

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ELEKTROLİT SODYUM İYON BATARYALAR İÇİN
KATOT MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

BURAK TEKİN
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ELEKTROLİT SODYUM İYON
BATARYALAR İÇİN KATOT
MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

BURAK TEKİN
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

GEBZE

2019

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

**THE DEVELOPMENT OF CATHODE
MATERIALS FOR SODIUM-ION
BATTERIES WITH AQUEOUS
ELECTROLYTE**

BURAK TEKİN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

GEBZE
2019



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/06/2019 tarih ve 19/29 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 01/11/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Burak TEKİN'in tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Doç.Dr. Rezan DEMİR-ÇAKAN

ÜYE : Prof. Dr. Hüsnü Yıldırım ERBİL

ÜYE : Prof.Dr. Özgül KELEŞ

ÜYE : Prof.Dr. Selmiye Alkan GÜRSEL

ÜYE : Dr. Öğretim Üyesi Muhammed Enes ORUÇ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

ÖZET

Sodyum-iyon piller, Na rezervlerinin bolluğu ve ekonomik olarak ucuz olmasının yanı sıra Li ile Na arasındaki elektrokimyasal benzerlikten dolayı ticari lityum-iyon piller için alternatif ve cazip bir aday olarak düşünülmektedir. Na-iyon sistemlerinin en önemli dezavantajı, Li iyonuna kıyasla Na'nın daha büyük moleküler ağırlığından dolayı ortaya çıkan enerji yoğunluğunun düşük olmasıdır. Düşük enerji yoğunluğu ancak sabit (taşınmaz) enerji uygulamalarında uygulamanın toplam maliyeti düşük olduğunda ya da kullanılabilir cihaz ömrü çok uzun ise kabul edilebilir. Düşük maliyetli, güvenilir ve çevre dostu pil sistemleri ise ancak suyun elektrolit çözücüsü olarak kullanıldığı sistemler ile mümkündür.

Mevcut bu tez çalışmasında, sulu elektrolitler kullanılarak şarj edilebilen Na-iyon piller için potansiyel katot malzemelerinin elektrokimyasal optimizasyonu üzerine odaklanılmıştır. Potansiyel katot adayları olarak metal oksit bileşiklerinden $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ ve $\lambda\text{-MnO}_2$ ile polianyonik bileşiklerden FePO_4 , $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ve $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ çalışılmış ve bu elektrotların sentezi, yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonları detaylı olarak tartışılmıştır. Yarım hücre deneylerinde (sadece katot malzemesinin test edildiği ortamda), her bir katot malzemesinin ayrı ayrı elektrokimyasal davranışlarının en iyi olduğu ortam koşulları optimize edilmiştir. Daha sonra sulu elektrolit içinde çözünme problemi ile karşılaşılan $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ve $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ malzemeleri dışındaki diğer katot malzemeleri ile tam hücre testleri yapılmıştır. Bu testlerde anot olarak çözünmüş polisülfid (Na_2S_x) ve/veya karbon yapılı malzemeler katot ile bir araya getirilerek tam hücreler test edilmiştir. Tam hücre çalışması yapılmayan $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ve $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ malzemelerinin ise organik elektrolit ortamlarında elektrokimyasal testler yapılarak sulu elektrolit ortamdaki testler ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sulu Şarj Edilebilen Piller, Sodyum-iyon Piller, Katot Malzemeleri, Elektrokimyasal Karakterizasyon.

SUMMARY

Sodium-ion batteries are considered as an attractive and meaningful selection to commercial lithium-ion batteries due to the abundance and cost-effective of Na sources, as well as electrochemical similarity between Li and Na. The most outstanding drawback of sodium ion batteries is to find an appropriate structure that will host to the sodium ion, due to fact that sodium has larger ionic diameter than Li-ion. Low energy density is acceptable for fixed (immovable) energy applications, provided that the total price of application is cost effective and the usable device life is too long. Energy storage devices that are inexpensive, safety and environmental-friendly can be designed using aqueous electrolyte, despite the low voltage stability window of the water.

In this work, the focus point is on the structural and electrochemical characterization of potential cathode materials for rechargeable Na-ion batteries using aqueous electrolytes. Among the studied cathode materials were $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ and $\lambda\text{-MnO}_2$ in conjunction with FePO_4 , $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. All cathode materials were firstly produced by using an appropriate synthesizing procedure and conformed by material characterization techniques such as XRD, SEM, TEM and EDAX. Afterward, the electrochemical functionality of each electrode material was individually optimized by constant-current charge/discharge and cyclic voltammetry tests in half-cell experiments. Positive electrodes ($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, $\lambda\text{-MnO}_2$ and FePO_4) were employed in full-cell configuration together with sodium polysulfide (Na_2S_x). NASICON-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ electrodes were tested in organic electrolyte mediums in a two-component Swagelok cell since they could not act electrochemically in aqueous electrolyte. After completed the electrochemical tests carried out in organic electrolyte, electrochemical performances of both electrodes were compared to their counterparts.

Key Words: Aqueous Rechargeable Batteries, Sodium-ion Cell, Cathode Material, Electrochemical Characterization.

TEŞEKKÜR

Çocukluktan beri yüreğimde taşıdığım hayalimin bugün baş mimarı olan, gerek bilgisi gerek yüreğindeki merhameti ile benim akademisyen olma hayalimin idolü, Doktora tez danışman hocam Doç. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN'a, yaptığım bu tez çalışmasının tüm aşamalarında destek ve yardımını benden esirgemediği, verileri yorumlamada bana büyük katkıları olduğu için çok teşekkür ederim.

Ortalama bir insan ömrünün neredeyse üçte birine tekabül eden 23 senelik eğitim maratonumun bugün son noktasına gelmiş bulunuyorum. Büyük bir sabır, gönül ve fedakârlık gerektiren bu yolda elbette ilkokuldan liseye, üniversiteden yüksek lisansa her dönemdeki hocalarımın üzerimde o kadar çok hakları var ki, onların haklarını bir ömür ödeyemem. Bu gönül yolculuğunda elimden tutan uğruna köle olacağım öğretmenlerim hepsine ayrı ayrı teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora çalışmalarım sırasında batarya laboratuvarında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli arkadaşlarım Serkan Sevinç'e, Burcu Dursun'a, Elif Ceylan Cengiz'e, Burcu Çelik'e ve diğer grup arkadaşlarıma, EQCM testleri ve analizleri için Sorbonne Üniversitesi'nden Dr. Özlem Sel'e, XPS ölçümleri için Prof. Dr. Osman Öztürk'e, ICP ölçümleri için Prof. Dr. M. Salim Öncel'e, BET analizlerinin yorumlarında bana yardımcı olan Doç. Dr. Ercan Özdemir'e, SEM ve EDAX analizleri için Uzman Ahmet Nazım'a ve XRD analizleri için Uzman Adem Şen'e çok teşekkür ederim.

Doktora tez aşamamda 114Z920 başvuru numaralı TÜBİTAK 1001 bilimsel ve teknoloji araştırma projesi kapsamında maddi kaynak sağlayan TÜBİTAK kurumuna desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Bugün yanımda olamasalar da yaşadıkları süre boyunca desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen Annem (sultanım)'e, Babam'a ve tüm aileme en içten duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
TABLolar DİZİNİ	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Bataryanın Temel Kavramları	4
1.2. Batarya Teknolojisi	7
2. SODYUM TEMELLİ PİLLER	11
2.1. Na-S Piller	11
2.2. ZEBRA Piller	12
2.3. Sodyum-Hava (Na-O ₂) Piller	12
2.4. Sodyum-İyon Piller	13
2.4.1. Organik Elektrolitli Sodyum-iyon Pillerde Katot Malzemeleri	15
2.4.2. Organik Elektrolitli Sodyum-iyon Pillerde Anot Malzemeleri	16
2.4.3. Sulu Elektrolitli Na-iyon Piller	17
2.4.3.1. Sulu Elektrolitli Sodyum-iyon Pillerde Anot	22
2.4.3.1.1. Titanyum (Ti) Temelli Anot Malzemeleri	22
2.4.3.1.2. Organik Bileşikler	23
2.4.3.1.3. Vanadyum Temelli Malzemeler	23
2.4.3.1.4. Diğer Bileşikler	24
2.4.3.2. Sulu Elektrolit Sodyum-iyon Pillerde Katot	25
2.4.3.2.1. Na _{0.44} MnO ₂ Katot Malzemesi	25
2.4.3.2.2. λ-MnO ₂ Elektrot Malzemesi	28
2.4.3.2.3. FePO ₄ Elektrot Malzemesi	29

2.4.3.2.4. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Elektrot Malzemesi	30
2.4.3.2.5. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Elektrot Malzemesi	32
2.4.3.2.6. Diğer Na Temelli Bileşikler	32
2.4.3.3. Bağlayıcılar	36
3. DENEYSEL PROSEDÜR VE TEKNİKLER	38
3.1. Sentez Yöntemleri	38
3.1.1. Katı-Hal Reaksiyon Yöntemi	38
3.1.2. Solvatermal Sentez Yöntemi	39
3.1.3. Asit Özütleme Yöntemi	39
3.2. Kimyasal, Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyon Teknikleri	40
3.2.1. X-ışını Toz Difraksiyon (XRD)	40
3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	41
3.2.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	42
3.2.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi	43
3.2.5. X-ışını Fotoelektron Spektroskobu (XPS)	46
3.2.6. Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP)	47
3.3. Elektrokimyasal Prensipler	48
3.3.1. Faraday Kanunu	48
3.3.2. Nernst Eşitliği	49
3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri	50
3.4.1. Çevrimsel Voltametre Testi	51
3.4.2. Galvanostatik Şarj/Deşarj Testleri	52
3.4.3. Elektrokimyasal Kuvars Kristal Mikrobals Analizi (EQCM)	53
4. $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ KATOT VE TAM HÜCRE ÇALIŞMALARI	54
4.1. $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Katot	54
4.1.1. Elektrot Hazırlanması	54
4.1.2. Elektrokimyasal Testler	55
4.1.3. Malzeme Özelliği Karakterizasyonu	55
4.2. $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Katot Sonuçlar ve Tartışma	55
4.2.1. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları	55
4.2.2. Elektrokimyasal Yarım Hücre Testleri	56
4.3. Na_2S_5 Polisülfid Anot	65

4.3.1. Na ₂ S ₅ Polisülfid Malzemesinin Sentezi	65
4.3.2. Elektrokimyasal Testler	65
4.3.3. Malzeme özelliği karakterizasyonu	66
4.4. Na ₂ S ₅ Anot Sonuçlar ve Tartışma	66
4.4.1. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları	66
4.4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları	67
4.5. Azot (N) katkılı Karbon Anot	68
4.5.1. N-katkılı Karbon Anot Sentezi	68
4.5.2. Elektrot Malzemesinin Hazırlanması	69
4.5.3. Elektrokimyasal Testler	69
4.5.4. Malzeme Özelliği Karakterizasyonu	69
4.6. N-katkılı karbon Anot Sonuçlar ve Tartışma	70
4.6.1. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları	70
4.6.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları	74
4.7. Na _{0,44} MnO ₂ //Na ₂ S ₅ Tam Hücre Çalışmaları	80
4.7.1. Tam Hücresinin Oluşturulması ve Elektrokimyasal Testler	80
4.7.2. Tam Hücresinin Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları	82
4.8. Na _{0,44} MnO ₂ // N-katkılı Karbon Tam Hücre Çalışmaları	84
4.8.1. Tam Hücresinin Oluşturulması ve Elektrokimyasal Testler	84
4.8.2. Tam Hücresinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu Sonuçları	84
5. λ-MnO ₂ KATOT MALZEMESİ VE YARIM HÜCRE ÇALIŞMALARI	88
5.1. λ-MnO ₂ Katot	88
5.1.1. λ-MnO ₂ Elektrot Malzemesinin Sentezi	88
5.1.2. Malzemeler ve Elektrotun Hazırlanması	89
5.1.3. Elektrokimyasal Testler	89
5.1.4. Malzeme Özelliği Karakterizasyonu	89
5.2. λ-MnO ₂ Katot Malzemesinin Na ⁺ İnterkalasyon Sonuçları ve Tartışma	90
5.2.1. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları	90
5.2.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları	91

5.3. λ -MnO ₂ Katot Malzemesinin Mg ²⁺ İnterkalasyon Sonuçları ve Tartışma	96
5.3.1. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları	96
5.3.2. λ -MnO ₂ Yapısındaki Mg ²⁺ İyonu Varlığının ve Difüzyon Katsayısının Değerlendirilmesi	101
6. FePO ₄ KATOT MALZEMESİ YARIM HÜCRE ÇALIŞMALARI	106
6.1. Elektrot Malzemesinin Sentezi	106
6.2. Malzemeler ve Elektrotun Hazırlanması	106
6.3. Elektrokimyasal Testler	107
6.4. Malzeme Özelliği Karakterizasyonu	107
6.5. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları	108
6.6. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları	109
7. Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ KATOT MALZEMESİ YARIM HÜCRE ÇALIŞMALARI	118
7.1. Elektrot Malzemesinin Sentezi	118
7.2. Malzemeler ve Elektrotun Hazırlanması	118
7.3. Elektrokimyasal Testler	119
7.4. Malzeme Özelliği Karakterizasyonu	119
7.5. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları	119
7.6. Sulu Elektrolit Ortamında Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları	121
7.7. Organik Elektrolit Ortamında Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları	126
8. Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ KATOT MALZEMESİ YARIM HÜCRE ÇALIŞMALARI	130
8.1. Elektrot Malzemesinin Sentezi	130
8.2. Malzemeler ve Elektrotun Hazırlanması	130
8.3. Elektrokimyasal Testler	131
8.4. Malzeme Özelliği Karakterizasyonu	131
8.5. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları	131
8.6. Sulu Elektrolit Ortamında Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları	133

8.7. Organik Elektrolit Ortamında Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları	140
9. SONUÇLAR	144
KAYNAKLAR	153
ÖZGEÇMİŞ	173
EKLER	174

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
γ	: Adsorbatın Yüzey Gerilimi
$\langle I \rangle$	: Akım
C	: Akım Yoğunluğu
A	: Amper
Ewe	: Çalışma Elektrotu Potansiyeli
Dk	: Dakika
F	: Faraday Sabiti (96500 Kolomb)
ΔG	: Gibbs Serbest Enerjisi
G	: Gram
r_m	: Gözenek Çapı
Ks	: Hassasiyet Katsayısı
R	: İdeal Gaz Sabiti
2D	: İki Boyutlu
P^o	: Kısmi Basınç
Kg	: Kilogram
f_0	: Kuvartzın Temel Rezonans Frekansı
μ_q	: Kuvartz Kayma Modülü
q_q	: Kuvartz Yoğunluğu
L	: Litre
mAh/g	: Miliamper*saat/ gram
mV	: Milivolt
mV/s	: Milivolt/saniye
M	: Molarite
T_α	: Mutlat Sıcaklık
Ng	: Nanogram
H	: Saat
S	: Saniye
$^{\circ}C$	: Santigrat Derece

3D	: Üç boyutlu
λ	: X-ışını Dalga boyu
V	: Volt
W	: Watt
Wh/kg	: Watt*saat/kilogram
AC	: Aktif Karbon
BE	: Bağlanma Enerjisi
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
WE	: Çalışma Elektrotu
Wf	: Çalışma Enerji
CV	: Çevrimsel Voltametre
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EQCM	: Elektrokimyasal Kuvartz Kristal Metot
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FP	: FePO ₄
HER	: Hidrojen Oluşum Reaksiyonu
RGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
CE	: Karşıt Elektrot
SEI	: Katı Elektrolit Arayüzeyi
KE	: Kinetik Enerji
LIB	: Lityum-iyon Pil
LFP	: LiFePO ₄
NVPF	: Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃
NVP	: Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃
NTP	: Na ₃ Ti ₂ (PO ₄) ₃
NFP	: NaFePO ₄
NiMH	: Nikel Metal Hidrür
Ni-CD	: Nikel Kadmiyum
OER	: Oksijen Oluşum Reaksiyonu
PVA	: Polivinil Alkol
PAA	: Poliakrilik Asit
PVDF	: Polivinil Diflorür

PITT	: Potansiyostatik Aralıklı Titrasyon Tekniği
PM	: Prusya Mavisi
NASICON	: Sodyum Süper İyonik İletken
SHE	: Standart Hidrojen Elektrot
SCE	: Standart Kalomel Elektrot
SIB	: Sodyum-iyon Pil
ARB	: Sulu Şarj Edilebilen Pil
ARSIB	: Sulu Şarj Edilebilen Sodyum-iyon Pil
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
GCPL	: Tekrarlanan Potansiyel sınırlı Galvanostatik Testi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskobu
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: a) 2018 yılı itibarı ile kullanılan fosil yakıt türevleri, b) CO ₂ sebebiyet yüzdeleri ve c) fosil yakıtların neden olduğu küresel CO ₂ gazı miktarının yıllara göre değişimi.	1
1.2: 2017 yılı itibarı ile yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı.	2
1.3: Bir pilin temel parçaları.	5
2.1: Na-iyon pillerin çalışma prensibi.	13
2.2: Farklı pH değerlerine sahip sulu elektrolitin elektrokimyasal kararlı olduğu voltaj aralığı ve ARSIB'lerde kullanılan bazı elektrot malzemeleri için redoks potansiyeli.	18
2.3: Tuz içinde su elektrolitin çalışma voltajı üzerine etkisi	20
2.4: Na _{0,44} MnO ₂ elektrot malzemesinin kafes yapısı.	25
2.5: NMO elektrot malzemesinin sulu ve organik elektrolit ortamındaki CV grafiği.	27
3.1: Birim hücrenin ve kafes yapısının temsili gösterimi.	40
3.2: Taramalı Elektron Mikroskop iç görüntüsü.	42
3.3: İzoterm şekillerinin altı ana sınıfa ayrılması.	46
3.4: Dört kutuplu ICP enstrümanının elementleri yaklaşık algıma yeteneği.	47
3.5: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES).	48
3.6: a) CV çıkış sinyali, b) tekli bir elektrotun yükseltgenmesi-indirgenmesinin voltametre grafiği.	52
3.7: Tekrarlanan Potansiyel sınırlı Galvano testi (GCPL): Akım uyarımı çizimi ve karşılık gelen voltaj değişimi.	52
4.1: Sentezlenen NMO tozlarına ait XRD grafiği.	56
4.2: 800 °C sıcaklıkta sinterlenmiş NMO tozunun SEM görüntüsü.	56
4.3: 1 mV/s tarama hızında ve 1,5 M NaNO ₃ elektrolit çözeltisi içerisinde Na _{0,44} MnO ₂ 'nin CV grafiği.	57
4.4: Farklı sürelerde öğütülmüş NMO'nun 1 M NaNO ₃ elektrolit içerisinde 1 C sabit akım yoğunluğundaki performans değerleri.	58

4.5:	1,5 M NaNO ₃ sulu elektrolit çözeltisi içerisinde üç saat öğütülmüş NMO elektrot malzemesinin 1 C akım yoğunluğundaki a) şarj-deşarj grafiği, b) kapasite-çevrim grafiği.	59
4.6:	3 saat öğütülmüş NMO'nun 1,5 M NaNO ₃ elektroliti içerisinde hız testi.	60
4.7:	a) Farklı tarama hızlarındaki test edilmiş NMO malzemesinin CV grafiği, b) tarama hızlarının kareköklerine karşı akım değerleri.	61
4.8:	a) Birinci çevrim için QCM analizi ile birleştirilmiş CV grafiği, b) zamanın fonksiyonu olarak modifiye edilmiş kuvarz rezonatörün akım ve kütle değişimi cevabı c) Frekans değişimlerinden yararlanarak elektrotun hesaplanan ve ölçülen kütle değişimlerinin karşılaştırılması.	63
4.9:	a) CV grafiği, b) Modifiye edilmiş kuvarz rezonatörün ilgili frekans değişimi ve c) 5 mV/s tarama hızında ve 1 M sulu Na ₂ SO ₄ elektrolit içinde çevrim sırasında rezonatörün hareket direnci.	64
4.10:	Değiştirilen türlerin molar kütlelerini ifade eden $F \times \frac{\Delta m}{\Delta Q}$ fonksiyonu Şekil 4.9'da gösterilen EQCM verilerinin birinci çevrim a) oksidasyon süreci ve b) redüksiyon süreci için hesaplandı.	65
4.11:	Toz halde çekilmiş Na ₂ S ₅ numunesinin XRD grafiği.	66
4.12:	Polisülfid elektrot malzemesinin sulu elektrolit içerisinde 1 mV/s tarama hızınca CV grafiği.	67
4.13:	a) 2 elektrotlu Swagelok hücre test edilen suda çözünmüş polisülfidin CV grafiği, b) çevrimsel voltametre testi sonucunda anolitin performansını gösterendeşarj kapasite-çevrim sayısı grafiği.	68
4.14:	a) N-katkılı Karbon malzemesinin XRD grafiği, b) N-katkılı karbon anot malzemesinin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüsü ve c) N-katkılı karbon anot malzemesinin TEM görüntüsü.	71
4.15:	Glikozaminden üretilen N-katkılı karbon malzemesinin EDAX grafiği.	72
4.16:	Mezogözenekli karbon malzemesinin BET yüzey alanı izoterm.	73
4.17:	Mezogözenekli karbon malzemesinin gözenek boyutu dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi.	74
4.18:	Azot-katkılı karbon malzemesinin potansiyel-zaman grafiği.	75
4.19:	N-katkılı karbon anot malzemesinin 1M Na ₂ SO ₄ elektrolit içerisinde 1C akım yoğunluğundaki kapasitif performansı.	76

4.20:	Azot katkılı karbon anot malzemesinin farklı akım yoğunluklarında 1 M sulu Na ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisi içerisindeki C-rate performansı.	77
4.21:	a) 4. Çevrim için alınan QCM analizleri ile birlikte CV cevabı, b) zamanın bir fonksiyonu olarak modifiye edilmiş kuvartz rezonatörün akım ve kütle değişimi (Δm) ve c) frekans değişiminden yararlanarak elektrotun hesaplanan ve ölçülen kütle değişimleri karşılaştırılması.	78
4.22:	a) Karbon elektrotun CV grafiği, b) 5 mV/s tarama hızında 1 M sulu Na ₂ SO ₄ elektroliti içinde yapılan çevrim sırasında modifiye edilmiş kuvartz rezonatörün ilgili frekans değişimi, c) oksidasyon süreci ve d) redüksiyon süreci için hesaplanmış $F \times \frac{\Delta m}{\Delta Q}$ fonksiyonu	79
4.23:	Nafyon membran için 0,25 M NaNO ₃ içerisinde çözünmüş Na ₂ S _x (küçük cam şişenin içindeki sarı çözelti)'in farklı derişimlerde hazırlanmış NaNO ₃ tuz çözeltisine karşı sızdırmazlık testi.	81
4.24:	Na _{0,44} MnO ₂ //Na ₂ S ₅ tam hücre konfigürasyonu.	81
4.25:	Sulu elektrolitli NMO//Na ₂ S ₅ tam hücresi için kurulan şematik Daniel pil düzeneği.	82
4.26:	NMO//Na ₂ S _x tam hücrenin çalışma potansiyelini belirlemek için Daniel pil düzeneği aracılığı ile anot ve katotların ayrı ayrı şarj-deşarj eğrileri.	83
4.27:	a) Na _{0,44} MnO ₂ //Na ₂ S _x tam hücresine ait 1 C akım yoğunluğunda yapılan şarj/deşarj grafiği, b) (0-1,4) V aralığında 1 C akım yoğunluğunda test edilen Na _{0,44} MnO ₂ //Na ₂ S _x tam hücresinin kapasite-çevrim sayısı grafiği.	83
4.28:	3 Elektrotlu beher tipi hücrede 1 C akım yoğunluğunda 1M Na ₂ SO ₄ elektrolit ortamı içerisinde test edilen tam hücrenin potansiyel-zaman grafiği.	85
4.29:	a) NMO//N-katkılı karbon elektrotlarından oluşan sulu sodyum iyon tam hücrenin şarj-deşarj eğrileri, b) NMO//N-katkılı karbon tam hücrenin 1 C sabit akım yoğunluğunda 1 M Na ₂ SO ₄ sulu elektrolit içindeki elektrokimyasal performans grafiği.	86
4.30:	NMO//N-katkılı karbon tam hücresinin farklı akım yoğunluklarındakideşarj kapasiteleri.	86
5.1:	LiMn ₂ O ₄ ve λ -MnO ₂ toz numunelerine ait XRD grafiği.	90

5.2:	λ - MnO_2 'nin SEM görüntüleri.	91
5.3:	a) Elektrot malzemesi bileşimi; %80 λ - MnO_2 , %10 Ketjen siyahı, %10 PVDF olan elektrot malzemesinin 20 çevrim sonrasındaki görüntüsü, b) elektrot malzemesi bileşimi; %85 λ - MnO_2 , %5 Ketjen Siyahı Karbon, %15 PVDF olan elektrot malzemesinin 900 çevrim sonrasındaki görüntüsü.	92
5.4:	λ - MnO_2 'nin 1 mV/s tarama hızında ve a) 1 M NaNO_3 , b) 1 M Na_2SO_4 elektrolit çözeltisi içerisinde çevrimsel voltametre grafiği.	93
5.5:	λ - MnO_2 'nin 1 C akım yoğunluğunda ve a) 1 M NaNO_3 , b) 1 M Na_2SO_4 elektrolit çözeltisi içerisinde şarj/deşarj eğrileri.	94
5.6:	Farklı elektrolit çözeltileri içerisinde 1 C akım yoğunluğunda test edilen λ - MnO_2 'nin kapasite- çevrim grafiği.	94
5.7:	Farklı pH değerlerine sahip NaNO_3 elektrolit çözeltisi içerisinde 1 C'lik akım yoğunluğunda test edilen λ - MnO_2 'den elde edilen kapasite-çevrim grafiği.	95
5.8:	a) 1 M MgSO_4 , b) 1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ve c) 1 M MgCl_2 elektrolit içerisinde test edilen λ - MnO_2 'nin 1 mV/s tarama hızında yürütülen CV analizleri.	98
5.9:	C/10 akım yoğunluğunda test edilen λ - MnO_2 'nin a) 1 M MgSO_4 elektrolit içerisindeki, b) 1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ içerisindeki ve c) 1 M MgCl_2 elektrolit içerisindeki galvanostatik şarj-deşarj profilleri.	99
5.10:	a) Farklı elektrolit içerisinde test edilen λ - MnO_2 'nindeşarj profillerinin karşılaştırılması, b) Farklı elektrolitler içerisinde test edilen λ - MnO_2 'nin kapasitesinde meydana gelen düşüş yüzdeleri.	100
5.11:	Farklıdeşarj akımı yoğunluklarında hücre potansiyel değerlerine karşıdeşarj kapasiteleri.	101
5.12:	a) λ - MnO_2 //sodyum polisülfid (Na_2S_x) tam hücresine ait 1 C akım yoğunluğunda yapılan şarj/deşarj grafiği, b) 1 C akım yoğunluğunda test edilen λ - MnO_2 // Na_2S_x tam hücresinin kapasite-çevrim sayısı grafiği.	102
5.13:	a) Çıplak λ - MnO_2 'ün ve 1 M MgSO_4 elektrolit içinde λ - MnO_2 elektrotuna Mg yerleştirilmesinden sonraki XPS spektrumları, b) Mg 1s ve c) Mn 2p çekirdek seviyesi spektrumları.	104

5.14:	λ -MnO ₂ 'nin EDAX spektrumu ve spektrum içerisine yerleştirilmiş EDAX haritalama analizi.	105
6.1:	a) Toz formdaki FePO ₄ elektrot malzemesinin, b) toz formdaki LiFePO ₄ elektrot malzemesinin XRD grafiği.	108
6.2:	Elektroaktif FePO ₄ malzemesinin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüsü.	109
6.3:	FePO ₄ elektrot malzemesinin 1 mV/s tarama hızında 1 M Na ₂ SO ₄ elektrolit içerisinde CV grafiği.	110
6.4:	FePO ₄ elektrot malzemesinin 1 C sabit akım yoğunluğunda 1 M Na ₂ SO ₄ elektrolit içerisinde kapasite-çevrim sayısı grafiği.	111
6.5:	Nafyon Kaplı FePO ₄ elektrot malzemesinin 0,5 mV/s tarama hızında 1 M Na ₂ SO ₄ elektrolit içerisinde CV grafiği.	112
6.6:	%10 Nafyon kaplı FePO ₄ malzemesinin a) 1 C akım yoğunluğunda 1 M Na ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisi içerisinde şarj/deşarj eğrisi, b) kapasite-çevrim sayısı grafiği.	113
6.7:	%20 Nafyon kaplı FePO ₄ malzemesinin a) 3 C akım yoğunluğunda 1M Na ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisi içerisinde şarj/deşarj eğrisi, b) kapasite-çevrim sayısı grafiği.	114
6.8:	Farklı akım yoğunluklarında test edilen %20 nafyon kaplı FePO ₄ malzemesinin 1 M Na ₂ SO ₄ sulu elektrolit içerisinde hız testi.	115
6.9:	ICP-EOS cihazı ile saf su ve Fe ²⁺ stok çözeltisinden hazırlanmış farklı derişimlerdeki çözeltiler için kalibrasyon grafiği.	116
7.1:	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ elektrot malzemesinin XRD deseni.	120
7.2:	NVP elektrot malzemesinin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüsü.	120
7.3:	NVP elektrot malzemesinin 1 M sulu Na ₂ SO ₄ elektrolit ortamları içerisindeki çözünürlük testleri.	121
7.4:	a) 1 M Na ₂ SO ₄ (pH:6,5) çözeltisi içerisinde NVP malzemesinin 1 mV/s tarama hızında yapılmış çevrimsel voltametre grafiği, b) CV testi sonrası sulu pil düzeneğinin son görünümü.	122
7.5:	1 M Na ₂ SO ₄ sulu elektrolit içerisinde çevrimsel voltametre testi üzerinden elde edilen kapasite-çevrim sayısı grafiği.	123

7.6:	a) 1 M NaNO ₃ (pH:6,5) çözeltisi içerisinde, b) 1 M NaNO ₃ (pH:1,3) çözeltisi içerisinde NVP malzemesinin çevrimsel voltametre grafikleri ve sulu pil düzeneğinin son görünüşleri.	124
7.7:	Karbon kaplı Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ elektrot malzemesinin 1 M Na ₂ SO ₄ sulu elektrolit içerisinde 1 C akım yoğunluğundaki şarj-deşarj çevrim profilleri.	125
7.8:	Karbon kaplı Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ elektrot malzemesinin 1 C akım yoğunluğunda 1 M Na ₂ SO ₄ elektrolit ortamı içerisindekideşarj performansı.	126
7.9:	NVP elektrot malzemesinin EC/DEC + %5 FEC çözücü karışımı içerisinde çözünmüş 1 M NaPF ₆ elektrolit içinde 0,3 mV/s tarama hızındaki CV testi.	127
7.10:	NVP elektrot malzemesinin EC/DEC + %5 FEC çözücü karışımı içerisinde çözünmüş 1 M NaPF ₆ organik elektroliti içinde C/5 sabit akım yoğunluğundaki galvanostatik şarj-deşarj grafiği.	128
7.11:	NVP elektrot malzemesinin EC/DEC + %5 FEC organik çözücüleri içerisinde çözünmüş 1 M NaPF ₆ elektroliti içinde C/5 sabit akım yoğunluğundakideşarj kapasiteleri	129
8.1:	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ katot malzemesine ait XRD grafiği.	132
8.2:	a) Katkısız NVPF malzemesinin SEM görüntüsü, b) karbon kaplı NVPF malzemesinin SEM görüntüsü.	132
8.3:	Boş NVPF malzemesinin CV testleri sonucundaki çözünürlük testleri görüntüleri.	133
8.4:	a) NVPF'nin pH:5,1 değerlerine sahip 1 M NaNO ₃ elektroliti içerisinde çevrimsel voltametre grafikleri, b) NVPF'nin pH:6,72 değerlerine sahip 1 M NaNO ₃ elektrolit içerisinde çevrimsel voltametre grafikleri.	134
8.5:	a) pH değeri 1,2 olan b) farklı pH değerlerine sahip 1 M NaNO ₃ sulu elektrolit içerisindeki karbon katkılı NVPF malzemesinin 1 mV/s tarama hızındaki CV grafiği.	135
8.6:	a) NVPF malzemesinin 1 C sabit akım yoğunluğundaki şarj/deşarj testi, b) NVPF malzemesinin 1 mV/s tarama hızında ve pH değeri 6,5 olan 5 M NaNO ₃ elektrolit içerisindeki CV eğrisi.	136

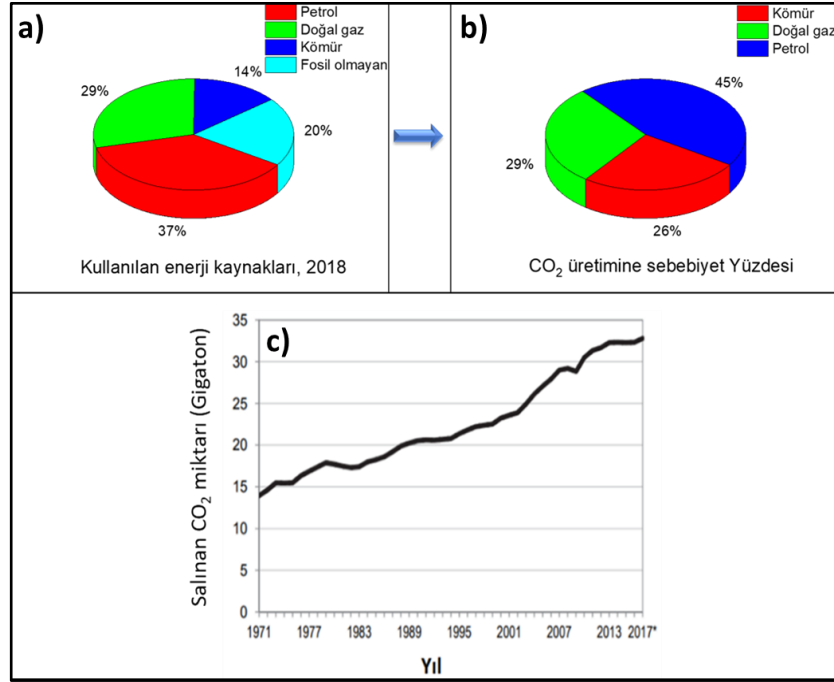
8.7:	Sabit akım yoğunluğu altında (1 C) ve pH değeri 6,5 olan 5 M NaNO ₃ elektroliti içerisinde boş NVPF elektrot malzemesinin deşarj kapasitesi.	137
8.8:	Karbon kaplı ve kapsız NVPF elektrot malzemesinin 1 C akım yoğunluğunda 5 M NaNO ₃ elektrolit içindeki deşarj kapasite performansları.	138
8.9:	a) Farklı tarama hızlarındaki test edilmiş NVPF malzemesinin CV grafiği, b) Randles-Sevcik eşitliği kullanılarak çizilmiş tarama hızlarının kareköklerine karşı CV pikleri.	139
8.10:	PH değeri 6,3 olan 1 M NaNO ₃ elektroliti içerisinde farklı tarama hızlarında yapılan CV testindeki oksidasyon zirve akımlarını temel alan log (i)'ye karşı logaritmik tarama hızı grafiği.	140
8.11:	NVPF elektrot malzemesinin EC/DEC + %5 FEC organik çözücü karışımı içerisinde çözünmüş 1M NaPF ₆ organik elektroliti içerisinde 0,5 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi.	141
8.12:	NVPF elektrot malzemesinin EC/DEC + %5 FEC organik çözücü karışımı içerisinde çözünmüş 1 M NaPF ₆ elektroliti içerisinde C/10 akım yoğunluğundaki deşarj eğrileri.	142
8.13:	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ elektrot malzemesinin EC/DEC + %5 FEC organik çözücü karışımı içerisinde çözünmüş 1 M NaPF ₆ elektroliti içerisinde ve C/10 sabit akım yoğunluğundaki çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak deşarj kapasitesi.	143
8.14:	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ katot malzemesinin EC/DEC + %5 FEC çözücü içerisinde çözünmüş 1 M NaPF ₆ elektroliti içerisinde ve farklı akım yoğunluklarındaki deşarj performansları.	143

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Çeşitli şarj edilebilir pillerin performans parametreleri.	10
2.1 Sodyum ve lityum metallerinin fizikokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması.	14
2.2: Yaygın olarak kullanılan çeşitli Na tuzlarının 20 °C sıcaklıkta çözünürlüğü (Molalite değerleri çözünürlük baz alınarak hesaplanmıştır).	21
2.3: Sulu Na^+ elektrolit çözeltileri içerisinde test edilmiş Mn bazlı potansiyel katot malzemelerinin elektrokimyasal performansları.	33
4.1: 25 °C sıcaklıkta 1,5 M NaNO_3 elektrolit içerisindeki CV testleri sonucunda hesaplanan anodik ve katodik difüzyon katsayı değerleri.	62
4.2: Malzemenin yapısal özellikleri.	74
5.1: Farklı anyon içeren üç farklı Mg iyon elektroliti içerisinde $\lambda\text{-MnO}_2$ elektrot malzemesinde oda sıcaklığındaki Mg iyonu difüzyon katsayıları.	103
6.1: Nafyon kaplı ve kapsız FP malzemesinin Nötr pH değerine sahip sulu Na_2SO_4 elektrolit çözeltisi içerisinde test edildikten sonra belirli çevrimlerde çözelti ortamında çözünmüş Fe^{2+} derişimi.	117

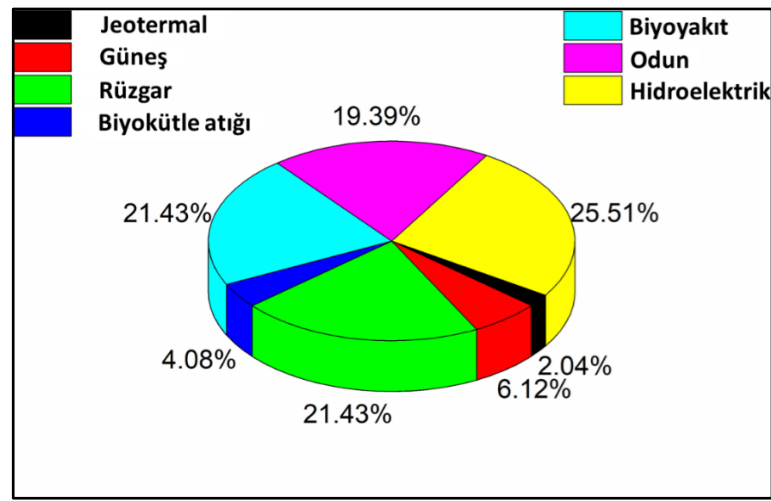
1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun sürekli artması ve artan nüfus ile orantılı olarak insanoğlunun enerjiye olan ihtiyacı her geçen gün hızlı bir artış göstermektedir. Günümüzde çoğunlukla enerji kaynağı olarak kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Ancak fosil yakıtlar çok hızlı bir şekilde tüketildikleri için yakın gelecekte fosil yakıtların tükeneceği tehlikesi ile karşı karşıyayız. Ayrıca, tükenme tehlikesi ile karşı karşıya olan fosil yakıtların çok fazla kullanılması sonucu meydana gelen CO₂ salınımından dolayı (Şekil 1.1), atmosferimizin tabakalarının büyük çapta zarar gördüğü ilgili bilim insanları tarafından ispat edilmiştir. Bu zararın neticesinden insanoğlu bugün küresel iklim değişikliği sorunu ile karşı karşıyadır. Bu sorunun çözülmemesi de yakın gelecekte buzulların erimesi sonucunda Avrupa kıtasında Hollanda gibi deniz seviyesinin altındaki ülkelerin sular altında kalmasına sebep olabilecektir. Küresel iklim değişikliği başlığı altında günümüzde değişik ülkelere farklı bilim insanları, hem bu soruna çözüm önerisi olarak, hem de insanlığın gelecek yaşantısını devam ettirebilmesi adına, çevreye zarar vermeyen, sürdürülebilir alternatif enerji kaynaklarını önermektedirler.



Şekil 1.1: a) 2018 yılı itibarı ile kullanılan fosil yakıt türleri, b) CO₂ sebebiyet yüzdeleri ve c) fosil yakıtların neden olduğu küresel CO₂ gazı miktarının yıllara göre değişimi.

Bu bağlamda, günümüzde fosil yakıtlara alternatif olarak, hidroelektrik enerji, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji, denizlerdeki gelgit enerjisi gibi yenilenebilir enerji üretim sistemleri kullanılmakta olup, diğer taraftan bu sistemlerin gelişimi üzerine yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Özellikle 97 yılında imzalanan ve 2002 yılında yürürlüğüne konulan Kyoto protokolü sırasında fosil yakıtların atmosfer tabakalarına verdiği zararın dünyanın geleceğini kötü etkileyeceğinin vurgulanması üzerine alternatif, çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve kullanımı üzerine ciddi bir eğilim olmuştur (Şekil 1.2) [Trexler and Kosloff, 1998, Wigley, 1998].



Şekil 1.2: 2017 yılı itibarı ile yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı.

Her ne kadar rüzgâr ve güneş enerjisi gibi alternatif enerji kaynakları yaygınlaştırılmaya çalışılsa da enerjinin sürekliliği açısından bu alternatif enerji kaynaklarının kullanımı sınırlıdır. Örneğin, bulutlu havalarda ya da geceleri güneşten ve rüzgârın olmadığı günlerde de rüzgâr panellerinden enerji elde edilememektedir. Enerjinin depolanıp, sürekli kullanıma hazır hale getirilmesinde bugün ön görülen en güçlü adaylardan birisi şarj edilebilen bataryalardır. Bataryalar yüksek kütleli ve hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olmalarının yanı sıra depoladıkları enerjiler ile süreklilik sağlamaktadırlar.

Alexsandro Volta'nın 1800'lü yıllarda keşfi ile geliştirilmeye ve kullanılmaya başlanan bataryalar [Volta, 1800], ticari anlamda dönüm noktasını 1991 yılında Sony firmasının ürettiği yüksek enerji yoğunluğuna sahip Li-iyon pil ile yaşamıştır [Nagaura and Tozawa, 1990]. Hızla gelişen teknolojiye ayak uydurmak amacıyla hem hacimsel

olarak hem de kütleli olarak yüksek güç kapasitesine sahip olan Li-iyon batarya ve türevleri üzerine bu tarihten günümüze kadar sayısız çalışma yürütülmüştür. Teknolojik anlamda geline son noktada, cep telefonu, bilgisayar, tablet gibi küçük ölçekli elektronik cihazlardan hibrit arabalar gibi büyük ölçekli elektrikli cihazlara kadar pek çok elektrik ve elektronik aksamda güç ve enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Lityum metali, doğadaki en hafif ve en elektropozitif metal olduğu için günümüzde ticari olarak kullanılan bataryaların hemen hemen hepsinde kullanılmaktadır. Ticari başarısının altında yatan kriterler ise, lityum iyon bataryalardan yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek kapasite elde edilebilmesidir. Lityumun elektronik aletlerin hemen hemen her alanında kullanılmasından dolayı, yer küremizdeki lityum rezervleri hızlı bir şekilde tükenmektedir. Bu yüzden lityum bataryalarının maliyeti hızlı bir şekilde artmaktadır. Lityum bataryaların maliyetinin artmasına neden olan bir diğer faktör, lityum rezervlerinin büyük bir çoğunluğunun Güney Amerika kıtasında mevcut oluşudur. Lityum rezervleri yer küremizde homojen bir dağılım sergilememektedir. Bu da batarya üretimine artı taşıma maliyeti getirmektedir. Sonuç olarak lityumun çok fazla kullanılmasından dolayı lityum rezervlerinin fosil yakıtlar gibi yakın gelecekte tükeneceği ön görülmektedir. Bu yüzden, yer küremizde bolca bulunabilecek, çevre dostu ve lityum iyon bataryalardan elde edilen enerji yoğunluğuna ve kapasite değerlerine denk olabilecek alternatif batarya türleri araştırılmaktadır.

Bugün mevcut koşullar altında ön görülen en güçlü aday sodyum iyon bataryalardır (SIB). Sodyumun, lityuma nazaran yer küremizde çok daha fazla bulunması ve yer küremizde en fazla bulunan 6. element olup [Wang et al., 2015a], rezervlerinin yer küremizde homojen bir dağılım sergilemesi, aday gösterilmesindeki en büyük etkenlerdir. Bu kriterler, batarya maliyetini düşürmek açısından oldukça önemlidir. Öte yandan sodyumun, 1 A grubundan lityum metalinden sonraki en aktif metal oluşu ve lityum ile aynı elektrokimyasal davranışlar sergilemesi, sodyum-iyon bataryalardan lityum-iyon bataryalara eş değer enerji yoğunluğu ve kapasite elde edilmesine hem de sodyum iyon bataryalar üzerine yapılan inovasyon çalışmalarının hızlı bir şekilde yürütülmesine neden olmaktadır [Dai et al., 2015b].

Bugün hali hazırda ticari olarak kullanılan Li-iyon bataryaların hemen hemen hepsi organik çözücü içeren elektrolitlerin kullanıldığı bataryalardır. Organik elektrolitler, patlayıcı, yanıcı ve korozyif özelliklere sahiptir ve bu gibi

dezavantajlarından dolayı, ticari bataryaların kullanımı esnasında zaman zaman şişme, patlama ve alev alma gibi istenmeyen durumlar ile karşılaşmaktadır. Organik elektrolitli ticari pillerdeki istenmeyen bu durumları bertaraf edebilmek adına sulu elektrolit batarya çalışmalarına ayrıca bir önem verilmeye başlanmıştır. Sulu elektrolitler, organik elektrolitlere göre daha ekonomik olması, elektronik iletkenliklerinin çok daha iyi olması, yüksek hız kapasitelerine sahip olması ve yanma veya patlama risklerinin olmaması gibi çeşitli avantajlara sahiptir [Aurbach et al., 2000, Tarascon and Armand, 2001].

1.1. Bataryanın Temel Kavramları

Bataryalar, yapısındaki mevcut aktif malzemede bulunan kimyasal enerjiyi elektrokimyasal yükseltgenme-indirgenme (redoks) tepkimeleri ile doğrudan elektrik enerjisine çeviren araçlardır. Batarya içerisindeki redoks reaksiyonları, aktif bir malzemeden diğerine elektrik devresi üzerinden elektronların transferi ve oluşan yük dengesizliğinin bertaraf edilebilmesi için elektrolit üzerinden yük transferi işlemlerini içerir. Genelde batarya terimi kullanılırken vurgulanmak istenen elektrokimyasal birim, hücre veya pildir. Bir batarya, istenilen çıkış voltaj ve kapasite değerine bağlı olarak birbirine seri veya paralel bağlanmış halde bulunan bir veya birden fazla hücreden oluşur.

Pil temelde üç bileşenden oluşur;

- i) Anot veya negatif elektrot (indirgeyici elektrot); dış devreye elektron verir ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında yükseltgenir (oksitlenir). Genel olarak, anotların indirgeyici elektroaktif yapı olarak verimlilik, yüksek kapasite (Ah/g), iyi iletkenlik, kararlılık, imalat kolaylığı ve düşük maliyet özelliklerine sahip olmaları beklenmektedir.
- ii) Katot veya pozitif elektrot (yükseltgeyici elektrot); dış devreden elektron alır ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında indirgenir. Bir katot malzemesi, elektrolit ile temas ettiğinde kararlı olan etkili bir oksitleyici aktif yapı olmalı ve elektrokimyasal olarak kararlı olduğu bir çalışma voltajına sahip olmalıdır.
- iii) Elektrolit; anot ile katot arasında pil içerisine iyon olarak yük transferinin gerçekleşmesi için iyonik iletken ortamdır. Elektrolit, tipik olarak, su ve iyonik

iletkenlik kazandırmak için çözünmüş tuzlar, asitler veya bazlara sahip diğer çözücüler gibi bir sıvıdır. Bazı piller, hücrenin çalışma sıcaklığında iyonik iletken olan katı elektrolitleri kullanır. Bataryanın çalışması sırasında kısa devreye neden olacağından elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin yüksek olmasına rağmen elektronik olarak yalıtkan olması gereklidir. Elektrolit için diğer önemli özellikler ise elektrot malzemeleri ile reaksiyona girmemesi, sıcaklığın değişmesiyle değişmemesi, taşıma emniyetine sahip olması ve düşük maliyettir.

Hücre oluşturulurken fiziksel olarak anot ve katot, iç kısa devreyi önlemek için bir seperatör ile birbirlerinden teması kesilir, ancak elektrolit ile çevrilidirler. Pratik hücre tasarımlarında anot ve katot elektrotlarını mekanik olarak ayırmak için bir seperatör (ayırıcı) malzeme kullanılır. İç direnci azaltmak için elektrot malzemelerine, genellikle ızgara yapıları iletken özelliğe sahip (iletken karbon ve türevleri gibi) malzemeler eklenir [Linden, 1984].



Şekil 1.3: Bir pilin temel parçaları.

Bir pilin elektrokimyasal özelliklerini tanımlayan temel parametreler;

i) Kapasite (Q): Pilde depolanan yüküdür. Normalde Kolomb (C) veya Amper.Saat (Ah) olarak ifade edilir. Bir pilin kapasitesi aşağıdaki gibi Faraday kanunu ile hesaplanır;

$$Q = I \cdot t = x \cdot n \cdot F \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte; I: Pilden çekilen akımı, t: Test zamanını, x: Mol sayısını, n: Reaksiyonda yer alan elektron sayısını ve F: Faraday sabiti (96494 C mol^{-1})'ni ifade etmektedir.

Genellikle, pilin kapasitesi, çalışma elektrotunun ağırlığı başına veya hacmi başına göre gravimetrik veya volumetrik kapasite olarak ifade edilir. Bir bataryanın şarj ve deşarj hızları, C ile ifade edilir. Pilin 1 C'lik sabit akım yoğunluğu altında test edilmesi, 1 Ah'de tamamen şarj edilmiş pilin 1 saat boyunca 1 A akım sağlayacağı veya aynı pilin 0,5 C de deşarj ediliyor olması 2 saat boyunca 500 mA akım vereceği anlamına gelir. 1 C'lik akım hızı pillerde deşarj süresinin (pilin boşaltılma süresi) 1 saat süreceği anlamına gelmektedir.

ii) Enerji (E): Bir pilin enerji yoğunluğu aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$E = Q \cdot V \quad (1.2)$$

Bu eşitlikte; Q: Pil kapasitesini, V: Pilin çalışma voltajını göstermektedir.

Normalde enerji birimi Joule (J) olarak tanımlanırken, piller watt*saat (Wh) olarak tanımlanır. Aktif malzemenin ağırlığı başına elde edilen enerji, spesifik enerji (Wh.kg^{-1}) olarak tanımlanırken, hacim başına tanımlanan enerjiye enerji yoğunluğu (Wh.L^{-1}) denir.

iii) Güç (P): Bir pilin güç yoğunluğu aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$P = I \cdot V = \frac{Q \cdot V}{t} = \frac{E}{t} \quad (1.3)$$

Bu eşitlikte; I: Pilden çekilen akımı, V: Pilin çalışma voltajını, Q: Piliindeki yük miktarını ve E: Pilin enerji yoğunluğunu ifade etmektedir.

Normalde pilden elde edilen güç, Watt (W) biriminde ifade edilirken, enerjiye benzer şekilde spesifik güç (W kg^{-1}) veya güç yoğunluğu (W L^{-1}) olarak ta ifade edilir.

1.2. Batarya Teknolojisi

Piller genel olarak 2 sınıfa ayrılırlar; birincil (şarj edilemez) ve ikincil (şarj edilebilir) piller. Birinci piller bir kez kullanıldıktan sonra bir daha şarj edilemeyen pillerdir. İkincil piller ise tekrar şarj edilebilen pillerdir [Winter and Brodd, 2004].

- Birincil Piller

Bu piller elektrikle kolayca veya etkili bir şekilde şarj edilemez ve bu yüzden yalnızca bir kez kullanılır ve atılır. Genel olarak birincil piller, ağırlık / hacim oranına göre, ikincil pillerden daha yüksek bir kapasiteye ve başlangıç voltajına, eğimli birdeşarj eğrisine ve yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir.

İçerisinde elektrolitin bir adsorbent veya seperatör malzemesi ile çevrildiği veya emdirildiği pil birincil pil düzenekleri, kuru pil olarak tanımlanır. Kuru pil, akımın akmasına izin verecek kadar nemli macuna benzer hareketsiz bir elektrolite sahiptir. Kuru pil, serbest sıvı içermediğinden dökülmeden herhangi bir yönde çalışabilir. Bu çok yönlülük, kuru pilleri taşınabilir ekipmanlar için kullanışlı yapar. En yaygın kullanılan kuru pil, çinko-karbon pillerdir. Bu piller, Leclanché pili olarak da bilinir. Kuru piller, anot olarak davranan çinkodan oluşur. Katot, karbon ve mangan (IV) oksit karışımı (MnO_2) ile çevrelenmiş merkezi bir karbon çubuk ve elektrolit ise amonyum klorür pastasıdır (NH_4Cl). Kuru pillerde, bir elyaf kumaş iki elektrotu ayırır ve hücrenin merkezinde bulunan pirinç bir pim, dış devreye elektrik iletir.

Enerji depolamaya izin vermek için kuru pilin her bölümünde kimyasal reaksiyonlar oluşur; reaksiyonlar, elektron akışını tanımlayan dengeli kimyasal denklemler kullanılarak tarif edilebilir. Kuru-hücreli bir başka pil örneği, alkali pildir. Alkali piller, kullanılan elektrolitin amonyum klorür yerine potasyum hidroksit (KOH) olması haricinde çinko-karbon pilleri ile hemen hemen aynıdır [Massaccesi, 2016].

- İkincil Piller

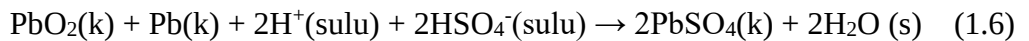
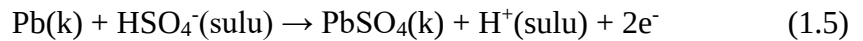
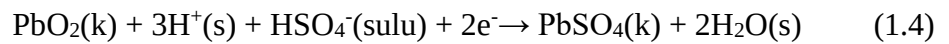
Bu tür piller, şarj etmelerine izin veren, geri dönüşümlü redoks hücre tepkimelerinden oluşur ve elektrik akımı geçirerek yapılan iş sayesinde hücrenin potansiyeli tekrar geri kazanılır. Birincil pillerin aksine ikincil piller, sayısızca şarj/deşarj edilebilir. İkincil piller, elektrik enerjisi için depolama aygıtlarıdır ve "depolama pilleri" veya "akümülatörler" olarak da bilinirler. Farklı ikincil piller çeşitli

işlevler sağlar. Uzun süreli kullanım için, ikincil pillerdeki raf ömrü, uzaktan aktivasyon ve sert hava koşullarında kullanılamaması birkaç engel olarak sıralanır. Yukarıda belirtilen tüm işlevleri kapsayacak kapasitede ikincil bir pil yoktur. Bu nedenle, şarj edilebilir pillerin en uyumlu sürümünü belirlemek için en önemli uygulamanın hangisi olduğuna karar vermek önemlidir. İkincil pillerin uygulaması iki ana kategoriye ayrılır [Goss and Petrucci, 2007];

- i) İkincil bataryanın bir enerji depolama aygıtı olarak kullanıldığı uygulamalar, genel olarak birincil bir enerji kaynağına elektrikle bağlanır ve bu aygıt tarafından enerji depolanır ve enerjisini isteğe bağlı olarak yüke iletir. Örnekler; otomotiv ve uçak sistemleri, kesintisiz güç kaynağı (UPS) ve hibrit elektrikli araçlar.
- ii) İkincil bataryanın temel olarak birincil batarya olarak kullanıldığı veya boşaltıldığı, ancak atılmadan şarj edildiği uygulamalar. Örnek olarak, maliyet tasarrufu için taşınabilir tüketici elektroniklerinde, elektrikli el aletlerinde, elektrikli taşıtlarda ve birincil pillerin ötesinde enerji sızıntısı gerektiren uygulamalarda kullanılırlar.

- Ticari Piller

- i) Kurşun-Asit Piller: En yaygın kullanılan ikincil pillerden birisi olup, genellikle geniş pil potansiyelini depolamak için kullanılırlar. Ticari boyutta en yaygın kullanım alanı içten yanmalı motorlu araçlarda kullanılmaktadırlar. Bu pillerin avantajı, düşük maliyetli, yüksek ve geniş çalışma potansiyeline sahiptirler. Dezavantajları ise, ağır kütlesi, düşük sıcaklıklarda pil performansının yetersiz ve raf ömrünün düşük olmasıdır. Kurşun-asit pilde meydana gelen redoks tepkimeleri;

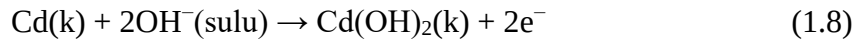
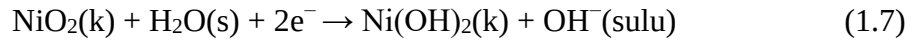


Motor çalışırken pil 2,02 V çalışma potansiyeli ile boşalır (deşarj olur). Şarj sırasında ters redoks reaksiyonu gerçekleşir. Aracın hareketi üzerinden pil, -2,02 V elektrot potansiyeli ile tekrar şarj olur.

ii) Nikel-Çinko Pil (Ni-Zn): Ni-Zn pil, belirli bir ürün döngüsünün sonunda her bir elementin başlangıçtakiyle aynı miktarda kalmasından dolayı fiziksel ve kimyasal özelliklerini koruyarak tekrar tekrar galvanostatik çevrim yapabilir. Ayrıca, tipik bir kurşun asit pilinden daha küçük ve hafif bir pakette daha yüksek bir voltaj sağlar. Yapıda kullanılan Zn'den dolayı pil maliyeti düşüktür. Ni-Zn piller, hızlı şarj edilebilir ve yüksek akım hızlarında termal kararlılığını korurlar. Bu özellikleri sayesinde, kesintisiz enerji ihtiyacının ve yüksek hızda şarj ihtiyacının gerekli olduğu yerlerde kullanımı tercih edilmektedir.

iii) Nikel-Kadmiyum Pil (Ni-Cd): Düşük sıcaklık derecesinde yüksek verimlerde çalışabilen ve uzun raf ömrüne sahip diğer bir yaygın ikincil batarya türüdür. Ancak, nikel-kadmiyum piller nikel-çinko pillere göre daha pahalıdır ve kilogram başına Wh cinsinden kapasiteleri, nikel-çinko şarj edilebilir pillerin kapasitesinden daha düşüktür.

Genel yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri;



Nikel-çinko pilin avantajları uzun kullanım ömrü, yüksek gerilim ve kütle / hacim oranı için yeterli enerjiye sahip olmasıdır. Bu özellikler, nikel-çinko pilini diğer bazı pillere göre daha cazip kılar.

iv) Gümüş-Çinko Piller (Ag-Zn): Daha az yaygın olarak kullanılan şarj edilebilir pil olan gümüş-çinko piller, yüksek akım, yüksek gerilim sağlayabilir ve watt-saat cinsinden kurşun-asit pillerin 6 katı kapasite değerine sahiptirler. Bunlar yaygın olarak işitme cihazlarında, küçük flaş lambaları gibi uygulamalarda küçük gümüş düğme pili olarak kullanılırlar. Yüksek enerji yoğunluğundan dolayı, gümüş-çinko piller füzeler, torpido, elektronik, uydular ve kompakt taşınabilir cihazlarda kullanılmaktadır. Oldukça küçük bir kütle ile yüksek enerji sağlayabilmelerine, düşük sıcaklık koşullarında kullanılabilir olmalarına ve yeterli bir raf ömrüne sahip

olmalarına rağmen, daha pahalı ve diğer ikincil pillere kıyasla daha kısa bir kullanım süresi vardır. Alan ve ağırlığın çok önemli olduğu durumlarda çoğu zaman gümüş-çinko pil kullanılır. Genel olarak, gümüş-kadmiyum pil, yüksek enerjili, daha küçük boyut ve ağırlığa sahiptir ve aşırı şarja karşı dirençlidir. Fakat en büyük dezavantajı, yüksek maliyetli olmasıdır [Crompton, 2000]. Bahsi geçen tüm şarj edilebilen pillerin elektrokimyasal parametreleri Tablo 1.1’de sunulmuştur [Huggins, 2008].

Tablo 1.1: Çeşitli şarj edilebilir pillerin performans parametreleri.

Pil Türleri	Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	Çevrim Kararlılığı	Kendi kendine Deşarj (Ay başına)	Pil Voltajı (V)	Şarj Zamanı (Saat)
NiMH	30-80	500-1000	25% - 30%	1,2	2-4
Ni-CD	40-60	1000-1500	10% - 20%	1,25	1
Pb-asit	30-40	600-800	5% - 20%	2,1	8-16
Li-iyon	100-230	1200	1% - 2%	3,5-3,9	1-3

2. SODYUM TEMELLİ PİLLER

Sodyum temelli piller, 1970'lerden 1980'li yıllara kadar Na-iyon ve Li-iyon piller paralel olarak araştırılmıştır. Ancak, 1990'lı yılların başlarında Li-iyon pillerin ticari uygulamalardaki başarısından sonra Na-iyon piller üzerine yapılan araştırmalar azalmıştır. Sodyum kükürt (Na-S) piller ticari başarısını kanıtlamış olmasına rağmen Na-S piller, (300-350) °C sıcaklıklarda eriyik Na ve kükürtün güvenlik problemi, geniş ölçekli uygulamalar için bir problem olarak düşünülmektedir. Son zamanlarda araştırmacılar Na iyonun düşük maliyetinden dolayı oda sıcaklıklarında çalışabilen Na-iyon pillerle ilgilenmektedirler. Na-iyon pil sistemleri için yeni elektrot malzemeleri (katot ve anot) ve çalışma koşulları altında kararlı yeni elektrolitlerin araştırılması gerekmektedir [Pan et al., 2013].

2.1. Na-S Piller

Düşük maliyetli, yüksek kapasiteli ve çevre dostu olan kükürt, geçmişte pozitif bir elektrot malzemesi olarak araştırılmıştır. Tipik Na-S piller, erimiş kükürt ile çevrelenmiş bir sodyum β "-alümin tüpüne yerleştirilen, negatif elektrotta erimiş sodyum içerirler [Kummer and Weber, 1969].

Pilin boşalması sırasında sodyum oksitlenir ve elektronlar dış devreden geçtikçe sodyum iyonları β -alüminyum elektrolitine pozitif elektroda doğru geçerek sülfür ile reaksiyona girer. Pilin deşarjı sırasında önce uzun zincirli polisülfid bileşikler (Na_2S_5 , Na_2S_4) daha sonra da kısa zincirli (Na_2S_3 , Na_2S_2) oluşur.

Yüksek çalışma sıcaklığına (270-350) °C bağlı olarak bu pillerin pratik yönüne çok fazla araştırma yapılmıştır. Bu sıcaklıklarda erimiş sülfür, sodyum ve polisülfid bileşikler oldukça aşındırıcıdır. Bu yüzden pili çevren dış kaplar ve kullanılan contalar bu koşullar altında dayanıklı olmalıdır. Kromize çelik ve molibden astarlı çeliklerin bu pillerdeki korozyona karşı dirençli oldukları kanıtlanmıştır [Dunn et al., 1981]. 2003 yılından beri bu piller, yük dengeleme ve acil durum güç uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazı güvenlik endişelerini azaltmak için düşük maliyetli ve yüksek kapasiteli enerji depolama sistemleri olarak büyük vaat eden Li-S pillerine benzer "düşük sıcaklık" Na-S pilleri üzerinde araştırmalar devam etmektedir.

Günümüzde üretilen Na-S piller, oda sıcaklığında ya da 100 °C'nin biraz altında çalışmaktadırlar.

2.2. ZEBRA Piller

ZEBRA piller, 1980'li yıllarda geliştirilmiştir ve yapısında sıvı bir sodyum negatif elektrotu ile bir metal klorür elektrot (genellikle NiCl_2) vardır [Sudworth, 2001]. Daha yeni çalışmalar demirin hücreye eklenmesinin güç tepkisini arttırdığını göstermiştir. Zebra piller için, 300 °C sıcaklıkta sodyuma karşı deşarj potansiyeli ve reaksiyonları aşağıda gösterilmektedir:



ZEBRA pillerinin avantajı, deşarj durumunda NaCl, Al, nikel ve demir tozu ile oluşturulabilmesidir [van Zyl, 1996]. Ayrıca, pozitif elektrot çoğunlukla korozyon özelliği azaltan ve hücrenin Na-S hücresinden daha güvenli olmasını sağlayan katı maddelerden oluşur. Bu piller, sodyum β "-alümin bileşenlerin sentezi ve işlenmesi optimize edilmesi veya daha iyi sodyum temelli yeni katı elektrolit geliştirilmesi durumunda, elektrikli araçlarda pratik olarak kullanılabilir [Brett et al., 2006].

2.3. Sodyum-Hava (Na-O_2) Piller

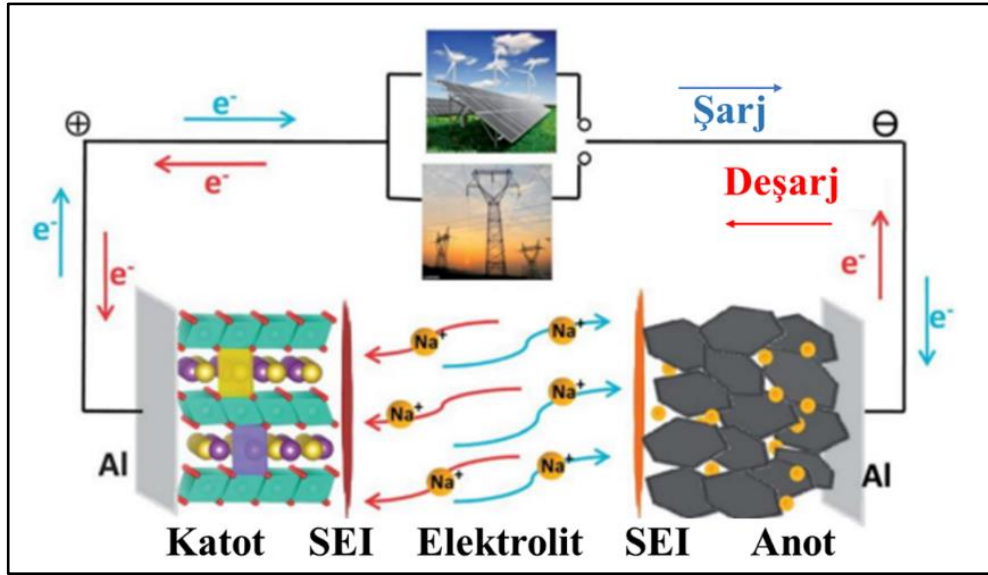
Na-O_2 çalışma prensibi Li-O_2 pillerine benzemektedir. Hava elektrotları, alkali oksitler (örneğin Li_2O , Na_2O gibi) üretmek için oksijenin alkali metal iyonlarıyla tepkimesiyle çalışır. Pozitif elektrot, O_2 indirgemesi için akım dağıtım sistemini ve ürüne barınak malzemesi olarak gözenekli karbon ve/veya gözenekli metal kullanmaktadır. Deşarj sırasında gözenek boşlukları oksit ürünleri ile dolar ve tüm boşluklar dolduğunda reaksiyon sona erer. Oksijenin yükseltgenme ve indirgenmesi için genellikle gözenekli yapı içerisine dağılmış halde bulunan katalizörden yararlanır. Bu nedenle, elektrolit içinde bulunan sodyum iyonlarının ve oksijen moleküllerinin ve deşarj sırasında katalizör bölgelerindeki oksijen indirgemesi için

iletken matris tarafından iletilen elektronların reaksiyonu için aynı anda temas gereklidir [Hartmann et al., 2013, Hassoun et al., 2011].

2.4. Sodyum-İyon Piller

Yer küremizde en fazla bulunan 6. element olan sodyum, yer kabuğunda homojen bir dağılıma sahiptir[de la Llave et al., 2016]. Kaynakların fazla olması ve özellikle lityum karbonata eşdeğer olan sodyum karbonat malzemesinin daha düşük maliyetlerde çıkarılıp işlenmesi, lityum pillere alternatif olarak sodyum-iyon pillerin (SIB) gelişimini tetikleyen başlıca etmenlerden biri olmuştur [Linden and Reddy, 2010, Slater et al., 2013]. Özellikle lityumun sınırlı ve daha az miktarda rezervlere sahip olması, büyük ölçekli enerji depolama uygulamalarında sodyum-iyon pillerini oldukça cazip kılmaktadır.

Sodyum-iyon pilin şarj ve deşarjı sırasında iyon taşınımı için uygun ortam sağlayan elektrolit ile anot ve katot elektrotları arasında sodyum iyonlarının geçişi söz konusudur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Na-iyon pillerin çalışma prensibi.

Sodyum iyon pillerin geçmişi, lityum iyondan daha öncedir ancak 1970 ve 1980 yılları arasında geliştirilmeye başlanan ve 1990'lı yılları başı itibarı ile ticari bir üne kavuşan LIB'ler, SIB'lerin gelişimini büyük oranda önlemiştir. 1980'li yıllarda LIB'nin ticarileşmesinden önce birkaç Japon firma, sodyum-kurşun alaşım kompozitinin anot ve Na_xCoO_2 elektrotun katot olarak görev aldığı SIB tam hücresi geliştirmiştir [Shishikura and Takeuchi, 1987]. Geliştirilen piller yaklaşık 300 çevrim boyunca yüksek çevrim kararlılığı göstermiş olmalarına rağmen ortalama voltaj değerleri 3 V'den daha düşüktür. Aynı dönemde üretilen LiCoO_2 hücrelerin 3,7 V'lık bir deşarj potansiyeline sahip olmaları, SIB'lerin cazip hale gelmesini engellemektedir. SIB ve LIB'lerin pil bileşenleri ve elektriksel depolama mekanizmaları, iyon taşıyıcıları hariç temelde aynıdır. Katot malzemeleri açısından, sodyumun interkalasyon kimyası lityumun reaksiyon kinetiğine çok benzemektedir. Bu benzerlik, her iki sistemin aynı bileşenleri kullanmalarına imkân sağlamaktadır. Ancak, bu sistemler arasında bazı farklar mevcuttur. Örneğin, sodyumun iyonik çapı (1,02 Å), lityumun iyonik çapına (0,76 Å) oranla daha geniştir (Tablo 2.1). Atom çaplarındaki farklılık, faz kararlılığını, taşınım özelliklerini ve ara faz oluşumunu etkilemektedir [Adelhelm et al., 2015]. Üstelik, sodyum iyonu lityumdan ağırdır ve daha düşük standart elektrot potansiyeline sahiptir. Standart Hidrojen Elektrota (SHE) göre sodyum iyonunun yükseltgenme potansiyeli -2,71 V iken lityum iyonunun -3,02 V'dir.

Tablo 2.1: Sodyum ve lityum metallerinin fizikokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması.

	Sodyum (Na)	Lityum (Li)
Potansiyel (V karşı SHE)	-2,71	-3,04
İyonik Çap (Å)	1,02	0,76
Atomik Ağırlık (g)	22,99	6,97
Erime Noktası (°C)	97,7	180,5
Teorik kapasite (mAh/g)	1160	3860

2.4.1. Organik Elektrolitli Sodyum-iyon Pillerde Katot Malzemeleri

Katot materyali, bileşiminde genellikle Na iyonuna sahiptir. Dolayısıyla SIB'ye gerekli Na^+ interkale iyonu yük taşıyıcıları ile hizmet eder. Önerilen katot elektrot malzemelerini, tabakalı ve tünel tipi geçiş metal oksitler, geçiş metal sülfidleri ve floritleri, oksiyonik bileşikler, Prusya mavisi türevleri ve polimerler gibi başlıklar altında toplayabiliriz [Kim et al., 2012b, Palomares et al., 2012, Pan et al., 2013, Sawicki and Shaw, 2015, Slater et al., 2013, Wang et al., 2015a].

Tabakalı sodyum geçiş metal oksitler, Na_xMO_2 (M=geçiş metali), Li içeren bileşikler ile benzer özellikler paylaştıkları için pozitif elektrot malzemesi olarak umut vaat eden adaylardır. Kristal yapı, köşegenleri sıkı paketlenmiş MO_6 yapılarından oluşur ve ara tabaka boşluğunda Na iyonlarının koordinasyonunu içeren bir notasyon Delmas ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [Delmas et al., 1980]. Bu metal oksit yapı O3-tip ve P2-tip olarak iki şekilde kategorize edilir ve bu iki ana yapı yüksek elektrokimyasal kapasite gösterirler. Ancak P2-tipi olan katot, $\text{Na}_{2/3}\text{MO}_2$ 'den daha büyük bir Na stokiometrisine sahip olduğu zaman yapı kararlılığını yitirir [Kim et al., 2012a]. Na_xMnO_2 ve Na_xCoO_2 gibi tabakalı katot malzemeleri için 1970-1980'lerde sodyum içeren katmanlı elektrotlar ile ilgili erken çalışmalar yürütülmüş olsa bile lityum iyon pillerde LiCoO_2 gibi katot malzemeler üzerine yapılan çalışmalar, SIB için geliştirilen tabakalı oksit malzemelerinin gelişimine büyük oranda öncülük etmiştir [Delmas et al., 1981, Parant et al., 1971]. Ceder ve arkadaşları, XCoO_2 (X=Li, Na) yapıları içerisinde difüzyon bariyeri gibi bazı özelliklerin ve O3-tipi XMO_2 malzemelerinin mekanik kararlılığının SIB sistemlerinin lehine olduğunu göstermişlerdir [Nagaura, 1990]. Sodyum kullanımı açısından kromyum faz (XCrO_2) içerisinde Li elektrot, elektrokimyasal olarak aktif değilken Na elektrotun metalik sodyuma karşı 3 V'de 120 mAh/g'lik bir tersinir kapasite sergilemesi, bu fazın LIB sistemlerinden ise SIB sistemleri için daha uygun olduğunu ortaya çıkarmıştır [Komaba et al., 2010].

Tabakalı yapılara ek olarak üç boyutlu (3D) kristal yapılar, güçlü yapısal kararlılığına sahip olduklarından dolayı SIB sistemleri için katot malzemesi olarak çalışılan bir diğer aktif yapılardır [Masquelier and Croguennec, 2013]. Olivin yapılı LiFePO_4 , ticari LIB pillerinde başarılı bir şekilde kullanılırken SIB için kullanılacak NaFePO_4 kimyasal yöntem ile sentezlendiğinde elektrokimyasal olarak aktif olmayan

Marişit bir yapı sergiler. Alternatif olarak SIB sistemleri için vanadyum temelli $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) gibi sodyum süper iyonik iletken (NASICON) yapılar, katot malzemesi olarak kullanılmaktadır. NVP ilk olarak Delmas ve arkadaşları tarafından sentezlenir ve elektrokimyasal özellikleri ele alınmıştır [Porter et al., 1980]. Bu çalışmada, Na^+/Na metaline karşı 1,6 V ve 3,4 V değerlerinde $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ ve $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 'nin redoks reaksiyonları üzerine yapıdan sodyum iyonunun tersinir giriş çıkışının olduğu gözlemlenmiştir.

2.4.2. Organik Elektrolitli Sodyum-iyon Pillerde Anot Malzemeleri

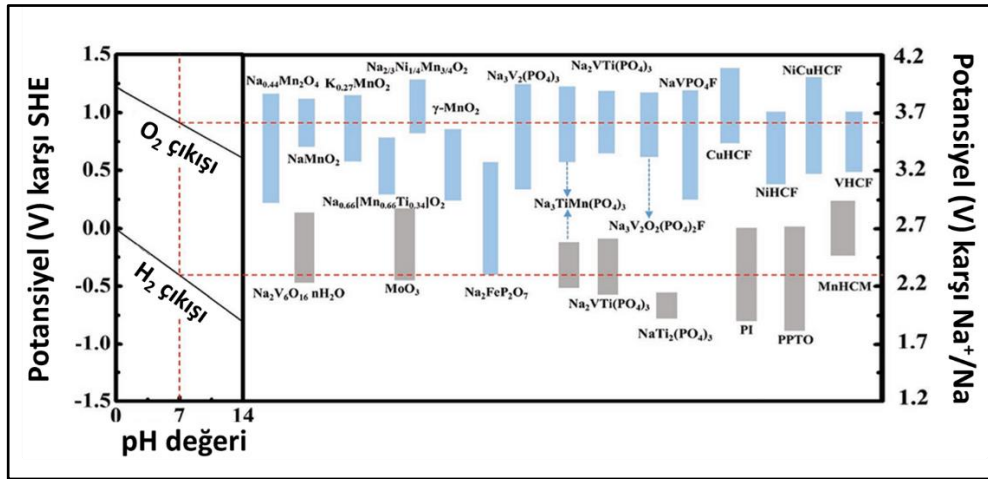
Uygun Na depolama voltajına sahip, yüksek yapısal kararlılık ve tersinir olarak yüksek kapasite sunabilen bir anot malzemesi SIB'lerin gelişiminde hep bir engel olarak kalmıştır. Örneğin, LIB'lerde yaygın olarak kullanılan ve Li^+/Li metaline karşı 0,1 V değerinde yaklaşık olarak 370 mAh/g'lik lityum depolama kapasitesine sahip grafit malzemesi, sodyum iyonun depolanması için uygun bir malzeme olmadığı ispatlanmıştır. Karbon siyahı [Thomas et al., 1999], zift bazlı karbon fiberler [Stevens and Dahn, 2000] gibi grafit yapılı olmayan anot malzemeleri, yapılarında mevcut olan uygun difüzyon kanalları sayesinde sodyum iyonunun interkalasyonuna izin vermektedirler. Karbon bazlı başlangıç malzemelerinden yüksek sıcaklıklarda üretilen sert karbon malzemeleri, Na-iyon piller için kapsamlı bir şekilde modellenmekte [Joncourt et al., 1996, Stevens and Dahn, 2001], karakterize edilmekte [Xia and Dahn, 2012] ve termal olarak test [Palomares et al., 2012] edilmektedirler. Grafit yapıda olmayan bu karbon malzemeler, SIB sistemleri için seçilen ilk jenerasyon anot malzemeleri olarak düşünülmektedir. Sodyum metal, oda sıcaklığındaki çoğu organik elektrolit içerisinde dentrit (dallanma) oluşumundan, yüksek reaktivitesinden ve kararsız pasivasyon tabakası oluşturmamasından dolayı SIB sistemlerinde kullanılmamaktadır. Metalik sodyumun organik elektrolit çözücüler ile yüksek reaktivitesi ve Na metal depozisyonu sırasında meydana gelen dentrit oluşumu, Li metal anotlarda meydana gelen dentritik oluşumlardan daha problemlidir. Ayrıca sodyumun 97,7 °C gibi düşük erime noktasına sahip olması, oda sıcaklığındaki Na metal elektrotların ticari olarak kullanılmasında büyük bir tehlike oluşturur [Komaba et al., 2011]. Bu yüzden içerisinde Na iyonlarının anot ve katot arasında tersinir bir şekilde çalışacağı Na-iyon sistemini kurmak önemlidir.

2.4.3. Sulu Elektrolitli Na-iyon Piller

Sulu şarj edilebilen piller (ARB), potansiyel olarak yanıcı olmayan sulu elektrolitlerin kullanılmasından dolayı çalışırken yanma, patlama veya alev alma gibi özellikler bulunmayan pil türüdür. Ayrıca içerisinde kullanılan sulu elektrolitler, sulu olmayan elektrolitlerle karşılaştırıldığında pek çok avantaja sahiptirler. Örneğin, yer kürenin büyük bir kısmını oluşturan su, organik çözücülerden çok daha ucuzdur ve ARB’lerde daha ekonomik tuz türevleri ve seperatör kullanımı mümkündür. Dikkat çeken en önemli özelliklerinden biri, iyonik iletkenliklerinin, organik çözücülerden yaklaşık iki kat daha fazla olmasıdır [Aurbach et al., 2000]. 1990’lı yılların ortalarında Dahn ve meslektaşları, sulu elektrolit kullanan bir şarj edilebilir Li-iyon pil önermişlerdir [Li et al., 1994]. İlk şarj edilebilen sulu konfigürasyonunda LiMn_2O_4 katot, VO_2 anot ve 5 M LiNO_3 elektrolit olarak kullanılmıştır. Sulu pil sistemlerinin enerji yoğunluğu sulu olmayan elektrolitli pillerinkinden küçük olsa bile, kurşun-asit ve nikel-asit pillerle karşılaştırılabilecek düzeydedir. Dahn ve iş arkadaşlarının sulu elektrolit kullanmadaki ilk stratejileri, lityumun su ile reaksiyona girmesini önlemek üzerine olmuştur. Devam eden yıllarda LIB sistemleri için çeşitli Li bazlı oksitler ve polianyonik elektrot malzemeleri test edilmiştir [Köhler et al., 2000, Li et al., 2000, Li and Dahn, 1995, Li et al., 1994, Wang and Xia, 2005, Wessells et al., 2011a]. Paralelinde sulu SIB sistemleri içinde etkin katot dizaynı üzerine çalışmalar da yapılmıştır.

Rezervlerinin bolluğu ve kullanılan elektrolitin su bazlı olması sebebiyle ekonomik ve güvenilir olan sulu şarj edilebilen sodyum iyon piller (ARSIB)’in reaksiyon mekanizmaları, geleneksel olarak kullanılan organik elektrolitli SIB sistemlerine benzemesine rağmen sulu elektrolit ortamında Na^+ iyonun aktif barınak malzemesine giriş ve çıkışı daha komplekstir. Bu durum seçilecek elektrot malzemesinin önemini ön plana çıkarmaktadır. İlk olarak, sulu elektrolit içerisindeki elektrot malzemelerinin redoks potansiyellerinin suyun elektroliz potansiyelinin altında veya elektrolit potansiyeline çok yakın olması gerekmektedir. Saf suların termodinamik olarak kararlı olduğu voltaj aralığı 1,23 V’ye tekabül etmektedir. Bu voltaj değerinin üzerinde suyun elektrolizi sonucu H_2 ve O_2 gaz çıkışı meydana gelecektir. Bu voltaj aralığı kullanılan sulu elektrolitin birim pH değeri başına 0,059 V bir değişim gösterir. İkinci olarak, elektrot malzemesinin su ile verebileceği yan

reaksiyonların da pil çevrim ömrünü ve performansını önemli ölçüde etkileyeceği için, çalışılan voltaj aralığı içerisinde elektrot malzemesinin kararlı olması gerekmektedir. Hem malzemenin tipik karakteristiğine hem de suyun pH değerine bağlı olarak sulu elektrolitlerde termodinamik kararlılığı gösteren Pourbaix diyagramı Şekil 2.2’de sunulmuştur [Bin et al., 2018]. Ayrıca, aktif elektrot yapısı içerisine sodyumla beraber proton girişi ve elektrot malzemesinin çözünmesi sulu elektrolit sistemlerinin elektrokimyasal performanslarını ve çevrim ömrünü etkileyen diğer faktörlerdir.



Şekil 2.2: Farklı pH değerlerine sahip sulu elektrolitin elektrokimyasal kararlı olduğu voltaj aralığı ve ARSIB’lerde kullanılan bazı elektrot malzemeleri için redoks potansiyeli.

Elektrolitler, elektrotlar arasında iyon taşıma aracı olarak akımı desteklemek için bir iyon yolu sağlar. Sıvı elektrolitler geleneksel olarak uygun bir tuzun çözücüler içinde çözünmesi ile hazırlanırlar. Sulu çözeltiler, sulu olmayan çözeltilerle karşılaştırıldığında yalnızca güvenli oluşuyla değil aynı zamanda yüksek dielektrik katsayıları ile oldukça dikkat çekmektedir. Sulu elektrolit çözeltilerinin iyonik iletkenlikleri, organik elektrolit çözeltilerden daha fazladır. Sulu elektrolitler bu özellikleri ile yüksek oranda güçlü enerji depolamayı mümkün kılan sistemlerdir [Wang et al., 2012].

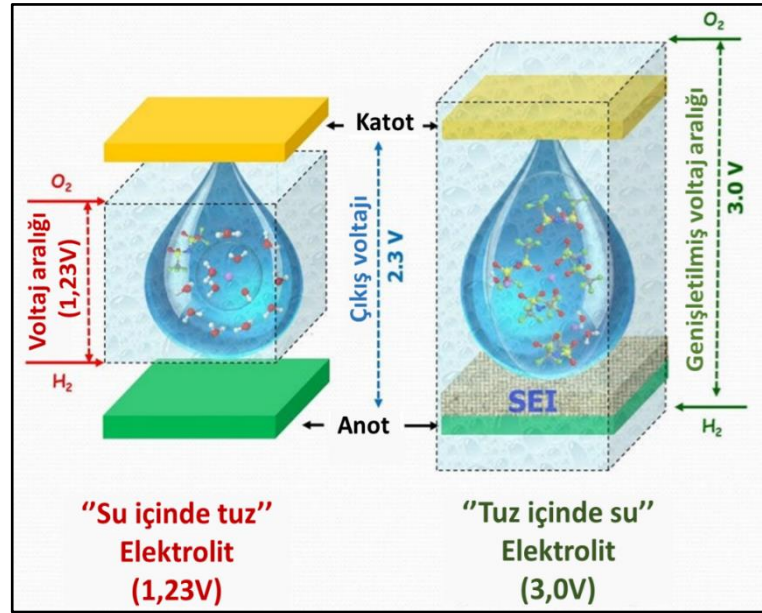
Suyun oksijen tarafındaki Lewis bazlığı ile hidrojen tarafındaki Lewis asitliğinin bir arada olmasından dolayı doğadaki çoğu tuzu çözme kapasitesine sahiptir. Genellikle yüksek iyonik katsayıları ve düşük maliyetli Na^+ iyonu içeren seyreltik sulu çözeltiler içinde birincil ve ikincil çözünme kabukları, tipik olarak altı su molekülü ile koordine edilmiş bir Na-iyon içerir [Bin et al., 2018]. Batarya araştırmalarında

elektrolitle ilgili olarak odaklanılan temel nokta, ara yüzey reaksiyonlarını minimize edecek, pil performansını ve güvenliğini artıracak uygun bir elektrolit belirlemek olmanın yanı sıra kullanılan elektrolitin aşağıdaki özelliklere sahip olması beklenir;

- i) İyi iyonik iletkenlik
- ii) Geniş elektrokimyasal pencere
- iii) Hücre bileşenlerine karşı reaktif olmama
- iv) Geniş termal kararlılık penceresi
- v) Son olarak, özünde güvenli, mümkün olduğunca düşük toksisiteye sahip olmalı ve hedeflenen uygulamalar için maliyet gereksinimlerini karşılamalıdır.

Sulu elektrolitler, düşük voltaj aralığında çalışanlar ve yüksek voltaj aralığında çalışanlar olmak üzere iki başlık altında toplanmaktadır. Yüksek voltaj aralığında çalışanlar, water-in-salt (tuz içinde su) ismi ile bilinmektedir. Yüksek çalışma voltajı kararlılığına sahip bu elektrolitlerde kullanılan tuz çok yüksek derişimlerde hazırlanır (yaklaşık doygunluk derecesine yakın bir derişim). Yüksek derişimlerde hazırlanan tuz-su içerisinde bir su molekülü başına yaklaşık 6 tane tuz molekülü düşmektedir. Bu durumda tuz molekülleri su molekülünün etrafını sarmaktadır. Yüksek çalışma kararlılığı gösteren bu elektrolit konfigürasyonunda pil çalışması sırasında organik elektrolitler olduğu gibi katı elektrolit ara tabakası (SEI) oluşur. Normalde Pourbaix diyagramında görüleceği üzere kullanılan elektrolitin pH değerine bağlı olarak pilin anot kısmında meydana gelen H₂ gaz çıkışı, sodyum iyon pillerde 2,71 V ile 3,94 V (karşı Na⁺/Na) aralığında meydana gelir [Suo et al., 2015a]. Ancak çok yüksek derişimlerde hazırlanan sulu pil kimyasında ilk çevrimde görülen yapay SEI ara tabakası, suyun parçalanmasını önleyerek daha yüksek çalışma aralığında çalışma imkânı sağlamaktadır. Sodyum temelli water-in-salt elektrolitler, yüksek voltaj değerlerinde triflorometansülfonamid (TFSI⁻) anyonların indirgenmesi sonucu anot yüzeyinde yoğun bir ara tabakanın oluşmasına neden olan ve yapılarında Na⁺ iyon çözünme kılıfları (solvation sheats) bulunduran sülfonat tuzlarıdır. Ayrıca yüksek derişimlere çıkmak elektrolit çözeltisinin iyonik iletkenliğinin artmasına ve sulu faz içerisindeki çözünmüş oksijen miktarının azalmasına neden olacaktır. Bu gibi parametreler de pilin performansını olumlu yönde etkilemektedir [Suo et al., 2015b, Suo et al., 2017]. Ancak sülfonamid bazlı tuzlar, geleneksel kullanılan Na-temelli

tuzlara oranla çok pahalı tuzlardır. Bu durum, sulu pillerin asıl çıkış noktalarından biri olan maliyet kriterine ters düşmektedir.



Şekil 2.3: Tuz içinde su elektrolitin çalışma voltajı üzerine etkisi.

Na_2SO_4 tuzu, ARSIB sistemlerinde en fazla rapor edilen tuzdur ve çeşitli elektrot malzemeleri ile uyumludur [Gao and Goodenough, 2016, Kim et al., 2013, Song et al., 2014d, Whitacre et al., 2010]. Su Pourbaix diyagramında olduğu gibi elektrolize uğramadan kararlı olarak çalıştığı aralık, artan pH değeri ile daha düşük bir potansiyele kayacaktır, böylece daha fazla anot elektrot malzemesinin kararlı elektrolit penceresinin içerisinde olmasını sağlayacaktır. Kararlılık penceresi elektrolitin pH değerlerinin değişimi ile farklı voltaj aralıklarına kayabilir. Örneğin $\text{Na}_{0.44}[\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.56}]\text{O}_2$ elektrot malzemesi, pH değeri 13,5 olan Na_2SO_4 elektroliti içerisinde kararlı bir katot malzemesi olarak test edilmiştir.

Na_2SO_4 çözeltisinin yanında NaNO_3 [Gao and Goodenough, 2016] ve CH_3COONa [Zhang et al., 2014] tuzları da çok çalışılan elektrolit tuzları arasındadırlar. Ayrıca son zamanlarda 1 M NaCl çözeltisinin, iyi bir biyoyumluluk derecesine sahip ARSIB oluşturmak etkili bir seçenek olduğu gösterilmiştir [Guo et al., 2017].

Güvenlik ve düşük maliyetine rağmen suyun dar termodinamik çalışma voltaj aralığı, yüksek voltajlı elektrot çiftlerinin uygulanmasını engeller ve ARSIB'lerin enerji yoğunluğunu sınırlar. Elektrolitin parçalanmasının yanı sıra kullanılan elektrot

ve su arasındaki reaksiyon, hedef iyonla birlikte protonun anot/katot malzemelerine birlikte interkale olması ve elektrot malzemelerinin sulu elektrolit içerisinde çözülmesi gibi diğer yan reaksiyonlar da söz konusudur. Çoğu araştırmacı elektrolit derişimi ile ARSIB sistemlerinin elektrokimyasal performansı arasındaki ilişkiye dikkat çekmiştir [Hung et al., 2016, Nakamoto et al., 2016, Nakamoto et al., 2017]. Derişik Na-iyon sulu elektrolitleri için sulu pil literatüründe en fazla kullanılan Na_2SO_4 tuzunun çözünürlüğünün düşük olması, derişik elektrolit hazırlama fikrini engellemektedir (Tablo 2.2). Öte yandan 5 M NaNO_3 elektrolit derişimi rapor edilmiş ancak yüksek derişimlerdeki bu tuz çözeltisinin elektrot malzemesi üzerine korozif etkisinin olduğu ispatlanmıştır [Qin et al., 2014]. Derişik NaClO_4 çözeltisi ARSIB teknolojisi için oldukça dikkat çekici bir elektrolittir ve yüksek çözünürlüğü ile son zamanlarda birkaç çalışmada elektrolit olarak kullanılmıştır [Kumar et al., 2016, Lei et al., 2019, Pasta et al., 2016, Tomiyasu et al., 2017]. Doygun NaClO_4 elektrolitinin 3,2 V'lık geniş elektrokimyasal çalışma aralığının olduğu rapor edilmiştir. Bu özelliği ile netlik kazanmamış olmasına rağmen, geniş çalışma potansiyeline sahip ARSIB sistemlerinin geleceği için oldukça umut vaat etmektedir.

Tablo 2.2: Yaygın olarak kullanılan çeşitli Na tuzlarının 20 °C sıcaklıkta çözünürlüğü (Molalite değerleri çözünürlük baz alınarak hesaplanmıştır).

Elektrolit	Çözünürlük [g/100mL su]	Molalite [mol/kg]
CH_3COONa	46,4	5,7
NaCl	35,9	6,1
NaNO_3	87,6	10,3
Na_2SO_4	19,5	1,4
NaClO_4	201	16,5

2.4.3.1. Sulu Elektrolitli Sodyum-iyon Pillerde Anot

Na-iyon pillerde, Na metali sulu elektrolit ortamlarında anot olarak kullanılamaz. Bunun nedeni, alkali metal olan sodyumun su ile yüksek reaktivitesi [Iermakova et al., 2015] ve sulu elektrolit ortamındaki düşük çalışma potansiyelidir (-2,71 V karşı SHE). Öte yandan, LIB sistemlerinde yaygın olarak kullanılan tipik grafit karbon malzemeleri, uygun difüzyon kanallarının olmaması ve sodyumun grafit karbon malzemesine interkalasyon potansiyeli düşük olması nedeniyle sulu elektrolitli Na-iyon pil teknolojisinde de kullanılamamaktadır [Kundu et al., 2015, Tsai et al., 2015]. Bu nedenle SIB teknolojisinde uygun anot malzemenin keşfi büyük zorluktur. Bu bağlamda karbonun diğer formları, alaşımlar ve metal oksit interkalasyon bileşiklerinin SIB sistemlerinde negatif elektrot olarak rol aldığı görülmektedir. ARSIB sistemleri için rapor edilen anot malzemeleri 4 temel başlık altında toplanırsa;

2.4.3.1.1. Titanyum (Ti) Temelli Anot Malzemeleri

Değişik titanyum bazlı malzemeler, SIB sistemleri için anot malzemesi olarak yoğun bir şekilde çalışılmasına rağmen ARSIB sistemleri için şu ana kadar yalnızca $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (NTP) elektrot malzemesi anot olarak rapor edilmiştir. İlk olarak Park ve arkadaşları, NASICON yapılı bu anot malzemesi içerisine elektrokimyasal olarak Na girişini sulu ve organik elektrolit ortamlarında incelemiştir [Park et al., 2011]. Yapılan çalışmada, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ redoks reaksiyonunu temel alarak yapıya 2 mol Na iyonunun girerek deşarj durumunda $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ fazının oluştuğu gözlemlenmiştir. Ayrıca NTP'nin sulu elektrolit içerisindeki şarj/deşarj polarizasyonunun organik elektrolite gözlemlenen polarizasyondan daha küçük olduğu kanıtlanmıştır. Takip eden yıllarda grafen katkılı ve poliprol kaplı NTP malzemesinin sulu elektrolit ortamında Na depolama performansını incelemiştir [Li et al., 2014, Mohamed et al., 2015]. Yakın dönemde Mohamed ve Whitacre NTP malzemesinin, farklı pH ve sıcaklıklara sahip sulu elektrolitleri içerisinde kimyasal kararlılığını incelemiştir [Mohamed and Whitacre, 2017]. Ortam koşulları 25 °C sıcaklıkta elektrolit pH değerinin 11'den küçük olduğu sulu elektrolit içerisinde NTP malzemesinin çözünürlüğünün çok az olduğu görülmüştür. Elektrolitin pH değeri 13,8'e ulaştığında çözünen titanyum miktarının beklenenden daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

2.4.3.1.2. Organik Bileşikler

ARSIB’de organik bazlı bileşikler gibi diğer potansiyel materyalleri de kullanılmıştır. Değişik organik elektrot malzemeleri SIB sistemleri için uzun yıllardır rapor edilmesine rağmen polimid’ten türetilmiş 1,4,5,8-naftalen tetrakarboksilik dianhidrid (NTCDA) ilk defa Qin ve arkadaşları tarafından 2014 yılında ARSIB’lerde anot malzemesi olarak rapor edilmiştir [Herold et al., 1990, Shacklette et al., 1985, Zhao et al., 2017]. Ayrıca, redoks aktif ve suda çözünmeyen poli-(naftalen-4-formil etilendiamin) (PNFE) de rapor edilmiştir [Deng et al., 2015]. 0,1 A/g akım yoğunluğunda yapılan şarj/deşarj deneyleri sonucunda organik temelli anot malzemesinin 140 mAh/g kapasite vermiştir. Yakın zamanda Gu ve arkadaşları polimit ve karbon nano tüpten oluşan bir anot kompoziti ile $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ katodunu bir araya getirerek ARSIB’ler için tam tam hücre hazırlamışlardır [Gu et al., 2016]. Enerji yoğunluğu bakımından kinonlar, özellikle 1,2-benzokinon veya 1,4-benzokinon, yapısal olarak kararlı iyon koordinasyon yükü depolama mekanizmaları nedeniyle sulu akış pillerinin yanı sıra sulu olmayan metal-iyon piller gibi organik bazlı enerji depolama sistemlerinde büyük fırsatlar oluşturmaktadırlar [Milczarek and Inganäs, 2012, Wu et al., 2017a]. 2017 yılında Liang ve arkadaşları kararlı anot malzemesi olarak çeşitli tipik kinon malzemeleri (piren-4,5,9,10-tetraon, polimerize piren-4,5,9,10-tetraon (PPTO), poli(antrakinon sülfid)) rapor etmişlerdir. Onların geniş çalışma pH değerleri (-1 ile 15), sulu batarya teknolojisi için şarj taşıyıcı türler olmalarını sağlamıştır [Liang et al., 2017].

2.4.3.1.3. Vanadyum Temelli Malzemeler

VO_2 elektrot malzemesi, ilk olarak Dahn ve meslektaşları tarafından 1994 yılında sulu elektrolit lityum pilin anodu olarak kullanılmasından sonra diğer vanadyum bazlı malzemeler de ARSIB’ler için anot malzemesi olarak sunulmuştur [Li et al., 1994]. V-temelli malzemeler ulaşılabilir çeşitli oksidasyon durumları nedeniyle özellikle ilgi çekmektedirler. Bu kapsamda, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ anot malzemesi, üç alkali metal iyonun (Li^+ , Na^+ ve K^+) yapıya giriş-çıkışına müsaade ettiği ispatlanmıştır [Qu et al., 2013]. Nano boyutlu tabakalı Na-vanadyum oksit ($\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) malzemesi de ARSIB’ler için anot olarak rapor edilmiştir [Deng et al., 2014]. Rapor edilen

vanadyum bazlı bu anot malzemesi düşük şarj-deşarj verimine sahip olup, başlangıçta 123 mAh/g deşarj kapasitesine verirken ilerleyen çevrimlerde stabil 42 mAh/g kapasite vermiştir. Elektrokimyasal testler sonrasında yapılan XRD analizleri ile anot malzemesinde meydana gelen aşırı kapasite düşmesinin, ilk çevrimde oluşmaya başlayan tersinmez faz oluşumundan kaynaklandığı anlaşılmıştır. $\text{NaV}_3(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ kompoziti, $\text{NaV}_3(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ rastgele sıralı nano fiber kompoziti ve düzenli sıralı nano fiber karbon-NVP gibi potansiyel Na anot malzemelerini incelemişlerdir [Ke et al., 2017]. Düzenli sıralı nano fiber karbon- $\text{NaV}_3(\text{PO}_4)_3$ kompozitinden diğer ikisine göre aynı koşullar altında daha fazla kapasite elde edilmiştir. NASICON elektrot malzemesinin önemli bir sınıfı olarak $\text{Na}_2\text{VTi}(\text{PO}_4)_3$, yapısında bulunan çok redoks çiftinden ($\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$, $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$) dolayı ARSIB sistemlerinde hem anot hem de katot olarak kullanılabilirler.

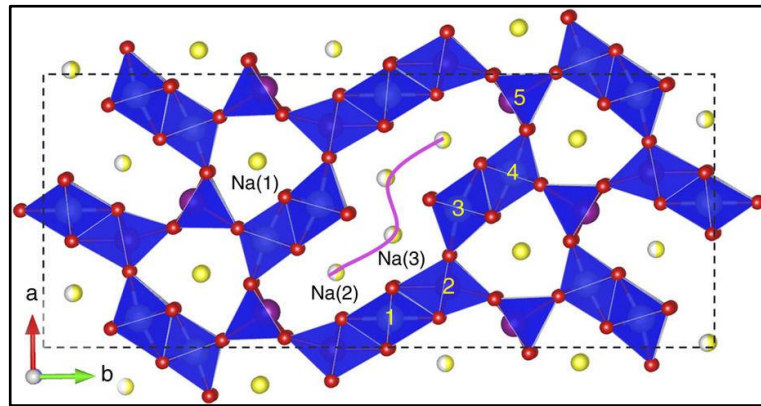
2.4.3.1.4. Diğer Bileşikler

Sulu pillerde katot malzemelerinde tartışıldığı gibi Prusya mavisi (PM) bileşikleri daima ARSIB sistemleri için potansiyel katot malzemeleri olarak kullanılmışlardır. Ancak Cui ve iş arkadaşları tarafından rapor edilen bir çalışmada, açık kafes yapısına sahip manganeg hegzasiyanomanganat malzemesi, ilk kez ARSIB'ler için anot malzemesi olarak incelenmiştir [Pasta et al., 2014]. Yeni geliştirilen Mn bazlı PM analogu ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{-NC-Mn}^{\text{III/II}}$) anot malzemesi bakır hegzasiyanoferrat ile asimetrik bir hücre olarak bir araya getirilmiş ve 1C akım hızında 50 mAh/g kapasite verdiği gözlemlenmiştir [Liu et al., 2014]. Bu anot malzemesi $\text{Na}_{0.35}\text{MnO}_2$ katot malzemesi ile bir araya getirilerek 0,5 M Na_2SO_4 elektrolit içerisinde tam hücre oluşturulmuş. Yakın zamanda yayınlanan bir diğer anot malzemesi ise $\text{Na}_3\text{MgTi}(\text{PO}_4)_3$ tür [Zhang et al., 2017]. Ti katkılı tünel yapıya sahip $\text{Na}_{0.44}[\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_2$ malzemesini ARSIB sistemleri için negatif elektrot olarak kullanmıştır [Wang et al., 2015c]. Ti katkı miktarına göre $x=0,11, 0,22, 0,33, 0,44$ ve $0,56$ oranları test edildiğinde her çevrimde birbirine yakın kapasite değerlerinin elde edildiği oran $0,44$ olarak belirlenmiştir. $\text{Na}_{0.44}[\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.56}]\text{O}_2$ anot malzemesi sulu ortamdan oksijen uzaklaştırmasına gerek duyulmadan 400 çevrim boyunca kapasitesini koruduğu gözlemlenmiştir.

2.4.3.2. Sulu Elektrolit Sodyum-iyon Pillerde Katot

2.4.3.2.1. $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Katot Malzemesi

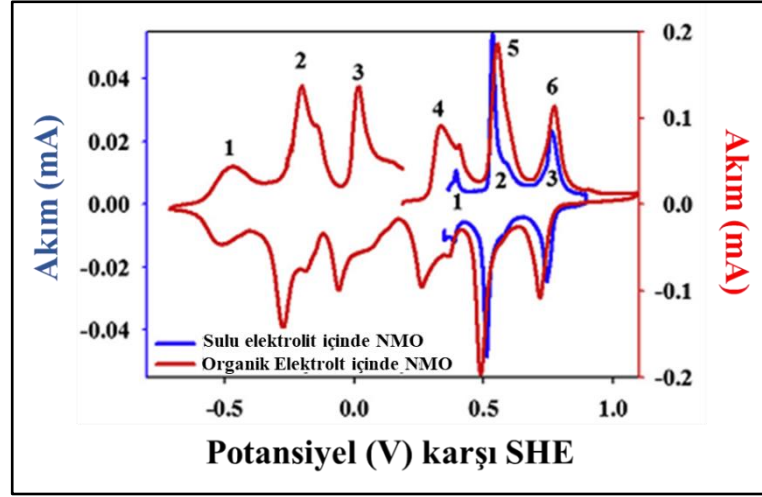
$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (NMO) elektrot malzemesi, inorganik $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ elektrot malzemesinin eş yapısıdır ve ortorombik bir kafes yapısına sahiptir. Bu kafes yapısının içerisinde kare piramit şeklinde MnO_5 ve sekiz yüzlü (oktahedral) MnO_6 bulunur. Yapı içerisindeki Mn iyonları, farklı iki bölgede konumlanmıştır: Tüm Mn^{4+} iyonları ile Mn^{3+} iyonlarının yarısı kafes yapısının içerisindeki oktahedral MnO_6 içerisinde yer alırken, geri kalan Mn^{3+} iyonları MnO_5 kare piramit noktalarının içerisinde bulunur [Sauvage et al., 2007a]. Kare piramitleri, dört sıra Na iyonu ve bir ham sodyum iyonu ile stabilize edilmiş daha küçük tüneller ile stabilize edilmiş büyük S-şeklinde tünelleri oluşturan iki çift ve bir üçlü kenar paylaşımlı oktahedral zinciri birbirine bağlar [Black et al., 2013, Sauvage et al., 2007b, Zhou et al., 2013]. Yapıdaki Mn iyonları, yük nötrallitesini sağlamak için $\text{Na}_4^{1+}\text{Mn}_4^{3+}\text{Mn}_5^{4+}\text{O}_{18}^{2-}$ olarak verilen Mn^{3+} ve Mn^{4+} valans durumlarına sahiptir. $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 'nin kafes parametreleri $a = 9,078 \text{ \AA}$, $b = 26,44 \text{ \AA}$ ve $c = 2,827 \text{ \AA}$ olarak rapor edilmiştir (Şekil 2.4) [Akimoto et al., 2011, Kruk et al., 2011, Saint et al., 2008, Wang et al., 2015b]. Yapıda bulunan iki sodyum sahası büyük S-şeklinde tünellerde, diğeri ise daha küçük tünellerde (Na (1)) bulunurlar. Bu kristal yapıya göre, Na-iyonları için temel difüzyon yolu C- yönüdür. Na/Mn = 0,44 bileşimi, Na (1) alanlarının tam bir dolumuna ve S-şeklindeki tünellerin yarı dolumuna karşılık gelir [Sauvage et al., 2007a].



Şekil 2.4: $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ elektrot malzemesinin kafes yapısı.

NMO elektrot malzemesi, hidrotermal [Hosono et al., 2008, Li and Wu, 2009], katı hal [Sauvage et al., 2007b], sol-gel [Doeff et al., 2002], polimer piroliz [Cao et al., 2011b] ve yanma işlemleri gibi kolay sentetik yöntemlerle hazırlanabilir. Bu sentez yöntemlerinin ortak yönü birden fazla adımdan oluşuyor olmasıdır. Ancak sentez aşamasında adım sayısı ve sentez süresi arttıkça nihai üründe istenilen bileşimi tam olarak elde etmek zorlaşmaktadır. Sol-jel yöntemi, polimer piroliz ve hidrotermal sentez yöntemleri gibi kimyasal sentez yöntemlerinin tamamlanma süresi, katı-hal reaksiyon yöntemine kıyasla daha fazladır. Ayrıca, katı-hal yönteminin uygulaması daha pratiktir. Bu nedenle NMO'nun sentezinde, katı-hal reaksiyonu sentez yöntemi daha çok tercih edilmektedir [Zhou et al., 2013].

Sulu ortamda Na iyon pil üzerine çalışan ilk elektrot malzemelerden biri olan $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 'nin standart kalomel elektroda karşı -0,05 V ile 0,85 V arasında yapısal olarak yakın evreler arasındaki faz geçişlerine bağlı üç farklı olayın olduğu gözlemlenmiştir. NMO'nun sulu elektrot ortamındaki elektrokimyasal davranışı organik elektrolit ortamındakinden farklıdır. Bu farklılığı Do Kyung Kim ve arkadaşları elektrokimyasal testlerden çevrimsel voltametre deneyi ile ispatlamıştır [Kim et al., 2013]. Araştırma ekibi, SCE'ye karşı 1 mV/s tarama hızında NMO'yu hem sulu hem de organik elektrolit içerisinde test ettiklerinde, CV grafiklerinde farklı sayıda redoks pikleri gözlemlenmektedir (Şekil 2.5). Bu durum NMO'daki sodyum ekstraksiyon prosesinin, elektrokimyasal reaksiyon sırasında çoklu geçiş basamağından oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca aktif yapı, elektrokimyasal testler sırasında elektron bazında $0,22 < x < 0,66$ arasında çevrim yapabilmektedir [Qiao et al., 2015]. Bu elektron aralığında, yapısal faz değişimi olmadan çalışan NMO'nun teorik kapasitesi 121 mAh/g'dir.



Şekil 2.5: NMO elektrot malzemesinin sulu ve organik elektrolit ortamındaki CV grafiği.

Özellikle sulu elektrolitli sodyum iyon bataryalar için geliştirilmeye çalışılan bir katot malzemesi olan NMO, sulu elektrolit ortamında ilk kez 2010 yılında Whitacre ve ekibi tarafından sentezlenip, sulu elektrolit ortamında elektrokimyasal test çalışmaları yapılmıştır [Whitacre et al., 2010]. Bu çalışmada katı-hal reaksiyonu yöntemi kullanılarak sentezlenmiş NMO elektrot malzemesinin iğne uçlu bir yapıya sahip olduğu ispatlamışlardır. Elde edilen aktif yapının 1 M Na₂SO₄ elektrolit ortamı içerisinde yapılan elektrokimyasal testler sırasında malzemeden 35 mAh/g'lik tersinmez kapasite elde edilmiştir.

2012 yılında Yet-Ming Chiang ve arkadaşları Na_{0.44}MnO₂ katot malzemesini katı hal reaksiyon yöntemi kullanarak sentezlemişler ve daha sonra Profesör Jay Whitacre'nin ekibinin yaptığı tam hücre çalışmasından farklı olarak NaTi₂(PO₄) ile tam hücre oluşturmuşlardır. Tam hücre konfigürasyonu; NMO katot, NaTi₂(PO₄) anot, Ag/AgCl referans elektrot ve NaCl elektrolit çözeltisi alınarak hazırlanmıştır. Tam hücreden elde edilen kapasite 100 C akım yoğunluğunda 40 mAh/g civarlarında olup, bu tam hücre yaklaşık olarak 1500 kez şarj-deşarj edilebilme kapasitesi göstermiştir.

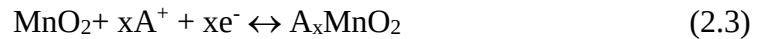
2013 yılında Lijun Gao ve arkadaşları, NMO'yu hem katı hal reaksiyon yöntemi ile hem de sol-jel metodu kullanarak sentezlemiş [Liu et al., 2013]. Her iki sentez yöntemi ile üretilen NMO'nun XRD grafiği çekilmiş ve elde edilen XRD verileri, sol-jel yöntemi ile üretilen inorganik yapının safsızlık içerdiği görülmüştür.

2016 yılında Dianqing Li ve arkadaşları ise NMO'yu, kademeli olarak hem sol-jel hem de katı hal reaksiyon yöntemlerinin her ikisini de kullanarak üretmişler [Bai et al., 2016]. Bu çalışmada, Na₂SO₄, ZnSO₄ ve MnSO₄ gibi tuzlar kullanılarak

oluşturulan hibrit sulu elektrolit sistemi, NMO'nun kapasitesinin ve çevrim dayanıklılığını daha arttığı görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada yüksek enerji yoğunluğunda çalışan bir elde edebilmek için çinko metal karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada NMO'nun çinko iyonu ile birlikte Sodyum ve manganez iyonlarını da önemli derece depolayabilme özelliği göstermiştir.

2.4.3.2.2. λ -MnO₂ Elektrot Malzemesi

Geçiş metal oksit yapıları, yüksek gravimetrik kapasiteleri, oda sıcaklığında kararlı oluşları ve bileşimine bağlı olarak redoks potansiyellerinin kolayca ayarlanabilir olmasından dolayı sulu sistemde Na⁺ enerji depolaması için oldukça ilgi çekicidir. Na⁺ içeren sulu elektrolit sistemlerinde bu sınıf malzemelerin karşılaştığı en büyük zorluklar, çözünme, elektrolit ile istenmeyen yan reaksiyona girme ve düşük elektronik iletkenliktir [Chen et al., 2015, Ho et al., 2017, Liu et al., 2014, Lou et al., 2017, Pourbaix, 1974, Sathiya et al., 2012, Shafi et al., 2017, Xiao et al., 2015, Yao et al., 2017]. İkili geçiş metal oksitlerinden mangan dioksit (MnO₂), sulu elektrolitli sistemlerde Na-iyon depolaması için en fazla çalışılan elektroaktif yapılardan birisidir. Sulu elektrolit içerisinde MnO₂ için iki tür elektrokimyasal enerji depolama mekanizması bulunmuştur: yüzey bazlı psedokapasitans ve ana yapı içerisinde interkalasyon [Devaraj and Munichandraiah, 2008, Feng et al., 2017, Lee et al., 2010, Ragupathy et al., 2008]. Her iki tür de aşağıdaki gibi aynı redoks sürecini izler;



Burada; A⁺ bir proton veya alkali bir metal katyon olabilir. Bu reaksiyon genellikle nötr pH'lı sulu elektrolit içerisinde gerçekleşirken standart kalomel elektrot (SCE)'ye karşı 0 V ile 1 V arasında aktiftir. MnO₂ elektrot malzemesi, yapı içerisindeki oktahedran (MnO₆)'nin farklı şekillerde bağlanmasına bağlı olarak lamda, gama, beta gibi fazlara sahip olup, bu fazların aktiflikleri ve elektrokimyasal performansları birbirlerinden farklılık göstermektedir. Bu fazlar arasında spinel tip λ -MnO₂ malzemesi, yüksek değeriğe sahip iyonların kolaylıkla interkale olabileceği tünelimsi yapısı ile oldukça dikkat çekicidir. Bu nedenle özellikle lityum-iyon pillere

alternatif pil türevi arayışı içerisinde sodyum-iyon piller için barındırma (host) malzemesi olarak kullanılmıştır.

Literatürde, λ - MnO_2 yapısı ilk olarak 1981 yılında Hunter tarafından asitle özütlenme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir [Hunter, 1981]. Sentez için başlangıç malzemesi olarak LiMn_2O_4 kullanılmış ve kristal yapıyı bozmadan hedef malzemeyi üretmek için kullanılan asidin pH değerinin, yapıdan Li iyonunu uzaklaştırması üzerine araştırma yapılmıştır. Ana yapı içerisinde en az oranda kalan Li miktarını baz alarak en uygun asitlik derecesi pH:1 olarak belirlenmiştir. XRD tekniği kullanılarak yapısal karakterizasyon yapılmış ve yapının başlangıç malzemesi LiMn_2O_4 ile aynı kristal ağ yapısına sahip olduğu ispatlanmıştır.

Aynı malzeme ile ilgili olarak bir sonraki çalışma 1992 yılında Tarascon ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [Tarascon et al., 1992b]. Yazarlar bu çalışmada, Na iyonunun organik elektrolit ortamı içerisinde aktif yapı içerisine hem kimyasal hem de elektrokimyasal giriş mekanizmasını incelemiştir. Organik elektrolit ortamın içerisinde yürütülen elektrokimyasal testler sonucunda Na iyonunun, kimyasal yöntem ile bu aktif yapıya tersinir bir şekilde giriş ve çıkışının mümkün olduğu ancak elektrokimyasal olarak giriş çıkışının tersinir olmadığı sonucuna varmıştır.

2012 yılında Whitacre ve arkadaşları, λ - MnO_2 malzemesinin elektrokimyasal performansını yapısal olarak benzerlik gösteren $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ malzemesi ile elektrokimyasal olarak sulu elektrolit içerisinde karşılaştırmıştır [Whitacre et al., 2012]. 1M Na_2SO_4 elektrolit ortamı içerisinde yapılan sabit akım şarj-deşarj testleri sonucunda λ - MnO_2 'den elde edilen kapasite değerinin ilkdeşarj sırasında, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ malzemesinden elde edilen kapasitenin iki katı olduğu sonucuna varılmıştır.

2.4.3.2.3. FePO_4 Elektrot Malzemesi

LiFePO_4 (LFP) ile aynı atomik düzene sahip olivine yapılı FePO_4 (FP)'nin elektrokimyasal Na depolama performansı ilk olarak Poul ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [Le Poul et al., 2003]. Bu çalışmada sulu elektrolit ortamlarında Na^+ , K^+ ve Mg^{2+} iyonlarının tersinir olarak FP barınak yapıya giriş-çıkışı ispatlanmıştır. Ayrıca iyon giriş ve çıkışının Nernst kanuna göre yürüdüğü elektrokimyasal kinetik çalışmaları ile ispatlanmıştır.

Milica Vujković ve Slavko Mentus 2014 yılında elektrokimyasal dönüşüm yöntemi ile LFP'den elektroaktif FP malzemesini elde etmiş ve NaNO₃ elektrolit ortamında aktif yapının elektrokimyasal performansını incelemişlerdir [Vujković and Mentus, 2014]. Doygun NaNO₃ elektrolit çözeltisi içerisinde potansiyodinamik polarizasyon ile faz dönüşümü tamamen tamamlandıktan sonra CV testleri sonucunda Na giriş/çıkış kinetiğinin Li kinetiğinden daha hızlı gerçekleştiği ispatlanmıştır. Bu sonuçlar empedans ölçümleri ile doğrulanmıştır. 10 mV/s tarama hızında yapılan CV deney sonucunda FP malzemesinden 118 mAh/g kapasite elde edilmiştir.

Sulu piller için katot malzemelerin başlığı altında da bahsedildiği gibi, Casas-Cabanas ve arkadaşları tarafından 2015 yılında karbon kaplı LFP'den kimyasal dönüşüm yöntemi ile NaFePO₄ (NFP) fazı elde edilmiş ve daha sonra sulu elektrolit ortamı içerisinde sıcaklık ve voltaj aralıkları değiştirilerek Na depolama kapasitesini inlemiş ve organik elektrolit ortamındaki elde edilen sonuçlar ile kıyaslama yapılmıştır [Fernández-Ropero et al., 2015]. Oda sıcaklığında yapılan çalışmalarda sulu elektrolit ortamında polarizasyonun organik elektrolit ortamdaki polarizasyondan daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ise hem sulu hem de organik elektrolit ortamları içerisinde önemli ölçüde polarizasyon gözlemlenmiş ancak gerçeğe yakın olan 55 °C sıcaklıklarda aktif elektrot malzemesinden daha yüksek kapasite değerleri elde edilmiştir.

Zaghib ve arkadaşları 2018 yılında kararlı halde bulunan hidratlaşmış FePO₄·2H₂O elektrot malzemesini Na_{0.44}MnO₂ katot malzemesi ile bir araya getirerek sulu elektrolit ortamında tam hücre oluşturulmuştur [Wang et al., 2018]. FePO₄·2H₂O elektrot malzemesinden yarım hücre deneylerinde 1 C akım yoğununda %99 şarj-deşarj verimi ile yaklaşık 70 mAh/g kapasite elde edilmiştir. 0 V ile 1,2 V arasında test edilen tam hücre deneylerinde ise 3 C akım yoğunluğunda yaklaşık 60 mAh/g'lik kapasite çekilmiştir.

2.4.3.2.4. Na₃V₂(PO₄)₃ Elektrot Malzemesi

İçerisinde Na iyon difüzyonu için geniş tünel kanalları olan 3D açık kafes yapılı NVP elektrot malzemesinin sodyum iyon piller için ilk uygulaması, 2012 yılında Balaya ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [Saravanan et al., 2013]. Bu çalışmada, NVP malzemesinin organik elektrolit ortamı içerisinde yaklaşık 400

Wh/g'lik enerji depolama kapasitesine sahip olduğu ve 40 C'de şarj/deşarj edildiğinde 30000 çevrim sonra başlangıç kapasitesinin %50'sini koruduğu gözlemlenmiştir. Sulu elektrolit ortamı içerisinde ilk sodyum iyonu depolama performansı sulu piller için katot malzemeleri başlığı altında da bahsedildiğı gibi 2014 yılında Banks ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [Song et al., 2014d]. Bu çalışmada farklı iyonları içeren (Li^+ , Na^+ ve K^+) sulu elektrolit ortamlarında NVP malzemesinin faradik ve kapasitif davranışları ele alınmıştır. Daha geniş iyonik çapa sahip hidratlaşmış Li^+ iyonunun düşük iletkenlik ve mobilitesinden dolayı NVP kristal yapısı içerisinde daha az difüzlenebildiğı sonucuna varılmışken, optimum performans çevrim kararlılığı üzerinden Na bazlı sulu elektrolit içerisinde elde edilmiştir. Kapasitif davranışın ağır bastığı pil düzeneğinde sonuçlar Farad cinsinden ifade edilmiş ve Na içerikli elektrolit ortamında NVP katot malzemesinin 8,5 C'de, 209 F/g kapasitans değerine sahip olduğı rapor edilmiştir.

2015 yılında Yu ve Arkadaşları karbon kaplı NVP nano kompozit malzemesinin sulu elektrolit ortamı içerisinde Na depolama performansını temel alan bir çalışma yayınlamışlardır [Zhang et al., 2015]. Sol jel yöntemi kullanılarak elektrot malzemesinin üretimi aşamasında eş zamanlı olarak kaplamanın yapıldığı kristalin NVP/C nano parçacıkları, yüksek akım hızlarında mükemmel elektrokimyasal performans sergilemiştir. Etkileyici bir şekilde 1 M Na_2SO_4 elektrolit içerisinde 10 C'de 94,5 mAh/g, 15 C'de 90,5 mAh/g ve 20 C'de 71,7 mAh/g'lik başlangıç deşarj kapasitesi vermiştir. ARSIB teknoloji için rapor edilen NVP malzemeleri arasında en yüksek kapasite değerlerine bu çalışmada ulaşılmıştır. Başlangıç kapasite değerlerinin yüksek olması ARSIB teknolojisi için umut vaat edici bir gelişme olsa bile yaklaşık 50 çevrim içerisinde kapasitesinin büyük bir kısmını çözünme problemi hala tam olarak önlenemediğı için kaybettiğı için üzerinde çalışması gereken bir katot malzemesidir.

2016 yılında ise Huang ve arkadaşları karbon kaplı NVP katot malzemesini, karşıt elektrot olarak çinko metal kullanılıp, sodyum ve çinko içeren karışım elektrolit içerisinde elektrokimyasal performansını değerlendirmişlerdir [Li et al., 2016]. Oluşturulan pil, 1,42 V çalışma voltajına sahip olup 50 mA/g akım yoğunluğunda 92 mAh/g kapasite sergilemiştir. 2000 mA/g'lik yüksek akım yoğunluklarında bile mükemmel çevrim kararlılığına sahip olup 60 mAh/g kapasite vermiştir. İçerdiği ekonomik bileşenlerden dolayı ucuz ve güvenilir olan pil 112 Wh/kg kadar yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir.

Aynı yıl Li ve arkadaşları NVP katot malzemesi ile NTP anot malzemesini bir araya getirerek 1,2 V çalışma voltajına sahip bir ARSIB oluşturmuşlardır [Zhang et al., 2016a]. Sulu Na_2SO_4 elektrolit içerisinde oluşturulan tam hücre 10 A/g'lik yüksek akım yoğunluklarında bile 58 mAh/g'lik deşarj kapasitesi ile iyi bir performans sergilemiştir.

2.4.3.2.5. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Elektrot Malzemesi

Florafosfat yapıları, güçlü kovalent bağ örgülü bir yapıya sahip oldukları için iyon girişi/çıkışı sırasında yapısal olarak bir bozulmaya uğramamaktadırlar. Öte yandan yapıda geçiş metali ile flor iyonu arasında kurulmuş olan (M-F) bağların iyonik kuvvetinin sahip olmasından ötürü, florafosfat yapıları yüksek iyonik iletkenlik özelliği sergilemektedirler [Song et al., 2014b]. Bu yapılar arasında $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ katot malzemesi, üretim kolaylığı ve umut vaat edici elektrokimyasal özelliğinden dolayı ayrıca bir ilgi görmektedir. Kisug Kang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 30 çevrim boyunca NVPF katot malzemesinden C/10 sabit akım yoğunluğu altında herhangi bir kapasite kaybı gözlenmeden yaklaşık 110 mAh/g'lik sabit akım elde edilmiştir. Yapısal karakterizasyonlar ile yapıdan tersinir Na iyonu giriş çıkışı sırasında kafes parametrelerinde sadece %1'lik, kristal yapının birim hücresinde ise yalnızca %2'lik bir değişim ile tek fazda meydana gelen redoks reaksiyon mekanizması ile NVPF katot malzemesinin organik temelli elektrolit ortamda oldukça yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğu ortaya koyulmuştur [Shakoor et al., 2012].

2.4.3.3. Diğer Na Temelli Bileşikler

Sulu şarj edilebilir lityum-iyon pillere (ARLIB) benzer şekilde, ARSIB için de katot malzemesi denemelerinde ilk olarak V_2O_5 , MnO_2 ve RuO_2 gibi geçiş metali oksitleri kullanılmıştır [Dickens et al., 1989, Toupin et al., 2004, Xia et al., 2012]. Ancak bu tür metal oksit elektrotlar, yüzeylerinde Na-iyon interkalasyonu yerine faradik adsorpsiyon/desorpsiyon mekanizmasına dayanan tipik kapasitans davranışı sergilerler. İlk olarak, iki boyutlu bir kristal yapısına sahip birnessite-tip $\delta\text{-MnO}_2$ yapısı Athouel ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [Athouël et al., 2008]. Birnessite

fazı elektrot, sulu Na_2SO_4 elektrolit içerisinde 50 çevrimlik şarj/deşarj döngüsü sonucunda 145 F'lık bir sabit kapasitans sergilemiştir. Yüzeyi hidroksil grupları ile yüklenmiş Mn_5O_8 katot malzemesini temel alan yüksek hız yüksek voltajda çalışabilen ilk Na-iyon tam hücre, Shan ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [Shan et al., 2016]. Bu katot malzemelerinden başka, Qu ve ekibi NaMnO_2 malzemesini, Karikalan ve ekibi ise 3D ağ yapısına sahip $\text{Na}_{0.21}\text{MnO}_2$ katot malzemelerini rapor etmişlerdir. Qu ve arkadaşlarının yaptığı NaMnO_2 //aktif karbon (AC) tam hücre, 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde 0 V-1,9 V çalışma voltajı aralığında mükemmel bir elektrokimyasal davranış sergilerken, Karikalan ve ekibinin ürettiği indirgenmiş grafen oksit (RGO)// $\text{Na}_{0.21}\text{MnO}_2$ tam hücre, 2 M Na_2SO_4 ve selüloz asetat çözeltisi içerisinde 1000 çevrim şarj-deşarj testi sonucunda kapasitesinin %86,7'sini korudu gözlemlenmiştir. Devamında gelen bir başka çalışmada ise katot malzemesi olarak NaMnO_2 görev alırken $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ve sodyum asetat sırasıyla anot ve elektrolit olarak kullanılmıştır [Hou et al., 2015]. Literatürde çalışılan bazı Mn temelli katot malzemelerinin elektrokimyasal performansları, özetli bir şekilde aşağıdaki Tablo 2.3'de sunulmuştur.

Tablo 2.3: Sulu Na^+ elektrolit çözeltileri içerisinde test edilmiş Mn bazlı potansiyel katot malzemelerinin elektrokimyasal performansları.

Malzeme	Kapasite (mA h g ⁻¹)	Kapasite korunması	Atıf
$\text{Na}_{0.25}\text{Mg}_{0.07}\text{H}_{0.18}\text{MnO}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$	36 (2 mV/s)	~100% (50 çevrim)	[Athouël et al., 2008]
$\text{Na}_{0.58}\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	80 (1 C)	100% (150 çevrim)	[Zhang et al., 2016b]
$\text{Na}_{0.58}\text{MnO}_2$	79 (1 C)	60% (150 çevrim)	[Zhang et al., 2016b]
$\text{K}_x\text{Na}_y\text{MnO}_2$ (x:y = 2:5)	134 (1.5 C)	~100% (150 çevrim)	[Feng et al., 2017]
K_xMnO_2	80 (1.5 C)	~100% (150 çevrim)	[Feng et al., 2017]
$\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$	123 (2 mV s ⁻¹)	34% (50 çevrim)	[Deng et al., 2014]
$\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$	55 (0.5 A g ⁻¹)	—	[Vujković et al., 2014]
$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$	46 (0.1 A g ⁻¹)	90% (200 çevrim)	[Guo et al., 2017]
$\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_2/\text{NTP}$	45 (2 C)		[Wang et al., 2015d]
$\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2/\text{NTP}$	76 (2 C)	89% (300 çevrim)	[Wang et al., 2015d]

Yapısal çeşitlilik ve yapılarındaki anyonların güçlü indüktif etkisi ile “polianyonik” bileşikler, uzun çevrim ömrüne, gelişmiş hız kapasitesine ve yüksek güvenliğe sahip ideal katotlar olarak kabul edilirler [Chen and Dahn, 2002, Masquelier and Croguennec, 2013]. H.Manjunatha ve arkadaşları LFP’dan elektrokimyasal dönüşüm yöntemi ile NFP fazını elde ettikten sonra elde edilen son fazın sulu elektrolit ortamında sodyum iyonu depolama kapasitesi incelenmiştir [Manjunatha et al., 2011]. Elektroaktif NFP fazının sulu elektrolit ortamında Na-iyonu difüzyon katsayısının daha iyi olduğu Elektrokimyasal Empedans (EIS) ve Potansiyostatik Aralıklı Titrasyon Tekniği (PITT) deneysel teknikler ile ispatlanmıştır.

Jung ve arkadaşları ise ARSIB sistemleri için katot malzemesi olarak demir bazlı pirofosfat bileşiği ($\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$)’ni rapor etmişlerdir [Jung et al., 2014]. Farklı akım yoğunluklarında sulu ve organik elektrolit ortamı içerisinde test edilen $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ katot malzemesi, artan akım yoğunluğuna göre kapasitesinin daha fazla muhafaza etmiştir.

ARSIB’ler için önemli bir diğer katot malzemesi grubu Prusya mavisi (PM) bileşikleridir. Bu bileşikler, alkali metal iyonlarının nüfuz edebileceği kadar geniş difüzyon kanallarına sahip açık kristal yapıları ile Li-iyon pil teknolojisinde oldukça dikkat çekerken, sodyum-iyon pil teknolojisi üzerine kayan ilgi üzerine yapılan çalışmalar, PM analoglarının Na-iyon ve diğer alkali metal iyonlarını barındıran ortamlarda da elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğu ortaya çıkmıştır [Bocarsly and Sinha, 1982, Itaya et al., 1986, Kalwellis-Mohn and Grabner, 1989]. Cui ve iş arkadaşları, ARSIB’ler için Na-iyon depolama davranışını incelemek için birkaç farklı PM türevi sentezlemişlerdir [Wessells et al., 2011b]. Örneğin sentezlenen PM’lerden biri Nikel hegzasiyanoferrat (NiHCF)’ın sulu elektrolit ortamı içerisindeki davranışına göre elektrokimyasal reaksiyonu tanımlandıktan sonra sulu NaNO_3 elektroliti içerisinde 0,83 C akım yoğunluğunda 59 mAh/g spesifik kapasite verdiği sonucuna ulaşılmıştır. Bir diğer PM analogu olan CuHCF bileşiği de 60 mAh/g’lık benzer spesifik kapasite vermiştir. Cui ve iş arkadaşları başka bir çalışmalarında uygun çöktürme metodu kullanarak nano boyutlu CuNiHCF hibrit malzemesi sentezlemişlerdir [Wessells et al., 2011b]. Jiang ve arkadaşları, CuHCF bileşiğinin zayıf çevrim performansını iyileştirmek amacı ile PM bileşiğini grafen ile modifiye etmiş ve Li_2SO_4 ile Na_2SO_4 karışımından oluşan karışım elektrolit içerisinde elektrokimyasal performansını incelemişlerdir [Jiang et al., 2017]. CuHCF -grafen katot malzemesi, 60 C gibi yüksek akım yoğunluğunda karışım elektrolitler içerisinde

kapasitesini tekli elektrolitlere göre daha fazla korumuştur. Kim ve arkadaşları, bir PM türevi $\text{KCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ katot malzemesi ile disodyum naftalindimit anot malzemesini bir araya getirerek bir hibrit sulu Na tam hücre oluşturmuşlar [Kim et al., 2014]. Yakın zamanda yapılan başka bir çalışmada Cai ve arkadaşları, yüksek kalite FeHCF bileşiğini ARSIB sistemlerine katot malzemesi olarak rapor etmişlerdir [Cai et al., 2017]. Rapor edilen katot malzemesinin CV testleri ile iki ayrı iyi tanımlanmış redoks pikine sahip olduğu ve 1 M Na_2SO_4 elektroliti içerisinde FeHCF katot malzemesinin tersinir olarak Na-iyonu depoladığı sonucuna ulaşılmıştır.

Yukarıdaki Ni ve Cu bazlı PM bileşikler kayda değer oranda yetenek ve kararlı bir performans göstermesine rağmen bu bileşikler tipik Na-içermeyen katot malzemeleri olduğundan tam hücre ARSIB'leri birleştirmek için doğrudan katot malzemeleri olarak değerlendirilemezler. Bu bağlamda Wu ve arkadaşları, ilk olarak sulu Na_2SO_4 elektroliti içerisinde katot olarak Na bakımından zengin $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ malzemesini kullanmayı denemişlerdir [Wu et al., 2013]. Sentezlenen siyanoferrat bileşiği, 65 mA/g akım yoğunluğunda 65 mAh/g tersinir deşarj kapasitesi sergilemiştir. Wu ve arkadaşlarının yürüttüğü başka bir çalışmada, ARSIB sistemleri için katot malzemesi olarak Na iyonunca zengin $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ bileşiği sentezlemişlerdir [Wu et al., 2014]. Cu içerikli hegzasiyanoferrat fazının, önceki çalışmaya benzer 59 mAh/g deşarj kapasitesi sergilediği ancak daha yüksek şarj-deşarj platolarına sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Benzer şekilde, sulu ortamda elektrokimyasal Na-depolama reaksiyonunda yüksek kalite ve boşluksuz $\text{Na}_x\text{CoFe}(\text{CN})_6$ nano kristalleri incelenmiş ve 130 mA/g akım yoğunluğundaki testlerinde 130 mAh/g kapasite vermiştir [Wu et al., 2015].

Başka bir Na iyonunca zengin olan vanadyum bazlı hegzasiyanoferrat bileşiği, $\text{Na}_2\text{VO}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (VHCF), ARSIB'nin uygulamaları için Paulitsch ve arkadaşları tarafından önerilmiştir [Paulitsch et al., 2017]. İlk önce önerilen VHCF malzemesi Li, Na ve K içeren sulu nitrat çözeltileri içerisinde elektrokimyasal olarak şarj-deşarj testlerine tabi tutulduğunda her ortamda birbirine yakın kapasite değerine sahi olduğu görülmüştür. Daha sonra bu elektrot filminin üzeri $\text{Na}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ince koruyucu bir tabaka ile kaplanmış ve elde edilen son kompozit malzemenin asidik sulu elektrolit ortamı içerisinde daha yüksek Na-iyonu depolama kapasitesine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Bazı araştırmacılar ARSIB sistemleri için katot malzemesi olarak görev yapacak diğer Na temelli bileşikler incelemişlerdir. Örneğin Manakshi ve arkadaşları, marişit

faz $\text{NaMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ katot malzemesini aktif karbon (AC) ile bir araya getirerek taşınmaz yenilebilir enerji depolama uygulamaları için sulu sodyum hidroksit (NaOH) elektrolit kullanılarak tam hücre oluşturmuşlardır [Minakshi et al., 2013]. 0,5 A/g akım yoğunluğunda 0,4 V-1,8 V potansiyel aralıkta şarj-deşarj edilen sulu hibrit kapasitör, 1000 çevrim boyunca 45 F/g sabitdeşarj kapasitans değeri vermiştir. Yu ve arkadaşları tarafından önerilen $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}\text{O}_2$ katot malzemesi, sulu hibrit Na^+/Li^+ elektroliti içerisinde AC karşıt elektrot alınarak test edilmiştir. Farklı Na:Li oranlarında hazırlanan mix elektrolitler içerisinde test edilen $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}\text{O}_2$ katot malzemesi, oran 1:1 alındığında 54 mAh/g'likdeşarj kapasitesi sergilemiştir [Yu et al., 2017].

Yongyao Xia ve arkadaşları ise sıvı katot içindeki I^-/I^{3-} çiftinin redoksuna ve polimit anoda bağlı yeni bir sulu pil sistemi sunmuştur. Bu sistemde Na^+ difüzyonu, anot ve katot arasında iyon değişimi polimer membran aracılığı ile gerçekleşmektedir [Dong et al., 2016]. Yeni bu pil sistemi içerisinde şarj sırasında I^- iyonları I^{3-} iyonlarına yükseltgenirken bu sırada sıvı katot içerisindeki Na iyonları iyon polimit ile reaksiyona girip Na_x -polimit oluşturmak için değişim seperatörü boyunca difüzlenir. Farklı akım yoğunlukları altında galvanostatik çevrim yaptırılan tam hücre, 20 A/g akım yoğunluğunda 95 mAh/g spesifik kapasite verirken 100 A/g'lik yüksek akım yoğunluğunda ise 28 mAh/g'lik etkileyici bir kapasite vermiştir. Ayrıca, bu tam hücre 50000 kere kararlı bir şekilde şarj-deşarj edilmiş ve kapasitesinin %70'ini korumuştur.

2.4.3.4. Bağlayıcılar

Pil bileşenlerinden anot ve katot kompozit bileşimlerinde bulunan bağlayıcılar, elektrokimyasal olarak aktif olmayan malzemelerdir, ancak bunlar elektrot performansı üzerinde önemli etkiye sahip olabilirler. Bağlayıcıların başlıca rolü, çeşitli batarya bileşenlerini kompakt bir kompozit elektrot formunda bir arada tutmak ve tipik şarj-deşarj döngüleri sırasında elektrot malzemesinin parçalanmasını önlemektir [Li and Wang, 2013].

En çok kullanılan bağlayıcılar arasında, Polivinildien Florür (PVDF), sodyum Karboksimetil Selüloz (Na-CMC), Poliakrilik Asit (PAA), Selüloz Eter ve Polivinil Alkol (PVA) bulunur. Su bazlı elektrot çamuru oluşturma işlemlerinde, elektrot çamuru hazırlama işlemlerinde belirtilen ara ve nihai ürünlerin istenen özellikleri sağlaması için su ile uyumlu bağlayıcı seçmek önemlidir. Vinildien diflorür

polimerizasyonu ile üretilen oldukça reaktif olmayan ve saf bir termoplastik floropolimer olan PVDF, floropolimer ailesindeki özel bir plastik malzemesidir. Diğer floropolimerlere kıyasla, erime sıcaklığı 177 °C civarında olan nispeten düşük erime sıcaklığına sahiptir [Zhang et al., 2002]. PVDF bağlayıcısını öne çıkaran bir diğer özelliği ise hem su bazlı hem de organik bazlı elektrolit sistemleri içerisinde kullanılabilmesidir.

3. DENEYSEL PROSEDÜR VE TEKNİKLER

3.1. Sentez Yöntemleri

Katot malzemelerinin morfolojisi, boyutu ve kristal yapısı pil performansını önemli derece etkilemektedir. Pilin çalışması sırasında iyonun interkalasyon ve deinterkalasyon işlemi, spesifik kristalografik yüzeylerde ve yönlerde meydana geldiği için, yüksek kristal derecesine sahip nano boyutlu parçacıklar pil performansını önemli ölçüde artırır. Ayrıca, yüksek yüzey alanı ve kısa difüzyon yolluna sahip nano parçacıktan oluşan elektrot malzemeleri, şarj edilebilen pil uygulamalarında aranan özelliklerdir. Pil teknolojisinde kullanılan bir elektroaktif malzemenin fiziki özelliklerini etkileyen en önemli özellik sentez yöntemidir. Farklı yöntemlerle üretilen aynı elektrot malzemesinin morfolojik yapısı farklılık gösterebilir [Cao et al., 2011b]. Literatürde kullanılan sentez yöntemleri, katı-hal reaksiyon yöntemi, asit-özütme yöntemi, hidrotermal sentez yöntemi, termokimyasal dönüşüm ve sol-jel yöntemi bu yöntemlerden en bilinenleridir.

3.1.1. Katı-Hal Reaksiyon Yöntemi

Katı-hal reaksiyon yöntemi, belirli bir stokiometrik oranlarda karıştırılmış sentez başlatıcı malzemelerin bir arada öğütülüp, son karışımın bir fırın içerisinde ısıya maruz bırakılarak gerçekleştirildiği bir sentez yöntemidir. Bu yöntemin temel işlem basamakları; başlangıç malzemelerini belirli bir oranda karışma, reaksiyona girecek başlatıcıların etkileşime girme olasılığını artırmak için pellet haline getirme ve elde edilen son katı karışımın kademeli olarak belirli bir süre yüksek sıcaklığa maruz bırakılmasıdır. Bu yöntem kullanılarak sentezlenmesi istenen malzemenin saflığı, sentez sırasında kullanılan başlatıcıların stokiometrik oranlarına ve sentez sıcaklığına bağlıdır [Demirel et al., 2015]. Yüksek sıcaklık katı-hal reaksiyon yönteminin genelde kullanılmasının avantajları uygulamanın kolay olmasının yanı sıra daha yüksek verimliliğe ve daha düşük maliyete sahip olmasıdır. Bu yöntemin dezavantajı ise, sentez işleminin diğer yöntemlere kıyasla uzun sürmesi ve elde edilen malzemelerin parçacık boyutlarının büyük olmasıdır.

Bu yöntemde, yüksek enerjili bilyeli değirmen kullanmak, alternatif bir katı-hal sentez metodu olarak bilinir. Bu yöntemde bilyeli değirmen kullanmak, hem başlangıç malzemelerinin daha homojen bir şekilde karışmasını hem de elde edilen kompozit katı numunenin daha yüksek bir yüzey alana sahip olmasını sağlamaktadır.

3.1.2. Solvothermal Sentez Yöntemi

Solvothermal sentez, genellikle kaynama noktasının üzerinde bir sıcaklığa ve 1 bar basıncın üzerinde bir basınca sahip çözücü içerisinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon olarak tanımlanır. Solvothermal sentezde kullanılan ortam sudan (hidrotermal) alkole veya herhangi bir organik-inorganik çözücü olabilir [Walton, 2002].

Solvothermal termal sentez, otoklav denilen bir reaksiyon kabı içerisinde yapılır. Otoklav tipi reaktörler genellikle reaksiyon sırasında gelişebilecek basınca dayanıklı çelik gibi güçlü alaşım malzemelerinden yapılırlar. Genel olarak otoklav reaktörler, korozyona uğramalarını önlemek ve reaksiyon sırasında kimyasal olarak inert bir ortam sağlamak amacı ile teflon (PTFE, politetraflora etilen) astar ile kaplanırlar. Solvothermal reaksiyonlar genellikle en fazla 250 °C sıcaklığa kadar olan geleneksel fırınlarda gerçekleştirilirken reaktör içerisindeki basınç, sıklıkla otojen (kendi kendine) bir şekilde üretilir. Otoklavın dolma derecesine bağlı olarak düşük sıcaklıklarda bile birkaç 100 bar basınç elde edilebilir. Otoklavın hacmi laboratuvar ölçekli sentezler için birkaç mililitreden endüstriyel ölçekli malzeme üretimi için binlerce litre olabilmektedir [Nunes et al., 2019].

3.1.3. Asit Özütleme Yöntemi

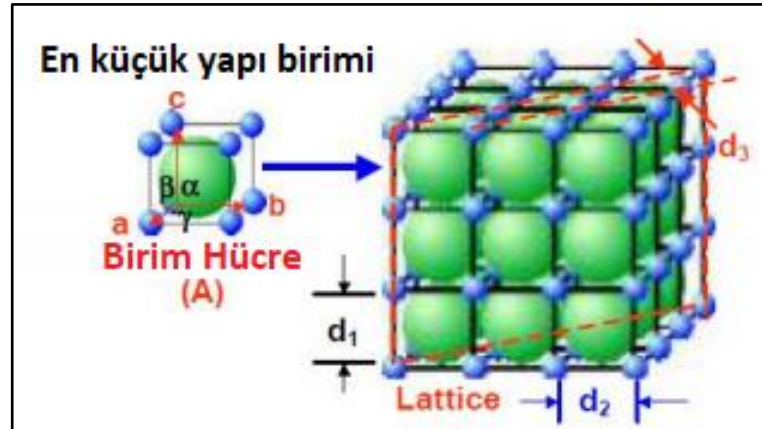
Asit ile özütleme yönteminin elektrot malzemeleri üzerindeki temel amacı, mevcut yapının kristal düzenini bozulmadan hedef malzemeye ulaşmaktır. Bu yöntemde katı yapı içerisinde uzaklaştırılması hedeflenen element, yapıya zarar vermeyecek bir asit yardımı ile protonlaştırılarak katı fazdan sıvı faza geçirilir. Diğer üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında kullanımı oldukça kolay ve ekonomik bir yöntemdir. Temel işlem basamakları; müdahale edilecek asidin asitlik derecesinin ayarlanması, katı numunenin asit ile karıştırılması, süzme, yıkama ve kurutma

basamaklarından oluşmaktadır. Bu yöntemde malzemenin saflığı, kullanılan asidin pH'sına ve asit özütleme reaksiyonu için tanınan süreye bağlıdır [Hunter, 1981].

3.2. Kimyasal, Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyon Teknikleri

3.2.1. X-ışını Toz Difraksiyon (XRD)

X-ışını toz difraksiyon (XRD) karakterizasyon yöntemi, kristal yapılı bir malzemenin fazını tanımlamak için kullanılan hızlı ve yapıya zarar vermeyen temel bir analitik tekniktir. Kristal malzemeler, periyodik bir şekilde tekrar eden birim kafeslerden oluşur. Bu periyot kafes ile elektromanyetik radyasyonla verilen etkileşim, tutarlı saçılma sonucunda karakteristik bir kırınım desenine yükselir. Bir kafes birimi, elektromanyetik radyasyonla farklı şekilde etkileşime giren birden fazla atom içerir. XRD toz difraksiyonu, birim hücre parametreleri, bağ uzunluğu ve açıları, atomik konum ve doluluklar hakkında bilgi verir.



Şekil 3.1: Birim hücrenin ve kafes yapısının temsili gösterimi.

Şekil 3.1'te, a, b ve c uzunlukları ile bunlar arasındaki açılar görülmektedir. Bu parametreler, XRD tekniği ile belirlenir. XRD analizi, monokromik X-ışın ile kristal yapılı numunenin yapısal etkileşimine dayanır. X-ışını, sıcak bir lamba telinden (genellikle Tungsten) yayılan elektron ışınlarının hedef bir metal yüzeye bombardımanı ile üretilir. Gelen ışın, hedef atomun elektronlarını iyonize eder ve X-ışınları yayılır.

Elastik saçılma olayları sırasında gelen dalga, çarpıcı dalga ile aynı frekansta titretilmeye başlayan atomun elektronlarıyla etkileşime girer. Salınım, yapıcı veya yıkıcı olarak etkileşebilen ikincil bir dalga üretir. Gelen dalganın boyu, saçılan nesneler arasında tekrar eden mesafe ile aynı büyüklüğe sahipse kırınım oluşur. Bu kırınım olayı Bragg kanunu ile açıklanabilir:

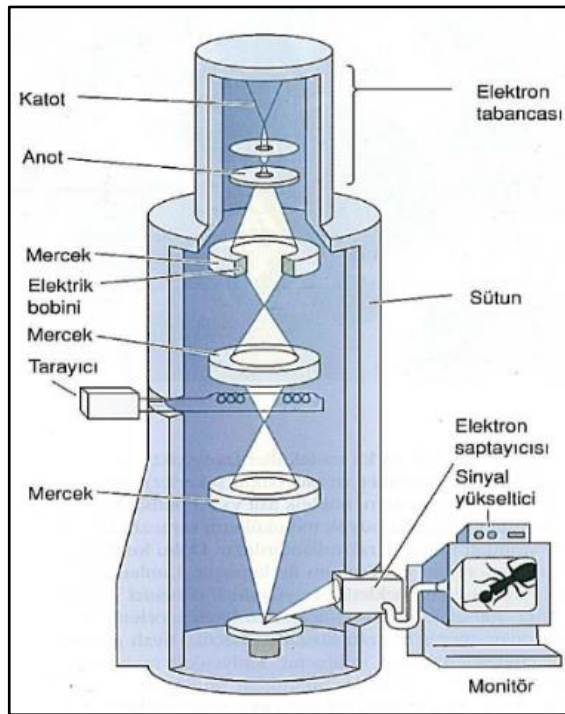
$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (3.1)$$

3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, bir görüntü oluşturmak için yüzey üzerine odaklanmış elektron demetini tarar. Işın içerisindeki elektronlar, numune ile etkileşir ve çeşitli bilgilerin elde edilebileceği sinyaller üretir. Elektron-numune etkileşimlerinden elde edilen sinyaller, numuneyi oluşturan materyallerin morfoloji, kimyasal bileşim, kristal yapı hakkında bilgi ortaya çıkarır [Goldstein et al., 1992]. Modern bir ışık mikroskobu, 1000 kat büyütme özelliğine sahiptir. Mikroskopun çözünürlüğü sadece merceklerin sayısı ve niteliği ile değil aynı zamanda aydınlatma için kullanılan dalga boyuyla da sınırlıdır. Beyaz ışığın dalga boyu 400 nm ile 700 nm arasında olup ortalama dalga boyu 550 nm dir. Bu değer, ışık mikroskobunun çözünürlüğünün teorik sınırına karşılık gelmektedir. SEM cihazının ana parçaları, elektron kaynağı (Tungsten elektron teli, Lantanyum hegzaborat veya Sermiyum hegzaborat, alan emisyon tabancası), mercek, tarama bobini, numune odası ve detektördür.

Elektron kaynaklarından en temel kullanılanı ters çevrili V şekilli tungsten telidir. Tungsten teli elektron üretmek için dirençle ısıtılır. Bir dizi yoğunlaştırıcı mercek, elektron ışınını kaynaktan aşağıya doğru hareket ederken odaklar. Işın ne kadar dar olursa, yüzeye temas ederken sahip olacağı nokta da o kadar küçük olur, bu nedenle “spot büyüklüğü” terimi kullanılır. Işın odaklandıktan sonra, tarama bobinleri, X ve Y eksenlerindeki ışını saptırmak için kullanılır, böylelikle numunenin yüzeyi üzerinde kafes örgüsü şekilde tarama yapar. Analiz edilecek numune, havası alınmış bir oda içerisine yerleştirilir. Numune odası, bir çeviri aşaması, eğme ve döndürme cihazları, dışarıya besleme, sıcaklık aşamaları, optik kameralar ve numunenin görüntülenmesine yardımcı olmak için çeşitli başka cihazlar içerebilir. Detektör,

numuneden gelen elektronları toplar. Görüntü alınması için iki tür elektron kullanılır: İkincil elektron ve geri saçılmış elektron. Elektronlar örnekle etkileşime girdiklerinde ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar ve karakteristik X-ışınları üretirler. Bu sinyaller, daha sonra bilgisayar ekranında görüntülenen görüntüleri oluşturmak için bir veya daha fazla dedektör tarafından toplanır. Elektron ışını numunenin yüzeyine çarptığında, hızlanma voltajına ve numunenin yoğunluğuna bağlı olarak numuneye birkaç mikron derinliğe nüfuz eder. İkincil elektronlar ve X ışınları gibi birçok sinyal, numune içindeki bu etkileşimin bir sonucu olarak üretilir [Argast and Tennis III, 2004, Beane, 2004, Swapp].



Şekil 3.2: Taramalı Elektron Mikroskop iç görüntüsü.

3.2.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), görüntüleme için elektronların numuneden geçirildiği bir monoenerjik elektron demeti (100-400 keV) kullanır. TEM, optik bir mikroskop ile aynı temel prensibine göre çalışır, ancak yüksek enerjili elektronların çok küçük dalga boyları (de Broglie dalgaları) sayesinde görüntüleme, çok yüksek (atomik) bir çözünürlükte yapılabilir. Numunenin mikro yapısı hakkındaki bilgileri taşıyan geçirimli elektron ışını hem merkezi hem de Bragg saçılmış

elektronlardan oluşur. Merkez yayılmamış elektronlar parlak alan görüntüleme için kullanılırken Bragg saçılmış elektronlar karanlık alan görüntüleme için kullanılır [Bonnamy and Oberlin, 2016, Williams and Carter, 1996]. Geçirimli elektron mikroskopunun temel parçaları; elektron kaynağı, mercekler ve detektörlerden oluşmaktadır. Elektron kaynağı, kırınım desenleri ve yüksek uzamsal çözünürlüklü görüntüler üretmek için gerekli olan yüksek enerji, büyük akım, yüksek tutarlılıkta elektron ışını üretir. Lensler, numune üzerindeki aydınlatma alanı ve nokta boyutunu kontrol eder. Dedektörler, yüksek enerjili elektron ışını tarafından üretilen ikincil sinyalleri toplamak için kullanılır.

3.2.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiz metodu, 70 yıldan daha fazla süredir malzemelerin iç yüzey alanını karakterize etmede kullanılan en yaygın yöntemdir [Brunauer et al., 1938]. Onlar Langmuir mekanizmasını çok katmanlı adsorpsiyona kadar genişlettiler. Langmuir modeli, kimyasal adsorpsiyonun bazı formları için daha çok uygulanabilir [Robens, 1999]. BET modeli, fiziksel adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılır ve aşağıdaki varsayımları baz alır;

- i) Her bölge doğada benzer ve bir adsorbe edilmiş molekülü kabul edebilir ve yüzey homojendir.
- ii) Adsorbat molekülü, yüzeyi tamamen kaplayacak kadar küçüktür.
- iii) Adsorplanan moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur.
- iv) İkinci ve daha yüksek adsorpsiyon katları için adsorpsiyon enerjisi, yoğuşma enerjisine eşittir ve bu enerji tüm katmanlar için sabittir.

BET eşitliği aşağıdaki gibi gösterilebilir;

$$\frac{p}{V_a(p^0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{p}{p^0}\right) V_m \quad (3.2)$$

V_m : Tek tabaka kapasitesi, p^0 : gaz doymunluk basıncı, p : gaz basıncı, C : birinci kat adsorpsiyon ısısına katlanarak ilgili bir sabittir, $V_a = p$ basıncı altında yüzeyde adsorbe edilen gaz miktarı. Bu eşitliğe göre $p/[V_a(p^0-p)]$ karşı p/p^0 verilerinden çizilen

doğrunun eğimi $(C-1)/V_m$ değerini, doğrunun kesme noktası ise $1/V_m C$ değerini vermektedir. Bu yüzden V_m ve C değerleri bu doğru grafiği kullanılarak hesaplanabilir. Pratik olarak, bu grafiğin doğrusallığı her zaman izotermin bir kısmı ile sınırlıdır [Sing, 1982]. Çoğu malzeme için doğrusallık aralığı 0,05-0,3 kısmi basınç arasında iken aktif hale getirilmiş karbon malzemeleri için bu değer, 0,1 den daha düşük kısmi basınç ile sınırlandırılır [Patrick, 1995].

Adsorbat üzerindeki gözeneklerin dolma süreci, tanımlanmış bağıl basınç aralığı için iki aşamalı bir işlem içerir; tek tabakalı oluşumu ve bunu takiben yoğunlaşma süreci. Mikrogözenekler ise iki grupta sınıflandırılır: a) Ultramikrogözenekler (gözenek çapı, 7 Å'dan daha küçük olanlar) ve b) Süpermikrogözenekler (gözenek çapı, 7-20 Å aralığında olanlar). Bu mekanizma, kısmi basıncın yüksek olduğu değerlerde süpermikrogözenekler üzerindeki adsorpsiyon süreci için uygulanabilir. Gözenekler, dar bir kısmi basınç aralığında tek adımda dolar iken en dar gözenekler, adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşime bağlı olarak çok düşük bağıl basınçta doluma başlar (10^{-8} kısmi basınç gibi) [Robens, 1999]. Mikrogözenekler, yüzeyde tek tabakalı kaplamanın oluşmasından önce adsorptif olarak doldurulur. BET eşitliğinin türetilmesi için bazı varsayımlar: 1) Adsorbent yüzeyindeki tüm aktif bölgeler aynıdır, 2) birinci adsorpsiyon tabakasından sonraki tüm katmanlar sıvı benzeri özelliklere sahiptir ve 3) adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimler ihmal edilebilir [Robens, 1999, Webb and Orr, 1997]. Bu gerçeklere rağmen BET eşitliği hala mikrogözenekli malzemeler için en yaygın kullanılan izoterm eşitliğidir ve aktifleştirilmiş karbon malzemelerinin yüzey alanlarını karşılaştırmak için kullanılır.

Gaz adsorpsiyon metodu: Mezogözenekli bir katının gözenek boşluğu adsorbatın doymuş buhar basıncı altındaki basınç değerlerinde yoğunlaşmış adsorbat ile doldurulur. Kelvin denklemi, yukarıdaki kavramı gözenek büyüklüğünü kritik yoğunlaşma basıncı ile ilişkilendiren bir korelasyon fonksiyonu ile birleştirilerek geliştirilmiştir. Bu eşitlik, adsorbent mezogözenek boyut dağılımını karakterize etmeye yardımcı olur. Kelvin eşitliği aşağıda sunulmuştur:

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \frac{2\gamma V_1 \cos(\theta)}{RT_a r_m} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte γ ve V_1 değerleri sırasıyla adsorbatın yüzey gerilimini ve molar hacmi simgelemektedirler. R , ideal gaz sabitini ve T_a ise mutlak sıcaklığı ifade

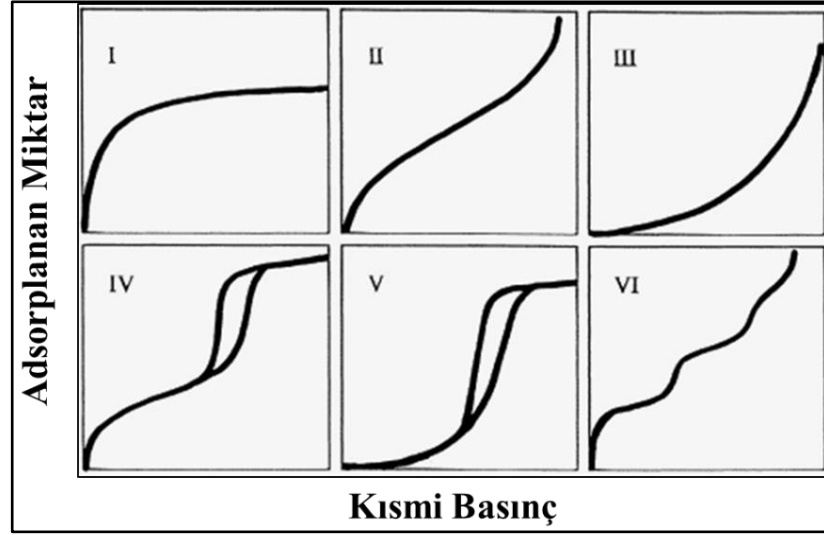
etmektedir. Bu eşitlikte p_0 , düz bir yüzey üzerindeki akışkanın denge basıncı iken p değeri, eğimli bir yüzeye sahip gözenek içindeki sıvının denge buhar basıncıdır [Lowell et al., 2004]. Eşitlikteki r_m değeri, gözenek çapı iken θ , yüzey ile civa arasındaki açıyı ifade etmektedir.

IUPAC, adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler kullanılarak çizilen izotermi, şekline göre 6 grupta sınıflandırır (Şekil 3.3). Tip I izotermi, mikrogözenekli katıların içerisindeki mikrogözeneklerin nispeten düşük kısmi basınçlarda gerçekleştiği ve adsorpsiyon sürecinin $0,5 P/P^0$ kısmi basınçta tamamlandığı süreçleri anlatan izoterm tipidir. Tip II izotermi, gözenekli olmayan katılar tarafından tutulan gazların fiziksel adsorpsiyonunu tanımlar. Tek tabaka adsorpsiyon kaplaması, yüksek P/P^0 değerlerinde çok tabaka adsorpsiyon süreci ile tamamlanır. Tip II izotermi, mikro- ve makrogözenekliliğe sahip karbon malzemelerinin adsorpsiyon deneylerinden elde edilir.

Tip III ve IV izotermi, bağıl basınç eksenine doğru dışbükeydir. Bu izotermi, zayıf gaz-katı etkileşimlerinin karakteristik özelliğidir [Kiselev, 1968]. Tip III izotermi, hem gözenekli olmayan hemde mikrogözenekli katılarda görülür. Tip IV izotermi, mikrogözenekli veya Mezogözenekli katılarda görülür. Adsorbent-adsorbat etkileşiminin zayıflığı, düşük kısmi basınç değerlerinde tutunma işleminin küçük olmasına neden olmaktadır.

Tip IV ve V izotermi, histeresis (gecikme) döngüsüne sahiptirler. Bu gecikme döngülerinin şekli adsorpsiyon sistemine göre değişkenlik göstermektedir. Gecikme döngüsü, içerisinde kılcal yoğunlaşmanın olduğu Mezogözenekli katılarda görülür [Sing et al., 1985].

Tip VI izotermi aşamalı bir izotermi ve ardışık monomoleküler katmanların tam oluşumunu temsil eder. Hasley, aşamalı izotermi aşırı homojen, gözeneksiz yüzeylerden kaynaklandığını ve basamak yüksekliğinin tek tabakalı kapasiteye karşılık geldiğini öne sürmüştür [Halsey, 1948]. Karbon siyahı üzerine 90 K sıcaklıkta kriptonun tutunması bu izoterm türüne bir örnektir.



Şekil 3.3: İzoterm şekillerinin altı ana sınıfa ayrılması.

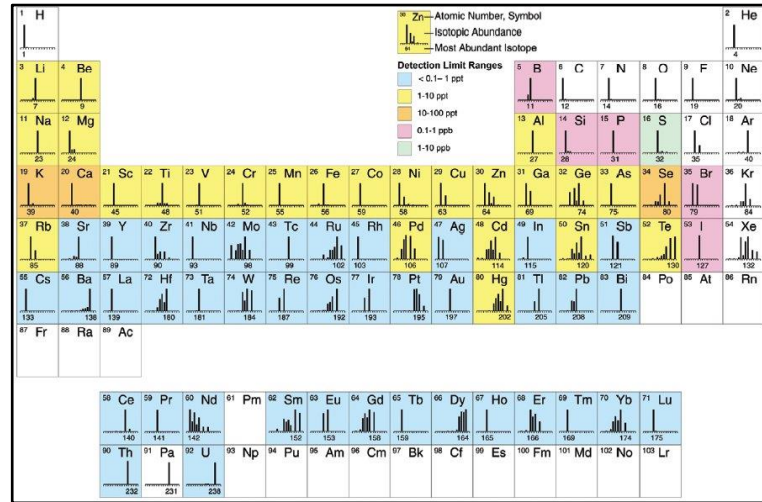
3.2.5. X-ışını Fotoelektron Spektroskobu (XPS)

1950 yılında Kai Seigbahn, monokromatik X ışınları kullanılarak bir malzemeden uyarılmış elektronların temel çekirdek bağlama bilgilerini taşıdığını keşfetmiştir. Yüzeyden yayılan elektronların enerjilerini ölçerken, keskin fotoelektron emisyon hatlarının yerel kimyasal ortamla ilgili kaymalar gösterdiğini bulmuştur [Paul, 1990]. Kimyasal analiz için elektron spektroskobu olarak bilinen X-ışını fotoelektron spektroskobu (XPS), bir katının dış yüzey tabakasını oluşturan elementlerin kimyasal durumu ve derişimi hakkında bilgi veren yüzeye duyarlı bir spektroskopi aracıdır. Analiz edilecek olan katı numune X-ışını fotonlarına maruz kaldığında elektronlar, katı fazdan dışarı yayılır. Saçılan bu fotoelektronlar analiz hacmindeki atomlarla ilişkilendirilmiş ayrı elektronik enerji seviyelerine sahiptirler. KE, kinetik enerjisi ile yüzeyden ayrılan elektronların enerjisi, elektronları bağlayan enerji (BE), X-ışını foton enerjisi ve malzemenin çalışma enerjisi (wf) lerinin toplamına eşittir [Moffitt, 2011].

$$KE = h\nu + BE + wf \quad (3.4)$$

3.2.6. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP)

ICP, örneklerin elementel içeriğini tanımlayan analitik tekniktir. Bu, elementin belirli bir kütledeki iyonların sayılması ile gerçekleştirilir. ICP tekniği ile analiz edilen çoğu numune sıvı formdadır. Katı numunelerde analiz edilebilir ancak lazer veya ısı hücreleri kullanıldığında buharlaşmalıdır. Gaz numuneler, doğrudan ICP cihazının içerisine beslenerek ölçülür. ICP enstrüman cihazı periyodik tablodaki çoğu elementi ölçebilir. Bu teknikte analiz edilecek olan numunenin miktarı ppt (trilyon başına parça) derişim seviyesinde veya daha altında olmalıdır. ICP cihazı, sadece elementel iyonları tespit eder ve her bir elementin kendi izotopunu tanımlayabilir [Ammann, 2007, Hill, 1999]. Şekil 3.4, ICP ile geleneksel olarak tanımlanan elementleri ve bunların enstrümantal tanımlama sınırını göstermektedir. Enstrümantal tanımlama sınırları, boş bir ölçümün standart sapmasının 3 katı olarak hesaplanır.



Şekil 3.4: Dört kutuplu ICP enstrümanının elementleri yaklaşık algıma yeteneği.

ICP enstrümanı, numune tanımlama sistemi, ICP meşalesi, ara yüzey, vakum sistemi, dörtlü kutup ve detektörden oluşmaktadır. Numune tanımlama sistemi, peristaltik pompa, nebulizatör (püskürteç) ve numuneyi cihaza tanıtan bir sprej odasından oluşmaktadır. ICP meşalesi, ICP'nin iyon kaynağı olarak görev yapar. Görevi, analiz edilecek atomları iyonlarına dönüştürmektir. Ara yüzeyde, numune iyonları merkez plazma kanalından ekstrakte edilir ve vakum ara yüzeyinde 1/0,8 nm delik aralığına sahip soğutulmuş konik plakalar ile toplu iyonlardan ayrılır. Vakum sisteminde iyon optiği için yüksek vakum sağlanır. Dedektörlerde ise iyonlar kütle

filtresinden geçtikten sonra iyon toplayıcı üzerinde doğrudan akım ölçümleri yapılarak iyonlar tanımlanır.

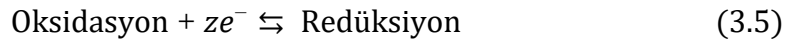


Şekil 3.5: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES).

3.3. Elektrokimyasal Prensipler

3.3.1. Faraday Kanunu

Aşağıda sembolik olarak gösterilen redoks tepkimesine göre;



Elektrokimyasal reaksiyonda transfer edilen elektriksel yük miktarı, Faraday kanunu ile hesaplanır:

$$Q = \frac{z.F.m}{M} \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte, z; reaktantın molü başına eşdeğer sayısı, m; elektrokimyasal reaksiyona giren maddenin kütlesi, M: Aktif maddenin mol kütlesi ve F; Faraday sabiti (96487 kolomb).

Faraday yasasından belli miktarda yükün aktarımı için gereken belirli bir kütlenin eşdeğer kütle ile orantılı olduğu açıktır. Pil içerisinde yük transferi, elektrot malzemesinin oksitlenmesine (elektron vermesine) veya indirgenmesine (elektron almasına) bağlıdır. Pilin boşaltılması durumunda (deşarj durumunda), yükseltgenme reaksiyonu katot malzemesinde gerçekleşirken, indirgenme reaksiyonu anot kısmında gerçekleşmektedir. Bu yüzden şarj edilebilen bir pilin negatif elektrotu, pilindeşarj sırasında anot olarak davranırken, yeniden şarj olurken katot olarak davranır. Aynı şekilde, pozitif elektrot,deşarj sırasında katot olarak görev alırken, şarj sırasında anot olarak davranır [Haas and Cairns, 1999].

3.3.2. Nernst Eşitliği

Nernst eşitliği, pilin standart olmayan koşullar altında potansiyelini tanımlar. Ölçülen pil potansiyelini reaksiyon katsayısıyla ilişkilendirir ve denge sabitlerinin doğru bir şekilde belirlenmesini sağlar. Standart koşullar altında Gibbs serbest enerjisinden türemiştir.

$$E^{\circ}=E^{\circ}_{\text{indirgenme}}-E^{\circ}_{\text{yükseltgenme}} \quad (3.7)$$

ΔG° , genel koşullar altında E ile de ilgilidir:

$$\Delta G=-nFE \quad (3.8)$$

Bu eşitlikte, n: reaksiyonda transfer edilen elektron sayısıdır, F: Faraday sabiti (96500 C/mol) ve E: Potansiyel farktır. Standart koşullarda reaktantlardan başlayarak, reaksiyon aşağıdaki formu alır;

$$\Delta G^{\circ}=-nFE^{\circ} \quad (3.9)$$

Bu eşitlikte, E° değeri pozitif olduğunda reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşeceği anlamına gelirken E° değeri negatif olduğunda reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşemeyeceği anlamına gelir. Herhangi bir anda sistemin Gibbs

serbest enerji değişimi, standart koşullar altındaki (1 atm, 20 °C) Gibbs serbest enerji değişimi ile aşağıdaki eşitlikle ilişkilendirilir:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (3.10)$$

(3.8) ve (3.9) eşitlikleri (3.10) eşitliğinde yerine konulursa;

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q \quad (3.11)$$

Bu eşitliğin her iki tarafı $-nF$ değerine bۆlۆnerek genel Nernst denklemi aşağıdaki gibi elde edilir;

$$E = E^\circ - (RT/nF) \ln Q \quad (3.12)$$

Nernst eşitliği log formunda ifade edilirse;

$$E = E^\circ - 2.303(RT/nF) \log Q \quad (3.13)$$

Yukarıdaki eşitlik, bir pilin elektriksel potansiyelinin reaksiyonun Q değerine bağlı olduğunu açıklar [Kissinger and Heineman, 1983].

3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri

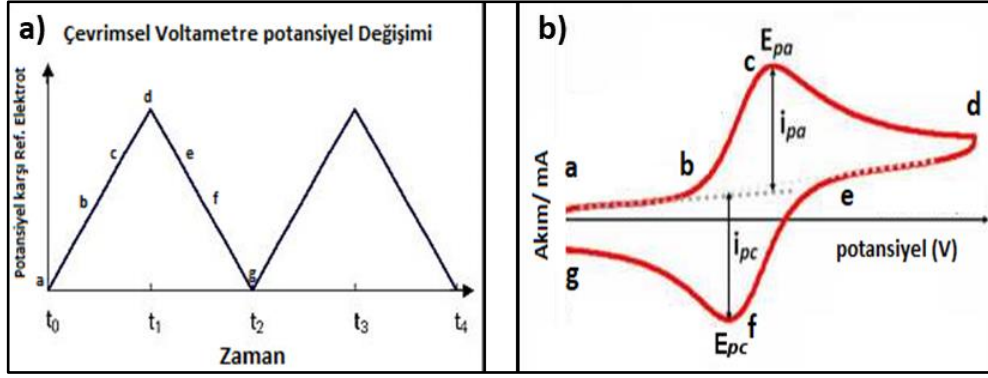
Elektrokimyasal karakterizasyon yۆntemleri, gۆnۆmۆzde boya, kaplama, katalizۆr geliştirme, yakıt pilleri ve şarj edilebilen veya şarj edilemeyen pil uygulamalarında kullanılan yۆksek hassasiyetli metotlardır. Bu tez çalışmasında, çevrimsel voltametre, galvanostatik şarj/deşarj testleri, empedans testleri kullanılmıştır. Elektrokimyasal yۆntemler ile pillerde kullanılan anot ve katot malzemelerinin ayrı ayrı raf ۆmۆrleri, çevrim kapasiteleri ve elde edilebilecek elektriksel kapasite değerleri incelenmektedir.

3.4.1. Çevrimsel Voltametre Testi

Çevrimsel voltametre (CV), voltaj taraması yapıldığında bir elektrokimyasal hücrede gelişen akımı ölçen bir tekniktir. Çalışma elektrotunun potansiyeli, voltaj taraması sırasında potansiyelini koruyan bir referans elektroda karşı ölçülür ve uygulanan potansiyel sonucunda Şekil 3.6(a)'da ki gibi bir çıkış sinyali elde edilir [Van Benschoten et al., 1983]. Potansiyel öncelikle küçük bir potansiyelden başlayarak pozitif yönde taramaya başlar (a) ve büyük potansiyelde durur (d). Aşırı potansiyel noktası (d), geçiş noktasıdır; yani bu noktadaki voltaj, elektrotta yükseltgenme veya indirgenme olayına neden olacak kadar yeterlidir. Bu noktadan sonra voltaj ters yönde (d)'den (g)'ye taramaya başlar. Şekil 3.6 (a)'dan (d)'ye, (d)'den (g)'ye tipik bir gerçekleştiğini gösterir. Bazı elektroaktif yapıların önce oksidasyona maruz kaldıklarını dikkate almak önemlidir. Bu durumda potansiyel önce pozitif olarak taranır. Bu döngü tekrarlanabilir ve tarama oranı çeşitlendirilebilir. Uyarı sinyalinin eğimi kullanılan tarama oranını verir.

CV grafiği, potansiyel taramalar sırasında çalışma elektrotundaki akım ölçerek elde edilir. Şekil 3.6 (b), tekli bir elektrotun yükseltgenmesi ve indirgenmesinden elde edilen CV grafiğini göstermektedir. Şekil 3.6(b)'deki indirgenme süreci, başlangıç potansiyelinden (a) değişim potansiyeline (d) kadar gerçekleşir. Bu bölgede indirgenmeye neden olmak için potansiyel, negatif yönde taranır ve elde edilen akıma katodik akım denir. Karşılık gelen zirve potansiyeli (c)'de oluşur ve katodik zirve potansiyeli olarak adlandırılır. Elektron yüzeyindeki tüm malzeme indirgendiğinde, katodik zirve potansiyeline ulaşılır. Değişim potansiyeline (d) ulaşıldıktan sonra potansiyel (d)'den (g)'ye doğru taramaya başlar. Bu tarama sonucunda anodik akım ve yükseltgenme oluşur. Anodik pik potansiyeli, (f) noktasında oluşur ve bu anodik pik noktasına elektrot yüzeyinde bulunan tüm substratların yükseltgenmesi ile ulaşılır.

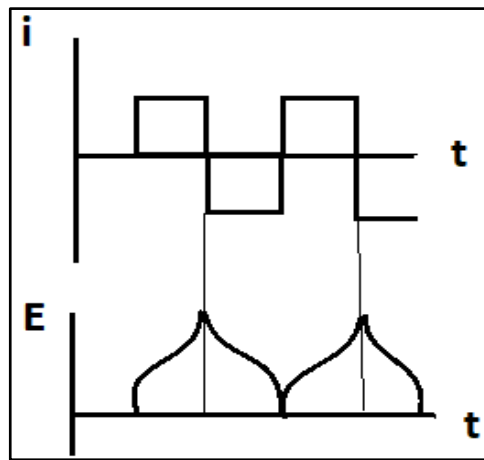
Çevrimsel voltametre, yükseltgenme-indirgeme reaksiyonlarındaki ara ürünlerin varlığı ve bir reaksiyonun tersinirliği gibi çeşitli koşullar altında elektrokimyasal süreçler hakkında niteliksel bilgiyi inceler. CV tekniği, bir sistemin elektron stokiyometrisini, bir analitin difüzyon katsayısını ve sistemin çalışma voltaj aralığını belirlemek için kullanılır.



Şekil 3.6: a) CV çıkış sinyali, b) tekli bir elektrotun yükseltgenmesi-indirgenmesinin voltametre grafiği.

3.4.2. Galvanostatik Şarj/Deşarj Testleri

Galvanostatik şarj/deşarj test sırasında elektrotlar üzerinden uygun bir akımın akmasına izin verilir ve voltaj gerilimi kaydedilir. Pilin elektrokimyasal performansı, şarj vedeşarj koşullarının bir fonksiyonu olarak belirlenir. Verilen bir akım hızı, genellikle C/h olarak ifade edilir. Burada, C; elektrot üzerinden akan akım yoğunluğu, h; bataryanın temsili yükünün (hem pozitif hem negatif elektrotu içeren) geçirileceği saat sayısıdır. Belirli bir elektrot malzemesini baz alarak 1 C değeri, bir saat içinde o elektrottun yükseltgenme/indirgenmesi sırasında çekilen toplam yük miktarı olarak tanımlanır. Bazen ağırlık başına bir interkalasyon elektrot malzemesinin spesifik kapasitesini (mAh/g) dikkate almak uygundur ve bundan dolayı aktif kütle başına akım (mA/g) cinsinden galvanostatik hızı ifade eder.



Şekil 3.7: Tekrarlanan Potansiyel sınırlı Galvano testi (GCPL): Akım uyarımı çizimi ve karşılık gelen voltaj değişimi.

Teorik kapasiteden şarj/deşarj oranı tanımlanabilir ve katodik performans değerlendirilebilir. GCPL tekniği, bir pil elektrotunun (veya komple pilin) değerlendirilmesine ilişkin spesifik durumda, çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasına kontrollü akım uygulanması yaparak ölçüm alır. Çalışma elektrot potansiyeli ve elektroliz süresi görüntülenir ve kaydedilir. Uygulanan akım, elektrot içerisindeki elektroaktif türlerin yükseltgenmesine ve indirgenmesine neden olur. Uygulanan akım, belirli bir zaman sonra veya redoks işleminin tersine çevrilmesini mümkün kılan belirli bir potansiyel değerden sonra ters çevrilir. Sabit akım uygulandığında, iki veya daha fazla faz sisteminin varlığına bağlı olarak birkaç plato gözlemlenebilir.

3.4.3. Elektrokimyasal Kuvartz Kristal Mikrobals Analizi (EQCM)

Elektrokimyasal Kuvartz Kristal Mikrobals Dengeleme (EQCM) analizi, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde oluşan ara yüzey süreçlerini incelemek açısından enerji depolama ve dönüşümü üzerine çalışan sistemler için büyük önem taşımaktadır. EQCM, farklı elektrokimyasal sistemlerdeki iyonik akıları ölçerek iyon transferini gravimetrik olarak ölçen güçlü bir tekniktir [Levi et al., 2016, Levi et al., 2009, Lin et al., 2018, Tsai et al., 2014]. Bu teknikte, bir kuvars kristalin üzerine yerleştirilen elektrot malzemesinin pil çalışırken akım değerleri ölçülerek elektrot ile elektrolit arasındaki ara yüzeyde meydana gelen toplam kütle değişimi hesaplanır. In-situ (eş zamanlı) EQCM analizi sırasındaki gözlemlenen kütle değişimi, Sauerbrey eşitliğine göre aşağıdaki gibi hesaplanır [Sauerbrey, 1959]:

$$\Delta m = -\frac{\sqrt{\rho_q \mu_q}}{2 f_o^2} \cdot \Delta f = -k_s \cdot \Delta f_m \quad (3.14)$$

Bu eşitlikteki ρ_q sembolü, kullanılan kuvartzın yoğunluğunu, μ_q sembolü kuvartz kayma modülünü, f_o sembolü kuvartzın temel rezonans frekansını ve k_s sembolü hassasiyet katsayısını göstermektedir.

4. Na_{0.44}MnO₂ KATOT VE TAM HÜCRE ÇALIŞMALARI

4.1. Na_{0.44}MnO₂ Katot

4.1.1. Na_{0.44}MnO₂ Katot Sentezi

Na_{0.44}MnO₂ (NMO), başlangıç malzemesi olarak Na₂CO₃ ve MnCO₃ kullanılarak katı hal reaksiyon yöntemi ile sentezlendi. Bu yöntemde ilk olarak, Na₂CO₃ ve MnCO₃, homojen bir karışım elde etmek amacı ile porselen bir havanda 30 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra bu homojen karışım yaklaşık 10 dakika boyunca preslendi ve yapıdaki karbonatları (CO₃) parçalamak amacı ile 300 °C’de 8 saat boyunca ısıtıldı. Oda sıcaklığında tekrar porselen havanda yaklaşık 30 dakika karıştırılan karışım, preslendikten sonra hava atmosferi altında 12 saat boyunca tekrar ısıtılma işlemine tabi tutuldu. Son olarak katı numune, Spex 8000 Mixer Mill markalı bilyeli bir değirmende 30 dakika öğütülerek kullanıma hazır hale getirildi.

4.1.2. Elektrot Hazırlanması

Polivinildien floride (PVDF) ve N-metil pirolidon (NMP), Sigma-Aldrich firmasından alınıp hazır olarak kullanıldı. Hem CV hem de galvanostatik pil testlerinde kullanılan NMO elektrotunun çamuru, toz haldeki NMO, ketjen siyahı karbon ve bağlayıcı (PVDF) ile birlikte NMP içerisinde ağırlıkça 80:10:10 bileşimde karıştırılarak hazırlandı. Elektrokimyasal pil testlerine başlamadan önce hazırlanmış bu katot çamuru bir süre manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldıktan sonra bir grafit plaka üzerine sürüldü ve daha sonra yaklaşık 2 saat boyunca 80 °C’de kurutuldu. Hazırlanan bu katot çamuru, tüm testlerde çalışma elektrotu (WE) olarak kullanıldı.

Sulu polisülfid çözeltilerin hazırlanması için kullanılacak sodyum polisülfid (Na₂S_x) kimyasalları Sigma-Aldrich’ten satın alındı. İlk olarak 18 mL hacimde 0,25 M NaNO₃ elektrolit çözeltisi, bir beher içerisinde hazırlandı. Daha sonra yaklaşık 1,2 gram sodyum polisülfid bu elektrolit içerisinde çözüldü.

4.1.3. Elektrokimyasal Testler

Çevrimsel voltametre ve sabit akım şarj/deşarj testleri, Bio Logic VMP3 çok kanallı potansiyostat ile yapıldı. Tüm potansiyel değerleri, Ag/AgCl elektrotuna karşı rapor edilmiştir. NMO'nun elektrokimyasal karakterizasyonu hem çevrimsel voltametre hem de galvanostatik testleri ile yapıldı. Yarım hücre deneylerinde karşıt elektrot (CE) olarak boş grafit plaka kullanıldı. Yarım hücre deneylerinde, tüm CV ve galvanostatik şarj-deşarj testleri bir beher hücre içerisinde yapıldı. CV testleri, 1 mV/s tarama hızında, 1 M NaNO₃ elektrolit çözeltisi içerisinde ve referans elektrot (Ag/AgCl)'ye karşı (-0,1- 0,95) V aralığında yapıldı. Galvanostatik testlerde, çalışma elektrotu (WE) olarak NMO, karşıt elektrot olarak boş grafit plaka, elektrolit olarak NaNO₃ ve NaSO₄ kullanıldı.

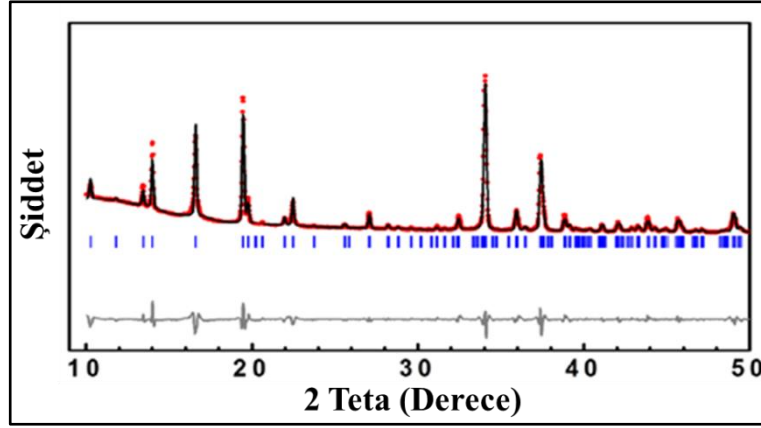
4.1.4. Malzeme Özelliği Karakterizasyonu

Malzemenin XRD testi, Bruker D8 Advance difraktometre (θ -2 θ mode, Co K α radyasyon $\lambda=1,7903$ Å ve doğrusal pozisyona duyarlı bir detektör) ile yapıldı. Numunenin XRD'si, 5°-80° aralığında ve 2° dk⁻¹ tarama hızında çekildi. Katot malzemesinin yüzey morfolojisini değerlendirmek için Philips XL 30 SFEG marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı kullanıldı.

4.2. Na_{0.44}MnO₂ Katot Sonuçlar ve Tartışma

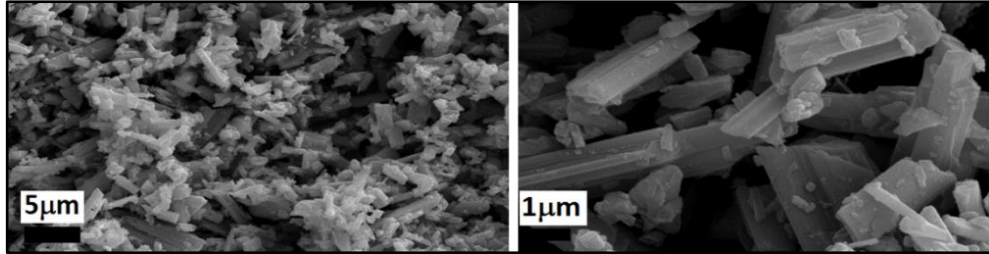
4.2.1. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

Katı hal reaksiyon yöntemi ile sinterleme işlemi tamamlandıktan sonra XRD ve SEM teknikleri ile karakterize edildi. Şekil 4.1, 800 °C'de sinterlenmiş NMO'nun XRD grafiğini göstermektedir. Numunenin XRD grafiğinden NMO'nun saf bir şekilde sentezlendiği görülmektedir. Keskin kırınım pikleri, elde edilen NMO'nun yüksek kristaliniteye sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca XRD piklerinde hiçbir başlatıcı malzemenin bulunmaması, katı hal reaksiyon yönteminin, NMO'nun sentezi için etkili bir yöntem olduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.1: Sentezlenen NMO tozlarına ait XRD grafiği.

Şekil 4.2, NMO'nun yüzey morfolojisini gösteren bir SEM görüntüsüdür. NMO elektrot malzemesinin iğne uçlu bir yapıya sahip olduğu ve iğne uçlu bu yapının mikron boyutlu parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıkta yapılan katı-hal reaksiyon yöntemi ile sentezlenen NMO elektrot malzemesinin yapısı ilgili literatür çalışmaları ile uyumludur [Cao et al., 2011a, Tevar and Whitacre, 2010, Whitacre et al., 2010].

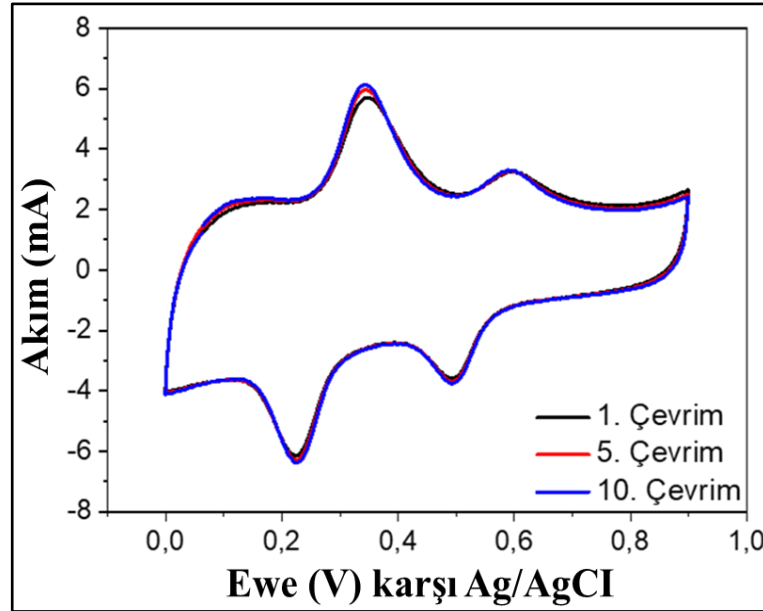


Şekil 4.2: 800 °C sıcaklıkta sinterlenmiş NMO tozunun SEM görüntüsü.

4.2.2. Elektrokimyasal Yarım Hücre Testleri

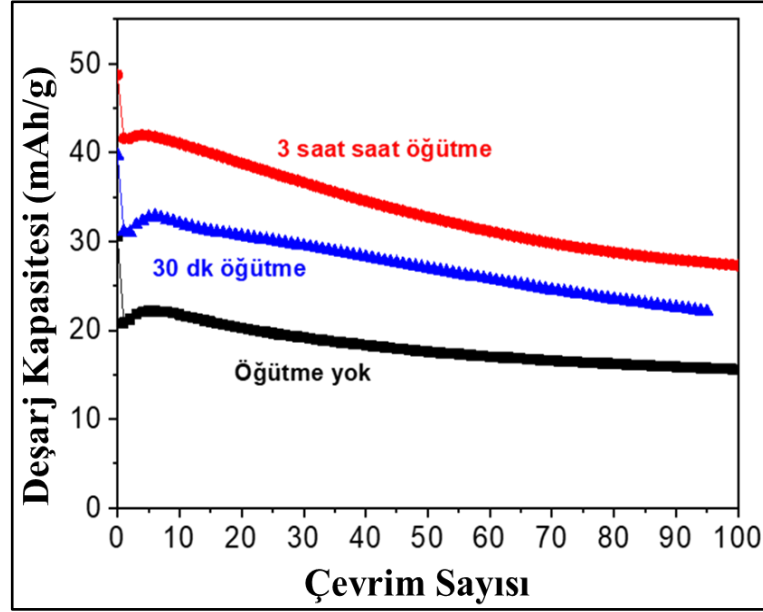
$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ yapısının içerisinde Na iyonunun katılma / ayrılma mekanizmasını anlamak amacı ile çevrimsel voltametre ve galvanostatik şarj/ deşarj deneyleri yapıldı. Şekil 4.3'de NMO'nun 1,5 M NaNO_3 sulu elektroliti içerisinde ve 1 mV/s tarama hızındaki CV grafiği görülmektedir. CV deneyi ile elektrot malzemesinin 1,5 M sulu NaNO_3 elektrolit içerisinde çalıştığı kararlı voltaj aralığı referans elektrot Ag/AgCl'ye karşı 0,0 V ile 0,95 V olarak belirlenmiştir. Ayrıca belirlenen kararlı voltaj aralığında sırasıyla 0,1 V, 0,35 V ve 0,6 V civarında 3 adet yükseltgenme piki karşılığında 0,6 V

ve 0,21 V civarında indirgenme pikleri gözlemlenmiştir. Bu durum, Na iyonun yapıya giriş ve çıkış sürecinin birden fazla taşınım mekanizmadan (fazından) oluştuğunu göstermektedir. Çevrim sayısı arttıkça üst üste keskin redoks piklerinin gözlenmesi, NMO'nun elektrokimyasal olarak iyi tersinirliğe sahip olduğunu göstermektedir.



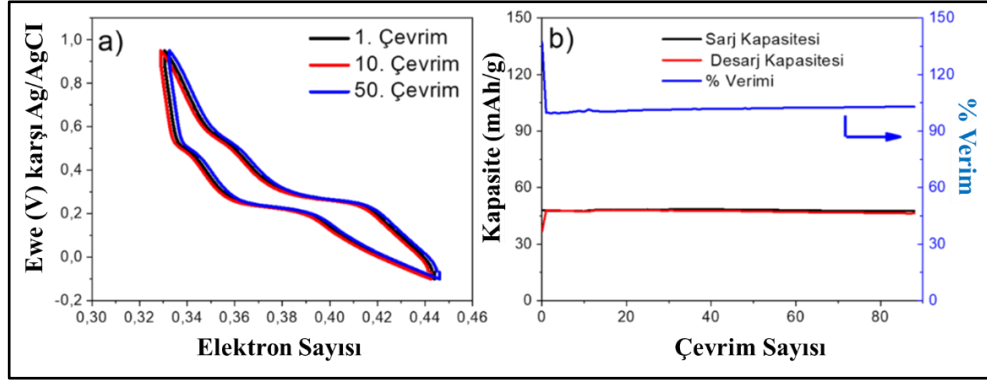
Şekil 4.3: 1 mV/s tarama hızında ve 1,5 M NaNO₃ elektrolit çözeltisi içerisinde Na_{0.44}MnO₂'nin CV grafiği.

Şekil 4.4'te katı hal reaksiyonu ile sentezlenen NMO'nun daha sonra farklı sürelerde bilyeli değirmenlerde öğütülmüş halinin galvanostatik test sonuçları görülmektedir. Bu deneyde NMO, bilyeli değirmende farklı sürelerde öğütülerek yüzey alanının pil performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Yüzey alanının etkisini gözlemlemek üzere yapılan galvanostatik deneyler, 1 M NaNO₃ elektrolit içerisinde ve 1 C'lik şarj/deşarj hızında gerçekleştirilmiştir. Bilyeli değirmende öğütme süresi arttıkça NMO elektrot malzemesinden elde edilen kapasite değeri artmıştır. Katot malzemesinden elde edilen kapasite değerlerinin artması, beklenildiği gibi öğütme süresi arttıkça elektrot malzemesinin yüzey alanının artmasından kaynaklanmaktadır.



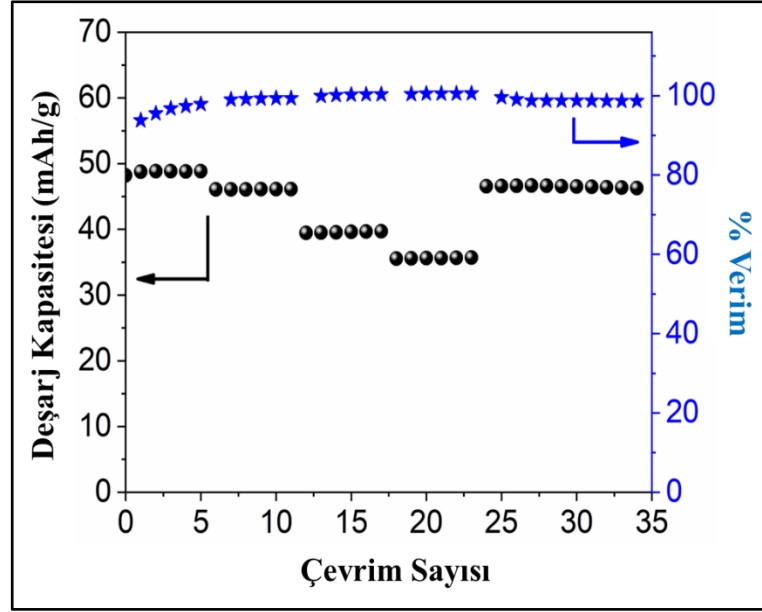
Şekil 4.4: Farklı sürelerde öğütülmüş NMO'nun 1 M NaNO₃ elektrolit içerisinde 1 C sabit akım yoğunluğundaki performans değerleri.

1 C akım yoğunluğunda ve 1,5 M NaNO₃ elektrolit ortamında yapılan NMO'nun sabit akımlı galvanostatik şarj/deşarj grafiği Şekil 4.5(a)'da görülmektedir. NMO elektrot malzemesi, -0,1 V'den 0,95 V'ye doğru şarj edilirken galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinde 0,35 V ile 0,55 V değerlerinde yatay platolar elde edilmiştir. Akım terse doğru 0,95 V'den 0 V'ye doğru uygulanırken şarj-deşarj grafiğinde 0,3 V ile 0,21 V değerlerinde yatay platolar elde edilmiştir. NMO malzemesinin elektrokimyasal olarak aktivite gösterdiği bu değerler, malzemenin CV eğrisindeki redoks pikleri ile uyum göstermektedir. Şarj-deşarj eğrilerinin üst üste gelmesi, aktif elektrot malzemesinin çalışılan sulu elektrolit ortamı içerisinde elektrokimyasal olarak yüksek kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.5(b)'te, NMO elektrot malzemesinden sulu elektrolit ortamında kapasite değerleri ve kolombik verim sonuçları sunulmuştur. Bu galvanostatik çalışma, 1,5 M NaNO₃ elektrolit içerisinde ve 1 C'lik akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. 85 çevrim boyunca NMO'nun şarj/deşarj verimi %100'e yakındır. 85 çevrimlik şarj/deşarj döngüsü sonucunda katot malzemesi, kapasitesinin yaklaşık olarak %85'inin koruduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.5: 1,5 M NaNO₃ sulu elektrolit çözeltisi içerisinde üç saat öğütülmüş NMO elektrot malzemesinin 1 C akım yoğunluğundaki a) şarj-deşarj grafiği, b) kapasite-çevrim grafiği.

NMO elektrot malzemesinin sulu elektrolit içerisinde farklı akım yoğunluklarında çevrim performansını değerlendirmek için akım hızı testi yapıldı. 0,5 C'den 10 C'ye kadar değişen farklı akım yoğunluklarında katot malzemesinden çekilen kapasite değerleri Şekil 4.6'da sunulmuştur. Uygulanan akım yoğunluğunun artışı ile orantılı olarak polarizasyon arttığı için ve yapı içerisine girecek iyonun yeteri kadar zaman verilememesinden dolayı, NMO'nundeşarj kapasitesi azalmaktadır. Öte yandan elde edilen kapasitenin korunması, sulu elektrolit sistemlerinde beklenildiği gibi yüksek akım yoğunluklarında düşük olanlarına oranla daha iyidir. Düşük akım yoğunluklarında kapasite kaybının nedeni, su bazlı elektrolitin hidrolizi ile H⁺ iyonunun üretilmesi için uygun zaman verilmesidir. Üretilen H⁺ iyonu Na⁺ iyonu ile rekabet içerisinde elektrot üzerine tutunur. Üretilen H⁺ iyonu elektrot malzemesi üzerindeki aktif noktaları kapatacağı için çekilen akım miktarında devam eden çevrimle azalır. Ayrıca su ortam içerisinde zamanla oluşan H⁺ iyonları, elektrolit pH değerinde doğal olarak değişime neden olacaktır. Pourbaix diyagramında (Şekil 2.2) belirttiği gibi suyun elektrolizi, pH değeri ile değişmektedir.



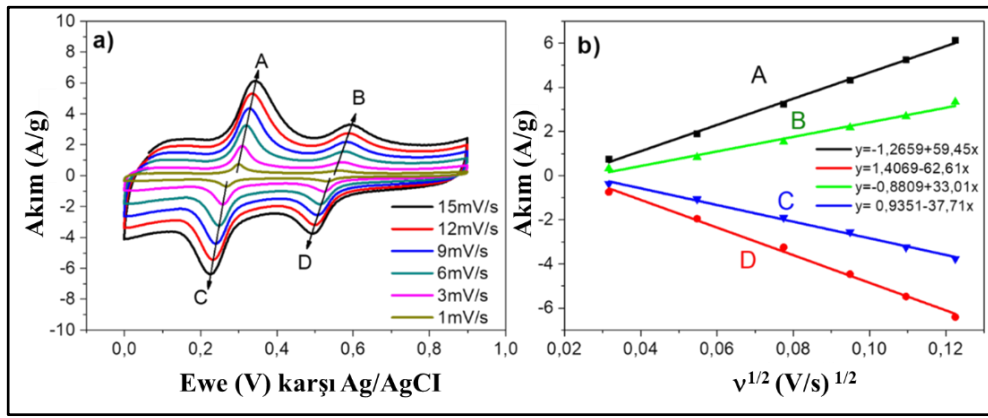
Şekil 4.6: 3 saat öğütülmüş NMO'nun 1,5 M NaNO₃ elektroliti içerisinde hız testi.

NMO yapısı içerisinde Na interkalasyon davranışını incelemek için çeşitli tarama hızlarında CV testleri yapıldı ve Şekil 4.7(a)'da sunulmuştur. Her bir CV eğrisi üzerinde 2 adet keskin redoks piki mevcuttur. Bu redoks pik şiddetleri, yüksek tarama hızlarında elektrot yüzeyinde oluşan difüzyon tabakasının küçük olmasından dolayı artan tarama hızı ile birlikte orantılı olarak artmaktadır. Malzemenin karakteristik kapasitans özelliğinin elektrokimyasal süreç sırasında dikkate alınması gerekmektedir. Yüksek tarama hızlarında, NMO malzemesinin dış yüzeyi yük depolamak için kullanılırken düşük tarama hızlarında, iç gözenekler de dahil olmak üzere malzemenin tüm yüzey alanı kullanılır. Zira bu durumda, hem adsorpsiyon hem de interkalasyon süreci eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir [Reddy and Reddy, 2006]. Yüksek tarama hızlarında daha hızlı iyon transferine neden olan redoks faz dönüşümü, sulu bataryalarda NMO katot malzemesindeki redoks reaksiyonlarının tersinmezliğini artırır. Elektrot reaksiyonlarında iyon göç kabiliyeti, tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile tepe akımı arasındaki doğrusal olan bir ilişkinin sonucu olarak belirlenir (Şekil 4.7(b)). Doğrusal olarak elde edilen bu grafik, elektrokimyasal süreçte difüzyon kontrollü redoks tepkimelerinin gerçekleştiğini gösterir. Kapasitans davranışının reaksiyonda sınırlayıcı bir adım olmayacağını bir göstergesidir. Bu durumda kütle aktarım difüzyon katsayısı, sulu ortam içerisinde NMO malzemesinin kullanılıp kullanılmayacağını anlamak açısından önemli bir parametre olarak düşünülebilir. İyon

difüzyon katsayısı aşağıda belirtilen Randles–Sevcik eşitliği kullanılarak hesaplanabilir [Kim et al., 2012b, Song et al., 2014c, Song et al., 2014d].

$$\dot{I}_p/m = (2,687 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot A_{ef} \cdot C_{Na} \quad (4.1)$$

Burada; m, aktif katot malzemesinin kütlesini, n, redoks reaksiyonlarında açığa çıkan elektron sayısını, ν , tarama hızını, D, difüzyon katsayısını, A_{ef} , elektrolit ile elektrot arasındaki etkin alanı ve C ise yapıya giren sodyum iyon konsantrasyonunu simgelemektedir.



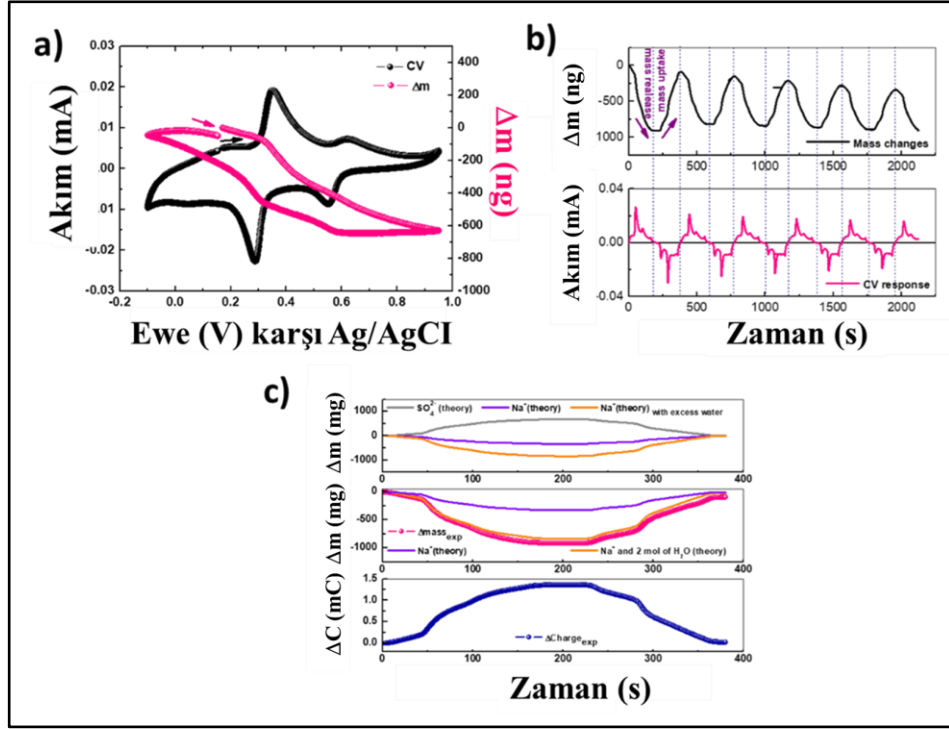
Şekil 4.7: a) Farklı tarama hızlarındaki test edilmiş NMO malzemesinin CV grafiği, b) tarama hızlarının kareköklerine karşı akım değerleri.

Randles-Sevcik eşitliğinden yararlanarak malzemenin sulu elektrolit ortamı içerisindeki difüzyon katsayısı hesaplanarak elde edilen anodik ve katotik D_{AB} değerleri sırasıyla Tablo 4.1’de sunulmuştur. Anodik bölgedeki difüzyon katsayıları $5,306 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve $1,721 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ iken katodik bölgedeki difüzyon katsayı değerleri $1,909 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve $6,924 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak hesaplanmıştır. NMO elektrot malzemesi için elde edilen difüzyon katsayı değerleri organik elektrolit için yapılan difüzyon katsayı değerlerinden oldukça büyüktür [Dai et al., 2015a, Kim et al., 2013, Ruffo et al., 2013]. Bu durum, sulu elektrolit ortamlarının dielektrik katsayılarının organik elektrolitlerin dielektrik katsayılarından fazla olması ile açıklanır.

Tablo 4.1: 25 °C sıcaklıkta 1,5 M NaNO₃ elektrolit içerisindeki CV testleri sonucunda hesaplanan anodik ve katodik difüzyon katsayı değerleri.

Difüzyon katsayıları	Değeri
D _A (Anodik)	1,721*10 ⁻⁸ cm ² /s
D _B (Anodik)	5,306*10 ⁻⁹ cm ² /s
D _C (Katodik)	6,924*10 ⁻⁹ cm ² /s
D _D (Katodik)	1,909*10 ⁻⁸ cm ² /s

Na_{0,44}MnO₂ elektrotta ara yüzey iyon giriş/çıkışının gravimetrik açıdan EQCM ile incelendi. Bu testler Sorbonne Üniversitesi ile olan iş birliği neticesinde Dr. Özlem Sel tarafından yapılmıştır. Bu deneyde Na_{0,44}MnO₂'nin CV cevabı ve frekans değişimleri 1M Na₂SO₄ elektroliti içerisinde ve 5 mV/s tarama hızında eş zamanlı olarak görüntülendi (Şekil 4.8). Şekil 4.8(a), Na⁺ katyonu içeren sulu elektrolit içerisindeki Na_{0,44}MnO₂ elektrotun şarj-deşarj sürecinden sorumlu CV cevabına karşılık gelmektedir ve daha kalın NMO elektrotun Şekil 4.3'deki CV cevabı ile uyum içerisinde. Pozitif ve negatif potansiyel tarama sırasında elektrot malzemesinin yükseltgenmesi ve indirgenmesi sırasında frekans değerinde eş zamanlı olarak artma ve azalma gözlemlenmiştir. Çevrim sırasında elektrot malzemesinin akustik enerji dağılımındaki değişimi ifade eden seri kristal direnç (R), Şekil 4.9'da sunulmuştur. R değerlerinde %0,5'den daha az bir değişim olması, kristal dalgalanmasının (osilasyon) pratikte azalma olmadan oluştuğunu ifade eder ve ilgili QCM cevabının gravimetrik davranışını göstermektedir [Levi et al., 2009]. Daha sonra, elektrokimyasal çevrim sırasında elektrotta gözlemlenen frekans değişimini (Δf) kütle değişim (Δm) cinsinden ifade etmek için Sauerbrey eşitliğinden yararlanılmıştır. Şekil 4.8(b)'de, elektrot malzemesinde CV deneyi 1. çevrimi sırasında zamanın bir fonksiyonu olarak hesaplanan kütle değişimi nanogram (ng) cinsinden ifade edilmiştir. CV ile eş zamanlı olarak yürütülen bu ölçümler sırasında pozitif ve negatif yöndeki potansiyel taramalarda hesaplanan kütle artış ve azalış değerleri NMO elektrotu içerisine yük denkliliğini sağlamak amacı ile giren/çıkan iyon sürecine atfedilebilir.



Şekil 4.8: a) Birinci çevrim için QCM analizi ile birleştirilmiş CV grafiği, b) zamanın fonksiyonu olarak modifiye edilmiş kuvartz rezonatörün akım ve kütle değişimi cevabı c) Frekans değişimlerinden yararlanarak elektrotun hesaplanan ve ölçülen kütle değişimlerinin karşılaştırılması.

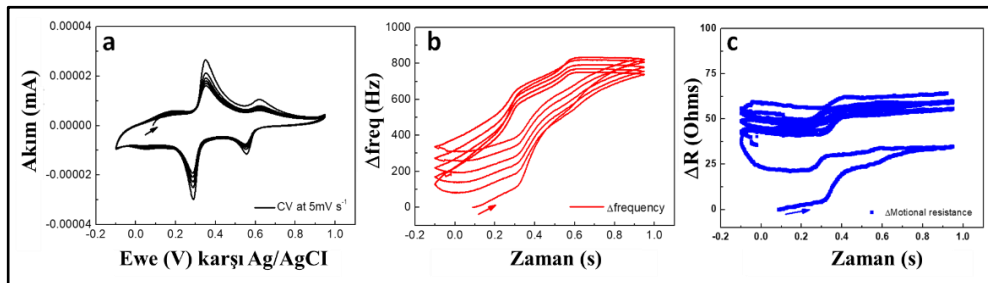
CV çevrimleri sırasında elektrotta gözlemlenen akım değişimleri kullanılarak Faraday kanunu üzerinden çeşitli teorik durumlara karşılık gelen kütle değişimleri hesaplanabilir. NMO'nun redoks tepkimesi sırasında yük denkliği (i) sadece Na⁺ katyonu ile (ii) fazla su içeren Na⁺ katyonları ile ve (iii) SO₄²⁻ anyonları ile sağlandığı üç farklı durum Şekil 4.8(c) (en üst panel)'de sunulmuştur. Bu teorik düşünceler deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.8(b)'deki panelde şekil ve büyüklük olarak değişiklik olmaması, SO₄²⁻ ve saf Na⁺ katyonunun yük denkliğine katkısı olmadığını göstermektedir. Deneysel değerler ile teorik değerlerin en iyi uyduğu durum, yapıya Na⁺ katyonu ile birlikte 2 su molekülünün girdiği durumdur.

EQCM veri analizlerine benzer bir şekilde $F \times \frac{\Delta m}{\Delta q}$ fonksiyonu ile uygulanan

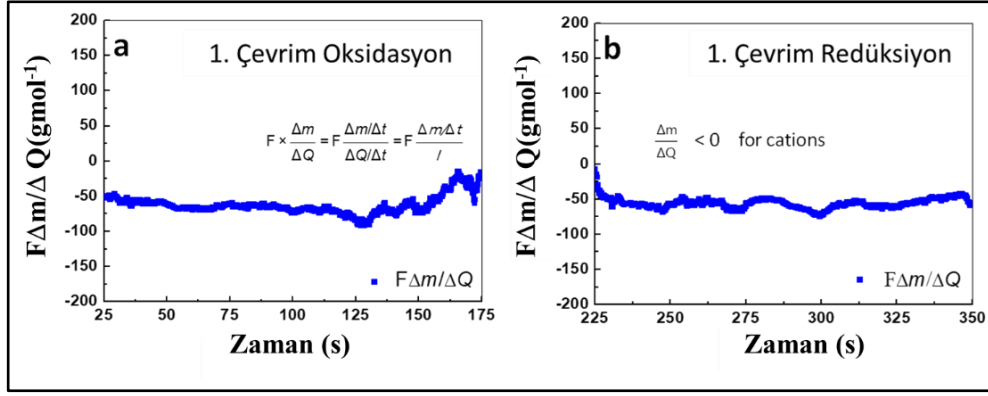
potansiyelin bir fonksiyonu olarak yük denkliği sürecinde katyonların ve/veya mevcutsa iyonik/iyonik olmayan türlerin elektrot malzemesinin kütle değişimine katkısı hesaplanabilir. Şekil 4.10, elektrot malzemesinin ilk çevrimde yükseltgenmesi ve indirgenmesi arasındaki $F \times \frac{\Delta m}{\Delta q}$ değerlerini göstermektedir. Yük denkliğine

katılan kesin bir iyon varsa bu fonksiyon, yapıya nüfus eden/ yapıdan ekstrakte olan türlerin molar kütesine eşit olmalıdır. Hesaplanan ortalama değer, 5 mV/s tarama hızı ile 1 M Na₂SO₄ elektroliti içerisinde hesaplanan ortalama değer ~ 55-60 g.mol⁻¹ dir (Şekil 4.10 a ve b).

Şekil 4.8(c) ve Fig 4.10'da hesaplanan yüksek değerler; (i) redoks süreci sırasında kısmi olarak hidratlı Na⁺ (2 mol su içeren) katyonlarının yapıya giriş/çıkış yaptığını, (ii) saf Na⁺ katyonlarının yapıya girişine serbest su molekülü transferinin eşlik ettiğini göstermektedir. Koordinasyon sayısı 4,71 olan tamamen hidratlanmış Na⁺ katyonunun çapı 0,72 nm'dir ([Srimuk et al., 2018] ve saf Na⁺ katyonun çapı 0,2 nm [Schweitzer and Pesterfield, 2010]). Na_{0,44}MnO₂'nin birim hücre parametreleri (a = 0,910 nm, b = 2,622 nm, ve c = 0,283 nm) [Sauvage et al., 2007c] ve NMO içerisinde sodyum iyonun difüzyon süreci için ana yol olarak kabul edilen c eksenı yönelmesi [Wu et al., 2017b] dikkate alındığında konfigürasyon (i) ve (ii)'nin uyumsuz olduğu düşünülmektedir. Bu noktada, EQCM yönteminin elektrotta meydana gelen net ağırlık değişimini hesaplar ancak ara yüzeyde meydana gelen yük transferinden sonraki hidratasyon/dehidratasyon süreci gibi ileri düzenlemeleri hesaplayamadığını dikkate almak önemlidir. Bu bağlamda, Na⁺ katyonu ile 2 su molekülüne karşılık gelen kütle değişimini açıklamak için başka bir durum öngörülebilir; (iii) kısmi hidratlı Na⁺ katyonları, NMO kristal yapısının S şekilli tünelleri içerisine nüfuz etmeden önce tamamen hidratlaşmaktadır (ekstraksiyon sırasında tersinir bir süreç gerçekleşmelidir). Elektrokimyasal yük denklığı sırasında meydana gelen çoklu türlerin süreç içindeki rolünü açıkça tanımlamak için birleşik elektrogravimetrik yöntemler izlenmelidir [Arias et al., 2014, Escobar-Teran et al., 2019, Gao et al., 2019, Gao et al., 2018, Goubaa et al., 2017].



Şekil 4.9: a) CV grafiği, b) Modifiye edilmiş kuvarz rezonatörün ilgili frekans değişimi ve c) 5 mV/s tarama hızında ve 1 M sulu Na₂SO₄ elektrolit içinde çevrim sırasında rezonatörün hareket direnci.



Şekil 4.10: Değiştirilen türlerin molar kütlelerini ifade eden $F \times \frac{\Delta m}{\Delta Q}$ fonksiyonu Şekil 4.9’da gösterilen EQCM verilerinin birinci çevrim a) oksidasyon süreci ve b) redüksiyon süreci için hesaplandı.

4.3. Na₂S₅ Polisülfid Anot

4.3.1. Na₂S₅ Polisülfid Malzemesinin Sentezi

Na₂S₅ sentezi için, sodyum metali, sülfür ve etilen glikol dietil eter başlangıç malzemeleri Sigma-Aldrich’ten satın alındı. Argon atmosferi ile dolu glove-box sistemi içerisinde ilk olarak 0,33 gram sodyum metali küçük parçalar halinde kesildi ve bu kesilen parçalar 1,15 gram sülfür tozu ile birlikte 8 gram etilen glikol dietil eter çözücüsü içerisinde karıştırıldı. Bu karışım 50 °C sıcaklıkta bir manyetik karıştırıcı üzerinde 2,5 saat boyunca sürekli karıştırma ile ısıtıldı. Daha sonra sıcaklık 50 °C’den 120 °C’ye kademeli olarak artırıldı ve Na₂S₅ elde etmek için çözeltinin sıcaklığı bir gün boyunca sabit tutuldu. Son olarak etilen glikol dietil eter çözücüsü glove-box sistemi içerisinde bir vakum fırın içerisinde buharlaştırıldı.

4.3.2. Elektrokimyasal Testler

Na₂S₅ polisülfid anot için iki farklı CV testi yapıldı. CV testlerinden biri 3 elektrotlu bir cam beher hücre içerisinde 1 mV/s tarama hızında yapıldı. Bu test sırasında düz grafit plaka karşı elektrot olarak, Ag/AgCl ise referans elektrot olarak kullanıldı. CV ölçümü, referans elektrot Ag/AgCl’e karşı -0,9 V ile 0,25 V aralığında yapıldı. Çözünmüş polisülfidin diğer CV testi, iki elektrotlu Swagelok hücre içerisinde yapıldı. 5 mV/s tarama hızında yapılan CV testi sırasında çinko metal hem karşı hem

de referans elektrot olarak kullanıldı. Çinko elektrot tarafında 1,5 M NaNO₃ kullanılırken karşı tarafta 0,25 M NaNO₃ içerisinde çözünmüş 0,4 M Na₂S₅ çalışma elektrotu olarak kullanıldı.

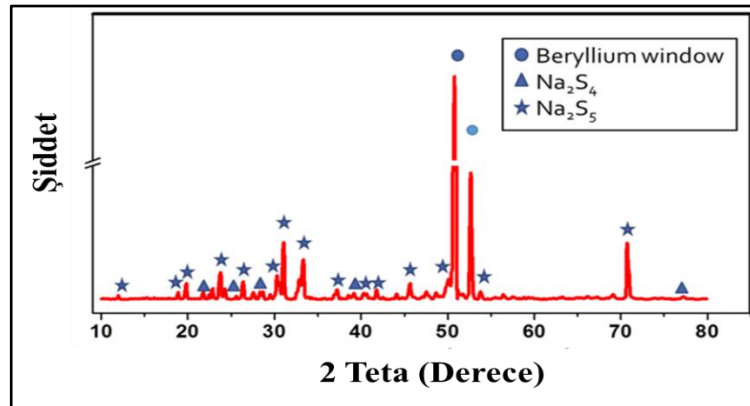
4.3.3. Malzeme Özelliği Karakterizasyonu

Sentez aşamasından sonra hedef ürün Na₂S₅ fazının saf olarak sentezlenip sentezlenmediğini kontrol etmek amacı ile X-ışını kırınımı analizi yapıldı. Toz haldeki Na₂S₅ malzemesinin XRD si, θ -2 θ modu, Cu K α radyasyonu $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ve doğrusal konumsal detektörüne sahip Bruker D8 Advance marka difraktometre kullanılarak hava ile sıkıştırılmış bir berilyum pencere hücresi kullanılarak elde edildi.

4.4. Na₂S₅ Anot Sonuçlar ve Tartışma

4.4.1. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

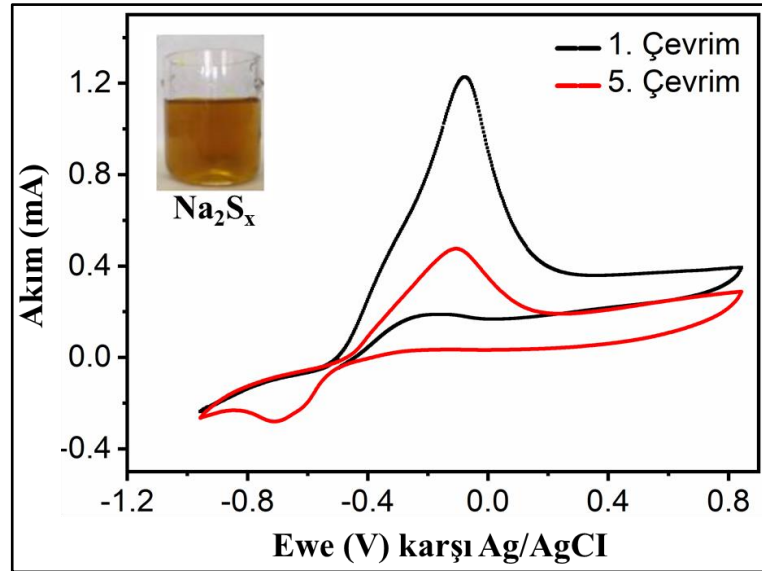
Toz haldeki Na₂S₅ numunesinin XRD deseni Şekil 4.11’de sunulmuştur. Elektrot malzemesinin XRD piklerin çoğunluğu, sodyum metal ve elementel kükürt arasında stokiometrik bir oran kullanılarak sentezlenen Na₂S₅ olarak tanımlansa da bileşikte az miktarda Na₂S₄ bulunmaktadır. Çözelti içindeki çözünmüş polisülfidler, ayrışma reaksiyonlarına maruz kalması sonucu oluşan Na₂S₄’ün varlığı pil performansını etkilemediği Li-S pil kimyasından iyi bilinmektedir [Demir-Cakan et al., 2014].



Şekil 4.11: Toz halde çekilmiş Na₂S₅ numunesinin XRD grafiği.

4.4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

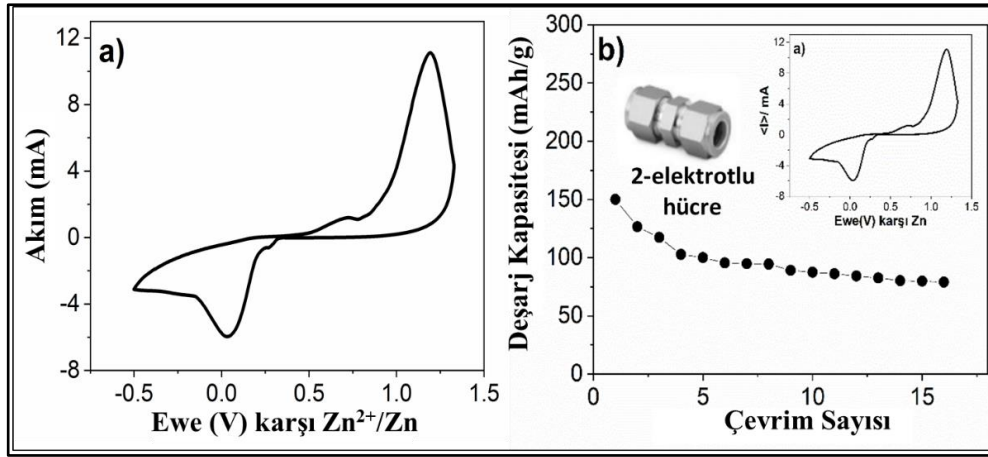
Çalışma kapasitesinin yanı sıra çalışma voltajı aralığını belirlemek için sulu elektrolit içerisinde çözülmüş halde bulunan sodyum polisülfidin çevrimsel voltametre testleri yapıldı. 3 elektrotlu beher tipi hücre konfigürasyonunda yürütülen CV test sonucu Şekil 4.12’de sunulmuştur. CV deneyleri sırasında, sulu Na_2S_x çözeltisinin tersinir çevrim kapasitesine sahip olduğu ve Ag/AgCl referans elektrota karşı -0,13 V ve -0,63 V değerlerinde bir adet redoks CV piklerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yarım hücre potansiyeli $E_{1/2} = -0,38$ V olarak belirlenmiştir. Bu durum sodyum polisülfidin sulu elektrolit içerisinde elektrokimyasal olarak aktif olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.12: Polisülfid elektrot malzemesinin sulu elektrolit içerisinde 1 mV/s tarama hızınca CV grafiği.

Beher hücredeki kapasite değerleri, çalışma elektrot yüzey büyüklüğü, karıştırma hızı veya kullanılan iletken karbon katkı maddelerinin miktarı gibi birçok parametreye bağlıdır. Dolayısıyla, tam hücre deneylerine başlamadan önce anot ile katot arasındaki yük denkliliğini kurmak için çözülmüş polisülfidin sulu elektrolit içerisinde çalışma kapasitesini belirlemek amacı ile iki elektrotlu Swagelok tipi hücre kullanıldı. Bu amaçla çinko elektrot referans ve karşıt elektrot olarak kullanılırken çözülmüş polisülfid 7,5 mg ketjen siyahı karbon ile birlikte çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Swagelok hücrede yapılan CV ölçümleri beher tipi hücrede yapılan CV

sonuçlarına benzer Zn'ye karşı -0,19 V ve 1,17 V değerlerinde bir çift redoks piki elde edilmiştir (Şekil 4.13(a)). CV testi ile çözünmüş polisülfitin çalışma kapasitesi, ilk çevrimde 150 mAh/g ve 15 çevrim sonra 80 mAh/g olarak belirlenmiştir (Şekil 4.13(b)). Sıvı formdaki polisülfitte meydana gelen hızlı kapasite kaybı ise aşağıdaki reaksiyon ile tanımlanan H_2S , HS^- ve S^{2-} gaz ürünlerinin oluşumundan kaynaklanmaktadır [Demir-Cakan et al., 2014, Demir-Cakan et al., 2015]:



Şekil 4.13: a) 2 elektrotlu Swagelok hücre test edilen suda çözünmüş polisülfitin CV grafiği, b) çevrimsel voltametre testi sonucunda anolitin performansını gösteren deşarj kapasite-çevrim sayısı grafiği.

4.5. Azot (N) katkılı Karbon Anot

4.5.1. N-katkılı Karbon Anot Sentezi

Karbon anot malzemesi, yüksek yüzey alanına ve büyük gözenek hacmine sahip olmak amacı ile tuz şablonlama (salt templating) yöntemi ile üretildi [Fechler et al., 2013, Lu et al., 2006]. Anot elektrot malzeme sentezlenmesi için glikozamin malzemesinden 1 gr tartıldı ve uygun miktarda LiCl ve $ZnCl_2$ tuzları ile bir porselen havan içerisinde yaklaşık olarak 10 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra bilyeli değirmende 1 saat boyunca bu karışım iyice öğütüldükten sonra 750 °C sıcaklıkta argon atmosferi altında tüp fırında 6 saat boyunca karbonize edildi. Doğrudan karbonizasyon işleminden sonra numunenin yapıdan tuzları tamamen uzaklaştırmak

amacı ile su ile birkaç defa yıkama işlemi yapıldı. Son ürün vakumlu etüvde 80 °C sıcaklıkta kurutuldu.

4.5.2. Elektrot Malzemesinin Hazırlanması

Karbon anot malzemeleri, test edilmeden önce 3 saat bilyeli değirmende öğütüldü. Anot ve katot çamurları, kütlece %80 aktif malzeme, %10 PVDF (bağlayıcı) ve %10 ketjen siyahı karbon (iletkenlik ajanı) NMP içerisinde çözülerek hazırlandı. Hazırlanan elektrot çamurları test edilmeden önce boş bir grafit üzerine uygun miktarda sürülerek yaklaşık olarak 1 saat boyunca vakumlu etüvde 60 °C sıcaklıkta kurutuldu.

4.5.3. Elektrokimyasal Testler

Tüm elektrokimyasal yarım hücre testleri (çevrimsel voltametre ve sabit akım şarj/deşarj) 3 elektrotlu 50 mL’lik beher tipi hücreler içerisinde ve VMP3 Biologic marka potansiyostat kullanılarak yapıldı. Yarım hücre testlerinde karşıt elektrot olarak boş grafit, elektrolit olarak 1 M Na₂SO₄ çözeltisi ve referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanıldı. Çevrimsel voltametre testleri, 1 mV/s tarama hızında ve Ag/AgCl’ye karşı anot için 0 V ile -0,6 V aralığında yürütüldü. Sabit akımlı galvanostatik testler 1 C akım yoğunluğunda gerçekleştirildi.

4.5.4. Malzeme Özelliği Karakterizasyonu

Yapısal karakterizasyonda karbon malzemelerinin XRD analizleri (Cu Ka ışıklı Bruker D8 advance markalı çift detektörlü XRD cihazı ile yapıldı. Ayrıca üretilen anot malzemelerinin morfoloji, mikro yapı ve tane boyutu karakterizasyonu Philips XL30 markalı SEM cihazı ile yapılmıştır. Anot malzemesin içerisindeki azot fonksiyonel grubun tanımlanması EDAX analizi ile yapıldı.

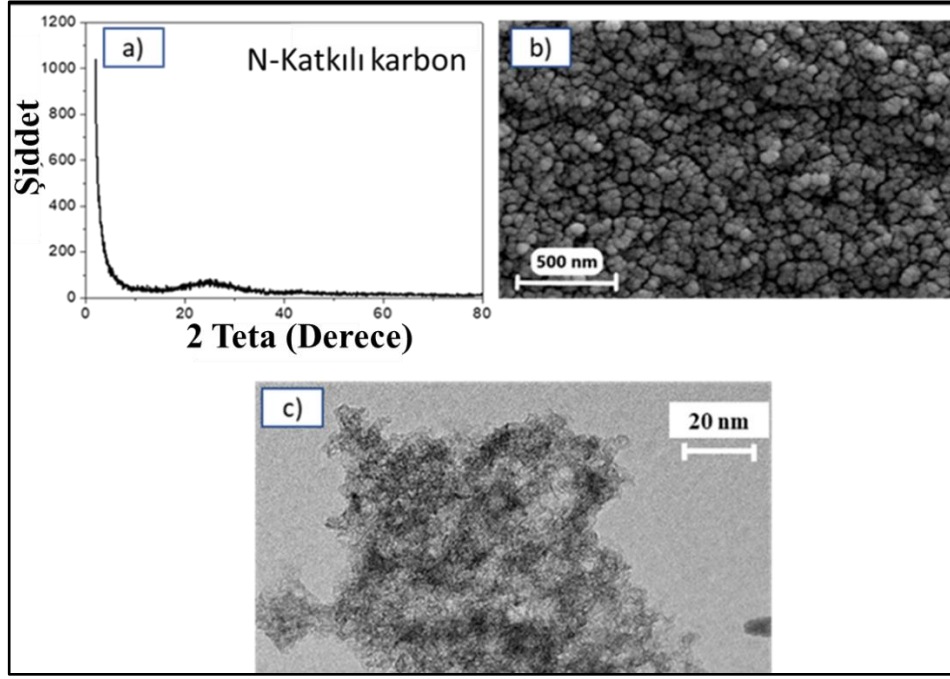
Glikozaminden üretilen karbon malzemesinin yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı 77K de azot adsorpsiyonu ile karakterize edildi. Karbon numuneleri, gaz adsorpsiyon ölçümlerinden önce 250 °C sıcaklıkta 4 saat boyunca vakum altına alındı. Numunelerin spesifik yüzey alanı ve mikrogözenek yüzey alanını belirlemek için BET

denklemleri kullanıldı. Numune içerisindeki gözeneklerin boyut dağılımı, mikrobeyutlu olanlar için DFT teorisi ile mezogözenekli olanlar için Barrett-Joyner-Halenda (BJH) modeli kullanıldı. Toplam gözenek hacmi, 0,99'luk kısmi basınçta (P/P^0) adsorplanan miktar üzerinden hesaplandı. Mikrogözeneklerin hacmi t-plot yöntemi kullanılarak hesaplandı. Karbon numunesi BET analizleri Quantachrome Autosorb marka cihaz ile yapıldı.

4.6. N-katkılı karbon Anot Sonuçlar ve Tartışma

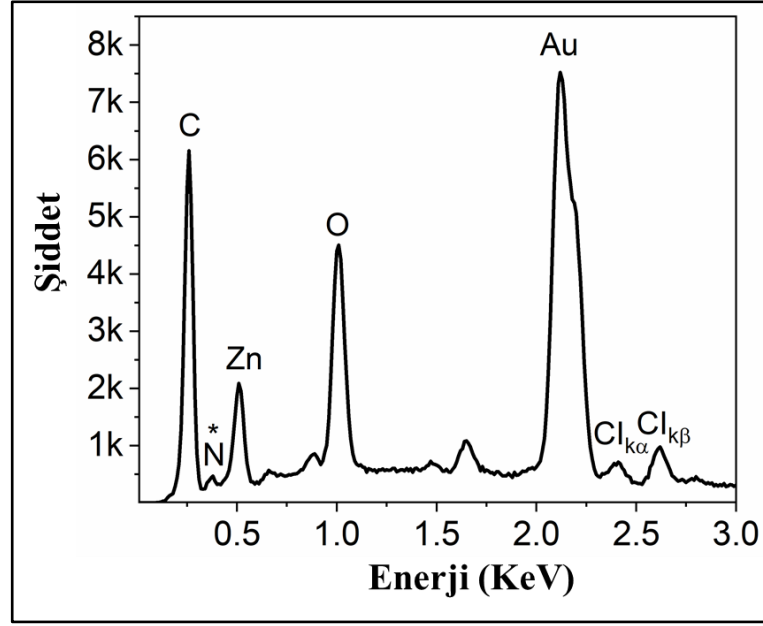
4.6.1. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

Doğrudan karbonizasyon yöntemi ile sentezlenen glikozamin kaynaklı karbon anot malzemesinin XRD testi Şekil 4.14 (a)'de sunulmuştur. 0° - 80° arasında 2 derece/dakika hızında çekilen XRD grafiğinden de görüleceği üzere üretilen karbon anot amorf bir yapıya sahiptir. Elde edilen karbon malzemesinin yüzey makro ve mikro yapısı hakkında bilgi alabilmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü Şekil 4.14 (b)'de sunulmuştur. SEM görüntüleri incelendiğinde glikozaminin karbonizasyon sonrası iç içe geçmiş küresel parçacıklardan oluştuğu ve üretim aşamasında kullanılan tuz katkıları sayesinde yapının yüzeysel olarak gözenekli bir yapıya sahip olduğu görünmektedir. Karbon malzemesinin yüzey morfolojisi daha derin incelemek amacı ile TEM görüntüsü alınmıştır. Şekil 4.14 (c)'de karbon malzemesinin TEM görüntüsü sunulmuştur. TEM görüntüsü ile yapının iç içe geçmiş partiküllerden ve bu partikül boyutlarının 20 nm civarında olduğu görülmektedir.



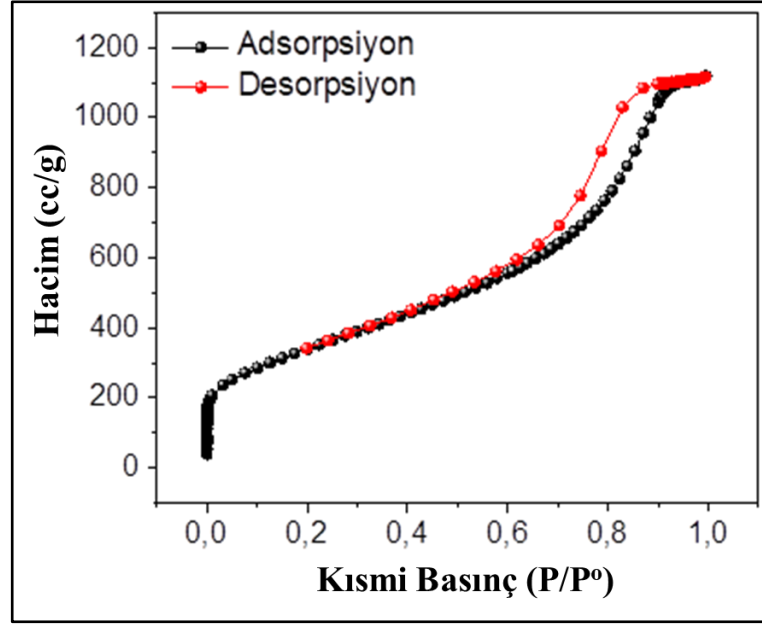
Şekil 4.14: a) N-katkılı Karbon malzemesinin XRD grafiği, b) N-katkılı karbon anot malzemesinin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüsü ve c) N-katkılı karbon anot malzemesinin TEM görüntüsü.

Glikozaminden elde edilen toz haldeki karbon numunesinin EDAX analizi Şekil 4.15’de sunulmuştur. EDAX grafiğinde görülen CI ve Zn pikleri sentez aşamasında daha gözenekli bir karbon malzemesi elde etmek amacıyla kullanılan tuzlardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca yaklaşık 0,45 keV değerinde azot grubu (N) görülmektedir. Bu durum, glikozamin başlatıcısından üretilen karbon malzemesinin azot-katkılı karbon olduğunu ispat etmektedir.



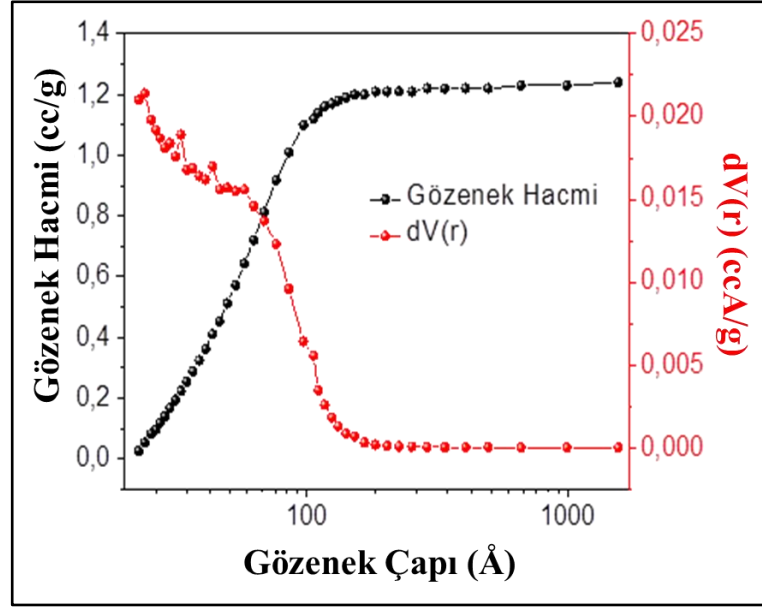
Şekil 4.15: Glikozaminden üretilen N-katkılı karbon malzemesinin EDAX grafiği.

Karbon elektrot malzemesinin yapısında mevcut gözeneklerin özelliklerini detaylı bir şekilde incelemek için 77K’de azot (N₂) adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümleri yapıldı ve yapıdaki gözenek boyut dağılım profili, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi ile elde edildi. Şekil 4.16, karbon anot malzemesinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi göstermektedir. IUPAC tarafından yapılan izoterm sınıflandırmasına göre BET izoterm grafiği, Tip IV izoterm sınıfına uymaktadır. Adsorpsiyon ile desorpsiyon grafiği arasındaki gecikme H2 tipi gecikme türüne girmektedir. Bu izoterm türü, karbon host (barınak) matriksi içerisinde dağılmış makro, mezo ve hatta mikro gözeneklerin varlığını göstermektedir. Mikro gözenekler, fiziksel aktivasyon işlemi sırasında üretilirken makrogözenekler ve mezogözenekler, biyokütle kaynaklarının orijinal yapılarından türetilir [Wang et al., 2016].



Şekil 4.16: Mezogözenekli karbon malzemesinin BET yüzey alanı izoterm.

Tablo 4.2’de karbon malzemesinin yapısal özellikleri sunulmuştur. BJH yöntemi baz alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda çalışılan karbon anot malzemesinin mikrogözenek yüzey alanı $90 \text{ m}^2/\text{g}$, dış yüzey alanı $1132 \text{ m}^2/\text{g}$ ve toplam yüzey alanı $1222 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizini temel alınarak hesaplanan karbon malzemesi yüksek yüzey alanına, geniş gözenek hacmine ve baskın mezogözenek yapısına sahiptir. Ayrıca BJH metodu ile karbon malzemesinin ortalama gözenek çapı $4,8 \text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır. Karbon malzemesinin ortalama gözenek çapının 2 nm ’den büyük olması, yapıda mezogözeneklerin varlığını göstermektedir. Mezogözenekli karbon malzemesine yapılan N_2 adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, 77 K ’de yapıya tutulan N_2 ’nin kapladığı hacim baz alındığında karbon malzemesinin gözenek hacmi $1,237 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak belirlenmiştir (Şekil 4.17). Bu özellikleri ile karbon malzemesi, hızlı elektron ve Na-iyon taşınmasını destekler ve aynı zamanda SIB’nin şarj-deşarj testleri sırasında yeterli elektrolit penetrasyonunu mümkün kılar.



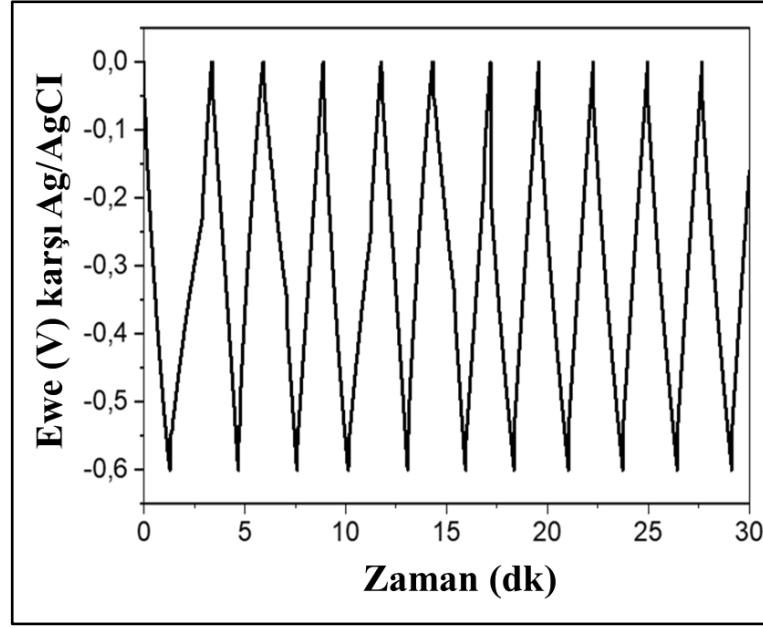
Şekil 4.17: Mezogözenekli karbon malzemesinin gözenek boyutu dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi.

Tablo 4.2: Malzemenin yapısal özellikleri.

Mikrogözenek alanı (m ² /g)	Dış Yüzey alanı (m ² /g)	Toplam yüzey alanı (m ² /g)	BJH'ye göre Ortalama gözenek çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
90	1132	1222	4,8	1,237

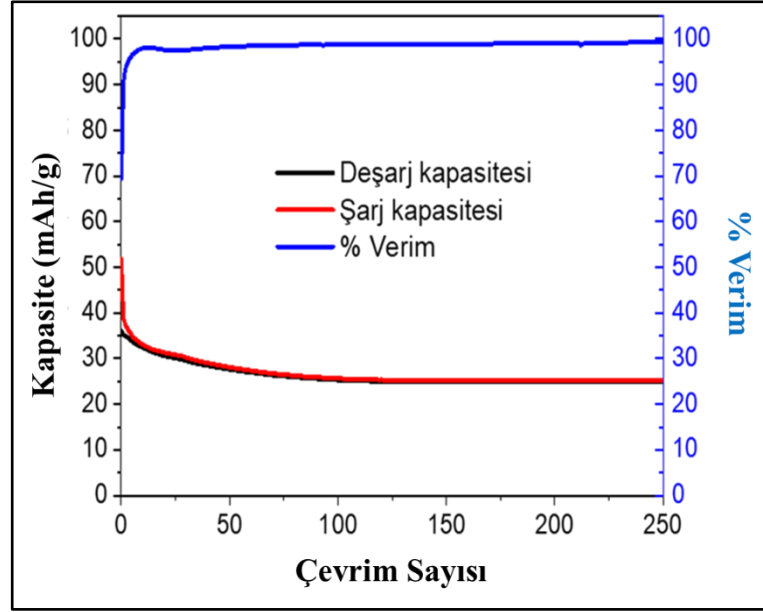
4.6.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

Şekil 4.18, karbon anot malzemesinin 0,372 A/g (1 C) akım yoğunluğunda 1 M Na₂SO₄ elektrolit ortamında yapılan sabit akım şarj-deşarj testi sonucundan çizilmiş potansiyel-zaman grafiğidir. Adsorpsiyon mekanizması üzerinden akım çekilen karbon malzemesinin takriben aynı zaman aralıklarında potansiyel değerlerinin değişmesi, reaksiyon prosesinin tersinir olduğunu ve elektrokimyasal olarak yüksek kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.



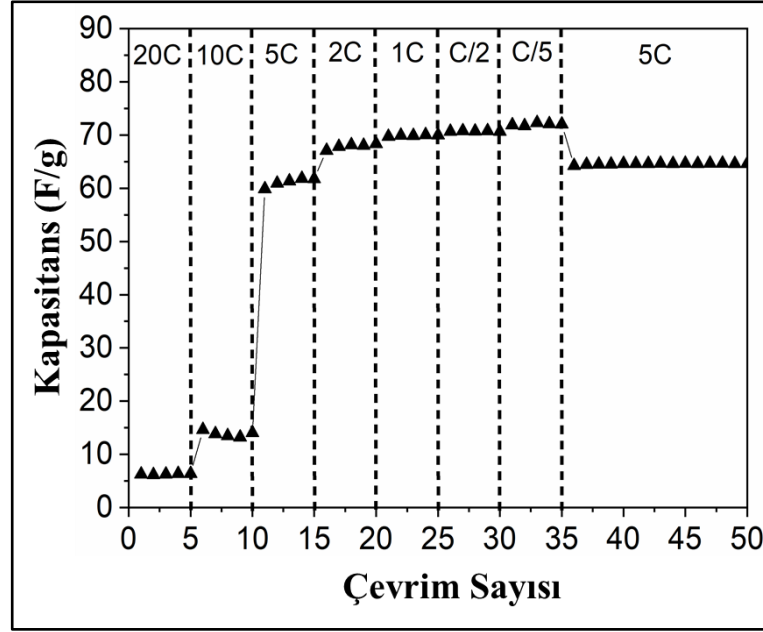
Şekil 4.18: Azot-katkılı karbon malzemesinin potansiyel-zaman grafiği.

N-katkılı karbon anot malzemesi Ag/AgCl referans elektrota -0,6 V ile 0 V aralığında 1 C sabit akım yoğunluğunda şarj/deşarj testine tabi tutuldu ve kapasitif performansını gösteren sonuçlar Şekil 4.19’da sunulmuştur. Azot katkılı karbon malzemesinin 1 M Na₂SO₄ elektrolit ortamı içerisinde verdiği başlangıç şarj kapasitesi yaklaşık 55 mAh/g ikendeşarj kapasitesi ortalama 35 mAh/g değerindedir. Başlangıçta şarj-deşarj veriminin düşük olması elektrot malzemesinin zayıf ıslanma problemi ile açıklanabilir. Ancak devam eden çevrimlerde şarj-deşarj verimi %100’e çok yakın olup 250 çevrim boyunca elektrot malzemesinden çekilen kapasite değeri ortalama 25 mAh/g civarında elde edilmiştir. 250 çevrim gibi uzun çevrim boyunca kapasitede yüksek oranda kapasite kaybı gözlenmemesi, çalışılan elektrolit ortamı içerisinde karbon anot malzemesinin elektrokimyasal kararlılığının yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.19: N-katkılı karbon anot malzemesinin 1 M Na₂SO₄ elektrolit içerisinde 1 C akım yoğunluğundaki kapasitif performansı.

Şekil 4.20, 1 M Na₂SO₄ elektroliti içerisindeki karbon anot malzemesinin hız performansını göstermektedir. Spesifik kapasite değerleri, çamur içerisinde %80 oranında bulunan aktif malzemeye (karbon) göre kapasitans cinsinden verilmiştir. 7,44 A/g gibi çok yüksek akım yoğunluklarından 0,0744 A/g'e kadar değişen akım yoğunluklarında yürütülen çalışmada, 7,44 A/g'de çekilen akım 7 F/g civarında iken 1,86 A/g akım yoğunluğunda yaklaşık 60 F/g kapasite değerine ulaşılmıştır. Devam eden çevrimlerde akım yoğunluğu, 0,0744 A/g gibi değerlere düşürülmesine rağmen çekilen kapasite değerinde çok fazla bir artış gözlemlenmemiştir. Malzemedan çekilen kapasite, en düşük akım yoğunluğunda yaklaşık 70 F/g değerindedir. Şarj /deşarj hızı azaldıkça elektrot malzemesinden çekilen kapasite değerleri artmıştır. Bunun sebebi, hem uygulanan akım şiddetinin azaltılmasıyla orantılı olarak azalan polarizasyondan dolayı hem de interkale olacak iyonun yeteri süresinin verilmesinden dolayıdır. Ayrıca şarj/deşarj hızı, 1,86 A/h'ye tekrar artırıldığında pilden alınan kapasite değerinde fazla bir kapasite kaybının olmadığı görülmektedir. Bu durum, şarj/deşarj süreci sırasında anot malzemesinin 6,5 pH değerine sahip sulu elektrolit ortamı içerisinde kapasitesini uzun çevrimler koruduğunu göstermektedir.

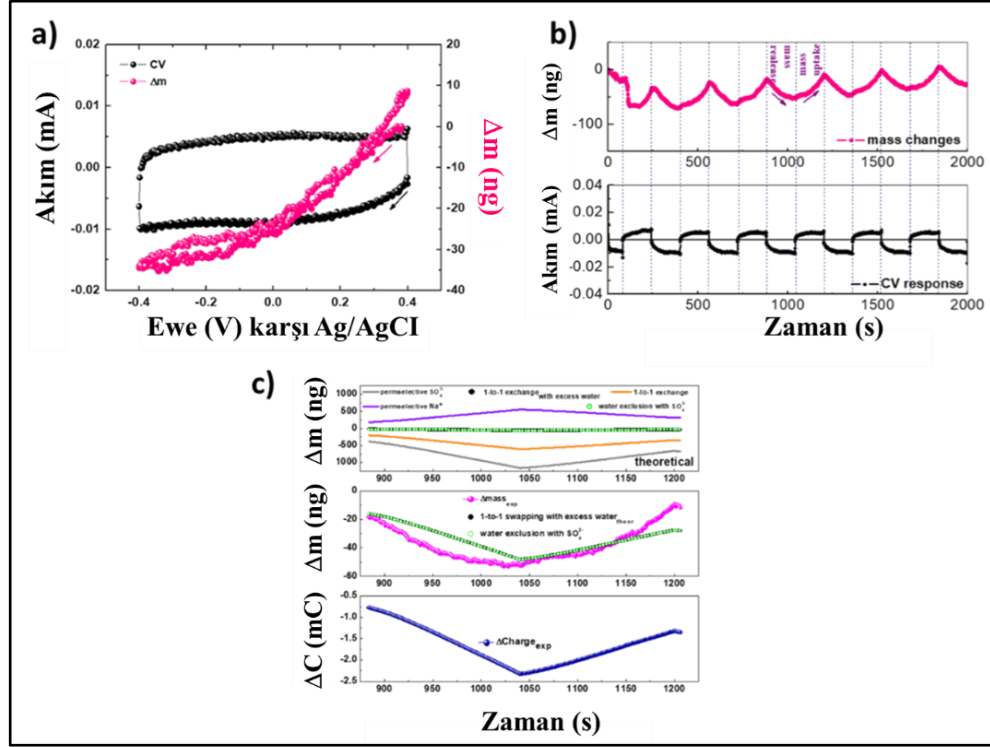


Şekil 4.20: Azot katkılı karbon anot malzemesinin farklı akım yoğunluklarında 1 M sulu Na₂SO₄ elektrolit çözeltisi içerisindeki C-rate performansı.

Karbon elektrotun yük depolama davranışı EQCM tekniği ile değerlendirildi (Şekil 4.21 ve Şekil 4.22). Karakteristik kapasitif davranış, dikdörtgen şekilli CV profilinden kanıtlanır [Levi et al., 2010, Wu et al., 2018]. İlgili deneysel kütle değişim cevabı (EQCM ile Δf ye karşı E değerlerinden hesaplanmış) Şekil 4.21(a)'da sunulmuştur. Elektrot kütlesi sırasıyla negatif ve pozitif yöndeki potansiyel tarama ile eş zamanlı olarak artmış ve azalmıştır (Şekil 4.21(b)). $F \times \frac{\Delta m}{\Delta Q}$ fonksiyonu, uygulanan

potansiyelin bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan ortalama değer 1 M Na₂SO₄ elektrolit içinde 5 mV/s tarama hızında hem pozitif hem de negatif yöndeki potansiyel taramalarda yaklaşık 5 g/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.22). Bu değer, Na⁺ ve SO₄²⁻ iyonlarının electron değerleri başına meydana gelebilecek teorik kütle değişimlerine karşılık gelmemektedir. Elektrot üzerindeki akım değişimi kullanılarak Faraday kanunundan kütle değişim (Δm) cevabı hesaplanmıştır. Burada, bir elektrot yükünün bir saf hidratsız (susuz) karşı iyon ile telafi edildiği varsayılarak Na⁺ ve SO₄²⁻ için Δm_{teorik} değeri tahmin edilmiştir. Şekil 4.21(c)'de görüldüğü gibi negatif/pozitif potansiyel tarama sırasında Na⁺'nın geçerken iyon elektroadsorpsiyon/desorpsiyonu, ne biçim ne de büyüklük açısından $\Delta m_{\text{deneysel}}$ ile örtüşmektedir. Öte yandan, iyon geçirgen SO₄²⁻'nin yük denkliliğine katkısı $\Delta m_{\text{deneysel}}$ den daha fazla önem arz eden (Δm) kütle değişimi ile sonuçlanmaktadır (Şekil 4.21(c)). Bu durum, anyon transferiyle

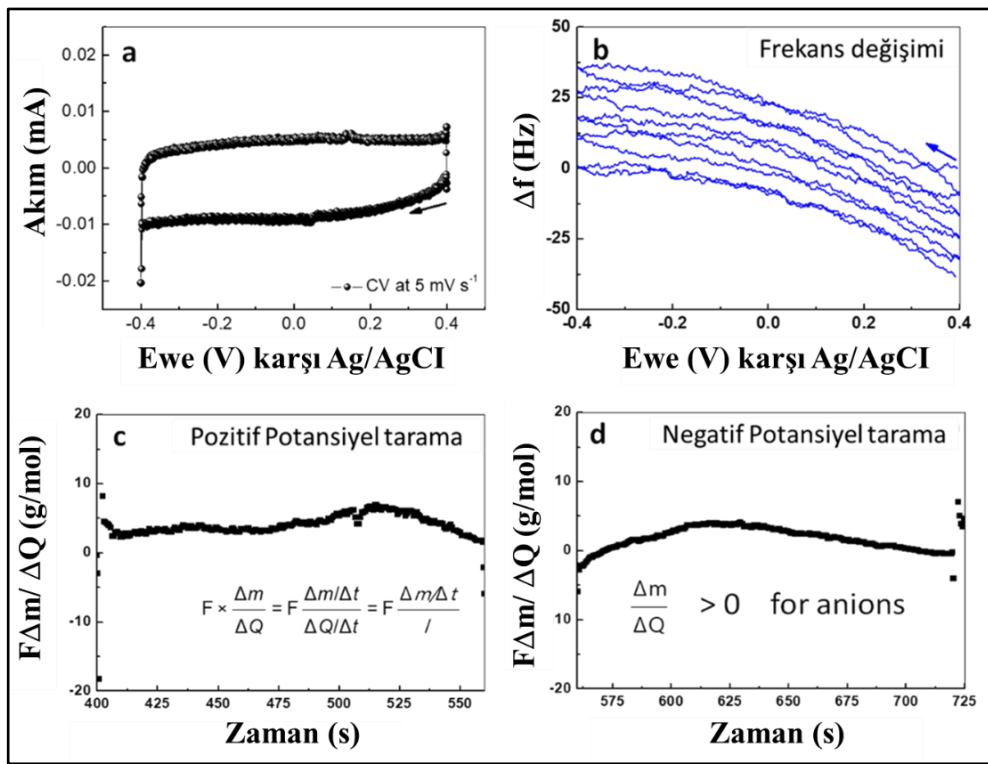
birlikte ortaya çıkan su moleküllerinin çıkışının olduğunu gösterir ve bir SO_4^{2-} iyonu başına 2,55 mol H_2O çıktığı anlamına gelmektedir.



Şekil 4.21: a) 4. Çevrim için alınan QCM analizleri ile birlikte CV cevabı, b) zamanın bir fonksiyonu olarak modifiye edilmiş kuvarz rezonatörün akım ve kütle değişimi (Δm) ve c) frekans değişiminden yararlanarak elektrotun hesaplanan ve ölçülen kütle değişimleri karşılaştırılması.

Bu konfigürasyon ($\Delta m_{\text{deneysel}}$) deneysel kütle değişimi ile örtüşmektedir (Şekil 4.21(c) orta panel). Ancak, negatif bir potansiyel taraması sırasında (pozitif potansiyel taramasının tersi) rekabetçi bir anyon elektroadsorpsiyon ve katyon elektroadsorpsiyon işleminin gerçekleştiği karışık bir elektrosorpsiyon rejimi de incelenmiştir (Şekil 4.21(c)). Bu bağlamda bire bir iyon değişimi ($\Delta m_{\text{deneysel}}$) deneysel kütle değişimi ile örtüşmezken aşırı su ile birebir değişim örtüşmektedir. Birebir değişim sırasında aşırı su ile değişim gerektirir, yani; Na^+ ve SO_4^{2-} iyonları, 1,28 mol H_2O ile değişim yapar (ikincisi katyonun aynı akış yönündedir). ($\Delta m_{\text{deneysel}}$) deneysel kütle değişim cevabına karşılık gelen iki olası konfigürasyon Şekil 4.21(c) orta panelde vermiştir ve alternatif deneysel yöntemlerin iki süreç arasındaki farkı ayırt etmesi gerekmektedir. Bununla birlikte, mikro gözenekli karbonlar üzerinde yapılan önceki çalışmalar, yüzey oksijenli fonksiyonelliklerin asidik çözeltilerde protonlanmış olduğunu ve elektrotun geniş bir (pH < 9,3) aralığında pozitif yüzey yükü verdiğini

göstermiştir [Sigalov et al., 2010]. Katodik olarak çıkılabilecek en yüksek potansiyel değer, sulu elektrolit içerisinde hidrojen oluşum reaksiyonundan kaçınmak için sınırlandırıldığı için elektrotta meydana gelebilecek polarizasyon, elektrot yükünün değişiminde etkin rol almayacaktır. Bu nedenle oksijen içeren fonksiyonel grupların karbon yüzeyi üzerindeki pozitif yükün gelişmesinden sorumlu olarak kabul edilir ve karbon elektrotta bir iyon değiştirici özelliği kazandırır [Sigalov et al., 2010]. Karbon temelli elektrotlar üzerine yapılan önceki EQCM çalışmaları baz alındığında karbon elektrotun Şekil 4.21(c)'deki EQCM cevabı, çalışılan potansiyel aralığı içinde N-katkılı karbon malzemesinin bir iyon değiştirici olarak çalıştığı yorumlanabilir.



Şekil 4.22: a) Karbon elektrotun CV grafiği, b) 5 mV/s tarama hızında 1 M sulu Na₂SO₄ elektroliti içinde yapılan çevrim sırasında modifiye edilmiş kuvarz rezonatörün ilgili frekans değişimi, c) oksidasyon süreci ve d) redüksiyon süreci için

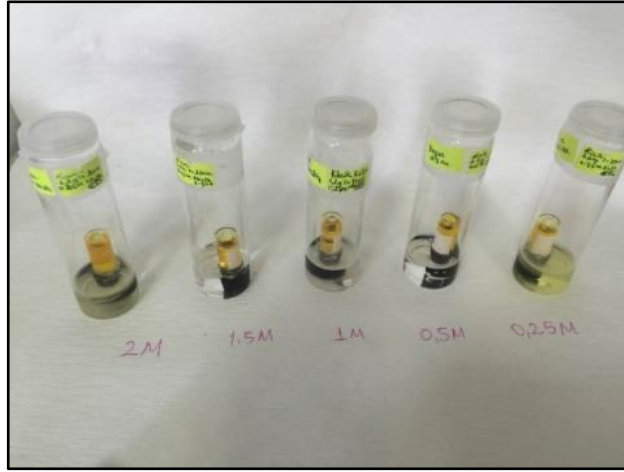
$$\text{hesaplanmış } F \times \frac{\Delta m}{\Delta Q} \text{ fonksiyonu.}$$

4.7. $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2/\text{Na}_2\text{S}_5$ Tam Hücre Çalışmaları

4.7.1. Tam Hücresinin Oluşturulması ve Elektrokimyasal Testler

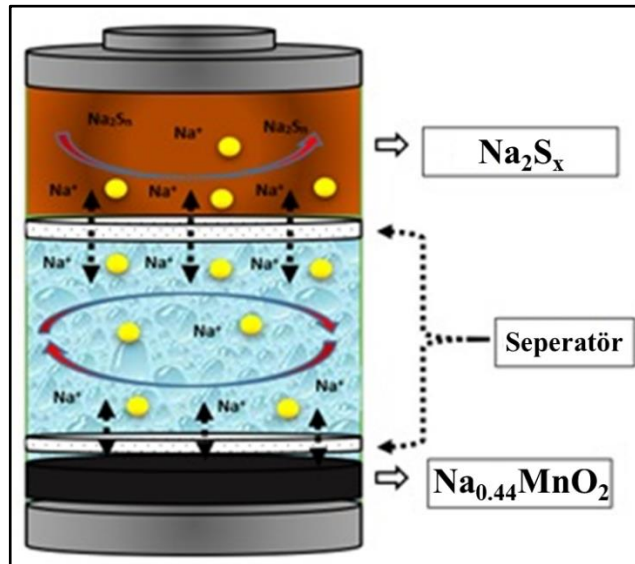
Tam hücre konfigürasyonunda pozitif elektrot olarak 2-3 mg NMO çamuru $0,9 \text{ cm}^2$ alana sahip grafit plaka üzerine sürülüp kurutuldu. Anot olarak $0,4 \text{ mol/L}$ derişime sahip $0,2 \text{ mL}$ çözünmüş polisülfid çözeltisi $0,25 \text{ mol/L}$ NaNO_3 sulu elektrolit içerisinde çözüp daha sonra $7,5 \text{ mg}$ ketjen siyahı karbon tozu ile birlikte kullanıldı. Burada iletkenlik sağlayıcı ketjen siyahı karbonun kükürt'e oranı $7,5/13$ olarak alındı. Ion Power şirketinden tedarik edilen $25,4 \text{ }\mu\text{m}$ -kalınlığa sahip NAFYON® Membran NR-211, iyon seçici seperatör olarak kullanıldı. NAFYON membranın katot tarafında, polisülfid sızdırmazlık testlerinde belirlenen $1,5 \text{ M}$ NaNO_3 çözeltisi kullanılırken diğer tarafında yukarıda hazırlanışı anlatılan anolit çözeltisi kullanıldı. Tam hücre konfigürasyonunda anolit olarak kullanılan polisülfid malzemesi için membran sızdırmazlık ve polisülfid difüzyon testleri aşağıdaki gibi yapılmıştır:

Öncelikle $0,4 \text{ M}$ polisülfid $0,25 \text{ M}$ sulu NaNO_3 elektrolit içerisinde çözdürüldü. Hazırlanan bu çözelti ağzı Nafyon membran ile kapatılmış bir cam şişe içerisine boşaltıldı. Daha sonra bu cam şişe değişen derişimlerde tuz çözeltisinin içerisine daldırılarak difüzyon testleri yapıldı. Bu deneyde Nafyon membranın her iki tarafındaki tuz derişimi değiştirilerek ozmotik denge kurulmaya çalışıldı. Nafyon membranın her iki tarafında toplam derişim değerleri birbirine yakın olduğu için $0,25 \text{ mol/L}$ den 2 mol/L ye değişen derişimlere sahip NaNO_3 tuz çözeltilerinin içerisinde 3 aylık bir bekleme süresi sonunda $0,5 \text{ M}$, 1 M ve $1,5 \text{ M}$ değerlerinde herhangi bir sızdırma gözlemlenmemiştir (Şekil 4.23).



Şekil 4.23: Nafyon membran için 0,25 M NaNO_3 içerisinde çözünmüş Na_2S_5 (küçük cam şişenin içindeki sarı çözelti)’in farklı derişimler de hazırlanmış NaNO_3 tuz çözeltisine karşı sızdırmazlık testi.

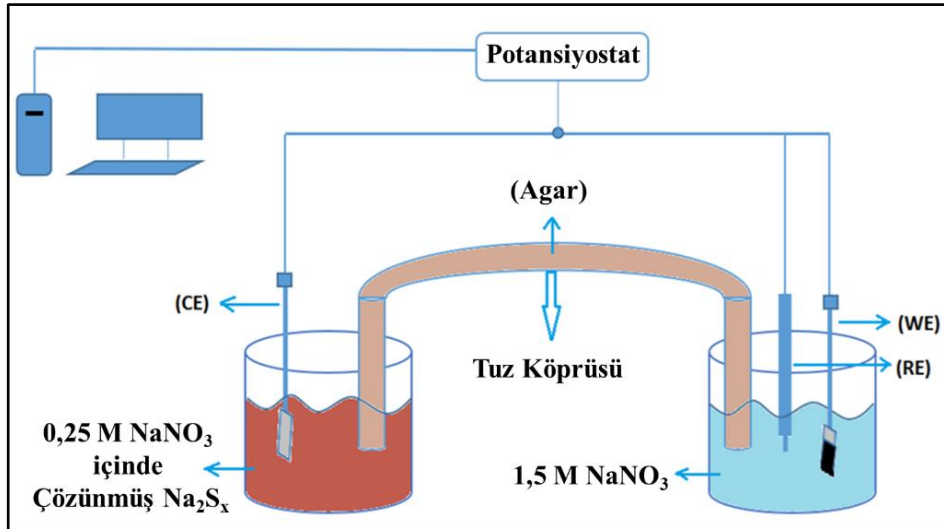
Elektrokimyasal testlerde kullanılan tam hücrenin içeriği şematik olarak Şekil 4.24’te sunuldu. Tam hücre içerisinde eş zamanlı olarak anolit ve katot malzemesinin elektrokimyasal davranışını incelemek için Daniel-tipi tuz köprülü iki ayrı cam hücre kuruldu. Ayrıca Sulu elektrolitli tam hücrenin sabit akım altındaki elektrokimyasal performansı, iki elektrotlu Swagelok-tipi hücreler içinde test edildi. Tüm çevrimsel voltametre ve sabit akım şarj/deşarj deneyleri çok kanallı Bio Logic VMP3 marka potansiyostat birimi ile yapıldı.



Şekil 4.24: $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2/\text{Na}_2\text{S}_5$ tam hücre konfigürasyonu.

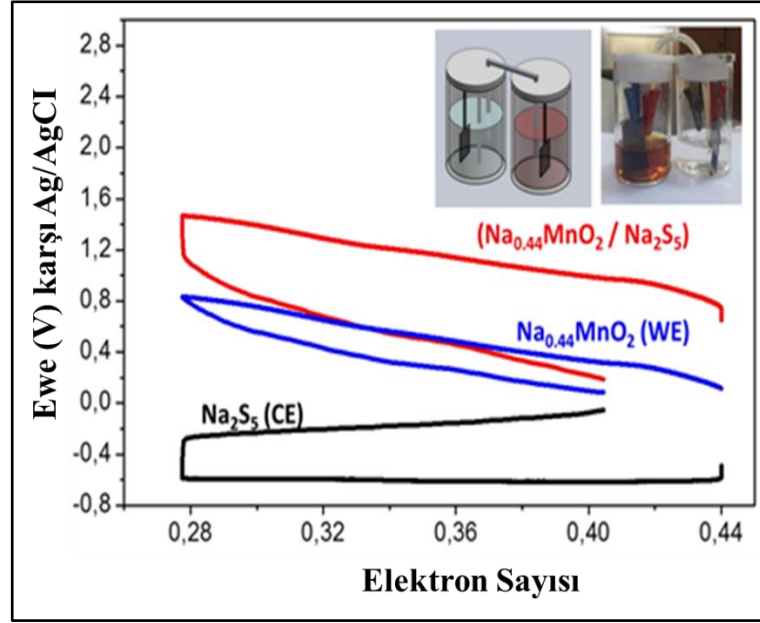
4.7.2. Tam Hücresinin Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

Tam hücrenin çalışma voltaj aralığını elektro-analitik yöntem ile belirlemenin yanı sıra her bir elektrotun çalışma sırasındaki rolünü anlamak için Şekil 4.25’de şematik olarak gösterildiği gibi Daniel pil düzeneği kurulmuştur. İki ayrı galvanik hücrelerden birinde, NMO katot malzemesi bulunurken diğerinde çözünmüş formda Na_2S_5 anoliti bulunmaktadır. Bu iki ayrı hücre, içerisinde agar bulunan bir tuz köprüsü ile birbirine bağlanmıştır. Kurulan bu düzende NMO çamuru, WE olarak görev alırken Na_2S_5 ise CE olarak görev almıştır. Hücre potansiyeli Ag/AgCl referans elektrotuna karşı ölçülmüştür. Tuz köprüsü, pil düzeneğinin direncinin artmasına neden olduğu için galvanostatik deneyler C/50 akım yoğunluğunda yürütülmüştür.



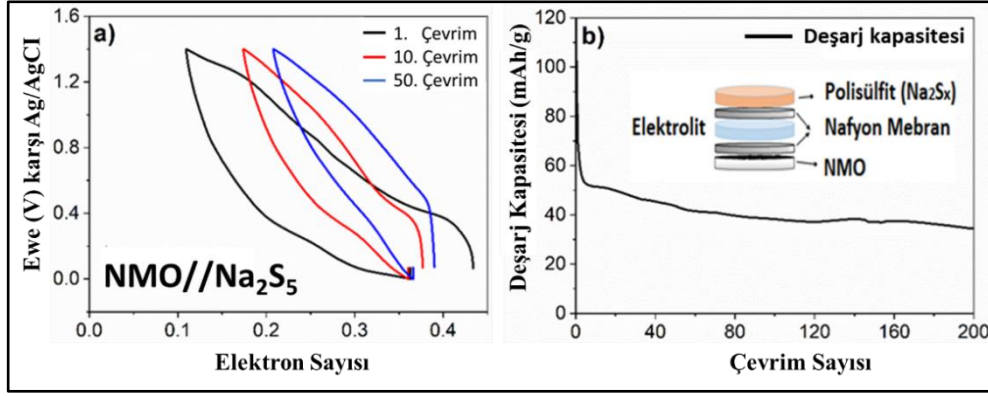
Şekil 4.25: Sulu elektrolitli NMO// Na_2S_5 tam hücresi için kurulan şematik Daniel pil düzeneği.

$\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$ ve çözünmüş Na_2S_5 elektrotlarının sabit akım altındaki şarj/deşarj eğrileri Şekil 4.26’de sunulmuştur. Grafik üzerindeki mavi çizgi, yarım hücre deneylerindeki yarı hücre performanslarını hatırlatan çalışma elektrotu $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$ ’ye aittir. Burada tam hücre çalışırken NMO’nun ardışık yükseltgenme ve indirgenmesine sulu fazda çözünmüş halde bulunan polisülfid eşlik etmektedir. Yani bir tarafta NMO yükseltgenirken eş zamanlı olarak karşı tarafta polisülfid indirgenmektedir. Şarjdeşarj eğrisinden görüleceği üzere polisülfidin elektrokimyasal aktivite gösterdiği voltaj değeri -0,4 V (Ag/AgCl referans elektrota karşı)’dir. Bu değer polisülfitin yarım hücre CV testleri ile örtüşmektedir.



Şekil 4.26: NMO//Na₂S_x tam hücrenin çalışma potansiyelini belirlemek için Daniel pil düzeneği aracılığı ile anot ve katotların ayrı ayrı şarj-deşarj eğrileri.

Nafyon membranın sodyum iyonu için geçirgen ama polisülfid türleri için geçirgen olmadığı difüzyon deneyleri ile ispatlandıktan sonra Na_{0.44}MnO₂-çözünmüş sodyum polisülfid tam hücre çalışmaları yapıldı. Tam hücre çalışmalarında katot olarak NMO, anot olarak çözünmüş sodyum polisülfid kullanılmıştır. Şekil 4.27 (a), NMO//Na₂S_x tam hücrenin 1 C akım yoğunluğundaki şarj/deşarj eğrisini göstermektedir. NMO'nun polisülfitle oluşturulan tam hücre konfigürasyonundan başlangıçta NMO yapısına yaklaşık olarak 0,25 elektron (kapasite cinsinden 71 mAh/g) aldığı gözükmemektedir. Bu değer, NMO'nun teorik kapasitenin (121 mAh/g) yarısından fazlasına denk gelmektedir.



Şekil 4.27: a) $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2//\text{Na}_2\text{S}_5$ tam hücrelerine ait 1 C akım yoğunluğunda yapılan şarj/deşarj grafiği, b) (0-1,4) V aralığında 1 C akım yoğunluğunda test edilen $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2//\text{Na}_2\text{S}_5$ tam hücrelerinin kapasite-çevrim sayısı grafiği.

4.8. $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ // N-katkılı Karbon Tam Hücre Çalışmaları

4.8.1. Tam Hücrenin Oluşturulması ve Elektrokimyasal Testler

Tam hücre konfigürasyonunda NMO katot malzemesi WE olarak kullanılırken N-katkılı Karbon anot malzemesi CE olarak kullanıldı. Oluşturulan tam hücrenin voltaj değerleri Ag/AgCl referans elektrotuna karşı ölçüldü. Beher tipi hücrede kullanılan NMO katot çamuru ortalama 5-7 mg arasında olup, yüzey alanı $0,8 \text{ cm}^2$ olan boş grafit tabakaya sürüldükten sonra beher hücresinin içerisine daldırıldı. Öte yandan N-katkılı karbon çamuru aynı yüzey alanına sahip boş grafit tabakaya sürüldü. Ancak ağırlığı tam hücrede yük denliğini sağlamak amacı ile katot malzemesinin 2 katı ağırlığında yükleme yapıldı.

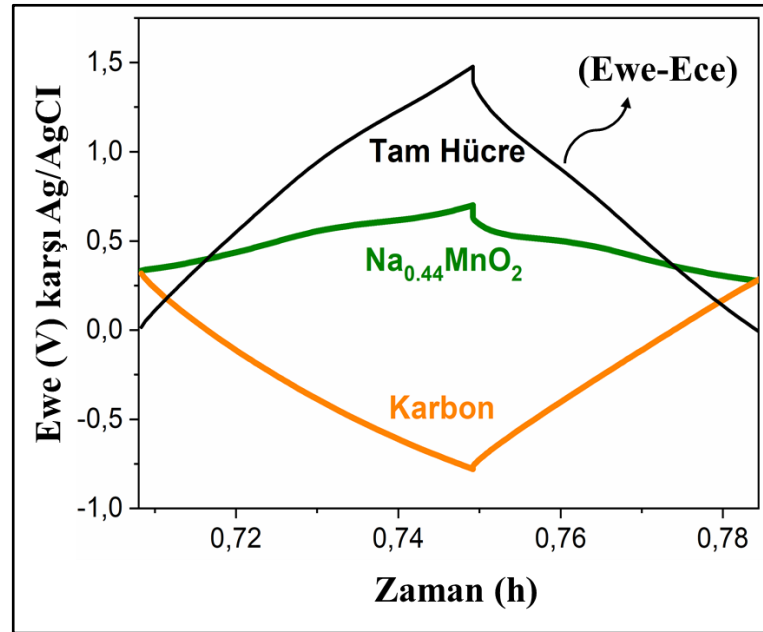
1 M Na_2SO_4 sulu elektrolit içerisinde oluşturulan tam hücrenin elektrokimyasal performansı sabit akım altında şarj/deşarj testi ile katot ve anot malzemelerinin yarım hücre deneylerinde belirlenen voltaj aralıkları baz alınarak hesaplanmış 0 V-1,6 V voltaj aralığında incelendi. Galvanostatik deney için 16 kanallı VPM2 Biologic marka potansiyostat birimi kullanıldı.

4.8.2. Tam Hücrenin Elektrokimyasal Karakterizasyonu Sonuçları

Yarım hücre deneylerinde ayrı ayrı elektrokimyasal olarak karakterize edilen NMO ve N-katkılı karbon malzemesi bir araya getirilip tam hücre oluşturulmadan

önce redoks reaksiyonu sırasında yük denkleğini hesabı yapıldı. Oluşturulacak tam hücrenin yük denkleği hesabı için elektrot malzemelerinin nominal kapasite değerleri ile aktif kütle miktarı çarpımlarının birbirine eşit olması gerekmektedir. Yarım hücre deneyleri sırasında elektrokimyasal koşulların optimize edilerek 1 C akım yoğunluklarında test edilen katot ve anot malzemesinin nominal kapasite değerleri sırasıyla NMO için yaklaşık 48 mAh/g civarında iken karbon malzemesi için 25 mAh/g değerindedir (NMO için Şekil 4.5, karbon için Şekil 4.16). Bu değerler dikkate alınarak tam hücre deneylerinde yük denkleği sağlanmak adına kullanılan anot malzemesinin katot malzemesine ağırlıkça oranı 2:1 olarak alınmıştır.

NMO//N-katkılı karbondan oluşturulan tam hücre voltaj aralığını belirlemek için öncelikle beher tipi cam hücre içerisinde üç elektrotlu hücre kuruldu ve Ag/AgCl referans elektrotu ile 1 C akım yoğunluklarında eş zamanlı olarak anot ve katot malzemesinin elektrokimyasal davranışı gözlenmiş ve 1 M sulu Na₂SO₄ elektrolit içerisinde test edilecek tam hücrenin çalışma potansiyeli 0 V ile 1,5 V olarak belirlenmiştir (Şekil 4.28).

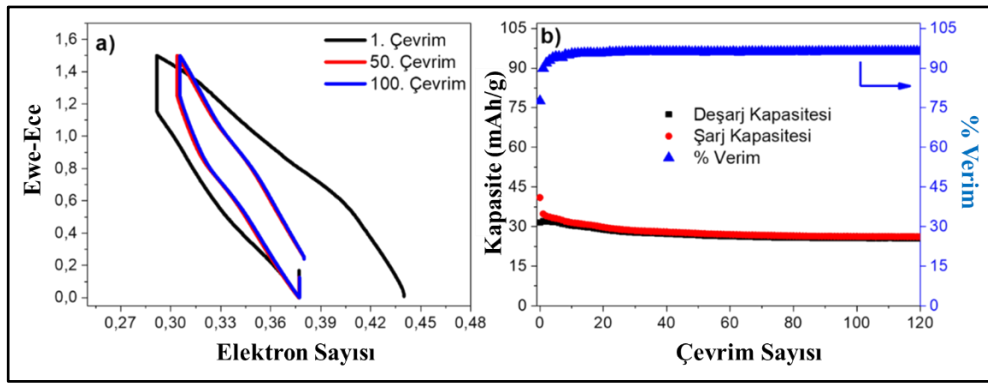


Şekil 4.28: 3-elektrotlu beher tipi hücrede 1 C akım yoğunluğunda 1 M Na₂SO₄ elektrolit ortamı içerisinde test edilen tam hücrenin potansiyel-zaman grafiği.

1 M Na₂SO₄ elektrolit ortamı içerisinde 1 C akım yoğunluğunda belirtilen kesme voltajı değerlerinde çevrim yaptırılan tam hücre başlangıçta yaklaşık 0,2 elektron alabilmiştir (Şekil 4.29(a)). Devam eden her çevrimde 0,11 mol elektron tersinir bir

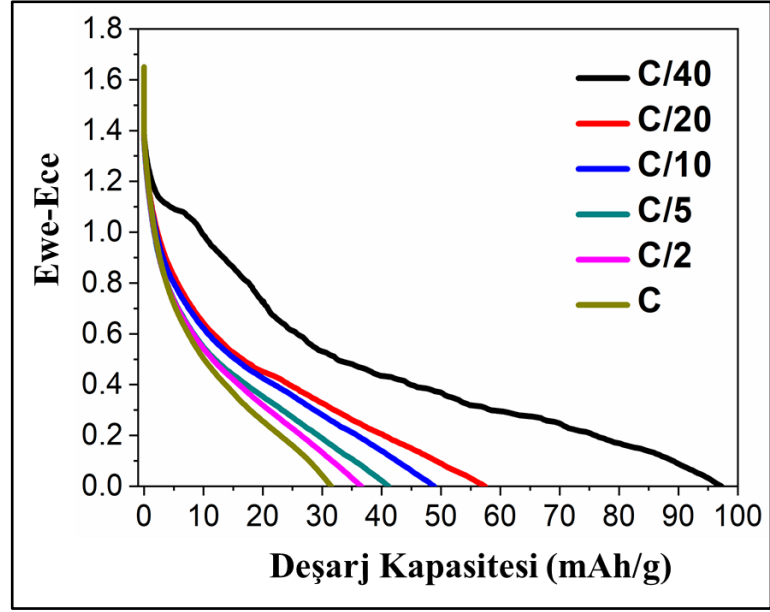
şekilde yapıdan giriş-çıkışı olmuştur. İlk çevrimden sonra gözlemlenen şarj-deşarj eğrilerinin üst üste olması, tam hücrenin çalışılan ortam koşullarında elektrokimyasal olarak yüksek kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

1 C sabit akım yoğunluğunda iki elektrotlu Swagelok hücre içerisinde sulu sodyum iyon tam hücrenin şarj-deşarj performansı Şekil 4.29(b)'de sunulmuştur. 1M Na₂SO₄ elektrolit içerisinde tam hücreden başlangıçta 42 mAh/g'lik kapasite elde edilirken, 120 çevrimlik bir şarj-deşarj süreci boyunca yaklaşık olarak 30 mAh/g'lik nominal kapasite elde edilmiştir. Ayrıca galvanostatik deneyler sırasında pilden elde edilen şarj-deşarj verimi, yaklaşık %95 civarındadır.



Şekil 4.29: a) NMO//N-katkılı karbon elektrotlarından oluşan sulu sodyum iyon tam hücrenin şarj-deşarj eğrileri, b) NMO// N-katkılı karbon tam hücrenin 1 C sabit akım yoğunluğunda 1 M Na₂SO₄ sulu elektrolit içindeki elektrokimyasal performans grafiği.

Şekil 4.30, NMO//N-katkılı karbon tam hücrenin 1 M Na₂SO₄ sulu elektrolit içerisinde ve 0 V ile 1,6 V aralığında yapılan farklı akım yoğunluklarındakideşarj profilini göstermektedir. Tam hücrenindeşarj hızları (C-rate), NMO elektrotunun teorik spesifik kapasitesi temel olarak hesaplandı. Bu nedenle tam hücredeki 1 C, 121 mAh/g'lik akım yoğunluğuna tekabül etmektedir. Tam hücreden, C/40, C/20, C/10, C/5, C/2 ve 1 C akım yoğunluklarında sırasıyla 98, 58, 48,43, 36 ve 32 mAh/g'likdeşarj kapasiteleri elde edilmiştir.



Şekil 4.30: NMO//N-katkılı karbon tam hücresinin farklı akım yoğunluklarındaki deşarj kapasiteleri.

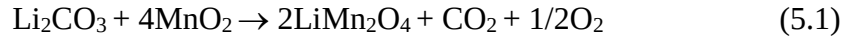
5. λ -MnO₂ KATOT MALZEMESİ VE YARIM HÜCRE ÇALIŞMALARI

5.1. λ -MnO₂ Katot

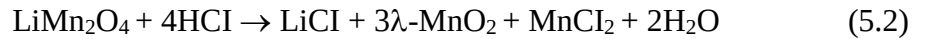
5.1.1. λ -MnO₂ Elektrot Malzemesinin Sentezi

Öncelikle, yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyonu ile LiMn₂O₄ sentezlendi. LiMn₂O₄ sentezi için başlangıç malzemesi olarak elektrolitik MnO₂ ve Li₂CO₃ malzemeleri, sırasıyla kütleli olarak 4:1 oranında bir porselen havan içerisinde yaklaşık 1 saat karıştırıldı. Bu karıştırma esnasında dağıtıcı olarak 5 mL etanol eklendi. Bu şekilde yaklaşık 30 dakika daha karıştırma işlemi yapıldıktan sonra 800 °C’de kalsine edildi. Son olarak katı ürün oda sıcaklığına soğutuldu.

Bu süreci tanımlayan reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir;



Katı hal reaksiyonu ile LiMn₂O₄ sentezlendikten sonra, asit özütleme yöntemi ile LiMn₂O₄’ten lityum (Li) ekstrakte edilerek λ -MnO₂ elde edilmiştir. Asitle özütleme yönteminde, 0,5 M HCl asit ekstrakte edici olarak kullanıldı. Bu yöntemde, öncelikle 0,5 gram LiMn₂O₄ 100 mL saf su içerisine eklendi ve çözeltinin pH değeri 2 olana kadar 0,5 M’lik HCl asit damla damla çözeltiye eklendi. Çözeltinin pH değeri 2’ye sabitlendikten sonra ekstraksiyon reaksiyonu tamamlaması amacı ile bu çözelti karışımı manyetik karıştırıcı üzerinde 2 gün beklendi. Asit özütleme metodu ile LiMn₂O₄ den λ -MnO₂ dönüşümünün reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir;



5.1.2. Malzemeler ve Elektrotun Hazırlanması

CV ve Galvanostatik pil deneylerinde kullanılan katot malzemesi (λ -MnO₂) çamuru şu şekilde hazırlandı: toz haldeki λ -MnO₂, ketjen siyahı karbon ve bir bağlayıcı (PVDF) ile NMP içerisinde ağırlıkça 80:5:15 oranda karıştırılarak çamur formunda hazırlandı. Elektrokimyasal pil testlerine başlamadan önce, hazırlanmış bu katot çamuru bir süre manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldıktan sonra, bir grafit plaka üzerine sürüldü ve daha sonra yaklaşık 2 saat boyunca 80 °C kurutuldu. Hazırlanan bu katot çamuru, tüm testlerde WE olarak kullanıldı.

5.1.3. Elektrokimyasal Testler

CV ve sabit akım şarj/deşarj testleri, Bio Logic VMP3 çok kanallı potansiyel/Elektrokimyasal empedans spektrometresi ile yapıldı. Tüm potansiyel değerleri, Ag/AgCl referans elektrota karşı rapor edildi. λ -MnO₂'nin elektrokimyasal karakterizasyonu hem çevrimsel voltametre hem de galvanostatik testleri ile yapıldı. Yarım hücre deneylerinde CE olarak grafit kullanıldı. Yarım hücre deneylerinde, tüm CV ve galvanostatik şarj-deşarj testleri bir beher hücre içerisinde yapıldı. CV testi, 1 mV/s tarama hızında değişik elektrolit çözeltileri içerisinde gerçekleştirildi. Galvanostatik testlerde WE olarak λ -MnO₂, karşıt elektrot olarak grafit plaka ve elektrolit olarak NaNO₃ veya NaSO₄ çözeltileri kullanıldı.

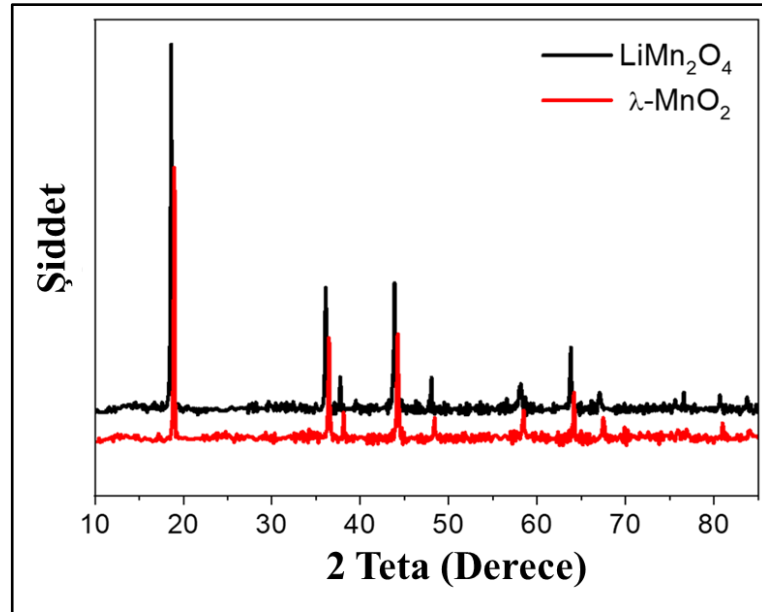
5.1.4. Malzeme Özelliği Karakterizasyonu

Katı hal reaksiyon yöntemi ile sinterlenen LiMn₂O₄'ten, λ -MnO₂ numuneleri için ayrı ayrı XRD testleri, Bruker D8 ileri difraktometre (θ -2 θ modu, Co K α radyasyon λ =1,7903 Å ve bir lineer hassas detektör) ile yapıldı. Numunenin XRD'si, 10°-80° aralığında ve 2° dk⁻¹ tarama hızında çekildi. Pil testlerinde elektroaktif yapı olarak kullanılacak katı toz haldeki λ -MnO₂ malzemesinin yüzey morfolojisini değerlendirmek için SEM analizi yapıldı.

5.2. λ -MnO₂ Katot Malzemesinin Na⁺ İnterkalasyon Sonuçları ve Tartışma

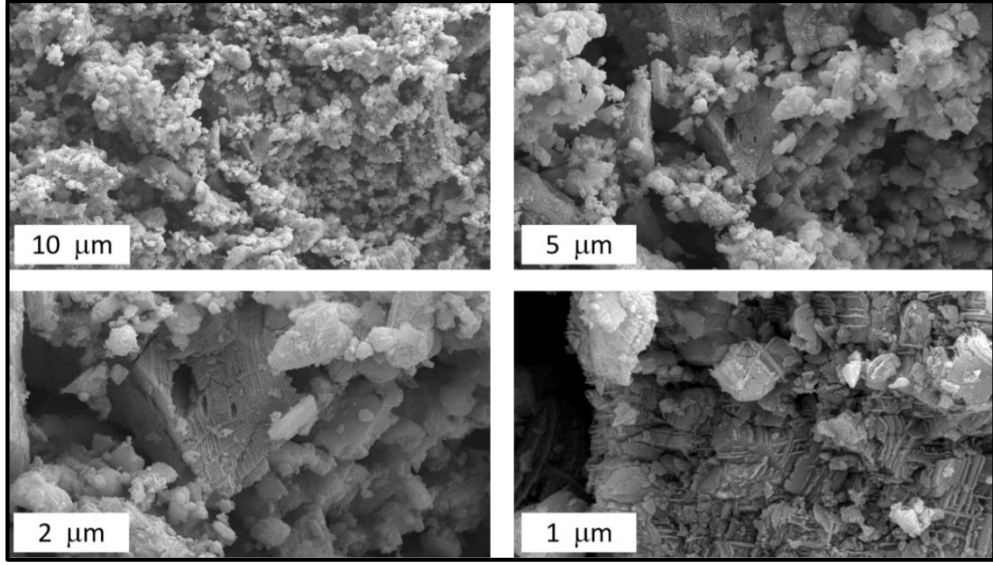
5.2.1. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

λ -MnO₂ ve LiMn₂O₄'ün XRD ölçümleri Şekil 5.1'de gösterilmektedir. λ -MnO₂ ile LiMn₂O₄'ün XRD örnekleri arasında hafif bir kayma vardır. XRD grafiğinde görülen piklerdeki bu kayma, LiMn₂O₄'ün yapısından Li ekstrakte olduktan sonra yapının bozulmadığını ve elde edilen λ -MnO₂ ile LiMn₂O₄'ün benzer kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. λ -MnO₂'nin XRD piklerinin hafif daha geniş olması, LiMn₂O₄ yapısından Li ekstrakte olduktan sonra yapıda hafif bir alan daralması olduğunu göstermektedir. XRD testlerinde λ -MnO₂ numunesinde ait yansıma piklerinin oldukça simetrik ve dar olması, bu yapının iyi bir kristaliniteye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.1: LiMn₂O₄ ve λ -MnO₂ toz numunelerine ait XRD grafiği.

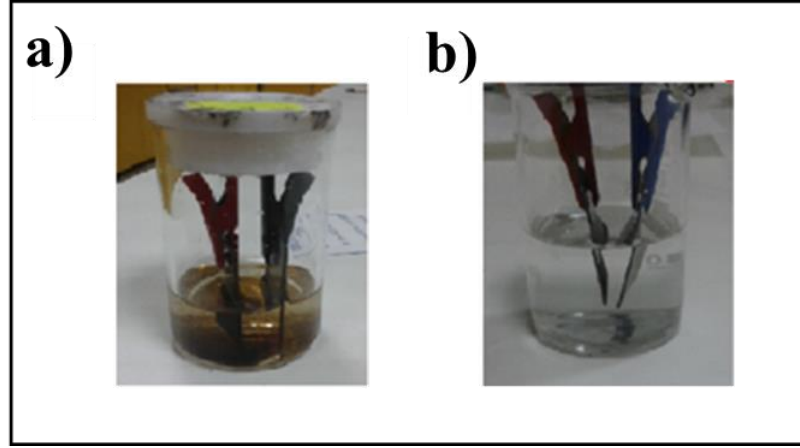
Ham katı λ -MnO₂ elektroaktif yapının yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüsü Şekil 5.2'de sunulmuştur. Şekil 5.2'den görüleceği üzere katı formdaki λ -MnO₂, değişik boyutlarda ve dağınık halde bulunan düzensiz şekilli parçacıklardan oluşmaktadır.



Şekil 5.2: λ - MnO_2 'nin SEM görüntüleri.

5.2.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

Batarya testlerinde elektroaktif yapı olarak kullanılacak olan λ - MnO_2 ile elektrokimyasal testlere başlamadan önce katot malzemesinin optimum bileşimi saptanmaya çalışıldı. Bu noktada, optimum bileşim λ - MnO_2 malzemesinin şarj/deşarj süreci sırasında sulu ortam içerisinde çözünüp çözünmemesine göre değerlendirildi. Katot malzemesinin bileşimi; %80 aktif malzeme (λ - MnO_2), %10 ketjen siyahı karbon ve %10 PVDF olarak alındığında (Şekil 5.3 (a)), elektrokimyasal testlerde birkaç çevrim sonra yapının çözünmeye başladığı gözlemlenmiştir. Ancak bu bileşim %80 aktif malzeme (λ - MnO_2), %5 ketjen siyahı ve %15 PVDF olarak alındığında yaklaşık 900 çevrimlik bir çevrimsel voltametre testi sonucunda herhangi bir çözünme meydana gelmediği görülmüştür (Şekil 5.3(b)). Çözünürlük testleri sonucunda tüm elektrokimyasal testler için elektrot malzemesinin bileşimi; %80 aktif malzeme, %5 ketjen siyahı karbon ve %15 PVDF olacak şekilde hazırlanmıştır.

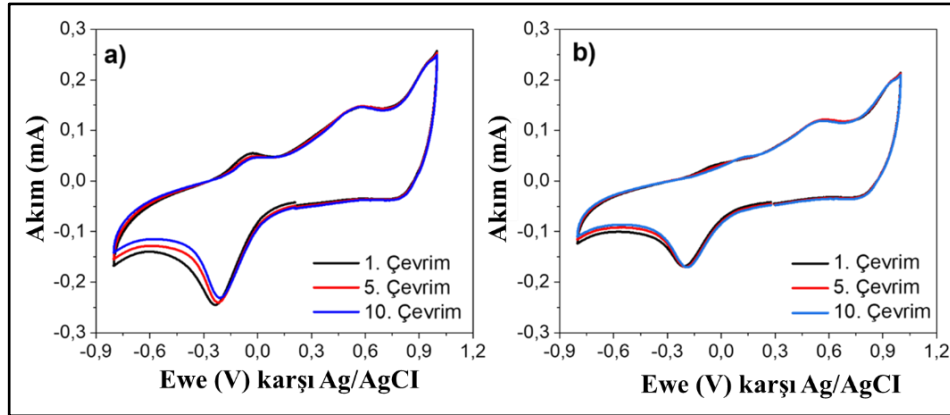


Şekil 5.3: a) Elektrot malzemesi bileşimi; %80 λ -MnO₂, %10 Ketjen siyahı, %10 PVDF olan elektrot malzemesinin 20 çevrim sonrasındaki görüntüsü, b) elektrot malzemesi bileşimi; %85 λ -MnO₂, %5 Ketjen Siyahı Karbon, %15 PVDF olan elektrot malzemesinin 900 çevrim sonrasındaki görüntüsü.

λ -MnO₂ malzemesinin farklı elektrolit ortamlarında nasıl bir elektrokimyasal davranış sergilediğini gözlemlemek amacı ile 1 M NaNO₃ ve 1 M Na₂SO₄ çözeltileri içerisinde ayrı ayrı çevrimsel voltametre testleri yapıldı. Spinel tipi λ -MnO₂ malzemesinin 1 M NaNO₃ çözeltisi içerisinde ve 1 mV/s tarama hızında yapılan çevrimsel voltametre testi sonucunda elde edilen ölçümün sonucu, aşağıda Şekil 5.4 (a)'da görülmektedir. CV grafiğinden de görüleceği üzere λ -MnO₂'nin 1 M NaNO₃ elektroliti içerisinde -0,8 V ile 1 V aralığında aktif olarak çalışmaktadır. Üstelik malzemenin bu aralıkta 2 tane belirgin yükseltgenme pikinin olduğu görülmekte olup, bu durum, NaNO₃ ortamında Na⁺ iyonlarının malzeme üzerinde redoks tepkimelerinin 2 aşamada gerçekleştiğini göstermektedir. λ -MnO₂ malzemesinin 1 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde ve 1 mV/s tarama hızında yapılan çevrimsel voltametre test grafiği Şekil 5.4 (b)'de sunulmuştur. CV testlerinin sonucuna göre, λ -MnO₂'nin 1 M Na₂SO₄ çözeltisi ortamında elektrokimyasal voltaj aralığı, Ag/AgCl referans elektrotuna karşı -0,95 V ile 1,20 V olarak belirlenmiştir. Öte yandan, CV grafiğinde üç tane yükseltgenme piki görülmektedir. Bu durum, Na iyonun yapıya giriş ve çıkış sürecinin birden fazla taşınım mekanizmadan (fazından) oluştuğunu göstermektedir. Elektrokimyasal çevrim sırasında gözlemlenen bu geçiş fazı, λ -MnO₂'nin kendi yapısıyla ilgili bir durum olup, çevrim sırasında oluşabilecek yeni yapılarla herhangi bir bağlantısı yoktur. Buradaki dikkat edilmesi gereken önemli bir noktada, λ -MnO₂'nin sulu Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde aktif olarak çalıştığı aralık ve bu aralık

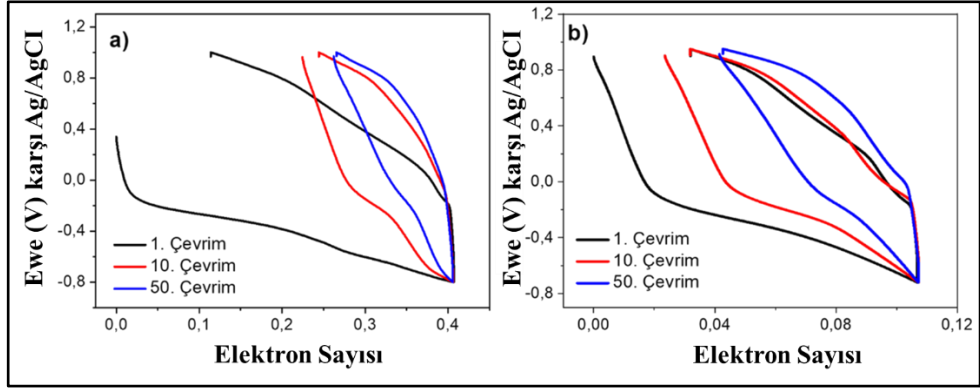
yaklaşık 2 V'ye karşılık gelmektedir. Bu durum, sulu bataryalardan yüksek enerji yoğunluğu elde edilebilmesi açısından büyük bir önem arz etmektedir.

Çevrimsel voltametre testleri sonucunda elektroaktif λ -MnO₂ katot malzemesi, farklı çözeltiler içerisinde farklı elektrokimyasal davranışlar sergilemiştir. CV testleri sırasında farklı çözelti ortamlarında farklı pikler gözlenmiş ve farklı çalışma aralıkları elde edilmiştir.



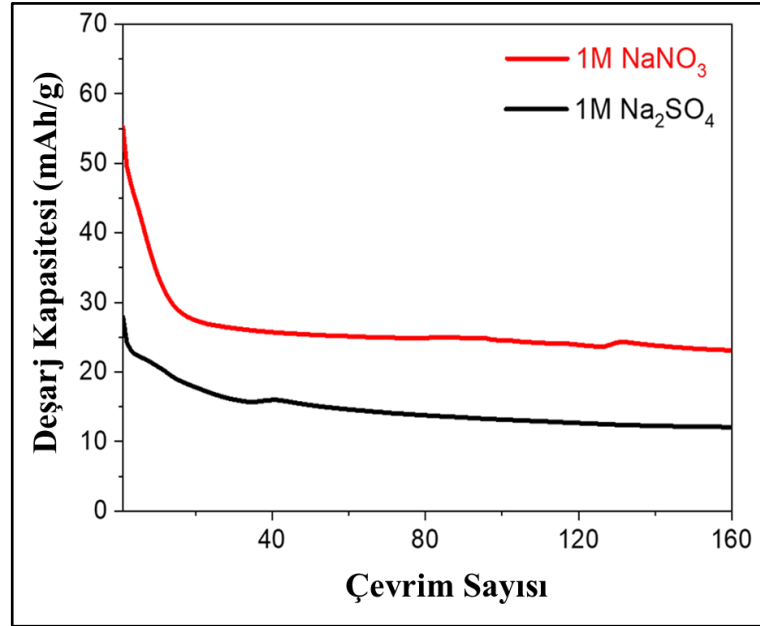
Şekil 5.4: λ -MnO₂'nin 1 mV/s tarama hızında ve a) 1 M NaNO₃, b) 1 M Na₂SO₄ elektrolit çözeltisi içerisinde çevrimsel voltametre grafiği.

Farklı tuz çözeltileri içerisinde 1 C'de yapılan λ -MnO₂'ye ait şarj-deşarj eğrileri, Şekil 5.5 (a) ve Şekil 5.5 (b)'de sunulmuştur. Her iki tuz içinde aynı voltaj aralığında aktif çalışan λ -MnO₂'nin şarj-deşarj testlerinde de görülmektedir ki, 1 M NaNO₃ elektrolit çözeltisi içerisinde malzemenin elektron alıp verme kapasitesi 1 M Na₂SO₄'e göre daha yüksektir. λ -MnO₂ elektrotu başlangıçta her iki tuz çözeltisi içerisinde aldığı elektronu devam eden çevrimlerde alamamıştır. Öte yandan malzemenin farklı tuzlar içindeki şarj-deşarj platolarını CV grafikleri ile karşılaştırdığımızda, CV eğrileri üzerindeki redoks pikleri ile galvanostatik şarj-deşarj testlerindeki şarj-deşarj platolarının uyum sağladığı görülmüştür.



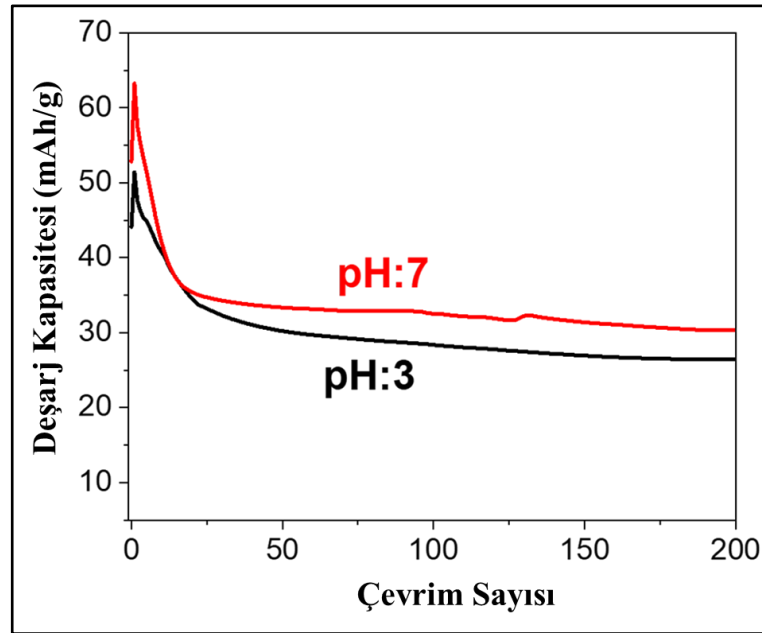
Şekil 5.5: λ -MnO₂'nin 1 C akım yoğunluğunda ve a) 1 M NaNO₃, b) 1 M Na₂SO₄ elektrolit çözeltisi içerisinde şarj/deşarj eğrileri.

Çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak, 1 M NaNO₃ ve 1 M Na₂SO₄ elektrolit çözeltileri içerisinde λ -MnO₂'den alınan kapasite-çevrim grafiği Şekil 5.6'da sunulmuştur. Kapasite-çevrim grafiği, NaNO₃ elektrolit çözeltisi içerisinde λ -MnO₂ malzemesinden elde edilen kapasitenin Na₂SO₄ çözeltisine nazaran daha yüksek olduğunu göstermektedir. Uzun çevrim sonucunda bu süreçler değerlendirildiğinde, başlangıç tersinmez kapasite değerine dikkat edilmezse her iki çözelti ortamında aynı oranda kapasite düşüşü gözlenmiştir. Ancak sulu NaNO₃ elektroliti ortamında daha yüksek kapasite elde edildiği için bundan sonraki tüm çalışmalarda elektrolit olarak NaNO₃ çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 5.6: Farklı elektrolit çözeltileri içerisinde 1 C akım yoğunluğunda test edilen λ -MnO₂'nin kapasite- çevrim grafiği.

Elektrolit pH değerinin pil performansı üzerine etkisini değerlendirmek amacı ile farklı pH değerine sahip 1 M NaNO₃ elektrolit çözeltileri içerisinde şarj/deşarj testleri yapıldı. Pourbaix diyagramına göre λ -MnO₂ malzemesinin kararlı çalıştığı aralığı baz alarak 1 M NaNO₃ çözeltisinin pH değeri, 1 M HCl çözeltisi ile 3'e çekilmiş ve elde edilen sonuçlar nötr ve asidik çözelti için bir grafik halinde Şekil 5.7'de sunulmuştur. Sabit akım altında yürütülen pH deneylerinde, başlangıçta elektroaktif λ -MnO₂ katot malzemesinden elde edilen başlangıç kapasite değeri, nötr elektrolit ortamında 52 mAh/g iken asidik elektrolit ortamında 44 mAh/g olarak elde edilmiştir. 1 C akım yoğunluğunda şarj/deşarj testine tabi tutulan λ -MnO₂ elektrot malzemesi, pH'sı 7 olan nötr NaNO₃ elektrolit içerisinde 200 çevrim sonra ortalama 34 mAh/gdeşarj kapasitesi verirken pH'sı 3 olan sulu NaNO₃ elektrolit çözelti içerisinde 200 çevrim sonra ortalama 26 mAh/g kapasite vermiştir. Düşük pH değerlerinde, elektrolit ortamında daha fazla derişimde bulunan H⁺ iyonlarının tersinmez olarak elektrot yapısı içerisine girmesinden dolayı çekilen kapasite değerinde düşüş gözlenmiştir.



Şekil 5.7: Farklı pH değerlerine sahip NaNO₃ elektrolit çözeltisi içerisinde 1 C'lik akım yoğunluğunda test edilen λ -MnO₂'den elde edilen kapasite- çevrim grafiği.

Elektrokimyasal testler sırasında elektroaktif yapıdan başlangıçta yüksek kapasite çekilmiş olmasa bile devam eden birkaç çevrim sonra elektroaktif malzeme, kapasitesinin %50'den fazlasını kaybetmiştir. Li_{1-x}MnO₂ olarak bilinen spinel yapıli λ -MnO₂ malzemesinden başlangıçta yüksek kapasite çekilmesi sentez sonrasında

yapıda kalan en elektropozitif Li iyonlarının varlığından atfedilebilir. Ancak devam eden çevrimlerde elektrolit ortamında Lityuma kıyasla baskın olarak bulunan Na iyonlarının varlığı yapıya tekrar Li iyonunun girişi önlemiştir. Üstelik, Na iyonunun iyonik çapının Li den daha fazla olması ile birlikte λ -MnO₂ katotun Na depolamaya çok elverişli difüzyon kanallarına sahip olmayışından dolayı kapasite değerleri ilk birkaç çevrim ile hızlı bir düşüşe maruz kalmıştır. Aynı malzeme aynı metot ile 1992 yılında Tarascon ve arkadaşları tarafından yürütüldüğünde, asit muamelesi yöntemi ile üretilen λ -MnO₂ aktif malzemesinin Na iyon depolaması sırasında faz değişikliğine uğradığı sonucuna varmışlardır [Tarascon et al., 1992b]. Ancak 2012 yılında Whitacre ve arkadaşları aynı malzemenin Na iyon depolama özelliğinin olduğu ile alakalı bir rapor yayınlamasına rağmen sadece ilk deşarj çevrim dataları paylaşılmıştır [Whitacre et al., 2012]. Yapılan testler sonucunda bu aktif malzeme ile Na iyon için tam hücre çalışması yapılmamıştır. 1 mol Mg iyonu yükseltgenmesi başına 2 mol elektron çıkması nedeni ile λ -MnO₂ aktif malzemesinden yüksek akım çekilmesi amacı ile çalışmalara çok iyonlu Mg iyon depolama deneyleri ile devam edilmiştir.

5.3. λ -MnO₂ Katot Malzemesinin Mg²⁺ İnterkalasyon Sonuçları ve Tartışma

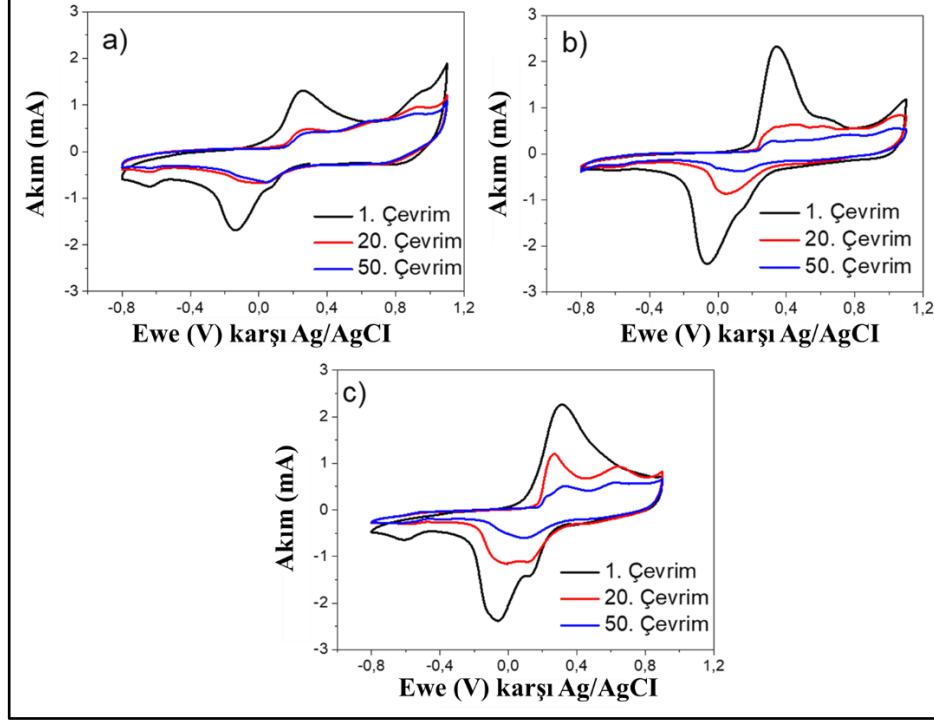
5.3.1. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

Günümüzde Li-iyon piller küçük ölçekli elektronik aletlerden otomobillere kadar pek çok uygulamada kullanılmaktadır. Ancak, lityumun uzun dönemde yüksek maliyet endişesi ve güvenlik problemlerinden dolayı araştırmacıları alternatif enerji depolama çözümleri için araştırmaya yönlendirmektedir. Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ ve Al³⁺ gibi çok değerlikli katyonlar redoks reaksiyonları sırasında birden fazla elektron transfer edebilme yeteneğine sahip olması nedeniyle tek değerlikli iyon pillere oranla daha fazla enerji depolayabilirler [Jayaprakash et al., 2011, Lapidus et al., 2014, Lee et al., 2013, Yuan et al., 2014]. Üstelik bu çok değerlikli iyonlar tek değerlikli iyonlardan daha küçük iyonik çapa sahiptirler. Bu nedenle bu iyonların bazılarının elektrot yapısına giriş-çıkışı sırasında kristal yapılarda meydana gelen hacim değişimi daha az olmaktadır ve bu teorik çalışmalar ile desteklenmektedir [Liu et al., 2015]. Bu

çalışmada spinel yapılı λ -MnO₂ katot malzemesi ile sulu elektrolit ortamında çok değerlikli Mg²⁺ iyon depolama performansı incelenmiştir.

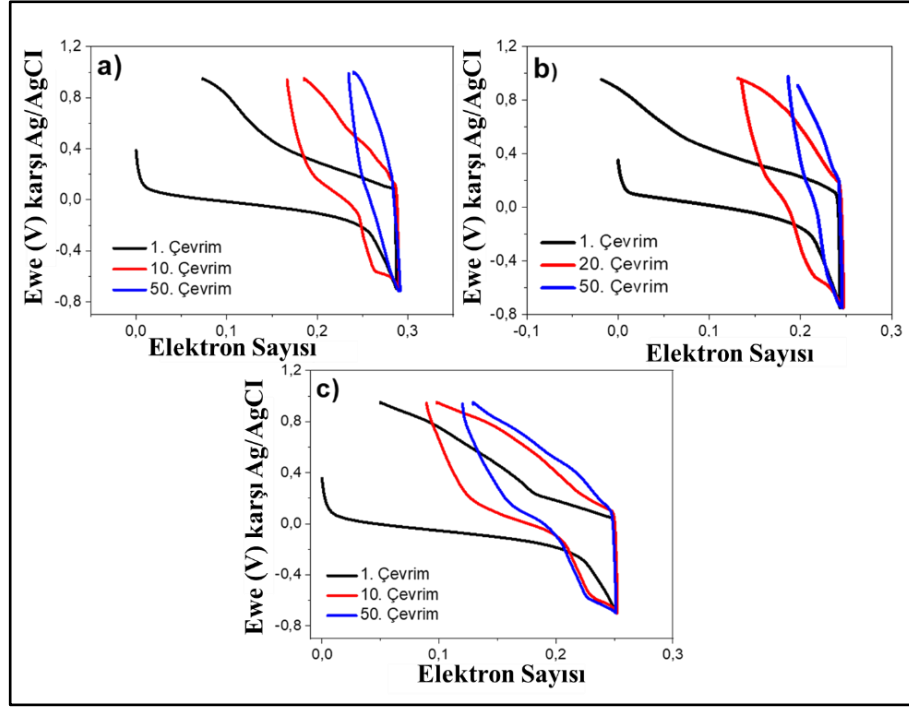
Yükseltgenme-indirgenme (redoks) reaksiyonları hakkında detaylı bilgi elde etmek için 1 mV/s tarama hızlarında λ -MnO₂'nin çevrimsel voltametre testleri yapıldı. Farklı Mg iyonu içeren tuzlu çözeltiler (1 M MgSO₄, 1 M Mg(NO₃)₂ ve 1 M MgCl₂) içerisinde elde edilen CV sonuçları Şekil 5.8'de sunulmuştur. CV grafiklerinde gözlemlenen redoks pikleri çalışma elektrotunda mevcut olan Mn iyonunun Mn⁴⁺ den Mn³⁺ indirgenmesine ve Mn³⁺ den Mn⁴⁺ e yükseltgenmesine karşılık gelmektedir [Sinha and Munichandraiah, 2008]. CV grafiklerinde birinci çevrimden sonra farklı voltaj değerlerinde gözlemlenen yükseltgenme pikleri, devam eden çevrimlerde elektroaktif yapının yeniden düzenlendiğini göstermektedir. Ayrıca, CV grafiklerinde görülen birden fazla redoks piklerinin olması, oda sıcaklığında sulu elektrolit içerisinde çoklu geçiş redoks sürecinin meydana geldiğini göstermektedir. Öte yandan CV sonuçları redoks piklerinin akım şiddetleri cinsinden ele alındığında Mg(NO₃)₂ ve MgCl₂ elektrolitleri içerisinde çekilen akım değerleri MgSO₄ elektrolit ortamında çekilen akım değerleri ile karşılaştırıldığında artan çevrim sayısı ile daha fazla azalma meydana gelmektedir. Bu karşılaştırma sonuçları, katyonun yanı sıra yük dengeleme sürecine olası bir anyon katılımının elektrokimyasal çevrim dengesi için önemli bir rol oynayabileceği anlamına gelir. MgSO₄ elektrolit tuzu durumunda ilk çevrimde elde edilen CV pikleri, Mg(NO₃)₂ ve MgCl₂ elektrolit tuzları içerisinde elde edilen piklerden farklı potansiyel voltaj değerlerdedir. Açıklamalardan biri, elektron yükünün çap oranına bağlı olarak iki değerli SO₄²⁻ iyonunun tek değerlikli Cl⁻ ve NO₃⁻ den daha yüksek polarize edici karakteri olabilir ve bu durum iyonların elektrotlar arasındaki göç dinamiklerini sınırlandırabilir. Bu yüzden, CV grafiklerinde gözlemlenen redoks piklerinin MgSO₄ ortamı içerisinde daha düşük voltaj değerlerde elde edilmiştir. Bazı elektroaktif bileşenlerin elektrokimyasal redoks sürecinde anyonları tercih ettiği, geri kalan elektroaktif bileşenlerde ise katyonların yük denkleğinde baskın olduğu bilinmektedir [Goubaa et al., 2017]. Ayrıca SO₄²⁻, Cl⁻ ve NO₃⁻ iyonlarının çözücü içerisinde oluşturdıkları kompleks bileşiklerin iyonik çap boyutları birbirlerinden farklı olduğu için elektroaktif yapının mekanik olarak dayanımı, içerisine farklı iyon çapa sahip iyonların giriş-çıkışı ile değişkenlik gösterebilir. Bu yüzden CV deneyleri sırasında λ -MnO₂ elektrot malzemesinin Mg(NO₃)₂ ve MgCl₂ varlığında akım toplayıcının yüzeyine tutunamamış ve Şekil 5.8'de görülebileceği gibi beher hücrenin

içerisinde dibe doğru parçalanmıştır. İyon etkileşimleri mekanizması, iyonik dağılma izleme tekniği üzerinden elektrokimyasal kuvars kristali mikro dengesi ile derinlemesine incelenebilir [Dargel et al., 2017].



Şekil 5.8: a) 1 M MgSO_4 , b) 1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ve c) 1 M MgCl_2 elektrolit içerisinde test edilen $\lambda\text{-MnO}_2$ 'nin 1 mV/s tarama hızında yürütülen CV analizleri.

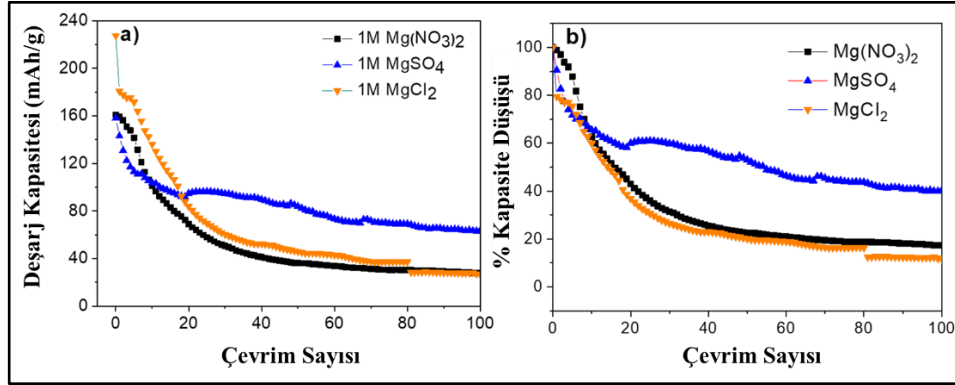
$\lambda\text{-MnO}_2$ elektrot malzemesinin Mg iyonu içeren sulu elektrolit çözeltileri içerisindeki elektrokimyasal performansını değerlendirmek için C/10 akım yoğunluğunda galvanostatik şarj-deşarj testleri yapıldı. Sabit akım altında 1.çevrim sonunda toplanan şarj-deşarj sonuçları, elektroaktif $\lambda\text{-MnO}_2$ yapının 1 M MgCl_2 elektrolit içinde 0,3 elektron, 1 M MgSO_4 elektrolit içinde 0,25 elektron ve 1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ elektroliti içinde iken ise 0,24 elektron alabildiğini göstermektedir (Şekil 5.9 (a-c)). Devam eden çevrimlerde yapıya kabul edilen elektron sayısında, kullanılan her elektrolit ortamı içerisinde azalma olduğu gözlemlenmiştir. Galvanostatik 1., 20. ve 50. şarj-deşarj çevrimleri temel alındığında, yapıya kabul edilen elektron sayısında azalma en az MgSO_4 elektrolit ortamında olmaktadır. Bu sonuç CV sonuçları ile tutarlıdır.



Şekil 5.9: C/10 akım yoğunluğunda test edilen λ -MnO₂'nin a) 1 M MgSO₄ elektrolit içerisindeki, b) 1 M Mg(NO₃)₂ içerisindeki ve c) 1 M MgCl₂ elektrolit içerisindeki galvanostatik şarj-deşarj profilleri.

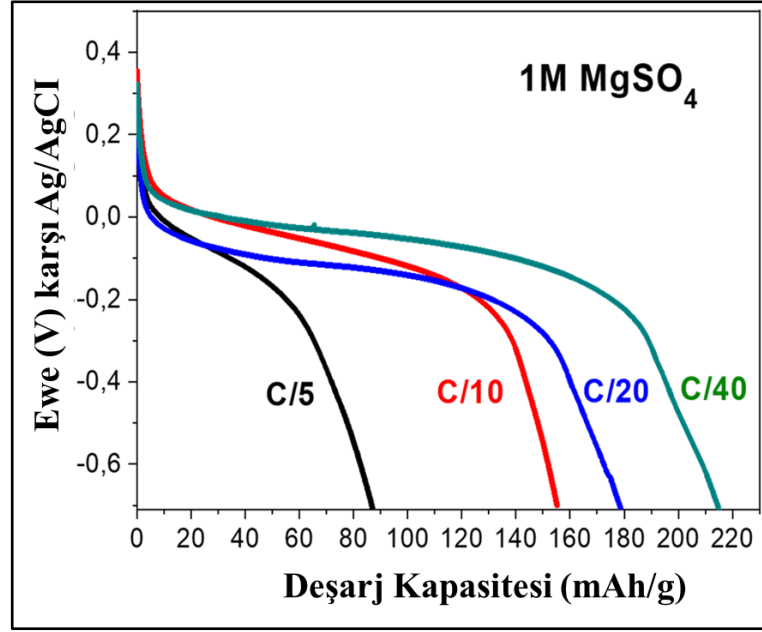
C/10 akım sabit akım yoğunluğu altında yapılan şarj-deşarj eğrileri kapasite-çevrim sayısı cinsinden ifade edilecek olunursa, elektroaktif λ -MnO₂ yapısından 1. Çevrim sonunda MgCl₂, MgSO₄ ve Mg(NO₃)₂ elektrolit ortamları içerisinde sırasıyla 230 mAh/g, 161 mAh/g ve 160 mAh/g gravimetrik kapasite çekilmiştir. Elektrot malzemesi, bahsi edilen elektrolitler içerisinde 100 çevrime kadar şarj-deşarj edildiğinde MgSO₄ elektrolit içerisinde iken ortalama 80 mAh/g kapasite, MgCl₂ ve Mg(NO₃)₂ elektrolit ortamlarında iken yaklaşık 35 mAh/g spesifik kapasite vermiştir (Şekil 5.10(a)). Sulu elektrolit hücre, MgSO₄ elektrolit ortamı içerisinde iken 100 çevrimlik galvanostatik şarj-deşarj testleri sonucundadeşarj kapasitesinin %52'sini, MgCl₂ elektrolit ortamı içerisinde iken başlangıçdeşarj kapasitesinin %15,6'sını ve Mg(NO₃)₂ elektrolit ortamında iken ise başlangıç kapasitesinin %20,1'ini korumuştur (Şekil 5.10(b)). MgCl₂ elektrolit içerisinde λ -MnO₂ katot malzemesinden çekilen başlangıç kapasitenin diğer tuzlu çözelti ortamlarında elde edilen başlangıç kapasite değerlerine göre daha yüksek olmasının nedeni, sulu MgCl₂ ortamının teorik olarak iyonik iletkenliğinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır [Yuan et al., 2014]. Ancak CV deneylerinde gözlemlendiği gibi MgCl₂ ve Mg(NO₃)₂ elektrolit ortamlarında Cl⁻ ve NO₃⁻ anyonlarının yük dengesine potansiyel katkılarıyla değişen

mekanik özelliklerden dolayı başlangıçta elde edilen kapasite değerleri korunamamıştır. Özetle, spinel-tip MnO_2 elektrot malzemesinin MgCl_2 ve $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ elektrolitleri ortamında elektrokimyasal performansının kötüleşmesi; i) şarj-deşarj çevrimleri esnasında λ - MnO_2 ile kullanılan tuzların anyonlarının uyuşmamasından, ii) Genellikle John-Teller bozunma olarak bilinen kristal yapının çökmesinden kaynaklanmaktadır [Kohler et al., 1997].



Şekil 5.10: a) Farklı elektrolit içerisinde test edilen λ - MnO_2 nindeşarj profillerinin karşılaştırılması, b) Farklı elektrolitler içerisinde test edilen λ - MnO_2 'nin kapasitesinde meydana gelen düşüş yüzdeleri.

Çalışılan elektrolit ortamları içerisinde kapasite korunması açısından en iyi elektrolit ortamı olarak belirlenen 1 M MgSO_4 elektrolit içerisinde λ - MnO_2 'nin elektrokimyasal performansını incelemek için farklı akım yoğunlukları altında galvanostatik şarj-deşarj testleri yapıldı ve sonuçlar Şekil 5.11'de sunulmuştur. Spinel katot malzemesinden 0,2 C, 0,1 C, 0,05 C ve 0,025 C akım yoğunluklarında sırasıyla 88 mAh g^{-1} , 158 mAh g^{-1} , 180 mAh g^{-1} ve 220 mAh g^{-1} 'likdeşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. Bu spesifik akım değerleri λ - MnO_2 katot ile tek değerlikli Li ve Na iyonlarının depolanması üzerine elde edilen değerlerden daha yüksektir [Manev et al., 1993, Manev et al., 1995, Tarascon et al., 1992a, Whitacre et al., 2012].



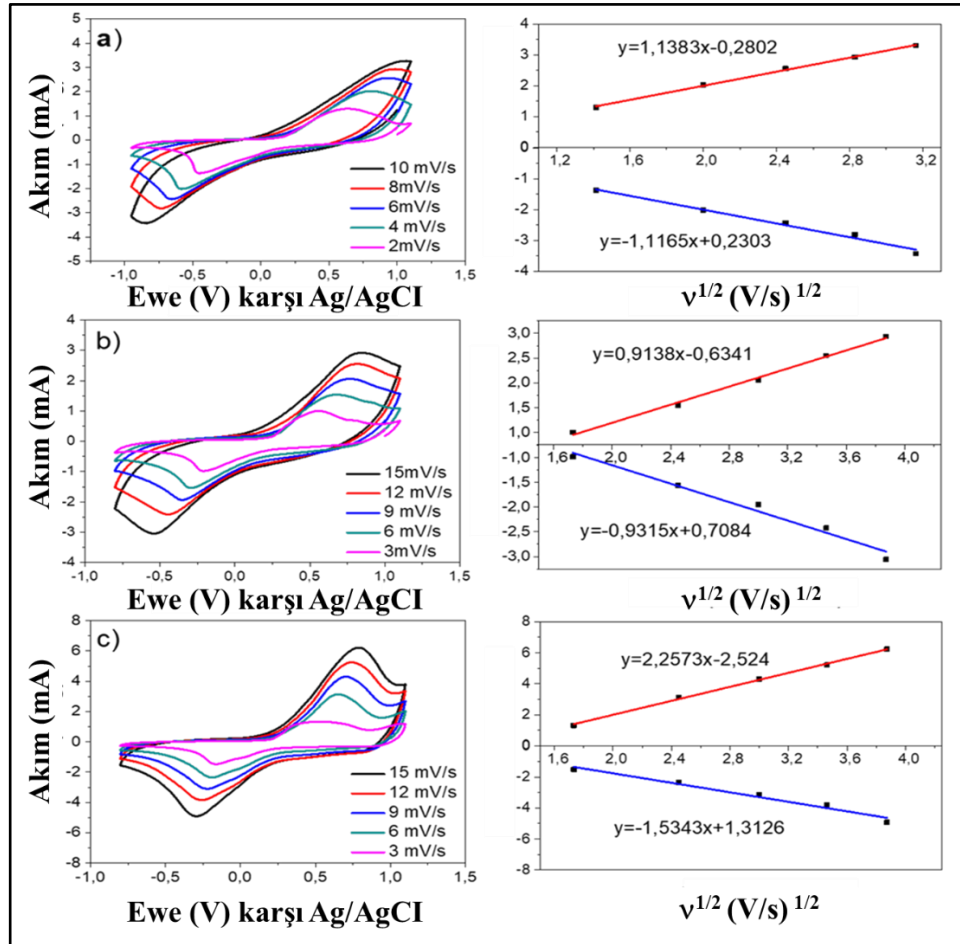
Şekil 5.11: Farklı deşarj akımı yoğunluklarında hücre potansiyel değerlerine karşı deşarj kapasiteleri.

5.3.2. λ -MnO₂ Yapısındaki Mg²⁺ İyonu Varlığının ve Difüzyon Katsayısının Değerlendirilmesi

Sulu pil sisteminin elektrokimyasal performansı elektrotlar arasında gerçekleşen iyon transfer süreci ile doğrudan ilişkilendirilir. Bahsedilen iyon taşınım süreci, yalnızca kullanılan elektrot malzemelerinin yüzey alanı ve elektroaktif türlerin yükleme miktarına bağlı değil aynı zamanda elektrokimyasal süreç sırasında tarama hızı ile de doğrudan ilişkilidir. Tarama hızının etkisi ile ilgili olarak difüzyon tabakası kalınlığının yavaş tarama hızlarında genişleyeceği ve yüksek tarama hızlarında azalacağı gerçeğiyle ilişkilendirilebilir. İçerisinde tersinir redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği hücre sistemlerinde tarama hızının bir fonksiyonu olarak redoks pik akım değerleri dikkate alınarak iyon difüzyon katsayı sabitleri tahmin edilebilir. Burada farklı elektrolit ortamlarında Mg²⁺ iyonunun difüzyon katsayıları, Randles-Sevcik denklemlerine göre deneysel tarama hızı ve pik akımların işlenmesiyle hesaplanmıştır (Şekil 5.12 (a-c)).

$$\frac{i_p}{m} = 2,69 \times 10^5 \times C^*_{Mg} \times \nu^{1/2} \times A_e \times D^{1/2} \quad (5.3)$$

Burada, $\frac{i_p}{m}$ gösterimi, aktif malzemenin kütle miktarı başına çekilen akım miktarını (mA/g), C^*_{Mg} , birim hücre içerisine interkale olan iyon derişimini (mol/cm³), v , tarama hızını (V/s), A_e , çalışma elektrodu ile elektrolit arasındaki etkin yüzey alanını ve son olarak D simgesi ise Mg-iyonu için difüzyon katsayısını (cm²/s) ifade etmektedir. Mg iyonunun farklı elektrolit ortamları içerisindeki anodik ve katodik difüzyon katsayı değerleri Tablo 5.1’ de sunulmuştur. Randles-Sevcik eşitliği yardımı ile yapılan hesaplamalarda MgSO₄ elektroliti ortamındaki difüzyon katsayı değerinin MgCl₂ ve Mg(NO₃)₂ elektroliti ortamlarındaki difüzyon katsayı değerlerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar, şarj-deşarj deneylerinde çalışma elektrotu görevindeki λ -MnO₂’nin en iyi elektrokimyasal performans sergilediği 1 M MgSO₄ elektrolit ortamındaki sonuçları desteklemektedir.



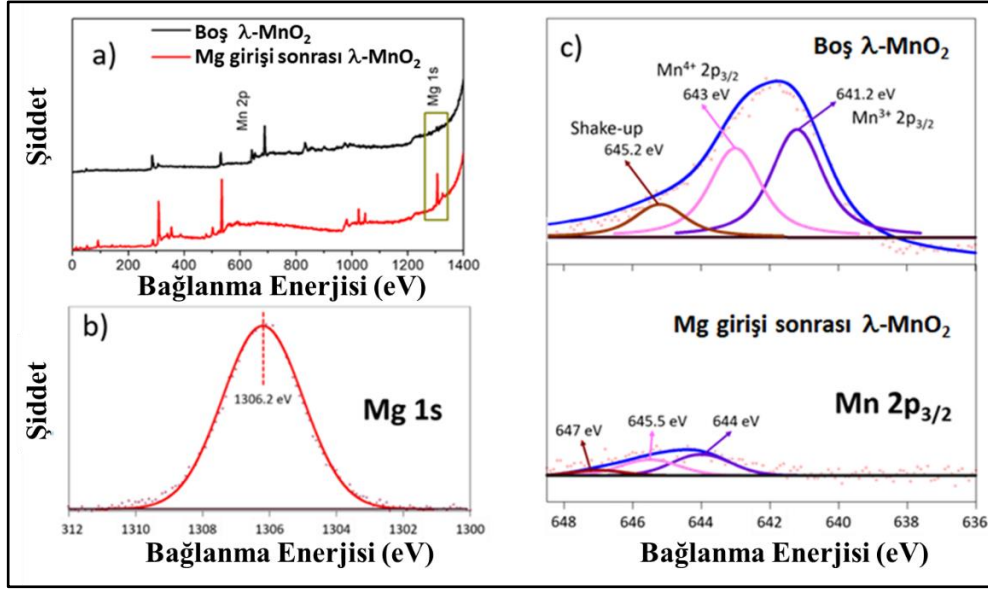
Şekil 5.12: a) λ -MnO₂//sodyum polisülfid (Na₂S_x) tam hücreesine ait 1 C akım yoğunluğunda yapılan şarj/deşarj grafiği, b) 1 C akım yoğunluğunda test edilen λ -MnO₂//Na₂S_x tam hücrelerinin kapasite-çevrim sayısı grafiği.

Tablo 5.1: Farklı anyon içeren üç farklı Mg iyon elektroliti içerisinde λ -MnO₂ elektrot malzemesinde oda sıcaklığındaki Mg iyonu difüzyon katsayıları.

Difüzyon katsayıları	Değeri
$D_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2}$ (anodik)	$1.7986 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
$D_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2}$ (katodik)	$1.8160 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
D_{MgSO_4} (anodik)	$2.8270 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
D_{MgSO_4} (katodik)	$2.3307 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
D_{MgCl_2} (anodik)	$2.0076 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
D_{MgCl_2} (katodik)	$1.9882 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

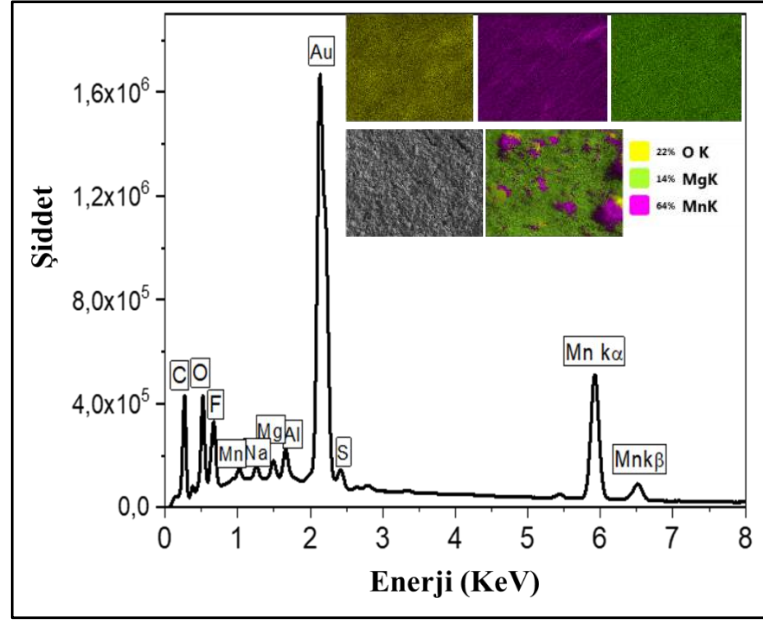
λ -MnO₂ elektrolitin 1 M sulu MgSO₄ elektrolit çözeltisi içerisinde iken Mg iyonunun yapıya girişini ispat etmek için XPS analizi yapılmıştır. XPS ve EDAX metotlarının elektrot malzemesi üzerinde çalışma hassasiyeti birbirinden farklı olduğu için λ -MnO₂ elektrot malzemesine elektrokimyasal Mg girişi ispat edilirken yüzde miktarları her iki yöntemde birbirinden farklılık gösterecektir. Şekil 5.13’de λ -MnO₂ elektrot malzemesinin 1 M MgSO₄ elektrolit içerisinde birinci çevrim galvanostatik şarj-deşarj testine tabi tutulduktan sonrası ve öncesi için XPS sonuçları sunulmuştur. Yapıya Mg iyonunun elektrokimyasal olarak girişinden sonra yapılan XPS grafiğinde 1306,4 eV de yapıda Mg1s nin varlığını gösteren bir pik mevcuttur (Şekil 5.14(b)). Aynı bağlanma enerji değerinde boş λ -MnO₂ için çekilen XPS grafiğinde herhangi bir pik görülmemektedir (Şekil 5.13(a)). Ayrıca, spinel aktif yapıdaki Mn elementinin valans değerliğinden yararlanarak aktif λ -MnO₂ kristal yapısının birim hücresine Mg-iyonu giriş-çıkışı yorumlanabilir. Şekil 5.13 (c)’de sunulan boş λ -MnO₂ elektrodu için altında 3 ana XPS fit pikinin mevcut olduğu 642 eV’da gözlemlenen mavi renkli geniş pik yapıdaki Mn’nin Mn2p_{3/2} bölgesine karşılık gelmektedir. 641,2 eV ve 643 eV bağlanma enerji değerlerindeki fit pikleri Mn⁴⁺ ve Mn³⁺ valans durumlarına karşılık gelmektedir. İki farklı bağlanma enerji değerlerinde bulunan XPS pikleri, elektroaktif yapıda Mn elementinin iki farklı valans durumunun mevcut olduğunu göstermektedir. 645,2 eV değerindeki diğer pik, fotoelektron işlemi sırasında elektronun dış kabuğunda yükün daha yüksek enerji seviyesine sahip boş orbital seviyesine taşınması sırasında meydana gelen gürültü piki olarak tanımlanır. λ -MnO₂ yapısı içerisinde Mg-

iyonu girişinden dolayı beklenildiği gibi yukarıda $Mn2p_{3/2}$ bölgesinde bahsedilen fit piklerinin bağlanma enerjilerinin daha yüksek değerlere kaymaktadır (Şekil 5.14(d)). Bu bulgular, aktif yapının referans elektrot Ag/AgCl elektrota karşı -0,8 V değerine deşarjından sonra $Mg_xMn_2O_4$ yapısına geçişini ispatlamaktadır.



Şekil 5.13: a) Çıplak λ - MnO_2 'ün ve 1 M $MgSO_4$ elektrolit içinde λ - MnO_2 elektrotuna Mg yerleştirilmesinden sonraki XPS spektrumları, b) Mg 1s ve c) Mn 2p çekirdek seviyesi spektrumları.

Yüzey hassas ve güvenilir bir teknik olan XPS analizine ek olarak, elektrokimyasal testler sırasında λ - MnO_2 çalışma elektrodu içerisinde mevcut Mg^{2+} nin varlığını kanıtlamak için 1 M sulu $MgSO_4$ elektrolit içerisinde C/20 akım yoğunluğunda birinci galvanostatik deşarj çevriminden sonra EDX ve EDX haritalama analizleri yapıldı (Şekil 5.14). EDX analizi ile yapıda Mg, Mn, S ve O elementlerinin varlığı tespit edilmiştir. EDX analizi, λ - MnO_2 yapısı içerisine indirgenme işlemi ile Mg^{2+} iyonunun katılımını göstermektedir. Üstelik, haritalama analizi ile λ - MnO_2 yapısı içerisinde EDX ile belirlenen elementlerin konumsal dağılımı ispatlanmıştır (Şekil 5.14'ün içine yerleştirilmiş). Elementel haritalama analizi, Mg^{2+} iyonlarının λ - MnO_2 elektrotunun yüzeyine homojen olarak dağıldığını ve Ag/AgCl referans elektrota karşı -0,8 V'ye indirgenme işleminden sonra çalışma elektrot yüzeyinde element yüzdesi %14 olarak belirlenmiştir.



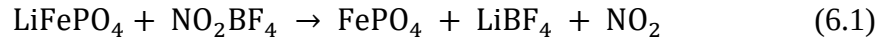
Şekil 5.14: λ -MnO₂ nin EDAX spektrumu ve spektrum içerisine yerleştirilmiş EDAX haritalama analizi.

6. FePO₄ KATOT MALZEMESİ YARIM HÜCRE ÇALIŞMALARI

6.1. Elektrot Malzemesinin Sentezi

FePO₄ elektrot malzemesi iki basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta, LiFePO₄ (LFP) başlatıcı malzemesi hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlendi. LFP sentezi için ilk önce FeSO₄ ve H₃PO₄ (%85'lik) kimyasalları, su ve Dimetil Sülfoksit (DMSO) karışımı içerisinde çözüldü. Sonra bu karışımı LiOH eklenerek 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Son süspansiyon karışımında kütlece 1:3:1 oranında FeSO₄, LiOH ve H₃PO₄ kimyasal bulunmaktadır. Koyu gri renge sahip bu süspansiyon karışımı Teflon® otoklava aktarıldı ve 12 saat boyunca 180 °C sıcaklıkta ısıtılma işlemine tabi tutuldu. Isıtma işleminden sonra çökelek formunda elde edilen gri yeşilimsi katı numune su ve aseton ile birkaç kez yıkandı. Son olarak 3 saat 70 °C sıcaklıkta vakumlu etüv fırında kurutuldu.

Hidrotermal yöntemi ile sentezlenen LFP malzemesinin kimyasal oksidasyonu ile FePO₄ (FP) malzemesi elde edildi. Kimyasal oksidasyon yönteminde, oksitleyici ajan olarak Nitriyum tetraflora borat NO₂BF₄ (%95, Aldrich) kullanıldı. FP sentezi için aşağıdaki reaksiyonu baz alarak stokiometrik oranda NO₂BF₄, Asetonitril (anhidrat, %99,8) çözücüsü içerisinde LFP ile birlikte çözüldü. Çözelti 24 saat boyunca 60 °C sıcaklıkta tutulduktan sonra lityumdan arındırılmış FP fazı, santrifüj kullanılarak asetonitril ile yıkandı ve son olarak 80 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca vakumlu etüvde kurutuldu.



6.2. Malzemeler ve Elektrotun Hazırlanması

Sulu yarım hücre testlerinde çalışma elektrotu olarak kullanılacak FP elektrot çamuru 50 mL'lik bir cam şişe içerisinde %80 aktif elektrot malzemesi, 10% karbon siyahı ve %10 PVDF bağlayıcı NMP çözücü içerisinde çözülerek hazırlandı. Çamur bileşimi tamamen homojen bir hale gelmesi için manyetik karıştırıcı üzerinde 500 rpm değerinde bir gün boyunca karıştırdı. Uygun çamur kıvamı elde edildikten sonra

elektrot malzemeleri boş bir grafit plakanın üzerine spatül yardımı ile sürülmüş ve 60 °C sıcaklıkta vakumlu fırın içerisinde 1,5 saat kurutularak elektrokimyasal testlere hazır hale getirildi.

Ağırlıkça %10'luk Nafyon çözeltisinden 5 gram alınıp manyetik karıştırıcı üzerinde 80 °C sıcaklıkta 10 dakika manyetik balık yardımı ile karıştırılarak ısıtıldı. Daha sonra üzerine 10 mL N,N dimetil asetamit eklendi ve manyetik karıştırıcının sıcaklığı 100 °C'ye çıkarıldı. Bu sıcaklık değerinde polimer (viskoz) kıvamı elde edilinceye kadar karıştırıcı üzerinde bekletildi. Hazırlanan Nafyon çözeltisi, grafit plaka üzerinde kurutulmuş FP çamuru üzerine daldırma yöntemi ile kaplandı.

6.3. Elektrokimyasal Testler

Elektrokimyasal yarım hücre testleri (çevrimsel voltametre ve sabit akım şarj/deşarj) üç elektrotlu 50 mL'lik beher hücrelerin içerisinde ve VMP3 Biologic marka elektrokimyasal test istasyon kullanılarak yapıldı. Testler sırasında katot malzemesi olarak nafyon kaplı ve/veya nafyon kapsız FePO₄, anot malzemesi olarak boş grafit, elektrolit olarak Na₂SO₄ tuz çözeltisi ve referans elektrot olarak gümüş/gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl) kullanıldı. Çevrimsel voltametre testleri, 1 mV/s tarama hızında ve Ag/AgCl'ye karşı 0,2 V ile 0,9 V aralığında yürütülürken sabit akımlı galvanostatik şarj-deşarj testleri, aynı voltaj aralığında ve 1 C akım yoğunluğunda gerçekleştirildi.

6.4. Malzeme Özelliği Karakterizasyonu

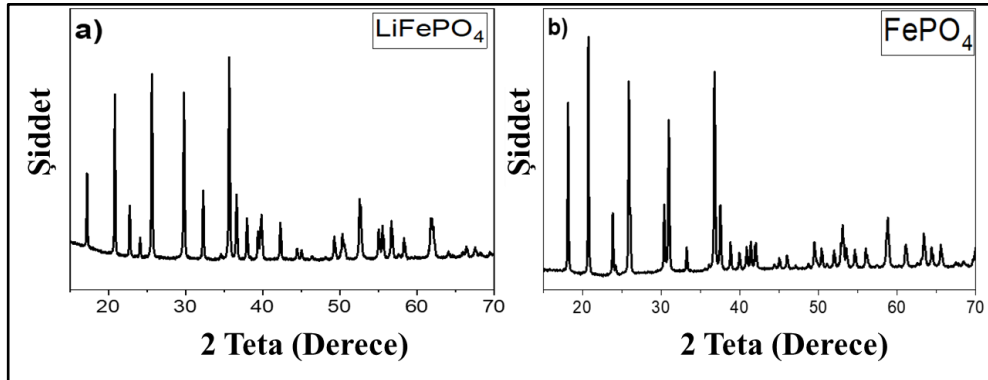
Hidrotermal sentez yöntemi ile üretilen FePO₄ numunesinin XRD testleri, Bruker D8 ileri difraktometre (θ -2 θ modu, Co K α radyasyon λ =1,7903 Å, ve bir doğrusal hassas detektör) ile yapıldı. Numunenin XRD'si, 10°-90° aralığında ve 1° dk⁻¹ tarama hızında çekildi. Pil testlerinde elektroaktif yapı olarak kullanılacak katı toz haldeki FePO₄ malzemesinin yüzey morfolojisini değerlendirmek için SEM analizi yapıldı.

Katı kristal yapıda mevcut olan Fe³⁺ iyonlarının redoks süreci sırasında sulu fazda Fe²⁺ formda çözünürlüğü Perkin Elmer Optima 7000 DV marka İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ile incelenmiştir. ICP-

OES analizlerinde sulu fazda çözünen demir miktarını belirlemek için $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzundan öncelikle 1000 ppm Fe^{2+} stok çözeltisi hazırlandı. Kalibrasyon grafiği için bu stok çözeltisinden saf su ile seyretme yapılarak 5 ppm, 10 ppm ve 20 ppm derişimler 25 mL'lik hacme sahip Fe^{2+} çözeltileri hazırlandı.

6.5. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

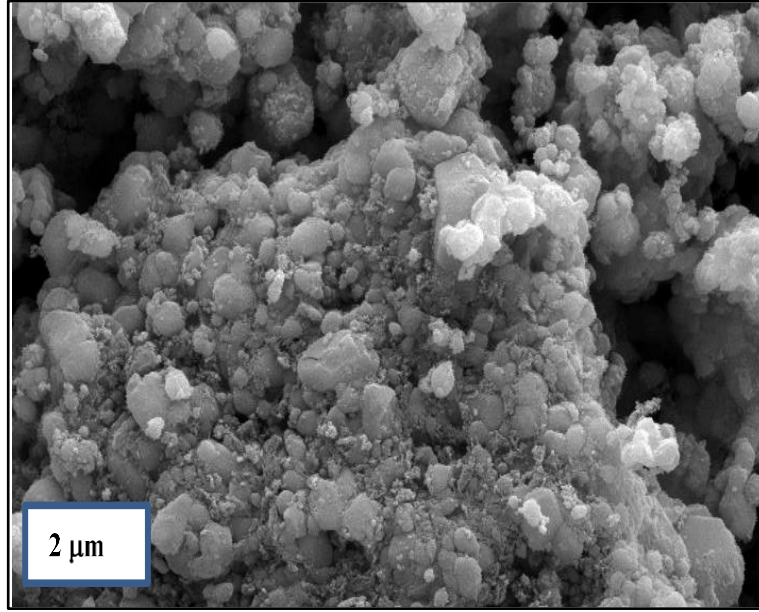
FePO_4 nano parçacıklarının iki aşamalı sentez işlemlerinden sonra faz saflığı, XRD ile analiz edildi. Öncelikle FP malzemesinin başlatıcısı olan LFP malzemesinin yapısal karakterizasyonu için XRD analizi yapıldı ve LFP ye ait XRD deseni Şekil 6.1 (a)'da sunulmuştur. XRD deseni, hidrotermal yöntem ile üretilen LFP malzemesinin safsızlık içermeyen üretildiğini göstermektedir. LFP üretimi sırasında demirin oksidasyonundan dolayı Fe_2O_3 gibi safsızlık oluşur. Bunu önlemek için üretim aşamasında $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ısıtma işleminden önce çözücü karışımı içerisinde çözüldü ve çözülmüş oksijeni sıvı fazdan uzaklaştırmak içinde sıvı faza argon beslendi. Deneysel prosedürün ikinci aşamasında sentezlenen FP malzemesinin XRD deseni ise Şekil 6.1 (b)'de sunulmuştur. XRD grafiğindeki pikler, FePO_4 'e ait JCPDS no. 29-0715 kartındaki XRD pikleri ile örtüşmektedir.



Şekil 6.1: a) Toz formdaki FePO_4 elektrot malzemesinin, b) toz formdaki LiFePO_4 elektrot malzemesinin XRD grafiği.

FP elektrot malzemesinin yüzey morfolojisi hakkında detaylı bilgi almak için sentez sonrasında elde edilen toz numunenin SEM görüntüsü çekildi ve görüntü fotoğrafı Şekil 6.2'de sunulmuştur. Mikrometre boyunlarında parçacıklardan oluşan FP malzemesinin birbirine yapışık parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Katı toz

halde bulunan bu parçacıkların ortalama boyutunun 1-2 μm civarında olduğu tespit edilmiştir.

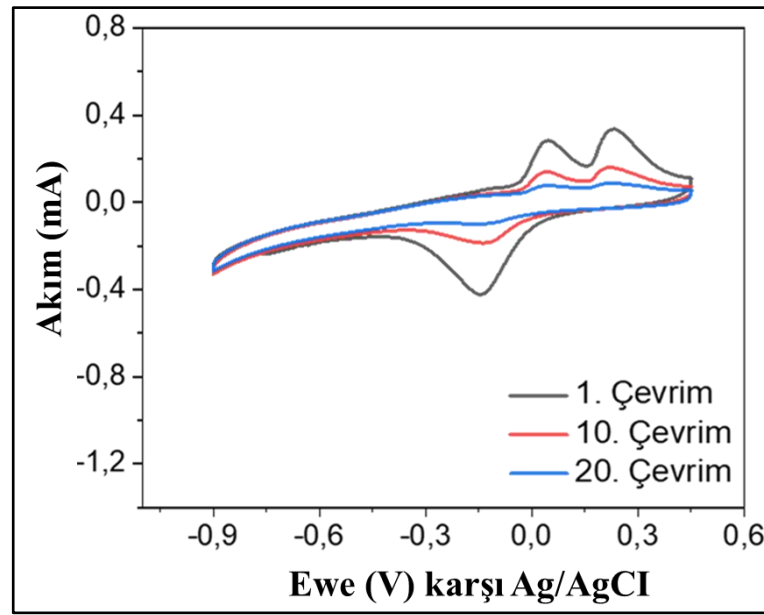


Şekil 6.2: Elektroaktif FePO₄ malzemesinin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüsü.

6.6. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

Düşük toksiklik ve düşük maliyet gibi birçok farklı açıdan değerlendirildiğinde demir, elektrikli taşıtlara güç vermek ya da büyük boyutlu pillerin elde edilmesi için sıklıkla kullanılan bir metaldir. Ancak birkaç sebepten ötürü demir ve türevleri, katot malzemesi olarak tam bir başarı gösterememiştir. Yapısında O²⁻ anyonu içeren demir bazlı oksitlerin redoks enerjisi, Fermi enerjisinin çok altındadır [Prosini et al., 2002]. Bu durum demir oksit temelli elektrot malzemesinin elektronik ve iyonik iletkenlik değerinin düşük olmasına neden olmaktadır [Kanno et al., 1996, Kim and Manthiram, 1999, Nanjundaswamy et al., 1996, Padhi et al., 1997a]. İletkenlik ve çözünürlük problemini çözmek için nafyon kaplama, metal elementi doplama (katkılama) ve yüzey alanı artırmak gibi işlemler yapılmaktadır [Prosini et al., 2001, Yamada et al., 2001]. Tez çalışmasında kullanılan FePO₄ katot malzemesinin iletkenlik ve çözünürlük problemini çözmek için nafyon kaplama yapıldı ve kaplamanın elektrokimyasal performans üzerine etkisini anlamak amacı ile nafyon kapsız FePO₄'ün elektrokimyasal sonuçları ile karşılaştırma yapıldı. Elektrokimyasal

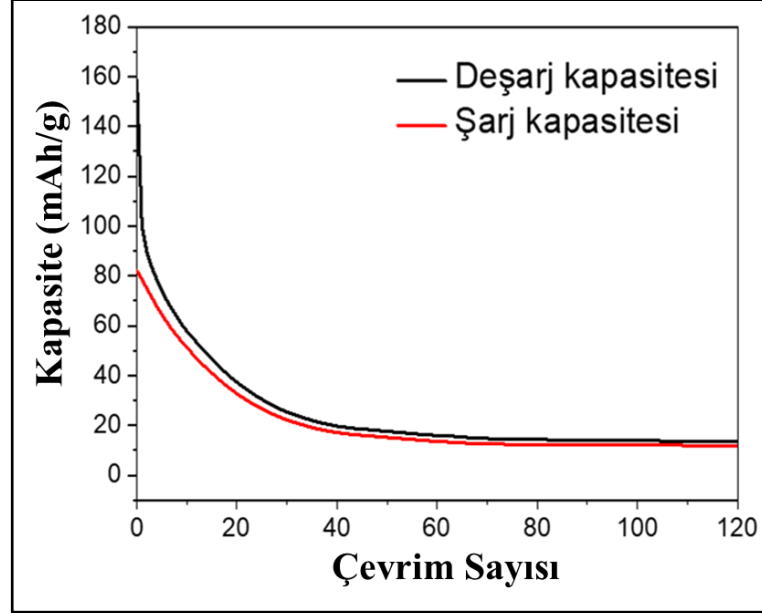
karakterizasyon deneylerine öncelikle herhangi bir kaplama yapılmamış FePO_4 malzemesi ile başlandı. Kaplama yapılmamış FP malzemesinin 1 mV/s tarama hızında 1 M Na_2SO_4 elektrolit içerisinde CV testi Şekil 6.3'te sunulmuştur. Ag/AgCl referans elektrota karşı -0,9 V ile 0,5 V aralığında çekilen CV grafiğinde 2 adet oksidasyon piki 1 adet indirgenme piki gözlemlenmiştir. Negatif yönde indirgenme yönünde başlanılan CV testinde gözlemlenen indirgenme piki yapıya Na iyonunun girişi göstermektedir. Daha sonra pozitif yönde yapılan tarama sırasında 0,01 V ve 0,21 V değerlerinde gözlemlenen 2 adet CV pikleri ise elektroaktif FP yapısı içerisinde Na iyonunun yükseltgenme ile kademeli olarak yapıdan ayrıldığını göstermektedir. İlerleyen çevrimlerle redoks piklerinin şiddetinde hızlı bir azalma görülmektedir. Redoks piklerindeki azalma yapıdaki Fe iyonunun sulu faz içerisinde Fe^{2+} şeklinde çözünmesinden kaynaklanmaktadır [Porcher et al., 2008].



Şekil 6.3: FePO_4 elektrot malzemesinin 1 mV/s tarama hızında 1 M Na_2SO_4 elektrolit içerisinde CV grafiği.

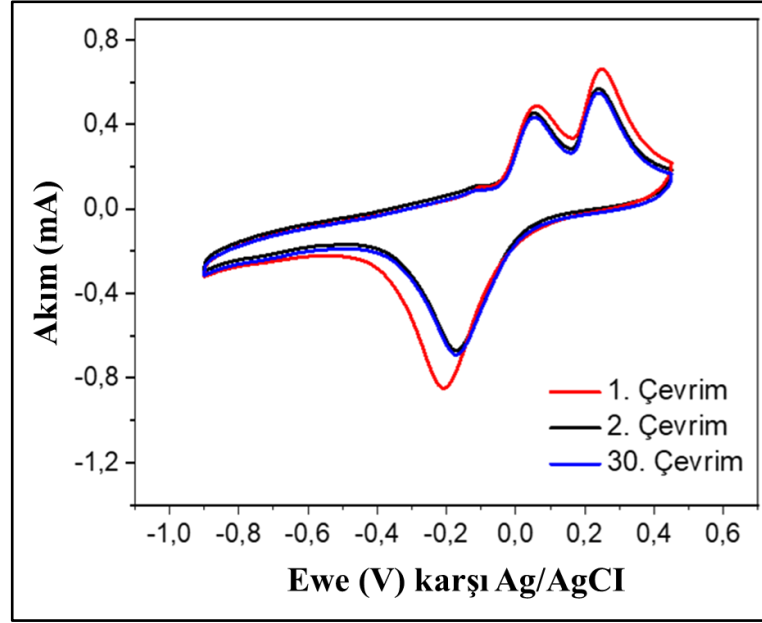
Kaplama yapılmamış FP malzemesinin 1C akım yoğunluğunda şarj-deşarj deneyi sonucunda sulu elektrolit ortamında kapasite performansı Şekil 6.4'de sunulmuştur. FP malzemesinden başlangıçta teorik kapasitesine çok yakın 160 mAh/g'likdeşarj kapasitesi 80 mAh/g şarj kapasitesi elde edilmiştir. Şarj-deşarj arasındaki veriminin çok düşük olmasının nedeni FP malzemesinin elektriksel iletkenliğinin düşük olmasındandır. Ayrıca devam eden çevrimlerde kapasite değerinde hızlı bir düşüş gözlemlenmiştir. FP elektrot malzemesi, yaklaşık olarak 30

çevrim sonrasında 20 mAh/g'lik nominal kapasite sunmuştur. Kapasite değerlerinde gözlemlenen hızlı düşüş CV testlerinde de bahsedildiği gibi yapıdaki Fe^{3+} 'ün Fe^{2+} şeklinde indirgenerek çözünmesinden kaynaklanmaktadır [Sevinc et al., 2019].



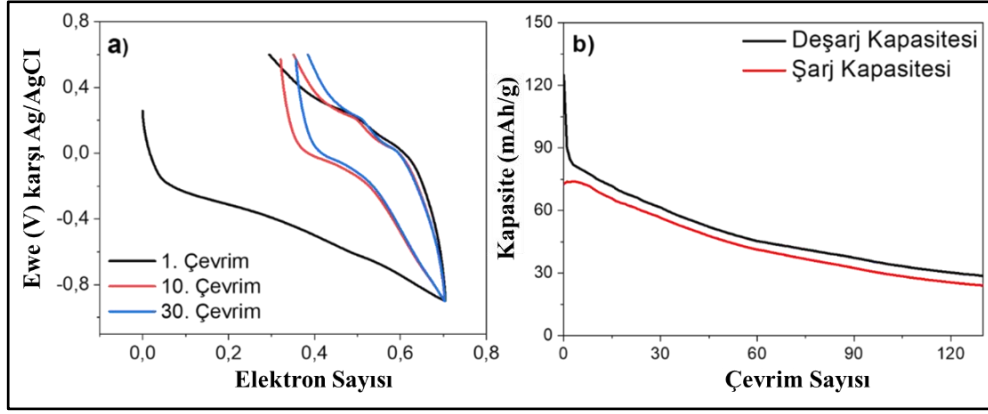
Şekil 6.4: FePO_4 elektrot malzemesinin 1 C sabit akım yoğunluğunda 1 M Na_2SO_4 elektrolit içerisindeki kapasite-çevrim sayısı grafiği.

Elektrokimyasal deneylerin ikinci aşamasında sulu elektrolit ortamı içerisinde Fe^{2+} iyonun çözünmesini önlemek amacı ile FP malzemesi nafyon ile kaplanarak test edildi. Nafyon kaplı FP malzemesinin 0,5 mV/s tarama hızında ve Ag/AgCl referans elektrota karşı -0,9 V ile 0,5 V aralığında yapılan CV deney sonucu Şekil 6.5'de sunulmuştur. %20 nafyon kaplı FP malzemesi için, saf FP malzemesinde gözlemlenen aynı voltaj değerlerinde iki adet yükseltgenme bir adet indirgenme piki elde edilmiştir. Ayrıca 30 çevrim boyunca CV eğrilerinin üst üste olması Nafyon kaplı FP malzemesinin sulu elektrolit fazı içerisinde elektrokimyasal olarak kararlılığının yüksek olduğunu göstermektedir. Üst üste olan CV eğrileri, Nafyon kaplamanın FP malzemesinin çözünmesini durdurduğu anlamına gelmektedir. Öte yandan, normal şartlar altında kaplama kalınlığına ve kaplanan malzemenin elektrot yapıya kazandıracağı ekstra dirençle orantılı olarak CV piklerinde artı veya eksi x yönünde kayma gözlemlenmiştir. Kaplama yapılmamış FP malzemesi ile aynı voltaj değerlerinde gözlemlenen redoks pikleri, FP malzemesinin kaplama sırasında elektrokimyasal aktivitesini kaybetmediğini göstermektedir.



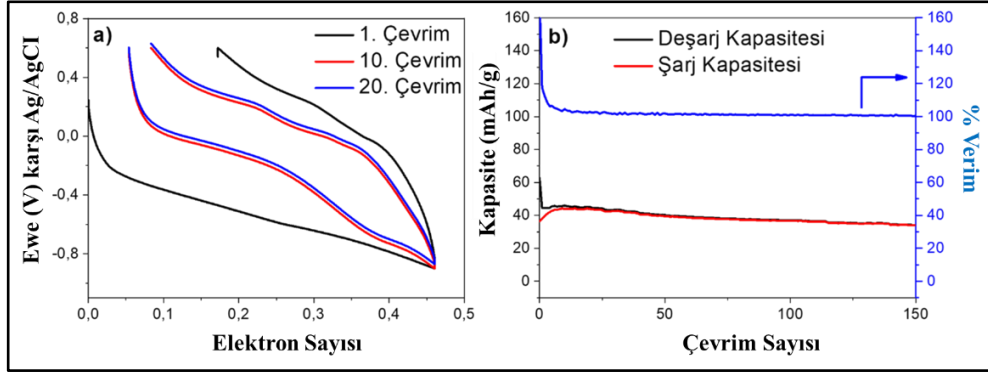
Şekil 6.5: Nafyon Kaplı FePO_4 elektrot malzemesinin $0,5 \text{ mV/s}$ tarama hızında $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ elektrolit içerisindeki CV grafiği.

Elektrokimyasal deneylerin ikinci bölümü adı altında bahsedilen nafyon kaplama sadece %20 olarak yapılmamıştır. %20'lik nafyon kaplamasına ek olarak kütlece %10'luk nafyon kaplamanın da FP elektrot malzemesinin elektrokimyasal performansı üzerine etkisi incelenmiştir. CV testleri ile belirlenen kararlı çalışma voltaj aralığında ve 1 C sabit akım yoğunluğunda yapılan kütlece %10 nafyon kaplı FP malzemesine ait galvanostatik şarj/deşarj grafiği Şekil 6.6(a)'da sunulmuştur. Elektrot malzemesinin ilk çevrimde $0,7$ elektron alırken devam eden çevrimlerde 20 çevrim sonra alıp-verdiği elektron miktarı $0,4$ elektrona kadar azalmıştır. $0,7$ mol elektron, FP elektrot malzemesinden başlangıç 125 mAh/g deşarj kapasitesine, $0,4$ elektron ise 75 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmesine karşılık gelmektedir (Şekil 6.6(b)). İlerleyen çevrimlerle kapasitede görülen azalma, %10'luk nafyon kaplamanın demir çözünmesini tam olarak önleyemediğini göstermektedir.



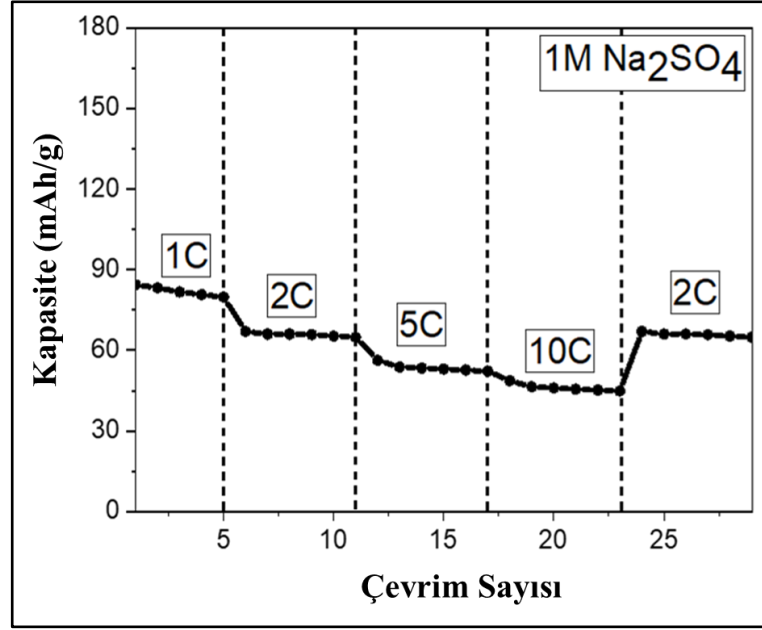
Şekil 6.6: %10 Nafyon kaplı FePO₄ malzemesinin a) 1 C akım yoğunluğunda 1M Na₂SO₄ elektrolit çözeltisi içerisinde şarj/deşarj eğrisi, b) kapasite-çevrim sayısı grafiği.

Kütlece %20 Nafyon kaplı FP malzemesinin 3 C sabit akım yoğunluğunda 1 M Na₂SO₄ sulu elektrolit çözeltisi içerisindeki şarj-deşarj eğrileri Şekil 6.7(a)'da sunulmuştur. Kütlece %20'lik nafyon çözeltisi ile yapılan kaplama önceki %10'luk Nafyon çözeltisine kıyasla daha viskoz olduğu için burada FP malzemesine Na iyonu girişi sırasında ilk çevrimde 0,45 mol elektron elde edilmiştir. Devam eden çevrimlerde şarjdeşarj eğrilerinin üst üste gelmesi katot malzemesinin sulu faz içerisinde elektrokimyasal kararlılığının yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca kütlece %20 Nafyon kaplı FP malzemesinden başlangıçta 62 mAh/g'lik gravimetrik kapasite elde edilirken devam eden çevrimlerde 40 mAh/g'lik kararlı kapasite elde edilmiştir (Şekil 6.7(b)). %20'lik nafyon kaplama aktif malzemenin sulu fazda kaybını önlediği için 150 çevrim boyunca FP elektrotu, kararlı bir performans sergilemiştir. Çevrim kararlılığın yanı sıra %20'lik nafyon kaplama FP elektrot malzemesinin iletkenliğini arttırdığı için 150 çevrim boyunca %100 oranında şarj-deşarj verimi elde edilmiştir.



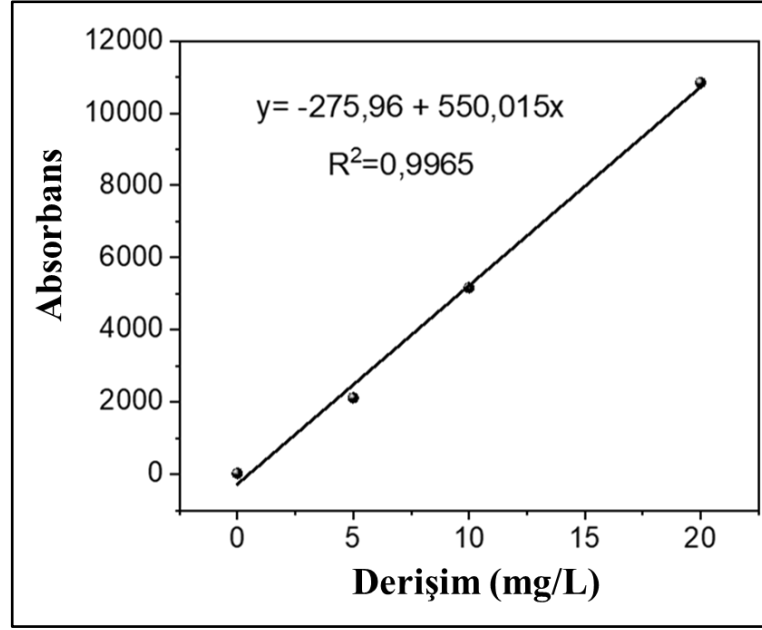
Şekil 6.7: %20 Nafyon kaplı FePO₄ malzemesinin a) 3 C akım yoğunluğunda 1M Na₂SO₄ elektrolit çözeltisi içerisinde şarj/deşarj eğrisi, b) kapasite-çevrim sayısı grafiği.

En iyi elektrokimyasal performansın gözlemlendiği %20 nafyon kaplı FP malzemesi için 1 M Na₂SO₄ sulu elektrolit çözeltisi içerisinde 1 C’den 10 C’ye kadar değişen farklı akım yoğunluklarında galvanostatik şarj-deşarj testleri yapıldı (Şekil 6.8). 1 C akım hızında ortalama 85 mAh/g, 2 C akım hızında 65 mAh/g, 5 C akım hızında 55 mAh/g ve 10 C akım hızlarında ortalama 50 mAh/g sabitdeşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. Kütlece %20 nafyon kaplı FP elektrot malzemesinindeşarj kapasite değerleri, şarj/deşarj akım yoğunluğu hızı arttıkça uygulanan akımın artması ile oransal olarak artan polarizasyondan ve interkale olacak iyona yeteri kadar zaman verilmemesinden dolayı azalmıştır. Ayrıca 10 C gibi yüksek akım yoğunluğunda bile sulu fazda FP malzemesinden 50 mAh/g’lik değişmeyendeşarj kapasite değeri elde edilmesi, yarım hücrenin sulu elektrolit ortamında oldukça yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir. 10 C’den sonra tekrar 2 C’ye döndüğünde elektrot malzemesinin tekrar bir önceki 2 C’de elde edilen kapasite değerini tekrar sergilemesi, FP malzemesinin sulu fazda elektrokimyasal kararlılığının yüksek olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 6.8: Farklı akım yoğunluklarında test edilen %20 nafyon kaplı FePO_4 malzemesinin 1 M Na_2SO_4 sulu elektrolit içerisinde hız testi.

Elektrokimyasal yarım hücre testleri yapılırken nafyon kaplamanın FP yapısında bulunan Fe^{3+} iyonu çözünürlüğünü azalttığı kalitatif olarak ICP analizi ile yapıldı. Saf sudan gelecek girişimleri önlemek amacı ile kalibrasyon grafiğinde saf suyun yanı sıra 5 ppm, 10 ppm ve 20 ppm değerlerinde Fe^{2+} çözeltileri hazırlanmıştır. ICP analizlerinde sulu elektrolit içerisinde çözünen demir derişimini saptamak için öncelikle farklı derişimlerde hazırlanan Fe^{2+} çözeltilerinin absorbens değerleri üzerinden kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 6.9).



Şekil 6.9: ICP-EOS cihazı ile saf su ve Fe^{2+} stok çözeltisinden hazırlanmış farklı derişimlerdeki çözeltiler için kalibrasyon grafiğı.

Nafyon kaplı ve kapsız FP elektrot malzemesinin 3 elektrotlu 30 mL’lik beher hücrelerde 1 M Na_2SO_4 elektrolit içerisinde yürütölen galvanostatik deneyler sırasında elektrolitten alınan sıvı örneklerde bulunan Fe^{2+} iyon derişim değeri Tablo 6.1’de sunulmuştur. Sabit akım altında şarj-deşarj çevrimleri sırasında beher tipi hücre içerisinde 0,5 mL elektrolit numuneleri toplanmış ve toplam hacim 10 mL olacak şekilde saf su eklenerek toplanan çözeltiler seyreltilmiştir. Nafyon kaplı ve Nafyon kapsız FP elektrot malzemesinden farklı çevrimlerde toplanan elektrolit numuneleri içerisindeki Fe^{2+} miktarı ppm cinsinden kalibrasyon grafiğı yardımı ile hesaplanmıştır. Fe^{2+} iyonunun suda çözünme hızına bağılı olarak 1. çevrim sonrasında nafyon kaplı numunenin bulunduğı elektrolit çözeltisi içerisindeki demir derişimi 8,703 ppm iken 100 çevrim sonrasında bu değeri 15,10 ppm değeri ne ulaşmıştır. Nafyon kapsız numunenin bulunduğı sıvı fazdan alınan örnekler de ise 1. çevrim sonrasında 33,85 ppm demir var iken 100. çevrim sonrasında elektrolit çözeltisi içerisinde 91,40 ppm değeri nde demir bulunduğı hesaplanmıştır. 100 çevrimlik bir döngü sonrasında nafyon kaplama, demir çözünürlüğü kapsız olana göre yaklaşık 6 katı kadar azaltmıştır.

Tablo 6.1: Nafyon kaplı ve kapsız FP malzemesinin Nötr pH değerine sahip sulu Na₂SO₄ elektrolit çözeltisi içerisinde test edildikten sonra belirli çevrimlerde çözelti ortamında çözünmüş Fe²⁺ derişimi.

Çevrim	Kaplanmamış FP (ppm)	%20 Nafyon Kaplı FP (ppm)
1. çevrim	33,85	8,703
10. çevrim	51,35	11,566
100. çevrim	91,40	15,10

7. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ KATOT MALZEMESİ YARIM HÜCRE ÇALIŞMALARI

7.1. Elektrot Malzemesinin Sentezi

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ elektrot malzemesi yüksek sıcaklık katı-hal reaksiyon metodu ile aşağıdaki gibi sentezlendi; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (%99,9, Alpha) ve NH_4VO_3 tozları, stokiyometrik oranda bir porselen havan içerisinde içerisinde 15 dakika karıştırıldıktan sonra bilyeli değirmenin jarına aktarıldı. Daha sonra bilyeli değirmende 400 rpm’de 8 saat boyunca öğütüldü. Bilyeli değirmende öğütme işlemi yapıldıktan sonra, karışım bir pellet içerisinde preslendi ve 400 °C sıcaklıkta hava atmosferi altında 5 saat boyunca ısıtılma tabi tutuldu. Tekrar oda sıcaklığına soğutulan katı karışım havanda bir müddet daha karıştırılıp preslendikten sonra hacimce %5’lik H_2 gazı içeren azot atmosferi altında numune 800 °C sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutuldu.

7.2. Malzemeler ve Elektrotun Hazırlanması

Sentezlenen katı toz formdaki NVP elektrot malzemesi, test edilmeden önce Retsch marka bilyeli değirmende 25 frekansta 3 saat boyunca öğütüldü. Daha sonra öncelikle ketjen siyahı karbon malzemesi ile bir porselen havan içerisinde 30 dakika boyunca homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırıldıktan sonra bu karışıma polimerik PVDF bağlayıcı eklendi. Bir müddet daha karıştırılan bu katı karışım 50 mL’lik bir cam şişe içerisine aktarılıp NMP çözücü içerisinde katot çamuru hazırlandı. Katot çamurları, kütlece %80 aktif malzeme (NVP), %10 PVDF (bağlayıcı) ve %10 ketjen siyahı karbon malzemesinden oluşmaktadır. Hazırlanan katot çamuru, homojen bir karışım elde edilmesi için 1 saat boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde 200 rpm de karıştırıldı.

Elektrokimyasal testlerde kullanılacak elektrot malzemesi şu şekilde hazırlanmıştır; ilk önce hazırlanan katot çamuru yüzey alanı 0,8 cm² olan boş bir grafit plakanın üzerine sürüldü. Daha sonra 80 °C sıcaklıktaki vakumlu etüvde 2 saat kurutuldu.

7.3. Elektrokimyasal Testler

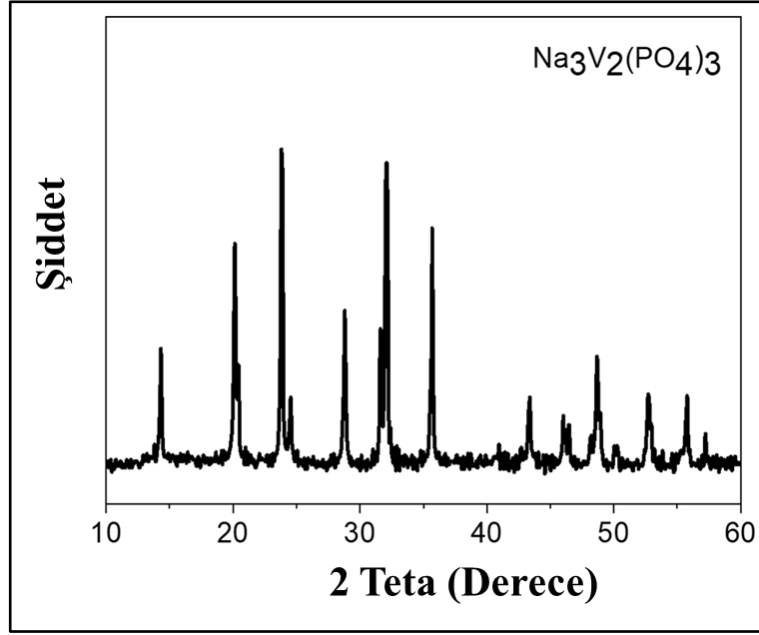
Testler sırasında grafit tabaka üzerine sürülmüş NVP çamuru katot malzemesi olarak, boş grafit tabaka anot malzemesi olarak, sulu Na_2SO_4 ve NaNO_3 tuz çözeltileri elektrolit olarak ve SCE, referans elektrot olarak kullanıldı. Çevrimsel voltametre testleri 1 mV/s tarama hızında ve SCE'ye karşı 0,2 V ile 0,9 V aralığında yürütülürken sabit akımlı galvanostatik testler, aynı voltaj aralığında ve 1 C akım yoğunluğunda gerçekleştirildi. Tüm Elektrokimyasal yarım hücre testleri (CV ve sabit akım şarj/deşarj), üç elektrotlu 20 mL'lik beher tipi hücreler içerisinde ve VMP2 Biologic marka elektrokimyasal istasyon (potansiyostat) birimi ile yapıldı.

7.4. Malzeme Özelliği Karakterizasyonu

Sentezlenen elektroaktif malzemelerin kristalografik yapısı, monokromik Cu K α radyasyon ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) lu bir Bruker D8 difraktometresi kullanılarak XRD ile karakterize edildi. XRD difraksiyon verileri, 10° - 60° aralığında 2 derece/dakika tarama hızında toplandı. Elektrot malzemelerinin yüzey morfolojisi ise Philips XL30 SFEG marka SEM cihazı ile incelendi.

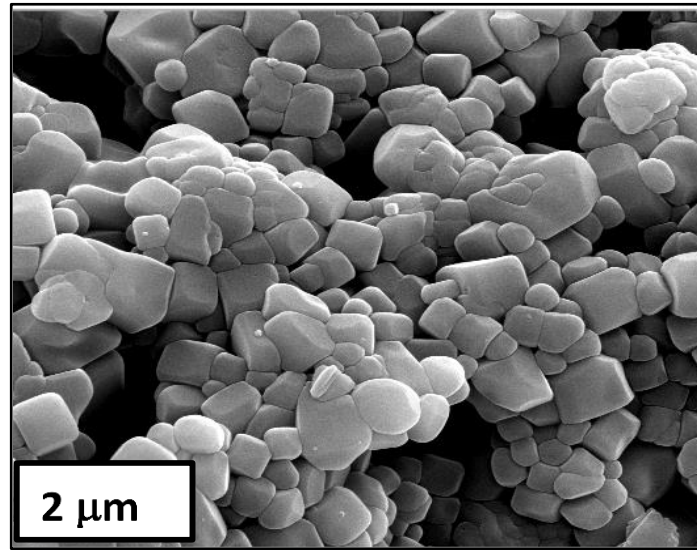
7.5. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

Yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyon yöntemi ile üretilen NVP malzemesine ait XRD grafiği Şekil 7.1'de sunulmuştur. Elektrot malzemelerinin literatürdeki referans çalışmalarda sunulan XRD örneği ile deneysel XRD deseninde gözlemlenen tüm pikler bire bir örtüşmektedir [Jian et al., 2014b, Song et al., 2014a]. Elektrot malzemesine ait XRD sonuçları, NVP malzemesinin sentez aşaması sonrasında herhangi bir safsızlık içermeden saf olarak elde edildiğini göstermektedir. Normalde argon atmosferi içerisinde ısıtılma işlemi yapılırken hacimce %5'lik H_2 gazı kullanılmamış olsaydı, yapı içerisindeki V^{3+} iyonları V^{5+} 'e yükseltgenmesi söz konusu olacaktı. Yüksek sıcaklıklarda oksitlenen vanadyum iyonu hidrojen aracılığı ile tekrar indirgenerek yapıdaki V^{3+} durumu korunmuştur. Ayrıca XRD piklerinin keskinliği, katot malzemesinin yüksek dereceli bir kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



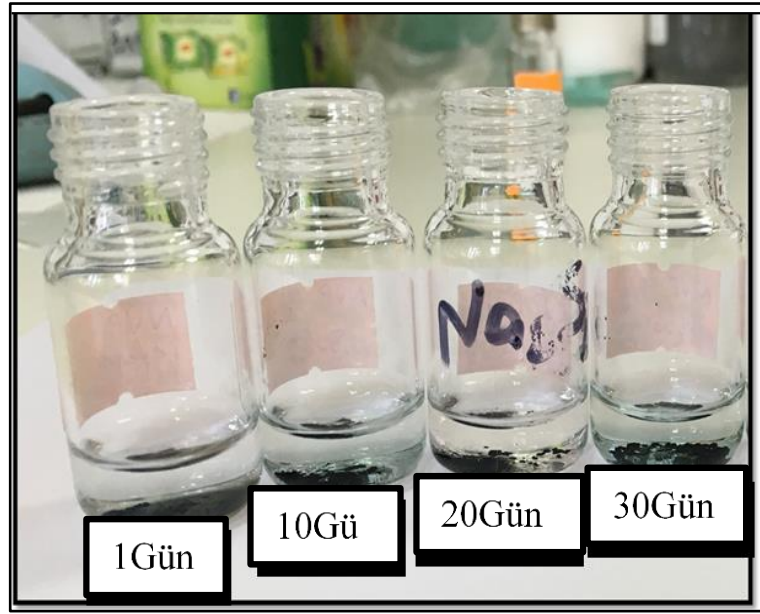
Şekil 7.1: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ elektrot malzemesinin XRD deseni.

Sentezlenmiş NVP malzemesinin yüzey yapısı ve morfolojisi hakkında detaylı bir bilgiye sahip olabilmek için toz halindeki bu elektroaktif inorganik malzemenin SEM görüntüsü çekilmiş ve Şekil 7.2’de sunulmuştur. Aktif elektrot yapının 2 μm ve aşağında boyutlara sahip düzgün kesilmiş kübik taneciklerden oluştuğu ve NVP elektrot malzemesinin gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu durum malzemenin elektrokimyasal testi sırasında sodyum iyonlarının yapıya rahat bir şekilde interkale olabilmesine imkân sağlayacaktır.



Şekil 7.2: NVP elektrot malzemesinin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüsü.

NVP elektrot malzemesinin sulu ortamdaki kararlılığını test etmek için öncelikle çözünürlük testleri 1 M Na_2SO_4 sulu elektrolit çözeltileri içerisinde yapılmıştır. Çözünürlük testleri sırasında sulu elektrolit ortamlarına herhangi bir akım veya voltaj uygulanmamıştır. Aktif malzemenin sulu elektrolit ortamları içerisindeki çözünürlüğü, zamanla sulu ortamın renk değişimi üzerinden değerlendirilmiştir. Herhangi bir akımın uygulanmadığında malzemenin çözünürlük testlerinde 30 günlük sürede herhangi bir renk dönüşümüne rastlanmamıştır (Şekil 7.3).

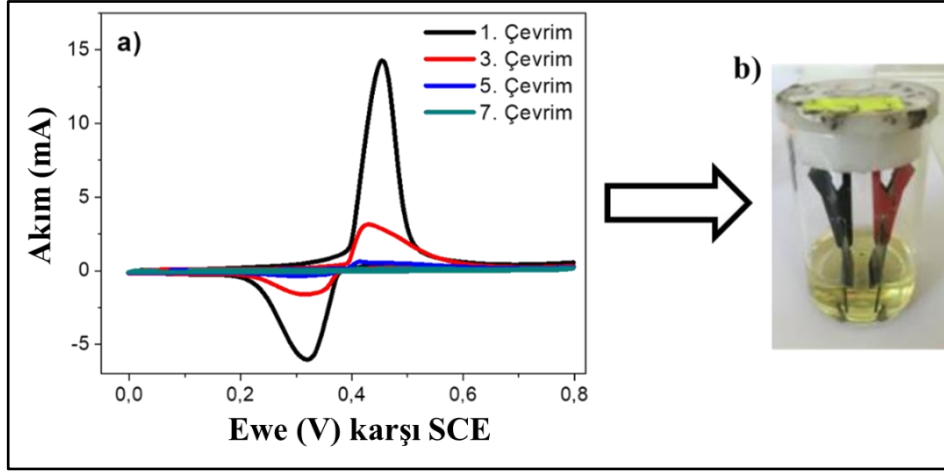


Şekil 7.3: NVP elektrot malzemesinin 1 M sulu Na_2SO_4 elektrolit ortamları içerisindeki çözünürlük testleri.

7.6. Sulu Elektrolit Ortamında Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

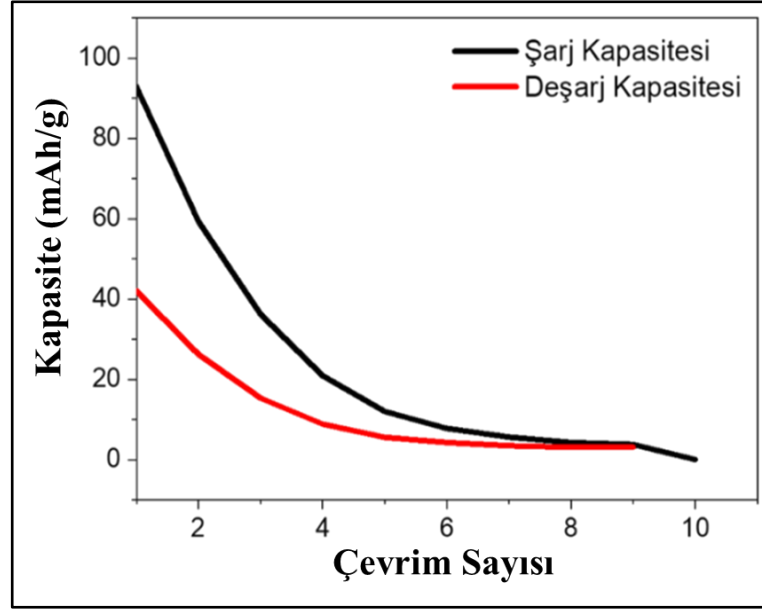
Herhangi bir akım veya voltaj uygulamadan sulu ortam içerisinde yapısal kararlılığını test etmek üzere yapılan çözünürlük testleri sonucunda belirlenen NVP numunesinin çevrimsel voltametre grafiği Şekil 7.4 (a)'da sunulmuştur. 1 mV/s tarama hızında ve pH değeri 6,5 olan 1 M Na_2SO_4 sulu elektrolit çözeltisi içerisinde yürütülen CV grafiğine bakıldığında, NVP malzemesine ait redoks piklerinde birkaç çevrim içinde hızlı bir düşme vardır. Bu sonuç çözünürlük testleri sonucunda en kararlı görünen NVP malzemesine voltaj uygulandığı zaman sulu elektrolit ortamı içerisinde çözünmeye başladığını göstermektedir. Elektrokimyasal yarımlı hücre testleri, açık cam bir beher içerisinde yapıldığı için batarya konfigürasyonunda bulunan elektrolitin

birkaç çevrim sonrasında renk değiştirmeye başladığı açıkça Şekil 7.4 (b)'de görülmektedir.



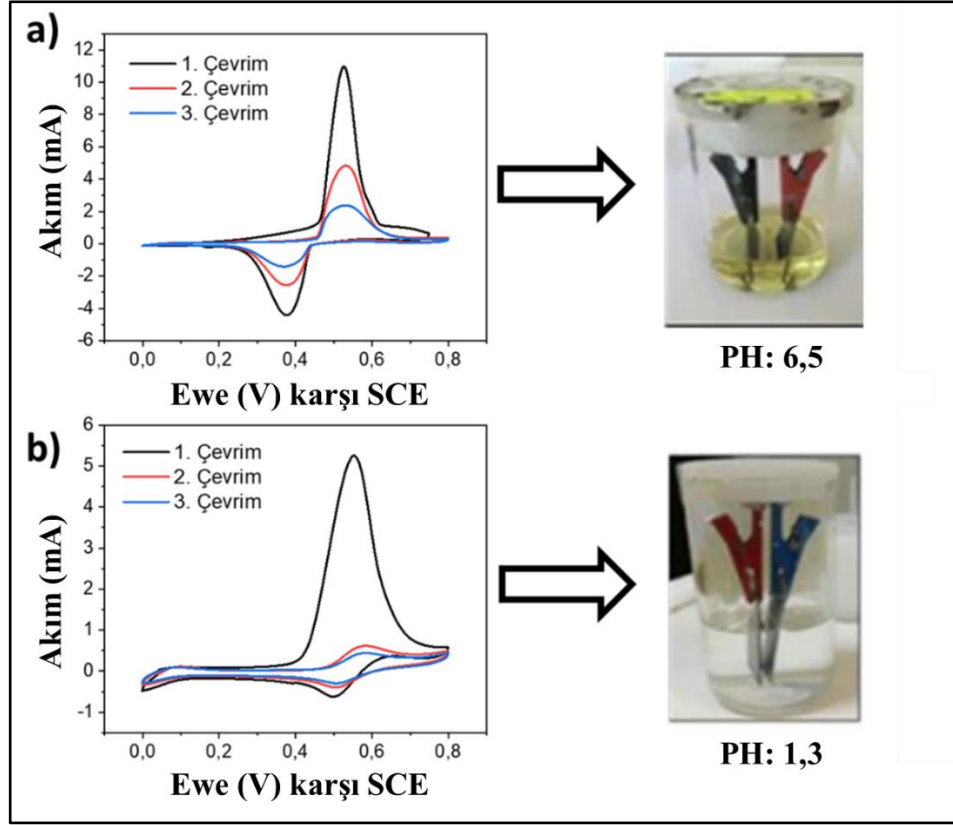
Şekil 7.4: a) 1 M Na₂SO₄ (pH:6,5) çözeltisi içerisinde NVP malzemesinin 1 mV/s tarama hızında yapılmış çevrimsel voltametre grafiği, b) CV testi sonrası sulu pil düzeneğinin son görünümü.

Katot malzemesi, sulu elektrolit ortamı içerisinde zamanla aktif madde kaybına uğradığı için sergilediği kapasite değerinde ilk birkaç çevrimde hızlı bir düşüş gözlemlenmiştir (Şekil 7.5). NVP elektrot malzemesinin başlangıç şarj kapasite değeri 90 mAh/g iken başlangıç kapasite değeri 42 mAh/g olarak elde edilmiştir. Şarj-deşarj arasındaki verimin başlangıçta çok düşük olmasının nedeni, NVP malzemesinin sulu elektrolit içerisinde kararsız olmasından kaynaklanmaktadır. Sulu Na₂SO₄ elektrolit çözeltisi içerisinde sadece 8 çevrim sonra elde edilen kapasite yaklaşık 10 mAh/g değerine düşmüştür.



Şekil 7.5: 1 M Na_2SO_4 sulu elektrolit içerisinde çevrimsel voltametre testi üzerinden elde edilen kapasite-çevrim sayısı grafiği.

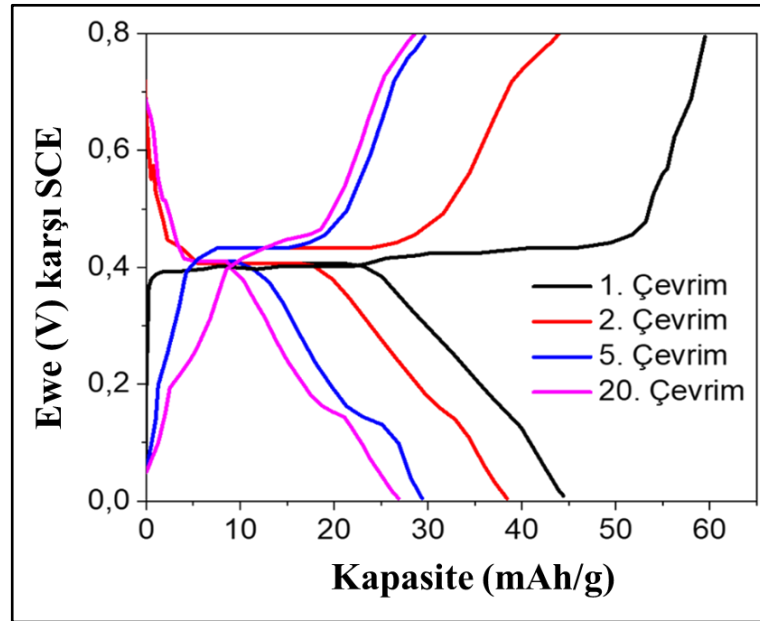
Malzemenin sabit akım altında elektrokimyasal kararlılığını ölçmek için yarım hücre testlerinde elektrolit değiştirilmiş Na_2SO_4 yerine NaNO_3 elektroliti kullanılmıştır. Yeni hazırlanmış 1 M NaNO_3 elektrolit çözeltisinin pH değeri yaklaşık olarak 6,5 değerindedir. Bu pH değerindeki elektrolit içerisinde NVP malzemesinin 1 mV/s tarama hızında çevrimsel voltametre testi yapıldığında, yükseltgenme ve indirgenme piklerinde ilk birkaç çevrimde hızlı bir düşüş gözlemlenmiştir. Bununla beraber, test sırasında kullanılan elektrolit çözeltisinin rengi sarıya dönmüştür (Şekil 7.6 (a)). Bu sonuçlar, NVP malzemesinin CV testleri sırasında 6,5 pH değerine sahip NaNO_3 elektroliti içerisinde kararlı bir davranış sergilemediğini göstermektedir. Çözünürlük üzerine pH değerinin etkisine bakıldığında, sulu elektrolit ortamını ancak çok asidik hale getirildiği zaman herhangi bir çözünmenin gözlemlenmediği görülmüştür (Şekil 7.6 (b)). Ancak, çok asidik ortam içerisinde malzemenin redoks piklerindeki yine hızlı bir düşüş gözlemlenmiştir. Ortam çok asidik olduğu zamanda malzemedeki polarizasyon, elektrot malzemesinin aktivitesinin hızla düşmesine neden olmuştur.



Şekil 7.6: a) 1 M NaNO₃ (pH:6,5) çözeltisi içerisinde, b) 1 M NaNO₃ (pH:1,3) çözeltisi içerisinde NVP malzemesinin çevrimsel voltametre grafikleri ve sulu pil düzeneğinin son görünüşleri.

NASICON yapılı NVP elektrot malzemesinin sulu faz içerisinde çözünmesini önlemek ve yapının iletkenliğini artırmak amacı ile karbon malzemesi kaplaması yapılmıştır. Karbon kaplama prosesi, aktif malzeme ile karbon kaynağı glikoz 10:1 oranında öncelikle karıştırıldı ve daha sonra 650 °C sıcaklıkta tüp fırında 6 saat boyunca ısıtılma işlemine tabi tutuldu. Ortam koşullarına soğutulduktan sonra elektrot çamuru hazırlanışı prosedüründe bahsedildiği gibi hazırlanarak elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur. Şekil 7.7, karbon kaplanmış NVP elektrot malzemesinin 1 C akım yoğunluğunda (0-0,8) V karşı SCE voltaj aralığındaki şarjdeşarj profillerini göstermektedir. Şarjdeşarj testleri sırasında ~0,390 V ve ~0,410 V değerlerinde iki yakın plato gözlemlendi. İlk çevrim sırasındaki gözlemlenen iki yakın platonun gözlemlenmesi, muhtemelen yapıdan sodyum ekstraksiyonu sırasında Na₂V₂(PO₄)₃ ara ürünün oluşmasından kaynaklanmaktadır [Song et al., 2014a]. İlkdeşarj prosesi sırasında ~0,405 V değerinde büyük bir voltaj platosu gözlemlenmiştir. Şarjdeşarj arasında gözlemlenen çok düşük polarizasyon (~0,005 V), sabit akım altındaki elektrokimyasal çevrim sırasında iyonik ve elektronik iletkenliğin mükemmel

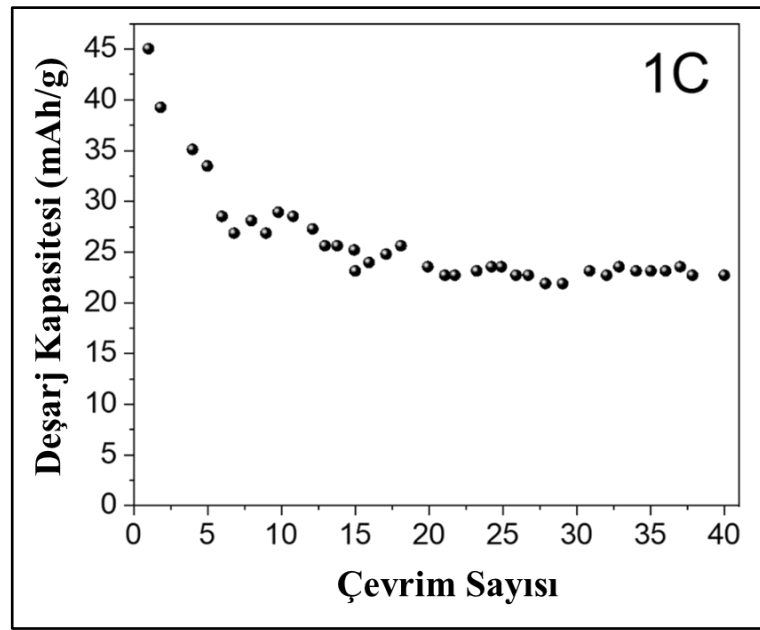
olduğunu göstermektedir. Galvanostatik şarj-deşarj çevrimi arttıkça, ikinci çevrimden 20. çevrime kadar olan şarj-deşarj eğrilerinin göstermiş olduğu eğilimler: (1) ~0,410 V değerinde gözlemlenen redoks piklerindeki polarizasyon artmaya devam etmiştir (2., 5. ve 20. çevrimler için sırasıyla 0,029 V; 0,034 V ve 0,054 V). Bu durum, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanoparçacıklarının kristal yapısının bozunmasından kaynaklı iyonik ve elektronik iletkenliğin sürekli azalmasından ve/veya katkı malzemesi karbon matriksin parçalanarak yapıdan ayrılmasından kaynaklanmaktadır; (2)deşarj sırasında ~0,200 V değerinde belirsiz bir plato ortaya çıkmıştır. Bu plato, yapıya H^+ girişinin varlığını atfedebilir [Zhou et al., 2016]; (3) ~0,200 V değerinde gözlemlenendeşarj platosu artan çevrimle birlikte genişlerken ~0,410 V değerinde gözlemlenen şarj-deşarj platoları küçülmüştür. Buna göre, ~0,410 V'lik voltaj platolarının civarında gözlemlenen kapasite kayıpları, bir şekilde ~ 0,200 V'lik değerinde çekilen kapasite ile telafi edilmiştir. 20. çevrimde ~0,410 V değerindeki platonun çok düzgün olmadığı gözlemlenmiştir. Tüm bu sonuçlar, tekrar eden CV taraması sırasında gözlemlenen sonuçlar ile örtüşmektedir.



Şekil 7.7: Karbon kaplı $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ elektrot malzemesinin 1 M Na_2SO_4 sulu elektrolit içerisinde 1 C akım yoğunluğundaki şarj-deşarj çevrim profilleri.

Karbon ile kaplanmış NVP katot malzemesinin 1 C akım yoğunluğunda ve 1 M Na_2SO_4 (6,5 başlangıç pH değerine sahip) sulu elektrolit içerisindekideşarj performans değerleri Şekil 7.8’de sunulmuştur. NVP/karbon karışımında çekilen

kapasite değerleri hesaplanırken NVP malzemesinin karışım içerisindeki kütlece yüzdesi baz alınmıştır. 1 C sabit akım yoğunluğu altında yürütölen elektrokimyasal ölçömler sonucunda NVP katot malzemesinden başlangıçta 45 mAh/g spesifik kapasite elde edilmiştir. Yaklaşık 20 çevrim sonrasında, elektrot malzemesi kapasitesinin %50'sini kaybederek yaklaşık olarak 22 mAh/g'lik spesifik kapasite vermiştir. Sadece 20 çevrimlik bir döngü sonucunda kapasitede gözlemlenen %50'lik kayıp, elektrot malzemesinin sulu elektrolit ortamı içerisinde kısmen çözünmesinden kaynaklanmaktadır. Çözünmeyi önlemek için karbon kaplama yapılmıştır ancak 3-elektrotlu beher hücrede kullanılan elektrolit hacminin fazla olması elektrot malzemesinin kısmen çözünmesini önleyememiştir. Ancak kaplamanın yapılmadığı elektrokimyasal sonuçlar ile karbon kaplı sonuçlar kıyaslandığında karbon katkısının elektrokimyasal performans üzerine büyük katkısının olduğu görölmüştür.

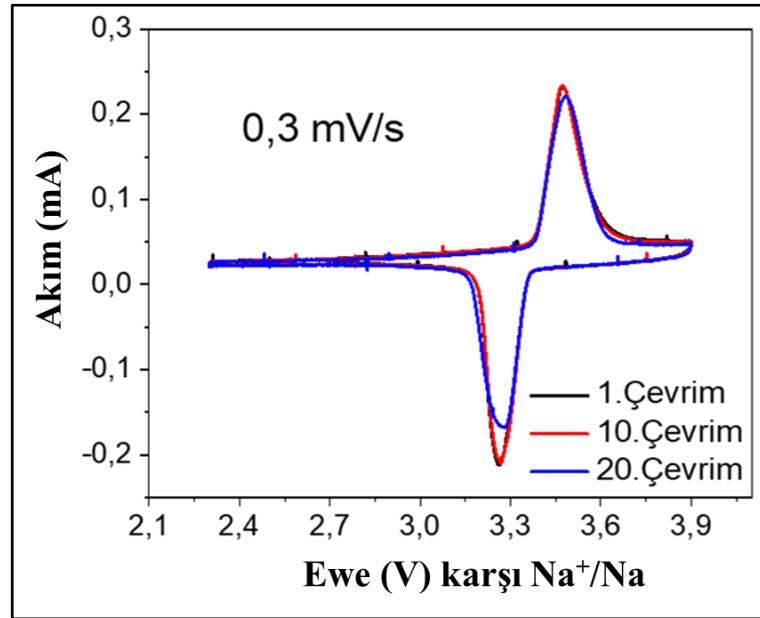


Şekil 7.8: Karbon kaplı $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ elektrot malzemesinin 1 C akım yoğunluğunda 1 M Na_2SO_4 elektrolit ortamı içerisindeki deşarj performansı.

7.7. Organik Elektrolit Ortamında Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

NVP elektrot malzemesinin eşit hacimde hazırlanmış Etilen Karbonat (EC) ve Dietilen Karbonat (DEC)'tan oluşan ve %5 Flöraetilen Karbonat (FEC) içeren organik çözücü içerisinde çözümlenerek hazırlanan 1 M NaPF_6 organik elektrolit içerisinde 0,3 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen CV testi grafiği Şekil 7.9'da sunulmuştur. İki

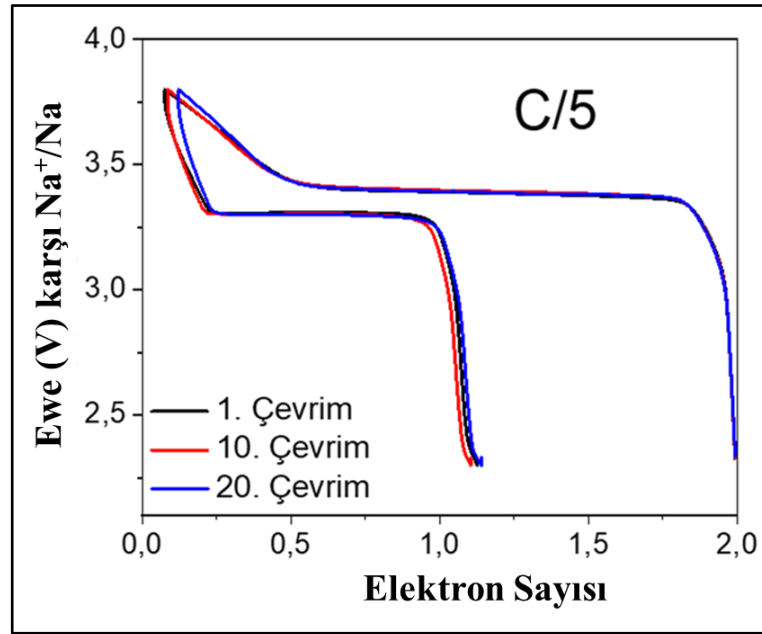
elektrotlu Swagelok hücrede Na referans elektroda karşı yapılan CV deneyi sonucunda elektrot malzemesinin elektrokimyasal kararlılığının 2,3 V ile 3,9 V aralığında olduğu bulunmuştur. Belirlenen voltaj aralığında bir çift redoks piki gözlemlenmiştir. Referans elektrot Na'ya karşı yaklaşık olarak 3,5 V değerinde gözlemlenen yükseltgenme piki, şarj sırasında katot malzemesinden Na iyonun yükseltgenerek ayrıldığını gösterirken negatif yöndeki tarama sırasında 3,3 V değerinde gözlemlenen pik ise Na iyonunun indirgenerek yapıya katıldığını ifade etmektedir. Ayrıca 20 çevrim boyunca yükseltgenme ve indirgenme piklerinin üst üste gelmesi, çalışılan NVP katot malzemesinin 1 M NaPF₆ organik elektrolit ortamı içerisinde yüksek kararlılıkta çalıştığını ifade etmektedir.



Şekil 7.9: NVP elektrot malzemesinin EC/DEC + %5 FEC çözücü karışımı içerisinde çözünmüş 1 M NaPF₆ elektrolit içinde 0,3 mV/s tarama hızındaki CV testi.

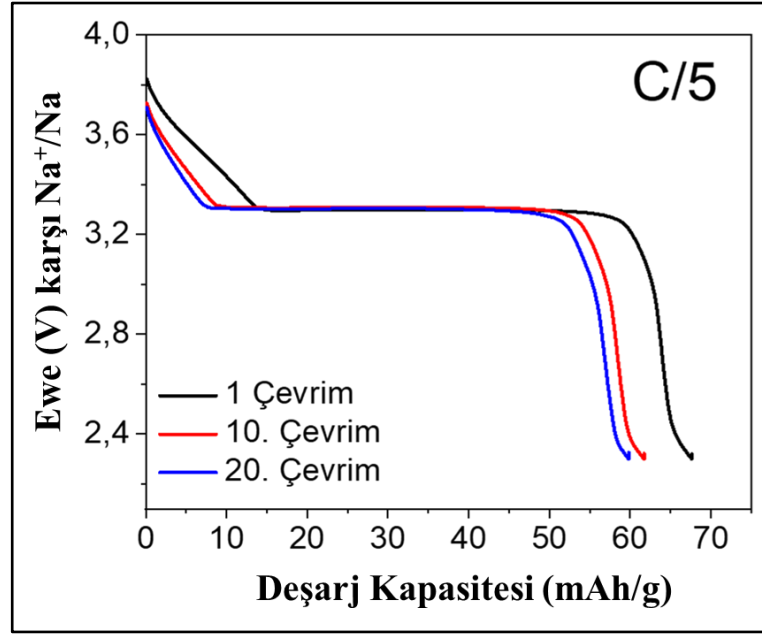
CV testi ile NVP katot malzemesinin elektrokimyasal olarak kararlı olduğu voltaj aralığı belirlendikten sonra aynı voltaj aralığı içerisinde C/5 sabit akım yoğunluğu altında galvanostatik şarj-deşarj testleri yapılmıştır. Katot malzemesinin iki elektrotlu Swagelok hücrede gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj eğrisi Şekil 7.10'da sunulmuştur. Galvanostatik şarj-deşarj çevrimleri sırasında 3,5 V ile 3,3 V civarında iki adet yatay plato gözlemlenmiştir. Elde edilen şarj-deşarj eğrileri Şekil 7.9'da bahsedilen CV grafiğindeki redoks pikleri ile bire bir örtüşmektedir. Ayrıca C/5'lik sabit akım yoğunluğu altında yapılan galvanostatik şarj-deşarj testi sırasında

yapıdan her bir çevrim sırasında yaklaşık olarak 2 mol elektronun çıktığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi şarj-deşarj sırasında beklenen kararlı fazlar $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3 + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^-$ tür. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ elektrot malzemesi, reaksiyon denkleminde görüleceği üzere $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ fazına dönerken 2 mol elektron vermektedir. Ayrıca tüm şarj-deşarj eğrileri 20 çevrimlik şarj-deşarj döngüsü boyunca üst üste olması, NVP elektrot malzemesinin CV deneylerinde olduğu gibi sabit akım altındaki elektrokimyasal ölçümler sırasında da kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.10: NVP elektrot malzemesinin EC/DEC + %5 FEC çözücü karışımı içerisinde çözülmüş 1 M NaPF_6 organik elektroliti içinde C/5 sabit akım yoğunluğundaki galvanostatik şarj-deşarj grafiği.

NVP elektrot malzemesinin 1 M NaPF_6 organik temelli elektrolit içerisindeki kapasite-voltaj grafiği Şekil 7.11’de sunulmuştur. NVP elektrot malzemesinindeşarj kapasitesi 1. çevrimde yaklaşık 70 mAh/g olup devam eden çevrimlerde kapasinde fazla düşüş gözlemlenmiştir. 20 çevrim sonucunda kapasitesinin %90’ını koruyarak 60 mAh/g’lik gravimetrik kapasite verdiği gözlemlenmiştir. Birinci çevrimde SEI tabakası oluşmasından dolayı elektrot malzemesinden çekilen kapasite diğer çevrimlere oranla yüksektir. Devam eden çevrimlerde malzemenin karakteristik performansı gözlenmektedir. Bu nedenle katot malzemesinin karakteristik elektrokimyasal performansı devam eden çevrimler üzerinden değerlendirilirse, C/5’lik akım yoğunluğunda testi sırasında organik elektrolit ortamı içerisinde elektrokimyasal kararlılığının oldukça yüksek olduğu görülür.

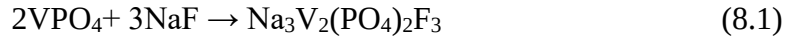


Şekil 7.11: NVP elektrot malzemesinin EC/DEC + %5 FEC organik çözücülerinde çözünmüş 1 M NaPF₆ elektroliti içinde C/5 sabit akım yoğunluğundaki deşarj kapasiteleri.

8. Na₃V₂(PO₄)₂F₃ KATOT MALZEMESİ YARIM HÜCRE ÇALIŞMALARI

8.1. Elektrot Malzemesinin Sentezi

Na₃V₂(PO₄)₂F₃ iki basamaklı reaksiyon üzerinden üretilmiştir. İlk basamakta, VPO₄ malzemesi, NH₄H₂PO₄ (Ekstra saf, JUNSEI), V₂O₅ (%99,9, SMC) ve karbon siyahı (Süper-P, TIMCAL) stokiometrik oranlarda reaksiyona sokularak sentezlendi. Sentez aşamasında, başlatıcı reaktifler bilyeli değirmende kullanılan jarın içerisine alındıktan sonra 20 Hz frekansla 24 saat boyunca öğütölüp pellet halinde preslendi. Pellet, argon gazı akışı varlığında 4 saat boyunca 750 °C’de sinterlendi. Son olarak, pellet oda sıcaklığına kadar soğutulup tekrar bir havan içerisinde öğütüldü. Sentez aşamasının ikinci adımında, ilk basamakta sentezlenen VPO₄ ve NaF (%99, Aldrich) malzemeleri bir havanda yarım saat kadar karıştırıldıktan sonra bilyeli değirmen içerisinde 1 saat 20 Hz de homojen karışım yapıldı. Daha sonra toz karışım, pellet halinde preslenmiş ve 5 saat azot atmosferi altında farklı sıcaklıklarda sinterlendi.



8.2. Malzemeler ve Elektrotun Hazırlanması

NVPF katot malzemesi, test edilmeden önce Retsch Marka değirmende 25 frekansta 3 saat boyunca öğütüldü. Katot çamuru, kütlece %80 NVPF (aktif madde), %10 PVDF (bağlayıcı) ve %10 ketjen siyahı karbon (iletkenlik ajanı) 10mL’lik cam şişelerde NMP içerisinde çözülerek hazırlandı. Karışımda homojenlik sağlanması için 24 saat boyunca bir manyetik karıştırıcı üzerinde çamur karıştırıldı. Hazırlanan katot çamuru test edilmeden önce boş bir grafit plaka üzerine uygun miktarda sürüldü ve yaklaşık olarak 3 saat boyunca 80 °C hava ortamı içerisinde kurutuldu.

8.3. Elektrokimyasal Testler

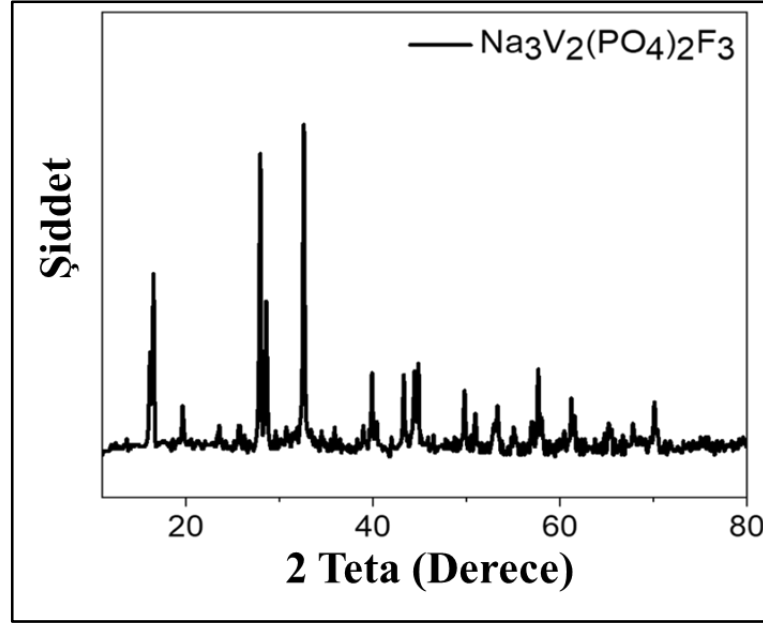
Tüm Elektrokimyasal yarım hücre testleri (CV ve sabit akım şarj/deşarj) 20 mL'lik beherler içerisinde ve VMP3 Biologic potansiyostat kullanılarak yapıldı. Testler sırasında çalışma elektrotu olarak NVPF, karşıt elektrot olarak boş grafit, elektrolit olarak sulu NaNO_3 çözeltisi ve referans elektrot olarak SCE kullanıldı. Çevrimsel voltametre testleri 1 mV/s tarama hızında ve SCE'ye karşı 0,2 V ile 0,9 V aralığında yürütülürken sabit akımlı galvanostatik testler, CV deneyinde belirlenen voltaj aralığında ve 1 C sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirildi.

8.4. Malzeme Özelliği Karakterizasyonu

Sentezlenmiş NVPF katot malzemesinin kristalografik yapısı, monokromatik Cu $K\alpha$ radyasyon ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) Bruker D8 difraktometreli XRD ile incelendi ve difraksiyon verileri 10° - 80° aralığında dakikada 2° dk^{-1} tarama hızında toplandı. Katot malzemesinin yüzey morfolojisi, Philips XL30 SFEG marka SEM cihazı ile incelendi.

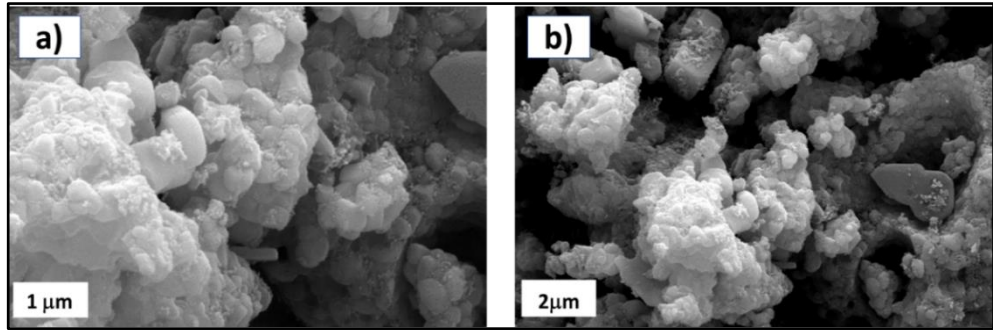
8.5. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

NVPF malzemesine ait XRD grafiği Şekil 8.1'de sunulmuştur. NVPF malzemesinin referans XRD grafiği ile mevcut üretilen numunenin XRD'si karşılaştırıldığında, sözü edilen sentez yöntemi kullanılarak elde edilmeye çalışılan NVPF malzemesi herhangi bir safsızlık içermemekte olup doğru faz elde edilmiştir. Aynı zamanda keskin XRD pikleri [Gover et al., 2006, Shakoore et al., 2012, Song and Liu, 2013]. NVPF elektrot malzemesinin yüksek kristal bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 8.1: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ katot malzemesine ait XRD grafiği.

Sentezlenmiş NVPF malzemesinin yüzey yapısı ve morfolojisi hakkında detaylı bir bilgiye sahip olabilmek için toz halindeki NVPF malzemesinin SEM görüntüleri çekilmiş ve sonuçlar Şekil 8.2 (a) ve (b)'de sunulmuştur. SEM görüntüleri, NVPF malzemesinin tane boyutları 1 ile 2 μm arasında değişen parçacıklardan oluştuğunu ve numunenin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır.



Şekil 8.2: a) Katkısız NVPF malzemesinin SEM görüntüsü, b) karbon katkılı NVPF malzemesinin SEM görüntüsü.

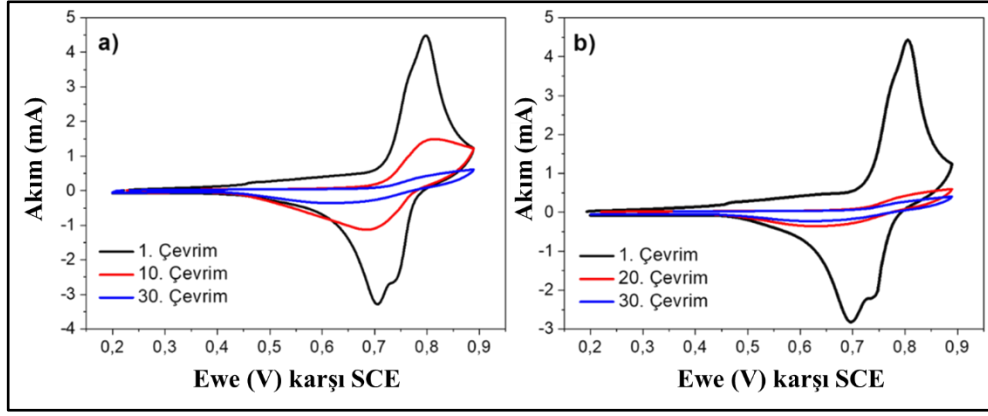
8.6. Sulu Elektrolit Ortamında Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

NASICON yapılı saf NVPF malzemesinin elektrokimyasal performansı CV deneyleri ile değerlendirildi. CV testleri üzerinden bu yapıya sodyum iyonunun interkalasyon sürecini incelendi. 1mV/s tarama hızında ve 1 M NaNO₃ elektrolit çözeltisi içerisinde yapılan CV testi sonucunda, malzemenin birkaç çevrim sonra çözündüğü gözlemlenmiştir. Yapıdaki bu çözünme sebebinin elektrolit pH'sın dan kaynaklanıp kaynaklanmadığını anlamak amacıyla pH testlerine başlandı. Bu amaçla, testlere başlamadan önce NaNO₃ elektrolit ortamının pH değerleri, sitrik asit ve NaOH kullanılarak farklı pH değerlerine çekildi. Yapılan tüm çalışmalar sonucunda, NVPF malzemesinin sulu elektrolit ortamı içerisinde çözünmesine engel olunamamıştır (Şekil 8.3).



Şekil 8.3: Boş NVPF malzemesinin CV testleri sonucundaki çözünürlük testleri görüntüleri.

NVPF malzemesinin farklı pH değerlerinde hazırlanmış 1 M NaNO₃ elektroliti içerisinde 1 mV/s tarama hızlarında ayrı ayrı yapılan CV testleri Şekil 8.4 (a) ve (b)'de sunulmuştur. NVPF'nin yapısındaki sodyum iyonu, SCE referans elektrota karşı 0,8 V değerinde yükseltgenirken, yaklaşık olarak 0,75 V ile 0,7 V değerlerinde indirgenmektedir. Fakat hem NVPF'nin sulu ortam içerisindeki çözünürlüğünden hem de zayıf iletkenlik değerine sahip olmasından dolayı redoks piklerinde, ilerleyen çevrimlerle beraber hızlı bir şekilde azalma görülmektedir. Yaklaşık olarak 20 çevrim sonra yok sayılabilecek kadar düşük akım değerlerinde redoks pikleri gözlenmektedir.

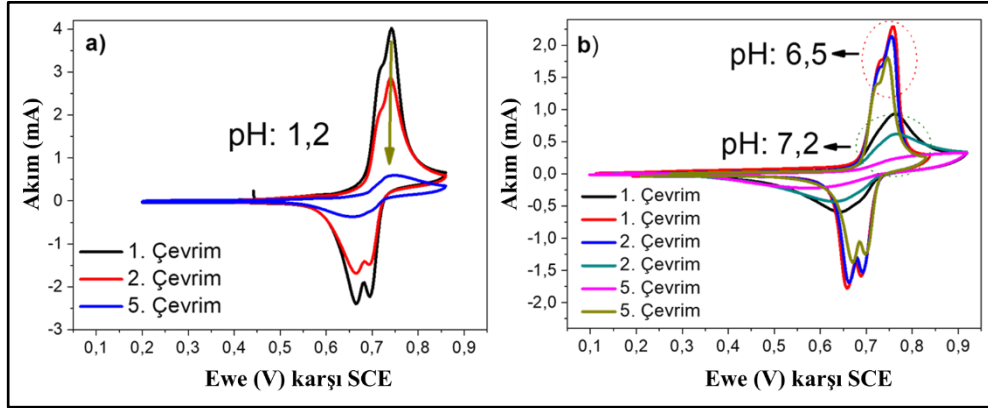


Şekil 8.4: a) NVPF'nin pH: 5,1 değerlerine sahip 1 M NaNO₃ elektroliti içerisinde çevrimsel voltametre grafikleri, b) NVPF'nin pH: 6,72 değerlerine sahip 1 M NaNO₃ elektrolit içerisinde çevrimsel voltametre grafikleri.

NVPF katot malzemesi, 1 M NaNO₃ içerisinde 1 mV/s tarama hızında yürütülen CV deneyleri sırasında belirli voltaj uygulandığında birkaç çevrim sonrasında çözünmeye başladığı gözlemlenmiştir. Çevrimsel voltametre testine başlamadan önce yeni hazırlanmış 1 M'lik NaNO₃ çözeltisinin başlangıç pH değerleri, 7,2 olarak ölçülmüştür. Bu noktadan sonra çözünmenin sebebinin elektrolit pH değeri ile herhangi bir ilişkisinin olup olmadığı incelendiğinde, NASICON yapıları NVPF malzemesinin çok asidik ortam içerisinde (pH:1-2) herhangi bir çözünmeye uğramadığı gözlemlenmiştir (Şekil 8.5(a)). Elektrolit ortamın pH değerini ayarlamak için tüm çalışmalarda sitrik asit ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Ancak çok asidik ortamda, NVPF malzemesinin sulu ortamdaki redoks piklerinde çok hızlı bir düşüş gözlemlenmiştir. Bunun sebebi, kuvvetli asidik ortamda fazlaca bulunan protonların yapıya adsorplanmasından kaynaklanmaktadır. Yeni hazırlanmış başlangıç pH değeri 7,2 olan sulu elektrolit içerisinde çözünmeden dolayı redoks piklerinden çok hızlı bir düşüş görülürken, elektrolit pH değeri 6,2-6,6 aralığında iken redoks piklerinin şiddetindeki azalma kısmen azalmıştır (Şekil 8.5(b)). Ancak bu pH değerlerinde gözlemlenen redoks piklerindeki azalma seviyesi, kuvvetli asidik ortama göre daha yavaş gerçekleşmiştir. Elektrolit pH değeri 6,5 iken piklerin şiddetindeki kısmi azalma, polianyonik yapıları NVPF katot malzemenin iletkenliğinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

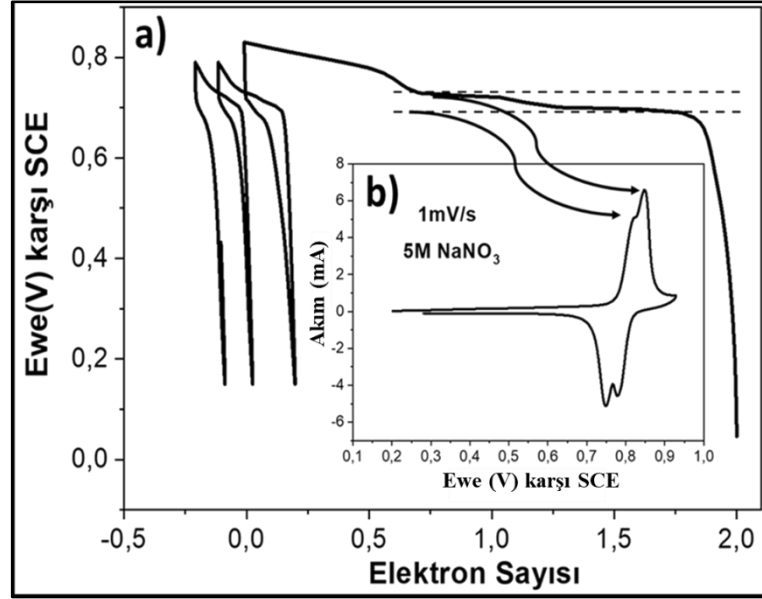
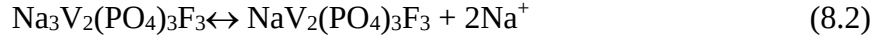
Malzemenin iletkenlik probleminden kaynaklanan kapasite düşüşü önleyebilmek adına yapılan bir diğer deneme, elektrolit ortamının derişimini artırmak olmuştur. Elektrolit ortamının derişimini artırmak, bu pil konfigürasyonu üzerine çeşitli avantajlar sağlamıştır. İlki, derişim arttıkça elektrolit ortamının pH değeri

düşeceği için elektrolit pH değerini istenilen aralığa getirmek için ekstra asit veya baz çözeltisi sarf edilmeyecektir. Deney sırasında yeni hazırlanan 5 M'lik NaNO₃ elektrolit çözeltisinin başlangıç pH değerinin 6,5 olarak ölçülmesi, pH ayarlamak için kullanılacak malzeme sarfiyatını ortadan kaldırmış oldu (Şekil 8.5(b)). Diğer bir avantajı ortamın iyonik derişim arttığı için iyon difüzyonu için gerekli yürütücü kuvveti artırmak olmuştur.



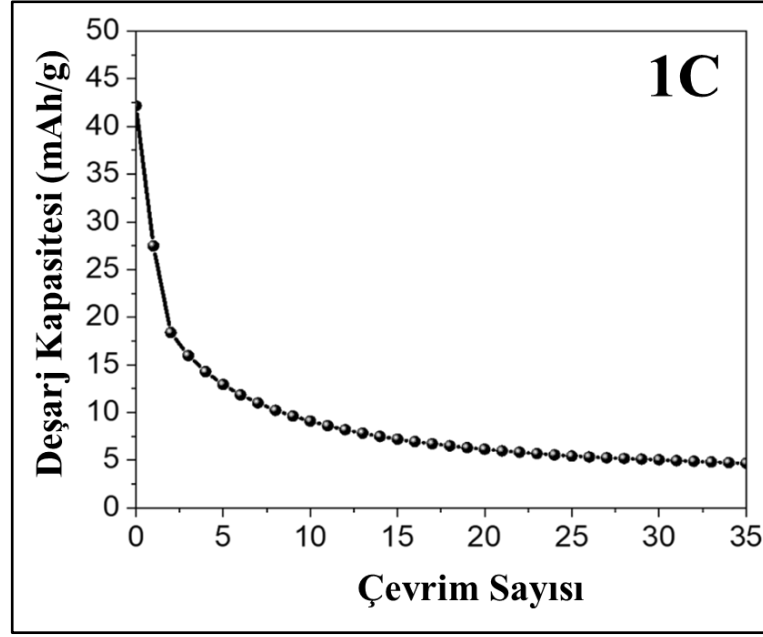
Şekil 8.5: a) PH değeri 1,2 olan b) farklı pH değerlerine sahip 1 M NaNO₃ sulu elektrolit içerisindeki karbon katkılı NVPF malzemesinin 1 mV/s tarama hızındaki CV grafiğı.

NVPF elektrot malzemesinin Na depolama kapasitesi, belirlenen optimum elektrolit koşulları altında, sabit akım şarj/deşarj testleri ile incelenmiştir (Şekil 8.6(a)). Galvano testinde gözlemlenen iki platonun, CV testlerindeki yükseltgenme pikleri ile uyum sağladığı gözlemlenmiştir. Organik elektrolit içerisinde yapılan literatür çalışmalarında, NVPF malzemelerinden 2Na⁺ iyonunun ekstrakte olduğu, yapının şarj-deşarjı sırasında $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_3 \leftrightarrow \text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3 + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^-$ şeklinde değiştiğı kanıtlanmıştır [Bianchini et al., 2015, Jian et al., 2015, Jian et al., 2014a]. Sulu elektrolit içerisinde test edilen NVPF malzemesinin aynı elektrokimyasal davranış sergilediğı gözlemlendi. Sabit akım altında yürütölen şarj-deşarj testleri, elektrokimyasal süreç sırasında ilk çevrimde yapıdan 2 tane Na⁺ iyonu interkale olabildiğini göstermektedir. Ancak NVPF elektrot malzemesinin elektrokimyasal kararlılığının sulu faz içerisinde düşük olması nedeniyle devam eden çevrimlerde yapıdan daha düşük sayıda iyon giriş/çıkışı gözlemlenmiştir. İyon interkalasyonu için önerilen reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olacaktır;



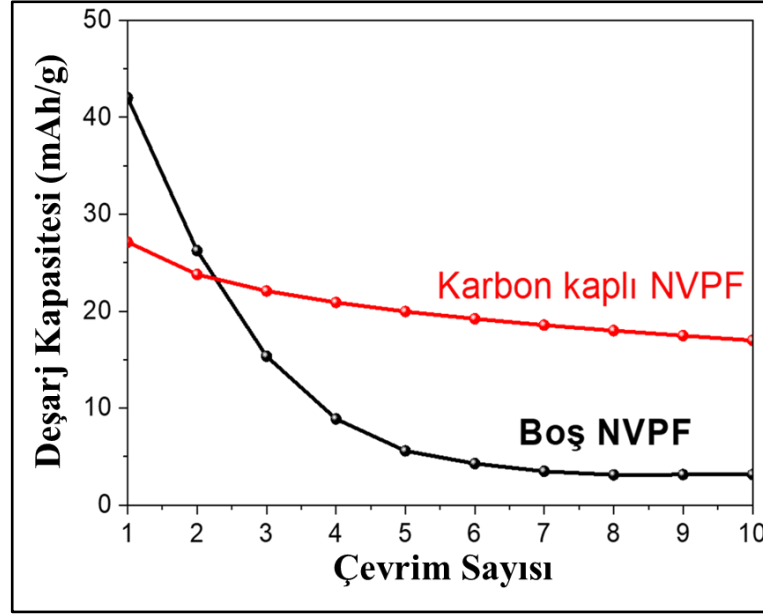
Şekil 8.6: a) NVPF malzemesinin 1 C sabit akım yoğunluğundaki şarj/deşarj testi, b) NVPF malzemesinin 1 mV/s tarama hızında ve pH değeri 6,5 olan 5 M NaNO₃ elektrolit içerisindeki CV eğrisi.

Galvanostatik şarj-deşarj testleri sırasında 5 M NaNO₃ elektrolit içerisinde 1 C akım yoğunluğunda yapılan test sırasında, kapasite değerleri hesaplanırken elektrot çamuru içerisinde %80 oranında bulunan elektroaktif NVPF malzemesinin ağırlığı baz alınmıştır. Yaklaşık 35 çevrimlik şarj/deşarj sırasında elde edilen kapasite mAh/g cinsinden başlangıçta 42 mAh/g olup, devam eden çevrimlerde başlangıç kapasitenin %90'ını kaybederek yaklaşık 5 mAh/g değerlerinde kapasite elde edilmiştir (Şekil 8.7). Bunun sebebi, katot malzemesinin sulu elektrolit ortamı içerisinde çözünmesinden ve iletkenliğinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır [Liu et al., 2019].



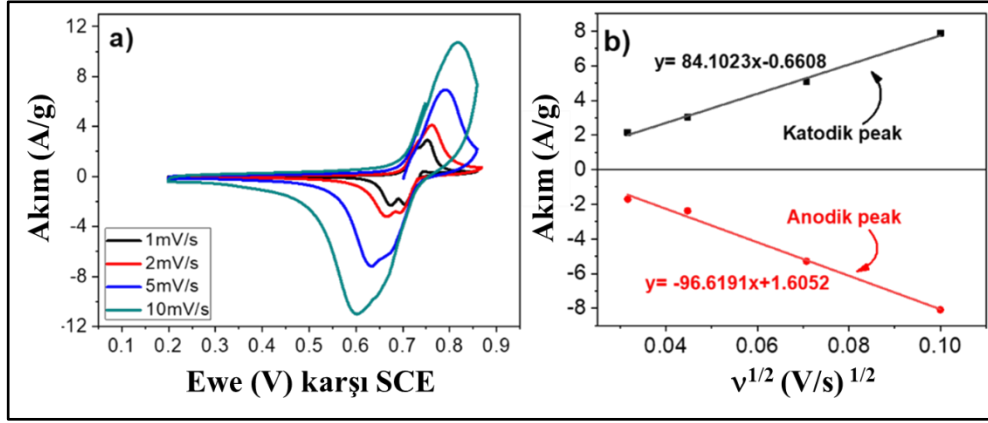
Şekil 8.7: Sabit akım yoğunluğu altında (1 C) ve pH değeri 6,5 olan 5 M NaNO₃ elektroliti içerisinde boş NVPF elektrot malzemesinin deşarj kapasitesi.

NVPF katot malzemesinin sulu elektrolit ortam içerisindeki çözünürlüğünü önlemek ve iletkenliğini artırmak için karbon malzemesi ile NVPF malzemesi kaplama yapıldı. NVPF elektrot malzemesinin karbon kaplaması NVP malzemesinde bahsedildiği gibi glikoz ile aktif malzeme ilk önce 10:1 oranında karıştırılıp daha sonra tüp fırın içerisinde 650 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca ısıtılma işlemi sonucunda yapılmıştır. Karbon kaplı katot malzemesinden çekilen akım değerlerinin boş NVPF'nin performansı ile karşılaştırmak için karbon kaplı NVPF malzemesinin sabit akım altındaki şarj-deşarj testleri 5 M NaNO₃ elektrolit ortamı içerisinde gerçekleştirildi. Karbon kaplı ve boş NVPF elektrot malzemesinden 1 C akım yoğunluğunda çekilen deşarj kapasite değerleri Şekil 8.8'de sunulmuştur. Karbon katkısı durumunda katot malzemesinden çekilen başlangıç kapasite değeri boş NVPF elektrot malzemesinden elde edilen başlangıç kapasiteye göre daha azdır. Ancak karbon katkısı, sulu faz içerisinde NVPF elektrotun çözünmesini önlemesi ve iletkenliği artırması nedeniyle NVPF elektrot malzemesinden devam eden çevrimlerde daha az kapasite kaybı gözlemlenmiştir.



Şekil 8.8: Karbon kaplı ve kapsız NVPF elektrot malzemesinin 1 C akım yoğunluğunda 5 M NaNO₃ elektrolit içindeki deşarj kapasite performansları.

NVPF elektrot malzemesinin sulu elektrolit içerisindeki kinetik davranışı incelemek için farklı tarama hızlarında CV deneyleri yapıldı (Şekil 8.9(a)). CV eğrileri üzerindeki zirve akımları ile tarama hızlarının kare kökleri arasındaki doğrusal ilişki fit edilerek NVPF yapısı içerisindeki Na⁺ iyonu katsayısı D_{Na^+} , tez kapsamında çalışılan ilk katot malzemesi NMO’ da bahsedilen Randles-Sevcik eşitliği (Eşitlik 4.1) ile hesaplandı. Eşitlik 4.1’de elektron transferini gösteren n sayısı NVPF malzemesi için 2, elektrot ile elektrolit arasındaki etkin yüzey alanı 0,8 cm² olarak alındı. Kristal yapıdaki sodyum iyon derişimi (C_{Na^+}) değeri kristal yapının kafes parametreleri üzerinden $1,976 \times 10^{-6}$ mol/cm³ olarak hesaplandı. Şekil 8.9 (a)’da ki zirve redoks akımlarına karşı tarama hızlarının karekökleri arasındaki doğrusal ilişki Şekil 8.9 (b)’de sunulmuştur. Anodik ve katodik bölgede fit edilerek çizilen doğrusal denklemlerin eğimleri, pozitif ve negatif yöndeki Na-iyonu difüzyonunu göstermektedir. Elde edilen anodik ve katodik D_{AB} değerleri sırasıyla $1,913 \times 10^{-8}$ cm²/s ve $2,198 \times 10^{-8}$ cm²/s olarak bulunmuştur. Elde edilen bu katsayı değerleri, NVPF malzemesinin organik elektrolitteki difüzyon katsayısı değerlerinden büyüktür [Zhang et al., 2015]. Sulu elektrolit ortamı içerisinde hesaplanan difüzyon katsayı değerleri, NVPF katot yapısından dışarı veya yapı içerisine daha hızlı iyon difüzyonunun gerçekleştiğinin bir göstergesidir.



Şekil 8.9: a) Farklı tarama hızlarındaki test edilmiş NVPF malzemesinin CV grafiği, b) Randles-Sevcik eşitliği kullanılarak çizilmiş tarama hızlarının kareköklerine karşı CV pikleri.

CV deneylerinde ölçülen akım değerleri faradik ya da kapasitif olaylardan kaynaklanır. Eğer ortamda faradik süreç baskın ise, bu tip süreçte, Nernst eşitlikleri kullanılarak yapılan kütle denkliği sonucunda türetilen Randles-Sevcik eşitliğinde CV eğrilerindeki zirve piklerin tarama hızının karekökü ile orantılı olduğu bilinmektedir (Eşitlik 8.3). Eğer elektrokimyasal süreçte faradik proses baskın ise, çekilen akım; $i = A \cdot C_d \cdot v$ şeklinde ifade edilmektedir. Burada v notasyonu ile gösterilen tarama hızının çekilen akım ile doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Sonuç olarak elektrokimyasal süreçte faradik mi yoksa kapasitif olay mı baskın olduğunu anlamak için akım ile tarama hızı arasındaki bağlantıyı kuran aşağıdaki güç kanunu eşitliğinden yararlanılır [Lindström et al., 1997];

$$i = av^b \quad (8.3)$$

Bu eşitlikte i simgesi mA cinsinden çekilen en zirve CV akımını, v simgesi tarama hızını, a ve b terimleri ise eşitlikte kullanılan ayarlanabilen sabit sayılardır. Eşitlik (8.3)'ün her iki tarafının logaritması alınırsa;

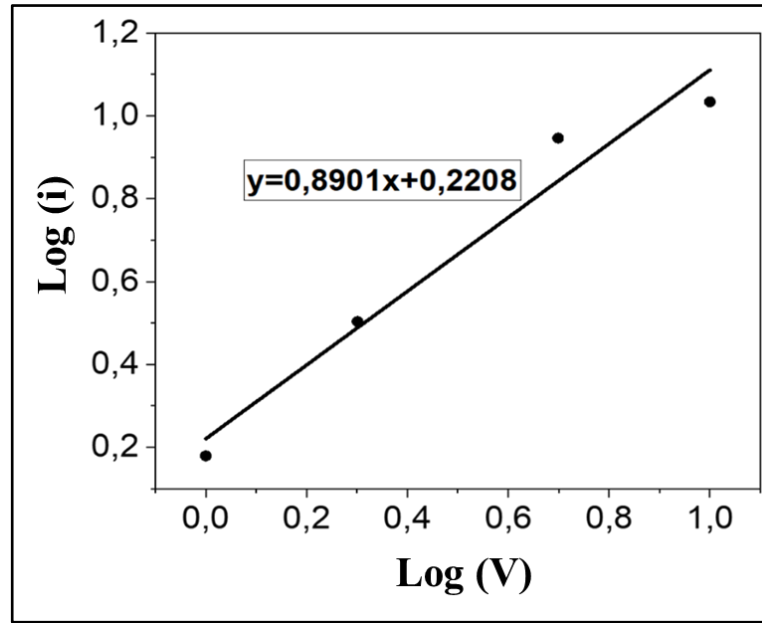
$$\log(i) = \log a + b \log(v) \quad (8.4)$$

eşitliği elde edilir.

Pil çalışırken faradik ve kapasitif davranışlardan hangisinin üstün olduğunu b simgesi gösterir. Eğer b değeri 0,5'e yakın ise difüzyon kontrollü faradik davranış

baskındır. Eğer b değeri 0,8 ile 1 arasında ise kapasitif davranışın baskın olduğu anlamına gelir [Bard et al., 1980].

Şekil 8.9 (a)'da ki zirve yükseltgenme pikleri baz alan logaritmik akım değerlerine karşı çizilen logaritmik tarama hızı grafiği Şekil 8.10'da sunulmuştur. Grafiğin eğimine denk gelen b değeri 0,8901 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç NVPF malzemesinin 1 M sulu NaNO_3 elektrolit çözeltisi içerisinde reaksiyon kinetiğinde faradik davranışın baskın olduğunu göstermektedir.

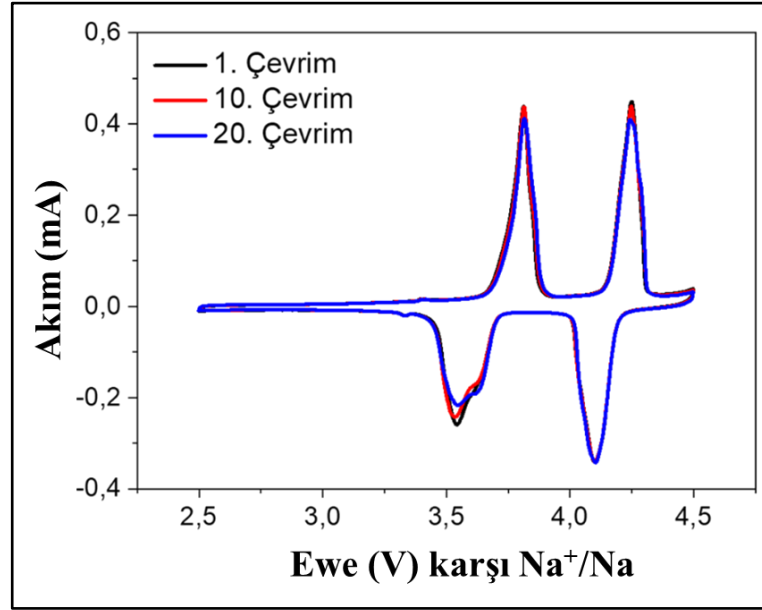


Şekil 8.10: PH değeri 6,3 olan 1 M NaNO_3 elektroliti içerisinde farklı tarama hızlarında yapılan CV testindeki oksidasyon zirve akımlarını temel alan $\log(i)$ 'ye karşı logaritmik tarama hızı grafiği.

8.7. Organik Elektrolit Ortamında Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

Organik elektrolitli hücre konfigürasyonunda çalışma elektrotu olarak görev yapan NVPF elektrot malzemesinin eşit hacimde EC ve DEC organik çözücülerinden hazırlanmış ve %5 FEC katkısı içeren çözücü ortamında çözünen 1 M NaPF_6 organik elektroliti içerisindeki CV testi grafiği Şekil 8.11'de sunulmuştur. Organik elektrolit ortamında yapılan CV testleri iki elektrotlu Swagelok hücrelerde gerçekleştirildi. Swagelok hücre konfigürasyonunda metalik Na, hem karşıt elektrot hem de referans elektrot olarak alındı. NVPF elektrot malzemesinin referans elektrot Na'ya karşı elektrokimyasal olarak kararlı olduğu voltaj aralığı 2,5 V ile 4,5 V olarak bulunmuştur.

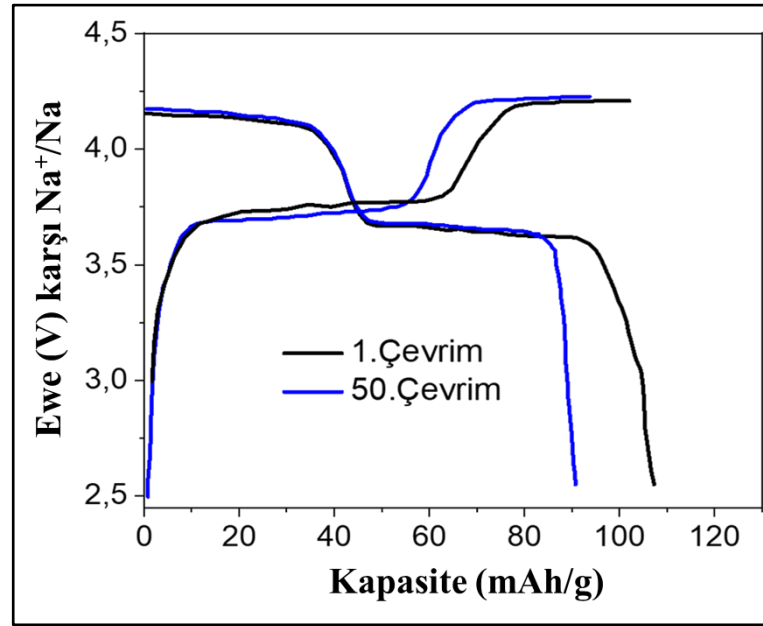
Çalışılan voltaj aralığında yapıda mevcut 2 mol Na iyonuna ait 2 adet yükseltgenme, 2 adet indirgenme piki mevcuttur. 20 çevrim boyunca redoks piklerinden çekilen akım değerlerinde herhangi bir azalma olmadığı görülmektedir. Bu durum NVPF elektrot yapısının organik elektrolit ortamında sulu faza göre daha kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 8.11: NVPF elektrot malzemesinin EC/DEC + %5 FEC organik çözücü karışımı içerisinde çözünmüş 1 M NaPF₆ organik elektroliti içerisinde 0,5 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi.

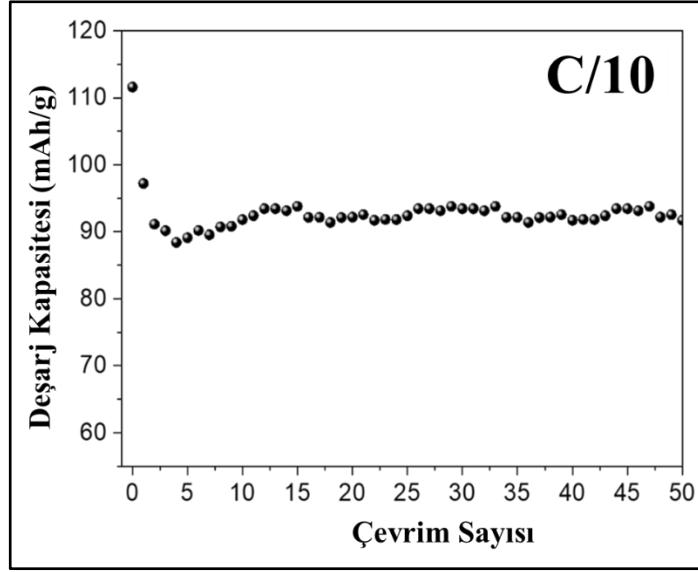
Şekil 8.12, NVPF katot malzemesinin seçilen çevrimlerde bir şarj edilebilir Na-iyon pildeki elektrokimyasal profilini göstermektedir. Şarj-deşarj profelleri, yaklaşık 3,7 V ve 4,2 V'lik ortalama voltaj değerlerine sahip iki yatay platonun varlığını göstermektedir. NVPF elektrot malzemesinin ortalama voltaj değeri (~3.95 V) aynı V³⁺/V⁴⁺ redoks çiftine sahip katot malzemeleri arasında en yüksektir. V₂O₅ ve LiV₃O₈ gibi vanadyum oksitlerin ortalama voltajı metalik lityuma karşı 2,7 V ile 3,5 V aralığındadır [Tarascon and Armand, 2011]. Li_{2-x}NaV₂(PO₄)₃ ve Li_{1-x}Na₂FeV(PO₄)₃ gibi NASICON yapılı elektrotların ortalama voltajı, lityum hücrelerde V³⁺/V⁴⁺ redoks çifti ile yaklaşık 3.8 V'dir [Padhi et al., 1997b]. Üstelik, Na₃(VO)₂(PO₄)₂F'nin kristal yapısı NaV₂(PO₄)₂F₃'e çok benzese de, V⁴⁺/V⁵⁺ redoks çiftli Na₃(VO)₂(PO₄)₂F'den daha voltaj değerine sahiptir [Sauvage et al., 2006]. Bu malzemedeki V³⁺/V⁴⁺'ün yüksek potansiyelinin sebebi, yapıdaki anyon gruplarının güçlü indüktif etkilerinden kaynaklanmaktadır. Flor ve fosforun oksijenden daha güçlü indüktif etkileri, V³⁺/V⁴⁺

redoks çiftinin denge potansiyelini büyük oranda değiştirir [Zhuo et al., 2006]. Yüksek voltaj değeri, elektrot malzemesinin daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması demektir. Bu durum daha düşük voltaj değerine sahip olmasından dolayı Li iyon pillere kıyasla daha düşük voltaj değerine sahip olan Na iyonun pratik uygulamaları için oldukça önemlidir [Ramzan et al., 2009].



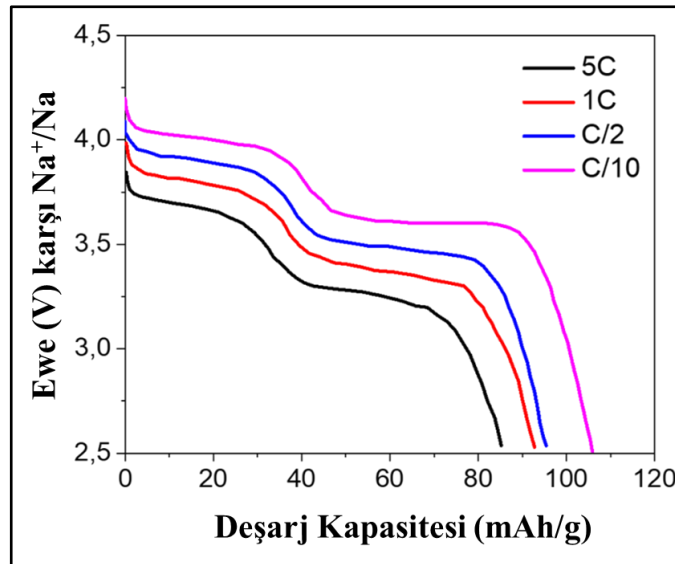
Şekil 8.12: NVPF elektrot malzemesinin EC/DEC + %5 FEC organik çözücü karışımı içerisinde çözünmüş 1 M NaPF₆ elektroliti içerisinde C/10 akım yoğunluğundaki deşarj eğrileri.

Yüksek voltaj değerine sahip NVPF elektrot malzemesini EC/DEC + %5 FEC organik çözücü içerisinde çözünmüş 1 M NaPF₆ elektroliti içerisinde ve C/10 akım sabit akım yoğunluğundaki deşarj kapasite performansı Şekil 8.13’de sunulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi devam eden çevrimlerde NVPF’nin deşarj kapasite değerleri stabil olup yaklaşık olarak 110 mAh/g değerine sahiptir. NVPF katot malzemesinden 30 çevrim boyunca herhangi bir kapasite kaybı gözlemlenmemiştir.



Şekil 8.13: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ elektrot malzemesinin EC/DEC + %5 FEC organik çözücü karışımı içerisinde çözünmüş 1 M NaPF_6 elektroliti içerisinde ve C/10 sabit akım yoğunluğundaki çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak deşarj kapasitesi.

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ elektrot malzemesinin 1 M NaPF_6 organik temelli elektrolit içerisinde farklı akım yoğunluklarındaki elektrokimyasal performansı Şekil 8.14'te sunulmuştur. NVPF katot malzemesi C/10 akım yoğunluğunda 118 mAh/g, C/2 akım yoğunluğunda 108 mAh/g, 1 C akım yoğunluğunda 105 mAh/g ve 5 C gibi yüksek akım yoğunluğunda 95 mAh/g kapasite vermiştir.



Şekil 8.14: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ katot malzemesinin EC/DEC + %5 FEC organik çözücü içerisinde çözünmüş 1 M NaPF_6 elektroliti içerisinde ve farklı akım yoğunluklarındaki deşarj performansları.

9. SONUÇLAR

Bu tezin amacı, daha düşük maliyetli ve yüksek güvenilirliğe sahip sulu elektrolitli Na-iyon piller için katot malzemelerinin elektrokimyasal performanslarının optimize edilmesidir. Sulu elektrolit ortamlarında başarıya ulaşılan katot malzemeleri ile uygun anot malzemeleri bir araya getirilerek tam hücreler oluşturulmuştur. Bu amaca ulaşmak için metal oksit bazlı, polianyonik bazlı ve NASICON tipi katot malzemeleri ekonomik ve pratik yöntemler ile ayrı ayrı sentezlenmiştir. Sentez işlemlerinden sonra hedef elektrot malzemeleri önce XRD, SEM, TEM, FTIR ve EDAX gibi ileri karakterizasyon yöntemlerinden birkaçı ile yapısal olarak karakterize edilirken elektrokimyasal performanslarının değerlendirilmesi için çevrimsel voltametre ve sabit akım altında uygulanan şarj/deşarj testleri yapılmıştır.

Tez kapsamında ilk çalışılan malzeme, metal oksit bazlı NMO katot elektrotudur. NMO elektrot malzemesi üretimi kompleks işlem gerektirmeyen, ölçeklenebilir, ekonomik ve pratik bir yöntem olan katı-hal reaksiyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Elektroaktif malzemenin üretim basamaklarından biri olan bilyeli değirmende farklı sürelerde öğütme işlemi yapılarak öğütme süresinin elektrokimyasal performans üzerine etkileri incelenmiştir. 3 saat öğütme işlemi sonrasında alınan numunelerin CV testleri ile belirlenen kararlı voltaj aralığı 0 V ile 0,95 V aralığında 1 C akım yoğunluğunda ve 1 M NaNO₃ elektrolit içerisindeki 40 mAh/g iken 1 saatlik öğütme sonrasında elektrot malzemesinin gravimetrik kapasite değerleri ortalama 30 mAh/g olarak elde edilmiştir. Herhangi bir öğütme işlemine tabi tutulmadan test edilen NMO katot malzemesi ise ortalama 1 C akım yoğunluğunda ve 1 M NaNO₃ elektrolit çözeltisi içerisinde 20 mAh/g spesifik kapasite vermiştir. En yüksek kapasite değerinin elde edildiği 3 saatlik öğütülmüş numune ile sonraki elektrokimyasal testler yapılmıştır. 1,5 M NaNO₃ elektroliti içerisinde elektrot malzemesi elektrot malzemesi 1 C akım yoğunluğunda test edildiğinde ortalama 85 çevrim boyunca %100 şarj-deşarj verimi ile ortalama 45 mAh/g tersinir kapasite değeri sergilemiştir. Nötr pH değerine sahip 1,5 M NaNO₃ değerlerinde ve 1 C'den 10 C'ye değişen farklı akım hızlarında test edilen NMO yüksek çevrim kararlılığı sergilemiştir.

Elektrokimyasal yarım hücre deneyleri ile optimize edilen NMO elektrot malzemesi, sulu elektrolit fazında çözünmüş Na₂S₅ polisülfid ile bir araya getirilerek sulu elektrolitli bir şarj edilebilir Na-iyon tam hücresi oluşturulmuştur. ARSIB

sistemlerinde suların kararsızlığından dolayı uygun bir anot malzemesi bulmak zor olduğu için çözünmüş polisülfid aktif anot olarak mükemmel bir alternatiftir. NMO//Na₂S₅ tam hücresi oluşturulmadan önce hücrenin çalışma aralığını ve anot ile katot arasındaki yük denkliliğini yapmak için önce sodyum polisülfid CV ve galvanostatik şarj/deşarj testleri yapıldı. Sulu Na₂S₅ anolitin testlerinde, referans elektrot Ag/AgCl'ye karşı -0,13 V ve -0,63 V değerlerinde bir çift redoks pike sahip olduğu bulunmuştur. Bu redoks pikleri, literatürde yapılan önceki çalışmalar ile örtüşmektedir [Demir-Cakan et al., 2014, Demir-Cakan et al., 2015, Licht and Peramunage, 1993]. Yarım hücre potansiyeli CV deneylerinde geçici olarak Ag/AgCl referans elektrota karşı $E_{1/2} = -0,38$ V olarak belirlendi. Sulu elektrolit içerisinde çözünmüş polisülfid çalışma kapasitesini belirlemek için, beher hücredeki kapasite değerleri, WE'nin yüzey alanı büyüklüğü, iletken karbon miktarı ve karıştırma hızına bağlı olarak değişeceği için Swagelok hücre kullanılmıştır. Swagelok hücrelerde yapılan deneyler sonucunda, sulu fazda çözünmüş Na₂S₅ anolitin çalışma kapasitesi birinci çevrimde 150 mAh/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen başlangıç kapasite değeri sulu elektrolit ortamında H₂S gibi çöğünmüş gaz ürünlerinin üretilmesinden dolayı 15 çevrim sonra 80 mAh/g'lik nominal kapasite değerine düşmüştür [Demir-Cakan et al., 2014, Demir-Cakan et al., 2015]. Tam hücre çalışmalarında polisülfid anot malzemesi sıvı formda kullanıldığı için negatif yüklü sülfonik gruplardan dolayı anolit malzemesinin kaybını önlemek için difüzyon testleri sırasında iyon seçici membran olarak nasyon kullanılmıştır. Kullanılan nasyonun, pil çalışırken Na iyonlarını geçirdiği ancak polisülfid türlerini geçirmediği gözlemlenmiştir. Literatürde tek konfigürasyon olan düşük maliyetli sulu elektrolitler içerisinde toplanmış Na_{0,44}MnO₂//Na₂S₅ tam hücresi, yarım hücre deneyleri ile belirlenen elektrokimyasal koşullar altında oldukça kararlı bir davranış sergilemiştir. 1 C akım yoğunluğunda ortalama 40 mAh/g gravimetrik kapasite sergilediği gözlemlenmiştir.

NMO//N-katkılı karbon tam hücre çalışmaları için öncelikle doğrudan hidrotermal yöntem ile N katkılı karbon malzemesi sentezlendi ve karbon yapısı içerisindeki azot grupları EDAX yöntemi ile ispatlanmıştır. XRD analizi ile amorf bir yapıya sahip olduğu ispatlanan N katkılı karbon anot malzemesi, 1 M sulu Na₂SO₄ elektrolit içerisinde Ag/AgCl referans elektrota karşı -0,6 V ile 0 V aralığında 1 C sabit akım yoğunluğunda test edilmiş ve %98 şarj-deşarj verimi ile 300 çevrim boyunca farad cinsinden 95 F/g kapasitans değeri elde edilmiştir. Ayrıca anot malzemesi C/5'den 20 C'ye kadar değişen farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj testine tabi

tutulmuş ve 20 C gibi çok yüksek akım yoğunluğunda 7 F/g kapasitans değeri elde edilirken C/5’de 70 F/g’lik tersinir kapasitans değerleri elde edilmiştir. Anot malzemesinin yarım hücre deneylerindeki spesifik kapasite değerleri NMO ile karşılaştırılarak tam hücre testlerinde anot malzemesinin katot malzemesine ağırlıkça oranı 2:1 alınmıştır. NMO katot ve karbon anot malzemelerinin CV testlerindeki kararlı voltaj aralıkları baz alınarak oluşturulan tam hücrenin çalışma voltajı aralığı 0 V-1,6 V olarak belirlenmiştir. Belirlenen çalışma voltajı aralığında NMO//karbon tam hücre 1 M sulu Na₂SO₄ elektrolit içerisinde ve 1 C sabit akım yoğunluğunda test edildiğinde başlangıçta 42 mAh/g daha sonraki çevrimlerde 120 çevrim boyunca 30 mAh/g tersinir kapasite değeri elde edilmiştir. Bu tam hücre 1 M Na₂SO₄ elektrolit içerisinde farklı akım yoğunluklarında ayrı ayrı galvanostatik şarj-deşarj testine tabi tutulmuş ve C/40 akım yoğunluğunda başlangıçta 98 mAh/g, C/20’de 60 mAh/g ve C/10’da 50 mAh/g kapasite değerleri elde edilmiştir.

Tez kapsamında çalışılan bir diğer katot malzemesi λ -MnO₂ malzemesidir. Elektroaktif katot malzemesini sentezlemek için öncelikle katı hal reaksiyon yöntemi ile LiMn₂O₄ başlangıç malzemesi sentezlenmiştir. Daha sonra bu başlangıç malzemesinden Li iyonları asitle özütleme yöntemi ile yapıdan uzaklaştırılarak elektroaktif λ -MnO₂ malzemesi saf bir şekilde elde edilmiştir. Yarım hücre testlerinde ilgili elektrot malzemesinin elektrokimyasal performansını etkileyen elektrolit türü, elektrolit derişimi ve elektrolit pH parametreleri baz alınmış. λ -MnO₂ katot malzemesi için daha iyi performans sergilediği elektrolit türü NaNO₃ olarak belirlendikten sonra bu elektrolit için en iyi elektrolit pH değeri 7 ve elektrolit derişimi 1,5 M iken sabit akım altında testler yütölmüş ancak çekilen akım değeri 50 çevrimlik kısa bir sürede başlangıç kapasitesinin %50’sini kaybederek düşük şarj-deşarj verimi ile 60 mAh/g den 30 mAh/g değerine düşmüştür. Yapılan elektrokimyasal karakterizasyon ölçümleri sonucunda λ -MnO₂ elektrot yapısının Na⁺ iyon depolama performansı sulu fazda düşük olduğu için tam hücre yapılmayıp, çalışmalara Mg²⁺ iyon depolama işlemi ile devam edilmiştir.

λ -MnO₂ katot malzemesinin Mg²⁺ iyonu içeren sulu fazdaki elektrokimyasal ölçümlerine CV testleri ile başlandı. Elektroaktif yapının CV ölçümleri sırasında 1 M MgSO₄, 1 M Mg(NO₃)₂ ve 1 M MgCl₂ elektrolitlerinden MgSO₄ elektroliti içerisinde elektrokimyasal olarak daha kararlı olduğu belirlenmiştir. Elektroaktif yapının sulu faz içerisindeki termodinamik kararlılığı sadece CV ölçümleri ile aynı zamanda sabit akım

altında şarj-deşarj tekniği ile de ölçülmüştür. Aynı ayrı hazırlanan λ -MnO₂ katot malzemesi, 1 M MgSO₄, 1 M Mg(NO₃)₂ ve 1 M MgCl₂ sulu elektrolitler içerisinde C/10 akım yoğunluğunda test edildiğinde, başlangıçta çekilen akım değeri en fazla MgCl₂ ortamı içerisinde elde edilmiştir. Ancak 100 çevrimlik şarj-deşarj döngüsü sırasında en düşük kapasite kaybı ve en fazla çekilen akım MgSO₄ elektrolit ortamında elde edilmiştir. 100 çevrim sonucunda MgSO₄ elektrolit ortamında iken elektrot malzemesinden 80 mAh/g'lik spesifik kapasite çekilirken, MgCl₂ ve Mg(NO₃)₂ ortamlarında birbirine yakın yaklaşık 40 mAh/g kapasite çekilebilmiştir. Kapasite kaybı açısından değerlendirdiğimizde MgSO₄ elektroliti ortamında aktif yapı başlangıç kapasitesinin %65'ini korurken diğer ortamlarda kapasitesinin sadece %18'lik kısmını koruyabilmiştir. Farklı akım yoğunluklarında yürütülen galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri sırasında C/40 akım yoğunluğunda malzemeden 220 mAh/g, C/20 sabit akım yoğunluğunda iken 180 mAh/g, C/10 akım yoğunluğunda 160 mAh/g ve C/5 akım yoğunluğunda yaklaşık 90 mAh/g başlangıç kapasiteleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, elektroaktif yapının Mg²⁺ iyon depolama kapasitesi Na⁺ iyon depolama kapasitesine göre daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca Mg²⁺ iyon difüzyon katsayıları Randles-Sevcik eşitliği ile 10⁻⁶ cm²/s mertebesinde hesaplandı. Öte yandan yapıdan çekilen akımın Mg²⁺ iyonu difüzyonu üzerinden kaynaklandığını doğrulamak için hem EDAX+EDAX haritalama hem de XPS analizi yapılmıştır. Elektrokimyasal olarak yapıya Mg yüklemesi yapıldıktan sonra katot malzemesinin XPS spektrumu alındığında, uygun bağlanma enerji değerinde Mg²⁺'nin varlığı görülmüştür. EDAX+haritalama yöntemi ile yüzeyde bulunan Mg²⁺ kalitatif miktarı ortalama %24 civarında hesaplanmıştır.

İki bölümden oluşan sentez süreci sonunda üretilen bir diğer katot, FePO₄ katot malzemesidir. Elektroaktif FP malzemesi için öncelikle hidrotermal yöntem ile olivine yapılı LFP başlangıç malzemesi üretilmiş. Daha sonra sentezlenen LFP başlangıç malzemesi kullanılarak kimyasal oksidasyon yöntemi ile FP yapısı elde edilmiştir. Sentez sonrasında LFP ve FP katı fazları XRD yöntemi ile doğrulanmıştır. FP yapısının sulu elektrolit içerisinde kararlı olarak çalıştığı voltaj aralığı referans elektrot Ag/AgCl'ye karşı -0,9 V ile 0,5 V aralığı olarak belirlenmiştir. Ayrıca CV deneyleri sırasında yapıdaki Fe²⁺ iyonlarının sulu fazda çözünmesinden dolayı redoks piklerinde meydana gelen hızlı düşüş gözlemlenmiştir. Belirlenen çalışma voltajı aralığında 1 C sabit akım altında şarj-deşarj edilen FP katot malzemesinden başlangıçta 150 mAh/gdeşarj kapasitesi, 80 mAh/g şarj kapasitesi elde edilmiştir. 120 çevrim sonrasında katot

malzemesi başlangıç kapasitesinin %80'lik bir kısmını kaybederek 20 mAh/g gravimetrik kapasite vermiştir. Sabit akım altında yürütülen elektrokimyasal testler sırasında yapıdaki kapasite kaybının temel nedeni olarak görülen Fe^{2+} iyonlarının su fazındaki çözünürlüğünü önlemek için elektroaktif FP yapısı kütlege %10 ve %20'lik nafyon çözeltileri ile daldırarak kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Yapılan analizlerde %20 Nafyon kaplı numunenin daha iyi performans değerleri verdiği saptanmıştır. Kütlege %20 Nafyon kaplama ile elektrot malzemesinde gözlemlenen demir iyonu çözünmesinin önüne büyük oranda geçildikten sonra %20 Nafyon kaplı FP malzemesi farklı akım yoğunluklarında test edilmiştir. 1 C'de ortalama 70 mAh/g, 2 C'de 65 mAh/g, 5 C'de 55 mAh/g ve 10 C gibi yüksek akım hızında elektrot malzemesinden 45 mAh/g tersinir deşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. FP katot malzemesinde meydana gelen kapasite kaybının nedeni olarak ön görülen Fe^{2+} iyonlarının çözünmesi ICP analizi ile ispat edilmiştir. ICP analizleri ile %20 nafyon kaplamanın Fe^{2+} çözünürlüğünü 100 çevrimlik şarj-deşarj döngüsü sonucunda yaklaşık 6 katı oranda önlediği sonucuna ulaşılmıştır.

Tez kapsamında incelen ilk NASICON yapılı katot malzemesi NVP malzemesi, yüksek sıcaklıkta katı-hal yöntemi ile sentezlenmiş ve XRD analizi ile saf olarak sentezlendiği ispatlanmıştır. Elektrot yüzeyi SEM analizi ile incelendiğinde NVP yapısının 2 μm boyutlu düzgün kübik parçacıklardan oluştuğu gözlemlenmiştir. Sentezlenen katot malzemesi öncelikle herhangi bir akım uygulanması olmadan nötr karakterli sulu Na_2SO_4 elektrolit çözeltileri içerisinde çözünürlük testine tabi tutulmuştur ve sulu elektrolit ortamı içerisinde çözünmediği gözlemlenmiştir. NVP elektrot malzemesinin sulu elektrolit ortamı içerisinde çalışma voltaj aralığını belirlemek için yapılan CV deneylerinde, aktif katot malzemesinin referans elektrot SCE'ye karşı 0 V ile 0,8 V aralığında çalıştığı tespit edilmiştir. CV deneyleri 3 elektrotlu cam beherler içerisinde yürütüldüğü için 1mV/s hızda voltaj uygulandığında aktif yapının su içerisinde çözündüğü gözlemlenmiştir. Na_2SO_4 çözeltisinin farklı pH değerlerinde bile aktif malzemenin çözünmesi gerçekleştiği için tuz çözeltisi değiştirilmiş. Devam eden testlerde NaNO_3 elektrolit kullanılmıştır. Nötre yakın 5,6 ve 7 pH değerlerinde NVP malzemesinin sulu fazda çözündüğü gözlemlenmiştir. Ancak elektrolit pH değeri 1,3 civarlarına çekildiğinde katot malzemesinde herhangi bir çözünme meydana gelmemiştir. Bu pH değerinde hazırlanan 1 M NaNO_3 elektroliti içerisinde yapılan CV deneylerinde redoks piklerinin birkaç çevrim sonrasında yine hızlı bir şekilde kaybolduğu görülmüştür. Başlangıçta 90 mAh/g deşarj kapasite

vereabilen NVP yapısı, sulu fazdaki yüksek polarizasyonundan dolayı 10 çevrim sonra kapasitesinin %90 kısmını kaybederek ortalama 10 mAh/g kapasite verebilmiştir. Yapıdaki vanadyumun su fazı içerisinde çözünürlüğünden kaynaklı gözlemlenen yüksek kapasite kaybını önlemek için NVP elektrot malzemesi ileten karbon malzemesi ile kaplanarak elektrokimyasal testlere tabi tutulmuş ve 1C sabit akım yoğunluğunda ve 1 M Na₂SO₄ elektrolit içerisinde ilk çevrimde 45 mAh/g kapasite elde edilmiştir. Devam eden 40 çevrim sonrasında elektrot yapısından ortalama 25 mAh/g'lik sabit akım çekilmiştir.

NVP elektrot malzemesinin sulu fazdaki elektrokimyasal performansını karşılaştırmak amacıyla 1 M NaPF₆ organik elektrolit içerisinde elektrokimyasal karakterize edilmiştir. Hacimce aynı oranda EC ve DEC organik çözücülerinin karıştırılıp içerisine %5 FEC ve NaPF₆ eklenerek hazırlanan organik çözelti içerisinde NVP elektrot malzemesinin CV testi sonucunda kararlı çalıştığı voltaj aralığı 2,3 V ile 3,9 V (Na'ya karşı) aralığında bulunmuştur. Ayrıca CV ölçümleri sonucunda 20 çevrim boyunca redoks piklerinin üst üste olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, NVP elektrot malzemesinin sulu faza göre çalışılan organik elektrolit içerisinde daha kararlı olduğunu göstermektedir. CV testleri ile çalışma voltajı aralığı belirlenen NASICON yapılı katot malzemesi C/5 sabit akım yoğunluğunda şarj-deşarj testine tabi tutulduğunda ilk çevrimde 70 mAh/g spesifik kapasite verirken 20 çevrim sonrasında yaklaşık 60 mAh/g'likdeşarj kapasitesi vermiştir. NVP elektrot malzemesi organik elektrolit içerisinde başlangıç kapasitesinin sadece %15'ini kaybettiği gözlemlenmiştir. Elektrot malzemesinde görülen düşük kapasite kaybı CV sonuçlarını desteklemektedir.

Tez kapsamında çalışılan bir diğer NASICON tipi elektrot malzemesi NVPF dir. Literatür araştırmamıza göre NVPF elektrot malzemesinin sulu elektrolit ortamı içerisinde elektrokimyasal performansı ilk defa bu tez kapsamında incelenmiştir. NASICON tipi aktif yapıda mevcut vanadyum iyonunun sulu fazlardaki çözünürlüğünün yüksek olmasına bağlı olarak NVPF katot malzemesinin sulu elektrolitin pH değerine bağlı olarak elektrokimyasal süreçte çözündüğü gözlemlenmiştir. Sulu elektrolit ortamı içerisinde sodyum süper iletken yapıda gözlemlenen çözünme problemini çözmek için karbon malzeme ile kaplama yapılmıştır. Öncelikle hazırlanan katkısız NVPF katot malzemesi, farklı pH değerine sahip 1 M NaNO₃ sulu elektrolit çözeltileri içerisinde çözünürlük testlerine tabi tutulmuştur. 1 M NaNO₃ çözeltisinin başlangıç pH değeri 7,2 civarlarında olup, bu pH

değerlerinde çözünmeler oldu. Farklı pH değerleri denenmiş ve eğer elektrolit çözeltisinin pH değeri 6,2 ile 6,6 aralığına getirildiği zaman malzemede herhangi bir çözünme gözlemlenmemiştir. Sulu elektrolit ortamının derişimi artırdıkça pH değerinin 7,2'den çözünme olmayan aralığa düştüğü gözlemlenmiştir. Elektrolit ortamının pH değerini ayarlamak amacıyla fazladan asit-baz sarfiyatını önlemek için 5 M derişime sahip NaNO_3 elektroliti hazırlanmıştır. 6,5 başlangıç pH değerine sahip NaNO_3 elektroliti içerisinde galvanostatik şarj-deşarj deneyler yürütülmüştür. Bu şartlar altında galvanostatik şarj-deşarj testleri yapıldığında, NVPF malzemesine sulu elektrolit içerisinden iki mol Na iyonu interkale olabildiği bulunmuştur. 1 C sabit akım yoğunluğunda yürütülen şarj-deşarj deneyleri sırasında NVPF katot malzemesinden başlangıçta 43 mAh/g spesifik kapasite çekilmiştir. Yalnızca 5 çevrim sonrasında elektroaktif yapı başlangıç kapasitesinin büyük oranını kaybederek 10 mAh/g kapasite sergilemiştir. 35 çevrim döngü sonucunda elde edilen kapasite 5 mAh/g'ye düşmüştür. NVP malzemesinde bahsedildiği gibi Vanadyumun sulu fazda çözünmesinden kaynaklanan aktif kütle kaybı ile yaşanan yüksek kapasite kaybını önlemek amacı ile NVPF katot malzemesi karbon ile kaplanmıştır. Kaplama sonucunda NVPF katot malzemesinden çekilen başlangıç akım miktarı bir miktar azalmış olsa da kapasite kaybı boş NVPF'ye göre büyük oranda azalmıştır. Karbon kaplı NVPF malzemesinin sulu elektrolit içerisindeki başlangıç kapasitesi yaklaşık olarak 30 mAh/g olup devam eden 10 çevrim sonrasında ortalama 20 mAh/gdeşarj kapasitesi vermiştir. Literatürde ilk defa sulu elektrolit çalışması yapılan bu malzemeden iyon göçü için difüzyon katsayısını Randles-Sevcik eşitliği kullanarak hesapladığında, NVPF yapısından sulu elektrolit içerisinde iyon transferi organik elektrolit ortamına göre daha hızlı gerçekleşmektedir. Ayrıca NVPF malzemesinin kinetik çalışması yapılmış ve elektrokimyasal sürecin sulu elektrolit içerisinde faradik davranış üzerinden yürüdüğü bulunmuştur. Karbon kaplama, katot malzemesinin su bazlı elektrolit içerisinde çözünmesini önlemiş olsa bile çekilen kapasite düşük olması nedeniyle tez çalışması kapsamında NVPF elektrotu aynı zamanda organik elektrolit içerisinde elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir.

NVPF elektrot malzemesinin organik elektrolit ortamındaki çalışmalarında elektrolit olarak, eşit hacimde karıştırılmış EC/DEC organik çözücülerine %5 FEC eklenip bu organik çözücü içerisine 1 M olacak şekilde NaPF_6 eklenerek hazırlanan organik temelli elektrolit kullanılmıştır. Organik elektrolit ortamındaki tüm elektrokimyasal ölçümler, 2 elektrotlu Swagelok hücreler kullanılarak yapılmıştır. CV

ölçümleri sırasında NVPF elektrot malzemesinin Na referans elektrota karşı kararlı olduğu aralık 2,5 V ile 4,5 V olarak belirlenmiştir. 1. çevrimden 20. çevrime kadar alınan tüm redoks eğrilerinin üst üste olması elektrot malzemesinin organik temelli 1 M NaPF₆ elektroliti içerisinde oldukça yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Organik elektrolit ortamında yavaş gerçekleşen iyon transferini desteklemek amacı ile sabit akım altında yürütülen şarj-deşarj ölçümleri C/10 gibi düşük akım yoğunluklarında yapılmıştır. Organik elektrolit ortamda NVPF elektrot malzemesinden 1. çevrimde 110 mAh/g spesifik kapasite elde edilirken 50 çevrimlik şarj-deşarj döngüsü sonucunda ortalama 90 mAh/g'lik kapasite elde edilmiştir. Ayrıca NVPF katot malzemesi C/10, C/2, 1 C ve 5 C gibi farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj edildiğinde, düşük akım yoğunluğundan (C/10) yüksek akım yoğunluğuna (5 C) kadar çekilen akım değerleri sırasıyla C/10'da 110 mAh/g, C/2'de 98 mAh/g, 1 C'de 95 mAh/g ve 5 C'de ortalama 85 mAh/g spesifik kapasite değerleri elde edilmiştir. Literatürde çalışılan katot malzemeleri arasında yüksek voltaj aralığında çalışan bir katot malzemesi olarak yüksek akım yoğunluğunda (5 C) bile kapasitesini büyük oranda koruyarak teorik kapasitesine (128 mAh/g) yakın bir kapasite vermesi, NVPF katot malzemesinin ticari uygulamalar için çok uygun bir katot malzemesi olduğunu göstermektedir.

Bir pilin başarılı sayılabilmesi ve ticari hayata verimli bir şekilde kullanılabilmesi için yüksek enerji yoğunluğu veya yüksek kapasite, yüksek güvenilirlik ve üretim maliyetinin ekonomik olması gibi temel üç kriteri baz alarak yapılan doktora tez çalışmasını genel olarak ele aldığımızda, ilk olarak ele aldığımız ortorombik yapılu Na_{0,44}MnO₂ katot malzemesinin katı-hal reaksiyon yöntemi gibi çok basit ve ekonomik bir yöntemle üretilmesi ve yarım hücre deneyleri sırasında elektrokimyasal karakterizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra Na-polisülfid gibi ucuz ve rezervleri bolca bulunan bir anot malzemesi ile sulu elektrolit içerisinde oluşturulan tam hücre, pilde başarı için temel şartın ikisini sağlamaktadır. Uygulama alanı olarak alternatif enerji kaynaklarından güneş ve rüzgâr gibi dev enerji üretim yenilebilir enerji kaynaklarından elde edilecek enerjiyi sürekli hale getirmek için oldukça kullanışlı bir pil olduğu dikkate alındığında pilde tüm başarı kriterlerini yerine getirdiği sonucuna varılmaktadır. Literatürde NMO//Na-polisülfid tam hücresi olarak ilk defa bu çalışma ile oluşturulan tam hücre, enerjinin güvenilir, ekonomik ve sürdürülebilir bir şekilde depolanması açısından oldukça umut vaat etmektedir. Ayrıca, tez kapsamında çalışılan diğer katot malzemeleri ve tam hücreler ile

karşılaştırıldığında en kararlı performans bu hücre konfigürasyonunda gözlemlenmiştir. Ayrıca, en iyi sonucu elde edilen NMO//Na-polisülfid sulu hücre konfigürasyonunda elde edilen sonuçları sadece tipik olarak CV ve galvanostatik şarj/deşarj testleri ile açıklanmamış, CV tekniği ile eş zamanlı olarak EQCM gibi güçlü karakterizasyon tekniği kullanılarak her bir çevrimde yapıya sodyum giriş çıkışının nasıl bir şekilde meydana geldiği açığa çıkarılmıştır. Öte yandan ayrıca bu tez kapsamında, sulu pilde suyun düşük çalışma potansiyelinden dolayı elektrot malzemelerinden çekilen kapasite değerlerini artırmak amacı çok değerlikli Mg^{2+} iyonlarının giriş çıkışına müsaade edecek λ - MnO_2 elektroaktif yapı geliştirilerek sulu elektrolit ortamlarında yüksek enerji yoğunluğu değerleri uygun elektrolit çözücüsü içerisinde başarılmıştır. Bu çalışmalara ek olarak bu tez kapsamında batarya literatürünün katot kısmında en yüksek çalışma potansiyeline sahip malzemeleri arasında bulunan NVP ve NVPF malzemelerinin sulu elektrolit ortamlarında etkin bir şekilde çalışmadığı, mevcut koşullar altında organik bazlı enerji depolama sistemlerinde kullanılmasının daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

Adelhelm P., Hartmann P., Bender C. L., Busche M., Eufinger C., Janek J., (2015), "From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium–air and sodium–sulfur batteries", *Beilstein journal of nanotechnology*, 6 (1), 1016-1055.

Akimoto J., Hayakawa H., Kijima N., Awaka J., Funabiki F., (2011), "Single-crystal synthesis and structure refinement of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ ", *Solid State Phenomena*, 170 (1), 198-202.

Ammann A. A., (2007), "Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool", *Journal of mass spectrometry*, 42 (4), 419-427.

Argast A., Tennis III C. F., (2004), "A web resource for the study of alkali feldspars and perthitic textures using light microscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy", *Journal of geoscience education*, 52 (3), 213-217.

Arias C. R., Debiemme-Chouvy C., Gabrielli C., Laberty-Robert C., Pailleret A., Perrot H., Sel O., (2014), "New insights into pseudocapacitive charge-storage mechanisms in Li-birnessite type MnO_2 monitored by fast quartz crystal microbalance methods", *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (46), 26551-26559.

Athouël L., Moser F., Dugas R., Crosnier O., Bélanger D., Brousse T., (2008), "Variation of the MnO_2 birnessite structure upon charge/discharge in an electrochemical supercapacitor electrode in aqueous Na_2SO_4 electrolyte", *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (18), 7270-7277.

Aurbach D., Gamolsky K., Markovsky B., Salitra G., Gofer Y., Heider U., Oesten R., Schmidt M., (2000), "The study of surface phenomena related to electrochemical lithium intercalation into Li_xMO_y host materials ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}$)", *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (4), 1322-1331.

Bai S. L., Song J. L., Wen Y. H., Cheng J., Cao G. P., Yang Y. S., Li D. Q., (2016), "Effects of zinc and manganese ions in aqueous electrolytes on structure and electrochemical performance of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ cathode material", *Rsc Adv*, 6 (47), 40793-40798.

Bard A. J., Faulkner L. R., Leddy J., Zoski C. G., (1980), "Electrochemical methods: fundamentals and applications", 2th Edition, Wiley & Sons Inc.

Beane R. J., (2004), "Using the scanning electron microscope for discovery based learning in undergraduate courses", *Journal of Geoscience Education*, 52 (3), 250-253.

Bianchini M., Fauth F., Brisset N., Weill F., Suard E., Masquelier C., Croguennec L., (2015), "Comprehensive Investigation of the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ – $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ System by Operando High Resolution Synchrotron X-ray Diffraction", *Chemistry of Materials*, 27 (8), 3009-3020.

Bin D., Wang F., Tamirat A. G., Suo L., Wang Y., Wang C., Xia Y., (2018), “Progress in Aqueous Rechargeable Sodium-Ion Batteries”, *Advanced Energy Materials*, 8 (17), 1703008.

Black R., Lee J. H., Adams B., Mims C. A., Nazar L. F., (2013), “The role of catalysts and peroxide oxidation in lithium–oxygen batteries”, *Angewandte Chemie*, 125 (1), 410-414.

Bocarsly A. B., Sinha S., (1982), “Chemically-derivatized nickel surfaces: synthesis of a new class of stable electrode interfaces”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 137 (1), 157-162.

Bonnamy S., Oberlin A., (2016), “Chapter 4 - Transmission Electron Microscopy”. In: Inagaki, M., Kang, F., “Materials Science and Engineering of Carbon”, Butterworth-Heinemann.

Brett D., Aguiar P., Brandon N., (2006), “System modelling and integration of an intermediate temperature solid oxide fuel cell and ZEBRA battery for automotive applications”, *J Power Sources*, 163 (1), 514-522.

Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., (1938), “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *Journal of the American chemical society*, 60 (2), 309-319.

Cai D., Yang X., Qu B., Wang T., (2017), “Comparison of the electrochemical performance of iron hexacyanoferrate with high and low quality as cathode materials for aqueous sodium-ion batteries”, *Chemical Communications*, 53 (50), 6780-6783.

Cao Y., Xiao L., Wang W., Choi D., Nie Z., Yu J., Saraf L. V., Yang Z., Liu J., (2011a), “Reversible sodium ion insertion in single crystalline manganese oxide nanowires with long cycle life”, *Adv Mater*, 23 (28), 3155-3160.

Cao Y., Xiao L., Wang W., Choi D., Nie Z., Yu J., Saraf L. V., Yang Z., Liu J., (2011b), “Reversible sodium ion insertion in single crystalline manganese oxide nanowires with long cycle life”, *Advanced Materials*, 23 (28), 3155-3160.

Chen D., Ding D., Li X., Waller G. H., Xiong X., El-Sayed M. A., Liu M., (2015), “Probing the charge storage mechanism of a pseudocapacitive MnO₂ electrode using in operando Raman spectroscopy”, *Chemistry of Materials*, 27 (19), 6608-6619.

Chen Z., Dahn J., (2002), “Reducing carbon in LiFePO₄/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density”, *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (9), A1184-A1189.

Crompton T. P., (2000), “Battery reference book”, 3th edition, Elsevier.

Çakan D. R., Morcrette M., Leriche J.-B., Tarascon J.-M., (2014), “An aqueous electrolyte rechargeable Li-ion/polysulfide battery”, *J Mater Chem A*, 2 (24), 9025-9029.

Çakan D. R., Morcrette M., Tarascon J.-M., (2015), “Use of ion-selective polymer membranes for an aqueous electrolyte rechargeable Li-ion–polysulphide battery”, *J Mater Chem A*, 3 (6), 2869-2875.

Dai K., Mao J., Song X., Battaglia V., Liu G., (2015a), “ $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ with very fast sodium diffusion and stable cycling synthesized via polyvinylpyrrolidone-combustion method”, *Journal of Power Sources*, 285 161-168.

Dai K. H., Mao J., Song X. Y., Battaglia V., Liu G., (2015b), “ $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ with very fast sodium diffusion and stable cycling synthesized via polyvinylpyrrolidone-combustion method”, *J Power Sources*, 285 161-168.

Dargel V., Jäckel N., Shpigel N., Sigalov S., Levi M. D., Daikhin L., Presser V., Aurbach D., (2017), “In Situ Multilength-Scale Tracking of Dimensional and Viscoelastic Changes in Composite Battery Electrodes”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (33), 27664-27675.

Delave E., Borgel V., Park K.-J., Hwang J.-Y., Sun Y.-K., Hartmann P., Chesneau F.-F., Aurbach D., (2016), “Comparison between Na-Ion and Li-Ion cells: understanding the critical role of the cathodes stability and the anodes pretreatment on the cells behavior”, *ACS applied materials & interfaces*, 8 (3), 1867-1875.

Delmas C., Braconnier J.-J., Fouassier C., Hagemuller P., (1981), “Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO_2 bronzes”, *Solid State Ionics*, 3 165-169.

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

Demirel S., Oz E., Altin E., Altin S., Bayri A., Kaya P., Turan S., Avci S., (2015), “Growth mechanism and magnetic and electrochemical properties of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ nanorods as cathode material for Na-ion batteries”, *Materials Characterization*, 105 104-112.

Deng C., Zhang S., Dong Z., Shang Y., (2014), “1D nanostructured sodium vanadium oxide as a novel anode material for aqueous sodium ion batteries”, *Nano Energy*, 4 49-55.

Deng W., Shen Y., Qian J., Yang H., (2015), “A polyimide anode with high capacity and superior cyclability for aqueous Na-ion batteries”, *Chemical Communications*, 51 (24), 5097-5099.

Devaraj S., Munichandraiah N., (2008), “Effect of crystallographic structure of MnO_2 on its electrochemical capacitance properties”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (11), 4406-4417.

Dickens P., Chippindale A., Hibble S., (1989), “Ion insertion reactions at a vanadium pentoxide cathode”, *Solid State Ionics*, 34 (1-2), 79-85.

Doeff M. M., Richardson T. J., Hollingsworth J., Yuan C.-W., Gonzales M., (2002), “Synthesis and characterization of a copper-substituted manganese oxide with the $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ structure”, *J Power Sources*, 112 (1), 294-297.

Dong X., Chen L., Liu J., Haller S., Wang Y., Xia Y., (2016), “Environmentally-friendly aqueous Li (or Na)-ion battery with fast electrode kinetics and super-long life”, *Science advances*, 2 (1), e1501038.

Dunn B., Breiter M., Park D., (1981), “In situ evaluation of container corrosion in sodium—sulphur batteries”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 11 (1), 103-110.

Escobar-Teran F., Perrot H., Sel O., (2019), “Ion Dynamics at the Single Wall Carbon Nanotube Based Composite Electrode/Electrolyte Interface: Influence of the Cation Size and Electrolyte pH”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 123 (7), 4262-4273.

Fechler N., Fellingner T. P., Antonietti M., (2013), ““Salt templating”: a simple and sustainable pathway toward highly porous functional carbons from ionic liquids”, *Advanced Materials*, 25 (1), 75-79.

Feng M., Du Q., Su L., Zhang G., Wang G., Ma Z., Gao W., Qin X., Shao G., (2017), “Manganese oxide electrode with excellent electrochemical performance for sodium ion batteries by pre-intercalation of K and Na ions”, *Scientific reports*, 7 (1), 2219.

Fernández-Ropero A., Saurel D., Acebedo B., Rojo T., Casas-Cabanas M., (2015), “Electrochemical characterization of NaFePO_4 as positive electrode in aqueous sodium-ion batteries”, *J Power Sources*, 291 40-45.

Gao H., Goodenough J. B., (2016), “An Aqueous Symmetric Sodium-Ion Battery with NASICON-Structured $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ ”, *Angewandte Chemie International Edition*, 55 (41), 12768-12772.

Gao W., Debiemme-Chouvy C., Lahcini M., Perrot H., Sel O., (2019), “Tuning Charge Storage Properties of Supercapacitive Electrodes Evidenced by In Situ Gravimetric and Viscoelastic Explorations”, *Analytical Chemistry*, 91 (4), 2885-2893.

Gao W., Perrot H., Sel O., (2018), “Tracking the interfacial charge transfer behavior of hydrothermally synthesized ZnO nanostructures via complementary electrogravimetric methods”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 (42), 27140-27148.

Goldstein J., Newberry D., Echlin P., Joy D., Romig Jr A., Lyman C., Fion C., Lifshin E., (1992), *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: A Textbook for Biologists. Materials Scientists, and Geologists*. 2th edition, pp. 1-820, New York: Plenum Publishing Corp.

Goss D. J., Petrucci R. H., (2007), “General Chemistry Principles & Modern Applications, Petrucci, Harwood, Herring, Madura: Study Guide”, Pearson/Prentice Hall.

Goubaa H., Escobar-Teran F., Ressam I., Gao W., El Kadib A., Lucas I. T., Raihane M., Lahcini M., Perrot H., Sel O., (2017), “Dynamic Resolution of Ion Transfer in Electrochemically Reduced Graphene Oxides Revealed by Electrogravimetric Impedance”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (17), 9370-9380.

Gover R. K. B., Bryan A., Burns P., Barker J., (2006), “The electrochemical insertion properties of sodium vanadium fluorophosphate, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ”, *Solid State Ionics*, 177 (17–18), 1495-1500.

Gu T., Zhou M., Liu M., Wang K., Cheng S., Jiang K., (2016), “A polyimide–MWCNTs composite as high performance anode for aqueous Na-ion batteries”, *Rsc Adv*, 6 (58), 53319-53323.

Guo Z., Zhao Y., Ding Y., Dong X., Chen L., Cao J., Wang C., Xia Y., Peng H., Wang Y., (2017), “Multi-functional flexible aqueous sodium-ion batteries with high safety”, *Chem*, 3 (2), 348-362.

Haas O., Cairns E. J., (1999), “. Electrochemical energy storage”, *Annual Reports Section" C"(Physical Chemistry)*, 95 163-198.

Halsey G., (1948), “Physical adsorption on non-uniform surfaces”, *The Journal of chemical physics*, 16 (10), 931-937.

Hartmann P., Bender C. L., Vračar M., Dürr A. K., Garsuch A., Janek J., Adelhelm P., (2013), “A rechargeable room-temperature sodium superoxide (NaO_2) battery”, *Nature materials*, 12 (3), 228.

Hassoun J., Croce F., Armand M., Scrosati B., (2011), “Investigation of the O_2 Electrochemistry in a Polymer Electrolyte Solid-State Cell”, *Angewandte Chemie*, 123 (13), 3055-3058.

Herold C., Billaud D., Yazami R., (1990), “Electrochemical doping of polyparaphenylene with alkali metals in solid state cells”, *Solid State Ionics*, 40 985-987.

Hill S. J., (1999), “Inductively coupled plasma spectrometry and its applications”, *Technical Edition Number: 978-1-405-13594-8*, 2nd edition, Wiley Online Library.

Ho M. Y., Khiew P. S., Isa D., Chiu W. S., Chia C. H., (2017), “Solvothermal synthesis of molybdenum oxide on liquid-phase exfoliated graphene composite electrodes for aqueous supercapacitor application”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (9), 6907-6918.

Hosono E., Matsuda H., Honma I., Fujihara S., Ichihara M., Zhou H., (2008), “Synthesis of single crystalline electro-conductive $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ nanowires with high aspect ratio for the fast charge–discharge Li ion battery”, *J Power Sources*, 182 (1), 349-352.

Hou Z., Li X., Liang J., Zhu Y., Qian Y., (2015), “An aqueous rechargeable sodium ion battery based on a $\text{NaMnO}_2\text{--NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ hybrid system for stationary energy storage”, *J Mater Chem A*, 3 (4), 1400-1404.

Huggins R., (2008), “Advanced batteries: materials science aspects”, Technical Edition Number: 978-0-387-76424-5, Springer Science & Business Media.

Hung T.-F., Lan W.-H., Yeh Y.-W., Chang W.-S., Yang C.-C., Lin J.-C., (2016), “Hydrothermal synthesis of sodium titanium phosphate nanoparticles as efficient anode materials for aqueous sodium-ion batteries”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (12), 7074-7079.

Hunter J. C., (1981), “Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: $\lambda\text{-MnO}_2$ ”, *Journal of Solid State Chemistry*, 39 (2), 142-147.

Iermakova D., Dugas R., Palacín M., Ponrouch A., (2015), “On the comparative stability of Li and Na metal anode interfaces in conventional alkyl carbonate electrolytes”, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (13), A7060-A7066.

Itaya K., Uchida I., Neff V. D., (1986), “Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues”, *Accounts of Chemical Research*, 19 (6), 162-168.

Jayaprakash N., Das S., Archer L., (2011), “The rechargeable aluminum-ion battery”, *Chemical Communications*, 47 (47), 12610-12612.

Jian Z., Sun Y., Ji X., (2015), “A new low-voltage plateau of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as an anode for Na-ion batteries”, *Chemical Communications*, 51 (29), 6381-6383.

Jian Z., Yuan C., Han W., Lu X., Gu L., Xi X., Hu Y.-S., Li H., Chen W., Chen D., Ikuhara Y., Chen L., (2014a), “Atomic Structure and Kinetics of NASICON $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Cathode for Sodium-Ion Batteries”, *Advanced Functional Materials*, 24 (27), 4265-4272.

Jian Z., Yuan C., Han W., Lu X., Gu L., Xi X., Hu Y. S., Li H., Chen W., Chen D., (2014b), “Atomic Structure and Kinetics of NASICON $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Cathode for Sodium-Ion Batteries”, *Advanced Functional Materials*, 24 (27), 4265-4272.

Jiang P., Shao H., Chen L., Feng J., Liu Z., (2017), “Ion-selective copper hexacyanoferrate with an open-framework structure enables high-voltage aqueous mixed-ion batteries”, *J Mater Chem A*, 5 (32), 16740-16747.

Joncourt L., Mermoux M., Touzain P., Bonnetain L., Dumas D., Allard B., (1996), “Sodium reactivity with carbons”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57 (6-8), 877-882.

Jung Y. H., Lim C. H., Kim J.-H., Kim D. K., (2014), “ $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ as a positive electrode material for rechargeable aqueous sodium-ion batteries”, *Rsc Adv*, 4 (19), 9799-9802.

Kalwellis-Mohn S., Grabner E., (1989), "A secondary cell based on thin layers of zeolite-like nickel hexacyanometallates", *Electrochimica Acta*, 34 (8), 1265-1269.

Kanno R., Shirane T., Kawamoto Y., Takeda Y., Takano M., Ohashi M., Yamaguchi Y., (1996), "Synthesis, structure, and electrochemical properties of a new lithium iron oxide, LiFeO_2 , with a corrugated layer structure", *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (8), 2435-2442.

Ke L., Dong J., Lin B., Yu T., Wang H., Zhang S., Deng C., (2017), "A $\text{NaV}_3(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ hierarchical nanofiber in high alignment: exploring a novel high-performance anode for aqueous rechargeable sodium batteries", *Nanoscale*, 9 (12), 4183-4190.

Kim D., Lee E., Slater M., Lu W., Rood S., Johnson C. S., (2012a), "Layered Na $[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathodes for Na-ion battery application", *Electrochem Commun*, 18, 66-69.

Kim D. J., Jung Y. H., Bharathi K. K., Je S. H., Kim D. K., Coskun A., Choi J. W., (2014), "An aqueous sodium ion hybrid battery incorporating an organic compound and a Prussian blue derivative", *Advanced Energy Materials*, 4 (12), 1400133.

Kim D. J., Ponraj R., Kannan A. G., Lee H.-W., Fathi R., Ruffo R., Mari C. M., Kim D. K., (2013), "Diffusion behavior of sodium ions in $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ in aqueous and non-aqueous electrolytes", *Journal of Power Sources*, 244, 758-763.

Kim J., Manthiram A., (1999), "Synthesis and lithium intercalation properties of nanocrystalline lithium iron oxides", *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (12), 4371-4374.

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

Kiselev A., (1968), "Adsorption properties of hydrophobic surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, 28 (3-4), 430-442.

Kissinger P. T., Heineman W. R., (1983), "Cyclic voltammetry", *Journal of Chemical Education*, 60 (9), 702.

Kohler T., Armbruster T., Libowitzky E., (1997), "Hydrogen Bonding and Jahn-Teller Distortion in Groutite, $\alpha\text{-MnOOH}$, and Manganite, $\gamma\text{-MnOOH}$, and Their Relations to the Manganese Dioxides Ramsdellite and Pyrolusite", *Journal of Solid State Chemistry*, 133 (2), 486-500.

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

Komaba S., Takei C., Nakayama T., Ogata A., Yabuuchi N., (2010), “Electrochemical intercalation activity of layered NaCrO_2 vs. LiCrO_2 ”, *Electrochem Commun*, 12 (3), 355-358.

Köhler J., Makihara H., Uegaito H., Inoue H., Toki M., (2000), “ LiV_3O_8 : characterization as anode material for an aqueous rechargeable Li-ion battery system”, *Electrochimica Acta*, 46 (1), 59-65.

Kruk I., Zajdel P., van Beek W., Bakaimi I., Lappas A., Stock C., Green M. A., (2011), “Coupled commensurate cation and charge modulation in the tunneled structure, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ ”, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (35), 13950-13956.

Kumar P. R., Jung Y. H., Moorthy B., Kim D. K., (2016), “Effect of Electrolyte Additives on $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{-C//Na}_3\text{V}_2\text{O}_7\text{X}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3\text{-2X-MWCNT}$ Aqueous Rechargeable Sodium Ion Battery Performance”, *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (7), A1484-A1492.

Kummer J., Weber N., (1969), “US Patent, 3, 413, 150.

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

Lapidus S. H., Rajput N. N., Qu X., Chapman K. W., Persson K. A., Chupas P. J., (2014), “Solvation structure and energetics of electrolytes for multivalent energy storage”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (40), 21941-21945.

Le Poul N., Baudrin E., Morcrette M., Gwizdala S., Masquelier C., Tarascon J. M., (2003), “Development of potentiometric ion sensors based on insertion materials as sensitive element”, *Solid State Ionics*, 159 (1), 149-158.

Lee J., Ju J. B., Cho W. I., Cho B. W., Oh S. H., (2013), “Todorokite-type MnO_2 as a zinc-ion intercalating material”, *Electrochimica Acta*, 112 138-143.

Lee S. W., Kim J., Chen S., Hammond P. T., Shao-Horn Y., (2010), “Carbon nanotube/manganese oxide ultrathin film electrodes for electrochemical capacitors”, *ACS nano*, 4 (7), 3889-3896.

Lei P., Liu K., Wan X., Luo D., Xiang X., (2019), “Ultrafast Na intercalation chemistry of $\text{Na}_2\text{Ti}_{3/2}\text{Mn}_{1/2}(\text{PO}_4)_3$ nanodots planted in a carbon matrix as a low cost anode for aqueous sodium-ion batteries”, *Chemical Communications*, 55 (4), 509-512.

Levi M. D., Daikhin L., Aurbach D., Presser V., (2016), “Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring (EQCM-D) for in-situ studies of electrodes for supercapacitors and batteries: A mini-review”, *Electrochemistry Communications*, 67 16-21.

Levi M. D., Levy N., Sigalov S., Salitra G., Aurbach D., Maier J., (2010), “Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) Studies of Ions and Solvents

Insertion into Highly Porous Activated Carbons”, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (38), 13220-13222.

Levi M. D., Salitra G., Levy N., Aurbach D., Maier J., (2009), “Application of a quartz-crystal microbalance to measure ionic fluxes in microporous carbons for energy storage”, *Nature materials*, 8 (11), 872.

Li C.-C., Wang Y.-W., (2013), “Importance of binder compositions to the dispersion and electrochemical properties of water-based LiCoO_2 cathodes”, *J Power Sources*, 227 204-210.

Li G., Yang Z., Jiang Y., Zhang W., Huang Y., (2016), “Hybrid aqueous battery based on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode and zinc anode for potential large-scale energy storage”, *J Power Sources*, 308 52-57.

Li N., Patrissi C. J., Che G., Martin C. R., (2000), “Rate Capabilities of Nanostructured LiMn_2O_4 Electrodes in Aqueous Electrolyte”, *Journal of the electrochemical Society*, 147 (6), 2044-2049.

Li W., Dahn J. R., (1995), “Lithium-Ion Cells with Aqueous Electrolytes”, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (6), 1742-1746.

Li W., Dahn J. R., Wainwright D. S., (1994), “Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes”, *Science*, 264 (5162), 1115-1118.

Li X., Zhu X., Liang J., Hou Z., Wang Y., Lin N., Zhu Y., Qian Y., (2014), “Graphene-supported $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as a high rate anode material for aqueous sodium ion batteries”, *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (6), A1181-A1187.

Li Y., Wu Y., (2009), “Formation of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ nanowires via stress-induced splitting of birnessite nanosheets”, *Nano Research*, 2 (1), 54-60.

Liang Y., Jing Y., Gheytani S., Lee K.-Y., Liu P., Facchetti A., Yao Y., (2017), “Universal quinone electrodes for long cycle life aqueous rechargeable batteries”, *Nature materials*, 16 (8), 841.

Licht S., Peramunage D., (1993), “Novel aqueous aluminum/sulfur batteries”, *Journal of The Electrochemical Society*, 140 (1), L4-L6.

Lin Z., Taberna P.-L., Simon P., (2018), “Advanced analytical techniques to characterize materials for electrochemical capacitors”, *Current Opinion in Electrochemistry*, 9, 18-25.

Linden D., (1984), “Handbook of batteries and fuel cells”, New York, 1st edition, McGraw-Hill Book Co., 1984, 1075.

Linden D., Reddy T., (2010), *Linden’s Handbook of Batteries*, 4th edition, McGraw-Hill Education, New York,.

Lindström H., Södergren S., Solbrand A., Rensmo H., Hjelm J., Hagfeldt A., Lindquist S.-E., (1997), “Li⁺ Ion Insertion in TiO₂ (Anatase). 2. Voltammetry on Nanoporous Films”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (39), 7717-7722.

Liu M., Rong Z., Malik R., Canepa P., Jain A., Ceder G., Persson K. A., (2015), “Spinel compounds as multivalent battery cathodes: a systematic evaluation based on ab initio calculations”, *Energy & Environmental Science*, 8 (3), 964-974.

Liu S., Wang L., Liu J., Zhou M., Nian Q., Feng Y., Tao Z., Shao L., (2019), “Na₃V₂(PO₄)₂F₃–SWCNT: a high voltage cathode for non-aqueous and aqueous sodium-ion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (1), 248-256.

Liu X., Zhang N., Ni J. F., Gao L. J., (2013), “Improved electrochemical performance of sol-gel method prepared Na₄Mn₉O₁₈ in aqueous hybrid Na-ion supercapacitor”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17 (7), 1939-1944.

Liu Y., Zhang B., Xiao S., Liu L., Wen Z., Wu Y., (2014), “A nanocomposite of MoO₃ coated with PPy as an anode material for aqueous sodium rechargeable batteries with excellent electrochemical performance”, *Electrochimica acta*, 116 512-517.

Lou S. N., Sharma N., Goonetilleke D., Saputera W. H., Leoni T. M., Brockbank P., Lim S., Wang D. W., Scott J., Amal R., (2017), “An Operando Mechanistic Evaluation of a Solar-Rechargeable Sodium-Ion Intercalation Battery”, *Advanced Energy Materials*, 7 (19), 1700545.

Lowell S., Shields J. E., Thomas M. A., Thommes M., (2004), “Micropore analysis”. In, “Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density”, Springer.

Lu A.-H., Li W.-C., Schmidt W., Schüth F., (2006), “Fabrication of hierarchically structured carbon monoliths via self-binding and salt templating”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 95 (1), 187-192.

Manev V., Momchilov A., Nassalevska A., Kozawa A., (1993), “Rechargeable lithium battery with spinel-related λ -MnO₂ I. Synthesis of λ -MnO₂ for battery applications”, *Journal of Power Sources*, 44 (1-3), 551-559.

Manev V., Momchilov A., Nassalevska A., Sato A., (1995), “Rechargeable lithium battery with spinel-related λ -MnO₂ III. Scaling-up problems associated with LiMn₂O₄ synthesis”, *Journal of Power Sources*, 54 (2), 323-328.

Manjunatha H., Venkatesha T. V., Suresh G. S., (2011), “Kinetics of electrochemical insertion of lithium ion into LiFePO₄ from aqueous 2 M Li₂SO₄ solution studied by potentiostatic intermittent titration technique”, *Electrochimica Acta*, 58, 247-257.

Masquelier C., Croguennec L., (2013), “Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries”, *Chemical Reviews*, 113 (8), 6552-6591.

Massaccesi V., (2016), “Electrode materials for Na-ion batteries: a new route for low-cost energy storage”, Yüksek Lisans tezi, Técnico Lisboa Üniversitesi.

Milczarek G., Inganäs O., (2012), “Renewable cathode materials from biopolymer/conjugated polymer interpenetrating networks”, *Science*, 335 (6075), 1468-1471.

Minakshi M., Meyrick D., Appadoo D., (2013), “Maricite ($\text{NaMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$)/activated carbon: hybrid capacitor”, *Energy & Fuels*, 27 (6), 3516-3522.

Moffitt C., (2011), “Fundamental Aspects of XPS and the Development of XPS Imaging”, *Microscopy Today*, 19 (2), 16-21.

Mohamed A. I., Sansone N. J., Kuei B., Washburn N. R., Whitacre J., (2015), “Using polypyrrole coating to improve cycling stability of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as an aqueous Na-ion anode”, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (10), A2201-A2207.

Mohamed A. I., Whitacre J., (2017), “Capacity fade of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ in aqueous electrolyte solutions: relating pH increases to long term stability”, *Electrochimica Acta*, 235 730-739.

Nagaura T., (1990), “Lithium ion rechargeable battery”, *Progress in Batteries & Solar Cells*, 9, 209.

Nagaura T., Tozawa K., (1990), “Lithium Ion Rechargeable Battery, in *Progress in Batteries and Solar Cells*”, *Lithium Ion Rechargeable Battery, Progress in Batteries and Solar Cells*, 9.

Nakamoto K., Kano Y., Kitajou A., Okada S., (2016), “Electrolyte dependence of the performance of a $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7//\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ rechargeable aqueous sodium-ion battery”, *J Power Sources*, 327, 327-332.

Nakamoto K., Sakamoto R., Ito M., Kitajou A., Okada S., (2017), “Effect of Concentrated Electrolyte on Aqueous Sodium-ion Battery with Sodium Manganese Hexacyanoferrate Cathode”, *Electrochemistry*, 85 (4), 179-185.

Nanjundaswamy K., Padhi A., Goodenough J. B., Okada S., Ohtsuka H., Arai H., Yamaki J., (1996), “Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds”, *Solid state ionics*, 92 (1-2), 1-10.

Nunes D., Pimentel A., Santos L., Barquinha P., Pereira L., Fortunato E., Martins R., (2019), “2-Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures”. In: *Metal Oxide Nanostructures*, 21-57.

Padhi A., Nanjundaswamy K., Masquelier C., Okada S., Goodenough J. B., (1997a), “Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates”, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (5), 1609-1613.

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

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

Pan H., Hu Y.-S., Chen L., (2013), “Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage”, *Energy & Environmental Science*, 6 (8), 2338-2360.

Parant J.-P., Olazcuaga R., Devalette M., Fouassier C., Hagenmuller P., (1971), “Sur quelques nouvelles phases de formule Na_xMnO_2 ($x \leq 1$)”, *Journal of Solid State Chemistry*, 3 (1), 1-11.

Park S. I., Gocheva I., Okada S., Yamaki J.-i., (2011), “Electrochemical properties of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ anode for rechargeable aqueous sodium-ion batteries”, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (10), A1067-A1070.

Pasta M., Wang R. Y., Ruffo R., Qiao R., Lee H.-W., Shyam B., Guo M., Wang Y., Wray L. A., Yang W., (2016), “Manganese–cobalt hexacyanoferrate cathodes for sodium-ion batteries”, *J Mater Chem A*, 4 (11), 4211-4223.

Pasta M., Wessells C. D., Liu N., Nelson J., McDowell M. T., Huggins R. A., Toney M. F., Cui Y., (2014), “Full open-framework batteries for stationary energy storage”, *Nature communications*, 5 3007.

Patrick J. W., (1995), “Porosity in carbons: characterization and applications”, Illustrated edition, Wiley & Sons Inc.

Paul W., (1990), “Electromagnetic traps for charged and neutral particles (Nobel lecture)”, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 29 (7), 739-748.

Paulitsch B., Yun J., Bandarenka A. S., (2017), “Electrodeposited $\text{Na}_2\text{VO}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ films As a Cathode Material for Aqueous Na-Ion Batteries”, *ACS applied materials & interfaces*, 9 (9), 8107-8112.

Porcher W., Moreau P., Lestriez B., Jouanneau S., Guyomard D., (2008), “Is LiFePO_4 Stable in Water? Toward Greener Li–Ion Batteries”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11 (1), A4-A8.

Porter D. B., Olazcuaga R., Delmas C., Cherkaoui F., Brochu R., Leflem G., (1980), *Rev. Chim. Miner.*, 17, 458-465.

Pourbaix M., (1974), “Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions”, 2th Edition, National Association of Corrosion Engineers.

Prosini P. P., Cianchi L., Spina G., Lisi M., Scaccia S., Carewska M., Minarini C., Pasquali M., (2001), “Synthesis and Characterization of Amorphous

3Fe₂O₃·2P₂O₅·10H₂O and Its Electrode Performance in Lithium Batteries”, Journal of The Electrochemical Society, 148 (10), A1125-A1129.

Prosini P. P., Lisi M., Scaccia S., Carewska M., Cardellini F., Pasquali M., (2002), “Synthesis and characterization of amorphous hydrated FePO₄ and its electrode performance in lithium batteries”, Journal of the Electrochemical Society, 149 (3), A297-A301.

Qiao R., Dai K., Mao J., Weng T.-C., Sokaras D., Nordlund D., Song X., Battaglia V. S., Hussain Z., Liu G., Yang W., (2015), “Revealing and suppressing surface Mn(II) formation of Na_{0.44}MnO₂ electrodes for Na-ion batteries”, Nano Energy, 16, 186-195.

Qin H., Song Z., Zhan H., Zhou Y., (2014), “Aqueous rechargeable alkali-ion batteries with polyimide anode”, J Power Sources, 249, 367-372.

Qu Q., Liu L., Wu Y., Holze R., (2013), “Electrochemical behavior of V₂O₅·0.6H₂O nanoribbons in neutral aqueous electrolyte solution”, Electrochimica Acta, 96, 8-12.

Ragupathy P., Vasan H., Munichandraiah N., (2008), “Synthesis and characterization of nano-MnO₂ for electrochemical supercapacitor studies”, Journal of the Electrochemical Society, 155 (1), A34-A40.

Ramzan M., Lebegue S., Ahuja R., (2009), “Ab initio study of lithium and sodium iron fluorophosphate cathodes for rechargeable batteries”, Applied Physics Letters, 94 (15), 151904.

Reddy R. N., Reddy R. G., (2006), “Porous structured vanadium oxide electrode material for electrochemical capacitors”, J Power Sources, 156 (2), 700-704.

Robens E., (1999), “Adsorption by powders and porous solids. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Academic Press, San Diego 1999, ISBN: 0-12-598920-2, 467 S.£ 79.95”, Vakuum in Forschung und Praxis, 11 (3), 191-191.

Ruffo R., Fathi R., Kim D. J., Jung Y. H., Mari C. M., Kim D. K., (2013), “Impedance analysis of Na_{0.44}MnO₂ positive electrode for reversible sodium batteries in organic electrolyte”, Electrochimica Acta, 108, 575-582.

Saint J. A., Doeff M. M., Wilcox J., (2008), “Electrode materials with the Na_{0.44}MnO₂ structure: effect of titanium substitution on physical and electrochemical properties”, Chemistry of Materials, 20 (10), 3404-3411.

Saravanan K., Mason C. W., Rudola A., Wong K. H., Balaya P., (2013), “The first report on excellent cycling stability and superior rate capability of Na₃V₂(PO₄)₃ for sodium ion batteries”, Advanced Energy Materials, 3 (4), 444-450.

Sathiya M., Hemalatha K., Ramesha K., Tarascon J.-M., Prakash A., (2012), “Synthesis, structure, and electrochemical properties of the layered sodium insertion cathode material: NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂”, Chemistry of Materials, 24 (10), 1846-1853.

Sauerbrey G., (1959), "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung", *Zeitschrift für physik*, 155 (2), 206-222.

Sauvage F., Baudrin E., Tarascon J.-M., (2007a), "Study of the potentiometric response towards sodium ions of $\text{Na}_{0.44-x}\text{MnO}_2$ for the development of selective sodium ion sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 120 (2), 638-644.

Sauvage F., Laffont L., Tarascon J.-M., Baudrin E., (2007b), "Study of the insertion/deinsertion mechanism of sodium into $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ ", *Inorganic chemistry*, 46 (8), 3289-3294.

Sauvage F., Laffont L., Tarascon J. M., Baudrin E., (2007c), "Study of the Insertion/Deinsertion Mechanism of Sodium into $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ ", *Inorganic Chemistry*, 46 (8), 3289-3294.

Sauvage F., Quarez E., Tarascon J.-M., Baudrin E., (2006), "Crystal structure and electrochemical properties vs. Na^+ of the sodium fluorophosphate $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ ", *Solid state sciences*, 8 (10), 1215-1221.

Sawicki M., Shaw L. L., (2015), "Advances and challenges of sodium ion batteries as post lithium ion batteries", *Rsc Adv*, 5 (65), 53129-53154.

Schweitzer G. K., Pesterfield L. L., (2010), "The aqueous chemistry of the elements", , Technical Editor Number: 9780195393354, OUP USA.

Sevinc S., Tekin B., Ata A., Morcrette M., Perrot H., Sel O., Demir-Cakan R., (2019), "In-situ tracking of NaFePO_4 formation in aqueous electrolytes and its electrochemical performances in Na-ion/polysulfide batteries", *Journal of Power Sources*, 412 55-62.

Shacklette L., Toth J., Murthy N., Baughman R., (1985), "Polyacetylene and polyphenylene as anode materials for nonaqueous secondary batteries", *Journal of the Electrochemical Society*, 132 (7), 1529-1535.

Shafi P. M., Dhanabal R., Chithambararaj A., Velmathi S., Bose A. C., (2017), " α - MnO_2 /h- MoO_3 Hybrid Material for High Performance Supercapacitor Electrode and Photocatalyst", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (6), 4757-4770.

Shakoor R. A., Seo D.-H., Kim H., Park Y.-U., Kim J., Kim S.-W., Gwon H., Lee S., Kang K., (2012), "A combined first principles and experimental study on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ for rechargeable Na batteries", *Journal of Materials Chemistry*, 22 (38), 20535.

Shan X., Charles D. S., Lei Y., Qiao R., Wang G., Yang W., Feyngenson M., Su D., Teng X., (2016), "Bivalence Mn_5O_8 with hydroxylated interphase for high-voltage aqueous sodium-ion storage", *Nature communications*, 7 13370.

Shishikura T., Takeuchi M., (1987), "Secondary batteries", Showa Denko KK Hitachi, Ltd., Japan.

Sigalov S., Levi M. D., Salitra G., Aurbach D., Maier J., (2010), “EQCM as a unique tool for determination of ionic fluxes in microporous carbons as a function of surface charge distribution”, *Electrochemistry Communications*, 12 (12), 1718-1721.

Sing K., (1982), “Adsorption, Surface Area and Porosity”, Academic Press, New York.

Sing K., Everett D., Haul R., Moscou L., Pierotti R., Rouquerol J., Siemieniowska T., (1985), “International union of pure and applied chemistry, IUPAC”, *Pure Appl. Chem*, 57, 603.

Sinha N. N., Munichandraiah N., (2008), “Electrochemical conversion of LiMn_2O_4 to MgMn_2O_4 in aqueous electrolytes”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11 (11), F23-F26.

Slater M. D., Kim D., Lee E., Johnson C. S., (2013), “Sodium-ion batteries”, *Advanced Functional Materials*, 23 (8), 947-958.

Song W., Cao X., Wu Z., Chen J., Huangfu K., Wang X., Huang Y., Ji X., (2014a), “A study into the extracted ion number for NASICON structured $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ in sodium-ion batteries”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (33), 17681-17687.

Song W., Cao X., Wu Z., Chen J., Zhu Y., Hou H., Lan Q., Ji X., (2014b), “Investigation of the sodium ion pathway and cathode behavior in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ combined via a first principles calculation”, *Langmuir*, 30 (41), 12438-12446.

Song W., Ji X., Wu Z., Zhu Y., Yang Y., Chen J., Jing M., Li F., Banks C. E., (2014c), “First exploration of Na-ion migration pathways in the NASICON structure $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ”, *J Mater Chem A*, 2 (15), 5358.

Song W., Ji X., Zhu Y., Zhu H., Li F., Chen J., Lu F., Yao Y., Banks C. E., (2014d), “Aqueous Sodium-Ion Battery using a $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Electrode”, *ChemElectroChem*, 1 (5), 871-876.

Song W., Liu S., (2013), “A sodium vanadium three-fluorophosphate cathode for rechargeable batteries synthesized by carbothermal reduction”, *Solid State Sciences*, 15, 1-6.

Srimuk P., Lee J., Budak Ö., Choi J., Chen M., Feng G., Prehal C., Presser V., (2018), “In Situ Tracking of Partial Sodium Desolvation of Materials with Capacitive, Pseudocapacitive, and Battery-like Charge/Discharge Behavior in Aqueous Electrolytes”, *Langmuir*, 34 (44), 13132-13143.

Stevens D., Dahn J., (2000), “An In Situ Small-Angle X-Ray Scattering Study of Sodium Insertion into a Nanoporous Carbon Anode Material within an Operating Electrochemical Cell”, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (12), 4428-4431.

Stevens D., Dahn J., (2001), “The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials”, *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (8), A803-A811.

Sudworth J., (2001), “The sodium/nickel chloride (ZEBRA) battery”, J Power Sources, 100 (1-2), 149-163.

Suo L., Borodin O., Gao T., Olguin M., Ho J., Fan X., Luo C., Wang C., Xu K., (2015a), ““Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries”, Science, 350 (6263), 938.

Suo L., Borodin O., Gao T., Olguin M., Ho J., Fan X., Luo C., Wang C., Xu K., (2015b), ““Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries”, Science, 350 (6263), 938-943.

Suo L., Borodin O., Wang Y., Rong X., Sun W., Fan X., Xu S., Schroeder M. A., Cresce A. V., Wang F., (2017), ““Water-in-Salt” Electrolyte Makes Aqueous Sodium-Ion Battery Safe, Green, and Long-Lasting”, Advanced Energy Materials, 7 (21), 1701189.

Web 1, 2019, https://serc.carleton.edu/research_education/techniques/SEM.html, Erişim Tarihi: 05.07.2019).

Tarascon J.-M., Armand M., (2011), “Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries”. In, “Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group”, World Scientific.

Tarascon J. M., Armand M., (2001), “Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries”, Nature, 414 (6861), 359-367.

Tarascon J. M., Guyomard D., Wilkens B., Mc Kinnon W., Barboux P., (1992a), Solid State Ionics, 57, 1-2.

Tarascon J. M., Guyomard D. G., Wilkens B., Mc Kinnon W. R., Barboux P., (1992b), “Chemical and electrochemical insertion of Na into the spinel λ -MnO₂ phase”, Solid State Ionics, 57 (1), 113-120.

Tevar A. D., Whitacre J. F., (2010), “Relating Synthesis Conditions and Electrochemical Performance for the Sodium Intercalation Compound Na₄Mn₉O₁₈ in Aqueous Electrolyte”, Journal of The Electrochemical Society, 157 (7), A870.

Thomas P., Ghanbaja J., Billaud D., (1999), “Electrochemical insertion of sodium in pitch-based carbon fibres in comparison with graphite in NaClO₄–ethylene carbonate electrolyte”, Electrochimica acta, 45 (3), 423-430.

Tomiyasu H., Shikata H., Takao K., Asanuma N., Taruta S., Park Y.-Y., (2017), “An aqueous electrolyte of the widest potential window and its superior capability for capacitors”, Scientific reports, 7, 45048.

Toupin M., Brousse T., Bélanger D., (2004), “Charge storage mechanism of MnO₂ electrode used in aqueous electrochemical capacitor”, Chemistry of Materials, 16 (16), 3184-3190.

Trexler M. C., Kosloff L. H., (1998), "The 1997 Kyoto Protocol: What Does It Mean for Project-Based Climate Change Mitigation?", *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 3 (1), 1-58.

Tsai P.-c., Chung S.-C., Lin S.-k., Yamada A., (2015), "Ab initio study of sodium intercalation into disordered carbon", *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (18), 9763-9768.

Tsai W.-Y., Taberna P.-L., Simon P., (2014), "Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) study of ion dynamics in nanoporous carbons", *Journal of the American Chemical Society*, 136 (24), 8722-8728.

Van Benschoten J. J., Lewis J. Y., Heineman W. R., Roston D. A., Kissinger P. T., (1983), "Cyclic voltammetry experiment", *Journal of Chemical Education*, 60 (9), 772.

Van Zyl A., (1996), "Review of the zebra battery system development", *Solid State Ionics*, 86 883-889.

Volta A., (1800), "XVII. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta, FRS Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. KBPR S", *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, (90), 403-431.

Vujković M., Mentus S., (2014), "Fast sodiation/desodiation reactions of electrochemically delithiated olivine LiFePO_4 in aerated aqueous NaNO_3 solution", *J Power Sources*, 247, 184-188.

Vujković M., Paunković B. S., Simatović I. S., Mitrić M., Sequeira C., Mentus S., (2014), "Versatile insertion capability of $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ nanobelts in aqueous electrolyte solutions", *Electrochimica Acta*, 147, 167-175.

Walton R. I., (2002), "Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials", *Chemical Society Reviews*, 31 (4), 230-238.

Wang H., Yu W., Shi J., Mao N., Chen S., Liu W., (2016), "Biomass derived hierarchical porous carbons as high-performance anodes for sodium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 188, 103-110.

Wang L. P., Yu L. H., Wang X., Srinivasan M., Xu Z. C. J., (2015a), "Recent developments in electrode materials for sodium-ion batteries", *J Mater Chem A*, 3 (18), 9353-9378.

Wang Y.-g., Xia Y.-y., (2005), "A new concept hybrid electrochemical supercapacitor: Carbon/ LiMn_2O_4 aqueous system", *Electrochem Commun*, 7 (11), 1138-1142.

Wang Y., Feng Z., Laul D., Zhu W., Provencher M., Trudeau M. L., Guerfi A., Zaghib K., (2018), "Ultra-low cost and highly stable hydrated FePO_4 anodes for aqueous sodium-ion battery", *J Power Sources*, 374 211-216.

Wang Y., Liu J., Lee B., Qiao R., Yang Z., Xu S., Yu X., Gu L., Hu Y.-S., Yang W., Kang K., Li H., Yang X.-Q., Chen L., Huang X., (2015b), “Ti-substituted tunnel-type $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ oxide as a negative electrode for aqueous sodium-ion batteries”, *Nature Communications*, 6 (1), 6401.

Wang Y., Liu J., Lee B., Qiao R., Yang Z., Xu S., Yu X., Gu L., Hu Y.-S., Yang W., Kang K., Li H., Yang X.-Q., Chen L., Huang X., (2015c), “Ti-substituted tunnel-type $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ oxide as a negative electrode for aqueous sodium-ion batteries”, *Nature Communications*, 6, 6401.

Wang Y., Mu L., Liu J., Yang Z., Yu X., Gu L., Hu Y. S., Li H., Yang X. Q., Chen L., (2015d), “A Novel High Capacity Positive Electrode Material with Tunnel-Type Structure for Aqueous Sodium-Ion Batteries”, *Advanced Energy Materials*, 5 (22), 1501005.

Wang Y., Yi J., Xia Y., (2012), “Recent Progress in Aqueous Lithium-Ion Batteries”, *Advanced Energy Materials*, 2 (7), 830-840.

Webb P. A., Orr C., (1997), “Analytical methods in fine particle technology”, Technical Edition Number: 008-42001-00, Micromeritics Instrument Corp.

Wessells C., Huggins R. A., Cui Y., (2011a), “Recent results on aqueous electrolyte cells”, *J Power Sources*, 196 (5), 2884-2888.

Wessells C. D., Peddada S. V., Huggins R. A., Cui Y., (2011b), “Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries”, *Nano letters*, 11 (12), 5421-5425.

Whitacre J. F., Tevar A., Sharma S., (2010), “ $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ as a positive electrode material for an aqueous electrolyte sodium-ion energy storage device”, *Electrochem Commun*, 12 (3), 463-466.

Whitacre J. F., Wiley T., Shanbhag S., Wenzhuo Y., Mohamed A., Chun S. E., Weber E., Blackwood D., Lynch-Bell E., Gulakowski J., Smith C., Humphreys D., (2012), “An aqueous electrolyte, sodium ion functional, large format energy storage device for stationary applications”, *Journal of Power Sources*, 213, 255-264.

Wigley T. M., (1998), “The Kyoto Protocol: CO_2 and climate implications”, *Geophysical research letters*, 25 (13), 2285-2288.

Williams D. B., Carter C. B., (1996), “The transmission electron microscope”. In, “Transmission electron microscopy”, Technical Edition Number: 978-0-306-45324-3, Springer Science+Business Media, LLC.

Winter M., Brodd R. J., (2004), What are batteries, fuel cells, and supercapacitors ?, *Chemical Review*, ACS publications, 104, 10, 4245-4270.

Wu X., Cao Y., Ai X., Qian J., Yang H., (2013), “A low-cost and environmentally benign aqueous rechargeable sodium-ion battery based on $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ – $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ intercalation chemistry”, *Electrochem Commun*, 31, 145-148.

Wu X., Sun M., Guo S., Qian J., Liu Y., Cao Y., Ai X., Yang H., (2015), “Vacancy-Free Prussian Blue Nanocrystals with High Capacity and Superior Cyclability for Aqueous Sodium-Ion Batteries”, *ChemNanoMat*, 1 (3), 188-193.

Wu X. y., Sun M. y., Shen Y. f., Qian J. f., Cao Y. l., Ai X. p., Yang H. x., (2014), “Energetic Aqueous Rechargeable Sodium-Ion Battery Based on $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ – $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Intercalation Chemistry”, *ChemSusChem*, 7 (2), 407-411.

Wu Y.-C., Taberna P.-L., Simon P., (2018), “Tracking ionic fluxes in porous carbon electrodes from aqueous electrolyte mixture at various pH”, *Electrochemistry Communications*, 93, 119-122.

Wu Y., Zeng R., Nan J., Shu D., Qiu Y., Chou S. L., (2017a), “Quinone electrode materials for rechargeable lithium/sodium ion batteries”, *Advanced Energy Materials*, 7 (24), 1700278.

Wu Z.-G., Li J.-T., Zhong Y.-J., Guo X.-D., Huang L., Zhong B.-H., Agyeman D.-A., Lim J.-M., Kim D.-h., Cho M.-h., Kang Y.-M., (2017b), “Mn-Based Cathode with Synergetic Layered-Tunnel Hybrid Structures and Their Enhanced Electrochemical Performance in Sodium Ion Batteries”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (25), 21267-21275.

Xia H., Meng Y. S., Yuan G., Cui C., Lu L., (2012), “A symmetric $\text{RuO}_2/\text{RuO}_2$ supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous electrolyte”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 15 (4), A60-A63.

Xia X., Dahn J., (2012), “Study of the reactivity of Na/hard carbon with different solvents and electrolytes”, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (5), A515-A519.

Xiao X., Zhang C. J., Lin S., Huang L., Hu Z., Cheng Y., Li T., Qiao W., Long D., Huang Y., (2015), “Intercalation of cations into partially reduced molybdenum oxide for high-rate pseudocapacitors”, *Energy Storage Materials*, 1, 1-8.

Yamada A., Chung S.-C., Hinokuma K., (2001), “Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes”, *Journal of the electrochemical society*, 148 (3), A224-A229.

Yao M., Wu P., Cheng S., Yang L., Zhu Y., Wang M., Luo H., Wang B., Ye D., Liu M., (2017), “Investigation into the energy storage behaviour of layered $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ as a pseudo-capacitive electrode using operando Raman spectroscopy and a quartz crystal microbalance”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 (36), 24689-24695.

Yu F., Zhang S., Fang C., Liu Y., He S., Xia J., Yang J., Zhang N., (2017), “Electrochemical characterization of P2-type layered $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}\text{O}_2$ cathode in aqueous hybrid sodium/lithium ion electrolyte”, *Ceramics International*, 43 (13), 9960-9967.

Yuan C., Zhang Y., Pan Y., Liu X., Wang G., Cao D., (2014), “Investigation of the intercalation of polyvalent cations (Mg^{2+} , Zn^{2+}) into λ - MnO_2 for rechargeable aqueous battery”, *Electrochimica Acta*, 116, 404-412.

Zhang B., Liu Y., Wu X., Yang Y., Chang Z., Wen Z., Wu Y., (2014), “An aqueous rechargeable battery based on zinc anode and $Na_{0.95}MnO_2$ ”, *Chemical Communications*, 50 (10), 1209-1211.

Zhang F., Li W. F., Xiang X. D., Sun M. L., (2017), “Nanocrystal-Assembled Porous $Na_3MgTi(PO_4)_3$ Aggregates as Highly Stable Anode for Aqueous Sodium-Ion Batteries”, *Chem-Eur J*, 23 (52), 12944-12948.

Zhang L., Huang T., Yu A., (2015), “Carbon-coated $Na_3V_2(PO_4)_3$ nanocomposite as a novel high rate cathode material for aqueous sodium ion batteries”, *Journal of Alloys and Compounds*, 646, 522-527.

Zhang Q., Bharti V., Kavarnos G., (2002), “Poly (vinylidene fluoride)(PVDF) and its copolymers”, Technical Report No:0-471-17780-6, Encyclopedia of Smart Materials.

Zhang Q., Liao C., Zhai T., Li H., (2016a), “A High Rate 1.2V Aqueous Sodium-ion Battery Based on All NASICON Structured $NaTi_2(PO_4)_3$ and $Na_3V_2(PO_4)_3$ ”, *Electrochimica Acta*, 196, 470-478.

Zhang X., Hou Z., Li X., Liang J., Zhu Y., Qian Y., (2016b), “Na-birnessite with high capacity and long cycle life for rechargeable aqueous sodium-ion battery cathode electrodes”, *J Mater Chem A*, 4 (3), 856-860.

Zhao Q., Lu Y., Chen J., (2017), “Advanced Organic Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries”, *Advanced Energy Materials*, 7 (8), 1601792.

Zhou H., Ryan Tian Z., Ang S. S., (2016), “Improving the cycling stability of $Na_3V_2(PO_4)_3$ nanoparticle in aqueous sodium ion batteries by introducing carbon support”, *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 5 (1), 3.

Zhou X., Guduru R. K., Mohanty P., (2013), “Synthesis and characterization of $Na_{0.44}MnO_2$ from solution precursors”, *J Mater Chem A*, 1 (8), 2757-2761.

Zhuo H., Wang X., Tang A., Liu Z., Gamboa S., Sebastian P., (2006), “The preparation of $NaV_{1-x}Cr_xPO_4F$ cathode materials for sodium-ion battery”, *Journal of power sources*, 160 (1), 698-703.

ÖZGEÇMİŞ

Burak Tekin 1989 yılında Bayburt'ta doğdu. Bayburt Lisesinden 2006 yılında sayısal bölüm birincisi olarak mezun oldu. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümünün lisans derecesini 2011 yılında yüksek lisans derecesini 2013 yılında birinci olarak tamamladı. Yüksek lisans çalışmalarında farklı kil türevleri kullanılarak sulu elektrolit ortamında bakır ve nikel gibi ağır metal iyonlarının giderilmesi üzerine çalışmalar yaptı. 2013 yılı şubat ayı itibarı ile Samsun 19 Mayıs Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde araştırma görevliliğine başladı ve 2019 yılının aralık ayına kadar 6 yıl 10 ay araştırma görevliliği görevini yürüttü. 2014 yılında Gebze Teknik Üniversitesinin Kimya Mühendisliği Anabilim dalında doktora eğitimine başladı. Sulu sodyum iyon piller için katot malzemelerinin geliştirilmesi başlıklı doktora tez çalışmalarını aynı üniversitenin Nanoteknoloji Enstitüsü, Pil laboratuvarında Doç.Dr. Rezan Demir Çakan danışmanlığında tamamladı.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Tekin B., Sevinç S., Morcrette M., Çakan D. R., (2017), “A New Sodium-Based Aqueous Rechargeable Battery System: The Special Case of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ /Dissolved Sodium Polysulfide”, *Energy Technology*, (5), 2182–2188.

Tekin B., Çakan D. R., (2019), “Understanding the role of water-based electrolytes on magnesium-ion insertion/extraction into λ - MnO_2 lattice structure”, *Solid State Ionics*, (335), 67-73.

Ek B: Tez çalışması Kapsamında Yapılan Uluslararası bildiriler

Tekin B., Demir E., Sel O., Çakan D. R., (2019), “The Investigation of Electrochemical Process of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Cathode in Na-based Aqueous Electrolyte”, *Electrochemistry Congress, İstanbul, Türkiye, 30 Eylül-2 Ekim*.

Tekin B., Çakan D. R., (2018), “Electrochemical Performances of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Cathode Electrode in Both Aqueous and Non-aqueous Electrolytes”, *14th Nanoscience And Nanotechnology Congress, İzmir, Türkiye, 22-25 Eylül*.

Tekin B., Çakan D. R., (2018), “ $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ cathode electrode for rechargeable sodium-ion battery in non-aqueous electrolyte”, *14th Nanoscience and Nanotechnology Conference, İzmir, Türkiye, 22-25 Eylül*.

Tekin B., Sevinç S., Morcrette M., Çakan D. R., (2017), “Aqueous Electrolyte Sodium Based Rechargeable Batteries”, *8th Lithium Battery Discussions- Electrode Materials, Bordeaux, Fransa, 11-16 Haziran*.

Tekin B., Sevinç S., Morcrette M., Çakan D. R., (2017), “Development of Aqueous Electrolyte Sodium Based Rechargeable Batteries: A Special Case for $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2/\text{Na}_2\text{S}_3$ ”, *International Battery Association, Nara, Japonya, 5-10 Mart*.

Tekin B., Sevinç S., Çakan D. R., (2017), “Alternative aqueous electrolyte sodiumion/polysulfide batteries: a special case for $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2//\text{Na}_2\text{S}_3$ ”, *6th International Conference on Nanotechnology (ICN2017), Duba, 9-10 Şubat*.

Tekin B., Sevinç S., Çakan D. R., Morcrette M. (2016), “Development of Aqueous Electrolyte Na Ion Polysulfide Batteries”, *Material Research Society Fall Meeting, Boston, USA, 27 Ekim-2 Aralık*.

Tekin B., Sevinç S., Çakan D. R., (2016), “The Electrochemical Characterization of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ in Aqueous Electrolytes”, *18th Metallurgy and Materials Congress, İstanbul, Türkiye, 29 Eylül-1 Kasım*.

Ek C: Tez çalışması Kapsamında Yapılan Ulusal bildiriler

Tekin B., Çakan D. R., (2018). “Şarj edilebilen sodyum iyon piller için $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$ katot elektrot sentezi, sulu ve organik elektrolit ortamındaki elektrokimyasal performansların değerlendirilmesi”, 13. Ulusal kimya mühendisliği kongresi, Van, Türkiye, 3-6 Eylül.

Tekin B., Çakan D. R., (2016), “Sulu elektrolit içeren $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$ ‘nin elektrokimyasal olarak karakterizasyonu” Fen Bilimleri Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, Kocaeli, Türkiye, 17-18 Mayıs.