

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

METAL SELENÜR ELEKTROT MALZEMELERİNİN SODYUM
İYON PİLLERDE KULLANIM POTANSİYELLERİNİN
İNCELENMESİ

MERAL AYDIN

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

MART 2024

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

**METAL SELENÜR ELEKTROT MALZEMELERİNİN
SODYUM İYON PİLLERDE KULLANIM
POTANSİYELLERİNİN İNCELENMESİ**

MERAL AYDIN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

DANIŞMAN: PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

MART 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**INVESTIGATION OF THE USAGE POTENTIALS OF
METAL SELENITE ELECTRODE MATERIALS IN
SODIUM ION BATTERIES**

MERAL AYDIN

**A THESIS OF DOCTORATE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING**

DANIŞMAN: PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

MARCH 2024

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 12/02/2024 tarih ve 2024/13 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 06/03/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Meral AYDIN'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Programında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN

ÜYE

: Prof. Dr. Ercan ÖZDEMİR

ÜYE

: Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT

ÜYE

: Doç. Dr. Oğuz Kaan ÖZDEMİR

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi. Serap Hayat SOYTAŞ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR



Biricik kızım
Ayşe Merve'ye

ÖZET

Lityum-iyon piller (LIB), kablosuz ve taşınabilir cihazlarla hayatımızda köklü bir değişiklik yapmış olmasına rağmen yetersiz lityum rezervleri, toplumsal ve enerji sektörlerinin artan taleplerini tam olarak karşılayamayacaktır. Öte yandan, yeryüzünde en çok bulunan dördüncü element olan sodyum, benzer kimyasal özelliklere sahip oldukları için lityumun ikamesi olarak kabul edilebilir. Bu nedenle, özellikle büyük ölçekli şebekeler için, sodyum iyon piller (NIB), Li-iyon pillere potansiyeli en yüksek alternatiflerden biridir. Ancak NIB'lerin ticarileşmesindeki en büyük engellerden biri sodyumun büyük iyon çapı ve yavaş difüzyon yeteneğinin elektrot malzemesi olanaklarını kısıtlaması ve elektrot malzemelerinin Na depolamada yeterince etkili olmamasıdır.

Sunulan bu tez çalışmasında, tek aşamalı, ucuz, kolay ve çevre dostu yöntemler kullanılarak metal selenür malzemeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen metal selenürlerin yapısal karakterizasyonlarının (faz analizi, parçacık boyutu, yüzey alanı vb.) yapıldıktan sonra sodyum iyon pillerde kullanım potansiyelleri incelenmiştir. Öncelikle yüksek enerjili bilyeli değirmen ile kalay selenür (SnSe) malzemesi sentezlenmiş ve önce elektrolit optimizasyonu yapılmış daha sonra bağlayıcı etkisi detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Daha sonra solvotermal yöntem ile önce SnSe malzemesi sentezlenmiş ve sentez parametreleri belirlenmiştir. SnSe malzemesinin Na-iyon yarı hücre testlerinde yaşanan kapasite kayıplarını önlemek için sentez aşamasında farklı oranlarda tGR malzemesi ilave edilmiştir. %15 tGR ilavesi ile SnSe-tGR malzemesinden en yüksek kapasite yoğunluğu elde edilmiştir. Son olarak, Fransa-Nantes-Institut des Matériaux Jean Rouxel enstitüsünden temin edilen, gallik asitten oluşan esaslı metal organik çerçevelerin (MOF, metal: Co, Ni ve Fe) yüksek sıcaklık selenizasyonu yapılmıştır. Tek aşamada CoSe₂/C, NiSe/C ve FeSe/C yüksek gözenekli kompozitleri elde edilmiştir. Elde edilen bu malzemelerin, Na-iyon yarı hücre pil testleri yapılmıştır. Ayrıca NiSe/C malzemesi ve NVPF katot malzemesi ile tam hücre testi yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metal Selenür, Kalay Selenür, Geçiş Metali Selenür, Sodyum İyon Pil.

ABSTRACT

Lithium-ion batteries (LIB) have made radical change in our lives with wireless and portable devices. However, inadequate lithium reserves will not be able to afford the growing demands of the societal and energy sectors. On the other hand, sodium, one of the most abundant element on the earth, can be considered as an substitute for lithium as they have similar chemical properties. Therefore, especially for large-scale grids, sodium ion batteries (NIBs) are one of the most potential alternatives to Li-ion batteries. However, one of the major obstacles in the commercialization of NIBs is the large ion diameter and slow diffusion ability of sodium, limiting the possibilities of electrode materials and the inefficiency of electrode materials in storing Na.

In this thesis, metal selenide materials were synthesised using one-step, inexpensive, easy and environmentally friendly methods. After the structural characterisations (phase analysis, particle size, surface area, etc.) of the synthesised metal selenides, their potential use in sodium ion batteries was investigated. Firstly, tin selenide (SnSe) material was synthesised by high-energy ball mill and electrolyte optimisation was performed first and then the binder effect was investigated in detail. Then, SnSe material was first synthesised by solvothermal method and the synthesis parameters were determined. In order to prevent the capacity losses obtained from the Na-ion half-cell tests of SnSe material, it was added with tGR material at different ratios during the synthesis stage. The highest capacity density was obtained from SnSe-tGR material with 15% tGR addition. Finally, High-temperature selenisation of metal organic frameworks (MOF, metal: Co, Ni and Fe) based on gallic acid, obtained from the Jean Rouxel Institute in Nantes-Institut des Matériaux, France, was then carried out. CoSe₂/C, NiSe/C and FeSe/C high porosity composites were obtained in one step. Na-ion half-cell battery tests of these materials were carried out. In addition, full cell testing was performed with NiSe/C material as an anode and NVPF cathode material.

Key Words: Metal Selenide, Tin Selenide, Transition Metal Selenide Sodium ion Battery.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca bu tez çalışmalarımı yapmama olanak veren, bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren tez danışmanım saygıdeğer Prof. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN'a,

Doktora tez aşamasını maddi kaynak sağlayan, 1649B032001981 başvuru numaralı TÜBİTAK 2211C, 'Yurtiçi Öncelikli Alanlar Burs Programı'na" vermiş oldukları destekten dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, Yükseköğretim Kurulu (YÖK) 100/2000 Doktora Burs Programı ile bu tez çalışmasını destekleyen Yükseköğretim Kurulu'na teşekkür ederim.

MOF malzemeleri için Thomas Devic ve Jean Rouxel Institute in Nantes-Institut des Matériaux ve NVPF katot malzemesi için TIAMAT'a,

Doktora süresince batarya laboratuvarı çalışma arkadaşlarım Dr. Mehbare Doğrusöz başta olmak üzere Elif Canbaz, Dr. Zeynep Erdöl, Selin Sarıyer, Tutku Mutlu ve Şebnem Cingisiz'e,

Pek çok zorluklara göğüs gerip beni bugünlere getiren değerli annem Ümmü Göçmen'e ve değerli babam Muzaffer Göçmen'e, ağabeyim, ablalarım ve kardeşime,

Koşulsuz desteğiyle yanımda olan sevgili eşim Zafer Aydın, sana sonsuz teşekkürler, iyi ki varsın.

Son olarak, sürece başından beri şahitlik eden ve hayatımı neşelendiren canımın içi kızım Ayşe Merveme çok çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2.ELEKTROKİMYASAL ENERJİ DEPOLAMA	4
2.1. Piller	5
2.2. Sodyum İyon Piller	8
2.2.1 Katot malzemeleri	9
2.2.2 Anot malzemeleri	10
2.2.3 Bağlayıcılar, Elektrolitler ve Elektrolit Katkıları	15
3. GENEL DENEY PROSEDÜRÜ	18
3.1. Malzeme Sentez Yöntemleri	18
3.1.1. Bilyeli Değirmen Yöntemi	18
3.1.2. Solvotermal Yöntemi	19
3.1.3. Selenizasyon Yöntemi	19
3.2. Malzeme Karakterizasyon Teknikleri	20
3.3. Elektrot Filmi ve Test Hücrelerinin Hazırlanması	20
3.4. Elektrokimyasal Testler	21
4. BİLYELİ DEĞİRMEN YARDIMI İLE SODYUM İYON PİL ANOTLARI İÇİN KARBON İLAVESİZ SnSe NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ	22
4.1. Giriş	22
4.2. Deneysel Çalışma	23
4.3. Sonuçlar ve Tartışma	24
5. SOLVOTERMAL SENTEZ YÖNTEMİ İLE SnSe ve SnSe-tGR MALZEMESİNİN ELDE EDİLMESİ	37
5.1. Giriş	37
5.2. Deneysel Çalışma	39
5.3. Sonuçlar ve Tartışma	40
6. GALLİK ASİT ESASLI METAL ORGANİK ÇERÇEVELERİN SELENİZASYONU İLE Co-Ni ve Fe SELENÜR MALZEMELERİNİN ELDESİ	63
6.1. Giriş	63
6.2. Deneysel Çalışma	64
6.3. Sonuçlar ve Tartışma	65
7. GENEL SONUÇLAR	87
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	108
TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR	109

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AK	: Aktif kütle
BET	: Braunner-Emmet-Teller
CMC	: Karboksimetil selüloz
CV	: Döngüsel voltammetri
DEC	: Dietilen karbonat
EC	: Etilen karbonat
EDX	: Enerji dağılımlı X ışınları spektrokopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FEC	: Floroetilen karbonat
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GITT	: Galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği
GR	: Grafit
HR-TEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
Hz	: Hertz
LIB	: Lityum iyon pil
mAh/g	: Miliamper saat/gram
MOF	: Metal organik kafes
Na-Alg	: Sodyum aljinat
NaClO ₄	: Sodyum perklorat
NaPF ₆	: Sodyum hekzafloro fosfat
PAA	: Poliakrilik asit
PC	: Propilen karbonat
PVdF	: Polivinil diflorür
SAED	: Seçilmiş alan (elektron) kırınımı
SEI	: Katı elektrolit arayüzeyi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SIB	: Sodyum iyon pil
TEGDME	: Tetra etilen glikol dimetil eter
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XPS	: X-Işınları Fotoelektron Spektrokopisi
XRD	: X Işınları Kırınım

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1: Ragone grafiği.	5
Şekil 2.2: Şarj edilebilir bir Li-iyon pilin bileşenleri.	7
Şekil 2.3: Katot malzemelerinin a) metal oksit, b) polianyon esaslı bileşik, c) prusya mavisi analoğu kristal yapıları.	9
Şekil 2.4: Na-iyon pillerdeki anot malzemelerinin farklı çalışma mekanizmaları.	11
Şekil 4.1: a) Bilyeli değirmen yardımıyla 8, 4 ve 2 saatte hazırlanan SnSe malzemesinin (sırasıyla 8hSnSe, 4hSnSe ve 2hSnSe olarak kısaltılmıştır), b) kalay, selenyum ve havanda elle karıştırılmış kalay-selenyumun XRD deseni.	24
Şekil 4.2: a) Argon atmosferinde TGA, b) Kalay, Selenyum ve 2hSnSe tozlarının FT-IR analizleri.	25
Şekil 4.3: SEM görüntüleri a) 2hSnSe b) 4hSnSe, c) 8hSnSe, d) Se tozu ve e) Sn tozu. 2hSnSe numunesinin f) EDX, g) TEM ve h) HR-TEM ve SAED analizi.	26
Şekil 4.4: 2h SnSe numunesinin XPS spektrumu, a) tarama, b) Sn 3d ve c) Se 3d.	27
Şekil 4.5: Farklı sentez sürelerinde Na-Alg bağlayıcısı ile hazırlanan SnSe elektrot malzemesinin C/5 akım yoğunluğunda a) elektrokimyasal performansı ve b) ilk şarj/deşarj eğrisi. (C/5: teorik kapasiteye 5 saatte ulaşacağı durum).	28
Şekil 4.6: 2hSnSe C/5 akım yoğunluğundaki elektrolit optimizasyonu a)deşarj kapasiteleri b) ilk şarj/deşarj eğrileri (C/5: teorik kapasiteye 5 saatte ulaşacağı durum).	28
Şekil 4.7: Döngüsel Voltammetri (CV) a) 2 saat öğütülmüş SnSe, b) 2hSnSe, Havanda karıştırılmış Sn-Se, yalın Sn ve Se tozlarının eğrileri.	30
Şekil 4.8: 2hSnSe'nin farklı bağlayıcılar ile galvanostatik şarj/deşarj eğrileri ve çevrim performansları, a-b) PVdF, c-d) CMC-SBR, e-f) Na-Alg, g-h) PAA.	31
Şekil 4.9: Farklı bağlayıcılar (PAA, CMC-SBR ve Na-Alg) ile hazırlanan 2hSnSe elektrodunun yapışma testi.	32
Şekil 4.10: 2hSnSe'nin farklı bağlayıcılarla C-hız performansı, a) CMC-SBR, b) Na-Alg, c) PAA ve d) 2hSnSe'nin PAA ile 275 mA/g akım yoğunluğunda galvanostatik şarj/deşarj performansı.	33
Şekil 4.11: C-Hız performanslarından sonra a) CMC-SBR, b) Na-Alg ve c) PAA bağlayıcılarla 2hSnSe'nin elektrokimyasal empedans spektrumları ve d) eşdeğer devre diyagramları.	34
Şekil 4.12: 2hSnSe C-Hız performanslarından sonra düşük frekansta a) CMC-SBR, b) Na-Alg ve c) PAA bağlayıcıları ile Z_{Re} ve $\omega^{-0.5}$ ilişkisi.	35
Şekil 5.1: NaOH ilavesi olmadan mikrodalga destekli SnSe sentezi.	41
Şekil 5.2: a) Farklı sıcaklıklarda sentezlenen SnSe malzemelerinin XRD desenleri, b) galvanostatik test performansı, c) SnSe malzemesinin EDX analizi ve d) reaksiyon öncesi/sonrası reaktörde meydana gelen yapısal deformasyon.	42

Şekil 5.3: Solvotermal yöntemde farklı Sn:Se mol oranlarında elde edilen SnSe malzemesinin XRD deseni.	44
Şekil 5.4: SnSe malzemesinin a) XRD deseni, b) HR-TEM analizi, c-d) farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	45
Şekil 5.5: 180 °C’de sentezlenen SnSe malzemesinin 100 mA/g akım yoğunluğundaki şarj/deşarj test performansı a-b) 1 NaClO ₄ EC-PC-%5FEC elektroliti ve c-d) 1M NaPF ₆ TEGDME elektroliti ortamında.	46
Şekil 5.6: 100 mA/g akım yoğunluğunda, 1M NaClO ₄ EC-PC-%5FEC ve 1M NaPF ₆ TEGDME elektrolitleri ile a-b-c) GR, d-e-f) tGR-630, g-h-i) tGR-730 malzemelerinin galvanostatik şarj/deşarj performansı.	48
Şekil 5.7: Farklı büyütmelelerdeki TEM a-b) GR, d-e) tGR-630, g-h) tGR-730 ve HR-TEM c) GR, f) tGR-630, i) tGR-730 analizleri.	49
Şekil 5.8: a) tGR, SnSe, SnSe-tGR-630 ve SnSe-tGR-730 malzemelerinin XRD deseni, b) GR, tGR-630 ve SnSe-tGR-630 malzemelerinin TGA analizi, c) SnSe-tGR malzemesinin 990 °C’ye kadar yakıldıktan sonra elde edilen fazın XRD deseni.	50
Şekil 5.9: Farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri a-d) SnSe-tGR-630 ve b-e) SnSe-tGR-730 malzemeleri. SnSe-tGR-630 malzemesinin e) TEM ve f) HR-TEM analizi.	51
Şekil 5.10: 100 mA/g akım yoğunluğunda, %15 grafit oranına sahip 1M NaClO ₄ EC-PC-%5FEC ve 1M NaPF ₆ TEGDME elektrolitleri ile a-b-c) SnSe-GR, d-e-f) SnSe-tGR-630 ve g-h-i) SnSe-tGR-730 malzemelerinin galvanostatik şarj/deşarj performansı (Grafit katkı oranı %15).	52
Şekil 5.11: 1M NaClO ₄ EC-PC-%5FEC elektrolit ortamında 100 mA/g akım yoğunluğunda, a) SnSe-tGR(15) şarj/deşarj profili, b) SnSe-tGR(50) şarj/deşarj profili, c) SnSe-tGR(85) şarj/deşarj profili, d)deşarj kapasitelerinin kıyası.	54
Şekil 5.12: SnSe-tGR(15) numunesinin 0,1 mV/s tarama hızında yapılan döngüsel voltammetri testi.	55
Şekil 5.13: Taze hücre ve C-hız testi sonrası empedans spektroskopisi a) SnSe, b) SnSe-tGR(15), C-hız testi, c) SnSe, d) SnSe-tGR(15).	56
Şekil 5.14: SnSe-tGR(15) malzemesinin a) farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri, b) Farklı redoks piklerindeki log (tarama hızı) ve log (pik akımı), c) Farklı tarama hızlarında kapasitif katkıların karşılaştırılması ve d) 0,2 mV/s tarama hızındaki kapasitif katkı oranı.	58
Şekil 5.15: SnSe-tGR(15) malzemesine ait ilk 1M NaClO ₄ EC-PC-%5FEC elektrolit ortamında a)deşarj ve b) şarj esnasında GITT profilleri, c)deşarj ve d) şarj eğrisine karşılık gelen Na ⁺ difüzyon katsayısı dağılımı. 1M NaPF ₆ TEGDME elektrolit ortamında e)deşarj ve f) şarj esnasında GITT profilleri, g)deşarj ve h) şarj eğrisine karşılık gelen Na ⁺ difüzyon katsayısı dağılımı.	59
Şekil 5.16: Bilyeli değirmende sentezlenen SnSe malzemesinin a) şarj/deşarj profili ve b) çevrim performansı, solvotermal yöntem ile elde edilen SnSe-tGR malzemesinin c) şarj/deşarj profili ve d) çevrim performansı.	61

Şekil 6.1: Metal (Co, Ni, Fe) gallat çerçevesinin kristal yapısının şematik gösterimi.	66
Şekil 6.2: Selenizasyondan sonra elde edilen CoSe ₂ /C, NiSe/C ve FeSe/C kompozitlerinin XRD deseni.	67
Şekil 6.3: Co, Ni ve Fe selenür/karbon kompozitlerinin hava ortamında, 10 C/dak ısıtma hızında sırasıyla, a-d-g) 500 °C ve 900 °C'ye kadar yapılan TGA analizleri ve b-e-h) 500 °C ve c-f-i) 900 °C sonrasında elde edilen fazların XRD desenleri.	68
Şekil 6.4: CoSe ₂ /C, NiSe/C ve FeSe/C malzemelerinin a) N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, b) BJH adsorpsiyon gözenek boyutu dağılımı.	69
Şekil 6.5: Co, Ni ve Fe selenürlerin morfolojileri, a-c) SEM görüntüleri, d-f) HR-TEM görüntüleri, g-i) SAED deseni, j-l) enerji dağılımlı X-ışını (EDX) haritalama görüntüleri.	70
Şekil 6.6: X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yüksek çözünürlüklü spektrumları: CoSe ₂ /C için; a) Co, b) Se, c) C. NiSe/C için; d) Ni, e) Se, c) C ve FeSe malzemesi için; g) Fe, h) Se ve i) C.	72
Şekil 6.7: Metal selenür/Karbon malzemelerinin 0,1 mV/s tarama hızındaki döngüsel voltammetrileri.	74
Şekil 6.8: CoSe ₂ /C için farklı elektrolitler ile galvanostatik performansı (C/5 akım yoğunluğunda).	75
Şekil 6.9: 100 mA/g akım yoğunluğunda a-b) CoSe ₂ /C, c-d) NiSe/C, ve e-f) FeSe/C malzemelerinin galvanostatik performansları.	76
Şekil 6.10: 100 mA/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen şarj/deşarj performansı öncesi ve sonrası elektrokimyasal empedans spektrumları a-b-c) CoSe ₂ /C, d-e-f) NiSe/C g-h-i) FeSe/C, k) eşdeğer direnci.	77
Şekil 6.11: C-hız testi CoSe ₂ /C a) öncesi, b) sonrası, NiSe/C c) öncesi, d) sonrası ve FeSe/C e) öncesi ve f) sonrası elektrot yüzeyi SEM görüntüleri.	78
Şekil 6.12: İlk şarj vedeşarj esnasında GITT profilleri a-b) CoSe ₂ /C /C ve e-f) NiSe/C i-j) FeSe/C. Tipik bir şarj vedeşarj eğrisine karşılık gelen Na ⁺ difüzyon katsayısı dağılımı c-d) CoSe ₂ /C, d-h) NiSe/C ve k-l) FeSe/C.	80
Şekil 6.13: CoSe ₂ /C malzemesinin a) farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri, b) farklı redoks piklerindeki log (tarama hızı) ve log (pik akımı), c) farklı tarama hızlarında kapasitif katkı yüzdesi ve d) 0,4 mV/s'de kapasitifin CV eğrisi mavi bölge ile gösterilen kısım.	82
Şekil 6.14: NiSe/C malzemesinin a) farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri, b) farklı redoks piklerindeki log (tarama hızı) ve log (pik akımı), c) farklı tarama hızlarında kapasitif katkı yüzdesi ve d) 0,4 mV/s'de kapasitifin CV eğrisi yeşil bölge ile gösterilen kısım.	83
Şekil 6.15: FeSe/C malzemesinin a) farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri, b) farklı redoks piklerindeki log (tarama hızı) ve log (pik akımı), c) farklı tarama hızlarında kapasitif katkı yüzdesi ve d) 0,4 mV/s'de kapasitifin CV eğrisi pembe bölge ile gösterilen kısım.	84
Şekil 6.16: NVPF malzemesinin 15 mA/g akım yoğunluğunda, a) şarj/deşarj profili b) çevrim performansı ve NiSe/C-NVPF tam hücre testinin c) şarj/deşarj profili d) çevrim performansı.	85

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Başlıca pil sistemleri için teorik ve pratikteki enerji yoğunlukları.	6
Tablo 2.2: Alışım elementlerinin özellikleri.	13
Tablo 4.1: Literatürde Na-iyon pil anodu olarak SnSe/C kompozit malzeme çalışmaları.	36
Tablo 5.1: Farklı Bazık Ortamlarda Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenen SnSe.	38
Tablo 5.2: Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntem ile SnSe sentezi.	41
Tablo 5.3: Solvotermal yöntemde kullanılan ilk parametreler.	43
Tablo 5.4: Elde edilen malzemelerin farklı elektrolitlerdeki 100 mA/g akım yoğunluğundaki deşarj kapasitelerinin kıyaslanması.	55
Tablo 5.5: Solvotermal yöntem ile elde edilen SnSe _x /C malzemelerinin SIB anot performans kıyasları.	62
Tablo 6.1: SIB için MOF türevi geçiş metali (Co, Ni ve Fe) selenür anotlar.	86

1. GİRİŞ

İnsanlığın karşı karşıya kaldığı en büyük sorunlarından biri olan iklim değişikliği ve küresel ısınma, birincil enerji ihtiyacının %85'ini karşılayan fosil yakıtların (kömür, petrol, doğalgaz) yakılması sonucunda oluşan CO₂, SO_x, NO_x, partikül madde, uçucu organik bileşikler ve toksik ağır metaller gibi kirleticilerin çıkmasından kaynaklanmaktadır [1], [2].

Tüm bu çevresel kirliliğin azaltılabilmesi ve artan enerji ihtiyacının karşılanabilmesi için sürdürülebilir temiz yenilenebilir enerji kaynaklarından (rüzgâr, güneş, jeotermal, vb.) enerji üretimi büyük ilgi görmektedir [3]. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kesinti sorununu ele almak ve böylece sistem kararlılığını ve güvenilirliğini artırmak için enerji depolama sistemlerinin kullanılması kaçınılmazdır [4]. Enerji depolama sistemleri termal (gizli ısı, duyulur ısı), mekanik (pompalı hidro), kimyasal (hidrojen), elektriksel (süperkapasitörler, süper iletken manyetik depolama) ve elektrokimyasal (Li-iyon, Na-S pilleri) depolama olarak beş sınıfa ayrılmaktadır [5]-[7].

Bunların içerisinde 1991 yılında ticarileşen (lityum iyon) pillerine yüksek enerji yoğunlukları ve uzun çevrim ömürleri sayesinde taşınabilir cihazlardan elektrikli araç uygulamalarına kadar geniş enerji depolama pazarı tarafından ilgi duyulmaktadır [8]. Büyüyen taşınabilir elektronik pazarı lityum iyon pil satışının hızla artmasına sebep olmuştur. Ancak lityum kaynakları Latin Amerika'da dengesiz dağıldığı için lityumun bu arzı karşılayamayacağı ve fiyatının hızla artacağı öngörülmektedir. Gerçekten de yerkabuğundaki lityum konsantrasyonu kobalt, bakır, nikel gibi pahalı metal elementlerinkine kıyasla çok düşüktür [9]. Bu temel dezavantajları gidermek amacıyla, kimyasal özellikleri olarak lityumla benzer özellik gösteren sodyuma olan ilgi artmıştır. Bununla birlikte sodyum dünyada en fazla bulunan elementlerden biridir ve bu sayede çok daha ucuzdur [10].

Sodyum iyonunun yarıçapı lityum iyonundan %34 daha büyüktür ve bu durum grafit gibi geleneksel anot malzemelerinin sodyum iyon pillerde kullanımını kısıtladığı gibi, hızlı Na-iyonu ekleme ve çıkarma sağlayabilecek elektrot malzemeleri bulmayı da zorlaştırmaktadır. Diğer bir ifadeyle, sodyum iyonlarını barındırmak ve tatmin edici elektrokimyasal performanslar elde etmek için kristalografik yapıları içinde yeterince

büyük ara boşluklara sahip elektrot malzemelerinin geliştirilmesi kritik öneme sahiptir [11].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Sodyum iyon (Na-iyon) pillerin ticarileşmesinde en büyük engellerden biri de yeterince etkili bir anot malzemesi geliştirilememiş olmasıdır. Sodyum iyon piller için aktif anot malzemeleri aramak için büyük bir çaba harcanmıştır. Sodyumun tabakalar arasına girip/çıkama mekanizmasıyla çalışan karbonlu malzemeler (sert karbon), dönüşüm ve/veya alaşımlama mekanizmasıyla çalışan metal/metal oksitler (Sn, Sb, SnO_2 , vb.), metal sülfid ve metal selenürler çalışılmıştır. M-S bağları M-O bağlarından daha zayıftır ve bu metal sülfürlerin metal oksitlere göre kinetik olarak redoks tersinirliğine daha yatkın olduğunu göstermektedir [12]. Ancak metal sülfürlerin elektriksel iletkenlikleri oldukça düşüktür. Sülfür elementi ile aynı grupta olan selenyum, sülfür ile benzer özellikler göstermektedir. Ayrıca, sülfüre göre daha yüksek yoğunluğu ve elektrik iletkenliği nedeniyle, hacimsel enerji yoğunluğu ve hız yeteneği daha yüksektir [13]. Ancak metal selenür elektrotlarının henüz çözülememiş sorunları vardır. Bunlar, deşarjın son ürününün elektrolit ile reaksiyona girip yan ürün oluşturması, fazla miktarda iyon (SnSe_2 malzemesi için 7,75 mol Na) alıp büyük bir hacim genişlemesine neden olması, ilk çevrimde katı elektrolit ara yüzeyinin (SEI) oluşumu esnasında yüksek tersinmez bir kapasite oluşturmasıdır [14], [15].

Bu tez çalışmasının ana amacı sodyum iyon (Na-iyon) piller için farklı sentez yöntemleri ile metal selenür elektrot malzemeleri geliştirilmesidir. Elektrolit, bağlayıcı ve karbon katkısı optimizasyonları yapılarak metal selenür temelli elektrot malzemelerinin performans değerlerinin artırılması hedeflenmiştir.

Sunulan tez çalışmasının içeriği;

- Farklı yöntemlerle sentezlenen metal selenür malzemeleri çalışılmıştır. Sentez yöntemleri olarak, bilyeli değirmen, selenizasyon ve solvotermal yöntem kullanılmıştır. Bu sentez yöntemleri ile tek aşamada elektrot aktif malzemeler elde edilmiştir.
- Özellikle kapasite yoğunluğu yüksek ve yumuşak bir metal olan kalay ile bilyeli değirmen yardımıyla kalay selenür (SnSe) sentezi yapılmıştır. 2h, 4h ve 8h olmak üzere farklı sentezleme sürelerinde, karbonat ve eter esaslı elektrolit

optimizasyonundan sonra, CMC-SBR, Na-Alg ve PAA gibi farklı bağlayıcı etkileri incelenmiştir. Herhangi bir karbon ilavesi olmaksızın kapasite kaybının önüne geçilmiştir.

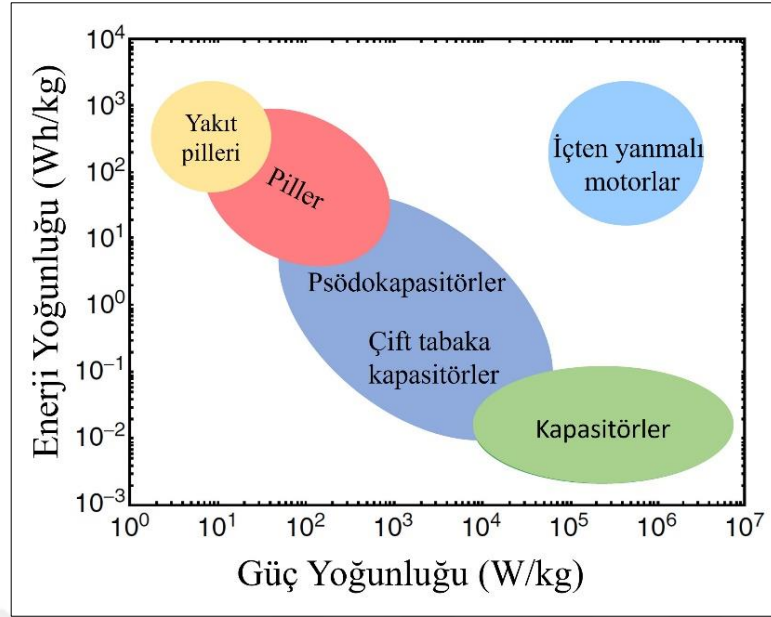
- Daha sonra metal organik çerçevelerin (MOF) selenizasyonu ile Co, Ni ve Fe selenürler elde edilerek Na-iyon anot potansiyeli incelenmiştir. Burada MOF kaynağı olarak gallik asit esaslı MOF bileşikleri Fransa'da bulunan Nantes Üniversitesi'nden sağlanmıştır. Argon atmosferi altında yüksek sıcaklıkta selenizasyon işlemi yapılan Co, Ni ve Fe metal organik çerçevelerinin sonucunda gallik asit bozunarak karbonizasyona uğramış ve karbon katkılı metal selenürler kompozitler elde edilerek Na-iyon pillerdeki kullanım potansiyelleri incelenmiştir.
- Başka bir yöntem olan solvotermal yöntem ile kalay selenür malzemesi sentezlenmiştir. Bu yöntem öncelikle mikrodalga destekli başlanmıştır ancak sentez ortamındaki NaOH'ın etkisi ile cam reaktörden aktif malzemeye sızan Si saptanmış ve bunun sonunda teflon astarlı geleneksel basınçlı teflon reaktörlerde çalışmalara devam edilmiştir. Hızlı kapasite kaybı olan SnSe malzemesine karbon katkılanması yapılarak kapasite kaybının önüne geçilmeye çalışılmıştır. Burada karbon olarak grafit seçilmiştir. Grafit Na-iyon pillerde eter esaslı elektrolitlerde yaklaşık 110 mAh/g kapasite yoğunluğuna ulaşabilmektedir. Grafit destekli solvotermal için öncesinde grafit hava ortamında yüksek sıcaklıkta yüzey aktivasyonu yapılmıştır. Bu sayede SnSe partiküllerinin grafit yüzeyine tutulumunun sağlanması amaçlanmıştır. Grafit destekli SnSe malzemelerinin hem eter esaslı hem de karbonat esaslı elektrolit ile Na-iyon pil anot malzemesi olarak kullanım potansiyeli incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında, ilk olarak elde edilen metal selenür için elektrolit ve bağlayıcı optimizasyonu, ikinci çalışmada kullanılan gallik asit esaslı MOF ve son bölümde grafit katkılı metal selenür malzemesinin sentezi ve literatüre kazandırılması özgün bir değer taşımaktadır.

2. ELEKTROKİMYASAL ENERJİ DEPOLAMA

Teknolojik ilerleme ve giderek artan insan odaklı gelişmelerle birlikte, elektronikler hareketsiz ve hantal olmaktan taşınabilir ve kompakt olmaya, kullanıcı dostu ve kullanımı kolay hale gelmeye başlamıştır. Bununla birlikte hem kişi başına düşen enerji ihtiyacının artması hem de insan popülasyonunun artması enerji ihtiyacının hızla artmasına sebep olmaktadır. Sonuç olarak çevresel sorunlarla birleşen bir enerji kıtlığı öngörülmektedir ve bu yenilenebilir temiz kaynakların yoğun ve verimli kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Sürekli ve kararlı olmayan temiz yenilenebilir enerji kaynakları için en önemli unsurlardan biri beraberinde getirdiği depolama ihtiyacıdır. Önemli enerji depolama yöntemlerinden biri de elektrokimyasal enerji depolamadır.

Elektrokimyasal enerji depolama, depolanan kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi temeline dayanmaktadır. Piller, yakıt pilleri ve süper kapasitörler; tipik elektrokimyasal enerji depolama cihazıdır [16]. Elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının ortak özellikleri bir anot, katot, separatör ve elektrolitten oluşmalarıdır. Ancak çalışma prensipleri birbirlerinden farklılık göstermektedir. Süper kapasitörler pil ve yakıt pillerinden farklı olarak, elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmeksizin elektrostatik enerji depolamaktadır. Bu fiziksel ve tamamen tersine çevrilebilir bir süreçtir. Pozitif ve negatif iyonlar sırasıyla katı elektrot ve elektrolit arasındaki yüzeyde adsorbe edilerek iki katı elektrot arasında potansiyel fark oluşturur, böylece enerji depolaması gerçekleşir. [17]. Yakıt pili ve pillerde ise elektrik enerjisi kimyasal enerjinin anot ve katotta gerçekleşen indirgenme/yükseltgenme (redoks) reaksiyonları sayesinde oluşur. Piller ve yakıt pilleri arasında, enerji depolama ve dönüştürme konumları dolayısı ile birbirlerinden farklılık gösterirler. Piller tamamen kapalı sistemlerdir ve anot/katot aktif malzemeleri redoks reaksiyonunda aktif rol alırlar. Yakıt pillerinde ise, anot ve katot sadece redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği ortamlardır ve redoks reaksiyonuna giren aktif kütleler (hidrojen gibi) dışarıdan beslendiği için açık sistem olarak kabul edilmektedirler [18]. Şekil 2.1’de farklı enerji depolama cihazlarının güç ve enerji yoğunlukları karşılaştırılmaktadır.



Şekil 2.1: Ragone grafiği.

Piller ve yakıt pilleri yüksek enerji yoğunluklarına düşük güç yoğunluklarında ulaşırken, kapasitörler yüksek güç yoğunluklarında ancak düşük enerji yoğunluklarına sahiptirler [19]. Piller üretim sistemleri için en esnek, güvenilir ve duyarlı olmalarından dolayı tercih edilmektedirler. Piller modülerdir ve kirletici değildirler, yük merkezlerinin yakınına yerleştirilebilirler ya da yenilenebilir enerji kaynaklarıyla birlikte kurulabilirler [20].

2.1. Piller

Pilin kökeni 1800’lü yıllarda Volta’ya kadar dayanmaktadır. 1990’larda bilim adamları birbirine bağlı birden fazla elektrokimyasal hücreyi ifade etmek için pil terimini benimsemişlerdir, ancak günümüzde tek bir hücre için de kullanılabilir. Bir pil hücresi temel olarak birbirinden farklı pozitif ve negatif olmak üzere iki elektrot, bu elektrotları birbirinden ayıran bir ayırıcı ve elektrotlar arasında iyon aktarımını sağlayan bir elektrolitten oluşurlar. Piller şarj edilemeyen ve şarj edilebilen olarak iki kategoriye ayrılabilirler.

Birincil pillerin temeli 1867, Georges Leclanché kuru pillere dayanmaktadır ve fazla güç gerektirmeyen el feneri ve oyuncak gibi kullanım alanları mevcuttur [21]. Bir çinko-karbon hücresi bir çinko anot, bir manganez dioksit (MnO_2) katot ve suda çözünmüş amonyum klorür ve/veya çinko klorürden oluşan bir elektrolitten

oluşmaktadır. İletken ajan olarak asetilen siyahı karbon, manganez dioksit ile karıştırılır. Hücre deşarj oldukça çinko oksitlenir ve manganez dioksit indirgenir. Genellikle hızla tükenirler ve kullanıldıktan sonra atılırlar [22].

İkincil piller ise deşarj olduktan sonra elektrik akımı uygulayarak şarj edilebilen ve defalarca kullanım imkânı tanıyan pillerdir. Günümüzde akıllı saatler, cep telefonları, laptoplar ve elektrikli araçlara kadar geniş bir yelpazeye sahip kullanım alanları vardır. İkincil pillerde geliştirilen ilk teknoloji kurşun-asit (Pb-asit) piller olmuştur ve bu sırasıyla nikel kadmiyum (NiCd) , nikel metal hidrür (NiMH) ve lityum iyon (Li iyon) piller takip etmiştir [23].

Kurşun-asit pillerin başlıca kullanım alanları marş aküsü, hareket gücü aküsü ve sabit aküdür. NiCd piller NiMH pillerinden önce icat edildiğinden pek çok alanda yıllarca (video kameralar, elektrikli aletler vb.) kullanılmışlardır. Kullanılmadıklarında voltaj ve şarjı tutmada oldukça iyi olsalar da pilin kapasitesini zamanla azaltan "hafıza" etkileriyle tanınmaktadır. Kadmiyumun toksisitesi ve çevre etkilerinden dolayı kullanım alanları özel uygulamalarla sınırlıdır ve yerini NiMH pillere bırakmıştır [24].

Tüm ikincil pillerin ardından 1991’da SONY tarafından ticarileştirilen Li-iyon piller insan hayatının pek çok alanında yer edinmiştir. Lityum standart hidrojen elektroduna (SHE) indirgenme potansiyeli (-3,04 V) oldukça yüksektir. Bununla birlikte lityumun küçük atomik yarıçapı, yüksek difüzyon katsayısı ve teorik olarak yüksek enerji yoğunluğu sayesinde umut verici bir sistem olduğu ortaya çıkmıştır [25].

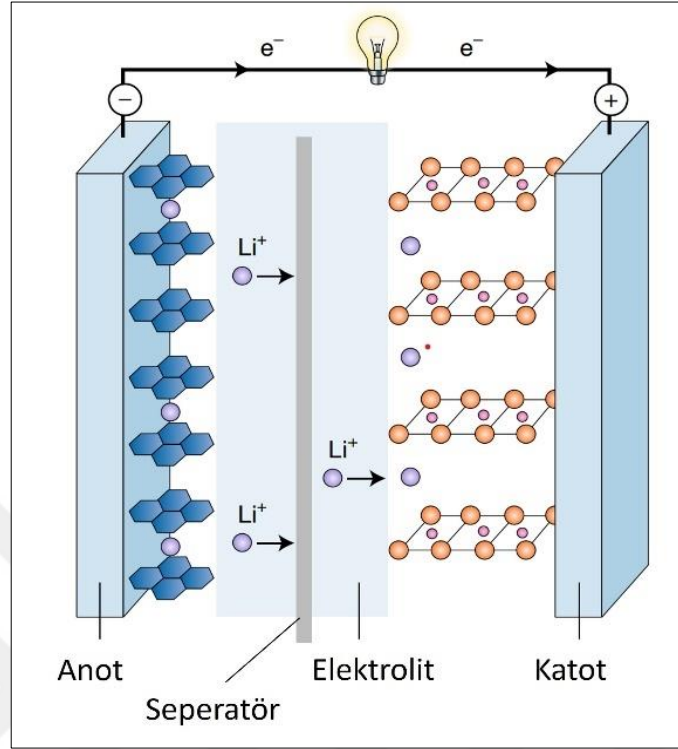
Ticarileşmiş ikincil pillerin voltaj, teorik ve pratik enerji yoğunlukları **Tablo 2.1**'de verilmiştir.

Tablo 2.1: Başlıca pil sistemleri için teorik ve pratikteki enerji yoğunlukları [23].

	Voltaj (V)	Teorik Spesifik Enerji (Wh/kg)	Pratik Spesifik Enerji (Wh/kg)	Pratik Enerji Yoğunluğu (Wh/dm ³)
Pb/Asit	2,1	252	35	70
Ni/Cd	1,3	244	35	100
Ni/MH	1,3	240	75	240
Li-iyon	4,1	410	150	400

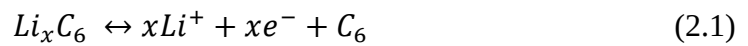
Tablo 2.1'de enerji yoğunlukları kıyaslanan ikincil kütsel ve hacimsel enerji yoğunluklarının kıyasında Li-iyon pilleri öne çıkarmaktadır. Lityum iyon pillerin çalışma prensibi diğer ikincil pillere benzemektedir. Deşarj esnasında, pozitif elektrot olan katotta lityum iyonunun metalik lityuma indirgenmesi, negatif elektrot olan anotta

ise lityumun lityum iyonuna yükseltgenmesinden ibarettir. **Şekil 2.2**'de lityum iyon pilin komponentleri verilmiştir.

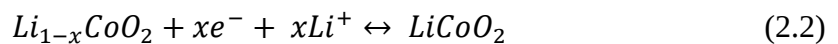


Şekil 2.2: Şarj edilebilir bir Li-iyon pilin bileşenleri [26].

Deşarj esnasında anot elektrodunda meydana gelen yükseltgenme reaksiyonu denklem (2.1)'de verilmiştir;



Li metali deşarj esnasında grafit anottan ayrılarak iyonik olarak iletken elektronik olarak yalıtkan elektrolit-separator ortamından geçerek katoda ulaşır. Her bir lityum iyonunun karşılığında ise bir elektron da dış devreden geçerek elektrik akımını oluşturur. Katot bölgesinde ise LiCoO₂ tabakaları arasına girerek ve denklem 2.2'de verilen indirgenme reaksiyonu gerçekleşir [27].



Deşarj esnasında bu reaksiyonlar kendiliğinden gerçekleşirken, şarj esnasında dışarıdan uygulanan elektrik akımı ile anot ve katotta reaksiyonların tam tersi

gerçekleşmektedir. Li, LiCoO_2 yapısından ayrılarak bir elektron açığa çıkarır ve Co^{+3} , Co^{+4} e oksitlenir, anotta ise grafit yapısının içine girer ve Li_xC_6 bileşiği oluşur.

Lityum iyon pillerin geliştirildiği dönemlerde aynı zamanda sodyum iyon pillerde araştırılmaktaydı, ancak Goodenough'ın uygun bir katot kimyası keşfetmesiyle ticarileşmeleri hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Lityum hammadde dağılımının düzensiz ve kısıtlı olması artan talebe karşılamakta duyulan endişelerden dolayı sodyum iyon pillerin yeniden araştırılmaya başlanmıştır. Na-iyon piller sürdürülebilirlik, maliyet etkinliği, her yerde bulunabilirlik, uzun çevrim ömrü gibi mükemmel özelliklere sahiptir. Sodyumun doğada bol bulunması nedeniyle, Na-iyon pillerin hammadde maliyeti Li-iyon pile kıyasla 30 kat daha düşüktür. Ayrıca, şarj depolama, malzeme ve pil üretimi için süreç gereksinimlerindeki benzerlikler nedeniyle Li-iyon piller için kurulan üretim süreci ve altyapı Na-iyon piller için de kullanılabilir [28]. Bununla birlikte, lityumun aksine, Na iyonu Al metaliyle alaşım oluşturmaz, bu nedenle Na-iyon pillerinde anot elektrotta akım toplayıcı olarak Cu yerine Al folyo kullanılabilir [25]. Böylece, Na-iyon üretim maliyetlerini azaltma yönünde etkilemektedir.

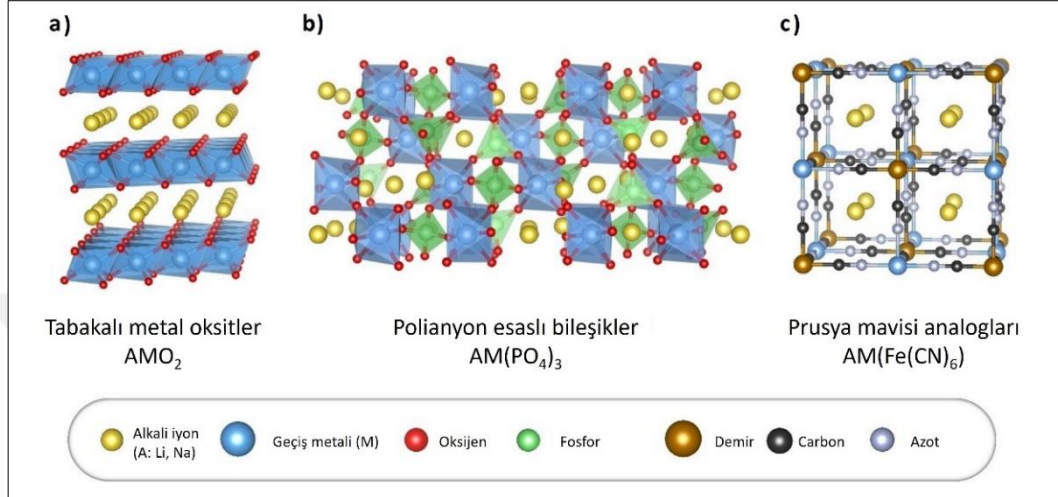
2.2. Sodyum İyon Piller

Na ve Li metallerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirlerine benzemesinden dolayı, Na-iyon piller en iyi Li-iyon alternatiflerinden biridir. Ancak sodyumun standart hidrojen elektroduna (SHE) göre indirgenme potansiyeli (-2,71V) Li ile karşılaştırıldığında (-3,04 V) daha yüksektir. Ayrıca, gravimetrik kapasite yoğunluğu daha düşük ve iyon çapı da daha büyüktür. Bu durum, hem sodyum iyon difüzyon hızını yavaşlatmakta hem de lityum iyon pillerde kullanılabilen tabakalı elektrot malzemelerinin Na-iyon pillerde kullanımını oldukça kısıtlamaktadır. Bu nedenle Na-iyon piller için uygun elektrot malzemesi geliştirme çalışmaları hala devam etmektedir.

Na-iyon alanında tam hücre kimyası ve prototip geliştiren bazı start-up şirketler; Novasis enerji, Faradion, Natron Enerji, Rechargion Enerji, HiNa, Altris, TIAMAT, AGM, Contemporary Amperex Technology Co., Ltd. (CATL) vs.'dir [28].

2.2.1. Katot Malzemeleri

Sodyum iyon piller için geliştirilen katot malzemelerini yapısal özelliklerine göre üç sınıfa ayırabiliriz. Bunlar Şekil 2.3'te sunulan tabakalı metal oksitler, polianyon esaslı bileşikler ve prusya mavisi analoglarıdır.



Şekil 2.3: Katot malzemelerinin a) metal oksit, b) polianyon esaslı bileşik c) prusya mavisi analogu kristal yapıları [29].

Şekil 2.3'te sunulan farklı yapılarıdaki katot malzemelerinde, tabakalı metal oksitler, birbirleriyle kenar paylaşımları yağan geçiş metali oksit (MO_6) tabakaları ve alkali-metal tabakalarının ardışık olarak istiflenmiş halidir. Tabakalı metal oksitlerin sınıflandırılması, alkali iyonlarının nasıl koordine edildiğine bağlı olarak P-tipi (prizmatik) veya O-tipi (oktahedral) düzene sahiptir. Bu malzemeler, sıkıca paketlenmiş yapıları sayesinde de diğer katot malzemelerine kıyasla daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir [30].

Yakın zamanda İngiltere menşeli Faradion Limited, $NaNi_{(1-x-y-z)}Mn_xMg_yTi_zO_2$ adı verilen ve hem yüksek enerji kapasitesine hem de gelişmiş yapısal kararlılığa sahip bir katot malzemesinin ticarileştirilmesini duyurmuştur. Bu hücreler için seçilen anot sert bir karbondur; ayırıcı olarak ise standart bir ticari poliolefin malzeme kullanılmaktadır. Kullanılan elektrolit çeşitli karbonatların bir karışımında çözünmüş 0,5M sodyum heksafloro fosfat ($NaPF_6$) çözeltisidir. Bu malzemenin teorik özgül kapasitesi, Ni^{2+}/Ni^{4+} redoks çiftine dayalı olarak gram başına 165 mAh/g üzerindedir. Düşük

hızlarda yapılan testler sırasında katot, yaklaşık 3,2V'luk ortalama çalışma voltajını korurken 157 mAh/g gibi oldukça yüksek bir tersinir kapasite göstermiştir [31].

Polianyon esaslı bileşiklerin kristal yapılarında XO_4 ($X = P, S, vb.$) polianyonları bulunur. Bu polianyonlar geçiş metali ile sağlam kovalent bağlar kurarak kayda değer bir yapısal kararlılık sağladığı gibi, polianyon çerçevesi geçiş metalinin redoks potansiyelini de yükseltir [32]. Muhtemelen en eski PO_4^{3-} bazlı polianyonik sistemler Na^+ Süper İyonik İletken olarak adlandırılan NASICON tipi bileşiklerdir [33]. NVP olarak bilinen $Na_3V_2(PO_4)_3$ temel NASICON tipi katot malzemesi olarak 110 mAh/g tersinir kapasitesi ve 3,35 V yüksek çalışma potansiyeline sahiptir [34].

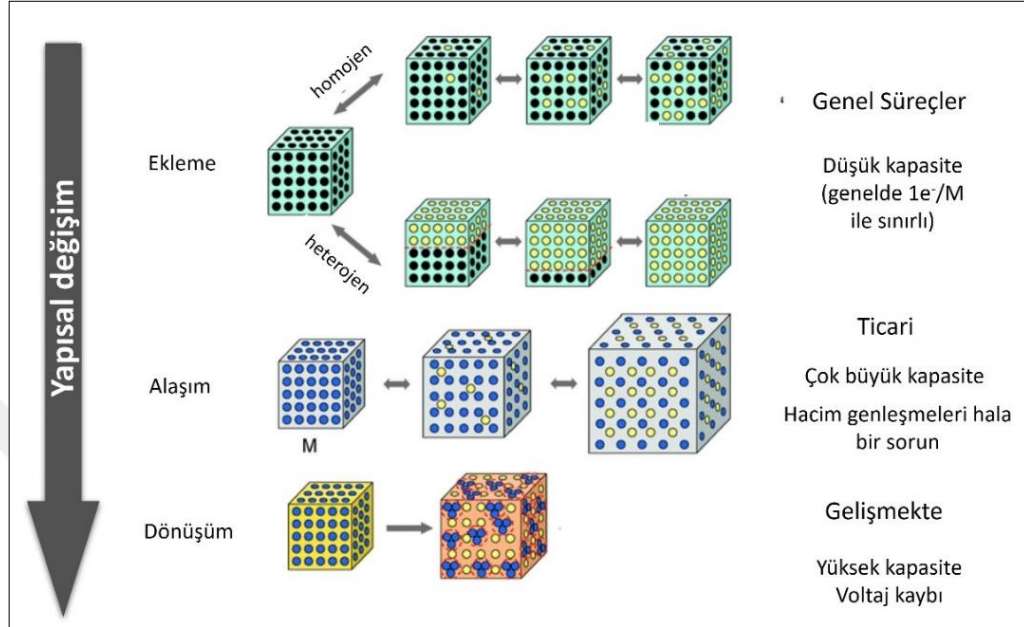
Na-iyon piller için polianyonik esaslı katotlara, elektronegatif özelliği yüksek flor elementi eklenerek çalışma voltajı ve enerji yoğunluğu arttırılmıştır. Swoyer ve çalışma grubu 2002 yılında yaptıkları çalışmada 3,7 V ortalama deşarj voltajı ve 82 mAh/g spesifik kapasite sergileyen $NaVPO_4F$ katot malzemesini rapor etmişlerdir [35]. Fransa merkezli Tiamat, polianyonik bileşik katot olan $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ (NVPF) ve HC anot temelli silindirik Na-iyon hücrelerinin üretim çalışmalarını sürdürmektedir [25].

Prusya mavisi ve analogları (PMA) son on yılda yeni bir alternatif ve düşük maliyetli Na-ekleme katodu olarak yoğun bir şekilde araştırılmıştır. $A_xM[Fe(CN)_6]_y \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 2, y \leq 1$) kimyasal formülüne, bol miktarda redoks-aktif bölge ve güçlü yapısal kararlılığına sahip metal-organik çerçevelerdir (MOF) [36]. $Na_2FeFe-PB$ ortalama 3,1V yüksek potansiyelde yaklaşık 160 mAh/g gibi oldukça yüksek bir kapasiteye sahiptirler [37]. Contemporary Amperex Technology Limited (CATL) Prusya beyazı ($Na_2Mn[Fe(CN)_6]$) katotlu ve sert karbon ile birinci nesil Na-iyon pilini 2021 Temmuz'da yayınlamıştır.

2.2.2. Anot Malzemeleri

Ticarileşen Li-iyon pillerde kullanılan anot malzemesi grafitir. Ancak grafit anot tabakalarının arasındaki mesafe Na-iyonlarına ev sahipliği yapacak kadar geniş değildir ve bu durum Na-iyon pillerin ticarileşmelerinde önemli bir etkidir. Na-iyon piller için hem sodyum iyonunu tabakaları arasına alabilecek kadar geniş tabaka boşluklarına sahip hem de ucuz ve elektrokimyasal olarak kararlı anot malzemeleri gereklidir. Günümüze kadar çalışılan anot malzemelerini, sodyumlama ve

desodyumlama aşamalarında meydana gelen yapısal değişikliklere göre üçe ayrılabilir. Bunlar **Şekil 2.4**'te görüldüğü üzere ekleme, alaşımlama ve dönüşüm reaksiyon mekanizmalarıdır.



Şekil 2.4: Na-iyon pillerdeki anot malzemelerinin farklı çalışma mekanizmaları [23].

Ekleme mekanizması ile çalışanların temelini karbon malzemeleri oluşturmaktadır. Grafit ticari Li-iyon pillerde kullanılan ekleme mekanizması ile çalışan bir anottur. Ancak, ilk olarak Na-iyon pilde grafit anodunun 34 mAh/g kapasite yoğunluğuna sahip olduğu ve devam eden çevrimlerde bunun tersinmez olduğu 1988 yılında Ge ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [38]. Na-iyon piller için grafitte alternatif olarak grafitik karbon, genişletilmiş grafit ve amorf karbon (grafitleşmemiş sert karbon ve yumuşak karbon) olarak sınıflandırılabilir. Ancak son yıllarda Kim ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada doğal grafitin sodyum iyon anodu olarak kullanıldığında eter esaslı elektrolit ile çalıştırıldığında 110 mAh/g gibi teorik kapasitesinin %30'u kadar kapasite yoğunluğuna ulaştığı görülmüştür [39].

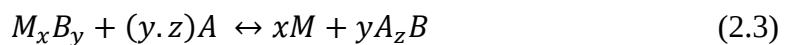
Sert karbon yüksek sıcaklıklarda bile grafitleşmeyen bir karbon iken yumuşak karbon yüksek sıcaklıklara (3000 °C) ısıtılarak kolayca grafitte dönüştürülebilir. Sert karbonlar yumuşak karbonlara göre daha gözenekli ve hacmi genişletilmiş malzemeler olduğu için daha yüksek Na depolama kapasitelerine sahiptirler [40].

Doeff ve arkadaşları 1993 yılında petrol koklarının pirolizi ile hazırlanan yumuşak bir karbon kullanmıştır; ancak hücreler 86 °C'de çevrilmiştir [41]. Sert karbonun aksine, yumuşak karbon tipik olarak zift veya katran gibi aromatik kütlelerden veya petrol ya da kömür rafinasyonundan veya düşük oksijen içeriğine sahip plastiklerden elde edilmektedir [42]. 2000 yılında Dahn ve arkadaşlarının sükrozu piroliz ederek sert karbon elde etmişlerdir. Bunu Na-iyon pillerde anot malzemesi olarak çalıştırdıklarında ise 300 mAh/g gibi yüksek bir kapasite elde etmişlerdir ve lityumun grafitte yerleştirilmesine benzer bir yerleştirme mekanizması önermişlerdir [43]. Sert karbon üretimi için kayısı çekirdeği, fındık kabuğu gibi biyoatıklar, kitosan, glikozamin gibi biyopolimerler ve sükroz, glikoz gibi karbonhidrat kaynakları kullanılmıştır [44]-[48].

Sodyum iyon pillerin ticarileşmesinde, Faradion Limited, Novasis Enerji ve Tiamat ürettikleri pillerde sert karbonu anot malzemesi olarak kullandıklarını duyurmuşlardır [31].

Ekleme mekanizması ile çalışan başka bir anot malzemesi de titanyum oksit esaslı bileşiklerdir. Titanyum esaslı oksitler, makul çalışma voltajları, kararlı redoks platoları, düşük maliyetleri ve toksik olmamaları nedeniyle anot olarak özellikle ilgi çekicidir. Titanyum oksit esaslı bileşikler anataz, rutil, brookit ve bronz dahil olmak üzere çeşitli TiO₂ polimorfları, Na-iyon piller için anot malzemeleri olarak araştırılmıştır [49]. Bunlar arasında, en çok TiO₂'nin anataz fazı rapor edilmiştir, çünkü Na-iyonunun anataz kafesine girmesi için aktivasyon bariyeri lityumunkiyle karşılaştırılabilir düzeydedir, bu da önemli ölçüde daha büyük iyonik yarıçapı göz önüne alındığında oldukça dikkat çekicidir [50].

Şekil 2.4'te görüldüğü üzere sodyumlanma ve desodyumlanma süreçlerinde anot aktif malzemelerinin dönüşüm ve/veya alayım mekanizmalarında daha fazla olduğu açıkça görülmektedir. Bunun başlıca sebebi, ekleme mekanizmasından farklı olarak yapıya birden fazla Na⁺ girmesidir [51]. Dönüşüm mekanizmasını ifade eden reaksiyon denklemi 2.3'te verilmiştir.



Burada M geçiş metali, 4A ya da 5A metalini, B ametalleri (F, O, P, N, S, H) ve A da alkali metali (Li veya Na) ifade etmektedir. Metal bileşiklerinin tamamen metalik

duruma indirgenmesinden geçer ve bu dönüşüm gerçekleşirken birden fazla elektron kullanılır. Böylece ekleme reaksiyonlarına kıyasla çok daha yüksek kapasite göstermiş olurlar [52]. Geçiş metalleri (Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Mo vs.) genellikle alaşımlama yapmadan dönüşüm mekanizması ile çalışırlar [53]. Metal bileşiğinin metale dönüşmesinin yanı sıra 5A ve 6A grubunun (Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb ve Bi) elementleri Na ile alaşım oluşturur (denklem 2.4) [51].



5A ve 6A grubu elementleri birden fazla sodyum ile alaşım oluşturmaktadır. Bunun sonucunda büyük hacim genişlemesine ve yüksek spesifik kapasitelere sahiptirler. Yaptıkları alaşım, teorik kapasiteleri ve hacim genişlemeleri **Tablo 2.2**'de verilmiştir.

Tablo 2.2: Alaşım elementlerinin özellikleri.

Element	Sodyum Alaşım	Teorik Kapasite (mAh/g)	Hacim genişmesi (%)
Sn	Na _{3.75} Sn	847	410
Sb	Na ₃ Sb	660	290
P	Na ₃ P	2596	440 (kırmızı)
Pb	Na _{3.75} Pb	485	365
Ge	NaGe	369	126

Tablo 2.2'de verilen elementlerin metalik teorik kapasiteleri verilmiştir. Bunların içerisinde Sn, Sb ve P elementleri Na-iyon anodu olarak en çok araştırılanları olmuştur. Aynı zamanda Sn ve Sb'nin oksitleri, sülfürleri ve selenürlerin de araştırılmıştır.

Genel olarak dönüşüm/alaşım mekanizması ile çalışan metal, metal oksit ve metal kalkojenlerin (metal sülfür ve selenürler) devasa hacim değişimleri dolayısı ile ufalanma meydana gelerek, aktif malzemenin akım toplayıcıdan ayrılıp bağlantının kopmasına sebep olur [54]. Bunun sonucunda aktif malzeme izole olur ve redoks reaksiyonlarının gerçekleşmesi için elektron transferi gerçekleşemez. Genel olarak da bu süreç sonucunda keskin bir kapasite kaybı ortaya çıkmaktadır.

Tüm bu malzemelerin hacim genişlemesinin ve kapasite kayıplarının önüne geçebilmek adına geliştirilen yöntemle mikro/nano yapı tasarımı, kesme voltajının kontrolü, karbon malzemeleri ile kompozit oluşturma, elektrolit ve bağlayıcı optimizasyonu olarak sıralanabilir [55].

Anot elektrot malzemelerinin malzeme yapısının (morfoloji ve parçacık boyutu dahil) elektrokimyasal performansa etkisinin olduğu belirlenmiştir ve nanoyapılı işlevsel malzemelerinin tasarımı ve üretimi gerekli görülmüştür. Bu doğrultuda, tek boyutlu (nanotüp ve nanorod), iki boyutlu (nanosheet, nanoflake ve nanowall) ve üç boyutlu morfoloji (çekirdek-kabuk yapısı, ağ yapısı, dallanmış yapı) gibi farklı nano mimarilere sahip çeşitli elektrot malzemeleri mevcuttur. Genel olarak, hacim değişimini baskılama avantajının yanı sıra, gözenekli yapı, içi boş yapı ve çekirdek-kabuk yapısı gibi uygun boşluk alanına sahip nanoyapı, yalnızca Na iyonun kolay yerleştirilmesini/çıkarılmasını kolaylaştırmakla kalmayıp aynı zamanda hızlı elektron taşıma işlemi için de fayda sağlayan kararlı tünellere sahiptir [56]-[58].

Diğer bir yöntem ise kesme voltajının ayarlanması umut verici bir yöntemdir. 2017 yılında Ou ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada CoSe_2 malzemesi için kesme voltajının 0,01 V'tan 0,4 V'ta çekilerek 0,4 V'tun altındaki derin dönüşüm reaksiyonu önlenmiştir. Böylece CoSe_2 nano çubukların hacim genişlemesi ve ufalanması etkili bir şekilde engellenerek tersinir kapasite ömrü uzatılmıştır [59].

Yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri de metal kalkojenitlerin karbon kompozitleri ile elektrot malzemesi olarak kullanılması. Burada genellikle karbon olarak 0D karbon nanodotlar, 1D karbon nanotüpler (CNT'ler)/nanofiberler, 2D grafen ve 3D hacimli karbon gibi karbonlu malzemeler kullanılmaktadır [60]. Karbon malzemeler kayda değer elektrik iletkenliği, gerilme mukavemeti ve esneklik sergilemektedir. Karbonlar elektrotun yük depolama performansını, elektronik iletkenliğini ve daha fazla iyon geçiş kanalı sağlamaktadır [61].

Son olarak kapasite kayıplarının önüne germede kullanılan yöntemlerden biri de elektrolit ve bağlatıcı optimizasyonudur. Pil sistemindeki bir diğer önemli unsur olan elektrolit, çözücü-tuz kombinasyonunun kararlılığı, arayüzey özellikleri ve iyon iletimi gibi faktörleri etkilemede hayati öneme sahiptir. Bu hususlar, çevrim ömrü, şarj/deşarj verimliliği ve genel güvenlik gibi temel batarya ölçütlerini önemli ölçüde etkilemektedir [62]. Bağlayıcı optimizasyonu ise başka bir parametre olarak öne sürülmektedir. İdeal bir bağlayıcı büyük hacim değişimine karşı yüksek tolerans ile mekanik yapışma ve süneklik, yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır [63].

2.2.3. Bağlayıcılar, Elektrolitler ve Elektrolit Katkıları

Bağlayıcılar elektrot kararlılığında rol oynayan önemli unsurlardan biridir. Aktif malzeme ve iletken ajanın akım toplayıcı üzerinde dağılmasını ve temasın kopmasını engelleyerek pil ömrünü uzatmada etkilidir. Bağlayıcıların etkisi Li-iyonların ticarileşmesinden bu yana araştırılmaktadır. Bağlayıcılar moleküler kuvvetleri, kovalent bağları, hidrojen bağlarını ve polimer bağlayıcı ile malzeme arasında sağlam bir bağ ağı oluşturabilen koordinasyon bağlarını içeren kimyasal bağlanma mekanizmasıyla bağlanırlar.

Polimer esaslı bir bağlayıcı olan PVdF iyi elektrokimyasal kararlılığı nedeniyle pil sistemleri için yaygın olarak kullanılmaktadır. PVdF organik esaslı bir çözücü olan N-metil pirolidon (NMP)'de çözünür. Bu nedenle, suda bozunan ve kolayca emerek yapısal hasara uğrayan prusya mavisi ve sodyum vanadyum fosfat gibi katot malzemesinde %90 oranında organik çözücülü bağlayıcılar kullanılmaktadır, su çözücüsü kullanılan bağlayıcıların kullanılma oranı %10'dur. Ayrıca, NMP neredeyse hiç bozunmayan, çevre dostu olmayan ve yüksek maliyetli toksik bir uçucu çözücüdür. Bununla birlikte, PVdF'in çalışıldığı bazı raporlarda içeriğindeki flor elementinin ayrışarak metal sodyum ile NaF oluşturduğu, yani kendi yapısal kararlılığını koruyamadığı rapor edilmiştir [64]. PVdF bağlayıcısı organik elektrolitleri emerek şişer ve bunun sonucunda hem yapışkan özelliği bozulur hem de elektrot temas direnci bozulmaktadır [65]. Son olarak da, PVdF kırılğan bir yapıya sahip olması dolayısı ile büyük hacim genleşmeli alaşım malzemeler için bağlayıcı olarak çok düşük performans göstermektedir [66].

Organik pillerde kullanılan diğer bağlayıcılar ise suda çözünebilir polimer esaslı bağlayıcılardır. Yaygın kullanılan suda çözünür bağlayıcılar sodyum karboksi metil selüloz (CMC), sodyum aljinik asit (Na-Alg), poliakrilik asit (PAA)'tir. Karboksimetil selüloz (CMC), doğrusal uzun zincirli bir yapıya sahip ve birçok hidroksil ve karboksimetil grubu içerir. Bu fonksiyonel gruplar, bağlanma performansını artırmak için aktif malzemelerle kimyasal bağlar oluşturabilir. Du ve arkadaşları, CMC'nin yapışma kuvvetinin, soyma deneyleri yoluyla PVdF' ninkinden daha güçlü olduğunu göstermiştir [67]. Ayrıca CMC kendi başına son derece sert ve kırılğan bir polimerdir, esnekliğini ve yapışmasını artıracı özellik gösteren stiren ve bütadien (SBR) ile kullanımı oldukça yaygındır [68].

Bir diğ er suda     nen bağlayıcı çeşidi sodyum aljinattır (Na-Alg). Doğal kahverengi alglerden elde edilen sodyum aljinat (Na-Alg), bol miktarda karboksil ve hidroksil grubu içeren bir tür polisakkarittir. CMC'den farklı olarak karboksilik grupları gelişi güzel değil homojen bir dağılım göstermektedir [69]. Bu karboksil grubuyla zayıf Van der Waals kuvvetleri yerine daha güçlü hidrojen veya kovalent bağlar ile aktif malzeme yüzeyine bağlanırlar [70].

Amorf bir polimer olan poliakrilik asit (PAA) birçok karboksil fonksiyonel grubuna sahiptir ve aktif malzeme ile güçlü hidrojen bağları oluşturabilen bir bağlayıcıdır. Yapısındaki hidrojen bağları hacim genle mesi/b z  mesi sırasında PAA'nın eski haline dönmesini sağlamakla birlikte çevrim esnasında Na-iyonu taşımada rol alan yeni bir iletken ağın kurulmasını sağlarlar [71]. PAA bağlayıcısının yapışkanlık özelliği CMC'den yaklaşık 10 kat daha fazladır [72].

PVdF, PAA, Na-Alg ve CMC dahil olmak üzere geleneksel bağlayıcıların, elektrot bütünlüğünü korumaya ve pil için uzun bir çevrim ömrü elde etmeye yardımcı olan iyi bir bağlama kabiliyetine sahip olduğu kanıtlanmış olsa da düşük iyon iletkenlikleri ve kendileri iyileştirme özelliklerinin düşük olması sebebiyle yeni nesil çapraz bağlı ya da kendini onaran bağlayıcı çalışmaları mevcuttur. Geleneksel bağlayıcılar doğrusal polimerlerdir ve hacim genle mesi/b z  mesi esnasında bu doğrusal zincir yapısı kaymaya müsaittir, bunun sonucunda da deforme olan elektrot ile polimer zinciri eski haline geri dönemez. Bununla ba  edebilmek için üç boyutlu (3D) polimer ağlarına sahip çapraz bağlı bağlayıcılar rapor edilmiştir [73]. Çapraz bağlı bağlayıcıların yanı sıra son yıllar da sıklıkla rapor edilen kendi kendini onaran bağlayıcılar da mevcuttur. Hidrojen bağı ve koordinasyon bağı gibi tersinir, kovalent olmayan bağlar, kendi kendini onaran malzemelerin ana mekanizmasıdır. Bu bağların oluşumu büyük miktarlarda enerji gerektirmez. Ayrıca, bu kovalent olmayan bağların oluşturduğu düzenek daha düşük kinetik kararlılığa sahiptir ve tersine çevrilebilir moleküller arası ayrışma ve oluşumu sağlamak daha kolaydır [74].

Pil geliştirme araştırmalarında elektrolit geliştirme çalışmaları elektrot geliştirme çalışmalarının gerisinde kalmıştır. Oysa hücre içerisinde elektrokimyasal performansı etkileyen önemli parametrelerden biri de elektrolittir. Elektrolit, pratik olarak erişilebilir kapasite, hız kabiliyeti, güvenlik vb. açısından ömür uzunluğundan ve gerçekçi olarak mümkün olan performanstan büyük ölçüde sorumludur [75]. Bir hücre içerisinde elektrolitin görevi iyonların elektrotlar arasında taşımak, elektrot

yüzeylerinde bozunarak katı arayüzey tabakası oluşturarak elektrot yüzeyini korumak ve elektriksel iletkenliği olmadığından elektron geçişini engellemektir [76]. İdeal bir elektrolitin özellikleri ise yüksek iyonik iletkenlik, düşük viskozite, geniş voltaj aralığında termal ve elektrokimyasal stabilite olarak sıralanabilir [77].

Sodyum iyon piller için geleneksel elektrolitler eter ve karbonat esaslı çözücülerde sodyum tuzları çözülerek elde edilen elektrolitlerdir. Sodyum tuzları sodyum hekzaflorofosfat (NaPF_6), sodyum perklorat (NaClO_4), sodyum bis (triflorometansülfonil)imid ($\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, NaTFSI) ve sodyum bis (florosülfonil)imid ($\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, NaFSI), sodyumtriflorometansülfonat (NaCF_3SO_3 , NaOTf), sodyumtetrafloroborat (NaBF_4), sodyumbis(oksalat)borat (NaBOB) ve sodyumdiflouro(oksalat)borat (NaODFB)'tır [76]. Sıklıkla kullanılan karbonat esaslı çözücüler etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), dietil karbonat (DEC), dimetil karbonat (DMC), metil-etil karbonat (EMC)'dir. Eter esaslı elektrolit çözücüler dimetoksietan (DME), 1,3-dioksolandır (DOL). tetra etilen glikol dimetil eter (TEGDME), dietilen glikol dimetil eter (DEGDME)'dir.

Tüm bu elektrolit bileşenlerine ek olarak da elektrolit katkıları kullanılmaktadır. Elektrolit katkı maddeleri Na-iyon pillerin tersinirliği, döngü kararlılığı, hız performansı, termal kararlılığı ve tabii ki güvenliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [78]. Bu elektrolit katkıları floroetilen karbonattır (FEC), difloroetilen karbonat (DFEC), etilen sülfid (ES) ve vinilen karbonat (VC) gibi çeşitli katkı maddeleri mevcuttur. Komaba ve ekibi yaptıkları bir sert karbon çalışmasında, farklı elektrolit katkılarını denemiş ve bunlar içerisinde en etkili olanın FEC olduğunu rapor etmişlerdir [79].

3. GENEL DENEYSEL PROSEDÜR

Sunulan bu tez çalışmasında anot malzemelerinin sentezlenmesi, karakterizasyonu, elektrot olarak hazırlanması ve elektrokimyasal testlerinin yapılması gibi çok aşamalı süreçler birbirini takip etmiştir. Bu süreçler aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

3.1. Malzeme Sentez Yöntemleri

Malzeme sentez yöntemleri olarak bilyeli değirmen yöntemi, solvotermal yöntem ve selenizasyon yöntemi olmak üzere üç farklı yöntem ile metal selenür malzemeleri elde edilmiştir.

3.1.1. Bilyeli Değirmen Sentez Yöntemi

Bilyeli değirmen (ball-mill, BM) yöntemi, mekanik öğütme ya da katı hal reaksiyonu olarak da karşımıza çıkmaktadır. Bu yöntem kolay, ucuz ve çözücü kimyasallara gereksinim duymaması yönüyle çevre dostu yöntemlerden biridir. Geleneksel olarak, bilyeli değirmen yöntemi farklı malzeme türlerinde parçacık boyutunu azaltmak için kullanılmıştır. Toz numunelerin bilyeli öğütülmesi, yalnızca partikül ve kristal boyutunun küçültülmesini etkilemekle kalmaz, aynı zamanda yüzey modifikasyonu, mekanik deformasyon ve potansiyel olarak metastabil fazların oluşumu üzerinde de güçlü bir etkiye sahiptir. Ek olarak, bu teknik normalde oda sıcaklığında meydana gelmeyen kimyasal reaksiyonları tetikleyebilir ve herhangi bir atığı bulunmamaktadır [80]. Diğer taraftan eşit olmayan parçacık dağılımı gibi bazı eksiklikler hala mevcuttur.

Bilyeli değirmen yöntemi metal selenürlerin sentezi için kullanılan yöntemlerden biridir. Uygun mol oranında metal ve selenyum tozları, argon atmosferinde karıştırılarak paslanmaz çelik değirmen kavanozlarına konularak uygun hızda birkaç saat bilyeli öğütme yapılarak MSe_x (metal selenür) elde edilir. Ayrıca, MSe_x ve diğer malzemeler, nanokompozitler oluşturmak için doğrudan bilyeli değirmende öğütülebilir.

Bu tez çalışması kapsamında, Retsch MM400 doğrusal değirmen kullanılarak Bölüm 4'te verilen SnSe malzemesinin sentezi yapılmıştır. Sentez sırasında 50 ml paslanmaz çelik kavanozlar kullanılmıştır. Her bir kavanoza 1 gr SnSe malzemesi elde edilmek

amacıyla eşit mol oranında Sn ve Se eklenmiştir. Toplam toz miktarının 20 katı kadar 4 gr'lık sertleştirilmiş çelik bilye eklenerek Ar atmosferinde çelik kavanozlar kapatılarak sentez süreçleri başlatılmıştır.

3.1.2. Solvothermal Yöntem

Metal selenür sentezinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri de hidrotermal ya da solvothermal yöntemdir. Solvothermal, hidrotermal işlemin bir türevidir ve farkı, su yerine organik çözücülerin kullanılmasıdır. Bu yöntemde, reaktiflerin oranı değiştirilerek, MSe_x 'lerin yapı ve şekilleri kontrol edilebilmektedir. Sentez işlemi sırasında metal tuzları ve Se kaynağı çözücü içinde çözülür ve Parr marka sızdırmaz çelik reaktörlerin içerisinde astar görevi yapan 50 ml'lik teflonlara dökülerek kapağı sıkıca katılır. 180 °C'deki kül fırın içerisine konulan otoklavlar ile 24 saat boyunca sentezleme yapılmıştır. Karbon katkılanması yapılarak SnSe malzemelerinin kapasite kayıplarının önüne geçilmesi amaçlanmıştır ve karbon kaynağı olarak grafit tercih edilmiştir. Grafit yüzeyinin dış tabakasının etkinleştirilmesi ve böylece SnSe ile etkileşiminin artırılması solvothermal öncesi kül fırında 630 °C hava ortamında ısıl işlem uygulanmıştır. Solvothermal yöntem ile elde edilen SnSe ve SnSe-tGR malzemelerinin elektrokimyasal test sonuçları Bölüm 5'te rapor edilmiştir.

3.1.3. Selenizasyon Yöntemi

Bu tez çalışmasının kapsamında son yöntem de selenizasyon yöntemidir. Gallik asit esaslı metal (Ni,Co ve Fe) metal organik çerçevelerin selenizasyonu ile metal selenür/karbon kompozitleri elde edilmiştir. Metal organik çerçeveler Fransa'da bulunan Nantes Institut des Materiaux Jean Rouxel'den temin edilmiştir. Metal organik çerçeveler ve selenyum tozu, metal ve selenyum tozu 1:3 mol oranında havanda birkaç dakika kadar karıştırıldıktan sonra alümina kroze içerisine konulmuştur. Selenizasyon süreç şartları hem selenyumun erime sıcaklığı hem de gallik asit bozunma sıcaklığının üzerinde olduğu için süreci 3 °C/dak ısıtma hızında 3 saat boyunca 600 °C olarak kabul edilmiştir. Sürecin tamamlanması sonrasında doğal soğuma ile 90 °C'nin altın soğutularak Ar gaz akışı sonlandırılmıştır ve karbon-metal selenür malzemeleri elde edilmiştir. Elektrokimyasal test sonuçları Bölüm 6'da rapor edilmiştir.

3.2. Malzeme Karakterizasyon Teknikleri

Malzeme karakterizasyonu için öncelikle oluşan malzemenin kristolografik yapısı X-ışını Difraksiyonu (XRD Bruker D8, Cu K α radyasyon, $\lambda = 1.5406$) ile ölçülmüştür. Malzemelerin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Philips XL30) ve mikroyapı analizi için yüksek açılı dairesel karanlık alan (HAADF) dedektörü ile donatılmış yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu HRTEM (JEOL JEM 2100F) kullanılmıştır. Malzemelerin içeriğindeki fonksiyonel grup analizi için Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) Perkin Elmer Spectrum 100, kompozitlerin karbon oranları için Termogravimetrik analiz (TGA) (Mettler Toledo sıcaklıkta TGA/SDTA 851) ölçümü yapılmıştır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri bir PHOIBOS 150 ile de malzemelerin bağlanma enerjileri analizi gerçekleştirilmiştir. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ölçümleri Phoibos 150 Specs yüklü parçacık analizörü ve UHV odasında bulunan geleneksel bir X-ışını kaynağı (Al K α) ile gerçekleştirilmiştir.

3.3. Elektrot Filmi ve Test Hücresinin Hazırlanması

İlk olarak sentezlenmiş ve XRD yardımıyla oluşan fazları doğrulanmış aktif malzeme ve iletken ajan (karbon süper P) 8:1 oranında bir havan ortamında 5 dak boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra önceden hazırlanan bağlayıcı çözeltisi, toplam karışım ve ham bağlayıcı oranı 9:1 olacak şekilde karıştırılarak, manyetik karıştırıcı üzerinde bir gece karıştırılmıştır. Bir gece boyunca karışan ve homojen bir çamur haline gelen elektrot malzemesi şerit döküm cihazında döküm bıçağı yardımıyla bakır folyo üzerine kaplanmıştır. Islak çamur kaplaması oda sıcaklığında kuruyana kadar bekledikten sonra 80 °C’de vakumlu etüvde en az bir gece boyunca kurutmaya bırakmıştır. Tamamen kuruyan elektrot aktif malzemeleri 11mm mantar deliciyle kesilerek hücre kullanımlarına hazır hale getirilmiştir.

İçerisi Ar gazı ile doldurulmuş eldivenli kabinler kullanılarak hücre birleştirme işlemi yapılmıştır. Hücre olarak hem düğme tipi hem de swagelok tipi hücreler kullanılmıştır. Ancak genel olarak benzer sistemler olduğu için, hücre içerisine öncelikle 11 mm çapındaki dairesel elektrot malzemesi konulmuştur. Daha sonra çalışma elektrotu olan aktif malzemeyi karşıt ya da referans elektrottan ayırmak için Celgard GF/D separatör konularak separatöre 0,12-0,14 ml kadar hazırlanan elektrolit emdirilmiştir.

Separatörün üzerine metalik sodyum (yarım hücre) ya da katot (tam hücre) malzemesi, akım toplayıcı ve yay konularak hücre hava almayacak şekilde sıkıca kapatılmıştır.

3.4. Elektrokimyasal Testler

Elektrokimyasal test olarak pillerde galvanostatik şarj/deşarj çevrimleri, döngüsel voltammetri (CV), C-hız testi, elektrokimyasal empedans (EIS) testleri yapılmıştır. Galvanostatik yarım hücre performansları, Neware pil test cihazı ile test edildi ve metalik sodyum hem karşıt hem de referans olarak kullanıldı. Döngüsel voltammetri (CV) ölçümü BioLogic VMP3 galvanostat/potansiyostat ile test edilmiştir. 0,1 mV/s'lik bir tarama hızında test yapılmıştır.

SnSe için voltaj penceresi 0,05 ile 2V (karşı Na/Na^+) olarak çalışılırken, metal organik çerçeveler için 0,01-3V arasında çalışılmıştır. Galvanostatik şarj/deşarj çevrimleri SnSe (bilyeli değirmende sentezlenen) 27,5 mA/g (C/5) akım yoğunluğunda test edilirken, MOF'tan türetilen metal selenürler ve solvotermal ile sentezlenen SnSe malzemeleri için bu değer 100 mA/g esas alındı. (C/5 – C değeri her malzemenin molekül ağırlığına ve aldığı elektron sayısına göre değişkenlik gösterdiği için bu değer SnSe (bilyeli değirmen sentezi) sonrası malzemelerde 100 mA/g olarak her malzeme için sabit tutulmuştur.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) deneyleri, her malzeme için uygun olarak belirlenen frekans aralığında 5 mV'luk AC amplitüdünde hücrelerin açık devre potansiyeli ve şarj/deşarj çevrimi sonrasında kaydedilmiştir.

4. BİLYELİ DEĞİRMEN YARDIMI İLE SODYUM İYON PİL ANOTLARI İÇİN KARBON İLAVESİZ SnSe NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ

4.1. Giriş

Sn esaslı anotlar, Sn' nin VA ve VIA grubu elementlerle reaksiyona girerek sırasıyla piktojenitler (P, As, Sb) ve kalkojenitler (O, S, Se) tipi ikili bileşikler oluşturabildiği umut verici bir aday olarak görülmektedir [81]. Bu anotlar yüksek teorik kapasiteler sağlasa da ciddi hacim genişlemesinden mustarıptirler. Bu sorunun üstesinden gelmek için, elektrot ve akım toplayıcı arasındaki bağlantıyı güçlendirmek için bakır substrat üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirilen Sn nano dizileri önerilmiştir [82]. Ayrıca, hacim genleşme hasarlarını azaltmak veya Na iyonu difüzyon kinetiğini artırmak için yumurta (yolk-shell) tipi yapı veya piezoelektrik malzeme ile kombinasyon halinde Sn esaslı elektrot malzemelerinin çok aşamalı sentezi de rapor edilmiştir [83]-[85].

Kalkojenitler arasında, metal sülfürler, metal oksitlerden daha düşük hacim değişimleri nedeniyle daha iyi mekanik stabilite sağlarlar ve daha yüksek ilk kulombik verime sahiptirler [86]. Ayrıca metal-sülfür bağı metal-oksijen bağlarından daha zayıftır, bu nedenle metal sülfürler tersinir redoks reaksiyonuna daha yatkındır [12]. Ancak, metal sülfürlerin elektriksel iletkenliği, sülfürün yalıtkan özelliğinden dolayı çok düşüktür. Öte yandan, sülfür ile aynı grupta yer alan selenyum, kükürttten daha yüksek elektronik iletkenliğe ve yoğunluğa sahip olduğundan, metal sülfürlerden daha yüksek hacimsel enerji yoğunluğu ve hız kabiliyetine sahiptir [13], [87].

Kalay selenür (SnSe) sadece yerkürede bol bulunmakla ve çevre dostu olmakla kalmaz, aynı zamanda yüksek teorik kapasite sağlayan SIB anotları için iyi bir anot malzemesi adaydır (elektrokimyasal işlem sırasında toplam 5,75 elektron tutulumu dikkate alındığında ~780 mAh/g) [88]. SnSe anotları hidrotermal [89], solvotermal [90], Sn metalinin selenizasyonu [91], elektrospining [92] veya mekanokimyasal [93] gibi farklı tekniklerle sentezlenmiştir. Bunlardan mekanokimya tekniği, organik çözücülerin kullanımını gerektirmediği için hem laboratuvar hem de endüstri ölçekleri için en uygun yaklaşımlardan biridir [94]. Achimovičová ve ark. 2011 yılında bilyeli öğütme yoluyla SnSe sentezlediler ve hiçbir enerji depolama uygulamasının

bildirilmediği küçük reaksiyona girmemiş Sn izleri ile ortorombik faz elde ettiler [95]. Daha sonra, Kim ve ark. ticari SnSe tozunu iletken karbonla karıştırmak için bilyeli öğütme kullandı ve doğrudan sodyum iyon pil anodu olarak kullandı [96]. 2016 yılında Yang ve ark. SnSe'nin mekanokimyasal sentezini ve ardından iletken madde olarak grafenin eklenmesini bildirdi. XPS tarafından tespit edilen yavaş miktarda reaksiyona girmemiş amorf metalik kalay ile SnSe fazı elde ettiler [97].

Bu tez çalışmasında SnSe fazları, farklı sentez süreleri uygulanarak 25 Hz frekansta yüksek enerjili bilyeli değirmen kullanılarak tek adımda mekanokimyasal olarak sentezlenmiştir. Sentez yöntemi basittir, uygulaması kolaydır, çözücü içermez ve başka saflaştırma adımları veya yüksek sıcaklıkta işlem gerektirmez [98]. Ayrıca, SnSe fazları, sentez sırasında ilave iletken karbon kullanılmayarak nihai pillerin enerji yoğunluğunun yüksek olacağı sodyum iyon pil anodu olarak test edilmiştir. Buna ek olarak, bağlayıcıların etkisi de araştırıldı ve karboksil grupları ve yapışma kabiliyeti sayesinde PAA bağlayıcı ile çok daha kararlı döngü performansı elde edilmiştir [99].

4.2. Deneysel Çalışma

Ticari metalik kalay tozu Sn (-325 mesh, Alfa Aesar) ve Selenyum tozu Se (Alfa Aesar) hava ile temas etmemesi için Ar gazı ile doldurulmuş eldivenli kabinlerde eşit mol oranında tartılmış ve 50 ml'lik değirmen kavanozlarına konulmuştur. Malzeme ve bilye ağırlık oranı sırasıyla 1:20 olarak belirlenmiş ve 4'er gramlık paslanmaz çelik bilyeler kullanılmıştır. Bilyeli değirmende 2h, 4h ve 8h olmak üzere üç farklı sentez sürelerince koyu gri rengine SnSe malzemesi elde edilmiştir.

Elde edilen siyah toz malzeme ile sırasıyla 8:1:1 oranında karbon Super P (Timcal) ve farklı bağlayıcılar ile çamur hazırlanmıştır. Kullanılan bu bağlayıcılar Polivinilidin florit (PVdF) Sodyum karboksi metil selüloz (CMC), Sodyum aljinat (Na-aljinat) ve Poliakrilik asit (PAA)'tir. Bunların içerisinde PVdF, N-metil prolidon (NMP) çözücüsü ile çamur haline getirilirken diğer bağlayıcılar için su çözücü olarak kullanılmıştır.

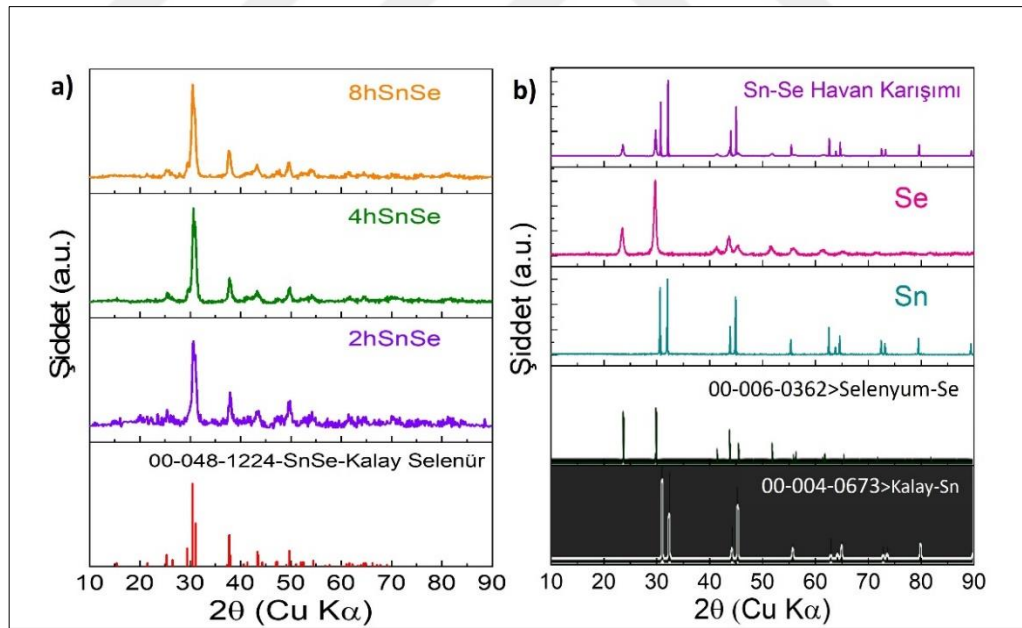
Tez çalışmasında farklı elektrolitlerin optimizasyonu da yapılmıştır. En iyi sonuç eşit hacimde karıştırılan propilen karbonat (PC) ve etilen karbonat (EC) çözücüler içerisinde sodyum perklorat (NaClO_4) tuzunun çözülüp toplam ağırlığın %5'i olacak şekilde floroetilen karbonat (FEC) katkısı eklenerek hazırlanan elektrolit ile elde

edilmiştir (1M-NaClO₄-EC-PC-5FEC). Galvanostatik testleri C/5 akım yoğunluğunda hem düğme tipi hem de swagelok hücrelerde yapılabilirken, döngüsel voltammetri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi testler yalnızca Swagelok tipi hücrelerde yapılmıştır. Voltaj penceresi olarak da 0,05 ile 2 V alınmıştır. Elektrokimyasal empedans testleri 1MHz ile 1Hz arasında 5 mV'luk bir genlik ile gerçekleştirilmiştir.

4.3. Sonuçlar ve Tartışma

Yüksek enerjili bilyeli öğütme yöntemiyle elde edilen kalay selenürler için öncelikle üç farklı sentez süresi belirlenmiştir ve elde edilen tozların XRD'leri yapılarak kristal fazları doğrulanmıştır (Şekil 4.1).

Şekil 4.1'de, 8, 4 ve 2 saat öğütme sürelerinin SnSe ortonorombik fazını sentezlemek için yeterli olduğunu ve sırasıyla (201), (011), (111), (311), (411) ve (511) düzlemlerine ait 25,4, 29,4, 30,4, 37,8, 43,3 ve 49,7°'de karakteristik pikleri ile örtüşmüştür [96], [100].



Şekil 4.1: a) Bilyeli değirmen yardımıyla 8, 4 ve 2 saatte hazırlanan SnSe malzemesinin (sırasıyla 8hSnSe, 4hSnSe ve 2hSnSe olarak kısaltılmıştır), b) kalay, selenyum ve havanda elle karıştırılmış kalay-selenyumun XRD deseni.

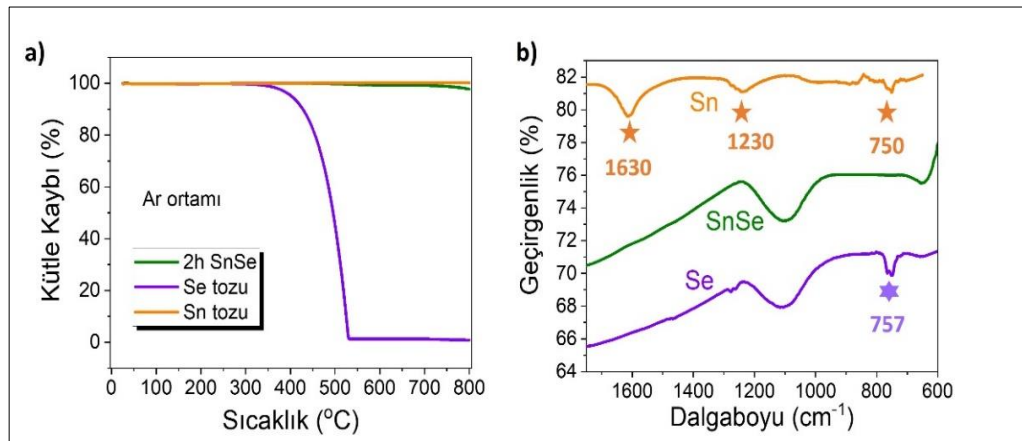
X-ışını dalga boyu λ değerinin 0.1541 nm, K değerinin Cu K α için 0.9 ve d'nin yarı maksimum yoğunlukta tam genişlik ve θ 'nın Bragg açısı olduğu Debye-Scherrer

denklemini (denklem 4.1), (111) piki ile ilişkili her bir numunenin kristal boyutlarını hesaplamak için kullanılmıştır.

$$D = \frac{\lambda k}{d \cos \theta} \quad (4.1)$$

Hesaplanan değerler 15, 17,9 ve 9,79 nm (sırasıyla 2hSnSe, 4hSnSe ve 8hSnSe için) olup literatürle örtüşmektedir [101], [102]. Ayrıca, eşit mol oranlarında havanda karıştırılmış selenyum ve kalayın XRD desenleri **Şekil 4.1b'** de verilmiştir. Görüldüğü gibi, havanda el ile karıştırılan numune, SnSe fazını sentezlemek için bilyeli değirmen enerjisinin gerekli olduğunu ispat eden Se ve Sn fazlarının ayrı ayrı piklerini içerdiği görülmüştür.

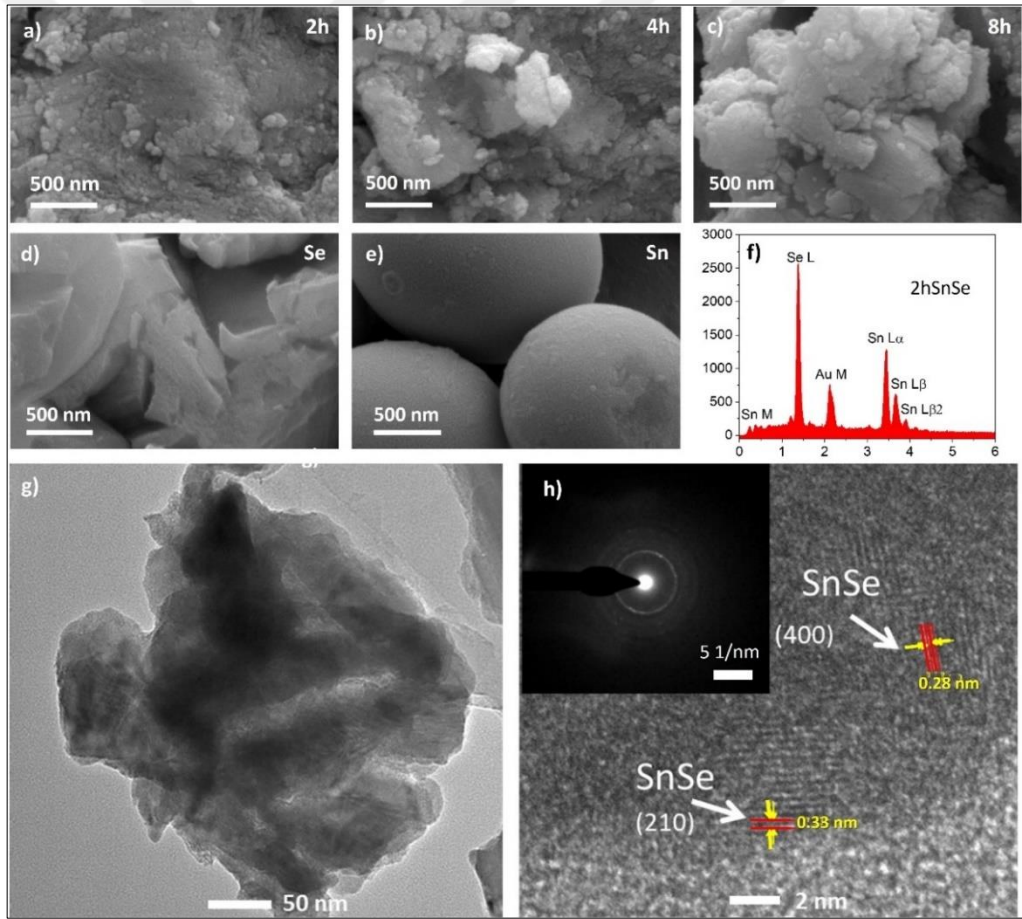
XRD desenine ek olarak Sn, Se ve SnSe tozlarına gerçekleştirilen termogravimetrik analizler **Şekil 4.2'** de verilmiştir. Buradaki amaç her bir malzemenin farklı termal kararlılıklarından faydalanarak 2hSnSe malzemesinin içerisinde reaksiyona girmeyen Sn ya da Se kalıp kalmadığını incelemektir. Selenyum ağırlığındaki kayıp yaklaşık 350 °C'de başlar ve Se'nin süblimleşmesi nedeniyle 520 °C'ye kadar devam eder [103]. Öte yandan, Sn tozu 800 °C'ye kadar neredeyse sabit kalmaktadır ki bu da sadece %3 ağırlık kaybının gözlemlendiği 2hSnSe örneğine çok benzemektedir. Bu ağırlık kaybı, 2hSnSe'deki selenyumun kısmi ayrışması/buharlaşmasına atfedilir [104], [105]. Son olarak, TGA sonuçları dolaylı olarak 2hSnSe'nin reaksiyona girmemiş selenyum içermediğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.2: a) Argon atmosferinde TGA, b) kalay, selenyum ve 2hSnSe tozlarının FT-IR analizleri.

Ayrıca, Sn, Se ve 2hSnSe için FT-IR spektrumları gerçekleştirilmiştir (**Şekil 4.2b**). FTIR' da 1500 cm^{-1} 'in altındaki dalga boyları malzeme parmak izi piklerini verirken, 1500 cm^{-1} 'in üzerindeki dalga boyları fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sağlar [106]. 1630 cm^{-1} Sn yüzeyine adsorbe olan su molekülleri nedeniyle -OH gerilmesi olarak tanımlanmaktadır [107], [108]. Bu arada, 1230 cm^{-1} ve 750 cm^{-1} Sn karakteristik piklerini [101] ve 757 cm^{-1} metalik Se'nin gerilme modunu ifade eder [109]. Dolayısıyla, SnSe karakteristik Sn veya Se pikleri içermez, bu da elde edilen fazın reaksiyona girmemiş Sn veya Se içermediğinin bir diğer kanıtıdır.

Şekil 4.3'te gösterilen SEM analizleri, elde edilen SnSe malzemelerinin ve Sn ve Se'nin yüzey morfolojilerini göstermektedir. **Şekil 4.3d** ve **3e**'den görüldüğü gibi hem Se hem de Sn tozları nispeten büyük parçacıklara sahiptir.

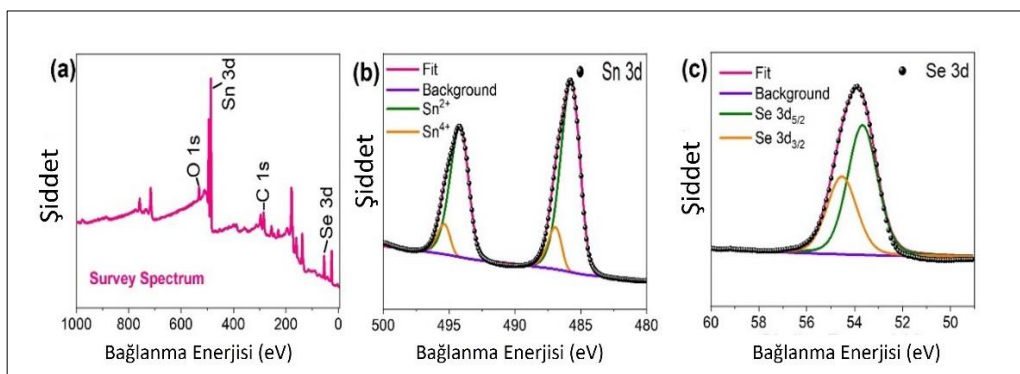


Şekil 4.3: SEM görüntüleri a) 2hSnSe b) 4hSnSe, c) 8hSnSe, d) Se tozu ve e) Sn tozu. 2hSnSe numunesinin f) EDX, g) TEM ve h) HR-TEM ve SAED analizi.

Sn küresel şekle sahipken ve Se tozu ise pürüzlü bir yüzeye sahip düzensiz yığın olarak görülmüştür. Öte yandan, SnSe numuneleri, uygulanan bilyeli öğütme süresinden

bağımsız olarak, yığın yapıya toplanmış daha küçük parçacıklardan oluşmaktadır (**Şekil 3a-c**). Ayrıca, enerji dağılımlı X-ışını kırınımı (EDX) sonucu, 2hSnSe numunesinin herhangi bir safsızlık içermediğini göstermektedir (**Şekil 4.3f**). Son olarak, yüksek çözünürlüklü TEM analizi, yaklaşık 0,28 nm ve 0,33 nm aralıklı kafes saçaklarının **Şekil 4.3g**'de verilen SnSe'nin (400) ve (210) düzlemlerine atfedildiğini ve XRD deseniyle örtüştüğünü göstermektedir [97], [110], [111]. AED) deseninden (**Şekil 3h**), polikristal SnSe anlamına gelen birkaç kırınım halkası görülmektedir. Bunların arasında en belirgin olanının d-aralığı 0,283 nm olarak hesaplanmıştır ve bu da (400) düzlemine atanmıştır [112].

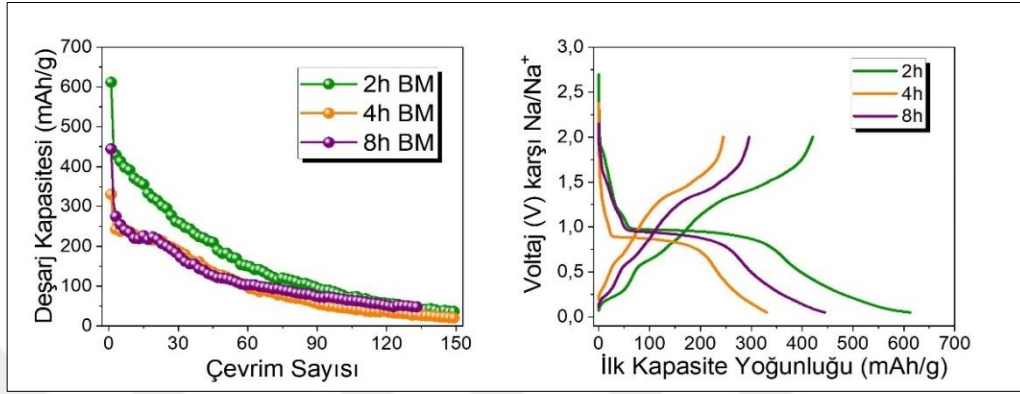
Kimyasal bağlanma durumlarını araştırmak için 2hSnSe malzemesine XPS ölçümleri yapılmıştır ve sonuçlar Se ve Sn elementlerinin varlığını ortaya koymuştur (**Şekil 4.4**). Araştırma spektrumundan görülen oksijen ve karbon içeriği yüzey kontaminasyonu olarak açıklanabilir [101]. XPS sonuçlarına göre, Sn^{+2} ve Se^{-2} atom oranı 0,95 olarak hesaplanmış olup, Sn^{+2} ve Sn^{+4} arasındaki atom oranı sırasıyla %86,3 ve %13,7'dir. Sn $3d_{3/2}$ ve Sn $3d_{5/2}$ pikleri sırasıyla 494,28 eV ve 485,78 eV'de bulunur ve karakteristik ayrımı 8,5 eV'tur [113]-[116]. Bununla birlikte, iki pik Sn^{+2} ve Sn^{+4} e atanan iki farklı Sn varlığına sahip olduğunu göstermektedir. Sn'in Sn^{+2} değerlik durumu SnSe'den kaynaklanır ve Sn^{+4} varlığı yüzeyde adsorbe edilen oksijen ile Sn arasındaki etkileşimin bir nedeni olabilir [117]. Bununla birlikte, 53,8 eV'de beliren ana pikin, 54.5 eV ($\text{Se } 3d_{3/2}$) ve 53.6 eV ($3d_{5/2}$)'ta iki ayrı alt pik Se^{-2} 'ye aittir [113], [116], [117].



Şekil 4.4: 2h SnSe numunesinin XPS spektrumu, a) tarama, b) Sn 3d ve c) Se 3d.

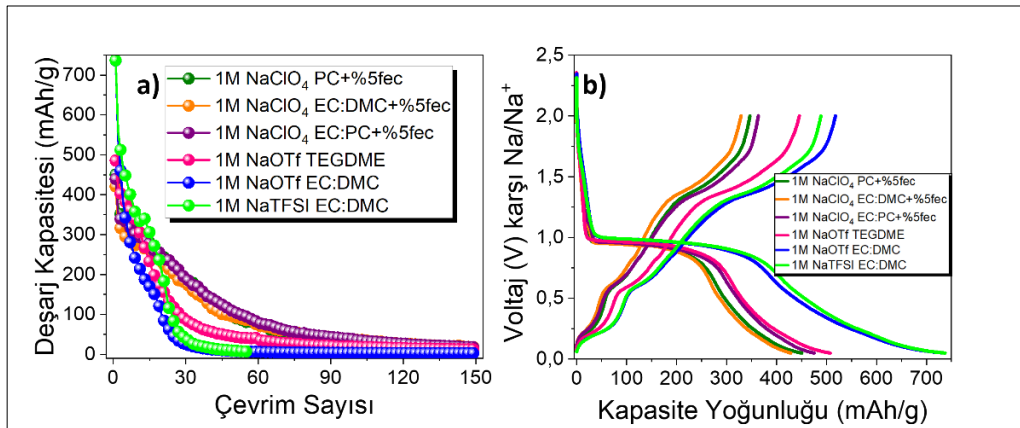
Şekil 4.5a'da farklı sentez sürelerinde elde edilen kalay selenürler ile yapılan yarım hücre ile galvanostatik şarj/deşarj testlerinin sonucu görülmektedir. İlk testlerde bağlayıcı sodyum aljinat (Na-Alg) ve elektrolit olarak da 1M-NaClO₄-EC-PC-5FEC

kullanılmıştır. 2h'de sentezlenen kalay selenürden elde edilen tersinir kapasite, yaklaşık 100 çevrim boyunca 4h ve 8h'den daha iyi olduğundan ve deşirmende tüketilen enerjiyi azaltmak için, 2h'de sentezlenen SnSe (2hSnSe) ile daha ileri çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 4.5: Farklı sentez sürelerinde Na-Alg bağlayıcısı ile hazırlanan SnSe elektrot malzemesinin C/5 akım yoğunluğunda a) elektrokimyasal performansı ve b) ilk şarj/deşarj eğrisi. (C/5: teorik kapasiteye 5 saatte ulaşacağı durum).

Şekil 4.5'te elde edilen galvanostatik şarj/deşarj performansına dayanarak 2hSnSe malzemesi esas alınmış, malzemenin sırasıyla elektrolit ve bağlayıcı optimizasyonu yapılmıştır. 2hSnSe için ilk yarım hücre şarj/deşarj testi 1M NaClO₄ EC-PC-%5FEC ile yapılmıştır



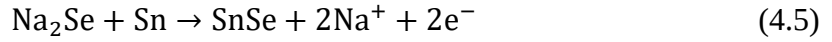
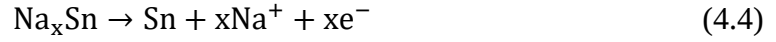
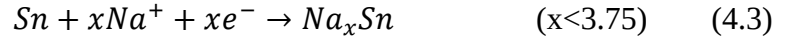
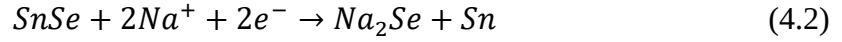
Şekil 4.6: 2hSnSe C/5 akım yoğunluğundaki elektrolit optimizasyonu a) deşarj kapasiteleri b) ilk şarj/deşarj eğrileri (C/5: teorik kapasiteye 5 saatte ulaşacağı durum).

Daha sonra hem eter esaslı hem de karbonat esaslı elektrolitler için denemeler yapılmış ve yarım hücre galvanostatik şarj/deşarj eğrileri **Şekil 4.6**'da verilmiştir. 1M NaClO₄ EC-PC-%5FEC elektroliti ile elde edilen galvanostatik şarj/deşarj eğrisi ilk 60 çevrimde diğerlerine kıyasla daha iyi olduğu görülmüştür. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda, dönüşüm reaksiyonu ürünü olan Na₂Se'nin karbonat-ester esaslı elektrolitlerde çözünürken, eter esaslı elektrolitlerde çözünmediğini ve böylece eter esaslı elektrolitte daha kararlı çevrim performansına sahip olduğu rapor edilmiştir [118]. Diğer taraftan Share ve ark. yaptığı bir çalışmada ise WSe₂ elektrotları için 1 M NaPF₆ tuzu EC/DEC çözücü ve CMC bağlayıcı kombinasyonu ile en iyi şarj/deşarj çevrim performansını elde etmiştir [119]. Bununla birlikte, metal selenür gibi birden fazla Na-iyonu ile çalışan ve yüksek hacim değişimlerine uğrayan elektrot malzemeleri için kararlı bir katı elektrolit arayüzey (SEI) oluşumu kararlı pil çevrimleri için hayati bir önem taşır. Bu durumda ester-karbonat esaslı elektrolitler için FEC gibi elektrolit katkılarının kullanımı kaçınılmazdır [111]. FEC katkısı ilkdeşarj eğrisinde aşırı elektrolitin bozunumu azaltarak hem tersinmez kapasiteyi düşürür hem de elektrot yüzeyinde daha ince bir SEI film oluşumunu sağlar. Daha ince ve sağlam SEI tabakası Na-iyon difüzyonunun engellenmesinin önüne geçer, çevrim sırasında elektrolitin sürekli bozunmasını bastırabilir ve aktif malzemelerin elektrolit içinde çözünmesini önleyebilir [79].

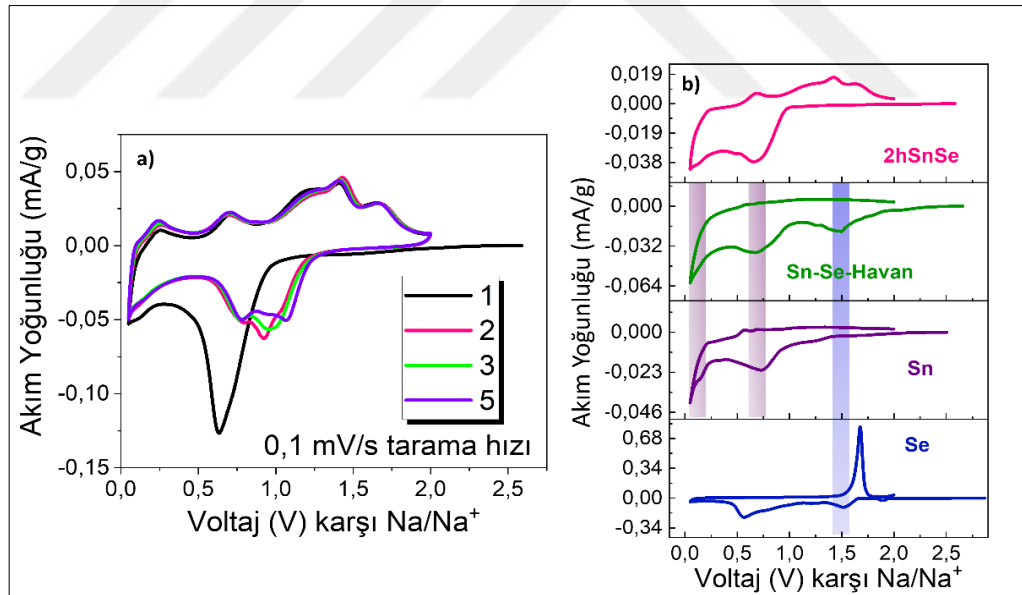
Sonuç olarak literatürde elde edilen birbiri ile çelişkili sonuçlar ve aynı zamanda karbonat-ester esaslı elektrolitlerin yaygın olarak kullanılmasından dolayı [120], **Şekil 4.6**'da elde edilen sonuca da dayanarak 1M NaClO₄ EC-PC-%5FEC elektroliti SnSe malzemesi için çalışma elektroliti olarak belirlenmiştir.

Elektro aktif malzemelerin karakteristik indirgenme ve yükseltgenme eğrilerini incelemek için döngüsel voltammetri (CV) analizi yapılmış ve **Şekil 4.7**'de verilmiştir. **Şekil 4.7a**'da verilen 2hSnSe döngüsel voltammetri eğrisinde görüldüğü üzere, ilk indirgeme taramasında görünen ve akabindeki taramalarda kaybolan 0,6 V (Na/Na⁺ ya karşı) civarındaki pik, katı elektrolit ara faz (SEI) oluşumuna yol açan elektrolit ayrışmasına atfedilmiştir [111]. Takip eden döngülerde, yaklaşık 1,0 ve 0,8 V (Na/Na⁺ ya karşı)'taki indirgeme pikleri SnSe'nin Na₂Se ve Sn'ye dönüşüm reaksiyonunu ifade etmektedir (denklem 4.2). Katodik bölgede 0 ile 0,5 V arasındaki indirgenme piki, Sn ve Na arasındaki alaşım reaksiyonuna atfedilebilir (denklem 4.3) [97], [121]. Anodik tarama sırasında, alaşımsızlaştırma reaksiyonu (denklem 4.4) 0,25

ve 0,70 V düşük voltajlarda meydana gelirken, 1,0 V'un üzerinde art arda dönüşüm reaksiyonu gerçekleşir (denklem 4.5) [122].

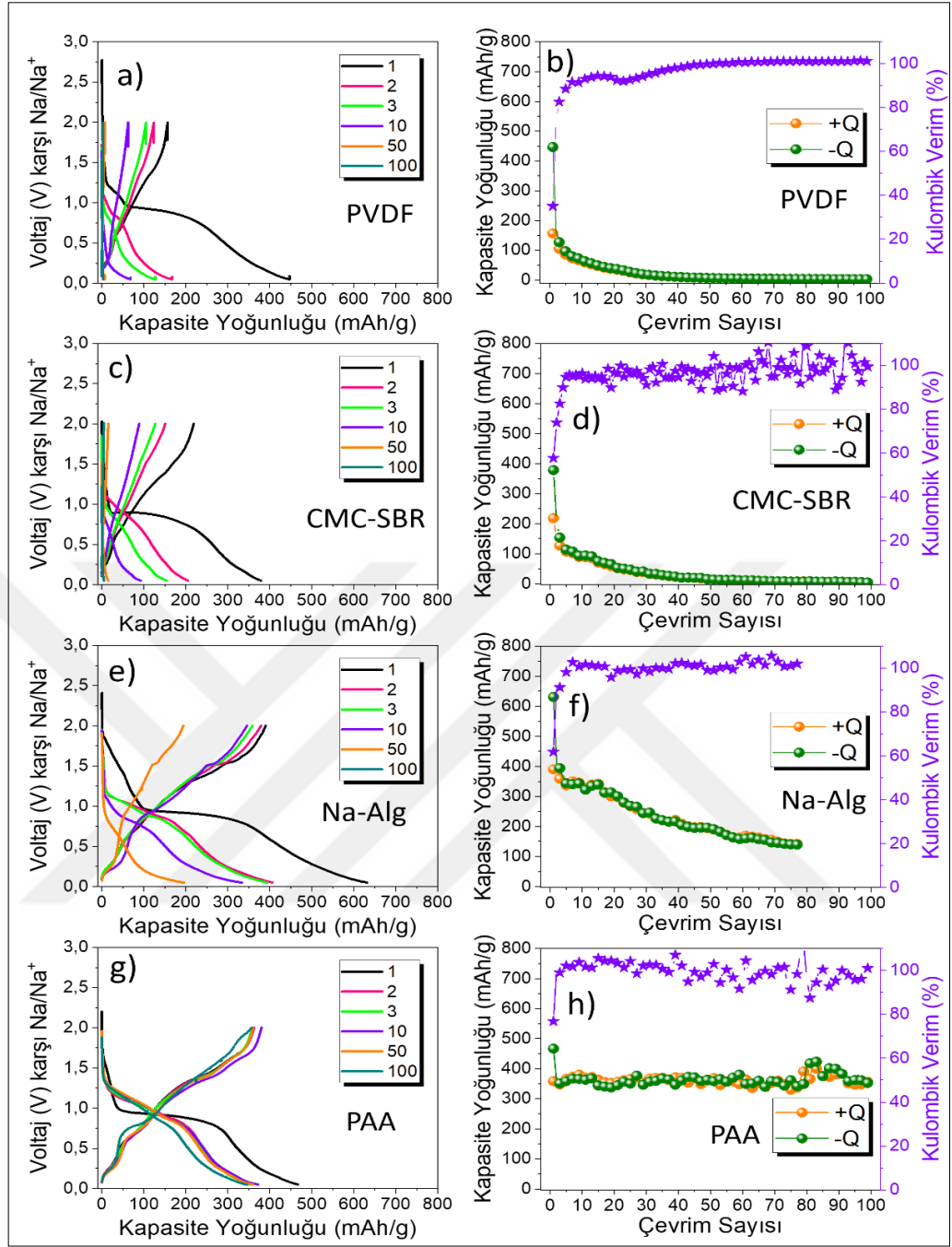


Şekil 4.7b'de 2hSnSe, yalın Sn, yalın Se ve el ile havanda 2 saat boyunca karıştırılan Sn-Se karışımının CV eğrileri verilmiştir. 2hSnSe'nin karakteristik indirgenme/yükseltgenme piklerinin diğerlerinden farklı olduğu ve havanda karıştırılan Sn-Se karışımının CV eğrisindeki yükseltgenme/indirgenme piklerinin yalın Sn ve yalın Se ile aynı olduğu, SnSe sentezi için yüksek enerjili bilyeli değirmene ihtiyaç olduğunun bir ispatıdır.



Şekil 4.7: Döngüsel voltammetri (CV) a) 2 saat öğütülmüş SnSe, b) 2hSnSe, havanda karıştırılmış Sn-Se, yalın Sn ve Se tozlarının eğrileri.

Son olarak 2hSnSe malzemesi için bağlayıcı optimizasyonu yapılmıştır. Şekil 4.8'de PVdF, CMC-SBR, Na-Alg ve PAA bağlayıcılar ile hazırlanan elektrot malzemelerinin 27,5 mA/g akım yoğunluğunda galvanostatik şarj/deşarj eğrileri sunulmuştur.

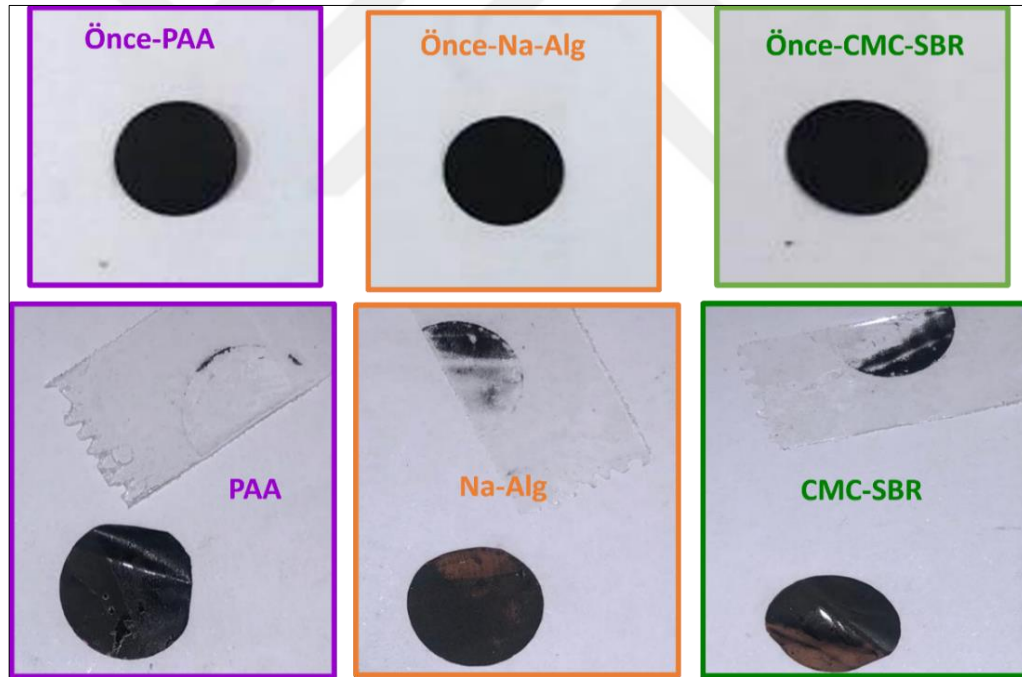


Şekil 4.8: 2hSnSe'nin farklı bağlayıcılar ile galvanostatik şarj/deşarj eğrileri ve çevrim performansları, a-b) PVdF, c-d) CMC-SBR, e-f) Na-Alg, g-h) PAA.

Başlangıçta PVdF test edilmiş, ancak şarj/deşarj performansı ve ilk kulombik verimi (ICE %35) tatmin edici bulunmamıştır (Şekil 4.8a ve Şekil 4.8b). PVdF bağlayıcı elektron yalıtkan bileşik olarak bilinir ve sulu olmayan elektrolitlerde diğer bağlayıcılardan çok daha fazla şişer ve bu nedenle sadece yapışkanlığı bozulmakla kalmaz, aynı zamanda temas direncinin artmasına da neden olur [65], [123], [124]. Ayrıca, bazı durumlarda PVdF bozunurken SEI'de NaF oluşumuna neden olarak

direnç artışına da yol açmaktadır [125]. Beklentilerin aksine, CMC-SBR karışımı iyi performans göstermemiştir. SBR katkısı, elastomer yapısı ve CMC'nin polimerik zincirlerinde karboksilik gruplara sahip olması nedeniyle CMC bağlayıcının mekanik mukavemetini artırsa da [69], [126], CMC'nin düzensiz karboksilik grup dağılımı aktif malzeme ile zayıf etkileşime neden olabilir [69], [101]. Öte yandan, bol miktarda karboksilik gruba sahip Na-Alg ve PAA bağlayıcıları, aktif malzeme ile hidrojen bağı oluşturarak hacim değişikliklerinde elektrodun ilk şeklini geri kazanmasına yardımcı olur ve sonuç olarak iletken ağı yıkmaz [123]. Komaba ve ark. SiO anotta kullanılan farklı bağlayıcılarla soyulma testi gerçekleştirmiş ve poli(akrilik asit) bağlayıcının PVdF'den en az 7,5 kat daha yüksek yapışma gücüne sahip olduğunu tespit etmiştir [72].

Bağlayıcıların yapışma kabiliyetini gözlemlemek için, Şekil 4.9'da gösterildiği gibi elektrot yüzeyine yapıştırılan bir bant ile basit soyulma testi gerçekleştirilmiştir.

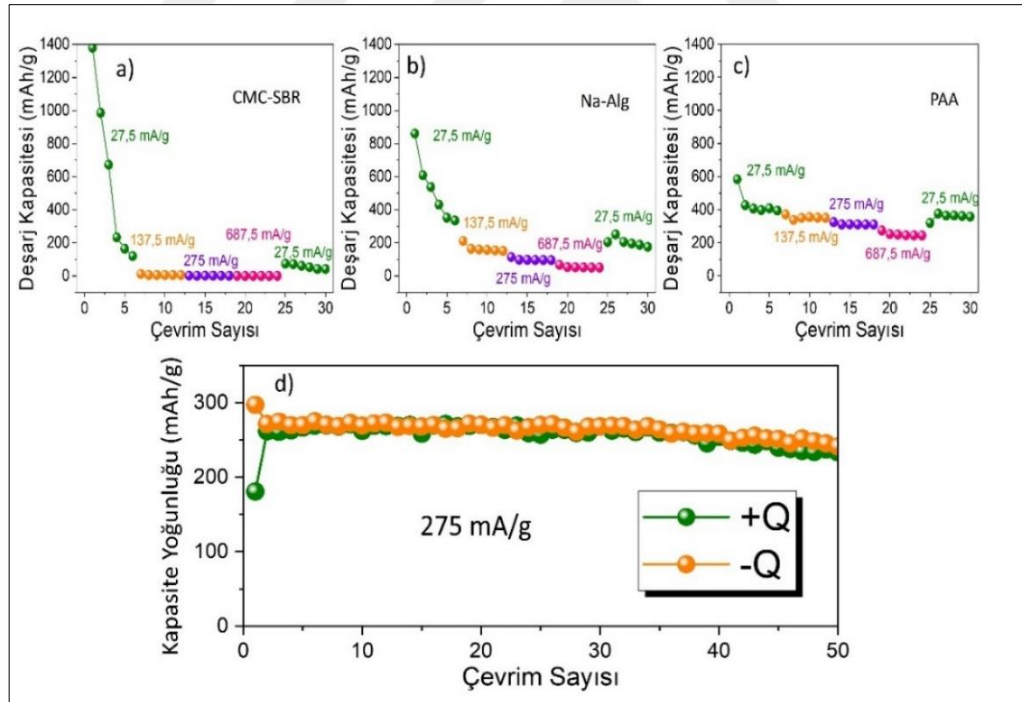


Şekil 4.9: Farklı bağlayıcılar (PAA, CMC-SBR ve Na-Alg) ile hazırlanan 2hSnSe elektrodunun yapışma testi.

CMC-SBR ve Na-Alg bağlayıcılı elektrot malzemelerinin bir kısmı akım toplayıcıdan soyulurken, PAA'lı elektrot daha iyi yapışma kabiliyetini göstererek neredeyse aynı kalabilmiştir. Ayrıca, PAA şişme özelliği bağlayıcılar arasında en düşükken, PVdF en yüksek şişme özelliğini göstermektedir [72]. Tüm bu özelliklerin bir sonucu olarak,

PAA ile bağılı elektrot sadece en iyi ilk kulombik verimliliğe (%77) değil, aynı zamanda 100 çevrim boyunca 27,5 mA/g akım yoğunluğunda 346 mAh/g kapasite yoğunluğu ile en iyi döngüsel performansı da sağlamıştır.

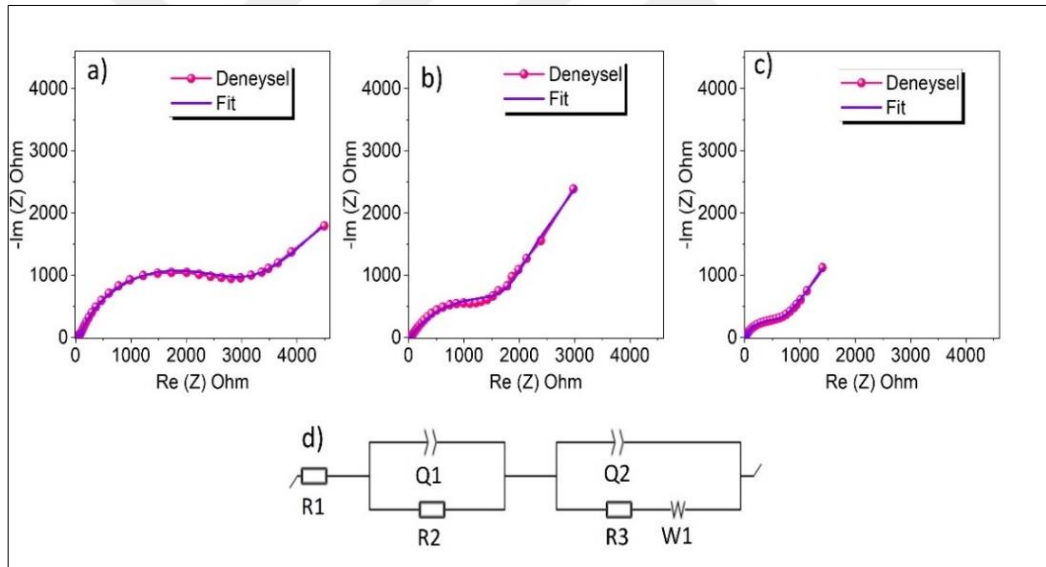
Şekil 4.10a-c farklı bağlayıcılara sahip 2hSnSe elektrotun akım yoğunluğu (27,5, 137,5, 275, 687,5, 27,5 mA/g) performanslarını göstermektedir. CMC-SBR destekli elektrot 27,5 mA/g akım yoğunluğunda yaklaşık 1380 mAh/g başlangıç spesifik kapasitesi sağlar, ancak hızla kaybolur (**Şekil 4.10a**). Na-Alg bağlayıcı ile hazırlanan elektrot CMC-SBR ile benzer eğilime sahiptir, ancak kapasite kaybı CMC-SBR kadar hızlı değildir (**Şekil 4.10b**). Son olarak, PAA'lı elektrot en düşük başlangıç kapasite yoğunluğuna (~600 mAh/g) sahiptir ve sonraki döngüler için 27,5 mA/g akım yoğunluğunda 400 mAh/g civarında sabit kalmıştır (**Şekil 4.10c**). Ayrıca, akım yoğunluğu 27,5 mA/g'ye döndüğünde stabilitesi ve tersinirliği mükemmeldir. **Şekil 4.10d**, 2hSnSe'nin 50 çevrimden sonra 275 mA/g akım yoğunluğunda yaklaşık 250 mAh/g spesifik kapasiteye iyi bir kararlılık ile ulaşabildiğini göstermektedir.



Şekil 4.10: 2hSnSe'nin farklı bağlayıcılarla C-hız performansı, a) CMC-SBR, b) Na-Alg, c) PAA ve d) 2hSnSe'nin PAA ile 275 mA/g akım yoğunluğunda galvanostatik şarj/deşarj performansı.

2hSnSe'nin sodyum difüzyon özelliklerini araştırmak için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gerçekleştirilmiştir. İlgili elektrotlara ait Nyquist grafiği, **Şekil**

4.11'de sunulmuştur. EIS testleri, **Şekil 4.11**'de gösterildiği gibi C-Hız performanslarından sonra gerçekleştirilmiştir. Nyquist grafiğinin yüksek frekans yayında elektrolit direnci (R_1), $R_{ct}=R_2||Q_1$ olarak gösterilen yük transfer direnci, katı elektrolit arayüzey direnci $R_{SEI}=R_3||Q_2$ ve Warburg elemanıdır [45], [97], [127], [128]. Hücrelerin toplam dirençleri ($R_{\text{toplam}} = R_1 + R_2 + R_3$) CMC-SBR, Na-Alg ve PAA bağlayıcılar için sırasıyla 2986 Ω , 2209 Ω ve 1721 Ω 'dur. CMC-SBR'nin (**Şekil 4.11a**) direnci Na-Alg (**Şekil 4.11b**) ve PAA (**Şekil 4.11c**) ile karşılaştırıldığında çok daha yüksektir ve bu da C-hız performans sonuçlarıyla örtüşmektedir. Daha iyi ve daha istikrarlı C-hız performansı PAA bağlayıcının daha düşük direnci ile ilişkilendirilebilir. Bunun nedeni CMC monomerindeki düzensiz karboksilik grup dağılımından kaynaklanabilirken, PAA monomerinde karboksilik grup eşit olarak dağılmaktadır [126]. Ayrıca, PAA'nın yüksek yapışma gücü sayesinde, Na-Alg ile yapılan EIS ve çevrim performansları PAA ile kıyaslanamaz [72].



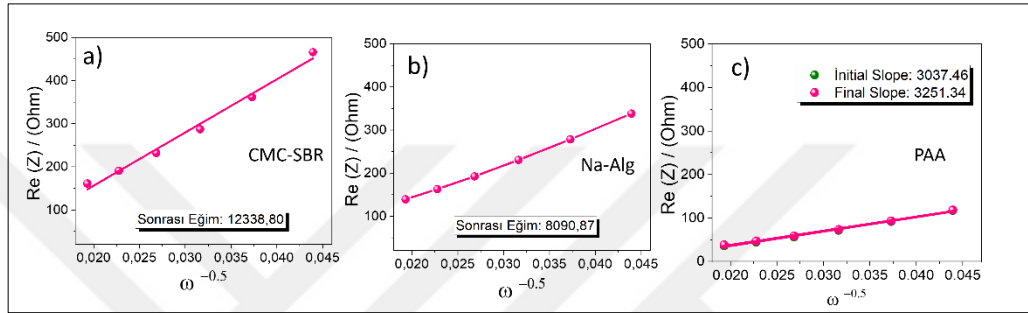
Şekil 4.11: C-Hız performanslarından sonra a) CMC-SBR, b) Na-Alg ve c) PAA bağlayıcılarla 2hSnSe'nin elektrokimyasal empedans spektrumları ve d) eşdeğer devre diyagramları.

Sodyum iyonu difüzyon katsayısı (D_{Na^+}) da EIS verilerinin düşük frekans bölgesinden aşağıdaki denkleme göre hesaplanır (denklem 4.6):

$$D_{Na^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (4.6)$$

Burada R gaz sabiti (8,314 J/mol•K), T mutlak sıcaklık (298 K), A elektrot yüzey alanı (0,95 cm²), n transfer edilen elektron sayısı (n=1), F Faraday sabiti (96,500 C/mol), C anottaki sodyum iyonu konsantrasyonu (mol/cm³) ve σ Warburg faktörü olup aşağıdaki denklemden (4.7) düşük frekansta açısıl frekansın ters kareköküne ($\omega^{-0.5}$) karşı gerçek empedansın eğiminden (Z_{Re}) hesaplanmış ve **Şekil 4.12**'de verilmiştir.

$$Z_{Re} = R_s + R_{ct} + \sigma\omega^{-0.5} \quad (4.7)$$



Şekil 4.12: 2hSnSe C-Hız performanslarından sonra düşük frekansta a) CMC-SBR, b) Na-Alg ve c) PAA bağlayıcıları ile Z_{Re} ve $\omega^{-0.5}$ ilişkisi.

Şiddetli C-hızı performanslarından sonra, difüzyon katsayıları CMC-SBR, Na-Alg ve PAA için sırasıyla $3,56 \cdot 10^{-15}$, $8,5 \cdot 10^{-14}$ ve $1,49 \cdot 10^{-12}$ cm²/s olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.1: Literatürde Na-iyon pil anodu olarak SnSe/C kompozit malzeme çalışmaları.

Malzeme	Sentez Yöntemi	Bağlayıcı türü- Karışım oranı	Akım Yoğunluğu mA/g- Çevrim Sayısı- Kapasite Yoğunluğu mAh/g	Referans
SnSe/C	Bilyeli Değirmen	Na-Alg- 8:1:1	500- 200 – 324,9	[93]
SnSe/SeO ₂	Sprey Piroliz	Na-CMC-7:2:1	300-50-407	[114]
SnSe/Gr	Bilyeli Değirmen	CMC-SBR-8:1:1	50-120-590	[97]
SnSe	Solvotermal	Na-Alg- 7:1:2	200-50-272,4	[90]
SnSe	Kolloid Kimyası	PVdF-75:15:10	50-300-463.6	[116]
SnSe	Kolloid Kimyası	CMC-6:2:2	500-150-350	[88]
SnSe/C	Elektrospinning	Bağlayıcısız	200-200-290	[92]
SnSe/C	Solvotermal	CMC-8:1:1	200-100-348	[122]
SnSe	Bilyeli Değirmen	PAA- 8:1:1	275-50-250	Bu çalışma Bölüm 4
			27,5-100- 350	

5. SOLVOTERMAL SENTEZ YÖNTEMİ İLE SnSe ve SnSe-tGR MALZEMESİNİN ELDE EDİLMESİ

5.1. Giriş

Kalay (Sn), kalay oksit (SnO_2), kalay sülfür (SnS_x) ve kalay selenür (SnSe_x) malzemeleri sahip oldukları teorik kapasitelerden dolayı sodyum iyon piller için dikkat çekici malzemelerinden bazılarıdır. Bu malzemeler sodyumlama sırasında dönüşüm ve alaşım oluşturma mekanizması ile çalıştığından yüksek kapasitelere ulaşır. Örneğin saf Sn, bir alaşımlama adımıyla $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ oluşturmak üzere sodyumlandıktan sonra 847 mAh/g gibi yüksek bir kapasite sunar. Bunların içerisinde SnSe (780 mAh/g) [88], SnO_2 (873 mAh/g) [129] ve SnS (1022 mAh/g) [101] ile karşılaştırılabilir bir teorik kapasiteye ve sırayla doğrudan bant aralıklarına (0,9 eV, 1,08 eV ve 3,11 eV) bakıldığında SnSe'nin daha iyi bir elektronik iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir [130].

Bölüm 4'te yüksek enerjili değirmen yardımıyla herhangi bir organik çözücü eklenmeksizin mekanokimyasal yöntem ile SnSe malzemesi sentezlenmiştir. Aynı zamanda yine Bölüm 4'te literatürde bahsi geçen hidrotermal [89], solvotermal [90], Sn metalinin selenizasyonu [91], elektrospining [92] veya mekanokimyasal [93] gibi farklı SnSe sentezleme yöntemlerinden bahsedilmiştir. Bunların içerisinde SnSe sentezlemede en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri solvotermal yöntemdir [131], [132]. İnorganik malzeme sentezinde önemli bir yere sahip olan solvothermal yöntem, hidrotermal ile karşılaştırıldığında su yerine farklı çözücüler kullanılır ve sentezler her zaman göreceli olarak yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Solvotermal ve katı hal reaksiyonları arasındaki temel fark reaksiyon mekanizmalarıdır. Katı hal reaksiyonları reaktantların arayüzey difüzyonuna dayanırken, solvotermal yöntemde ise reaktant iyonlar/moleküller bir çözelti içerisinde reaksiyona girer. Bu durumda, iki farklı yöntemde aynı reaktantlar kullanılsa bile farklı nihai ürün yapıları ile sonuçlanabilir [133].

Wang ve arkadaşlarının 2000 yılında yaptıkları bir çalışmada kalay selenürü geleneksel hidrotermal yöntemle hem farklı sıcaklıklarda hem de farklı alkalın

ortamda sentezlemişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı ve alkalın ortamın bazikliği sentez yöntemi için kilit unsur olmaktadır [134].

Tablo 5.1: Farklı bazik ortamlarda hidrotermal yöntem ile sentezlenen SnSe.

	Alkalın Ortam	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Kristal Morfolojisi	Verim (%)
1	1,8 mmol/L NaOH	100-130	Çubuksu yapı	70-90
2	NH ₃ (m/m, 25-28%) (Amonyak)	100-130	Küresel yapı	80-95
3	N ₂ H ₄ (v/v > 50%) (Hidrazin)	70-170	Küresel yapı	>95
4	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ (Etilendiamin)	100-130	Çubuksu yapı	>95

Tablo 5.1'e baktığımızda farklı alkali ortamları ve farklı sıcaklık uygulamaları SnSe malzemesinin kristal yapısında farklı etkiler yaptığı açıkça söylenebilir. Bunun yanı sıra daha zayıf bazik çözücülerinin olduğu reaksiyon ortamında yaptıkları deneylerin olumsuz sonuçlandığını rapor etmişlerdir [134]. Sadece ortam pH'ı değil aynı zamanda kullanılan çözücünün çeşidi de tek kristal büyümesinde önemli rol oynamaktadır [132].

Metal selenürlerde kapasite düşüşlerinin önüne geçmek için kullanılan en yaygın yöntemlerden biri de karbon kompozitleri oluşturmaktır. Karbon kompozitleri için genellikle karbon nanotüpler, grafen oksitler ya da metal organik çerçeveler kullanılmaktadır. Grafitin eter esaslı elektrolit çözücülerinde 110 mAh/g civarında Na depolama kapasitesine ulaştığına dayanarak Palaniselvam ve ark. yaptığı bir çalışmada Sn ile grafit kompoziti oluşturularak Na-iyon pil anodu olarak kullanmışlardır [135].

Tez çalışmasının bu bölümünde, SnSe malzemesi solvotermal sentez mikrodalga ile desteklenerek sentez süresi 2 saat gibi çok daha kısa sürelerde tamamlanması amaçlanmıştır. Mikrodalga destekli solvotermal yöntem geleneksel solvotermal yöntemlere kıyasla mikrodalga enerji ve ısısı reaksiyon karışımına aktarılarak sürecin hızla tamamlanmasını ve enerjinin korunması sağlar [136]. Öncelikle, sentez koşullarında optimum sıcaklık ve Sn ve Se öncülerinin molar oranları belirlenmiştir. Ancak, mikrodalga destekli sentezlerde, ortamda kullanılan NaOH ile kullanılan cam reaktör etkileşime girmiş ve elde edilen SnSe ürünü Si safsızlığı ile elde edilebilmiştir. Bunun sonucunda, optimum sentez koşulları geleneksel solvotermal yöntem ile

sürdürülmüştür. SnSe malzemesinin sentezlenmesinden sonra, Karbon destekli SnSe malzemelerinin sentezi için aynı sentez koşullarına ek olarak termal aktivasyonu yapılan grafit (tGR) eklenerek sinerjik etki ile hem daha kararlı hem de daha yüksek kapasite yoğunlukları elde edilmesi amaçlanmıştır.

5.2. Deneysel Çalışma

Esas olarak bu bölüm için çalışmalar, mikrodalga destekli sentez için başlanmıştır. Öncelikle, 5 ml Etilen glikol içerisinde 0,25 mmol SeO_2 (A çözeltisi) ve 1 gr NaOH içeren 10 ml H_2O içerisinde 0,75 mmol SnCl_2 tuzu (B çözeltisi) farklı iki beherde tam çözülene kadar manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. A çözeltisinin üzerine 3,75 mmol %98'lik Hidrazin hidrat eklenmiştir. Hidrazin hidrat ilavesinden sonra 5 dakika kadar karıştırılan A çözeltisinin üzerine B çözeltisi yavaş yavaş eklenmiştir. Daha sonra elde edilen son çözelti 30 ml'lik cam reaktöre aktarılmış 180 °C'de 45 dakika mikrodalga reaktörde sentez gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda santrifüj yardımı ile çöktürülen numuneler 3 kez saf su ve 3 kez de etanol ile yıkanarak 80 °C'de kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan numunelerin XRD ile faz analizleri yapılmıştır.

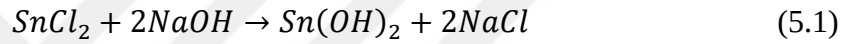
Ancak, mikrodalga destekli sentez yönteminde elde edilen fazın XRD piklerinde safsızlıklar gözlemlendiğinden, çalışmalara geleneksel solvotermal yöntem ile devam edilmiştir.

Solvotermal yöntemde 50 ml teflon reaktör kullanılmış ve sentez koşulları 180 °C'de ve 24h olarak belirlenmiştir. Burada, 10 ml Etilen glikol içerisinde 0,5 mmol SeO_2 (A çözeltisi) ve 1 gr NaOH içeren 10 ml H_2O içerisinde 1,5 mmol SnCl_2 tuzu (B çözeltisi) farklı iki beherde tam çözülene kadar manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. A çözeltisinin üzerine 7,5 mmol %98'lik Hidrazin hidrat eklenmiştir. Hidrazin hidrat ilavesinden sonra 5 dakika kadar karıştırılan A çözeltisinin üzerine B çözeltisi yavaş yavaş eklenmiştir. Isıl işlem yapılmış grafit (tGR) ile desteklenen sentezlerde SeO_2 -EG çözeltisine tGR ağırlıkça %15, %50 ve %85 olacak şekilde eklenmiştir. İşlem görmemiş grafit (GR) ise ağırlıkça %15 eklenerek galvanostatik test performansı incelenmiştir. Elde edilen kalay selenür fazı SnSe ve tGR ile desteklenmiş kalay selenür ise SnSe-tGR(X) (X: ağırlıkça tGR oranını ifade etmektedir) olarak ifade edilmiştir. Faz eldesi doğrulandıktan sonra kuru SnSe toz(ları) Bölüm 4'te elde edilen

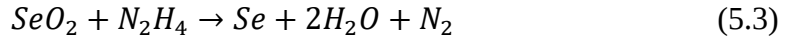
bilgiler ışığında PAA bağlayıcı ve karbon Super P ile 8:1:1 oranında çamur hazırlanmıştır. Elektrolit olarak eşit hacimde karıştırılan propilen karbonat (PC) ve etilen karbonat (EC) çözücüler içerisinde sodyum perklorat (NaClO_4) tuzunun çözülüp toplam ağırlığın %5'i olacak şekilde floroetilen karbonat (FEC) katkısı eklenerek hazırlanan elektrolit ile elde edilmiştir (1M- NaClO_4 -EC-PC-5FEC). Aynı zamanda 1 M NaPF_6 TEGDME elektroliti de tGR ve SnSe-tGR(X) malzemelerinin testlerinde kullanılmıştır. Akım yoğunluğu 100 mA/g ve voltaj penceresi 0,05 ile 2 V esas alınmıştır.

5.3. Sonuçlar ve Tartışma

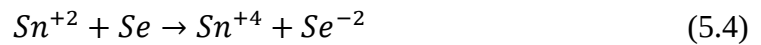
Yapılan deneysel çalışmada teorik olarak gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



Diğer taraftan başka bir beher içerisinde SeO_2 tozu da 5 ml etilen glikol (EG) içerisinde çözdürülerek 3,75 ml $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eklenerek Se elde edilmiştir:



Her bir reaksiyonun tamamlanması için 10 dakika karıştırıldıktan sonra, kalay kaynağı yavaşça selenyum üzerine eklenmiştir:

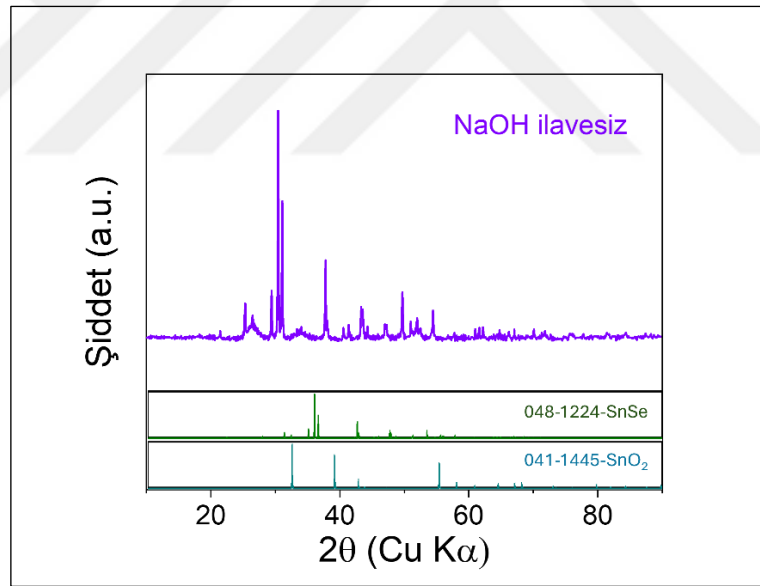


Öncelikle mikrodalga destekli sentez yönteminde 45 dakika ve 180 °C'de sentez başlamıştır ve daha sonra reaksiyon sıcaklığı kademeli olarak değiştirilmiştir ve **Tablo 5.2'**de sunulmuştur.

Tablo 5.2: Mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile SnSe sentezi.

	SnCl ₂ (mmol)	SeO ₂ (mmol)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Süresi (dak)
1	1,5	0,5	180	45
2	1,5	0,5	160	45
3	1,5	0,5	140	45

Geleneksel hidrotermal yöntem ile 12 saat boyunca Feng ve ark. 200 °C’de , Ge ve ark. ise 180 °C’de kalay selenür sentezi yapmışlardır [137], [138]. Gerçekleştirilen sentez yöntemlerinde ortamın pH’ını ayarlamak için sodyum hidroksit (NaOH) eklenmiştir. NaOH yokluğunda yapılan sentezlerde SnO ve SnSe₂ olarak ürün elde edildiği literatürde rapor edilmiştir [138], [139]. Öncelikle NaOH yokluğunda H₂O ve EG çözücülerini sentez çalışması yapılmıştır ve elde edilen ürün X-ışınları kırınımı **Şekil 5.1**’de verilmiştir ve NaOH kullanılmadığında SnO₂ ve SnSe olarak iki farklı faz tespit edilmiştir.

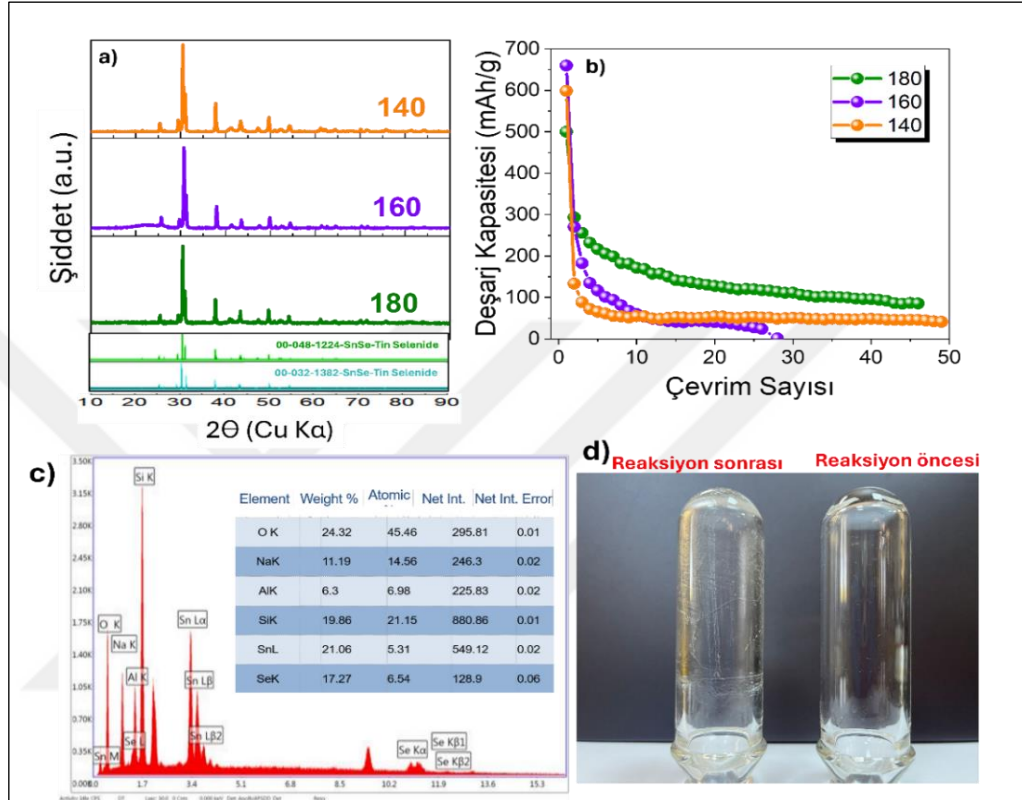


Şekil 5.1: NaOH ilavesi olmadan mikrodalga destekli SnSe sentezi.

Ayrıca Wang ve ark. raporuna göre SnCl₂, hidrazin hidrat dışındaki ortamlarda hem indirgeyici hem de çöktirici olarak hareket etmiştir. Ancak ortamda hidrazin gibi güçlü indirgeyicilerin bulunduğu ortamlarda ise çöktirici olarak görev almıştır [134]. Bu çalışmalar esas alınarak mikrodalga sentezi için ilk çalışmalar başlatılmıştır. SnSe

malzemesinde eşit mol oranında selenyum ve kalay bulunsa da kalay kaynağı selenyum kaynağının molar olarak 3 katı kadar eklenmiştir.

Farklı sıcaklıklarda sentezlenen SnSe’lerin faz oluşumları XRD ile analiz edilmiş ve Şekil 5.2a’da verilmiştir.



Şekil 5.2: a) Farklı sıcaklıklarda sentezlenen SnSe malzemelerinin XRD desenleri, b) galvanostatik test performansı, c) SnSe malzemesinin EDX analizi ve d) reaksiyon öncesi/sonrası reaktörde meydana gelen yapısal deformasyon.

Şekil 5.2a’da görüldüğü üzere XRD deseninden elde edilen sonuçlar kalay selenür SnSe (JCPDS no. 32-1382 ve no. 48-1224) ortorombik fazlarının sırasıyla (201), (011), (111), (311), (411) ve (511) düzlemlerine ait 25,4, 29,4, 30,4, 37,8, 43,3 ve 49,7°’de karakteristik pikleri ile örtüşmektedir [140]. Yapılan ilk galvanostatik şarj/deşarj test performansında elde edilen sonuçlara göre 180 °C’de sentezlenen SnSe malzemesinin 160 °C ve 140 °C’de sentezlenene nispeten daha iyi çevrim kabiliyetine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca elektrot malzemelerinin ilkdeşarj kapasitesinde aldıkları ilk tersinmez kapasitelerine da bakıldığında 160 °C ve 140 °C’de sentezlenen malzemelerde 180 °C’de sentezlenene göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Tüm

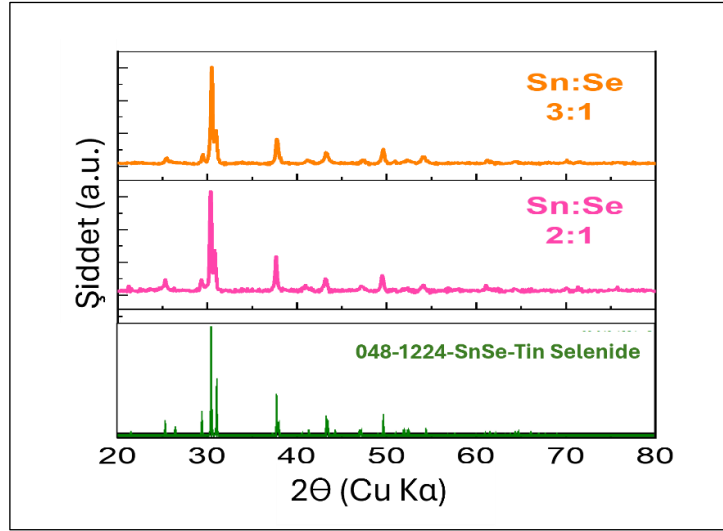
bunların sonucunda, malzeme sentezine 180 °C’de ile devam edilmeye karar verilmiştir. Ancak reaksiyondan sonra reaktör cidarlarında meydana gelen deformasyondan dolayı, sentezlenen SnSe malzemelerinin yapılan EDX analizleri sonucunda, içerisine Si safsızlığı karıştığı tespit edilmiştir (**Şekil 5.2c ve 2d**). Bu durum, sıcak ortamda NaOH’ın cam çözünmesine sebebiyet vermesiyle açıklanmıştır [**141**]. Tüm bunların sonucunda geleneksel solvotermal yöntemle geçilmiştir.

Solvotermal yöntemde teflon reaktörlerde SnSe sentezi yapmak için **Tablo 5.3**’teki parametreler kullanılmıştır. Daha önce de belirtildiği üzere Wang ve ark. çalışmasına istinaden SnCl₂’nin hem indirgeyici hem de çökeltici rolünden ötürü Se öncüsünden stokiyometrik olarak fazla oranda kullanılmıştır. Ancak yapılan araştırmalardan edinilen bilgilere ışığında farklı çözücülerde de olsa Sn ve Se kaynaklarının 1:1 mol oranı kullanılarak SnSe solvotermal sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir [**132**], [**139**] . Bu doğrultuda, SnCl₂:SeO₂ mol oranları değiştirilerek 180 °C-24h koşullarında sentez yapılmıştır.

Tablo 5.3: Solvotermal yöntemde kullanılan ilk parametreler.

	SnCl ₂ /SeO ₂ mol oranı	NaOH	Sıcaklık (°C)	Rxn Süresi (saat)
1	3	1 gr	180	24
2	2	1 gr	180	24
3	1	1 gr	180	24

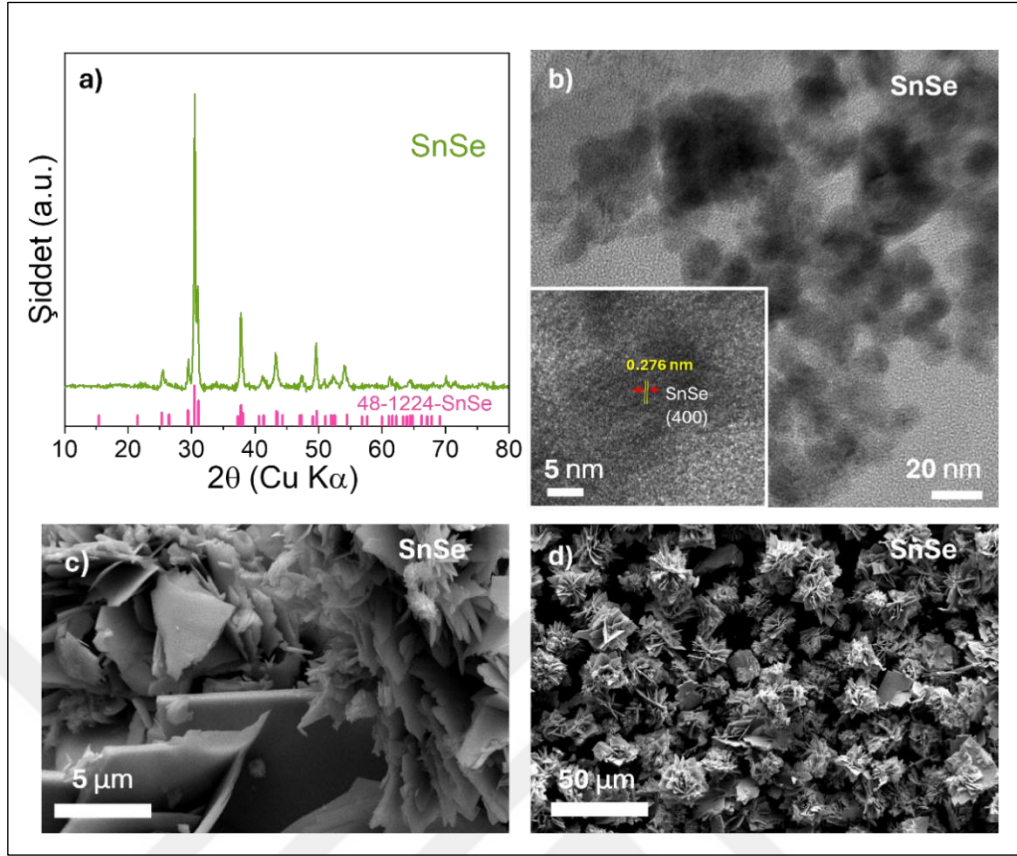
Bunun sonucunda 1:1 mol oranında çökelti oluşmamakla birlikte, 2:1 oranında oluşan çökelti çok az olması nedeniyle yalnızca XRD analizi yapılacak miktarda numune elde edilmiştir (**Şekil 5.3**’te).



Şekil 5.3: Solvotermal yöntemde farklı Sn:Se mol oranlarında elde edilen SnSe malzemesinin XRD deseni.

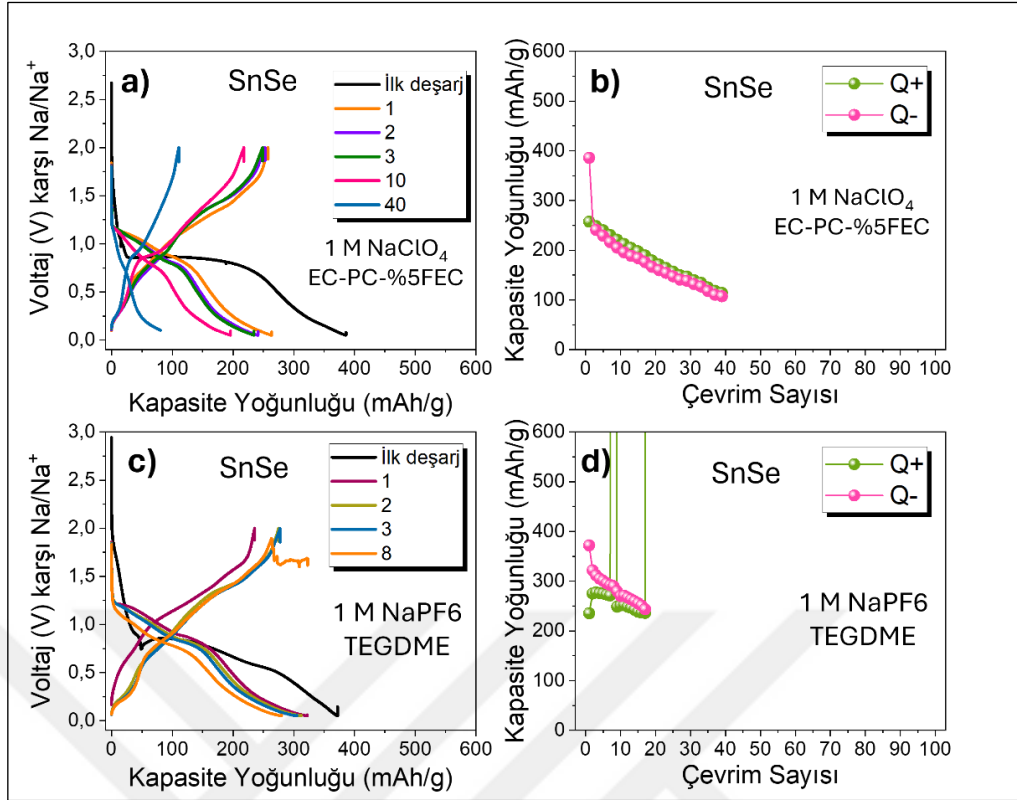
Kalay ve selenyum oranı olarak 3:1 kullanıldığında ise hedeflenen ürün miktarının yarısı kadar elde edilmiştir. Sonuç olarak etilen glikol ve su çözücüler ve hidrazin hidratın indirgeyici olarak kullanıldığı sentez koşullarında 3:1 oranı esas alınmıştır. Sn ve Se öncülerinin eşit oranlarda kullanılan başarılı sentezlerin, kullanılan çözücü farklılığı ile sağlandığı sonucuna varılmıştır.

Şekil 5.4a'da görüldüğü üzere SnSe malzemesinin XRD deseninden elde edilen 25,4, 29,4, 30,4, 37,8, 43,3 ve 49,7°deki pikler (JCPDS no. 48-1224) ortorombik fazının sırasıyla (201), (011), (111), (311), (411) ve (511) düzlemlerine ile örtüşmektedir [142]. **Şekil 5.4b**'de SnSe malzemesinin HR-TEM ile mikro yapıları incelenmiştir ve SnSe ortorombik (400) kristal düzlemi görülmüştür. **Şekil 5.4c**'de görülen SnSe malzemesinin pul benzeri yapısının daha yüksek büyütmede (**Şekil 5.4d**) 20 µm'yi bulabilen çiçeksi bir yapıya sahip olduğu görüşmüştür.



Şekil 5.4: SnSe malzemesinin a) XRD deseni, b) HR-TEM analizi, c-d) farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri.

Solvotermal yöntem ile elde edilen SnSe malzemesinin ilk galvanostatik çevrim performans sonuçları **Şekil 5.5**'te verilmiştir. Bölüm 4'te bilyeli değirmende sentezlenen SnSe malzemesinin en iyi çalıştığı elektrolit kompozisyonu 1 NaClO₄ EC-PC-%5FEC olarak belirlendiği için aynı elektrolit ile testler yapılmıştır. Bu şartlarda ilk deşarj kapasitesi 389 mAh/g olan SnSe malzemesi ve ikinci deşarj kapasitesi 243 mAh/g'a düşmüştür. Bu düşüş çevrim sayısı arttıkça devam etmiştir. 20 μm'ye kadar ulaşan elektrot malzemesinin iç içe geçmiş girintili yapısı yüksek yüzey alanı sağlamış olsa da, bu yapı hem Bölüm 4'te kullanılan mükemmel yapışma özelliğine sahip PAA bağlayıcısının hem de SEI tabakasının yüzeyi homojen olarak kaplamasını engellemiş olabilir. Homojen dağılım sağlayamayan bağlayıcı ve SEI tabakasının hacim genişlemesi ve daralmasının da etkisiyle etkinliğini kaybetmiş ve hızlı kapasite kaybı ile sonuçlandığı olarak yorumlanmıştır. Bu nedenle, SnSe malzemesine karbon katkılanması yapılarak kapasite kayıplarının azaltılması amaçlanmıştır.



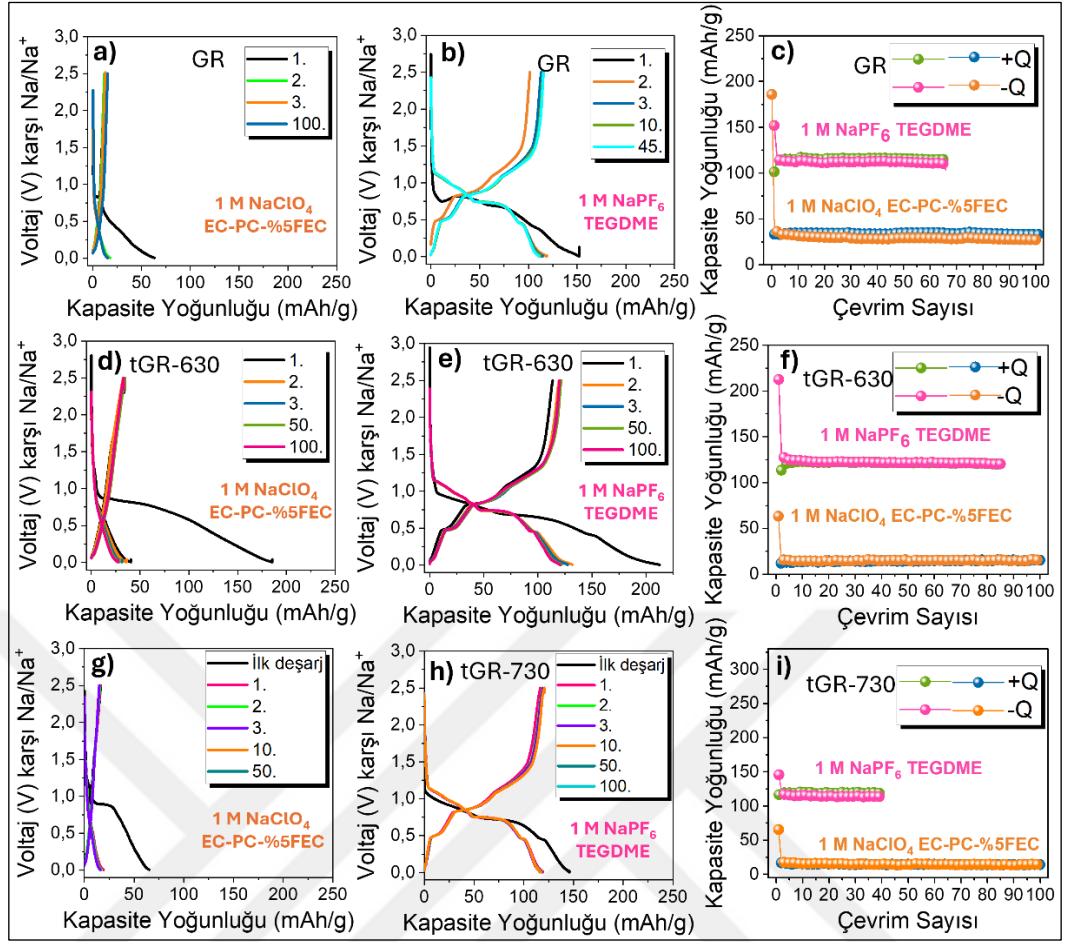
Şekil 5.5: 180 °C’de sentezlenen SnSe malzemesinin 100 mA/g akım yoğunluğundaki şarj/deşarj test performansı a-b) 1 NaClO₄ EC-PC-%5FEC elektroliti ve c-d) 1M NaPF₆ TEGDME elektroliti ortamında.

2015 yılında Kim ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada doğal grafitin sodyum iyon anodu olarak kullanıldığında, karbonat esaslı elektrolit ile ihmal edilebilir düzeyde elektrokimyasal kapasite alırken, eter esaslı elektrolit ile çalıştırıldığında ise tersinir indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları açıkça görülmüştür [39]. Karbonat esaslı elektrolit ortamında Na iyonu grafit içerisine interkale olur ve Na-grafit (ikili (binary) grafit interkalasyon bileşiği, b-GIC) yapısını oluşturur, ancak bu yapı termodinamik olarak kararlı değildir. Diğer taraftan, eter esaslı elektrolitler ile kullanıldığında, Na iyonu grafit içerisine elektrolit ile interkale olur bu yapıya da üçlü grafit interkalasyon bileşiğini (t-GIC) denir. Elektrolite ile birlikte interkale olan Na iyonu grafit ile daha kararlı bir kompleks oluşturur ve böylece eter esaslı elektrolit ortamında t-GIC oluşturularak tersinir kapasite elde edilebilmektedir [143].

Bu doğrultuda, kapasite kayıplarının önüne geçmek için SnSe malzemesine grafit katkılanması yapılmıştır ve ilk SnSe/Grafit oranı 85/15 olarak uygulanmıştır. Özellikle solvotermal aşamadan önce grafit farklı yüksek sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Bu şekilde grafitin yüksek sıcaklık hava oksidasyonu yapılmıştır. Hava

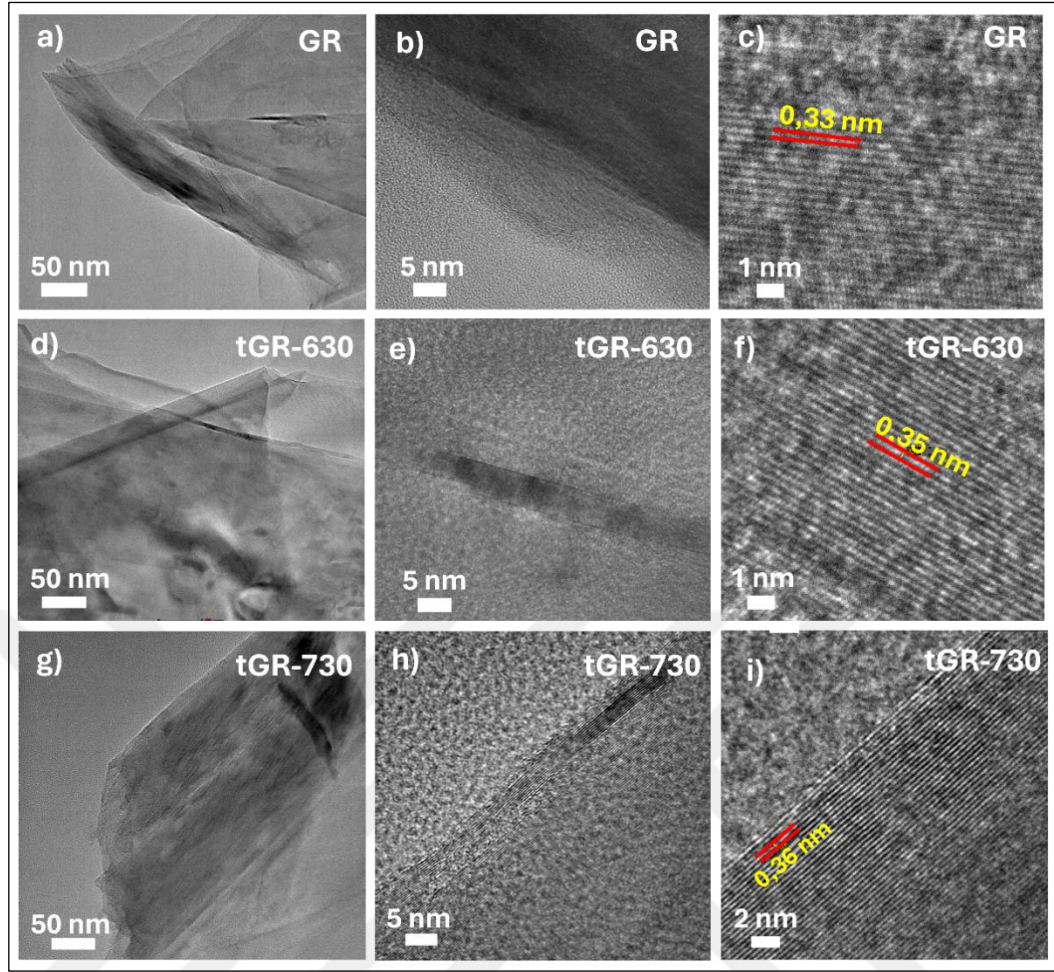
oksidasyonu esnasında hem grafit tabakaları arası mesafenin arttırılması hem de grafit yüzeyine organik ve inorganik türlerin adsorpsiyonu amaçlanmıştır. Yüzeye adsorplanan moleküller sayesinde solvotermal aşamada grafitin yüzeyinde SnSe ile etkileşek bölgeler oluşturulmuştur [144].

GR (doğal grafit) ve ısıtım işlem ile yüzey aktivasyonu yapılan grafitlerin (tGR-X, X: farklı sıcaklıklar) malzemesinin elektrokimyasal test sonuçları Şekil 5.6'da sunulmuştur. PAA bağlayıcısı ile, Na-iyon yarı hücrelerindeki 100 mA/g akım yoğunluğundaki şarj/deşarj test performansları hem karbonat esaslı hem de eter esaslı elektrolit ortamında test edilmiştir. Burada, görüldüğü üzere, her bir grafit de karbonat esaslı 1M NaClO₄ EC-PC-%5FEC elektrolit ortamında 15-30 mAh/g kadar kapasiteye sahipken, eter esaslı 1M NaPF₆ TEGDME ortamında ise grafit malzemelerinin tersinir kapasiteleri yaklaşık olarak 110-125 mAh/g civarındadır. Literatürde yapılan çalışmalarda, sadece lineer zincirli eter elektrolit çözücüler (DME, DEGDME ve TEGDME) varlığında Na-iyonunun grafit içerisinde interkalasyonu gerçekleşmektedir. Bunun nedeni, Yoon ve ark. tarafından lineer zincirli eter elektrolitlerin yapılarında bulundurdıkları oksijen atomu ile Na-iyonunu aynı anda stabilize edip Na-iyonunu daha güçlü çözmelerinden kaynaklı olduğu olarak rapor edilmiştir. Bununla birlikte, Na-lineer zincirli eter esaslı elektrolit kompleksinin en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) seviyesinin, grafitin Fermi seviyesinden yüksek olması sayesinde yapının interkalasyon sırasında kararlı kalması olarak açıklamıştır. Bu durum Na-PC kompleksi için grafit fermi seviyesinin altındadır [145].



Şekil 5.6: 100 mA/g akım yoğunluğunda, 1M NaClO₄ EC-PC-%5FEC ve 1M NaPF₆ TEGDME elektrolitleri ile a-b-c) GR, d-e-f) tGR-630, g-h-i) tGR-730 malzemelerinin galvanostatik şarj/deşarj performansı.

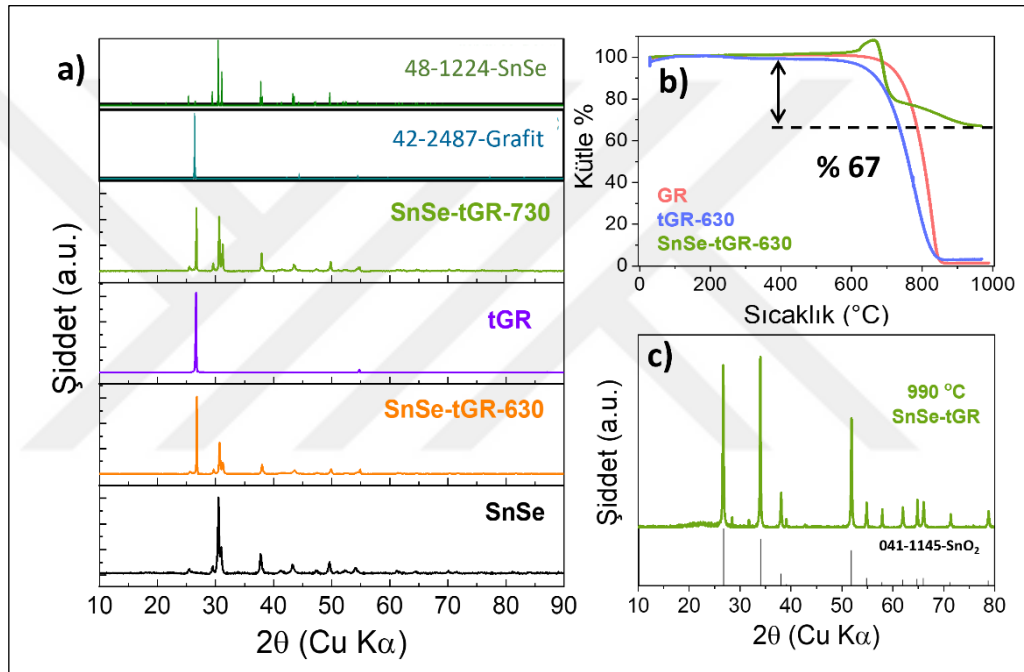
Palaniselvam ve ark. yapmış olduğu çalışmada ısıtılma tabi tutulan grafitin yüzeye yakın tabakalar arasının 0,39 nm'ye kadar genişlediği rapor edilmiştir [135]. Bu bilgiler ışığında benzer şekilde ısıtılma tabi tutulmuş grafitin (tGR-x) ve işlem yapılmayan grafitin TEM ve HR-TEM analizleri yapılmış ve Şekil 5.7'de sunulmuştur. Ancak hava ortamında 630 °C ve 730 °C'de yapılan ısıtılma işlem sonrasında grafit tabakalarının 0,33nm'den sırasıyla 0,35 nm ve 0,36 nm'ye kadar genişlediği görülmüş ve HR-TEM sonucu Şekil 5.7c, 7f ve 7i'de sunulmuştur.



Şekil 5.7: Farklı büyütmelelerdeki TEM a-b) GR, d-e) tGR-630, g-h) tGR-730 ve HR-TEM c) GR, f) tGR-630, i) tGR-730 analizleri.

Daha önce de bahsedildiği gibi metal selenür malzemelerinin kapasite kaybının önüne geçmek amacıyla karbon katkılanması yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Burada karbon kaynağı olarak, hava ortamında ısıtma işlemiyle yüzeyi aktifleştirilmiş grafit (tGR-x) kullanılmıştır ve solvotermal işlem sırasında SnSe ile etkileşiminin artırılması amaçlanmıştır [14]. Solvotermal sentez sonrasında elde edilen SnSe-tGR-x- (buradaki numunelerin tamamı %15 olarak grafit katkılanması içermektedir) kompozit malzemesi elde edilmiştir ve X-ışını kırınım deseni **Şekil 5.8a**'da sunulmuştur. SnSe-tGR(15) malzemelerinin de (JCPDS no. 48-1224) ortorombik fazlarının karakteristik pikleri ile örtüştüğü ve içerisindeki grafit piki de $26,5^\circ$ 'de açıkça görülmüştür. Aynı zamanda teorik olarak %15 tGR-630 grafiti katkılanan SnSe malzemesi ile GR ve tGR-630 malzemelerinin TGA analizleri yapılmış ve **Şekil 5.8b**'de verilmiştir. SnSe-tGR(15) malzemesinin TGA analizinden 990°C 'de % 67'lik SnO_2 (SnO_2 XRD deseni **Şekil**

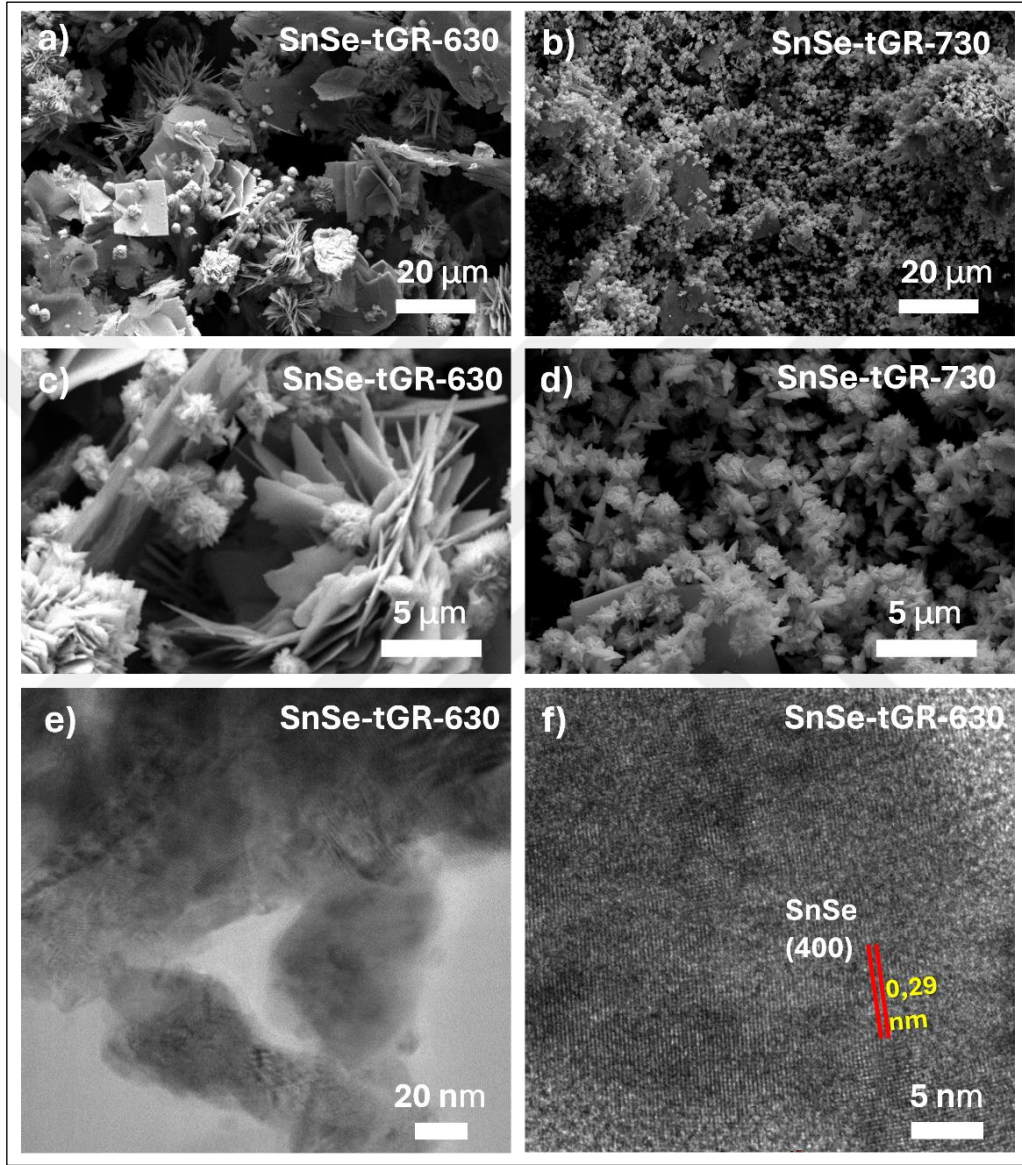
5.8c) kalıntısından hesaplanan grafit oranı %17 olmuştur. Oksijen ortamında 10 °C/dak ısıtma hızında sıcaklık uygulanan SnSe-tGR(15) malzemesinin, yaklaşık 600 °C'ye kadar kütle değişimi olmazken, 600 °C itibariyle çok kısa sürede meydana gelen kütle artışı, SnSe içeriğinin oksitlenerek SeO₂'ye ve SnO₂'ye kademeli dönüşümünün gerçekleşmesi ile açıklanırken [145], 600 °C'de başlayan düşüşte SeO₂'nin tamamen buharlaşması ve grafitin kütle kaybının başlamasının ve yaklaşık 950 °C'ye kadar devam etmesi olarak açıklanmıştır [146]. Grafitin sıcaklık ile kütle değişimine bakıldığında ise 600 °C'den sonra bozulmaya başladığı açıkça görülmektedir.



Şekil 5.8: a) tGR, SnSe, SnSe-tGR-630 ve SnSe-tGR-730 malzemelerinin XRD deseni, b) GR, tGR-630ve SnSe-tGR-630 malzemelerinin TGA analizi, c) SnSe-tGR malzemesinin 990 °C'ye kadar yakıldıktan sonra elde edilen fazın XRD deseni.

Şekil 5.9a ve 9b'de sırasıyla SnSe-tGR-630 ve SnSe-tGR-730 malzemelerinin SEM analizleri yapılmış ve yüzey morfolojileri incelenmiştir. Yapıya grafitin eklenmesinden sonra, her bir malzeme için yığın grafit görüntüsünün üzerinde SnSe malzemelerinin çiçeksi yapısının düzensiz dağıldığı görülmüştür. Grafit ısıtma işlem sıcaklığı 730 °C'ye çıkarıldığında, solvotermal aşamada grafitin üzerinde çekirdeklenen SnSe malzemesinin çiçeksi yapısının ufaldığı açıkça görülmektedir (Şekil 5.9b ve 9d). Bu da grafitin 730 °C'de ısıtma sırasında yüzeye adsorbe olan

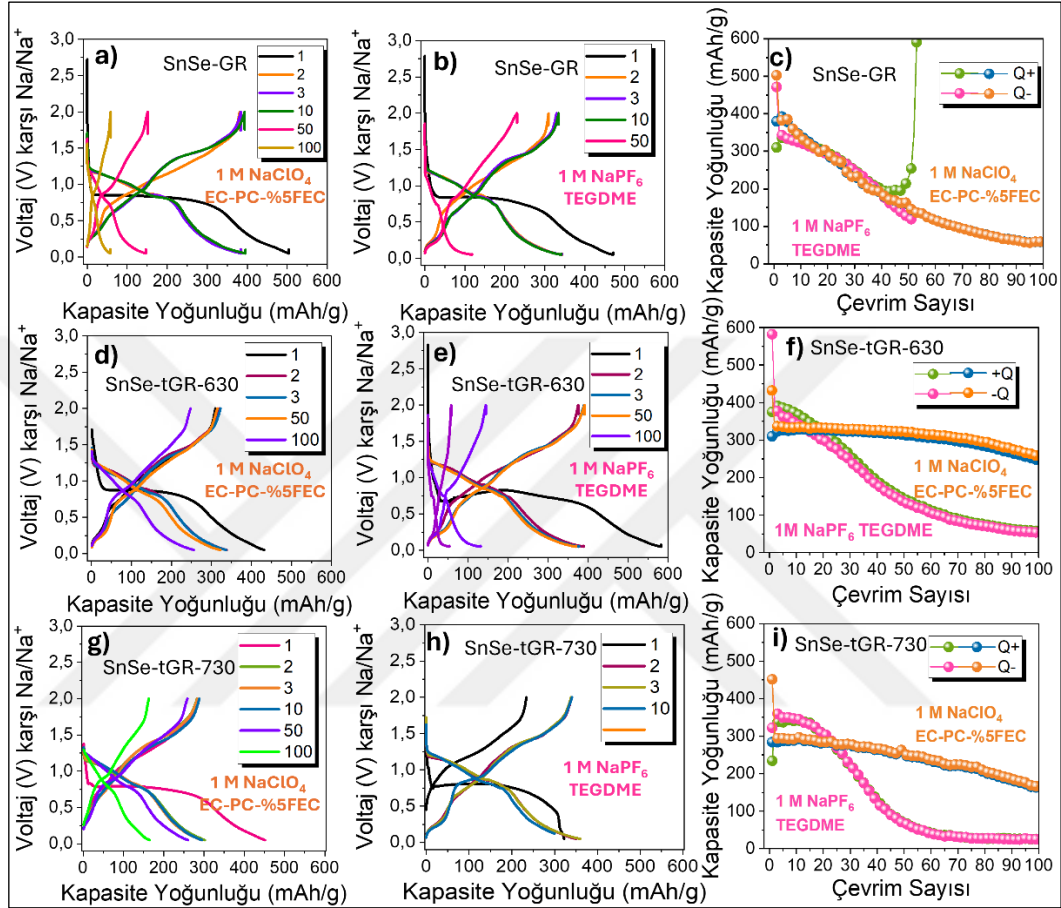
fonksiyonel grupların artması ile SnSe'nin etkileşiminin artarak daha küçük büyümeler gerçekleşmiş olarak yorumlanmıştır. HR-TEM analizinde ise SnSe ortorombik (400) kristal düzlemi ve düzlemleri arası mesafe 0,29 nm olarak SnSe-tGR-630 malzemesinde de görülmektedir (Şekil 5.9f).



Şekil 5.9: Farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri a-d) SnSe-tGR-630 ve b-e) SnSe-tGR-730 malzemeleri. SnSe-tGR-630 malzemesinin e) TEM ve f) HR-TEM analizi.

SnSe malzemesi, grafit ilavesi (GR/tGR: ağırlıkça %15) yapılmış ve galvanostatik şarj/deşarj profilleri Şekil 5.10'da verilmiştir. SnSe-GR malzemesinin her iki elektrolit ortamındaki galvanostatik şarj/deşarj eğrisinden görüldüğü üzere hızlı kapasite kaybının önlenemediği görülmüştür. SnSe-tGR(15)-630 malzemesine yarım hücre pil

testlerinde ise (Şekil 5.10d, 10e, 10f), tGR-630 ile SnSe malzemesinin sinerjik etki yaparak hem daha yüksek kapasiteye ulaşması hem de çevrim kararlılığı amaçlanarak hem 1M NaPF₆ TEGDME elektrolitinde test edilmiş hem de 1M NaClO₄ EC-PC-%5FEC ile test edilmiştir ve Şekil 5.10d-f’de verilmiştir.

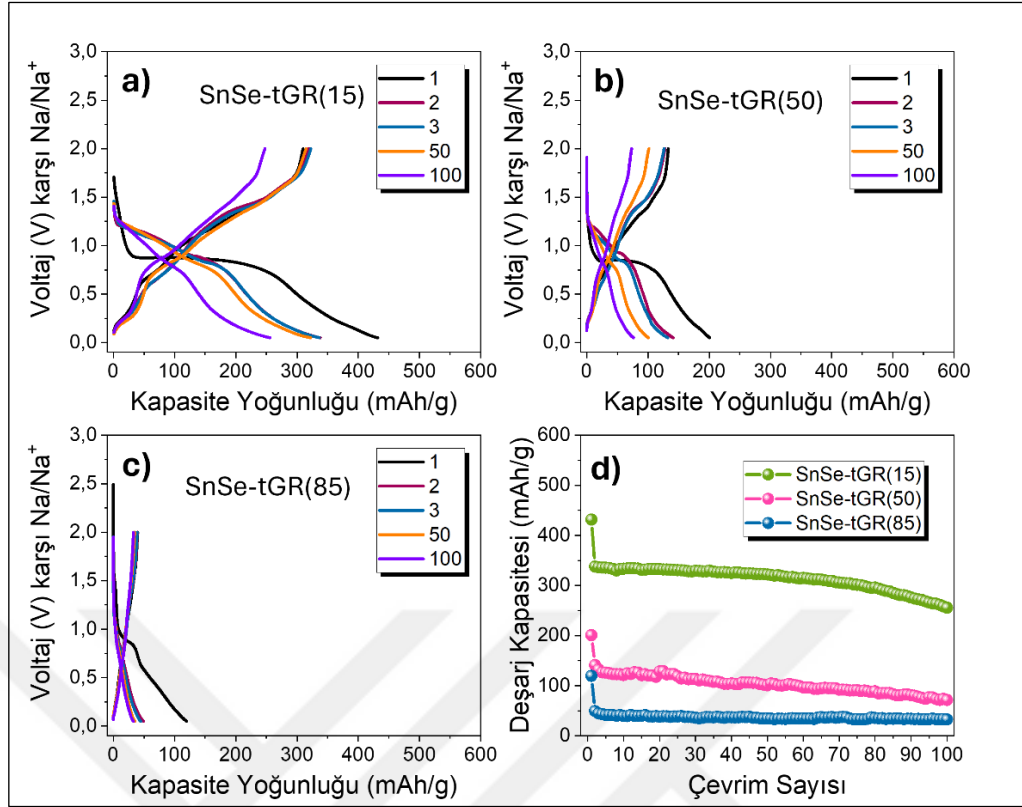


Şekil 5.10: 100 mA/g akım yoğunluğunda, %15 grafit oranına sahip 1M NaClO₄ EC-PC-%5FEC ve 1M NaPF₆ TEGDME elektrolitleri ile a-b-c) SnSe-GR, d-e-f) SnSe-tGR-630 ve g-h-i) SnSe-tGR-730 malzemelerinin galvanostatik şarj/deşarj performansı (Grafrit katkı oranı %15).

Şekil 5.10e’de verilen, 1M NaPF₆ TEGDME elektroliti ile yapılan galvanostatik test sonucunda 600 mAh/g kapasite yoğunluğu ve ikinci çevrimde 400 mAh/g kapasite yoğunluğu elde edilmiştir. Beklenen sinerjik etki elde edilemediğinden, SnSe-tGR(15) malzemesi 1M NaClO₄ EC-PC-%5FEC elektrolit ortamında da denenmiş ve ilkdeşarj kapasitesi 431 mAh/g ve ilk kulombik verim (ICE) %72’dir. İkinci çevrimde ise tersinir kapasite 338 mAh/g’dır ve 100. çevrime geldiğinde 255 mAh/g tersinir kapasite ile ilk tersinir kapasitesinin %75’ini koruyabildiği görülmüştür. Sonuç olarak, Na-iyon pil yarım hücre testlerinde SnSe-tGR(15)-630 malzemesi ve 1M NaClO₄ EC-

PC-%5FEC elektroliti ile en iyi elektrokimyasal performansa ulaşılmıştır ve bu durum, tGR'nin Na iyonu interkalasyonu için yeterince aktif olmaması ve SnSe'de hacim genişlemesine karşı bir bariyer görevi görmesi ile açıklanmıştır [147]. Ayrıca, 1M NaClO₄ EC-PC-%5FEC elektrolit içerisindeki FEC katkısı SEI filmini stabilize edebilir ve böylece elektrolitin daha fazla ayrışmasını önlemiş olduğu düşünülmüştür [116]. Bununla birlikte, 630 °C'de ısıtılma işlemi yapılan grafitlere ek olarak 730 °C'de de ısıtılma işlemi uygulanmış ve SnSe katkılanması yapılarak galvanostatik şarj/deşarj eğrileri **Şekil 10g-i**'de verilmiştir. SnSe-tGR-730 malzemelerinde de benzer şekilde 1M NaClO₄ EC-PC-%5FEC elektrolit ortamındaki kapasite tutulumu mevcutken, 1M NaPF₆ TEGDME elektrolit ortamında kapasite kaybı gerçekleşmiştir. Sonuç olarak 630 °C'de ısıtılma işlemi tabii tutulan grafit ile katkılanan SnSe malzemesinden 1M NaClO₄ EC-PC-%5FEC elektrolit ortamında en iyi şarj/deşarj kapasitesi elde edilmiştir.

Solvotermal yöntem ile sentezlenen SnSe-tGR(15) malzemesine ek olarak, ağırlıkça farklı oranlarda grafit ilavesinin etkisi araştırılmıştır ve %50 ve %85 oranlarında tGR ilavesi de yapılmıştır. Bu malzemeler 100 mA/g akım yoğunluğunda ve 1M NaClO₄ EC-PC-%5FEC elektroliti ile galvanostatik yarı hücre testleri **Şekil 5.11**'de verilmiştir. Elektrot malzemelerindeki grafit oranı %15'ten %50 ve %85'e arttıkça kapasite yoğunlukları azalmıştır. Dahası, en yüksek tGR oranına sahip elektrot malzemesinin kapasite değeri **Şekil 5.6c** ve **5.6f**'de verilen GR ve tGR malzemelerinkine yakındır. %15 tGR içeriği ile SnSe-tGR(15) en yüksek tersinir kapasite değeri elde edilmiştir. Elektrot içeriğindeki grafit katkı oranı artırıldığında, tüm anottaki aktif malzeme (SnSe)'nin ağırlık yüzdesini azalmış ve bu da toplam elektrot kütlesine bağlı olarak düşük bir kapasite yoğunluğuna yol açmıştır [148].



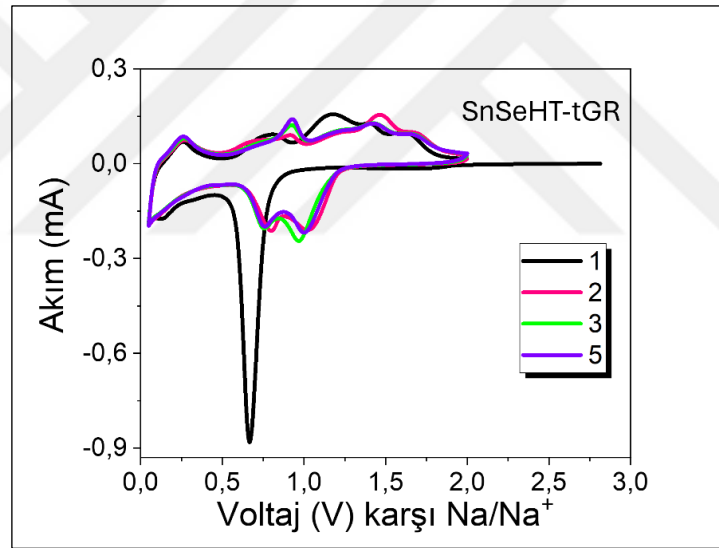
Şekil 5.11: 1M NaClO₄ EC-PC-%5FEC elektrolit ortamında 100 mA/g akım yoğunluğunda, a) SnSe-tGR(15) şarj/deşarj profili, b) SnSe-tGR(50) şarj/deşarj profili, c) SnSe-tGR(85) şarj/deşarj profili, d)deşarj kapasitelerinin kıyası.

Son olarak bu bölümde elde edilen malzemelerin iki farklı elektrolit içerisindeki 100 mA/g akım yoğunluğunda 50. çevrimdekideşarj kapasitesi sonuçlarının karşılaştırması yapılmıştır. Öncelikle ısıl işlem uygulanan grafit (tGR) herhangi bir işleme tabi tutulmayan grafit (GR) göredeşarj kapasitelerindeki fark çok az da olsa her iki elektrolit ortamında da tGR daha yüksektir. Ayrıca grafit ilavesi yapılmayan SnSe malzemeleri için 1M NaClO₄ ECPC-%5FEC elektrolit ortamındakideşarj kapasiteleri 1 M NaPF₆ TEGDME ortamındakilere göre her zaman daha iyi sonuç vermiştir. Sonuç olarak, SnSe-tGR malzemesi ve 1M NaClO₄ ECPC-%5FEC elektroliti ile en iyi sonuç elde edilmiştir. Eter esaslı elektrolitlerde grafit malzemesinin Na-iyonu ile uyumlu bir şekilde çalıştığı görülmüştür. Ancak, SnSe ile grafit malzemelerinin birlikte kullanıldığı durumlarda SnSe'nin hacim genleşmesi ile eter esaslı elektrolitin oluşturduğu SEI ile kararlılığını koruyamadığı, içeriğindeki FEC ilavesi ile karbonat esaslı elektrolitin kararlılığını koruyabildiği sonucuna varılmıştır.

Tablo 5.4: Elde edilen malzemelerin farklı elektrolitlerdeki 100 mA/g akım yoğunluğundaki deşarj kapasitelerinin kıyaslanması.

Malzeme	50. Çevrimde Deşarj Kapasitesi (mAh/g) (1 M NaPF ₆ TEGDME)	50. Çevrimde Deşarj Kapasitesi (1M NaClO ₄ EC-PC %5FEC)
GR	112	14
tGR	122	29
SnSe	97	102 (40.çevrim)
SnSe-GR(15)	106	153
SnSe-tGR(15)	135	255

Detaylı elektrokimyasal analizler SnSe-tGR elektrot malzemesi ile yapılmıştır. SnSe-tGR'nin 0,1 mV/s tarama hızındaki ve 0,05 ile 2 V arasındaki döngüsel voltammetri ile indirgenme ve yükseltgenme eğrileri incelenmiştir.

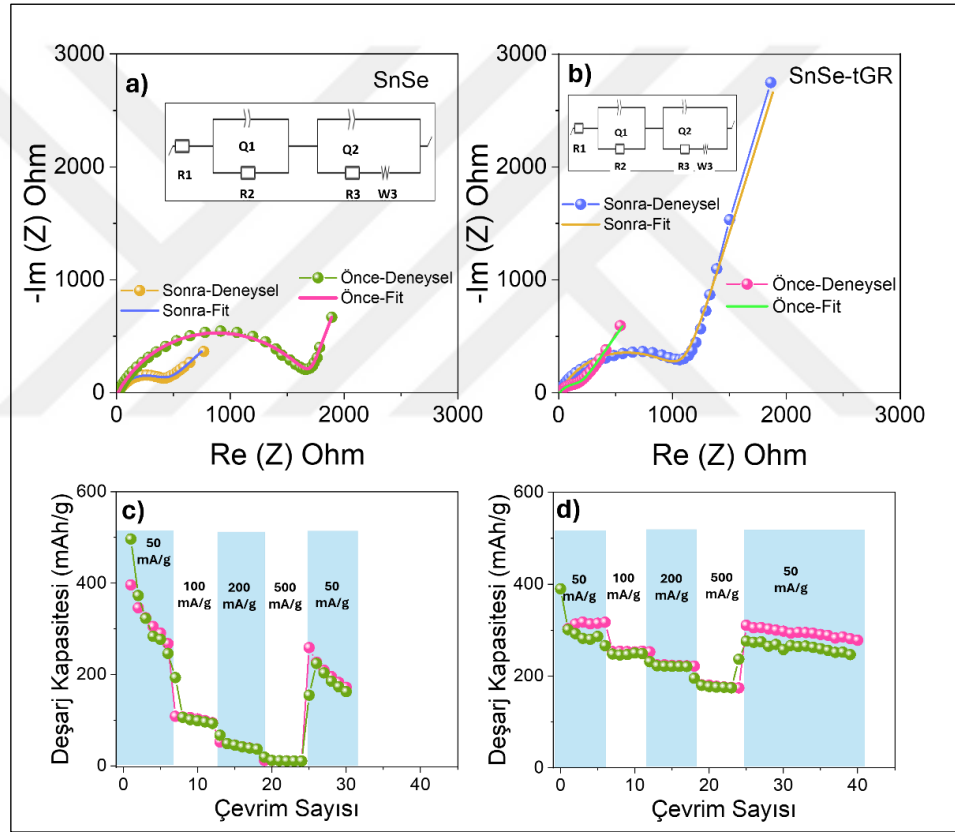


Şekil 5.12: SnSe-tGR(15) numunesinin 0,1 mV/s tarama hızında yapılan döngüsel voltammetri testi.

Şekil 5.12'da görüldüğü üzere ilk indirgenme bölgesinde bulunan 0,67 V'taki belirgin pik sonraki indirgenme taramalarında kaybolmuştur. Bu elektrolitin bozunumu ile elektrot yüzeyinde oluşan katı elektrolit arayüzeyi (SEI) oluşması ile açıklanmıştır. Bu oluşum aynı zamanda, ilk galvanostatik deşarjdaki tersinmez kapasiteyi de oluşturmuştur [121]. İlk döngüde 0,67 V'taki indirgenme piki, sonraki döngülerde daha yüksek potansiyele kaymaktadır; bu da kısmen ilk döngüden sonra elektrotun elektronik iletkenliğinin iyileşmesine atfedilmiştir [111]. Sonraki katodik piklerde ise,

1,0 V ve 0,7 V'ta SnSe'nin Na₂Se ve Sn'ye dönüşümünü gösterirken 0,3 V'un altındaki kısım da Sn'nin Na ile Na_xSn ($x < 3,75$) alaşım oluşturmalarını ifade etmiştir [113]. Anodik bölgede ise, 0,26V'ta Na_xSn alaşımının geri dönüşümü, 0,9 V ve 1,4 V'ta ise Sn'nin Na₂Se ile reaksiyona girerek kademeli olarak SnSe oluşturmalarını göstermiştir [149].

Solvotermal yöntem ile elde edilen SnSe ve SnSe-tGR(15) kompozitinin gelişmiş elektrokimyasal özelliklerini daha iyi anlamak için, C-hız testi öncesi ve sonrasındaki hücrelere, 5 mV genliğinde 1 MHz ile 1 Hz frekans aralığında elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi gerçekleştirilmiş ve **Şekil 5.13**'de sunulmuştur.



Şekil 5.13: Taze hücre ve C-hız testi sonrası empedans spektroskopisi a) SnSe, b) SnSe-tGR(15), C-hız testi, c) SnSe, d) SnSe-tGR(15).

Yapılan EIS analizleri, **Şekil 5.13a ve 13b**'de verilen eşdeğer direnç esas alınarak Biologic ZFit uygulanarak fit edilmiştir. **Şekil 5.13**'de verilen Nyquist eğrisinin, yüksek frekanstaki basık yarım dairenin çapı ile yük transfer direnci (R_{ct}), düşük frekanstaki düz ve eğimli bir çizgi olan kuyruk kısmı ise difüzyon direnci ile ilgili olan Warburg(σ) bileşenini ifade etmektedir [122]. Her bir malzemenin, taze hücre yük

transfer direnci (R_{ct}) ve toplam direnci sırasıyla SnSe için 1731 ohm ve 1746 ohm ve SnSe-tGR(15) için 1083 ohm ve 1093 ohm'dur. Aynı şekilde, farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen C-hız testleri sonrasında yük transfer direnci (R_{ct}) ve toplam direnci sırasıyla, SnSe için 378 ohm ve 393 ohm ve SnSe-tGR(15) için 208 ohm ve 218 ohm'dur. Her iki hücrenin de C-hız testi öncesi ve sonrasında yük transfer direnci hücrenin toplam direncini domine etmektedir ve bu direnç C-hız testi sonrasında ıslanabilirliğinin artması ile daha iyi elektrot elektrolit teması ile azalmıştır [150].

SnSe-tGR(15) malzemesinin 0,05; 0,1, 0,2, 0,4, 0,6 ve 0,8 1,0 mV/s tarama hızlarında döngüsel voltammetri testleri yapılmıştır ve 5.14'te sunulmuştur. Bu sayede Na^+ depolama kinetiğinin davranışı incelenmiştir. Tarama hızı ve pik akımı arasındaki ilişki hem indirgenme hem de yükseltgenme bölgesindeki belirgin piklerden biri esas alınarak denklem (5.6) ve (5.7) kullanılmıştır:

$$i = av^b \quad (5.6)$$

$$\log(i) = \log(a) + b \log(v) \quad (5.7)$$

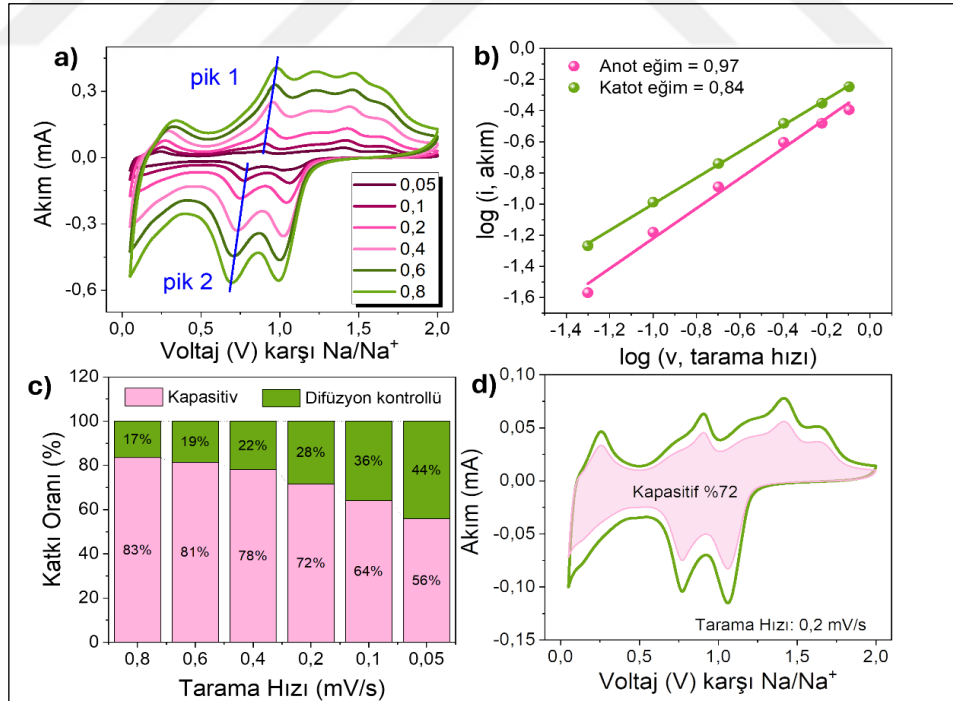
Burada, v tarama hızını, i akım yoğunluğunu temsil eder ve "b" sabittir (denklem 5.7'nin eğiminden elde edilir). Genel olarak, 0,5'lik b değeri toplam difüzyon kontrollü Na^+ depolama davranışını açıklarken, 1,0'lık b değeri kapasitif davranışın Na^+ depolama sürecine hâkim olduğunu ortaya koymaktadır. Dahası, farklı tarama hızlarında kapasitif davranışın ve difüzyon kontrollü katkı oranı denklem 5.8 ile hesaplanmıştır:

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{\frac{1}{2}} \quad (5.8)$$

Burada $i(V)$ farklı potansiyellerdeki akım yoğunluğunu, k_1 ve k_2 sabit parametrelerdir, $k_1 v$ yalancı kapasitif reaksiyonun katkıda bulunduğu Na^+ depolama kapasitesini ve $k_2 v^{1/2}$ difüzyon sürecindeki Na^+ depolama kapasitesini temsil etmektedir [151]. Denklem 5.8'nin her iki tarafı $v^{1/2}$ 'ye bölünerek yeniden düzenlenmiş ve denklem 5.9 elde edilmiştir:

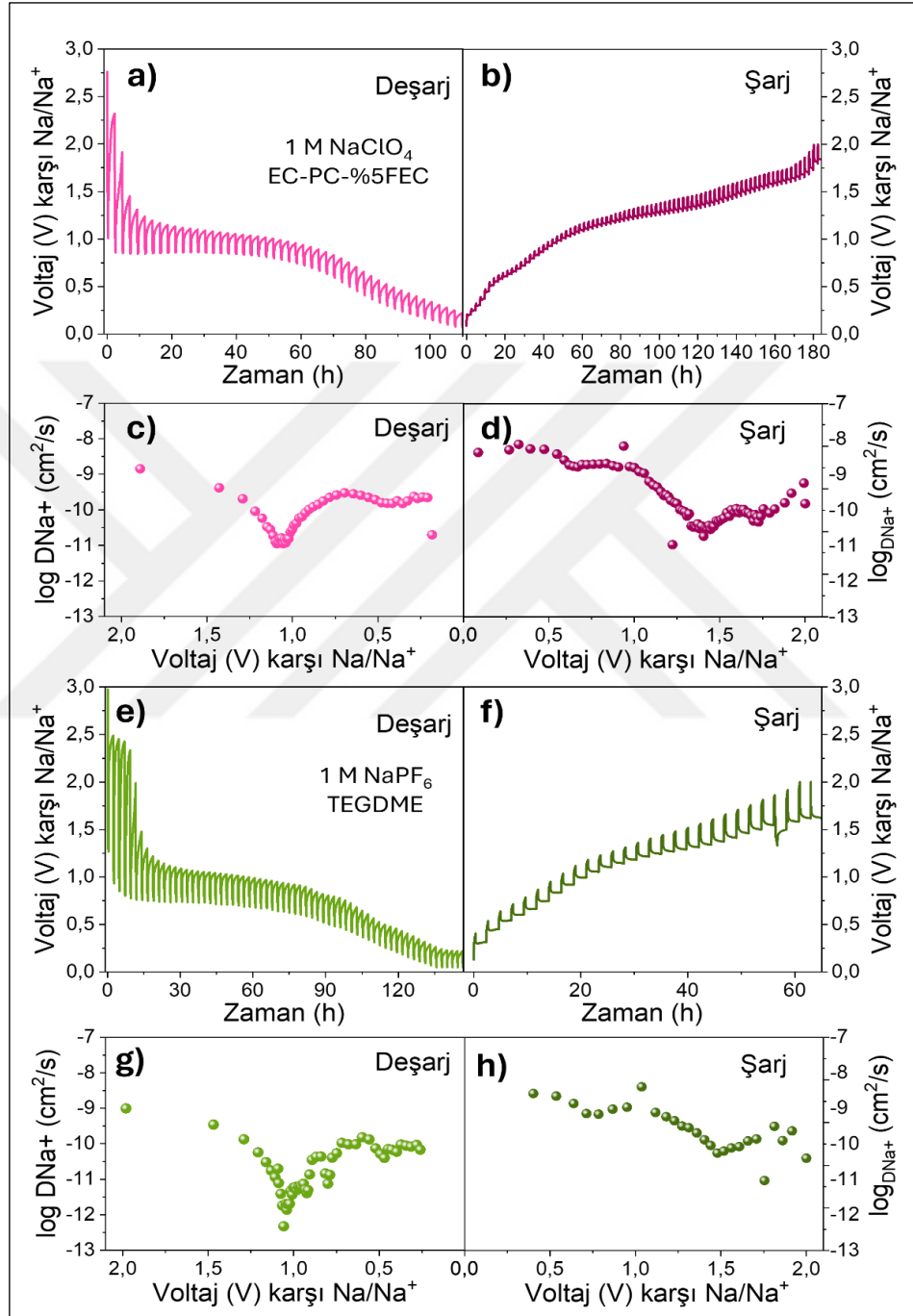
$$\frac{i(V)}{v^{\frac{1}{2}}} = k_1 v^{\frac{1}{2}} + k_2 \quad (5.9)$$

Bu denklemler uygulanarak öncelikle SnSe-tGR elektrot malzemesinin Na^+ depolama kinetiği incelenmiştir. **Şekil 5.14a**'da, CV eğrilerinin genel şekilleri değişmezken, akım pik noktaları açıkça gösterilmiş ve tarama hızlarının artmasıyla arttığı görülmüştür, bu da SnSe-tGR(15) elektrot malzemesinin iyi şarj ve deşarj tersinirliğine sahip olduğunu göstermiştir. Denklem 5.7'den hesaplanan b değeri yükseltgenme bölgesi için 0,97, indirgenme bölgesi için 0,84 olarak hesaplanmış ve doğrusal grafiği **Şekil 5.14b**'de verilmiştir. 0,5 ile 1 arasındaki b değeri difüzyon kontrollü ve kapasitif davranışı olarak iki davranışın etkin olduğu bir depolama davranışı olduğunu göstermektedir [152]. Kapasitif ve difüzyon kontrollü enerji depolama katkı oranı 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6 ve 0,8 mV/s tarama hızı için sırasıyla %56, %64, %72, %78, %81 ve %83 olduğu görülmüştür (**Şekil 5.14c**). **Şekil 5.14d**'de 0,2 mV/s tarama hızında %72 oranla kapasitif mekanizmanın baskın olduğu görülmüştür. SnSe-tGR(15) kompozitinin daha yüksek kapasitif katkısı hızlı elektron taşımına ve elektrokimyasal kinetiğin ve üstün hız performansının artmasına yol açan çok sayıda elektrokimyasal olarak aktive edilmiş bölgeye sahip olması olarak değerlendirilmiştir [153].



Şekil 5.14: SnSe-tGR(15) malzemesinin a) farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri, b) Farklı redoks piklerindeki log (tarama hızı) ve log (pik akımı), c) Farklı tarama hızlarında kapasitif katkıların karşılaştırılması ve d) 0,2 mV/s tarama hızındaki kapasitif katkı oranı.

Son olarak, SnSe-tGR(15) malzemesinin, 1M NaClO₄ EC-PC-%5FEC ve 1M NaPF₆ TEGDME elektrolitleri ortamında difüzyon kinetiğini değerlendirmek için galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği (GITT) kullanılmıştır.



Şekil 5.15: SnSe-tGR(15) malzemesine ait ilk 1M NaClO₄ EC-PC-%5FEC elektrolit ortamında a) deşarj ve b) şarj esnasında GITT profilleri, c) deşarj ve d) şarj eğrisine karşılık gelen Na⁺ difüzyon katsayısı dağılımı. 1M NaPF₆ TEGDME elektrolit ortamında e) deşarj ve f) şarj esnasında GITT profilleri, g) deşarj ve h) şarj eğrisine karşılık gelen Na⁺ difüzyon katsayısı dağılımı.

Şekil 5.15'te 27,5 mA/g akım yoğunluğunda 20 dakika galvanostatik deşarj/şarj ve 2 saat açık devre dinlenme ile tam bir deşarj/şarj işlemi sırasında GITT eğrisi gösterilmiş ve Na⁺ iyonlarının difüzyon katsayısı aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır:

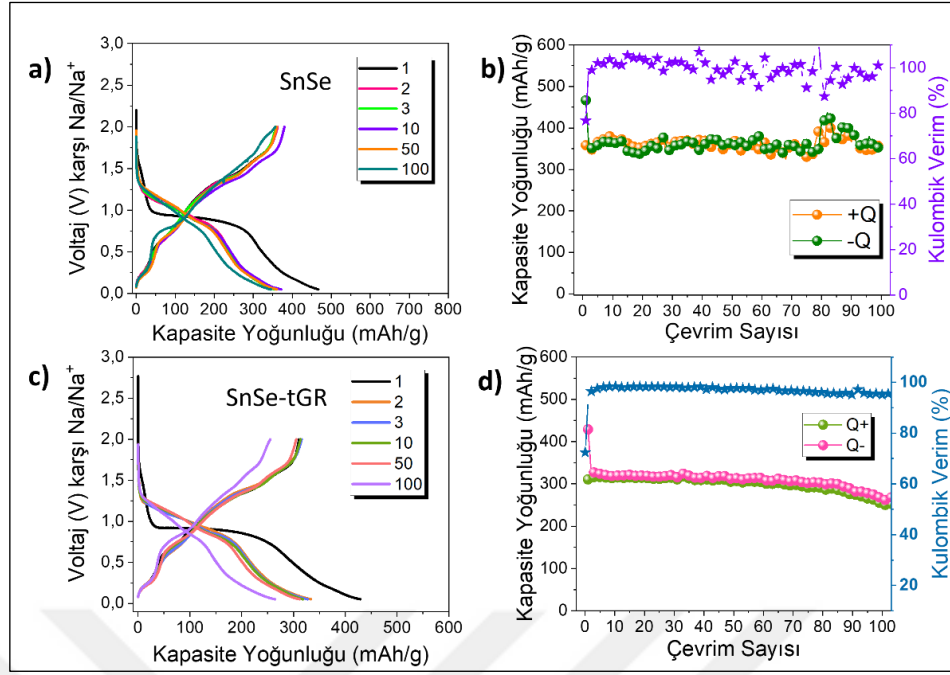
$$D_{Na} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{n_m V_m}{S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (5.10)$$

Burada, τ akım darbesinin süresi (s), n_m aktif malzemenin mol sayısı, V_m elektrot mol hacmi (cm³/mol), elektrot yüzey alanı (cm²), ΔE_s akım darbesinin kararlı durum potansiyeli (V), ΔE_t iR düşüşünü ortadan kaldırdıktan sonra sabit akım darbesi sırasındaki potansiyel değişimidir (V) [154].

GITT profillerine karşılık olarak, karbonat esaslı elektrolit ortamında deşarj için hesaplanan ortalama D_{Na^+} 1,62•10⁻¹⁰ cm²/s ve şarj esnasında 8,97•10⁻¹⁰ cm²/s olarak hesaplanmıştır. Bu durum eter esaslı elektrolit ortamında deşarj için hesaplanan difüzyon katsayısı 6,95•10⁻¹¹ cm²/s ve şarj için ise 6,69•10⁻¹⁰ cm²/s olarak hesaplanmıştır. Şarj/deşarj eğrilerine denk gelen difüzyon katsayısı dağılımlarına bakıldığında ise redoks platolarının olduğu voltajlarda yani faz dönüşümüm olduğu voltajlarda difüzyon katsayılarında yerel minimum olduğu görülmüştür [155].

Son olarak, Bölüm 4 ve Bölüm 5'te çalışılan SnSe(2h) ve SnSe-tGR malzemeleri galvanostatik test performansları C/5 akım yoğunluğundaki kapasiteleri kıyaslanmıştır ve **Şekil 5.16**'da verilmiştir.

100. Çevrim sonunda bilyeli değirmenden elde edilen SnSe malzemesinin karbon ilavesi olmadan solvotermal yöntem ile elde edilen ve grafit katkılanması ile kapasite tutulumu sağlanan SnSe-tGR malzemesinden daha iyi kapasite yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Malzemeler, benzer şartlarda PAA bağlayıcısı ve 1M NaClO₄ EC-PC-%5FEC elektroliti ile çalıştırılmıştır ve 100. Çevrimin sonunda SnSe ve SnSe-tGR için sırasıyla 350 mAh/ ve 264 mAh/g'dır. Bu durum, bilyeli değirmen yönteminin basit ama etkili bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 5.16: Bilyeli değirmende sentezlenen SnSe malzemesinin a) şarj/deşarj profili ve b) çevrim performansı, solvotermal yöntem ile elde edilen SnSe-tGR malzemesinin c) şarj/deşarj profili ve d) çevrim performansı.

Literatürde yapılan bazı solvotermal ile elde edilen ve SIB anodu olarak kullanılan çalışmalar **Tablo 5.5**'te verilmiştir. Elde edilen SnSe-tGR(15) malzemesi literatürde rapor edilen karbon katkılı malzemeleri galvanostatik test performansları ile karşılaştırıldığında literatür çalışmalarının biraz altında kalmış olsa da kullanılan karbon kaynağı bakımından ucuz ve temizdir. Aynı zamanda, solvotermal sentez sonrası herhangi bir ileri kalsinasyon işlemi yapılmaması da avantajlı kılmıştır.

Tablo 5.5: Solvotermal yöntem ile elde edilen SnSe_x/C malzemelerinin SIB anot performans kıyasları.

Malzeme Solvotermal	Elektrolit	Bağlayıcı Karışım oranı	Akım Yoğunluğu (mA/g)/ Çevrim Sayısı/ Kapasite Yoğunluğu (mAh/g)	Referans
SnSe/GO	1M NaClO ₄ EC/DMC %5 FEC	AK: AS: CMC 8:1:1	1000/1400./397	[121]
SnSe ₂ /rGO	1M NaClO ₄ EC/PC %5 FEC	AK: AS: CMC 8:1:1	100/100./402	[156]
SnSe/N-C	1M NaClO ₄ EC/PC %5 FEC	AK: Denka Siyahı: CMC 8:1:1	200/100./348	[122]
SnSe/tGR	1M NaClO₄ EC/PC %5 FEC	AK: CSP: PAA 8:1:1	100/100./255	Bu çalışma Bölüm 5

6. GALLİK ASİT ESASLI METAL ORGANİK ÇERÇEVELERİN SELENİZASYONU İLE Co-Ni ve Fe SELENÜR MALZEMELERİNİN ELDESİ

6.1. Giriş

Geçiş metali selenürlerinin şarj/deşarj çevrimleri sırasında yapılarının genişleme ve büzüşmesi sonucunda aktif malzemenin ufalanarak akım toplayıcıdan ayrılmasına ve SEI filmlerinin sürekli olarak yeniden oluşması gerçekleşir. Tüm bunların sonucunda da metal selenür anotlarının tersinir kapasitelerinin hızlı kapasite kayıpları meydana gelir [157]. Bu sorunları ele almak için, metal selenürlerin elektrokimyasal özelliklerini nano mühendislik (yapısal tasarım) [158] karbon kaplama [159], üçün bir atom katkılama [160] ve heteroyapı üretimi [161] gibi çeşitli yöntemler ile geliştirmek mevcuttur. Bu yöntemlerin iç gerilimi azaltarak veya hacim genişlemesini sınırlandırarak yapısal kararlılığı artırması ve elektronik yapıları düzenleyerek veya iyon transferini önceden belirlenmiş bir yöne yönlendirerek yerleşik bir elektrik alanı oluşturarak reaksiyon kinetiğini geliştirmesi beklenmektedir [162], [163]. Karbon katkılama ya da kaplama yöntemlerinde grafen, karbon nanotüp, karbon nano çubuk ya da sert karbon kullanıldığı gibi metal organik çerçevelerin (MOF) selenizasyonu ile karbon/metal selenür kompozitleri de elde edilmektedir.

Metal organik çerçeveler, genellikle karboksilatlar, poliaminler, piridil ve siyano grupları gibi fonksiyonel gruplar içeren organik köprü ligandları ile birbirine bağlanan metal iyonlarından oluşan gözenekli bir polimerik malzeme sınıfıdır. Bu malzemelerin gözenekliliği konuk moleküllerin yığın yapıya yayılmasına izin verirken gözeneklerin şekil ve boyutu, dahil olacak konunun şekil ve boyutunu seçmeyi sağlar [164]. Diğer taraftan MOF'ların eşsiz yapıları ve özellikleri, onları çevre koruma, ilaç dağıtımı, gaz adsorbsiyon ve ayırma, sensörler, kataliz, elektrokimyasal enerji depolama vb. gibi birçok uygulamada potansiyel adaylar haline getirir [165]. MOF türevleri, inert atmosferde tavlama sırasında ligandları karbonize/grafitize olurken elektro aktif nanoparçacıkları tamamen sarar, böylece elektrot malzemelerinin elektronik iletkenliğini büyük ölçüde geliştirir, Na-iyonlarının hızlı difüzyonunu sağlar ve elektrot malzemelerinin şarj/deşarj işlemi sırasında tahrip olmasını önler. Tüm bu

bilgiler ışığında MOF türevi malzemelerin Na-iyon piller için üstün elektrokimyasal performansa sahip olması gerektiği düşünülmektedir [166].

MOF'lardan çok sayıda metal oksit malzeme oluşturulmuştur [167]. Ayrıca, metal çekirdekler, organik ligandları tarafından oluşturulan önceden tanımlanmış gözenekli yapıyı korurken, MOF türevi metal kükürtlerin [168], nitrürlerin [169] ve selenürlerin [170] yerinde hazırlanması için şablon olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda, MOF türevi geçiş metali selenürler Li/Na-iyon pil alanında büyük ilerleme kaydetmiştir [171], [172]. Metal selenürler, yüksek sıcaklıkta MOF'ların doğrudan selenizasyonu ile inert ortamda (Ar) [173] ya da Ar/H₂ [174] ortamında H₂'nin indirgeyici özelliğinden faydalanılarak üretilebilmektedir.

Tez çalışmasının bu bölümünde, metal organik çerçeve olarak Co, Ni ve Fe-gallat öncülerinin selenizasyonu ile elde edilen CoSe₂, NiSe ve FeSe geçiş metali selenürleri ele alınmıştır. Metal gallatlar için kullanılan gallik asit (GA), esas olarak çay, meyve, kahve ve diğer gıdalarda serbest veya türevleri olarak bulunan önemli bir doğal fenolik bileşik olduğundan oldukça zararsızdır [175]. Geçiş metali gallatlarının metalik selenyum tozu ile karıştırılarak Ar atmosferinde yüksek sıcaklıkta pirolizi ile tek aşamalı ve ilave karbon eklemeksizin geçiş metali selenürü/karbon kompozitleri elde edilmiştir. Elde edilen kompozitlerin Na-iyon pili anot malzemesi olarak kullanım potansiyelleri incelenmiştir.

6.2. Deneysel Çalışma

Kobalt, Nikel ve Demir (Co, Ni ve Fe) gallik asit esaslı metal organik çerçeveler Fransa'da bulunan Nantes Institut des Materiaux Jean Rouxel'den temin edilmiştir. 150 mg MOF, içeriği metal miktarı ve selenyum oranı mol bazında 1:3 olacak şekilde Se ile havanda 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Krozeye doldurulan MOF ve Se karışımı atmosfer ayarlı tüp fırında, 3 °C/dak hızında ısıtılarak 600 °C'de 3 saat boyunca Ar ortamında muamele edilmiştir. Doğal olarak 80 °C'ye kadar soğuduktan sonra CoSe₂/C, NiSe/C ve FeSe/C malzemeleri elde edilmiştir.

XRD desenleri Bruker AXS Advance D8 cihazı ile Cu Ka radyasyonu ve 1°/dak tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. Tozların yüzey morfolojileri ve mikroyapıları sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Philips XL30) ve yüksek açılı dairesel karanlık alan (HAADF) dedektörü ile donatılmış yüksek çözünürlüklü TEM (JEOL

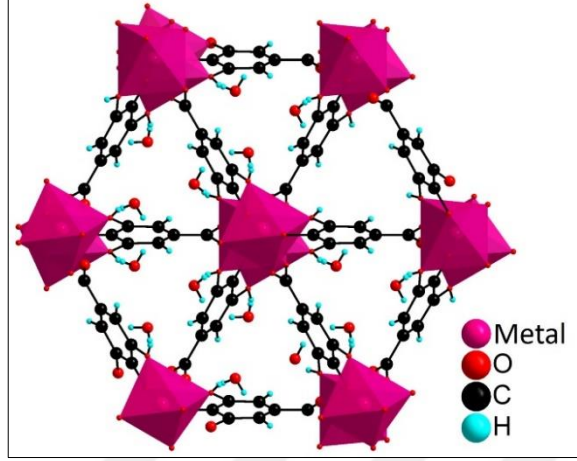
JEM 2100F) ile analiz edilmiştir. Hava ortamında 10 °C/dak ısıtma hızında 30 ila 900 °C arasında termogravimetrik analiz (TGA) (Mettler Toledo TGA/SDTA 851) ölçümü gerçekleştirilmiştir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri PHOIBOS 150 SPECS yüklü parçacık analizörü ve Al K α ve Mg K α X-ışını kaynakları ile gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen siyah toz malzemelerin her biri ayrı ayrı 8:1:1 oranında iletken karbon (Super P) ve bağlayıcı ile karıştırılarak elektrot kompozisyonu elde edilmiştir. Aktif malzeme ve Super P havanda 5 dakika kadar karıştırıldıktan sonra Na-alg bağlayıcısı eklenmiş ve su ilave edilerek çamur haline getirilmiştir. Aktif madde kütle yüklemesi 0,8-1,6 mg/cm² civarındadır. MOF malzemeleri için elektrolit olarak üç farklı elektrolit ile optimizasyon yapılmıştır. Bunlar 1M NaClO₄ tuzunun eşit hacimde karıştırılan EC ve PC içerisinde çözülmesi ve toplam ağırlığın %5'i kadar FEC katkılı, 1M NaClO₄ tuzunun eşit hacimde karıştırılan EC ve DEC içerisinde çözülmesi ve toplam ağırlığın %5'i kadar FEC katkılı ve son olarak da 1M NaOTf tuzunun DEGDME içerisinde çözülmesiyle elde edilen elektrolit bileşimleridir. Swagelok için 0,1 ml ve düğme tipi hücre için 0,12 ml elektrolit ile Whatman GF/D seperatör ıslatılmıştır. Galvanostatik testleri (her bir geçiş metali selenürünün molekül ağırlığının farklı olmasından dolayı C/5 akım yoğunluğunun da değişmektedir) 100 mA/g olarak sabit tutulmuştur ve Swagelok hücreler VMP-3 BioLogic ile düğme tipi hücre de Neware test istasyonu ile test edilmiştir. Galvanostatik testler hem düğme tipi hem de swagelok hücrelerde yapılabilirken, döngüsel voltammetri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi testler yalnızca swagelok tipi hücrelerde yapılmıştır. Sodyum metalinin hem referans hem de karşı elektrot olarak kullanıldığı voltaj penceresi, galvanostatik ve döngüsel voltammetri testi için 0,01 ila 3 V (karşı Na/Na⁺) arasında seçilmiştir. CV tarama hızı 0,1 mV/s alınmıştır. Elektrokimyasal empedans testleri Biologic VMP-3 galvanostat/potansiyostat aracılığıyla iki elektrotta 5 mV voltaj genliği ile 100kHz ve 10 mHz arasında yapılmıştır.

6.3. Sonuçlar ve Tartışma

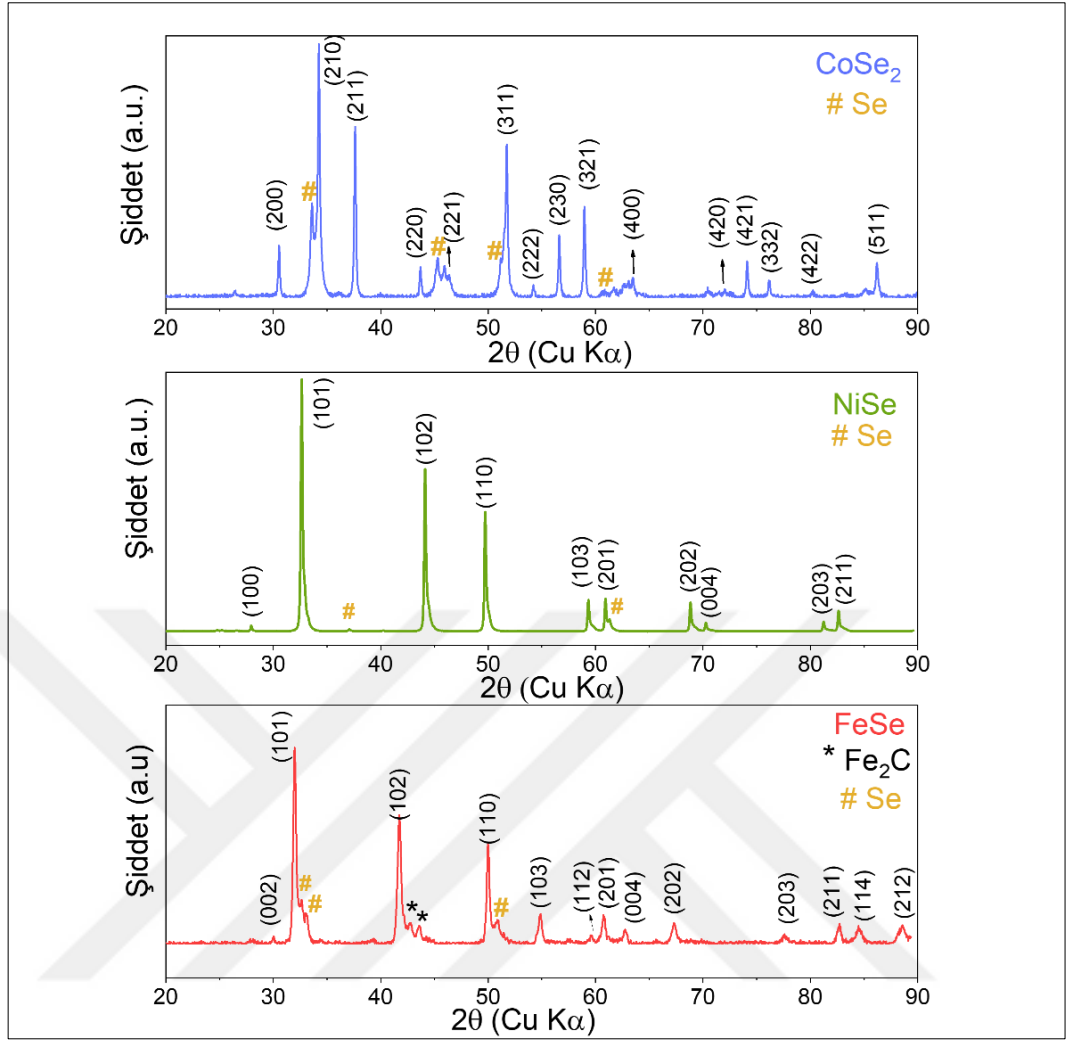
Geçiş metali metal organik çerçeveleri Fransa'nın Nantes Institut des Materiaux Jean Rouxel kurumunda sentezlenmiştir. **Şekil 6.1'**de kristal yapısının şematik verilen metal gallat çerçeveler, MO₆ oktahedral (düzgün sekizyüzlü) yapısı, dördü fenol

gruplarından diğ er ikisi de karboksil gruplarından gelen altı oksijen atomu ve üçgen kanalları olu şturan organik ligandlardan olu  an kristalli bir yapıya sahiptir [168], [176].



Şekil 6.1: Metal (Co, Ni, Fe) gallat çerçevesinin kristal yapısının şematik gösterimi.

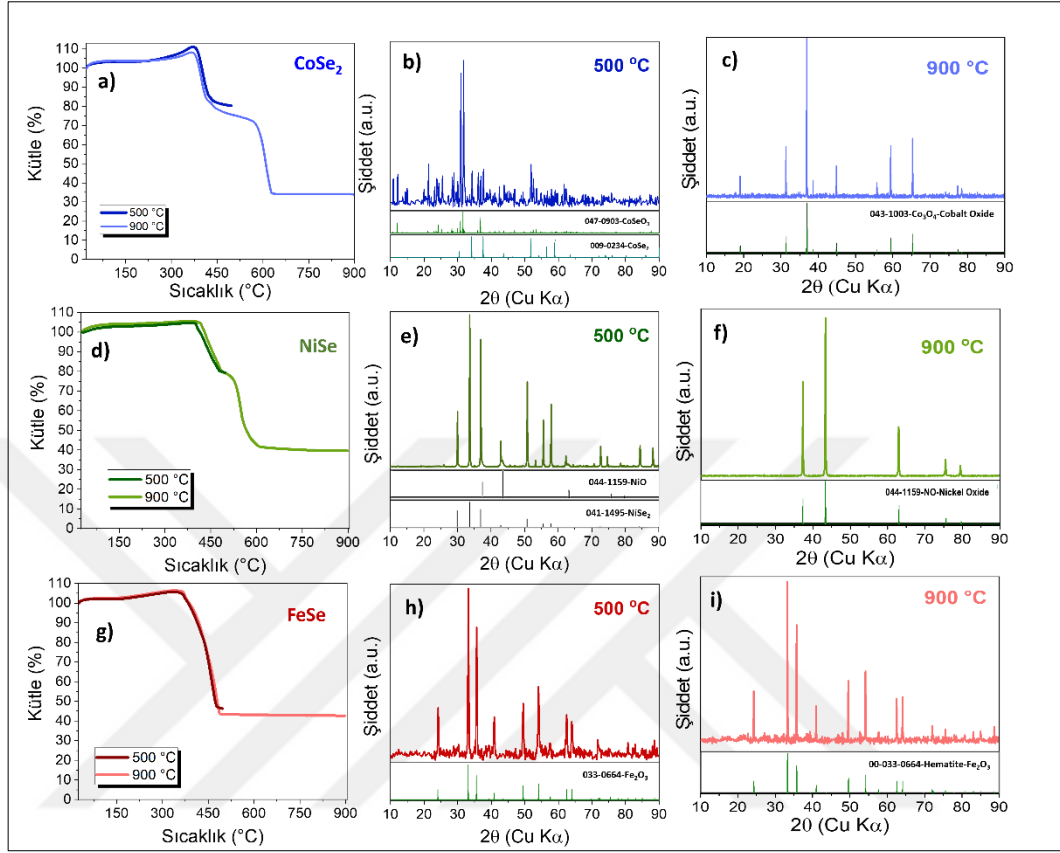
Tek aşamalı olarak selenizasyon işlemi yapılan metal gallat malzemelerinden elde edilen metal selenür/karbon kompozitlerinin kristal fazları belirlemek amacıyla ** ekil 6.2'**de verilen XRD analizi gerçekleştirilmiştir. CoSe_2 (PDF#009-0234), NiSe (PDF#002-0892) ve FeSe 'nin (PDF#075-0608) ana pikleri sırasıyla $34,26^\circ$, $32,4^\circ$ ve $32,19^\circ$ 'de yer almaktadır [177]-[179]. Kristal boyutu hesaplamaları, Debye-Scherrer denklemi kullanılarak yapılmış ortalama 21,72 nm, 35,31 nm ve 28,28 nm olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.2: Selenizasyondan sonra elde edilen CoSe_2/C , NiSe/C ve FeSe/C kompozitlerinin XRD deseni.

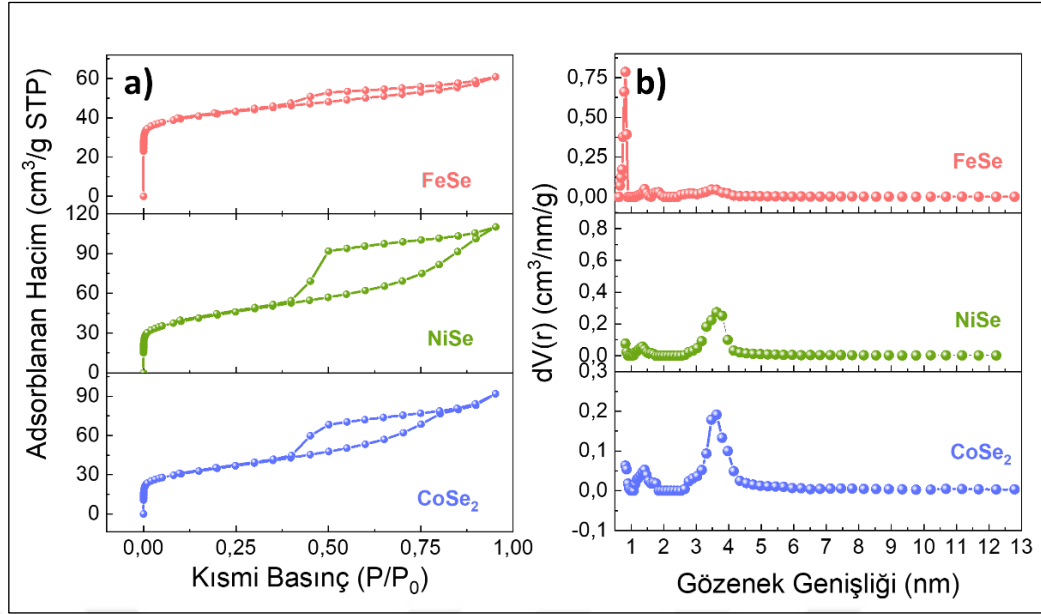
Selenyumun buharlaşma sıcaklığı ve TGA analizi (Bölüm 4, Şekil 4.2a'da verilen) göz önüne alındığında, selenyum tozu MOF ile reaksiyona girmesi için fazla kullanılmıştır. Selenizasyon sonucunda elde edilen oluşan metal selenür fazlarının oluştuğu ancak reaksiyona girmemiş selenyum kaldığı da **Şekil 6.2**'deki XRD modelinden görülmektedir. Ayrıca, termogravimetrik analiz yapılarak (Şekil 5.3) CoSe_2/C , NiSe/C ve FeSe/C malzemelerinin karbon oranları sırasıyla %8,9, %27 ve %28 olarak hesaplanmıştır. 450 °C'ye kadar tüm numunelerin kısmi oksidasyonu nedeniyle bir kütle artışı gerçekleşmiştir [180], [181]. Bu kütle artışı yapının oksidasyonundan kaynaklanıyor olması mümkündür. Daha ileri sıcaklıklarda, metal selenürün bozulması ve oluşan düşük kaynama sıcaklığına sahip (350 °C) SeO_2 'nin süblimleşmesi nedeniyle kütle kaybı meydana gelmemiştir [182], [183]. Sonuç olarak,

TGA analizinden 900 °C’de elde edilen kalıntıların XRD desenleri **Şekil 6.3**’te verilecek metal oksit fazları doğrulanmıştır.



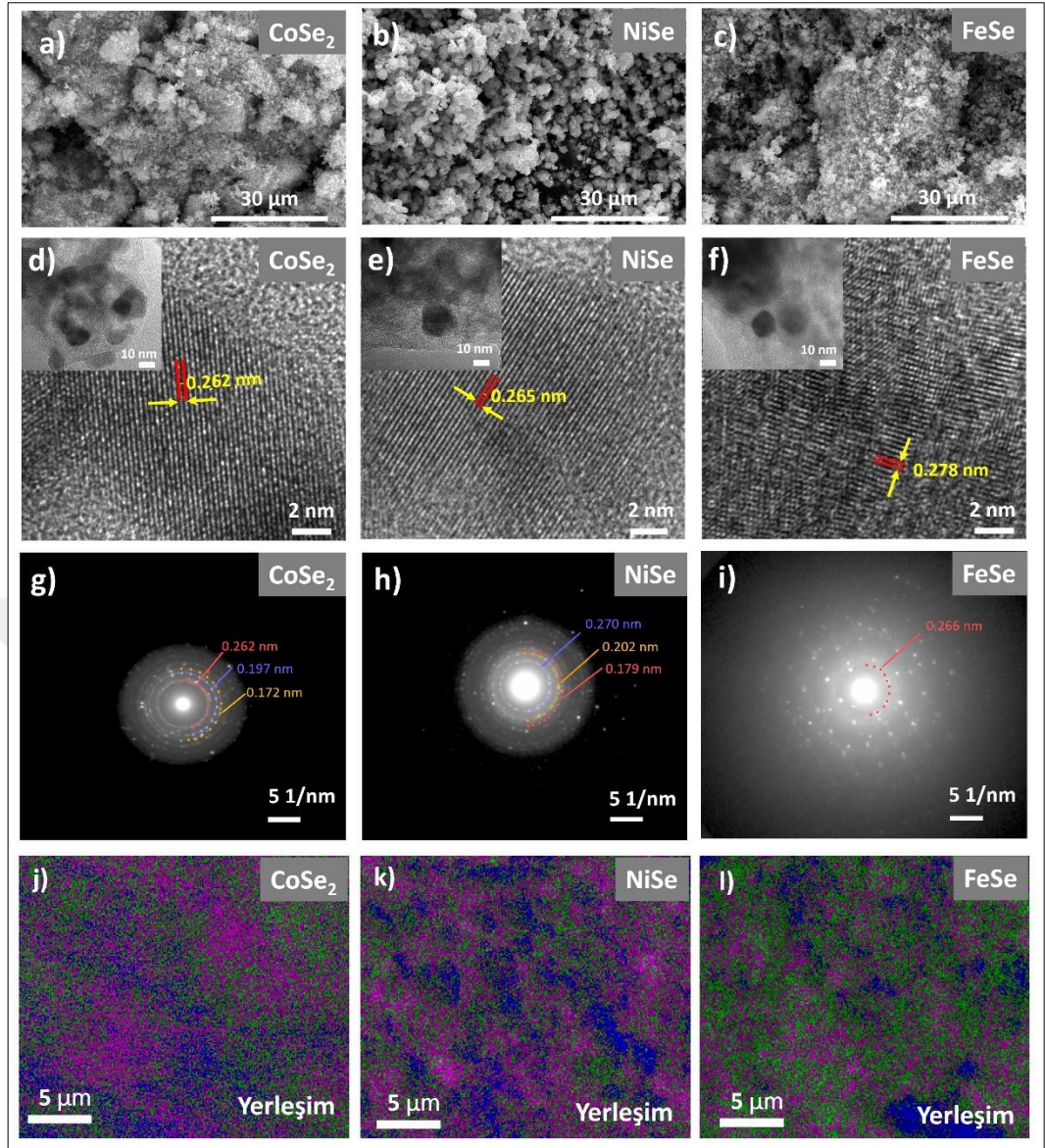
Şekil 6.3: Co, Ni ve Fe selenür/karbon kompozitlerinin hava ortamında, 10 °C/dak ısıtma hızında sırasıyla, a-d-g) 500 °C ve 900 °C’ye kadar yapılan TGA analizleri ve b-e-h) 500 °C ve c-f-i) 900 °C sonrasında elde edilen fazların XRD desenleri.

CoSe₂/C, NiSe/C ve FeSe/C malzemelerinin spesifik yüzey alanları Braunner – Emmet–Teller (BET) analizlerine göre sırasıyla 121, 152, 155 m²/g olarak hesaplanmıştır (**Şekil 6.4**). IUPAC tarafından yapılan izoterm sınıflandırmalarına göre, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Tip IV histerisiz H4’e uymaktadır [151], [184]. Buna ek olarak, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi ile gözenek boyutu dağılımı CoSe₂/C için 1-1,6 nm civarında mikro-por ve 3-4 nm civarında mezo-por, NiSe/C için 1,4 nm civarında mikro-por ve 3,5 nm civarında mezo-por ve FeSe/C için 0,4-0,8 nm arasında mikro-porlar olarak yoğunlaşmıştır [183].



Şekil 6.4: CoSe₂/C, NiSe/C ve FeSe/C malzemelerinin a) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, b) BJH adsorpsiyon gözenek boyutu dağılımı.

Şekil 6.5'te CoSe₂/C, NiSe/C ve FeSe/C malzemeleri için elde edilen SEM, HR-TEM ve SAED görüntüleri sunulmuştur. Her bir geçiş metali selenürlerinin ultra ince küre benzeri parçacıklara sahip oldukları elde edilen SEM görüntülerinde görülmüştür. MOF selenizasyonu sırasında yapıdaki organik ligandlar karbonize olurken metaller selenyum ile reaksiyona girer. Böylece oluşan metal selenür yapılar karbon ile enkapsüle olurken (Şekil 2d, 2e ve 2f), yapıda homojen bir dağılım gösterirler. HR-TEM aracılığı ile düzlemler arası boşluklar CoSe₂'nin (210) düzlemi için 0,262 nm, NiSe'nin (101) düzlemi için 0,265 nm, FeSe'nin (101) düzlemi için 0,278 nm olarak ölçülmüştür. Co ve Ni numuneleri için HR-TEM ölçümü SAED ölçümü ile örtüşmektedir ve aynı zamanda literatür ile de uyumlu olduğu görülmüştür [185], [186]. Fe için HR-TEM ve SAED ölçümleri arasında çok küçük bir sapma olmasına rağmen, HR-TEM'in sonucu literatürle tutarlıdır [187]. Elde edilen metal selenür kompozitleri ile hazırlanan Cu folyo üzerine kaplanmış elektrot malzemelerinin Şekil 6.5j-l'de enerji dağılımlı X-ışını (EDX) haritalamalarına bakıldığında ise metal, selenyum ve karbonun elementlerinin homojen dağıldığı doğrulanmıştır.



Şekil 6.5: Co, Ni ve Fe selenürlerin morfolojileri, a-c) SEM görüntüleri, d-f) HR-TEM görüntüleri, g-i) SAED deseni, j-l) enerji dağılımlı X-ışını (EDX) haritalama görüntüleri.

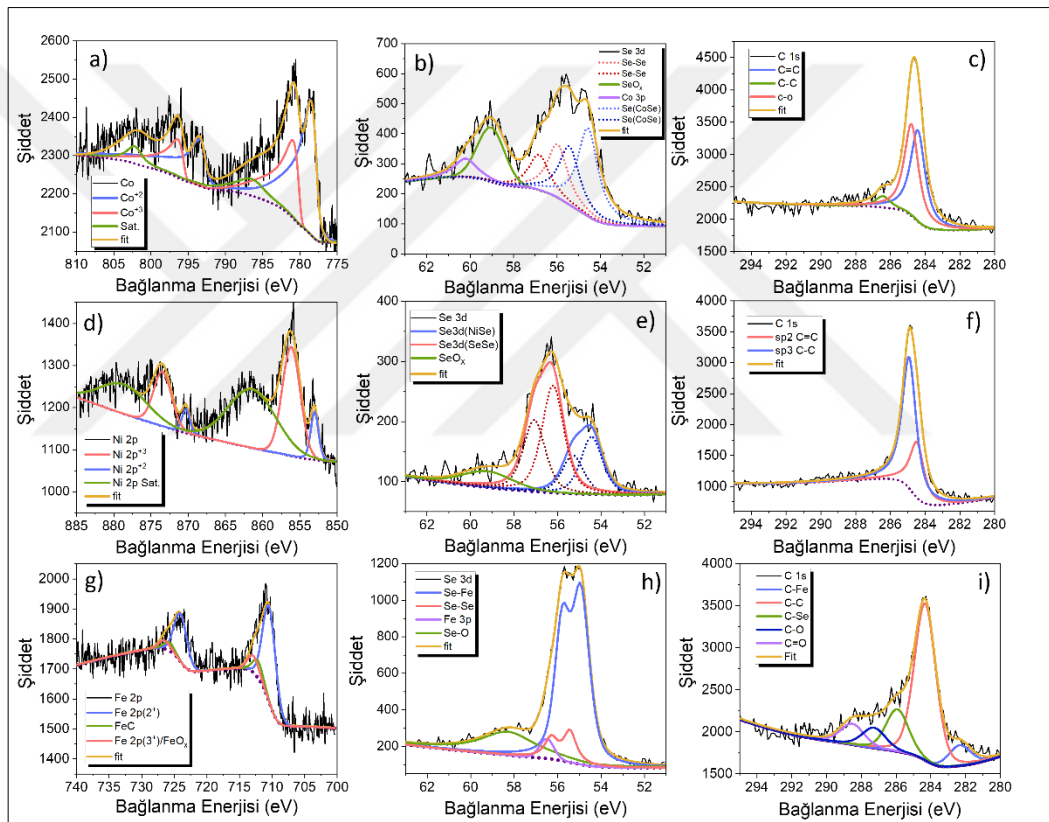
Selenizasyonu yapılan MOF'lerden elde edilen metal selenürlerin X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) yapılmış ve **Şekil 6.6'da** verilmiştir. **Şekil 6.6a'da**, Co'nun 2p enerji seviyesinden gelen fotoelektronların pikleri görülmektedir. Burada fotoelektronların enerjileri spin-orbit etkileşiminden dolayı $2p_{1/2}$ ve $2p_{3/2}$ enerji seviyeleri olarak karşımıza çıkmıştır [188]. Co pikleri üstünde yapılan fit çalışmaları sonucunda 778,55 eV ve 793,49 eV'da beliren alt pikler Co-Se bağına karşılık gelen Co^{+2} [189], 781,07 eV ve 796,56 eV bağlanma enerjisine sahip olan fotoelektronlar ise CoSe_2 'nin yüzey oksitlenmesi nedeniyle Co-O bağına karşılık gelen Co^{+3} 'ye

atfedilmiştir [190]. Bunları 786,76 eV ve 802,25 eV bağlanma enerjisine sahip uydu pikleri takip etmiştir [191]. CoSe₂/C numunesinden elde edilen yüksek çözünürlüklü Se 3d spektrumunda 54,58 eV (Se 3d_{3/2}) ve 55,43 eV (Se 3d_{5/2}) bağlanma enerjisine sahip fotoelektronlar Co-Se-Co'ye atfedilirken, 56,05 eV (Se 3d_{3/2}) ve 56,88 eV (Se 3d_{5/2}) metalik selenyuma ve 59,9 eV Se-O bağına atfedilmiştir. [192]-[194]. Buna ek olarak, 59,06 eV ve 60,2 eV'ta beliren pikler ise sırasıyla hava teması ile oluşan yüzey oksitlenmesine bağlı Se-O piki ve Co 3p'ye atfedilmiştir [151], [195]. CoSe₂/C malzemesindeki, C 1s yüksek çözünürlüklü spektrumunda elde edilen pikler 284,43 eV, 284,78 eV ve 286,43 eV pikleri sırasıyla sp² C=C, sp³ C-C ve C-O bağları ile ilişkilendirilmiştir [196].

NiSe/C malzemesinin (Şekil 6.6d) yüksek çözünürlüklü Ni spektrumuna Ni 2p_{3/2} ve Ni 2p_{1/2}'nin fit çalışması sonucu ortaya çıkan alt piklerden 853,04 eV ve 870,31 eV bağlanma enerjisine sahip fotoelektronların oluşturduğu pikler NiSe'deki etkileşimi ile ilişkilendirilmiştir. Metalik nikelin Ni 2p_{3/2} (852,8 eV) ve Ni 2p_{1/2} (870,0 eV) spektrumları ile çarpıcı bir benzerliğe sahip olan spektrumları 0,2-0,3 eV kadar daha yüksek bağlanma enerjisine kaymıştır. [197], [198]. 856,16 eV ve 873,46 eV enerjiye sahip fotoelektronlar yüzey oksitlenmesi sonucu oluşan Ni-O yapısı ile açıklanmıştır [199]. Se 3d'nin yüksek çözünürlüklü spektrumu yapılan fit çalışması ile incelenmiştir. Se 3d_{5/2} ve Se 3d_{3/2} 'ye karşılık gelen sırasıyla 54,43 eV ve 55,29 eV'daki iki pik selenyum-nikel bağ yapısına atfedildi [200], [201]. 56,21 eV ve 57,07 eV'taki bağlanma enerjilerindeki pikler ise reaksiyona girmeden kalan metalik selenyuma ve 59,23 eV'taki pik ise SeO_x'e karşılık gelmiştir [202]. NiSe/C malzemesinin yüksek çözünürlüklü karbon spektrumundaki 284,58 eV ve 284,98 eV pikler sırasıyla sp² C=C ve sp³ C-C bağlarına atfedilmiştir [196].

Şekil 6.6g'de verilen FeSe/C malzemesine uygulanan XPS analizinin Fe 2p yüksek çözünürlüklü spektrumunda 710,42 eV (Fe 2p_{3/2}) ve 723,98 eV (Fe 2p_{1/2}) ana pikleri yer almaktadır. Fit çalışması sonucunda ortaya konan alt piklerden 710,42 eV ve 724,40 eV'takiler FeSe'deki Fe⁺² piki ile ilişkilendirilirken [203], 712,45 eV ve 726,07 eV'ta karşımıza çıkan pikler FeSe'nin kısmi yüzey oksidasyonundan kaynaklı Fe⁺³ ile ilişkilendirilmiştir [204]. Dahası, Fe 2p spektrumu (712,8 ve 725.8 eV) pikleri demir karbürlerle örtüşmüştür [205]. FeSe malzemesindeki Se elementi için yapılan yüksek çözünürlüklü tarama çalışması elde edilen spektrum ve fit çalışması sonucunda sırasıyla Se 3d_{5/2} ve Se 3d_{3/2}'ye karşılık gelen 54,93 eV ve 55,79 eV'daki iki piki

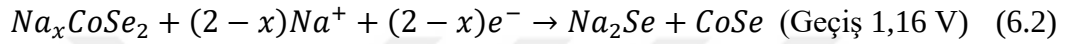
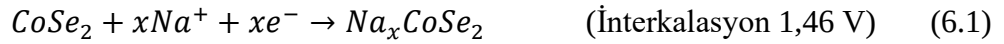
demir-selenyum bağ yapısına atfedilmiştir [206]. Ayrıca, 55,44 eV ve 56,30 eV'taki pikler elementel selenyumun Se 3d_{5/2} ve 3d_{3/2} piklerine karşılık gelmiştir. 59,2 eV'taki pik de selenyumun oksijen ile etkileşiminden kaynaklanan Se-O bağının oluştuğunu göstermiştir [207], [208]. 56,5 eV' deki pik de Fe 3p'nin bağlanma enerjisini yansıtmaktadır [209]. Demir selenür malzemesinin içeriğindeki karbon elementi için yapılan yüksek çözünürlüklü fotoelektron spektroskopisi taraması ile elde edilen grafiğin fit çalışması sonucunda elde edilen alt pikler sırasıyla C=O (288,56 eV), C-O (287,18 eV), C-Se (285,88 eV) ve C-C (284,38 eV) 'ye karşılık gelmiştir [210]. Son olarak 282,48 eV'taki pik Fe-C bağına atfedilmiştir [211].



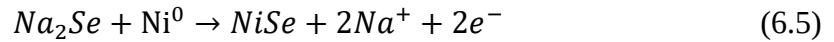
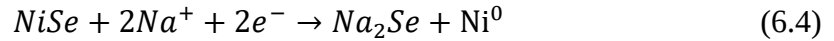
Şekil 6.6: X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yüksek çözünürlüklü spektrumları: CoSe₂/C için; a) Co, b) Se, c) C. NiSe/C için; d) Ni, e) Se, c) C ve FeSe malzemesi için; g) Fe, h) Se ve i) C.

Gallik asit çerçevelerinin selenizasyon yoluyla elde edilen geçiş metal selenürleri için Na-iyon yarı hücrelerine farklı elektrokimyasal testler uygulanmıştır. Hücrelerin 0,01 V ila 3,0 V (karşı Na/Na⁺) voltaj pencerelerinde 0,1 mV/s tarama hızındaki döngüsel voltametreleri Şekil 6.7'de gösterilmiştir. Her bir malzemenin ilk anodik bölgesinde 0,8 V civarında güçlü bir tersinmez indirgeme piki vardır, bu da katodik alandaki çok

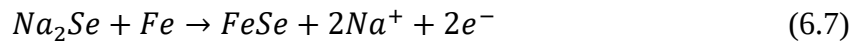
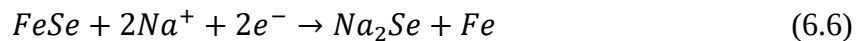
aşamalı elektrokimyasal reaksiyonlara, katı elektrolit arayüzey (SEI) tabakasının oluşumuna karşılık gelmiştir [212]. Takip eden indirgemelerde (Şekil 6.7a için) Na^+ eklenmesi sonucu Na_xCoSe_2 oluşur, ardından Na^+ Na_xCoSe_2 ile reaksiyona girerek CoSe ve Na_2Se oluşturmuştur. Sonuçta CoSe'nin Co ve Se'ye dönüşümü gerçekleşmiştir [213]. Anodik bölgede, sodyumun yapıdan ayrılması aşamasında yaklaşık 1,9 V' taki belirgin pik aşamalı olarak Co ve Na_2Se 'den $CoSe_2$ oluşumuna atfedilmiştir [212]. Gerçekleşen indirgenme reaksiyonları aşağıda sırasıyla verilmiştir [214]:

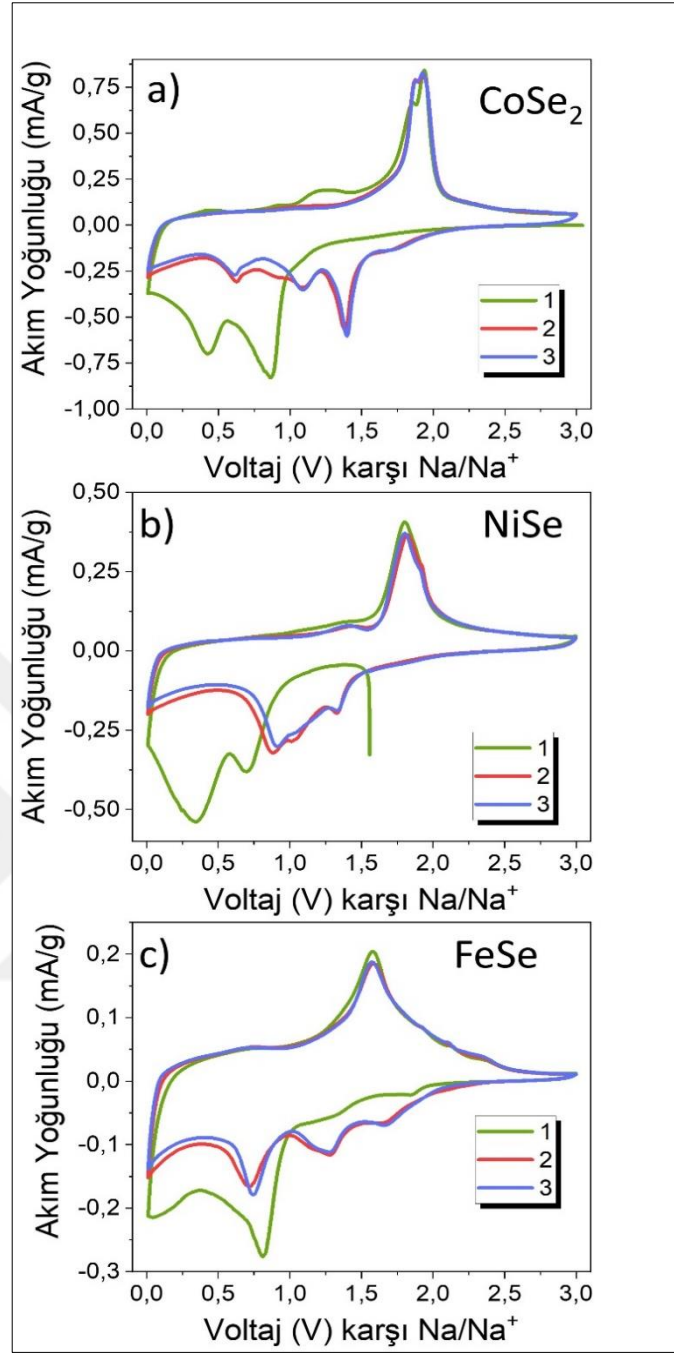


Nikel selenür için de benzer indirgenme pikleri 1,33 V ve 0,9 V'ta gözlemlenmiştir. Bunun nedeni NiSe'nin Na_2Se ve Ni'ye dönüşmesidir ve reaksiyonu denklem 6.4'te verilmiştir [215]. Anodik bölgede, 1,40 V ve 1,80 V merkezli iki pik metalik Ni'nin NiSe'ye yükseltgenmesine atfedilmiş [216] ve dönüşüm reaksiyonu denklem 6.5'te verilmiştir.



Son olarak FeSe için gerçekleşen ilk katodik taramadan sonraki indirgenme bölgesinde 1,67 V, 1,29 V ve 0,72 V'ta pikleri görülmüştür; bunlar ara ürün Na_xFeSe oluşumuna, yüzeyde tersinir SEI'ye ve Na_xFeSe ile Na arasındaki dönüşüm reaksiyonuna atfedilmiştir. Anodik taramada, 1,57 V'ta bulunan pikler indirgenmiş Fe'den FeSe'ye dönüşüm reaksiyonlarına atfedilmiş [217] ve gerçekleşen indirgenme/yükseltgenme reaksiyonları denklem 6.6 ve 6.7'de verilmiştir [218].

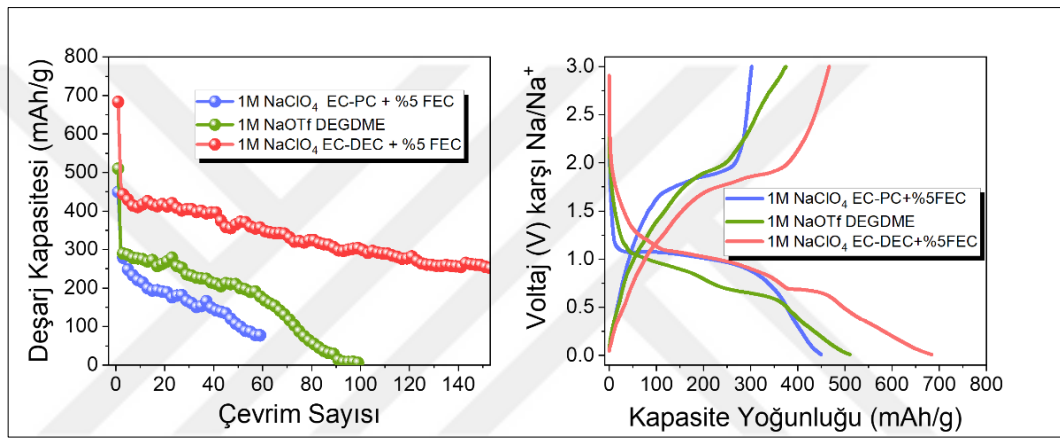




Şekil 6.7: Metal selenür/karbon malzemelerinin 0,1 mV/s tarama hızındaki döngüsel voltammetrileri.

CV'nin ilk döngüsü, elektrolitin parçalanması ve katı bir elektrolit ara yüzey tabakasının gelişmesi nedeniyle sonraki döngülere kıyasla farklılıklar göstermiştir. Diğer döngüsel voltammetri çevrimleri birbiriyle iyi bir uyum içerisindedir ve bu da iyi kararlı bir çevrim performansı ve yüksek oranda sodyumlama/sodyumsuzlaşma sürecini ifade etmiştir [166].

Gallat çerçevelerinden ilk olarak selenizasyonu yapılan Co-gallat olmuştur ve ilk elektrokimyasal testleri için homojen çamur eldesi için Na-Alg bağlayıcı seçilmiştir. Akım yoğunluğu olarak C/5 (24,7 mA/g) ve voltaj penceresi 0,01 ile 3 V arasında seçilmiştir. CoSe₂/C elektrodu için biri eter esaslı olmak üzere diğer ikisi karbonat esaslı üç elektrolit denemesi ile elektrolit optimizasyonu yapılmış ve sonucu **Şekil 6.8**'de sunulmuştur. Literatürde yaygın olarak kullanılan elektrolitlerden 1 M NaClO₄ EC-PC-%5FEC, 1 M NaOTf DEGDME ve 1 M NaClO₄ EC-PC-%5FEC elektrolit kompozisyonları denenmiş ve elde edilen galvanostatik test performansı **Şekil 6.8**'de verilmiştir.

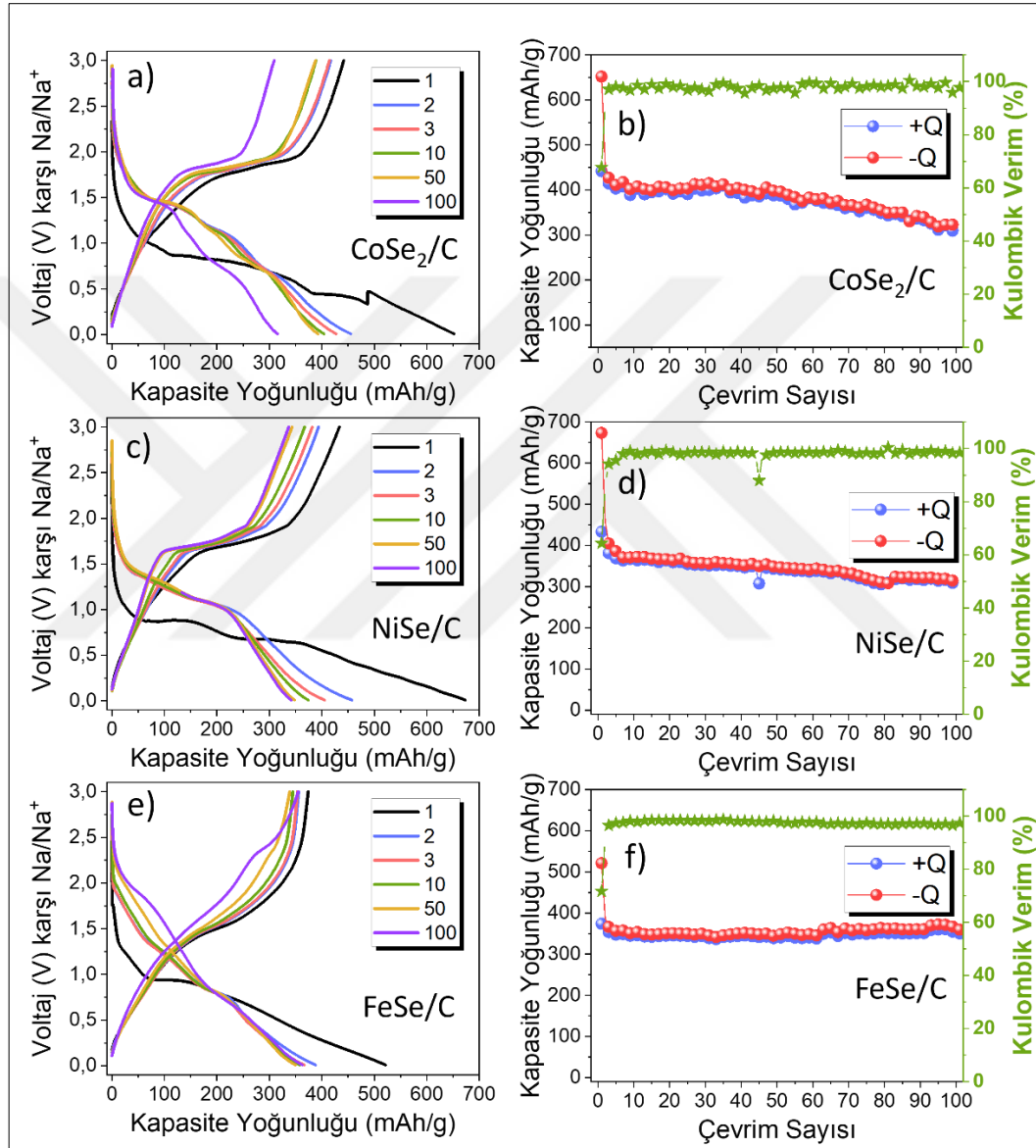


Şekil 6.8: CoSe₂/C için farklı elektrolitler ile galvanostatik performansı (C/5 akım yoğunluğunda).

Şekil 6.8'den da görüldüğü üzere her elektrolitte mevcut ve metal selenürler için karakteristik bir problem olan kapasite kaybı görülmüştür. Ancak bu kapasite kaybı EC-DEC çözücüsü ile hazırlanan yarım hücre galvanostatik test performansında diğerlerine kıyasla daha az gerçekleşmiştir. C/5 akım yoğunluğunda gerçekleştirilen galvanostatik testlerde 60. çevrimin sonucunda sırasıyla EC-PC, TEGDME ve EC-DEC çözücülü elektrolitler ile yapılan galvanostatik test sonucunda 77 mAh/g, 178 mAh/g ve 356 mAh/g'dır ve EC-DEC elektroliti ile birleştirilmiş hücre %47' lik kulombik verimle en iyi elektrokimyasal performansa sahip olmuştur. Dielektrik sabiti 89,78 ile en yüksek EC ve viskozitesi 0,3 cP ile en düşük olan DEC ile CoSe₂/C için en iyi elektrolit kombinasyonu elde edilmiştir [219].

CoSe₂/C malzemesi için en iyi performansın sağlandığı elektrolit saptandıktan sonra aynı koşullarda elde edilen diğer geçiş metali selenürlerinin de galvanostatik şarj

deşarj testleri yapılmıştır. Her bir malzemenin molekül ağırlığına bağlı olarak C/5 akım yoğunluğu değiştiğinden dolayı, akım yoğunluğu 100 mA/g’da sabit tutulmuş ve yapılan test sonuçları **Şekil 6.9**’da sunulmuştur. CoSe₂, NiSe ve FeSe malzemelerinin teorik kapasiteleri sırasıyla 494 [120], 399 [215], 397 [220] mAh/g’dır ve dönüşüm reaksiyonu gerçekleşir.

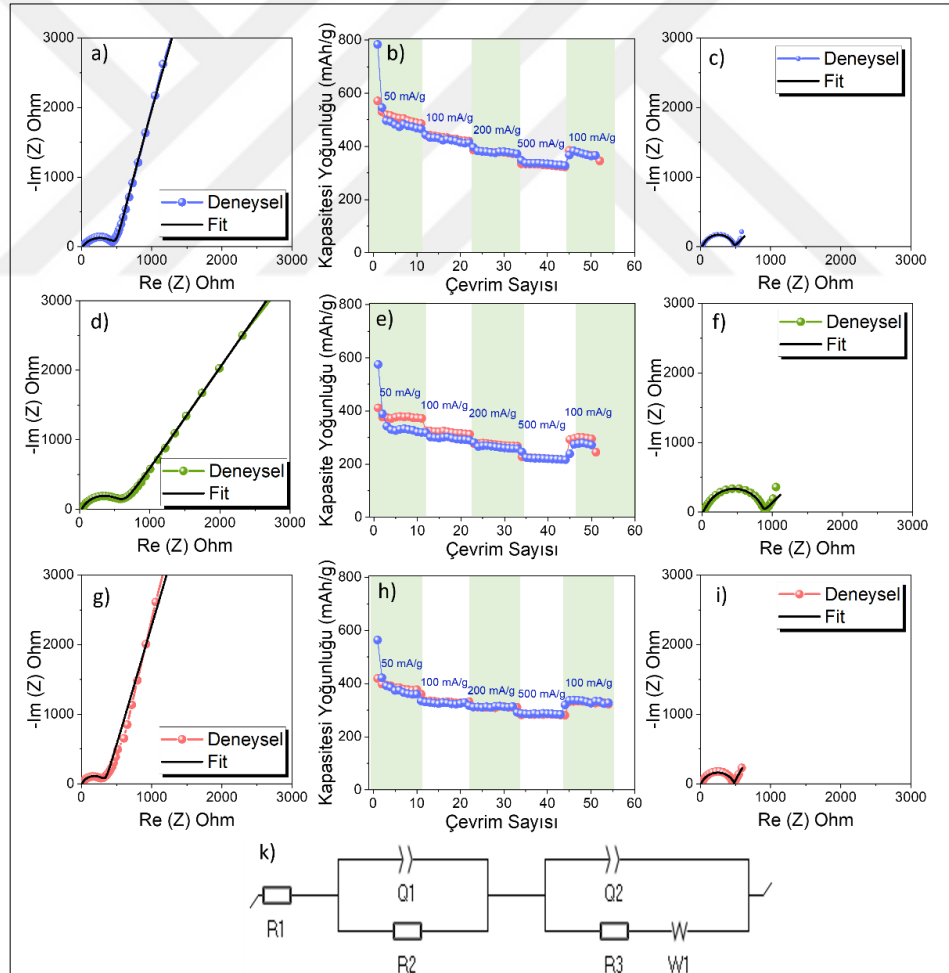


Şekil 6.9: 100 mA/g akım yoğunluğunda a-b) CoSe₂/C, c-d) NiSe/C, ve e-f) FeSe/C malzemelerinin galvanostatik performansları.

Şekil 6.9’da galler esaslı metal organik çerçevelerden elde edilmiş Co, Ni ve Fe selenürlerin galvanostatik çevrim performansları verilmiştir. CoSe₂/C malzemesi 651 mAh/g ilkdeşarj kapasitesi almış ve ilk kulombik verim sırasıyla %68 olarak

hesaplanmıştır (Şekil 6.9a). Nikel selenür/karbon kompoziti için bakıldığında ise ilk deşarj kapasitesi 673 mAh/g'dır ve ikinci çevrimde deşarj kapasitesi 457 mAh/g ile kapasitesinin %68'ini korumuştur (Şekil 6.9c). Bu durum demir selenür/karbon kompoziti için ilk deşarj kapasitesi ile 521 mAh/g'dır kapasitesinin %74'ünü koruyarak 387 mAh/g deşarj kapasitesine düşmüştür. Her bir malzemenin 100 şarj/deşarj çevrim sonundaki deşarj kapasiteleri sırasıyla 315, 312 ve 363 mAh/g olmuş ve ikinci çevrimde aldığı 455, 457mAh/g ve 386 mAh/g deşarj kapasitesinin %69, %68 ve %94' ünü korumuştur (Şekil 6.9b). İlk deşarj kapasitesinde mevcut olan tersinmez kapasitenin oluşumunu katı elektrolit ara yüzeyinin oluşması ve elektrolit bozulmasına atfedilmiştir [221].

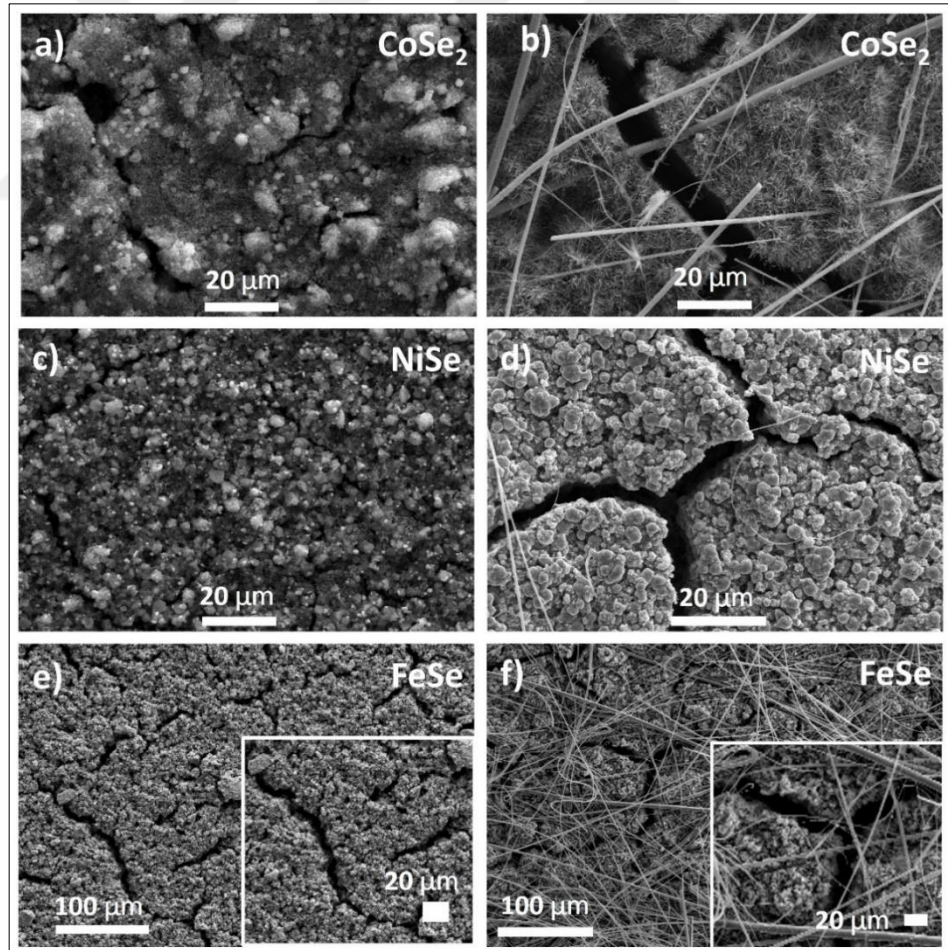
Galvanostatik şarj/deşarj eğrilerinden sonra gallat esaslı metal organik çerçevelerden elde edilen geçiş metali selenür-karbon kompozitlerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi Şekil 6.10'da sunulmuştur.



Şekil 6.10: 100 mA/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen şarj/deşarj performansı öncesi ve sonrası elektrokimyasal empedans spektrumları a-b-c) CoSe₂/C, d-e-f) NiSe/C g-h-i) FeSe/C, k) eşdeğer direnci.

Farklı akım yoğunluklarında galvanostatik pil performansı testi yapmadan önce ve test sonrasında 5 mV genliğinde ve 100kHz ile 10mHz frekansları arasında elektrokimyasal empedans analizleri yapılmıştır. Yapılan EIS analizleri **Şekil 6.10k**'da verilen eşdeğer direnç esas alınarak Biologic ZFit uygulanarak fit edilmiştir.

Nyquist grafiğinde, yüksek frekansta elde edilen $R_1(R_s)$ elektrolit ve hücre bileşenlerinin ohmic direncini, yüksek-orta frekansta elde edilen basık yarım daire yük transfer direncini $R_{ct}=R_2||Q_1$ ve katı elektrolit arayüzey direncini $R_{SEI}=R_3||Q_2$ temsil ederken, düşük frekans değerlerinde düz bir kuyruk şeklinde oluşan eğimli çizgi ise aktif malzeme içinde sodyum iyonlarının difüzyonu ile ilişkili olan Warburg bileşenini (σ) ifade etmektedir [222]. $CoSe_2/C$, $NiSe/C$ ve $FeSe/C$ malzemeleri için fit datalarından hesaplanan toplam dirençler sırasıyla taze hücreler için 508,8 Ohm, 601,7 Ohm ve 339,8 Ohm iken C-hız testi sonrasında elde edilen toplam dirençler ise 479 Ohm, 867,5 Ohm ve 620 Ohm olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.11: C-hız testi $CoSe_2/C$ a) öncesi, b) sonrası, $NiSe/C$ c) öncesi, d) sonrası ve $FeSe/C$ e) öncesi ve f) sonrası elektrot yüzeyi SEM görüntüleri.

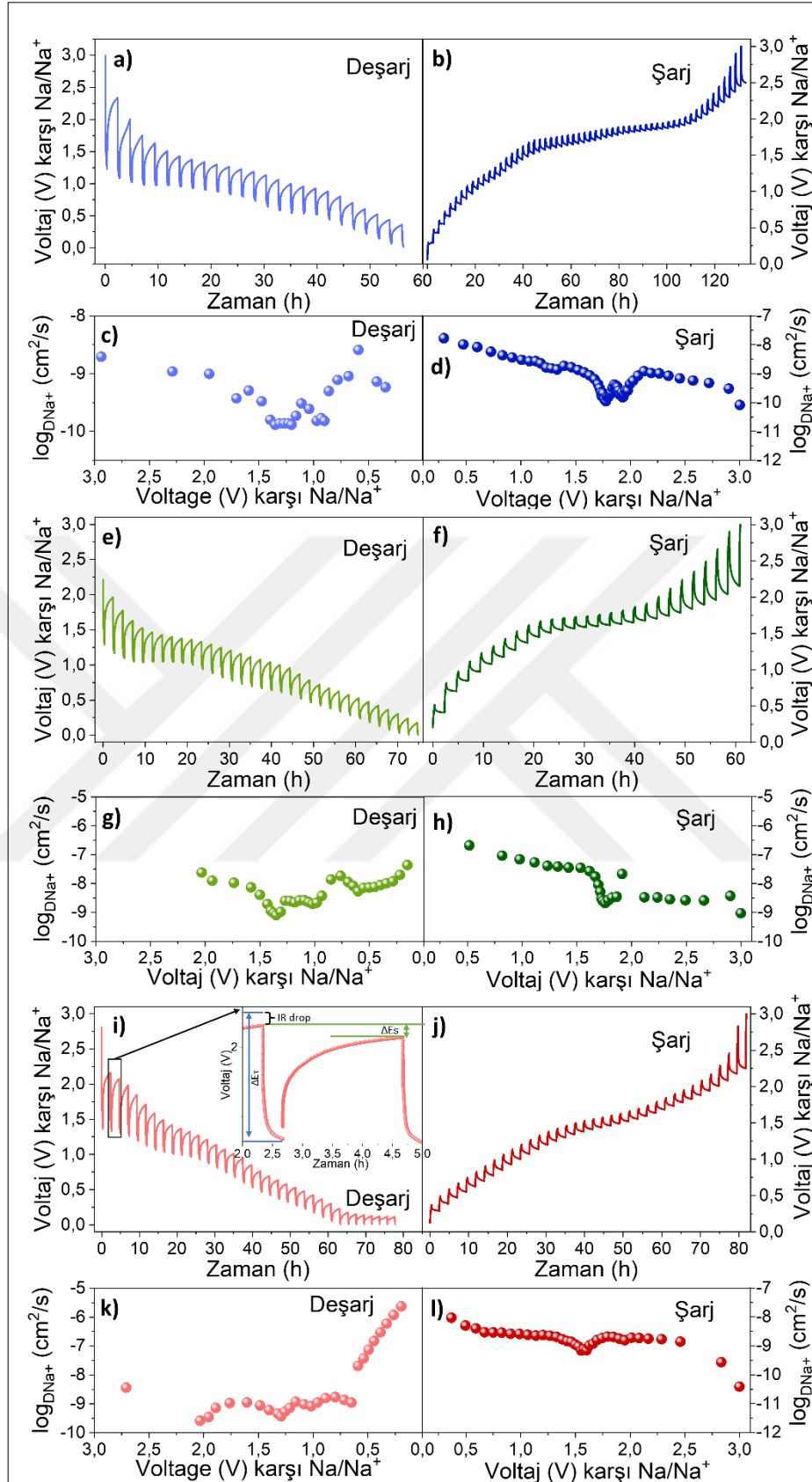
Her elektrot malzemesi için, taze hücre ve C-hızı testinden sonra, elektrot yüzeyini görmek için SEM görüntüleri alınmıştır. Bu durum sodyum aljinat gibi performansı yüksek bir bağlayıcı olmasına rağmen C-hız testi sonrası yüzeyde oluşan çatlakların difüzyon yolunun genişlemesinden (**Şekil 6.11**) ile ilişkilendirilmiştir.

MOF'tan elde edilen geçiş metali selenürlerinin sodyum iyonlarının difüzyon kinetiğini değerlendirmek için galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği (GITT) kullanılmıştır. **Şekil 6.12**, 50 mA/g akım yoğunluğunda 20 dakika galvanostatik deşarj/şarj ve 2 saat açık devre dinlenme ile tam bir deşarj/şarj işlemi sırasında GITT eğrisi gösterilmiş ve Na⁺ iyonlarının difüzyon katsayısı aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır:

$$D_{Na} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{n_m V_m}{S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (6.4)$$

Burada, τ akım darbesinin süresi (s), n_m aktif malzemenin mol sayısı, V_m elektrot molar hacmi (cm³/mol), S elektrot yüzey alanı (cm²), ΔE_s akım darbesinin kararlı durum potansiyeli (V), ΔE_t iR düşüşünü ortadan kaldırdıktan sonra sabit akım darbesi sırasındaki potansiyel değişimidir (V) [154].

GITT profillerine karşılık olarak, hesaplanan D_{Na^+} CoSe₂/C malzemesi için hesaplanan sodyum difüzyon katsayısı ise (deşarj) 1,31•10⁻¹⁰ cm²/s ile 2,77•10⁻⁹ cm²/s arasında iken (şarj) 8,26•10⁻¹¹ cm²/s ile 1,68•10⁻⁸ cm²/s olarak hesaplanmıştır. NiSe/C yarım hücresinin GITT profilinden hesaplanan D_{Na^+} yaklaşık (deşarj) 8,0•10⁻¹⁰ cm²/s ile 4,36•10⁻⁸ cm²/s ve (şarj) 2,08•10⁻⁷ cm²/s ile 9,14•10⁻⁸ cm²/s arasında hesaplanmıştır. FeSe/C için ise (deşarj) 2,62•10⁻¹⁰ cm²/s ile 2,38•10⁻⁶ cm²/s, (şarj) 3,9•10⁻¹¹ cm²/s ile 5,07•10⁻⁹ cm²/s arasında dalgalı bir eğilimi olduğu görülmüştür. Difüzyon katsayısında gerçekleşen dalgalanmalarda düşük değerler elektrot malzemelerinin derin Na⁺ difüzyonunu gösteren deşarj/şarj platosunda ortaya çıkma eğilimi görülmüştür [223].



Şekil 6.12: İlk şarj ve deşarj esnasında GITT profilleri a-b) CoSe₂/C /C ve e-f) NiSe/C i-j) FeSe/C. Tipik bir şarj ve deşarj eğrisine karşılık gelen Na⁺ difüzyon katsayısı dağılımı c-d) CoSe₂/C, d-h) NiSe/C ve k-l) FeSe/C.

Son olarak, geçiş metali selenürlerinin 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ve 1,0 mV/s tarama hızlarında döngüsel voltammetri testleri yapılmış ve hangi tür Na⁺ depolama mekanizmasının kapasite katkısında öncü rol oynadığı araştırılmıştır (**Şekil 6.13**, **Şekil 6.14** ve **Şekil 6.15**). Genel olarak, CV-hız eğrileri için her üç malzemenin ayrı ayrı, CV eğrilerinin genel şekilleri çok fazla değişmemiş ve akım pik noktaları açıkça gösterilmiş ve tarama hızlarının artmasıyla artmıştır. Tarama hızı ve pik akımı arasındaki ilişki hem indirgenme hem de yükseltgenme bölgesindeki belirgin piklerden biri esas alınarak denklem (6.5) ve (6.6)'ya uydurulmuştur:

$$i = av^b \quad (6.5)$$

$$\log(i) = \log(a) + b \log(v) \quad (6.6)$$

Burada, v tarama hızını, i akım yoğunluğunu temsil eder ve b bir sabittir (denklem 5.6'nın eğiminden elde edilir). Genel olarak, 0,5'lik b değeri toplam difüzyon kontrollü yük depolama davranışını açıklarken, 1,0'lık b değeri kapasitif davranışın yük depolama sürecine hâkim olduğunu ortaya koymaktadır. Dahası, farklı tarama hızlarında kapasitif davranışın ve difüzyon kontrollü katkı oranı denklem 6.7 ile hesaplanmıştır:

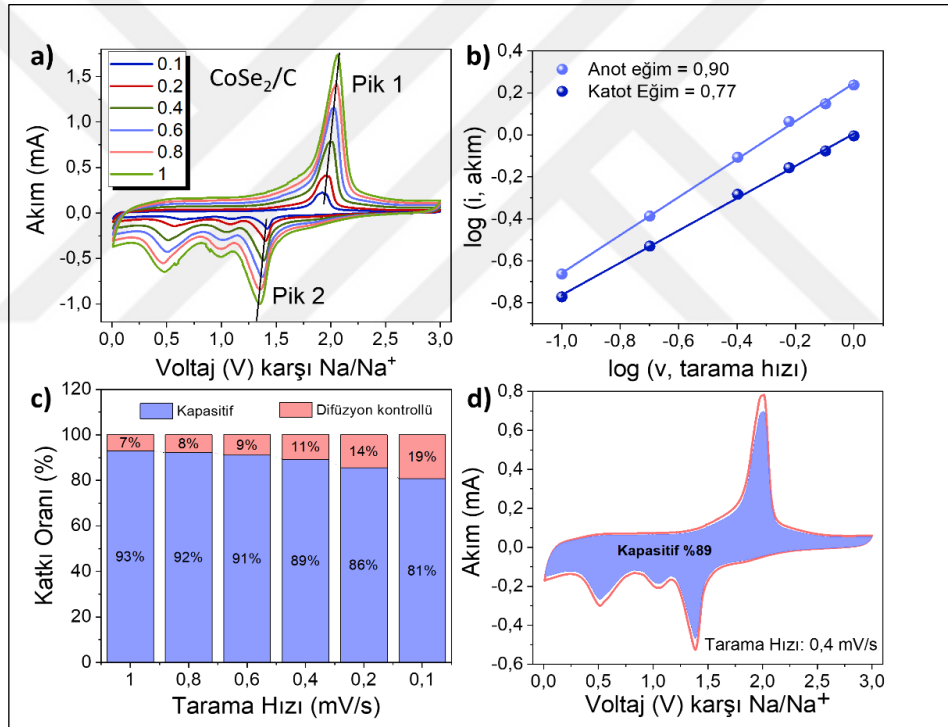
$$i(V) = k_1v + k_2v^{\frac{1}{2}} \quad (6.7)$$

Burada $i(V)$ farklı potansiyellerdeki akım yoğunluğunu, k_1 ve k_2 sabit parametrelerdir, k_1v yalancı kapasitif reaksiyonun katkıda bulunduğu Na⁺ depolama kapasitesini temsil eder ve $k_2 v^{1/2}$ difüzyon sürecindeki Na⁺ depolama kapasitesini temsil etmektedir [151]. Denklem 6.7'nin her iki tarafı $v^{1/2}$ 'ye bölünerek yeniden düzenlenmiş ve denklem 5.8 elde edilmiştir:

$$\frac{i(V)}{v^{\frac{1}{2}}} = k_1v^{\frac{1}{2}} + k_2 \quad (6.8)$$

Bu denklemler uygulanarak öncelikle CoSe₂/C elektrot malzemesinin enerji depolama kinetiği incelenmiştir. **Şekil 6.13a**'da, CV eğrilerinin genel şekilleri çok fazla değişmezken, akım pik noktaları açıkça gösterilmiş ve tarama hızlarının artmasıyla arttığı görülmüştür, bu da CoSe₂/C elektrot malzemesinin mükemmel şarj ve deşarj tersinirliğine sahip olduğunu göstermiştir. Denklem 6.6'dan hesaplanan b değeri

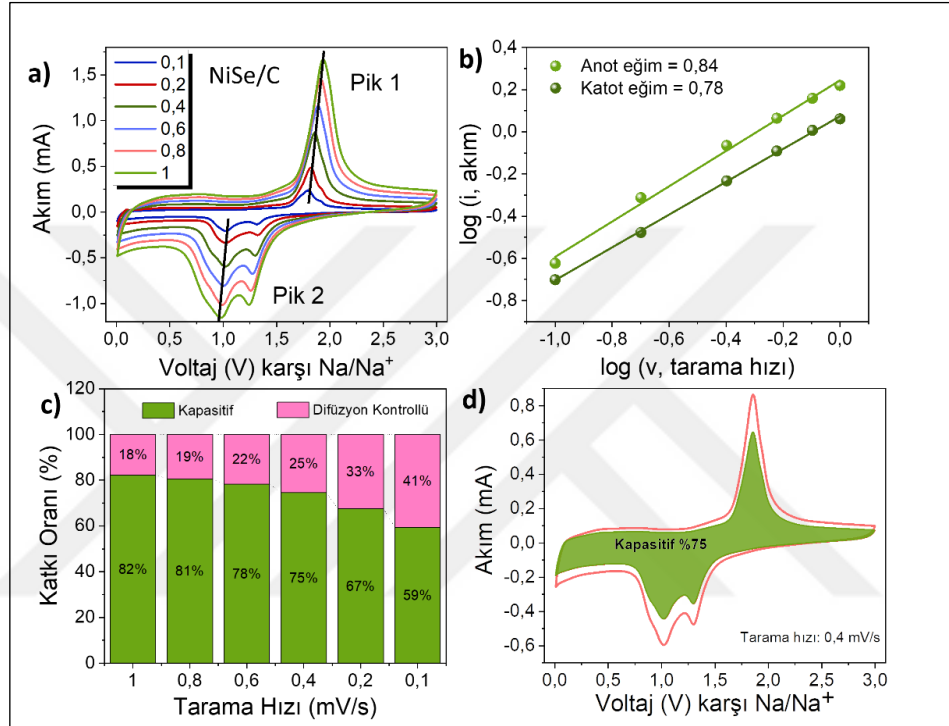
yükseltgenme bölgesi için 0,9, indirgenme bölgesi için 0,77 olarak hesaplanmış ve doğrusal grafiği **Şekil 6.13b**'de verilmiştir. 0,5 ile 1 arasındaki b değeri difüzyon süreci ve kapasitif davranışı olarak Na depolama davranışının iki bölümden oluştuğunu göstermiştir [152]. Kapasitif ve difüzyon kontrollü enerji depolama katkı oranı 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ve 1,0 mV/s tarama hızı için sırasıyla %81, %86, %89, %91, %92 ve %93 olduğu görülmüştür (**Şekil 6.13c**). **Şekil 6.13d**'de 0,4 mV/s tarama hızında %89 oranla kapasitif mekanizmanın baskın olduğu görülmüştür. CoSe₂/C kompozitinin daha yüksek kapasitif katkısı hızlı elektron taşınımına ve elektrokimyasal kinetiğin ve üstün hız performansının artmasına yol açan çok sayıda elektrokimyasal olarak aktive edilmiş bölgeye sahip olması olarak değerlendirilmiştir [153].



Şekil 6.13: CoSe₂/C malzemesinin a) farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri, b) farklı redoks piklerindeki log (tarama hızı) ve log (pik akımı), c) farklı tarama hızlarında kapasitif katkı yüzdesi ve d) 0,4 mV/s'de kapasitifin CV eğrisi mavi bölge ile gösterilen kısım.

Benzer şekil NiSe/C elektrot malzemesi için de farklı tarama hızlarında CV eğrileri çizilmiş ve **Şekil 6.14**'te sunulmuştur. Tarama hızı arttıkça CV pik şekilleri değişmemiş ve pik akım değerlerinde çok az kaymalar gözlemlenmiştir. Na⁺ depolama davranışını incelemek hem yükseltgenme hem de indirgenme yönünde b değerleri

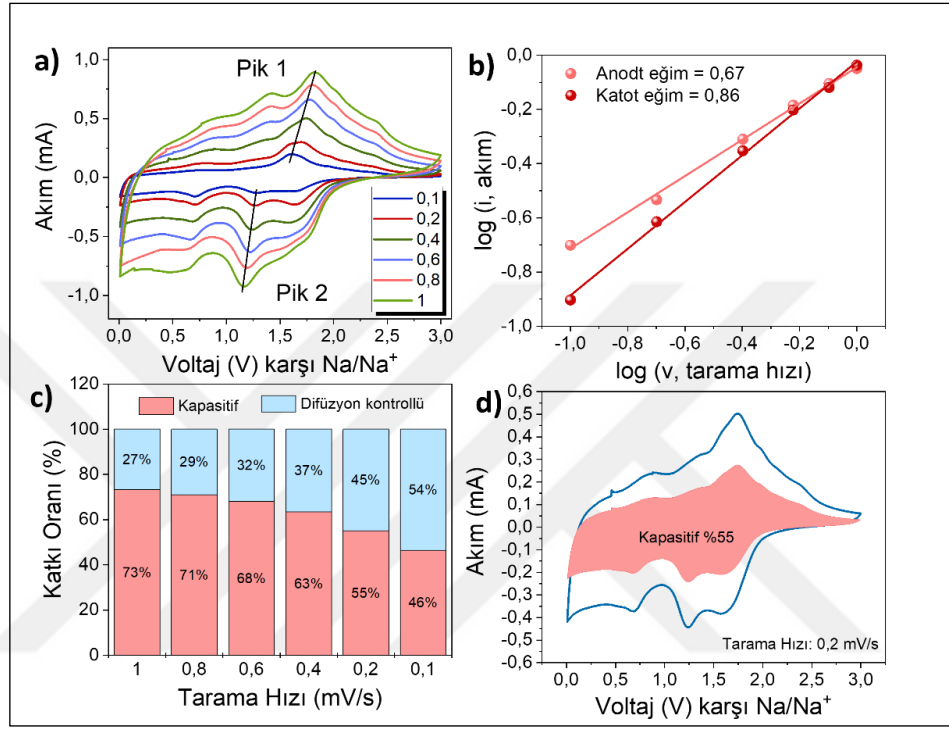
hesaplanmış ve sırasıyla 0,84 ve 0,78 olarak hesaplanmıştır (**Şekil 6.14b**), bunun sonucunda kapasitif davranışın domine ettiği görülmüştür. Kapasitif ve difüzyon kontrollü enerji depolama katkı oranı 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ve 1,0 mV/s tarama hızı için sırasıyla %59, %67, %75, %78, %81 ve %82 olduğu görülmüştür (**Şekil 6.14c**). **Şekil 6.14d**'de 0,4 mV/s tarama hızında %75 oranla kapasitif mekanizmanın baskın olduğu görülmüştür.



Şekil 6.14: NiSe/C malzemesinin a) farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri, b) farklı redoks piklerindeki log (tarama hızı) ve log (pik akımı), c) farklı tarama hızlarında kapasitif katkı yüzdesi ve d) 0,4 mV/s'de kapasitifin CV eğrisi yeşil bölge ile gösterilen kısım.

Son geçiş metali selenürü olan FeSe/C elektrot malzemesi için farklı tarama hızlarındaki Na^+ depolamadaki kinetik davranışı incelenmiştir ve **Şekil 6.15a**'da verilmiştir. CoSe₂/C ve NiSe/C malzemelerine benzer şekilde tarama hızı tarama hızı arttıkça CV pik akımları artmış ve pik değerleri çok hafif kayma göstermiştir. Anodik ve katodik bölgelerdeki akım pik değerlerinden hesaplanan b değerleri sırasıyla 0,67 ve 0,86 olarak hesaplanmıştır (**Şekil 6.15b**). Yani Na^+ depolama mekanizmasından kapasitif ve difüzyon kontrolünün birlikte etkili olduğunu göstermiştir. Kapasitif davranışın, enerji depolamadaki katkı oranları 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ve 1,0 mV/s tarama hızı için sırasıyla %48, %55, %63, %68, %71 ve %83 olduğu görülmüştür (**Şekil**

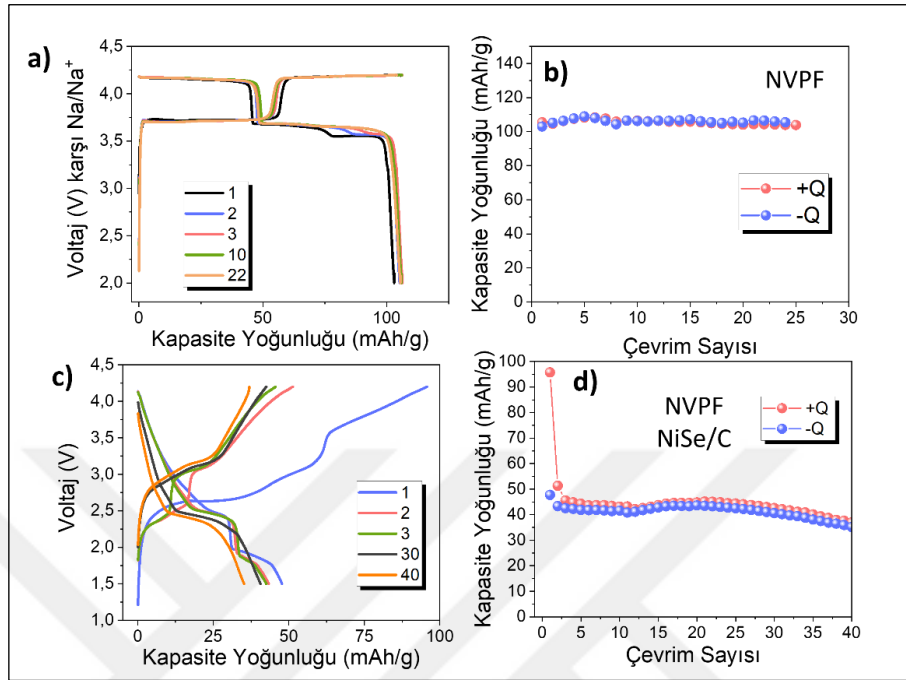
6.15c). CoSe₂/C ve NiSe/C malzemelerinden farklı olarak 0,1 mV/s tarama hızındaki enerji depolamada difüzyon kontrollü enerji depolama %54 ile daha baskın olduğu görülmüştür. Son olarak 0,2 mV/s tarama hızındaki kapasitif davranışın enerji depolamadaki katkı oranı %55 olarak hesaplanmış ve CV alan grafiği **Şekil 6.15d**'de verilmiştir.



Şekil 6.15: FeSe/C malzemesinin a) farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri, b) farklı redoks piklerindeki log (tarama hızı) ve log (pik akımı), c) farklı tarama hızlarında kapasitif katkı yüzdesi ve d) 0,2 mV/s'de kapasitifin CV eğrisi pembe bölge ile gösterilen kısım.

Kapasitif davranışın domine ettiği Na⁺ iyonu depolamanın, Na⁺ 'ın hızlı bir şekilde girmesi/çıkması ve daha iyi döngü kararlılığı için faydalı olduğu ve benzer davranışa sahip metal selenür SIB anot malzemeleri literatürde rapor edilmiştir [57], [213], [224]. Son olarak, Tiamat'tan sağlanan Na₃V₂(PO₄)₂F₃ (NVPF) katot malzemesi ile NiSe/C anot malzemesi kullanılarak tam hücre testi yapılmıştır ve elde edilen sonuç **Şekil 6.16**'da sunulmuştur. NVPF katot malzemesi için 15 mA/g akım yoğunluğunda elde edilen şarj deşarj profili ve kapasite yoğunluğu **Şekil 6.16a** ve **16b**'de verilmiştir. NVPF katot malzemesi yaklaşık 105 mAh/g kapasite yoğunluğu ile teorik kapasitesi olan 128 mAh/g kapasite değerine yakındır ve 25 çevrim boyunca da oldukça kararlı olduğu görülmüştür. NVPF'in Na'ya karşı çalışma voltajı 4,2 V ile 2 V olarak kabul edilmiştir.

NiSe/C ve NVPF tam hücre çalışmalarında ise voltaj penceresi 4,2 V ile 1,5 V arasında uygulanmıştır.



Şekil 6.16: NVPF malzemesinin 15 mA/g akım yoğunluğunda, a) şarj/deşarj profili b) çevrim performansı ve NiSe/C-NVPF tam hücre testinin c) şarj/deşarj profili d) çevrim performansı.

NiSe/C anot malzemesinin kapasite yoğunluğu (Şekil 6.9c ve 9d) ortalama 312 mAh/g kabul edilmiştir ve NVPF kapasite yoğunluğu ortalama 105 mAh/g'dır. Ortalama 8,5 mg aktif yükleme miktarı olan NVPF elektrot malzemesi için yaklaşık olarak 2,8 mg aktif yükleme miktarı olan bir anot malzemesi ile kütle-yük dengesi kurulmalıdır [225]. NiSe/C ve NVPF malzemeleri ile hazırlanan tam hücrede 4,2 V ile 1,5 V çalışma voltajında yaklaşık 15 mA/g akım yoğunluğunda 40 şarj/deşarj çevrimi sonucunda 35 mAh/g kapasite yoğunluğu elde edilebilmiştir.

Literatürde Na-iyon anot malzemesi olarak uygulanan bazı geçiş metali selenürleri ve genel bilgileri **Tablo 6.1**'de verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen elektrokimyasal sonuçlar ile verilen literatür çalışmalarının sonuçları karşılaştırılmalı bir şekilde sunulmuştur. Tablodaki çoğu malzeme MOF'tan türetilmiştir ve tek adımlı sentez süreçlerine sahiptir. Bu çalışmanın sonuçları literatür ile rekabet halindedir. Çevre dostu ve doğal ürünlerden elde edilebilen gallik asidin organik ligand olarak kullanılması ile diğer çalışmalardan farklılık göstermektedir.

Tablo 6.1: SIB için MOF türevi geçiş metali (Co, Ni ve Fe) selenür anotlar.

Malzeme	Organik Ligand	Aktif Kütle: İletken Ajan:Bağlayıcı oranları- bağlayıcı türü	Kapasite yoğ./Akım yoğ./Çevrim sayısı	Kaynak
CoSe ₂ /C	2-metilimidazol	7:2:1- PVdF	117,9 mAh/g -100 mA/g -100 çevrim	[151]
CoSe ₂ /N-C	2-metilimidazol	7:2:1- PVdF	300 mAh/g -100 mA/g -150 çevrim	[226]
CoSe₂/C	Gallik asit	80:10:10 – Na Aljinat	315 mAh/g -100 mA/g -100 çevrim	Bölüm 6
Se/CoSe ₂ /C	2-metilimidazol	70:15:15- Na-CMC	490 mAh/g -100 mA/g -100 çevrim	[194]
CoSe ₂ /C	Citrik asit	70:15:15-Na-CMC	554 mAh/g- 100 mA/g- 50 çevrim	[227]
NiSe@NC	Nitrilotriasetik asit	7:2:1- PVDF	249 mAhg–100 mA/g – 5 çevrim	[215]
NiSe/C	Dopamin	80:10:10 – Na Aljinat	280 mAh/g – 100 mA/g - 50 çevrim	[181]
NiSe/C	Gallik asit	80:10:10 – Na Aljinat	312 mAh/g -100 mA/g -100 çevrim	Bölüm 6
NiSe@C/rGO	Heksakis(4-karboksilfenoksi) siklotrifosfazen	8:1:1- PVdF	322 mAh/g -100 mA/g -200 çevrim	[228]
FeSe ₂ /RGO	Dimetilformamid (DMF)	7:2:1-CMC	332 mAh/g -100 mA/g -100 çevrim	[229]
FeSe/C	Gallik asit	80:10:10 – Na Aljinat	362 mAh/g -100 mA/g -100 çevrim	Bölüm 6
FeSe/N–C	Prusya mavisi	7:2:1-CMC	588 mAh/g -399 mA/g -100 çevrim	[217]
FeSe/C	Ferrosen	8:1:1 – Na-CMC	390 mAh/g -100 mA/g -60 çevrim	[230]

7. GENEL SONUÇLAR

Lityum-iyon piller (LIB), kablosuz ve taşınabilir cihazlarla hayatımızda köklü bir değişiklik yapmıştır. Ancak, yetersiz lityum rezervleri, toplumsal ve enerji sektörlerinin artan taleplerini tam olarak karşılayamayacaktır. Öte yandan, yeryüzünde en çok bulunan elementlerden biri olan sodyum, benzer kimyasal özelliklere sahip oldukları için lityumun ikamesi olarak kabul edilebilir. Sodyum lityumdan daha büyük bir iyon çapına sahiptir ve ticari bir anot olan grafit, özellikle geleneksel karbonat esaslı elektrolit ile sodyum iyon pillerde (SIB'ler) düzgün çalışmaz, bu nedenle, sert karbonlar, alaşım anot kompozitleri (Sn veya Sb), metal oksitler, metal sülfürler veya metal selenürler gibi malzemeler son zamanlarda alternatif SIB anotları olarak araştırılmıştır. Karbonlu anotların dışındaki malzemeler, dönüşüm ve/veya alaşımlama reaksiyon mekanizması ile çalıştığı için yapıya birden fazla Na iyonu alırlar ve bu sayede çok daha yüksek teorik kapasitelere sahiptirler.

Yalıtkanlardan yarı iletkenlere ve yarı metallere kadar geniş bir yelpazeye sahip olan geçiş metali kalkojenleri (TMC) elektronik, kataliz, fotovoltaiik ve piller gibi geniş kullanım alanlarına sahiptirler. TMC'ler Li-iyon piller için kullanımı 1970'lerde başlamış olsa da Na-iyon piller için kullanımına çok sonra başlanmıştır. Geçiş metali kalkojenleri, çok yönlü malzeme türleri, yeterli bolluk, maliyet etkinliği, sağlam yapıları ve yüksek teorik kapasiteleri nedeniyle Na-iyon piller için anot malzemeleri olarak önemli bir cazibe kazanmıştır.

Bu tez çalışmasının amacı farklı sentez yöntemleri ile metal selenür elektrot malzemeleri geliştirilerek sodyum iyon (Na-iyon) piller için kullanım potansiyellerinin incelenmesidir. Elektrolit, bağlayıcı ve katkı malzemesi optimizasyonları yapılarak metal selenür temelli elektrot malzemelerinin performans değerlerinin artırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, temel olarak 3 farklı yöntemle metal selenür ve metal selenür/karbon kompozit malzemeleri sentezlenmiştir.

Bölüm 4'te, yüksek teorik kapasiteye (780 mAh/g) sahip SnSe malzemesinin yüksek enerjili bilyeli değirmende farklı sürelerde sentezlemesi yapılmıştır. Daha sonra bu elektrot malzemesinin en iyi şarj/deşarj performansına ulaştığı elektrolit optimizasyonu yapılmıştır. PVdF, CMC-SBR, Na-Alg ve PAA gibi farklı bağlayıcı türlerinin etkileri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. En iyi performans, 2h öğütme

süresinde, 1M NaClO₄ EC-PC-%5FEC elektroliti ve PAA bağlayıcısı ile elde edilmiştir. Bu durum, kullanılan diğer bağlayıcılara kıyasla, PAA'nın yapışkanlık özelliğinin en yüksek ve şişme özelliğinin en az olması durumu ile açıklanmıştır. Sonuç olarak, karbon katkılanmasına gerek kalmadan 2 saatlik bilyeli değirmende sentezlenmiş SnSe, 100 çevrim sonunda C/5 akım yoğunluğunda (yaklaşık 27,5 mA/g) ~350 mAh/g kapasite yoğunluğu ile en iyi performansa ulaşmıştır. Mevcut çalışmanın elektrokimyasal performansı, elektrot malzemesinin herhangi bir ilave karbon içermemesi ve kullanılan bağlayıcı miktarının çok daha düşük olması nedeniyle üstün olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, bu çalışmada çözücülere, yüzey aktif maddelere veya yüksek reaksiyon sıcaklığı işlemine ihtiyaç duyulmadan sadece tek adımlı bir sentez yöntemi kullanılmıştır. Dolayısıyla, elde edilen 2hSnSe malzemesi daha düşük maliyetle elde edilen umut verici bir sodyum iyonu anot malzemesi olarak düşünülebilir.

Bölüm 5'te mikrodalga destekli solvotermal yöntem ile SnSe malzemesinin sentezi amaçlanmış, ancak sentez ortamının alkali durumunun mikrodalga cam reaktörlerinden Si sızıntısına sebebiyet vermiştir. Bu nedenle solvotermal yöntem ile çalışmalara devam edilmiş ve teflon astarlı reaktörler kullanılmıştır. SnSe malzemesinin sentez parametrelerinin optimizasyonu yapılmış ve Na-iyon pil uygulamalarında Bölüm 4'te kullanılan bağlayıcı ve elektrolit bileşenleri kullanılarak yapılmıştır. Metal selenürlerin sahip olduğu karakteristik kapasite kayıplarının önüne geçmek için karbon katkılanması yapılmış ve karbon kaynağı olarak grafit kullanılmıştır. Grafit'e 630 °C'de ısıtılarak işlem uygulanarak (tGR) yüzey aktivasyonu ve solvotermal süreçte SnSe ile yüzey etkileşimin artırılması amaçlanmıştır. SnSe malzemesi hem işlemsiz grafit (GR) hem de ısıtılmış grafit (tGR) ile katkılanmıştır. Elde edilen malzemeler hem karbonat (1 M NaClO₄ EC-PC-%5FEC) esaslı elektrolit hem de grafitin Na-iyon ile uyumlu çalıştığı eter esaslı (1M NaPF₆ TEGDME) elektrolit ortamında çalıştırılarak galvanostatik performansları incelenmiştir. Sonuç olarak, t-Grafit katkılı SnSe malzemesinin 100 mA/g akım yoğunluğunda ve 100 çevrimde, %75 tersinir kapasite tutumu ile 255 mAh/g kapasite yoğunluğuna ulaşmıştır. Grafit malzemesi, Na-iyon pillerde yeterince aktif değildir ve SnSe malzemesine destek malzemesi görevi yaparak hacim genişlemesini ve ufalanmasına tampon görevi gördüğü sonucuna varılmıştır.

Bölüm 6’de, Gallik asit esas metal organik çerçevelerin yüksek sıcaklıkta Argon ortamda selenizasyon işlemi yapılmıştır. Aynı kroze içinde Se ve MOF malzemelerinin yüksek sıcaklığa maruz bırakılmasıyla birlikte, içeriğindeki organik ligandların karbonize olmasıyla ve metal-selenyum etkileşimiyle MSe/C (CoSe₂/C, NiSe/C ve FeSe/C) kompozitleri tek aşamada elde edilmiştir. Yüksek gözenekli yapısıyla ve karbon içeriğiyle Na-iyon pillerdeki 100 çevrim sonunda 100 mA/g akım yoğunluğunda CoSe₂/C, NiSe/C ve FeSe/C için sırasıyla, %69 kapasite tutumu ile 315 mAh/g, %68 kapasite tutumu ile 312 mAh/g, %94 kapasite tutumu ile 363 mAh/g, kapasite yoğunluğuna ulaşmıştır. Ayrıca, çevreci ve doğal ürünlerden elde edilebilen gallik asitin organik ligand olarak kullanılması bakımından literatürdeki diğer çalışmalardan farklıdır.

Son yıllarda metal selenürler sodyum iyon pilleri tatmin edici çevrim performansına ve yüksek enerji yoğunluğuna ulaşabilmesi için yüksek teorik kapasiteleri dolayısı ile çokça araştırılmıştır. Sodyum iyon pillerin ticarileşmesi günümüzde, Na-iyon piller için tam hücre kimyası ve prototip geliştiren şirketler Novasis enerji, Faradion, Natron Enerji, Rechargion Enerji, HiNa, Altris, TIAMAT, AGM, Contemporary Ampere Technology Co., Ltd. (CATL)’dir. Tam hücre kimyasında genellikle 300 mAh/g kapasite yoğunluğuna sahip sert karbon anot kullanılmıştır [28]. Evrensel trendin şarj edilebilir pillere yöneliminin ardından ülkemiz bu değişime kayıtsız kalmamış, lityum iyon pillerin paketlenmesi ve pil komponentlerinin üretilmesi adına yatırımlara başlamıştır [231]. Ancak, henüz Türkiye’de sodyum iyon pil için halihazırda yatırımlar bulunmasa da, ülkemizde mevcut rüzgâr gülleri ve güneş panellerinden elde edilen enerjinin depolanması için büyük ölçekli ve sabit şebeke sistemlerinde kullanılmak üzere sodyum iyon pillerine yatırımın hızlandırılması ve uygulamalarının arttırılmasına ihtiyaç vardır.

Bu tez kapsamında elde edilen metal selenür malzemelerinin düşük çalışma voltajlarının, nispeten yüksek kapasite yoğunluklarının olması (ticari sert karbondan yaklaşık ~%20 daha yüksek) ve kolay ve ucuz bir yöntemle sentezlenebilir olmaları nedeniyle ticari sodyum iyon piller için umut verici anot malzemeleri olarak kabul edilebilirler.

KAYNAKLAR

- [1] Kober T., Schiffer H.-W., Densing M., and Panos E., (2020), "Global energy perspectives to 2060—WEC's World Energy Scenarios 2019," *Energy Strategy Reviews*, 31, 100523.
- [2] Le T. S., Nguyen T. N., Bui D.-K., and Ngo T. D., (2023), "Optimal sizing of renewable energy storage: A techno-economic analysis of hydrogen, battery and hybrid systems considering degradation and seasonal storage," *Applied Energy*, 336, 120817.
- [3] James M. I. and Prakash A., (2018), "Advancement of technology towards developing Na-ion batteries," *Journal of Power Sources*, 378, 268-300.
- [4] Sinsel S. R., Riemke R. L., and Hoffmann V. H., (2020), "Challenges and solution technologies for the integration of variable renewable energy sources—a review," *renewable energy*, 145, 2271-2285.
- [5] Krishan O. and Suhag S., (2019), "An updated review of energy storage systems: Classification and applications in distributed generation power systems incorporating renewable energy resources," *International Journal of Energy Research*, 43, (12), 6171-6210.
- [6] Guney M. S. and Tepe Y., (2017), "Classification and assessment of energy storage systems," *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 75, 1187-1197.
- [7] Olabi A. et al., (2022), "Battery energy storage systems and SWOT (strengths, weakness, opportunities, and threats) analysis of batteries in power transmission," *Energy & Environmental Science*, 254, 123987.
- [8] Manthiram A., (2017), "An outlook on lithium ion battery technology," *ACS central science*, 3, (10), 1063-1069.
- [9] Kubota K., Dahbi M., Hosaka T., Kumakura S., and Komaba S., (2018), "Towards K-ion and Na-ion batteries as “beyond Li-ion,” *he chemical record*, 18, (4), 459-479.
- [10] Slater M. D., Kim D., Lee E., and Johnson C. S., (2013), "Sodium-ion batteries," *Advanced Functional Materials*, 23, (8), 947-958.
- [11] Wang T., Su D., Shanmukaraj D., Rojo T., Armand M., and Wang G., (2018), "Electrode materials for sodium-ion batteries: considerations on crystal structures and sodium storage mechanisms," *Electrochemical Energy Reviews*, 1, (2), 200-237.
- [12] Zhu X. et al., (2018), "Dual carbon-protected metal sulfides and their application to sodium-ion battery anodes," *Journal of Materials Chemistry A*, 6, (27), 13294-13301.

- [13] Lu T., Dong S., Zhang C., Zhang L., and Cui G., (2017), "Fabrication of transition metal selenides and their applications in energy storage," *Coordination Chemistry Reviews*, 332, 75-99.
- [14] Hu Z., Liu Q., Chou S. L., and Dou S. X., (2017), "Advances and challenges in metal sulfides/selenides for next-generation rechargeable sodium-ion batteries," *Advanced Materials*, 29, (48), 1700606.
- [15] Zhang F. et al., (2016), "SnSe₂ 2D anodes for advanced sodium ion batteries," *J Advanced Energy Materials*, 6, (22), 1601188.
- [16] Emeksiz C. and Burak K., (2022), "Enerji Depolama Teknolojilerinin İncelenmesi ve Karşılaştırmalı Analizi," *International Journal of Multidisciplinary Studies Innovative Technologies*, 6, (2), 134-142.
- [17] Ma N., Yang D., Riaz S., Wang L., and Wang K., (2023), "Aging mechanism and models of supercapacitors: A review," *Technologies*, 11, (2), 38.
- [18] Winter M. and Brodd R., (2004), "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?," *Chemical Reviews*, 104, (10), 4245-4270.
- [19] Christen T. and Carlen M. W., (2000), "Theory of Ragone plots," *Journal of Power Sources*, 91, (2), 210-216.
- [20] Chauhan A. and Saini R., (2014), "A review on Integrated Renewable Energy System based power generation for stand-alone applications: Configurations, storage options, sizing methodologies and control," *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 38, 99-120.
- [21] Bartolozzi M., (1990), "The recovery of metals from spent alkaline-manganese batteries: a review of patent literature," *Resources, Conservation Recycling*, 4, (3), 233-240.
- [22] Sayilgan E. et al., (2009), "A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries," *Hydrometallurgy*, 97, (3-4), 158-166.
- [23] Palacin M. R., (2009), "Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective," *Chemical Society Reviews*, 38, (9), 2565-2575.
- [24] Zhao Y. et al., (2021), "A review on battery market trends, second-life reuse, and recycling," *Sustainable Chemistry*, 2, (1), 167-205.
- [25] Chayambuka K., Mulder G., Danilov D. L., and Notten P. H., (2020), "From li-ion batteries toward Na-ion chemistries: challenges and opportunities," *Advanced Energy Materials*, 10, (38), 2001310.
- [26] Goodenough J., (2018), "How we made the Li-ion rechargeable battery," *Nature Electronics*, 1, (3), 204-204.

- [27] Polat B. D. and Keleş Ö., (2012), "Lityum iyon pil teknolojisi," *Metallurji Dergisi*, 162, 42-48.
- [28] Yadav P., Shelke V., Patrike A., and Shelke M., (2023), "Sodium-based batteries: development, commercialization journey and new emerging chemistries," *Oxford Open Materials Science*, 3, (1), itac019.
- [29] Park H. et al., (2023), "Review on Cathode Materials for Sodium-and Potassium-Ion Batteries: Structural Design with Electrochemical Properties," *Batteries Supercaps*, 6, (3), e202200486.
- [30] Xiao J. et al., (2019), "Rational design of a P2-type spherical layered oxide cathode for high-performance sodium-ion batteries," *ACS central science*, 5, (12), 1937-1945.
- [31] Bauer A., Song J., Vail S., Pan W., Barker J., and Lu Y., (2018), "The scale-up and commercialization of nonaqueous Na-ion battery technologies," *Advanced Energy Materials*, 8, (17), 1702869.
- [32] Ni Q., Bai Y., Wu F., and Wu C. J. A. S., (2017), "Polyanion-type electrode materials for sodium-ion batteries," *Advanced Science*, 4, (3), 1600275.
- [33] Barpanda P., Lander L., Nishimura S. i., and Yamada A., (2018), "Polyanionic insertion materials for sodium-ion batteries," *Advanced Energy Materials*, 8, (17), 1703055.
- [34] Shen X., Han M., Su Y., Wang M., and Wu F., (2023), "Alkali Metal Ion Induced Lattice Regulation for All Climate NASICON-type Cathode with Superior Na-storage Performance," *Nano Energy*, 108640.
- [35] Barker J., Saidi M., and Swoyer J., (2002), "A sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound NaVPO₄F," *Electrochemical Solid-State Letters*, 6, (1), A1.
- [36] Qian J. et al., (2018), "Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries," *Advanced Energy Materials*, 8, (17), 1702619.
- [37] Wang L. et al., (2015), "Rhombohedral Prussian white as cathode for rechargeable sodium-ion batteries," *Journal of the American Chemical Society*, 137, (7), 2548-2554.
- [38] Ge P. and Foulletier M., (1988), "Electrochemical intercalation of sodium in graphite," *Solid State Ionics*, 28, 1172-1175.
- [39] Kim H., Hong J., Park Y. U., Kim J., Hwang I., and Kang K., (2015), "Sodium storage behavior in natural graphite using ether-based electrolyte systems," *Advanced Functional Materials*, 25, (4), 534-541.
- [40] Xie F., Xu Z., Guo Z., and Titirici M.-M., (2020), "Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond," *Progress in Energy and Combustion Science*, 2, (4), 042002.

- [41] Doeff M. M., Ma Y., Visco S. J., and De Jonghe L. C., (1993), "Electrochemical insertion of sodium into carbon," *Journal of the Electrochemical Society*, 140, (12), L169.
- [42] Jian Z. et al., (2017), "Insights on the mechanism of Na-ion storage in soft carbon anode," *Chemistry of Materials*, 29, (5), 2314-2320.
- [43] Stevens D. and Dahn J., (2000), "High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, 147, (4), 1271.
- [44] Demir E., Aydin M., Arie A. A., and Demir-Cakan R., (2019), "Apricot shell derived hard carbons and their tin oxide composites as anode materials for sodium-ion batteries," *Journal of Alloys and Compounds*,
- [45] Canbaz E., Aydin M., and Çakan R. D., (2022), "Investigation of hazelnut shells driven hard carbons as anode for sodium-ion batteries produced by hydrothermal carbonization method," *Turkish journal of Chemistry*, 46, (2), 356-366.
- [46] Aydin M., Demir E., Unal B., Dursun B., Ahsen A. S., and Demir-Cakan R. J. S. s. i., (2019), "Chitosan derived N-doped carbon coated SnO₂ nanocomposite anodes for Na-ion batteries," *Solid State Ionics*, 341, 115035.
- [47] Väli R., Jänes A., Thomberg T., and Lust E., (2016), "D-glucose derived nanospheric hard carbon electrodes for room-temperature sodium-ion batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, 163, (8), A1619-A1626.
- [48] Arie A. A., Tekin B., Demir E., and Demir-Cakan R., (2019), "Hard carbons derived from waste tea bag powder as anodes for sodium ion battery," *Materials Technology*, 1-10.
- [49] Qiao S., Zhou Q., Ma M., Liu H. K., Dou S. X., and Chong S., (2023), "Advanced Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries," *ACS nano*,
- [50] Su D., Dou S., and Wang G., (2015), "Anatase TiO₂: better anode material than amorphous and rutile phases of TiO₂ for Na-ion batteries," *Chemistry of Materials*, 27, (17), 6022-6029.
- [51] Perveen T., Siddiq M., Shahzad N., Ihsan R., Ahmad A., and Shahzad M. I., (2020), "Prospects in anode materials for sodium ion batteries-A review," *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 119, 109549.
- [52] Nayak P. K., Yang L., Brehm W., and Adelhelm P., (2018), "From lithium-ion to sodium-ion batteries: advantages, challenges, and surprises," *Angewandte Chemie International Edition*, 57, (1), 102-120.
- [53] Zheng S.-M. et al., (2021), "Alloy anodes for sodium-ion batteries," *Rare Metals*, 40, 272-289.

- [54] Kim Y., Ha K. H., Oh S. M., and Lee K. T., (2014), "High-capacity anode materials for sodium-ion batteries," *Chemistry—A European Journal*, 20, (38), 11980-11992.
- [55] Gong Y., Li Y., Li Y., Liu M., Bai Y., and Wu C., (2023), "Metal selenides anode materials for sodium ion batteries: synthesis, modification, and application," *Small*, 19, (4), 2206194.
- [56] Bang G. S., Nam K. W., Kim J. Y., Shin J., Choi J. W., and Choi S.-Y., (2014), "Effective liquid-phase exfoliation and sodium ion battery application of MoS₂ nanosheets," *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, (10), 7084-7089.
- [57] Hu Z. et al., (2014), "MoS₂ nanoflowers with expanded interlayers as high-performance anodes for sodium-ion batteries," *Angewandte Chemie International Edition*, 53, (47), 12794-12798.
- [58] Luo W., Calas A., Tang C., Li F., Zhou L., and Mai L., (2016), "Ultralong Sb₂Se₃ nanowire-based free-standing membrane anode for lithium/sodium ion batteries," *ACS Applied Materials Interfaces*, 8, (51), 35219-35226.
- [59] Ou X. et al., (2017), "In situ X-ray diffraction investigation of CoSe₂ anode for Na-ion storage: Effect of cut-off voltage on cycling stability," *Electrochimica Acta*, 258, 1387-1396.
- [60] Wang J. et al., (2015), "Solid-state fabrication of SnS₂/C nanospheres for high-performance sodium ion battery anode," *ACS Applied Materials Interfaces*, 7, (21), 11476-11481.
- [61] Oh S. H. and Cho J. S., (2019), "Hierarchical (Ni, Co) Se₂/CNT hybrid microspheres consisting of a porous yolk and embossed hollow thin shell for high-performance anodes in sodium-ion batteries," *Journal of Alloys and Compounds*, 806, 1029-1038.
- [62] Li Y. et al., (2022), "Ether-based electrolytes for sodium ion batteries," *Chemical Society Reviews*, 51, (11), 4484-4536.
- [63] Wu M. et al., (2013), "Toward an ideal polymer binder design for high-capacity battery anodes," *Journal of the American Chemical Society*, 135, (32), 12048-12056.
- [64] Dahbi 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.
- [65] 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.
- [66] Li J., Le D.-B., Ferguson P., and Dahn J., (2010), "Lithium polyacrylate as a binder for tin–cobalt–carbon negative electrodes in lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, 55, (8), 2991-2995.

- [67] Zhao J. et al., (2018), "Moving to Aqueous Binder: A Valid Approach to Achieving High-Rate Capability and Long-Term Durability for Sodium-Ion Battery," *Advanced Science*, 5, (4), 1700768.
- [68] Müllner S., Michlik T., Reichel M., Held T., Moos R., and Roth C., (2023), "Effect of Water-Soluble CMC/SBR Binder Ratios on Si-rGO Composites Using μ - and nm-Sized Silicon as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," *Batteries & Supercaps*, 9, (5), 248.
- [69] Kovalenko I. et al., (2011), "A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries," *Science & Government Report*, 334, (6052), 75-79.
- [70] 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.
- [71] Ma Z., Lyu Y., Yang H., Li Q., Guo B., and Nie A., (2018), "Systematic investigation of the Binder's role in the electrochemical performance of tin sulfide electrodes in SIBs," *Journal of Power Sources*, 401, 195-203.
- [72] Komaba S., Shimomura K., Yabuuchi N., Ozeki T., Yui H., and Konno K., (2011), "Study on polymer binders for high-capacity SiO negative electrode of Li-ion batteries," *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, (27), 13487-13495.
- [73] Chen C., Lee S. H., Cho M., Kim J., and Lee Y., (2016), "Cross-linked chitosan as an efficient binder for Si anode of Li-ion batteries," *ACS Applied Materials Interfaces*, 8, (4), 2658-2665.
- [74] Wang H. et al., (2019), "Recent advances on self-healing materials and batteries," *ChemElectroChem*, 6, (6), 1605-1622.
- [75] Ponrouch A., Monti D., Boschini A., Steen B., Johansson P., and Palacín M. R., (2015), "Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, 3, (1), 22-42.
- [76] 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.
- [77] Bommier C. and Ji X., (2018), "Electrolytes, SEI formation, and binders: a review of nonelectrode factors for sodium-ion battery anodes," *Small*, 14, (16), 1703576.
- [78] Huang Z.-X. et al., (2023), "Electrode/electrolyte additives for practical sodium-ion batteries: a mini review," *Inorganic Chemistry Frontiers*,
- [79] Komaba S., Ishikawa T., Yabuuchi N., Murata W., Ito A., and Ohsawa Y., (2011), "Fluorinated ethylene carbonate as electrolyte additive for rechargeable Na batteries," *CS applied materials interfaces*, 3, (11), 4165-4168.

- [80] Kuziora P., Wyszynska M., Polanski M., and Bystrzycki J., (2014), "Why the ball to powder ratio (BPR) is insufficient for describing the mechanical ball milling process," *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, (18), 9883-9887.
- [81] Liang J.-M., Zhang L.-J., XiLi D.-G., and Kang J., (2020), "Research progress on tin-based anode materials for sodium ion batteries," *J Rare Metals*, 39, (9), 1005-1018.
- [82] Ni J. et al., (2020), "Rooting binder-free tin nanoarrays into copper substrate via tin-copper alloying for robust energy storage," *J Nature communications*, 11, (1), 1-8.
- [83] Li R. et al., (2021), "Fast ion diffusion kinetics based on ferroelectric and piezoelectric effect of SnO₂/BaTiO₃ heterostructures for high-rate sodium storage," *J Nano Energy*, 90, 106591.
- [84] Li R. et al., (2022), "Accelerating ion transport via in-situ formation of built-in electric field for fast charging sodium-ion batteries," *J Chemical Engineering Journal*, 450, 138019.
- [85] Liu S. et al., (2021), "Controllable construction of yolk-shell Sn-Co@ void@ C and its advantages in Na-ion storage," *J Rare Metals*, 40, (9), 2392-2401.
- [86] Dai S., Wang L., Cao M., Zhong Z., Shen Y., and Wang M. J. M. T. E., (2019), "Design strategies in metal chalcogenides anode materials for high-performance sodium-ion battery," *Materials Today Energy*, 12, 114-128.
- [87] Zhang J., Wang Y., Yu M., Ni J., and Li L., (2022), "Understanding the Role of Topotactic Anion Exchange in the Robust Cu Ion Storage of CuS_{1-x}Se_x," *J ACS Energy Letters*, 7, 1835-1841.
- [88] Zhao X. et al., (2019), "Yolk-shell structured SnSe as a high-performance anode for Na-ion batteries," *Inorganic Chemistry Frontiers*, 6, (2), 562-565.
- [89] Ge Z. H., Wei K., Lewis H., Martin J., and Nolas G. S., (2015), "Bottom-up processing and low temperature transport properties of polycrystalline SnSe," *Journal of Solid State Chemistry*, 225, 354-358.
- [90] Zhang Z., Zhao X., and Li J., (2016), "SnSe_x flowerlike composites as anode materials for sodium ion batteries," *Materials Letters*, 162, 169-172.
- [91] Qu G. et al., (2020), "ZIF-67 derived hollow Ni-Co-Se nano-polyhedrons for flexible hybrid supercapacitors with remarkable electrochemical performances," *Chinese Chemical Letters*, 31, (7), 2007-2012.
- [92] Xia J. et al., (2020), "Electrospun SnSe/C nanofibers as binder-free anode for lithium-ion and sodium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, 449, 227559.

- [93] Zhang Z., Zhao X., and Li J., (2015), "SnSe/carbon nanocomposite synthesized by high energy ball milling as an anode material for sodium-ion and lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, 176, 1296-1301.
- [94] Leonardi M., Villacampa M., and Menéndez J. C., (2018), "Multicomponent mechanochemical synthesis," *Chemical Science*, 9, (8), 2042-2064.
- [95] Achimovičová M., Rečník A., Fabián M., and Baláž P. J. A. M. S., (2011), "Characterization of tin selenides synthesized by high-energy milling," *Acta Montanistica Slovaca*, 16, (2), 123.
- [96] Kim Y. et al., (2015), "SnSe alloy as a promising anode material for Na-ion batteries," *Chemical Communications*, 51, (1), 50-53.
- [97] Yang X. et al., (2016), "Assembly of SnSe Nanoparticles Confined in Graphene for Enhanced Sodium-Ion Storage Performance," *Chemistry—A European Journal*, 22, (4), 1445-1451.
- [98] James S. L. et al., (2012), "Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis," *Chemical Society Reviews*, 41, (1), 413-447.
- [99] Komaba S., Shimomura K., Yabuuchi N., Ozeki T., Yui H., and Konno K. J. T. J. o. P. C. C., (2011), "Study on polymer binders for high-capacity SiO negative electrode of Li-ion batteries," *The Journal of Physical Chemistry*, 115, (27), 13487-13495.
- [100] Butt F. K. et al., (2012), "Synthesis of highly pure single crystalline SnSe nanostructures by thermal evaporation and condensation route," *Materials Chemistry and Physics*, 137, (2), 565-570.
- [101] Dogrusoz M. and Demir-Cakan R., (2020), "Mechanochemical synthesis of SnS anodes for sodium ion batteries," *International Journal of Energy Research*, 44, (13), 10809-10820.
- [102] Mathews N., (2012), "Electrodeposited tin selenide thin films for photovoltaic applications," *Solar Energy*, 86, (4), 1010-1016.
- [103] Fan S., Zhang Y., Li S.-H., Lan T.-Y., and Xu J.-L. J. R. a., (2017), "Hollow selenium encapsulated into 3D graphene hydrogels for lithium–selenium batteries with high rate performance and cycling stability," *RSC advances*, 7, (34), 21281-21286.
- [104] Chen Z.-G., Shi X., Zhao L.-D., and Zou J. J. P. i. M. S., (2018), "High-performance SnSe thermoelectric materials: Progress and future challenge," *Progress in Materials Science*, 97, 283-346.
- [105] Agarwal A., Chaki S. H., and Lakshminarayana, (2007), "Growth and thermal studies of SnSe single crystals," *Materials Letters*, 61, (30), 5188-5190.

- [106] Javed A., Khan N., Bashir S., Ahmad M., and Bashir M., (2020), "Thickness dependent structural, electrical and optical properties of cubic SnS thin films," *Materials Chemistry Physics*, 246, 122831.
- [107] Akram M., Saleh A. T., Ibrahim W. A. W., Awan A. S., and Hussain R., (2016), "Continuous microwave flow synthesis (CMFS) of nano-sized tin oxide: Effect of precursor concentration," *Ceramics International*, 42, (7), 8613-8619.
- [108] Farrukh M. A., Teck H. B., and Adnan R., (2010), "Surfactant-controlled aqueous synthesis of SnO₂ nanoparticles via the hydrothermal and conventional heating methods," *Turkish journal of Chemistry*, 34, (4), 537-550.
- [109] Fatima S., Alfrayh R., Alrashed M., Alsobaie S., Ahmad R., and Mahmood A., (2021), "Selenium nanoparticles by moderating oxidative stress promote differentiation of mesenchymal stem cells to osteoblasts," *International Journal of Nanomedicine*, 16, 331.
- [110] He C., Wang C., Li F., Wang X., Zhou Y., and Wu P., (2019), "Confining SnSe nanobelts in 3D rGO aerogel for achieving stable and fast lithium storage," *Materials Research Bulletin*, 115, 80-87.
- [111] Yuan S. et al., (2017), "Surfactant-Free Aqueous Synthesis of Pure Single-Crystalline SnSe Nanosheet Clusters as Anode for High Energy-and Power-Density Sodium-Ion Batteries," *Advanced Materials*, 29, (4), 1602469.
- [112] Verma R., Didwal P. N., Nguyen A.-G., and Park C.-J., (2021), "SnSe nanocomposite chemically-bonded with carbon-coating as an anode material for K-ion batteries with outstanding capacity and cyclability," *Chemical Engineering Journal*, 421, 129988.
- [113] Lu C. et al., (2019), "Confining MOF-derived SnSe nanoplatelets in nitrogen-doped graphene cages via direct CVD for durable sodium ion storage," *Nano Research*, 12, 3051-3058.
- [114] Park G. D., Lee J.-H., and Kang Y. C., (2016), "Superior Na-ion storage properties of high aspect ratio SnSe nanoplates prepared by a spray pyrolysis process," *Nanoscale*, 8, (23), 11889-11896.
- [115] Salavati-Niasari M. and Davar F., (2010), "Shape selective hydrothermal synthesis of tin sulfide nanoflowers based on nanosheets in the presence of thioglycolic acid," *Journal of alloys compounds*, 492, (1-2), 570-575.
- [116] Wang W. et al., (2017), "Ultrathin Layered SnSe Nanoplates for Low Voltage, High-Rate, and Long-Life Alkali-Ion Batteries," *Small*, 13, (46), 1702228.
- [117] Ivanauskas R., Kuncute A., Ancutiene I., Andrulevicius M., and Mikolajunas M., (2022), "Impact of surface morphology and thickness of tin selenide thin films on their optical properties," *Surfaces Interfaces*, 28, 101675.

- [118] Wei X. et al., (2017), "FeSe₂ clusters with excellent cyclability and rate capability for sodium-ion batteries," *Nano Research*, 10, 3202-3211.
- [119] Share K., Lewis J., Oakes L., Carter R. E., Cohn A. P., and Pint C. L., (2015), "Tungsten diselenide (WSe₂) as a high capacity, low overpotential conversion electrode for sodium ion batteries," *RSC advances*, 5, (123), 101262-101267.
- [120] Luo M. et al., (2019), "Metal selenides for high performance sodium ion batteries," *Chemical Engineering Journal*, 122557.
- [121] Wang M. et al., (2020), "Amorphous SnSe quantum dots anchoring on graphene as high performance anodes for battery/capacitor sodium ion storage," *Journal of Power Sources*, 469, 228414.
- [122] Shaji N. et al., (2020), "Tin selenide/N-doped carbon composite as a conversion and alloying type anode for sodium-ion batteries," *Journal of Alloys and Compounds*, 834, 154304.
- [123] Li R.-R. et al., (2021), "Binders for sodium-ion batteries: progress, challenges and strategies," *Chemical Communications (Cambridge)*, 57, (93), 12406-12416.
- [124] Yang Q., Zhang Z., Sun X.-G., Hu Y.-S., Xing H., and Dai S., (2018), "Ionic liquids and derived materials for lithium and sodium batteries," *Chemical Society Reviews*, 47, (6), 2020-2064.
- [125] Bresser D., Buchholz D., Moretti A., Varzi A., and Passerini S., (2018), "Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage—the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers," *Energy Environmental Science & Policy*, 11, (11), 3096-3127.
- [126] Karkar Z., Guyomard D., Roué L., and Lestriez B., (2017), "A comparative study of polyacrylic acid (PAA) and carboxymethyl cellulose (CMC) binders for Si-based electrodes," *Electrochimica Acta*, 258, 453-466.
- [127] Bayram O., Kiskan B., Demir E., Demir-Cakan R., Yagci Y., and Engineering, (2020), "Advanced Thermosets from Sulfur and Renewable Benzoxazine and Ionones via Inverse Vulcanization," *ACS Sustainable Chemistry*, 8, (24), 9145-9155.
- [128] Park G. D. and Kang Y. C., (2018), "Multiroom-structured multicomponent metal selenide–graphitic carbon–carbon nanotube hybrid microspheres as efficient anode materials for sodium-ion batteries," *Nanoscale*, 10, (17), 8125-8132.
- [129] Ng V. M. H. et al., (2017), "Hierarchical SnO₂-graphite nanocomposite anode for lithium-ion batteries through high energy mechanical activation," *Electrochimica Acta*, 248, 440-448.
- [130] Nabi Z., Kellou A., Mecabih S., Khalfi A., and Benosman N., (2003), "Opto-electronic properties of rutile SnO₂ and orthorhombic SnS and SnSe compounds," *Materials Science Engineering: B*, 98, (2), 104-115.

- [131] Wang W., Geng Y., Qian Y., Wang C., and Liu X., (1999), "A convenient, low temperature route to nanocrystalline SnSe," *Materials Research Bulletin*, 34, (3), 403-406.
- [132] Li B., Xie Y., Huang J., and Qian Y., (2000), "Solvothelmal route to tin monoselenide bulk single crystal with different morphologies," *Inorganic Chemistry Communications*, 39, (10), 2061-2064.
- [133] Feng S.-H. and Li G.-H., "Hydrothermal and solvothelmal syntheses," in *Modern inorganic synthetic chemistry*: Elsevier, 2017, pp. 73-104.
- [134] Wang C., Li Y., Zhang G., Zhuang J., and Shen G., (2000), "Synthesis of SnSe in various alkaline media under mild conditions," *Inorganic Chemistry*, 39, (19), 4237-4239.
- [135] Palaniselvam T. et al., (2021), "Tin-containing graphite for sodium-ion batteries and hybrid capacitors," *Batteries & Supercaps*, 4, (1), 173-182.
- [136] Ni D., Chen Y., Yang X., Liu C., and Cai K., (2018), "Microwave-assisted synthesis method for rapid synthesis of tin selenide electrode material for supercapacitors," *Journal of Alloys and Compounds*, 737, 623-629.
- [137] Feng D. et al., (2016), "Enhanced thermoelectric properties of SnSe polycrystals via texture control," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, (46), 31821-31827.
- [138] Ge Z.-H., Wei K., Lewis H., Martin J., and Nolas G. S., (2015), "Bottom-up processing and low temperature transport properties of polycrystalline SnSe," *Journal of Solid State Chemistry*, 225, 354-358.
- [139] Sheng J. et al., (2020), "Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of SnSe: Impurity removal and enhanced thermoelectric properties," *Journal of Materials Chemistry C*, 8, (30), 10333-10341.
- [140] Sharma J. et al., (2017), "Synthesis of SnSe₂ thin films by thermally induced phase transition in SnSe," 724, 62-66.
- [141] Bashir S., Yang L., Anderson R., Tang P., Liggat J., and Thomason J., (2017), "A simple chemical approach to regenerating the strength of thermally damaged glass fibre," *Composites Part A: Applied Science Manufacturing Chemist and Aerosol News*, 102, 76-87.
- [142] Gong Y. et al., (2018), "Extremely low thermal conductivity and enhanced thermoelectric performance of polycrystalline SnSe by Cu doping," 147, 74-78.
- [143] 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*, 126, (38), 10333-10337.
- [144] Xiao F. , (2022), "A review of biochar functionalized by thermal air oxidation," *Environmental Functional Materials*, 1, (2), 187-195.

- [145] Yoon G., Kim H., Park I., and Kang K., (2017), "Conditions for reversible Na intercalation in graphite: theoretical studies on the interplay among guest ions, solvent, and graphite host," *Advanced Energy Materials*, 7, (2), 1601519.
- [146] Do T., Shin C., Kwon P., and Yeom J., (2016), "Fully-enclosed ceramic micro-burners using fugitive phase and powder-based processing," *Scientific Reports*, 6, (1), 31336.
- [147] Mahmood N., Zhu J., Rehman S., Li Q., and Hou Y., (2015), "Control over large-volume changes of lithium battery anodes via active–inactive metal alloy embedded in porous carbon," *Nano Energy*, 15, 755-765.
- [148] Wu X., Zhang H., Huang K.-J., and Chen Z., (2020), "Stabilizing metallic iron nanoparticles by conformal graphitic carbon coating for high-rate anode in Ni–Fe batteries," *Nano Letters*, 20, (3), 1700-1706.
- [149] Cheng D. et al., (2019), "Sn–C and Se–C co-bonding SnSe/few-layered graphene micro–nano structure: Route to a densely compacted and durable anode for lithium/sodium-ion batteries," *ACS Applied Materials Interfaces*, 11, (40), 36685-36696.
- [150] Wang H. g. et al., (2013), "Nitrogen-doped porous carbon nanosheets as low-cost, high-performance anode material for sodium-ion batteries," *ChemSusChem*, 6, (1), 56-60.
- [151] Xu Z. et al., (2020), "MOF-derived hollow Co(Ni)Se₂/N-doped carbon composite material for preparation of sodium ion battery anode," *Ceramics International*, 46, (4), 4532-4542.
- [152] Ge P. et al., (2018), "Anions induced evolution of Co₃X₄ (X= O, S, Se) as sodium-ion anodes: The influences of electronic structure, morphology, electrochemical property," 48, 617-629.
- [153] Huang Q., Fan X., Ou X., Wang H., Wu L., and Yang C., (2021), "Fabrication of CoSe@ NC nanocubes for high performance potassium ion batteries," *Journal of Colloid Interface Science*, 604, 157-167.
- [154] Yin B. et al., (2018), "Encapsulation of CoS_x nanocrystals into N/S Co-doped honeycomb-like 3D porous carbon for high-performance lithium storage," *Advanced Science*, 5, (9), 1800829.
- [155] Rui X., Ding N., Liu J., Li C., and Chen C., (2010), "Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in Li₃V₂ (PO₄)₃ cathode material," *Electrochimica Acta*, 55, (7), 2384-2390.
- [156] Wang T. et al., (2020), "Simple synthesis of sandwich-like SnSe₂/rGO as high initial coulombic efficiency and high stability anode for sodium-ion batteries," *Journal of Energy Chemistry*, 46, 71-77.

- [157] Xu Z. et al., (2019), "MOF-derived hollow Co (Ni) Se₂/N-doped carbon composite material for preparation of sodium ion battery anode," *Ceramics International*,
- [158] Pan Q. et al., (2020), "FeSe₂@ C microrods as a superior long-life and high-rate anode for sodium ion batteries," *ACS nano*, 14, (12), 17683-17692.
- [159] Jiang Y. et al., (2021), "Cobalt selenide hollow polyhedron encapsulated in graphene for high-performance lithium/sodium storage," *Small*, 17, (40), 2102893.
- [160] Feng Y. et al., (2021), "CoPSe: a new ternary anode material for stable and high-rate sodium/potassium-ion batteries," *Advanced Materials*, 33, (16), 2007262.
- [161] He S. A. et al., (2021), "Enhancing the Electrochemical Performance of Sodium-Ion Batteries by Building Optimized NiS₂/NiSe₂ Heterostructures," *Small*, 17, (45), 2104186.
- [162] Zhu C., Long T., Feng B., Wu C., Yu Q., and Ding Y. L., (2023), "Synergistically Achieving Superior Sodium Storage of Metal Selenides by Constructing N-Doped Carbon Foams and Utilizing Cu-Driven Replacement Reaction," *Small*, 2207716.
- [163] Li J., Yan D., Lu T., Yao Y., and Pan L., (2017), "An advanced CoSe embedded within porous carbon polyhedra hybrid for high performance lithium-ion and sodium-ion batteries," *Chemical Engineering Journal*, 325, 14-24.
- [164] James S. L., (2003), "Metal-organic frameworks," *Chemical Society Reviews*, 32, (5), 276-288.
- [165] Wang K., Hui K. N., San Hui K., Peng S., and Xu Y., (2021), "Recent progress in metal-organic framework/graphene-derived materials for energy storage and conversion: design, preparation, and application," *Chemical Science*, 12, (16), 5737-5766.
- [166] Xu X. et al., (2018), "A general metal-organic framework (mof)-derived selenidation strategy for in situ carbon-encapsulated metal selenides as high-rate anodes for na-ion batteries," *Advanced Functional Materials*, 28, (16), 1707573.
- [167] Bajwa R. A., Farooq U., Ullah S., Salman M., Haider S., and Hussain R., (2023), "Metal-organic framework (MOF) attached and their derived metal oxides (Co, Cu, Zn and Fe) as anode for lithium ion battery: A review," *Journal of Energy Storage*, 72, 108708.
- [168] Dogrusoz M., Devic T., Ahsen A. Ş., and Demir-Cakan R., (2021), "A gallic acid based metal organic framework derived NiS/C anode for sodium ion batteries," *Sustainable Energy Fuels*, 5, (13), 3363-3372.
- [169] Kang B. K. et al., (2019), "In-situ formation of MOF derived mesoporous Co₃ N/amorphous N-doped carbon nanocubes as an efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction," *Nano Research*, 12, 1605-1611.

- [170] Liu L. et al., (2021), "Regular mesoporous structural FeSe@ C composite with enhanced reversibility for fast and stable potassium storage," *The Journal of Physical Chemistry C*, 125, (29), 15812-15820.
- [171] Li Z., Zhang L. Y., Zhang L., Huang J., and Liu H., (2019), "ZIF-67-derived CoSe/NC composites as anode materials for lithium-ion batteries," *Nanoscale Research Letters*, 14, 1-11.
- [172] Li Y. et al., (2019), "Mesoporous Cu_{2-x}Se nanocrystals as an ultrahigh-rate and long-lifespan anode material for sodium-ion batteries," *Energy Storage Materials*,
- [173] Fan H. et al., (2016), "Controllable preparation of square nickel chalcogenide (NiS and NiSe₂) nanoplates for superior Li/Na ion storage properties," *ACS Applied Materials Interfaces*, 8, (38), 25261-25267.
- [174] Meng T., Qin J., Wang S., Zhao D., Mao B., and Cao M., (2017), "In situ coupling of Co_{0.85}Se and N-doped carbon via one-step selenization of metal–organic frameworks as a trifunctional catalyst for overall water splitting and Zn–air batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, 5, (15), 7001-7014.
- [175] Chen J., Chen Y., Li S., Yang J., and Dong J., (2022), "In-situ growth of cerium-based metal organic framework on multi-walled carbon nanotubes for electrochemical detection of gallic acid," *Colloids Surfaces A*, 650, 129318.
- [176] Cooper L. et al., (2015), "A biocompatible porous Mg-gallate metal–organic framework as an antioxidant carrier," *Chemical Communications (Cambridge)*, 51, (27), 5848-5851.
- [177] Li Z. et al., (2020), "Facile preparation of CoSe₂ nano-vesicle derived from ZIF-67 and their application for efficient water oxidation," *Applied Surface Science*, 504, 144368.
- [178] Liu Y. et al., (2023), "Enhancing the d/p-Band Center Proximity with Amorphous-Crystalline Interface Coupling for Boosted pH-Robust Water Electrolysis," *Advanced Energy Materials*, 13, (11), 2203797.
- [179] Jana A., Hazra M., and Datta J., (2018), "Iron doped CdSe films with improved photosensitivity and stability for use in a liquid junction solar cell," *ACS Applied Energy Materials*, 2, (1), 232-242.
- [180] Kim J. K., Park G. D., Kim J. H., Park S. K., and Kang Y. C., (2017), "Rational design and synthesis of extremely efficient macroporous CoSe₂–CNT composite microspheres for hydrogen evolution reaction," *Small*, 13, (27), 1700068.
- [181] Zhang Z., Shi X., and Yang X., (2016), "Synthesis of core-shell NiSe/C nanospheres as anodes for lithium and sodium storage," *Electrochimica Acta*, 208, 238-243.
- [182] Tang Y. et al., (2017), "Engineering hollow polyhedrons structured from carbon-coated CoSe₂ nanospheres bridged by CNTs with boosted sodium storage performance," *Journal of Materials Chemistry A*, 5, (26), 13591-13600.

- [183] Yang S. H., Park S.-K., and Kang Y. C., (2019), "Mesoporous CoSe₂ nanoclusters threaded with nitrogen-doped carbon nanotubes for high-performance sodium-ion battery anodes," *Chemical Engineering Journal*, 370, 1008-1018.
- [184] Bardestani R., Patience G. S., and Kaliaguine S., (2019), "Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97, (11), 2781-2791.
- [185] Lin J. et al., (2017), "In-situ selenization of Co-based metal-organic frameworks as a highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction," *Electrochimica Acta*, 247, 258-264.
- [186] Kukunuri S., Krishnan M. R., and Sampath S., (2015), "The effect of structural dimensionality on the electrocatalytic properties of the nickel selenide phase," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, (36), 23448-23459.
- [187] Jing P. et al., (2021), "Ultrafast and durable Li/Na storage by an iron selenide anode using an elastic hierarchical structure," *Inorganic Chemistry Frontiers*, 8, (15), 3686-3696.
- [188] Chhetri K. et al., (2020), "Controlled selenium infiltration of cobalt phosphide nanostructure arrays from a two-dimensional cobalt metal–organic framework: a self-supported electrode for flexible quasi-solid-state asymmetric supercapacitors," *ACS Applied Energy Materials*, 4, (1), 404-415.
- [189] Jia B. et al., (2019), "Hierarchical nanotubes constructed from CoSe₂ nanorods with an oxygen-rich surface for an efficient oxygen evolution reaction," *Journal of Materials Chemistry A*, 7, (25), 15073-15078.
- [190] Xu E. et al., (2021), "Dimensional Gradient Structure of CoSe₂@ CNTs–MXene Anode Assisted by Ether for High-Capacity, Stable Sodium Storage," *Nano-Micro Letters*, 13, 1-14.
- [191] Li J., He Q., Lin Y., Han L., and Tao K., (2022), "MOF-Derived Iron–Cobalt Bimetallic Selenides for Water Electrolysis with High-Efficiency Oxygen Evolution Reaction," *Inorganic Chemistry*, 61, (47), 19031-19038.
- [192] Liu Z. et al., (2022), "Boron-doped CoSe₂ nanowires as high-efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction," *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 646, 128903.
- [193] Xu H. et al., (2021), "In situ growth of ZIF67 at the edge of nanosheet transformed into yolk-shell CoSe₂ for high efficiency urea electrolysis," *Journal of Power Sources*, 491, 229592.
- [194] Yang X., Wang S., Denis Y., and Rogach A. L., (2019), "Direct Conversion of Metal-Organic Frameworks into Selenium/Selenide/Carbon Composites with High Sodium Storage Capacity," *Nano Energy*,

- [195] Zhou Y. et al., (2017), "Interlayer expanded lamellar CoSe₂ on carbon paper as highly efficient and stable overall water splitting electrodes," *Electrochimica Acta*, 241, 106-115.
- [196] Chen X., Wang X., and Fang D., (2020), "A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials," *Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostructures*, 28, (12), 1048-1058.
- [197] Nesbitt H., Legrand D., and Bancroft G., (2000), "Interpretation of Ni2p XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators," *Physics Chemistry of Minerals*, 27, 357-366.
- [198] Mandale A., Badrinarayanan S., Date S., and Sinha A., (1984), "Photoelectron-spectroscopic study of nickel, manganese and cobalt selenides," *Journal of electron spectroscopy related phenomena*, 33, (1), 61-72.
- [199] Guo Y. et al., (2023), "Hierarchical porous tri-metallic NiCoFe-Se/CFP derived from Ni-Co-Fe Prussian blue analogues as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction," *Journal of Colloid Interface Science*, 642, 638-647.
- [200] Liang J. et al., (2015), "Metal diselenide nanoparticles as highly active and stable electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction," *Nanoscale Research Letters*, 7, (36), 14813-14816.
- [201] Wang F. et al., (2016), "Selenium-enriched nickel selenide nanosheets as a robust electrocatalyst for hydrogen generation," *Angewandte Chemie International Edition*, 55, (24), 6919-6924.
- [202] Fan J., Zeng Y., and Sun J., (2018), "The transformation and migration of selenium in soil under different Eh conditions," *Journal of Soils Sediments*, 18, 2935-2947.
- [203] Xiao Y., Hwang J.-Y., Belharouak I., and Sun Y.-K., (2017), "Na Storage Capability Investigation of a Carbon Nanotube-Encapsulated Fe_{1-x}S Composite," *ACS Energy Letters*, 2, (2), 364-372.
- [204] Cao Y. et al., (2021), "Phase control of ultrafine FeSe nanocrystals in a N-doped carbon matrix for highly efficient and stable oxygen reduction reaction," *Journal of Materials Chemistry A*, 9, (6), 3464-3471.
- [205] Liu Y., Murthy P. R., Zhang X., Wang H., and Shi C., (2021), "Phase transformation of iron oxide to carbide and Fe₃C as an active center for the RWGS reaction," *New Journal of Chemistry*, 45, (47), 22444-22449.
- [206] Wang Z. et al., (2016), "Porous nickel-iron selenide nanosheets as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction," *ACS Applied Materials Interfaces*, 8, (30), 19386-19392.
- [207] Naveau A., Monteil-Rivera F., Guillon E., and Dumonceau J., (2007), "Interactions of aqueous selenium (– II) and (IV) with metallic sulfide surfaces," *Environmental science technology and Health Care*, 41, (15), 5376-5382.

- [208] Perras F. A. et al., (2019), "Site-specific sodiation mechanisms of selenium in microporous carbon host," *Nano Letters*, 20, (2), 918-928.
- [209] Xu L. and Fu F., (2020), "Se(IV)oxidation by ferrate (VI) and subsequent in-situ removal of selenium species with the reduction products of ferrate (VI): performance and mechanism," *Journal of Environmental Science Health, Part A*, 55, (5), 528-536.
- [210] Li Y. et al., (2018), "Stable Carbon–Selenium Bonds for Enhanced Performance in Tremella-Like 2D Chalcogenide Battery Anode," *Advanced Energy Materials*, 8, (23), 1800927.
- [211] Panzner G. and Diekmann W. J. S. s., (1985), "The bonding state of carbon segregated to α -iron surfaces and on iron carbide surfaces studied by electron spectroscopy," 160, (1), 253-270.
- [212] Sun J. et al., (2020), "Doping induced hierarchical lattice expansion of cobalt diselenide/carbon nanosheet hybrid for fast and stable sodium storage," *Cell Reports Physical Science*, 1, (7),
- [213] Zhang K. et al., (2016), "Urchin-Like CoSe₂ as a High-Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries," *Advanced Functional Materials*, 26, (37), 6728-6735.
- [214] Yin H., Qu H.-Q., Liu Z., Jiang R.-Z., Li C., and Zhu M.-Q., (2019), "Long cycle life and high rate capability of three dimensional CoSe₂ grain-attached carbon nanofibers for flexible sodium-ion batteries," *Nano Energy*, 58, 715-723.
- [215] Liu J. et al., (2023), "In situ interface engineering of NiSe with interlinked conductive networks for high energy density sodium-ion half/full batteries," *Inorganic Chemistry Frontiers*,
- [216] Liu Y. and Wang X., (2019), "Reduced graphene oxides decorated NiSe nanoparticles as high performance electrodes for Na/Li storage," *Materials and Corrosion*, 12, (22), 3709.
- [217] Li J. et al., (2020), "Facilely fabricating FeSe nanoparticles embedded in N-doped carbon towards promoting sodium storage behaviors," *Journal of Power Sources*, 449, 227517.
- [218] Wu K. et al., (2019), "In situ TEM and half cell investigation of sodium storage in hexagonal FeSe nanoparticles," *Chemical Communications*, 55, (39), 5611-5614.
- [219] Ponrouch A., Marchante E., Courty M., Tarascon J.-M., and Palacin M. R., (2012), "In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries," *Energy & Environmental Science*, 5, (9), 8572-8583.
- [220] Wang S. et al., (2022), "In-situ fabrication of active interfaces towards FeSe as advanced performance anode for sodium-ion batteries," *Journal of Colloid Interface Science*, 627, 922-930.

- [221] Cong B., Li X., Suo Y., and Chen G., (2023), "Metal–organic framework derived bimetallic selenide embedded in nitrogen-doped carbon hierarchical nanosphere for highly reversible sodium-ion storage," *Journal of Colloid Interface Science*, 635, 370-378.
- [222] Jin B., Jin E. M., Park K.-H., and Gu H.-B., (2008), "Electrochemical properties of LiFePO₄-multiwalled carbon nanotubes composite cathode materials for lithium polymer battery," *Electrochemistry Communications*, 10, (10), 1537-1540.
- [223] Deng Q., Wang M., Liu X., Fan H., Zhang Y., and Yang H. Y., (2022), "Ultrathin cobalt nickel selenides (Co_{0.5}Ni_{0.5}Se₂) nanosheet arrays anchoring on Ti₃C₂ MXene for high-performance Na⁺/K⁺ batteries," *Journal of Colloid Interface Science*, 626, 700-709.
- [224] Zhang K., Hu Z., Liu X., Tao Z., and Chen J., (2015), "FeSe₂ microspheres as a high-performance anode material for Na-ion batteries," *Advanced Materials*, 27, (21), 3305-3309.
- [225] Kasnatscheew J. et al., (2017), "A tutorial into practical capacity and mass balancing of lithium ion batteries," 164, (12), A2479.
- [226] Zhang H. et al., (2023), "A bean sprout-like cobalt selenium phosphorus nanosheet-composed anode toward fast and high sodium-ion storage," *Chemical Communications (Cambridge)*, 59, (32), 4794-4797.
- [227] Ge P., Hou H., Li S., Huang L., and Ji X., (2018), "Three-dimensional hierarchical framework assembled by cobblestone-like CoSe₂@ C nanospheres for ultrastable sodium-ion storage," *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, (17), 14716-14726.
- [228] Shi X. et al., (2022), "Space-confined engineering boosted high-performance of ultrafine nickel selenide nanocomposites for sodium-ion capacitors," *Materials Today Sustainability*, 18, 100151.
- [229] Yuan J. et al., (2020), "MOF derived ZnSe–FeSe₂/RGO Nanocomposites with enhanced sodium/potassium storage," *Journal of Power Sources*, 455, 227937.
- [230] Xiong Z., Sun D., Jia X., and Zhou J., (2020), "Core/shell FeSe/carbon nanosheet-assembled microflowers with ultrahigh coulombic-efficiency and rate performance as nonpresodiate anode for sodium-ion battery," *Carbon*, 166, 339-349.
- [231] Özdemir A., (2023), "Türkiye'de Li-ion pil üretimi yatırımlar," *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10, (19), 79-86.

ÖZGEÇMİŞ

Meral AYDIN, 2012 yılında İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. 2016 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimini tamamladıktan sonra aynı yıl doktora eğitimine başlamıştır. Doktora tez önerisi ile Yükseköğretim Kurulu (YÖK) 100/2000 Doktora Burs Programı ve Türkiye Bilimsel Ve Teknolojik Araştırma Kurumu TÜBİTAK 2211C, ‘Yurtiçi Öncelikli Alanlar Burs Programı’ndan’ burs almaya hak kazanmıştır.



TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Aydin M., Ahsen A.S., Demir-Cakan R. (2023), Ball mill–assisted synthesis of carbon-free SnSe nanoparticles for sodium-ion battery anodes. *Journal of Solid-State Electrochemistry*. (<https://doi.org/10.1007/s10008-023-05416-x>).

