



Araştırma Makalesi - Research Article

## AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Tipi Yüksek-Entropili Oksitlerin Sentezi ve Elektrokimyasal Performansları

### Synthesis and Electrochemical Performances of AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Type High-Entropy Oxides

Ersu Lökçü<sup>1\*</sup>

Geliş / Received: 08/02/2023

Revize / Revised: 10/07/2023

Kabul / Accepted: 28/08/2023

#### ÖZ

Yüksek entropili oksitler, sahip oldukları yüksek performanslı lityum depolama özellikleri sayesinde, araştırmacılar tarafından yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Bu çalışmada da Li-iyon pillerde alternatif anot malzemesi olarak kullanılması öngörülen spinel yapılı yüksek entropili oksitler olan (Mg<sub>0,2</sub>Co<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Cu<sub>0,2</sub>Zn<sub>0,2</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve (Fe<sub>0,2</sub>Co<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Cr<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,2</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, geleneksel katı hal yöntemiyle 1300 °C' de sentezlenmiştir. Sentezlenen oksitlerin yapısal karakterizasyonları XRD, SEM ve FTIR teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ardından Li-iyon yarı hücrelerde anot olarak elektrokimyasal performansları belirlenmiştir. (Mg<sub>0,2</sub>Co<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Cu<sub>0,2</sub>Zn<sub>0,2</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve (Fe<sub>0,2</sub>Co<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Cr<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,2</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> elektrotlarının ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla 1688 mA sa. g<sup>-1</sup> ve 1265 mA sa. g<sup>-1</sup> olup bunlara karşılık gelen başlangıç kolumbik verimlilikleri de %80,8 ve %84,4 olarak belirlenmiştir. Numuneler yapılarındaki elektrokimyasal olarak aktif/inaktif katyon oranlarından dolayı çevrim kararlılığı ve kapasite açısından farklı performanslar sergilemiştir. Bu nedenle, bu çalışma, Li-iyon piller için çeşitli kimyasal kombinasyonlar ile tasarlanacak yeni yüksek entropili oksit esaslı anotlarının geliştirilmesi için bir bakış açısı sunmaktadır.

**Anahtar Kelimeler-** Yüksek Entropili Oksit, Anot, Li-iyon piller

#### ABSTRACT

Due to their high-performance lithium storage properties, high-entropy oxides are being intensively studied by researchers. In this study, spinel structured high entropy oxides (Mg<sub>0,2</sub>Co<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Cu<sub>0,2</sub>Zn<sub>0,2</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (Fe<sub>0,2</sub>Co<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Cr<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,2</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, which are projected to be used as alternative anode materials in Li-ion batteries, were synthesized using the conventional solid-state method at 1300 °C. The structural characterization of the synthesized oxides was performed using XRD, SEM, and FTIR techniques. Subsequently, the electrochemical performances of the oxides as anodes in Li-ion half-cells were determined. The initial discharge capacities of (Mg<sub>0,2</sub>Co<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Cu<sub>0,2</sub>Zn<sub>0,2</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (Fe<sub>0,2</sub>Co<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Cr<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,2</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrodes are 1688 mA h g<sup>-1</sup> and 1265 mA h g<sup>-1</sup> respectively and their corresponding initial columbic efficiencies were calculated as 80.8% and 84.4%. Due to the ratios of electrochemically active/inactive cations in their structures, they displayed varying cycling stability and capacity performances. Thus, this study provides a perspective for the development of new high-entropy oxide- based anodes for lithium-ion batteries to be designed with various chemical combinations.

**Keywords-** High Entropy Oxide, Anode, Li-ion batteries

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [elokcu@ogu.edu.tr](mailto:elokcu@ogu.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0002-1972-627X>)  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 26040, Türkiye

## I. GİRİŞ

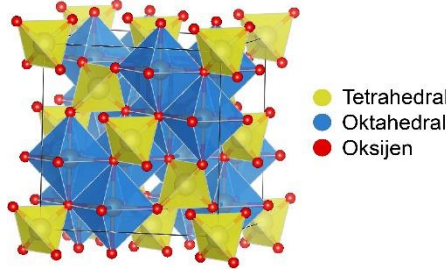
Günümüzde temiz ve sürdürülebilir enerji için artan talep, yüksek kapasiteli enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesini de kaçınılmaz hale getirmiştir. Keşfedildiği günden bu yana taşınabilir elektronik cihazlar için ana güç kaynağı haline gelen şarj edilebilir Li-iyon piller, elektrikli araçlar gibi yüksek kapasitelere ihtiyaç duyan uygulamalar için de kısa ve orta vadede en umut verici sistemlerdir [1]. Li-iyon piller üzerine gerçekleştirilen çalışmalar hızla devam etmekte olup bu pillerin kapasitelerinin daha da artırılması hedeflenmektedir [1, 2]. Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmaların büyük bir bölümü aktif elektrot malzemeleri olan üstün performanslı anot ve katot malzemeleri sentezi üzerine yoğunlaşmıştır [2-4].

Anot malzemeleri arasında ise alaşımlama tipi ve dönüşüm tipi anot malzemeleri, yüksek kapasite değerleri sayesinde enterkalasyon tipi (grafit) anot malzemelerine alternatif olarak gözükmektedir [5]. Bu tip anotlarda meydana gelen reaksiyonlar, enterkalasyon tipi elektrotlarda gerçekleşen  $\text{Li}^+$  iyonunun çevrimsel giriş çıkış işleminden oldukça farklıdır.  $\text{Li}^+$  iyonunun çevrimsel giriş çıkış işlemi elektrotlarda önemli bir değişikliğe (hacimsel) neden olmaz; bu yüzden verimlilik ve tersinirlik özelliklerinden dolayı enterkalasyon tipi elektrotların kullanıldığı Li-iyon piller ticari olarak yaygınlaşabilmiştir [5]. Dönüşüm ve alaşımlama tipi elektrotlar ise yüksek kapasite değerleri sergilese de, birçoğunda karşılaşılan düşük çevrim ömrü, düşük kinetik performans ve düşük enerji verimliliği gibi sorunlar bu elektrotların kullanımını sınırlandırmaktadır [6, 7].

Malzeme bilimindeki itici güçlerin başında fonksiyonel özelliklere sahip yeni malzemelerin keşfi gelmektedir. Yüksek entropili alaşımların keşfi de bu hususa verilebilecek en iyi örneklerdendir. Yüksek entropili alaşım kavramı en az beş farklı bileşenin eşmolar veya eşmolarla yakın oranlarda karıştırılması ve bu sayede konfigürasyonel entropinin kontrolü yoluyla faz kararlılığının sağlandığı tek fazlı katı eriyik alaşımları olarak tanımlanmaktadır [8]. Yüksek entropili alaşımların keşfi aynı zamanda, yüksek entropili karbür, nitrür, borür, sülfür ve oksit gibi birçok yeni yüksek entropili malzemelerin ortaya çıkmasına neden olmuştur [9, 10].

Bu malzemeler arasında ise dönüşüm tipi anot olarak yüksek entropili oksit sınıfına dâhil  $\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$  malzemesinin Li-iyon piller için yüksek kapasitede çevrim kabiliyetine sahip olduğu ve klasik anot malzemelerinden büyük ölçüde farklı bir davranış sergilediği gösterilmiş ve çevrim kabiliyetindeki bu iyileşmenin entropi stabilizasyonundan kaynaklandığı ispatlanmıştır [11]. Sarkar ve ekibi tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada Rock-Salt yapıdaki  $\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$  yüksek entropili oksit anodun 200  $\text{mA g}^{-1}$  akım yoğunluğunda 500 çevrim boyunca 590  $\text{mA sa. g}^{-1}$  kapasite sergilediği rapor edilmiştir [11]. Wang ve ekibi tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise spinel yapıdaki  $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$  yüksek entropili oksidin Li-iyon piller için anot malzemesi olarak elektrokimyasal performansları incelenmiş ve 300 çevrim sonunda 500  $\text{mA g}^{-1}$  akım yoğunluğunda 400  $\text{mA sa. g}^{-1}$  lık kararlı kapasite değerleri gözlemlenmiştir [12]. Dönüşüm tipi anot malzemelerde oldukça yavaş olan reaksiyon kinetiklerine çözüm getirebilecek bir başka çalışmada ise Chen ve ekibi  $(\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.2})_3\text{O}_4$  yüksek entropili oksidinin 2000  $\text{mA g}^{-1}$  gibi yüksek akım yoğunluğunda 800 çevrim boyunca 300  $\text{mA sa. g}^{-1}$  kapasite sergilediğini rapor etmişlerdir [13]. Bu çalışmalardan sonra birçok farklı kristal yapıda, kompozisyonda ve morfolojide yüksek entropili oksitler sentezlenmiş ve Li-iyon pillerde anot olarak elektrokimyasal performansları incelenmiştir [14-16]. Gerçekleştirilen bu çalışmalar göz önüne alındığında sayısız kombinasyonun olduğu ve yapıya dâhil edilecek oksitlerin çok çeşitli özellikler sergileyebileceği görülmektedir. Bu yüzden farklı kristal yapı ve stokiyo metrilere yeni yüksek entropili oksitlerin keşfi halen yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

Yukarıda bahsedilen gelişmeleri dikkate aldığımızda  $\text{AB}_2\text{O}_4$  formuyla bilinen spinel yapıdaki oksitlerin yüksek entropili malzeme tasarımına uygun olarak sentezlenmesi düşünülebilir. Bu yapılar (Şekil 1), 24 katyonla çevrelenmiş 32 anyondan oluşan oktahedral ve tetrahedral kafeslerde düzenlenmiş geniş ve karmaşık birim hücreye sahiptir [17]. Sahip oldukları bu yapı sayesinde eşsiz elektriksel [18], manyetiksel [19] ve elektrokimyasal [20] özellikler sergileyebilmektedirler. Ayrıca, literürde  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (A= Zn, Ni, Co, Cu, Mn, Cd; B= Fe, Co) formundaki çok bileşenli oksitlerin tek bileşenli geçiş metal oksit elektrotlara göre daha üstün lityum depolama özelliği sergilediği rapor edilmiştir [21, 22]. Bu yüzden bu çalışmada da Li-iyon pillerde anot olarak kullanılması öngörülen yeni  $\text{AB}_2\text{O}_4$  spinel tipi yapıların yüksek entropili oksit formunda sentezlenmesi, karakterize edilmesi ve elektrokimyasal performanslarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda  $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (MCNCZ) ve  $(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (FCNCM) yüksek entropili oksitler geleneksel katı hal metodu ile sentezlenmiştir.



Şekil 1. Spinel kristal yapısının şematik gösterimi.

## II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### A. Yüksek Entropili Oksitlerin Sentezi

Tablo 1' deneysel çalışmalarda kullanılan başlangıç kimyasallarının özellikleri ve miktarları verilmiştir.  $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})Fe_2O_4$  (MCNCZ) ve  $(Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cr_{0.2}Mn_{0.2})Fe_2O_4$  (FCNCM) sentezi için stokiometrik oranlarda her bir numune için toplam 1 gram olacak şekilde hassas terazide tartılan oksitler etanol ortamında bilyalı değirmen (Fritsch Pulverisette 7 Premium Line) yardımıyla 300 rpm' de 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Ardından elde edilen karışım kurutulduktan sonra tek eksenli mekanik pres yardımıyla 200 MPa basınç altında 10 mm' lik silindirik kalıp kullanılarak şekillendirilmiştir. Son olarak elde edilen numuneler istenilen nihai kristal yapıya ulaşmak adına 12 saat süreyle 1300 °C sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulmuş ve bu süre sonunda havada hızlı soğutulmuş işlem sonlandırılmıştır. Havada soğutulan numuneler elektrot hazırlama aşamasından önce 400 rpm' de 24 saat süreyle öğütülmüştür.

Tablo 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan başlangıç kimyasallarının özellikleri ve miktarları.

$(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})Fe_2O_4$		$(Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cr_{0.2}Mn_{0.2})Fe_2O_4$	
MgO (% 99,9 Alfa Aesar)	0,0359 gram	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (% 97 Sigma-Aldrich)	0,7411 gram
CoO (% 99,9 Sigma-Aldrich)	0,0668 gram	CoO (% 99,9 Sigma-Aldrich)	0,0654 gram
NiO (% 99, Alfa Aesar)	0,0666 gram	NiO (% 99, Alfa Aesar)	0,0652 gram
CuO (% 99,7 Alfa Aesar)	0,0709 gram	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% 99,9 Sigma-Aldrich)	0,0663 gram
ZnO (% 99, Alfa Aesar)	0,0726 gram	MnO (% 99 Sigma-Aldrich)	0,0619 gram
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (% 97 Sigma-Aldrich)	0,6872 gram		

### B. Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları

Numunelerin kristal yapısı ve faz analizi, X-ışını kırınım (XRD) tekniği ile incelenmiştir. XRD analizi Cu K $\alpha$  radyasyonu ( $\lambda = 0,154$  nm) altında  $2\theta=10-90^\circ$  aralığında ve  $2^\circ$  dak<sup>-1</sup> tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin morfolojik analizi ise taramalı elektron mikroskopisi (SEM) tekniği ile incelenmiştir. Numunelerin FTIR spektrumları, PerkinElmer Spectrum Two cihazı ile elde edilmiştir.

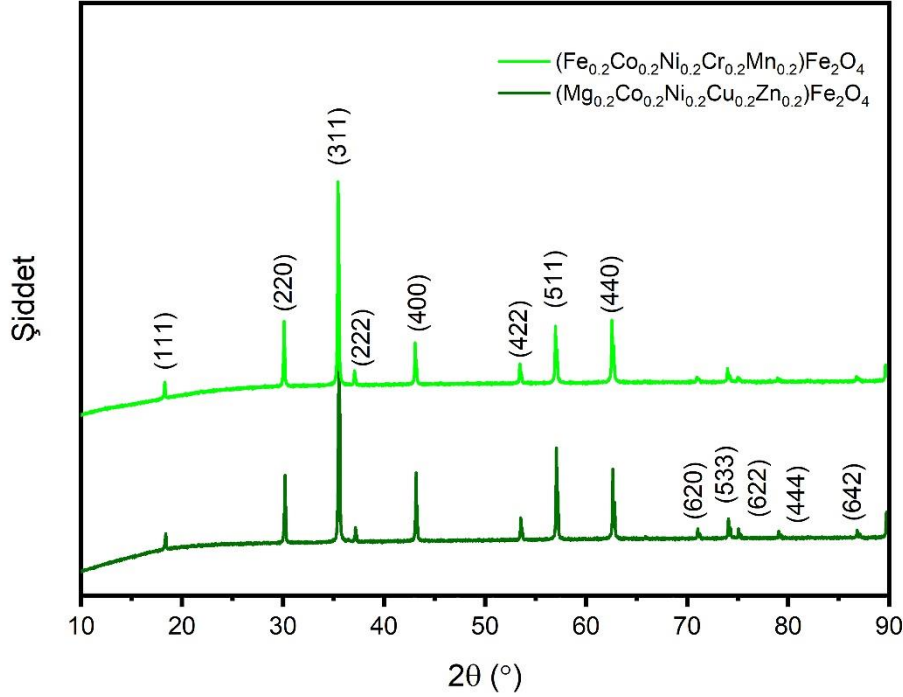
### C. Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen numuneler (ağırlıkça %75), Super P asetilen siyahı (ağırlıkça %15) ve PVDF (Polivinilidin Florür) (%10) ile NMP (N-Metil-2-pirolidon) içerisinde 300 rpm' de 30 dakika boyunca bilyalı değirmen yardımıyla karıştırılmıştır. Ardından elde edilen elektrot çamuru bakır folyo üzerine kaplanarak 80°C sıcaklıkta vakum kontrollü desikatörde (J.P Selecta: Vacuo-Temp, -70 cmHg) 24 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Son olarak elektrot kesme cihazı ile kesilen nihai elektrotlar düğme tipi pil için hazır hale getirilmiş ve elektroaktif malzeme ağırlığı ~2,2 mg olarak ölçülmüştür.

Hazırlanan yüksek entropili oksit esaslı elektrotların elektrokimyasal performansı CR2016 düğme tipi Li-iyon yarı hücrede belirlenmiştir. Karşıt elektrot olarak 0,2 mm kalınlığında ve 15,8 mm çapında lityum folyo kullanılmıştır. Elektrolit olarak ise 1M LiPF<sub>6</sub>:EC:DMC (Lityum heksaflüorofosfat:Etilen karbonat:Dimetil karbonat) separatör görevi gören GF/F tipi cam fiber kağıdına damlatılarak kullanılmıştır. Pil hücresinin montajı atmosfer (argon) kontrollü ortamda (eldivenli kutu: O<sub>2</sub> < 0,1 ppm ve H<sub>2</sub>O < 0,1 ppm) gerçekleştirilmiştir. 100 mA g<sup>-1</sup> akım yoğunluk değerlerinde galvanostatik olarak gerçekleştirilen şarj-deşarj deneylerine 3,00 V (şarj)-0,01 V (deşarj) Li/Li<sup>+</sup> potansiyeline kadar devam edilmiştir.

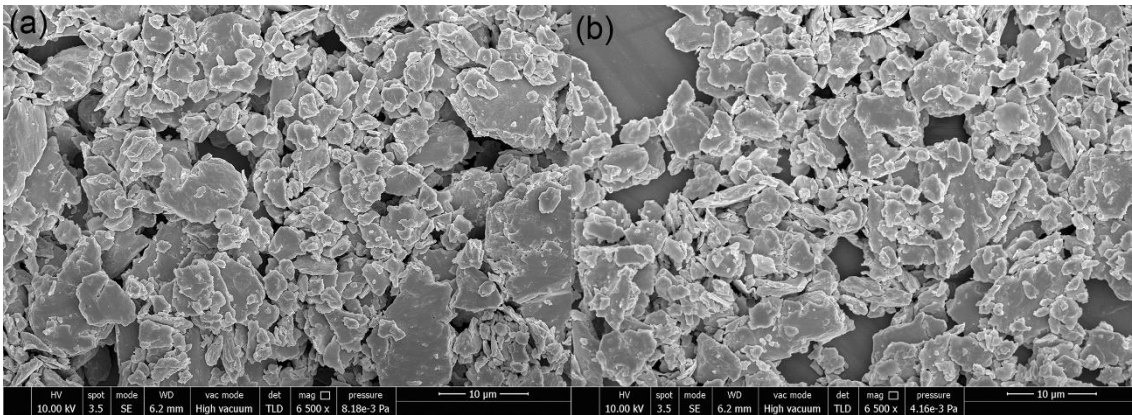
### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 2' de sentezlenen MCNCZ ve FCNCM numunelerinin XRD desenleri verilmiştir. Şekilde görülen 18,32°, 30,09°, 35,45°, 37,06°, 43,07°, 53,43°, 56,95°, 62,57°, 71,06°, 74,09°, 75,12°, 79,06° ve 86,86° 2θ değerlerindeki kırınım pikleri sırasıyla (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533), (622), (444) ve (642) Fd3-m uzay grubuna ait kübik spinel düzlemlerine karşılık gelmektedir [23]. Kırınım piklerinin pozisyonları FCNCM numunesine göre verilmiş olup Şekil 1' den görüldüğü üzere pik pozisyonlarında çok az miktarda kayma söz konusudur. Bu durum AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapısında A tarafında bulunan katyonların yarıçap farklılığından kaynaklanmaktadır. Numuneler tek faz olarak yüksek entropili malzeme formunda başarıyla sentezlenmiş olup herhangi bir ikinci faza veya kalıntıya rastlanmamıştır.



Şekil 2. MCNCZ ve FCNCM numunelerinin XRD desenleri.

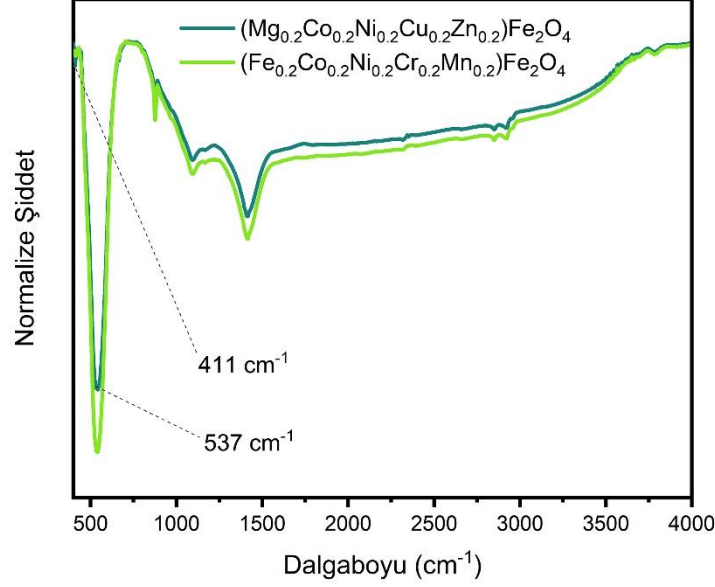
Şekil 3a ve Şekil 3b' de sırasıyla MCNCZ ve FCNCM numunelerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Her iki numunede benzer morfolojiye sahip olmakla beraber, sentezleme tekniğinin doğasından (geleneksel katı hal metodu ve öğütme) dolayı düzensiz forma sahip numunelerinin partikül boyutları 1-6 µm arasında değişim göstermektedir.



Şekil 3. MCNCZ ve FCNCM numunelerinin SEM görüntüleri.

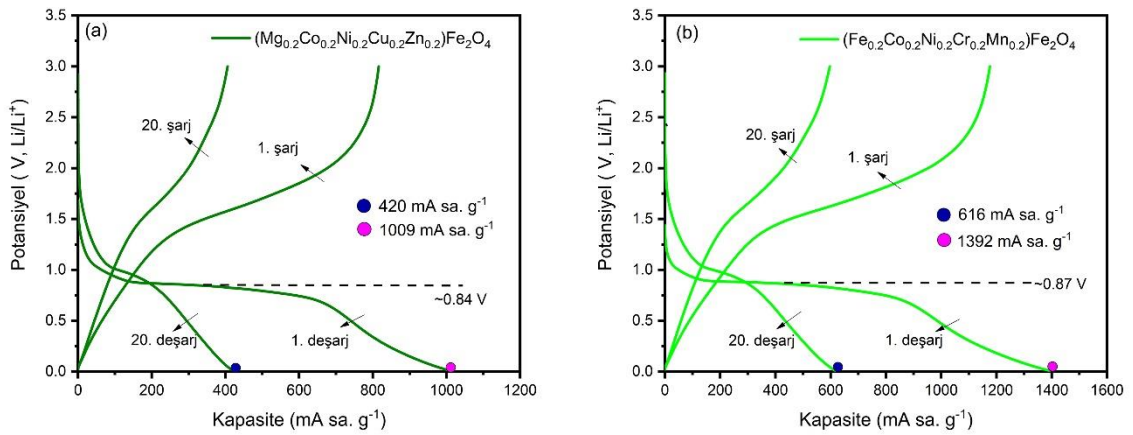
Şekil 4'te sentezlenen numunelerin 400 cm<sup>-1</sup> - 4000 cm<sup>-1</sup> aralığındaki FTIR spektrumları verilmiştir. Literatürden bilindiği üzere spinel yapısına sahip malzemelerde M-O bağlarına ait absorpsiyon pikleri 600 cm<sup>-1</sup> in altında yer almaktadır. Bu bölgede yer alan ve genellikle ~546 cm<sup>-1</sup> ve ~410 cm<sup>-1</sup> civarında bulunan iki pik

sırasıyla tetrahedral ve oktahedral konumlara karşılık gelmektedir [24, 25]. Tetrahedral ve oktahedral konumlar için bant pozisyonlarındaki fark M-O bağ mesafelerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4’ de oktahedral konuma karşılık gelen absorpsiyon piki her iki numune için de belirgin bir şekilde görülürken pik pozisyonlarında önemli bir değişiklik söz konusu değildir.



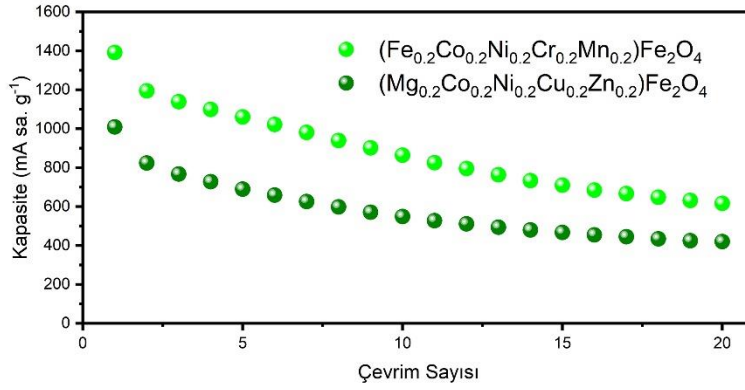
Şekil 4.  $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$  ve FCNCM numunelerinin FTIR spektrumları.

Şekil 5a ve 5b’ de sırasıyla MCNCZ ve FCNCM anotlarının kullanıldığı Li-iyon pil hücrelerine ait galvanostatik şarj-deşarj eğrileri verilmiştir. Şekil 5’ den görüldüğü üzere MCNCZ ve FCNCM elektrotların ilkdeşarj kapasiteleri sırasıyla  $1009 \text{ mA sa. g}^{-1}$  ve  $1392 \text{ mA sa. g}^{-1}$ ’ dir. Genellikle dönüşüm tipi elektrotlar yüksek başlangıçdeşarj kapasite değerleri sergilemelerine rağmen, bu işlem sırasında yüzeylerinde oluşan SEI tabakası ve şarj işlemindeki bazı kinetik sınırlamalar nedeniyle düşük başlangıç kolombik verimine (< % 80) sahiptirler [26]. Ancak bu değer MCNCZ elektrodu için % 80,8; FCNCM elektrodu için ise % 84,4 olarak bulunmuştur. Yüksek değerliğe sahip ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) katyonların varlığı ve göreceli yüksek çalışma potansiyelleri (0.5 V vs  $\text{Li/Li}^+$ ) benzer tip malzemelerde başlangıç kolombik verimini arttırmaktadır [26]. Bu doğrultuda  $\text{AB}_2\text{O}_4$  tipi spinel yüksek entropili oksitler başlangıç kolombik verimliliği açısından umut vaat eden malzeme gruplarındandır.



Şekil 5. MCNCZ ve FCNCM numunelerinin galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.

Şekil 6’ da elektrotların 20 çevrim boyunca çevrim performansları sunulmuştur. Her iki elektrotta benzer çevrim performansı sergilemekte olup 20. çevrim sonunda MCNCZ elektrodunun kapasitesi  $420 \text{ mA sa. g}^{-1}$ , FCNCM elektrodunun kapasitesi ise  $616 \text{ mA sa. g}^{-1}$  olarak ölçülmüştür.



Şekil 6. Elektrotların 100 mA g<sup>-1</sup> akım yoğunluğundaki çevrim performansı.

Ancak görüldüğü üzere elektrotların 20 çevrim boyunca kapasite koruma oranları %41-%44 arasındadır. Kristal yapının tetrahedral ve oktahedral bölgelerindeki elektrokimyasal aktif (Co, Ni, Cu, Zn, Fe) ve inaktif (Mg) metal katyonlarının dağılımı elektrokimyasal performanslar üzerinde doğrudan etkilidir. Bu sebeple gelecek çalışmalar için farklı stokiometrilere yüksek entropili oksitlerin sentezlenmesi ve yapıda bulunan katyonların elektrokimyasal performanslar üzerine rollerinin belirlenmesi hedeflenebilir. Ayrıca oldukça yeni bir malzeme grubu olan yüksek entropili malzemelerin mikro boyutlardan nano boyutlara değişik morfolojilerde sentezi ve iletkenliği yüksek olan karbon esaslı yapılar ile kompozit formda elektrot olarak tasarlanması çalışmaları da gelecek vaat eden araştırma konularıdır.

#### IV. SONUÇLAR

MCNCZ ve FCNCM malzemeleri geleneksel katı hal metodu ile yüksek entropili formda başarıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen yüksek entropili oksitlerde spinel yapı oluşumu XRD metodu ile ispatlanmıştır. Ardından elektrot olarak lityum depolama özellikleri CR2016 düğme tipi Li-iyon yarı hücrelerde belirlenmiştir. MCNCZ ve FCNCM elektrotlarının ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla 1009 mA sa. g<sup>-1</sup> ve 1392 mA sa. g<sup>-1</sup> belirlenmiş olup; başlangıç kolombik verimlilikleri de %80' nin üzerindedir. Yapıda bulunan elektrokimyasal inaktif Mg<sup>2+</sup> katyonunun yüksek entropili oksitlerde kapasite değerlerinin azalmasına ancak göreceli olarak çevrim kararlılığının iyileşmesine neden olduğu görülmüştür. Dönüşüm tipi yüksek entropili oksit esaslı anotların gelişimine katkı sağlayacak bu çalışma ile yapıdaki elektrokimyasal aktif/inaktif katyonların miktarlarının optimizasyonu ile farklı elektrokimyasal performanslara ulaşılabileceği ve daha fazla araştırma yapılması gerekliliği ortaya konmuştur.

#### KAYNAKLAR

- [1] Fichtner, M. (2022). Recent Research and Progress in Batteries for Electric Vehicles, *Batteries and Supercaps*, 5, 1–9.
- [2] Kim, T., Song, W., Son, D. Y., Ono, L. K., & Qi, Y. (2019). Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized Technologies, *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 2942–2964.
- [3] Bresser, D., Passerini, S., & Scrosati, B. (2016). Leveraging valuable synergies by combining alloying and conversion for lithium-ion anodes. *Energy and Environmental Science*, 9(11), 3348–3367.
- [4] Ye, Z., Qiu, L., Yang, W., Wu, Z., Liu, Y., Wang, G., Song, Y., Zhong, B., & Guo, X. (2021). Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Chemistry - A European Journal*, 27(13), 4249–4269.
- [5] Zhang, H., Yang, Y., Ren, D., Wang, L., & He, X. (2021). Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances, *Energy Storage Materials*, 36, 147–170.
- [6] Puthusseri, D., Wahid, M., & Ogale, S. (2018). Conversion-type Anode Materials for Alkali-Ion Batteries: State of the Art and Possible Research Directions, *ACS Omega*, 3(4), 4591–4601.
- [7] Cabana, J., Monconduit, L., Larcher, D., & Palacín, M. R. (2010). Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions, *Advanced Materials*, 22(35), 170–192.
- [8] Brahlek, M., Gazda, M., Keppens, V., Mazza, A. R., McCormack, S. J., Mielewczyk-Gryn, A., Musico, B., Page, K., Rost, C. M., Sinnott, S. B., Toher, C., Ward, T. Z., & Yamamoto, A. (2022). What is in a name: Defining “high entropy” oxides. *APL Materials*, 10(11)
- [9] Zhang, R.-Z.; Reece, M. J. Review of High Entropy Ceramics: Design, Synthesis, Structure and Properties. *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 22148– 22162

- [10] Rost, C. M., Sachet, E., Borman, T., Moballeghe, A., Dickey, E. C., Hou, D., Jones, J. L., Curtarolo, S., & Maria, J. P. (2015). Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, 6, 1–8.
- [11] Sarkar, A., Velasco, L., Wang, D., Wang, Q., Talasila, G., de Biasi, L., Kübel, C., Brezesinski, T., Bhattacharya, S. S., Hahn, H., & Breitung, B. (2018). High entropy oxides for reversible energy storage, *Nature Communications*, 9(1)
- [12] Wang, D., Jiang, S., Duan, C., Mao, J., Dong, Y., Dong, K., Wang, Z., Luo, S., Liu, Y., & Qi, X. (2020). Spinel-structured high entropy oxide (FeCoNiCrMn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as anode towards superior lithium storage performance, *Journal of Alloys and Compounds*, 844, 156158.
- [13] Chen, H., Qiu, N., Wu, B., Yang, Z., Sun, S., & Wang, Y. (2020). A new spinel high-entropy oxide (Mg<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with fast reaction kinetics and excellent stability as an anode material for lithium ion batteries, *RSC Advances*, 10(16), 9736–9744.
- [14] Lökçü, E., Toparli, Ç., & Anik, M. (2020). Electrochemical Performance of (MgCoNiZn)<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>O High-Entropy Oxides in Lithium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(21), 23860–23866.
- [15] Bayraktar, D. O., Lökçü, E., Ozgur, C., Erdil, T., & Toparli, C. (2022). Effect of synthesis environment on the electrochemical properties of (FeMnCrCoZn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> high-entropy oxides for Li-ion batteries, *International Journal of Energy Research*, July, 22124–22133.
- [16] Xiao, B., Wu, G., Wang, T., Wei, Z., Sui, Y., Shen, B., Qi, J., Wei, F., Meng, Q., Ren, Y., Xue, X., Zheng, J., Mao, J., & Dai, K. (2021). High entropy oxides (FeNiCrMnX)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (X=Zn, Mg) as anode materials for lithium ion batteries, *Ceramics International*, 47(24), 33972–33977.
- [17] Hao, A., & Ning, X. (2021). Recent Advances in Spinel Ferrite-Based Thin Films: Synthesis, Performances, Applications, and Beyond, *Frontiers in Materials*, 8, 1–9.
- [18] Li, H., Zhou, Y., Liang, Z., Ning, H., Fu, X., Xu, Z., Qiu, T., Xu, W., Yao, R., & Peng, J. (2021). High-Entropy Oxides: Advanced Research on Electrical Properties, *Coatings*, 11 (6), 1–17.
- [19] Mao, A., Xiang, H. Z., Zhang, Z. G., Kuramoto, K., Zhang, H., & Jia, Y. (2020). A New Class of Spinel High-Entropy Oxides with Controllable Magnetic Properties, *J. Magn. Magn. Mater.*, 497, 1–5.
- [20] Sun, Z., Zhao, Y., Sun, C., Ni, Q., Wang, C., & Jin, H. (2022). High Entropy Spinel-Structure Oxide for Electrochemical Application. *Chem. Eng. J.*, 431 (P4), 133448.
- [21] Yuvaraj, S., Selvan, R. K., & Lee, Y. S. (2016). An overview of AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> structured negative electrodes for advanced Li-ion batteries. *RSC Advances*, 6(26), 21448–21474.
- [22] Hao, A., & Ning, X. (2021). Recent Advances in Spinel Ferrite-Based Thin Films: Synthesis, Performances, Applications, and Beyond, *Frontiers in Materials*, 8, 1–9.
- [23] Dąbrowa, J., Stygar, M., Mikuła, A., Knapik, A., Mroczka, K., Tejchman, W., Danielewski, M., & Martin, M. (2018). Synthesis and microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> high entropy oxide characterized by spinel structure, *Materials Letters*, 216, 32–36.
- [24] Shabani, M., Saebnoori, E., Hassanzadeh-tabrizi, S. A., & Bakhsheshi-Rad, H. R. (2021). Novel synthesis of nickel ferrite magnetic nanoparticles by an in liquid plasma, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(8), 10424–10442.
- [25] Fathy, M. A., Kamel, A. H., & Hassan, S. S. M. (2022). Novel magnetic nickel ferrite nanoparticles modified with poly(aniline-co-o-toluidine) for the removal of hazardous 2,4-dichlorophenol pollutant from aqueous solutions, *RSC Advances*, 12(12), 7433–7445.
- [26] Li, X., Sun, X., Hu, X., Fan, F., Cai, S., Zheng, C., & Stucky, G. D. (2020). Review on comprehending and enhancing the initial Coulombic efficiency of anode materials in lithium-ion/sodium-ion batteries, *Nano Energy*, 77, 105143.