

DERLEME

Sodyum-iyon Bataryaların Yapısı ve Elektrokimyasal Mekanizmaları

The Structure and Electrochemical Mechanisms of Sodium-ion Batteries

Esra Balcı^{1,*} Sebahat Altundağ¹ Serdar Altın¹

¹ Fizik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye

Geliş / Received: 12.10.2023

Kabul / Accepted: 21.01.2024

*Sorumlu Yazar: Esra Balcı, eesra0122@gmail.com

ÖZ: Sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji depolama sistemleri içerisinde son zamanlarda üzerinde oldukça fazla çalışılan diğer bir alan ise elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir (pil ve kapasitör gibi). Talep edilen enerjiyi sağlayabilmek ve güvenilirliği en üst düzeye çıkarmak için farklı enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Kullanım amaçlarına göre farklı enerji depolama sistemleri mevcuttur. Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin başında Sodyum (Na) - iyon ve lityum (Li) - iyon bataryalar gelmektedir ve iki grubunda çalışma mekanizmaları birbirine oldukça benzemektedir. Li-iyon bataryalar günümüzde birçok uygulama sisteminde kullanımı yaygın olduğu halde Na-iyon bataryalarında (SIB) benzer açıdan ticarileştirilmesi ve geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada SIB'lere ilişkin genel bir anlayış sağlamak amacıyla SIB'lerin katot, anot, elektrolitlerine ilişkin genel olarak yapıları ve elektrokimyasal mekanizmaları incelenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Na-iyon batarya, SIB, katot, anot, elektrokimyasal.

ABSTRACT: Another area that has been studied a lot lately in sustainable and renewable energy storage systems is electrochemical energy storage systems (such as batteries and capacitors). Different energy storage systems are needed to provide the requested energy and maximize reliability. Different energy storage systems are available depending on their intended use. Sodium (Na) - ion and lithium (Li) - ion batteries are the leading electrochemical energy storage systems, and the working mechanisms of both groups are quite similar to each other. Although Li-ion batteries are widely used in many application systems today, it is aimed to commercialize and develop Na-ion batteries (SIB) in a similar way. Therefore, in this review study, in order to provide a general understanding of SIBs, the general structures and electrochemical mechanisms of the cathode, anode, and electrolytes of SIBs are emphasized.

Keywords: Na-ion battery, SIB, cathode, anode, electrochemical.

1. GİRİŞ

Fosil yakıtların hızlı bir şekilde tükenmesi ve sebep olduğu çevre kirliliği konusundaki endişeleri de beraberinde getirmektedir. Dalga, rüzgar ve güneş enerjisi dahil olmak üzere yenilenebilir ve daha temiz olan enerji kaynaklarına ihtiyaç büyük önem arz etmektedir. Bu kaynaklardan düşük maliyetli yenilenebilir enerji üretmek, artan enerji talebinin karşılanmasında önemli bir rol oynamaktadır. Ne yazık ki, bazı yenilenebilir enerji sistemlerinin

kullanılması ticari uygulama alanlarını sınırlar ve bu da güç kaynağında istikrarsızlığa yol açar. Bu açıdan bakıldığında, enerji depolama sistemleri (EDS'ler) yenilenebilir enerji üretim sürecinde en önemli unsurdur çünkü yenilenebilir enerji, sürdürülebilir verimliliği açısından endişe duymadan kademeli olarak depolanabilir sistemler olarak tanımlanır. Enerji üretimi; elektrik, mekanik, elektrokimyasal, kimyasal gibi farklı yöntemlerle üretilip depolanabilmektedir. Bu dört farklı EDS teknolojisi arasında, farklı koşullara karşı yüksek esnekliği, ilgili yüksek enerji dönüşüm verimliliği

nedeniyle elektriğin büyük ölçekli depolanması için elektrokimyasal ikincil pilden faydalanılması daha fazla dikkat çekmektedir.

Ticarileştirilmiş elektrokimyasal bazlı EDS, ilk olarak 1991 yılında Sony tarafından lityum - iyon (LIB) bataryalardır. LIB'ler, keşfedildiği günden itibaren taşınabilir elektronik cihaz uygulamalarına hızla hakim olmuştur. Ayrıca yüksek spesifik depolama kapasitesi, uzun çevrim ömrü ve yüksek çalışma potansiyeli nedeniyle LIB'lerin kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Ancak son yıllarda lityum talebinin artmasıyla birlikte, küresel lityum rezervlerinin sınırlı olması, lityum bileşiğinin fiyatının önemli ölçüde artmasına neden olmuştur. Ayrıca Li-iyon bataryaların çevreye verdiği zararlardan dolayı yeni elektrokimyasal EDS'lerin araştırılması ile ilgili olarak dünya çapında yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

LIB'lerle karşılaştırıldığında, sodyum iyon piller (SIB'ler) ve potasyum iyon piller (KIB'ler), dünyadaki rezerv bolluğundan dolayı üzerinde yoğun çalışılan bir konudur. Li ve K elementleri ile karşılaştırıldığında Na, yeryüzünde en bol bulunan elementlerden biri olduğu görülmektedir. Ayrıca ticari olarak elektrot hazırlama olanağı sağlayan çok sayıda Na içeren kaynak mevcuttur. Mesela sadece Amerika'da 23 milyar ton soda külü mevcuttur. Sonuç olarak, SIB elektrotlarının maliyeti, LIB'lerle karşılaştırıldığında büyük ölçüde daha düşüktür; bu da SIB'leri yeni nesil EDS olarak daha umut verici hale getirmektedir. Ancak potasyum elementi; sodyum ve lityum elementlerine kıyasla daha büyük iyon yarıçapına sahiptir (Na⁺dan ~0,4 Å daha büyük, Li⁺dan ise ~0,7 Å daha büyük), bu da mevcut anotların sınırlı seçimine ve KIB'lerdeki elektrotların zayıf döngü stabilitesine yol açar. Aslında SIB'lere ilişkin ilk çalışmalar, LIB'lerle ilgili ilk araştırmalara oldukça yakın olan 1970'li yıllardan itibaren başlamıştır.

Na iyon pilleri (NIB'ler), temel elektrokimyasal reaksiyonun lityum iyon pillere benzer olması sodyum iyon pillerin geliştirilmesi proseslerini hızlandırmıştır [1-4]. SIB ve LIB sistemleri anot, katot, elektrolit ve ayırıcı olarak benzer bileşenlere sahiptir. Ayrıca, LIB'lerden SIB'lere doğrudan elektrot malzemelerinin kullanılmasını sağlayan iyon taşıyıcıları dışında temel mekanizmaları aynıdır [5-7]. Bununla birlikte LIB'ler ve SIB'ler arasında bazı temel farklılıklar mevcuttur. Örneğin,

Na⁺ iyonları Li⁺ iyonlarından 0,26 Å daha büyüktür, bu da katı elektrolit arayüzleri (SEI'ler) oluşumunda, taşınma kabiliyetinde ve faz stabilitesinde ilgili farklılıklara yol açar. Tablo 1'de Lityum ve Sodyum elementinin bazı özelliklerinin karşılaştırması verilmiştir. Ek olarak, Na⁺ iyonları Li⁺dan daha yüksek bir atom kütesine ve standart elektrot potansiyeline sahiptir (Standart Hidrojen Elektrot (SHE) ile karşılaştırıldığında Li⁺ için -3,02 V, Na⁺ için -2,71 V) ve bu da SIB'ler için daha düşük enerji yoğunluğuna yol açar.

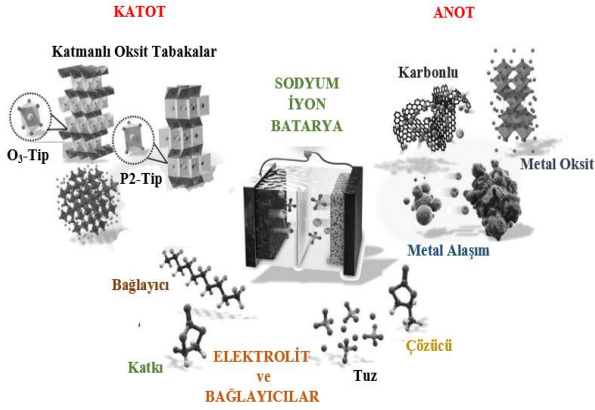
Tablo 1: Li ve Na elementlerinin özellikleri.

	Na	Li
Atom yarıçapı (pm)	190	167
İyonik yarıçap (pm)	102	76
Atom ağırlığı (g mol ⁻¹)	22.989	6.94
E0 ve SHE (V)	-2.7	-3.04
Erime noktası (°C)	97.79	180.54
Kaynama noktası (°C)	882.94	1347
Kristal yapısı	Kübik	Kübik
293 K'de yoğunluk (g cm ⁻³)	0.971	0.53
Sınıflandırma	Alkali Metal	Alkali Metal
Clarke'ın numarası	2.644	<0.05
Stok Durumu	Her yerde	Güney Amerika'da %70
Fiyat/kg, karbonat (\$)	0.3	6.1

2. SODYUM-İYON BATARYALAR-DA KULLANILAN ANOT VE KATOT MALZEMELER

Sodyum iyon pillerdeki (SIB'ler) katot malzemeleri Li-iyon piller ile benzerliğinden dolayı daha kolay üretilebilirken anot malzemelerinde ise durum biraz daha karmaşıktır çünkü Na-iyonlarının bağlanabileceği elektrot malzemesi üretmek daha problemlidir. Örneğin, lityum - iyon piller için daha önce bildirilen katot malzemelerinin çoğu, yalnızca lityumun sodyum elementi ile değiştirilmesiyle üretilebilmektedir. Ancak SIB'lerdeki anot malzemelerine gelince, LIB'lerde geleneksel ticari anot malzemesi olan grafit gibi mevcut kullanılan anotların çoğu, Na iyonların grafit ara tabakalarına yerleşip NaC₆ yapısını oluşturamamaları ve katı elektrolit ara fazının kararsız oluşumu nedeniyle

doğrudan SIB'lerde anot olarak kullanılamaz. Mevcut senaryoda SIB teknolojisi, Li-iyon bataryalarda olduğu gibi katot malzemelerinin performansına göre belirlenmektedir. Na pilinin enerji yoğunluğu, Li-iyon bataryalar ile kıyaslandığında şu anki bilgi birikimine göre Na-iyonlarının ağır olmasından dolayı düşük olacaktır. Lakin burada belirtmek gerekir ki hem üretim maliyetlerinin düşük olması hem de çevre dostu özelliklere sahip olması yakın gelecekte Sodyum iyon bataryaların daha çok yaygınlaşacağını göstermektedir. Yüksek özgül kapasite, üstün çevrim stabilitesi ve yüksek hız kapasitesi gibi birçok özelliği sergileyen yeni elektrot malzemelerini geliştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır buradaki en büyük engellerden biri, Na^+ yarıçapının (sodyumun yarı çapı: 0,98 Å) Li^+ yarıçapından (lityumun yarı çapı: 0,69 Å) daha büyük olması ve buna bağlı olarak kristal yapıdan Na^+ ekleme/çıkarma işleminin düşük kinetiğe yol açması ile spesifik kapasite değerlerinde bir bozulmaya neden olması olarak görülebilir [8, 9]. Na pilleri için katotlar da genel olarak hacimsel genişleme problemi ihmal edilebilir seviyededir. Şekil 1'de sodyum iyon batarya sistemlerinin şematik olarak gösterimi verilmiştir.



Şekil 1: Na-iyon batarya sistemlerinin şematik gösterimi [10].

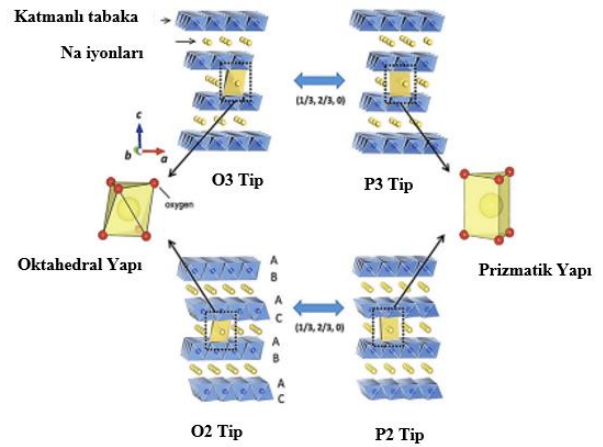
2.1 Na-iyon Bataryalarda Kullanılan Katot Malzemeleri

Sodyum iyon bataryaların genel elektrokimyasal davranışları katot malzemelerinin performansına göre belirlenmektedir. Sodyum iyon bataryalar için katot malzemelerinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesine yönelik çalışmalarda Li-iyon bataryalarda elde edilen enerji yoğunluğu değerlerine kadar ulaşılabilir. Sodyum iyon bataryalarda kullanılan farklı katot malzemeleri; (1)

katmanlı oksitler, (2) polianyonik bileşikler ve (3) prusya mavisi analogları olmak üzere genel bir sınıflandırma ile üç temel gruba ayrılabilir.

2.1.1. Katmanlı Oksitler

Na-iyon bataryalar için kolay teknikler ile meydana getirilerek hazırlanabilen katmanlı oksit katot malzemelerinin mükemmel spesifik kapasiteler ve kararlılık sağladığı bilinmektedir [11, 12]. Katmanlı oksitler; Na_xTmO_2 genel formülüne sahiptir. Burada Na; alkali metaldir ve Tm (Ni, Mn ve Co) geçiş metalleridir. Delmas ve ark. [13] bu tür katmanlı oksitleri O3, P3, P2 ve O2 olmak üzere farklı tiplere sınıflandırmıştır (Şekil 2).



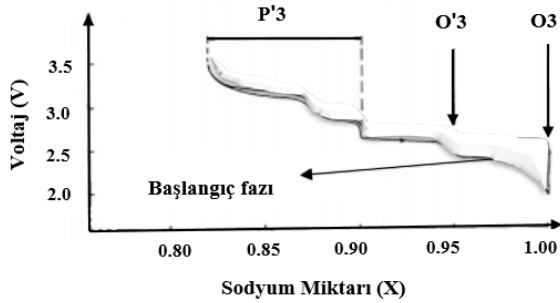
Şekil 2: Katmanlı oksitlerin sınıflandırılması [13].

O3 ve O2 tipi katmanlı oksitlerde, Na iyonları oktahedral yapıdadır. P2 ve P3 tipi katmanlı oksitler de ise, sodyum iyonları trigonal prizmatik kristal yapılarına yerleşir. Son zamanlarda farklı katmanlı sodyum oksitler üzerinde oldukça yoğun olarak çalışılmış ve geliştirilen bu malzemeler, günümüzde SIB'ler için olası katot malzemeleri arasında yer almıştır. Bu yapılarda; iyonların yayılması için iki boyutlu (2D) kanalların varlığı söz konusudur. Katmanlı olan bu yapılar; sodyum iyonlarının interkalasyonu ve deinterkalasyonu sırasında kararlı olduğu bilinmektedir [6]. Bazen geçici oksijen katmanları, sodyum iyonlarının bu kanalların içine ve dışına yayılmasına engel olabilir ve bu durum bazı boşlukların oluşmasına neden olur [14]. Sadece bu sebepten değil aynı zamanda Na-Tm ve Na-Na arasında meydana gelen elektrostatik etkileşimler de bu hareketli iyonların çıkarılması ve yerleştirilmesi sırasında boşlukların oluşmasına neden olabilir. Sonuç olarak bu boşluklar, sodyum iyonlarının difüzyon katsayısını

azaltarak galvanostatik döngü sırasında kapasite azalması gibi sorunlara sebep olabilir [15]. Bu durum katmanlı oksit sistemlerinde ele alınması gereken başlıca sorunlar arasındadır.

Na_xCo_2 Yapısı

Delmas ve ark. Na_xCoO_2 'nin ($x \leq 1$) katı hal yöntemi ile gerçekleştirilmiş çalışmasında katmanlı yapılar sahip dört farklı faz (P3, P'3, O3 ve O'3) bulmuştur [16]. $NaCoO_2$ 'nin O3 konfigürasyonlu depolama performansı Şekil 3'de gösterilmektedir [16]. Şekil 3 incelendiği zaman, düşük voltaj değerlerine ait iki eğimli bölge tespit edilmiştir bu da iki fazın bir arada bulunduğunu gösterir. Sodyumun daha küçük x değerlerinde, geniş bir potansiyel aralığında yalnızca tek bir faz vardır (P'3). Yapısal faz geçişleri $O3 \rightleftharpoons O'3 \rightleftharpoons P'3$ şeklinde tanımlanabilir.



Şekil 3: O3 konfigürasyonunun temsili voltaj profili [16].

$NaCrO_2$ Yapısı

Komaba ve ark. $NaCrO_2$ bileşiği ile oluşturulmuş yapının performansını $LiCrO_2$ ile karşılaştırmıştır [17]. Her iki bileşik de O3 tipi yapılardır ve kristal örgü parametreleri R-3m uzay grubuyla tanımlanmıştır. Katmanlar arası mesafenin çok olması ve Na-O bağlarının daha yoğun olması nedeniyle Na^+ difüzyonu Li^+ difüzyonundan çok daha iyi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. $NaCrO_2$ 'nin daha iyi performansının bir diğer sebebi de içerdiği O-O bağ yapısı ve tetrahedral kristal yapıya sahip olmasıdır [18].

Na_xMnO_2 Yapısı

Katmanlı Na_xMnO_2 ilk olarak Parant ve ark. tarafından literatüre kazandırılmış katmanlı oksit katot malzeme sınıfıdır [19]. Bu malzeme sınıfına ait olan $Na_{0.2}MnO_2$, $Na_{0.4}MnO_2$, $Na_{0.44}MnO_2$, $Na_{0.7}MnO_2$ ve $NaMnO_2$ gibi farklı konfigürasyonlar

rapor edilmiştir. Bu yapılardan ise $NaMnO_2$ 'nin teorik kapasitesi ortalama 240–250 mAh/g'dir. $NaMnO_2$, $LiMnO_2$ 'ye çok benzer bir yapıya sahiptir.

O3-Tipi Katmanlı Oksitler

O3 tipi katmanlı oksit malzemeler arasında ilk bakır (Cu) bazlı sistem olan $Na_{0.9}Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}O_2$ 'yi Mu ve ark. literatüre kazandırmıştır [20]. Bakır elementinin sisteme dahil edilmesiyle tersinirlikte ve kinetikte iyileştirici özellik olduğu bulunmuştur. Çeşitli elektrokimyasal ve malzeme karakterizasyon deneylerine dayanarak, Ti^{4+} ve Ni^{2+} ikamesi ile yapı ve depolama performansında önemli gelişmeler gözlemlenmiştir. Bunlardan biri de yapıdaki monoklinik yapının ortadan kaldırılması ve Ni ikamesi ile Cu^{2+} nedeniyle Jahn-Teller distorsiyonunun bastırılmasını içerir [21].

P3-Tipi Katmanlı Oksitler

Bo ve ark. P3 tipi $Na_{0.4}CrO_2$ 'nin, Krom (Cr) elementinin elektronik yapısından dolayı tersinir olmayan fazların oluşması nedeniyle zayıf bir tersinir kapasite sergileyen bir katot malzemesi olduğunu bildirmiştir [22]. Geçiş metalleri olarak mangan (Mn), nikel (Ni) ve 0,5-0,67 mol Na içeren P3 tipi malzemelerin başka formları da vardır (P3 - $Na_{0.67}Ni_{0.2}Mn_{0.8}O_2$, P3 - $Na_{0.50}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_2$ gibi) [23-25].

P2-Tipi Katmanlı Oksitler

P2 tipi katmanlı oksit yapılarına ilişkin bazı literatür çalışmaları şu şekilde verilebilir; Ma ve ark. düşük maliyetli bir sentez yöntemi ile $P2-Na_{0.78}Ni_{0.23}Mn_{0.69}O_2$ 'yi literatüre kazandırmıştır [26]. Bu yapı ile oluşturulan batarya sistemi yaklaşık 138 mAh/g'lik kapasite ile sonuçlanmıştır. Sonra ise Bai ve diğerleri. katı hal sentezi ile P2 tipi katmanlı oksit $Na_{0.667}Zn_{0.222}Mn_{0.778}O_2$ 'yi karakterize etmişlerdir. Bu yapı ile oluşturulmuş batarya sistemi yarım hücre konfigürasyonunda 200 mAh/g'lik bir performans sergilemiştir [27].

Çok Fazlı Katmanlı Oksitler

Chen ve ark. katı hal sentez yöntemini kullanarak P2/P3 tipi çift fazlı kompozit katmanlı oksit olan $Na_{0.75}Li_{0.2}Mg_{0.05}Al_{0.05}Mn_{0.7}O_2$ bileşiğini literatüre kazandırmışlardır [28]. Bu konfigürasyon farklı

voltaj aralıklarında test edilmiş ve 0,2 C'de 2-4,5 V voltaj aralığında 180 mAh/g tersinir deşarj kapasitesiyle sonuçlanmıştır. Sun ve ark. çökeltme ve kalsinasyon tekniği ile sentezlenen P2/O3 tipi $\text{Na}_{0.92}\text{Li}_{0.40}\text{Ni}_{0.73}\text{Mn}_{0.24}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ olmak üzere iki fazın bir arada bulunduğu katmanlı bir oksit yapı elde etmişlerdir [29]. P2 tipi malzemeleri yüksek voltaj bölgesinde O2 fazına geri dönüşü olmayan bir faz geçişine maruz kaldığından dolayı, sentez sırasında biyokütle karbonu kullanılmıştır. Bu çalışmalara dayanarak katmanlı oksit katot malzemelerinin geliştirilmesi yapılar üzerinde daha olumlu sonuçlara sebebiyet vereceği düşünülebilir. Kısacası katmanlı oksitler, düşük moleküler ağırlıkları ve barındırılabilen yüksek Na elementi içeriği nedeniyle yüksek kapasite sağlama özelliğine sahiptir. P-tipi katmanlı oksitler ise, Na iyonlarının hareketi söz konusu olduğunda O tiplerine göre bir üstünlüğe sahiptir. Bu üstünlük, daha iyi kapasite performansı ile sonuçlanır.

2.1.2. Polianyonik Bileşikler

Oksit bazlı sistemlerin, yüksek voltaj gerektiren uygulamalarında elektrolit ile istenmeyen reaksiyonlar oksijenin ortaya çıkmasına neden olabilir, bu durum ise termal kaçak sorunlarına yol açabilir [30]. Bu sorun polianyonik bazlı bileşikler kullanılarak aşılabılır. Kararlı bir P-O bağı içinde barındıran bu bileşikler, yüksek voltaj uygulamalarında termal kararlılığını koruyabilme özelliğine sahiptir fakat elektriksel iletkenliklerinin düşük olduğu bilinir. Na-iyon hücrelerinin iletkenliğini ve performansını arttırmak için bu tür polianyonik bazlı bileşiklerin yüzeyi iletken karbon kaplamalar yaparak geliştirilebilir. NaFePO_4 (NFP), bu kategoride ele alınan ilk birkaç yapıdan birisidir ve bu yapıda, Na içeriğindeki değişiklikler, geçiş metallerinin katkılanması, pirofosfatlar ve fosfat iyonlarını birleştirmeyi kapsayan farklı yöntemler ile gerçekleştirilmiştir [31]. Bu tür bileşiklerin imalatı söz konusu olduğunda, nemin emilmesi ve NaOH oluşumu, ele alınması gereken zorluklar arasındadır. NFP, amorf, olivin ve marisit içeren farklı kristal yapıya sahip olabilir. Flor elementi ile oluşturulan yapılar göz önüne alındığında, flor elementinin periyodik tablodaki en elektronegatif element olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, katot malzemesine florun takviye edilmesi elektrot potansiyeli üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olacaktır [21]. Florinin oksijenden daha güçlü

iyonik bağı ve elektronegatifliği, florür bazlı katotları SIB'ler için kullanılabilir potansiyel bir aday haline getirmiştir ve özellikle yüksek çalışma voltajına sahip olduğu için tercih edilebilirler. NASICON tipi malzemeler, üstün iyonik iletkenlikleri ve yapısal kararlılıkları nedeniyle araştırmalarda büyük ilgi görmüştür [32].

2.1.3. Prusya Mavisi Analogları

Prusya mavisi analogları, $0 \leq x \leq 1$ ve $0 \leq y \leq 2$ olmak üzere $\text{A}_y\text{M}^a[\text{M}^b(\text{CN})_6]_x \cdot \text{VV}_{1-x} \cdot \text{n}(\text{H}_2\text{O})$ (burada A; alkali iyonu, M^a ve M^b ; geçiş metallerini, VV; muhtemelen sentez aşamasında meydana gelebilecek $[\text{M}_2(\text{CN})_6]$ boşluklarını temsil eder) genel formülüne sahip çok çekirdekli kompleksler kategorisine aittir.

2.2 Na-iyon Bataryalarda Kullanılan Anot Malzemeleri

SIB'lerdeki katot malzemeleri ile ilgili yapılan araştırmalarla karşılaştırıldığında, uygun anot malzemelerinin geliştirilmesi daha zordur. LIB'lerde geleneksel bir ticari anot malzemesi olan grafit gibi [33-40] ucuz ve kararlı bir anot malzemesinin geliştirilmesi ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Lityum metalinden farklı olarak sodyum metali, oda sıcaklığında bulunan elektrolitteki güvenlik tehlikesi göz önüne alındığında doğrudan anot malzemesi olarak kullanılamaz. Bu nedenle, uygun voltaj aralıklarına, yüksek tersinir kapasiteye ve kararlı yapıya sahip uygun anot malzemelerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda NIB'ler için anot malzemeleri üzerinde olumlu sonuç alınan çalışmalar mevcuttur [6, 41, 42]. NIB'ler için anot malzemeleri üzerine yapılan malzeme gruplarını genel olarak beş gruba ayırabiliriz; (1) karbon bazlı malzemeler, (2) alaşım bazlı malzemeler, (3) metal oksitler ve sülfidler, (4) titanyum bazlı kompozitler ve (5) organik bazlı kompozitler.

2.2.1. Karbon Bazlı Malzemeler

Karbon ve titanyum bazlı malzemeler, anot malzemeleri arasında en popüler olanlardır çünkü Na iyonları, bu malzemeler ile anodik özellikler gösterebilmektedir. Aynı zamanda bu malzemeler, doğal bollukları ve yenilenebilir özellikleri nedeniyle NIB'ler için en çok çalışılan anot

malzemeleridir. Bu malzemelerin bazı özellikleri Tablo 2'de listelenmiştir. LIB'ler için en popüler anot olan grafit malzemesi, ara katman mesafesinin daha büyük Na^+ ile uyumsuzluğu nedeniyle NIB'lerde elektrokimyasal olarak daha az aktif rol oynamaktadır [34]. Hard karbonun yapısı karbon katmanlarından (grafen benzeri) ve mikro gözeneklerden oluşur. Mükemmel elektronik iletkenliğe ve kimyasal stabiliteye sahip katmanlı 2D karbon malzemesi olan grafen de NIB'lerde kullanılmıştır. Grafit olmayan karbon olarak adlandırılan hard karbon, oldukça düzensiz yapısı ve büyük katmanlar arası mesafesi nedeniyle NIB'ler için anot malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [43, 44]. Karbon malzemelerin döngüsel kararlılığını ve hız kapasitesini iyileştirmek için esas olarak nano yapılar geliştirilmiştir (nano tabakalar, içi boş nano küreler ve nano fiberler gibi [6, 45, 46]).

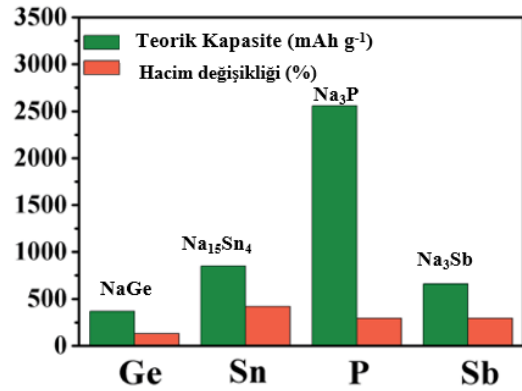
Tablo 2: Karbon bazlı malzemelerin özellikleri.

Karbon Malzemeleri	Elektronik İletkenlik (S cm^{-1})	Katmanlar Arası Mesafe (nm)	Voltaj (V- Na/Na^+)	S_{BET} (m^2g^{-1})
Grafit [47]	100	0.43	0-0.3, 0.3-2	30-34
Grafen [48]	$10^3 - 10^6$	0.365-0.371	0.01-2	330.9
Hard Karbon [44]	10-100	0.39	0.1, 0.2-1.2	1272
Nanotabaka [49]	10-100	0.388	0.2, 0.2-1.2	196.6
Karbon nanoküre [46]	-	0.401	0-1.5	410
N-katlı Nanofiber [45]	-	0.369	0.01-1.5	81.7

2.2.2. Alaşım Bazlı Malzemeler

Alaşım bazlı malzemelerin yüksek teorik kapasite değerlerine ulaşmalarından dolayı umut verici malzemeler olduğu kanıtlanmıştır (Şekil 4 [50]). Zengin alaşım fazları oluşturmak için sodyum ile alaşım yapabilirler ve karbon bazlı malzemelerden çok daha yüksek bir kapasite elde edilebilir. LIB'ler için Si, 4200 mAhg^{-1} lik ultra yüksek teorik spesifik kapasitesi nedeniyle en çok çalışılan alaşım malzemesidir, ancak Na için bu değer aynı değildir. Antimon (Sb) aynı zamanda 660 mAhg^{-1} gibi yüksek teorik kapasiteye sahip, NIB'ler için umut verici başka bir alaşım bazlı anot malzemesi olmuştur [51]. Ceder'in grubu, kristal kalay

içerisine Na eklenmesinin dört aşamada gerçekleştiğini bildirmiştir: NaSn_5 , NaSn , Na_3Sn ve $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ [52]. Bu çalışma sonucunda %420'lik devasa hacim genişlemesiyle Sn'den $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 'e kadar 847 mAhg^{-1} lik yüksek bir teorik kapasiteye ulaşılmıştır. Germanyum (Ge) elementi ise, Ceder ve ark. tarafından NaGe bileşiğini oluşturup; bu sistemin teorik olarak 369 mAhg^{-1} değerinde kapasiteye ulaştığını literatüre rapor etmiştir [52]. İlk kez ise bu element (Ge) Baggetto tarafından NIB'ler için anot malzemesi olarak kullanılmıştır [53]. Fosforun (P) elementinin ise üç allotropu vardır: beyaz, siyah ve kırmızı fosfor. Bu allotropolar arasında kırmızı fosfor nispeten daha karardır, ticari olarak temin edilebilir ve NIB'ler için anot malzemeleri arasında en çok tercih edilen türüdür [50]. SnSb ilk olarak Liu'nun grubu tarafından NIB'ler için anot malzemeleri arasında kullanılan malzeme olmuştur [54]. Bu çalışma verilerine göre Sn_4P_3 , 100 döngü boyunca ihmal edilebilir kapasite azalmasıyla 718 mAhg^{-1} lik yüksek bir tersinir kapasite sergilemiştir.

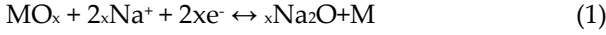


Şekil 4: Ge, Sn, P ve Sb elementlerinin teorik kapasitesi ve hacim değişimi [50].

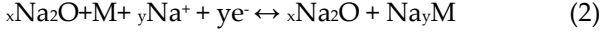
2.2.3 Metal Oksitler ve Sülfürler

Son zamanlarda, NIB'ler için geliştirilmesi amaçlanan anot malzemelerinin farklı bir türü metal oksitler (MO_x olarak gösterilir) araştırılmaktadır. Dönüşüm reaksiyonları ile Na depolayan metal oksitlerin araştırılması önem arz etmektedir. Bu malzemelerin reaksiyon mekanizması, bir oksit içindeki elektrokimyasal olarak aktif olmayan veya aktif olan metale göre iki tipte özetlenebilir. Metal Fe, Co, Ni, Cu, Mn ve Mo gibi aktif olmayan bir elementse, metal oksitler Na^+

ile tek adımlı bir dönüşüm reaksiyonu meydana getirir (denklem 1) [50];



Metal oksitlerin başka bir dönüşüm reaksiyonu ise (denklem2) Na^+ ile reaksiyona girmesi şeklindedir [50].



Bu anotlar çoklu elektron reaksiyonlarından dolayı yüksek kapasite ve enerji yoğunluğu gösterirler. Ancak düşük başlangıç verimliliği, büyük histerezis ve zayıf çevrimsel özellik gibi dezavantajları da vardır. 2002 yılında, NiCo_2O_4 'ün ilk kez NIB'ler için anot malzemesi olarak kullanıldığı rapor edilmiş ve tam bir sodyum hücrelerinde yaklaşık 300mAhg^{-1} lik tersinir bir deşarj kapasitesine sahip olduğu rapor edilmiştir [55]. Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 , yüksek teorik kapasiteleri ve düşük maliyetleri nedeniyle ilgi çekici olan bir diğer anot malzemeleridir. Chen vd. yapmış olduğu çalışmada aerosol sprey piroliz yöntemiyle elde edilmiş g- Fe_2O_3 @C nano kompozitleri hazırlamışlardır. Elde edilen ürün, yüksek teorik kapasitesi (200mAhg^{-1} de 740mAhg^{-1}), olağanüstü çevrimsel kararlılık (2000mAhg^{-1} de 1400 uzun döngüden sonra 358mAhg^{-1}) ve yüksek hız kapasitesi (317mAhg^{-1}) sergilemiştir [56]. Başka bir gelişme ise, NIB'ler için anot malzemesi olarak kullanılan CuO olmuştur. Chen ve ark. yapmış olduğu çalışmaya göre, 303mAhg^{-1} kapasiteye sahip nanopartiküllerden (50nm) oluşan gözenekli CuO nanoteller rapor edilmiştir [57]. Kalay (Sn) bazlı metal oksitlerin (SnO ve SnO_2), NIB'ler için umut verici bir anot olduğu kanıtlanmıştır [58, 59]. Sb_2O_3 [60], SbO_x [61] ve Sb_2O_4 gibi çeşitli Sb bazlı metal oksitler NIB'ler için anot olarak incelenmiştir [62]. Hu ve ark. $0,01$ ile 2V arasında 200 döngüden sonra 414mAhg^{-1} kapasiteyle olağanüstü döngü stabilitesi sergileyen NIB'ler için Sb_2O_3 anotunu kullanmıştır [60]. Metal sülfürlerde (MS_a) geniş çapta incelenen anot malzemeleridir. Genel olarak metal sülfürler; katmanlı metal sülfürler ve katmanlı olmayan metal sülfürlerden oluşur.

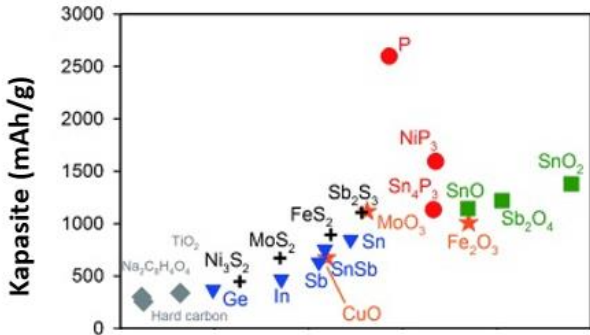
2.2.4. Titanyum (Ti) Bazlı Kompozitler

Son zamanlarda çeşitli titanyum bazlı bileşikler, düşük maliyetleri, toksik olmamaları, düşük çalışma voltajı, düşük gerilim ve mükemmel dönüştürülebilirlikleri nedeniyle umut verici anot

malzemeleri arasındadır [50]. Ancak bunların performansları büyük ölçüde elektrolite [63], bağlayıcıya ve morfolojiye bağlı olarak değişiklik gösterir [64]. Genel olarak Ti bazlı kompozitler, sınırlı Na depolaması nedeniyle düşük spesifik kapasite sağlar. TiO_2 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ titanyum bazlı kompozitleri başlıca anot malzemesi olarak tercih edilen türleridir. Titanyum dioksitin (TiO_2) anataz, rutil, brookit ve TiO_2 (B) gibi çeşitli ana polimorfları vardır. Bunlar arasında anataz TiO_2 , üç boyutlu açık yapısı nedeniyle NIB'ler için en yaygın şekilde araştırılmaktadır [50].

2.2.5. Organik Bazlı Kompozitler

Organik elektrot malzemelerin bazı üstün avantajları vardır. Bu avantajlar; biyokütleden elde edilen kaynaklara dayanması ve bu kaynakların bol olması, muazzam kimyasal bileşikler, yapısal esneklik ve olası çoklu elektron reaksiyonları olarak sıralanabilir. Bu özelliklerinden dolayı bu grup malzemeler giderek daha fazla ilgi odağı haline gelmektedir [65]. Literatürde daha önce bildirilen organik kompozitler arasında başlıca; ($\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$) [66], ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$) [67], ($\text{Na}_2\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$) [68], ($\text{Na}_2\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$) [69], ($\text{Na}_2\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$) [70] ve ($\text{Na}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$) [71] bulunmaktadır. Na depolama mekanizmasını keşfetme ve ardından özel elektrot malzemeleri tasarlama çabaları, Na-iyon pillerini gelecekte düşük maliyetli, çevre dostu ve büyük ölçekli enerji depolama sistemleri için LIB'lere umut verici bir alternatif haline getirecektir. Na iyonları ile Sn, Bi, Si, Ge, As, Sb ve P gibi çeşitli elementler ve bunların bileşikler anot olarak kullanılabilir. Şekil 5'de Na-iyon bataryalarda en çok kullanılan anot malzemeleri verilmiştir [72]. Yukarıda belirtilen inorganik elektrot malzemeleriyle karşılaştırıldığında, organik malzemeler de anot olarak kullanılabilir.



Şekil 5: En yaygın anot malzemeleri [72].

2.3 Na-iyon Bataryalarda Kullanılan Elektrolit ve Katkı Malzemeleri

Elektrolit ve katkı malzemelerine gelindiğinde katot ve anotlarla karşılaştırıldığında çok daha sınırlı çalışmalar yapılmış veya yayınlanmıştır. Bunun temel nedeni, elektrolit ve ilaveler üzerine yapılan araştırma çalışmasının, organik materyaller, inorganik materyaller ve elektrokimyasal materyallerden oluşan araştırma işbirliğini birleştiren disiplinler arası bir çalışma olmasıdır.

Ticari Na-iyon pillerin pratik uygulaması genellikle sıvı elektrolitlerin yüksek çalışma voltajı altında bozunması nedeniyle bir limit ortaya çıkarmaktadır ve bu da tam pillerin daha düşük enerji yoğunluğuna sebep olur. Batarya hücrelerinde kararlı SEI oluşması en önemli problemlerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Oluşan SEI'nin kararsız olması elektrolit içerisindeki Na-iyonlarının tükenmesine ve dolayısı ile batarya performansının azalmasına neden olmaktadır. Bu amaçla birçok farklı elektrolit katkı maddesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Popüler olan katkı maddeleri FEC ve VEC batarya performansını artıran bir özelliğe sahiptir.

Katkı maddelerinin sıvı elektrolit için polaritesi yüksek dielektrik sabiti altında bile iyi muhafaza edilmesi gerekir. Ayrıca iyonların transferini arttırmak için elektrolitin düşük viskoziteye sahip olması beklenir.

Bilindiği üzere bazı anot malzemesinin büyük hacim değişiklikleri nedeniyle, uygun bir bağlayıcı geliştirilmesi gerekmektedir. Bağlayıcı ile elektrot arasındaki güçlü kimyasal bağ yoluyla bu sorunu etkili bir şekilde çözebilir ve bu da yapısal kararlılığın artmasına yol açabilir. Ayrıca,

bağlayıcıların eklenmesiyle elektrot malzemeleri ile akım toplayıcı arasında sıkı bir temas elde edilebilir, bu da aktif malzemelerin akım toplayıcıdan sıyrılmasını önemli ölçüde önleyebilir.

3. NA-İYON BATARYALARDA KULLANILAN TEMEL BİLEŞENLER VE TERİMLER

Bir pilin elektrokimyasal mekanizmasını tasarlamak ve anlamak için, şarj depolama mekanizmaları ile ilgili temel ifadelerin bilinmesi önemlidir. Pil tasarımı, belirli gereksinimleri karşılamak için seri/paralel modda bağlanan iki veya daha fazla hücrenin birleşiminden oluşur. Hücre, depolanan kimyasal enerjiden elektrik enerjisi üretmek için aşağıda belirtilen tüm bileşenleri içeren temel elektrokimyasal hücredir. Bir hücredeki farklı bileşenler ve önemli terminolojiler aşağıdaki gibi tanımlanabilir. NIB'ler üç ana bileşenden oluşur: elektrotlar (katot ve anot), elektrolit ve ayırıcı. Bu bileşenlerin her biri, elektrokimyasal hücrenin düzgün çalışması için çok önemlidir.

Elektrolit: İyonların elektrotlar (anot ve katot) arasında hareket etmesine izin veren bir ortam olarak tanımlanır. Genel olarak elektrolit, asit veya alkali tuzunun su, organik veya diğer çözücüler içinde çözüldüğü sıvı formdadır. Katkı maddeleri ayrıca belirli bir amaç için elektrolite eklenebilir. Sıvı elektrolitlerin yanı sıra araştırmacıların güvenli SIB'ler geliştirmek için farklı katı hal elektrolitleri üzerinde çalıştıklarını da belirtmek gerekir. Hem sıvı hem de katı hal elektrolitleri için, elektroliti hazırlamada kullanılan malzemeler, elektrotlar arasında düzgün sodyum iyonu hareketleri sağlamak için iyi iyonik iletkenlik özelliği sağlamalıdır. Buna ait veriler Tablo 3'de verilmiştir.

Ayırıcı: Katot ve anotun kısa devre yapmasını önleyen, böylece hücrenin güvenliğini sağlayan, aynı zamanda gözenekleri boyunca iyonların serbest hareketini sağlayan gözenekli bir zardır. Bir bakıma elektriksel yalıtkandır, ancak iyon iletkenidir. Anot, katot ve elektrolit malzemelerinin uygun kombinasyonları, hafiflik, yüksek voltaj, üstün kapasite ve daha iyi güç performansı gibi istenen tüm özelliklere sahip bir hücre ile sonuçlanabilir. Bununla birlikte, hücre imalatları için anot, katot ve elektrolit malzemelerinin

seçiminde arzu edilen bazı özelliklere sahip olmak yararlı olacaktır.

Hücre, PİL ve Paketler: Bir hücre, anot, katot, elektrolit, ayırıcı vb. gibi temel elektrokimyasal bileşenlerden oluşan en küçük ve temel elektrokimyasal birimdir. Buton tipi, prizmatik, silindirik, kese vb. gibi farklı hücre formları vardır. Batarya, istenilen özellikleri elde etmek için seri veya paralel olarak bağlanan iki veya daha fazla elektrokimyasal hücrenin birleşimidir.

Batarya paketi, sensörler, regülatörler, dengeleyiciler, kontrolörler (örn. batarya yönetim sistemleri [BMS] ve termal yönetim sistemleri

[TMS] ile birlikte), seri ve/veya paralel şekilde monte edilmiş bir dizi pil veya elektrokimyasal hücreden oluşan muhafazalı ünitelerdir. Bu üniteler gerekli enerjiyi, gücü ve voltajı sağlamak için kullanılır. Büyük ölçekli uygulamalar için, örneğin elektrikli araçlarda, ihtiyaca göre belirli sayıda hücre bir modül halinde birleştirilir. Genel olarak böyle bir modülün tasarımı esas olarak ürünlerin boyutuna/şekline, ara bağlantı devrelerine ve farklı güvenlik sıcaklık kontrol cihazlarına bağlıdır. Tesla Motors'un araç modülleri de dahil olmak üzere çoğu uygulamadaki silindirik hücre formatları, sırasıyla 18 ve 65 mm çap ve uzunluğa sahip 18650 standart boyut modelini takip etmektedir.

Tablo 3: Pil bileşenlerinde istenilen özellikler [73].

Katot	Anot	Elektrolit
Elektrolitle reaksiyona girmeyen	Elektrolitle reaksiyona girmeyen	Elektrot ile reaksiyona girmeyen
Oksitleyici özellik	İndirgeyici Özellik	Elektriği iletmeyen
Uygun çalışma voltajı	Yüksek Coulomb verimliliği	Üstün iyonik iletkenlik
Yapısal stabilite	Yapısal stabilite	Kullanımı güvenli
Uygun maliyetli	Uygun maliyetli	Uygun maliyetli
Sentez kolaylığı	Sentez kolaylığı	Sentez kolaylığı
İyi iletkenlik	İyi iletkenlik	Sıcaktan etkilenmeme

Performansa göre pil sınıflandırmaları: Pilin ana iki gereksinimi güç ve enerjidir. Bu nedenle piller genellikle ihtiyaca göre yüksek güç veya yüksek enerji sağlayacak şekilde hazırlanır.

C-rate and E-rate: Genel olarak, bir hücrenin şarj/deşarj akımları genel bir açıklama olarak C-hızı kavramı ile açıklanabilir ve bir hücrenin tam kapasitesine göre boşaltılma hızının zamana bağlı bir ölçüsüdür. 1 C'nin anlamı, 1 amper saat (Ah) değerindeki tam şarjlı bir hücrenin 1 saat boyunca sürekli olarak 1A akım sağlaması olarak ifade edilebilir. Benzer şekilde 0.5 C'de (C/2)deşarj oluyorsa 2 saat boyunca 500 mA akım vermelidir, 2 C'de ise 30 dakika boyunca 2A akım vermelidir.

Öte yandan bir E-oranıdeşarj gücünü gösterir. Örneğin, 1 E-oranı, tüm hücreyi 1 saatte boşaltmak için gerekendeşarj gücüdür. Normalde bir hücre için şarj, gerilimdeki değişime rağmen sabit bir akım sağlanarak veya çekilen akıma rağmen sabit bir gerilim sağlanarak yapılabilir.

Şarj Durumu (SOC) (%): SOC genellikle yüzde olarak ifade edilir ve bir pilin mevcut kapasitesini maksimum kapasitenin yüzdesi olarak gösterir.

Yani bir bataryanın kapasite doluluğunu ortaya koymaya yönelik bir ölçüdür. Örneğin bir pilin SOC'si %100 ise bu pilin tamamen şarj olduğu anlamına gelir. Bazen SOC, bir pilin enerji rezervini ifade etmek için de kullanılabilir.

Deşarj Derinliği (DOD) (%): SOC gibi DOD' da yüzde olarak ifade edilir; burada boşalmış bir pilin kapasitesini gösterir ve maksimum kapasitenin yüzdesi olarak ifade edilir. Yani bataryanın ne kadardeşarj olduğunu ifade eden bir ölçüdür. Genel olarak SOC, kullanımdaki bir pilin mevcut durumunu tanımlarken kullanılırken, DOD sıklıkla birden fazla kullanımdan sonra pil ömrünü anlatırken kullanılır. SOC ve DOD' u bağlayan formül " $SOC = \%100 - DOD$ " olarak tanımlanır.

Terminal Gerilimi (V): Bir bataryanın yüke bağlandığı durumda iki terminali arasındaki gerilim farkıdır.

Açık Devre Gerilimi (VOC veya OCV): Elektriksel gerilim farkıdır. Pilin iki terminali (anot ve katot) arasındaki potansiyel değeri herhangi bir harici akım akışı olmadan ölçülen değerine denir. Bu

voltaj değeri, hücrenin yapımında kullanılan elektrolite ve malzemeye göre farklılık gösterir.

Kapasite veya Nominal Kapasite: Tam şarjlı bir bataryada belirli deşarj koşulları altında çekilebilecek maksimum depolanan şarjdır. Başka bir deyişle, belirli bir deşarj akımı veya oranı altında pilin %100 SOC'den kesme voltajına kadar deşarj olduğu maksimum erişilebilir amper-saattir. Genellikle deşarj akımının (A) deşarj süresi (h) ile çarpılmasıyla elde edilir ve C hızının (çekilen akım) artmasıyla azaldığı gösterilmiştir. Spesifik kapasite hem gravimetrik spesifik kapasite ($Ah\ kg^{-1}$) hem de hacimsel spesifik kapasite (AhL^{-1}) ile temsil edilebilir.

Çevrim Ömrü: Bir pilin, belirli bir voltaj aralığında şarj ve deşarj edilebildiği çevrim sayısıdır.

Spesifik Enerji ($Wh.kg^{-1}$): Spesifik enerji/gravimetrik enerji yoğunluğu, birim kütle başına nominal pil enerjisidir.

Enerji veya Nominal Enerji (Wh): Bir bataryanın belirli bir deşarj akımı (C-oranı) altında %100 SOC'den kesme voltajına kadar deşarj olduğu toplam watt-saattir. Enerji, deşarj gücünün (W) toplam deşarj süresiyle (h) çarpılmasıyla hesaplanır.

Enerji Yoğunluğu ($Wh.L^{-1}$): Enerji yoğunluğu litre cinsinden birim hacim başına nominal pil enerjisidir.

Güç Yoğunluğu: Bir pilin güç yoğunluğu litre başına Watt ($W.L^{-1}$) ve gravimetrik/özgül güç yoğunluğu kilogram başına Watt (Wkg^{-1}) cinsinden tanımlanabilir.

Özgül Güç ($W.kg^{-1}$): Birim kütle başına erişilebilen maksimum güçtür.

Tersinir Olmayan Kapasite: İlk şarj-deşarj çevrimi ile n'inci şarj-deşarj çevrimi arasındaki kapasite farkıdır.

Kendiliğinden Deşarj: Hücre devreye bağlı olmadığı durumdayken bile anot ve katot terminalleri arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar nedeniyle ortaya çıkan kapasite kaybıdır.

Coulomb Verimliliği: Faradaik/akım verimliliği olarak da bilinen Coulombic verimlilik, deşarj

sırasında bataryadaki şarj ve deşarj değerinin oranlanması ile elde edilen değere denir.

4. SONUÇ

SIB'ler hakkındaki araştırmalar son yıllarda hızlı bir artış göstermiştir. LIB'ler ile benzer özellik gösteren katot malzemeler üzerine yapılan çalışmalar anot geliştirme çalışmalarına göre daha hızlı ilerlemiştir. Bilim insanları LIB'lerde var olan bilgi birikimlerini hızlı bir şekilde Na-iyon batarya sistemlerine uygulayarak bu tür bataryaların ticarileşmesi için yoğun çalışmalar yapmaktadır. Bu çalışma kapsamında Na-iyon bataryaların temel özellikleri özetlenerek bir bakış açısı geliştirilmeye çalışılmıştır. Na iyon bataryaların üstün avantajları sayesinde, lityum temelli batarya gruplarının önüne geçeceği öngörülebilmektedir. Bu derleme çalışmasında ayrıca piller için kullanılan temel terminolojilerin açıklanması, pil bileşim mekanizmalarının daha iyi anlaşılmasını sağlamış, sodyum iyon bataryaların genel yapısı ve elektrokimyasal mekanizmalarını tanımlamıştır.

Yazar Katkısı: Esra Balcı, Sodyum iyon bataryaların yapısı incelenmesi, Serdar Altın ve Sebahat Altundağ, Sodyum iyon bataryaların elektrokimyasal mekanizmaları araştırılması kısımlarına katkı sağlamıştır.

Çıkar Çatışması: Yazarlar arasında çıkar çatışması bulunmamaktadır.

5. KAYNAKLAR

- [1] R. Shakoore, et al., "A combined first principles and experimental study on $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ for rechargeable Na batteries," J. Mater. Chem., vol. 22, no. 38, pp. 20535-20541, Aug. 2012.
- [2] S. W. Kim, D. H. Seo, X. Ma, G. Ceder, K. Kang, "Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries," Advanced Energy Materials, vol. 2, no.7, pp. 710-721, May 2012.
- [3] N. Yabuuchi, et al., "P2-type $Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries," Nature materials, vol. 11, no.6, pp. 512-517, Apr. 2012.
- [4] K. T. Lee, et al., "Topochemical synthesis of sodium metal phosphate olivines for sodium-ion batteries," Chemistry of Materials, vol. 23, no.16, pp. 3593-3600, Jul. 2011.

- [5] S. Wenzel, T. Hara, J. Janek, P. Adelhelm, "Room-temperature sodium-ion batteries: Improving the rate capability of carbon anode materials by templating strategies," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 9, pp. 3342-3345, Jun. 2011.
- [6] M. D. Slater, et al., "Sodium-ion batteries," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no.8, pp. 947-958, Jan. 2013.
- [7] B. L. Ellis and L. F. Nazar, "Sodium and sodium-ion energy storage batteries," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 16, no.4, pp. 168-177, Aug. 2012.
- [8] C. Liu, Z. G. Neale, G. Cao, "Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries," *Materials Today*, vol. 19, no.2, pp. 109-123, Mar. 2016.
- [9] K. Holmberg, A. Erdemir, "Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions.," *Friction*, vol. 5, pp. 263-284, Sep. 2017.
- [10] X.Arqué, T. Patiño, S. Sánchez, "Correction: Enzyme-powered micro- and nano-motors: key parameters for an application-oriented design," *Chemical Science*, vol. 13, no. 33, pp. 9784-9786, Jul. 2022.
- [11] R. Usiskin, et al., "Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries," *Nature Reviews Materials*, vol. 6, no.11, pp. 1020-1035, Jun. 2021.
- [12] A. Tripathi, A. Rudola, S. R. Gajjela, S. Xi, P. Balaya, "Developing an O₃ type layered oxide cathode and its application in 18650 commercial type Na-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no.45, pp. 25-944-25960, Oct. 2019.
- [13] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller, "Structural classification and properties of the layered oxides," *Physica B+ c*, vol. 99, no. 4, pp. 81-85, Jan. 1980.
- [14] M. Sathiya, Q. Jacquet, M.L. Doublet, O.M. Karakulina, J. Hadermann, and J.m. Tarascon, "A chemical approach to raise cell voltage and suppress phase transition in O₃ sodium layered oxide electrodes," *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no.11, pp. 1702599, Jan. 2018.
- [15] P. F. Wang, et al., "Na⁺/vacancy disordering promises high-rate Na-ion batteries," *Science advances*, Vol. 4, no.3, pp. 6018, Mar. 2018.
- [16] C. Delmas, J. J. Braconnier, C. Fouassier and P. Hagenmuller, "Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO₂ bronzes," *Solid State Ionics*, vol. 3, no. 4, pp. 165-169, Aug. 1981.
- [17] S. Komaba, C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata and N. Yabuuchi, "Electrochemical intercalation activity of layered NaCrO₂ vs. LiCrO₂," *Electrochemistry Communications*, vol. 12, no.3, pp. 355-358, Mar. 2010.
- [18] S. Komaba, et al., "Electrochemically reversible sodium intercalation of layered NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ and NaCrO₂," *Ecs Transactions*, vol. 16, no.42, pp.43, Jun. 2009.
- [19] J. P. Parant, R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier and P.Hagenmuller, "Sur quelques nouvelles phases de formule Na_xMnO₂ (x ≤ 1)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 3, no.1, pp. 1-11. Feb. 1971.
- [20] L. Mu, et al., "Prototype sodium-ion batteries using an air-stable and Co/Ni-free O₃-layered metal oxide cathode," *Advanced Materials*, vol. 27, no.43, pp. 6928-6933, Oct. 2015.
- [21] A. Ramesh, A. Tripathi and P. Balaya, "A mini review on cathode materials for sodium-ion batteries," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 19, no. 2, pp. 913-923, Sep. 2022.
- [22] S. H. Bo, X. Li, A. J. Toumar and G. Ceder, "Layered-to-rock-salt transformation in desodiated Na_xCrO₂ (x 0.4)," *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 5, pp. 1419-1429, Feb. 2016.
- [23] M. Kalapsazova, et al., "P₃-Type layered sodium-deficient nickel–manganese oxides: a flexible structural matrix for reversible sodium and lithium intercalation," *ChemPlusChem*, vol. 80, no. 11, pp. 1642-1656, Jul. 2015.
- [24] E. J. Kim, et al., "Oxygen redox activity through a reductive coupling mechanism in the P₃-type nickel-doped sodium manganese oxide," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 3, no.1, pp. 184-191, Dec. 2019.
- [25] J. Liu, et al., "Elucidation of the high-voltage phase in the layered sodium ion battery cathode material P₃-Na_{0.5}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O₂," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 8, no. 40, pp. 21151-21162, Sep. 2020.
- [26] Y. H. Jung, A. S. Christiansen, R. E. Johnsen, P. Norby and D.K. Kim, "In situ X-ray diffraction studies on structural changes of a p₂ layered material during electrochemical desodiation/sodiation," *Advanced Functional*

- Materials, vol. 25 no. 21, pp. 3227-3237, Apr. 2015.
- [27] X. Bai, et al., "Anionic redox activity in a newly Zn-doped sodium layered oxide $P2-Na_2/3Mn_{1-y}Zn_yO_2$ ($0 < y < 0.23$)," *Advanced Energy Materials C*, vol. 8, no. 32, pp. 1802379, Oct. 2018.
- [28] X. Chen, J. Song, J. Li, H. Zhang and H. Tang, "A P2/P3 composite-layered cathode material with low-voltage decay for sodium-ion batteries," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 51, pp. 619-627, Jan. 2021.
- [29] C. Sun, et al., "Construction of the $Na_{0.92}Li_{0.40}Ni_{0.73}Mn_{0.24}Co_{0.12}O_2$ sodium-ion cathode with balanced high-power/energy-densities," *Energy Storage Materials*, vol. 27, no. 1, pp. 252-260, May 2020.
- [30] H. Wang, A. Tang and K. Huang, "Oxygen evolution in overcharged $Li_xNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ electrode and its thermal analysis kinetics," *Chinese Journal of Chemistry*, vol. 29, no. 8, pp. 1583-1588, Aug. 2011.
- [31] J. Y. Hwang, S. T. Myung and Y. K. Sun, "Sodium-ion batteries: present and future," *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 12, pp. 3529-3614, Mar. 2017.
- [32] Z. Jian, Y. S. Hu, X. Ji and W. Chen, "Nasicon-structured materials for energy storage," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 20, pp. 1601925, Feb. 2017.
- [33] W. Luo, et al., "Low-surface-area hard carbon anode for Na-ion batteries via graphene oxide as a dehydration agent," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 4, pp. 2626--2631, Jan. 2015.
- [34] M. M. Doeff, Y. Ma, S. J. Visco and L. C. De Jonghe, "Electrochemical insertion of sodium into carbon," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, no. 12, pp. L169, Oct. 1993.
- [35] R. Alcántara, J. J. Mateos and J. Tirado, "Negative electrodes for lithium-and sodium-ion batteries obtained by heat-treatment of petroleum cokes below 1000 C," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, no. 2, pp. A20, Jan. 2002.
- [36] R. Alcántara, G. F. Ortiz, P. Lavela, J. L. Tirado, R. Stoyanova, and E. Zhecheva, "EPR, NMR, and electrochemical studies of surface-modified carbon microbeads," *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 9, pp. 2293-2301, Mar. 2006.
- [37] D. Callegari, "New materials for electrochemical energy storage: advanced lithium ion batteries and beyond," Phd thesis, University of Pavia, Mar. 2021.
- [38] L. Zeng, W. Li, J. Cheng, J. Wang, X. Liu and Y. Yu, "N-doped porous hollow carbon nanofibers fabricated using electrospun polymer templates and their sodium storage properties," *RSC advances*, vol. 4, no.33, pp. 16920-16927, Feb. 2014.
- [39] M. Dubois, and D. Billaud, "Electrochemical impedance spectroscopic study of the intercalation of lithium and sodium ions into polyparaphenylene in carbonate-based electrolytes," *Electrochimica Acta*, vol. 47, no. 28, pp. 4459-4466, Oct. 2002.
- [40] L. Zhu, A. Lei, Y. Cao, X. Ai and H. Yang, "An all-organic rechargeable battery using bipolar polyparaphenylene as a redox-active cathode and anode," *Chemical Communications*, vol. 49, no. 6, pp. 567-569, Nov. 2013.
- [41] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi and S. Komaba, "Research development on sodium-ion batteries," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 23, pp. 11636-11682, Nov. 2014.
- [42] D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort and L.F. Nazar, "The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no.11, 3431-3448, Feb. 2015.
- [43] R. S. Babu, and M. Pyo, "Hard carbon and carbon nanotube composites for the improvement of low-voltage performance in Na ion batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 161, no. 6, pp. A1045, May 2014.
- [44] X. Zhou and Y. G. Guo, "Highly disordered carbon as a superior anode material for room-temperature sodium-ion batteries," *ChemElectroChem*, vol. 1, no.1, pp. 83-86, Aug. 2014.
- [45] Z. Wang, L. Qie, L. Yuan, W. Zhang, X. Hu and Y. Huang, "Functionalized N-doped interconnected carbon nanofibers as an anode material for sodium-ion storage with excellent performance," *Elsevier*, vol. 55, pp. 328-334, Apr. 2013.
- [46] K. Tang, et al., "Hollow carbon nanospheres with superior rate capability for sodium-based

- batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 2, no. 7, pp. 873-877, May 2012.
- [47] Y. Wen, et al., "Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries," *Nature communications*, vol. 5, no.1, pp. 4033, Jun. 2014.
- [48] Y. X. Wang, S. L. Chou, H. K. Liu and S. X. Dou, "Reduced graphene oxide with superior cycling stability and rate capability for sodium storage," *Elsevier*, vol. 57, pp. 202-208, Jun. 2013.
- [49] H. Wang, D. Mitlin, J. Ding, Z. Li, and K. Cui, "Excellent energy–power characteristics from a hybrid sodium ion capacitor based on identical carbon nanosheets in both electrodes," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no.14, pp. 5149-5158, Mar. 2016.
- [50] H. Kang, et al., "Update on anode materials for Na-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no.35, pp. 17899-17913, Jul. 2015.
- [51] A. Darwiche, C. Marino, M.T. Sougrati, B. Fraisse, L. Stievano, and L. Monconduit, "Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: an unexpected electrochemical mechanism," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no.54, pp. 20805-20811, Nov. 2012.
- [52] V. L. Chevrier and G. Ceder, "Challenges for Na-ion negative electrodes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 158, no.9, pp. A1011, Jul. 2011.
- [53] L. Baggetto, J. K. Keum, J. F. Browning and G. M. Veith, "Germanium as negative electrode material for sodium-ion batteries," *Electrochemistry Communications*, vol. 34, pp. 41-44, Sep. 2013.
- [54] L. Xiao, et al., "High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications," *Chemical Communications*, vol. 48, no.27, pp. 3321-3323, Feb. 2012.
- [55] R. Alcántara, M. Jaraba, P. Lavela and J. Tirado, "NiCo₂O₄ spinel: first report on a transition metal oxide for the negative electrode of sodium-ion batteries," *Chemistry of Materials*, vol. 14, no.7, pp. 2847-2848, Jun. 2012.
- [56] N. Zhang, X. Han, Y. Liu, X. Hu, Q. Zhao and J. Chen, "3D porous γ -Fe₂O₃@ C nanocomposite as high-performance anode material of Na-ion batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no.5, pp. 1401123, Nov. 2015.
- [57] Y. Lu, N. Zhang, Q. Zhao, J. Liang, and J. Chen, "Micro-nanostructured CuO/C spheres as high-performance anode materials for Na-ion batteries," *Nanoscale*, vol. 7, no.6, pp. 2770-2776, Dec. 2015.
- [58] S. H. Choi and Y. C. Kang "Aerosol-assisted rapid synthesis of SnS-C composite microspheres as anode material for Na-ion batteries," *Nano Research*, vol. 8, pp. 1595-1603, Apr. 2015.
- [59] X. Xie, D. Su, J. Zhang, S. Chen, A.K. Mondal, and G. Wang, "A comparative investigation on the effects of nitrogen-doping into graphene on enhancing the electrochemical performance of SnO₂/graphene for sodium-ion batteries," *Nanoscale*, vol. 7, no.7, 3164-3172, Jan. 2015.
- [60] N. Li, S. Liao, Y. Sun, H. Song and C. Wang, "Uniformly dispersed self-assembled growth of Sb₂O₃/Sb@ graphene nanocomposites on a 3D carbon sheet network for high Na-storage capacity and excellent stability," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no.11, pp. 5820-5828, Feb. 2015.
- [61] X. Zhou, X. Liu, Y. Xu, Y. Liu, Z. Dai, and J. Bao, "An SbO_x/reduced graphene oxide composite as a high-rate anode material for sodium-ion batteries," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no.41, pp. 23527-23534, Sep. 2014.
- [62] G. Y. Chen, et al., "Conversion and displacement reaction types of transition metal compounds for sodium ion battery," *Journal of Power Sources*, vol. 284, pp. 115-121, Jun. 2015.
- [63] H. Pan, et al., "Sodium storage and transport properties in layered Na₂Ti₃O₇ for room-temperature sodium-ion batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 3, no.9, pp. 1186-1194, May 2013.
- [64] L. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, L. G. Chagas and S. Passerini, "Anatase TiO₂ nanoparticles for high power sodium-ion anodes," *Journal of Power Sources*, vol. 251, pp. 379-385, Apr. 2014.
- [65] J. Geng, J. P. Bonnet, S. Renault, F. Dolhem and P. Poizot, "Evaluation of polyketones with N-cyclic structure as electrode material for electrochemical energy storage: case of

- tetraketopiperazine unit," *Energy & Environmental Science*, vol. 3, no.12, pp. 1929-1933, Nov. 2010.
- [66] Y. Park, et al., "Sodium terephthalate as an organic anode material for sodium ion batteries," *Advanced Materials*, vol. 24, no.26, pp. 3562-3567, Jun. 2012.
- [67] Z. Zhu, H. Li, J. Liang, Z. Tao and J. Chen, "The disodium salt of 2, 5-dihydroxy-1, 4-benzoquinone as anode material for rechargeable sodium ion batteries," *Chemical Communications*, vol. 51, no.8, pp. 1446-1448, Dec. 2015.
- [68] D. J. Kim, et al., "An aqueous sodium ion hybrid battery incorporating an organic compound and a prussian blue derivative," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, no. 12, pp. 1400133, Apr. 2014.
- [69] C. Wang, et al., "Extended π -conjugated system for fast-charge and-discharge sodium-ion batteries," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 8, pp. 3124-3130, Feb. 2015.
- [70] A. Choi, et al., "Biphenyldicarboxylate sodium coordination compounds as anodes for Na-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no.36, pp. 14986-14993, Jul. 2014.
- [71] S. Wang, et al., "All organic sodium-ion batteries with $\text{Na}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, no. 23, pp. 5892-5896, Feb. 2014.
- [72] Y. Kim, K. H. Ha, S. M. Oh and K. T. Lee, "High-capacity anode materials for sodium-ion batteries," *Chemistry–A European Journal*, vol. 20, no.38, pp. 11980-11992, Aug. 2014.
- [73] H. Zhang, M. Hu, Q. Lv, Z. H. Huang, F. Kang, and R. Lv, "Advanced materials for sodium-ion capacitors with superior energy–power properties: Progress and perspectives," *Small*, vol.16, no.15, pp.1902843, Sep. 2020.