



**T.C.
İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI**

**SODYUM İYON BATARYALAR İÇİN $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
KATOT AKTİF MALZEMESİNİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

Yüksek Lisans Tezi

SELMA ECER

EKİM - 2020

**T.C.
İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI**

**SODYUM İYON BATARYALAR İÇİN $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
KATOT AKTİF MALZEMESİNİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

Yüksek Lisans Tezi

SELMA ECER

**DANIŞMAN
PROF. DR. SEVDA AVCI**

EKİM - 2020

Annem'e...

Selma Ecer tarafından hazırlanan 'SODYUM İYON BATARYALAR İÇİN $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ KATOT AKTİF MALZEMESİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU' başlıklı bu yüksek lisans tezi, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalında hazırlanmış ve jürimiz tarafından kabuldir

JÜRİ ÜYELERİ

İMZA

Tez Danışmanı:

[Prof Dr, Sevda Avcı]

.....

İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Üyeler:

[Doc Dr, Murat Kazancı]

.....

İstanbul Medeniyet Üniversitesi

[Prof Dr, Serdar Altın]

.....

İnönü Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 01 / 10 / 2020

ETİK İLKELERE UYGUNLUK BEYANI

Bu tez çalışmamın tamamen kendi çalışmam olduğunu, bu çalışmada kaynak göstererek ve akademiğe uygun etik kurallar çerçevesinde raporladığımı taahhüt ederim.

Selma Ecer



TEŞEKKÜR

Her şeyden önce, yüksek lisans tezimin başlamasından bu yana tüm deneysel ve teorik çalışmalarda bilgisinden istifade etmemi sağlayan, sabırlı ve motive olmamda rehberliğinden yararlandığım, yüksek lisansımı keyifli bir deneyim şeklinde bana sunan ve en önemlisi akademik dünyanın güzelliklerini göstererek bu yolda severek devam etmeme ilham vesilesi olan danışmanım Prof. Dr. Sevda Avcı'ya şükranlarımı sunuyorum.

İstanbul Medeniyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Teknoloji Uygulama Merkezi (BİLTAM)'nde Nanobilim Laboratuvarı kullanmamıza imkan tanıyan ve deneysel fikirlerini ekibimizle paylaşmanın yanı sıra deneysel malzeme ve materyal kullanımına destek olduğu için Doc. Dr. Murat Kazancı'ya sonsuz teşekkür ediyorum, ayrıca kendisinin çalışma ekibinden Selçuk Kaan Hacıosmanoğlu'na elektrospinning cihazını ve diğer materyalleri kullanmada rehberlik ettiği için teşekkür ederim.

Özellikle, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Merkezi'nin kapılarını ekibimize açarak deneysel çalışmada büyük bir çoğunluğuna destek olarak yükümüzü hafifleten, verimli ve dolu dolu bilgileri ile bizi aydınlatan, laboratuvar alanında batarya yapımında büyük deneyim kazandıran ve Döngüsel Voltammetry, Kronopotansiyometri ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ile batarya ölçümlerine yardım eden Prof. Dr. Serdar Altın'a teşekkürlerimi borç bilirim. Kendisinin ekibinden Sebahat Altundağ'a batarya yapım aşamalarını severek, sevdirek, sabırla yaptığı ve öğrettiği için çok teşekkür ediyorum. Kendisinden birçok deneysel bilgi edinmek ve öğrenmek büyük bir zevkti.

Son olarak, gecesini gündüzünü katarak eğitimimde ve akademik çalışmalarda en büyük desteği bana vererek sonsuza kadar minnettar kalacağım annem Saadet Tanrıverdi'ye tüm içtenlikle sevgimi iletiyorum.

ÖZET

SODYUM İYON BATARYALAR İÇİN $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ KATOT AKTİF MALZEMESİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Selma ECER

Yüksek Lisans Tezi, NanoBilim ve NanoMühendislik Anabilim Dalı, NanoBilim ve NanoMühendislik Programı

Danışman: Prof. Dr. Sevda AVCI

Eylül, 2020. 108 sayfa.

Yeryüzünde havaya, suya ve toprağa ne kadar ihtiyaç duyuluyorsa enerji kaynaklarına da o derece ihtiyaç önem arz etmektedir, zira enerji kaynakları sanayide, üretimde, teknolojiye ve bireysel kullanımda yaygın olarak kullanılmaktadır. İkincil bataryalar yenilenebilir çevre dostu, güvenli ve ekonomiktir ve enerji depolama sistemleri olarak en çok araştırılan kaynaklardır. İkincil bataryalar olarak en çok incelenen lityum iyon bataryalardır (LIB'ler) ve LIB'ler ticari olarak büyük başarılarla imza atmıştır (2019 Nobel Kimya Ödülü). Enerji depolamada kullanılan lityum iyon bataryanın en çok tercih edilmesindeki temel sebebi uzun ömrü, çevrilebilirliği, yüksek kapasitesi ve hafif olmasıdır [1]. Öte yandan lityum iyon batarya üzerine çalışmaların devam etmesine gölge düşüren etken, lityum rezervinin yeryüzünde sınırlı olmasıdır. Teknolojik çağın etkisi ile her geçen gün portatif ve ikincil lityum iyon batarya tüketiminin artması gelecekte enerji depolama taleplerinin karşılanamamasından dolayı endişe doğurmaktadır [2]. Öte yandan lityum ile aynı elektrokimyasal (1A grubu) özelliğe sahip en hafif ikinci alkali metal olan sodyum yeryüzünde bol rezerve sahiptir [3] ve bu sayede lityuma karşı küresel pazarda en güçlü alternatif konumundadır.

Sodyum iyon bataryalar (SIB'ler) enerji depolama sisteminin bir parçası olarak araştırmalarda popülerdir ve buna bağlı olarak elektrot malzemesi elektrokimyasal hücrede enerji yoğunluğu, şarj/deşarj hızı ve süresi gibi parametreleri etkileyen SIB'nın (elektrokimyasal hücreler bütünü) bir bileşenidir. Katot malzemeyi (aktif madde) oluşturan sodyum, oksijen ve geçiş metali iyonlarıdır. Bir SIB'nın fiziksel ve kimyasal özelliğini etkileyen element seçimi ve katot malzeme yapısıdır ve bunun yanı sıra diğer etken ise elektrot malzemenin sentez yöntemidir. Aktif malzeme bulk ve

nano malzeme olarak iki grupta sentezlenebilir. Nanomalzemeler son yıllarda şarj edilebilir batarya araştırmalarında yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Bunlardan biri olan nanofiberler yüksek yüzey alan / hacim oranı ile karakterize edilen nanomalzemelerdir [4]. Nanoyapılı elektroaktif malzemeler kısa sodyum iyon difüzyon mesafesine, daha az hacim genişlemesine, daha hızlı iyon transferine sahiptir ve bu durum elektrokimyasal hücrenin performansını önemli ölçüde etkiler [5,6].

Bu tez çalışmasında sodyum iyon pillerde kullanılan $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ katot aktif malzemesi elektrospinning yöntemi ile bir boyutlu nanofiber (NMNCO-N) ve katı hal reaksiyonu yöntemi ile yığın (bulk) formda (NMNCO-K) sentezlendi. NMNCO-N ve NMNCO-K katot malzemelerin kristal yapıların X-kırınım difraksiyon (XRD) ile, morfolojik karakterizasyonları taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile incelendi. Katot malzemenin kütleleri baz alınarak CR2032 hücre tipi batarya oluşturuldu. Her bir bataryanın elektrokimyasal özellikleri galvanostat test cihazı ile 1.5-4V (Na^+/Na elektrodun karşı) aralığında farklı akım hızlarında (C/10, C/5, C/3, C/2, C) karakterize edildi. NMNCO-N ve NMNCO-K katot malzemelerde bataryanın (elektrolit ağırlıkça 1:1 oranında PE:EC karışımında 1M NaClO_4 tuz) hız performansı sırasıyla 0.1C'de 92.33 mAhg^{-1} ve 88 mAhg^{-1} , C'de 91.9 mAhg^{-1} ve 81.0 mAhg^{-1} olarak raporlandı. NMNCO-N'nin NMNCO-K katot malzeme sırasıyla 100 çevrim sonunda %89.2 ve %71.7 kapasite tutma oranı elde etti. Buna bağlı olarak nanofiber olarak elde edilen katot malzemelerin yapısının pil performansı üzerine etkileri açık bir şekilde sunulmaktadır.

Bu çalışma, mevcut ve gelecekteki batarya teknolojilerinin gelişimini ilerletmeyi nano yapı malzemelerin üstün performansını ve elektrokimyasal hücreyi oluşturan farklı malzemelerin ve bileşiklerin yapısal ve elektronik değişimlerinin anlaşılmasını hedeflemektedir.

Anahtar Kelimeler : Na-iyon batarya, Katot aktif malzeme, Bir boyutlu nanofiber malzeme, Elektrospinning

ABSTRACT

SYNTHESIS and CHARACTERIZATION OF $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR SODIUM ION BATTERIES

Selma ECER

Master Thesis, NanoScience and NanoEngineering Department, NanoScience and
NanoEngineering Program

Advisor: Prof. Dr. Sevda AVCI

September, 2020. 108 pages.

As much as the need for air, water and soil on earth, the need for energy resources is also important because energy resources are widely used in industry, production, technology and individual use. Secondary batteries are renewable, environmentally friendly, safe and economical and are the most researched resources as energy storage systems. Lithium-ion batteries (LIBs) are the most studied as secondary batteries, and LIBs have achieved great commercial success (2019 Nobel Chemistry Award). The main reasons why the lithium-ion batteries are preferred for energy storage is that they have a long lifetime, durability, high capacity and they are light weight. On the other hand, the factor that shadows the continuing work on the lithium-ion battery is that the lithium reserve is limited on earth. The increase in portable and secondary lithium-ion battery consumption day by day due to the effect of the technological era raises concern because the energy storage demands cannot be met in the future. On the other hand, sodium, which is the second lightest alkali metal with the same electrochemical (1A group) property as lithium, has the most abundant reserves on earth and is thus the strongest alternative against lithium in the global market and research fields.

Sodium ion batteries (NIBs) are popular in research as part of the energy storage system, and accordingly, the electrode material is a component of the SIB (electrochemical cells whole) that affect parameters in the electrochemical cell, such as energy density, charge/discharge rate, and charge/discharge duration. Sodium, oxygen and transition metal ions are the components of the cathode material (active substance). Element selection, cathode material structure and the synthesis method affect the physical and chemical properties of a SIB. The active material can be

synthesized in two main morphologies as bulk and nano materials. Nanomaterials have been widely used in rechargeable battery research in recent years. Nanofibers are nano materials characterized by high surface area / volume ratio. Nanostructured electroactive materials have short sodium ion diffusion distance, less volume expansion and faster ion transfer, which significantly affect the performance of the electrochemical cell.

In this thesis, $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode active material for sodium ion batteries was synthesized both as one (1D) dimensional nanofiber by electrospinning method (NMNCO-N) and as bulk form by solid state reaction method (NMNCO-K). The crystal structure of NMNCO-N and NMNCO-K cathode material was investigated by X-ray diffraction (XRD) and morphological characterization by scanning electron microscopy (SEM). Based on the masses of the cathode material, a CR2032 cell type battery was created. Electrochemical properties of each battery were characterized by galvanostat tester at different current rates (C/10, C/5, C/3, C/2, C) in the range of 1.5-4V (opposite of Na^+ / Na electrode).

In NMNCO-N and NMNCO-K cathode materials, the speed performances of the batteries (1M NaClO_4 salt in the mixture of electrolyte in a 1:1 ratio of PE:EC) are determined as 92.33 mAhg^{-1} and 88 mAhg^{-1} at 0.1C and 91.9 mAhg^{-1} and 81.0 mAhg^{-1} at 1C, both respectively. The test results of NMNCO-N and NMNCO-K cathode materials of NIB were reported as 89.2% and 71.7% capacity retention rates after 100 cycles, respectively. Due to this the effects of the structure of the cathode materials obtained as nanofiber on battery performance are clearly presented.

This study aims to advance the development of current and future battery technologies, the superior/high performance of nanostructured materials and the understanding of the structural and electronic changes of the different materials and compounds that make up the electrochemical cell.

Keywords: Na-ion battery, Cathode active material, One dimensional nanofiber material, Electrospinning

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	ix
TABLOLAR SERİSİ.....	xi
ŞEKİLLER SERİSİ.....	xii
KISALTMALAR SERİSİ	xv
SEMBOLLER SERİSİ.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Enerji Depolama Sistemleri	3
1.2. Sodyum İyon Bataryalar.....	5
1.2.1. Katot Aktif Madde	9
1.2.2. Anot Aktif Madde	23
1.2.3. Elektrolit	25
1.2.4. Ayırıcılar / Seperatör.....	27
1.3. Bir boyutlu (1D) Nanofiber ve Elektrospinning Yöntem.....	28
2. TEKNİK KISIM	31
2.1. Batarya Teknolojisinde Kullanılan Temel Kavramlar.....	31
2.2. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyon Yöntem	36
2.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	36
2.2. X-ışını Kırınımı (XRD).....	37
2.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon Yöntem.....	42
2.3.1. Döngüsel Voltametri (CV).....	42
2.3.2. Kronopotansiyometri / Kapasite Ölçüm.....	43
2.3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	44
3. MATERYAL YÖNTEM.....	46
3.1. Katıhal Sentez yöntemi.....	46
3.2. Elektrospinning Yöntemi ile Bir boyutlu (1D) Nanofiber Sentezi.....	47
3.3. Hücre Batarya Yapımı.....	49
3.4. Ölçüm / Analiz	50
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	52
4.1. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyon	52
4.1.1. X-ışını Kırınımı (XRD).....	52
4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	55
4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Ölçümleri	63

4.2.2. Kronopotansiyometri / Kapasite Ölçüm	62
4.2.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	73
5. SONUÇ	75
6. KAYNAKÇA	77

TABLolar SERİSİ

sayfa

Tablo 1.1. Enerji kaynaklarının gruplandırma tablosu.....	3
Tablo 1.2. 1791-1991 yıllarında bataryaların tarihsel gelişim aşamaları.....	5
Tablo 1.3. Sodyum ve lityum iyonlarının karşılaştırılması.....	6
Tablo 1.4. Şarj/deşarj boyunca elektrot değişimi.....	7
Tablo 1.5. Sodyum iyon bataryalarda katot malzemeyi içeren bazı geçiş metallerin temel özellikleri.....	10
Tablo 1.6 LIB'ların ve SIB'ların çok iyonlu aktif malzemenin bulk ve nano formda sentezlerinin elektrokimyasal hücrede gerçekleşen etkileri ile ilgili birkaç literatür raporu.....	15
Tablo 1.7. Katı elektrolit ile sıvı elektrolit arasında avantaj ve dezavantajların karşılaştırılması.	26
Tablo 1.8. Nanofiberlerin elektrosponning optimizasyon değerleri	30
Tablo 2.1. Batarya parametrelerin elektrokimyasal hücre tanımları.	36
Tablo 2.2. Kristal sistemin birim hücre geometrisi ve kafes parametreleri arasındaki ilişki.	39
Tablo 3.1. Numunelerin kalsine işlem aşaması.	47
Tablo 4.1 NMNCO-N numuneye ait deneysel kafes parametrelerin ve Crystallography Open Database değerlerin karşılaştırma tablosu.....	55
Tablo 4.2. NMNCO-N ve NMNCO-K numunelerin 0.1 mV/s tarama hızında gerçekleşen döngüsel voltamogram ölçümlerin anodik ve katodik tepe noktalarına karşılık gelen Na ⁺ /Na'a karşı potansiyeli.....	61
Tablo 4.3. 1.5-4.0 V gerilim aralığında 25. 50. 100 çevrime ait NMNCO-N ve NMNCO-K katot malzemelerin C/3 akım hızındadeşarj kapasiteleri ve kapasite tutma oranı tablosu.	64
Tablo 4.4. NMNCO-K ve MNMCO-N numunelerin C/3 akım hızında çevrim sayısına bağlı kapasite tutma oranlarının tablosu.	66
Tablo 4.5. 1.5-4.0 V gerilim aralığında 500 çevrim boyunca a) NMNCO-N ve NMNCO-K katot malzemelerin C/3 akım hızında gerçekleşen özgül kapasitelerinin bir fonksiyonu olarak ölçülen voltaj profilinin değerleri.	68

Tablo 4.6. 1.5-4 V voltaj aralığında ölçülen NMNCO-K ve NMNCO-K katot malzemenin 1., 2., 100. ve 500.çevrime ait spesifik kapasite fonksiyonu ve Coulombik verimlilik değerler tablosu.	69
Tablo 4.7. 0.0111g bir boyutlu nanofiber numunenin C/10, C/5, C/3, C/2, C akım hızlarında çevrim sayısına bağlı değişen şarj/deşarj kapasitenin hız performans tablosu.	71
Tablo 4.8. 0.1 Hz ve 200 kHz frekans aralığında açık hücre voltajında NMNCO-K ve NMNCO-N numunelerin direnç değerleri tablosu.	73

ŞEKİLLER SERİSİ

Şekil 1.1. Bir elektrokimyasal hücrenin şarj/ deşarj şeması.	7
Şekil 1.2. a) NaFePO_4 'nın yapısal modelinde belirtilen kırmızılar oksijen iyonu, sarılar sodyum iyonu, kahverengiler FeO_6 ve morlar ise PO_4 'tür b) Rhombohedral simetride vanadyum bazlı polianyonik bileşiğin $(\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3)$ (NASICON tipi) PO_4 tetrahedral bölgeyi, ZrO_6 oktahedral bölgeyi siyah renkli ve yeşil renkli msketler Na iyonların konumlarını ve eğri oklar Na iyon iletim yolunu temsil eder c) spinel LiMn_2O_4 katot materyalin kristal yapısı d) tabakalı $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_{2n}$ katot materyalin kristal yapısı.	12
Şekil 1.3. Katmanlı Na_xMO_2 katot malzemenin faz geçişi boyunca oluşabilecek yapı çeşitleri.	13
Şekil 1.4. Sodyum iyon bataryalar için rapor edilen bazı O3 ve P2 tipi katot materyallerin kapasite tutma oranı, spesifik kapasite ve çevrim ömür grafik değerleri.....	17
Şekil 1.5. a) Na_xCoO_2 'nin yüzey ve kenar paylaşımlı (Na_eO_6 ; Na_fO_6) oktehdral tünel yapısına sahip katmanlı düzenek b) C/10 akım ile ölçülen P2- $\text{Na}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ve P2- Na_xCoO_2 numunelerin değişen sodyum miktarına göre voltaj eğrileri.....	18
Şekil 1.6. a) Elektroliti Li/LiPF_6 (EC:DMC) olan $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ katot malzemenin NiO formuna ait XRD modeli ve b) C/10 oranında çevrim performansı..	19
Şekil 1.7. a) $\text{Na}_x\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ katot malzemenin sodyum içeriğine ve C/20 - C/100 akım hızına bağlı olarak değişen voltaj/ şarj b) deşarj kapasite profili.....	20
Şekil 1.8. a) ilk çevrimde ve 80.çevrimde 0.1 C akım hızında NFMO NF ve NP'nin şarj – deşarj eğrileri; b) döngüsel kararlılıkları; c) hız performansı; ve d) 0.1 mV s^{-1} tarama hızında 1.5-4.2 V aralığında NFMO NF ve NP'nin döngüsel voltamogramları.	21
Şekil 1.9. Grafitin ve sert karbonun katmanlar arası genişlik seviyesi ve interkalasyon şeması.	23
Şekil 1.10. Alaşım ve dönüşüm reaksiyon mekanizma şeması.....	23
Şekil 1.11. Elektrosinning düzenek şeması.	29
Şekil 2.1. Sulu bir elektrolitin açık voltaj enerji diyagramı ve anot ve katotun çalışma fonksiyon şeması.	34

Şekil 2.2. X-ışını tüpünün enine kesit şeması.	38
Şekil 2.3. X-ışını kırınımında gerçekleşen iki boyutlu kafes yapısına ait Bragg Yasası'nın oluşumunu temsil eden şema.	39
Şekil 2.4. Bir yarım hücre sodyum/lityum iyon pilin empedans spektrumuna karşılık gelen eşdeğer devre direnci Nyquist grafiği.	44
Şekil 3.1. Agat havanda dövülen NMNCO-K numunenin kalsine edilmeden önceki toz hali.	47
Şekil 3.2. Yüksek voltaj uygulanan Elektrosponning ile bir boyutlu nanofiber elde etme düzeneği.	48
Şekil 3.3. Özel tasarlanmış NMNCO katot bulamacı folyoya serme cihazına ait bir görsel.	49
Şekil 3.4. CR2032 hücre tipi batarya bileşenleri.	50
Şekil 4.1. Isıl işlem görmüş toz katıhal ve elektrosponning ile sentezlenen $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ numunelerin X-ışını kırınım analizi.	55
Şekil 4.2. NMNCO-N numunenin SSP (size-strain grafik metodu) grafiği.....	56
Şekil 4.3. Isıl işlem görmemiş elektrosponning tekniği ile bir boyutlu sentezlenen nanofiberlerin a) genel , b) 1 mikrometre de yarıçapı belirlenen ve c) Al folyo üzerindeki ve d) agregat oluşumunu gösteren SEM görüntüsü.	56
Şekil 4.4. 900 ° C de kalsine edilen a) b) c) elektrosponning tekniği ile bir boyutlu sentezli nanofiber numunenin ve d) katıhal ile sentezlenen altıgen yapıya sahip numunenin SEM görüntüsü.	58
Şekil 4.5. a) NMNCO-N ve b) NMNCO-K numunenin 0.1 mV/s tarama hızında gerçekleşen döngüsel voltammogram ölçümlerin anodik ve katodik tepe noktalarına karşılık gelen Na^+/Na' a karşı potansiyelinin akım voltaj grafiği.	60
Şekil 4.6. $\text{Na}-\text{Na}'$ a karşı 4-1.5 V voltaj aralığında 100 çevrim boyunca NMNCO-N ve NMNCO-K katot malzemenin C/3 akım hızında deşarj ve şarj ölçüm değerleri....	64
Şekil 4.7. C/3 akım hızında NMNCO-K ve MNMCO-N katot malzemenin çevrim sayısına bağlı kapasite grafiği.	65
Şekil 4.8. 1.5-4.0 V gerilim aralığında 500 çevrim boyunca NMNCO-N ve NMNCO-K katot malzemelerin C/3 akım hızında özgül kapasitelerinin bir fonksiyonu olarak ölçülen voltaj profili.	67
Şekil 4.9. 0.0111g aktif maddeye sahip NMNCO-K ve 0.0117 g aktif maddeye sahip NMNCO-N numunenin döngü sayısına bağlı olarak değişen spesifik kapasitenin hız performansları.	70

Şekil 4.10. 0.1 Hz ve 300 kHz frekans aralığında açık hücre voltajında çevrimden önce ve sonra oluşan NMNCO-K ve NMNCO-N nin Nyquist grafiği.	72
Şekil 4.11. Na difüzyon yollarına ait nanofiber ağlarının şematik gösterimi.	74

KISALTMALAR SERİSİ

CB	Karbon siyahı
CE	Coulombic verimlilik
DEC	Dietilen karbonat
1D	Tek boyutlu
Ppm	Milyonda bir parça
PVA	Polivinil alkol
PVC	Polivinil klorür
PVdF	Poliviniliden florür
PVP	Polivinilpirolidon
CV	Döngüsel voltametri
DMC	Dimetil karbonat
EC	Etilen karbonat
FWHM	Maximum yarısı tam genişlik
GT	Galvanostatik teknik
GSAS	Kristalografik data analiz yazılımı
HOMO	İşgal edilmiş en yüksek molekül orbitali
LUMO	İşgal edilmiş en düşük molekül orbitali
JT	Jahn–Teller
NASICON	Na ⁺ Süper iyonik kontaktör

NMNCO	$\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$
NMNCO-N	$\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ - Nanofiber olarak sentezlenen
NMNCO-K	$\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ - Katıhal olarak sentezlenen
PC	Propilen karbonat
PVDF	Polivinilidin florür
SE	İkincil elektronlar
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TM	Geçiş metali
XRD	X-Işınları Kırınım Difraktometresi
PDF	Powder Diffraction File (PDF)
EC	Etilen Karbonat
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EVs	Elektrikli Araçlar
ESS	Enerji Depolama Sistemi
FEC	Floro etilen karbonat
SEI	Katı Elektrolit Arayüzü
HEV	Hibrit elektrikli araçlar
LIB	Lityum iyon bataryalar
OCV	Açık devre potansiyeli
SIB	Sodyum iyon bataryalar
(hkl)	Miller indisleri
TMO	Geçiş metali oksit
ICDD	Ulusal kırınım verileri merkezi

SEMBOLLER

Sembol	İsim	Birim
R	Gaz Sabiti $8.319 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	
R_{ct}	Şarj Transfer Direnci	Ω
Q	Spesifik Kapasite	$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$
$\mu = E_F$	Fermi seviyesi	eV
E_g	Enerji Boşluğu	eV
E°	Standart Redoks Potansiyeli	V
E	Formal Redoks Potansiyeli	V
D	Difüzyon Katsayısı	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
m	Aktif madde ağırlığı	g
R	Gaz sabiti $8.319 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Q	Özgül kapasite	$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$
E_a	Aktivasyon Enerjisi	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
θ	Bragg açısı	$^\circ$ (derece)
C-Oranı	Şarj/Deşarj Akımı	$\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$
F	Farady sabiti = 96485	C
f	EIS Ölçüm Frekansı	Hz
L	Kristalin Büyüklüğü	nm
M	Molar Ağırlık	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
λ	X-Işını dalgaboyu	nm
e	Elektron eşdeğeri	$\text{eq} \cdot \text{mol}^{-1}$
2θ	Kafes düzlem ile faz arasındaki kırınım açısı	
η	Coulombic verimlilik	%
d	Kafes düzlemleri arasındaki mesafe	nm
I	Akım yoğunluğu	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
T	Santigrat sıcaklığı	$^\circ\text{C}$
T	Kelvin sıcaklığı	K
ϵ	Dielektrik sabiti 25°C	
σ	Elektriksel iletkenlik	$\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
μ	Elektron mobilitesi	

1. GİRİŞ

Enerji kaynakları fosil yakıtlar, rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, hidroelektrik gibi birçok yöntemle elde edilir. Aralıksız olarak enerjiyi kullanma imkanı sağlayan fosil yakıtlar en sık kullanılan enerji kaynaklarından biridir, fakat fosil yakıtların karbondioksit salınımı sera gazlarının artmasına sebep olmasının yanı sıra iklime etkisi de yadsınamaz. Rüzgar ve güneş enerjisi ise fosil yakıtlar ile kıyaslandığında enerjinin aralıksız depolanmaması sebebi ile fosil yakıtlara nazaran arka planda kalmaktadır [7]. Zira enerji kaynaklarını aralıksız kullanabilmek için enerji depolama sistemlerinin (ESS) daha da geliştirilmesi gerekmektedir. ESS büyük ölçekli, orta ölçekli ve küçük ölçekli sınıfa ayrılır. Orta ve küçük ölçekli ESS sistemlerinde teknolojinin gelişmesi ile aranan özelliklerden biri de tekrar şarj edilebilir olmalarıdır. ESS’de yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyaçları karşılayabilmek için düşük maliyetli, çevre dostu ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmalıdır [8]. Nitekim yüksek performanslı enerji depolama sistemlerine artan talepler tekrar doldurulabilir (şarj edilebilir) bataryaların araştırılmasını kaçınılmaz kılmaktadır [9].

Şarj edilebilir bataryalar ikincil bataryalar grubunda yer alır. Şarj edilebilir bataryalar kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştür ve aynı zamanda yüksek verimliliğe sahiptir [10]. Mevcut yaşam koşullarını kolaylaştıracak ikincil bataryalar geliştirilmeye çok açıktır ve elektronik cihaz ticaretinin göz bebeğidir. Şarj edilebilir bataryaların en yaygın kullanıldığı alanlar cep telefonu, laptop, taşınabilir ev aletleri, biyomedikal aletler, küçük teknolojik aletler, elektrikli scooterlar, hibrit elektrikli araçlar (HEVs) ve fişe takılıp şarj edilebilen otomobillerdir (P(plug-in)EVs). Şarj edilebilir bataryalara kıyasla en yüksek enerji yoğunluğuna sahip lityum iyon bataryalar (LIBlar)’dır. Öyle ki, 1970 yılından bu yana LIB’lar ve katıhal malzeme kimyası üzerine çalışan ve önemli başarılar imza atan Austin Üniversitesi’nden katıhal fizikçisi John Goodenough, Stanley Whittingham ve Meijo Üniversitesi’nden kimyager Akira Yoshino Aralık ayı 2019’da Nobel Kimya Ödülü’ne [11] layık görüldü. LIB’nın ticari olarak büyümesi ile yeryüzünde sayısız kolaylıklar sağlamıştır, lakin son yıllarda lityum elementinin yeryüzünde sınırlı miktarda [8] olması ve lityum kaynağının azalması endişe vermektedir. LIB’ların büyük ölçekli depolama sistemleri için maliyeti de büyük bir engeldir. Sodyum en yaygın bulunan 3. element olduğu için lityuma

alternatif olarak aday konumundadır ve ayrıca SIB'ların LIB'lar ile benzer elektrokimyasal özellikler taşıması en uygun güç kaynağı olarak tercih edilmiştir [12].

SIB'larda yüksek kapasite elde etmek için öncelikle katot malzemesi (SIB bileşeni) üç farklı tipte incelenmiştir: florürler, sülfidler ve oksitlerdir [12]. Katot malzemeleri geçiş metal oksitlerinden oluşur ve ayrıca katot malzemenin katmanlı yapıya sahip olması sodyum iyonlarının depolama mekanizmasını destekleyerek sodiasyon/desodiasyon işleminin gerçekleşmesini sağlar.

Bir batarya (elektrokimyasal hücrelerin bütünü) döngü aşamasında büyük hacim genleşmesi, düşük Coulombik verimlilik, düşük çevrim ömrü gibi olumsuzluklar yaşanmaması için katot malzemenin farklı sentez yöntemleri araştırılmıştır. Elde edilen katot malzemenin homojen olması gerekir. Eğer malzeme yeteri kadar homojen değilse şarj/deşarj sırasında katot malzeme bozulabilir ve buna bağlı olarak ciddi derecede kapasite kaybı yaşanabilir.

Elektrospinning ile bir boyutlu nanofiber sentezi bir katot aktif malzemenin mükemmel derecede homojen olmasını sağlayabilir ve bataryanın kapasite kaybını minimum seviyede tutabilir, çünkü tek boyutlu nanofiberli malzemeler yüzey /hacim oranı sayesinde Na^+ iyonları kolay bir şekilde transfer eder ve elektrokimyasal hücrenin kapasitesini önemli derecede artırır hatta Li^+ iyonuna kıyasla daha büyük iyon çapına sahip Na^+ iyonun insertion/deinsertion problemini önemli bir şekilde aşar. Nanofiberler olarak sentezlenen katot malzemesinin sodyum iyon difüzyonunu daha kolay (dentritsiz) gerçekleştirdiği ve daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğu bilinmektedir [13]. Katot malzemeyi elektrospinning sentezi ile tek boyutlu (1D) nanofiberler olarak elde etmek basit ve hızlı bir işlem olduğu için yeni nesil şarj edilebilir ikincil bataryalarda bu yöntem kullanmak cazibeli bir seçenektir.

Bu tez çalışması kapsamında, ilk olarak, SIB'da katot aktif malzemesi olarak kullanılan $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ bileşiği elektrospinning yöntemi ile bir boyutlu nanofiberler olarak ve katı hal reaksiyonu yöntemi ile yığın şeklinde sentezlenmiştir. Sentezlenen yığın (bulk) ve nano yapıli malzeme kalsine edildikten önce ve sonra oluşan tozların morfolojik ve yapısal özellikleri SEM ve XRD ile karakterize edilmiştir. Daha sonra aktif malzeme kullanılarak elektrot oluşturulmuş ve glove box'ta CR2032 hücre tipi bataryalar hazırlanmıştır. Son olarak elde edilen iki katot malzemeye ait

bataryaların döngüsel voltametri ölçümleri, çevrim ömrü analizleri ve ölçümleri ile elektrokimyasal hız performansları incelenmiştir. Bu çalışma, mevcut ve gelecekteki batarya teknolojilerinin gelişimine katkı sağlamayı ve SIB'ı oluşturan farklı malzeme ve farklı sentez yöntemleri kullanarak yapısal ve elektrokimyasal özelliklerinin anlaşılmasını hedefler.

1.1.Enerji Depolama Sistemleri

Güç kaynağı olarak buhar makinasının (jeotermal) bulunması ile enerji üretimi ilk 1763'te James Watt tarafından başlamıştır, fakat sürdürülebilir enerji kaynaklarının odak noktası hep petrol olmuştur. 1859'da resmi belgelere göre Albay Drake ABD'de ham petrolü ilk keşfedenler arasındadır [14]. Enerji üretiminde zamanla ham petrol (crude oil) ilk sıralarda yer almaya başlamış ve o yıllardan beri ilgi görmüştür. OPEC (Organization of Petroleum Exporting Countries) kurucusu Pablo Perez ham petrolün değerli olmasının doğaya ve tüm dünya ilişkilerine büyük olumsuzluklar getireceğini dile getirmiştir[15]. Nihayetinde 1973'te petrol krizi sonrası ham petrol dışında alternatif ve çeşitli enerji kaynakları üzerine araştırmalar hız kazanmıştır.

Tablo 1.1. Enerji kaynaklarının gruplandırma tablosu [18]

ENERJİ KAYNAKLARI			
Yenilenemez Enerji Kaynakları		Yenilenebilir Enerji Kaynakları	
<i>Fosil Kaynaklı</i>	<i>Çekirdek Kaynaklı</i>	<i>Hidrolik</i>	<i>Jeotermal</i>
<i>Kömür</i>	<i>Uranyum</i>	<i>Rüzgar</i>	<i>Hidrojen</i>
<i>Petrol</i>	<i>Toryum</i>	<i>Güneş</i>	<i>Dalga</i>
<i>Doğalgaz</i>		<i>Biyokütle</i>	

Enerji depolama sistemi (ESS) yenilenebilir enerji kaynaklarının kesintisiz devam etmesini sağlayan faktördür [16]. ESS her alanda kendine özgüdür. ESS'lar biyolojik (nişasta, glikojen vs.), elektrokimyasal (şarj edilebilir bataryalar vs.), elektriksel (kapasitörler, yarı iletkenler vs.), kimyasal (hidrojen, biyolojik atıklar, sıvı azot vs), mekanik (yay, hidrolik batarya vs.), termal (mevsimsel termal enerji depolama, buz depolama vs.) olarak gruplandırılır [17].

Tablo 1.1'de gösterilen enerji kaynaklarına ek olarak araştırılan elektrik enerjisini elektrokimyasal enerjiye dönüştüren bataryalar da ESS'nin bir parçasıdır. Bataryalar 1791 yılından bu yana teknolojik gelişmeler ile birlikte bilimin gözdesi haline gelmiştir. Araştırmalara göre enerji tüketiminin 2008 ve 2025 yılları arasında %34 oranında artacağı öngörülmektedir [19]. Bu yüzden enerji talebini karşılayabilmek için güvenli, sürdürülebilir, düşük maliyetli, depolanabilir ve portatif bataryaların geliştirilmesi çok önemlidir. Tarih boyunca batarya teknolojisinin gelişim aşamaları Tablo 1.2'de özetlenmiştir.

Birincil bataryalar tekrar şarj edilmeyi gerektirmeyen cihazlar iken ikincil piller ise "sallanan sandalye" (rocking-chair) mekanizmasına sahip tekrar şarj edilebilen depolama sistemleridir. İkincil enerji kaynakları yenilenebilir sistemlerdir ve şarj edilebilir bataryaların büyük bir kısmını oluşturur. Birincil batarya sınıfında alkali mangan dioksit, civa kadmiyum, çinko hava vb bataryalar yer alır. LIB'lar, SIB'lar, lityum polimer (Li-Po), nikel kadmiyum(Ni-Cd), nikel metal hidrür (Ni-MH), sodyum nikel, lityum demir, sodyum sülfür gibi bataryalar ise ikincil batarya sınıfında yer alır.

LIB'lar büyük ölçekli orta ölçekli ve küçük ölçekli enerji depolama sistemlerinde üzerine birçok araştırmacının hassasiyetle durduğu bir alandır. LIB'nın ticari olarak büyük ölçekli enerji depolamada kullanıldığı ilk yer San Diego'dur [20]. LIB'ların ticari başarısı ilk olarak 1990 yılında Sony Energetic şirketi (Tablo 1.2) ile başlamıştır. 1991'de katodu LiCoO_2 anodu karbon olan ikincil bataryanın yüksek potansiyel, iyi tersinir özelliği sayesinde hızlı bir ilerleme kaydetmiştir, ayrıca LIB güvenliğini, mükemmel çevrim ömrünü zamanla daha da arttırmıştır ve buna bağlı olarak LIB'nın üstün başarısı geniş çaplı bir ticarete ulaşarak Nobel ödülü kazandırmıştır [5]. Fakat son zamanlarda LIB için en büyük engel Li kaynaklarının yeryüzünde sınırlı miktarda bulunmasıdır. Lityumun yüksek maliyeti ve zayıf termal kararlılığı gibi dezavantajları sebebiyle LIB'nın popülerliği günden güne azalmaktadır [21-22]. Oysa SIB'lar 1980

yıllarında söz edilmesine rağmen LIB'nın gölgesinde kalıp ilgi görmese de son 10 yılda yeniden LIB'ya alternatif olarak seçilerek ESS üzerine yeni araştırmalara yelken açmıştır.

Tablo 1.2. 1791-1991 yıllarında bataryaların tarihsel gelişim aşamaları [17, 23-26]

Tarih	Genel Bilgi/Süreç
1791	Alessandro Volta (elektrik potansiyel biriminin ismini volt olarak belirleyen bilim adamı) elektrikli bataryayı geliştirdi
1836	John Daniel Volta, batarya potansiyelini 1.1 volt olarak raporlayan ilk kişidir.
1859	Gaston Plantie ilk şarj edilebilir kurşun-asit bataryayı (2V) icat ederek pillerin gelişimine katkı sağladı
1866	Georges Leclanche manganez dioksiti en fazla 1.5 volt olarak elde etti
1881	Camille Faure sayesinde kurşun asit piller ticarileşti
1887	Carl Gassner tarafından patenti alınan kuru elektrolit olan çinko karbon batarya 1896'da ticarileşti
1899	Waldemar Jungner Nikel-demir elektrikli bataryayı (NiFe), Nikel-kadmiyum bataryayı (NiCd/1.2 volt), şarj edilebilir alkalın gümüş-kadmiyum bataryayı (AgCd) icat etti
1899	Thomas Edison Nikel-demir (1.2 volt) pillerin patentini aldı.
1912	G.N.Lewis tarafından ilk LIB'larda anot olarak lityum, katot olarak MnO ₂ kullanıldı.
1970	D.A.Nole ve V.Moss tarafından lityum-sülfür batarya geliştirildi. Bu çalışma sayesinde katot malzeme üzerine muadilleri geliştirildi
1973	Japonya LiMnO ₂ birincil pilinde ilk defa organik bir çözücü kullanarak ikincil bataryaların ticari adımlarının artmasına olanak sağladı
1976	Lityum hava pilleri üzerine Lockheed firması çalıştı. Lityum hava pilleri üzerine hala çalışmalar devam etmektedir.
1989	Nikel metal hidrür (1.2 volt) batarya geliştirildi
1989	Kanada'da bir şirket MoS ₂ katot malzemesi kullanarak LIB geliştirdi, fakat anotta dentrid sorunu ve güvenlik endişesi gibi birçok engelle karşılaşmıştır.
1991	LIB SONY tarafından ticarileştirildi.

1.3. Sodyum-İyon Bataryalar (SIB'lar)

Sodyum elementi üçüncü en hafif metaldir ve yeryüzünde en çok bulunan elementler grubunda 6. sırada yer alır [27]. Sodyum iyonu yeryüzünün yaklaşık % 2.3'ünü oluşturmasına rağmen serbest olarak bulunmaz, dönüşüm gerektirir. Sodyum elementinin düşük enerji yoğunluğuna rağmen araştırmacılar tarafından dikkat çekmektedir, çünkü yeryüzünde sodyum elementinin bol miktarda bulunması (Tablo

1.3) ve düşük maliyeti cezbedicidir [28]. Sodyum elementi enerji depolama sistemlerine olan ihtiyaçları ve talepleri karşılayabilecek bir potansiyel sunmaktadır.

Tablo 1.3. Sodyum ve lityum iyonlarının karşılaştırılması [27,29-31]

	<i>Lityum (Li)</i>	<i>Sodyum (Na)</i>
<i>İyon apı (Å)</i>	0.76	1.06
<i>Moleköl ağırlığı (g/mol)</i>	6.9	23
<i>Kapasite (mAhg⁻¹)</i>	3860	1160
<i>Bolluk oranı (%)</i>	0.0017	2.3

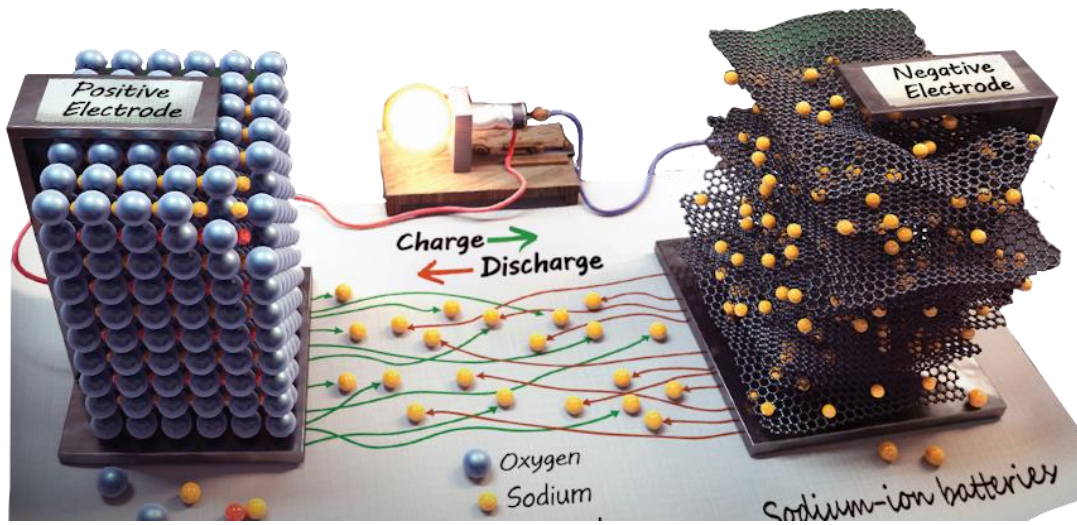
SIB'lar tıpkı LIB'lar gibi kimyasal enerjiyi depolar ve kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürür [10] ve bununla birlikte LIB'nın çalışma mekanizması ve elektrokimyasal yapısı SIB'ya benzer olduğu için [32] dikkat çekmektedir. Ticari amaçlarla üretilen pek çok LIB'da anot olarak grafit karbon kullanılır [33], ancak SIB'da anot olarak grafit kullanılmamaktadır, çünkü sodyumun iyonik yarıçapının lityumun iyonik yarıçapına göre (Tablo 1.3) daha büyük olması batarya sisteminde şarj/deşarj sırasında hacimsel kapasite sorunu, sınırlı interkalasyon kabiliyeti, fazlar arası dönüşüm tersinirliğinde zayıflama, düşük difüzyon kinetiği, düşük elektronegatiflik ve iyonizasyon enerjisinde azalma ve gravimetrik oranın düşmesi gibi sorunlara sebep olabilir [3,34,35,36]. Tüm bu engelleri aşmanın yollarından biri malzemeyi nano formda sentezlemektir.

SIB'larda incelenen faktörler şunlardır;

1. Her biri farklı ve çoklu geçiş metal iyonların tabakalı katot aktif malzemenin kristal yapısına etkisi
2. Bulk ve nano formunda sentezlenen katot malzemenin elektrokimyasal performans farklılığı
3. Na⁺ iyon difüzyonun hareketi
4. İnterkalasyon reaksiyonların tersinirliği
5. İnterkalasyon reaksiyonunda gerçekleşen hacim değişikliği
6. İnterkalasyon reaksiyonda hasarların (mekanik stress, Jahn-Teller distorsiyonu vs) ortaya çıkıp çıkmaması

i) Çalışma Prensibi

Batarya sistemi paralel ya da seri olarak bağlanan bir ya da birden fazla hücrenin oluşturduğu elektrokimyasal hücrelerdir. Elektrokimyasal bir hücrenin şarj/deşarj mekanizması Şekil 1.1. de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Bir elektrokimyasal hücrenin şarj/deşarj şeması [3]

SIB'lar katot, anot ve elektrolit olarak üç ana bileşene sahip bir mekanizmadan oluşur. Sodyum iyonlarının katottan anota geçmesi ile şarj, anottan katota geçmesi iledeşarj olayı gerçekleşir. Redoks tepkimesinde şarj işlemi bir oksidasyon reaksiyonu (elektron verir),deşarj işlemi ise bir indirgeme reaksiyonudur (elektron alır) öte yandan şarj olayında pozitif elektrotta anot görülürken, negatif elektrotta katot görülür (Tablo 1.4). Elektrokimyasal denge gerçekleşene kadar redoks reaksiyonu bu şekilde devam eder ve reaksiyon boyunca elektrolit nötrlüğünü korur.

Tablo 1.4. Şarj/deşarj boyunca elektrot değişimi [37]

	Şarj	Deşarj
Pozitif Elektrot	Anot	Katot
Negatif Elektrot	Katot	Anot

Elektronların hareketi dış yüzeye bağlı akım toplayıcı (Al ve ya Cu) sayesinde gerçekleşir. Reaksiyon sırasında sodyum iyonları iç devreden (elektrolitten), elektronlar ise dış devreden geçer. Şayet harici devrede (dış devrede) bağlantı kesilirse V_{oc} (açık hücre voltajı) devreye girer.

SIB'da sodyum iyonlarının konakçı yapıya yerleşerek tersine çevrilebilir bir mekanizma oluşturması katotta gerçekleşir [38]. Konakçı hücreyi geri çıkarabilecek maximum güç P_{max} 'dır. P_{max} açık devre voltajına (V_{oc}), maximum akıma I_{max} ve maksimum sahip olabilecek yüksek voltaja $\eta(I)$ bağlıdır :

$$P_{max} = I_{max} \times V_{max} \quad (1.1)$$

$$V_{oc} = \Delta E / e \quad (1.2)$$

$$V_{max} = V_{oc} - \eta(I_{max}) \quad (1.3)$$

ΔE , anodun ve katodun çalışma fonksiyonu arasındaki enerji farkıdır. İndirgeyicinin sınırı HOMU (en yüksek dolu moleküler orbital) ile belirtilir, yükseltgeyicinin sınırı ise LUMO (en düşük boş moleküler orbital) ile belirlenir. Katodun bataryada açık devre voltajına etkisi çok büyüktür ve ayrıca yüksek voltaj elde edebilmek için katodun yüksek elektrik iletkenliğine sahip olması gerekir. Elektrot/elektrolit arasında iyonların geçişine karşı oluşan direncin düşük seviyede gerçekleşebilmesi için katot malzeme seçimi ve sentezi önemlidir.

ii) Ana Bileşenler

İkincil bir bataryanın bileşeni 3 ana öğeden oluşur: anot, katot ve elektrolittir. Geri kalan bileşenler de ayırıcılar ve toplayıcılardır. SIB sisteminde bulunan tüm bileşenlerin oluşturduğu elementler ya da bileşikler bataryanın spesifik enerjisini, maliyetini, çevrim sayısını, güvenliğini etkilemektedir. Bir batarya için en önemli etmen uygun elektrolit ve elektrot kullanmaktır.

1.2.1.Katot Aktif Madde

Bir elektrokimyasal hücrenin şarj/deşarj sırasında enerji verimliliğini belirleyen, tersinir reaksiyonu aktif kılan parametrelerden biri katot maddedir. Başarılı bir batarya performansı için katot aktif maddede aranan özellikler hafif olması, yüksek iyonik özelliğe, yüksek çevrim performansına ve elektrolit ile reaksiyon gerçekleştirmesi için termal kararlılığı sahip olmasıdır [25]. Batarya performansını belirleyen ise enerji yoğunluğudur. Enerji yoğunluğunun yüksek değere sahip olabilmesi sodyum depolama ve boşaltma kapasitesi ile ilişkilidir [39].

SIB'nın katot malzeme yapısı genellikle geçiş metal iyonları, sodyum iyonları ve oksijen iyonlarından oluşur. Geçiş metali elektrokimyasal hücrede redoks reaksiyonunun aktif bir şekilde gerçekleşmesini sağlar. Ayrıca her bir geçiş metalinin (3d) fiziksel ve kimyasal özelliği elektrokimyasal hücreye kazandırdığı performans ve süreklilik değişikliği gösterir (Tablo 1.5). Kobalt (Co) yerkabuğunda sınırlı sayıdadır ve maliyetlidir. Nikel (Ni)'in kararlılığı Tablo 1.5'de belirtilen diğer geçiş metallerine göre daha azdır. Demir (Fe) düşük maliyetlidir ve Fe katot malzemede kullanıldığında elektrokimyasal hücreye yüksek potansiyel özellik kazandırır [40], fakat elektrokimyasal hücrede uzun çevrim ömrü sağlamaz [41]. Katot malzemeye düşük maliyet ve çevre dostu gibi özellikler sunacak diğer geçiş metal elementi ise Mangan (Mn)'dir [42,44].

Katot malzeme kristal bir yapıdan oluşur ve bu yapı hücrede sodyum iyon insertion/deinsertion (ayrılma ve yerleşme) işlemini gerçekleştirir. 1980'lerden bu yana çeşitli katot malzemeler keşfedildi [45]. Çok anyonlu olivin yapılı bileşikler (LiFePO_4 , vb.), geçiş metal sülfürler, vanadyum oksitler (V_2O_5 , vb.), katmanlı yapılı geçiş metali oksitler (LiCoO_2 , NaMnO_2 , $\text{Li}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{2/3}\text{O}_2$, vb.) ve spinel (NaMn_2O_4 , LiMn_2O_4 vb.) tüneli yapısına sahip bileşikler en çok incelenen katot aktif malzemeler arasında yer almıştır. Özellikle 1990'dan sonra Sony şirketinin LiCoO_2 katot malzeme üzerindeki çalışmalarından sonra katmanlı yapılar daha çok popüler olmuştur.

Tablo 1.5. Sodyum iyon bataryalarda katot malzemeyi içeren bazı geçiş metallerin temel özellikleri [45]

<i>Element adı</i>	<i>Temel özellikleri</i>
Ni	Orta rezerv , düşük toksik, yeterli potansiyel, çoklu elektron reaksiyonu
Mn	Zengin rezerv, toksik yok, jahn teller etkisi, kolay iyon göçü
Co	Düşük rezerv, yüksek maliyet , yüksek elektrik iletkenlik , yeterli potansiyel
Fe	Zengin rezerv, toksik yok, jahn teller etkisi, kolay iyon göçü
V	Orta rezerv , kolay iyon göçü, yüksek maliyet, toksit

i) Çok anyonlu olivin yapılar

Polianyonik fosfat bileşikler pozitif elektrot malzeme sınıfında yer alır. Küçük ölçekli batarya çalışmalarında NaFePO_4 en sık kullanılan fosfat türüdür ve olivin yapıya sahiptir. Goodenough ve arkadaşları ilk olarak yüksek voltajlı LiFePO_4 katot malzemeyi ikinci olarak da NaFePO_4 katot malzeme araştırmıştır. Genel olarak NFePO_4 (N: Na, Li) bileşiği sınıfında PO_4 ve FeO_6 yer alır. Tetrahedral grupta yer alan XO_4 , trigonal grupta yer alan XO_3 ve oktahedral grupta yer alan XO_6 olarak belirtilir. [46,47] NaFePO_4 katot malzemenin kristal yapısı Şekil 1.2a'da gösterilmiştir. Polianyonik bileşiklerin bir kısmında sodyum iyonları karmaşık kanallara gider. Bu kanalları oluşturan bağların güçlü olması bileşiğin oksidasyonunu engeller. Polianyonik bileşikler katmanlı geçiş metal oksitlere göre daha az iletkenlik gösterirler.

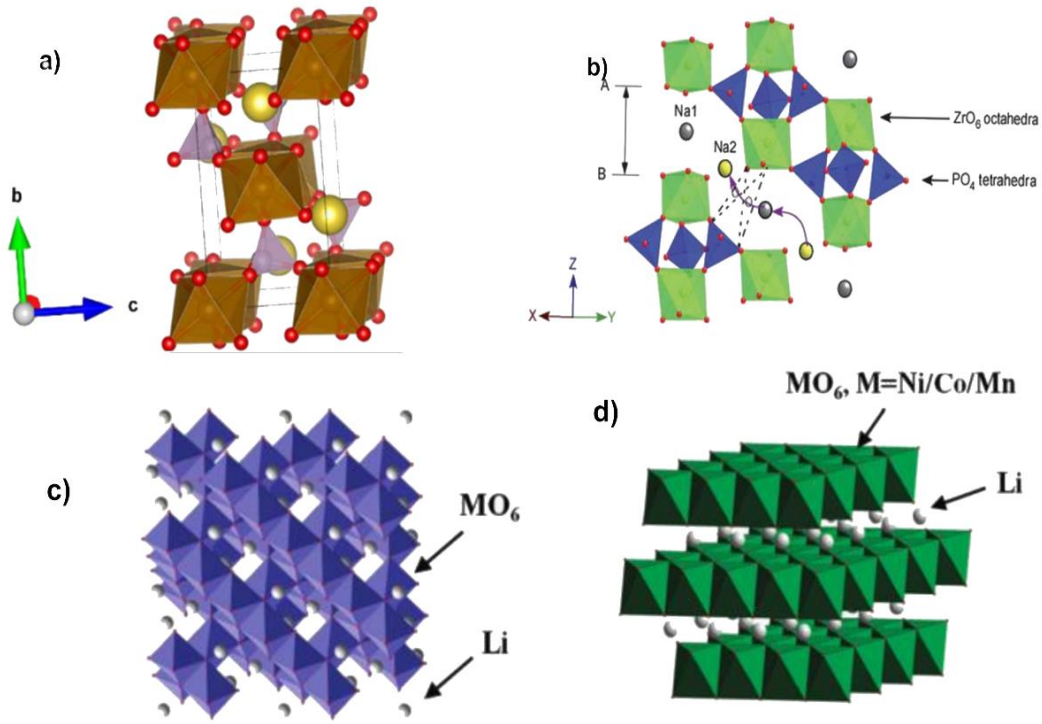
Sodyum (Na^+) süper iyonik iletken (NASICON) katot malzemesi Na iyonlarını hızlı bir şekilde ileten büyük yapılara sahip polianyonik bileşiklerdir [48]. Genel yapısı $\text{NaM}(\text{PO}_4)$ (M= Co, Mn, Ni, V, Fe, Zr vs.), $\text{NaM}(\text{SO}_4)$, $\text{LiM}(\text{PO}_4)$ şeklindedir. $\text{NaM}(\text{PO}_4)$ aktif malzemenin koordinasyon geometrisi PO_4 tetrahedral yapısı, MO_6 (köşe paylaşımlı) oktahedral yapısı ve sodyum iyon yolları Şekil 1.2b'de gösterilmiştir [49]. NASICON grubunda en sık araştırılan katot malzeme $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 'dir.

ii) Prusya mavisi

Prusya mavisi katot aktif maddenin genel formülü $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Prusya mavisinde demir iyonları azot ve karbon ile kapanmıştır ve oktahedral bölgelerde su molekülleri olan kübik yapıya sahip bir katot malzemedir (3D yapılı). Goodenough ve arkadaşları prusya mavisi olan katot malzemeye Mn, Zn, Ni, Co gibi elementlerle modifiye etmişlerdir ($\text{KM}_1\text{Fe}(\text{CN})_6$ ya da $\text{NaM}_1\text{Fe}(\text{CN})_6$), ($\text{M}_1=\text{Mn, Zn, Ni, Co}$). Haoyu Fu ve ekibi (2017) prusya mavisine Ni geçiş metali ekleyerek 200 döngüde mA/g akım yoğunluğunda 90 çevrim sonunda 82.8% kapasite tutma oranı elde ettiklerini raporlamışlardır. [48,50-51]

iii) Spinel Manganer oksitler (LiMn_2O_4 / NaMn_2O_4)

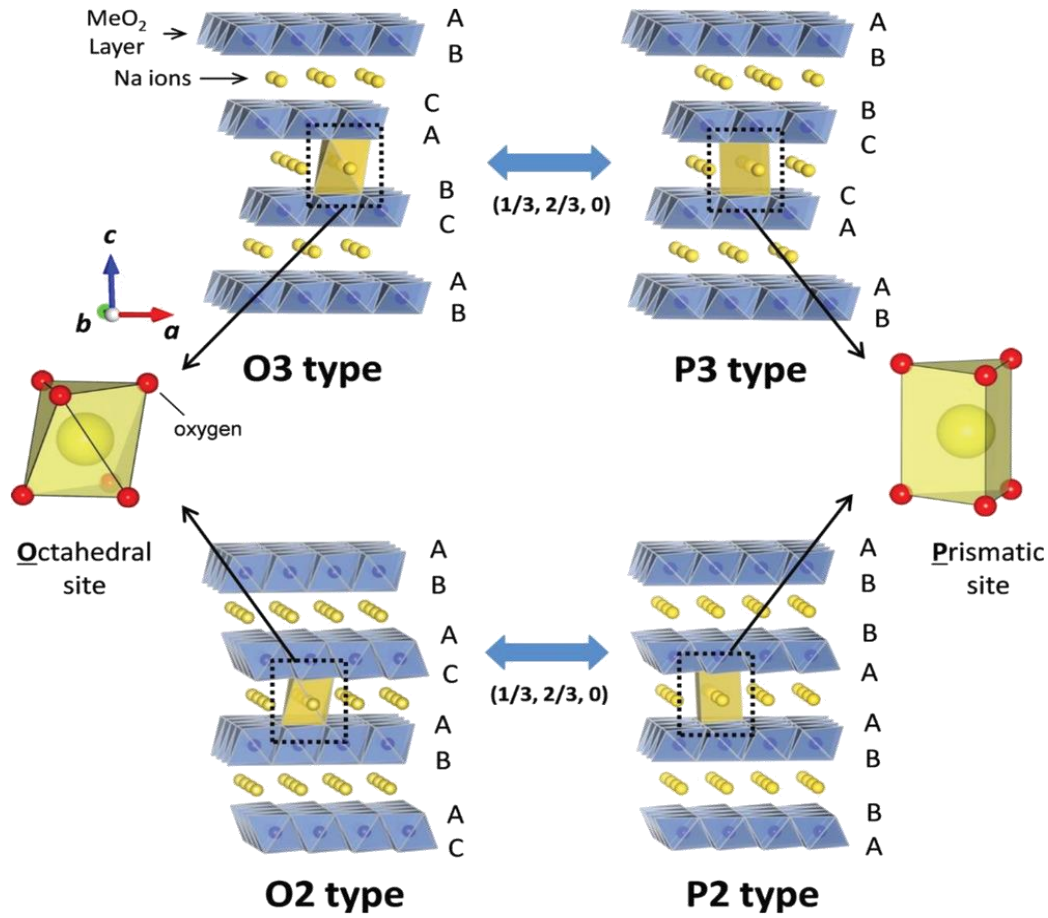
Genel formül NMn_2O_4 (N: Li, Na) olan spinel yapının dörtyüzlü 8a konumunda N, sekizyüzlü 16d konumunda Mn sekizyüzlü 16c konumu ise boşluklar mevcuttur ve oksijenler yüzey merkezli kübik olarak dağılmıştır (Şekil 1.2c). Spinel manganer oksitler kübik yapı özelliği sayesinde yüksek iyon difüzyon hızına sahiptir [52], yalnız Mn^{+3} iyonları Jahn teller distorsiyonundan dolayı çevrim sırasında ciddi kapasite kaybı yaşamaktadır. Katot malzemenin hücre parametrelerini azaltmak, katkılanmak ya da yüzey kaplama yapmak NMn_2O_4 yapısını koruyabilir. [29,43,53]



Şekil 1.2. a) NaFePO₄'nın yapısal modelinde belirtilen kırmızılar oksijen iyonu , sarılar sodyum iyonu, kahverengiler FeO₆ ve morlar ise PO₄'tür [55] Telif Hakkı 2017, *Journal of Materials Chemistry* b) Rhombohedral simetride vanadyum bazlı polianyonik bileşiğin (Na₃V₂(PO₄)₃ (NASICON tipi) PO₄ tetrahedral bölgeyi, ZrO₆ oktahedral bölgeyi siyah renkli ve yeşil renkli msketler Na iyonların konumlarını ve eğri oklar Na iyon iletim yolunu temsil eder [49] [56]. Royal Chemistry(2013) ve Energy & Environmental Science(2013) referansı ile., c) spinel LiMn₂O₄ katot materyalin kristal yapısı d) tabakalı LiMn_xNi_yCo_zO_{2n} katot materyalin kristal yapısı [57]

vi) Tabakalı geçiş metal oksitler

Pozitif elektrot malzemesi olarak en yaygın olarak kullanılan bileşikler tabakalı geçiş metal oksitlerdir. Katmanlı geçiş metal oksitlerin genel kullanımı NMO₂ (N: Na, Li, ⇨M: Mn, Ni, V, Fe. Co vs) şeklindedir ve bu yapı altıgen olarak da tanımlanabilir (Şekil 1.2d). M harfi ile ifade edilen kimyasal yapı geçiş metalini (3d) temsil eder. Sodyum iyonları kristal yapıların içerisine geçiş metaller oksit iyonlarının arasına yerleşir. Na iyonlarının hareketi her bir geçiş metalinin bağlanma enerjisinin bir birinden farklı olmasına dayanır.



Şekil 1.3. Katmanlı Na_xMO_2 katot malzemenin faz geçişi boyunca oluşabilecek yapı çeşitleri [58]

1980'da Delmas ve arkadaşları SIB'larda ilk tabakalı katot malzeme üzerine çalışmayı NaTiO_2 ile başlattı ardından Na_xCoO_2 'nın oktahedral ve prizmatik bölgelerde sodyum içeriğin değişime bağlı elektrokimyasal davranışlarını inceledi. SIB'da en sık kullanılan tabakalı metal oksitler NaCoO_2 , NaMnO_2 , NaFeO_2 , NaNiO_2 ve vanadyum metal oksittir (LiMnO_2 LiCoO_2 'ye rekabetçi olarak doğmuştur).

Na_xMO_2 katot aktif malzemelerin kristal yapıları geçiş metallerinin (3d) çeşitliliğine göre oluşur ve hatta katot malzemeler farklı sentez yöntemine bağlı olarak farklı polimorferde kristallendiği raporlanmıştır [29]. Katmanlı katot malzemelerin kafes yapılarında kullanılan P ve O harfleri malzemenin prizmatik ve oktahedral (trigonal) bölgelerde (boşluk paylaşımlı) bulunan alkali iyonların yerleşmesini ifade eder. Bununla birlikte Şekil 1.3.'de P2 P3 O1 O2 O3 olarak gösterilen sayılar ise birim hücrede bulunan MO_6 (oktahedra) tabakaların (kenar paylaşımlı) miktarını ifade eder. Na iyonun Li iyonuna göre fiziksel olarak daha büyük olması katot malzemenin P2

yapısında trigonal prizmatik bölgeleri işgal etmeleri istisna olarak gerçekleşir. İstifleme düzeni P2'de BAABBA, P3'de BAABBA, O2'de BABCBA ve O3'de BACBACBA şeklinde dizilir. Elektrokimyasal hücrede şarj gerçekleşirken aktif maddenin olduğu tabaka tek fazlı olmalıdır aksi takdirde oksidasyon/sodiasyon sırasında tabaka yapılarında bozulma görülebilir. [57-60]

Mangan - Nikel - Kobalt Geçiş Metal Oksitleri

LIB'ların muadili olarak incelenen SIB'nın tabakalı geçiş metal oksit yapıları sadece tek bileşenli değil aynı zamanda katot aktif malzemelerin çok bileşenli formlarda da incelenmektedir. Fakat SIB'ların $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_t\text{O}_2$ ($0 \leq x, y, z, t \leq 1$) katot malzemesi üzerine literatür çalışması LIB'lara nazaran çok azdır [61]. Mangan dioksit, kobalt dioksit ve nikel dioksitin bir arada kullanıldığı çok bileşenli yapılar batarya performansını önemli ölçüde etkiler [25]. Tabakalı geçiş metal oksit hücrenin Ni eklenmesi ile yüksek deşarj kapasitesi, Mn eklenmesi ile termal kararlılık kazandığı raporlanmıştır [63]. Katot aktif malzemeyi oluşturan Mn, Ni, Co geçiş metallerden biri ya da birkaçının bulunduğu ve farklı oranlarda sodyum içeriğine sahip malzemelerin tek formda, iki formda ve üç formda oluşturdıkları bileşiklerin literatür çalışmaları Tablo 1.6'de özetlenmiştir.

Uygun oranda kullanılan aktif malzemeler bataryanın performansını, Coulombic verimliliğini, güvenliğini, çevrim ömrünü önemli derecede etkiler [9,70]. Katot aktif malzemede geçiş metal (Ni-Mn-Co) oranının değişmesi malzemede kafes parametrelerin değişmesine de neden olur. Öte yandan çok iyonlu elektrotlarda Mn^{+3} iyonun oluşması insertion/deinsertion mekanizmasını bozabilir [9], termodinamik kararlılığı etkiler ve durgun difüzyon kinetiği sorunu ortaya çıkar [71,72]. Bu engelleri aşan bazı başarılı çalışmalar mevcuttur.

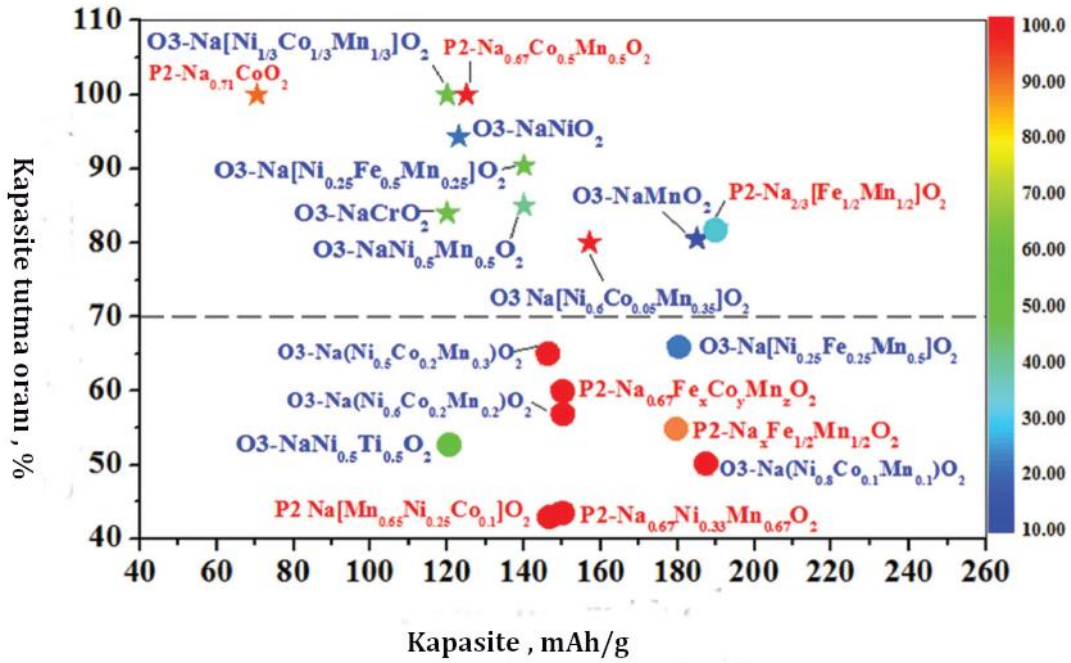
Tsutomu O. ve Yoshinari M. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (R3m) malzemeyi katıhal ile sentezleyerek 2.5-5 voltaj aralığında 0.17 mA/cm^2 akım hızında 150 mAhg^{-1} ilk deşarj kapasite elde etmiştir [73]. Öte yandan $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ muadili olarak $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ aktif malzemenin elde edilmesi $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ katot malzemeye göre daha iyi performans verdiği söylenemez, çünkü sodyumun iyon çapı lityumun iyon çapına göre daha büyük olması kristal yapıda birim başına bir

sodyumun oluşmama ihtimalini yükseltmiştir. Nihayetinde $\text{Na}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ($x < 1$) hücresi için sodyum miktarı azaltılarak yapılan çalışmalarda başarılı sonuçlar alınmıştır. $\text{Na}_{1/2}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ için C/20 ve C/100 şarj/deşarj oranında 1.8-1.4 V penceresinde ilkdeşarj kapasiteleri sırasıyla 240 mAhg^{-1} ve 312 mAhg^{-1} 'dir (teorik kapasite 265 mAhg^{-1}). 10.çevrim sonunda C/100 akım hızında tersinir kapasite 145 mAhg^{-1} ve 10.çevrim sonunda C/20 akım hızında tersinir kapasite 85 mAhg^{-1} olarak raporlanmıştır [64].

Tablo 1.6. LIB'ların ve SIB'ların çok iyonlu aktif malzemenin bulk ve nano formda sentezlerinin elektrokimyasal hücrede gerçekleşen etkileri ile ilgili birkaç literatür raporu

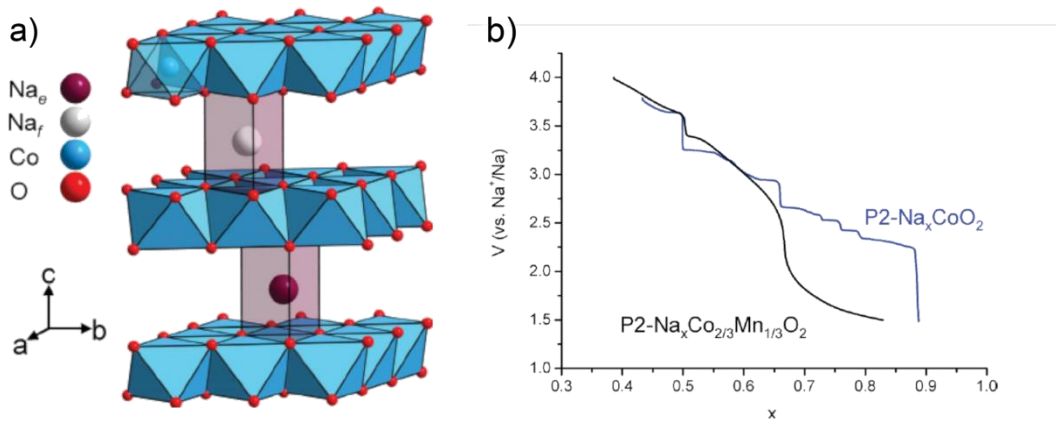
<i>Sodyum içerikli katot malzeme</i>			
<i>Katot aktif malzeme</i>	<i>Sentez yöntemi Elektrolit</i>	<i>Performans özeti</i>	<i>Referans</i>
$\text{Na}_{1/2}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	Oksalat-asetat öncü yöntemi Li/LiPF ₆ (EC:DMC)	1.8- 4 V penceresinde C/20 akım hızında 10 çevrimde %96 Coulombik verimlilik ve %75.2 kapasite tutma oranı	64
$\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	Birlikte çöktürme yöntemi NaPF ₆ (PC:FEC)	1.5-4.1 V penceresinde C/10 akım hızında 12 çevrim sonunda kapasite tutma oranı %76.5	65
$\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$	Termal-ayırışma (thermal decomposition) NaPF ₆ (EC:DEC)	2.0-4.5 V voltaj penceresinde 180 mAh/g kapasite C/30 30 çevrim boyunca kapasite tutma oranı %75	66
$\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	Termal-ayırışma (thermal decomposition) Li/LiPF ₆ (EC:DMC)	1.8-4.4. V aralığında C/10 akım hızında 15 çevrim boyunca kapasite tutma oranı yaklaşık %75	67
$\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$	Electrospinning ile bir boyutlu nanofiber Na/ NaClO ₄ (FE:PEC)	1.5-4.2 V aralığında C/10 akım hızında 80.çevrim sonunda kapasite tutma oranı %86.4	5
$\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$	Sol-jel yöntemi Na/ NaClO ₄ (FE:PEC)	1.5-4.2 V aralığında C/10 akım hızında 80.çevrim sonunda kapasite tutma oranı %60.5	5
<i>Lityum içerikli katot malzeme</i>			
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	Birlikte çöktürme yöntemi Li/LiPF ₆ (EC:DEC)	3.0-4.3 V penceresinde C/2 akım hızında kapasite tutma oranı % 92.4	68
$\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$	Electrospinning Li/LiPF ₆ (EC:DEC) Ethenol -PVP- DMF (Prekürsör)	2.0-4.5 V aralığında C/10 akım hızında , 100 çevrim sonunda spesifikdeşarj kapasitesi 98 mAhg^{-1} , kapasite tutma oranı %90	69
$\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$	Sol-jel Li/LiPF ₆ (EC:DEC)	2.0-4.5 V aralığında C/10 akım hızında , 100 çevrim sonunda spesifikdeşarj kapasitesi 69 mA h g^{-1} , kapasite tutma oranı %73	69

Genellikle tabakalı yapıya sahip Na_xMO_2 ailesinin sodyum içeriği $\frac{4}{5}$ ten daha az olan bileşikler P2 fazında bulunurken sodyum içeriği $\frac{4}{5}$ den daha fazla olan bileşikte O3 fazı görülebilir. Öte yandan Li_xMO_2 ailesinin lityum içeriği $\frac{1}{2}$ den aşağı olan bileşikte O3 fazı görülürken lityum içeriği $\frac{1}{2}$ den yüksek olan bileşikte P3 fazı görülür [25]. O3 faz yapısına göre P2 faz yapısına sahip olan katmanlı metal oksitler daha yüksek kapasiteye sahiptir [3], çünkü NaMO_2 , LiMO_2 analoguna göre düşük döngüsel stabiliteye sahiptir. Katot malzemenin geniş hacme maruz kalması sonucu MO_2 tabakalarında kaymaların prizmatik yapısal fazdan oktahedral faza dönüşümü gerçekleşir. Araştırmacılar O3 fazının katmanlar arasında kaymaya müsait olduğu görüşündedir [75]. Yapısal stabilitesinin bozulmaması için katot malzemeye kısmi metal ikamesi yapılması araştırmacılar tarafından önerilmiştir. Metal ikame gerçekleşmesine bağlı olarak aktif malzemenin yapısal stabilitesinin büyük oranda koruyabildikleri raporlanmıştır [76]. Shota Akama ve ekibinin (2017) yaptığı çalışmada da NaMnO_2 numuneye azınlık/ikame madde (minority) ve çoğunluk/konak madde (majority) uygulayarak katot malzemede yapısal değişim gözlemlenmiştir [77]. Öte yandan bir çalışmada P2 fazında NaMnO_2 katot malzemesinde sodyum miktarı $\frac{4}{5}$ den düşüldüğünde Mn^{+3} iyonu Jahn-Teller (JT) etkisine sebep olmuştur, zira Mn^{+3} oktahedral bölgede olması gerekirken Mn^{+4} iyonları (oktahedral mangan iyonun yarıçapı Mn^{+3} için 0.65 Å, Mn^{+4} için 0.53 Å'dur) olmaması gereken oktahedral yerlere yerleşir ve termodinamik kararsızlıklar sonucu çevrim sırasında döngüsel bozulmalara sebep olur. JT etkisini azaltacak seçeneklerden biri aktif maddenin Mn'ı uygun oranda azaltmak ya da [9] geçiş metali ikame etmektir. Araştırmacılar "1" değerinden düşük oranlara sahip çok fazlı malzemenin elektrokimyasal hücrede yapısal kararlılığının arttığını kanıtlamıştır [78]. SIB hücrelere ait O3 ve P2 tipi katot malzeme üzerinde raporlanan çalışmaların kapasite tutma oranı, spesifik kapasiteleri Şekil 1.4 'de özetlenmiştir.



Şekil 1.4. Sodyum iyon bataryalar için rapor edilen bazı O3 ve P2 tipi katot materyallerin kapasite tutma oranı, spesifik kapasite ve çevrim ömür grafik değerleri [74]

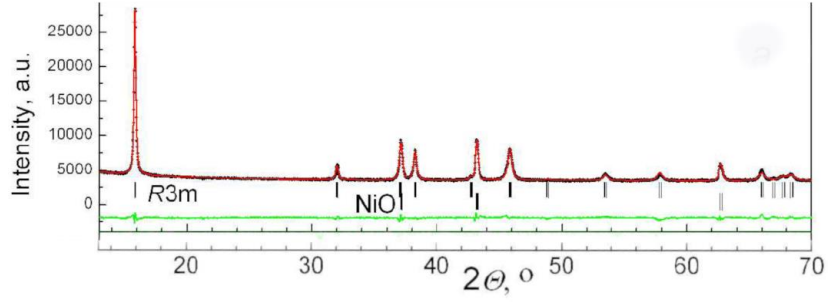
Diğer bir çalışma ise NaCoO_2 ile $\text{Na}_{1/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ katot aktif malzeme arasında yapılmıştır. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen NaCoO_2 ($\text{P6}_3/\text{mmc}$ uzay grubunda yer alır) katot aktif maddenin P2 faz yapısı Şekil 1.5a'da gösterilmektedir. Na_f oktahedra ile yüzey paylaşımı, Na_e oktahedra ile kenar paylaşımı yapmaktadır. Kristal yapıda oluşan bu paylaşım sodyum iyonlarının elektrostatik kuvveti sayesinde gerçekleşmiştir. Na_xCoO_2 hücreye Mn katkılanırılıp Co oranı düşürülerek sentezlenen $\text{Na}_{1/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ kristal yapının NaCoO_2 ye göre daha düzenli olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca bir miktar Co'ın üçtebiri oranından yerini mangan iyonuna bırakması hücrenin potansiyelini önemli ölçüde iyileştirdiği görülmektedir (Şekil 1.5b) [80].



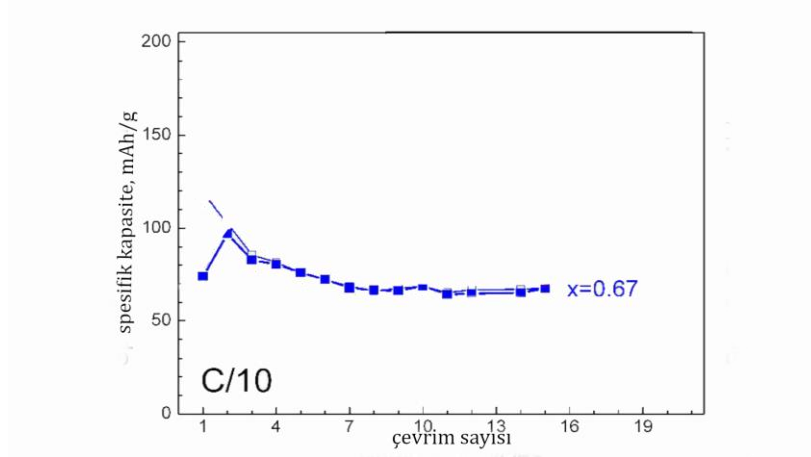
Şekil 1.5 a) Na_xCoO₂'nin yüzey ve kenar paylaşımlı (Na_eO₆ ; Na_fO₆) oktehdral tünel yapısına sahip katmanlı düzenek b) C/10 akım ile ölçülen P2-Na_xCo_{2/3}Mn_{1/3}O₂ ve P2-Na_xCoO₂ numunelerin değişen sodyum miktarına göre voltaj eğrileri [79]

Ivanova ve ekibinin termal-ayırışma yöntemi ile sentezlenen Na_{2/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂ katot malzemenin (elektrolit Li/LiPF₆ (EC:DMC)) R3̄m uzay grubunda yer aldığı raporlamıştır. Na_{2/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂ katot malzemeyi oluşturan NiO'e ait fazların kırınım modeli Şekil 1.6a'da verilmiştir. Bu model aynı zamanda LiMn_{2/3}O₄ spinel oluşum ile benzerlik göstermektedir. Spinel yapıya sahip olan Na₂CO₃ fazının eklenmesi ile Na_{2/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂ oksitin kararlılığı kanıtlanmıştır. Bu modeli destekleyecek iki alternatif model daha inceleyen Ivanova ve arkadaşları R3̄m uzay grubu dışında farklı iki uzay grubu R3m(160) ve R-3m(166) de kullanılarak iyonların ve oksijenlerin konumunu tarif etmiştir. Yüksek simetri R-3m uzay grubu kullanıldığında sodyum iyonlarının 6c (0, 0, z_{Na}) pozisyonunda, geçiş metal iyonlarının 3a (0, 0, 0) pozisyonunda ve oksijen iyonlarını 6c (0, 0, z_O) pozisyonunda yer aldığını gözlemlemişlerdir. Düşük simetri R3m uzay grubu kullanıldığında ise sodyum iyonlarının 3a (0, 0, z_{Na}) / (1/3, 2/3, z_{Na}) pozisyonlarında, geçiş metal iyonlarının 3a (0, 0, 0) pozisyonunda ve son olarak oksijen iyonlarının da 3a (0, 0, zO1) / (0, 0, zO2) pozisyonunda yer aldığını raporlamıştır. Nitekim P3-Na_{2/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂ katot malzeme yapısının R3m uzay grubuna ait olduğu kaydedilmiştir. Şekil 1.7'de C/20 ve C/100 akım oranında kaydedilen Na_xMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂ katot malzemenin ilk şarj ve deşarj eğrileri ve voltaj profil grafiğine göre sodyum miktarının içeriğine bağlı olarak kapasite değerlerinin farklı olması dikkat çekmektedir. Na_{2/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂ katot malzeme C/10 akım oranında hesaplanan çevrim performansı 16 çevrim boyunca iyi elektrkimyasal performans sergilediği rapor edilmiştir [80].

a)



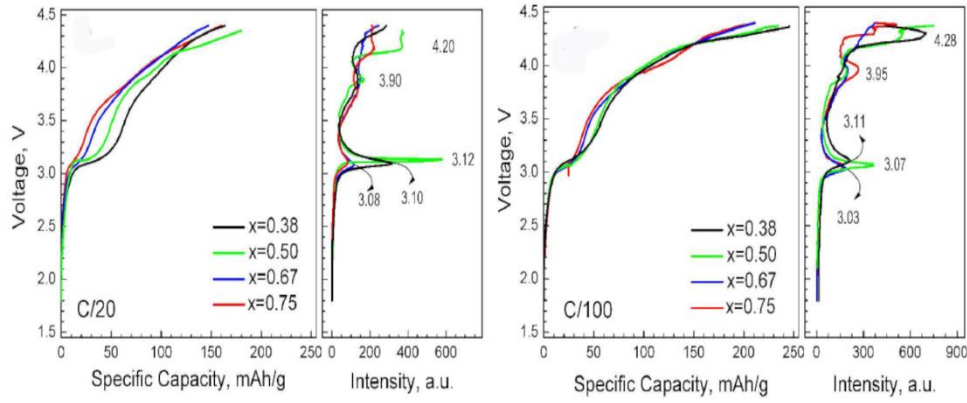
b)



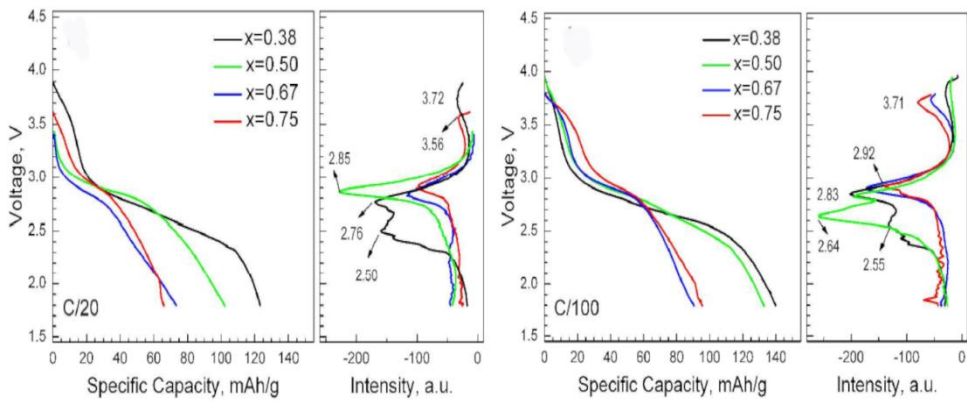
Şekil 1.6 a) Elektroliti Li/LiPF₆ (EC:DMC) olan Na_{2/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂ katot malzemenin NiO formuna ait XRD modeli ve b) C/10 oranında çevrim performansı [80]

Bir araştırmanın raporunda tabakalı NaMnO₂, Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂ ve NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ katot malzemelerinin boşluk düzenin değişmesi ile oksijenlerde kayma meydana geldiği belirtilmiştir. Buna bağlı olarak Ni²⁺ ve Co³⁺ iyonlarının olduğu malzeme 3,0 V üzerinde , Mn⁴⁺/Mn³⁺ redoks tepkimesi ise 2,0 V civarında gözlemlenmiştir [81,82].

a)

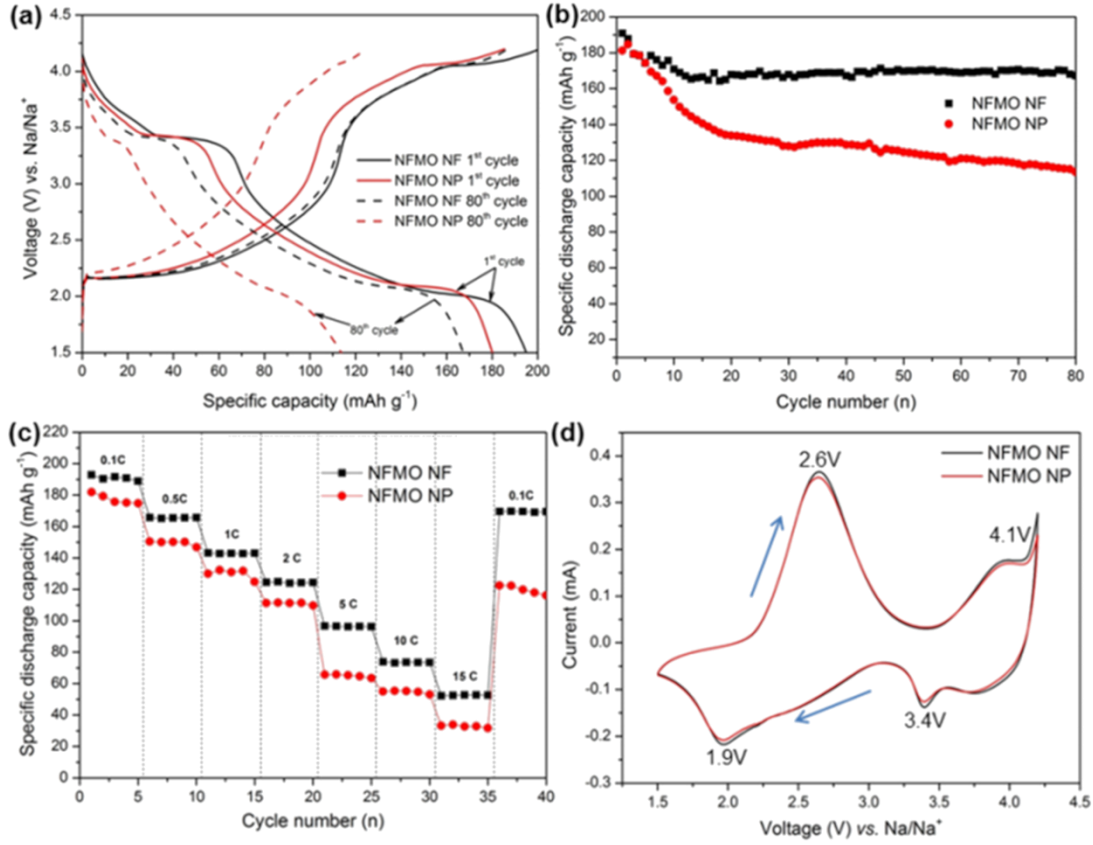


b)



Şekil 1.7. a) $\text{Na}_x\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ katot malzemenin sodyum içeriğine ve C/20 - C/100 akım hızına bağlı olarak değişen voltaj/ şarj b)deşarj kapasite profili [80]

Katot aktif malzemenin nano formda (nanofiber, nanotel, nanotüp vs.) sentezlendiği elektrokimyasal hücrelerde hacim genişlemesi, elektrotların ara yüzey kararsızlığı, elektronik iletkenliği, sodyum iyonlarının şarj/deşarj mekanizmasında tabakalarda sıkışma gibi birçok problemin çözüldüğünü raporlayan çalışmalar da mevcuttur [5,83-84]. Aktif malzemeleri nano formda sentezlemek için çekme yöntemi, faz ayrımı yöntemi, kendinden birleşme, kimyasal buhar biriktirme yöntemi, kalıp sentez yöntemi, elektrospinning yöntemi gibi birçok yöntem kullanılır [5,85-87]. Katot aktif malzemenin elektrospinning yöntemi ile nanofiber formunda sentezi diğer yöntemlere göre hem hızlı hem de ucuz bir yöntemdir [88,89].



Şekil 1.8. (a) ilk çevrimde ve 80.çevrimde 0.1 C akım hızında NFMO NF ve NP'nin şarj –deşarj eğrileri; (b) döngüsel kararlılıkları; (c) hız performansı; ve (d) 0.1 mV s⁻¹ tarama hızında 1.5-4.2 V aralığında NFMO NF ve NP'nin döngüsel voltamogramları [5]. ACS Applied Materials & Interfaces (2014) referansı ile.

Kalluri ve arkadaşları P63 / mmc uzay grubu simetrisine sahip Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ kompozisyonunu hem nano formda (NFMO-NF) hem de parçacık formda (bulk) (NFMO-NP) sentezlemişlerdir. 1.5-4.2 V aralığında numuneler 80. çevrim sonunda 0.1 C akım hızında (1 C = 260 mAhg⁻¹) NFMO-NF ve NFMO-NP 'nin döngüseldeşarj kapasitesi sırasıyla yaklaşık 167 mAhg⁻¹ ve 113 mAhg⁻¹ olarak hesaplamışlardır. Hız performanslarını 40 çevrim boyunca ve kapasite tutma oranlarını 80 çevrim boyunca ele aldılar. 80. çevrim sonunda NFMO-NF kapasite tutma oranını % 86.4 olarak NFMO-NP ise kapasite tutma oranını % 60.5 olarak raporladılar (Şekil 1.8). Sonuç olarak, nanofiberin nanopartiküllere nazaran çok daha iyi yük transfer kinetiğine sahip olduğunu kanıtlamışlardır [5].

1.2.2. Anot Aktif Madde

Bir elektrokimyasal hücrenin performansını ve aktif maddede sodiasyon /desodiasyona yön verecek anot madde hücrenin mekanizması için önemli bir konumdadır. Ayrıca Katı Elektrolit İnterfaz(SEI), şarj/deşarj sırasında sodyum/lityum iyon bataryaların anot yüzeyinde meydana gelen bir tabakadır. Bu tabaka oluşumu sayesinde çevrim sırasında elektronların elektrot ve elektrolit arasında transferi gerçekleşir [89][90] ve buna bağlı olarak anot madde SEI oluşumuna bağlı olarak elektrolitin davranışını yönetir. Anotun katottan daha fazla tersinir kapasite göstermesi beklenir. Bu yüzden SIB'larda anot olarak düşük redoks potansiyeline sahip kontakçı materyal kullanılması bataryanın kaderini belirler.

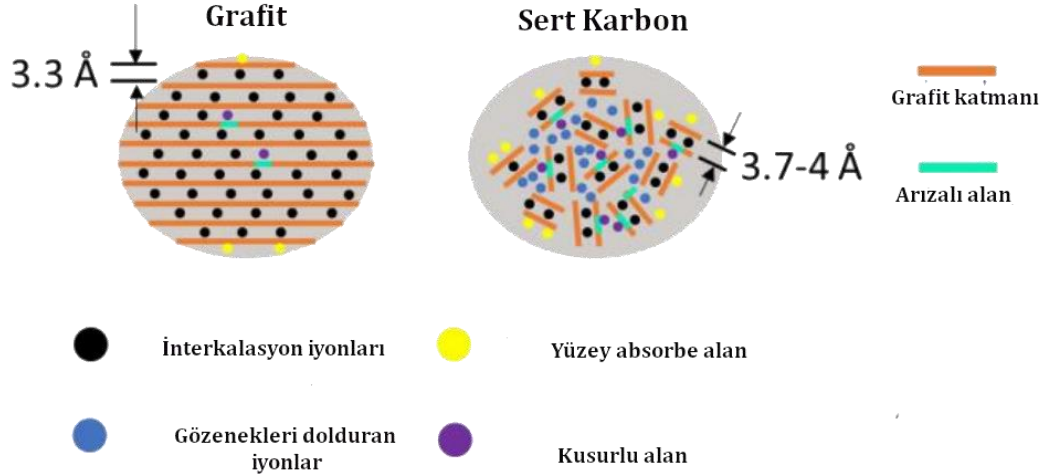
Anotta sodyum depolama; interkalasyon, alaşım ve dönüşüm reaksiyonu olarak üç şekilde gerçekleşir.

i) Karbonlu Malzemeler (interkalasyon)

Anot malzemeler katot malzemeler gibi benzer tabakalı yapıya sahiptir. Bu tabakalar sayesinde sodyum iyonları tabakalara yerleşir ve tekrar çıkarlar. Bu işleme interkalasyon/deinterkalasyon (şarj/deşarj esnasında) denilmektedir. İyonlar tabakalı yapıları tahrip etmeden ya da birikme yapmadan hareket etmelidir, keza aktif madde hacminde iyon yükü boşaltılmamış ya da yüklü kalır ise reaksiyon ürünlerinden dolayı hücre genişler ya da bozulur ve bu nedenle reaksiyon ürünleri farklı yoğunluklara sahip olur [92].

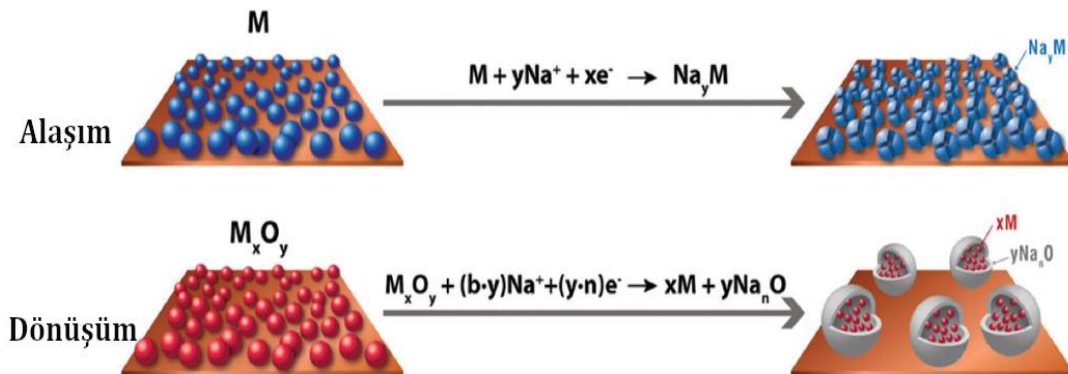
Ticari amaçlarla üretilen pek çok LIB'da anot olarak kullanılan interkalasyon malzeme grafitir [33]. Grafit, düşük ortalama voltaj, mükemmel kapasite, yüksek özgül kapasite, düşük hacim genişlemesi, yüksek CE ve başarılı iletkenlik özelliğine sahiptir [94,95], fakat SIB'lar için grafit kullanımı uygun değildir. Sodyum iyon yarıçapının büyük olması (Li^+ iyon çapı $0.71 \text{ \AA}$; Na^+ iyon çapı $1.03 \text{ \AA}$) grafitin tabakalarının arasına girerek sıkışmasına sebep olur. Anot malzemesi olarak kullanılan diğer türlerin de bazı elektrokimyasal özelliklerinin uygun olmaması düşük özgül kapasite ve zayıf stabiliteye sebep olur [96]. Bu yüzden anot malzemenin oluşturduğu

katmanlarda sodyum iyonları anottan ayrıldığında anot yapısına ciddi derecede zarar vermemesi için uygun bir anot malzeme kullanmak önemlidir.



Şekil 1.9. Grafitin ve sert karbonun katmanlar arası genişlik seviyesi ve interkalasyon şeması [93]

SIB'da karbon içerikli anot malzeme kullanmak karbonun düşük yüzey alanına sahip olması sayesinde batarya güvenliği için uygundur ve buna bağlı olarak geri dönüşümlü reaksiyonlar için sert karbon (amorf karbon) önerilir. Negatif elektrot grubunda yer alan sert karbonlardan (Şekil 1.9) beklenen özellikler ise karbon katmanlara ve mikro gözeneklere sahip olmasıdır [42], hatta interkalasyon sırasında sert karbon yapısında değişim olmaması gerekir.



Şekil 1.10. Alaşım ve dönüşüm reaksiyon mekanizma şeması [97]

Sert karbonlar elektrolit malzeme ile ilişkilendirilir. LIB'da anot olarak sert karbon kullanıldığında elektrolit olarak etilen karbonat içinde LiPF_6 tuzu, dimetil karbonat ya da etilen karbonat ve dimetil karbonat içinde LiPF_6 tuzu kullanılır. SIB'da ise propilen karbonat içinde NaClO_4 tuzu, etilen karbonat ve propil karbonat içinde NaPF_6 tuzu kullanılır [42].

ii) Karbonlu Olmayan Malzemeler

Alaşım elektrodu karbonlu olmayan negatif anotlardan biridir. Alaşım, kontakçı bir materyalin sodyum iyonu ile birden fazla iyon reaksiyon gerçekleştirir (Şekil 1.10). Alaşım reaksiyonları sodyum depolama işleminde yüksek kapasite elde eder. Alaşım anotu olarak en sık kullanılan malzeme (P) ve (Sn)'dir. Fakat alaşım reaksiyonları ciddi oranda hacim genişlemesine sebep olur. Bu problem malzemeyi nanoparçacık formunda üreterek, doping yaparak, yüzey kaplamalarda karbon nanofiberler kullanarak ya da voltaj aralığını daha düşük tutarak çözülebilir [93] .

Diğer alaşımlamalar ise organik bileşikler, titanyum bazlı bileşikler alaşımdır. LIB'de kullanılan alaşımlardan bazıları Li , LiC_6 , $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'dir. SIB'da sodyuma alaşımlama için TiO_2 önerilmiştir [97] ve bunun yanısıra Wang ve arkadaşları anot olarak alaşımlama için $\text{Na}_{0.66}(\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{78})\text{O}_2$ 'yi önermiştir [99].

Anotta sodyum depolama için dönüşüm reaksiyonları üzerine de çalışma yapılmıştır. Dönüşüm reaksiyonu için oksitler önerilmiştir. Bu oksitlerden bazıları TiO , NaTiO , CuO , SnO , NiC_2O_4 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Mn_3O_4 'dır [43,100-101]. Dönüşüm reaksiyonlarında büyük hacim değişiminden dolayı çok iyi verimli sonuçlar vermemesi çalışmaların başarısını sınırlamaktadır.

1.2.3. Elektrolit

Elektrolit elektrotlar arasında (anot ve katot) sodyum iyonlarının geçişini sağlar ve iyonları taşır. Elektrotlar için doğru elektroliti kullanmak Coulombic verimliliği ideal seviyeye taşır. Elektrolit oda sıcaklığında yüksek iyonik iletkenliğe ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olmalıdır ve buna bağlı olarak kendi kendine deşarj olayını

engellemek için elektrolit iyonik olarak iletken elektriksel açıdan ele alınırsa yalıtkan olmalıdır, ayrıca şarj/deşarj esasında katot malzemedeki gerçekleşen interkalasyon/deinterkalasyon elektrolitten hızlı akmalıdır ve buna bağılı olarak geğış metal oksitler nötr kalabilmelidir. Sodyum konsantrasyonu elektrolit içinde sabittir, lakin elektrot içinde sodyum konsantrasyonu hücrenin şarj/deşarj durumuna göre değışiklik gösterir [39].

Sıvı elektrolitler (LE), katı hal elektrolitler ve jel polimer elektrolitler (polietilen oksit , polivinil alkol (PVA)) elektrolit çeşidindendir [101,103]. LIB'larda en sık kullanılan elektrolit susuz sıvı elektrolit ve polimer elektrolittir.

Sıvı elektrolitler yüksek iletkenliğe sahiptir ve organik tuzdan (NaPF_6 , LiPF_4 , NaClO_4 , NaCF_3SO_3) ve çözücülerden (EC:PC, PC:DMC ya da PC) oluşur. Tablo 1.7' de sıvı ve katı elektrolitlerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Elektroliti oluşturan çözücü tuz ve polimerlerden meydana gelen kimyasal çözücülerdir. Organik çözücülerden oluşan grup floro etilen karbonat (FEC), propilen karbonat (PC), etilen karbonat(EC) ,dimetil karbonat (DMC), etil metil karbonat (EMC) ve detil karbonattır (DEC). Sıvı elektrolite çözülmüş sodyum tuz NaPF_6 , NaTFSI ya da NaClO_4 'den birinden oluşur [104]. Bir batarya grubunda birden fazla çözücü kullanılabilir. FEC ve PC elektrot üzerinde SEI tabakası oluşmasına yardımcı olur [3]. Öte yandan EC, PC ve bazı polarizabilite çözücüler termodinamik kararlılığa sahip değildir [42]. SIB'larda en yaygın kullanılan tuz NaClO_4 'dür ve SIB için en uygun elektrolit çözeltisinin karbonat ester olduğu düşünülür. Dalmas ve arkadaşları propilen karbonat çözücü içinde NaClO_4 tuzunu, Alcantara ve arkadaşları EC:DMC çözücü içinde NaClO_4 tuzunu önermiştir. Komaba ve arkadaşları da sert karbon anotun olduğu elektrokimyasal hücre için EC:DMC, EC:EMC , EC:DMC çözeltisi içinde ise aynı şekilde NaClO_4 'i incelemiş ve önermiştir. [3,105] Diğer taraftan PC çözeltisinin içinde NaPF_6 tuzunun sert karbon anotunun olduğu bataryada kullanmak diğerlerine göre çok daha iyi elektrokimyasal performans göstermiştir [106]. Yapılan bir araştırmada NaClO_4 çözeltisine bir miktar FEC elektroliti eklendiğinde sodyum yerleşmesinin ve geri dönüşümün mükemmel sonuç vermiştir ve hücrenin kapasite bozulmasını engellediği gözlemlenmiştir [43].

İyonik elektrolitler yüksek maliyetleri nedeni ile arka planda kalmaktadır. Katı elektrolitlerin teorik kapasitesi (Tablo 1.7) beklenen seviyede olmamasından dolayı en çok kullanılan elektrolit sınıfında değildir.

Tablo 1.7. Katı elektrolit ile sıvı elektrolit arasında avantaj ve dezavantajların karşılaştırılması [107]

	<i>Avantajları</i>	<i>Dezavantajları</i>
Katı Elektrolit	<i>Mükemmel kimyasal ve fiziksel stabilite</i>	<i>Elektrotlar ile azaltılmış temas alanı</i>
	<i>İyi performans</i>	<i>Şarj/deşarj esnasında arayüzlerde stres</i>
	<i>İyonik iletim (elektron hariç)</i>	<i>Sıvılardan daha düşük iyonik iletkenlik</i>
Sıvı Elektrolit	<i>Şarj/deşarj esnasında elektrotlar ile iyi temas alanı</i>	<i>Kötü fiziksel ve kimyasal kararlılık</i>
	<i>Hacim genişlemesi</i>	<i>Katı oluşumuna ihtiyaç duyması</i>
	<i>Yüksek iyonik iletkenlik</i>	-

Elektrolit tuzlar pasivasyon tabakasının oluşmasını sağlar ve bu sayede sodyum iyonları elektrolit/elektrolit üzerinde yeni bir yapı sayesinde dengeli bir şekilde yerleşip çıkarılma işlemini gerçekleştirir. Elektrotlar arasında sodyum ilk elektron alışverişi gerçekleştiğinde elektrolit karbon yüzeyinde ayrılarak SEI oluşturur. Bu durum şarj/deşarj sırasında termal kararlılığı düşürebilir. Dolayısıyla şarj sırasında oksitler negatif yük gerçekleştirirken, elektrolit için de pozitif yük gerçekleşir böylece sodyum iyonları harici devre yolu ile anota verilir ve buna bağlı olarak oksidasyonun ayrılmadan dolayı SEI tabakası meydana gelir. SEI katmanı oluşumu arttıkça kapasite düşer, şarj potansiyel değerleri değişmeye başlar ve iç direnç artmaya devam eder.

İlave elektrolit ayrılmasını engelleyen ince kararlı yüzey tabakası SEI ilk olarak Pelet tarafından literatürde yer almıştır (1997). SEI katmanı hücre içinde oluşabilecek kontrollü ya da kontrolsüz geçişleri engelleyebilecek saf bir iletken ve kompleks bir yapıdadır. SEI 'de beklenen özellik Na transferini seri bir şekilde yapabilmesi için iyi bir iyonik iletkenliğe sahip olmasıdır [108]. Ayrıca SEI elektrolit olarak yalıtkan

olmalıdır, çünkü bu sayede hücrede gerçekleşebilecek kısa devrelerde dendrit oluşumu engellenir [109].

1.2.4. Ayırıcılar / Seperatörler

Bir elektrokimyasal devrede elektronların akışı esnasında kısa devre gerçekleşmemesi için katot ve anot bir ayırıcı ile birbirinden ayrılır. Ayırıcılar polietilen ve polipropilen olan bir polimer türüdür. İdeal bir seperatör yüksek iyonik iletkenliğe ve düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir. Seperatörler aşırı sıcaklıkta oluşan kısa devreleri önler ve batarya güvenliğinde büyük rol alır. Seperatörler mekanik olarak güçlüdür, elektrokimyasal hücrede kimyasal kararlılığa (hücrenin iç direncinin az olması) sahiptir ve mikro gözenekli polimerik film yapılarından oluşur (Li ve arkadaşları, 2011), fakat seperatörler hücre performansını olumsuz etkilediği için seperatöre ek olarak Poliviniliden florür (PVDF) bağlayıcı geliştirilmiştir. PVDF'ler yüksek anodik kararlılığa ve yüksek dielektrik katsayıya sahiptir ve aynı zamanda PVDF güçlü elektrokimyasal stabilitesi sayesinde elektrot tabaka oluşumunu destekler [42].

Harici Devre

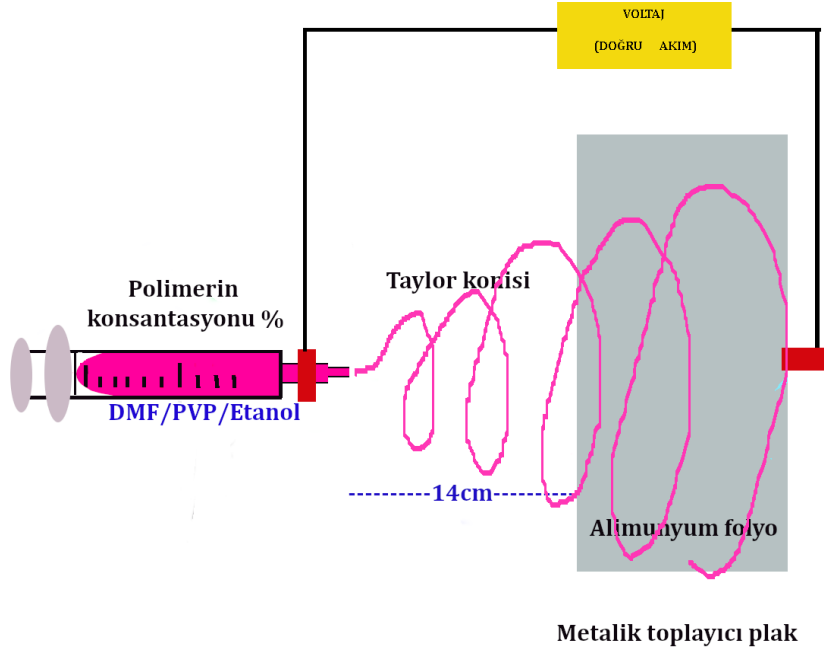
Akım toplayıcılar, aktif bir elektrokimyasal hücrede akımın materyale ulaşmasına yardım eden ikincil batarya bileşenidir. Akım toplayıcı olarak kullanılan bazı maddeler bakır ve alüminyumdur. Alüminyum yüksek elektrik iletkenliğinden dolayı çok fazla tercih edilmektedir. Genellikle bakır düşük hücre voltajında, alüminyum ise yüksek hücre voltajında kullanılır [37].

1.3. Bir boyutlu (1D) Nanofiber ve Elektrospinning Yöntemi

Feynman 1959 yılında (1956 konferans/1960'da yayınladığı makale) 'There is Plenty of Room at the Bottom' mesajı ile nanoteknolojinin dünyasına bilim dünyasını davet etti [107]. Bu zamana kadar "*Plenty of Room*"da (*we haven't yet gotten around to it*) (Feynman, 1960) dolaşan araştırmacıların keşfettikleri henüz keşfedemediklerinin yanında okyanusta bir damla kadar olsa bile bilim dünyası 'Plenty of Room'da dolaşmaya devam ediyor.

Nanoteknoloji sayesinde nano formda elde edilen numunelerin uygulamaları doku onarımı, sinir-iskelet sistemini iyileştirme, kirlenmez kumaşlar, tıbbi gereksinimler, şehir sularının temizlenmesi, enerji depolama ve enerjiyi verimli kullanma gibi bir çok alanda mevcuttur. Enerji depolama alanında incelenen bataryanın katot malzemesi nano formda sentezlendiğinde hücre performansına etkisi araştırılmıştır. Kararlı yapılar oluşturan, iyon hareketini kısıtlamayan mükemmel bir materyal üretmek zordur fakat imkansız değildir. Nanoteknoloji nano formda sentezlenen aktif malzemeye daha fazla iyon depolama, hücre içi minimum mekanik hatalar ve minimum oranda kinetik enerji kullanımı daha yüksek enerji yoğunluğu elde etmesini mümkün hale getirir. Nano formda hazırlanan (nanofiber) aktif madde sayesinde Na^+ iyonları insertion/de-insertion (yerleşme / ayrılma) mekanizmasında tıkanıklık yapmadan hacim değişimini büyük oranda korur (%90-%80). Neticede SIB'larda nanofiberlere sahip aktif malzeme şarj/deşarj sırasında yüksek özgül yüzey alanı, kısa difüzyon mesafesi, mükemmel stabilite kazanır. Her ne kadar elektrokimyasal hücrenin kompleks davranışları (faz geçişleri, elektron ve iyon hareketi, interkalasyon süreçleri, enerji seviyelerindeki değişimler, iç direnç oluşumu gibi) zorlu süreç olsa da 1(D) boyutlu nanofiberler olarak sentezlenen geçiş metal oksitler üzerine yapılan birçok çalışma başarılı sonuç vermiştir [83,111-114]. Tüm bu kompleks davranış enerji depolama sisteminin bir parçasıdır.

Tek boyutlu (1D) nanofiberler nano forma sahip (nanoteller, nanotüpler, nanofiberler) en çok dikkat çeken mimari özelliğe sahip yapılardan birisidir. 1(D) boyutlu nanofiberler gelişmiş elektrokimyasal özellik ve yüksek çevrim ömrüne sahip olmasının yanı sıra yüzey enerjisi nedeniyle kendi kendine toplanma potansiyeli de gösterirler [5,88].



Şekil 1.11 Elektrosinning düzenek şeması

Bir nanofiber malzeme elde etmek için hidrotermal, buhar biriktirme ve elektrosinning gibi birçok sentez yöntemi kullanılır. Elektrosinning bir boyutlu nanofiber sentezlemek için en uygun yöntemdir, çünkü elektrosinning ile nanofiberler üretmek hem kolay hem de çok ucuzdur [113]. Elektrosinning yönteminin ilk ortaya çıkışı 1600 yıllarında William Gilbert tarafından ilk kez sıvı malzemeye elektrik alan uygulanarak bir koni formunda ürettiğini rapor etmesine dayanır [84]. 1902'de John Cooley ve William Morton "*electrosinning kurulumu*" adına patent almışlardır ve ardından elektrosinning 1934'ten sonra Anten Formhals'in çalışmaları ile ticarileşmeye başlamıştır. 1964 Geoffrey ise Taylor electrospinning düzeneğini matematiksel olarak (Denklem 1.4.) modellemiştir [83]. Electrospinning çapları nanometreye kadar ulaşabilen polimer ve kompozit uzun nanolifler üretir. Nanofiber üretmek için polimer ya da kompozit Şekil 1.11'de düzenekte gösterildiği gibi yerleştirilir ve yüksek gerilim (doğru akım (DC)) uygulanır. Oluşan potansiyel fark elektrostatik itme gerçekleştirerek şırıngadaki (spinneret) solüsyonu (çözelti formunda polimer) belli bir süre sonra Taylor konisi şeklinde katılaştırarak alüminyum folyoya (toplayıcı) serer. Alüminyum folyoya biriken nanofiberlerin çapı ve oluşumu Tablo 1.8'de belirtilen parametrelere bağlı olarak belirlenir, ayrıca nanofiber yapısını genel olarak etkileyecek diğer değişkenlerden biri de kullanılan polimer çözeltisi ve çözücülerdir. Nanofiber üretmek için bir çok alanda (medikal, tıp, endüstri vs.)

kullanılan çözücü ve çözeltilerden bazıları alkol, dimetilformamid (DMF), polivinil klorür (PVC), laktik-ko-glikolik asit (PLGA) , kollajen, aljinattir.

Nanofiberlerin ortalama yarıçapı (diam , nm) elektrospinning parametreleri ile hesaplanabilir :

$$Diam = f_p^{Diam} (a, b, c, d, e) \quad (1.4)$$

p polimer tipi, diam nano fiberin yarıçapı, a polimer konsantrasyonu (% w / v), b uygulanan voltaj (kV), c mesafe (cm) , d enjeksiyon hızı (mL / s), e sıcaklık (° C) parametreleri temsil eder.

Elektrospin yöntemi ile bir boyutlu nanofiber sentezleme sayesinde;

1. sodyum iyonları daha verimli bir interkalasyon/deinterkalasyon,
2. en yüksek kapasite,
3. yüksek enerji yoğunluğu,
4. yüksek deşarj hızı,
5. yüksek ve düşük sıcaklıkta iyi kapasite elde edilir.

Tablo 1.8 Nanofiberlerin elektrospinning optimizasyon değerleri

<i>Bağlı değişkenler</i>	<i>Elektrospinning parametreleri</i>
<i>a</i>	<i>polimer konsantrasyonu (% w / v)</i>
<i>b</i>	<i>uygulanan voltaj (kV)</i>
<i>c</i>	<i>kollektör ve spinneret arasındaki mesafe (cm)</i>
<i>d</i>	<i>akış hızı beslemesi (mL / s)</i>
<i>e</i>	<i>sıcaklık (°C)</i>

2. TEKNİK KISIM

2.1. Batarya Teknolojisinde Kullanılan Temel Kavramlar

Kapasite : Bir bataryanın çalışma koşullarının sağlandığı ortamda bir SIB'da interkalasyon reaksiyonunda yerleşebilen ve çıkarılabilen (insertion/deinsertion) sodyum iyonlarının miktarıdır [114] Batarya kapasitesi gravimetrik özgül kapasite mAhg^{-1} olarak ölçülür. Batarya kapasitesi aktif malzemenin miktarına bağlıdır. Batarya kapasitesi aktif malzemenin miktarına bağlıdır. Batarya kapasitesi (Q) saat cinsinden bataryanın tamamen şarj ya da deşarj için gerekli süre (h) ve gerçekleşen akım (i) ile ilişkilidir :

$$Q = h / i \quad (2.1)$$

Teorik özgül kapasite (Q_{teorik}) : Elektrokimyasal hücrenin teorik kapasitesi Faraday Kanunu ile hesaplanır:

$$Q_{\text{teorik}} = nF / (3600 \times M) \quad (2.2)$$

n şarj taşıyıcı sayısı, F Faraday sabiti ve M aktif materyalin moleküler ağırlığıdır.

Deneysel özgül kapasite (Q_{deneysel}) : Deneysel kapasite galvanostatik çevrim testi ile elde edilir. Aşağıdaki formül kullanılır:

$$Q_{\text{deneysel}} = (i \times A \times t_c) / (3600 \times F) \quad (2.3)$$

i akım yoğunluğu (Am^{-2}), A elektrotun alanı (m^2), t_c gerilime saniye cinsinden ulaşmak için gereken zamandır ve M , aktif materyalin moleküler ağırlığı, F Faraday sabiti $96485,33289 \text{ Cmol}^{-1}$ 'dir.

Enerji yoğunluğu : Bir SIB'nın enerji yoğunluğu hücrenin deşarj potansiyeli ve sodyum iyonlarını depolama kapasitesi ile belirlenir. [114] Elektrotların değerliklerinin değişme kapasitesi, iyonları toplayacak mevcut alan ve araya ekleme reaksiyonunun tersinirliği alkali metal iyon (sodyum/lityum) depolamayı belirleyen faktörlerdir [38]. Enerji depolama performansı bataryanın nano yapıya sahip elektrota karbon film uygulanarak artırılabilir [113].

Güç (Power) : Bir bataryada birim zamanda tüketilen enerji (elektrik potansiyeli E) miktarıdır ve P ile temsil edilir:

$$P = i \times E \quad (2.4)$$

Şarj/deşarj esnasında sodyum iyonlarının difüzyonu akımın belli bir sınırın üstüne çıkması sonucu gerçekleşir ve buna bağlı olarak iç direncindeki değişim ile polarizasyon görünür ve güçte de azalma gerçekleşir.

Çevrim Ömrü : Bir elektrokimyasal hücrede elektrot aktif maddenin yapısal stabilitesine bağlı olarak değişen ve batarya kapasitesi bitene kadar gerçekleşen şarj /deşarj döngü sayısıdır. İstisna olarak hücrede iyonlar ilk hareketinde elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde yeni tabaka oluşturduğu için birçok ikincil bataryada ilk şarj/deşarj esnasında geri dönülemez kapasite görülür [25].

Coulombik verimlilik : Bir bataryada deşarj olan amper saat değerinin tam şarj etmek için gereken amper saat oranı coulombic verimliliği ifade eder [115].

$$Q = \int i * dt \quad (2.5)$$

Q, zaman bağlı akımın integraline bağlı olarak hesaplanır. Buna bağlı olarak coulombic verimlilik şu şekilde bulunur:

$$CE = (Q_{disch} \div Q_{ch}) * 100 \quad (2.6)$$

Q_{disch} batarya kullanılması sırasında kapasite azalması sırasında gerçekleşen kapasite miktarı ve Q_{ch} ise sisteme sağlanan kapasitedir.

Kapasite kayıplarının sebeplerinden bazıları şunlardır: yüksek iç direnç, ölçüm esnasında dış etkiler, şarj/deşarj esnasında yüzey bozulmaları, difüzyon kaynaklı stresler, düşük enerji yoğunluğu [3,117]. Kapasite kaybı elektrot malzemenin tersinir reaksiyonu ile bulunur.

Volt / Potansiyel fark : Bir devrenin iki ucu arasında (anot/katot) oluşan elektriksel potansiyel farktır. Potansiyel fark 'V' ile gösterilir.

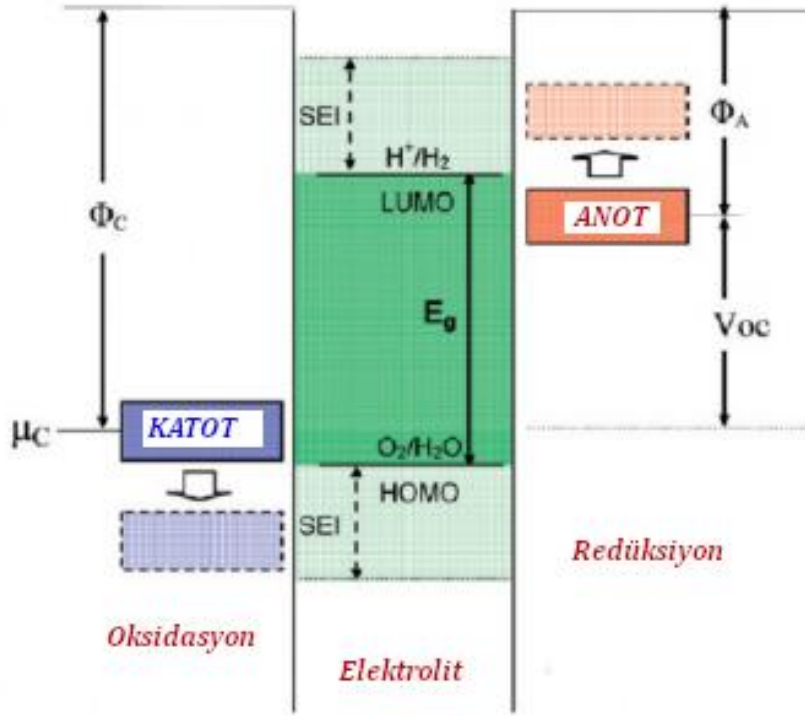
Voltaj : Voltaj elektron yüklerinin hareketine imkan tanıyan anotta (μ_A) ve katotta (μ_C) oluşan potansiyel fark olarak tanımlanır.

Açık Devre Voltajı V_{oc} (Open Circuit Potential / OCV)

Bir elektrokimyasal hücrenin şarj/deşarj sırasında tersinirliği, anormal iyon transferleri, kendiliğindendeşarj olayı OCV ile hesaplanır. Diğer bir deyişle OCV bir elektrokimyasal hücrede elektrotlar arası potansiyel farkın olmadığı ve buna bağlı olarak bir akımın gerçekleşmediği ve bu hücrenin dengede olduğu aralıkta yapılan ölçüm değeridir [19]. Bu potansiyel fark açık devre voltajını (OCV) verir :

$$V_{oc} = (\mu_A - \mu_C) e^{-1} \quad (2.7)$$

e, elektronik yük , μ kimyasal potansiyeldir [39].



Şekil 2.1 Sulu bir elektrolitin açık voltaj enerji diyagramı ve anot ve katotun çalışma fonksiyon şeması [118]

Şekil 2.1’de en yüksek işgal edilen molekül orbital (HOMO) ve en düşük işgal edilmemiş molekül orbital (LUMO) şematize edilmiştir. LUMO’nun üst bölgesinde anotta (μ_A) elektrokimyasal potansiyel azaldıkça ve HOMO nin alt bölgesinde katotta (μ_C) arttıkça elektrokimyasal potansiyel elektrolitin oksitlenmesine sebep olur. Bu durum katı elektrolit arafaz (SEI) oluşmasına imkan tanır. Dolayısıyla elektrik alan yardımıyla difüzyon gerçekleşir [39].

Devre termodinamik kararlılığa sahip olabilmesi için sınırlar (HOMO, LUMO) arasında OCV denklemdeki gibi E_g ’den (elektrotların ve elektrolitin bağlı elektron enerjisi) büyük olmamalıdır:

$$V_{oc} = (\mu_A - \mu_C) e^{-1} \leq E_g$$

(2.8)

Bu sınırlar nedeniyle SEI oluşumu engellenir [94,118].

Bir bataryanın deşarj olurken voltajı (V_{dis}) ve şarj etmek için gerekli olan voltaj (V_{ch}) açık devre voltajı iç direnç değişimine bağlıdır.

$$V_{dis}=V_{oc} - \eta (q, I_{dis}) \quad (2.9)$$

$$V_{ch}=V_{oc} + \eta (q, I_{ch}) \quad (2.10)$$

Denklemden verilen η overvoltaj, q şarj durumu, I sabit akımdır. Kapasite (Q) I (akıma) bağlıdır. Yüksek akımda devre iyonik difüzyon engeli ile karşılaşabilir ve hücre geri dönüşümsüz kapasite kaybı yaşar [95].

Elektrokimyasal hücre termodinamik olarak dengede olduğu zaman V_{oc} Gibbs serbest enerjisi ile (ΔG)'de bulunur. Burada ' Δ ' işareti entropi değişikliğini karakterize eder.

$$V_{oc} = -\Delta G/zF \quad (2.11)$$

z taşınan yük, F Faraday sabitidir.

Gibbs serbest enerji :

Elektrotların reaksiyonda termodinamik yasalarının G parametresine bağlı olduğu bilinir. ΔG parametresi bataryanın maximum çalışma noktasıdır. Bataryada elektrokimyasal reaksiyon (2.12) gerçekleştiğinde Gibbs serbest enerji devreye girer.

$$xa + yb = zc \quad (2.12)$$

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln(\Delta z/\Delta x\Delta y) \quad (2.13)$$

Gibbs serbest enerjisi iki elektrot arasındaki potansiyel fark sonucu oluşan n mol elektronun hareketi ve mol başına düşen Faraday sabiti ile ilişkilendirir:

$$\Delta G = -FE \quad (2.14)$$

Redox reaksiyonda girenler ve çıkanlar stabil olduğunda standart potansiyel E_0 ile gösterilir ve Gibbs serbest enerjisi de ΔG_0 ile ifade edilir :

$$\Delta G_0 = nFE_0 \quad (2.15)$$

$$E = E_0 - RT \ln(\Delta z / \Delta x \Delta y) \quad (2.16)$$

E görüntülenen elektrokimyasal potansiyel, n depolanan elektron sayısı , R sabittir.

Tablo 2.1’de elektrokimyasal hücrenin termal ve kinetik davranışların parametreler ile olan ilişkisi özetlenmiştir.

Tablo 2.1 Batarya parametrelerin elektrokimyasal hücre tanımları [116].

<i>Batarya parametresi</i>	<i>Elektrokimyasal hücre kimliği</i>
<i>Voltaaj</i>	<i>Na iyonu için kimyasal potansiyel</i>
<i>Kapasite, enerji, güç yoğunluğu</i>	<i>Faz diyagramı, gibbs serbest enerji</i>
<i>Batarya ömrü</i>	<i>Bileşiklerin stabilitesi, malzeme oluşturma</i>
<i>Güç ve ilk şarjda kapasite kaybı</i>	<i>SEI oluşumu / elektrolit ve elektrotlarda termal stabilite</i>

2.2. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyon Yöntemleri

2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yüksek hızlı elektron ışınları ile numunenin yüzey morfolojisini görüntülemeyi sağlayan hızlandırıcılardır. SEM görüntü çözünürlüğü yüksek bir mikroskoptur ve atomik ölçekte 1nm’ye kadar elektron kaynağı ile görüntü oluşturabilir. Elektron ışınların hızı 60 ila 100 keV arasında değişmektedir.

Numune karbon bant ile kapatılan metal silindire yerleştirilir. Vakumlu ortamda elektronların yayılmasını sağlayan ve yüksek voltaj uygulanan filaman (ince tel), elektronları merceğe içinden geçmesini sağlar ve elektronları numuneye ulaştırır. İkincil elektronlar (SE'lar) saçılım sayacından sonra katot tüpünde çoğaltılmış şekilde toplanır ve ikincil elektronların yok olması ile görüntü elde edilir. SE'lar numunenin morfolojisi ve topografisi hakkında bilgi sunar iken geri saçılmış elektronlar çok fazla numunenin kompozisyonundaki kontrastları hakkında bilgi verir. Elektronların saçılması ve etkileşim hacmi analiz edilen numunenin atom konsantrasyonuna ve uygulanan voltaja bağlıdır. Eğer analiz edilen numunenin atom konsantrasyonu yüksek ise etkileşim hacmi ve saçılma daha düşük olur. [120]

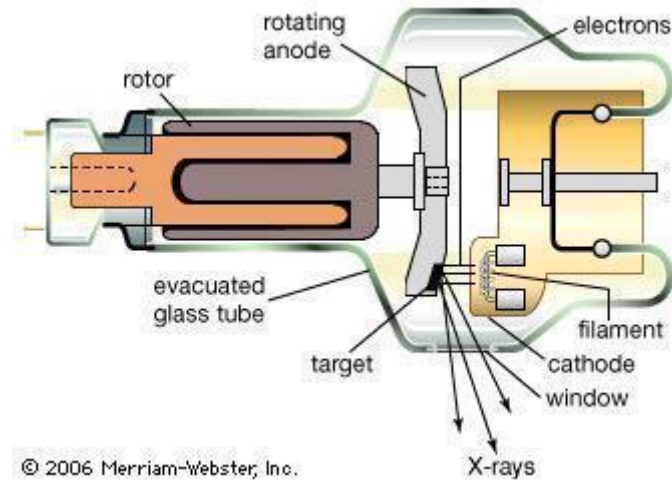
SEM ile analiz edilen ve ölçülen değerlerden bazıları şunlardır;

- Yüzey morfolojisi
- Partiküllerin şekilleri
- Nanometre değerine sahip malzemelerin en, boy ve yarıçap boyutları
- Malzemelerin elementel analizi [120]

2.2. X-ışını Kırınımı (XRD)

X-ışınları kırınımı (XRD) katı bir numunenin kristal yapısını (atomların birim hücre kafes parametresi, elementlerin simetrisini, atomların doluluk oranını, atomların yer değiştirmesi, atomik dizilimi) inceleyen bir yöntemdir [121]. X-ışını kırınımı kullanarak numunenin kristal yapısını ve atomik dizilişini ilk kez inceleyen Max van Laue'dir. [122], fakat her şeyden önce XRD'nin temeli X-ışınlarının keşfine dayanır. X-ışınları 1895 yılında Röntgen tarafından bulunmuştur. X-ışınları, yüksek frekanslı elektromanyetik radyasyon dalgalarıdır, elektriksel olarak nötrdür, vakum ortamında ışık hızı ile hareket ederler, ikincil radyasyon dalgalarından oluşurlar ve canlı dokulara biyolojik olarak zarar verirler. X-ışınlarının gerçekleşmesi ve kırınımı ile bir hedefin görüntülenmesi için gerekli parametreler şunlardır:

- ❖ Bir hedef (numune)
- ❖ Bir röntgen tüpü (filament tüpü ve gaz tüpü)
- ❖ Bir elektron kaynağı
- ❖ Yüksek voltaj
- ❖ Soğutucu
- ❖ Floresan ekranlar
- ❖ Fotoğraf filmi
- ❖ İyonizasyon cihazları

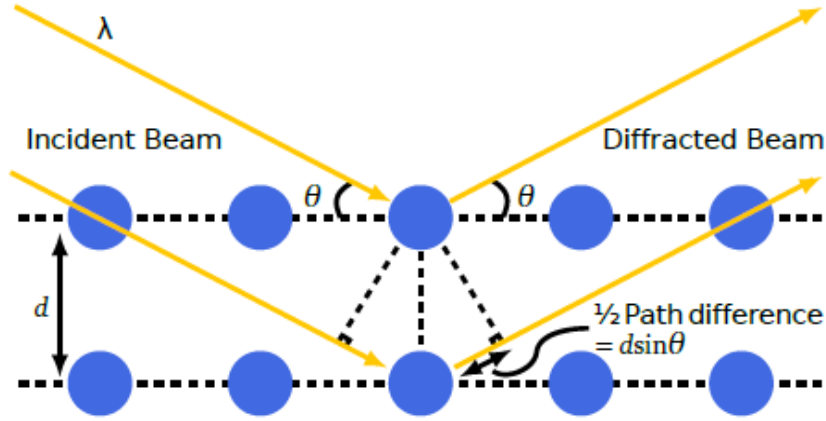


Şekil 2.2 X-ışını tüpünün enine kesit şeması [123]

Röntgen tüpleri cam vakum içinde anot (pozitif) ve katottan (negatif) oluşan iki elektrodu içerir. Anot (hedefin tutulduğu yer ve dairesel bir disk) zemin potansiyeline sahip iken katot (filamanın bulunduğu yer) yüksek potansiyele (30-50 kV) sahiptir. Şekil 2.2’de X-ışın tüpünün içinde gösterilen filamalar katotta bulunan ve elektronları hedefe gönderen bir bobindir (sarmal tungsten teli). Anot ise tungsten alaşımdan yapılan dairesel bir disk üzerinde hedefin tutulduğu yerdir. Elektronlar tek yönde gerçekleştiği için doğru akım yeterlidir. Ayrıca voltajı kontrol eden oto transformatörler ve elektronların kinetik enerjiden doğan yüksek ısıları engellemek için su soğutucuları mevcuttur. [123,124]

İki elektrot arasında yüksek voltaj uygulandığında turning filamentten yayılan elektronlar anotun dar bölgesine gelirken bazı elektronlar da odak noktasının dışına (x-ışını tüpü pencerelerinden) kaçar [125]. Bu yüksek frekanslı elektronlar hedef

atoma (anota) çarparak en iç kabuktaki elektronları koparır ve dış kabuktaki elektronlar en iç yörüngede bulunan elektronların yerini doldurur. Bu iki yörünge arasında oluşan enerji farkı bir elektromanyetik radyasyon dalgasının (foton) oluşmasına sebep olur. Elektronlar zamanla kinetik enerjilerinin %99'unu kayberler ve geri kalan %1 ile x-ışınları üretilir [124].



Şekil 2.3. X-ışını kırınımında gerçekleşen iki boyutlu kafes yapısına ait Bragg Yasası'nın oluşumunu temsil eden şema [121]

X-ışınları kristal yapıya sahip numuneye gönderildiğinde kristal yapılar ile tam yansıma yapar ve saçılır. Atomlar üzerindeki bu saçılmalar birer kırınımdır. Bu kırınım Bragg Yasası (Denklem 2.17) olarak açıklanır. Bragg Yasası'nın kırınım yansıma ve kırınım açısı Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Bragg Yasası kristal yapının kafes içinde gerçekleşen dağılımını hesaplar. Kırınım sonucu hesaplanan değerler düzlemlerarası mesafeyi belirler ve numunenin kristal yapısı hakkında bilgi verir [123].

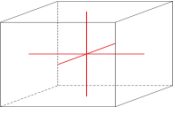
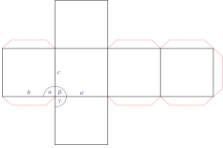
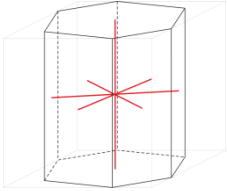
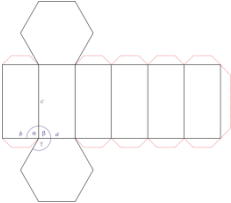
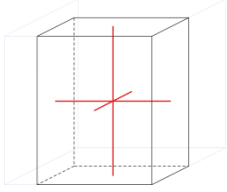
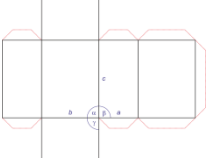
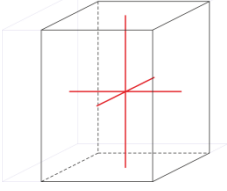
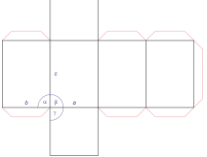
$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.17)$$

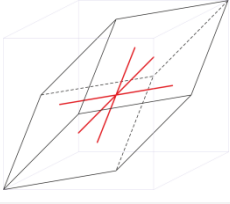
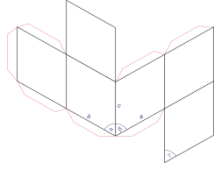
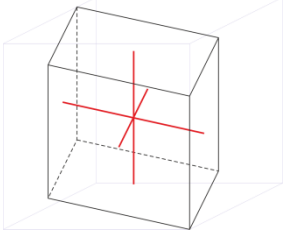
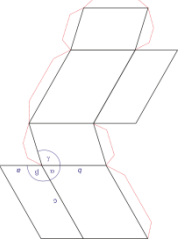
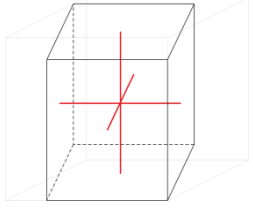
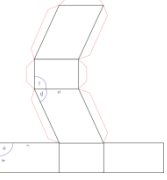
λ dalga boyu, d , atomik düzlemler arasındaki mesafe, n yansıma, θ değeri gelen veya yansıtılan düzlem arasındaki açıdır.

Üç boyutlu periyodik bir uzayda dizilmiş atomlar topluluğunu oluşturan katılara kristal denir, fakat her katı kristal değildir [124]. Atomik yapıları ve kafes yapıları ile ilişkili olan kristal sistem 7 farklı kombinasyona sahiptir. Tablo 2.2 'de 7 kristal sistemin koordinasyon eksenlerine bağlı eksen uzunlukları ve eksen açısı ile ilişkilendirilen ve birim hücre hacmi eşleştirilmiştir. Boşlukta (uzayda) kafes noktaları olarak tanımlanan

ve her boyuttan bakıldığında aynı görünümü veren dizilime birim hücre adı verilir. Birim hücrenin boyutu ve şekli a, b, ve c parametreleri (vektörler kümesi) ile belirlenir.

Tablo 2.2. Kristal sistemin birim hücre geometrisi ve kafes parametreleri arasındaki ilişki
[125]

Kristalografik eksenler	3D model	Birim hücre hacmi	Hücre parametreleri
Kübik kristal sistem			
		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$V = a^3$
Hekzagonal (altıgen) kristal sistem			
		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$V = a^2 c \sin(60^\circ)$
Ortorombik kristal sistem			
		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$V = abc$
Tetragonal kristal sistem			
		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$V = a^2 c$
Trigonal kristal sistem			
		$a = b = c$	Eşkenar dörtgen l eksen için; $V = a^3 (1 - \cos \alpha) \sqrt{1 + 2 \cos \alpha}$ Hegzagonal eksen

		$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	<i>için</i> $V = a^2 c \sin(60^\circ)$
Triklinik kristal sistem			
		$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$
Monoklinik kristal sistem			
		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$V = abc \sin \beta$

XRD sonuç grafiğinde numunenin çok yüksek pik yoğunluğuna sahip olması o numunenin kristal yapısının yüksek olduğunu belirtir. Düzensiz tepeler ise kristal yapının tam olmadığını belirler. Bir numunenin kristal fazı anlayabilmek için ise hücre parametresi, uzay grubu ve kristal yapısını bilmek yeterlidir.

Rietveld yöntemi, bir numunenin yapay zeka algoritmaları gibi iki desen arasındaki farkı minimum değere ulaştırarak numunenin kristal yapısını belirleyen yöntemdir. Rietveld grafiğini elde etmek için hkl miller indeksi, sıfır noktası, kafes sabitleri, uzay grubu ve R_{wp} (bir atoma karşılık gelen bulunma yüzdesi) kullanılır.

2.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri

2.3.1. Döngüsel Voltametri / Cyclic Voltammetry (CV)

Döngüsel voltametri redoks reaksiyonu ile oluşan akımdan ölçülen potansiyel fark değişkenini, elektron transfer kinetiğini kontrol eden bir tür elektroanalitik tekniktir. Potansiyelin zamana bağlı değişimi tarama hızını verir. Aktif malzemenin belli bir tarama hızına göre indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu gösteren bu ölçümler malzemenin elektrokimyasal reaksiyonu hakkında bilgi sunar.



Bir redoks tepkimesi için (2.18) hızlı gerçekleşen bir potansiyel tarama, standart indirgenme seviyesine yaklaşıncı maddede indirgenme gerçekleşir. İndirgenme gerçekleşirken akım artar, çünkü potansiyel sırasında negatif etki görülür. Difüzyon tabakasında elektrolitlerde zamanla alternatif akım azalmaya başlar. Bu durum grafiğe yansıyan pik şiddetinde gözlemlenir.

Akımı etkileyenler parametreler ;

1. Elektroaktif maddenin konsantrasyonu
2. Aktarılan elektron sayısı
3. Elektrot yüzey alanı
4. Difüzyon katsayısı 'dır.

Dönüşümlü voltametri akım volt grafiği bir elektrokimyasal hücrenin oksidasyon reaksiyon tepkimesi, tersinir olup olmadığı ve potansiyeli hakkında bilgi sağlar. Tarama hızı arttıkça pik yüksekliği de artar. CV'de akımın maximum seviyeye ulaşması pik potansiyelini (E_p) olarak simgeler. Bir reaksiyonun tersinir olabilmesi için ise E_p , tarama hızının etkisi ile değişmemesi gerekir.

Doğrusal taramalı voltametri (LSV), bir elektrokimyasal hücrenin belli bir potansiyel aralığında akım ve voltajı hesaplayıp hücrede oluşabilecek redoks tepkimesini belirleyen yöntemdir.

2.3.2. Kronopotansiyometri / Kapasite Ölçümü

Potansiyostatik bir bataryanın birden fazla şarj ve deşarj edilmesine bağlı olarak kapasite değişimini inceleyen yöntemdir. Voltaj belli bir değere ulaşana kadar iyonlar ve elektronlar hareket etmeye devam eder. Galvanostatik yöntem ile akım sabit bırakılarak gerilim değişimi izlenir.

Kapasite (C_p birimi mA/g), aktif maddenin kütlesi (m) ve özgün akım hızının (C) zamana bağlı değişimi ile elde edilir. C hızı aktif maddenin bir saatte elde ettiği yük miktarıdır ve bir elektrotun şarj ve deşarj sırasındaki zamana bağlı teorik spesifik kapasite değerine ulaşan akım cinsinden değeridir. Bir bataryanın bir saat içinde gerçekleştirdiği şarj ve deşarj akım değeri 1C dir, 30 dk gerçekleşen şarj/deşarj akım değeri 2C dir.

Nernst eşitliği tersinir bir elektrokimyasal tepkimesini verir. Tepkimeyi oluşturan E gerilimi elektrot yüzeyinde oluşan konsantrasyona ve reaksiyonun hızına bağlıdır. Nernst eşitliğinin hız ve akım cinsinden eşitliği ise Denklem 2.16'te verilmiştir.

$$\text{Nernst eşitliği} \quad E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^0}{C_O^0} \quad (2.19)$$

ile tanımlanır.

R gaz sabiti (8.3144 J/nK), T mutlak sıcaklık, n taşınan elektron sayısı, F faraday sabiti (96.485 °C), E^0 standart indirgeme potansiyelidir.

Tersinir reaksiyonlarında indirgenme gerilimi

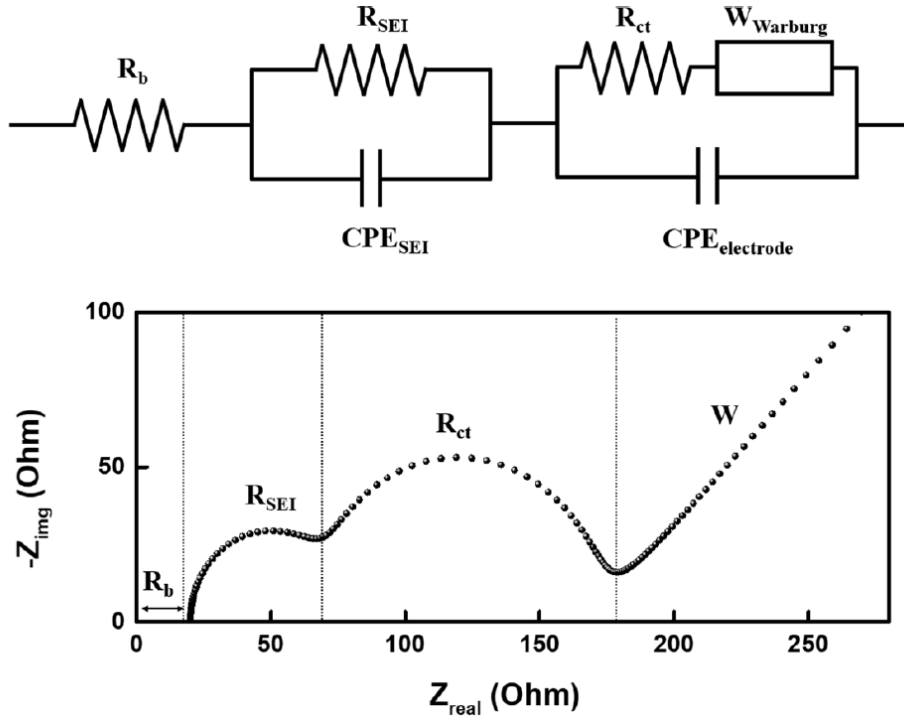
$$E^0 = (E_{pa} + E_{pk}) / 2 \quad (2.20) \quad \text{ile hesaplanır. [Settle 1997]}$$

$$\nu_{net} = \nu_f - \nu_b = k_f C_O(0, t) - k_b C_R(0, t) = i / nFA \quad (2.21)$$

v_f ileri reaksiyon hızı, v_b geri reaksiyon hızı, k_f ve k_b hız sabiti, C_o oksidasyon maddelerinin konsantrasyonu, C_R indirgeme maddelerinin konsantrasyonu, i akım, n mol sayısı, F faraday sabiti ve A elektrot yüzey alanıdır.

2.3.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Doğru akım yerine alternatif akımın (AC) kullanıldığı, sabit voltajda hızlı sonuç veren ve harmonik tepkileri ölçen bir yöntemdir. İki elektrot arasına düşük sinüzoidal uygulanarak frekansa bağlı olarak devrenin empedansı hesaplanır. Empedans bir doğru akım devresinde (DC) veya alternatif akım (AC) devrede elektronların ve akımının karşılaştığı engeldir. Empedans Z ile gösterilir. Empedans denklemi $Z=U(t)/I(t)$ ile ifade edilir. Alternatif akımın gerilimi $U(T) = U_o \sin(\omega t)$ dir. Bu denklemde U_o sinyalin gerilimi, ω =radyal frekansıdır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi $U(t)$ ile gösterilen sinüzoidal gerilim sinyali olarak ölçülür.



Şekil 2.4 Bir yarım hücre sodyum/lityum iyon pilin empedans spektrumuna karşılık gelen eşdeğer devre direnci Nyquist grafiği [127]

Nyquist grafiği değerleri empedans vektörünün büyüklüğünü gösterir. Nyquist grafiği ile yüksek frekans verileri ölçüleri mümkündür. Nyquist grafiğinde y eksenini hayali empedansı, x eksenini gerçek empedansı yansıtır. Şekil 2.4’de gösterilen Nyquist grafiğinde ilk yarım daire (düşük frekans), anot üzerinde meydana gelen bir pasivasyon katmanı olan katı elektrolit arayüzü (SEI) ifade eder. İkinci yarım daire (yüksek frekans) elektronların elektrolit arasındaki yük aktarımını ifade eder. Yarım dairenin küçük olması daha az dirençle daha iyi performans sergilediğinin gösterir. Dairenin diğer kısmı numunelerin parçacıklarını ve difüzyon davranışını ifade eder. Bir elektrokimyasal hücrenin çevrim öncesi ve sonrasında ölçülen değerler hücrenin stabil kalıp kalmadığı gösterir.[127,128]

Düşük frekans bölgesinde Warburg empedansı sodyum difüzyon katsayısı ile (D_{Na}) ilişkilendirilir:

$$D_{Na} = (R^2 T^2) / (2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2) \quad (2.22)$$

R gaz sabiti, F Faraday sabiti, n elektron mol sayısı , C ve A sodyum iyon konsantrasyonu, T mutlak sıcaklık ve σ elektronik iletkenliktir. Elektronik iletkenlik ise yük transfer direnci ile bağlantılıdır. Sodyum iyon katsayısı elektron / iyon transferini kıyaslamak için en ideal hesaplamadır [127].

3. MATERYAL YÖNTEM

3.1. Katı Hal Sentez Yöntemi

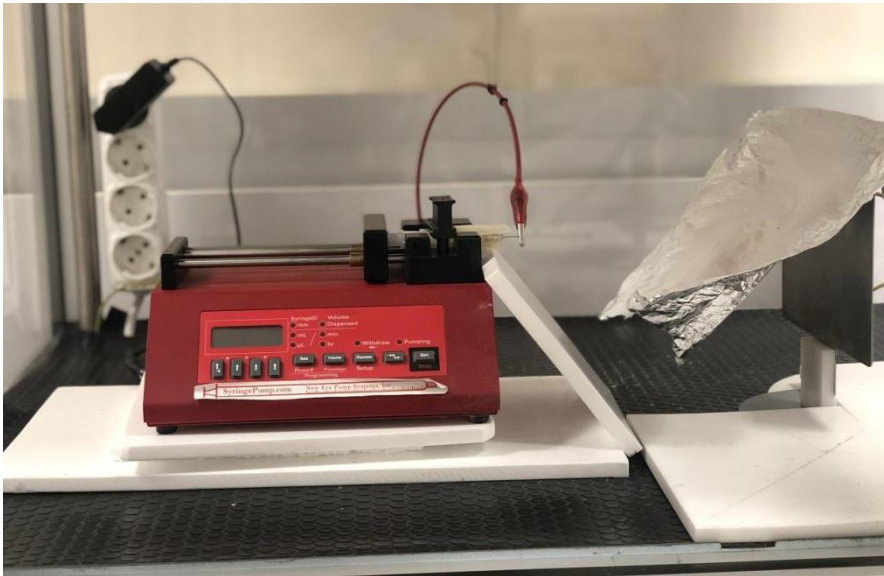
$\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ katmanlı katot malzemenin kompoziti tek aşamada katı hal reaksiyonu ile sentezlenmiştir. 3 gram $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ numunenin sentezi için stokiometrik oranlarda Na_2O_2 , MnO_2 , CoO_4 ve NiO kullanılmıştır. Bu bileşikler belirli oranlarda kütleleri hesaplanarak bir saat Şekil 3.1’de gösterilen agat havanda öğütülerek homojen tozlar haline getirildi. Ardından tozlar kül fırında 900°C de en az 6 saat kalacak şekilde sıcaklığı kademeli olarak artırılarak 24 saat kalsine edildi. Tozlar 24 saatin sonunda 900°C ’de iken hemen oda sıcaklığına getirilerek söndürülmüştür (quenching process). Numunede oluşabilecek mekanik hasarları engellemek ve kristal yapıları iyi derecede tutabilmek için “quench” işlemi önemlidir [130].



Şekil 3.1 Agat havanda dövülen NMNCO-K numunenin kalsine edilmeden önceki toz hali

3.2. Elektrosinning Yöntemi ile Bir boyutlu (1D) Nanofiber Sentezi

$\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ katot malzeme birkaç aşamada elektrosinning yöntemi ile bir boyutlu olarak sentezlendi. 2 ml N-N-dimethylformamide (DMF) ve 2 ml etanol (Ethanol Absolute ,ACS ISO, saflık >99.9) karışımı olan bu iki çözücüyü ve bu iki çözücünün %10 u kadar olan PVP çeker ocakta manyetik karıştırıcı ile 120 rpm 24 °C'de 4 saat boyunca karıştırıldı. Ardından PVP nin %30 u kadar olan 0.10428 g metal prekürsör hesaplandı. Bu metal prekürsör kütlesini baz alarak stokiyometrik oranlarda $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Manganese(II) acetate tetrahydrate) ve $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nickel(II) nitrate hexahydrate) hesaplanarak toz malzeme oluşturuldu. Daha önce hazırlanan DMF, PVP ve etanol karışımına stokiyometrik oranlarda hesaplanan metal tuzlar (toz malzeme) eklenerek 24 saat daha sıvı karışmaya bırakıldı. Deney aşamasında kullanılan tüm deneysel malzemeler etanol ile temizlendi ve behere alınan solüsyon parafilm ile kapatılarak oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıya bırakıldı. Etanol uçucu olduğu için karışım behere eklendiğinde parafilm ile kapatma süresi çok kısa sürede gerçekleşmesine dikkat edildi. (3-4 sn).



Şekil 3.2. Yüksek voltaj uygulanan elektrosinning ile bir boyutlu nanofiber elde etme düzeneği

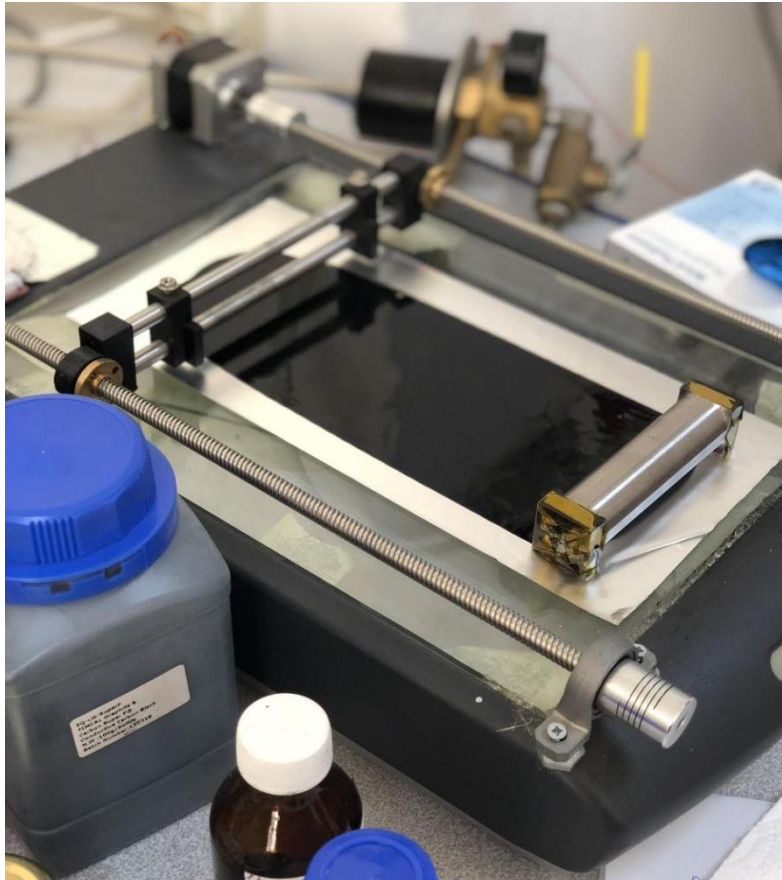
24 saat çeker ocakta karışan solüsyon şırıngaya alındı ve elektrospin pompasına (New Era Pump Sys. Inc. / SyringePup.com) yerleştirilerek elektrospin işlemi başlatıldı. Bu solüsyon Şekil 3.2’de gösterilen elektrospinning düzeneğine yerleştirildi. Toplama mesafesi 14 cm, akış hızı 0.7 mL/hr, topraklama voltajı 13,5V, sıcaklığı 28.6 °C, bağıl nem oranı 58.2 %RH, syringe hacmi 1 mL, dağılım hacmi 1 saat (hr) olarak ayarlayarak elektrospinning nanofiberler Al folyo üzerine püskürtülerek gerçekleştirildi. 0.50 gr nanofiber elde etmek için 8 saat aralıklı olarak elektrospinning gerçekleştirilmiştir. Güçlü elektrik alanın etkisi ile numuneler Taylor konisi oluşturularak Al folyo üzerinde yaklaşık 48 saat içinde 3 gr nanofiber oluşturuldu. Zamanla (30-40 gün içinde) numune ağırlığının yaklaşık %3’ünü kaybetmiştir. Katı hal sentez yönteminde olduğu gibi numuneler kül fırında ilk olarak 15 °C’ye alınıp 80 dk bekletildi, ardında 80 °C ‘ye çıkartılarak 80 dakika daha bekletildi. Bu işlem Tablo 3.1’de gösterildiği gibi kademeli olarak 900 °C’ye kadar kalsine edilmiştir. Son olarak toplam 24 saat sonunda numune oda sıcaklığına bırakıldı, lakin kalsine edildikten sonra toz numuneler bir miktar daha kütlesinde kayıp yaşamıştır.

Tablo 3.1 Numunelerin kalsine işlem aşaması

<i>Basamak</i>	<i>Derece (°C)</i>	<i>Süre (dakika)</i>	<i>Derece (°C)</i>	<i>Süre (dakika)</i>
1	15	80	80	80
2	100	60	100	60
3	200	60	200	60
4	300	60	300	60
5	400	60	400	60
6	500	60	500	60
7	600	60	600	60
8	700	60	700	60
9	800	60	800	60
10	900	60	900	300
11	24	720	-	-

3.3. Hücre Batarya Yapımı

Batarya yapımı için %70 aktif madde %20 karbon siyahı %10 Polivinilidin Florür (PVDF) kullanılmıştır. İlk olarak 2 ml methyl pyrrolidone (NMP) ve PVDF behere eklendi ve manyetik karıştırıcıda 1 saat karışıma alındı. Katı hal sentez yöntemi ile ısıl işlem görmüş toz $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ numune (0.2325 gr) karbon siyahı ile bir saat agat havanda karıştırıldı. Bu karışım NMP ve PVDF'nin bulunduğu behere eklenerek 23 saat çeker ocakta karışıma bırakıldı. 23 saat sonunda karışan bu bulamaç bir silindir metal yardımıyla 0.25 m^2 alana sahip olan bir Al folyoya serildi (şekil 3.3). Al folyoya serilen jel manyetik karıştırıcıda $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu ardından vakumlanmış k l fırında 20 saat boyunca $110 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa bırakıldı. Daha sonra, fırından  ıkarılan Al folyodaki aktif malzeme kesme makinası (Dayanıklı Disk Kesme Makinası CP60 MRX) aracılığıyla 10 mm çapında diskler halinde kesildi. CR2032 hücre tipi batarya elde etmek için glove box'da oksijen ve nem 1 ppm'in altında iken batarya üretimleri gerçekleştirildi.



şekil 3.3. Özel tasarlanmış NMNCO katot bulamacı folyoya serme cihazına ait bir görsel

Şekil 3.4' de gösterilen düzenekteki gibi 10mm çapında kesilen katot aktif malzeme 14 mm çapındaki metal diskin (akım toplayıcı alüminyum altlık) ortasına yerleştirilerek üzerine ağırlıkça 1:1 oranına sahip PE:EC karışımında 1M NaClO₄ tuz elektroliti damlatıldı. Ardından membranı (separator) yerleştirildi ve daha sonra membranın (whatman GF/D) üzerine tekrar elektrolit damlatıldı. Sonra anot (sodyum metali), metal disk ve yay eklenerek metal kapak ile hücre batarya kapatılarak preslendi. Aynı işlem elektrospinning yöntemi ile bir boyutlu sentezlenen ısıtılmış işlem görmüş toz Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ numune için de tekrarlandı.



Şekil 3.4. CR2032 hücre tipi batarya bileşenleri

3.4. Ölçüm / Analiz

NMNCO-N ve NMNCO-K numunenin kristalografik yapısı İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezindeki Rigaku RADB-DMAX markalı XRD ile analiz edildi. Ölçümler 2 (θ) = 50-80 ° aralığında 2°/dakika sabit tarama hızında gerçekleşti. NMNCO-N numunenin kristal yapı parametreleri Fullprof yazılımında Rietveld metodu ile bulundu.

Katot aktif malzemenin yüzey morfolojileri İstanbul Medeniyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Teknoloji Uygulama Merkezi (BİLTAM)'da SEM (Scanning Electron Microscopy) Quanta 250 FEG cihaz ile oluşturuldu.

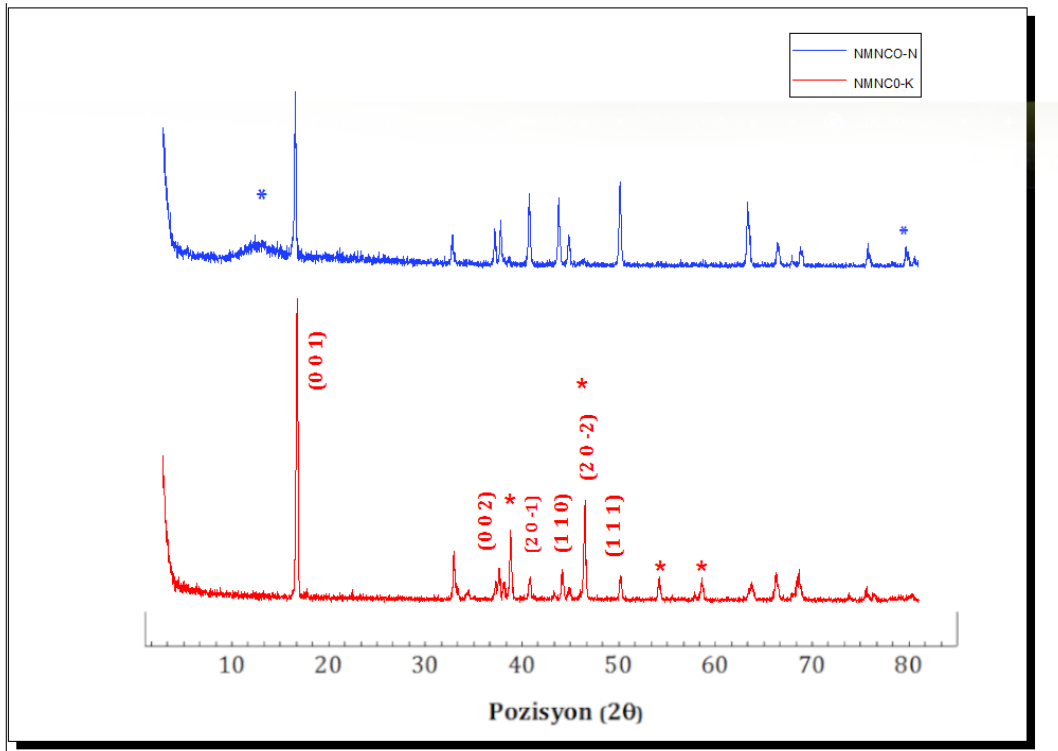
Numunelerin şarj ve deşarj döngüsel voltammogram ölçümleri 1.5-4 V aralığında C/3 akım hızında İnönü Üniversitesi Fizik Bölümü Enerji Depolama sistemleri Laboratuvarında IVIUM - octastat 30 cihazla yapılmıştır. Bataryaların devir ömrü ve hız testleri 1.5-4V aralığında C, C/2, C/3, C/5, C/10 akım hızlarında İstanbul Medeniyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Teknoloji Uygulama Merkezi (BİLTAM)'da MTİ marka 8 kanallı batarya analizörü cihazı ile gerçekleştirildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1.Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyon

4.1.1. X-ışını Kırınımı (XRD)

Ölçümü yapılan numuneler toz halindedir. Toz numunenin analizi için kullanılan kap silisyum yapılı ve amorfudur. $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ malzemelerin XRD sonuçları diğer literatür çalışmaları ile uyumludur [79]. Şekil 4.1’de NMNCO-N ve NMNCO-K numunelerin XRD modeli gösterilmiştir. NMNCO-K ve NMNCO-N numunelerin XRD modeli beklendiği gibi benzer tepe konumlarına sahiptir. NMNCO-N numuneye ait “★” (mavi) ve NMNCO-K numuneye ait “★” (kırmızı) olarak işaretlenmiş zayıf pikler(safsızlık pikleri) fazın başlangıç yapısını temsil eder [131]



Şekil 4.1. Isıl işlem görmüş toz katıhal ve elektrospinning ile sentezlenen $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ numunelerin X-ışını kırınım analizi

Isıl işlem görmüş NMNCO-K numunenin kristal boyutu, Scherer formülü kullanılarak hesaplandı [132]:

$$D = (0,94\lambda) / (\beta \cos\theta) \quad (4.1)$$

λ x-ışınının dalga boyu, β yarı pik şiddeti genişliği ve θ ise pikin olduğu kırınım açısıdır.

Nanomalzemeler tane sınırına ve nokta kusuruna sahip olduğu için Scherer formülü yetersiz kalmaktadır [133]. Bu yüzden ısıtılmış NMNCO-N numunenin kristal boyutu, Williamson-Hall formülü kullanılarak hesaplandı:

$$\beta_{total} = \beta_{size} + \beta_{strain} \quad (4.2)$$

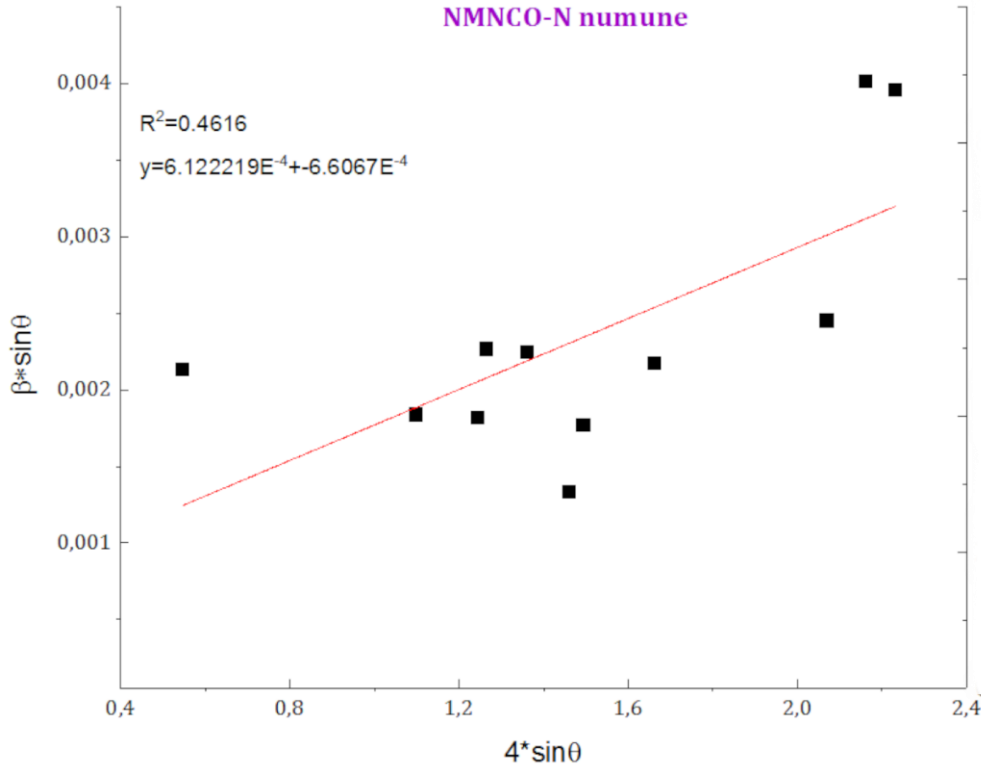
$$\beta_{total} = \beta_{hkl} \quad (4.3)$$

$$\beta_{hkl} = ((k\lambda / D) * (1 / \cos\theta)) + 4\epsilon \tan\theta \quad (4.4)$$

$$D = (k\lambda) / (\beta_{hkl} * \cos\theta - 4\epsilon \sin\theta) \quad (4.5)$$

β_{total} FWHM değeri, β_{strain} stress genişliğini ifade eder. Şekil 4.2’de x ekseninde $4\sin\theta$ y ekseninde $\beta_{total} * \cos\theta$ değeri yer alır. ϵ değeri bu grafikten elde edilen eğimdir.

NMNCO-N numunenin kristal oranı %62.5, kristalin ortalama tane büyüklüğü (D) 22.64 Å ve NMNCO-K numunenin ise kristal oranı %77.7, kristalin ortalama tane büyüklüğü (D) 28.61 Å olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.2. NMNCO-N numunenin SSP (size-strain grafik metodu) grafiği

NMNCO-N numunenin ve Crystallography Open Database(COD)'e ait 1525855 kaynağın hücre parametreleri Tablo 4.1'de verilmiştir. NMNCO-K numunenin kafes parametreleri COD (1525855) değerlerine ait kafes parametreleri ile uyumludur [134] ve buna bağlı olarak NMNCO-N numunenin hegzagonal yapıda $P6_3/mmc$ uzay grubuna aittir.. Öte yandan NMNCO-K numunenin ise M. Sathya ve ekibinin (2012) yaptığı çalışma ile uyumludur ve NMNCO-K numunenin monoclinic $C2/m$ uzay grubunda olduğu görülmektedir. NMNCO-N numunenin kristal yapısının NMNCO-K numuneye göre farklı olması batarya performans farkını önemli derecede etkiler.

$Na_{2/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ numune üzerine çalışan Kalapsazova ve arkadaşları NMNCO katot malzemenin (elektroliti 1:1 oranına sahip EC:DMC karışımında 1M $LiPF_6$) kafes parametrelerini $R3m$ uzay grubuna kullanarak hesaplamıştır. Ivanova ve arkadaşları ise kendi çalışmalarında termal-ayırışma (thermal decomposition) yöntemi ile sentezlenen $Na_{2/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ katot malzemenin (elektrolit $Li/LiPF_6$ (EC:DMC)) $R3m$ uzay grubunda yer aldığını, ayrıca kırınım modelinin NiO benzeri fazın

safsızlığına sahip bir ana katmanlı fazdan oluştuğunu ve kafes parametreleri $a=2.837$ Å ve $c=16.735$ Å değerinde raporlamıştır [80]. Ayrıca NMNCO katot malzemenin oktahedral ve prizmatik bölgelere sahip olduğunu bildirmiştir ve buna bağlı olarak sodyum iyonlarının bu bölgeler arasına yerleştiğini ve elektrolitten gelen çözücüye ait lityum iyonlarının ise sadece oktahedral bölgeleri işgal ettiğini belirtmiştir. Gui-Liang Xu ve ekibi (2017) de $\text{Na}_x\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ katot malzemenin NiO benzeri fazın safsızlığına sahip bir ana katmanlı fazdan oluştuğunu raporlamıştır. Tüm bu çalışmalar arasındaki farklı değerler numunenin farklı sentez yöntemi uygulamalarının etkisinin yanı sıra malzemenin homojen oranı ile de ilişkili olduğunu düşünüyoruz.

Tablo 4.1. NMNCO-N numuneye ait deneysel kafes parametrelerin ve Crystallography Open Database değerlerin karşılaştırma tablosu

	NMNCO-N	
Kafes parametreler	COD (1525855) değerler	Deneysel değerler(Å)
a	2.8778	2,8648
b	2.8778	2,8648
c	11.1629	11,4252

Sonuç olarak, ısıtılma işlemine tabi tutulan nano formda üretilen malzemenin kristal tane boyutları bulk malzemeye göre daha küçük olarak ölçülmüştür. Kristal yapıyı oluşturan metal oksitlerin dizilişi önemlidir, çünkü kristal yapılar malzemenin elektrokimyasal davranışında büyük rol alır. Malzemenin kristal yapısında interkalasyon reaksiyonları yönlendirir hatta kinetik enerjiyi kontrol altına alabilir [135].

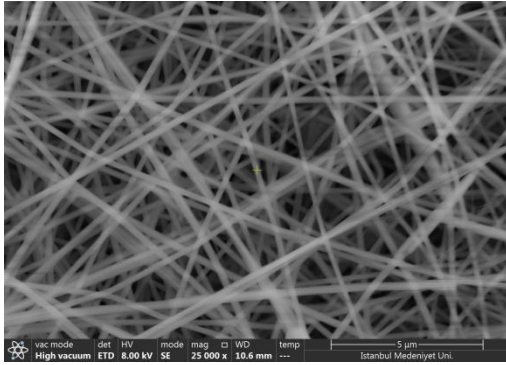
4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

NMNCO-N ve NMNCO-K numunelerin yüzey morfolojileri SEM (Scanning Electron Microscopy) ile incelenmiştir. Elektrospinning ile bir boyutlu olarak sentezlenen nanofiberlerin SEM görüntüsü Şekil 4.3'de verilmiştir

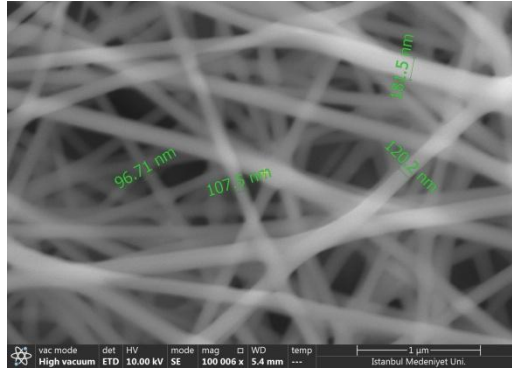
NMNCO-N numune ortalama 150 nm çapa sahip (Şekil 4.3b.), pürüzsüz, mükemmel bir şekilde (kontaminasyon hariç) homojen olarak dağılmıştır. NMNCO-N de kullanılan etanol nanofiberlerin mikro ölçekte ince fiberler oluşmasına büyük katkı

sağlar [129]. Nanofiberlerin ince boyutlara (Şekil 4.3a) sahip olması elektronların ve iyonların kendiliğinden şarj/deşarj kombinasyonunu engeller [88] ve uzun nanofiberler sayesinde hücre şarj/deşarj sırasında hacim genişmesini engelleyecek yapısal stabiliteye sahip olur [136]. Bunların yanı sıra bir boyutlu nanofiberlerin birbirine yakın ve paralel olarak sıralanması karmaşık sıralanmış fiberlere nazaran performans açısından daha etkilidir [137].

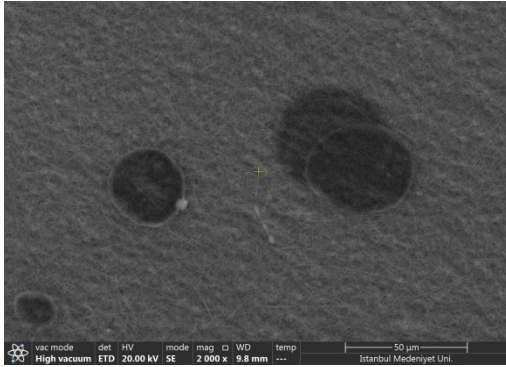
a)



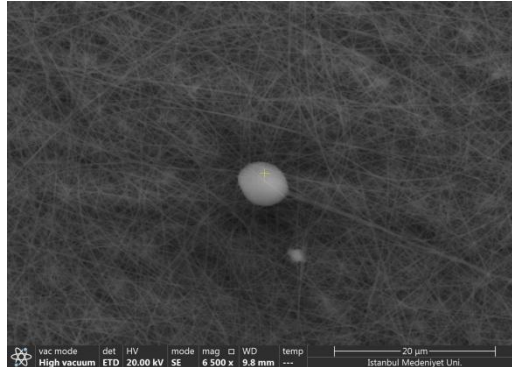
b)



c)



d)



Şekil 4.3. Isıl işlem görmemiş elektrosinning tekniği ile bir boyutlu sentezlenen nanofiberlerin a) genel , b) 1 mikrometre de yarıçapı belirlenen ve c) Al folyo üzerindeki ve d) agregat oluşumunu gösteren SEM görüntüsü.

Şekil 4.3c'de Al folyo üzerinde biriken nanofiberlerin yüksek gerilim uygulanan elektrosinning işleminde yüklerin iğne ucunda birikmesi ile hafif elektrik kıvılcımları oluşturulmuştur ve buna bağlı olarak bu kıvılcımlar Coulomb kuvvetin etkisinden dolayı püskürme sırasında alüminyum üzerinde dairesel yanıklara sebep olmuştur.

Elektrospinning sırasında akış hızı önce kritik değer üzerine çıkmıştır [137] ve ardından mekanizmanın hızı aniden %60 a düşürülmüştür ve buna bağlı olarak jetin yeteri miktarda gerilmesi engellenmiştir. Bu esnada solüsyon katıya dönüşümü (püskürtme) sırasında oluşan nanofiberlerin yüzey gerilimi artmıştır. Nitekim bu durum nanofiberde agregat (beyin noronlarını andıran) oluşmasına (Şekil 4.3d) neden olmuştur [140]. Fakat nanofiberlerin birçoğunda bu durum gözlemlenmediği için şarj/deşarj sırasında iyonların difüzyonunu ciddi derecede etkilemeyecektir. Eğer birçok nanofiberin yapısında agregatlar gözlemlenseydi yüksek viskoziteli çözeltilerden kaynaklandığı rapor edilebilirdi [141].

Sonuç olarak homojen bir yüzey morfolojisine sahip NMNCO-N katot malzemesi iyonlar ve akım toplayıcısı arasında elektrik iletkenliği artırarak kapasitenin NMNCO-K katot malzemeye göre daha fazla artmasını sağlar ve bu durum büyük bir olasılıkla şarj/deşarj sırasında gerçekleşebilecek mekanik stresi bile yok edebilir [142].

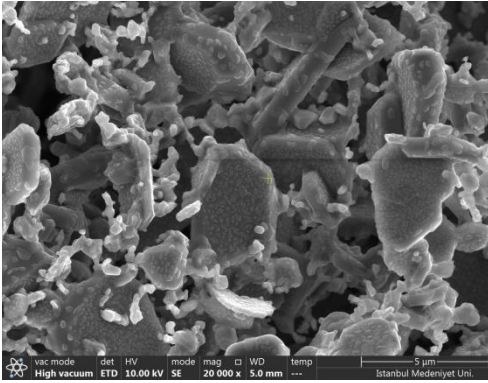
900 °C kalsinasyon gören elektrospinning ile bir boyutlu olarak sentezlenen nanofiberlerin ve katıhal ile sentezlenen numunelerin yüksek vakum altında SEM görüntüsü Şekil 4.4'de verilmiştir.

900 °C de ısıtılma işlemi esnasında termal gerilime dayanamayan nanofiberler kırılır (Şekil 4.4a) ve ayrılır. Kristal partiküller altıgen olarak dağılmıştır ve altıgen yapılarda su damlacıklarını andıran (Şekil 4.4c) hafif pürüzlü yapılar oluştuğu görülmüştür. Şekil 4.4b'de gösterilen her yere dağılmış küçük parlak parçacıkların iletkenliği yüksek olan Ni ve Co'a ait olduğu düşünülüyor ve bununla birlikte küçük parçacıkların varlığı termodinamik dengeye ulaşamamalarından kaynaklanmaktadır [143]. Öte yandan altıgen yapılar dışında az da olsa bazı düzensiz yapılarda göze çarpmaktadır. Jili Li, Ruimin Yao ve Chuanbao Cao (2014) $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ numunenin poliol yöntemi (Polyol Method) ile sentezinde numunenin SEM görüntüsünde altıgen yapılar dışında düzensiz başka yapılarında olduğunu gözlemlemiştir ve bu düzensiz yapılara sebep olan etkinin uçucu olan glikolinin sebep olduğunu belirtmektedir [143]. Dolayısıyla ısıtılma işlemi tabi tutulan NMNCO-N numunenin de uçucu olan etil alkol varlığından kaynaklanması farklı yapılara sebep olduğu ifade edilebilir.

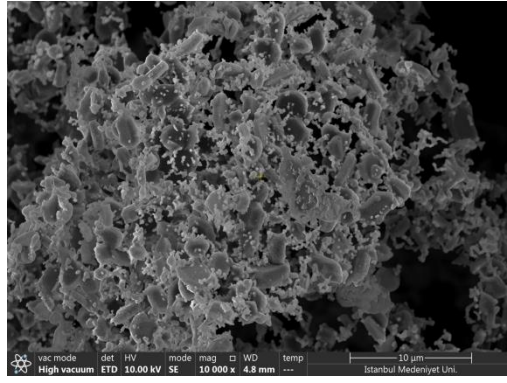
900°C'de ısıtılma işlemi gören NMNCO-K (Şekil 4.4d) numune ise kusursuz pürüzsüz düzgün bir altıgen yapıya sahip ve NMNCO-N numuneye göre daha ince bir

yapıdadır. Gui-Liang Xu ve ekibi (2017) $\text{Na}_x\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ katot malzeme (floroetilen karbonat ile propilen karbonat çözeltisi içinde 1 M NaPF_6) üzerinde yaptığı çalışmada 1 ila 10 μm arasında partikül boyutlarına sahip altıgen tuğla benzeri partiküllere sahip olduğunu rapor etmiştir. Bununla beraber genel olarak $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_t\text{O}_2$ kompozitinin altıgen benzeri yapılar olduğu bilinmektedir.

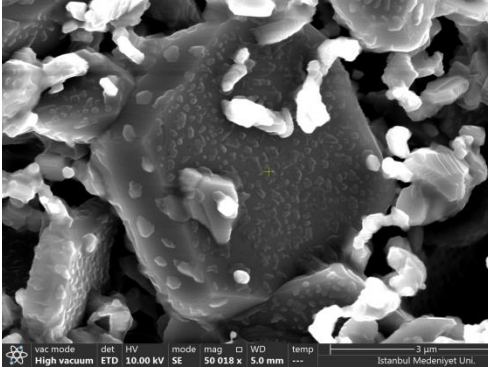
a)



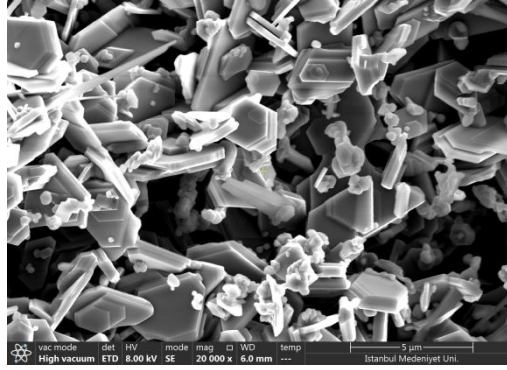
b)



c)



d)



Şekil 4.4. 900 ° C de kalsine edilen a) b) c) elektrospinning tekniği ile bir boyutlu sentezli nanofiber numunenin ve d) katıhal ile sentezlenen altıgen yapıya sahip numunenin SEM görüntüsü.

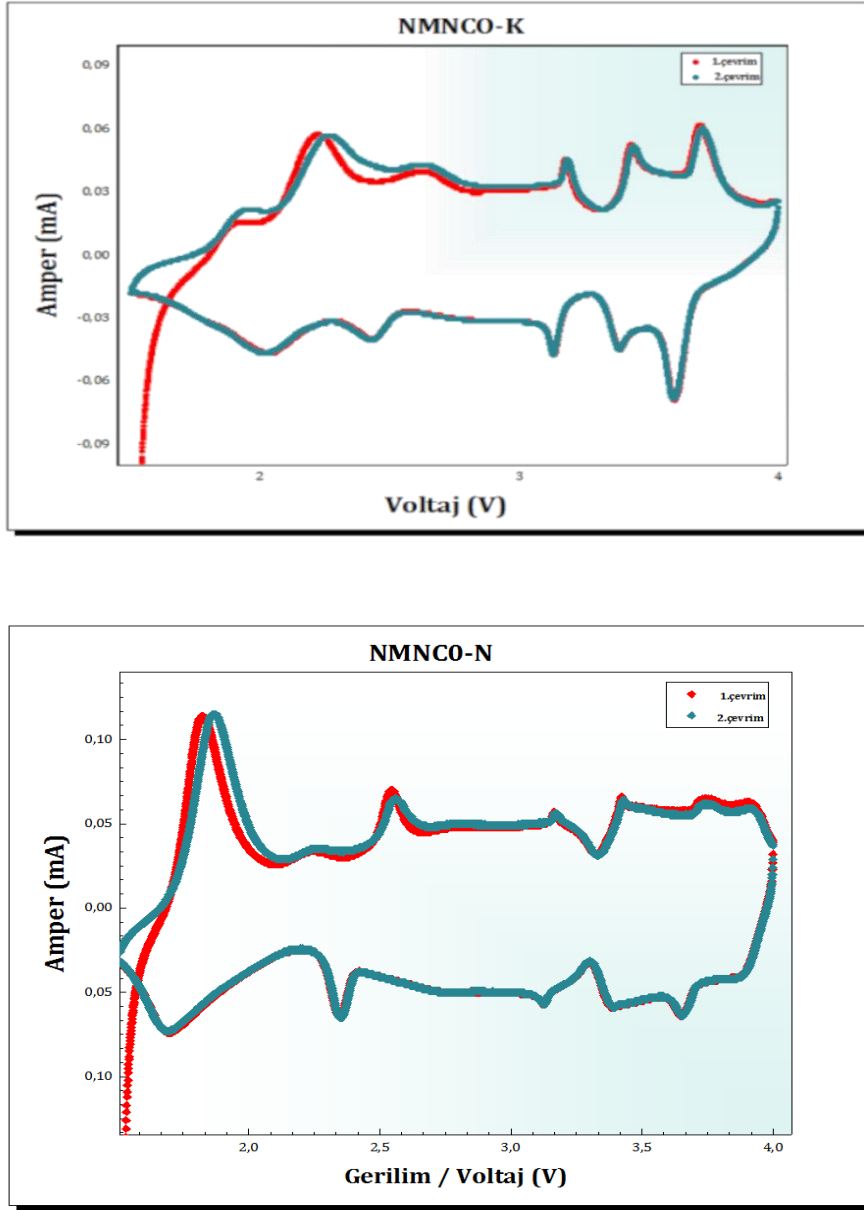
4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon

4.2.1. Döngüsel Voltametri (CV)

NMNCO-K ve NMNCO-N numuneler 1,5-4 V aralığında 0.1 mV/s tarama hızında gerçekleşen potansiyostat ile ölçüldü. NMNCO-N ve NMNCO-K'nın hücrenin döngüsel voltammogram (CV) ölçümlerinin düşük tarama hızında (0.1 mVs⁻¹) yapılması polarizasyon oluşunu bastırmak içindir [129].

Na iyonlarının tabakalar arasına yerleşmesi ve çıkarılmasını (sodiasyon/desodiasyon) inceleyen CV eğrisi Şekil 4.5'de verilmiştir. Bu grafikte verilen kırmızı çizgiler ilk çevrimi mavi çizgiler ikinci çevrimi ve tepe noktaları ise hücrede oluşan akım değerlerini ifade eder. Tepe noktalarının gerçekleştiği yerlerde sodyum iyonlarının hareketine bağlı olarak faz değişimi görülür ve ayrıca voltajın artması ile sodyum iyonlarının koordinasyon düzleminde yayılması sağlanır.

NMNCO-N hücrenin döngüsel voltammogram ölçümleri sonunda anodik tepe noktaları Na⁺/Na'a karşı potansiyeli sırasıyla 1.86 V , 2.26 V , 2.5 V, 3.17 V, 3.42 V, 3.73 V, 3.92 V katodik tepe noktalarının Na⁺/Na'a karşı potansiyeli 1.7 V, 2.34 V, 3.12 V, 3.38 V, 3.65 V olarak ölçüldü. Öte yandan NMNCO-K hücrenin döngüsel voltammogram ölçüm sonucuna göre anodik tepe noktaları Na⁺/Na'a karşı potansiyeli 1.85 V, 2.25 V, 2.56 V, 3.17 V, 3.42 V, 3.70 V, 3.92 V ve katodik tepe noktasının Na⁺/Na'a karşı potansiyeli 1.68V, 2.34V, 3.11V, 3.42V, 3.70V, 3.92V' dir. M. Kalapsazova ve ekibinin elektroliti 1:1 oranına sahip EC:DMC karışımında 1M LiPF₆ olan NMNCO katot malzemenin anodik tepe noktasını 3.05V, 3.11 ve 4.05 katodik tepe noktasını ise 2,70V, 2,95 ve 3,88 olarak ölçmüştür ve buna ek olarak yüksek voltaj platolarının Co³⁺/Co⁴⁺ ve Ni²⁺/Ni⁴⁺ ile ilişkili olduğunu öngörmektedir. Öte yandan NMNCO-K numunenin verileri bu ekibin çalışma verilerine daha yakın olduğu görülmektedir. M. Kalapsazova ve ekibinin malzemesinin, NMNCO-N ve NMNCO-K numunenin Na iyonlarının reaksiyon voltajının farklı noktalarda olması elektrolitin iletkenlik kinetiği [139] ve sahip oldukları kristal yapılarla ilişkilidir .



Şekil 4.5. a) NMNCO-N ve b) NMNCO-K numunenin 0.1 mV/s tarama hızında gerçekleşen döngüsel voltammogram ölçümlerin anodik ve katodik tepe noktalarına karşılık gelen Na^+/Na 'a karşı potansiyelinin akım voltaj grafiği

Elektrotta gerçekleşen Na iyonlarının yerleşme ve çıkarılma (insertion \ extraction) sırasındaki difüzyon hızı elektrolite göre daha yavaş olmasından dolayı her iki numunede de keskin pikler oluşur. NMNCO-N numunenin NMNCO-K numuneye göre tekdüze halinde (ilk akım yoğunluğu hariç her bir akım yoğunluğunun yaklaşık aynı

değerde) gözlemlenmesi nanofiber yapıya sahip elektrodun homojen yapıda olduğunu desteklemektedir ve bunun yanı sıra NMNCO-N elektrodun NMNCO-K elektrota göre daha ince yapıda olduğu Şekil 4.5a' da düşük piklerin varlığı ile kanıtlanmıştır [144].

Tablo 4.2. NMNCO-N ve NMNCO-K numunelerin 0.1 mV/s tarama hızında gerçekleşen döngüsel voltamogram ölçümlerin anodik ve katodik tepe noktalarına karşılık gelen Na^+/Na 'a karşı potansiyeli

<i>Numune</i>	<i>Anodik Tepe (Na^+/Na e karşı potansiyeli / V)</i>	<i>Katodik Tepe (Na^+/Na e karşı potansiyeli / V)</i>
NMNCO-K	1,85	1,68
	2,25	2,34
	2,56	-
	3,17	3,11
	3,42	3,42
	3,70	3,70
	3,92	3,92
NMNCO-N	1,92	-
	2,26	2,01
	2,62	2,44
	3,18	3,13
	3,44	3,39
	3,70	3,59

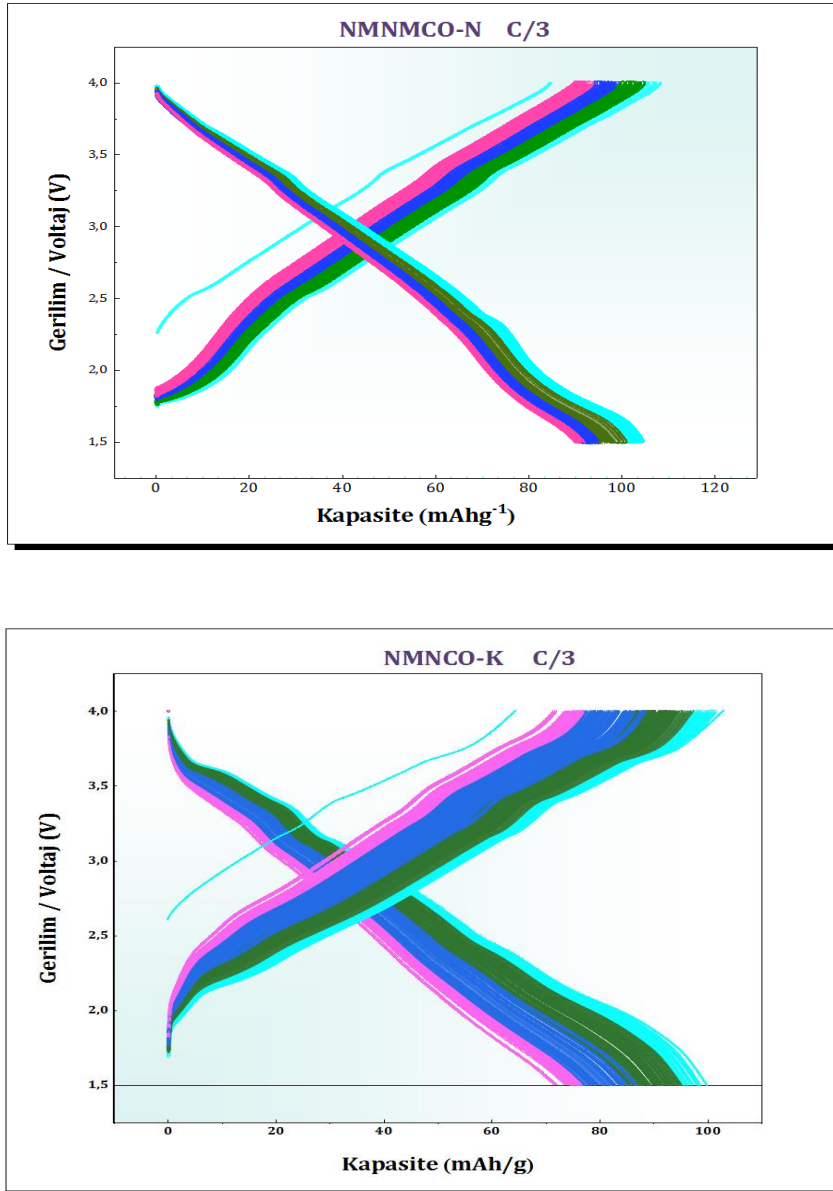
Tablo 4.3'de verilen verilerde her iki numunede de redoks reaksiyonuna karşılık gelen NMNCO-K katot malzemeye ait 2.56 V değerine sahip anodik tepeye karşılık gelen bir katodik tepe noktası eksiktir ve NMNCO-N katot malzeme de ise 1.92 V değerine sahip anodik tepeye karşılık gelen bir katodik tepe noktası eksiktir. Bu durum sodyum iyonların çıkarılmasında bir eksiklik yaşadığını gösterir. Ivanova ve arkadaşlarının

çalışmasında NMNCO katot malzemenin C/20 akım hızında 1.5-4.0 V aralığında ilk çevrimde anodik tepe noktasına karşılık gelen değeri 2.76 V ve 3.56 katodik tepe noktasına karşılık gelen değeri 3.08, 3.9 ve 4.2 olarak raporlamıştır. Bu çalışmada farklı olarak 3.08 katodik tepe noktasını karşılık gelen anodik tepe noktasını eksikliğini görülmektedir. Nihayetinde NMNCO-K 'da gözlemlenen 2.25V'un ve NMNCO-N'de gözlemlenen 1.92V'un keskin indirgenme redoks pikinin SEI oluşumuna bağlı gerçekleştiği düşünülüyor [145]. İki numunenin de aynı redoks pik sayısına sahip olması beklenen bir durumdur, lakin akım yoğunlukları birbirinden çok farklı seviyede gözlemlenmiştir. Kendi çalışmamız da dahil olmak üzere tüm bu çalışmalarda voltaj değerlerindeki farklı sonuçlar aktif malzemenin sentez yöntemine bağlı olarak değişiklik gösterdiğini ve farklı akım yoğunluklarının raporlanması numunelerin kristal yapılarına bağlı olarak gerçekleştiği açık bir şekilde sunmaktadır.

NMNCO-N ve NMNCO-K numunelerin sırasıyla 3.92V 3.70V sırasında O₂ salınımı gerçekleştirdiği için hücrenin yoğunluğu bu noktada azalmıştır. Her indirgenme pikine karşılık gelen bir yükseltgenme piki arasındaki farkın yaklaşık ortalama 0.64 değerinde olması redoks tepkimesini tersinirliğinin iyi derecede ve numunelerin kararlı bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Mariya K. ve ark. yaptığı bir çalışmada döngüsel voltammogram ölçümlerin anodik ve katodik tepe noktalarına karşılık gelen Na⁺/Na'a karşı potansiyelinin farkının yaklaşık 0.35 değerinde olduğu raporlanmıştır [55] ve bu literatur ölçüleri ile deneysel çalışmamızın verilerinin tutarlı olduğu görülmektedir.

4.2.2. Kronopotansiyometri / Kapasite Ölçümü

NMNCO-K ve NMNCO-N katot malzemeler kronopotansiyometri ölçüm 8 kanallı MTI-BST8-MA Galvanostat cihazı ile 1.5-4.0 V arasında farklı akım hızında (C/10, C/5, C/3, C/2, C) gerçekleşti.



Şekil 4.6. .Na-Na⁺'a karşı 4-1.5 V voltaj aralığında 100 çevrim boyunca NMNCO-N ve NMNCO-K katot malzemenin C/3 akım hızında deşarj ve şarj ölçüm değerleri

Şekil 4.6'de gösterilen şarj ve deşarj eğrileri yapısal değişimlere sebep olan sodyum iyonlarının yerleşme ve çıkarılma olayıdır. Kapasite voltaj grafikleri ile bataryanın tersinir durumu incelendi. 100 çevrim boyunca C/3 akım hızında iki katot numunenin elektrokimyasal çevrim aşamasında Na iyonlarının deinterkalasyonuna karşılık gelen 1.5-4.0 V arasında düzgün bir eğim sergilemiştir. Potansiyel farkı 4.3 V dan düşük seviyede uygulanan $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_k\text{O}_2$ numunelerin P2 faza ait yapı sergiledikleri fakat potansiyel farkı 4.3 V üstünde uygulandığında numunenin O3 faza kayma eğilimi

(kapasite kaybına gerçekleşir) gösterdiğini Justin Raimbault (2018) çalışmasında desteklemektedir.

Her iki numune 5 plato bölgesine sahiptir ve reaksiyon mekanizmaları birbiriyle aynıdır. Şekil 4.5’de gösterilen voltaj kapasite grafiğinde voltajın artmasına bağlı olarak 3.43 V -3.34 V arasında ve 2.39-2.03 V arasında belirgin oranda polarizasyon görülür (akım voltaj grafiğinde en yüksek piklerin olan anodik reaksiyon bölgesi). Nanofiber numunenin polarizasyon oranı katıhal numuneye nazaran daha seyrektr. Kısacası belirtilen polarizasyonlar CV analizinde gösterilen redoks tepkimelerinin bir özetidir.

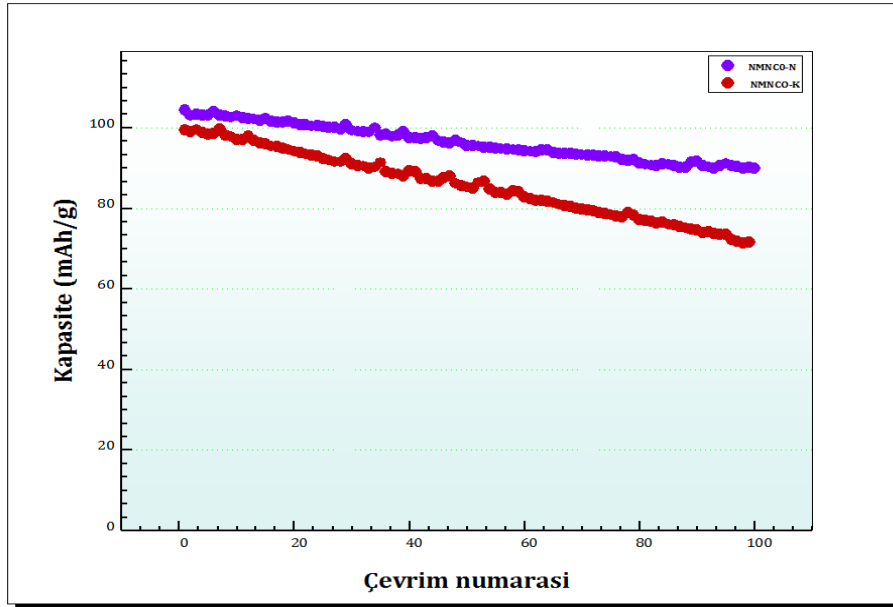
Tablo 4.3. 1.5-4.0 V gerilim arasında 25. 50. 100 çevrime ait NMNCO-N ve NMNCO-K katot malzemelerin C/3 akım hızında deşarj kapasiteleri ve kapasite tutma oranı tablosu

Renk	Döngü sayısı	Deşarj kapasitesi (mAh/g)	Kapasite tutma oranı (%)
NMNCO-N			
Çiyan	2.	100.65	100
Mavi	25	94.78	94.1
Yeşil	50	91.78	91.1
Gri	75-100	89.88	89.2
NMNCO-K			
Çiyan	2	99.47	100
Sarı	25	96.39	96.9
Mavi	50	76.34	76.7
Pembe	100	71.38	71.7

Tablo 4.3’te 2.(çiyan) 25.(yeşil) 50.(yeşil) 50.(mavi) ve 100.(pembe) çevrimde sabit akım hızında gerçekleşen şarj ve deşarj kapasitenin uygulanan gerilime bağlı

değişen değerleri verilmiştir. NMNCO-N ve NMNCO-K 1.çevrimde istisna bir oluşum gerçekleştirdi için diğer kapasite artışına nazaran anormaldir, çünkü ilk çevrim sırasında hücrede iyonların hareketi ile geri dönüşümsüz reaksiyon gerçekleşir ve ilk SEI tabakası oluşur. Nitekim ilk çevrim ile ilk çevrimden sonraki ölçümler arasında büyük fark vardır. NMNCO-N numunenin 2.cevrim ve 100. döngülerde deşarj kapasitesi 100.68 mAh/g ve 89.88 mAh/g, NMNCO-K numunede ise 2.cevrim ve 100. çevrimde deşarj kapasitesi 99.4 mAh/g ve 71.36 mAh/g dır. Oda sıcaklığında ve C/3 akım hızında 100 çevrim boyunca iki numune de iyi tersinir reaksiyon gerçekleştirmiştir, fakat NMNCO-N katot malzeme NMNCO-K ye göre 100. çevrim sonunda %80.3 oranında daha iyi kapasite tutma oranı elde edilmiştir.

Ivanova S. ve arkadaşları NMNCO katot malzemenin C/20 akım hızında ilk deşarj kapasitesini 73 mAhg^{-1} olarak raporlamıştır. Öte yandan Gui-Liang Xu ve ekibi $\text{Na}_x\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ katot malzemenin ilk deşarj kapasitesini 142.8 mAhg^{-1} ve 0.1 C akım hızında 50.çevrime kadar kapasite tutma oranı %93 olarak belirtmiştir. Gerek bu literatür çalışmaları olsun gerekse NMNCO-K numune olsun NMNCO-N numunenin C/3 akım hızında 100.çevrim boyunca elde ettiği değerler baz alınarak kıyaslandığında NMNCO-N numunenin daha yüksek değere sahip olduğu aşikardır.



Şekil 4.7. C/3 akım hızında NMNCO-K ve MNMCO-N katot malzemenin çevrim sayısına bağlı kapasite grafiği

Şekil 4.7’de ve Tablo 4.4 ‘te NMNCO-N ve NMNCO-K katot malzemelerin spesifik kapasiteleri karşılaştırılmış ve raporlanmıştır. Her iki numunenin de döngü sayısı arttıkça bir miktar kapasite bozulması göstermiştir. 2.döngüden sonra NMNCO-N numunenin NMNCO-K numuneye göre daha yüksek tersinir kapasite sergilemiştir. Ayrıca ilk çevrimlerde kapasite tutma her iki numune içinde aynı seyretse de 25.çevrimden sonra ve 50.çevrimden sonra elektrosponning ile nanofiber olarak sentezlenen katot malzemenin katıhal ile sentezlenen katot malzemeye göre çok iyi performans sergilediği gözlemlendi. Elektrot/elektrolit ilişkisinde elektrosponning ile bir boyutlu nanofiber olarak sentezlenen numunenin geniş yüzey alana sahip olması bu başarının nedenlerinden biridir.

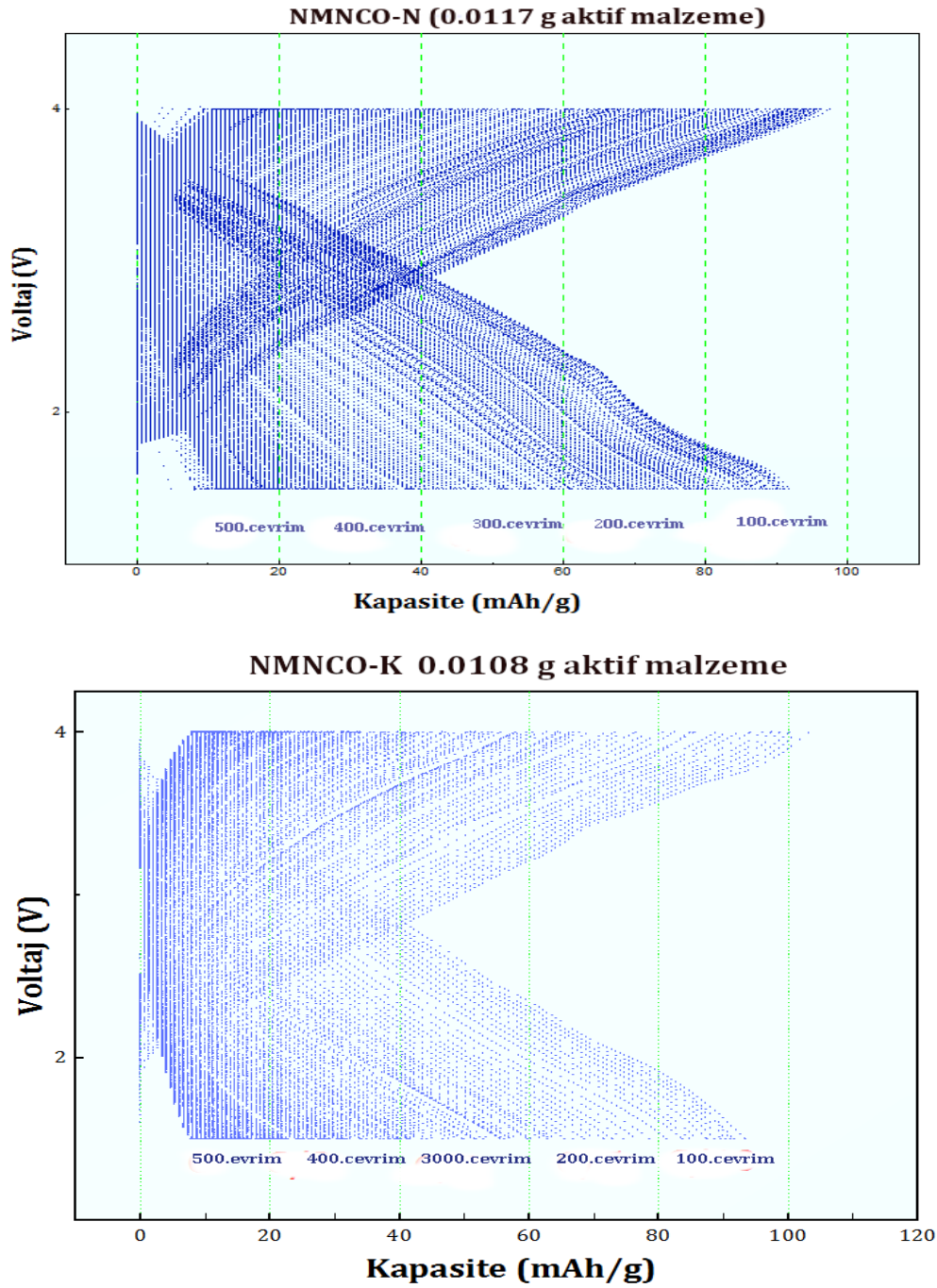
Tablo 4.4. NMNCO-K ve MNMCO-N numunelerin C/3 akım hızında çevrim sayısına bağlı kapasite tutma oranlarının tablosu

<i>Katot malzeme</i>	<i>Şarj kapasitesi (mAhg⁻¹)</i>	
	<i>1.çevrim</i>	<i>100.çevrim</i>
<i>NMNCO-K</i>	90	71
<i>NMNCO-N</i>	104,39	99,48

C/3 akım hızında nano formda sentezlenen numunelerin bulk formda sentezlenen numunelere göre daha iyi Coulombic verimlilik (şarj deşarj kapasite oranını) sergilemiştir, çünkü şarj deşarj oranın çok düşük olmaması gerekir aksi takdirde hücre geri dönülemez reaksiyonla karşılaşır. NMNCO-K katot malzemenin 2. 50. ve 100.çevrimlerde CE’si sırasıyla %96, %98.3 ve %100; NMNCO-N katot malzemesi ise %95.1, %98.6 ve %100 dür. İki numunenin de ortalama Coulombic verimliliği %100’e yakın değerdedir.

1.5-4.0 V gerilim arasında 500 çevrim boyunca NMNCO-N ve NMNCO-K katot malzemelerin C/3 akım hızında özgül kapasitelerinin bir fonksiyonu olarak ölçülen voltaj profili Şekil 4.8’de verilmiştir. Katot malzemelerin çevrim boyunca deşarj eğrilerindeki değişim deşarj süresi, batarya kapasitesi ve sodyum iyonu doluluk oranı ile bağlantılıdır. Bataryanın iyi bir performans sergileyip sergilemediği anlayabilmek için deşarj eğrileri referans kaynaklarıdır. Öte yandan performans ise redoks reaksiyon değişimi ve iç direnç değerleridir. Tablo 4.5’de 500 çevrim

boyunca aynı şekilde C/3 akım hızına ait deşarj kapasiteleri incelendi. NMNCO-N katot malzemenin 100.çevrime ait deşarj değeri 91.76 mAh/g , NMNCO-K katot malzemenin deşarj değeri ise 93.43 mAh/g'dır. NMNCO-N katot malzemenin son çevrimi ait deşarj değeri 4.77 mAh/g , NMNCO-K katot malzemenin deşarj değeri ise 7.72 mAh/g'dır.



Şekil 4.8. 1.5-4.0 V gerilim aralığında 500 çevrim boyunca NMNCO-N ve NMNCO-K katot malzemelerin C/3 akım hızında özgül kapasitelerinin bir fonksiyonu olarak ölçülen voltaj profili

500 çevrim boyunca NMNCO-K ve NMNCO-N katot malzemenin C/3 akım hızında spesifik kapasite ve çevrim kararlılığı Tablo 4.6'de gösterilmektedir. Bu tabloda 1.5-4 V voltaj aralığında ölçülen NMNCO-N ve NMNCO-K katot malzemenin 1., 2., 200. ve 500.çevrime ait spesifik kapasite fonksiyonu incelendiğinde Coulombic verimlilikleri hemen hemen birbirine yakın değerde seyrettiği görülmektedir. NMNCO-N numune 501. çevrim sonunda ortalama 31.73 mAh/g şarj kapasitesi ve 33.10 mAh/g deşarj kapasitesi raporlandı. NMNCO-N katot malzemenin kapasite tutma oranları 1. 2. 200. ve 500. çevrimlerde sırasıyla %100, %99.2, %27.1 ve %10.5; NMNCO-K katot malzemenin kapasite tutma oranları ise %100, %98.1, %16.5 ve %8.3'dür. Zamanla uzun çevrimlerde elektrokimyasal hücreler geri dönülemez kapasitesi sergiler. NMNCO-K katot malzemenin NMNCO-N katot malzemeye göre kapasite performansının ciddi derecede düşük olması nanofiber olarak elde edilen katot malzemelere olan önemi bir kez daha gözler önüne sermektedir.

Tablo 4.5 1.5-4.0 V gerilim aralığında 500 çevrim boyunca a) NMNCO-N ve NMNCO-K katot malzemelerin C/3 akım hızında gerçekleşen özgül kapasitelerinin bir fonksiyonu olarak ölçülen voltaj profilinin değerleri

	NMNCO-N	NMNCO-K
Çevrim sayısı	Deşarj Kapasitesi (mAh/g)	Deşarj Kapasitesi (mAh/g)
100	75.89	76.65
500	4.77	7.72

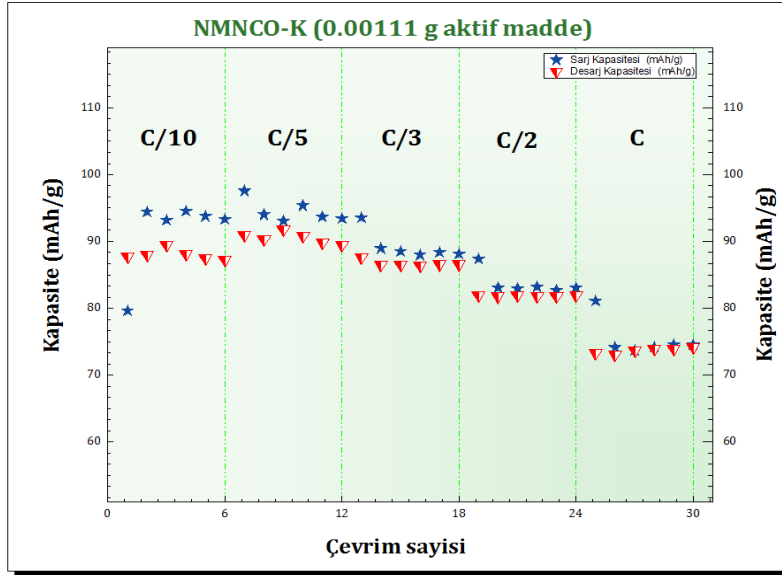
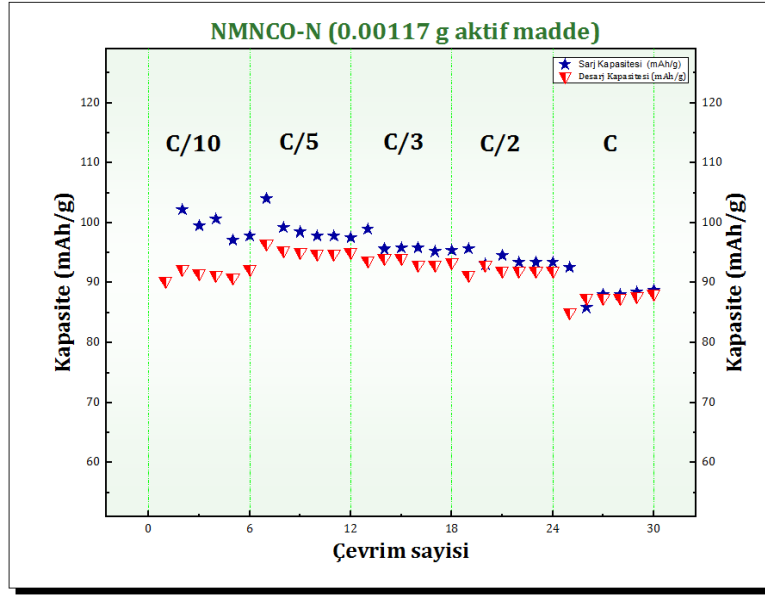
Katıhal ile sentezlenen malzemenin ve elektrospinning ile bir boyutlu nanofiber olarak sentezlenen numunenin C/10, C/5 C/3, C/2 ve C akım hızında şarj ve deşarj kapasite performansları Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Numuneler için ölçülen ayrı ayrı 5 farklı akım hızı 6 defa test edildi. NMNCO-K katot malzemenin ve NMNCO-N katot malzemenin en küçük akım hızdan en büyük akım hızına doğru kapasite tutma oranı sırasıyla %73,4 ve %86,8'dir (2.çevrim ve 30.çevrim). NMNCO-K numune ilk 12 çevrimde NMNCO-N katot malzeme ilk 7 çevrimde dalgalı bir kapasite değeri sergilese de sonraki çevrimlerde büyük oranda kapasite kaybı yaşandı. Öte yandan NMNCO-K katot malzemenin hem C/2 hem de C akım hızına sahip şarj ve deşarj kapasite oranı (coulombic verimlilik) hemen hemen aynı seviyede birbirini takip

etmiştir ve bununla birlikte C/3 akım hızına sahip sarj ve desarj kapasite farkı 14.döngüden 19.çevrime kadar sabit oranda devam etdi, fakat 1.çevrimden 5.çevrime arasında C/10 ve 6. dongu ve 12. çevrim arasında C/5 akım hızınınına göre çok daha az farkla şarjdeşarj oranı korudu. NMNCO-N katot malzemenin ise sadece ilk 6.çevrime kadar NMNCO-K katot malzemeye göre sarj ve desarj kapasite arasındaki oran (coulombic verimlilik) en düşük değerdedir.

Tablo 4.6. 1.5-4 V voltaj aralığında ölçülen NMNCO-K ve NMNCO-K katot malzemenin 1., 2., 100. ve 500.çevrime ait spesifik kapasite fonksiyonu ve Coulombik verimlilik değerler tablosu

Çevrim sayısı	N			K		
	Şarj kapasitesi (mAh/g)	Deşarj kapasitesi (mAh/g)	coulombic Verimlilik (%)	Şarj kapasitesi (mAh/g)	Deşarj kapasitesi (mAh/g)	Coulombic Verimlilik (%)
1	89,78	91.76	102	84,86	93.43	110.10
2	97,38	91.03	93.4	103,39	91.69	89.70
200	25,68	24.92	97.0	15,93	15.44	96.68
500	9,49	9.71	100.1	7,9	7.76	98.28

Numunelerin farklı akım hızında ölçüm yapılmasının sebebi hücrenin yapısal formunu sabit kalmasını sağlamaktır. C oranları değiştikçe hücrelerde voltaj değerleri, yüzey bozulmaları ve elektrotların davranışı da değişir ve buna bağlı olarak C oranı arttıkça elektrokimyasal hücrede kapasite azalır. Sodyum iyonları şarj vedeşarj sırasında kristal yapılara yerleşip çıkarılır ve bu yüzden kristal yapı hasar görür, çok uzun döngüde artık geri dönülemez duruma gelir.



Şekil 4.9 0.0111g aktif maddeye sahip NMNCO-K ve 0.0117 g aktif maddeye sahip NMNCO-N numunenin döngü sayısına bağlı olarak değişen spesifik kapasitenin hız performansları

C/10, C/5, C/3, C/2 ve C de gerçekleşen iki numunenin de 1.5-4 V arasında 25 çevrime kadar şarj deşarj kapasiteleri Tablo'da 4.7'de verilmiştir. NMNCO-N numunenin C/10, C/5, C/3, C/2 ve C akım hızında başlangıç kapasiteleri sırasıyla (2.çevrim, 7.çevrim, 13.çevrim, 19.çevrim, 25.çevrim) 102.19 mAhg^{-1} , 104 mAhg^{-1} , 98.95 mAhg^{-1} , 95.71 mAhg^{-1} , 92.61 mAhg^{-1} , son deşarj kapasiteleri (6.çevrim, 12. 18, 24, 30.çevrim) ise 92.33 mAhg^{-1} , 95.12 mAhg^{-1} , 93.37 mAhg^{-1} , 91.98 mAhg^{-1} ,

88.15mAhg⁻¹ dir. NMNCO-K katot malzemenin C/10, C/5, C/3, C/2 ve C akım hızına ait başlangıç kapasiteleri ise sırasıyla 94.40 mAhg⁻¹, 93.26 mAhg⁻¹, 97.55 mAhg⁻¹, 93.55 mAhg⁻¹, 81.06 mAhg⁻¹ son deşarj kapasiteleri ise 87.26 mAhg⁻¹, 89.51 mAhg⁻¹, 81.91 mAhg⁻¹, 81 mAhg⁻¹, 95 mAhg⁻¹, 74.20 mAhg⁻¹ dir. Her bir akım hızında kapasitelerin başlangıç kapasitelerine geri dönmeleri çok iyi tersinir özellik taşıdıklarını gösterir [141]. Bunun yanı sıra iki katot malzemenin 1.çevrim esnasında kararlı SEI katmanının oluştuğu görülmektedir (NMNCO-K/152.96 mAhg⁻¹; NMNCO-N/79.18 mAhg⁻¹).

Tablo 4.7. 0.0111g bir boyutlu nanofiber numunenin C/10, C/5, C/3, C/2, C akım hızlarında çevrim sayısına bağlı değişen şarj/deşarj kapasitenin hız performans tablosu

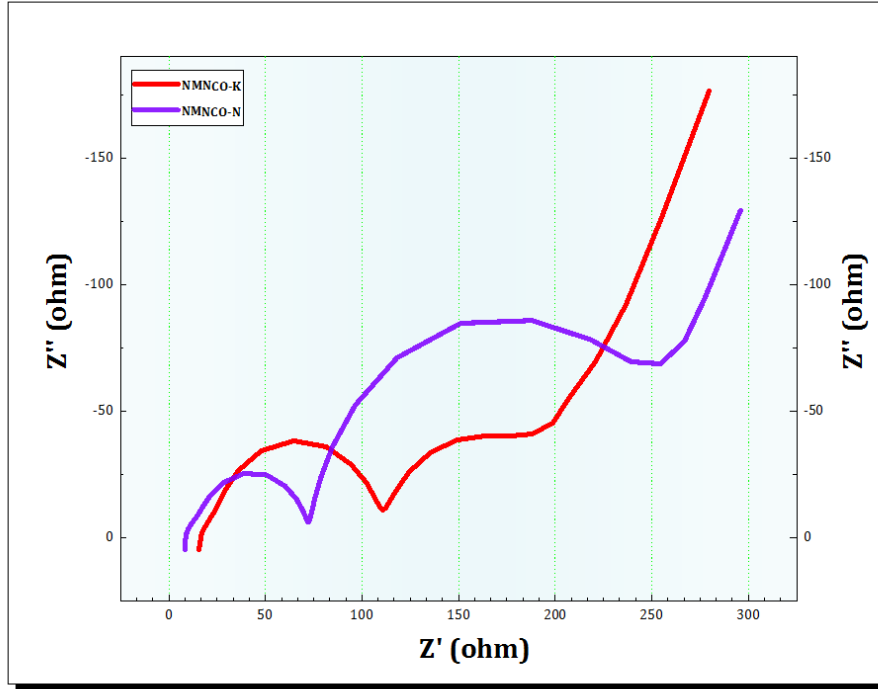
	C/10 (1. ve 2.çevrim)	C/5 (6.çevrim)	C/3 (12.çevrim)	C/2 (18.çevrim)	C (24.çevrim)	C (30.çevrim)	
NMNCO-N							
Şarj kapasitesi (mAh/g)	152,96	102,19	97.87	97.52	95.40	93.48	88.74
Deşarj kapasitesi (mAh/g)	90,24	92,33	92.33	95.12	93.37	91.98	88.15
NMNCO-K							
Şarj kapasitesi (mAh/g)	79,18	94,40	93.26	93.42	88.12	83.06	74.53
Deşarj kapasitesi (mAh/g)	87,71	88	87.26	89.51	86.57	81.95	74.20

C/10 akım hızında 7.çevrim sonunda NMNCO-N katot malzemenin kapasite tutma oranı %100, NMNCO-K katot malzemenin kapasite tutma oranı ise %99'dur. Ivanova ve arkadaşları NMNCO katot malzemeyi C/10 akım hızında 7.çevrim sonunda kapasite tutma oranını %70 olarak ölçmüştür.

Sonuç olarak kapasite tutma oranını en iyi şekilde raporlayan NMNCO-N katot malzemesidir. NMNCO-K katot malzemedeki C/2 ve C akım hızının bulunduğu aralıkta

NMNCO-N katot aktif maddeye göre büyük fark göstermiştir ve hatta NMNCO-N katot malzeme tüm akım hızlarında 6'şar ilerleyen çevrimlerde kapasite performansını korumuştur. NMNCO-N katot malzemenin 30 çevrim boyunca 5 farklı akım hızında performansını korumasındaki en öncelikli sebebi aktif maddenin yüzey alanının artmasına bağlı olarak elektron ve iyonların hareketinin ve yer değiştirmesinin kolaylaşmasıdır. Nitekim NMNCO-N katot malzemenin 0.1-1 C aralığında NMNCO-K'ya göre daha iyi kapasite tutma oranı sahip olması iyonların ve elektronların yüksek difüzyon hızı ve daha rahat interkalasyon gerçekleştirmesine dayanır.

Numunelerin hız performansı karşılaştırmasının daha iyi anlaşılabilmesi için Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EIS) 'nde de numuneler incelendi.



Şekil 4.10. 0.1 Hz ve 300 kHz frekans aralığında açık hücre voltajında çevrimden önce ve sonra oluşan NMNCO-K ve NMNCO-N nin Nyquist grafiği .

4.2.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Katıhal ile sentezlenen ve elektrospinning ile nanofiberler olarak sentezlenen katot malzemelerin elektrotları 0.1 Hz ve 200 kHz frekans aralığında açık hücre voltajında ölçülen Nyquist grafiği Şekil 4.11'de verilmiştir. Düşük frekans bölgesinde yük transfer empedansı (R_{ct}) ve Warburg empedansı (Z_w)'dir. Grafik elektrot elektrolit ara yüzeyi (EEI), yük transferi direnci (R_{ct}) ve sodyum iyonların difüzyonu (R_{sf}) hakkında bilgi edinmeyi sağlar.

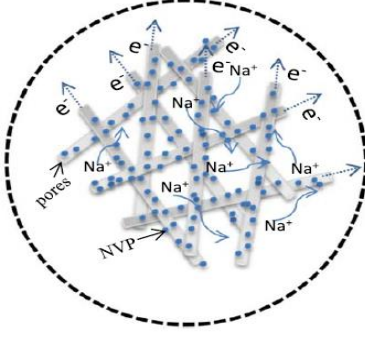
Numunelerin elektrokimyasal empedans ölçüm ile Na iyonların depolama özelliklerine bağlı olarak iç dirençlerinin 100.çevrim sonunda belirtilen ölçümleri Tablo 4.9'da verilmiştir. NMNCO-K ve NMNCO-N katot malzemenin R_{ct} değeri sırasıyla 111,34 Ω ve 72,04 Ω , R_{sf} değerleri ise 17.77 Ω ve 8.39 Ω dur. Katı hal ile sentezlenen numune elektrospinning ile bir boyutlu nanofiber olarak sentezlenen numuneye göre çok daha yüksek iç direnç değeri gösterdi.

Tablo 4.8 0.1 Hz ve 200 kHz frekans aralığında açık hücre voltajında NMNCO-K ve NMNCO-N numunelerin direnç değerleri tablosu

Numune	R_{sf} (ohm)	R_{ct} (ohm)
NMNCO-K	15,77 ($y=4.55$)	111,34
NMNCO-N	8,39 ($y=4.55$)	72,04

Düşük frekanslı bölgede NMNCO-N katot aktif maddenin Na difüzyonu ile ilişkisinin sonucu olarak katıhal ile sentezlenen numuneye göre daha düşük direnç göstermesi nanofiberlerin ince boyutlara sahip olması ve NMNCO-N katot maddenin düzgün morfolojik yapısına sahip olmasına dayanır ve bu özelliği sayesinde NMNCO-N numunenin elektrot yüzeyindeki akım akısı artar ve elektrotta giden Na iyon difüzyon hızı artar [142]. Nitekim Luo ve arkadaşları bir boyutlu nanofiberlere sahip katot malzemelerin sarj/desarj sırasında elektrokimyasal hücrede hacim genişlemesini ciddi derecede engelleyecek Na difüzyon yollarına sahip olduğu (Şekil 4.11) raporlanmıştır [129]. Bunların yanı sıra 1(D) boyutlu nanofiberler daha az (2D ve 3D

boyuta sahip nanofiberlere göre) tane sınırına sahiptirler, bu durum bir boyutlu nano yapılara özel ayrı bir avantajdır [142].



Şekil 4.11. Na difüzyon yollarına ait nanofiber ağlarının şematik gösterimi [129]

5. SONUÇ

Bu çalışma, sodyum iyon bataryalarda $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ katot malzemelerin nanoform da sentezini elektrokimyasal performansını ve elektrokimyasal mekanizma üzerindeki etkisinin araştırır ve bilhassa, katot malzemenin nano formda sentezlenmesi bataryanın enerji yoğunluğunu, siklabilitesini, coulombic verimliliği, kapasite tutma oranı ve elektrokimyasal hücrenin hız performansını ne derece etkileceğini inceler. Bu çalışmada katı hal sentez (NMNCO-K) ve elektrospinning ile bir boyutlu nano fiber sentez (NMNCO-N) yöntemi aracılığıyla karışık katyonlu $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ katot malzemeleri elde edildi. Nano yapıya sahip aktif malzemelerin yüksek yüzey alanına sahip olması iyon difüzyonun oluşumunda gerçekleşen sonuçları elektrokimyasal ölçümler kullanarak gözlemlendi.

Özetle, sodyum iyon bataryanın katıhal ile sentezlenen ve elektrospinning ile nanofiber olarak sentezlenen katot malzemenin elektrokimyasal performansını ve özelliklerini analiz etmek için galvanostatik şarj/deşarj, döngüsel voltametri ve hız kapasite testleri yapıldı ve hatta her iki malzemenin birim hücre hacmi ve Na difüzyon özelliği incelemek için Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi kullanıldı. NMNCO-N ve NMNCO-K numunelerin katmanlı altıgen yapıya sahip olduğu görüldü. NMNCO-N numune yüzey morfolojisi incelendiğinde nanofiberlerin homojen bir şekilde dağılması dikkat çekicidir. Çevrim ömrü kıyaslandığında NMNCO-K numune 90 mAhg^{-1} ve 92.33 mAhg^{-1} kapasitesi ile %78.8 kapasite tutma oranı, MNMCO-N numune ise 104.39 ve 92.33 mAhg^{-1} kapasite ile % 95.2 kapasite tutma oranı elde etti. Numunelerin performans hızları incelendiğinde MNMCO-N ve NMNCO-K numunelerin sırasıyla C/10 akım hızında 92.33 mAhg^{-1} , C akım hızında 88.15 ve C/10 akım hızında 88 mAh/g , C akım hızında 74.20 mAhg^{-1} olarak kaydedildi.

Sonuç olarak, elektrospin bir boyutlu nanofiber yöntemi yüksek performanslı SIB uygulamalarında katot malzemenin katıhal ile sentezlenen katot malzemeye göre daha geniş etkili temas alanları sayesinde hücrenin elektrokimyasal aktif malzemedeki yük transfer kinetiğini, enerji yoğunluğunu, çevrim performansını iyi derecede etkilediğini gözlemledik. Bulk malzeme ise difüzyon kinetiği çok daha az olduğu için düşük performans sergilemiştir. Esasen, elektrokimyasal hücrenin performansı beklenenin üstünde gerçekleşmiştir ve buna bağlı olarak çevrim

sırasında elektrot ve elektrolit arasında sodyum alışverişinin sodyum depolamadaki üstün başarısını gözler önüne sermektedir. Bu yüzden enerji depolama sistemlerinde araştırmalara yeni boyutlarını kazandıracak NMNCO-N ve elektrospinning ile nano formda üretilmiş diğer katot malzemelerin SIB'lar için talepleri karşılayabilecek ve teknolojinin vazgeçilmezi olan nano dünya ile modern fiziğin tamamlanmamış keşiflere zamanla ulaşacağına inanıyoruz.

6. REFERANSLAR

1. Palacín, M. R. (2009). Recent Advances in Rechargeable Battery Materials: A Chemist's Perspective. *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2565–2575
2. Tarascon, J.-M., Armand, M. (2001). Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature*, 414(6861), 359–367
3. Hwang, J.-Y., Myung, S.-T., Sun, Y.-K. (2017). Sodium-Ion Batteries: Present and Future. *Chem. Soc. Rev.*, 46 (12), 3529–3614.
4. F. Jian, N. Hai Tao, L. Tong, W. Xun Gai (2008). Applications of electrospun nanofibers. *Chinese Science Bulletin*, 2268
5. Kalluri, S., Seng, K. H., Pang, W. K., Guo, Z., Chen, Z., Liu, H.-K., Dou, S. X. (2014). Electrospun P2-type $\text{Na}_{2/3}(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ Hierarchical Nanofibers as Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(12), 8953–8958
6. Zhang Q., Uchaker E., Candelaria S.L., Cao G. (2013). Nanomaterials for Energy Conversion and Storage. *Chem. Soc. Rev.*, 42(7), 3127-3171
7. (<https://singularityhub.com/2019/08/12/how-cheap-must-batteries-get-for-renewables-to-compete-with-fossil-fuels/>) [17/06/2020]
8. B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon (2011). Electrical Energy Storage for the Grid: a Battery of Choices. *Science*, 334, 928-935
9. Kai Zhang, Duho Kim, Zhe Hu, Mihui Park, Gahee Noh, Yujeong Yang, Jing Zhang, Vincent Wing-hei Lau, ..., Yong-Mook Kang (2019). Manganese Based Layered Oxides with Modulated Electronic and Thermodynamic Properties for Sodium Ion Batteries. *Nature Communications*, 5203
10. M. Armand, J.-M. Tarascon (2008). Building better batteries. *Nature*, 451, p. 652
11. D. Castelpvecchi, E. Stoye (2019). Chemistry Nobel Honours World-Changing Batteries, *Nature*, 574, 308
12. Manthiram, A. (2020). A Reflection on Lithium-ion battery cathode chemistry. *Nature Communications*, 11(1)
13. Suryanarayana, C., Koch, C. C. (2000). Nanocrystalline materials –Current Research and Future Directions. *Hyperfine Interact*, 130, 5–44
14. J. T. Henry; The Early and Later History of Petroleum (1873), 38-54

15. (<https://tr.wikipedia.org/wiki/Petrol>) 01/04/2020
16. Comello, S., Reichelstein, S. (2019). The emergence of cost effective battery storage. *Nature Communications*, 10(1)
17. Dogrusoz M. (2014). *Lityum İyon Piller İçin Nano Yapılı Katot Aktif Maddenin Sentezlenmesi*. Y.Lisans Tezi
18. Ali Koc, Huseyin Yaglı, Yıldız Koç, İrem Ugurlu (2018). Dünyada ve Türkiye’de Enerji Görünümünün Genel Değerlendirilmesi, *Mühendis ve Makina*, 59(692), 86-114
19. H. Ibrahim et al.(2008). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 , 1221–1250 1222
20. Kevin Desmond (2018). *Electric Airplanes and Drones: A History*. sf.107
21. Mizushima, K., Jones, P.C., Wiseman, P.J., Goodenough, J.B. (1980). Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.*, 15, 783–789
22. Laubach, S., Schmidt, P.C., Ensling, D., Schmid, S., Jaegermann, W., Thißen, A., Nikolowski, K., Ehrenberg, H. (2009). Changes in the Crystal and Electronic Structure of LiCoO_2 and LiNiO_2 upon Li Intercalation and Deintercalation. *Phys. Chem.*, 11, 3278–3289.
23. Arne Hessenbruch (2000). *Reader’s Guide to the History of Science*. sf.753 (ISBN: 9781884964299)
24. Kevin Desmond (2016). *Innovators in Battery Technology, Profiles of 95 Influential Electrochemists*. McFarland & Company (ISBN: 9780786499335), 280pp.
25. Jung-Ki Park (2012). *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*. 380
26. W. A. Atherton (1984). *From Compass to Computer: History of Electrical and Electronics Engineering*. sf.27
27. Kotz, Paul M., Treichel, John Townsend, David Treichel (2014). *Chemistry & Chemical Reactivity*, 1408 (ISBN-13: 978-1133949640, ISBN-10: 1133949649)
28. M.Á. Muñoz-Márquez, D. Saurel, J.L. Gómez-Cámer, M. Casas-Cabanas, E. Castillo-Martínez, T. Rojo (2017). Na-ion batteries for large scale applications: a review on anode materials and solid electrolyte interphase formation. *Adv. Energy Mater.*, 7 (20), 1700463

29. Wang, L. P., Yu, L., Wang, X., Srinivasan, M., Xu, Z. J. (2015). Recent developments in electrode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 3(18), 9353–9378
30. Wolfram Research Inc. (Matemática's ElementData)
31. Klein, F., Jache, B., Bhide, A., & Adelhelm, P. (2013). Conversion reactions for sodium-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 15876
32. Hong, S. Y., Kim, Y., Park, Y., Choi, A., Choi, N.-S., Lee, K. T. (2013). Charge carriers in rechargeable batteries: Na ions vs. Li ions. *Energy & Environmental Science*, 6(7), 2067
33. De las Casas, C., Li, W. (2012). A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *Journal of Power Sources*, 208, 74–85
34. Q. Zhang, Y. Lu, L. Miao, Q. Zhao, K. Xia, J. Liang, S.-L. Chou, J. Chen (2018). An alternative to lithium metal anodes: non-dendritic and highly reversible sodium metal anodes for Li–Na hybrid batteries *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57 (45), 14796–14800
35. Y. Wang, R. Chen, T. Chen, H. Lv, G. Zhu, L. Ma, C. Wang, Z. Jin, J. Liu (2016). Emerging non-lithium ion batteries. *Energy Storage Mater.*, 4, 103–129
36. C. Chen, Z. Wang, B. Zhang, L. Miao, J. Cai, L. Peng, Y. Huang, J. Jiang, Y. Huang, L. Zhang, J. Xie (2017). Nitrogen-rich hard carbon as a highly durable anode for high-power potassium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 8, 161–168
37. Mikolajczak, C., Kahn, M., White, K., Long, R. (2011). *Introduction to Lithium-Ion Cells and Batteries*, in *Lithium Ion Batteries Hazard and Use Assessment*, Fire Protection Research Foundation (ISBN 978-1-4614-3486-3)
38. M. Wakihara and O. Yamamoto (1998). *Lithium Ion Batteries*: Eds. Kodansha & Wiley-VCH, Weinheim
39. Liu, C., Neale, Z. G., & Cao, G. (2016). Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today*, 19(2), 109–123
40. Lee, E.; Brown, D. E.; Alp, E. E.; Ren, Y.; Lu, J.; Woo, J. J.; Johnson, C. S. (2015). New insights into the performance degradation of Fe-based layered oxides in sodium-ion batteries: Instability of Fe³⁺/Fe⁴⁺ redox in α -NaFeO₂. *Chem. Mater.*, 27, 6755–6764
41. N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada and S. Komaba (2012). P2-type Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ made

- from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries. *Nature Materials*, 11 (6), 512
42. Naoaki Y., Keith K., Mouad D., S. Komaba (2014). Research Development on sodium-ion batteries. *Chem. Rev.*, 114, 11636–11682
 43. Komaba, S., Ishikawa, T., Yabuuchi, N., Murata, W., Ito, A., Ohsawa, Y. (2011). Fluorinated Ethylene Carbonate as Electrolyte Additive for Rechargeable Na Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(11), 4165–4168
 44. Clément, R. J., Bruce, P. G. & Grey, C. P. (2015). Review—manganese-based P2-type transition metal oxides as sodium-ion battery cathode materials. *J. Electrochem. Soc.*, 162, A2589–A2604
 45. Zhao, C., Lu, Y., Chen, L., Hu, Y.-S. (2019). Ni-based cathode materials for Na-ion batteries. *Nano Research*, 12, 2018–2030
 46. Mesfin A. Kebede, Fabian I. Ezema (2019). *Electrochemical Devices for Energy Storage Applications*. syf.254 (ISBN 9780367425678)
 47. Avdeev, M., Mohamed, Z., Ling, C. D., Lu, J., Tamaru, M., Yamada, A., Barpanda, P. (2013). Magnetic Structures of NaFePO₄ Maricite and Triphylite Polymorphs for Sodium-Ion Batteries. *Inorganic Chemistry*, 52(15), 8685–8693
 48. Mukherjee, S., Bin Mujib, S., Soares, D., Singh, G., (2019). Electrode Materials for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *Materials*, 12(12), 1952
 49. Jian, Z., Hu, Y.-S., Ji, X., Chen, W. (2017). NASICON-Structured Materials for Energy Storage. *Advanced Materials*, 29(20)
 50. Paoletta A., Faure C., Timoshevskii V., Marras S., Bertoni G., Guerfi A., Vijn A., Armand M., Zaghib K. (2017). A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: Challenges and perspectives. *J. Mater. Chem. A.*, 5, 18919–18932
 51. Fu, H., Liu, C., Zhang, C., Ma, W., Wang, K., Li, Z., ... Cao, G. (2017). Enhanced storage of sodium ions in Prussian blue cathode material through nickel doping. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(20), 9604–9610
 52. Xie, Y., Jin, Y., Xiang, L. (2017). Understanding Mn-Based Intercalation Cathodes from Thermodynamics and Kinetics. *Crystals*, 7(7), 221
 53. Demirel, S., Oz, E., Altin, S., Bayri, A., Altin, E., Avci, S. (2016). Enhancement of battery performance of LiMn₂O₄: correlations between electrochemical and magnetic properties. *RSC Advances*, 6(49), 43823

54. Liu, X., Wang, X., Iyo, A., Yu, H., Li, D., Zhou, H. (2014). High stable post-spinel NaMn_2O_4 cathode of sodium ion battery. *J. Mater. Chem. A*, 2(36), 14822–14826
55. Rahman, M. M., Sultana, I., Mateti, S., Liu, J., Sharma, N., Chen, Y., Maricite (2017). $\text{NaFePO}_4/\text{C}/\text{graphene}$: a novel hybrid cathode for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(32), 16616–16621
56. Hueso, K. B., Armand, M., & Rojo, T. (2013). High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends. *Energy & Environmental Science*, 6(3), 734
57. Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M. C. W., Lu, X., Choi, D., Lemmon, J. P., Liu, J. (2011). Electrochemical Energy Storage for Green Grid. *Chemical Reviews*, 111(5), 3577–3613
58. Pu, X., Wang, H., Zhao, D., Yang, H., Ai, X., Cao, S., ... Cao, Y. (2019). Recent Progress in Rechargeable Sodium-Ion Batteries: toward High-Power Applications. *Small*, 1805427.
59. Braconnier, J.-J., Delmas, C., Fouassier, C., Hagenmuller, P. (1980). Comportement electrochimique des phases Na_xCoO_2 . *Materials Research Bulletin*, 15(12), 1797–1804
60. C. Fouassier, G. Matejka, J.-M. Reau and P. Hagenmuller (1973). Sur de nouveaux bronzes oxygénés de formule Na_xCoO_2 ($x \geq 1$). Le système cobalt-oxygène-sodium. *J. Solid State Chem.*, 6(4), 532–537
61. Buchholz, D., Chagas, L. G., Vaalma, C., Wu, L., Passerini, S. (2014). Water sensitivity of layered $\text{P2/P3-Na}_x\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ cathode material. *J. Mater. Chem. A*, 2(33), 13415–13421
62. M. Kalapsazova, a S. Ivanova, a R. Kukeva, a S. Simova, b S. Wegner, c E. Zhecheva, a, R. Stoyanova (2017). Combined use of EPR and ^{23}Na MAS NMR spectroscopy for assessing the properties of the mixed cobalt–nickel–manganese layers of $\text{P3-Na}_y\text{Co}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 27065
63. J. Y. Hwang, S. M. Oh, S. T. Myung, K. Y. Chung, I. Belharouak and Y. K. Sun (2015). Radially aligned hierarchical columnar structure as a cathode material for high energy density sodium-ion batteries. *Nat. Commun.*, 6(1), 6865
64. Sv.G. Ivanova, E.N. Zhecheva, R.K. Stoyanova (2016). Sodium deficient transition metal oxides $\text{Na}_{1/2}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as alternative electrode

materials for lithium-ion batteries. *Bulgarian Chemical Communications*, 48, 88 – 94

65. Hwang, J.-Y., Yoon, C. S., Belharouak, I., Sun, Y.-K. (2016). A comprehensive study of the role of transition metals in O3-type layered $\text{Na}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6$, and 0.8) cathodes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(46), 17952–17959
66. M.J. Aragón, G.F. Ortiz, P. Lavela, J.L. Tirado, J.D.C. Oliveira, F.V. Motta, M.R.D.Bomio (2019). On the use of guanidine hydrochloride soft template in the synthesis of $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ cathodes for sodium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 789, 1035-1045
67. Maria Kalapsazova, Gregorio F. Ortiz, Jose L. Tirado, Oleksandr Dolotko, Ekaterina Zhecheva, Diana Nihtianova, Lyuben Mihaylov and Radostina Stoyanova (2015). P3-Type Layered Sodium-Deficient Nickel-Manganese Oxides: A Flexible Structural Matrix for Reversible Sodium and Lithium Intercalation. *ChemPlusChem*, 80(11), 1642–1656
68. Noh, H.-J., Youn, S., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. (2013). Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 233, 121–130
69. Kalluri, S., Pang, W. K., Seng, K. H., Chen, Z., Guo, Z., Liu, H. K., & Dou, S. X. (2015). One-dimensional nanostructured design of $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}$ as a dual cathode for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(1), 250–257
70. H.R. Yao, Y. You, Y.X. Yin, L.J. Wan, Y.G. Guo (2016). Rechargeable dual-metal-ion batteries for advanced energy storage. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (14), 9326-9333
71. T. Koketsu, J. Ma, B.J. Morgan, M. Body, C. Legein, W. Dachraoui, M. Giannini, A. Demortière, M. Salanne, F. Dardoize, H. Groult, O.J. Borkiewicz, K.W. Chapman, P. Strasser, D. Dambournet (2017). Reversible magnesium and aluminium ions insertion in cation-deficient anatase TiO_2 . *Nat. Mater.*, 16, 1142-1148
72. M. Walter, K.V. Kravchyk, C. Böfer, R. Widmer, M.V. Kovalenko (2018). Polypyrenes as high-performance cathode materials for aluminum batteries *Adv. Mater.*, 30 (15), 1705644

73. Ohzuku, T., Makimura, Y.(2001). Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries. *Chemistry Letters*, 30(7), 642–643
74. Xu, G.-L., Amine, R., Abouimrane, A., Che, H., Dahbi, M., Ma, Z.-F., Saadoun, I., Alami, J., Mattis, W. L., Pan, F., Chen, Z., Amine, K. (2018). Challenges in Developing Electrodes, Electrolytes, and Diagnostics Tools to Understand and Advance Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*. 8(14), 1702403
75. Xu, G.-L., Amine, R., Xu, Y.-F., Liu, J., Gim, J., Ma, T., Ren Y, Sun J.C.,Liu Y., Zhang X.,Solly A., Saadoun S., Mattis L.W., Sun S.G., Chen Z., Amine, K. (2017). Insights into the structural effects of layered cathode materials for high voltage sodium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 10(7), 1677–1693
76. Linqin Mu, Shuyin Xu, Yunming Li, Yong-Sheng Hu, Hong Li (2015). Prototype Sodium-Ion Batteries Using an Air-Stable and Co/Ni-Free O3-Layered Metal Oxide Cathode. *Adv Mater*, 27(43), 6928-6933
77. Akama, S., Kobayashi, W., Amaha, K., Niwa, H., Nitani, H., Moritomo, Y. (2017). Local structures around the substituted elements in mixed layered oxides. *Scientific Reports*, 7(1), 43791
78. Dingtao Ma, Peixin Zhang,Yongliang Li, Xiangzhong Ren (2015). $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ - Encapsulated Carbon Nanofiber Network Cathodes with Improved Stability and Rate Capability for Li-ion Batteries. *Scientific Reports*, 5, 11257
79. Carlier, D., Cheng, J. H., Berthelot, R., Guignard, M., Yoncheva, M., Stoyanova, R., ... Delmas, C. (2011). The $\text{P2-Na}_{1/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ phase: structure, physical properties and electrochemical behavior as positive electrode in sodium battery. *Dalton Transactions*, 40(36), 9306.
80. Ivanova, S., Zhecheva, E., Kukeva, R., Tyuliev, G., Nihtianova, D., Mihailov, L., & Stoyanova, R. (2016). Effect of Sodium Content on the Reversible Lithium Intercalation into Sodium-Deficient Cobalt–Nickel–Manganese Oxides $\text{Na}_x\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0.38 \leq x \leq 0.75$) with a P3 Type of Structure. *The Journal of Physical Chemistry C*,120(7), 3654–3668
81. Cheng, J. H.,Pan, C. J., Lee, J. F., Chen, J. M., Guignard, M., Delmas, C., Carlier,D.Hwang, B. J. (2014). Simultaneous Reduction of Co^{3+} and Mn^{4+} in $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ As Evidenced by X-ray Absorption Spectroscopy during Electrochemical Sodium Intercalation. *Chem. Mater.*, 26(2), 1219–1225

82. Saint, J.A., Doeff, M.M., Wilcox, J. (2008). Electrode Materials with the $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Structure: Effect of Titanium Substitution on Physical And Electrochemical Properties. *Chemistry of Materials*, 20(10), 3404-3411
83. Liu, B., Hu, X., Xu, H., Luo, W., Sun, Y., & Huang, Y. (2014). Encapsulation of MnO Nanocrystals in Electrospun Carbon Nanofibers as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Scientific Reports*, 4(1)
84. Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. *Chemical Reviews*, 119(8), 5298–5415
85. Zhao, C., Lu, Y., Li, Y., Jiang, L., Rong, X., Hu, Y.-S., Li, H, Chen, L. (2017). Novel Methods for Sodium-Ion Battery Materials. *Small Methods*, 1(5), 1600063
86. Shen, Y., Li, Y., Deng, S., Pan, G., Xiong, Q., Ding, X., Yangfan L. Q., Liue X.X., Xiuli W., Tu, J. (2020). TiC/C core/shell nanowires arrays as advanced anode of sodium ion batteries. *Chinese Chemical Letters.*, 31(3), 846-850
87. Hernández-Vargas, J., González-Campos, J. B., Lara-Romero, J., & Ponce-Ortega, J. M. (2013). A Mathematical Programming Approach for the Optimal Synthesis of Nanofibers through an Electrospinning Process. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(3), 454–464
88. Ling Wang, Guorui Yang, Shengjie Peng, Jianan Wang, Wei Yan, Seeram Ramakrishna (2020). One-dimensional nanomaterials toward electrochemical sodium-ion storage applications via electrospinning. *Energy Storage Materials*, 25, 443-476
89. Jiajia Xue, Tong Wu, Yunqian Dai and Younan Xia (2019). Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. *Chem Rev.*, 119(8), 5298–5415
90. C. Bommier and X. Ji (2018). Electrolytes, SEI Formation, and Binders: A Review of Non-electrode Factors for Sodium-Ion Battery Anodes. *Small*, 14, 1703576
91. Mogensen, R., Brandell, D., & Younesi, R. (2016). Solubility of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) in Sodium Ion Batteries. *ACS Energy Letters*, 1(6), 1173–1178
92. Justin Raimbault (2018). $\text{Na}_{0.66}(\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ Cathode Coated with Alucone by Molecular Layer Deposition for Sodium Ion Batteries

93. Xiao, B., Rojo, T., & Li, X.A (2018). Minireview on Hard Carbon as Na-ion Battery Anodes: Progresses and Challenges. *ChemSusChem*.
94. Xue, L. et al. (2013). Si/C composite nanofibers with stable electric conductive network for use as durable lithium-ion battery anode. *Nano Energy*, 2(3), 361–367
95. Martin Mayo (2017). *Ab Initio Anode Materials Discovery for Li- and Na-Ion Batteries*. Y.Lisans Tezi
96. Stevens, D. A., & Dahn, J. R. (2001). The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(8), A803
97. Zhang, H., Hasa, I., & Passerini, S. (2018). Sodium-Ion Batteries: Beyond Insertion for Na-Ion Batteries: Nanostructured Alloying and Conversion Anode Materials. *Advanced Energy Materials*, 8(17), 1870082
98. Jian, Z., Zhao, L., Pan, H., Hu, Y.-S., Li, H., Chen, W., & Chen, L.(2012). Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 14(1), 86–89
99. Lee, M.; Viciu, L.; Li, L.; Wang, Y.; Foo, M. L.; Watauchi, S.; Pascal, R. A., Jr; Cava, R. J.; Ong, N. P. (2006). Large Enhancement of the Thermopower in $\text{Na}_{(x)}\text{CoO}_2$ at High Na Doping. *Nat. Mater.*, 5, 537
100. Fan, M., Yu, H., & Chen, Y. (2017). High-capacity sodium ion battery anodes based on CuO nanosheets and carboxymethyl cellulose binder. *Materials Technology*, 32(10), 598–605
101. Lu, Y. C., Ma, C., Alvarado, J., Kidera, T., Dimov, N., Meng, Y. S., & Okada, S. (2015). Electrochemical properties of tin oxide anodes for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 284, 287–295
102. Mohan, V.M., Raja, V., Bhargav, P.B., Sharma, A.K., Rao, V.V.R.N. (2007). Structural, electrical and optical properties of pure and NaLaF_4 doped PEO polymer electrolyte films. *Journal of Polymer Research*, 14(4), 283-290
103. P.B. Bhargav, V.M. Mohan, A.K. Sharma, V.V.R.N. (2007). Structural and electrical properties of pure and NaBr doped poly (vinyl alcohol) (PVA) polymer electrolyte films for solid state battery applications. *Ionics*, 13(6), 441-446
104. Ponrouch, A., Monti, D., Boschini, A., Steen, B., Johansson, P., & Palacín, M. R. (2015). Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(1), 22–42

105. R. Alcántara , P. Lavela , GF Ortiz, JL Tirado, (2005). Carbon Microspheres Obtained from Resorcinol-Formaldehyde as High-Capacity Electrodes for Sodium-Ion Batteries. *The Electrochemical Society*, 8, A222-A225
106. A. Ponrouch , D. Monti , A. Boschín , B. Steen , P. Johansson ve MR Palacín (2015). Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries; *J. Mater. Chem. A*, 3, 22 -42
107. Bekaert, E., Buannic, L., Lassi, U., Llordés, A., & Salminen, J.(2017). Electrolytes for Li- and Na-Ion Batteries: Concepts, Candidates, and the Role of Nanotechnology. *Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems*, 1–43
108. Xianxia Yuan, Hansan Liu, JiuJun Zhang (2011). Lithium-Ion Batteries: Advanced Materials and Technologies; Green Chemistry and Chemical Engineering; *CRC Press*, 420 sf (ISBN 1439841284, 9781439841280)
109. J. B. Goodenough, K.-S. Park (2013). The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.*, 135(4), 1167–1176
110. Feynman, Richard (2012). There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics. P.Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology. *CRC Press*, pp. 3-12
111. Yueying Peng, Yiyong Zhang, Yunhui Wang, Xiu Shen, Feng Wang, He Li, Orcid Bing-Joe Hwang,Orcid Jinbao Zhao (2017). Directly Coating a Multifunctional Interlayer on the Cathode via Electrospinning for Advanced Lithium–Sulfur Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 35
112. Yan, N., Zhou, X., Li, Y., Wang, F., Zhong, H., Wang, H., & Chen, Q.(2013). Fe₂O₃ Nanoparticles Wrapped in Multi-walled Carbon Nanotubes With Enhanced Lithium Storage Capability. *Scientific Reports*, 3(1)
113. Li, D.; Xia, Y. (2004). Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel. *Adv. Mater.*,16, 1151–1170.
114. C.Liu, Z. G.Neale, G. Cao; (2016) Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today*, 19(2):109-123
115. Su, L., Jing, Y., & Zhou, Z.; Li ion battery materials with core–shell nanostructures. *Nanoscale*, (2011); 3(10), 3967

116. Valley Forge Space Center (1978). Applied Research on Energy Storage and Conversion for Photovoltaic and wind energy systems. Department of Energy, Assistant Secretary for Energy Technology. Division of Energy Storage Systems, 1. cilt; 4-43
117. Xu, J., Deshpande, R. D., Pan, J., Cheng, Y.-T., & Battaglia, V. S.(2015).; Electrode Side Reactions, Capacity Loss and Mechanical Degradation in Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(10), A2026–A2035
118. J. B. Goodenough, Y. Kim (2010). Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.*, 22, 587-603
119. Hans J. Seifert, Elke Schuster, Maren Lepple, Damian Cupid, Peter Franke, Carlos Ziebert (2019). Thermodynamics of lithium ion batteries. Karlsruhe Institute of Technology (KIT),
120. Sharma, S. K. (Ed.). (2018). *Handbook of Materials Characterization*. sf.119-121 (doi:10.1007/978-3-319-92955-2)
121. Stratford, J. M.(2019). The Local Structure of Sodium-Ion Anodes During Electrochemical Reactions. Doctoral thesis
122. Uyanık C.(2011). X-Işını Kristalografisi sf.12
123. (www.wikiradiography.net/page/physics+of+the+X-Ray+Tube) [11.08.2020]
124. B. D. Cullity, Stuart R. Stock (2013). *Elements of X-Ray Diffraction Pearson Education Limited*, (ISBN 1292040548, 9781292040547 pp.656)
125. Yoshio Waseda, Eiichiro Matsubara, Kozo Shinoda (2011). *X-ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*, Springer, sf.5, (ISBN 978-3-642-16634-1 e-ISBN 978-3-642-16635-8)
126. (www.periodni.com/crystal-systems-and-bravais-lattices.html)[20.05.2020]
127. Woosung Choi, Heon-Cheol Shin, Ji Man Kim, Jae-Young Choi, Won-Sub Yoon (2020). Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries. *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 11(1), 1-13
128. Jochen Bernhard Gerschler, Julia Kowal, Magnus Sander, Dirk Uwe Sauer (2007). High-spatial impedance-based modeling of electrical and thermal behavior of lithium-ion batteries – A powerful design and analysis tool

- for battery packs in hybrid electric vehicles. *Electric Vehicle Symposium (EVS 23)*, AnaheimAachen, Germany
129. Luo L., Cheng B., Chen Y., Chen S., Liu G. and Zhuo H. (2020). Electrospun $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanofibers as self-standing cathode material for high performance sodium ion batteries. *Mater. Res. Express*, 7(2), 025508
 130. Fuminori Mizuno, Jeff Sakamoto, Shyue Ping Ong (2018). Fast Ionic Conductors and Solid-Solid Interfaces Designed for Next Generation *Solid-State Batteries*. (ISBN 2889456471, 9782889456475)
 131. M. Sathiya, K. Hemalatha, K. Ramesha, J.-M. Tarascon, A. S. Prakash (2012). Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of the Layered Sodium Insertion Cathode Material: $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. *Chem. Mater.*, 24, 1846–1853
 132. Scherrer, P. (1918). "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen." Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. *Mathematisch-Physikalische Klasse*, 98-100
 133. Nath, D., Singh, F., & Das, R. (2019). X-Ray Diffraction Analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and Size-Strain Plot Methods of CdSe Nanoparticles- A comparative study. *Materials Chemistry and Physics*, 122021
 134. Lu, Z.-H.; Dahn, J.R. (2001). The effect of Co substitution for Ni on the structure and electrochemical behaviour of T2 and O2 structure $\text{Li}_{2/3}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$. *Journal of the Electrochemical Society*, 148, 237 - 240
 135. Hamani, D.; Ati, M.; Tarascon, J.-M.; Rozier, P. (2011). Na_xVO_2 as possible electrode for Na-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 13, 938–941
 136. Kong L., Ziegler GR (2014). Rheological Aspects in Fabricating Pullulan Fibers by Electro-Wet-Spinning. *Food Hydrocolloids*, 38, 220–226
 137. Mai L., Sheng J., Xu L., Tan S., Meng J. (2018). One-Dimensional Hetero-Nanostructures for Rechargeable Batteries. *Acc. Chem. Res.*, 51, 950–959
 138. Zhang CL; Lv KP; Hu NY; Yu L; Ren XF; Liu SL; Yu SH (2012). Macroscopic-Scale Alignment of Ultralong Ag Nanowires in Polymer Nanofiber Mat and Their Hierarchical Structures by Magnetic-Field-Assisted Electrospinning. *Small*, 8, 2936–2940

139. Haider, A., Haider, S., & Kang, I.-K. (2018). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(8): 1165-1188
140. Tan SH; Inai R; Kotaki M; Ramakrishna S (2005). Systematic Parameter Study for Ultra-Fine Fiber Fabrication via Electrospinning Process. *Polymer*, 46, 6128–6134
141. Celebioglu A; Uyar T (2012). Electrospinning of Nanofibers from Non-Polymeric Systems: Polymer-Free Nanofibers from Cyclodextrin Derivatives. *Nanoscale*, 4, 621–631
142. Kaliyappan K., Xiao W., Adair K. R. , ShamT.K.,Sun X. (2018). Designing High-Performance Nanostructured P2-type Cathode Based on a Template-free Modified Pechini Method for Sodium-Ion Batteries. *ACS Omega*,3, 8309–8316
143. Li, J., Yao, R., Cao, C.(2014). $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Nanoplates with {010} Active Planes Exposing Prepared in Polyol Medium as a High-Performance Cathode for Li-Ion Battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(7), 5075–5082
144. Taewhan Kim, Woosung Choi, Heon-Cheol Shin, Jae-Young Choi, Ji Man Kim , Min-Sik Park , and Won-Sub Yoon (2020). Applications of Voltammetry in Lithium Ion Battery Research. *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 11(1), 14-25
145. Jung Sang Cho, Jung-Kul Lee, Yun Chan Kang (2016). Graphitic Carbon-Coated FeSe_2 Hollow Nanosphere-Decorated Reduced Graphene Oxide Hybrid Nanofibers as an Efficient Anode Material for Sodium Ion Batteries. *Scientific Reports*, 23699