50 HC/Sb kompozit anot içeren pilden daha az etkilenmiştir. Kullanılan anotun içeriğindeki antimon oranı arttıkça anot antimonun hacim genişlemesinden daha fazla etkilenmektedir. **Tablo 5.1**'de görüldüğü gibi 100. çevrim sonrası kapasiteler sırasıyla 221, 200 ve 128 mAh/g dır.

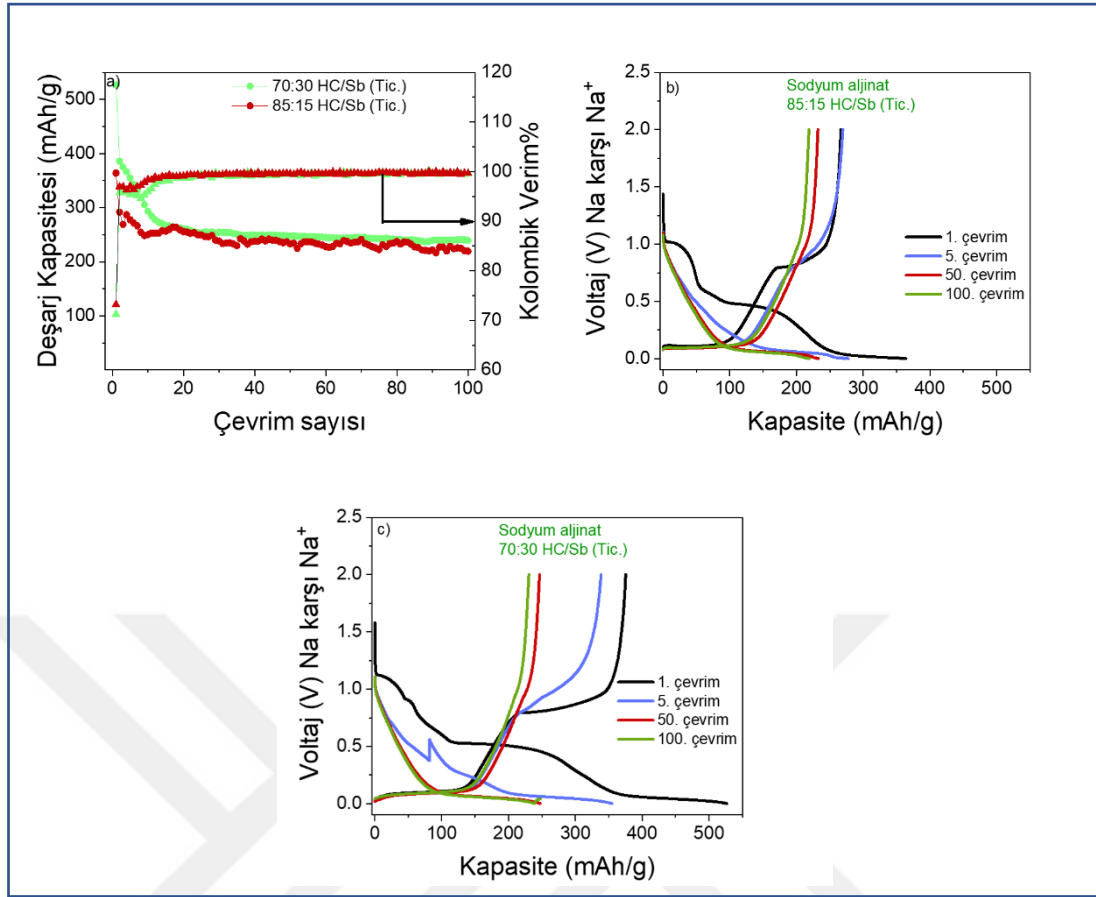
En düşük kapasite korunum oranı (%26) ve en düşük 100. çevrim kapasitesi (128 mAh/g) 50:50 kompozit oranına sahip olan düğme pildedir. En yüksek kapasite korunum oranı (%56) ve en yüksek 100. çevrim kapasitesi (221 mAh/g) 85:15 kompozit oranına sahip olan düğme pildedir. Literatürde de [33] şarj ve deşarj sırasında Sb'nin hacim genişlemesine bağlı olarak anotun parçalanması nedeniyle kapasite düşüşü gerçekleştirdiğini gösterilmektedir. Ayrıca Sb oranı azaldıkça elektrodun desodasyon/sodasyon sırasında HC sodyum depolama mekanizması çalışmakta özellikle 5. çevrim ile birlikte antimonun karakteristik deşarj profiline rastlanmamaktadır. Antimon karakteristik deşarj profilinin yani 0.57 V / 0.35 V da  $\text{Na}_x\text{Sb} / \text{Na}_3\text{Sb}$  alaşım reaksiyonu ve 0.75 V  $\text{Na}_3\text{Sb}$  nin Na ve Sb'ye ayrışmasının [66] daha belirgin olması için ve antimonun yüksek sodyum depolama kapasitesinden yararlanabilmek için 70:30 kompozit oranı seçilerek diğer analizlere devam edilmiştir.

70:30 kompozit oranının etkisini daha detaylı incelemek amacıyla CMC-SBR anot kullanılan pillerdeki sabit tutulan parametreler tekrar sabit tutularak sodyum aljinat bağlayıcısı ile de yarım hücre pil performansları test edilmiştir. **Şekil 5.4a** ve **Tablo 5.1**'de de görüldüğü gibi 85:15, 70:30 HC/Sb oranında hazırlanan elektrotlardan elde edilen 1. deşarj kapasite değerleri sırasıyla 363 ve 526 mAh/g olmuştur ve bunlara

karşılık gelen kolombik verimin %73 ve %71 olduğu görülmüştür. **Şekil 5.4b ve c'**de CMC-SBR bağlayıcıda olduğu gibi her iki kompozit oranı içinde 5. çevrim ile antimon karakteristik deşarj profili vermediği görülmektedir. 5. çevrim ve 100. çevrim sonrası 85:15 kompozit oranına göre 70:30 kompozit oranında kapasitenin yüksek çıkmasının nedenin (100. çevrim sonrası kapasite değerleri de sırası ile 219 ve 239 mAh/g dır), elektrot yapımında kullanılan sodyum aljinat bağlayıcının CMC-SBR bağlayıcıya göre ticari antimonun deşarj/şarj sırasında yüksek hacim değişimine karşı daha dirençli olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



**Şekil 5.3:** Farklı HC ve Sb karışım oranları ve aynı bağlayıcı (CMC-SBR) ile profili hazırlanan HC/Sb kompozit anodun çevrim performansı ve galvanostatik şarj-deşarj a) üç farklı oranın kapasite karşılaştırması, b) 85:15, c) 70:30 ve d) 50:50.



**Şekil 5.4:** Farklı HC ve Sb karışım oranları ve aynı bağlayıcı (sodyum aljinat) ile hazırlanan HC/Sb kompozit anotun çevrim performansı ve galvanostatik şarj-deşarj profili a) iki farklı oranın kapasite karşılaştırması, b) 85:15, c) 70:30.

**Tablo 5.1:** Farklı bağlayıcılara sahip HC/Sb (Tic.) anotlar için Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'den elde edilen elektrokimyasal performans göstergeleri.

| Anot (Bağlayıcı)       | HC-Sb oran (%) | 1. çevrim kapasite (mAh/g) | 2. çevrim kapasite (mAh/g) | İlk kolombik verim (CE %) | 100. çevrim (mAh/g) | 100 çevrimde kapasite korunum oranı (%) |
|------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| HC/Sb (CMC-SBR)        | 85-15          | 389                        | 308                        | 74                        | 221                 | 56                                      |
| HC/Sb (CMC-SBR)        | 70-30          | 459                        | 323                        | 75                        | 200                 | 43                                      |
| HC/Sb (CMC-SBR)        | 50-50          | 490                        | 350                        | 63                        | 128                 | 26                                      |
| HC/Sb (Sodyum aljinat) | 85-15          | 363                        | 291                        | 73                        | 219                 | 60                                      |
| HC/Sb (Sodyum aljinat) | 70-30          | 526                        | 385                        | 71                        | 239                 | 45                                      |

### 5.2.2. Elektrolit İçeriğindeki FEC Oranının Belirlenmesi

Kompozit karışım oranına karar verildikten sonra karışım (HC/Sb-70:30) oranı, bağlayıcı (CMC-SBR) ve hız (C/10) parametreleri sabit tutularak literatüre göre en yaygın elektrolit katkı maddesi olan FEC kullanım miktarının belirlenmesi amacıyla sırasıyla %2, 5, 10, 15 oranlarında FEC, NP30 elektrolite eklenerek elektrolitler hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrot mazlemelerinin yarım hücre düğme pillerde sodyum depolama özekllikleri 0.0-2.0 V aralığında incelenmiştir (**Şekil 5.5**).

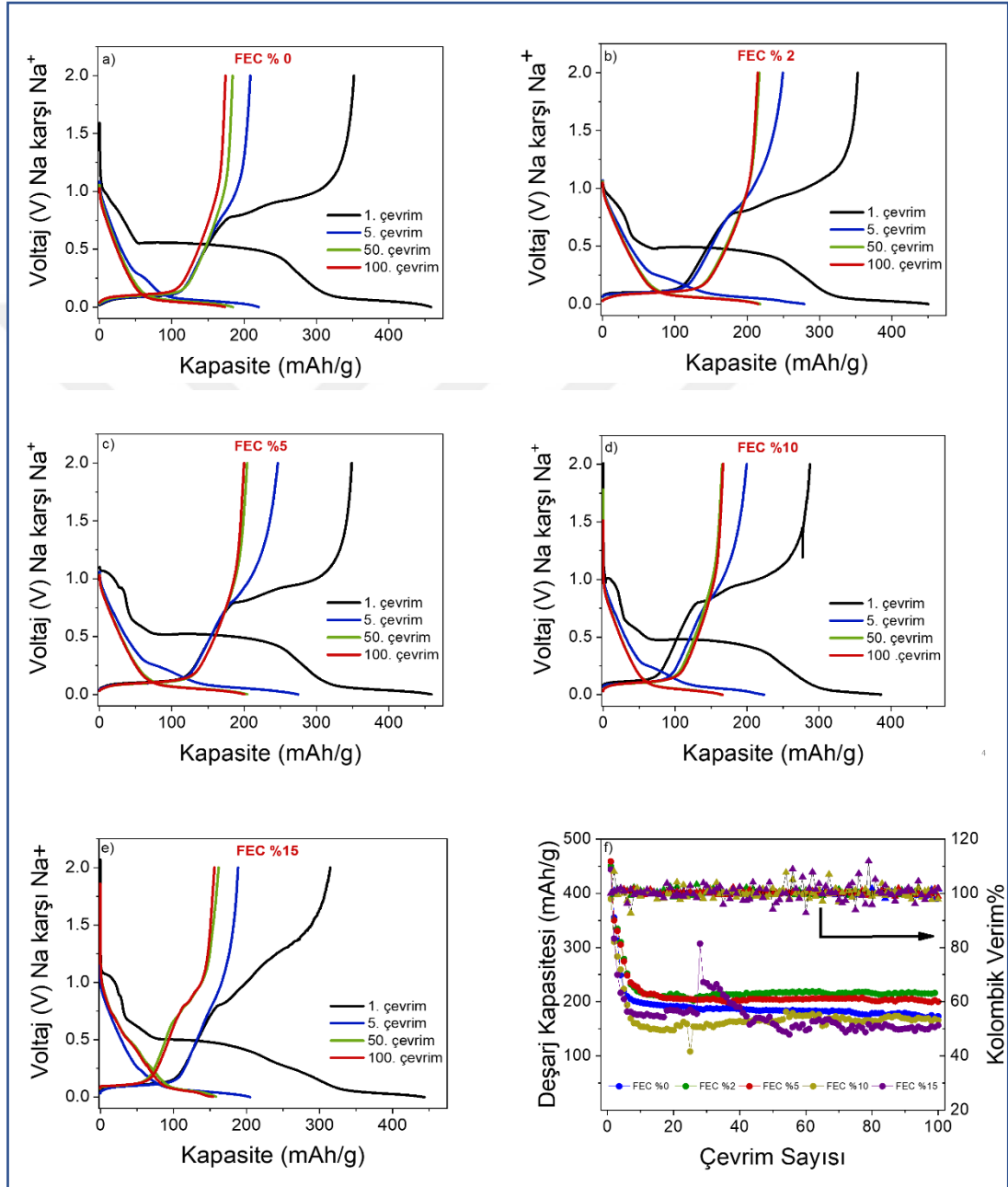
**Şekil 5.5f** ve **Tablo 5.2**'de de görüldüğü gibi NP30 elektrolite %2, %5, %10, %15 oranında FEC katkı maddesi eklenerek hazırlanan elektrolit karışımı ile kapatılan düğme pillerde elektrotlardan elde edilen 1. deşarj kapasite değerleri sırasıyla 458, 450, 459, 389 ve 443 mAh/g olmuştur ve bunlara karşılık gelen kolombik verimin %76, %78, %75, %73 ve %70 olduğu görülmüştür. 100. çevrimden sonraki kapasite korunum oranları ise sırasıyla; %37, %47, %43, %42, %35 dir. NP30 elektrolite hiç FEC katkı maddesi eklenmeyen ve %15 FEC eklenerek hazırlanan pillerin kapasite korunum oranları en düşük düzeydedir bu literatüre göre de beklenen bir durumdur. Literatürde FEC'nin varlığının parazit reaksiyonları önleyebileceğini ve aynı zamanda elektrot yapısını koruyabileceğini, bu nedenle kapasite tutma özelliğini arttırabileceğini gösteren [14] ve çevrim kararlılığına ve kapasite koruma oranına katkıda bulunduğunu tespiteden [44] çalışmalar yapılmıştır.

**Şekil 5.5**'de 5. çevrimle birlikte antimon karakteristik deşarj profiline rastlanmamaktadır sadece HC sodyum depolama mekanizmasının çalıştığı görülmektedir. Burada bir önceki bölümde de bahsedildiği gibi hem bağlayıcının hem de kullanılan antimonun tanecik boyutunun büyük olmasının etkisinin olabileceği düşünülmektedir bunun için ilerleyen bölümlerde (5.2.3 ve 5.2.6) çalışmalar yapılmıştır.

Hazırlanan elektrolitler ile kapatılan düğme piller galvanostatik şarj-deşarj çevriminde test edilmiş ve en iyi pil performansının %2 ve %5 FEC oranında eklenen elektrolitle hazırlanan pillerde olduğu görülmüştür (**Tablo 5.2**' de 100. çevrim sonrası kapasite sırasıyla 214 mAh/g ve 200 mAh/g ve **Şekil 5.5f**). Bu bilgi literatürle uyumludur [14] [44]. Literatürde belirli oranda FEC katkılı elektrolit kullanılmasının elektrotların çevrim kararlılığına ve kapsite koruma oranına katkıda bulunduğunu tespit edilmiştir.

Yüksek oranda FEC eklenmesi pil çevrim performansını olumsuz (%10 ve %15) yönde etkilemektedir Şekil 5.5d, e [14].

Elde edilen sonuçlara göre %5 FEC katkılı elektrolitle devam edilmesine karar verilmiştir.



**Şekil 5.5:** HC ve Sb 70/30 karışım oranı ve CMC-SBR bağlayıcı ile hazırlanan HC/Sb (Tic.) kompozit anodun NP30 elektrolite farklı oranlarda FEC eklenerek a) FEC %0, b) FEC %2, c) FEC %5, d) FEC %10, e) FEC %15 hazırlanan elektrolit (NP30) ile galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı, f) beş farklı oranın kapasite karşılaştırması.

**Tablo 5.2:** Farklı FEC katkı oranları ile hazırlanmış elektrolitle hazırlanan, HC/Sb (Tic.) anotlara sahip yarım hücrelerin Şekil 5.5 de elde edilen elektrokimyasal performans göstergeleri.

| Elektrolit | FEC oranı (%) | 1. çevrim kapasite (mAh/g) | 2. çevrim kapasite (mAh/g) | İlk kolombik verim (CE %) | 100. çevrim (mAh/g) | 100 çevrimde kapasite korunum oranı (%) |
|------------|---------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| NP30       | 0             | 458                        | 355                        | 76                        | 173                 | 37                                      |
| NP30       | 2             | 450                        | 350                        | 78                        | 214                 | 47                                      |
| NP30       | 5             | 459                        | 350                        | 75                        | 200                 | 43                                      |
| NP30       | 10            | 389                        | 287                        | 73                        | 165                 | 42                                      |
| NP30       | 15            | 443                        | 316                        | 70                        | 156                 | 35                                      |

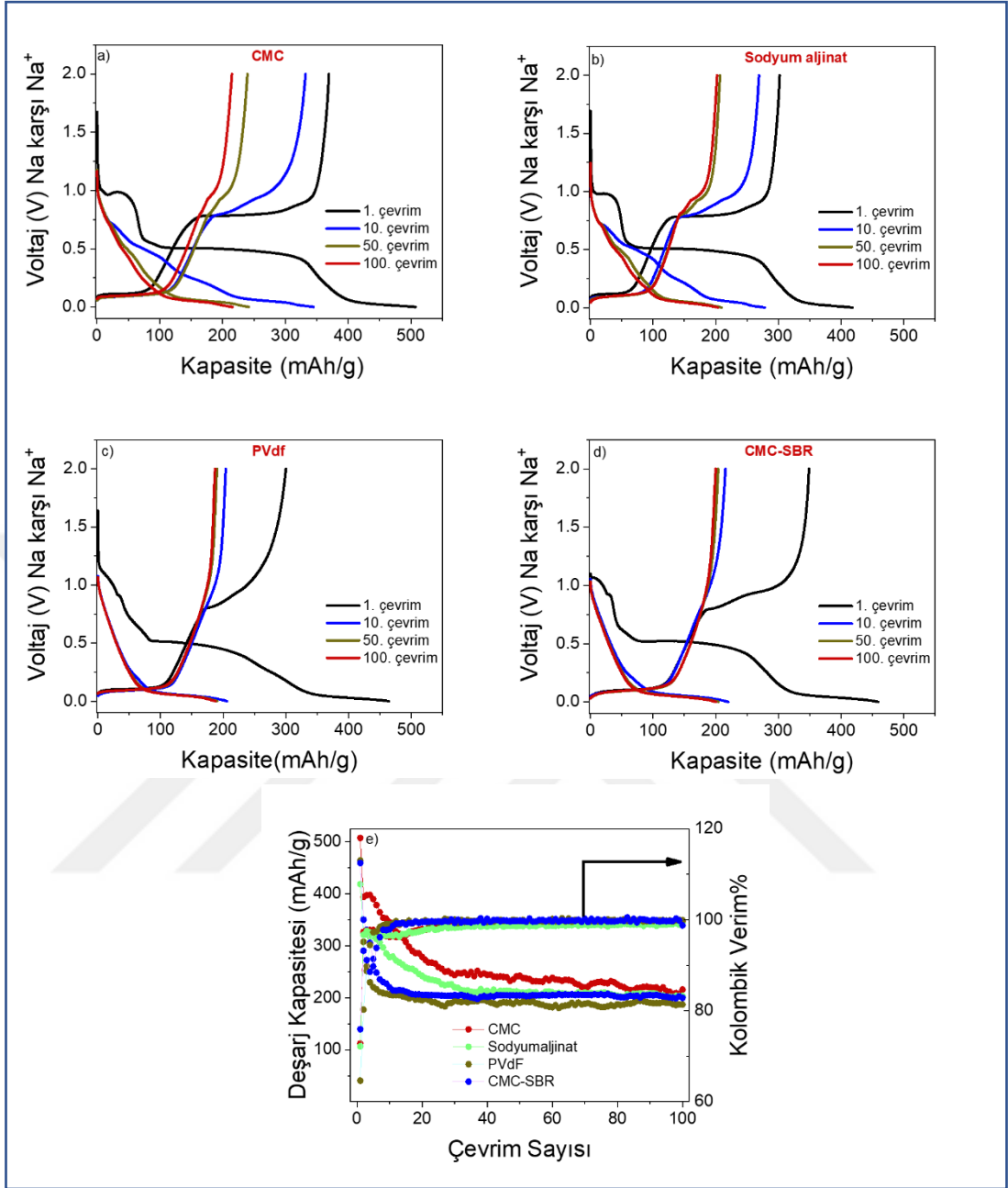
### 5.2.3. Bağlayıcı Seçimi

Bu bölümde elektrolit içeriği (NP30+FEC %5), karışım oranı (HC/Sb-70/30) ve hız (C/10) parametreleri sabit tutularak elektrot yapımında kullanılan farklı bağlayıcıların yarım hücre düğme pil performansına etkisinin karşılaştırması yapılmış ve bu sonuca göre anotun hazırlanmasında kullanılan bağlayıcıya karar verilmiştir.

Dört farklı bağlayıcı kullanılmıştır; CMC, Sodyum aljinat, PVdF, CMC+SBR (Şekil 5.6). Farklı bağlayıcılarla hazırlanan elektrot mazlemelerinin yarım hücre düğme pillerde sodyum depolama özellikleri incelenmiştir (Şekil 5.6). Şekil 5.6e ve Tablo 5.3'de de görüldüğü gibi CMC, Sodyum aljinat, PVdf, CMC +SBR gibi farklı bağlayıcılarla hazırlanan elektrotlardan elde edilen 1. deşarj kapasite değerleri sırasıyla 507, 418, 464 ve 459 mAh/g olmuştur ve bunlara karşılık gelen kolombik verimlerin %72, %72, %64 ve %75 olduğu görülmüştür. 100. çevrimden sonraki

kapasite korunum oranı sırasıyla %42, %48, %40 ve %43 dır. İlk çevrimdeki en yüksek deşarj kapasitesi ve ikinci en yüksek kolombik verim CMC bağlayıcı kullanılarak hazırlanan elektrot bulunan düğme pilde görülmektedir. **Şekil 5.6** de CMC ve Sodyum aljinat bağlayıcı ile hazırlanan elektrot kullanılan pillerin galvonostatik şarj/deşarj eğrilerinde 10. çevrimde dahi Sb karakteristik deşarj profiline raslanmaktadır fakat diğer bağlayıcılar ile hazırlanan elektrotlar için aynı durum söz konusu değildir. Antimonun yüksek Na depolama özelliğinden yararlanabilmek için şarj/deşarj eğrilerinde antimonun karakteristik deşarj profilinin olması önemlidir bu antimonun sodyum depolama mekanizmasının çalıştığını göstermektedir. Yüz çevrim sonunda en yüksek kapasite oranının CMC bağlayıcı kullanılan anot ile hazırlanan pillerde olduğu görülmüştür, kapasite 215 mAh/g dır (**Tablo 5.3**). Literatüre göre de bu sonuç PVdF ve CMC-SBR bağlayıcı kullanılan anot ile hazırlanan piller için uygundur. Bunun nedeni CMC içeren sert karbon elektrot, PVdF içeren elektrot ile karşılaştırıldığında mükemmel tersinirlik göstermektedir [67]. Ayrıca literatüre göre CMC bağlayıcı elektrotta daha düzgün bir dağılım göstermektedir, elektrot akım toplayıcıya daha iyi yapışmaktadır ve CMC+SBR ile hazırlanan anoda göre daha düşük elektronik direnç sergilemektedir. Bununla birlikte, CMC+SBR bağlayıcı kullanıldığında elektrotun üst yüzeyinde SBR birikimi olmaktadır, bu inşa edilen hücrenin iyonik empedansını artırmaktadır ve sonuç olarak kapasite, hız kapasitesi ve çevrim ömrü açısından düşük performanslara yol açmaktadır [68]. Yapılan çalışmayla literatürdeki tespitlerle uyumludur **Şekil 5.6c, d ve e** görüldüğü gibi 100. çevrim sonunda en düşük kapasite PVdF kullanılan elektrot kullanılan düğme pilde görülmüştür kapasite 187 mAh/g dır ve CMC+SBR bağlayıcılı anot kullanılan pilde de kapasite 200 mAh/g dır (**Tablo 5.3**).

Sodyum aljinat bağlayıcı ile hazırlanan anotun 100. çevrim sonrası kapasitesi CMC bağlayıcı ile hazırlanandan düşük çıkmıştır ve kapasiteler sırasıyla 203 mAh/g, 215 mAh/g dır (**Tablo 5.3**). Bu literatürde sadece HC anot malzemesi kullanan lityum iyon yarım hücreler için uygun bir sonuç olmasına rağmen sodyum iyon yarım hücreler için uygun değildir [69]. Çalışmada sonucun literatürden farklı çıkmasının nedeninin; CMC bağlayıcının  $\text{Na}^+$  interkalasyon ve deinterkalasyon işlemi sırasında elektrot malzemelerinin hacim genişlemesini sınırlamada iyi performans gösteren bir bağlayıcı olması [58] olduğu düşünülmektedir. Yukarıda bahsedilen hususlardan dolayı bağlayıcı olarak CMC bağlayıcı seçilmiştir.



**Şekil 5.6:** 70:30 HC ve Sb karışım oranı ve farklı bağlayıcılar ile hazırlanan HC/Sb (Tic.) kompozit anodun galvanostatik şarj-deşarj profili a) CMC, b) sodyum aljinat, c) PVdF, d) CMC-SBR ve e) dört farklı bağlayıcının çevrim performansı.

**Tablo 5.3:** Farklı bağlayıcılar ile hazırlanmış HC/Sb (Tic.) anotlara sahip yarım hücrelerin **Şekil 5.6** de elde edilen elektrokimyasal performans göstergeleri.

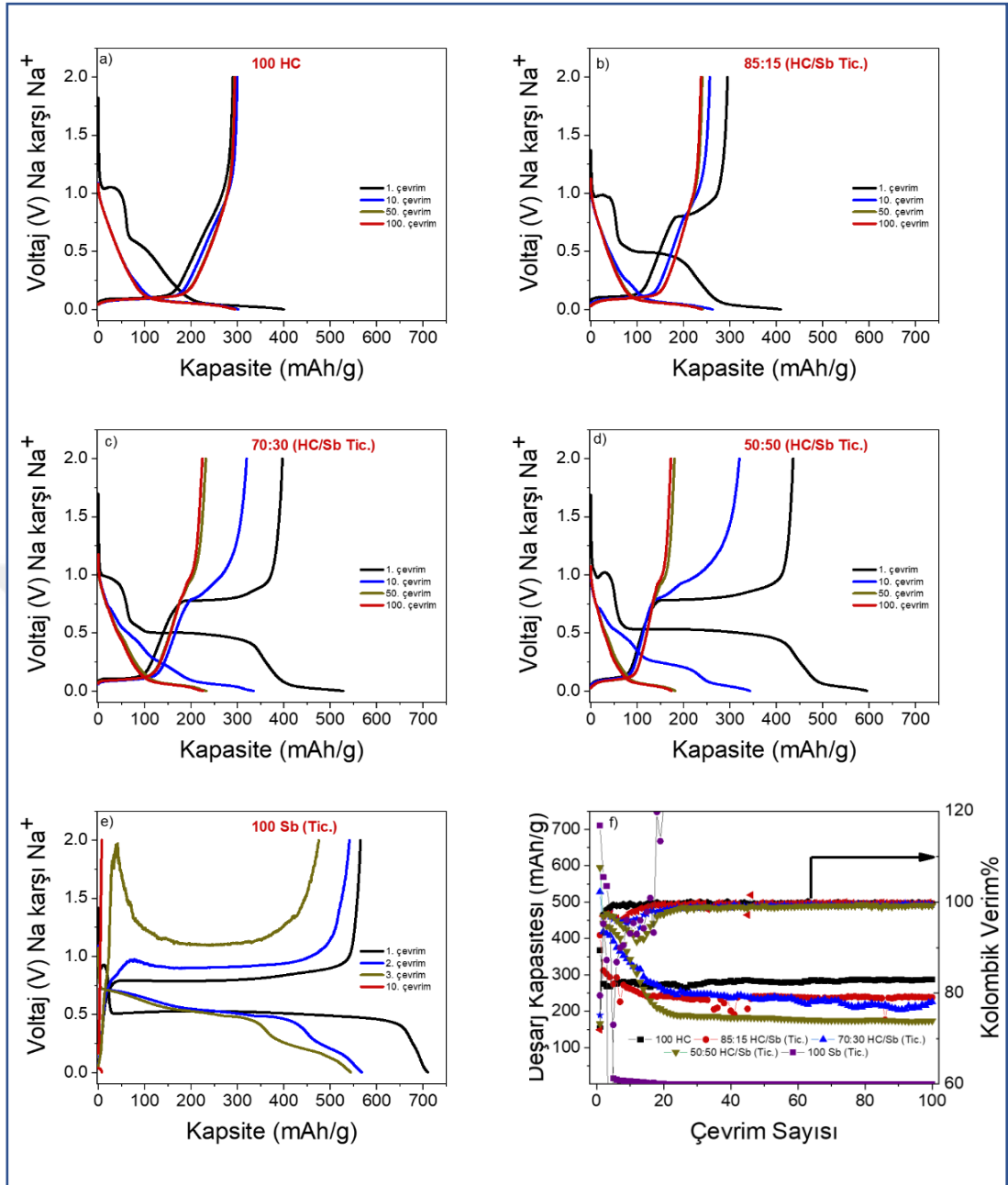
| Bağlayıcı      | HC-Sb oranı (%) | 1. çevrim kapasite (mAh/g) | 2. çevrim kapasite (mAh/g) | İlk kolombik verim (CE %) | 100. çevrim (mAh/g) | 100 çevrimde kapasite korunum oranı (%) |
|----------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| CMC            | 70-30           | 507                        | 393                        | 72                        | 215                 | 42                                      |
| Sodyum Aljinat | 70-30           | 418                        | 323                        | 72                        | 203                 | 48                                      |
| PVdF           | 70-30           | 464                        | 307                        | 64                        | 187                 | 40                                      |
| CMC-SBR        | 70-30           | 459                        | 350                        | 75                        | 200                 | 43                                      |

#### 5.2.4. Ticari HC/Sb Kompozit Oran Seçimi ve Haddelme Etkisi

Bu bölümde sabit bağlayıcı (CMC), sabit hız (C/10) ve sabit elektrolit kompozisyonu (NP30+FEC %5) ile farklı oranlarda HC ve Sb kullanılarak elde edilen kompozit elektrotlarla hazırlanan düğme pillerin çevrim performansları karşılaştırılmıştır. Bölüm 5.2.1’de CMC-SBR bağlayıcı kullanılarak hazırlanan elektrotta kompozit oranına (HC/Sb-70:30) karar verilmiştir fakat bölüm 5.2.3’de bahsedildiği gibi bağlayıcı CMC olarak değişmiştir, bu bölümdeki amaç elektrot yapımında CMC bağlayıcı kullanıldığı zaman kompozit içerisindeki antimon oranı ile pil performansının ve sodyum depolama özelliklerinin ilişkisini incelemektir. Bu amaçla beş farklı oran kullanılmıştır. Elektrot oranları; (hiç antimon kullanılmadan) %100 HC, 85:15, 70:30, 50:50 ve (hiç HC kullanılmadan) %100 Sb dir. %100 HC oranlarında elektrot yapmamızdaki hedef %100 HC elektrotla hazırlanan düğme pilin performansının temel alınmasıdır. Kompozit içerisindeki antimon oranı artırılarak hazırlanan elektrotlarda ticari Sb’nin pil kapasitesine ne kadar katkıda

bulunduğu tespit edilmeye çalışmıştır (**Şekil 5.7**). **Tablo 5.4** ve **Şekil 5.7f**'de görüldüğü gibi %100 HC, 85:15, 70:30, 50:50 ve %100 Sb oranlarında hazırlanan elektrotlardan elde edilen 1. deşarj kapasite ve kolombik verim sırasıyla 367 mAh/g / %72, 409 mAh/g/ %71, 527 mAh/g/ %75, 594 mAh/g/ %73, 710 mAh/g/ %79 dur. Antimon oranı arttıkça ilk çevrim kapasitesi artmaktadır. 100 çevrim sonrası kapasite korunum oranları ise sırasıyla %78, %58, %42, %29, %0 dır, elektrot kompozisyonunda antimon arttıkça kapasite korunum oranı düşmektedir bunun nedeni ticari antimonun sodasyon/desodasyon sırasında hacim genleşmesinin fazla olması ve elektrotun ilerleyen çevrimlerde bozulmasıdır. **Şekil 5.7 e**'de görüldüğü gibi %100 Sb ile hazırlanan elektrot kullanılan düğme pil 3. çevrimden sonra ölmüştür. **Şekil 5.7f**'de kolombik verim değerlerinin %99 seviyesine gelmesi her bir kompozit oranı için sırasıyla 5., 15., 28. ve 40. (100 Sb için böyle bir veri yoktur.) çevrimlerde gerçekleşmiştir bu sonuç kompozit anotta antimon oranı arttıkça pil kararlılığın azaldığını göstermektedir.

**Tablo 5.4** 100 çevrim sonrası en yüksek kapasitenin %100 HC anotta olduğu görülmüştür kapasite 287 mAh/g dır. Burada beklenti anot kompozisyonuna antimon ekleyerek pil kapasitenin artmasıdır. Fakat antimon oranı arttıkça 100 çevrim sonrası pilin kapasitesi azalmaktadır. **Tablo 5.4** de görüldüğü gibi 100 çevrim sonrası kapasiteler sırasıyla; 287, 238, 223, 173, 0 mAh/g dır. %100 HC anot kullan pilden elde edilen kapasite %15 lik Sb eklendiğinde %17, %30 Sb eklendiğinde %22 ve %50 antimon eklendiğinde %39 düşmektedir. %50-%50 HC-Sb anot kapasitesi %70-%30 ve %85-%15 anotlara göre düşüktür. %70-%30 ve %85-%15 oranların kapasiteleri birbirine yakındır sırasıyla 225 mAh/g, 238 mAh/g dır (**Tablo 5.4**). %100 HC anot kullanılarak hazırlanan yarım hücre pil performansının yüksek çıkmasının nedenin kompozit anotların içeriğinde bulunan antimonun tanecik boyutunun büyük olması (100 mesh) ve sodasyon/desodasyon sırasında antimonun hacim genleşmesinden dolayı kompozit anotta kapasite kaybına sebep olması olduğu düşünülmektedir bu durum literatürle de uygundur [36]. Yine bölüm 5.2.1 de olduğu gibi 70:30 HC/Sb kompozit oranında antimon karakteristik deşarj profilinin yani 0.57 V / 0.35 V da ( $\text{Na}_x\text{Sb}/\text{Na}_3\text{Sb}$  alaşım reaksiyonu) ve 0.75 V  $\text{Na}_3\text{Sb}$  nin Na ve Sb'ye ayrışmasının daha belirgin olmasından ve antimonun yüksek sodyum depolama kapasitesinden yararlanmak için 70:30 kompozit oranı seçilmiştir.



**Şekil 5.7:** Farklı HC ve Sb karışım oranları ve aynı bağlayıcı (CMC) ile hazırlanan, HC/Sb (Tic.) kompozit anodun galvanostatik şarj-deşarj profili a) %100 HC, b) 85:15, c)70:30, d)50:50, e)%100 Sb ve çevrim performansı,f) 5 farklı karışım oranı kapasite karşılaştırması.

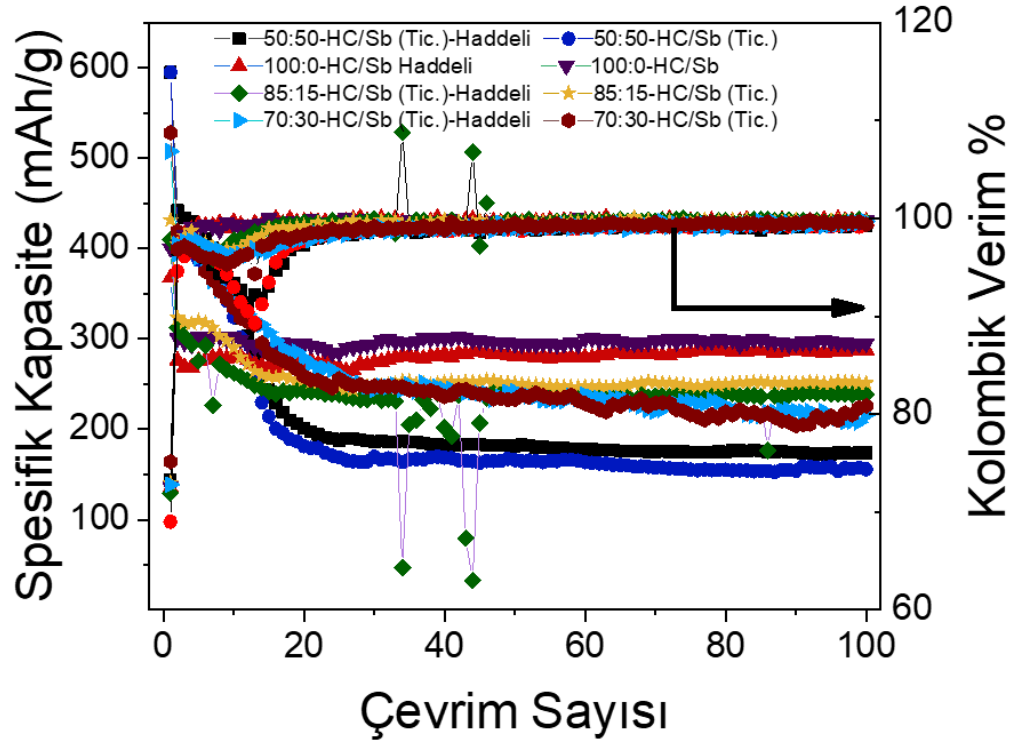
**Tablo 5.4:** Farklı HC ve Sb karışım oranları ve aynı bağlayıcı (CMC) ile hazırlanan HC/Sb (Tic.) kompozit anotun yarım hücrelerinin Şekil 5.7 de elde edilen elektrokimyasal performans göstergeleri.

| Bağlayıcı | HC-Sb oranı (%) | 1. çevrim kapasite (mAh/g) | 2. çevrim kapasite (mAh/g) | İlk kolombik verim (CE %) | 100. çevrim (mAh/g) | 100 çevrimde kapasite korunum oranı (%) |
|-----------|-----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| CMC       | 100-0           | 367                        | 276                        | 72                        | 287                 | 78                                      |
| CMC       | 85-15           | 409                        | 312                        | 71                        | 238                 | 58                                      |
| CMC       | 70-30           | 527                        | 418                        | 75                        | 225                 | 42                                      |
| CMC       | 50-50           | 594                        | 441                        | 73                        | 173                 | 29                                      |
| CMC       | 0-100           | 710                        | 568                        | 79                        | 0                   | 0                                       |

Bu bölümde ayrıca anot yüzeyini daha düzgün hale edirmek için kullandığımız anot yüzey hadde işleminin anotlar üzerinde ne kadar etkisi olduğu ile ilgili bir çalışma yapılmıştır. %100 Sb anot hariç diğer oranlar haddeli ve haddesiz olarak galvanostatik şarj-deşarj çevrim testine tabi tutulmuştur. Şekil 5.8 ve Tablo 5.5 de görüldüğü gibi haddeleme işleminin yarım hücre performansına çok önemli bir etkisi bulunmamaktadır.

70:30 HC/Sb anot oranı için Tablo 5.5 de görüldüğü gibi haddesiz anot malzemesinin 100 çevrim sonrası kapasitesi 225 mAh/g ve kapasite korunumu~%42 iken haddeli anotta 100 çevrim sonrası kapasitesi 215 mAh/g ve kapasite korunumu~%42 dir. Kapasite korunum oranları arasındaki fark %0.5 tir ve haddesiz anotun kapasite korunumu ve 100 çevrim sonrası kapasitesi daha yüksektir. Bu durum 85:15 HC/Sb anot oranı için de benzer sonuçlar vermektedir buradaki kapasite korunum oranları

arasındaki fark %0.08 dir. Elde edilen bu sonuçlardan dolayı anot yüzeylerine hadde yapılıması işlemine devam edilmemiştir (Tablo 5.5 ve Şekil 5.8).



Şekil 5.8: Farklı HC ve Sb karışım oranları ve aynı bağlayıcı (CMC) ile hazırlanan HC/Sb (Tic.) haddeli/haddesiz kompozit anotların çevrim performansı dört farklı karışım oranı haddeleme etkisi karşılaştırması.

**Tablo 5.5:** Farklı HC/Sb (Tic.) kompozit oranları ve aynı bağlayıcı (CMC) ve aynı elektrolit katkı maddeleri ile hazırlanan HC/Sb haddeli/haddesiz kompozit anotların yarımlarının Şekil 5.8 de elde edilen elektrokimyasal performans göstergeleri.

| HC-Sb<br>oranı (%) | Hadde    | 1.<br>çevrim<br>kapasite<br>(mAh/g) | 2.<br>çevrim<br>kapasite<br>(mAh/g) | İlk<br>kolombik<br>verim<br>(CE %) | 100.<br>çevrim<br>(mAh/g) | 100<br>çevrimde<br>kapasite<br>korunum<br>oranı (%) |
|--------------------|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------|
| 100-0              | Haddeli  | 367                                 | 276                                 | 72                                 | 287                       | 78                                                  |
| 100-0              | Haddesiz | 400                                 | 300                                 | 72                                 | 294                       | 73                                                  |
| 50-50              | Haddeli  | 594                                 | 441                                 | 73                                 | 173                       | 29                                                  |
| 50-50              | Haddesiz | 594                                 | 417                                 | 68                                 | 155                       | 26                                                  |
| 70-30              | Haddeli  | 507                                 | 393                                 | 72                                 | 215                       | 42                                                  |
| 70-30              | Haddesiz | 527                                 | 418                                 | 75                                 | 225                       | 42                                                  |
| 85-15              | Haddeli  | 409                                 | 312                                 | 71                                 | 238                       | 58                                                  |
| 85-15              | Haddesiz | 431                                 | 323                                 | 72                                 | 251                       | 58                                                  |

### 5.2.5. Ticari HC/Sb Kompozit Anotların Yarım Hücre Performansına Elektrolit Etkisi

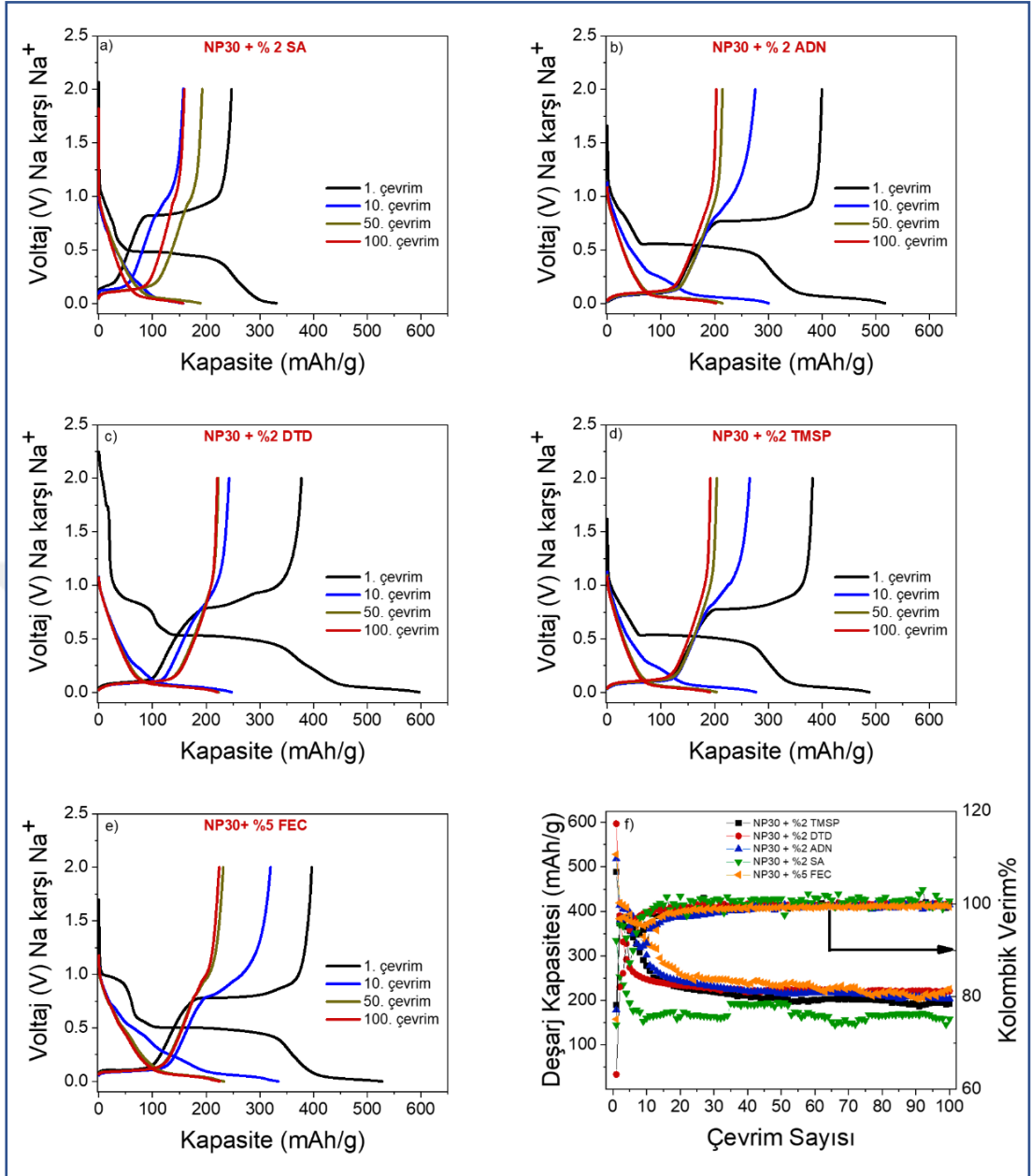
Önceki bölümlerde yapılan optimizasyon çalışmalarıyla, anotun kompozit oranı (70:30) ve bağlayıcısı (CMC) belirlenmiştir. Bu bölümde yarım hücrede anot malzemesi üzerine elektrolit etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Elektrolit olarak NP30 (EC:DMC v:v +1M NaPF<sub>6</sub>) kullanılmış ve FEC, SA, ADN, TMSP ve DTD gibi 5 farklı katkı maddesinin belirli oranlarda eklenerek yarım hücre pil performansı üzerine etkileri incelenmiştir.

Öncelikle NP30 elektrolite sırasıyla TMSP %2, DTD %2, ADN %2, SA %2 ve FEC %5 eklenerek yarım hücre pil performansları incelenmiştir (**Şekil 5.9** ve **Tablo 5.6**). İlk kapasite ve kolombik verim oranları sırasıyla 488 mAh/g /%78, 596 mAh/g /%63, 517 mAh/g /%77, 334 mAh/g /%73, 527 mAh/g /%75 dir. 100 çevrim sonra kapasiteler ve kapasite korunum oranları ise sırasıyla; 191 mAh/g /%39, 220 mAh/g /%37, 203 mAh/g /%39, 158 mAh/g /%47, 225 mAh/g /%42 dir. NP30+FEC %5 elektrolit kullanılan yarım hücrenin en yüksek kapasiteyi verdiği görülmüştür. Ayrıca **Şekil 5.9e** de 10. çevrimde şarjdeşarj eğrilerinde antimon karakteristikdeşarj profilinin en belirgin olduğu yarım hücre yine NP30+FEC %5 elektrolit kullanılan yarım hücredir. Daha sonra NP30+FEC %5 elektrolite ayrı ayrı %2 oranında sırasıyla SA, ADN, DTD ve TMSP eklenmiş ve yarım hücre pil performansı incelemiştir (**Şekil 5.9** ve **Tablo 5.6**). İlk kapasite ve kolombik verim oranları sırasıyla 400 mAh/g /%75, 498 mAh/g /%72, 466 mAh/g /%71, 492 mAh/g /%75 dir. 100 çevrim sonra kapasiteler ve kapasite korunum oranları ise sırasıyla; 248 mAh/g /%61, 210 mAh/g /%42, 172 mAh/g /%36, 201 mAh/g /%40 dir. NP30+FEC %5 +SA %2 elektrolitin hem 100 çevrim sonunda en yüksek kapasiteyi verdiği ve hem de en yüksek kapasite korunum oranına sahip olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca **Şekil 5.9e** ile **Şekil 5.10a**'da şarjdeşarj eğrilerinde antimon karakteristikdeşarj profilinin 10. çevrimde NP30+FEC %5 'e göre daha belirgin ve 100 çevrim sonrası kapasitenin NP30+FEC %5 +SA%2 elektrolit içeriğine sahip yarım hücrede NP30+FEC %5'e sahip olana göre %10 daha fazla olduğu ve kapasite korunum oranının daha yüksek olduğu **Tablo 5.6**'da görülmektedir.

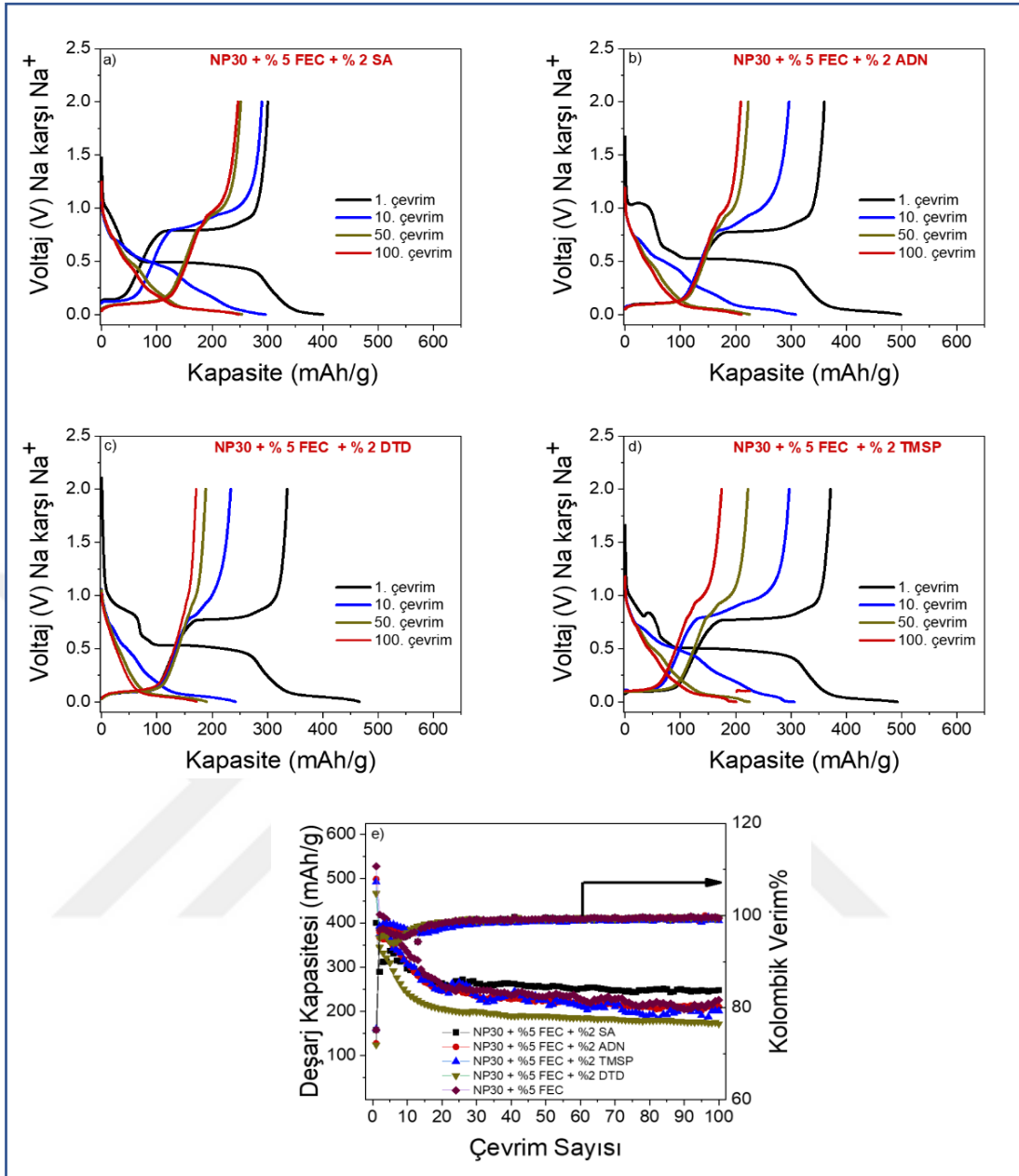
Sonuç olarak en iyi elektrolit içeriğinin NP30+FEC %5 +SA %2 olduğu sonucuna varılmıştır. (**Tablo 5.6** 248 mAh/g, kapasite koruma oranı %61). Bu sonuç literatürle uyumludur. Literatürde genellikle SA elektrolit katkı maddesi katot malzemelerin katı elektrolit arayüzeyini geliştirmek için yapılan çalışmalar bulunmaktadır. SA'nın

varlığıyla oluşan ara faz tabakası, katot üzerinde daha uniform ve kararlı bir yapı oluşturarak elektrolitin sürekli bozunmasını engellemektedir ve Na<sup>+</sup> katotunun kristal yapısını tekrar eden giriş/çıkış döngüleri sonrasında korumaktadır. FEC ve SA arasındaki sinerjik etki, ara faz tabakasının bileşimi, yapısı ve iletkenliği açısından önemli bir rol oynamaktadır ve bu durum hücrelerin çevrim kararlılığını önemli ölçüde etkilemektedir [47]. Yapılan çalışmada da görülmektedir ki SA elektolit katkı maddesi anot yüzeyinde oluşan katı elektrolit arayüzeyini olumlu yönde (homojen, kararlı) etkilemektedir.





**Şekil 5.9:** HC ve Sb 70/30 karışım oranı ve CMC bağlayıcı ile hazırlanan HC/Sb (Tic.) kompozit anotun farklı oranlarda elektrolit katkı maddeleri eklenerek hazırlanan elektrolit (NP30) ile galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim, erformansı. a) SA %2, b) ADN %2, c) DTD %2, d) %2 TMSP, e) FEC %5, f) tek elektrolit katkı maddeli yarım hücre pillerin çevrim performansı.

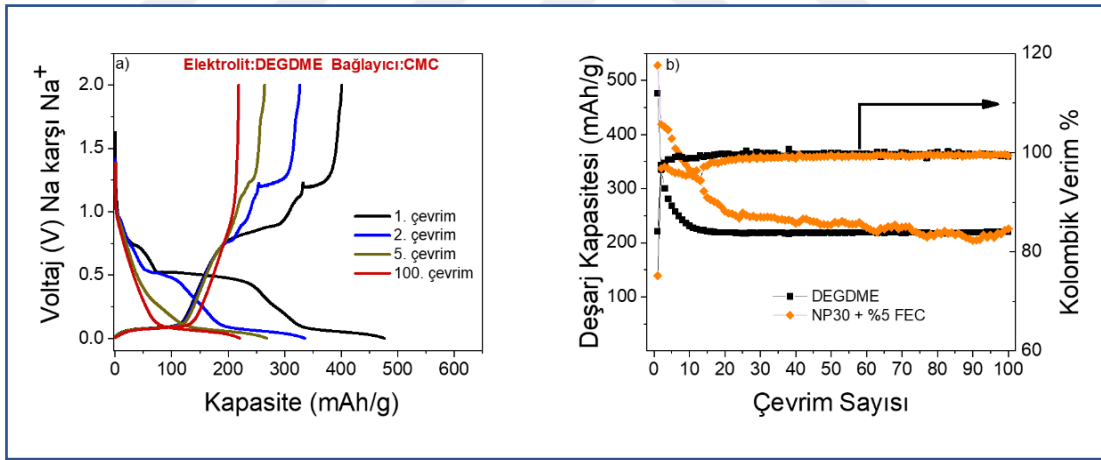


**Şekil 5.10:** HC ve Sb 70/30 karışım oranı ve CMC bağlayıcı ile hazırlanan HC/Sb (Tic.) kompozit anotun farklı oranlarda elektrolit katkı maddeleri eklenerek hazırlanan elektrolit (NP30) ile galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim, performansı. a) FEC %5 +SA%2, b) FEC %5 +ADN %2, c) FEC %5 +DTD %2, d) FEC %5 +TMSP %2, e) çift katkı maddeli yarıml hücre pillerin çevrim performansı.

**Tablo 5.6:** HC ve Sb 70/30 karışım oranı ve CMC bağlayıcı ile hazırlanan HC/Sb (Tic.) kompozit anotun farklı oranlarda elektrolit katkı maddeleri eklenerek hazırlanan elektrolit (NP30) ile kapatılan yarım hücrelerinin Şekil 5.9 ve Şekil 5.10 da elde edilen elektrokimyasal performans göstergeleri.

| Elektrolit           | HC-Sb oranı (%) | 1. çevrim kapasite (mAh/g) | 2. çevrim kapasite (mAh/g) | İlk kolombi k verim (CE %) | 100. çevrim (mAh/g) | 100. çevrim kapasite korunum oranı (%) |
|----------------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------------------|
| NP30+%2 TMSP         | 70-30           | 488                        | 387                        | 78                         | 191                 | 39                                     |
| NP30+%2 DTD          | 70-30           | 596                        | 390                        | 63                         | 220                 | 37                                     |
| NP30+%2 ADN          | 70-30           | 517                        | 413                        | 77                         | 203                 | 39                                     |
| NP30+%2 SA           | 70-30           | 334                        | 253                        | 73                         | 158                 | 47                                     |
| NP30+%5 FEC          | 70-30           | 527                        | 418                        | 75                         | 225                 | 42                                     |
| NP30+%5 FEC +%2 TMSP | 70-30           | 492                        | 374                        | 75                         | 201                 | 40                                     |
| NP30+%5 FEC +%2 DTD  | 70-30           | 466                        | 344                        | 71                         | 172                 | 36                                     |
| NP30+%5 FEC +%2 ADN  | 70-30           | 498                        | 367                        | 72                         | 210                 | 42                                     |
| NP30+%5 FEC +%2 SA   | 70-30           | 400                        | 289                        | 75                         | 248                 | 61                                     |

Eter bazlı elektrolitler ile hazırlanan anotun yarım hücrede nasıl bir sonuç vereceğini incelemek amacıyla DEGDME elektrolitle yarım hücrelerin galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı incelenmiştir. (Şekil 5.11). Şekil 5.11b’de görüldüğü gibi ilk kapasite 476 mAh/g ve kolombik verim %84 tür. 100 çevrim sonra kapasite 220 mAh/g ve kapasite korunum oranı %46 dır. Şekil 5.11b de NP30 + FEC %5 elektrolit kullanılarak kapatılan pille DEGDME elektrolitli pillin çevrim performansları karşılaştırılmış. 100 çevrim sonrası DEGDME elektrolitli pil ile NP30 + FEC %5 e yakın performansı gösterdiği görülmüştür (Tablo 5.6 225 mAh/g / %42). Ancak Şekil 5.11a şarj/deşarj eğrisinde görüldüğü gibi 1.1 V ve 1.3 V arasında istenmeyen bir reaksiyon gerçekleşmektedir ve antimonun karakteristikdeşarj profili 1. çevrimden sonra kaybolmaktadır. İstenmeyen reaksiyon, şarjdeşarj eğrisinde antimon karakteristikdeşarj profilinin görülmemesi ve galvanostatik şarj-deşarj profili testine tabi tutulan paralel DEGDME elektrolitli pillerden birinin çevrim sırasında ölmesi neticesinde DEGDME elektrolitinin HC/Sb kompoziti için uygun bir elektrolit olmadığı kararına varılmıştır ve çalışmamıza NP30 + %5 FEC + %2 SA ile devam edilmiştir.



**Şekil 5.11:** HC ve Sb 70/30 karışım oranı ve CMC bağlayıcı ile hazırlanan HC/Sb (Tic.) kompozit anotun farklı elektrolitler kullanılarak (NP30+FEC%5 ve DEGDME) ile galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı a) DEGDME elektrolitle hazırlanan yarım hücre galvanostatik şarj-deşarj profili, b) DEGDME karşı NP30+FEC%5 yarım hücre pil performansı.

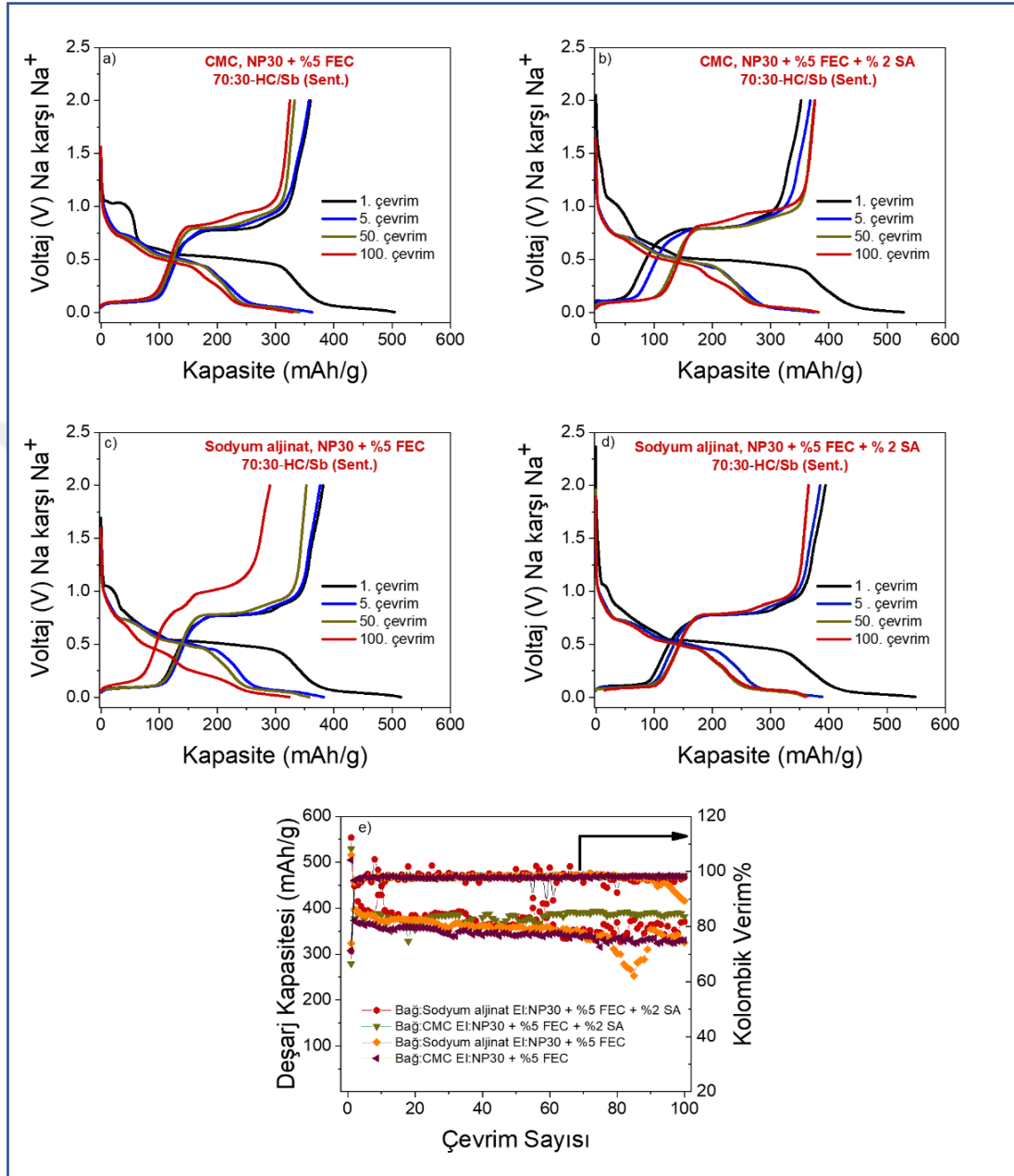
### 5.2.6. Sentezlenen HC/Sb Elektrot Performansına Bağlayıcı ve Elektrolit Etkisi

Yukarıdaki yapılan optimizasyon çalışmalarıyla anotun kompozit oranı (70:30), bağlayıcısı (CMC) ve elektrolit kompozisyonu (NP30+FEC %5 +SA %2) belirlenmiştir. Bu bölümde ticari antimon ile elde edilen HC/Sb kompoziti değil  $Sb_2O_3$  ün indirenmesi ile elde edilen HC/Sb (Sent.) kompozit anot kullanılmıştır. Buradaki amaç ticari antimonun yüksek tanecik boyutundan kaynaklı yüksek hacim genişlemesinin pil performansını olumsuz etkilemesinin önüne geçmektir bu hedefle daha düşük tanecik boyutlarındaki HC/Sb (Sent.) kompozit anot kullanılmıştır.

Yeni bir kompozit kullanıldığından dolayı bağlayıcı etkisini görmek amacıyla CMC ve sodyumaljinat bağlayıcılarla hazırlanan yarı hücrelerin performansları karşılaştırılmıştır (**Şekil 5.12**). **Şekil 5.12** de görüldüğü gibi sarjdeşarj eğrilerinde 100 çevrim boyunca antimon karakteristikdeşarj profili görülmektedir ve bu antimon depolama mekanizmasının tüm çevrimler boyunca devam ettiğini göstermektedir. Tanecik boyutunun azalmasının yarı hücre pil performansına olumlu etki yaptığı sarjdeşarj eğrilerinde görülmektedir. **Tablo 5.7**'de görüldüğü gibi sodyum aljinat bağlayıcı ile hazırlanan elektrot kullanılan yarı hücrenin ilk çevrim kapasiteleri ve kolombik verimleri NP30+ %5 FEC + %2 SA ve NP30 + %5 FEC için sırasıyla; 553 mAh/g / %71 ve 516 mAh/g / %73 dir. 100. çevrim kapasite ve kapasite korunum oranları yine sırasıyla; 370 mAh/g / %66 ve 324 mAh/g / %62 dir. NP30+ %5 FEC + %2 SA elektrolit içeriği pilin performansını hem kapasite korunum hem de son kapasite olarak artırmaktadır. Ayrıca **Şekil 5.12c**'de görüldüğü gibi NP30+ %5 FEC kullanılan yarı hücrede 100 çevrimde kapasite kaybı artmakta ve antimon karakteristikdeşarj profilinin belirginliği azalmaktadır. Yine **Tablo 5.7**'de görüldüğü gibi CMC bağlayıcı ile hazırlanan elektrot kullanılan yarı hücrenin ilk çevrim kapasiteleri ve kolombik verimleri NP30+ %5 FEC + %2 SA ve NP30 + %5 FEC için sırasıyla; 529 mAh/g / %66 ve 504 mAh/g / %71 dir. 100. çevrim kapasite ve kapasite korunum oranları yine sırasıyla; 381 mAh/g / %72 ve 330 mAh/g / %65 dir. NP30+ %5 FEC + %2 SA elektrolit içeriği pilin performansını hem kapasite korunum hem de son kapasite değeri olarak artırmaktadır.

Yapılan galvanostatik sarjdeşarj çevrimlerinde CMC bağlayıcı kullanılan anotun sodyum aljinat ile hazırlanan anoda göre daha kararlı olduğu ve yüksek kapasite

gösterdiği görülmüştür ve en iyi elektrolit içeriğinin NP30+ %5 FEC + %2 SA olduğuna karar verilmiştir (Şekil 5.12-a,b ve e).



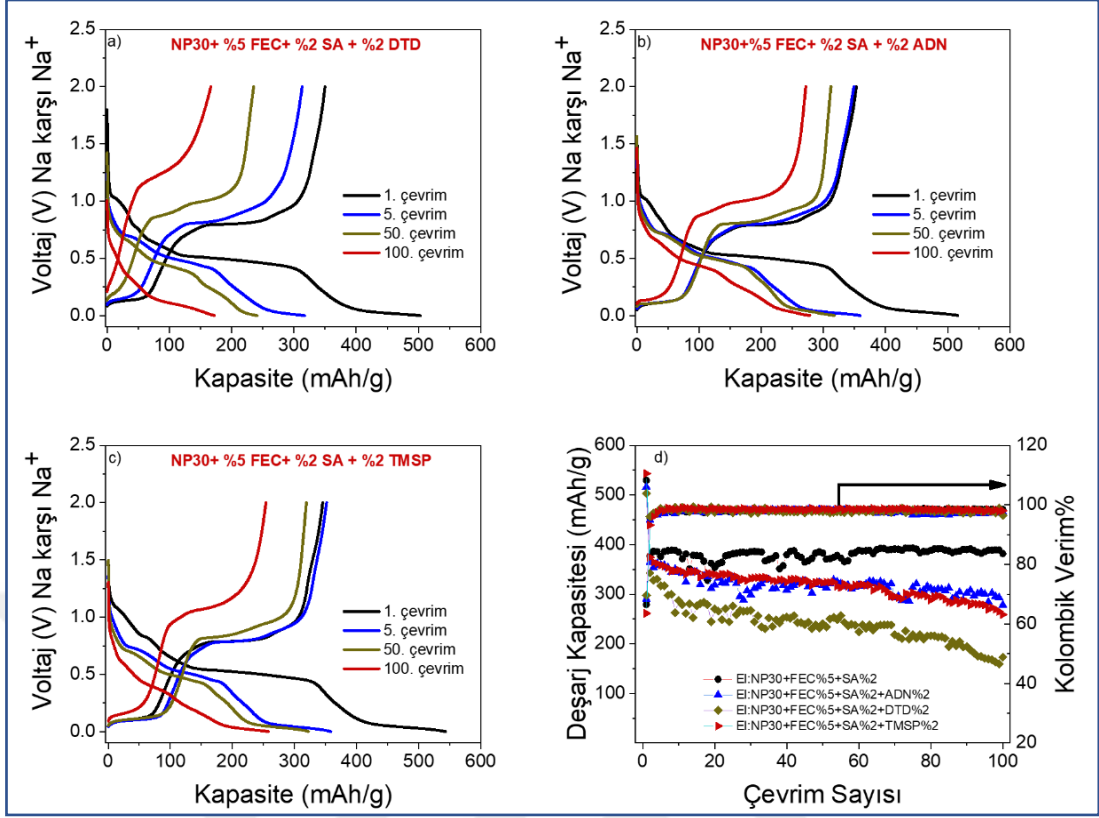
**Şekil 5.12:** HC/Sb (Sent.) kompozit malzemenin farklı bağlayıcılar (CMC, Sodyum aljinat) ile hazırlanan HC/Sb kompozit anotunun farklı elektrolit katkı maddeleri ile hazırlanan yarı hücresinin galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı a) CMC, NP30+FEC %5, b)CMC, NP30 + %5 FEC + %2 SA, c) sodyum aljinat, NP30 + %5 FEC, d) sodyum aljinat, NP30 + %5 FEC + %2 SA, e) çift ve tek katkı maddeli yarı pillerin çevrim performansı.

**Tablo 5.7:** HC/Sb (Sent.) kompozit malzemenin farklı bağlayıcılar (CMC, Sodyum aljinat) ile hazırlanan HC/Sb kompozit anotunun farklı elektrolit katkı maddeleri ile hazırlanan yarım hücresinin **Şekil 5.12** de elde edilenelektrokimyasal performans göstergeleri.

| Bağlayıcı (Elektrolit)            | HC-Sb oranı (%) | 1. çevrim kapasite (mAh/g) | 2. çevrim kapasite (mAh/g) | İlk kolombik verim (CE %) | 100. çevrim (mAh/g) | 100. çevrim kapasite korunum oranı (%) |
|-----------------------------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------|----------------------------------------|
| Sodyum aljinat (NP30+FEC%5 +SA%2) | 70-30           | 553                        | 397                        | 71                        | 370                 | 66                                     |
| CMC (NP30+FEC%5 +SA%2)            | 70-30           | 529                        | 377                        | 66                        | 381                 | 72                                     |
| Sodyum aljinat (NP30+FEC%5)       | 70-30           | 516                        | 397                        | 73                        | 324                 | 62                                     |
| CMC (NP30+FEC%5)                  | 70-30           | 504                        | 373                        | 71                        | 330                 | 65                                     |

Bağlayıcı olarak CMC ve elektrolit kompozisyonu olarak NP30+FEC %5 +SA %2 belirlendikten sonra üç katkılı elektrolitin yarım hücre performansı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla NP30+FEC %5 +SA %2 elektrolit kompozisyonuna ayrı ayrı %2 lik oranlarda DTD, ADN ve TMSP eklenmiştir. **Şekil 5.13**'de görüldüğü gibi yarım hücre galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı deneyleri yapılmıştır. **Tablo 5.8**'de NP30 + %5 FEC+ %2 SA+ %2 DTD, NP30 + %5 FEC+ %2 SA+ %2 ADN ve NP30 + %5 FEC+ %2 SA+ %2 TMSP elektrolitler ile kapatılan yarım hücrelerin ilk çevrim kapasiteleri ve kolombik verimleri sırasıyla; 502 mAh/g / %65, 516 mAh/g / %68 ve 537 mAh/g / %64 tür. 100 çevrim sonrası kapasite ve kapasite korunum oranları sırasıyla 173 mAh/g / %34, 278 mAh/g / %53 ve 251 mAh/g / %46 dır. **Şekil 5.13a, c** de görüldüğü gibi antimonun karakteristikdeşarj profili 50 çevrimden sonra kaybolmaktadır. Bu durumun NP30 + %5 FEC + %2 SA elektrolit kompozisyonuna eklenen %2 DTD ve %2 TMSP gibi katkı maddelerinin anot üzerinde oluşan katı arayüzey tabakasına olumsuz etki yapığının işareti olduğu düşünülmektedir. **Şekil 5.13a, b ve c** de 50. çevrimden sonra kapasite kaybının

oldukça yüksek olduğu görülmektedir ancak **Şekil 5.12b**'de (NP30+FEC %5 +SA %2 elektrolit) 100 çevrimde kapasite korunumu oldukça yüksektir (%72) bu durum yine %2 DTD, %2 ADN ve %2 TMSP gibi katkı maddelerinin ara yüzey tabakasına olumsuz etki yapığının işareti olduğu düşünülmektedir. **Şekil 5.13** ve **Tablo 5.8** de görüldüğü gibi üç farklı katkı maddesi ile hazırlanan elektrolit kullanılan yarım hücrelerin performansı NP30 + FEC %5 +SA %2 katkılı elektrolit ile hazırlanan yarım hücreden oldukça düşüktür. Bununla birlikte sonuçlar ticari antimon ile hazırlanan HC/Sb kompozit anot ve NP30 NP30+FEC %5 +SA %2 elektrolit kompozisyonu ile hazırlanan yarım hücrenin 100 çevrim sonu kapasite sonuçları ile kıyaslandığında (**Tablo 5.6** 100 çevrim sonu kapasite 248 mAh/g ve kapasite korunum oranı %61) indirgenme ile elde edilen anotun yarım hücre 100 çevrim sonu kapasitesi ticari antimonla elde edilenden %53 daha fazladır. Bu durum da literatüre uygundur ve mikron boyutundaki antimon ile hazırlanan anotlarda hacim genleşmesi etkisi daha az olmaktadır [36]. Yukarıdaki sonuçlardan yola çıkarak bağlayıcı CMC ve elektrolit kompozisyonun NP30+FEC %5 +SA %2 olduğuna karar verilmiştir. Farklı miktarlarda aktif madde yükleme, tam hücre, direnç, CV, GİTT ve farklı hızlarda çevrim testlerine CMC bağlayıcı ile hazırlanmış anot ve NP30+FEC %5 +SA %2 elektrolit kompozisyonu ile devam edilmiştir.



**Şekil 5.13:** Sb/HC (Sent.) kompozit malzemenin aynı bağlayıcı (CMC) ile hazırlanan HC/Sb kompozit anotununun farklı elektrolit katkı maddeleri ile hazırlanan yarım hücresinin galvanostatik şarj-deşarj profili ve çevrim performansı a) NP30 + %5 FEC + %2 SA + %2 DTD, b) NP30 + %5 FEC + %2 SA + %2 ADN, c) NP30 + FEC %5 + %2 SA + %2 TMSP, d) üç katkı maddeli yarım pillerin çevrim performansı.

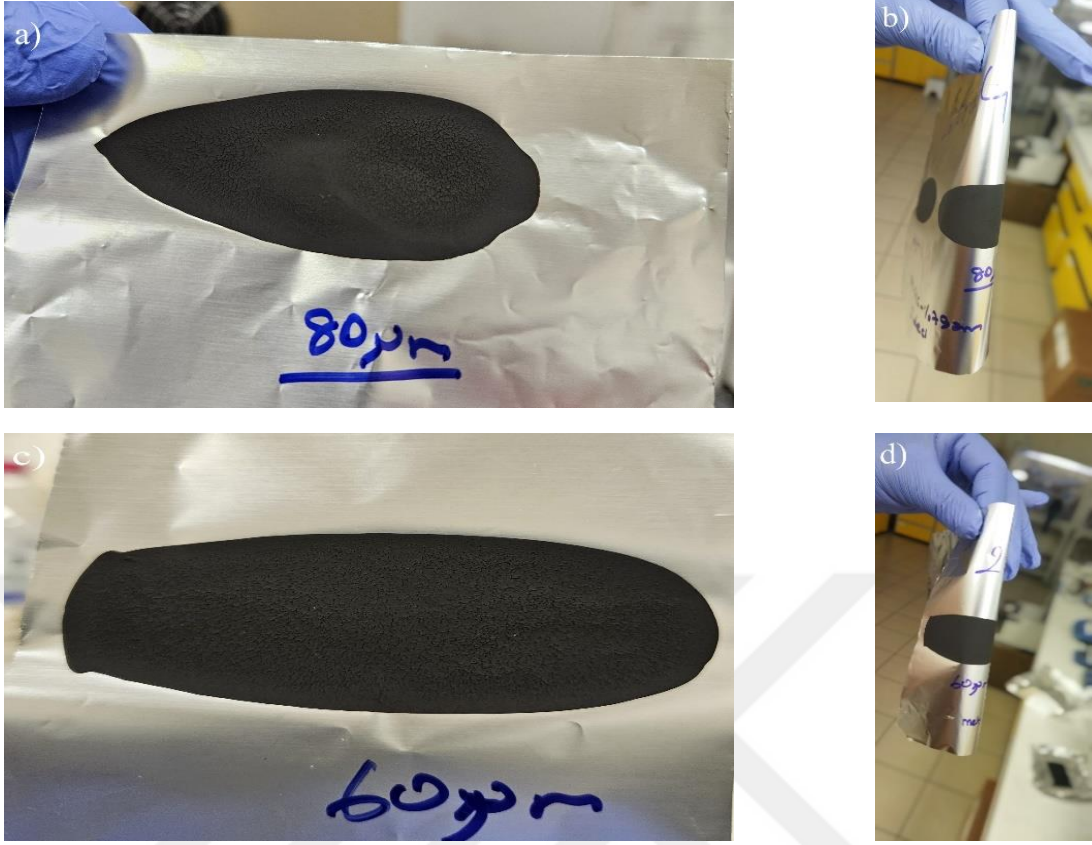
**Tablo 5.8:** HC/Sb (Sent.) kompozit CMC bağlayıcı ve farklı elektrolit katkı maddeleri ile hazırlanan HC/Sb kompozit anotun yarım hücrelerinin **Şekil 5.13** de elde edilen elektrokimyasal performans göstergeleri.

| Bağlayıcı(Elektrolit)           | HC-Sb oranı (%) | 1. çevrim kapasite (mAh/g) | 2. çevrim kapasite (mAh/g) | İlk kolombik verim (CE %) | 100. çevrim (mAh/g) | 100 çevrimde kapasite korunum oranı (%) |
|---------------------------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| CMC (NP30+FEC%5 +SA%2 + DTD%2)  | 70-30           | 502                        | 342                        | 65                        | 173                 | 34                                      |
| CMC (NP30+FEC%5 +SA%2 + ADN%2)  | 70-30           | 516                        | 363                        | 68                        | 278                 | 53                                      |
| CMC (NP30+FEC%5 +SA%2 + TMSP%2) | 70-30           | 537                        | 369                        | 64                        | 251                 | 46                                      |
| CMC (NP30+FEC%5 +SA%2)          | 70-30           | 529                        | 377                        | 66                        | 381                 | 72                                      |

### 5.2.7. Sentezlenen HC/Sb Elektrot Performansına Aktif Madde Yüklenmesi Etkisi

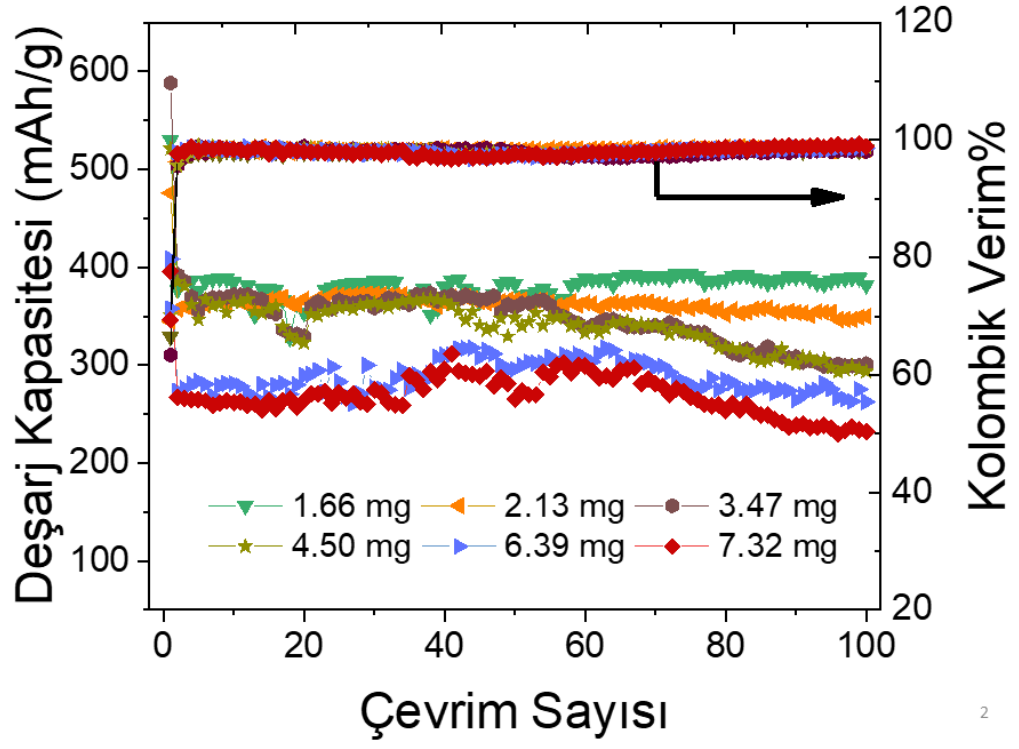
Bu bölümde 6 farklı (15, 25, 35, 45, 60, 80 micron) doktor blade ağız açıklığı ile alüminyum plaka üzerine elektrot çamurları sürülerek 6 farklı ağırlıkta aktif madde yüklemesi yapılan anotlar elde edilmiş bu anotlar ve NP30 + %5 FEC + %2 SA elektrolit ile birlikte yarım hücre kapatılarak pil performansları incelenmiştir.

15, 25, 35, 45 micron ağız açıklığı ile sürülen anot çamur yüzeyleri kuruyunca düzgün ve pürüzsüz iken **Şekil 5.14a ve c** da görüldüğü gibi 80 ve 60 micron ile sürülen anot yüzeylerinde çatlamlar meydana gelmiştir bunun nedeni yüzeye sürülen anot çamurunun kalın olmasıdır. **Şekil 5.14b ve d** de anot çamurlarının esneme ve yapışma kuvvetini ölçmek amacıyla kuruyan anot nerdeyse 10 mm lik mandrel kalınlığında 180 derece bükülmüştür alüminyum üzerinde herhangi bir ayrılma görülmemiştir. Burada anot çamurunun alüminyum üzerine oldukça iyi yapıştığı söylenebilir.



**Şekil 5.14:** HC/Sb (Sent.) kompozit malzemenin CMC bağlayıcı ve farklı aktif madde yüklemeleri ile hazırlanan HC/Sb kompozit anotlarının yarım hücrelerinin yüzey görüntüleri ve esneklik derecesi a, b) 80 micron, c, d) 60 micron.

Altı farklı (15, 25, 35, 45, 60, 80 micron) doktor blade ağız açıklığı ile alüminyum plaka üzerine sürülen çamurlardan düğme piller için hazırlanan anot örnekler üzerinde bulunan aktif madde miktarı her bir doktor blade açıklığı için sırasıyla ortalama; 1.66, 2.13, 3.47, 4.50, 6.39, 7.32 mg dır. Şekil 2.21’de ve **Tablo 5.9**’da görüldüğü gibi 100 çevrim sonrası kapasite ve kapasite korunum oranları sırasıyla 381 mAh/g / %72, 349 mAh/g / %73, 301 mAh/g / %51, 293/ %56, 262 mAh/g / %64, 232 mAh/g / %58 dir. Alüminyum plaka üzerine yüklenen aktif madde miktarı arttıkça 100 çevrim sonrası kapasite düşmektedir.



Şekil 5.15: HC/Sb (Sent.) kompozit malzemenin CMC bağlayıcı ve farklı aktif madde yüklemeleri ile hazırlanan HC/Sb kompozit anotlarının yarı hücrelerinin çevrim performansı.

**Tablo 5.9:** HC/Sb (Sent.) kompozit malzemenin CMC bağlayıcı ve farklı aktif madde yüklemeleri ile hazırlanan HC/Sb kompozit anotlarının Şekil 5.15'te elde edilen elektrokimyasal performans göstergeleri.

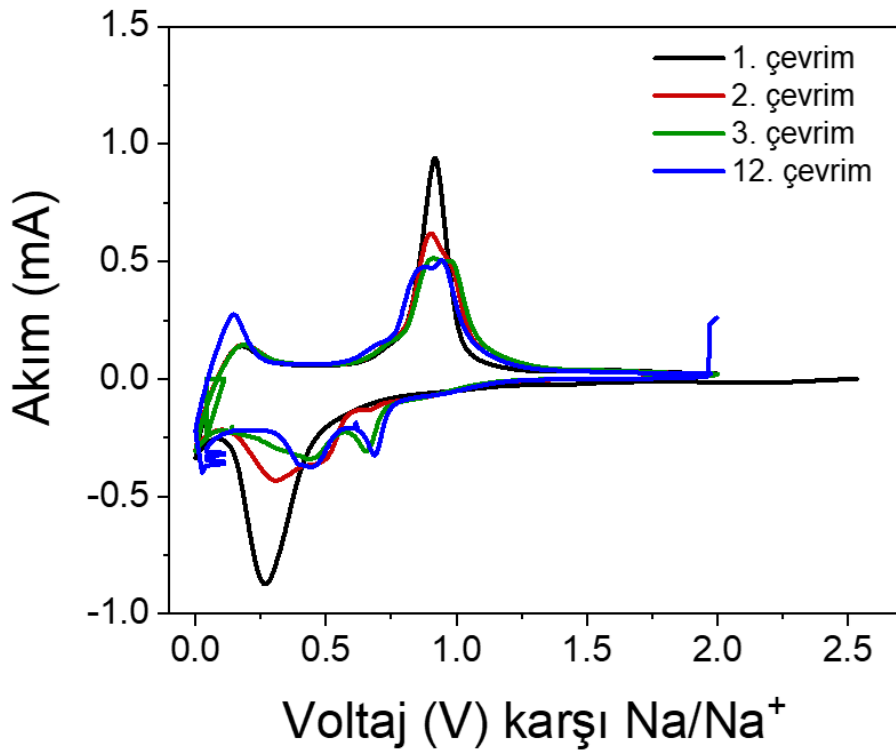
| Aktif madde (mg) | HC-Sb oranı (%) | 1. çevrim kapasite (mAh/g) | 2. çevrim kapasite (mAh/g) | İlk kolombik verim (CE %) | 100. çevrim (mAh/g) | 100 çevrimde kapasite korunum oranı (%) |
|------------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 1.66             | 70-30           | 529                        | 377                        | 66                        | 381                 | 72                                      |
| 2.13             | 70-30           | 475                        | 357                        | 69                        | 349                 | 73                                      |
| 3.47             | 70-30           | 588                        | 392                        | 63                        | 301                 | 51                                      |
| 4.50             | 70-30           | 521                        | 385                        | 70                        | 293                 | 56                                      |
| 6.39             | 70-30           | 408                        | 273                        | 71                        | 262                 | 64                                      |
| 7.32             | 70-30           | 396                        | 266                        | 69                        | 232                 | 58                                      |

### 5.2.8. İleri Elektrokimyasal Testler

Bu bölümde önceki bölümlerde optimize edilen anotlar (kompozit oranı (HC/Sb (Sent.) 70:30), bağlayıcı (CMC), elektrolit kompozisyonu (NP30 + %5 FEC + %2 SA) ve aktif madde yükleme miktarı) CV, Direnç, C hızı, GITT gibi testlere tabi tutulmuştur.

Şekil 5.16 döngüsel'de  $\text{Na}^+/\text{Na}$ 'ya karşı HC/Sb'nin voltammogramları (CV'ler) 0.001 ile 2.0 V arasında 0.1 mV/s tarama hızı kullanılmıştır. İlk katotik taramada, 0.5 V'un altındaki keskin pik Sb'ye  $\text{Na}^+$  girişine karşılık gelmektedir, ki bu da katı elektrolit arayüzü oluşumu (SEI) anlamına gelmektedir. İkinci ve sonraki aşamalarda

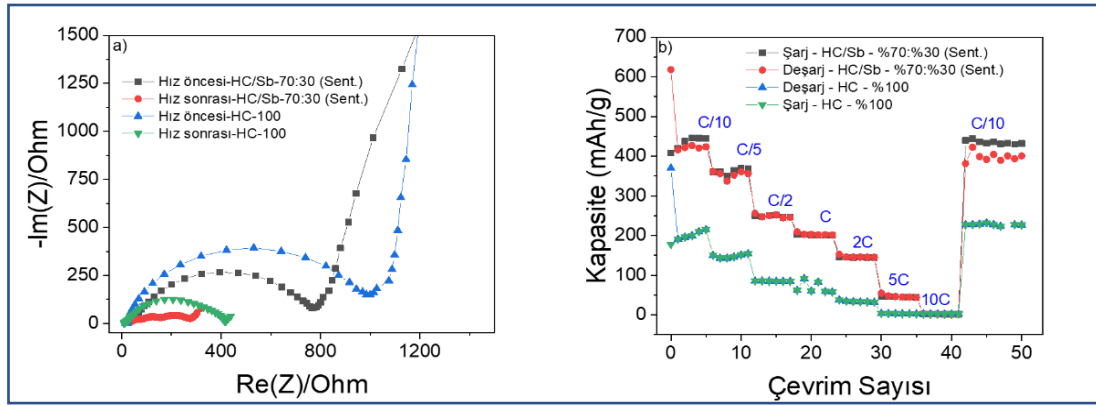
taramalarında, CV eğrilerinin iyi örtüştüğünü görülmektedir bu elektrotun iyi döngü kararlılığına sahip olduğu anlamına gelmektedir. 0.66 ve 0.47 V'a ikili indirgeme pikleri, sırasıyla  $\text{Na}_x\text{Sb}$  ( $x \leq 3$ ) ve  $\text{Na}_3\text{Sb}$  oluşturmak için Sb ile Na alaşımı anlamına gelmektedir. Anodik taramalarda ise, 0,9 ve 1,0 V'daki iki tepe noktası neredeyse birleşerek sırasıyla  $\text{Na}_3\text{Sb}$  ve  $\text{Na}_x\text{Sb}$ 'nin desodasyon reaksiyonlarına karşılık gelen geniş pik oluşturmuşlardır [70].



**Şekil 5.16:** HC/Sb (Sent.) kompozit anot malzemesinin CV sonucu (0.001 ile 2.0 V arasında 0.1 mV/s tarama hızı).

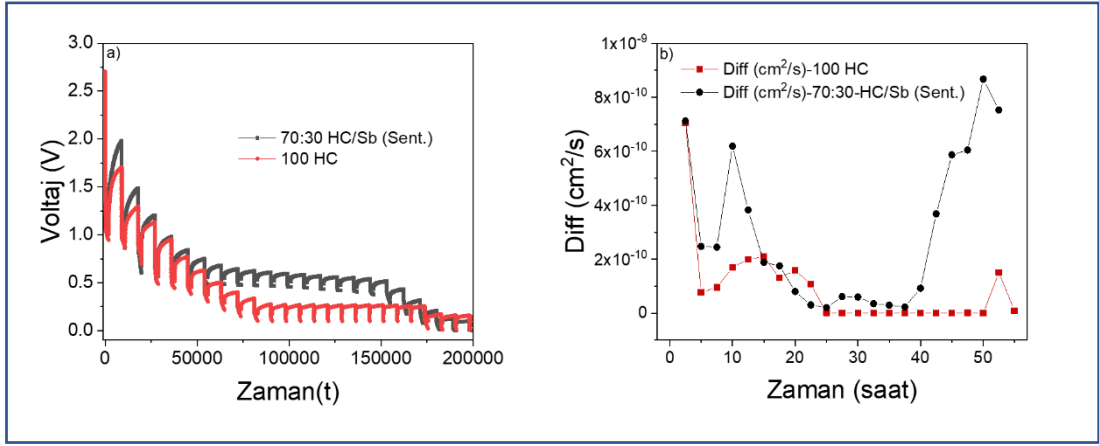
Optimize edilen anotlar ve %100 HC anotların swagelok tipi (Şekil 4.6) pilleri hazırlanılarak (elektrolit: NP30 + %5 FEC + %2 SA) farklı C hızı galvanostatik şarj-deşarj çevrimleri uygulanmadan önce ve sonra direnç değerleri ölçülmüştür (Şekil 5.17a). Ayrıca, farklı C hızlarında sodyum depolama özellikleri incelenmiştir (Şekil 5.17b). Şekil 5.17a de görüldüğü gibi C hızı galvanostatik şarj-deşarj çevrimleri öncesi kompozit anotun direnç değeri %100 HC anottan düşüktür. Bu durum kompozit anot üzerine oluşan SEI nin %100 HC anot üzerinde oluşan SEI'den daha homojen ve kararlı olduğu anlamına gelir. C hızı galvanostatik şarj-deşarj çevrimleri yine kompozit anotun direnç değeri %100 HC anottan düşüktür. Kompozit anot üzerindeki SEI'nin çevrimden sonra bile daha karalı halde kaldığını göstermektedir. Şekil 5.17b

de tüm C hızlarında HC/Sb (Sent.) anot kullanılan pillerin kapasiteleri %100 HC anot kullanılarak hazırlanan pillerden yüksektir. C/10, C/5, C/2, C, 2C hızlarında kompozit anot kullanılan yarım hücre deşarj kapasite değerleri (ortalama sırasıyla; 421, 353, 249, 203, 146, 47, 2, 401 mAh/g) %100 HC anotlu yarım hücrenin deşarj kapasite değerlerinin (ortalama sırasıyla; 198, 148, 85, 68, 34, 3, 2, 227 mAh/g) 2 katından fazladır. 5C hızında kompozit anot kullanılan yarım hücre kapasite (47 mAh/g) vermeye devam etmekteyken %100 HC kullanılan yarım hücre neredeyse hiç kapasite (3 mAh/g) vermemektedir. 10 C hızında her iki anot kullanılan yarım hücre de neredeyse hiç kapasite değeri verememektedir (2 mAh/g). Son C/10 hızında ise her iki anot kullanılan yarım hücre de başlangıçtaki kapasite değerlerine yakın deşarj kapasitelerine sahip olmaktadır.



**Şekil 5.17:** HC/Sb (Sent.) kompozit anot ve %100 HC anot malzemelerinin a) C hızı öncesi ve sonrası direnç, b) C hızı.

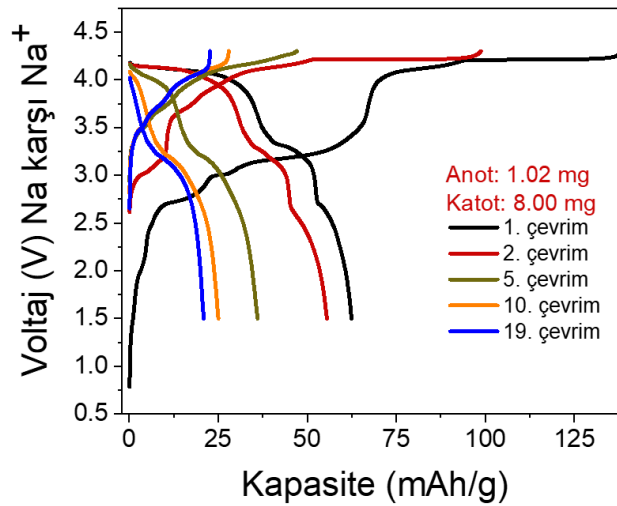
GITT testlerinde (Şekil 5.18a ve b) iyon difüzyon katsayıları hem ilk çevrimlerde hem de son çevrimlerde kompozit anotta %100 HC anota göre daha hızlıdır. 25 saatten sonra %100 HC anotta gerçekleşen iyon difüzyon hızı neredeyse  $10^{-13}$  ve  $10^{-15}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  mertebesinde iken 50 saat sonra kompozit anotta iyon difüzyon katsayısı  $8.0 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  seviyesindedir. Bu sonuçlar SEI'nin daha kararlı olduğu göstermektedir.



**Şekil 5.18:** HC/Sb (Sent.) kompozit ve %100 HC anot malzemelerinin a) GITT (V-t), b) GITT ( $\text{cm}^2/\text{s}$ -t).

### 5.2.9. Tam Hücre Testleri

Son olarak anot tam hücre testine tabi tutulmuştur. CMC bağlayıcı ile hazırlanan HC/Sb (Sent.) anot, NP30 + %5 FEC + %2 SA elektrolit kullanılmıştır. Katot olarak  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  (NVPF) kullanılmıştır. NVPF'nin teorik kapasitesi 120 mAh/g ve aktif mazleme oranı %91 dir. Kullanılan anot/katot ağırlık oranı ise 1.02/8.00 mg dır. **Şekil 5.19** de görüldüğü gibi tam hücre ilk şarjdaki kapasitesi 138 mAh/g deşarjda ise 62 mAh/g dır. İlk çevrimde kapasite kaybı yaklaşık %55 tir.



**Şekil 5.19:** HC/Sb (Sent.) kompozit anot malzemesinin tam hücre galvanostatik şarj deşarj grafiği.

## 6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, sodyum-iyon pillerde kullanılmak üzere yüksek tersinir kapasitesine ve uzun çevrim ömrüne sahip antimon/sert karbon anot bileşiklerinin detaylı elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiş ve elektrolit, elektrolit ilavesi ve bağlayıcıların etkileri test edilmiştir. Öncelikle ticari olarak temin edilen sert karbon ve antimon ile kompozit anot HC/Sb (Tic.) hazırlanmıştır. Ticari kompozit anot için en uygun sert karbon ve antimon oranları belirlenmiştir. 70:30 HC/Sb (Tic.) anot kullanılan yarım hücrede 100 çevrim sonrası kapasite; anot CMC-SBR bağlayıcı ile hazırlandığında 200 mAh/g, sodyum aljinat bağlayıcı ile hazırlandığında 239 mAh/g'dir ve galvanostatik sarj-deşarj analizlerinde antimon karakteristikdeşarj profili en iyi görülen kompozit oranı 70:30 dur. Elektrolite (NP30) FEC katkı maddesinin oranı da araştırılmış ve en iyi performansın %2 ve %5 FEC eklenen yarım hücrelerde olduğu görülmüştür (**Tablo 5.2** sırasıyla 214, 200 mAh/g). Bu kapsamda tez çalışmasına %5 FEC katkılı elektrolitle devam edilmiştir.

Anot hazırlanmasında kullanılan bağlayıcı da pilin performansını oldukça etkilediğinden dört farklı bağlayıcı ile hazırlanan anotların yarım hücre pil performansları incelenmiştir. CMC bağlayıcı  $\text{Na}^+$  interkalasyon ve deinterkalasyon işlemi sırasında elektrot malzemelerinin hacim genişlemesini sınırlamada iyi performans gösteren bir bağlayıcı olması deneyiyle en iyi performans gösteren bağlayıcı olmuştur. 100 çevrim sonrası kapasite 215 mAh/g'dir. Bağlayıcının belirlenmesinden sonra tekrar kompozit oranı belirlemek için çalışma yapılmıştır ve 70:30 oranının en uygun olan oran olduğu sonucuna varılmıştır.

FEC ilavesine alternatif elektrolit ilavelerinin etkileri de test edilmiştir. Bu kapsamda 70:30 HC/Sb (Tic.) kompozit ile CMC bağlayıcı kullanılarak anotlar hazırlanmış ve NP30 elektrolite ayrı ayrı %2 oranında katkı maddeleri (AND, TMSP, FEC, SA, DTD) eklenerek tek elektrolit katkılı yarım hücrelerin pil performansları incelenmiştir ve en iyi performansın NP30 + %5 FEC elektrolit kompozisyonu kullanılan yarım hücrede olduğu görülmüştür (225 mAh/g). NP30 + %5 FEC elektrolit kompozisyonuna ayrı ayrı %2 katkı maddeleri (AND, TMSP, SA, DTD) eklenerek elektrolitler hazırlanmış ve yarım hücre testlerinde en iyi performansın NP30 + %5 FEC+ %2 SA elektrolit kompozisyonu kullanılan elektrolitte olduğu tespit edilmiştir (248 mAh/g). Bu

elektrolit etkisiyle anot yüzeyinde oluşan SEI tabakasının NP30 + %5 FEC kullanılan anota göre daha homojen ve kararlı hale geldiği sonucuna varılmıştır.

Ticari antimonun büyük parçacık boyutu deşarj sırasında daha baskın hacmi genişlemesine sebep olduğundan HC/Sb kimyasal indirgenmesi yoluyla elde edilmiştir. 70:30 HC/Sb (Sent.) kompozit elde edildikten sonra bağlayıcı etkisi incelenmiş ve CMC ile sodyum aljinat bağlayıcılarla anotlar hazırlanmıştır. Elektrolit kompozisyonu olarak NP30 + %5 FEC+ %2 SA kullanılmıştır. CMC bağlayıcı ile hazırlanan anot kullanılan yarım hücrenin performansının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. (100 çevrim sonrası kapasiteler; CMC 381 mAh/g, sodyum aljinat 370 mA/h). Ayrıca 70:30 HC/Sb (Sent.) ile hazırlanan yarım hücre pil performansı 70:30 HC/Sb (Tic.) den oldukça yüksektir. Antimon tanecik boyutunun azaltılması anot performansını yaklaşık %50 oranında artırmıştır. Katkı maddelerinin sinerjetik etkisinden daha fazla yararlanmak amacıyla NP30 + %5 FEC+ %2 SA elektrolite ayrı ayrı %2 oranında katkı maddeleri (ADN, TMSP, DTD) eklenmiştir. Fakat bu elektrolit kompozisyonlarının yarım hücre pil performansını bozduğu görülmüştür. En iyi elektrolit kompozisyonu NP30 + %5 FEC+ %2 SA dır.

Optimizasyon işlemlerinin ardından sentezlenen kompozit anotlar Sb içermeyen HC (%100 HC) ile karşılaştırmalı olarak ileri elektrokimyasal (GITT, C hızı ve empedans) deneylerine tabi tutulmuştur. GITT testinde 70:30 HC/Sb (Sent.) kompozit anodun iyon difüzyon hızının %100 HC anottan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (50 saatte %100 HC  $2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 70:30 HC/Sb (Sent.)  $8.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). C hızı öncesi ve sonrası empedans değerlerinde HC/Sb (Sent.)'nin empedans değerlerinin %100 HC dan daha düşük olduğu görülmüştür. Kompozit anot üzerine oluşan SEI nin %100 HC anot üzerinde oluşan SEI'den daha homojen ve kararlı olduğu anlaşılmaktadır. C hız testlerinde HC/Sb (Sent.) ile hazırlanan yarım hücrenin tüm hızlarda pil kapasitelerinin %100 HC dan yaklaşık 2,5 kat daha fazladır.

**Tablo 6.1:** HC/Sb kompozit anot literatür karşılaştırması.

| Malzeme | Sb Oranı (%) | Akım hızı | Çevrim sayısı | Elektro kimyasal performans | Referans   |
|---------|--------------|-----------|---------------|-----------------------------|------------|
| HC/Sb   | 50           | 200 mA/g  | 100           | 348 mAh/g                   | [66]       |
| HC/Sb   | 75           | 0.1 mA/g  | 250           | 208 mAh/g                   | [35]       |
| HC/Sb   | 50           | 0.1 mA/g  | 800           | 138 mAh/g                   | [35]       |
| HC/Sb   | 25           | 0.1 mA/g  | 1860          | 135 mAh/g                   | [35]       |
| C/Sb    | 87           | 100 mA/g  | 200           | 559 mAh/g                   | [71]       |
| C/Sb    | 36.4         | 2 A/g     | 1000          | 382 mAh/g                   | [72]       |
| C/Sb    | 54           | 0.1 mA/g  | 300           | 350 mAh/g                   | [73]       |
| HC/Sb   | 30           | 37.2 mA/g | 100           | 381 mAh/g                   | Bu çalışma |
| C/Sb    | 60           | 100 mA/g  | 200           | 452 mAh/g                   | [74]       |

Yapılan çalışmayla elektrolit kompozisyonu iyileştirilerek daha az oranda antimon kullanılarak daha yüksek kapasiteli ve kararlı yarım hücre piller elde edilmiştir. Budan sonra yapılacak antimon/karbon kompozit anot çalışmalarına katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

Son olarak HC/Sb (Sent.) anot  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  (NVPF) katot kullanılarak tam hücre galvanostatik sarj-deşarj analizine tabi tutulmuş ve ilk çevrimde yaklaşık %55 kapasite kaybı yaşanmış olmasına rağmen devam eden testlerde bu kayıp azalmıştır. Sonuç olarak 70:30 HC/Sb (Sent.) anot için en iyi elektrolit kompozisyonu NP30 + %5 FEC+ %2 SA olarak belirlenmiş ve antimonun sert karbona eklenmesiyle kapasite artışı ve iyon difüzyon artışı gözlenmiştir. Bu çalışmaların artmasıyla sodyum iyon bataryaların pratik uygulamalarda daha yaygın bir kullanıma sahip olacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Peng C., Xu X., Li F., Xi L., Zeng J., Song X., et al., (2023), "Recent Progress of Promising Cathode Candidates for Sodium-Ion Batteries: Current Issues, Strategy, Challenge, and Prospects", *Small Structures*, 4 (10),.
- [2] Jache B., and Adelhelm P., (2014), "Use of Graphite as a Highly Reversible Electrode with Superior Cycle Life for Sodium-Ion Batteries by Making Use of Co-Intercalation Phenomena", *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (38), 10169–10173.
- [3] Yu D.-K., and Park C.-M., (2021), "Sb-based intermetallics and nanocomposites as stable and fast Na-ion battery anodes", *Chemical Engineering Journal*, 409 127380.
- [4] Singh A.N., Islam M., Meena A., Faizan M., Han D., Bathula C., et al., (2023), "Unleashing the Potential of Sodium-Ion Batteries: Current State and Future Directions for Sustainable Energy Storage", *Advanced Functional Materials*, 33 (46),.
- [5] Liu L., Tian Y., Abdussalam A., Gilani M.R.H.S., Zhang W., and Xu G., (2022), "Hard Carbons as Anodes in Sodium-Ion Batteries: Sodium Storage Mechanism and Optimization Strategies", *Molecules*, 27 (19), 6516.
- [6] Kubota K., Dahbi M., Hosaka T., Kumakura S., and Komaba S., (2018), "Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion”", *The Chemical Record*, 18 (4), 459–479.
- [7] Delmas C., (2018), "Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research", *Advanced Energy Materials*, 8 (17),.
- [8] Yonas Tesfamhret, (2017), Sb/C composite anode for sodium-ion batteries, Master’s thesis, Faculty of Science and Technology.
- [9] Desai P., Huang J., Foix D., Tarascon J.-M., and Mariyappan S., (2022), "Zero volt storage of Na-ion batteries: Performance dependence on cell chemistry!", *Journal of Power Sources*, 551 232177.
- [10] Zhao L., Zhang T., Li W., Li T., Zhang L., Zhang X., et al., (2023), "Engineering of Sodium-Ion Batteries: Opportunities and Challenges", *Engineering*, 24 172–183.
- [11] Zhang L., Wang W. (Alex), Lu S., and Xiang Y., (2021), "Carbon Anode Materials: A Detailed Comparison between Na-ion and K-ion Batteries", *Advanced Energy Materials*, 11 (11),.
- [12] Liu Y., Fang X., Zhang A., Shen C., Liu Q., Enaya H.A., et al., (2016), "Layered  $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  as high-voltage cathode for sodium-ion batteries: The

capacity decay mechanism and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface modification", *Nano Energy*, 27 27–34.

[13] He M.,Liu S.,Wu J.,and Zhu J., (2024), "Review of cathode materials for sodium-ion batteries", *Progress in Solid State Chemistry*, 100452.

[14] Lin Z.,Xia Q.,Wang W.,Li W.,and Chou S., (2019), "Recent research progresses in ether- and ester-based electrolytes for sodium-ion batteries", *InfoMat*, 1 (3), 376–389.

[15] Jin T.,Li H.,Zhu K.,Wang P.-F.,Liu P.,and Jiao L., (2020), "Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries", *Chemical Society Reviews*, 49 (8), 2342–2377.

[16] Peng J.,Zhang W.,Liu Q.,Wang J.,Chou S.,Liu H.,et al., (2022), "Prussian Blue Analogues for Sodium-Ion Batteries: Past, Present, and Future", *Advanced Materials*, 34 (15),.

[17] Zhang W.,Zhang F.,Ming F.,and Alshareef H.N., (2019), "Sodium-ion battery anodes: Status and future trends", *EnergyChem*, 1 (2), 100012.

[18] Chang H.,Wu Y.-R.,Han X.,and Yi T.-F., (2022), "Recent developments in advanced anode materials for lithium-ion batteries", *Energy Materials*, 1 (1), 100003.

[19] Wang G.,Xiong X.,Lin Z.,Yang C.,Lin Z.,and Liu M., (2017), "Sb/C composite as a high-performance anode for sodium ion batteries", *Electrochimica Acta*, 242 159–164.

[20] Duan J.,Zhang W.,Wu C.,Fan Q.,Zhang W.,Hu X.,et al., (2015), "Self-wrapped Sb/C nanocomposite as anode material for High-performance sodium-ion batteries", *Nano Energy*, 16 479–487.

[21] Hou H.,Qiu X.,Wei W.,Zhang Y.,and Ji X., (2017), "Carbon Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries", *Advanced Energy Materials*, 7 (24),.

[22] Asenbauer J.,Eisenmann T.,Kuenzel M.,Kazzazi A.,Chen Z.,and Bresser D., (2020), "The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites", *Sustainable Energy & Fuels*, 4 (11), 5387–5416.

[23] Luo W.,Shen F.,Bommier C.,Zhu H.,Ji X.,and Hu L., (2016), "Na-Ion Battery Anodes: Materials and Electrochemistry", *Accounts of Chemical Research*, 49 (2), 231–240.

[24] Luo W.,Jian Z.,Xing Z.,Wang W.,Bommier C.,Lerner M.M.,et al., (2015), "Electrochemically Expandable Soft Carbon as Anodes for Na-Ion Batteries", *ACS Central Science*, 1 (9), 516–522.

- [25] Liu L., Bashir S., Ling G.Z., Hoe L.K., Liew J., Kasi R., et al., (2023), "Enhanced Sodium Ion Batteries' Performance: Optimal Strategies on Electrolytes for Different Carbon-based Anodes", *ChemSusChem*,.
- [26] Xinwei Dou, (2018), *Hard Carbon Anode Materials for Sodium-ion Battery*, Doctoral thesis, Faculty of Chemistry and Life Sciences.
- [27] Morikawa Y., Nishimura S., Hashimoto R., Ohnuma M., and Yamada A., (2020), "Mechanism of Sodium Storage in Hard Carbon: An X-Ray Scattering Analysis", *Advanced Energy Materials*, 10 (3),.
- [28] Stevens D.A., and Dahn J.R., (2001), "The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials", *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (8), A803.
- [29] Bommier C., Surta T.W., Dolgos M., and Ji X., (2015), "New Mechanistic Insights on Na-Ion Storage in Nongraphitizable Carbon", *Nano Letters*, 15 (9), 5888–5892.
- [30] Anderson C.G., (2012), "The metallurgy of antimony", *Geochemistry*, 72 3–8.
- [31] Sundar S., and Chakravarty J., (2010), "Antimony Toxicity", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7 (12), 4267–4277.
- [32] He J., Wei Y., Zhai T., and Li H., (2018), "Antimony-based materials as promising anodes for rechargeable lithium-ion and sodium-ion batteries", *Materials Chemistry Frontiers*, 2 (3), 437–455.
- [33] Zheng S.-M., Tian Y.-R., Liu Y.-X., Wang S., Hu C.-Q., Wang B., et al., (2021), "Alloy anodes for sodium-ion batteries", *Rare Metals*, 40 (2), 272–289.
- [34] Luo W., Ren J., Feng W., Chen X., Yan Y., and Zahir N., (2021), "Engineering Nanostructured Antimony-Based Anode Materials for Sodium Ion Batteries", *Coatings*, 11 (10), 1233.
- [35] Ahuja V., Senthilkumar B., and Senguttuvan P., (2021), "Ultra-stable Sb/hard carbon composite anodes with synergistic alkali-ion storage performances", *Materials Research Bulletin*, 144 111491.
- [36] Ramireddy T., Sharma N., Xing T., Chen Y., Leforestier J., and Glushenkov A.M., (2016), "Size and Composition Effects in Sb-Carbon Nanocomposites for Sodium-Ion Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (44), 30152–30164.
- [37] Pahari D., and Puravankara S., (2020), "Greener, Safer, and Sustainable Batteries: An Insight into Aqueous Electrolytes for Sodium-Ion Batteries", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, acssuschemeng.0c02145.

- [38] Sawicki M., and Shaw L.L., (2015), "Advances and challenges of sodium ion batteries as post lithium ion batteries", *RSC Advances*, 5 (65), 53129–53154.
- [39] Hijazi H.,Desai P.,and Mariyappan S., (2021), "Non-Aqueous Electrolytes for Sodium-Ion Batteries: Challenges and Prospects Towards Commercialization", *Batteries & Supercaps*, 4 (6), 881–896.
- [40] Zhang J.,Li J.,Wang H.,and Wang M., (2023), "Research progress of organic liquid electrolyte for sodium ion battery", *Frontiers in Chemistry*, 11.
- [41] Vignarooban K.,Kushagra R.,Elango A.,Badami P.,Mellander B.-E.,Xu X.,et al., (2016), "Current trends and future challenges of electrolytes for sodium-ion batteries", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (4), 2829–2846.
- [42] Lin Y.,Peng Q.,Chen L.,Zuo Q.,Long Q.,Lu F.,et al., (2024), "Organic liquid electrolytes in sodium-based batteries: Actualities and perspectives", *Energy Storage Materials*, 67 103211.
- [43] Tian Z.,Zou Y.,Liu G.,Wang Y.,Yin J.,Ming J.,et al., (2022), "Electrolyte Solvation Structure Design for Sodium Ion Batteries", *Advanced Science*, 9 (22),.
- [44] Hur J., and Kim I.T., (2015), "Antimony-based Intermetallic Alloy Anodes for High-Performance Sodium-Ion Batteries: Effect of Additives", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 36 (6), 1625–1630.
- [45] Mosallanejad B.,Malek S.S.,Ershadi M.,Daryakenari A.A.,Cao Q.,Boorboor Ajdari F.,et al., (2021), "Cycling degradation and safety issues in sodium-ion batteries: Promises of electrolyte additives", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 895 115505.
- [46] Kim D.-H.,Kang B.,and Lee H., (2019), "Comparative study of fluoroethylene carbonate and succinic anhydride as electrolyte additive for hard carbon anodes of Na-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 423 137–143.
- [47] Fan J.,Dai P.,Shi C.,Wen Y.,Luo C.,Yang J.,et al., (2021), "Synergistic Dual-Additive Electrolyte for Interphase Modification to Boost Cyclability of Layered Cathode for Sodium Ion Batteries", *Advanced Functional Materials*, 31 (17),.
- [48] Song X.,Meng T.,Deng Y.,Gao A.,Nan J.,Shu D.,et al., (2018), "The effects of the functional electrolyte additive on the cathode material  $\text{Na}_{0.76}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  for sodium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 281 370–377.
- [49] Zhang Z.,Fan Z.,Li J.,He H.,Zhang H.,Li Z.,et al., (2023), "Research Progress on Electrolyte Additives for Sodium Ion Batteries", *Sustainable Polymer & Energy*, 1 (1), 10003–10003.

- [50] Chou S.-L.,Pan Y.,Wang J.-Z.,Liu H.-K.,and Dou S.-X., (2014), "Small things make a big difference: binder effects on the performance of Li and Na batteries", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (38), 20347–20359.
- [51] Bommier C., and Ji X., (2018), "Electrolytes, SEI Formation, and Binders: A Review of Nonelectrode Factors for Sodium-Ion Battery Anodes", *Small*, 14 (16),.
- [52] Dubois M.,Ghanbaja J.,and Billaud D., (1997), "Electrochemical intercalation of sodium ions into poly(para-phenylene) in carbonate-based electrolytes", *Synthetic Metals*, 90 (2), 127–134.
- [53] Zhang W.,Dahbi M.,and Komaba S., (2016), "Polymer binder: a key component in negative electrodes for high-energy Na-ion batteries", *Current Opinion in Chemical Engineering*, 13 36–44.
- [54] Li J.,Lu Y.,Yang T.,Ge D.,Wood D.L.,and Li Z., (2020), "Water-Based Electrode Manufacturing and Direct Recycling of Lithium-Ion Battery Electrodes—A Green and Sustainable Manufacturing System", *IScience*, 23 (5), 101081.
- [55] Vogt L.O.,El Kazzi M.,Jämstorp Berg E.,Pérez Villar S.,Novák P.,and 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.
- [56] Feng J.,Wang L.,Li D.,Lu P.,Hou F.,and Liang J., (2018), "Enhanced electrochemical stability of carbon-coated antimony nanoparticles with sodium alginate binder for sodium-ion batteries", *Progress in Natural Science: Materials International*, 28 (2), 205–211.
- [57] Alvira D.,Antorán D.,and Manyà J.J., (2022), "Assembly and electrochemical testing of renewable carbon-based anodes in SIBs: A practical guide", *Journal of Energy Chemistry*, 75 457–477.
- [58] Li R.-R.,Yang Z.,He X.-X.,Liu X.-H.,Zhang H.,Gao Y.,et al., (2021), "Binders for sodium-ion batteries: progress, challenges and strategies", *Chemical Communications*, 57 (93), 12406–12416.
- [59] Gong S.,Lee J.,and Kim H., (2020), "Development of electrode architecture using Sb-rGO composite and CMC binder for high-performance sodium-ion battery anodes", *Journal of the Korean Ceramic Society*, 57 (1), 91–97.
- [60] Ma Y.,Ma J.,and Cui G., (2019), "Small things make big deal: Powerful binders of lithium batteries and post-lithium batteries", *Energy Storage Materials*, 20 146–175.
- [61] <https://landtinst.com/cr2032-cr2025-cr2016-cr2430-coin-cell-case-sets-ss304/>, Erişim Tarihi: 20.12.2024.

- [62] Klein D., Xu Y., Schlögl R., and Cap S., (2019), "Low Reversible Capacity of Nitridated Titanium Electrical Terminals", *Batteries*, 5 (1), 17.
- [63] Darwiche A., Marino C., Sougrati M.T., Fraisse B., Stievano L., and 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.
- [64] Li K., Su D., Liu H., and Wang G., (2015), "Antimony-Carbon-Graphene Fibrous Composite as Freestanding Anode Materials for Sodium-ion Batteries", *Electrochimica Acta*, 177 304–309.
- [65] Nita C., Fullenwarth J., Monconduit L., Vidal L., and Matei Ghimbeu C., (2019), "Influence of carbon characteristics on Sb/carbon nanocomposites formation and performances in Na-ion batteries", *Materials Today Energy*, 13 221–232.
- [66] Ghosh S., Kumar V.K., Bhowmik S., and Martha S.K., (2024), "Integrating antimony-based compounds and hard carbon spheres for enhanced Na-ion storage", *Journal of Energy Storage*, 86 111090.
- [67] Dahbi M., Nakano T., Yabuuchi N., Ishikawa T., Kubota K., Fukunishi M., et al., (2014), "Sodium carboxymethyl cellulose as a potential binder for hard-carbon negative electrodes in sodium-ion batteries", *Electrochemistry Communications*, 44 66–69.
- [68] Wu C.-C., and Li C.-C., (2020), "Distribution Uniformity of Water-Based Binders in Si Anodes and the Distribution Effects on Cell Performance", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (17), 6868–6876.
- [69] Darjazi H., Staffolani A., Sbrascini L., Bottoni L., Tossici R., and Nobili F., (2020), "Sustainable Anodes for Lithium- and Sodium-Ion Batteries Based on Coffee Ground-Derived Hard Carbon and Green Binders", *Energies*, 13 (23), 6216.
- [70] Zhang N., Liu Y., Lu Y., Han X., Cheng F., and Chen J., (2015), "Spherical nano-Sb@C composite as a high-rate and ultra-stable anode material for sodium-ion batteries", *Nano Research*, 8 (10), 3384–3393.
- [71] Ding X., Yuan W., Fan Y., Chen Y., Yang Y., Liu L., et al., (2025), "Tremendously excess Na-storage capacity of Sb@C anode towards high-performance sodium-ion batteries", *Chemical Engineering Journal*, 505 159402.
- [72] Ren J., Wang X., Li J., Sun Q., Li S., Bai L., et al., (2025), "Multi-scale carbon@Sb mesoporous composites activated by in situ localized electrochemical pulverization as high-rate and long-life anode materials for potassium-ion batteries", *Nanoscale Horizons*, .

[73] Zhu Y., Han X., Xu Y., Liu Y., Zheng S., Xu K., et al., (2013), "Electrospun Sb/C Fibers for a Stable and Fast Sodium-Ion Battery Anode", ACS Nano, 7 (7), 6378–6386.

[74] Hu L., Zhu X., Du Y., Li Y., Zhou X., and Bao J., (2015), "A Chemically Coupled Antimony/Multilayer Graphene Hybrid as a High-Performance Anode for Sodium-Ion Batteries", Chemistry of Materials, 27 (23), 8138–8145.



## ÖZGEÇMİŞ

Selçuk İDECİ, İlk okulu Sivas İnönü ilk okulunda tamamladı. Ankara Nermin Mehmet Çekiç Anadolu Lisesini bitirdikten sonra Gazi Üniversitesinde Kimya Mühendisliği bölümünde lisans eğitimi aldı. 2007 yılında Erasmus programı kapsamında İtalya Bologna Üniversitesinde eğitim gördü. Makine Kimya Endüstrisi A.Ş. Kırıkkale Barut fabrikasında üretim mühendisi olarak çalıştı. Halen Türk Standartları Entitüsünde çalışmaktadır.

