



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Na-iyon pillerin anotlarında karbon nanoyapılarının kullanımı üzerine bir derleme

A review on the use of carbon nanostructures as anodes of Na-ion batteries

Yazarlar (Authors): Gamzenur ÖZSİN

ORCID: 0000-0001-5091-5485

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Özsin G. “Na-iyon pillerin anotlarında karbon nanoyapılarının kullanımı üzerine bir derleme”, *Politeknik Dergisi*, 24(3): 1151-1170, (2021).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.825365

Na-iyon Pillerin Anotlarında Karbon Nanoyapılarının Kullanımı Üzerine Bir Derleme

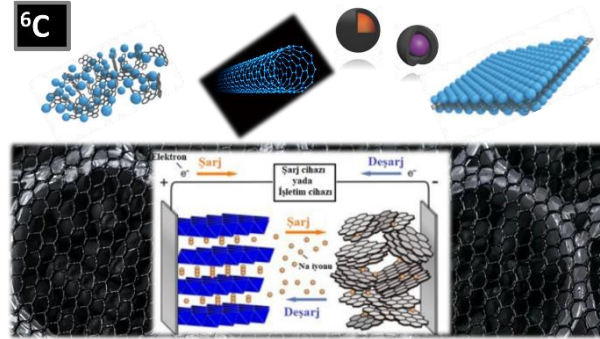
A Review on the Use of Carbon Nanostructures as Anodes of Na-Ion Batteries

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Na-iyon piller ve bu pillerde kullanılan karbon esaslı anotlar araştırılarak konu hakkında etki yaratan gelişmeler derlenmiştir. / Na-ion batteries and carbon-based anodes used in these batteries were investigated, and developments that have an impact on the subject were compiled.

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Karbon bazlı Na-iyon pil anotları hakkında kapsamlı bir inceleme yapılmıştır. / A comprehensive review has been done about carbon-based Na-ion battery anodes.



Şekil. Na-iyon pillerde kullanılan karbon esaslı anot malzemeleri /**Figure.** Carbon-based anode materials used in Na-ion batteries

Amaç (Aim)

Bu çalışmanın amacı, Na-iyon pillerin anotlarında kullanılan karbon nanomalzemeler hakkında ayrıntılı bir literatür taraması sunmaktır. / The aim of this study is to provide a detailed literature review about carbon nanomaterials that is used in Na-ion battery anodes.

Tasasım ve Yöntem (Design & Methodology)

Çalışmanın hazırlanmasında güncel bilgiler ve raporlar taranmıştır. / Up-to-date information and reports have been compiled in the preparation of the study.

Özgünlük (Originality)

Konuyla ilgili olarak oldukça kısıtlı sayıda türkçe derleme yapılmış olması motivasyon kaynağı olmuştur. / Existing of very limited review in turkish about this subject has been the motivation.

Bulgular (Findings)

Farklı karbon nanoyapılarının Na-iyon pillerin gelişimi üzerindeki etkileri anlatılmıştır. / The effects of different carbon nanostructures on the development of Na-ion batteries are described.

Sonuç (Conclusion)

Yeni nesil Na-iyon pillerde kullanılacak karbon esaslı anot malzemeleri hakkında yürütülen çalışmalar, elektrokimyasal enerji depolaması için umut vaat eden yenilikçi yaklaşımlardır. / Studies on carbon-based anode materials that can be used in new generation Na-ion batteries are promising innovative approaches for electrochemical energy storage applications.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Na-iyon Pillerin Anotlarında Karbon Nanoyapılarının Kullanımı Üzerine Bir Derleme

Derleme Makalesi / Review Article

Gamzenur ÖZSİN

Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Türkiye
(Geliş/Received : 13.11.2020 ; Kabul/Accepted : 17.12.2020 ; Erken Görünüm/Early View : 04.02.2021)

ÖZ

Günümüzde mobil cihazlar ve elektrikli araçların gitgide yaygınlaşması ile birlikte tekrar şarj edilebilen ikincil pillerin kullanımı artmaktadır. İkincil pillerden en yoğun olarak kullanılan lityum-iyon (Li-iyon) pillerin sürdürülebilirliği hakkındaki endişeler ve dünyadaki sınırlı lityum rezervleri, yeni-nesil enerji depolama sistemleri hakkında yapılan bilimsel çalışmalarını hızlandırmıştır. Bu noktada Li-iyon pillere alternatif olarak kullanılabilir sodyum-iyon (Na-iyon) piller son derece umut verici elektrokimyasal enerji depolama cihazları olarak göze çarpmaktadır. Fakat bu pillerin ticarileşebilmesi için enerji ve güç yoğunluğu ile döngüsel kararlılık gibi pek çok özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Na-iyon pilleri oluşturan her bileşenin üretim süreci ve elektrokimyasal performansı, bu malzemelerin yapı-özellik ilişkisi ve üretim koşullarına yüksek oranda bağlıdır. Bu nedenle, anot gibi her bir bileşenin yapısal özellikleri ile elektrokimyasal performansları arasındaki ilişkinin belirlenmesi ve en iyi performansı gösteren yapıların tasarlanması Na-iyon pillerin geliştirilmesi için kritik bir öneme sahiptir. Günümüzde Na-iyon pillerin anotlarında ucuz ve sürdürülebilir malzemelerin kullanımı hakkında yoğun ve umut verici çalışmalar yapılmasına rağmen, farklı malzeme grupları arasında, değişik grafitizasyon derecesi ve morfolojik özelliklere olabilen karbon esaslı malzemeler ve bunlardan üretilen kompozit malzemeler sıklıkla öne çıkmaktadır. Bu çalışmanın amacı, güncel literatür bulgularından yararlanılarak farklı karbonlu malzemelerin

Anahtar Kelimeler: Anot, elektrot, karbon, nanomalzeme, sodyum-iyon pil.

A review on the Use of Carbon Nanostructures as Anodes of Na-ion batteries

ABSTRACT

Nowadays, the use of rechargeable secondary batteries is increasing with the increasing widespread use of mobile devices and electric vehicles. Concerns about the sustainability of lithium-ion (Li-ion) batteries, which are the most widely used of secondary batteries, and the limited lithium reserves around the world have accelerated scientific studies on next-generation energy storage systems. At this point, sodium-ion (Na-ion) batteries, which can be used as an alternative to Li-ion batteries, stand out as highly promising electrochemical energy storage devices. However, many characteristics such as energy density, power density and cyclic stability have to be improved for commercialization of such batteries. The production process and electrochemical performance of each Na-ion battery component are highly dependent on the structure-property relationship and production conditions of these materials. Therefore, determining the relationship between the structural properties of each component such as the anode and their electrochemical performance together with designing the best performing structures are critical for the development of Na-ion batteries. Although intensive and promising studies have been conducted on the use of low-cost and sustainable materials in the anodes of Na-ion batteries, carbon-based materials, which can have different graphitization degree and morphological characteristics, and their composites often stand out among different material groups. The aim of this study is to create a theoretical basis for the usability of different carbon materials in the anodes of Na-ion batteries with the current literature findings.

Keywords: Anode, electrode, carbon, nanomaterial, sodium-ion battery.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Hızlı nüfus artışı ve endüstrileşmeye paralel olarak küresel enerji talebi günden güne artmakta ve enerji güvenliği önemli bir sorun haline gelmektedir. Dünyadaki sınırlı fosil yakıt rezervleri de göz önüne alındığında gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin enerji

çeşitliliğini ve sürdürülebilirliğini sağlayabilecek önlemleri alması ve enerji kaynaklarını en uygun bir şekilde kullanması gerekmektedir. Rüzgâr, güneş ve dalga gibi yenilenebilir enerji teknolojilerinin yaygınlaşabilmesi ve bu teknolojilerin hâlihazırda var olan elektrik şebekeleri ile bütünleştirilmesi enerji güvenliği bakımından son derece büyük bir önem arz etmektedir. Çünkü aralıklı olarak dönemsel enerji üretimine imkân sağlayan bu kaynaklardan, doğa koşullarına bağlı olarak sınırlı bir miktarda enerji elde edilebilmesi, üretilecek enerjinin daha sonra kullanılmak üzere depolanmasını getirmektedir [1]. Ayrıca modern

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : gamzenur.ozsin@bilecik.edu.tr

teknolojiye paralel olarak artan mobil cihaz kullanımı da günümüzde verimli enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesini zorunlu hale getiren bir başka önemli etkidir.

Enerji arzını dengelemek ve toplumun enerji güvenliğini sağlamak için farklı mekanik, elektrik, termal veya elektrokimyasal enerji depolama cihazları kullanılabilir. Tipik olarak bir enerji depolama sistemlerinde aranan kriterler; yüksek şarj-deşarj verimine ve depolama kapasitesine sahip olması, kendiliğinden boşalmanın ve kapasite kayıplarının az olması, uzun periyotlarda kullanılabilirliği, enerji yoğunluğu ve düşük maliyetli olması şeklinde sıralanabilir [2]. Bu nedenle, elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin arasında bulunan, piller, yakıt hücreleri ve süperkapasitörler gibi sistemlerin tasarımı ve geliştirilmesi gelecekte oluşabilecek olası enerji darboğazına karşı günümüzde alınması gereken tedbirlerin başında gelmektedir.

2. PİL TEKNOLOJİLERİ İLE İLGİLİ TEMEL ELEKTROKİMYASAL KAVRAMLAR (FUNDAMENTAL ELECTROCHEMICAL CONCEPTS RELATED TO BATTERY TECHNOLOGIES)

Piller kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren ve dış devre kapandığında enerji akışını sağlayabilmek için enerjiyi depolayabilen elektrokimyasal hücrelerdir. Çalışma prensibi ve mekanizmasına göre piller; birincil ve ikincil piller olarak iki alt gruba ayrılmaktadır. Birincil piller, tekrar şarj edilemeyen pillerdir ve bu pillerde gerçekleşen tepkimede yer alan sonlu miktardaki tepkenler tersinmez elektrokimyasal tepkimeler ile tüketilir. Başka bir deyişle, birincil pillerindeşarj sırasında tepkenler tamamen harcandığından, bu piller sadece bir kezdeşarj olabilirler vedeşarj tamamlandıktan sonra tekrar kullanılamazlar. İkincil pillere literatürde depolanabilir, doldurulabilir veya çoklu döngü pilleri isimleri verilmektedir. Bu pillerde gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeler tersinir olarak şarj vedeşarj ile çevrim yapmaktadır. Hücredeşarj olduktan sonra, dışarıdan bir güç kaynağı ile elektrokimyasal reaksiyonun tersine işlemesi sağlanarak ikincil pillerde çok sayıda çevrim tamamlanabilmektedir. Lityum-iyon (Li-iyon) piller, kurşun-asit piller ile bu makalenin odak noktası olan sodyum-iyon piller ikincil pillere verilebilecek örnekler arasındadır. İşlevlerine göre bir başka sınıflandırmada anılan yakıt pillerinde (ya da yakıt hücrelerinde) ise tepkime ürünleri sürekli sistemden uzaklaştırılırken tepkenler de hücreye sürekli olarak beslenir. Bu nedenle sürekli proseslerde kullanılan, tersinmez ve dışarıda yakıt alan açık sistemler olan yakıt pilleri, genellikle birincil ve ikincil pillerden ayrı bir sınıf olarak incelenir [3,4].

Farklı elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının performanslarının karşılaştırılabilmesi amacıyla özgül enerji (Wh/kg) ile özgül güç (W/kg) değişimini gösteren Ragone grafikleri kullanılmakta olup, bu grafikler

cihazların ne kadar enerji depolayabileceğini ve enerjinin ne kadar sürede aktarılabilceğini işlevsel bir şekilde göstermektedir [5]. Na-iyon piller gibi ikincil pillerin özgül (spesifik) enerji ve güç ile gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluğu, kapasite, başlangıç Kulombik verimliliği, çevirim ömrü gibi özellikleri bu pillerin kullanım alanlarını belirleyen veya kısıtlayan en temel parametreler olarak sıralanabilir [6].

Piller gibi elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin uygulama alanlarının belirlenmesinde hem özgül güç (spesifik güç/ özgül güç yoğunluğu /gravimetrik güç yoğunluğu) hem de hacimsel güç yoğunluğu birlikte değerlendirilmelidir. Özgül enerji yani gravimetrik enerji yoğunluğu (Wh/kg), pil kapasitesini birim ağırlık temel olarak tanımlarken; enerji yoğunluğu veya hacimsel enerji yoğunluğu (Wh/L) birim hacmini temel olarak pil kapasitesini yansıtır. Pillerin yüklenme yeteneğini belirten özgül gücün yani gravimetrik güç yoğunluğunun yüksek değerlerde olması, düşük elektrik direnci anlamına gelmekte olup, bu durumda enerji depolama sistemi düşük enerji kayıpları ve yüksek güç kapasitesi ile çalışmaktadır. Gücün ve gravimetrik enerji yoğunluğunun (özgül enerji yoğunluğu) yanı sıra, hacimsel enerji yoğunluğunun da performans üzerinde büyük bir önemi bulunmaktadır [6]. Teorik olarak, gravimetrik enerji yoğunluğu ana elektrokimyasal reaksiyondan hesaplanabilmektedir. Fakat pratik olarak elde edilebilecek enerji yoğunluğu değeri teorik değerin ancak % 25-50'si kadar olabilmektedir. Enerji yoğunluğu, hücre geometrisine ve gövde hacmine önemli ölçüde bağlı olduğu için özellikle taşınabilir aygıtlarda pillerin kullanımı için boyutlarının azaltılması odaklanılması gereken bir özellik olarak göze çarpmaktadır [7]. Kapasite, amper-saat (Ah) cinsinden özgül enerjiyi temsil eder ve bir pilin zamanla verebileceğideşarj akımını ifade eder. Özgül kapasite (mAh/g) ise elektrokimyasal olarak aktif madde kütlesi üzerinde normalize edilmiş toplam depolanma kapasitesidir. Bu, Na-iyon pillerde bir anot veya katot tarafından teorik veya pratik olarak elde edilebilen sodyumlanmanın tanımlanmasında özel olarak kullanılan bir ölçüdür. Na-iyon pillerde teorik özgül kapasite bir bileşiğin Na⁺ iyonu depolama kapasitesini belirlemek için kullanılmaktadır. Maksimum teorik özgül enerji elektrotta gerçekleşen tepkime türüne, stokiometriye ve bileşik molar ağırlığa göre değişmektedir [8]. Bir elektrot malzemesinin teorik özgül kapasitesi (Q_t) mAh/g cinsinden aşağıdaki denklemde belirtilen Faraday Yasası ile hesaplanmaktadır:

$$Q_t = \frac{nF}{3600M} \quad (1)$$

Verilen denklemde n transfer edilen elektron sayısını, F Faraday sabitini (F=96485 C/mol) ve M aktif malzemenin moleküler kütlesini ifade etmektedir. Pratikte ise elektrot mekanizmasının tersinirliğine bağlı olarak, her bir şarj /deşarj döngüsünde kapasitenin belirli bir miktarı kaybedilebilir. Galvanostatik şarj/deşarj

durumuyla özgül kapasite (Q) aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır:

$$Q = \frac{I\Delta t}{3.6m} \quad (2)$$

Burada I (mA) şarj/deşarj akımını, Δt saat cinsinden şarj/deşarj süresini ve m ise g cinsinden aktif malzemenin kütleini ifade etmektedir. Elektrotların gerçekte ulaşabileceği kapasite değerleri, karbon esaslı malzemelerde morfoloji, gözenek yapısı, kristalografi ve kusurlar gibi birçok özellik ile değişmektedir [8]. Bir Na-iyon pil tam hücrenin gravimetrik enerji yoğunluğu, voltaj ve özgül kapasite değerlerinin sonucu olarak elde edilir ve teorik enerji yoğunluğu aşağıda belirtildiği gibi Gibb serbest enerjisinden faydalanılarak bulunmaktadır. Bir kimyasal tepkimenin Gibbs serbest enerji değişimi reaktanların ve ürünlerin oluşum enerjileri ile hesaplanmaktadır.

$$\sum \Delta_r G = \sum \Delta_f G_p - \sum \Delta_f G_r \quad (3)$$

Buradaki $\Delta_r G$, tepkimenin maksimum elektriksel gücü olarak bilinmektedir ve aşağıda belirtilen denkleme eşittir.

$$\Delta_r G = -nFE \quad (4)$$

Burada n 1 mol tepken başına transfer edilen elektron sayısını ve E termodinamik denge voltajını tanımlamaktadır. Böylece, $\sum M$, elektrokimyasal tepkimeye giren bütün tepkenlerin mol ağırlığının toplamı olarak alınarak, gravimetrik enerji yoğunluğu aşağıda belirtilen Eşitlik 5 ile hesaplanabilmektedir:

$$\varepsilon_M = \frac{\Delta_r G}{\sum M} \quad (5)$$

Pratikte ise voltaj aralığı (veya voltaj penceresi), U, kullanılarak enerji yoğunluğu aşağıda verilen denklem ile belirlenmektedir. Hacimsel enerji yoğunluğu da hesaplamalarda kütle yerine hacim temel alınarak benzer bir şekilde hesaplanabilmektedir.

$$\varepsilon = \frac{I}{3.6m} \int U(t) dt \quad (6)$$

Kapasitenindeşarj hızı ile ilişkisini gösteren Peukert yasası ise bir elektrokimyasal hücrenindeşarj hızı açısından iletilen kapasitesini tanımlar. Artan hızlarda veya akım yoğunluklarında, mevcut kapasitenin azaldığı ve hücrenin daha az kullanılmasına neden olduğu bilinmektedir ve ampirik bir formül olarak geliştirilen Peukert yasası aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$C = I^k t \quad (7)$$

Formüldeki C, Ah cinsinden, bir saatlikdeşarj oranındaki (yani 1C'de) kapasiteyi ifade etmektedir. Diğer yandan formüldeki Ideşarj akımını, tdeşarj süresini ve k Peukert sabitini belirtmektedir. Peukert sabiti, hücre kimyasına ve hücrenin iç direncine göre değişmektedir. Daha yüksekdeşarj akımları (C-hızları) pillerde daha büyük kayıplar ve daha az kullanılabilir kapasite oluşmasına neden olur [9]. Elektrot malzemelerinin özgül kapasitesini artırmak ve yüksek enerji yoğunluğu elde

etmek, çalışma voltajını yükseltmek ile mümkün olabilmektedir. Bu da katot malzemeleri için daha yüksek, anot malzemeleri için de daha düşük voltaj gerektirmektedir. Na-iyon pillerinin ortalama çalışma voltajı, şarj/deşarj profillerinin entegre alanı (özgül enerji yoğunluğu) ve toplam özgül kapasitenin oranıdır. Pratikte ise ortalama çalışma voltajı genellikle özgül kapasitenin yarısındaki voltajı veya galvanostatik şarj/deşarj profillerinin yarı entegre alanındaki voltajı ifade eder. Bu arada, yüksek bir çalışma voltajı, elektrolitlerin ve bağlayıcıların elektrokimyasal olarak kararlı olduğu aralığın üzerinde olabileceğinden, uygun formülasyonlar geliştirerek, ortama katkı maddeleri ekleyerek veya uygun bağlayıcıları kullanarak elektrolitlerin termodinamiksel olarak kararlı olduğu potansiyel penceresini genişletmek de büyük bir önem arz etmektedir. Laboratuvar ölçekli pil deneylerinde genellikle hem katot hem de anot parçalarının aktif materyallerinin külesine bağlı olarak genellikle tam bir hücrenin enerji yoğunluğu hesaplanmaktadır. Fakat, gerçekte pillerin, enerji yoğunluğu hesaplanırken, akım toplayıcılar, bağlayıcılar, katkı maddeleri, ayırıcılar gibi pil bileşenleri de dahil edilerek, yapılacak hesaplamaların tüm malzemelerin külesini içermesi sağlanmalıdır. Sonuç olarak, enerji yoğunluğunu iyileştirmek için aktif olmayan malzemelerin külesinin hassas bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir [8].

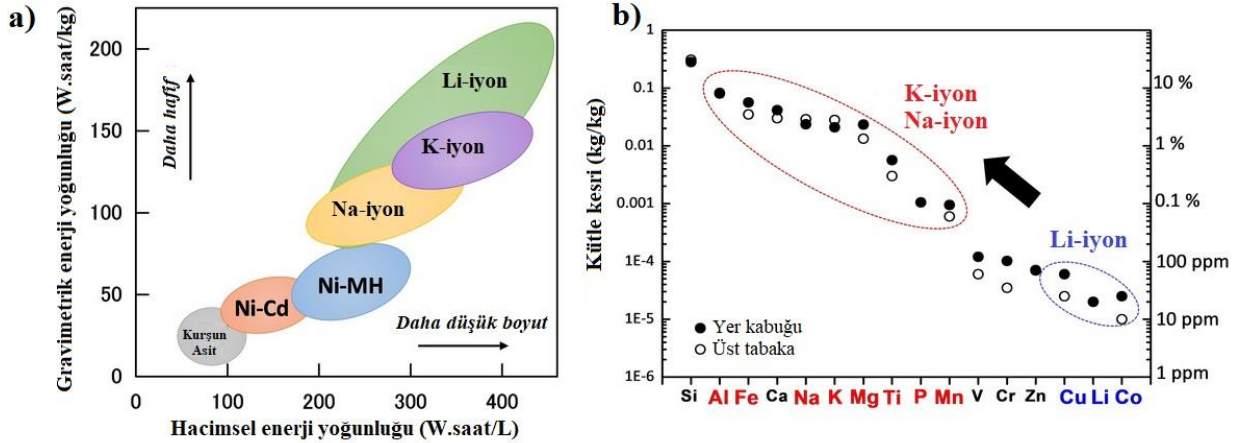
Bir elektrot malzemesinin farklı akım yoğunluklarında tersine çevrilebilir kapasitesi de ikincil piller için son derece önemlidir. Kapasiteler tipik olarak daha yüksek akım hızlarında azalacaktır çünkü elektronik akım yoğunluğu, elektrolitin ve elektrotların iyonik akım yoğunluğundan (ve elektrolit/elektrot arayüzündeki iyon transfer hızından) çok daha büyüktür, bu da daha güçlü polarizasyonun yüksek akım hızlarında gerçekleştiği anlamına gelir [8-10]. Pillerin döngü performansı ise uzun süreli şarj /deşarj işlemi sırasında pilin kararlılığı ile ilgilidir. Bir pilin ömrü, kapasite tutma oranının başlangıçtaki kapasitesinin % 80'ine düştüğü döngü sayısı olarak tanımlanır. Döngü kararlılığı, elektrot ve elektrolit arasındaki arayüz ve elektrot materyallerinin yapısal kararlılığına bağlıdır. Elektrot / elektrolit ara fazı, anodun Fermi seviyesi elektrolitin LUMO'sunun (en düşük boş moleküler orbitalinin) üzerinde olduğunda [veya katodun Fermi seviyesi elektrolitin, HOMO'sundan (en yüksek işgal edilen moleküler orbitalinden) düşük olduğunda] elektrotun yüzeyinde oluşan bir pasivasyon tabakasından yani SEI (katı-elektrolit arayüzeyi) oluşumundan etkilenir. Böylece elektrolit, inorganik çözünmez bileşikler oluşturmak üzere bozunur. Bu nedenle, kararlı bir SEI, döngü sırasında elektrolitin daha fazla bozunmasını önler ve iyonların tersinir bir şekilde yapıya eklenmesini ve yapıdan çıkartılmasını sağlar. SEI tabakasının oluşumu elektrot malzemesi ile elektrolit arasındaki kimyasal tepkimeleri etkiler ve iyonların taşınmasını engeller. SEI'nin mekanik özellikleri, elektrot malzemelerini hacim genişlemesine karşı korumada ve yüzeydeki adsorpsiyon kapasitesinde önemlidir. Yarım hücreli

sistemlerde veya tam hücrede anot veya katot malzemesinin araştırılmasından bağımsız olarak, elektrot işleminin tersinirliğini değerlendirmek için ise Kulombik verim terimi kullanılır. Elektronların pillere aktarıldığı şarj verimliliğini ifade eden Kulombik verim, tam bir döngü boyunca bataryadan toplam deşarjın, toplam şarja oranı olarak tanımlanmaktadır. Şarj / deşarj işlemi sırasında yeterince yüksek Kulombik verimliliği sağlamak için iyi bir arayüz ve yapısal kararlılık gerekli olduğu ve 500 döngüden fazla döngü yapan ticari piller için % 99,96 gibi yüksek bir Kulombik verimliliğin gerekli olduğu bulunmuştur. [8, 11-13]. Her bir şarj-deşarj döngüsünden sonra geri kazanılmayan kapasite, tersinir olmayan kapasite olarak tanımlanır ve parazitik tepkimelere ve gerçekleşen yüzey mekanizmalarına bağlıdır. C-hızı olarak tanımlanan şarj hızı ise, bir pilin teorik özgül kapasitesine göre şarj veya deşarj hızını ifade eden, akım veya akım yoğunluğuna alternatif olan bir terimdir. Örneğin, %100 kulombik verimlilik olduğunu varsayarsak, 1 Ah'lık bir pilin için, C hızı 1A ve 1 saatlik şarj/deşarj işlemine karşılık gelmektedir. 0.5 C hızında aynı pilin tamamen deşarj olması için 2 saat gerekmektedirken, 2C'lik bir C hızında, 2A iletilmesi için 30 dakikaya ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca pillerin hızlı deşarjlardaki kayıpların deşarj süresini azalttığı ve bu kayıpların şarj sürelerini de etkilediği de bilinmektedir [7,14]. Şarj ve deşarj akımları genellikle C'nin katları olarak ifade edilmesine rağmen, C-hızı hiçbir zaman belirli bir hücrenin sağlayabileceği maksimum akım olarak görülmemelidir.

3. SODYUM-İYON PİL TEKNOLOJİSİ (SODIUM-ION BATTERY TECHNOLOGY)

1991 yılında Sony tarafından ilk defa ticari olarak üretilen Li-iyon piller günümüzde taşınabilir elektronik cihazlarda ve elektrikli araçlarda enerji depolamada en yaygın olarak kullanılan pillerdir. Bu piller yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları ve hızlı şarj olabilmeleri gibi avantajları sayesinde günümüzde enerji depolama amacıyla sıklıkla tercih edilmektedir. Aynı zamanda çok hafif olan bu piller taşıma esnasında kolaylık sağlamakta, yüksek potansiyeli ve enerji yoğunluğu sunmasının yanı sıra iyi çevirim ömrüne sahiptirler. Li-iyon pillerin geliştirilmesi konusunda vermiş oldukları katkılardan dolayı Prof. Dr. John B. Goodenough, Prof. Dr. M.Stanley Wittingham ve Prof. Dr. Akira Yoshino'nun 2019 Nobel Kimya ödülünün sahipleri olması da ikincil pillerin bilimsel ve teknolojik önemini göstermektedir [15]. Çalışma mekanizması benzer olan Li-iyon ve Na-iyon piller hakkındaki araştırmalar hemen hemen aynı zamanlarda başlamasına rağmen Li-iyon pillerin ticari ürünlere dönüşümü Na-iyon pillerden çok daha hızlı olmuş ve kullanım alanları gün geçtikçe yaygınlaşmıştır. Ancak Li-iyon pillerin gelecekteki uygulamaları

dünyadaki lityum rezervlerinin yetersiz olması ve bu pillerin büyük ölçekteki uygulamalarını karşılayabilecek üretim maliyetlerinin çok yüksek olması gibi nedenler sınırlamaktadır. 2100 yılına gelindiğinde, taşımacılık sektörünün tamamen elektrikli taşıtlara dönebileceği yönünde yapılan tahminlerle, lityum kaynaklarının % 90 geri dönüşüm yapılabilse bile küresel lityum tüketiminin 20 Mt olabileceği öngörülmektedir. Fakat en iyimser tahminler bile mevcut lityum kaynaklarının 39 Mt kadar olduğunu göstermektedir [16] Ayrıca lityum kaynaklarının büyük bir kısmının Güney Amerika'da bulunması ile bu kaynakların belli şirketlerin elinde bulunması, lityumun fiyatının zaman içinde azalmasını ve hızlı bir şekilde lityumun tedarik edilebilmesini engellemektedir [17] Bu nedenle pil teknolojilerinin yakın gelecekte dünyada bol bulunabilen, ucuz kaynaklara kayması gerekmektedir. Bu noktada sodyum temelli alternatif pil teknolojilerin geliştirilerek, dünyada bol bulunan sodyum kaynaklarının kullanımı öngörülmektedir. Periyodik cetvelde 1A grubunda yer alan sodyumun, lityumdan sonra en aktif metal olması ve lityum ile benzer elektrokimyasal davranışları göstermesi, Na-iyon pillerin, Li-iyon pillere alternatif ve Li-iyon pillerinkine benzer enerji yoğunluğu ve kapasiteye erişilebileceği fikrini beraberinde getirmektedir. Böylelikle, enerji depolama teknolojilerinde hedeflenen maliyet düşüşüne ulaşılabileceği ve geleceğin enerji teknolojilerine önemli bir katkı sağlanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, Şekil 1'de de görülebileceği gibi küresel sodyum kaynaklarının bol ve tüm dünyada kolaylıkla bulunabilmesinin yanı sıra sodyum kaynaklarının lityuma göre yeryüzünde çok daha homojen bir şekilde dağılması gibi nedenler, sodyumu ekonomik olarak lityumdan daha avantajlı bir noktada konumlandırmaktadır. Bunun yanı sıra, geleneksel Li-iyon pillerde kullanılan bakır akım toplayıcılar yerine Na-iyon pillerde daha hafif olan alüminyumun kullanılabilmesi de elektrokimyasal hücrenin hem ağırlığının hem de fiyatının önemli ölçüde azaltılabilesini sağlayacaktır. Ayrıca bu bakır toplayıcılar aşırı deşarj esnasında oksidasyona uğramayacağı için daha güvenli bir kullanım sunabilecektir. Çeşitli organik çözeltilerde Na⁺ iyonlarının desolvasyon enerjisi Li⁺ iyonlarınınki ile karşılaştırıldığında ise, desolvasyon enerjisinin Na⁺ İyonları için daha az olduğu ve bu nedenle de Na-iyon pillerde yük transfer direncinin düşürülüp ve elektrot kinetiğinin iyileştirilebileceği belirlenmiştir [18-20]. Na-iyon pillerin belirtilen avantajlarından ötürü yakın gelecekte sürdürülebilir enerji depolama sistemlerinin lityumdan sodyum temelli teknolojilere kayacağı öngörülmektedir.



Şekil 1. Şarj edilebilir pillerin enerji yoğunluğu (a) ve ilgili elementlerin yer kabuğundaki elementlerin bulunma yoğunluğu (b) [21]
(The energy density of rechargeable batteries (a) and the abundance related elements in the earth's crust (b))

3. 1. Na-iyon pillerin bileşenleri ve çalışma mekanizması

(Components and working mechanism of Na-ion batteries)

Tipik olarak bir pil katot, anot ve elektrolit olarak üç bileşenden oluşur. Katot, pozitif yüklü elektrottur; harici devreden elektronları kabul eder ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında azalır. Aynı zamanda yükseltgeyici elektrot olarak da bilinir. Bir katot malzemesi, elektrolit ile temas ettiğinde kararlı olan etkili bir oksitleyici aktif yapı olmalı ve elektrokimyasal olarak kararlı olduğu bir çalışma voltajına sahip olmalıdır. Anot ise elektronları harici devreye bırakan ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında okside olan negatif yüklü bir elektrottur. Aynı zamanda indirgeyici elektrot olarak da bilinir. Na-iyon pillerde, anot dış devreye elektron verir ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında yükseltgenir. Elektrolit veya iyonik iletken, anot ve katot arasındaki hücrenin içinde iyon olarak yük transferi için ortam sağlar. Tipik olarak, bir elektrolit sıvı haldedir, ancak bazı pillerde katı elektrolitler de kullanılır. İyonik iletkenliği sağlayabilmek için tuz, asitler veya alkali çözeltileri sıvı elektrolit olarak kullanılabilir. Katı elektrolitler, hücre sıcaklığında çalışan iyonik iletkenlerdir. Bataryanın çalışması sırasında kısa devreye neden olacağından elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin yüksek olmasına rağmen elektronik olarak yalıtkan olması gereklidir. Aynı zamanda elektrolitin elektrotlar ile tepkimeye girmemesi, taşıma emniyetine sahip olması ve sıcaklık ile yapısının değişmemesi de gerekmektedir. Pillerde herhangi bir kısa devreyi önlemek için anot ve katot elektrotlarını fiziksel olarak ayırmak için bir seperatör (ayırıcı malzeme) de hücre içinde kullanılır. Bu seperatör gerekli iyonik iletkenliği sağlayabilmek için elektrolite karşı geçirgendir [22]. Na-iyon pillerin çalışması Li-iyon pillere benzerdir fakat Li-iyon pillerde transfer olan Li^+ iyonlarının yerini Na-iyon pillerde Na^+ iyonları almaktadır. Başka bir deyişle Na-iyon ve Li-iyon pillerin bileşenleri ve elektriksel depolama

mekanizmaları, iyon taşıyıcıları hariç temelde aynıdır. Na-iyon pillerin maliyeti düşük olmasına karşın Na^+ iyonunun pilin gerilimini, kapasitesini ve enerji yoğunluğunu düşürdüğü bilinmektedir. Bunun temel nedeni Na^+ iyonunun nispeten düşük iyonlaşma potansiyeli olması ve Li^+ iyonundan daha büyük bir çapının olması, dolayısıyla difüzyonu kısıtlayarak elektrotların hacmini genişletmesidir [23]. Na-iyon pillerde, genellikle sodyum tuzunun organik çözücü içerisinde çözündüğü elektrolitin, negatif ve pozitif elektrotlar ile iyonik olarak birleştiği bir sistem oluşturulur. Şekil 2'de Na-iyon pillerin bileşenleri ve çalışma prensibi ve tipik bir Na-iyon pilin ağırlıkça bileşimi gösterilmiştir.

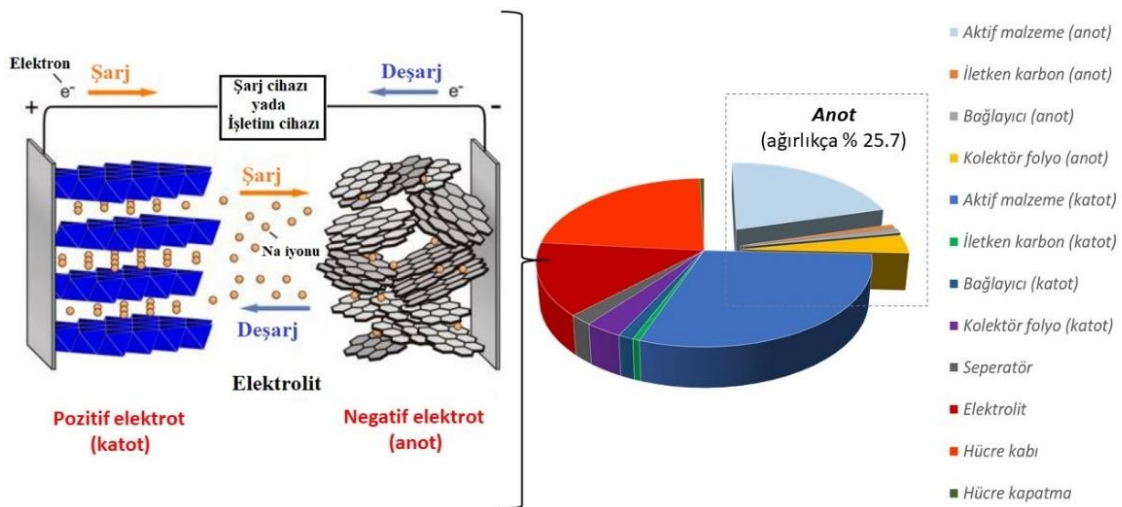
Na-iyon pillerin performansı, diğer şarj edilebilir pillerde olduğu gibi hem pili oluşturan bileşenlerin bireysel yapılarına hem de hücre içindeki montajına bağlıdır. Piller hakkında yapılan yaşam döngüsü analizinde, pil bileşenlerinden olan negatif elektrotların, yani anotların tipik bir pil konfigürasyonunda yaklaşık % 26'lık bir bölümünü kapsadığı belirtilirken, katot için bu değer yaklaşık %35 olduğu saptanmıştır. Şekil 3'de ise Na-iyon pillerin bileşenlerinin üretim süreçleri örneklendirilmiştir. Na-iyon pillerde tabakalı oksitlerin (NaT_MO_2 , $T_M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) kullanımı ile yüksek teorik kapasite elde edildiği bilinmesine rağmen, Prusya mavisi, polianiyonik bileşikler, fosfat bileşikleri ve organik temelli katotların da kullanılabilirliği kanıtlanmıştır. Ayrıca bu konudaki yoğun araştırmalar günümüzde artarak devam etmektedir. Elektrokimyasal tepkimelerin meydana gelmesi için gerekli iyonik yük taşıyıcıları olarak işlev gören elektrolitlerin ise toplam Na-iyon pil hücresinin ağırlıkça yaklaşık %14'ünü oluşturduğu bilinmektedir. İdeal olarak, tuz/çözücü kombinasyonunun düşük viskoziteye, yüksek iyonik iletkenliğe ve düşük toksisiteye sahip olması ile geniş bir potansiyel aralığında kararlı olması beklenmektedir. Na-iyon piller için yaygın olarak kullanılan elektrolitlerin çoğu, propilen karbonat gibi karbonat esaslı bir organik

çözücü içinde çözülmüş veya bir karışımın içinde çözülmüş NaClO_4 , NaPF_6 veya Na-bis(triflorometan)sülfonimid (NaTFSI) gibi sodyum tuzlarından oluşur [24]. Bunların dışında Na-bis(florosülfonil)amid (NaFSA), Na[N-metil-N-propil piroolidinyum] [bis (flüorosülfonil) amid] (Na [C3C1pyrr] [FSA]), N-metil-N-propilpirolidinyum bis (florosülfonil) amid (Py13-FSA) gibi çeşitli iyonik sıvıların da [25-27] Na-iyon pillerde elektrolit olarak kullanımı üzerine yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Elektrolitler hakkında yürütülen çalışmaların bir kısmı ise geleneksel elektrolitlerin yerine ikame edilebilecek ve güvenlik konusunda avantaj sağlayabilecek katı ve esnek elektrolitler üzerine yoğunlaşmaktadır [28-31]. Çizelge 1'de pillerin temel bileşenleri ve bunlardan beklenen özellikler özetlenmiştir. Çizelge incelendiğinde Na-iyon pillerin geliştirilip, ticarileşebilmesi için uygun maliyetli, ucuz, iyi iletkenliğe ve yüksek kapasite sahip, yapısal kararlılıkları olan anotların üretilmesinin gerekliliği göze çarpmaktadır. Şekil 4 'de ise Google Patents (<https://patents.google.com/>) arama motoru yardımı ile yıllar bazında Na-iyon piller ve bu pillerin ana bileşenleri hakkında dünya çapında alınmış patent sayıları verilmiştir. Buna göre anot, katot ve elektrolit hakkında alınan patent sayısının yıllar bazında artmasına rağmen, anot üzerine alınmış patentlerin sayısının katot ve elektrolitlere oranla az olması da göze çarpmaktadır. Bu nedenle makalenin genelinde anot malzemeleri üzerinde durularak, karbon esaslı malzemelerin anot olarak kullanılabilirliği değerlendirilecektir.

4. NA-İYON PİLLERDE KULLANILAN ANOT MALZEMELERİ

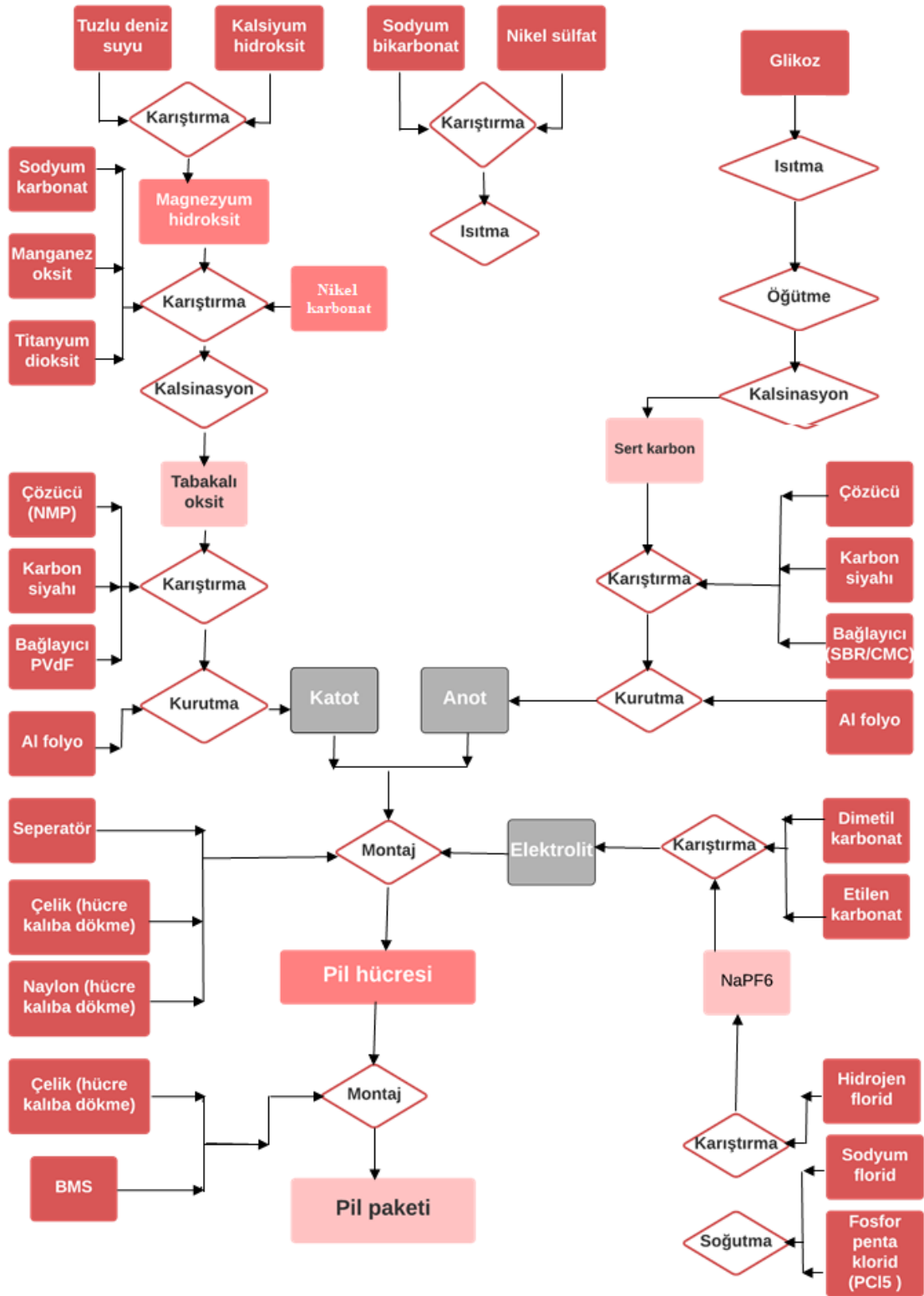
(ANODE MATERIALS USED IN NA-ION MATERIALS)

Na-iyon pillerin ticarileşebilmesi için, Li^+ iyonlarından (0.76 Å) neredeyse % 34 daha büyük iyon yarıçapına sahip Na^+ iyonlarını (1.02 Å) kolayca depolayabilen ve geniş geçiş boşluklarına sahip uygun anot malzemelerinin bulunmasını gerektirmektedir. Bu nedenle, yeni bir anot malzemesi tasarımı ve üretimi öncesinde anot üretiminde kullanılacak malzemelerin seçimi, üretim parametrelerinin dikkatlice ayarlanması ve malzemenin yapısal özelliklerinin aydınlatılması gerekmektedir. Genel olarak, anotların indirgeyici elektroaktif yapı olarak verimlilik, yüksek gravimetrik ve volumetrik kapasite, iyi iletkenlik, kararlılık gibi özelliklere sahip olmalarının yanı sıra, üretimlerinin kolay bir şekilde ve düşük maliyetle yapılabilmesi beklenmektedir. Ayrıca, anot malzemelerinin saf metalik sodyuma mümkün olduğunca yakın potansiyele sahip olması, elektrolit çözücüsü ile tepkimeye girmemesi ve elektrolit çözeltisi çözünme eğilimi göstermemesi gerekmektedir. Saf metalik sodyum ise dentrit oluşumuna neden olması ve elektrolitlere karşı yüksek reaktivite göstermesi nedeniyle Na-iyon pillerde anot olarak kullanılamamaktadır [35,36]. Şekil 5'de Na-iyon pillerde kullanılacak çeşitli anot malzemeleri ve bu malzemeler ile son yıllarda erişilebilen kapasite değerleri gösterilmiştir. Basitçe Na-iyon pillerde kullanılan anot malzemelerde üç farklı Na^+ depolama mekanizması gözlemlenmektedir. Bu mekanizmalar, Na^+ iyonu araya eklenme (intercalation/insertion), alaşımlama (alloying) veya dönüşüm (conversion) olarak üç farklı şekilde gerçekleşmektedir. Şekil 6'da bu mekanizmalar gösterilmiştir.



Şekil 2. Na-iyon pillerin çalışma prensibi ve tipik bir Na-iyon pilin ağırlıkça bileşimi [32,33]

(Working principle of Na-ion batteries and wt. composition of a typical Na-ion battery)

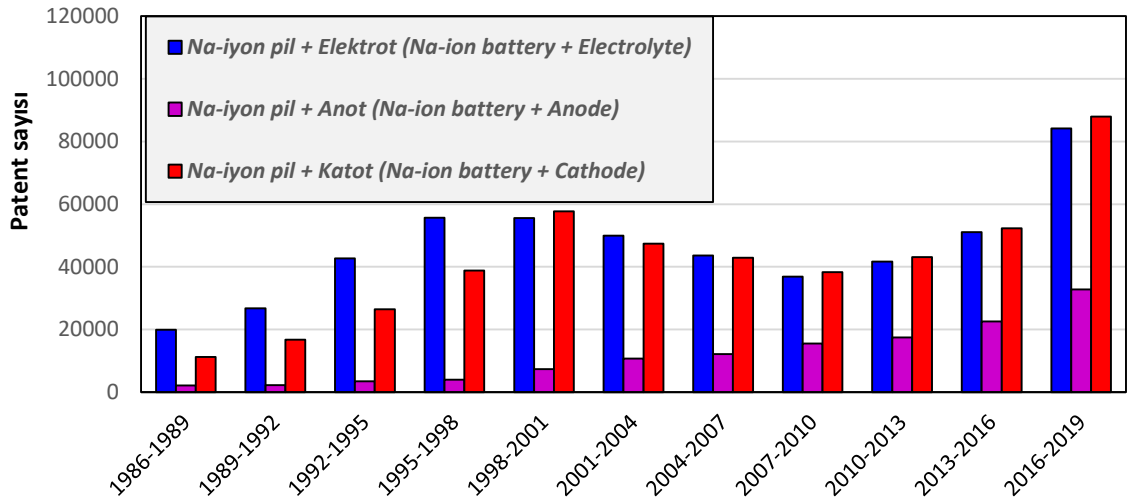


Şekil.3. Tipik bir Na-iyon pil üretim akış şeması [33]

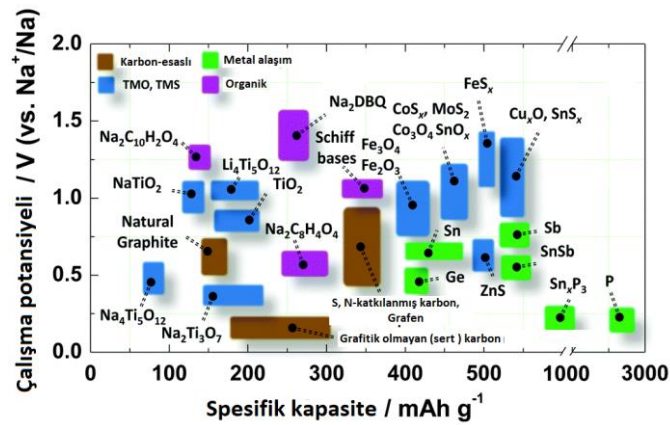
(A typical Na-ion battery production flow chart)

Çizelge 1. Pil bileşenlerinde olması gereken özellikler [34]
(Characteristics that must be in battery components)

Katot	Anot	Elektrolit
➤ Elektrolite karşı reaktif olmamalı	➤ Elektrolite karşı reaktif olmamalı	➤ Elektrotlara karşı reaktif olmamalı
➤ İyi yükseltgen olmalı	➤ İyi indirgen olmalı	➤ Elektriği iletmemeli
➤ Uygun çalışma voltajına sahip olmalı	➤ Yüksek Kulombik verime sahip olmalı	➤ Üstün iyonik iletkenliğe sahip olmalı
➤ Yapısal kararlılığa sahip olmalı	➤ Yapısal kararlılığa sahip olmalı	➤ Kullanımı güvenli olmalı
➤ Uygun maliyetli olmalı	➤ Uygun maliyetli olmalı	➤ Uygun maliyetli olmalı
➤ Kolay sentezlenebilmeli	➤ Kolay sentezlenebilmeli	➤ Özellikleri sıcaklık değişimlerinden etkilenmemeli
➤ İyi iletkenliğe sahip olmalı	➤ İyi iletkenliğe sahip olmalı	

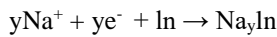


Şekil 4. Yıllara göre Na-iyon piller ve bu pillerin ana bileşenleri hakkında alınan patent sayısı
(Number of patents on Na-ion batteries and their main components by years)

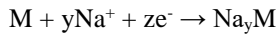


Şekil 5. Na-iyon pillerde kullanılabilen çeşitli anot malzemeleri ve bu malzemelerle erişilebilen kapasite değerleri [13]
(Various anode materials that can be used in Na-ion batteries and capacity values accessible with these materials)

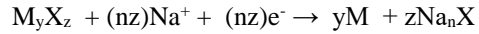
Araya eklenme (interkalasyon veya yerleştirme) mekanizması bağ mesafeleri, birim hücre hacmi, kristal faz ve kristal düzlemler arasındaki boşluk gibi kristal parametreleri bozmadan konuk türlerin kristal yapı içerisine alınması olarak tanımlanır. Araya giren türün miktarı, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde elde edilen termodinamik denge kurulması ile kontrol edilir. Yapıya iyon eklendiğinde ise bazı elektronların yapıdan ayrılmasına sebep olur ve bu durum yapının kolayca yükseltgenebilir ve indirgenebilir bir atoma sahip olması ile orta derecede elektronik iletkenliğe sahip olması gerektiği anlamına gelir. İyonları yapısına alabilmesi için de malzemenin yapısında geniş geçiş boşluklarının olması gerekmektedir [37]. İyonların araya eklenme mekanizması aşağıda belirtilen tepkime ile ifade edilmektedir:



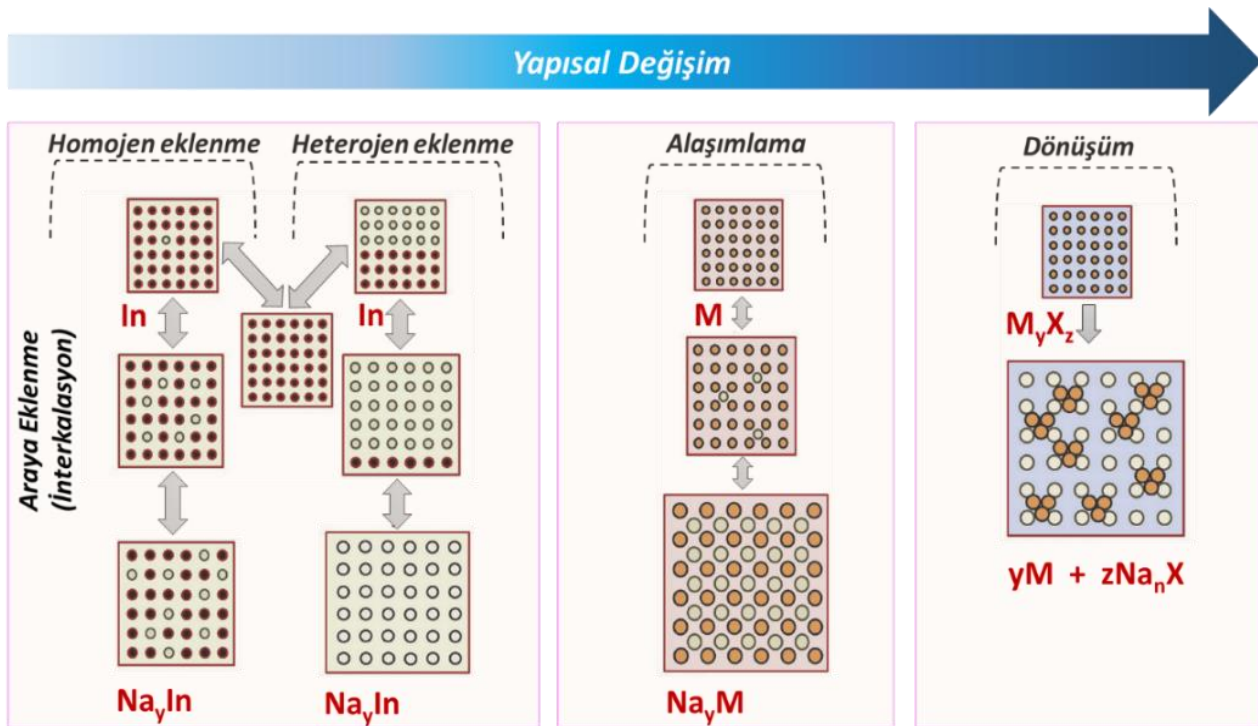
Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb ve Bi gibi 14 ve 15. Gruptaki bazı elementler, alaşımlama ile sodyum ile Na-M şeklinde ikili bileşikler oluşturabilir. Bu alaşımlama esnasında tek atom çok sayıda sodyum atomlarını yapısına katıp alaşım yapabileceği için yüksek kapasite değerlerine sahip olabilir. Fakat bu esnada malzemelerin yüksek hacim değişimine uğraması, elektrotların döngüler arasındaki yapısal kararlılığının bulmasına neden olur [37]. Alaşımlama ve alaşımlamanın bozulması işlemi aşağıda verilen denklem ile gösterilmektedir:



Anot malzemelerinin Na^+ iyonlarını depolayabileceği üçüncü mekanizma aşağıdaki denklem ile ifade edilen dönüşüm tepkimesi veya çok elektronlu tepkimedir:



Belirtilen denklemde, M_yX_z ve Na_nX 'deki X; Mo, Co, Cu, Zn, W, Cr, Fe, Ni ve V gibi elektropozitif bir atomla veya Na atomuna bağlı bir halid, kalkojenit, fosfit, selenit veya hidridi temsil eder. Elektropozitif atom başına transfer edilen elektron sayısına göre bu malzemelerin özgül kapasitesi değişir ve elektropozitif atomun atom numarası ile M-X arasındaki bağın iyonikliği arttıkça, malzemenin çalışma potansiyeli de artar. Fakat bu malzemelerin döngüler boyunca çok yüksek oranda şişmesi ile hacim değişimi göstermesi, yüksek tersinmez kapasite kayıplarının olmasına ve dolayısı ile başlangıç kulombik verimlerinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca Na^+ iyonlarının bu mekanizma ile yapıya alması sonucu reaktantların ve ürünlerin molar hacimlerinin farklı olmasından dolayı malzeme içinde farklı gerilimler meydana gelir. Bundan dolayı da malzeme yüzeyinde çatlamlar oluşur ve çatlama yüzeyin de sürekli olarak elektrolitle teması döngüler boyunca yeni SEI tabakasının oluşumuna yol açar. Bu şekilde iletken ve yalıtkan tepkime ürünlerin oluşması ise elektrodun döngüsel kararlılığını ve tersinirliğini olumsuz yönde etkiler [37].



Şekil 6. Farklı anot malzemeleri üzerine Na^+ iyonu depolanması sırasında gerçekleşen tepkime mekanizmaları [37]

(Reaction mechanisms during Na^+ ion storage on different anode materials)

4. 1. Anot malzemelerinin sentez yöntemleri

(Synthesis methods of anode materials)

Farklı yapı ve morfolojideki anot malzemelerini üretmek için literatürde farklı sentez yöntemleri bulunmaktadır. Bunlardan bazıları katı-hal tepkimesi, fiziksel ve kimyasal buhar birikimi, sol-jel sentezi, hidrotermal ve solvotermal sentez, elektroçekme (elektroçirgirme/electrospinning) ve yüksek hızlı bilyalı değirmen kullanılarak gerçekleştirilen üretim yöntemleridir.

İnorganik elektrot malzemeleri üretmek için en kolay ve en verimli yaklaşımlardan birinin katı hal tepkimesi olduğu bilinmektedir. Bu yöntemde katı hammaddeler karıştırılarak, inert atmosferde veya hava akışı altında yüksek sıcaklıklarda tavlama işlemine tabi tutulur. Katı hal tepkimesi ile birçok katot malzemesi sentezlenmiş olmasına rağmen, anot malzemelerinin bu yöntem ile üretilmesi çalışmaları son derece sınırlıdır. Tavlama işlemi sırasında kristaller çekirdeklenir ve düzensiz/düzenli şekilde oluşturacak şekilde büyür. Büyürken kristallerin aglomerasyonu ve birbirleri ile birleşmesi ile malzemelerin yüzey alanında ve yapısal sertliğinde değişimler oluşur [38].

Yüksek enerjili bilyalı öğütme yönteminde, hammadde çelik bir kap içinde küçük bilyelerin hareket etmesi ile yüksek enerjili darbelere ve çarpışmalara maruz bırakılır. Sistemde yüksek hızla hareket eden bilyelerden dolayı oluşan kinetik enerji sayesinde bilyeler ile hammaddeler arasındaki boşluklarda kimyasal tepkimelerin meydana gelebilmesi için sıcaklık ve basınç ortamı elde edilir ve malzeme deformasyona ve/veya kırılmaya uğrar. Bilyalı öğütme, yalnızca öğütülmüş tozların kristalinitesini ve parçacık boyutunu değiştirmekle kalmayıp, aynı zamanda malzemenin yüzeyinin modifiye edilmesini sağlayabilmekte ve oda sıcaklığında meydana gelmeyen kimyasal tepkimeleri tetikleyebilmektedir. Bilyalı öğütme işlemi, hem karmaşık çözünme ve katılaşma işlemlerini önlediği hem de malzemeler arasında kimyasal bağlar ile alaşım oluşumunu sağlayabilecek enerjiyi sağlaması açısından avantaj sağlar. Ayrıca, malzeme içinde homojen bir dağılım sağlanabilmektedir. Bu nedenle, SnSb, Sn₄P₃ ve P/C gibi birçok alaşım esaslı anotlar veya kompozit anotların sentezinde yüksek enerjili bilyalı öğütme yöntemi kullanılmaktadır. Ayrıca bu yöntem ile nanometre mertebesinde parçacık boyutu olan anot malzemelerinin seri üretimi için kolayca ölçek büyütülebilir. Fakat elde edilecek ürünlerin morfolojisini kontrol etmek bu yöntemde son derece zordur ve bu olası morfolojik farklılıkların elektrotların döngüsel kararlılığını olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir [38-40].

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi buhar birikimi yöntemleri de farklı ölçeklerde anot malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. PVD'de atomik veya moleküller formundaki malzeme, katı veya sıvı bir kaynaktan buharlaştırılarak, vakum veya düşük basınçlı gaz ortamında bir altlık yüzeyine buhar formunda taşınır

biriktirilerek film oluşumu sağlanır [41,42]. CVD yönteminde ise gazın taşındığı yüzey ile kimyasal bir tepkimesi veya bozunması sonucunda yüzeyde birikimi söz konusudur [43]. PVD ve CVD işlemleri, tepkime sonrasında oluşan ürünlerinin ayrılması için ek adımlar gerektirmeksizin, sürekli veya yarı-kesikli bir şekilde yürütülebilir. Bu yöntem genellikle Sn/C ve Sb/C gibi metal/karbon kompozitlerin sentezinde kullanılır. Ayrıca elektrot malzemelerinin üretimi için kullanılacak elektriksel iletkenlikleri iyileştirilmiş karbon nanotüplerin üretiminde de CVD yöntemi sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, çeşitli aktif maddelerden oluşan bağımsız anotlar da çözücüsüz CVD yöntemi kullanılarak üretilmektedir [38].

Sol-jel sentezinde, öncelikle bir jel oluşturmak için hammadde olarak monomerlerden oluşan koloidal çözeltinin hazırlanması ve ardından gerçekleştirilen ısıtım işlemi ile bu jelin kurutulmasıyla nihai ürün elde edilir. Katı hal proseslerinin aksine sol-jel prosesi daha karmaşık bir sentez yöntemi olmasına karşın, moleküler seviyede kontrol imkanı sunmaktadır. Böylece düzenli morfolojilere sahip ve kontrol edilebilir boyutlarla elektrot malzemelerini sentezlemede bu yöntemin avantajlı bir yaklaşım olduğu bilinmektedir. Na-iyon piller için çeşitli morfolojilere sahip titanyum esaslı anotları sentezlemek için bu yöntem sıklıkla kullanılmaktadır [38,44].

Hidrotermal/solvotermal sentez yöntemi, Na-iyon pillerde mikro / nano yapıları anod materyalleri üretmek için kullanılacak bir başka yöntemdir. Bu yöntemde, hammaddeler çözücü içine koyularak, sızdırmaz bir kap içinde ısıtılır ve yüksek basınçlı bir ortam oluşturulur. Bu işlem, hammaddelerin çözücü içindeki çözünürlüğünü önemli ölçüde artırır. İşlem süresi boyunca, birlikte hidroliz ve indirgeme gibi kimyasal tepkimeler sonucunda bazen kristal oluşumu ve büyümesi meydana gelir. Büyüyen kristallerin morfolojileri sıcaklık, çözücünün polaritesi ve tepkime süresi gibi işlem parametrelerinin değiştirilmesiyle ayarlanabilir [38,45,46]. Metaller, metal oksitler/sülfidler ve bunların karbonlu kompozitleri gibi birçok anod malzemesi bu yöntem kullanılarak sentezlenmekte ve ayarlanabilir morfolojileri sayesinde Na-iyon pillerde iyi elektrokimyasal performans göstermektedir [46-48].

Elektroçekme yönteminde ise polimer çözeltisine yüksek voltaj uygulayarak püskürtülüp lif şeklinde bir nanoyapı elde edilir. Elektroçekme işleminin çok yönlü ve sürekli olması sebebiyle bu yöntem seri üretim için kolayca ölçeklendirilebilmektedir. Özellikle aktif malzeme katılanmış veya gözenek boyutu ve hacmi gibi yapısal özellikleri ayarlanmış elektrotların üretiminde elektroçekme yöntemi başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca elektroçekme yönteminin kullanılması ile ağır metal kollektorlerinin, iletken katkı maddelerinin ve bağlayıcıların kullanılması gerekliliği de ortadan kaldırılarak avantajlar sağlanabilir [38].

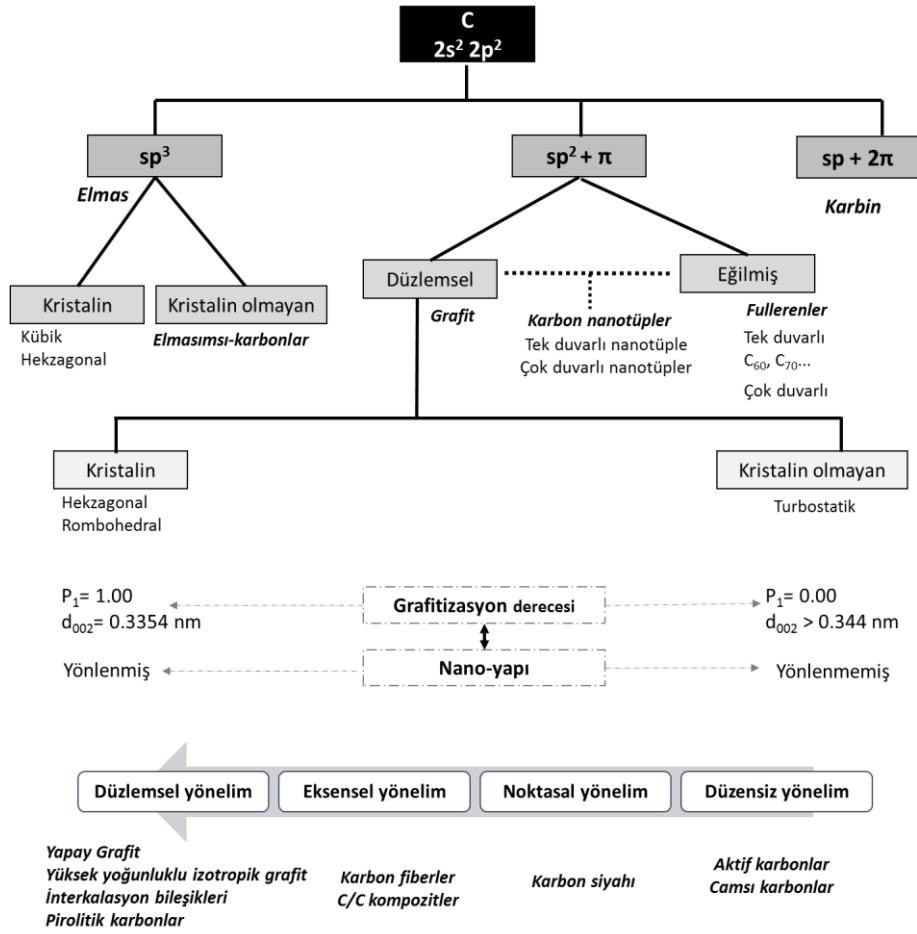
4. 2. Karbon malzemeler (Carbon materials)

Saf elementel karbon insanoğlunun yaşantısında karşılaştığı en önemli malzemelerden biri olmuştur. Bunun en önemli sebeplerinden biri karbonun, çok farklı özelliklere sahip allotropları olması ve bunun sonucunda da çok geniş bir yelpazede uygulamasının bulunmasıdır [48-51]. Şekil 7'de karbonun hibritleşmesi esas alınarak karbonlu malzemelerin yapısal sınıflandırılması özetlenmiştir.

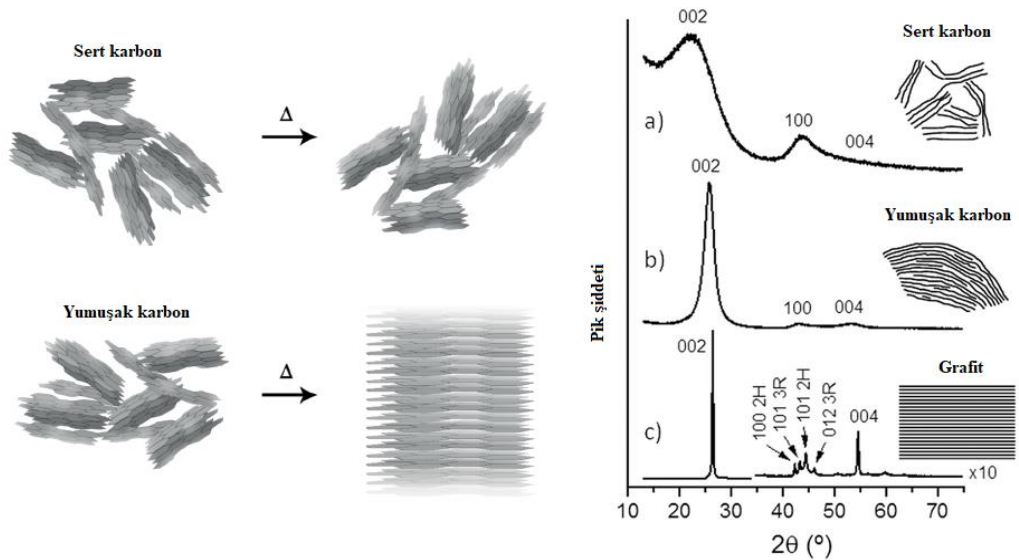
Karbonlu malzemeler, kristalografik yapısına göre grafitik karbonlar ve düzensiz karbonlar (grafitik olmayan karbonlar) olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılır. Düzensiz karbonlu malzemeler daha küçük kristallitlere, rastgele yönelimlere ve turbostratik düzensizliğe sahiptirler. Düzensiz karbonlar ise grafitize edilemeyen (sert) veya grafitize edilebilen (yumuşak) karbonlar olmak üzere iki grupta incelenebilirler [53-56]. Sert, yani grafitize edilemeyen, karbonlu malzemeler, grafitte benzer tabakalara sahiptir ama grafitin kristalin yapısı gibi bir yönelime sahip değildirler. Yapısında çok az hidrojen veya fazla miktarda oksijen içeren hammaddeler kullanılarak sert karbon malzemeler üretilebilmektedir. Bu malzemelerin ısıtılması ile yapıyı ve kristal birimlerini hareketsiz kılan güçlü bir çapraz bağlanma oluşur. Kristalitlerin çapraz bağlanması ile yönelimleri sonucunda da gözenekli ve sert bir yapı meydana gelir. Bu nedenle de sert karbonları atmosferik basınç altında yüksek sıcaklık işlemleri ile turbostatik düzensizliğini ve grafitik yapıya dönüştürmek mümkün değildir. Sert karbonların ısıtılması ile bir grafitik yapı oluşturamamalarının nedeni, karbon atomları arasında düzenli grafit tabakalaması için hareket ve yön değiştirmeyi engelleyen güçlü çapraz bağların olmasıdır. Sert karbonlar, fenol-formaldehit reçineleri gibi termoset polimerler, furfural alkol, divinil benzen-stiren kopolimeri, odun kömürü ve hindistan cevizi kabuğu gibi hammaddeler kullanılarak, karbonizasyon esnasında gerçekleşen katı-hal dönüşüm prosesleri ile üretilir.

Yumuşak, yani grafitize edilebilen karbonlar ise 2300 °C civarındaki sıcaklıklara ısıtarak, turbostatik düzensiz yapısı bozulur ve grafitik yapı elde edilebilir. Bunun en temel nedeni, yumuşak karbonlu malzemelerin yapısında daha fazla hidrojen bulunan hammaddelerden üretilmesidir. Karbonizasyonun erken aşamasında ısıtma ile yumuşak karbonları oluşturan kristalitler kısmen hareketli kalırlar ve çok az miktarda ve çok zayıf çapraz bağlanmalar oluşur. Komşu kristalitler, aralarında sadece küçük boşlukların oluşumuna izin vererek birbirlerine paralel bir şekilde konumlanır ve aralarında çok az bir boşluk bırakır. Sonuç olarak oluşan karbonlar sert karbon malzemelerden daha yumuşak daha az gözenekli olarak elde edilir. Yumuşak karbonlar petrol koku, kömür katranı zifti gibi hammaddeler kullanılarak üretilebilir. Bu grafitik yapının oluşumu, grafit benzeri

bir yapı oluşturmak için gerekli olan üç boyutlu yönelimi kolaylaştıran bir mezofaz oluşumu boyunca ilerler [53-54]. Literatürde yanlış bir şekilde sert karbon ve amorf karbon terimleri yer yer birbirinin yerine kullanılmakta ve anlam karmaşasına yol açmaktadır. Amorf karbonlar grafitize edilemediği için sert karbonlar sınıfına girmesine rağmen, tüm sert karbonların sadece amorf yapıda olduğunu söylemek doğru bir tanımlama olmayacaktır. Enerji depolama uygulamaları için kullanılan karbonlu malzemeler genellikle 600 ile 2000 °C arasında ısıtılmalara tabi tutulur ve bu sırada hem sert hem de yumuşak karbonlar düzensiz veya grafitik olmayan yapılara sahip olabilir. Fakat aynı sıcaklıkta karbonizasyon yapılması durumunda, yumuşak karbonlar sert karbonlara göre daha düzenli bir yapıya dönüşür. Çok yüksek sıcaklıklara ulaştığında ise yumuşak karbonlar grafit ve grafitte-benzer yapılar haline gelir. Fakat sert karbonlar çok yüksek sıcaklıklara ısıtılrsa bile düzensiz istiflenmiş yapısını korumaktadır [8]. Şekil 5'de yumuşak ve sert karbonların ısıtılması sonrası katmansal yönelimi ve XRD desenleri gösterilmiştir. Kırınım deseninde $2\theta = 26^\circ$ civarındaki pik ile ve $2\theta = 42-47^\circ$ arasında gruplanmış bir dizi düzlem içi ve düzlem içi yansımayı gösteren kırınım desenleri karbonlu malzemelerin XRD analizinde önem taşımaktadır. Düzensiz ve katmanlı yapıdaki yumuşak karbonların yapısındaki Van der Waals bağları yüksek sıcaklıkta katmanların hareketliliğe ve kristalinitesinin artmasına yol açmaktadır. Tarama açısı, $2\theta = 26^\circ$ civarındaki (002) kırınımı yapının katmanlı olması nedeniyle grafitte benzerdir. Fakat bu pikin grafitte gözlemlenen pikten daha düşük 2θ değerine kayması tabakalar arası mesafenin grafitten daha yüksek olduğunu ve istiflenme doğrultusunda kristalinitesinin azaldığını göstermektedir. Grafitte $42-47^\circ$ arasında gözlenen (101) ve (012) ara katman yansıma deseni yumuşak karbonlarda gözlenmez ve bu da düzlemden düzleme yapısal kararlılığın bozulması sonucunda turbostatik yapıya dönüşümü belirtir. Yumuşak karbonlarda, grafitte benzer olarak (100) katman içi yansıma deseni gerilmeden kalan ancak büyük oranda genişleyen güçlü iç katman C-C kovalent bağlarını belirtir ve bu da nokta kusurları, katman eğriliği ve kristalit boyutundaki değişimlerden kaynaklanabilecek düzlem içi kristalinite azalmasına işaret eder. Sert karbonlarda ise (002) ara katman yansıma deseni yumuşak karbonlara göre daha fazla kayar. Sert ve yumuşak karbonlarda (100) yansıması benzer bir şekilde gözlemlenmesine rağmen sert karbonlarda bu kırınım deseni katmanlar arası ortalama mesafeyi arttıran ve istiflenme yönündeki kristaliniteyi azaltan çapraz bağlanma ile ilişkilidir. Sert karbonlarda gözlemlenen bu çapraz bağlar, yapıda boşluklara veya mikrogözeneklere yol açarak, malzemenin görünür yoğunluğunu düşürür [57].



Şekil 7. Karbon esaslı malzemelerin yapısal sınıflandırılması [52] (Structural classification of carbon-based materials)



Şekil 8. Isıl işlem sonucunda yumuşak ve sert karbonların yapısal özelliklerinin farklılaşması ve elde edilen XRD desenleri [57, (Differentiation of the structural properties of soft and hard carbons as a result of heat treatment and their XRD patterns)

4.3. Karbon Malzemelerin Na-İyon Anotlarında Kullanımı Üzerine Güncel Çalışmalar

(Current studies on the use of carbon materials in Na-ion anodes)

Li-iyon pillerde grafitik yapıya sahip yapıların anot olarak kullanımında LiC_6 şeklinde interkalasyon bileşiği oluşturulabilmesine karşın, Na-iyon pillerde Na^+ iyon çapından ötürü benzer bir şekilde interkalasyon, yani belli bir sabit mesafede sıralanan grafitik tabakaların arasına iyon eklenmesi, yapılamamaktadır. Na^+ iyonlarının araya eklenebilmesi işlemi ancak paralel grafen tabakaları arasındaki Van der Waals kuvvetlerinin aşılması, grafitik tabakaların arasının genişletilmesi ile mümkün olabilir [57]. Buna karşılık amorf yapıdaki sert karbonların Na-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanımı hakkındaki çalışmalar son derece umut vericidir. Na-iyon pillerde kullanılacak karbonların elektronik iletkenliği ve Na^+ interkalasyonu ve/veya adsorpsiyonu kritik önem taşıdığı için farklı fizikokimyasal özelliklere ve çeşitli morfolojilere sahip olan karbonlu malzemelerin özelliklerinin üretilebilmesi pil teknolojilerinin geliştirilebilmesinde büyük önem taşımaktadır. Çoğu zaman üretim koşullarının ayarlanması ve/veya hammadde kaynaklarını değiştirilmesi gibi basit işlemler bile Na-iyon pillerde kullanılacak karbon anotların elektrokimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Bu nedenle nanokarbonların sentez stratejilerinin geliştirilmesi, malzemenin Na^+ iyonlarının taşınım ve depolama özelliklerine etki eden parametrelerinin ayrı ayrı ve bütünlük etkilerinin tespit edilmesi ile yapısal özelliklerinin kontrol edilebilmesi elektrotların tasarımı için kritik bir öneme sahiptir. Örneğin, Stevens ve Dahn tarafından yürütülen çalışmada sert karbondaki sodyumlama mekanizmasını ifade eden bir model tanımlamış ve düzensiz karbona elektrokimyasal Na^+ iyonu eklenme mekanizmasının, noktasal kusurların varlığıyla desteklenen sodyum interkalasyonu ile ilişkili olduğu belirtmiştir. Literatürde kart evi (house of cards) modeli olarak bilinen bu modelde sert karbondaki paralel katmanlar arasında Na^+ iyonlarının interkalasyonu ve sonrasında nanogözetler içine Na^+ iyonlarının adsorpsiyonunun gerçekleşmesi ile Na^+ depolandığı ifade edilmiştir [59]. Fakat günümüzde Stevens ve Dahn tarafından önerilen Na^+ depolama mekanizması tartışmalıdır ve farklı araştırmacılar tarafından benzer karbonlu malzemeler için farklı mekanizmalar önerilmektedir. Bommier ve ark. tarafından yürütülen bir başka çalışmada ise turbostatik yapıdaki nano bölgelerin boyutunu değiştirip, yapısal kusurların Na^+ depolamasına etkisini incelenmiştir. Sonuçlar, düşük gerilim plato bölgesinde Na^+ depolama mekanizmasının grafitik tabakalar arasındaki Na^+ interkalasyonu ve gözenek yüzeyinde Na^+ adsorpsiyonu ile ilişkili olduğu sonucuna varmışlardır [60]. Alptekin ve ark. ise sert karbonlarda yüksek gerilim eğim bölgesinde düzensiz grafitik tabakalarda Na^+ depolamasında interkalasyonu; alçak gerilimin olduğu plato bölgesinde ise gözeneklere Na^+ girişinin baskın olduğu bir Na^+ depolama

mekanizmasının olduğunu belirtmişlerdir [61]. Günümüzde de halen farklı karbonlar üzerinde Na^+ depolama mekanizmasının aydınlatılmasını amaçlayan çalışmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Karbonun elektronik iletken olmasının yanı sıra ikincil pillerde kapasiteye de katkıda bulunması karbon esaslı malzemelerin pillerin hem pozitif hem de negatif elektrotlarında yoğun olarak tercih edilmesini sağlamaktadır. Karbon esaslı-malzeme elektrotlarda tek başına kullanılabilmesinin yanı sıra, farklı malzemeler içine takviye edilerek bu malzemenin sahip olduğu üstün mekanik özellikleri, yeni malzemelere aktarır ve elektrotların şarj ve deşarj sırasında oluşan gerilmeyi elektrotların karşılayabilmesini sağlar. Na^+ iyonu depolamak amacıyla literatürde karbon nanofiberler, nanoköpükler, mezo-gözenekli nanokarbonlar gibi pek çok malzeme incelenmiş olup, elde edilen sonuçlar sert karbon yapısının anotlarda üstün döngüsel kararlılık ve hız kapasitesine ulaşılması açısından umut verici olduğunu ortaya koymuştur. Bu konuda incelenen malzeme grupları ve güncel çalışmalar alt başlıklar halinde sunulmuştur.

4.3.1 Grafen, grafit ve genişletilmiş grafit

(Graphene, graphite and expanded graphite)

Grafitin tek katmanlı hali olan grafen, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarının oluşturduğu hegzagonal balpeteği şeklindeki kristal örgüsüne sahiptir. Grafenin petek kafesi, sigma bağları ile birbirine bağlanmış iki eşdeğer karbon atomunun alt örgülerinden oluşmaktadır [62]. Grafen, mikromekanik ayrılma, ışık ile ayrılma, sıvı fazda ayrılma, anodik bağlama, SiC üzerinde büyütme, metalden çöktürme, kimyasal buhar biriktirme, moleküler ışın epitaksiyesi gibi farklı yöntemler ile üretilebilmektedir. Düşük yoğunluk, geniş yüzey alanı, yüksek termal, elektrik ve mekanik özelliklerinin yanı sıra esnekliği sayesinde grafen çok önemli bir karbon esaslı malzeme olarak ön plana çıkmakta ve elektrokimyasal enerji depolama alanında kullanılabilir. Ayrıca grafenin fonksiyonlandırılabilirliği özelliği sayesinde grafen ile birçok hibrit ve kompozit malzeme üretilebilmektedir. Grafite, Li^+ iyonlarının grafite eklenebilmesi ile stokiometrik olarak LiC_6 bileşiği elde edilerek 372 mAh/g'lık teorik kapasite değerine erişilebileceği bilinmesine rağmen, aynı malzemenin Na^+ iyonlarını depolayabilme yeteneği değerlendirildiğinde, çok küçük miktarda Na^+ iyonunun grafite eklenebildiği tespit edilmiştir. Termodinamiksel olarak, grafitin Na^+ iyonlarına karşı son derece sınırlı bir kapasiteye sahip olması, grafit interkalasyon bileşiklerinin oluşmasından önce karbon yüzeyinin Na^+ ile kaplanması ile açıklanmaktadır [63]. Wang ve ark. tarafından yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çalışması ile Li, Na, K ve grafen tabakaları arasındaki bağlanma enerjisini hesaplandığında ise NaC_6 fazının interkalasyona elverişli olmayan bir bileşik olduğu tespit edilmiştir [63, 64].

Grafitik karbonların Na-iyon pillerde anot olarak kullanılması için yapılan çalışmalar başlıca heteroatom katkılama, grafitik tabakalar arası mesafeleri arttırmak, yüzey kusurları yaratmak gibi yapısal modifikasyonlara ve farklı elementler ile nanokompozitler, nanohibritler oluşturmak gibi farklı yöntemlere odaklanmaktadır. Metal oksitler, sülfidler, fosfitler gibi farklı nanopartiküllerin grafen matris ile nanokompozit ve nanohibrit yapılara dönüştürülmesi ile üretilen anotlarda daha hızlı ve kolay Na^+ iyonu difüzyonu, döngüler arasında gerçekleşen hacim değişimleri için uygun bölgeler yaratılması ve SEI tabakası oluşumunun engellenmesi mümkün olabilmektedir. Bu şekilde yapısı ayarlanmış kompozit ve hibrit anodlar, kendisini oluşturan bileşenlerden daha yüksek yük depolama kapasitesi ve şarj-deşarj döngüleri boyunca daha kararlı bir yapı sergileyebilmektedir. Örneğin, grafitik karbonları Na^+ depolamada kullanmak için ara grafit katmanları arasındaki mesafeyi genişletmek amacıyla Wen ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, grafitin oksidasyon ve kısmi indirgenmesi ile 0.43 nm'lik bir ara katman mesafesine sahip genişletilmiş bir grafit anot malzemesi üretilmiş ve bu malzeme ile 20 mA / g'de yaklaşık 300 mA · h / g 'lik yüksek geri dönüşümlü kapasite ve 2000 döngü boyunca kararlı bir performans elde edilmiştir. Sonuç olarak grafit benzer katmanlı yapıya sahip ama daha geniş kafes mesafesine sahip olan genişletilmiş grafitin Na^+ iyonlarının katmanlar arasına eklenip, çıkarılmasını tersinir bir şekilde yüksek kapasite ile sağladığı vurgulanmıştır [65]. Ling ve ark. [66] ise bor katkılanmış grafenin Na-iyon pillerde anot olarak kullanımını teorik olarak inceledikleri çalışmalarında bu malzemenin 762 mAh/g kapasiteye ulaşabileceğini ve bu değer de Li-iyon pillerde grafitin ulaşabileceği teorik değer çok üzerinde olduğunu vurgulamışlardır. Zhang ve ark. [67] birkaç katmanlı indirgenmiş grafen oksit (rGO) üzerine sabitlenmiş ultra ince SnO_2 'den oluşan bir nanohibrit anot malzemeyi hidrotermal yöntem ile sentezlemiş ve bu malzemenin Na-iyon pillerde elektrokimyasal performansını incelemişlerdir. Hummers methodu ile sentezlenen grafit oksit yerine aynı koşullarda karbon nanotüp kullanılarak da kompozitler hazırlanarak, elde edilen kompozitlerin performansları karşılaştırılmıştır. SnO_2 /rGO hibrit malzemesinin yüksek kapasite, uzun çevrim ömrü ve iyi hız kapasitesi sergilediği saptanmıştır. Liu ve ark. [68] ise farklı bir mikroyapıya sahip, üç boyutlu grafen köpük üzerinde indirgenmiş grafen nanotel yapısı üretmiş ve bu malzemenin Li ve Na-iyon piller için anot malzemesi olarak kullanılabilirliğini incelemiştir. Grafen nanotellerin sentezi için grafen oksit ve polistiren ile kalıplama yapılmış ve grafen oksit ile polistirenin pirolizi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen grafen nanotel ile Na-iyon pillerin anotları için, 1C hızında 1000 döngüden sonra kapasite azalması olmaksızın 301 mAh/g'dan fazla tersinir kapasite elde edilmiş ve üretilen anot ile 20C'lik hızda bile 200 mAh/g kadar yüksek bir tersinir kapasite karınmıştır. Elde edilen bu yüksek elektrokimyasal performansın, elektron ve iyon taşınımını sağlayan çok

boyutlu grafen yapısına, yüksek grafen kristalinitesine, geniş grafitik ara katman mesafesine ve yanal düzlemde bulunan kenarlar ve gözeneklere bağlı olduğu belirtilmiştir. Datta ve ark. [69] saf mikrokristalin Sn ile grafitin Sn/C kompozitleri mekanik öğütme ile hazırladıkları çalışmalarında kapasite ve kapasite düşüşü ile kompozitlerin döngülerdeki yapısal bütünlüğünün korunup korunmadığını incelemişlerdir. Saf mikrokristalin Sn, yaklaşık 0.18 V, 0.08 V ve 0.033 V pik potansiyel değerlerinde Na^+ iyonunun Sn ile yoğun elektrokimyasal tepkimelere girmesi nedeniyle 1. deşarj kapasitesi yaklaşık 856 mAh/g olarak elde edilmiştir. Bu pik potansiyeli değerlerinde oluşan fazların NaSn , Na_9Sn_4 ve $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ olması beklenmiş, ama saf kristalin yapıdaki Sn'in $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ oluşturmak için %400'e varan hacim genişlemesi gösterdiği ve hızlı kapasite düşüşüne neden olduğu saptanmıştır. Diğer yandan yaklaşık 90 nm kristalit boyutu ile üretilen Sn/C nanokompozitin 1. deşarj ve şarj kapasitelerinin yaklaşık 584 ve 419 mAh/g olduğu ve döngü başına yaklaşık % 0.7 kapasite düşüşü gerçekleştiği saptanmıştır. Sonuç olarak saf Sn'e göre Sn/C nanokompozitin daha iyi kapasite korumu ile Na-iyon pillerin anotlarında kullanılabilir bir malzeme olduğu belirlenmiştir. Su ve ark. [70] in-situ hidrotermal sentez yöntemi ile SnO_2 /grafen nanokompozitlerin üretimini gerçekleştirip bu kompozitin Na^+ depolama kapasitesini incelemişlerdir. Nanokompozit üretiminde grafen tabakalarının arasına SnO_2 yerleştirmiş ve elde edilen malzemenin özelliklerini hem SnO_2 kristalleri hem de grafen ile karşılaştırmışlardır. Galvanostatik şarj/deşarj ölçümleri, üretilen nanokompozitin, Na^+ depolanmasına karşı oldukça reaktif bir yapıda olduğunu göstermiştir. Üretilen kompozitin 700 mAh/g'ın üzerinde elde edilen yüksek tersinir özgül kapasitesi ve mükemmel çevrim ömrü ile hız performansı, Na-iyon pillerde umut verici bir anot olarak kullanılabilirliğini göstermiştir. Luo ve ark. [71] grafen tabakaların içine enkapsülendirilmiş SnO_2 'i karbon köpük ile kaplayarak bir kompozit üretmiş ve bu malzemenin hem Li^+ hem de Na^+ depolama kabiliyetini test etmişlerdir. İki boyutlu grafen matrisinin, Sn nanoparçacıklarının kümeleşmesini önleyen bir katman olarak görev yaptığını ve şarj/deşarj işlemleri sırasında hacim değişimini etkisini tamponlayan fiziksel bir bariyer görevi gördüğünü belirlemişlerdir. Böylece üretilen malzemenin hem Li^+ hem de Na^+ iyonlarının depolanması için mükemmel hız performansı ve döngüsel kararlılık gösterdiği, tersinir Na^+ depolama kapasitesinin ihmal edilebilecek bir kapasite düşüşü ile 413 mAh/g olduğu saptanmıştır. Song ve ark. [72] fosfor ve grafen nanotabakalarını kullanarak bilyalı deşarj ürettikleri hibrit malzemenin Na-iyon anot malzemesi olarak kullanımını araştırmış ve elde ettikleri sonuçları grafen yerine karbon siyahı kullanarak ürettikleri malzemenin sonuçları ile karşılaştırmışlardır. Grafen ile hazırlanan kompozitin daha iyi sonuç verdiği belirlenmiş ve bu kompozit yapısında, P parçacıklarının etrafındaki grafen tabakaları ile kimyasal bağ kurulduğunu saptamışlardır. Belirtilen kimyasal bağların elektriksel iletkenliğinin iyileşmesine katkı sağladığı

belirtilmiştir. Ayrıca grafenin, büyük hacim değişiklikleri sırasında fosforla elektrik temasını sürdürmek için iletken bir matris olarak davrandığı ve kararlı bir SEI tabakasının korunmasına yardımcı olduğu saptanmıştır. Üretilen bu hibrit nanoyapının mükemmel çevirim kararlılığı (60 döngüden sonra 1700 mAh/g) % 98'den daha fazla Kulombik verime ve 2077 mAh/g tersinir kapasiteye sahip olduğunu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, boyutu küçültülen fosforun Na⁺ iyonunu araya alma ve bırakma döngüleri boyunca üretilen anotta iyon transferi için daha düşük difüzyon yolları sağladığı ve iletken grafen tabakaları sayesinde de fosforun elektriksel iletkenliğinin arttığı saptanmıştır. Bu şekilde farklı grafitik nanokarbonlar ile hazırlanabilecek kompozitler ile sinerjik etkilerin yaratılabileceği de sunulan çalışmalardan anlaşılmaktadır.

4.3.2 Karbon nanotüp ve karbon nanofiber

(Carbon nanotube and carbon nanofiber)

Karbon nanotüp yapısal olarak grafenin yuvarlanıp tüp şekline getirilmiş bir formu olup, bu malzemenin özellikleri elmas ve grafitin özelliklerinin karışımı şeklinde ortaya çıkmaktadır. Ark deşarj, lazer ablasyonu ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri ile üretilen karbon nanotüpler uzunluk, kalınlık ve duvar sayısı türlerine göre farklı yapılara sahiptirler. Farklı yapıdaki karbon nanotüpler iyi elektriksel, termal ve mekanik özellikleri sayesinde birçok potansiyel kullanım alanına sahiptir. Karbon fiber ise içinde tübüler bir boşluk olmayan lif şeklinde bir karbon esaslı malzemelerdir. Karbon nanofiberler nano boyutta üretilen, yüksek yüzey-hacim oranına sahip olan yığılmış tabakalı, şerit halinde veya çapraz gibi değişik şekilde konumlanmış grafen tabakalarının istiflenmesiyle oluşan silindirik nanoyapılardır. Karbon nanofiberlerin mukavemeti ve elektriksel özellikleri karbon nanotüplerinkine benzemesine rağmen, karbon nanofiberlerin boyutları ve grafitik yapısı üretim esnasında daha iyi kontrol edilebilmektedir. Karbon nanofiberleri karbon nanotüplerden ayırt eden en temel özelliği ise fiberlerin dış duvarında nanotüplerden daha fazla kenar bölgesi oluşturan grafen tabakalarının çeşitli şekillerde istiflenmesidir. Bu kenar düzleminde oluşabilecek kusurlar ise elektroaktif analitlerin elektron transferini kolaylaştırabilir. Karbon nanotüplere kıyasla çok daha büyük bir fonksiyonel yüzey alanına sahip olan karbon nanofiberlerin yüzey aktif gruplarının hacime oranı, karbon nanotüplerinkinden çok daha büyüktür [50,73]. Karbon nanofiberlerin, elektrospinning, buhardan biriktirme, hidrotermal sentez, katalitik hidrojenasyon ve altlıklar üzerinde büyütme gibi farklı üretim yöntemleri mevcuttur [74-78]. Ayrıca karbon nanofiberlerin aktivasyon işlemi ile yüzey alanları artırılabilir ve gözenekli aktif karbon nanofiberler elde edilebilir. Aktivasyonun yanı sıra nitrik asit gibi kimyasallar veya elektrokimyasal yöntemler ile karbon nanofiberlerin oksidasyonu gerçekleştirilerek ana karbon iskeletinde bozulma olmaksızın oksijen içeren gruplar yapıya eklenip, nanofiberlerin modifikasyonu yapılabilir.

Karbon nanofiberler ve karbon nanotüpler ile üretilen kompozit malzemeler, grafen ve türevi kompozitlerine benzer olarak çok farklı özelliklere sahip maddelerin kombinasyonu ile elektrokimyasal enerji depolamada anotların performansını arttırmak için tasarlanabilmektedir. Örneğin, Dirican ve ark. [79] amorf karbon kaplanmış-SnO₂-elektrodepozit gözenekli karbon nanofiber (PCNF/SnO₂/C) kompozit malzemenin Na-iyon pillerde anot olarak elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. Elde edilen deneysel sonuçlar, bu malzemenin iyi Na⁺ depolama kapasitesine sahip olduğunu ve şarj/deşarj döngülerinde yapısal bütünlüğünü koruduğunu göstermiştir. Elektrokimyasal testler, bu kompozit anodun, yüksek kapasite (374 mAh/g), iyi kapasite korunumu (% 82.7) ve yüksek Kulombik verime (100. döngüden sonra % 98.9) sahip olduğunu göstermiştir. PCNF/SnO₂/C kompozitinde, karbon nanofiber matrisin gözenekli yapısının, nano ölçekli kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve karbon kaplama katmanları ile birlikte SnO₂ parçacıklarının hacim genişlemesini absorbe etmeye yardımcı olduğu ve böylece çevrimler sırasında iyi bir döngüsel kararlılık gösterdiğini belirlemişlerdir. Wang ve ark. [80] tarafından ise SnO₂ ve çift duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) kullanarak, solvotermal sentez yöntemi ile nanokompozit anot malzemesi üretilmiş ve Na-iyon pillerde anot olarak incelenmiştir. Araştırmacıların kullandıkları kompozit üretim yöntemi ile SnO₂ nanoparçacıklarının MWCNT'lerde uniform bir şekilde dağıldığı saptanmış ve elde edilen kompozitin ilk döngüde yüksek bir Na⁺ depolama kapasitesine (839 mAh/g), iyi bir çevirim ömrü ve Kulombik verime sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu kompozitin, hem MWCNT hem de SnO₂'nin tek başlarına erişemediğinden daha iyi bir çevirim performansı gösterdiği tespit edilmiş ve bu iyi elektrokimyasal özellikler MWCNT ile SnO₂ arasındaki sinerjik etkilere bağlanmıştır. Zhu ve ark. [81] tarafından yürütülen çalışmada ise tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) demeti içine kırmızı fosforu dağıtarak P/SWCNT kompozit yapısını elde etmiş ve malzeme anot olarak incelenmiştir. Buharlaştırma-yoğuşurma yöntemiyle tahribatsız bir şekilde üretilen bu kompozitin iletkenliğinin ve mekanik dayanımının güçlü SWCNT ağ yapısı ile sağlandığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak üretilen kompozitin yüksek Na⁺ depolama kapasitesine (50 mA/g kompozit akım yoğunluğunda; yaklaşık 700 mah/g kompozit) ve hız kapasitesine (200 mA/g kompozitte; yaklaşık 300 mAh/g kompozit) sahip olduğu ve 2000 döngü sonrasında bile % 80 kapasite korunumu sergilediği tespit edilmiştir. Li ve ark. [82] tarafından yürütülen benzer bir çalışmada ise ticari mikro boyuttaki kırmızı fosfor ile MWCNT'ler basitçe karıştırılarak üretilen kompozitin 1675 mAh/g'luk tersinir kapasiteye eriştiği ve 10 döngü sonrasında bile % 76'nın üzerinde bir kapasite korunumu sağlanabileceği saptanmıştır. Ran ve ark. [83] elektroçekme ve ardından gerçekleştirilen ısı işlemi ile Sn₄P₃ nanoparçacıklarının gözenekli karbon nanofiber içine hapsederek elde ettikleri kompozitin elektrokimyasal performansını incelemişlerdir. Karbon

nanofiberdeki gözenekli bölgelerin elektrolitin fibere kolayca nüfus etmesini sağlayarak, elektrokimyasal tepkime bölgelerinin sayısını arttırdığı belirlenmişlerdir. Karbon gözenekler içinde SnO_2 'in dağılması ile SnO_2 'in iletkenliğinin arttığı, Na^+ iyonu difüzyonunu kolaylaştığı ve şarj/deşarj boyunca yüksek hacim değişimlerinin tamponlandığı saptanmıştır. Liang ve ark. [90] soğan yapısına benzer mezogözenekli karbonu, kırmızı fosfor için bir konak yapı olarak kullanarak, karbonun yüksek yüzey alanı ve içten bağlantılı gözenekli yapısına fosfor enkapsülasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Üretilen bu C/P kompozit sonrasında Na -iyon pillerde anot olarak kullanılmak üzere test edildiğinde kompozit yapıdaki karbonun, döngüler boyunca fosforda gözlemlenen hacim genişlemesini hafiflettiğini ve daha hızlı Na^+ taşınımını sağladığı belirlenmiştir. Üretilen kompozit anotun 2 C'de yaklaşık 1287 mAh/g'lık hız performansına ulaştığı ve 0.5 C'de 150 döngü sonrasında bile 1058 mAh/g'lıkdeşarj kapasitesini koruduğu saptanmıştır. Sonuç olarak yapılan çalışmadan karbonun, fosfor ile birlikte kompozitinin anot olarak kullanılmasının döngüsel yapı kararlılığına katkı sağladığı belirlenmiştir. Liu ve ark. [91] ise Sn_4P_3 'ü ince bir karbon tabakası ile kaplayarak yumurta kabuğu yapısında bir karbon- Sn_4P_3 kompozit yapısı üretmiş ve bu malzemenin Na -iyon pillerde anot olarak kullanımını incelemişlerdir. Sonuçlar, kabuk ve nanoparçacıklar arasında kalan boşluğun, karbon kabuğu deforme etmeden ve dış yüzeydeki SEI tabakasını bozmadan Sn_4P_3 'ün genleşmesine izin verdiğini göstermiştir. Elde edilen küresel kompozitin, 790 mAh/g'a ulaşan tersinir kapasite ile yüksek hız kapasitesi ve kararlı döngü performansı sergilediği saptanmıştır. Xu ve ark. anot olarak azot katkılanmış grafitik köpük kullandıklarında 0.02 ve 3 V arasında 852.6 mAh/g başlangıç tersinir kapasiteye erişmişlerdir. Ayrıca bu grafitik köpüğün 150 döngü sonrasında bile kapasitesinin % 69.7'sini koruduğu tespit edilmiştir [92]. Elizabeth ve ark. tarafından yürütülen bir çalışmada ise karides kabuklarının NaOH ile aktivasyonu ile ürettikleri gözenekli karbonların anot olarak kullanılabilirliğini incelenmiş ve bu malzeme ile 200 döngü boyunca 0.1 A/g'da 325 mAh/g tersinir özgül kapasite elde edileceği saptanmıştır [93]. Li ve ark. ise, gözenekli karbonlarda bulunan yapısal kusurların tersinir kapasiteye etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla selülozun pirolizi sonucu elde ettikleri karbonlu malzemeyi 6 sn gibi kısa bir süre mikrodalgada ısıtmış ve böylece kapasitesini 204'den 308 mAh/g'a arttırmışlardır [94]. Ticari aktif karbonu kömür katranı zifti ile kaplayıp çekirdek-kabuk yapısına sahip gözenekli bir karbon malzemenin üretildiği bir başka çalışmada ise, Li ve ark. üretilen malzemenin 391 mAh/g kapasiteye ve %80 başlanık Kulonbik verime sahip olduğunu belirlemişlerdir. Bu yüksek başlangıç kulombik veriminin, elektrolitin penetrasyonunu engelleyen kalın karbon katmanından ve iç gözeneklikten kaynaklandığı belirtilmiştir. Ayrıca bu karbon anotun 100 döngü sonrasında bile kapasitesinin % 97'sini koruduğu saptanmıştır [95]. Yang ve ark. glukozun ötektik tuz varlığında hidrotermal karbonizasyonu ile

4.3.3 Gözenekli karbonlar ve küresel karbonlar

(Porous carbons and spherical carbons)

Gözenekli, küresel ve benzer morfolojik yapıdaki sert karbonlu malzemelerin Na -iyon pillerde yüksek kapasite ve uzun çevrim ömrü nedeniyle en umut verici anot malzemelerinden biri olduğu bilinmektedir. Gözenekli karbonlar terimi, yapısında düzenli veya düzensiz bir şekilde mikrokristalin bölgeleri de içeren, farklı boyuttaki gözenek yapılarını (makro, mezo ve mikrogözeneklere) bünyesinde barındırabilecek aktif karbon, karbon moleküler elek, biyo-kömür (biyo-char), karbon köpük, karbon siyahı, karbon aerojel gibi farklı malzemeleri içeren genel bir terimdir. Bu malzemelerin düzensiz yapısında daha fazla kusurlar ve daha az grafitik bölgeler olması nedeniyle, Na^+ iyonlarının interkalasyonu için daha fazla aktif alanlar sağlayabilmektedir. Gözenekli karbonlar, fiziksel ve kimyasal aktivasyonun ile üretilebileceği gibi metal tuzları veya organometalik bileşikler varlığında gerçekleştirilen katalitik aktivasyon işlemiyle de elde edilebilmektedir. Ayrıca farklı altlıklar kullanılarak veya polimerler ile karışımlar hazırlanarak bu karbonlu malzemelerin gözenek yapılarının ayarlanması ve yüzey alanının artırılabilmesi mümkündür [84,85] Buhar biriktirme, hidrotermal karbonizasyon, arkdeşarj, lazer ablasyonu, altlık kullanımı ve polimerizasyon-karbonizasyon gibi farklı yöntemlerle üretilebilen küresel karbonların, hammadde kaynağına ve uygulanan üretim yöntemi ve koşullarına göre küreciklerin boyutları (ve boyut dağılımı), mikroyapısı ve kristalinetisi önemli ölçüde değişmektedir [86,87]. Ayrıca küresel karbonlara aktivasyon işlemleri uygulanarak gözenekli bir yapı elde edilebilmektedir [88].

Gözenekli ve küresel karbonların özellikle farklı anot malzemelerinin kimyasal kararlılığını arttırmak için bir destek malzemesi olarak kullanımı çalışmaları son derece umut verici sonuçlar sergilemektedir. Karbonun nano ölçekteki aktif malzemenin iç gerilimini tamponladığı, elektriksel iletkenliğe katkı sağladığı ve böylece iyi bir döngü kararlılığı sağladığı çalışmalar literatürde öne çıkmaktadır. Örneğin, Jahel ve ark. [89] kalıplama yöntemi ile mezogözenekli karbonun gözeneklerine SnO_2 parçacıklarını homojen bir şekilde yerleştirerek kompozit bir malzeme üretmiş ve bu malzemenin Na^+ depolama kapasitesinin belirlemişlerdir. Elektrokimyasal testler sonucunda, malzemenin başlangıç tersinir kapasitesini 780 mAh/g olarak elde etmişler ve yüksek akım hızında (50 C, 1800 mAh/g) bile 100 ve 4000

döngüden sonra, sırasıyla %80 ve %97 kapasite korunumu olduğunu belirlemişlerdir. Karbon gözenekler içinde SnO_2 'in dağılması ile SnO_2 'in iletkenliğinin arttığı, Na^+ iyonu difüzyonunu kolaylaştığı ve şarj/deşarj boyunca yüksek hacim değişimlerinin tamponlandığı saptanmıştır. Liang ve ark. [90] soğan yapısına benzer mezogözenekli karbonu, kırmızı fosfor için bir konak yapı olarak kullanarak, karbonun yüksek yüzey alanı ve içten bağlantılı gözenekli yapısına fosfor enkapsülasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Üretilen bu C/P kompozit sonrasında Na -iyon pillerde anot olarak kullanılmak üzere test edildiğinde kompozit yapıdaki karbonun, döngüler boyunca fosforda gözlemlenen hacim genişlemesini hafiflettiğini ve daha hızlı Na^+ taşınımını sağladığı belirlenmiştir. Üretilen kompozit anotun 2 C'de yaklaşık 1287 mAh/g'lık hız performansına ulaştığı ve 0.5 C'de 150 döngü sonrasında bile 1058 mAh/g'lıkdeşarj kapasitesini koruduğu saptanmıştır. Sonuç olarak yapılan çalışmadan karbonun, fosfor ile birlikte kompozitinin anot olarak kullanılmasının döngüsel yapı kararlılığına katkı sağladığı belirlenmiştir. Liu ve ark. [91] ise Sn_4P_3 'ü ince bir karbon tabakası ile kaplayarak yumurta kabuğu yapısında bir karbon- Sn_4P_3 kompozit yapısı üretmiş ve bu malzemenin Na -iyon pillerde anot olarak kullanımını incelemişlerdir. Sonuçlar, kabuk ve nanoparçacıklar arasında kalan boşluğun, karbon kabuğu deforme etmeden ve dış yüzeydeki SEI tabakasını bozmadan Sn_4P_3 'ün genleşmesine izin verdiğini göstermiştir. Elde edilen küresel kompozitin, 790 mAh/g'a ulaşan tersinir kapasite ile yüksek hız kapasitesi ve kararlı döngü performansı sergilediği saptanmıştır. Xu ve ark. anot olarak azot katkılanmış grafitik köpük kullandıklarında 0.02 ve 3 V arasında 852.6 mAh/g başlangıç tersinir kapasiteye erişmişlerdir. Ayrıca bu grafitik köpüğün 150 döngü sonrasında bile kapasitesinin % 69.7'sini koruduğu tespit edilmiştir [92]. Elizabeth ve ark. tarafından yürütülen bir çalışmada ise karides kabuklarının NaOH ile aktivasyonu ile ürettikleri gözenekli karbonların anot olarak kullanılabilirliğini incelenmiş ve bu malzeme ile 200 döngü boyunca 0.1 A/g'da 325 mAh/g tersinir özgül kapasite elde edileceği saptanmıştır [93]. Li ve ark. ise, gözenekli karbonlarda bulunan yapısal kusurların tersinir kapasiteye etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla selülozun pirolizi sonucu elde ettikleri karbonlu malzemeyi 6 sn gibi kısa bir süre mikrodalgada ısıtmış ve böylece kapasitesini 204'den 308 mAh/g'a arttırmışlardır [94]. Ticari aktif karbonu kömür katranı zifti ile kaplayıp çekirdek-kabuk yapısına sahip gözenekli bir karbon malzemenin üretildiği bir başka çalışmada ise, Li ve ark. üretilen malzemenin 391 mAh/g kapasiteye ve %80 başlanık Kulonbik verime sahip olduğunu belirlemişlerdir. Bu yüksek başlangıç kulombik veriminin, elektrolitin penetrasyonunu engelleyen kalın karbon katmanından ve iç gözeneklikten kaynaklandığı belirtilmiştir. Ayrıca bu karbon anotun 100 döngü sonrasında bile kapasitesinin % 97'sini koruduğu saptanmıştır [95]. Yang ve ark. glukozun ötektik tuz varlığında hidrotermal karbonizasyonu ile

ürettikleri çalışmalarında, elde edilen küresel karbon ile Na-iyon pillerde 100 mA/g'da 350 mAh/g kapasiteye ulaşılabilirliğini saptamışlardır. Bu küresel karbonun % 86'dan fazla bir başlangıç Kulombik verime sahip olduğu 500 mA/g akım yoğunluğunda bile 261 mAh/g kapasite ile üstün hız kapasitesi değerlerine ulaşabildiği belirlenmiştir [96]. Lu ve ark. tarafından aerosol sprey pirolizi ile CuO/C küreleri hazırlanarak bu kompozit malzemenin Na-iyon pillerde anot olarak performansı icelenmiştir. CuO nanoparçacıklarının homojen olarak karbon matrisi içine koyulması sonucunda elde edilen malzemenin 200 mA/g akım yoğunluğunda 600 döngüden sonra 402 mAh/g kapasite saptadığı görülmüştür. 2000 mA/g gibi yüksek bir akım yoğunluğunda 304 mAh/g kapasite elde edilen malzemenin üstün elektrokimyasal performansının, elektronik iletkenliğin artmasından ve şarj-deşarj işlemleri boyunca elektrodun gerilimini ve hacim değişimini etkilemesinden kaynaklandığı belirtilmiştir [97]. Yang ve ark [98] zayıf elektriksel iletkenliğe ve hızlı kapasite kayıplarına sahip olan FeP ile karbon matrisine gömülü bir gözenekli nanofiber malzemeyi elektroçekme, karbonizasyon, oksidasyon ve fosforlama ile üretmiş ve bu malzemenin Li ve Na-iyon pillerde yüksek özgül kapasiteye ve 1000 döngü sonrasında bile iyi döngüsel kararlılığa sahip olduğunu belirlemişlerdir. Araştırmacılar karbon matrisinin hem iyon taşınımını arttırdığını hem de döngü esnasında yapısal değişimleri en aza indirdiğini vurgulamışlardır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

(RESULTS AND DISCUSSION)

Tekrar şarj edilip defalarca kullanılabilir özelliğine sahip olan ikincil piller günümüz teknolojileriyle olan uyumları ve enerjiyi taşınabilir ve tekrar kullanılabilir kilmaları gibi avantajlarından dolayı elektrokimyasal enerji depolama yöntemleri arasında öne çıkmaktadır. Özellikle cep telefonu, diz üstü bilgisayar gibi mobil cihazların yaygınlaşması ve hibrit elektrikli taşıtların geliştirilmesiyle günümüzde yoğun olarak kullanılan Li-iyon pillere alternatif oluşturabilecek, ucuz, güvenli ve yüksek kapasiteye sahip pillerin geliştirilerek, yakın gelecekte son tüketiciye sunulması gerekmektedir. Bu noktada, sodyumun lityuma göre uygun maliyetiyle birlikte dünyada bol bulunması göz önünde bulundurulduğunda, sürdürülebilirlik açısından Na-iyon pil teknolojilerinin geliştirilmesinin önemi göze çarpmaktadır.

Anot gibi Na-iyon pillerde bulunan her bir pil bileşeninin üretim süreci ve elektrokimyasal performansı, bu malzemelerin yapı-özellik ilişkisi ve üretim koşullarına yüksek oranda bağlıdır. Bu nedenle, Na-iyon pillerde kullanılacak anot malzemelerinin yapısal özellikleri ile elektrokimyasal performansları arasındaki ilişkinin kesin bir şekilde ifade edilmesi ve en uygun elektrokimyasal özellikleri gösteren yapıların tasarlanması

ve üretiminin optimize edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, Na-iyon pillerin tasarımında karbon esaslı malzemelerin anot olarak kullanımı dikkate alınarak, konu hakkındaki güncel gelişmeler üzerinde durulmuştur. Amorf karbondan grafit kadar uzanan farklı mikroyapıya sahip karbon-esaslı malzemelerin üretim koşulları ve/veya hammaddelerinin değiştirilmesi veya heteroatom katkılama ve/veya modifikasyon gibi işlemlerinin yapılabilmesi ile bu malzemelerin özelleştirilmesi mümkündür. Ayrıca, karbonlu malzemelerin özelliklerinin farklı malzeme gruplarının özellikleri ile birleştirilerek karbon-esaslı kompozitlerin ve hibritlerin üretimi, Na-iyon pillerin anotlarının yüksek Na⁺ iyonu depolama kapasitesinin ve uzun çevirim ömrü gibi gereksinimlerinin beraberce karşılanabilmesi için uygun bir yöntem olarak göze çarpmaktadır. Yüksek kapasite, yüksek kulombik verim ve uzun yaşam döngüsü ile düşük üretim maliyetine sahip yeni nesil Na-iyon pillerde kullanılacak karbon esaslı anot malzemelerin üretilerek, elektrolit ve katot gibi pil bileşenler ile tasarımı hakkında günümüzde yürütülen çalışmalar, gelecekte kullanılacak elektrokimyasal enerji depolama uygulamaları için umut vaat eden yenilikçi yaklaşımlardır.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazarı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Gamzenur ÖZSİN: Derlemeyi yapmış ve önceki çalışmaların sonuçlarını analiz etmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Zhao, Y., Wang, L. P., Sougrati, M. T., Feng, Z., Leconte, Y., Fisher, A., Srinivasan, M., and Xu, Z., "A review on design strategies for carbon based metal oxides and sulfides nanocomposites for high performance Li and Na ion battery anodes", *Advanced Energy Materials*, 7(9):1601424 (2017).
- [2] Ibrahim, H., Ilinca, A., and Perron, J., "Energy storage systems—Characteristics and comparisons", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(5): 1221-1250, (2008).
- [3] Bagotsky, V.S., "Fundamentals of Electrochemistry" Vol. 44. John Wiley & Sons, (2005).
- [4] Üçtepe, A., "Lityum iyon bataryalarda silisyum/karbon kompozitlerinin anot malzemesi olarak kullanılması ve optimizasyonu" Gebze Teknik Üniversitesi (2019).
- [5] Sundén, B., "Hydrogen, Batteries and Fuel Cells" Academic Press (2019).

- [6] Budde-Meiwes, H., Drillkens, J., Lunz, B., Muennix, J., Rothgang, S., Kowal, J., and Sauer, D. U., "A review of current automotive battery technology and future prospects", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, 227(5):761-776, (2013).
- [7] Doğan M. "*Katı Hal Enerji Depolama Cihazlarında Fosfat Esaslı Ucuz Çözüm Yaklaşımları*" Sakarya Üniversitesi (2019).
- [8] Xie, F., Xu, Z., Guo, Z., and Titirici, M. M. "Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond", *Progress in Energy*, 2(4), 042002 (2020).
- [9] Berg, H., "*Batteries for electric vehicles: materials and electrochemistry*" Cambridge University Press (2015).
- [10] Goodenough, J. B., and Kim, Y. "Challenges for rechargeable Li batteries", *Chemistry of Materials*, 22(3):587-603, (2010).
- [11] Yang, X., and Rogach, A. L. "Electrochemical techniques in battery research: a tutorial for nonelectrochemists", *Advanced Energy Materials*, 9(25):1900747 (2019).
- [12] Huang, Y., Zhao, L., Li, L., Xie, M., Wu, F., and Chen, R. "Electrolytes and Electrolyte/Electrode Interfaces in Sodium-Ion Batteries: From Scientific Research to Practical Application", *Advanced Materials*, 31(21): 1808393, (2019).
- [13] Hwang, J. Y., Myung, S. T., and Sun, Y. K. "Sodium-ion batteries: present and future", *Chemical Society Reviews*, 46(12): 3529-3614, (2017).
- [14] Vaalma, C., Buchholz, D., and Passerini, S. "Non-aqueous potassium-ion batteries: a review" *Current Opinion in Electrochemistry*, 9:41-48, (2018).
- [15] Kamat, P. V., "Lithium-Ion Batteries and Beyond: Celebrating the 2019 Nobel Prize in Chemistry—A Virtual Issue", *ACS Energy Letters*, 4(11): 2757-2759, (2019).
- [16] Shanmugam, R., "*Synthesis and characterization of inorganic materials for sodium-ion batteries*" Michigan State University (2015).
- [17] Dahbi, M., Yabuuchi, N., Kubota, K., Tokiwa, K., and Komaba, S. "Negative electrodes for Na-ion batteries", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(29):15007-15028 (2014).
- [18] Nayak, P. K., Yang, L., Brehm, W., and Adelhelm, P., "From lithium-ion to sodium-ion batteries: advantages, challenges, and surprises", *Angewandte Chemie International Edition*, 57(1): 102-120, (2018).
- [19] Okoshi, M., Yamada, Y., Yamada, A., and Nakai, H. "Theoretical analysis on de-solvation of lithium, sodium, and magnesium cations to organic electrolyte solvents", *Journal of the Electrochemical Society*, 160(11): A2160 (2013).
- [20] Hu, Y. S., and Lu, Y. "2019 Nobel Prize for the Li-Ion Batteries and New Opportunities and Challenges in Na-Ion Batteries" *ACS Publications* (2019).
- [21] Kubota, K., Dahbi, M., Hosaka, T., Kumakura, S., and Komaba, S. "Towards K-ion and Na-ion batteries as "Beyond Li-Ion", *The Chemical Record* 18(4): 459-479 (2018).
- [22] Bakalci, H. "*Investigation of anode properties and battery performances of metal mixed graphites for lithium ion batteries*", İstanbul Teknik Üniversitesi (2015).
- [23] Liang, Y., Lai, W. H., Miao, Z., and Chou, S. L. "Nanocomposite materials for the sodium-ion battery: a review" *Small* 14(5): 1702514. (2018).
- [24] Bommier, C., and Ji, X. "Electrolytes, SEI Formation, and Binders: A Review of Nonelectrode Factors for Sodium-Ion Battery Anodes" *Small* 14(16):1703576 (2018).
- [25] Fukunaga, A., Nohira, T., Kozawa, Y., Hagiwara, R., Sakai, S., Nitta, K. and Inazawa, S. "Intermediate-temperature ionic liquid NaFSA-KFSA and its application to sodium secondary batteries" *Journal of Power Sources* 209:52-56 (2012).
- [26] Ding, C., Nohira, T., Kuroda, K., Hagiwara, R., Fukunaga, A., Sakai, S., Nitta, K. and Inazawa, S. "NaFSA-C1C3pyrFSA ionic liquids for sodium secondary battery operating over a wide temperature range" *Journal of Power Sources*, 238: 296-300.(2013).
- [27] Usui, H., Domi, Y., Fujiwara, K., Shimizu, M., Yamamoto, T., Nohira, T., Hagiwara, R., and Sakaguchi, H. "Charge-discharge properties of a Sn4P3 negative electrode in ionic liquid electrolyte for Na-ion batteries" *ACS Energy Letters* 2(5): 1139-1143 (2017).
- [28] Wang, Y., Song, S., Xu, C., Hu, N., Molenda, J., and Lu, L. "Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery—A short review" *Nano Materials Science* 1(2): 91-100. (2019).
- [29] Heo, J. W., Banerjee, A., Park, K. H., Jung, Y. S., and Hong, S. T. "New Na-Ion Solid Electrolytes Na4-xSn1-xSbxS4 (0.02 ≤ x ≤ 0.33) for All-Solid-State Na-Ion Batteries" *Advanced Energy Materials* 8(11): 1702716 (2018).
- [30] Kim, T. W., Park, K. H., Choi, Y. E., Lee, J. Y., and Jung, Y. S. "Aqueous-solution synthesis of Na3SbS4 solid electrolytes for all-solid-state Na-ion batteries" *Journal of Materials Chemistry A* 6(3): 840-844 (2018).
- [31] Ni'mah, Y. L., Cheng, M. Y., Cheng, J. H., Rick, J., and Hwang, B. J. "Solid-state polymer nanocomposite electrolyte of TiO2/PEO/NaClO4 for sodium ion batteries" *Journal of Power Sources* 278:375-381 (2015).
- [32] Chevri er, V. L., and Ceder, G. "Challenges for Na-ion negative electrodes" *Journal of The Electrochemical Society* 158(9): A1011 (2011).
- [33] Peters, J., Buchholz, D., Passerini, S., and Weil, M. "Life cycle assessment of sodium-ion batteries" *Energy & Environmental Science* 9(5):1744-1751 (2016).
- [34] Rajagopalan, R. and L. Zhang, "*Advanced Materials for Sodium Ion Storage*" CRC Press. (2019).
- [35] Lee, B., Paek, E., Mitlin, D., and Lee, S. W. "Sodium metal anodes: Emerging solutions to dendrite growth" *Chemical Reviews* 119(8): 5416-5460 (2019).
- [36] Iermakova, D. I., Dugas, R., Palac in, M. R., and Ponrouch, A. "On the comparative stability of Li and Na metal anode interfaces in conventional alkyl carbonate electrolytes" *Journal of The Electrochemical Society* 162(13): A7060 (2015).
- [37] Perveen, T., Siddiq, M., Shahzad, N., Ihsan, R., Ahmad, A., and Shahzad, M. I. "Prospects in anode materials for sodium ion batteries-A review" *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 119: 109549 (2020).
- [38] Cui, J., Yao, S., and Kim, J. K. "Recent progress in rational design of anode materials for high-performance Na-ion batteries" *Energy Storage Materials* 7:64-114. (2017).
- [39] Zhang, Z., Zhao, X., and Li, J. "SnSe/carbon nanocomposite synthesized by high energy ball milling as an anode material for sodium-ion and lithium-ion batteries" *Electrochimica Acta* 176:1296-1301 (2015).

- [40] Nzabahimana, J., Liu, Z., Guo, S., Wang, L., and Hu, X. "Top-Down Synthesis of Silicon/Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Mechanical Milling and Etching" *ChemSusChem* 13:1923-1946 (2020).
- [41] Rane, A. V., Kanny, K., Abitha, V. K., and Thomas, S. "Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites". In Synthesis of inorganic nanomaterials (pp. 121-139). Woodhead Publishing (2018).
- [42] Cevher, Ö., "Lityum iyon piller için fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile metaloksit-karbon kompozit anotların geliştirilmesi" Sakarya Üniversitesi (2018).
- [43] Carlsson, J. O., and Martin, P. M., "Chemical vapor deposition-in Handbook of Deposition Technologies for films and coatings" William Andrew Publishing (2010).
- [44] Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., and Kalpaklı, Y. "General principles of sol-gel" *Sigma: Journal of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi* 31(4) (2013).
- [45] Ovenstone, J., and Yanagisawa, K. "Effect of hydrothermal treatment of amorphous titania on the phase change from anatase to rutile during calcination" *Chemistry of Materials*, 11(10):2770-2774 (1999).
- [46] Guo, M., Diao, P., Wang, X., and Cai, S. "The effect of hydrothermal growth temperature on preparation and photoelectrochemical performance of ZnO nanorod array films" *Journal of Solid State Chemistry* 178(10): 3210-3215 (2005).
- [47] Cengiz, E. C., and Demir-Cakan, R. "TiO₂ embedded hydrothermally synthesized carbon composite as interlayer for lithium-sulfur batteries" *Journal of Solid State Electrochemistry* 24(10):2469-2478 (2020).
- [48] Vengatesan, M. R., Edathil, A. A., Kadirvelayutham, P., and Banat, F. "Chicken feathers as an intrinsic source to develop ZnS/carbon composite for Li-ion battery anode material" *Materials Chemistry and Physics*, 122953 (2020).
- [49] Marsh, H. and F.R. Reinoso "Sciences of carbon materials" Universidad de Alicante (2000).
- [50] Özsin, G., "Farklı organik atıklardan zift esaslı karbon fiber üretimi ve karakterizasyonu" Anadolu Üniversitesi (2017).
- [51] Burchell, T.D., "Carbon materials for advanced Technologies". Elsevier (1999).
- [52] Inagaki, M., Kang, F., Toyoda, M., and Konno, H. "Advanced materials science and engineering of carbon". Butterworth-Heinemann (2013).
- [53] Franklin, R. E. "Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons" *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 209(1097):196-218 (1951).
- [54] Besenhard, J.O., "Handbook of battery materials" John Wiley & Sons (2008).
- [55] Kılıç, M. "Biyokütle esaslı karbon köpük üretimi ve karakterizasyonu" (2015).
- [56] Özsin, G., "Production and characterization of activated carbon from pistachio-nut shell" Middle East Technical University (2011).
- [57] Muñoz-Márquez, M. Á., Saurel, D., Gómez-Cámer, J. L., Casas-Cabanas, M., Castillo-Martínez, E., and Rojo, T. "Na-ion batteries for large scale applications: a review on anode materials and solid electrolyte interphase formation" *Advanced Energy Materials* 7(20): 1700463 (2017).
- [58] Bommier, C., and Ji, X. "Recent Development on Anodes for Na-Ion Batteries" *Israel Journal of Chemistry* 55(5):486-507 (2015).
- [59] Stevens, D. A., and Dahn, J. R. "The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials" *Journal of The Electrochemical Society*, 148(8): A803 (2001).
- [60] Bommier, C., Surta, T. W., Dolgos, M., and Ji, X. "New mechanistic insights on Na-ion storage in nongraphitizable carbon" *Nano Letters*, 15(9): 5888-5892 (2015).
- [61] Alptekin, H., Au, H., Jensen, A. C., Olsson, E., Goktas, M., Headen, T. F., Adelhelm, P., Cai, Q., Drew A. J., and Titirici, M. M. "Sodium Storage Mechanism Investigations Through Structural Changes in Hard Carbons" *ACS Applied Energy Materials*, 3(10): 9918-9927 (2020).
- [62] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., and Ruoff, R. S. "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications" *Advanced Materials* 22(35):3906-3924 (2010).
- [63] Luo, W., Shen, F., Bommier, C., Zhu, H., Ji, X., and Hu, L. "Na-ion battery anodes: materials and electrochemistry" *Accounts of Chemical Research*, 49(2): 231-240 (2016).
- [64] Wang, Z., Selbach, S. M., and Grande, T. "Van der Waals density functional study of the energetics of alkali metal intercalation in graphite" *RSC Advances*, 4(8):4069-4079 (2014).
- [65] Wen, Y., He, K., Zhu, Y., Han, F., Xu, Y., Matsuda, I., Ishii, Y., Cumings, J., Wang, C. "Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries" *Nature Communications*, 5(1), 1-10. (2014).
- [66] Ling, C., and Mizuno, F. "Boron-doped graphene as a promising anode for Na-ion batteries" *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(22): 10419-10424. (2014).
- [67] Zhang, Y., Xie, J., Zhang, S., Zhu, P., Cao, G., and Zhao, X. "Ultrafine tin oxide on reduced graphene oxide as high-performance anode for sodium-ion batteries" *Electrochimica Acta*, 151: 8-15 (2015).
- [68] Liu, X., Chao, D., Su, D., Liu, S., Chen, L., Chi, C., Lin, J., Shen, Z.X., Zhao, J., Mai, L., and Li, Y. "Graphene nanowires anchored to 3D graphene foam via self-assembly for high performance Li and Na ion storage" *Nano Energy*, 37: 108-117 (2017).
- [69] Datta, M. K., Epur, R., Saha, P., Kadakia, K., Park, S. K., and Kumta, P. N. "Tin and graphite based nanocomposites: Potential anode for sodium ion batteries" *Journal of Power Sources*, 225: 316-322 (2013).
- [70] Su, D., Ahn, H. J., and Wang, G. "SnO₂@ graphene nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries with superior electrochemical performance" *Chemical Communications*, 49(30):3131-3133 (2013).
- [71] Luo, B., Qiu, T., Ye, D., Wang, L., and Zhi, L. "Tin nanoparticles encapsulated in graphene backbone carbonaceous foams as high-performance anodes for lithium-ion and sodium-ion storage" *Nano Energy*, 22:232-240 (2016).
- [72] Song, J., Yu, Z., Gordin, M. L., Hu, S., Yi, R., Tang, D., Walter, T., Regula, M., Choi, D., Li, X., Manivannan, A., and Manivannan, A. "Chemically bonded phosphorus/graphene hybrid as a high performance anode for sodium-ion batteries" *Nano Letters* 14(11):6329-6335 (2014).

- [73] Huang, J., Liu, Y., and You, T. "Carbon nanofiber based electrochemical biosensors: A review". *Analytical Methods*, 2(3):202-211. (2010).
- [74] Zhang, E., Tang, Y., Zhang, Y., Guo, C., and Yang, L. "Hydrothermal synthesis of β -nickel hydroxide nanocrystalline thin film and growth of oriented carbon nanofibers" *Materials Research Bulletin*, 44(8), 1765-1770. (2009).
- [75] Chen, C. S., Lin, J. H., You, J. H., and Yang, K. H. "Effects of Potassium on Ni- K/Al₂O₃ Catalysts in the Synthesis of Carbon Nanofibers by Catalytic Hydrogenation of CO₂" *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(11): 3773-3781 (2010).
- [76] Gupta, V. K., Agarwal, S., Tyagi, I., Sohrabi, M., Fakhri, A., Rashidi, S., and Sadeghi, N. "Microwave-assisted hydrothermal synthesis and adsorption properties of carbon nanofibers for methamphetamine removal from aqueous solution using a response surface methodology" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 41: 158-164 (2016).
- [77] Xing, Y., Wang, Y., Zhou, C., Zhang, S., and Fang, B. "Simple synthesis of mesoporous carbon nanofibers with hierarchical nanostructure for ultrahigh lithium storage" *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(4):2561-2567 (2014).
- [78] Peng, S., Li, L., Lee, J. K. Y., Tian, L., Srinivasan, M., Adams, S., and Ramakrishna, S. "Electrospun carbon nanofibers and their hybrid composites as advanced materials for energy conversion and storage", *Nano Energy*, 22:361-395. (2016).
- [79] Dirican, M., Lu, Y., Ge, Y., Yildiz, O., and Zhang, X. "Carbon-confined SnO₂-electrodeposited porous carbon nanofiber composite as high-capacity sodium-ion battery anode material" *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(33): 18387-18396 (2015).
- [80] Wang, Y., Su, D., Wang, C., and Wang, G. "SnO₂@MWCNT nanocomposite as a high capacity anode material for sodium-ion batteries" *Electrochemistry Communications*, 29: 8-11. (2013).
- [81] Zhu, Y., Wen, Y., Fan, X., Gao, T., Han, F., Luo, C., Liou, S.C. and Wang, C. "Red phosphorus-single-walled carbon nanotube composite as a superior anode for sodium ion batteries" *ACS Nano* 9(3): 3254-3264 (2015).
- [82] Li, W. J., Chou, S. L., Wang, J. Z., Liu, H. K., and Dou, S. X. "Simply mixed commercial red phosphorus and carbon nanotube composite with exceptionally reversible sodium-ion storage" *Nano Letters*, 13(11):5480-5484 (2013).
- [83] Ran, L., Gentle, I., Lin, T., Luo, B., Mo, N., Rana, M., Li, M., Wang, L., and Knibbe, R. "Sn₄P₃@ Porous carbon nanofiber as a self-supported anode for sodium-ion batteries" *Journal of Power Sources*, 461, 228116 (2020).
- [84] Chuenchom, L., Kraehnert, R., and Smarsly, B. M. "Recent progress in soft-templating of porous carbon materials" *Soft Matter*, 8(42) 10801-10812 (2012).
- [85] Lee, J., Kim, J., and Hyeon, T. "Recent progress in the synthesis of porous carbon materials". *Advanced Materials*, 18(16):2073-2094. (2006).
- [86] Roberts, A. D., Li, X., and Zhang, H. "Porous carbon spheres and monoliths: morphology control, pore size tuning and their applications as Li-ion battery anode materials" *Chemical Society Reviews*, 43(13):4341-4356 (2014).
- [87] Guo, H., Ding, B., Wang, J., Zhang, Y., Hao, X., Wu, L., An, Y., Dou, H. and Zhang, X. "Template-induced self-activation route for nitrogen-doped hierarchically porous carbon spheres for electric double layer capacitors" *Carbon*, 136, 204-210 (2018).
- [88] Liu, S., Zhao, Y., Zhang, B., Xia, H., Zhou, J., Xie, W., and Li, H. "Nano-micro carbon spheres anchored on porous carbon derived from dual-biomass as high rate performance supercapacitor electrodes". *Journal of Power Sources*, 381, 116-126 (2018).
- [89] Jahel, A., Ghimbeu, C. M., Darwiche, A., Vidal, L., Hajjar-Garreau, S., Vix-Guterl, C., and Monconduit, L. "Exceptionally highly performing Na-ion battery anode using crystalline SnO₂ nanoparticles confined in mesoporous carbon". *Journal of Materials Chemistry A*, 3(22):11960-11969 (2015).
- [90] Liang, X., Chang, C., Guo, W., Jiang, X., Xiong, C., and Pu, X. "Red phosphorus/onion-like mesoporous carbon composite as high-performance anode for sodium-ion battery" *ChemElectroChem*, 6(22):5721-5727 (2019).
- [91] Liu, J., Kopold, P., Wu, C., van Aken, P. A., Maier, J., and Yu, Y. "Uniform yolk-shell Sn₄P₃@ C nanospheres as high-capacity and cycle-stable anode materials for sodium-ion batteries". *Energy & Environmental Science*, 8(12):3531-3538 (2015).
- [92] Xu, J., Wang, M., Wickramaratne, N. P., Jaroniec, M., Dou, S., and Dai, L. "High-performance sodium ion batteries based on a 3D anode from nitrogen-doped graphene foams" *Advanced Materials*, 27(12): 2042-2048 (2015).
- [93] Elizabeth, I., Singh, B. P., Trikha, S., and Gopukumar, S. "Bio-derived hierarchically macro-meso-micro porous carbon anode for lithium/sodium ion batteries" *Journal of Power Sources*, 329: 412-421. (2016).
- [94] Li, Z., Chen, Y., Jian, Z., Jiang, H., Razink, J. J., Stickle, W. F., Joerk, C. N., and Ji, X. "Defective hard carbon anode for Na-ion batteries" *Chemistry of Materials*, 30(14):4536-4542 (2018).
- [95] Li, Q., Zhu, Y., Zhao, P., Yuan, C., Chen, M., and Wang, C. "Commercial activated carbon as a novel precursor of the amorphous carbon for high-performance sodium-ion batteries anode". *Carbon*, 129: 85-94 (2018).
- [96] Yang, L., Hu, M., Lv, Q., Zhang, H., Yang, W., and Lv, R. "Salt and sugar derived high power carbon microspheres anode with excellent low-potential capacity". *Carbon*, 163: 288-296 (2020).
- [97] Lu, Y., Zhang, N., Zhao, Q., Liang, J., and Chen, J. "Micro-nanostructured CuO/C spheres as high-performance anode materials for Na-ion batteries". *Nanoscale*, 7(6):2770-2776 (2015).
- [98] Yang, Y., Fu, W., Lee, D. C., Bell, C., Drexler, M., Ma, Z. F., Magasinski, A., Yush N, G., and Alamgir, F. M. "Porous FeP/C composite nanofibers as high-performance anodes for Li-ion/Na-ion batteries" *Materials Today Energy*, 16: 100410 (2020)