

T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mg İLE MODİFİYE EDİLMİŞ  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x=0.05-0.1-0.2-0.3$ )  
KATOT MALZEMELERİNİN ÜRETİMİ VE BATARYA  
PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NERMİN TAŞKIRAN

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. SERDAR ALTIN

MALATYA

EKİM-2022

**T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Mg İLE MODİFİYE EDİLMİŞ  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x=0.05-0.1-0.2-0.3$ )  
KATOT MALZEMELERİNİN ÜRETİMİ VE BATARYA  
PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NERMİN TAŞKIRAN  
36203612008**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. SERDAR ALTIN**

**MALATYA  
EKİM-2022**



## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması İnönü Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetimi Birimi FYL- 2021-2436 nolu proje kapsamında yapılmış olup bu projelerin maddi olanakları kullanılmıştır. Projemize maddi olarak destekte bulunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne;

Çalışmalarım esnasında, bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren, yardımını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Serdar Altın'a,

Tez çalışmam süresince her konuda yardımını ve desteğini esirgemeyen, laboratuvar çalışmaları ve analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde bilgi ve tecrübelerinden yararlanmış olduğum kıymetli Arş. Gör. Sebahat Altundağ'a

Fizik bilimine gönül vermiş olan, düşünceleri ve öngörülleri ile yol gösteren, yüksek lisans eğitimim boyunca her konuda desteğini esirgemeyen, değerli Mustafa Tanrıverdi'ye,

Geçirmiş olduğum bu çok yoğun süreçte anlayışları için eşim Abdullah Taşkiran, kızım Zehra ve oğlum Mehmet Akif'e,

Her zaman en yakın desteklerim olan, hayata bakış açılarıyla örnek aldığım, canım annem ve babama,

**TEŞEKKÜR EDERİM.**

## ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Mg ile Modifiye edilmiş  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x=0.05-0.1-0.2-0.3$ ) Katot Malzemelerinin Üretimi ve Batarya Performanslarının Araştırılması” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

**NERMİN TAŞKIRAN**



## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
ONUR SÖZÜ .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ÇİZELGE DİZİNİ .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR .....	ix
ÖZET .....	x
ABSTRACT .....	xi
<b>1.GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1.Bataryaların tarihsel gelişim süreci.....	3
1.2.Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri.....	10
1.3.Batarya teknolojileri.....	12
1.3.1.Batarya teknolojilerinde kullanılan elektrokimyasal kavramlar.....	14
1.3.2. Bataryaların yapısal özellikleri .....	16
1.3.3.Bataryaların kullanım alanları.....	18
1.3.4.Bataryaların kullanımında dikkat edilmesi gereken unsurlar.....	18
1.3.5.Birincil bataryalar.....	19
1.3.6.İkincil bataryalar ve çalışma mekanizması.....	20
1.4.Li-iyon bataryalar.....	21
1.5.Na-iyon bataryalar.....	23
1.5.1.Sodyum iyon bataryaların bileşenleri.....	24
1.5.2.Sodyum iyon bataryalar için kullanılan anot malzemeler.....	27
1.5.3.Sodyum bataryalar için kullanılan katot malzemeler.....	29
1.5.4.Sodyum iyon bataryaların çalışma prensibi.....	31
1.5.5.Sodyum iyon bataryaların kullanım alanları.....	32
1.6.Na iyon bataryalar ve Li iyon bataryaların karşılaştırılması.....	34
1.7. Na <sub>0.67</sub> Mn <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> katot malzemesinin önemi ve var olan güncel çalışmalar ...	36
1.8.Tezin amacı.....	43
<b>2.MATERYAL VE KULLANILAN YÖNTEM .....</b>	<b>44</b>
2.1.Sentez Yöntemleri.....	44
2.1.1.Katı-Hal /Seramik Yöntemi.....	45
2.2. Mg Katkılı Na <sub>0.67</sub> (Mn <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (x=0.05-0.1-0.2-0.3) örneklerinin Üretimi.....	46
2.3.Mg katkılı Na <sub>0.67</sub> (Mn <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (x=0.05-0.3) örneklerinin yapısal analizleri.....	49
2.3.1.X-Işını Kırınımı(XRD) Analizi.....	49
2.3.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi.....	50
2.3.3. FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ) ölçümü.....	50
2.3.4. Raman spektroskopisi ölçümü .....	51
2.4.Jeton bataryaların üretimi .....	51
2.4.1. Buton bataryaların oluşturulması.....	53
2.4.2. Döngüsel voltmetri(CV) analizi.....	56
2.4.3. Galvanostatik çevrim performans (GCD) ölçümleri.....	56
2.4.4. Hız performans (C-rate) ölçümleri.....	57
2.4.5 Empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri.....	57
<b>3.BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>58</b>

3.1. Mg katkılı $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ (X=0.1,0.3,0.5) Katot örneklerinin laboratuvar sonuçları.....	57
3.1.1.X-Işınları analizi.....	57
3.1.2.SEM (Taramalı elektron mikroskopu)ölçüm sonuçları.....	65
3.1.3. FTIR spektroskopisi ölçüm sonuçları.....	67
3.1.4.Raman Analizi Sonuçları.....	69
3.2.Elektrokimyasal analizler.....	69
3.2.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EIS) Analiz Sonuçları.....	69
3.2.2.Döngüsel voltmetri(CV) analiz sonuçları.....	72
3.2.3.Kapasite sonuçları.....	75
<b>4.SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	<b>87</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>90</b>
<b>ÖZ GEÇMİŞ</b> .....	<b>104</b>



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 1.1:</b>	Bataryaların tarihsel gelişimi.....	3
<b>Çizelge 1.2:</b>	Enerji depolama teknolojilerinin sınıflandırılması.....	11
<b>Çizelge 1.3:</b>	Kısa ve uzun süreli enerji depolama sistemleri.....	11
<b>Çizelge 1.4:</b>	Voltaj(gerilim) ve güç kapasitesine göre batarya çeşitleri.....	13
<b>Çizelge 1.5:</b>	Kimyasal özelliklerine göre bataryalar.....	14
<b>Çizelge-1.6:</b>	Bataryaların ortalama çalışma performansları.....	16
<b>Çizelge 1.7:</b>	Bataryaları oluşturan elemanlar.....	16
<b>Çizelge 1.8:</b>	Lityum iyon pillerin avantajları ve dezavantajları.....	22
<b>Çizelge 1.9:</b>	Elektrolit hazırlamak için en yaygın kullanılan sodyum tuzlarının temel özellikleri.....	26
<b>Çizelge 1.10:</b>	Sodyum Katotlar.....	29
<b>Çizelge 1.11:</b>	Lityum ve Sodyum elementin karşılaştırılması.....	34
<b>Çizelge 1.12:</b>	SIB Katot Malzemelerinin Elektrokimyasal Performansının Özeti.....	40
<b>Çizelge 2.1 :</b>	Katot Malzemelerinin sentezleme yöntemleri.....	45
<b>Çizelge.2.2 :</b>	Katı Hal Sentez Aşamaları.....	46
<b>Çizelge 3.1 :</b>	NR-1, NR-2, NR-3 ve NR-4 örneklerinin 100 döngülük kapasite değişimi ve kapasite kaybı.....	60
<b>Çizelge 3.2 :</b>	NR-2A, NR-2B ve NR-2C örneklerinin 100 döngülük kapasite değişimi ve kapasite kaybı.....	62
<b>Çizelge-3.3 :</b>	NR-3A, NR-3B ve NR-3C örneklerinin 100 döngülük kapasite değişimi ve kapasite kaybı.....	65
<b>Çizelge-3.4:</b>	NR-1, NR-2, NR-3 ve NR-4 örneklerinin 100 döngülük kapasite değişimi ve kapasite kaybı.....	78
<b>Çizelge 3.5:</b>	NR-2A, NR-2B ve NR-2C örneklerinin 100 döngülük kapasite değişimi ve kapasite kaybı.....	80
<b>Çizelge-3.6:</b>	NR-3A, NR-3B ve NR-3C örneklerinin 100 döngülük kapasite değişimi ve kapasite kaybı.....	82



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1:	Bağdat pili.....	3
Şekil-1.2:	Leiden kavanozu.....	5
Şekil-1.3:	Benjamin Franklin Bataryası.....	5
Şekil 1.4:	Volta Pili.....	6
Şekil 1.5:	Daniell Pili.....	6
Şekil 1.6:	William Robert Grove.....	7
Şekil 1.7:	Gaston Plante kurşun-asit batarya.....	7
Şekil 1.8:	George Leclanche Kuru Pil.....	8
Şekil 1.9:	Nikel Kadmiyum pilin yapısı.....	8
Şekil 1.10:	Edison Pili.....	9
Şekil 1.11:	Düğme Tipi Bataryanın Yapısı.....	17
Şekil 1.12:	Li-Ion pillerin çalışma mekanizması.....	20
Şekil 1.13:	Sodyum iyon bataryaların bileşenleri.....	25
Şekil 1.14:	Sodyum –İyon bataryalarda kullanılan bağlayıcı maddelerin kullanım sıklığı.....	25
Şekil 1.15:	Sodyum iyon pillerde kullanılan elektrolitlerin kullanım oranları.....	26
Şekil 1.16:	Sodyum iyon bataryalar için incelenen anot malzemeleri.....	28
Şekil 1.17:	Sodyum iyon bataryalar için incelenen katot materyalleri.....	30
Şekil 1.18:	O <sub>3</sub> tipi ve P <sub>2</sub> tipi kristal yapıların şeması Na <sub>x</sub> MO <sub>2</sub> .....	31
Şekil 1.19:	Sodyum iyon bataryaların Şarj-Deşarj olayı.....	32
Şekil 1.20:	(a) Çeşitli pil örnekleri için enerji yoğunluğunun karşılaştırılması. Ortalama değerler, (A) katodu temsil ettiği, (B) her iki elektrotu temsil ettiği ve (C) tam hücreleri temsil ettiği (LIB normalleştirilmiş) mevcut veriler kullanılarak hesaplanır. (b) Ticari pillerin (LIB'ler, KIB'ler, SIB'ler, Ni-MH, Ni-Cd ve kurşun asit) hacimsel ve gravimetrik enerji yoğunlukları.....	36
Şekil 2.1:	(a) Stokiyometrik olarak tozların tartımı ve (b) agat havanda öğütülme işlemi.....	47
Şekil 2.2:	Hazırlanan Na <sub>0.67</sub> (Mn <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> numunesinin pelet haline getirilmesi.....	48
Şekil 2.3:	Na <sub>0.67</sub> (Mn <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> malzemesinin ısıtma işlemi sonrası söndürme işlemi.....	49
Şekil-2.4.1	PVDF +NMP+ Karbon Black ile katot malzemesinin çamur haline getirilmesi.....	52
Şekil-2.4.2	Çamur haline gelen katot numunesinin folyo üzerine serilmesi.....	52
Şekil-2.4.3	Kaplanan alüminyum folyonun vakumlu etüvde kurutulması.....	53
Şekil-2.4.4	Katot kaplı alüminyum folyonun presslenmesi (a),disk şeklinde basılması (b),katot diskler.....	53
Şekil-2.4.5	Inert marka I-Lab model glove-box.....	54
Şekil-2.4.6	CR2032 tipi pil birleştirme sıralaması.....	54
Şekil-2.4.7	Batarya elemanlarının birleştirilmesi işlemi(a-b), hidrolik baskı sistemi(c).....	55
Şekil-2.4.8	Döngüsel voltametri (CV) ölçümü için kullanılan sistem.....	56
Şekil 3.1:	Na <sub>0.67</sub> (Mn <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (X=0.05-0.1-0.2-0.3) örneklerin x- ışını analiz sonuçları.....	58
Şekil-3.2:	a)NR-1(Na <sub>0.67</sub> (Mn <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>0.95</sub> Co <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> b)NR-2 (Na <sub>0.67</sub> (Mn <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> ) c) NR-3 Na <sub>0.67</sub> (Mn <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub> ) d).NR-4 (Na <sub>0.67</sub> (Mn <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> ) örneklerin GSAS-II programı kullanılarak hesaplanan teorik ve deneysel XRD modeli.....	59

<b>Şekil-3.3:</b>	NR-2A (%1 MgO), NR-2B(%3 MgO) ve NR-2C(%5 MgO) örneklerin x-ışını analiz sonuçları.....	61
<b>Şekil-3.4:</b>	a). NR-2A, b). NR-2B ve c). NR-2C örneklerin GSAS-II programı kullanılarak hesaplanan teorik ve deneysel XRD modeli.....	62
<b>Şekil-3.5:</b>	NR-3A(%1 MgO), NR-3B(%3 MgO) ve NR-3C(%5 MgO) örneklerin X-ışını analiz sonuçları.....	63
<b>Şekil-3.6:</b>	a). NR-3A, b). NR-3B ve c). NR-3C örneklerin GSAS-II programı kullanılarak hesaplanan teorik ve deneysel XRD modeli.....	64
<b>Şekil-3.7:</b>	Üretilen örneklerden NR-1'in sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 20 00 kx, büyütmedeki SEM görüntüleri.....	65
<b>Şekil-3.8:</b>	Üretilen örneklerden NR-2'in sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 20 00 kx, büyütmedeki SEM görüntüleri.....	66
<b>Şekil-3.9:</b>	Üretilen örneklerden NR-3'ün sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 20 00 kx, büyütmedeki SEM görüntüleri.....	66
<b>Şekil-3.10:</b>	Üretilen örneklerden NR-4'in sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 20 00 kx, büyütmedeki SEM görüntüleri.....	67
<b>Şekil-3.11:</b>	Üretilen örneklerden NR-2B'in sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 20 00 kx, büyütmedeki SEM görüntüleri.....	67
<b>Şekil-3.12:</b>	Mg katkılı $Na_{0.67}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ numunesinin FTIR spektrum grafiği	68
<b>Şekil-3.13:</b>	Mg katkılı $Na_{0.67}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ numunesinin Raman spektrum grafiği.....	69
<b>Şekil-3.14:</b>	NR-1, NR-2, NR-3 ve NR-4 örneklerinin EIS analiz grafiği.....	70
<b>Şekil-3.15:</b>	NR-2, NR-2B ve NR-2C örneklerinin EIS analiz grafiği.....	71
<b>Şekil-3.16:</b>	NR-3A, NR-3B ve NR-3C örneklerinin EIS analiz grafiği.....	72
<b>Şekil-3.17:</b>	NR-1, NR-2, NR-3 ve NR-4 örneklerinin CV analiz sonuçları.....	73
<b>Şekil-3.18:</b>	NR-2A, NR-2B ve NR-2C örneklerinin CV analiz sonuçları.....	74
<b>Şekil-3.19:</b>	NR-3, NR-3A, NR-3B ve NR-3C örneklerinin CV analiz sonuçları.....	75
<b>Şekil-3.20:</b>	NR-1, NR-2, NR-3 ve NR-4 örneklerinin 30 mAh/g akım değerinde 100 döngülük deşarj kapasite grafiği.....	76
<b>Şekil 3.21</b>	NR-1, NR-2, NR-3 ve NR-4 örneklerinin a), c), e), g) 1.5- 4.3 V aralığında kapasite değişimi, b), d), f), h) 30 mAh/g akım değerinde 100 döngülük kapasite değişim grafiği.....	78
<b>Şekil-3.22:</b>	%1, %3 ve %5 Mg katkılı olan NR-2A, NR-2B, NR-2C örneklerinin a), c), e) 1.5- 4.3 V aralığında kapasite değişimi, b), d), f) 30 mAh/g akım değerinde 100 döngülük kapasite değişim grafiği.....	79
<b>Şekil-3.23:</b>	%1, 3 ve 5 Mg katkılı olan NR-2A, NR-2B, NR-2C örneklerinin 30 mAh/g akım değerinde 100 döngülük deşarj kapasite grafiği.....	80
<b>Şekil-3.24:</b>	%1, 3 ve 5 Mg katkılı olan NR-3A, NR-3B, NR-3C örneklerinin a), c), e) 1.5- 4.3 V aralığında kapasite değişimi, b), d), f) 30 mAh/g akım değerinde 100 döngülük kapasite değişim grafiği.....	81
<b>Şekil-3.25:</b>	%1, 3 ve 5 Mg katkılı olan NR-3A, NR-3B, NR-3C örneklerinin 30 mAh/g akım değerinde 100 döngülük deşarj kapasite grafiği.....	82
<b>Şekil-3.26:</b>	NR-2B örneğinin 1.5- 4.3 V aralığın da 100 mAg akım değerinde 10 °C derecedeki kapasite değişim grafiği.....	83
<b>Şekil-3.27:</b>	NR-2B örneğinin 1.5- 4.3 V aralığın da 100 mAg akım değerinde 50 °C derecedeki kapasite değişim grafiği.....	83
<b>Şekil-3.28:</b>	NR-1, NR-2, NR-3 ve NR-4 örneklerinin n farklı akım aralıklarında kapasite değişimi.....	84
<b>Şekil-3.29:</b>	NR-2A, NR-2B, NR-2C örneklerinin n farklı akım aralıklarında kapasite değişimi.....	85

**Şekil-3.30:** NR-3A, NR-3B, NR-3C örneklerinin n farklı akım aralıklarında kapasite değişimi..... 86



## SEMBOLLER VE KISALTMALAR

<b>NIB</b>	: Sodyum İyon Batarya
<b>mAh g<sup>-1</sup></b>	: Miliamper saat/gram
<b>CV</b>	: Çevrimsel Voltometri
<b>PVDF</b>	: Poliviniliden Florür
<b>EIS</b>	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>XRD</b>	: X-ışınları difraksiyonu
<b>FTIR</b>	: Kızıl Ötesi Spektroskopisi
<b>EA</b>	: Elektrikli Araç
<b>Li – ion</b>	: Lityum İyon
<b>NiMH</b>	: Nikel Metal Hidrit
<b>NiCd</b>	: Nikel Kadmiyum
<b>LiPo</b>	: Lityum Polimer
<b>DEC</b>	: Dietil Karbonat
<b>PC</b>	: Propilen karbonat
<b>EC</b>	: Etilen karbonat
<b>FEC</b>	: Floretoilen karbonat
<b>EMS</b>	: Etimekansülfonat
<b>EDS</b>	: Enerji depolama sistemleri
<b>NMP</b>	: N-metil-2-pirolidon
<b>DFEC</b>	: Transdifloroetilen Karbonat
<b>NaClO<sub>4</sub></b>	: Sodyumperklorat

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Mg modifiye  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x=0.05-0.3$ ) katot malzemelerinin üretimi ve batarya performanslarının araştırılması

Nermin Taşkiran

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

XI + 105 sayfa

2022

Danışman: Prof. Dr. Serdar ALTIN

Bu tez çalışması kapsamında ilk olarak  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x=0.05-0.3$ ) katot malzemesine Co katkılanması yapılarak yapısal özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Daha sonra elektrokimyasal olarak aktif olmayan Mg katkılanması yapılarak sodyum iyonlarının hareketi sırasında kristal yapıdaki bozulmaya etkisi araştırılmıştır. Üretilen örneklerin yapısal incelemeleri ve performansları XRD, SEM, FTIR, Raman spektroskopisi analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Yapı içerisinde  $\text{Mg}^{+2}$  katkılanması % 0.1- 0.3 -0.5 oranında gerçekleştirilmiştir.

Üretilen katot  $\text{Mg}^{+2}$  katkılı ve katkısız  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  numunelerinin X-ışını kırınım analizi (XRD), FTIR spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri, Döngüsel voltmetri(CV) analizi, Galvanostatik çevrim performans (GCD) ölçümleri , Hız performans (C-rate) ölçümleri , Empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, ile karakteristik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen katot aktif malzemeleri kullanılarak, CR2032 düğme tipi bataryalar üretilmiştir. Üretilen CR2032 düğme tipi bataryaların elektrokimyasal, döngüsel voltametri (CV) , farklı akım yoğunluklarında batarya şarj/deşarj özellikleri ve EIS (Elektrokimyasal empedans spektroskopisi) ile performans analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak düşük oranda Mg katkılanmasının pil performansını artırdığı bulunmuştur.

**ANAHTAR KELİMELER:** Şarj edilebilir piller, Na iyon, Fe, Mn, Co, Mg

## ABSTRACT

Ph.D. or Master Thesis

## THESIS TITLE

Production of Mg-modified  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x=0.05-0.3$ ) cathode materials and investigation of battery performances

NERMİN TAŞKIRAN

Inonu University  
Graduate School of Nature and Applied Sciences  
Department of Physics

XI+105 pages

2022

Supervisor: Prof. Dr. SERDAR ALTIN

In this thesis, firstly, the changes in the structural properties of  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x=0.05-0.3$ ) cathode material by Co doping were investigated. Then, electrochemically inactive Mg doping was made and the effect of sodium ions on the deterioration of the crystal structure during the movement of sodium ions was investigated. Structural properties of the produced samples were carried out with XRD, SEM, FTIR, and Raman analyses.  $\text{Mg}^{+2}$  doping in the structure was performed at a rate of 0.1- 0.3 - 0.5%.

The structural properties of the doped and undoped  $\text{Mg}^{+2} \text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x} \text{Co}_x\text{O}_2$  produce cathode samples were investigated by X-ray diffraction analysis (XRD), FTIR spectroscopy, scanning electron microscope (SEM) analysis. By using the obtained cathode active materials, CR2button-type batteries were produced. Electrochemical, cyclic voltammetry (CV), battery charge/discharge characteristics at different current densities, and EIS (Electrochemical impedance spectroscopy) performance analyses of the produced CR2032 button-type batteries were performed. In conclusion, it was found that low Mg doping in the structure increases battery performance.

**KEYWORDS:** Rechargeable batteries, Na ion, Fe, Mn, Co, Mg

# 1. GİRİŞ

Artan insan nüfusu ve teknolojiadaki ilerlemelerden kaynaklı her geçen gün enerjiye olan talepte artmaktadır. Birincil enerji kaynağı olarak daha çok fosil yakıtların kullanılması çevresel sorunların artmasına ve küresel ısınmaya da neden olmaktadır. Küresel ısınma sonucunda iklim değişikliği yaşanmaktadır. Ülkelerin iklim değişikliği sorunuyla başa çıkabilmeleri için, doğru enerji politikalarına, sera gazı salınımı standartlarına ve denetimine ihtiyaçları vardır. Bununla birlikte azalan yeraltı kaynakları ve artan maliyetler, madenlerin bulunduğu yerlerdeki çatışma ve savaşlar alternatif, enerji depolama sistemlerinin ve yeni malzemelerin arayışlarını gerekli kılmıştır. Günümüzde hızlı büyüme ve gelişme sağlayan, rüzgar ve güneş enerjisi gücü en popüler yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklardan elde edilen enerjiyi depolamak için, enerji depolama sistemleri (EDS) büyük önem taşımaktadır. Gelişen teknoloji ve artan insan nüfusu ile birlikte enerji depolama ve tekrar kullanımına olan ihtiyaç artmaya devam etmektedir. Bu alanda çeşitli EDS türleri geliştirilmiş ve enerji depolamaya olan ilgi artmıştır. EDS de ise volan ,sıkıştırılmış hava, kapasitörler ve piller öne çıkmaktadır. Na iyon piller büyük ölçekli enerji depolama sistemlerinde gelecek vaat eden bir potansiyele sahiptir. Gelecekte yaşanabilecek olan çevre sorunlarını ve maliyetini en aza indirebilmek için, Sodyum katkılı verimli elektrot malzemeleri üretmeye yönelik araştırmalar hız kazanmıştır. Sodyum iyon bataryaların pazarda yeni bir alternatif oluşturacağı düşünülmektedir.

Son yıllarda yapılan sodyum bazlı katmanlı oksitlerde ,dopant veya katkı maddesi olarak Fe, Ni, Co, Mn, Mg gibi elementler sıklıkla kullanılmaktadır. Çevre dostu,toprakta bol bulunabilen ve düşük maliyetli malzemelerin arasında Fe ve Mg kullanılmasına olan ilgi artmıştır [1,2,3].

Özellikle bol ve ucuz bir element olan magnezyum, Na iyon bataryalarda P-tipi katmanlı geçiş metal oksitleri için uygulanabilir bir elementtir.  $Mg^{2+}$  elektrokimyasal olarak aktif değildir, ancak bir katkı maddesi olarak katodun yüksek coulombic verimlere ulaşmasını sağlar. Mg katkısı, SIB çalışmalarda yüksek coulombic verimlilik sergilemesinin yanında, yüksek Mg konsantrasyonlarında daha iyi döngü stabilitesi, elektronik iletkenliğin arttığını [4] ve aynı zamanda daha düşük deşarj kapasiteleri sergilediği gözlenmiştir [5].  $Mg^{+2}$  iyonları P2 tipi katmanlı SIB'da sarj-deşarj voltaj değerlerinin iyileştirilmesi, zararlı faz dönüşümlerinin bastırılması ve yapısal stabilitenin artmasında rol oynamaktadır [6].

Bunun yanında Cobalt'ın yüksek fiyat, düşük enerji yoğunluğu, düşük termal kararlılık, toksisitesi, araştırmacıları yeni enerji depolama uygulamaları için başka katot malzemeleri aramaya yöneltmiştir [7].

Hızla artan insan nüfusu, sanayileşme, gelişen teknolojiye bağlı olarak enerji ihtiyacı, tüketimi, taşınabilir güç kaynaklarına olan talep sürekli artış göstermektedir. Uluslararası Enerji Ajansının elde ettiği sonuçlara göre Dünya'da ihtiyaç duyulan enerji son 30 yıllık süreçte %100 artmış, gelecekteki 20 senelik zaman diliminde ise ortalama %40 daha artacağı tahmin edilmektedir [8]. 2030 yılına kadar bataryalara olan talebin 14 kat artacağı, buna bağlı olarak geri dönüştürülmesi gereken Li iyon batarya miktarının ise 2020 ile 2040 zaman diliminde 700 kat artması öngörülmektedir [9].

Enerji ihtiyacının karşılanmasında birincil kaynak olarak kullanılan fosil yakıtlar (kömür, petrol, doğal gaz), küresel ısınma ve çevresel sorunlara neden olmaktadır. Küresel ısınmanın sebebi olan sera etkisi, gaz salınımının yaklaşık olarak %90'ının fosil kaynaklı yakıtların kullanılmasından kaynaklandığı raporlanmıştır [10]. Yenilenebilir enerji kaynakları, sınırlı bölgelerde çıkarılan fosil yakıtların tersine, daha geniş coğrafi bölgelerde kullanılabilir. Yenilenebilir enerji kaynakları ve enerji sistemlerinin devreye girmesiyle; enerji güvenliği, sürdürülebilir enerji, daha az küresel ısınma ve ucuz maliyet gibi olumlu sonuçları olacaktır. Kullanılan fosil yakıtların aynı hızla tüketilmesi durumunda ise, önümüzdeki 50 yıl içerisinde dünyamızın sıcaklığının 5 derece artacağı, bunun sonucunda da daha büyük sorunlara sebep olması beklenmektedir [11].

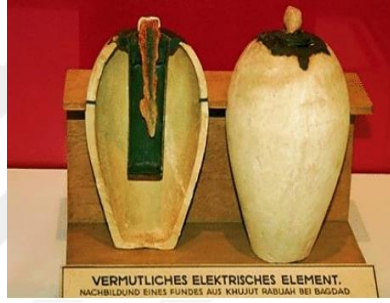
Bu sorunlar temiz, verimli, ucuz, kolay erişilebilir, güvenli, yenilenebilir enerji kaynakları, enerji depolama sistemleri ve Sodyum gibi doğada kolay bulunabilen, düşük maliyetli elementlere olan ilgiyi artırmıştır. Bu kaynaklardan elde edilen enerjinin depolanması, performansı yüksek, taşınabilir, güvenli ve düşük maliyetli bataryaların kullanımını gündeme getirmiştir. Güneş, rüzgâr, deniz dalgası, jeotermal ve hidro gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının zaman, konum ve mevsimsel koşullardan dolayı değişebilmesi, bu kaynaklardan elde edilen enerjinin depolanmasını gerekli kılmıştır. Enerji ihtiyacının karşılanmasında arz-talep politikasını dengelemek, enerji iletimi, güvenliği, depolanması, kaynakların verimli kullanılması, maliyet, sera gazı oluşumu gibi unsurlar önemlidir.



## 1.1. Bataryaların Tarihsel Gelişim Süreci

Enerjiye duyulan ihtiyacın artması ile birlikte tarihsel süreç içerisinde farklı yapısal ve kimyasal özelliklere sahip birçok batarya üzerine çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmalar Çizelge-1.1’de gösterilmiştir.

Tarihsel bulgulara göre eski Mısır medeniyeti duvar yazıları ve resimlerinde elektriğin o dönemler içinde kullanıldığına ait buluntulara rastlanmıştır. Bununla birlikte ilk pil olarak adlandırılabilir 1936 yılında Bağdat’ta arkeolojik kazılar sırasında rastlanılan çömlek benzeri, topraktan yapılmış, içerisinde demir parça ve bakır çubuktan oluşan bir nesneye rastlanmıştır. Bu nesnenin yapısal olarak benzerlerinin yapılarak denenmesiyle elektrik akımı elde edilebildiği gözlenmiştir.



Şekil-1.1 Bağdat pili [12].

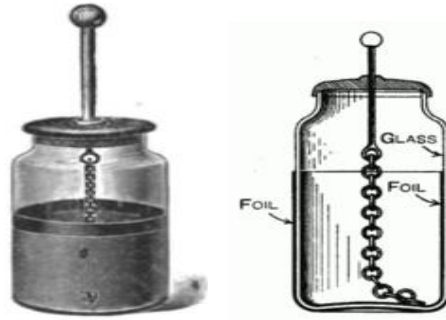
Çizelge 1.1. Bataryaların tarihsel gelişimi

1650	Otto Von Guericke	Elektrostatik jeneratör
1700	Gilbert	Elektrokimya biliminin temelleri
1745	Pieter Van Musschenbroek	Leiden (Leyden) kavanozu (elektrostatik jeneratör)
1748	Benjamin Franklin	İlk pil çalışmaları (şarj edilebilir cam katmanlı batarya)
1791	Luigi Galvani	Hayvansal elektrik kavramı( sinirsel uyarıların elektrik enerjisine dönüştürülmesi)
1799	Alessandro Volta	Volta Pili ( iki metal arasında elektrolit kullanımı)
1802	Cruikshank	Seri üretebilen ilk pil
1820	Ampere	Manyetik alan ile elektrik üretimi

1833	Faraday	Faraday kanunu
1836	Daniel	Daniel hücresi ( iki farklı elektrolit kullanımı)
1839	William Robert Grove	Yakıt hücresi (hidrojen ve oksijen elementlerinin birleştirilmesi ile enerji oluşumu)
1859	Gaston Plante	Kurşun-Asit pil (şarj edilebilir ilk pil )
1866	Georges Leclanche	Lenclanche hücresi (ilk kuru pil)
1888	Carl Gassner	Kuru Pil (ticari kullanımlı ilk kuru pil)
1899	Waldmar Jungner	Nikel-Kadmiyum pil (şarj edilebilir)
1902	Thomas Alva Edison	Nikel-Demir pil
1954	Calvin Fuller, Daryl Chapin	Güneş pilleri
1957	Lewis Urry, Karl kordesch Eveready Battery Co.	Alkalin pil
1960	Ford Laboratuvarları	Sodyum sülfür bataryalar
1980	G. Weddigen	NASICON-membranı (Na Süper İyonik İletken - Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )
1985	A. Mendiboure, C. Delmas, P. Hagenmuller	Na <sub>x</sub> MnO <sub>2</sub> katkılı pil
1989	Ovonic Battery Co.	Ni-MH piller
1991	Sony	İlk ticari Li iyon piller
2005	Cheol-Wan Park ark.	Sodyum Kükürt pil (NaCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )

Leiden kavanozu; camdan bir kavanozun içerisinde ve dışında elektrik iletkenleri kullanılarak, harici bir kaynaktan yüksek voltajlı bir elektrik yükünü depolayabilen tasarımıdır . Bu yapının,kondansatörün ilk örneği olduğu söylenebilir [13]. Bu tasarımda , kalay folyo ile iç ve dış yüzeylerinin kaplanmış olduğu bir cam kavanozdan oluşur. Yükün folyolar arasında arklanmasını önlemek için folyo kaplamalar, kavanozun ağzına kısmına yakın konumlandırılır. Metal çubuktan bir elektrot , kavanozun ağız kısmında iletken özellikte olmayan tıpa içerisinden çıkıntı yapar. Şarj olmasına olanak

sağlamak için iç folyoya genellikle asılı olan bir zincir ile elektriksel bağlantı sağlanır. Kavanozda, dış folyo topraklanırken içteki elektroda bağlanmış bir elektrostatik jeneratör yada bir elektrik kaynağı tarafından yüklenmesi sağlanır. Cam kavanozun iç ve dış yüzeyleri eşit fakat zıt yükleri depolamış olur [14].



**Şekil-1.2** Leiden kavanozu [14-15].

1746-1748'de Benjamin Franklin, Leiden kavanozlarını seri olarak yüklemeyi denemiştir [15] ve her iki tarafına ince kurşun levhalar yapıştırılmış ve sonra birbirine bağlanmış 11 cam bölme içeren bir sistem geliştirmiştir. 1748'deki elektrik araştırmasıyla ilgili 1749 tarihli bir mektupta elektrostatik bataryasını tanımlamak için "elektrik bataryası" terimini kullanmıştır [16-17].



**Şekil-1.3** Benjamin Franklin Bataryası [18].

18. yy. da Luigi Galvani; kurbağaların kas hareketlerini gözlemleyerek yaptığı deneyi sonucunda 'hayvansal elektriği' bulmuştur. 1799 senesinde Alexandra Volta, farklı materyallerden yapılmış iki metal plaka arasına ıslak bir kumaş ya da elektrolit (sıvı) kullanarak elektrik akımını elde etmiştir.



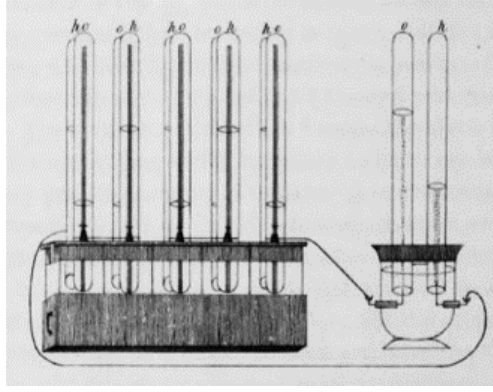
**Şekil-1.4** Volta Pili [19].

1836 senesinde John Frederic Daniell; içerisinde iki bölüm bulunan pili tasarlamıştır. Pilin yapısında; bölmelerden birine çinko sülfat içerisinde bulunan çinko çubuk, diğerinde ise bakır( $\alpha$ )sülfat içerisinde bakır çubuk olan pil tasarlamıştır. Bu iki bölümü boşluklu bir malzeme ile ayırmış ve iyon akışı bu şekilde sağlamıştır.



**Şekil-1.5** Daniell Pili [20].

1839 senesinde William Robert Grove; elektrik üretmek için sıvı elektrotların kullanıldığı bataryalar üzerinde çalışmalar yaparak ilk yakıt pilini üretmeyi başarmıştır. Biri hidrojen, biri oksijen ile kısmen doldurulmuş cam tüpleri, her tüpte iki platin folyo elektrot bulunan bir asit tankına yerleştirilmiştir. Bir voltaj uygulandığında, elektrotlardan hidrojen ve oksijen akar. Ancak platin folyonun gazla temas etmesi için sıvının dışına itilirse, bir voltaj ortaya çıkmaktadır. Bir gazın elektrik üretmek için bir metalin yerini alabileceği fikrinden ilk kez söz edilmiştir [21].



**Şekil-1.6** William Robert Grove [21].

1859 senesinde Gaston Plante; ilk şarjlı pillerin temelini atarak, kurşun-asit bataryayı (akü) tasarlamıştır.



**Şekil-1.7** Gaston Plante kurşun-asit batarya [22].

Bu pil 1800 yılında William Cruickshank tarafından Alessandro Volta'nın orijinal pil tasarımının geliştirilmiş hali olarak tasarlanmıştır. Hücreler ahşap bir kutu içine monte edilmiş 50 bakır-çinko çiftinden oluşmuştur. Her hücre daha sonra bir tuz çözeltisi veya seyreltik asit ile doldurulur. İlk elektrikli telgraflarda buna benzer piller kullanılmıştır [22]. 1866 senesinde George Leclanche; telgraf sistemlerinde, fenerlerde ve radyolarda kullanılan kuru pilleri tasarlamıştır. Hücre, anot görevi gören bir çinko kaptan ve toz haline getirilmiş mangan dioksit ve karbonla çevrili bir karbon (grafit) çubuk katotdan oluşur [23].



**Şekil-1.8** George Leclanche Kuru Pil [24-25].

1881 senesinde Faure ve arkadaşları; çinko-karbon batarya aküsünü, 1899 yılına gelindiğinde Waldmar Jungner ise nikel-kadmiyum ikincil bataryalarını tasarlamıştır [26].

1888 yılında Carl Gassner'in yapmış olduğu ilk ticari kuru hücre, hem kap hem de negatif elektrot görevi gören bir dış çinko kaptan oluşuyordu. Bir karbon çubuk olan pozitif elektrot, bir mangan dioksit/karbon karası karışımına daldırılmıştı [27]. Gassner, ayrıca elektrolite çinko klorür ekledi, bu da hücre boştayken çinkonun korozyonunu önemli ölçüde azaltarak ve raf ömrüne önemli ölçüde katkıda bulunmuştur [28].

1899 senesinde Waldmar Jungner tarafından yapılan ilk Ni-Cd pillerde; nikel-kadmiyum pilin pozitif anot olarak nikel, negatif katodu olarak kadmiyum ve elektrolit olarak alkali çözelti bulunur.



**Şekil-1.9** Nikel Kadmiyum pilin yapısı [29].

1902 senesine gelindiğinde Thomas Edison, demir-nikel pili tasarladığını ilan etmiştir. 1908 senesinde Edison, elektrolit çözeltisine lityum hidroksit katkısı yaparak demir-nikel bataryanın verimliliğini arttırmayı başarmıştır.



**Şekil-1.10.**Edison Pili [26].

1954 yılında Calvin Fuller, Daryl Chapin tarafından tasarlanan transistörleri geliştirirken ilk silikon güneş pilini icat etmiştir. Bu hücreler %6 verimlilikle güvenilir bir şekilde üretimi sağlanmıştır. 1958 yılında , ABD Donanması tarafından inşa edilen ilk güneş pilli Vanguard 1 adlı uyduda kullanılmıştır [30].

1957 senesinde Lewis Urry, Eveready Battery Co. tarafından yapılan alkalın piller, çinko-karbon pillerden daha uzun ömürlü ve maliyeti daha ucuz olarak imal edilmiştir. Katot olarak manganez dioksit ve anot olarak toz çinko kullanılmıştır [ 31].

1960 yılında Ford Laboratuvarlarında prototiplerde kullanılan Sodyum sülfür bataryalar üretilmiştir. Kurşun asit pillere ile kıyaslandığında 4 kat daha fazla enerji depolayabilme olanağı sağlamıştır. NaS pillerde Na metali erimiş olarak seramik elektrolit kapların içinde yer alır. Sülfür bloklar ise seramik kapların çevresine yerleştirilir. Bütün yapılar alüminyum kabın içine yerleştirilip, dış ortamdan ısı yalıtımı sağlanır. Erimiş sülfür katot, sodyum ise anot görevini yapar. Pilin kullanımı esnasında  $Na^+$  iyonları, sülfüre doğru göç ederek sodyum sülfatı meydana getirir. Bunun reaksiyonun sonunda açığa çıkan elektronlar sayesinde elektrik akımı üretilmiş olur [32].

1980 G. Weddigen tarafından sodyum anot ( $T_m = 98\text{ }^\circ\text{C}$ ) , katı elektrolit olarak bir NASICON-membranı (Na Süper İyonik İletken) veya beta-alümina membranı kullanılmış ve katot olarak bir kükürt karışım veya organik bir çözücü içinde  $Na_2S_x$  kullanmıştır [33].

1985 yılında Mendiboure, A.; Delmas, C.; Hagemuller, P. J. Solid State Chem. tarafından  $P_2$  ve  $O_3$  tiplerinde katmanlı yapılara sahip  $Na_xMnO_2$  sentezlenmiştir [34].

1989 Ovonic Battery Co. Ni-MH ( nikel metal hidrit) piller Ni-Cd şarj edilebilir piller ile karşılaştırıldığında daha yüksek elektrokimyasal kapasitesi, daha fazla güvenliği, üretiminde çok hızlı bir artışa neden olmuştur. Ni-MH şarj edilebilir piller Ni, Co ve nadir toprak metallere oluşmaktadır [35].

1991 Yoshino'nun tasarladığı,yumuşak karbon anot ve LiCoO<sub>2</sub> katot kullanarak ilk LIB'yi Sony tarafından ticarileştirileştirilmesine olanak sağladı [36]. Li-ion piller, yüksek gravimetrik ve hacimsel kapasiteye sahiptir. Bu da onu teknoloji için taşınabilir elektronikler, elektrikli aletler ve hibrit/tam elektrikli araçlar için avantajlı ve tercih edilir hale getirir. Li-ion piller rüzgar, güneş, jeotermal ve diğer yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerjinin kalitesinin iyileştirilmesi, kaynakların daha yaygın olarak kullanılmasına katkıda bulunmaktadır [37].

2005 yılında Cheol-Wan Park, Jou-Hyeon Ahn, Ho-Suk Ryu, Ki-Won Kim and Hyo-Jun Ahn tarafından Poliviniliden-florür-heksafloropropen (PVDF) polimer elektrolit ve katı hal sodyum-kükürt piller hazırlamış ve oda sıcaklığında test edilmiştir [38].

Artan enerji kullanımı ile birlikte lityum bazlı pillerin çok yaygınlaşması ile birlikte sınırlı miktarda olan Li kaynakları hızla tüketilmeye başlamış ve artan talep ile birlikte son yıllarda Lityum kaynaklarının satış maliyeti en az 10 kat artmıştır. Bu durum yakın gelecekte Li bazlı pillerde ciddi problemlere neden olma ihtimalinden dolayı Na-bazlı pil sistemlerinin geliştirilmesi gelecek açısından önem arz etmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalara bakıldığında sodyum bazlı pil çalışmalarının çok hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir.

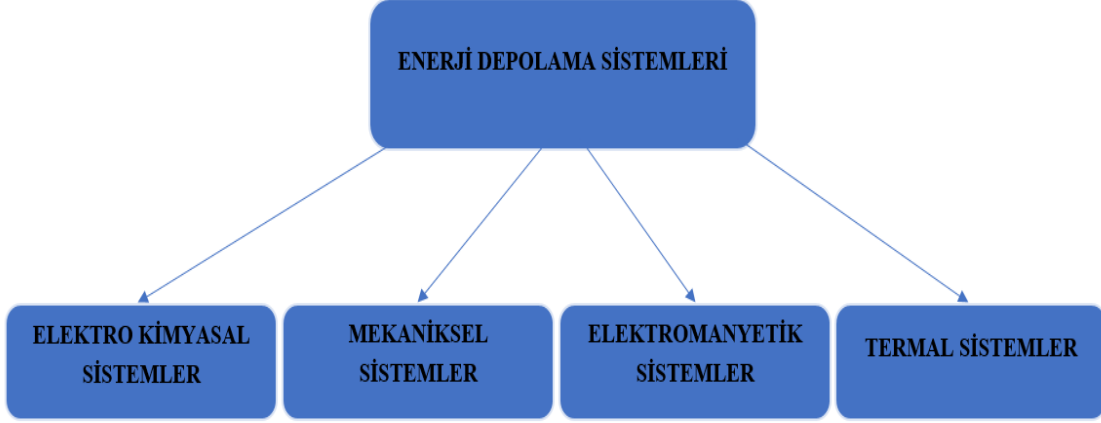
## **1.2. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri**

Günümüzde duyulan enerji arzını karşılamak için farklı alternatif enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu teknolojiler içerisinde en uygun sisteme karar verilmesinde ucuz olması, çevrim ömrü, güvenlik, cihaz ebatları, depolama verimliliği ve çevresel koşullardan etkilenmesi gibi birçok unsurun karşılaştırılması gerekmektedir. Bahsedilen bu değişkenlerin değerlendirilmesi ile kullanılacak yeni cihazların sağlayacağı avantajlar, karar verilme sürecinde önemli rol oynamaktadır.

Enerji depolama teknolojilerini Çizelge 1.2'de olduğu gibi mekanik, elektrokimyasal, elektromanyetik depolama ve termal sistemler olmak üzere dört grupta incelenebilir.

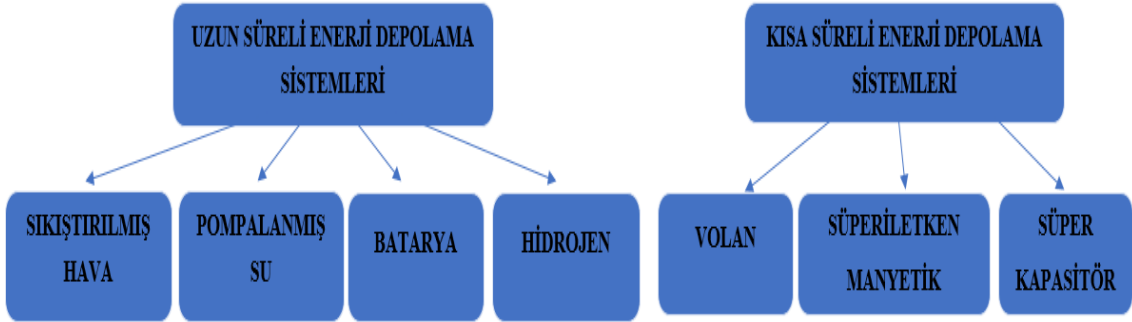


**Çizelge1.2.** Enerji depolama teknolojilerinin sınıflandırılması.



Enerji depolama sistemleri, kullanılacağı alana göre geniş bir zaman aralığında değişkenlik göstermektedir. Buna göre enerji depolama sistemlerini Çizelge 1.3’de olduğu gibi iki başlık altında inceleyebiliriz.

**Çizelge 1.3.** Kısa ve uzun süreli enerji depolama sistemleri.



İhtiyaç duyulan enerjiyi karşılamak ve enerji güvenliğini temin etmekte kullanılan elektrokimyasal, mekaniksel, termal veya elektromanyetik enerji depolama teknolojilerinde istenilen değişkenler; iyi bir şarj-deşarj ve depolama verimliliğine sahip olması, kendi kendinedeşarj ve kapasite kayıplarının düşük olması, enerji yoğunluğunun fazla, uzun ömürlü ve az maliyetli olması olarak sıralanabilir [39].

Enerji depolama sistemleri olarak; bataryalar, yakıt hücreleri ve süperkapasitörler kullanılmaktadır. Bataryalar yüksek enerji verimliliği ve düşük güce, süperkapasitörlerde ise düşük enerji ve yüksek güç yoğunluğuna sahiptir [40].

### 1.3. Batarya Teknolojileri

Batarya sistemleri, elektrokimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren, maliyet-verimlilik karşılaştırılması yapıldığında, iyi bir enerji depolama potansiyeline sahip seçenekler arasında yer almaktadır. Bataryalar, çalışma yapısı bakımından sessiz, çevre dostu olmaları ve basit parçalı yapıları nedeniyle birkaç wattan birkaç megavata kadar istenilen enerji ihtiyacını temin edebilecek, bağlantılarının pratik ve çabuk yapılabilmesi gibi avantajlarından kaynaklı günlük hayatımızda çok sık kullandığımız sistemlerdir. Çeşitli alanlardaki ihtiyaçları karşılamak üzere lityum-iyon, nikel-kadmiyum, sodyum-nikel klorit, kurşun-asit, nikel-metal hidrit, sodyum-sülfür, vanadyum-redoks, çinko-bromür gibi çeşitli batarya teknolojileri geliştirilmiştir.

Bataryaların avantajlarının yanında, bir kısım bataryaların doğaya zarar veren metalden oluşması, ömürlerinin büyük bir kısmının deşarj sayısı ile sınırlı olması, ortam sıcaklığından etkilenmesi gibi olumsuzluklar bulunmaktadır. Şarj-deşarj işlemi esnasında oluşan kimyasal tepkime sebebiyle oluşan ısının pillerin çevrim ömrünü olumsuz etkilemesi ve bir kısım bataryalarda self-deşarj oranı değerlerinin yüksek olması dikkate alınması gereken dezavantajlardır.

Bataryalar sistemleri; gerekli enerjiyi depolamak, elde edilen enerjiyi verimli kullanmak, pratik ve güvenli bir şekilde sunmak için uygun bir enerji depolama seçeneğidir.

Kullanılan bataryaları voltaj(gerilim) ve güç kapasitesine göre Çizelge-1.4'de olduğu gibi 4 farklı grupta inceleyebiliriz.

**Çizelge-1.4.** Voltaj(gerilim) ve güç kapasitesine göre batarya çeşitleri.

1.YAPISAL ÖZELLİKLERİNE GÖRE	2.ŞEKİLLERİNE GÖRE	3.KİMYASAL ÖZELLİKLERİNE GÖRE	4.KULLANIM AMAÇLARINA GÖRE
<ul style="list-style-type: none"><li>• Yakıt Pili</li><li>• Atom Pili</li><li>• Fotovoltaik Bataryalar</li><li>• Güneş Bataryaları</li><li>• Sıvı Bataryalar</li><li>• Gazlı Bataryalar</li><li>• Kuru Bataryalar</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Düğme Bataryalar</li><li>• Prizmatik Bataryalar</li><li>• Kese Tipi Bataryalar</li><li>• Silindirik Bataryalar</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Birinci Bataryalar</li><li>• (Şarj Edilemeyen)</li><li>• İkincil Bataryalar</li><li>• (Şarj Edilebilen)</li><li>• Ateşleme Amacıyla Kullanılan Bataryalar</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Küçük Sızdırmaz Tüketici Bataryaları</li><li>• Endüstriyel Amaçla Kullanılan Bataryalar</li></ul>

Bataryalar kullanım alanlarına göre farklı şekillere, boyutlara, voltaj (gerilim) değerlerine ve kapasitelere sahip olabilir. İki tip batarya vardır: birincil ve ikincil olmak üzere. Birincil bataryalar, şarj edilemeyen, tek kullanım ömrüne sahip; ikincil bataryalar ise tekrar şarj edilebilir olanlardır. Şarj edilebilen bataryalar, kullanılmaya başlar başlamaz gerilimleri azalan birincil pillerin aksine, çevrim ömürleri boyunca çok daha düzenli bir gerilime sahiptirler. İkincil bataryalarda deşarj sonrasında, akımın tersi olacak şekilde dışarıdan elektrik akımı verilirse batarya tekrar şarj olur.

Kimyasal özelliklerine göre bataryalar Çizelge 1.5’de olduğu gibi iki grupta inceleyebiliriz. İkincil bataryalar ortalama olarak 2000 defa şarj edilerek tekrar tekrar kullanılabilir. Birincil bataryalar ucuz, uzun ömürlü, iyi bir enerji yoğunluğuna ve pratik kullanıma sahiptir. Bu özellikleri nedeni ile elektronik cihazlarda tercih edilmektedir. Birincil bataryaların şarj edilmek istenmesi, bataryanın patlamasıyla sonuçlanabilir.

**Çizelge 1.5.** Kimyasal özelliklerine göre bataryalar.



### 1.3.1. Batarya teknolojilerinde kullanılan elektrokimyasal kavramlar

1) Batarya kapasitesi (Q); bataryada depolanan yükü ifade eder. Birim olarak mAh (miliamper-saat) kullanılır. Batarya kapasitesi olarak, gravimetrik veya volumetrik kapasite kavramları da kullanılmaktadır. Gravimetrik kapasite elektron ağırlığı başına düşen yükü ifade ederken, volumetrik kapasite elektronun hacimsel kapasitesini ifade etmektedir.

I: Bataryadan alınan akımı

t: Zaman

x: Mol sayısı

n: Reaksiyona giren elektron sayısını

F: Faraday sabiti (96494 C mol<sup>-1</sup>)

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

2) Enerji (E); bataryanın enerji yoğunluğu aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir. Birim olarak Watt\*saat (Wh) ile ifade edilir.

E: Enerji

Q: Batarya kapasitesi

V: Bataryanın çalışma voltajı

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

3) Güç (P): Güç Watt (W) ile ifade edilirken, spesifik güç ise ( $W \text{ kg}^{-1}$ ) veya güç yoğunluğu ise ( $W \text{ L}^{-1}$ ) kullanılmaktadır. Bataryanın güç yoğunluğu aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir;

I: Bataryadan alınan akım

V: Bataryanın çalışma voltajı

Q: Bataryada bulunan yük miktarı

E: Bataryanın enerji yoğunluğu

$$P = I \cdot V = Q \cdot V / t = E / t \quad (1.3)$$

Elektrot malzemelerinin kapasitesi, Denklem 1.4 ile ifade edilir ve tasarlanan malzemelerin reaktif elektron sayısı ve molar ağırlığına bağlıdır.

n: Reaksiyona giren elektron sayısını

M: Mol ağırlığı

F: Faraday sabiti

$$C_t = nF / 3,6 \times M \quad (1.4)$$

Kullanım amacına, ebat ve performanslarına göre çok çeşitli bataryalar mevcuttur. Çizelge-1.6' da bataryaların ortalama çalışma performansları görülmektedir.

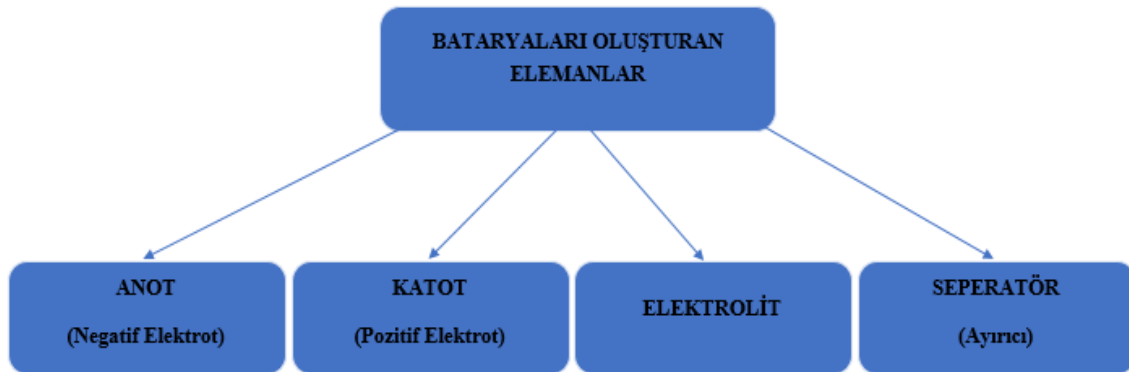
**Çizelge-1.6.** Bataryaların ortalama çalışma performansları [41-42].

Batarya türleri	Ortalama Ömür Süreleri(yıl)	Enerji Yoğunluğu (Wh/kg <sup>-1</sup> )	Çevrim Ömrü	Çalışma Voltajı (V)	Akım Kapasitesi (Ah)
Alkali Mangan	4,2	80-120	-	1,5	-
Çinko Karbon	4,2	55-80	-	1,5	-
Lityum Şarj Edilebilir	6,4	110-160	500-1000	3,6	-
Nikel Kadmiyum	12,5	45-82	1500	1,25	2,05
Nikel Metal Hidrit	7,3	60-120	300-500	1,25	1,5
Birincil Lityum	6,1	300-500	-	3	3
Kurşun Asit	9,0	30-50	200-300	2	2,3
Sodyum Sülfür	15	150	300-900	2	2,65
Sodyum Nikel Klorid	25	250	6000	2,58	3,28

### 1.3.2. Bataryaların yapısal özellikleri

Bataryalar, enerjiye ihtiyaç duyulan her yerde, elektrik enerjisi üretilebilmesine imkân sağlayan, kullanımı kolay, taşınabilir, güvenli güç paketleridir. Bataryalar, kimyasal enerjiyi depolayan ve elektriğe dönüştüren bir cihazdır. Bataryaları oluşturan elemanlar Çizelge 1.7’de verilmektedir.

**Çizelge 1.7.** Bataryaları oluşturan elemanlar.

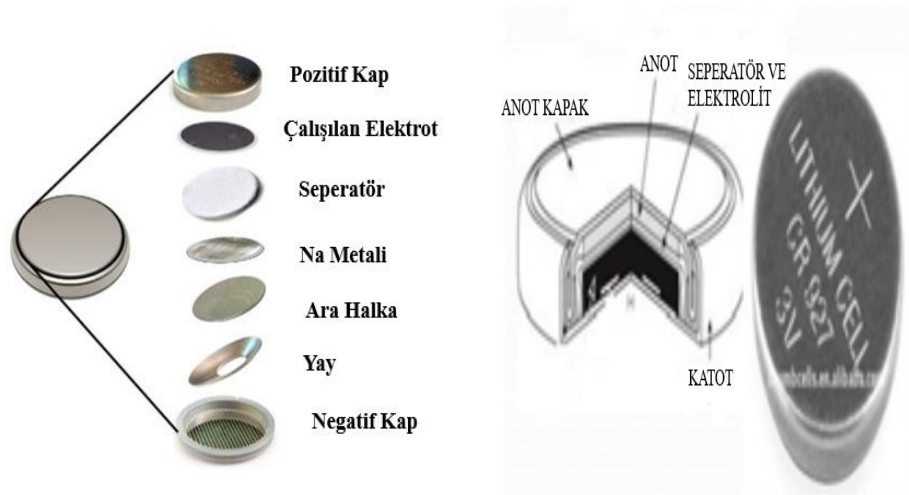


Elektrik, elektronların bir kutuptan diğer kutuba hareket etmesi ile üretilen bir enerji türüdür. Bir elektro-kimyasal hücrede, elektronlar bir elektrotta oluşan kimyasal bir reaksiyonla elde edilir ve diğer elektrotta doğru hareket ederler. Bir elektron akışını üretmek için, elektronların akacağı bir yere sahip olmamız gerekir. Bunlar hücrenin elektrotlarıdır. Elektronlar, anot (negatif elektrot) adı verilen bir elektrottan, katot (pozitif elektrot) adı verilen başka bir elektrotta doğru akar. Bunlar genellikle farklı metal türü veya diğer kimyasal bileşiklerdir. Anot; elektrokimyasal reaksiyon esnasında yükseltgenerek dış devreye elektron veren elemandır. Bir bataryada, negatif elektrot ile elektrolit arasındaki kimyasal tepkime nedeni ile anot üzerinde elektron birikir.

Biriken elektronlar katoda da (pozitif elektrot) hareket etmek ister, fakat elektrolit veya seperatörden geçemezler. Anodu elektron akışının yani elektrik enerjisinin başladığı uç diye tanımlayabiliriz [43]. Katot; dış devreden elektron alarak elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu indirgenen elektrottur [44]. Elektrolit; hücre içerisinde katot ve anot arasında yük aktarımı için ortam sunar. İyonik iletkenlik kazandırmak için elektrolitler; asitlerin, tuzların veya alkalilerin su veya başka bir çözelti içerisinde çözülmesiyle elde edilir.

Bataryalarda anot ve katodun direkt birbiri ile temasını engellemek ve iyon transferini sağlamak için seperatör (ayırıcı) kullanılır. Seperatör, mikro gözenekli film veya mikro gözenekli bir polimer de kullanılabilir. Seperatör, ince bir levhadır ve güvenlik konularında önemli bir rol oynar.

Şekil-1.5 'te düğme tipi bataryayı oluşturan elemanlar ve bataryanın yapısı gösterilmektedir.



### 1.3.2. Bataryaların kullanım alanları

Bataryalar elektrik ihtiyacı duyulan her yerde kullanılabilen araçlardır. Kullanım amacına ve kapasitesine göre çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Kullanım yerine göre birincil veya ikincil bataryalar tercih edilebilir. Kullanım alanları, okul, hastane, askeri uygulamalarda, cep telefonu, tablet, bilgisayar, oyuncak, el feneri, saat, kameralar, hesap makineleri, kablosuz aletler, elektrikli otomobiller gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Birincil bataryaları yüksek enerji yoğunluğu, düşük maliyeti, sabit voltaj sağlama, uzun raf ömrü, ulaşılabilir ve kolay kullanımından dolayı kumandalar, kol saatleri, radyolar, çocuk oyuncakları, güvenlik araçları, basit elektronik cihazlarda kullanılırlar.

İkincil bataryalar ise güç kaynakları, cep telefonları, diz üstü bilgisayar, tabletler, şarjlı ev aletleri gibi taşınabilir elektronik cihazlarda tercih edilir. Birincil bataryalar kullanılmaya başlayınca voltaj değerleri düşmeye başlarken, ikincil bataryalarda kullanımları süresince daha düzenli ve kararlı voltaj değerlerine sahiptir. İkincil bataryaların kullanım ömrü kısa olmasına rağmen birçok kez şarj edilip kullanılabilme gibi avantajları vardır.

### 1.3.3. Bataryaları kullanırken dikkat edilecek unsurlar

Bataryaları kullanırken aşağıda belirtilen hususlara dikkat edilmesi gerekir.

Bunlar;

-Bataryaların kullanım talimatları okunmalı, belirtilen koşullara uyulmalı.

-Cihazlarda belirtilen (+) ve (-) kutuplara dikkat edilerek kullanımı sağlanmalı. Aksi takdirde pilin içerisindeki kimyasallardan kaynaklı sızıntısı gerçekleşebilir. Bu durumda kullanılan cihazlar da zarar görebilir.

-Bataryalar uygun sıcaklıklarda muhafaza edilmeli, aşırı sıcak veya aşırı soğuğa maruz bırakılmamalı. Oda sıcaklığında, kuru bir ortamda muhafaza edilmeli.

-Eski bataryalar ile yeni bataryalar bir arada kullanılmamalı.

-Farklı markalara ait bataryalar aynı anda kullanılmamalı.

-Kullanılincaya kadar kendi kutusunda saklanmalı.

-Cihazlar uzun süre kullanılmayacaksa bataryalar çıkarılmalı. Çıkarılan bataryaların birbirine temas etmesi önlenmeli.

-Çoklu bataryaların kullanıldığı durumlarda biten ve bitmeyen bataryalar aynı anda kullanılmamalı.

-Cihazlarda bataryaların yerleştirileceği bölümlerin temiz ve kuru olması gerekir.

-Bataryalar şarj edilebilenlerden ise kendi orijinal cihazlarıyla şarj edilmesi sağlanmalı.



-Kullanım ömrü biten bataryalar geri dönüşüm kurallarına uyarak imha edilmeli.

-Bataryalar delinmemeli, ezilmemeli, çocukların ulaşamayacağı yerlerde saklanmalıdır.

#### **1.3.4. Birincil bataryalar**

Birincil bataryalar bir kez kullanıldığı için, tek kullanımlık bataryalar olarak adlandırılmışlardır. Bunun sebebi ise bataryada elektrik enerjisi üretmek için meydana gelen kimyasal işlemin tersinemez yani geri döndürülemez olmasından dolayıdır. Bu sebepten dolayı birincil bataryalar şarj edilemez ve kullanımdan sonra ömrünü tamamlamış olur.

A, AA, AAA, C ve D pilleri birincil batarya olarak kullanılır ve potansiyelleri yaklaşık 1,5 V' tur.

Yaygın olarak kullanılan birincil bataryalardan biri de çinko-karbon pil olarak da bilinen kuru pillerdir. Bu batarya tipinde çinko, elektrolitin bir tuz-bazdan oluştuğu yerde anot görevi görür ve karbon katot görevi görür. Bu batarya tipi, çinko oksidasyonu nedeniyle sızıntı yapmaya başladığında zamanla bozulur. Bu süreç geri döndürülemez, yani bozulma ilerledikçe pil yavaş yavaş ölür. Çinko-karbon bataryalar çoğunlukla el fenerlerinde, saatlerde ve radyolarda, oyuncaklarda tercih edilir. Bu bataryaların yaklaşık olarak 3-5 yıl gibi ömürleri vardır.

Bir başka sık kullanılan birincil batarya ise alkalın bataryalardır. Alkalın bataryalarda ise anotta çinko, katotta ise manganez-dioksit kullanılır. Alkali bataryalarda elektrolit olarak sıklıkla potasyum hidroksit veya amonyum klorür tercih edilir. Alkali bataryalar çinko-karbon bataryaların yerini alacak şekilde tasarlanmıştır. Alkalın bataryalar çinko-karbon bataryalardan beş kata kadar daha verimlidir. Alkalın bataryaları; uzaktan kumanda, el feneri, saat, kol saati gibi cihazlarda tercih edilmektedir. Aynı çinko-karbon bataryalar gibi, alkalın bataryalarda da zamanla sızıntı oluşabilir. Bu durum, çinko-karbon bataryalarda olduğu gibi, alkalın bataryalar içinde geri dönüşü olmayan bir kimyasal reaksiyon meydana getirir. Sonuç olarak bataryanın bozulmasına ve ömrünü tamamlamasına neden olur. Bazı alkalın bataryalar şarj edilebilirken, çoğu şarj edilemez. Alkalın bataryalar, çinko-karbon bataryalara göre sekiz kata kadar daha uzun kullanım ömrüne sahiptir. Alkalın bataryaların kullanım ömrü genellikle 5-10 yıl kadardır.

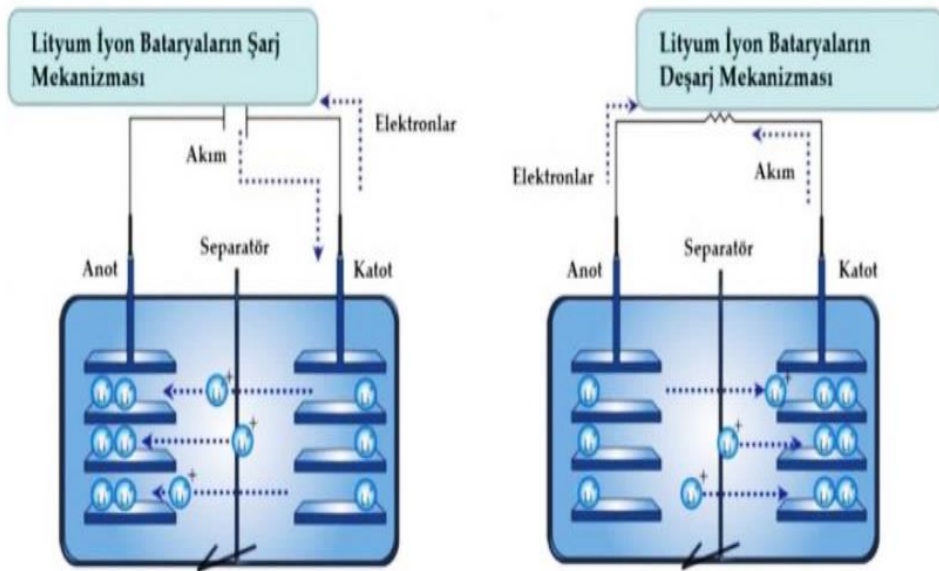
Birincil bataryalardan biride gümüş oksit bataryalardır. Bu bataryalarda, anot olarak çinko ve katot olarak gümüş oksit ve genellikle potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit olan bir alkali elektrolit kullanır. Genellikle 3-7 yıllık bir ömre sahiptir. Küçük boyutlu

gümüş oksit bataryalar genellikle kol saatlerinde kullanılır. Gümüş oksit bataryalar genellikle küçük boyutlarından ve yuvarlak kenarlarından dolayı "düğme piller veya jeton pil" olarak adlandırılır.

### 1.3.5. İkincil bataryalar ve çalışma mekanizması

İkincil bataryalar, elektrik enerjisini tersinebilir elektrokimyasal reaksiyonlar sayesinde kimyasal potansiyel enerji olarak depolayabilen ve bu enerjiyi ihtiyaç halinde serbest bırakan elektrokimyasal hücrelerdir. İkincil bataryalar, tekrar tekrar deşarj edilebilen ve yeniden şarj edilebilen bataryalardır. Bu özelliklerinden dolayı 'şarj edilebilir batarya' olarak adlandırılırlar.

Kimyasal elementler, elektron alma ve elektron verme bakımından farklılık gösterirler. Bu eğilime elektronegatiflik denir. Elektronlar ve iyonlar, pilin içinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar nedeniyle hareket eder. Reaksiyonlar, elektrotların ve elektrolitin yapıldığı malzemelere bağlıdır. Bataryalar, güç üretirken içindeki kimyasallar yavaş yavaş farklı kimyasallara dönüşür. Güç üretme yetenekleri azalır, bataryanın voltajı yavaş yavaş düşer ve batarya sonunda boşalır. Yani batarya içindeki kimyasallar tükendiği için pozitif iyon üretmiyorsa, dış devre için de elektron üretemez.



Şekil-1.12. Li-Ion pillerin çalışma mekanizması [46].

İkincil bataryalar, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine (deşarj), elektrik enerjisini de kimyasal enerjiye dönüştürebilirler (şarj). Şekil-1.12’da görüldüğü gibi anot ve katodun arasında seperatör bulunur ve seperatör lityum iyonlarına karşı geçirgenlik özelliği gösterir ancak serbest kalan elektronların geçişine izin vermez. Batarya boşalırken serbest kalan lityum iyonları negatif elektrottan çıkar, elektrolitten geçer ve difüzyon yardımıyla pozitif elektrotun yapısına katılır. Bu olaylar sırasında serbest kalan elektronlar devreyi tamamlayarak anottan katoda geçer ve yük dengesi sağlanarak enerji üretilmiş olur. Şarjlı bataryalar tersinir yapıya sahiptir. Yani dışarıdan bir elektrik kaynağı yardımıyla sistem tekrar şarj edilebilir ve mekanizma tam tersi yönde tekrar çalışır [47].

#### **1.4. Li iyon Bataryalar**

Lityum, 1A grubunda yer almaktadır. 1A grubu elementleri, elektron verme ve pozitif yüklü iyon olma eğilimindedir. Lityum, metaller içerisinde iyi bir elektrokimyasal potansiyele sahip, en hafif ve birim başına düşen enerji yoğunluğunun fazla olmasından kaynaklı bataryalar için kullanılabilir en uygun metal elementlerinden biridir.

Günümüzde hızla artan insan nüfusuna bağlı olarak, teknolojik ürünlerdeki çeşitliliğin ve talebin artması ile birlikte hemen hemen her alanda artık Lityum iyon bataryalara daha çok rastlanmaktadır. Son yıllarda Lityum iyon bataryalar taşınabilir cihazlarda elektrokimyasal enerji depolamak için kullanılan, yüksek enerji ve yüksek güç yoğunluğuna sahip, hızlı şarj, uzun çevrim ömrü, hafif olma nedeni ile sıklıkla tercih edilen ikincil batarya türüdür. Lityum iyon bataryaların gerilim değerleri daha yüksek ve kendiliğindendeşarj oranları ise düşüktür. Belirtilen üstün özelliklerinden dolayı farklı kimyasal özelliklere sahip lityum bataryalar, elektrikli araç teknolojileri uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedirler.

Elektrikli araçlar, fosil yakıt ile çalışan araçlarla kıyaslandığında daha verimli, çevreci ve kolay uygulanabilir olmalarından kaynaklı, otomotiv sektöründe hem üreticilerin ve hem de tedarikçilerin öncelikli tercihleri arasına girmiştir. Elektrikli araç teknolojileri; bataryalarda depolanan kimyasal enerjiyi, elektrik enerjisine çevirerek kullanan, elektrikli bir motorla çalışma prensibine sahip araçlardır. Elektrikli araçların mekanik parça sayısının az olması bakımlarının daha kolay ve daha yüksek enerji tasarrufu sağlamaktadır. Elektrikli araçlar, bu üstün özellikleriyle beraber üretim maliyeti, düşük sürat, uzun şarj olma süresi, çevrim ömrü gibi kısıtlayıcı özellikleri de sahiptir.

Taşınabilir lityum iyon bataryalar, ihtiyaç duyulduğu yere bağlı olarak silindirik, prizmatik ve düğme şeklinde üretilebilir. Lityum bataryalarda katot; lityum katkılı metal oksitlerden, anot, tabakalı grafit içeren karbonlardan oluşmaktadır. Elektrot tercihinde ise; organik karbonatlar içerisinde çözünebilen lityum tuzları tercih edilmektedir. Katot malzemeleri olarak genellikle Lityum kobalt oksit, lityum nikel oksit, lityum demir fosfat, lityum mangan oksit gibi maddeler dikkat çekmektedir. Kimyasal reaksiyonların gerçekleşebilmesi için elektrotun elektrik iletkenliğinin sağlanması gerekir. Bu nedenle elektrot malzemeleri iletkenliği yüksek olan metal folyoların üzerine lamine edilir veya folyo üzerine homojen bir şekilde yayılır. Folyoların üzerindeki elektrotlar arasında oluşabilecek kısa devreye engel olmak için mikro gözenekli seperatörden ve elektron geçişi için sıvı, jel veya katı elektrolitler tercih edilerek batarya içerisinde lityum iyonlarının yer değiştirmesi sağlanır [46].

Lityum iyon bataryalar için elde edilebilecek en yüksek enerji yoğunluğu (yaklaşık 250-260 Wh kg<sup>-1</sup>) aralığındadır. Bu değer kullanılan elektrikli araçların menzilinı sınırlar. Kullanılan elektrokimyasal yapıya bağlı olarak Li-iyon bataryaların voltaj değeri 2.5 V ile 4.5 V aralığında değişebilmektedir. Ayrıca, en büyük endişelerden biri de geri dönüşüm teknolojisi geniş kapsamda uygulanmazsa, piyasadaki lityum kaynaklarının tükenmesi ve bunun sonucunda yüksek üretim maliyeti ve tedarik sorunu ile karşı karşıya kalınmasıdır.

Li iyon bataryaların sağlamış olduğu birçok avantajın yanında dezavantajları da mevcuttur. Bu avantaj ve dezavantajlar Çizelge-1.8 'te gösterilmiştir.

**Çizelge-1.8.** Lityum iyon pillerin avantajları ve dezavantajları [47].

AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Hafiftirler.	Üretim maliyetleri yüksektir.
Yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir.	Sıcaklıktan etkilenirler.
Düşük şarj kayıpları	Tamamen şarj olduğunda bozulmaları
Hafıza özellikleri yoktur.	Pahalıdırlar.
Uzun çevrimler boyunca çalışabilme	Alev alma riskleri vardır.

## 1.5. Na-iyon Bataryalar

Sodyum elementi Periyodik cetvelin, 1A grubunda 3. periyodunda yer alan, doğada en fazla bulunan 6. elementtir. Lityum elementinden sonra gelen en aktif metaldir. Sodyum, lityuma yakın elektrokimyasal özelliklere sahip olması, yeryüzünde homojen dağılımı, kaynak bolluğu, teminindeki kolaylık, ucuz olması gibi avantajlarından dolayı Li-iyon bataryalara alternatif ürün olacağı düşünülmektedir. Ayrıca sodyumun çıkarılması ve saflaştırılmasının toplam maliyeti lityumunkinden daha azdır.

Ayrıca, Na içeren metal oksit ve polianyon katot malzemeleri, demir, manganez, vanadyum ve titanyum gibi doğal olarak bol bulunan geçiş metallere de kobalt kullanılmadan üretilir, bu da Na-iyon bataryaları hem zengin hem de fakir ülkelerde sürdürülebilir ve uygun fiyatlı hale getirir. Na-iyon bataryaların en büyük avantajı, karbon bazlı enerji kaynaklarından arınmış bir dünya için önemli bir sürdürülebilir enerji kaynağı olmasıdır. Kobalt ve lityum gibi elementler maliyet açısından pahalı ve yeryüzünde az bulunan elementlerdir. Sert karbon anotlu ve kobalt içermeyen katotlu sodyum iyon bataryaların, kısa menzilli elektrikli araçlar ve büyük ölçekli enerji depolama (EDS) gibi uygulamalar için lityum iyon pillere göre sürdürülebilir, daha düşük maliyetli bir alternatif oluşturduğu söylenebilir.

Elektrikli araçlara ve elektrik depolamasına olan talep arttıkça, bu malzemelerin elde edilmesi, temini zorlaşacak ve muhtemelen daha pahalı hale gelecektir. Dünya çapında üretilen lityumun kaynaklarının üçte biri lityum iyon bataryaları üretilmesi için kullanılmaktadır. Lityum bazlı bataryaların üretilmesi, enerji depolanması için artan talebi karşılamada yetersiz kalacağı ön görülmektedir. Sodyum iyon pillerin sağladığı bu üstün özellikleri nedeni ile gelecekte enerji depolama sistemlerinde kullanılan lityum kaynaklı bataryalardansa, sodyum kaynaklı olanlarının tercih edilebileceği ön görülmektedir.

NIB'lerin geçerli olduğu ticari pazarları şunları içerir:

(a) Fotovoltaik, rüzgâr ve dalga gücü gibi yenilenebilir enerji sistemleri için enerji depolama;

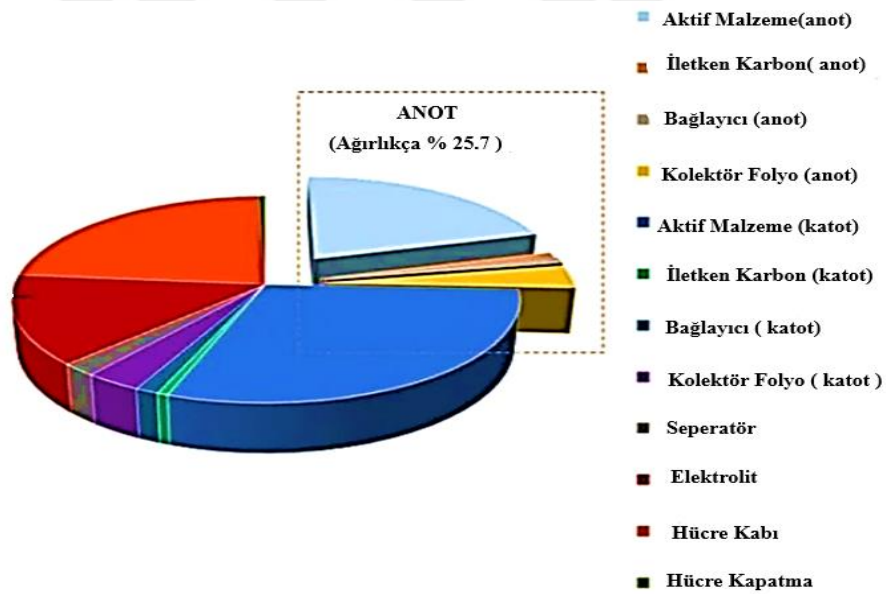
(b) Elektrikli araçlar gibi otomotiv uygulamaları ve

(c) Düşük maliyetle eşdeğer performans sağlayan mevcut pil teknolojilerine bir alternatif olarak.

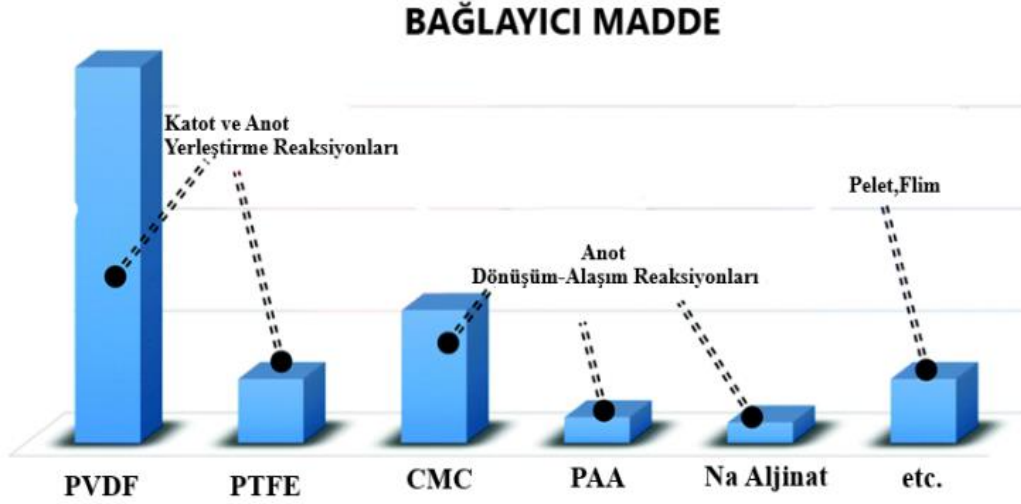
### 1.5.1. Sodyum iyon bataryaların bileşenleri

Bataryalar, pozitif elektrot (katot), negatif elektrot (anot) ve elektrolit olarak üç ana kısımdan oluşmaktadır. Katot; dış devreden elektronları alır ve elektrokimyasal tepkime esnasında miktarı azalır. Katot, yükseltici elektrot olarak da adlandırılır. Katot, elektrolit ile temas ettiğinde kararlı yapıda olan bir oksitleyici olmalı ve elektrokimyasal olarak kararlı olan bir çalışma voltaj değerine sahip olmalıdır. Negatif elektrot(anot) ; elektronları dış devreye elektron veren ve elektrokimyasal tepkime sırasında okside olan negatif yüke sahip bir elektrottur ve indirgeyici elektrot olarak da adlandırılır [48]. Elektrolit; pozitif elektrot, negatif elektrot arasında iyon olarak yük geçişini sağlamaktadır.

Sodyum –iyon bataryaların yapısında anot, katot, elektrolit, seperatör, bağlayıcı, hücre kabı gibi birçok bileşen yer almaktadır. Kullanılan bu bileşenler Şekil-1.7’de gösterilmiştir.



Şekil-1.13. Sodyum iyon bataryaların bileşenleri [40].

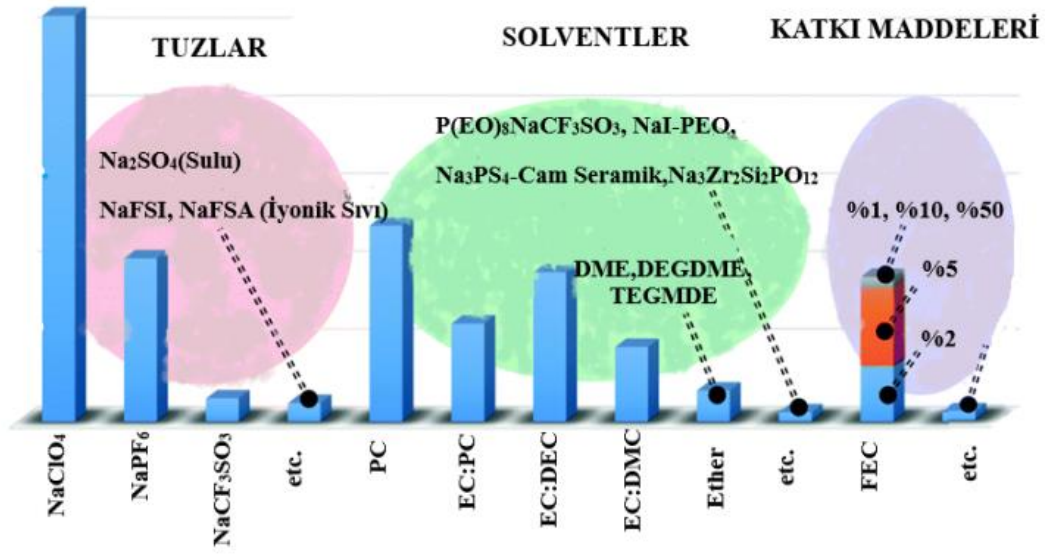


**Şekil-1.14.** Sodyum –İyon bataryalarda kullanılan bağlayıcı maddelerin kullanım sıklığı[49].

Sulu ve organik olmak üzere sodyum iyon bataryalar için iki farklı elektrolit türü kullanılabilir. Sulu elektrolit daha çok sağlam bir muhafazaya ve ısı yalıtımına ihtiyaç duyduğundan, nem kontrolü olan, maliyetin az olması istenilen yerlerde, yüksek iyonik iletkenlik istenilen durumlarda ve sabit enerji depolama sistemleri için tercih edilir. Organik elektrolitler ise genellikle bir veya daha fazla organik çözücü içinde çözülmüş bir sodyum tuzundan oluşur. En yaygın olarak kullanılan organik çözücüler; etilen karbonat, dimetil karbonat, floro-etilen karbonat veya vinilen karbonattır.

Elektrolit genelde sıvı olarak tercih edilmektedir. Sıvı elektrolit olarak; tuz, asidik maddeler, alkali sıvılar kullanılabilir. Verimli Na-iyon bataryalar geliştirmek için elektrolit seçimi önemlidir. Örneğin  $\text{NaPF}_6$  sodyum tuzlarını içeren organik karbonat solvent bazlı elektrolitler,  $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  ve  $\text{NaClO}_4$  gibi döngü esnasında anot ve katodu sabitlemek için eklenen katkı maddeleri ile birlikte kullanılır. Bataryalarda oluşabilecek kısa devreyi engellemek için anot ve katot arasını seperatör ile ayırmak gerekir. Na iyon bataryalar için en önemli zorluk hem yüksek enerji yoğunluğuna hem de iyi bir çevrim ömrüne sahip olmaktır.

## ELEKTROLİTLER



Şekil-1.15. Sodyum iyon pillerde kullanılan elektrolitlerin kullanım oranları [49].

Çizelge.1.9- Elektrolit hazırlamak için en yaygın kullanılan sodyum tuzlarının temel özellikleri [50].

Sodyum Tuzları	M <sub>w</sub> (g/mol)	T <sub>m</sub> (°C) (Li)	σ [mS cm <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup> (Li)
NaClO <sub>4</sub>	122,4	468 (236)	6,4 (5,6)
NaBF <sub>4</sub>	109,8	384 (293)	(3,4)
NaPF <sub>6</sub>	167,9	300 (200)	7,98 (5,8)
NaTf	172,1	248 (>300)	(1,7)
NaTFSI	303,1	257 (234)	6,2 (5,1)
NaFSI	203,3	118 (130)	-



### 1.5.2.Sodyum bataryalar için kullanılan anot malzemeler

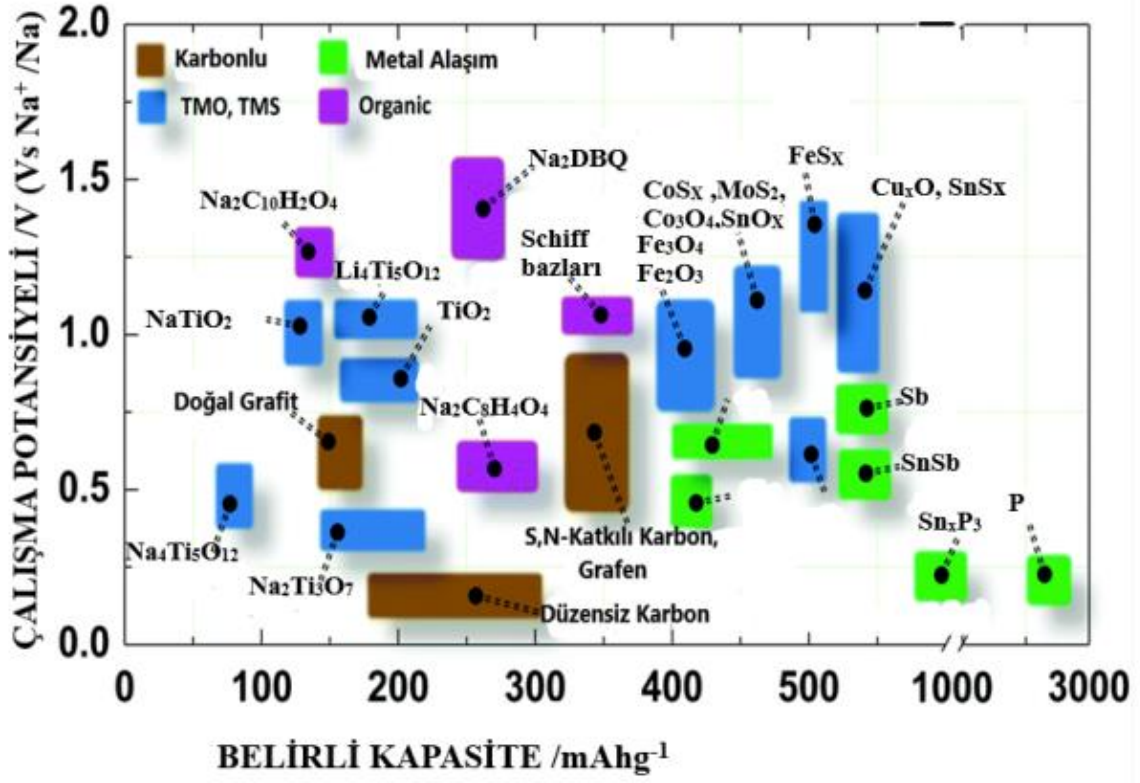
Sodyum iyon bataryalarda kullanılan anot aktif maddeler;

- 1-Karbon bazlı malzemeler
- 2-Metal oksitler/Sülfürler
- 3- Titanyum bazlı kompozitler
- 4-Alaşım bazlı malzemeler
- 5-Organik bileşikler olarak sınıflandırılabilir.

Sodyum iyon bataryalar için ilk anot malzemesi olarak grafit yapılı olmayan karbon malzemelerin tercih edildiği düşünülmektedir. Buna rağmen grafit, Li-iyon bataryalarda sıklıkla tercih edilmesine rağmen sodyum elementinin zayıf bağ oluşumu ve katmanlar arası uzaklığının az olması sebebiyle Na-iyon bataryalarda negatif elektrot olarak kullanılamamaktadır. Na-iyon bataryalar için yüksek potansiyel, iyi tersinir kapasite, uygun yapısal kararlılık ve ucuz bir anot aktif madde olması istenmektedir [51].

Na-iyon bataryalarda negatif elektrot (anot) olarak genellikle metalik sodyum materyali yerine düzensiz karbon(hard carbon) veya alternatif olarak metal oksit bileşikleri tercih edilmektedir. Düzensiz yapılı karbon malzemeler, sodyum iyon batarya anotları için en çok tercih edilen malzemelerdir. Grafit olmayan karbon olarak adlandırılan hard karbon son derece düzensiz yapısı ve geniş ara katman mesafesi nedeniyle Sodyum iyon bataryalar için anot olarak yaygın olarak kullanılır. Grafite dönüştürülemeyen oksijence zengin maddelerden üretilirler. Uygulanan çalışmalarda anot üretimi için biokütlelerden elde edilen düzensiz yapılı karbonunda kullanılabileceği görülmüştür. Biokütlelerin karbon içeriğinin az olması ve temin edilmesindeki zorluklar sebebiyle endüstriyel ve ticari açıdan düzensiz yapılı karbon eldesi açısından uygun görülmemektedir. Düzensiz yapılı karbonun üretim maliyeti, yüksek kapasiteli enerji depolama sistemlerinde, sodyum pil üretimi için önemli bir engeldir [49].

## ANOT



Şekil-1.16. Sodyum iyon bataryalar için incelenen anot malzemeleri [49].

Anot üretiminde, yüksek karbon içermesi ve düşük maliyeti açısından katranda tercih edilen maddelerdendir. Fakat elde edilen bu karbonun kapasitesinin ve Coulombic verimliliğinin düşük olduğu bulunmuştur. Düzensiz yapılı ve yumuşak karbon kaynaklarından elde edilen karışımın ise iyi bir karbon oranına, iyi bir güç yoğunluğuna, yüksek kapasite ve döngü kararlılığına sahip olduğunu görülmüştür. Katran ve fenolik reçine karışımından elde edilen karbonunda iyi bir Coulombic verimliliğe ve güç yoğunluğuna sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında düzensiz yapılı karbon üretiminde maliyeti düşük lignin ile katran karışımı da kullanılmaktadır. Antrasitten(kömür) elde edilen karbondan oluşturulan anot kullanılarak yapılan Na-iyon bataryaların iyi bir döngü kararlılığı ve güç yoğunluğuna sahip olduğu, karbon bazlı anotlar içerisinde en yüksek performans ve maliyet oranına sahip olduğu tespit edilmiştir.

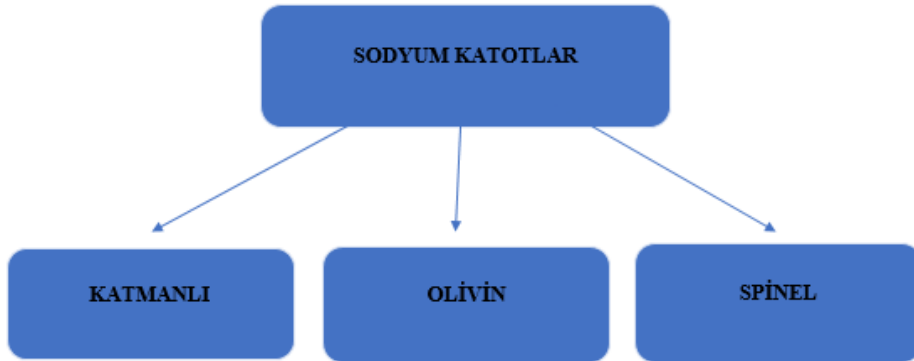
Sodyum metali, sulu elektrolitler için anot olarak tercih edilmez. Bunun nedeni ise; alkali bir metal olan sodyumun su ile yüksek reaksiyonu ve sulu ortamdaki düşük çalışma potansiyelidir.

### 1.5.3.Sodyum Bataryalar İçin Kullanılan Katot Malzemeler

Şarj edilebilir sodyum iyon bataryalarda performansı yüksek katot malzemesi geliştirmek için yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Katot numunesinin tanecik boyutu, yoğunluğu, yüzey alanı, tanecik yapısı gibi karakteristik özellikleri sodyum iyon bataryaların performansında önemli bir rol oynamaktadır. Na-iyon bataryaların enerji yoğunluğu, katot malzemesinin performansı ile doğrudan ilişkilidir. Batarya performansı ise enerji yoğunluğuna bağlıdır. Enerji yoğunluğunun istenilen değere sahip olabilmesi sodyum elementinin şarj ve deşarj kapasitesi ile alakalıdır [52].

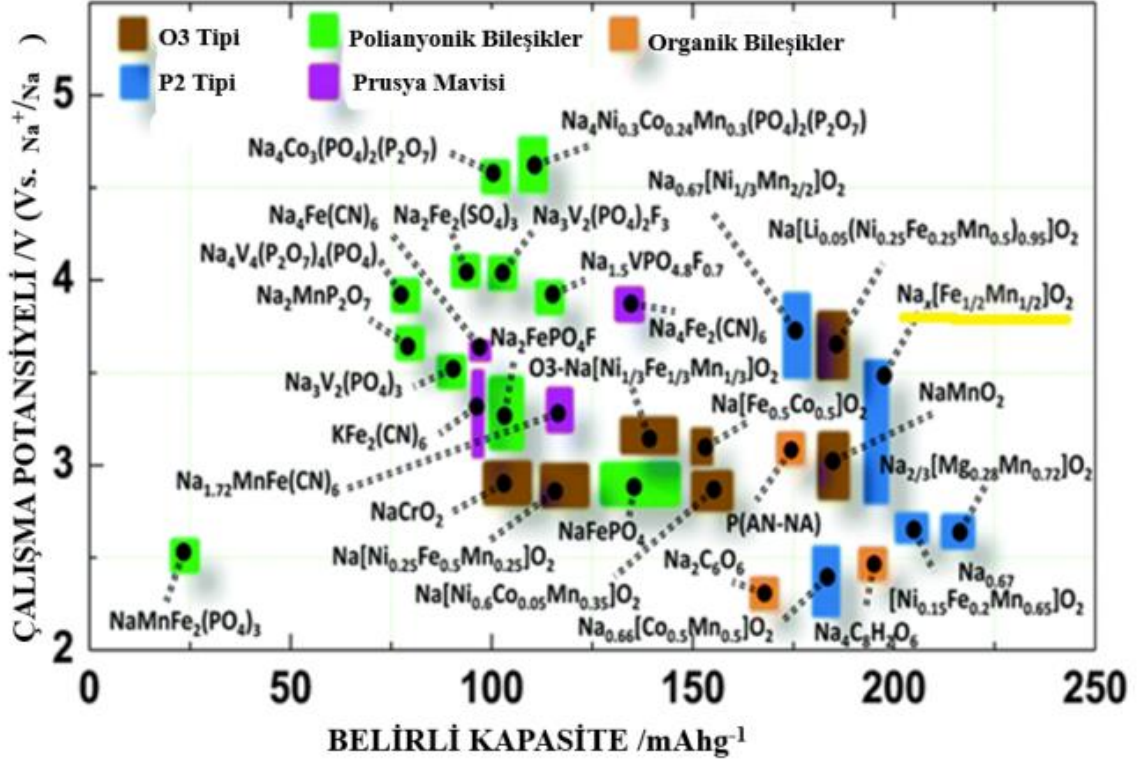
Lityum iyon bataryalara benzer şekilde, sodyum katotlar katmanlı, olivin ve spinel olmak üzere üç ana gruba ayrılır.

**Çizelge-1.10.Sodyum Katotlar.**



Bunlar arasında katmanlı oksitler ve olivin yapı fosfatları umut verici sonuçlar göstermiştir. Sodyum iyon batarya teknolojileri, kobalt ve lityum içermeyen katotlar nedeniyle içerdikleri malzemelerin temini açısından lityum iyon batarya teknolojileri ile kıyaslandığında daha avantajlı durumdadır. Son yıllarda sodyum üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Şekil-11' de sodyum iyon bataryalarda incelenmiş olan katot malzemeleri gösterilmektedir.

## KATOT

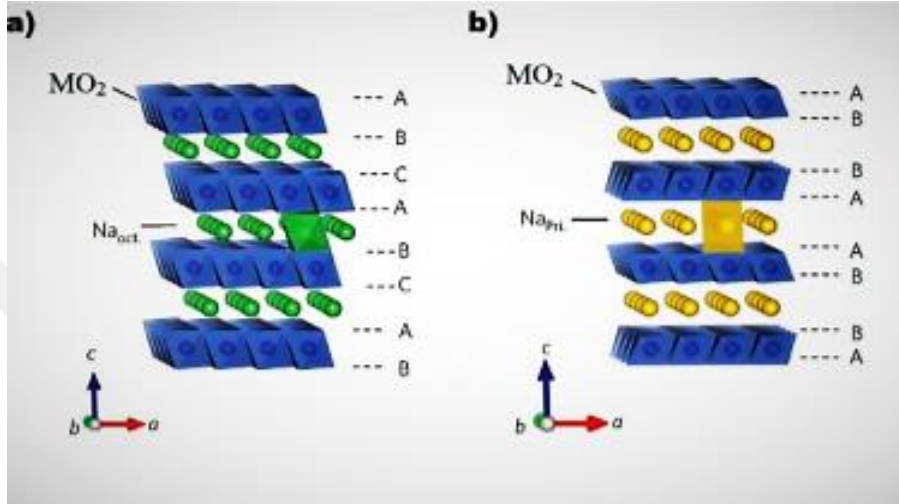


Şekil-1.17. Sodyum iyon bataryalar için incelenen katot materyalleri [49].

Sodyum iyon bataryalarda tercih edilen  $\text{NaFePO}_4$ ,  $\text{NaVPO}_4$  gibi fosfat içeren katot malzemeleri yüksek çalışma potansiyeli ve termal dayanıklılığından dolayı sıklıkla tercih edilmektedir. Bu malzemeler arasında  $\text{NaFePO}_4$ 'ın en yüksek deneysel kapasiteye sahiptir. Bununla birlikte  $\text{NaFePO}_4$  olivine ve maricite olmak üzere iki farklı kristal yapıya sahiptir. Olivine yapı  $120 \text{ mAhg}^{-1}$  kapasiteye sahip olmasına rağmen sentezlenmesi oldukça zordur ve bu nedenle pratik kullanım için uygun değildir [53]. Sodyum katkılı katot malzemeleri içerisinde Na-Fe-Mn-O içeren bileşenler önem kazanmaktadır.  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  sodyum tabakalı oksitler; yüksek kapasiteleri, elde edilme kolaylığı ve birçok metal bileşenlerine imkân vermesinden dolayı en çok çalışılan katot türlerinden biridir. Delmas ve Hagenmuller'ın yaptığı çalışmalarda Na-Mn-O mangan bazlı oksitlerin düşük maliyet ve düşük toksisite açısından ihtiyaçları karşıladığı ve son derece elverişli olduğu görülmüştür. Yapılan bu çalışmalarda;  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  Metal oksit ile elde edilen 2D tipi yapı üzerinde için  $x = 0.6, 0.7$  ve  $1$  üzerine durulmuştur.

Katot olarak geçiş metal oksitleri(katmanlı) üzerine yapılan araştırmalar umut vericidir. O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub> ve P<sub>3</sub> yapısında sahip  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  sodyum tipi metal oksitler bulunmaktadır.

$\text{Na}_x\text{MO}_2$ ,  $\text{O}_3$  tipi ve  $\text{P}_2$  tipi kristal yapıların şeması Şekil-1.12’de gösterilmiştir. Sodyum tipi metal oksitler katı hal yöntemi ile sentezlenebilir. Delmas’ın yapmış olduğu isimlendirmeye göre, O veya P harfleri sodyumun elementinin sekiz yüzeyle veya prizmatik durumunu ifade ederken, 2 veya 3 rakamları ise tekrar eden hücre biriminde mevcut olan minimum geçiş metali tabaka sayısıdır [54].

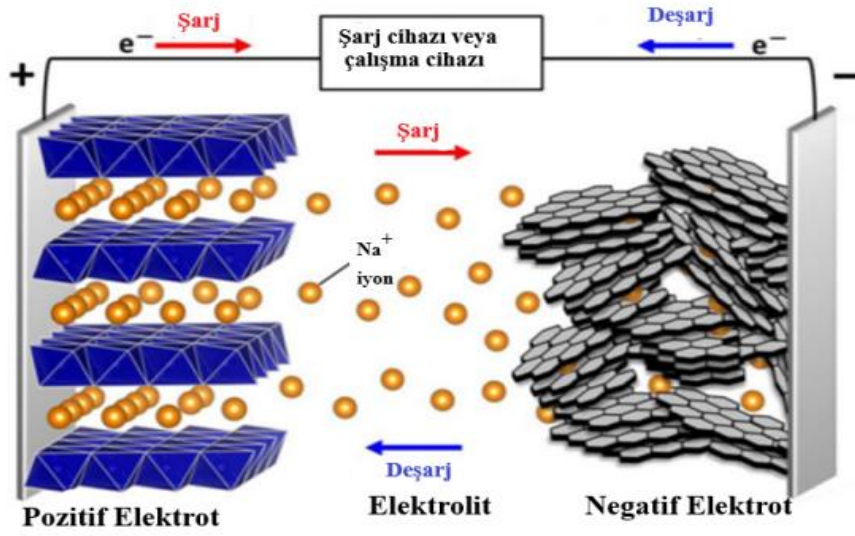


Şekil-1.18.  $\text{O}_3$  tipi ve  $\text{P}_2$  tipi kristal yapıların şeması  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  [55].

Mendiboure’un yaptığı çalışmada  $\text{NaMnO}_2$ ’nin tersinir olabilmesinin  $\alpha$  ve  $\beta$  formlarına sodyum eklenmesinin ancak 0.85 olması durumunda gözlenmiştir. Nanoyapılı 3D-tipi yapı  $\text{Na}_{0.6}\text{MnO}_2$  ve  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$  kapasite değerleri 160–150 mAh/g, 2,0-4,5 V voltaj aralığı gözlenmiştir. Spinel tipi  $\text{NaMn}_2\text{O}_4$  çalışmalarında 200 döngüye kadar 2,0–4,0 V voltaj Aralığında 65 mAh/g kapasiteye sahip olduğu görülmüştür [56].

#### 1.5.4. Sodyum iyon bataryaların çalışma prensibi

Sodyum iyon bataryaların çalışma prensibi, Li iyon bataryalarınkine benzer şekilde gerçekleşir. Şarj-deşarj esnasında sodyum iyonları anot ve katot arasında sulu veya sulu olmayan elektrolit yardımıyla hareket ederler (Şekil-1.13). Şarj sırasında  $\text{Na}^+$  iyonları anottan ayrılarak elektrolit aracılığıyla katoda doğru hareket eder. Deşarj esnasında  $\text{Na}^+$  iyonları katottan ayrılarak elektrolit aracılığıyla anota doğru hareket eder.



**Şekil-1.19.** Sodyum iyon bataryaların şarj-deşarj olayı [49].

Normal şarj ve deşarj koşulları altında, pozitif ve negatif elektrotlar arasında sodyum iyonlarının ( $\text{Na}^+$ ) eklenmesi ve çıkarılması, elektrot malzemesinin temel kimyasal yapısını bozmaz.

### 1.5.5. Sodyum iyon bataryaların kullanım alanları

Sodyum iyon bataryalar Lityum iyon bataryaların kullanıldığı hemen hemen her yerde kullanılabilir. Sodyum iyon bataryalar, Lityum iyon bataryalara göre daha büyük boyutlardadır. Sodyum iyon bataryalar elektrikli otomobil, güneş enerjisi depolama sistemleri, büyük ölçekli enerji depolama sistemlerde kullanılmaktadır.

Bluetti şirketi, jeneratörler, fotovoltaik paneller, ev tipi elektrik santral üreticisi olarak elektrik santrallerinde kullanılmak üzere sodyum iyon bataryalar üzerinde çalışmalar yapmaktadır. Bluetti şirketi, sodyum katkılı batarya teknolojisini NA300 modeli Na-iyon güneş jeneratörüne entegre etmiştir. Bu ürün yarım saatte içerisinde %0-80'den başlayıp en hızlı şarj olabilen güneş enerjisi jeneratörü olabilir. Cihaz 6.000W hızlı AC + PV çift şarj teknolojisi ile kısa bir zaman diliminde Güneş'ten daha fazla güç alabilen jeneratörün kapasitesi 3.000W solar giriş seviyesindedir [57].

CATL(Contemporary Amperex Technology Ltd.), ilk nesil Na-iyon pillerini 2021'in ortalarında piyasaya sürdü ve 2023 yılına kadar temel bir endüstriyel zincir kurmayı

planlıyor. CATL, daha yüksek bir özgül kapasiteye sahip bir Prusya beyazı malzeme kullanarak ve malzemenin yığın yapısını yeniden tasarladı; şirketin, malzeme döngüsü üzerine dünya çapındaki hızlı kapasite azalması sorununu çözdüğünü açıkladı. Çinli pil üreticisi, ilk nesil sodyum iyon batarya hücrelerinin 160Wh/kg'a kadar enerji yoğunluklarına ulaşabileceğini ve şimdi 200Wh/kg'ı geçmeyi hedeflediğini açıkladı. CATL'nin ilk nesil sodyum iyon pilleri, diğerlerinin yanı sıra yüksek enerji yoğunluğu, hızlı şarj özelliği, mükemmel termal kararlılık, harika düşük sıcaklık performansı ve yüksek uyum gibi avantajlara sahiptir [58].

Faradion Limited Na-ion teknolojisini kullanarak, sabit depolama ve elektrikli araçlar gibi gelişmiş teknolojilerde; düşük maliyetli pil malzemelerinin geliştirilmesinde öncüdür. Önemli maliyet tasarruflarına ek olarak, kullanılan yeni nesil malzemeler daha sürdürülebilir malzemelerden yapılmıştır [59].

HiNa Battery Technology Co. Ltd., yeni nesil enerji depolama sistemi Na-iyon pillerin araştırma, geliştirme ve üretimine odaklanan yeni bir yüksek teknoloji şirkettir. Şirket, uzun ömürlü, düşük maliyetli ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip yeni nesil Na-ion Piller geliştirmeye ve üretmeye odaklanmaktadır. Şirket çok çeşitli Na-ion pillere, bileşenlere, malzemelere, uygulamalara sahiptir. HiNa Battery Technology Co. Ltd. yeni nesil bu teknolojileri, düşük hızlı elektrikli araçlar, büyük ölçekli enerji depolama, elektrikli araçlar ve ulusal güvenlik uygulamalarında kullanmaktadır. Ayrıca şirket, sodyum iyon piller için elektrolitlerin yanı sıra katot ve anot malzemeleri de üretmektedir [60].

2017 yılında kurulan TIAMAT Energy, kullanıcılar için uzun çevrim ömrü ve hızlı şarj yeteneği gibi güç uygulamaları için üstün özellikler sağlamaktadır [61].

2012 yılında California'da kurulan Natron Energy Inc., veri merkezi UPS sistemleri ve elektrikle çalışan malzeme taşıma ekipmanları gibi kritik güç ve endüstriyel uygulamalar için yüksek güçlü, uzun ömürlü, düşük maliyetli Prusya Mavi Sodyum-İyon akü çözümlerinde dünyanın önde gelen geliştiricisi ve tedarikçisidir [62].

2017 yılında kurulmuş olan Altris Logo; enerji yoğunluğu yüksek, sabit enerji depolama, şebeke desteği ve düşük maliyetli uygulamalarda kullanılan, seri üretilen demir ve sodyum bazlı bir elektrot malzemesi olan Fennac kullanarak sodyum iyon piller üretme üzerine çalışmalar yapmaktadır [63].



## 1.6. Na iyon Bataryalar ve Li iyon Bataryaların Karşılaştırılması

Bataryalar günlük yaşamımızın her alanında; başta enerji depolama sistemlerinde, elektrikli-hibrit araçlarda kullanılmaya başlanmıştır. Batarya çeşitleri içerisinde lityum iyon piller ilk sırada yer almaktadır. Tercih edilme nedenleri arasında yüksek güç verimliliği, iyi bir çevrim ömrü ve sahip olduğu enerji yoğunluğu gelmektedir.

**Çizelge. 1.11.**Lityum ve Sodyum elementin karşılaştırılması [64,65].

Özellik	Lityum	Sodyum
Bağıl atom kütlesi	6.94	22.99
Yarıçapı	0.76	1.02
İlk iyonlaşma enerjisi (kJ/mol)	520.2	495.8
Gravimetrik Kapasite (mA /hg)	3861	1161
Hacimsel Kapasite(mAh/cm <sup>3</sup> )	2062	1131
Elektrot Potansiyeli (V)	-3.04	-2.71
Erime noktası (C)	180,5	97.7
Bolluk	20 mg kg <sup>-1</sup>	23.6 X 10 <sup>3</sup> mg kg <sup>-1</sup>

Na<sup>+</sup> iyonun atom yarıçapı 0,97 Å iken Li<sup>+</sup> iyonun yarıçapı 0,68 Å dur. Atom çaplarındaki farklılık, faz kararlılığını, taşınım özelliklerini ve ara faz oluşumunu etkilemektedir [66]. Sodyum iyon bataryalar, yapıları ve şarj-deşarj oluşumu açısından, lityum iyon bataryalara çok benzerdir. Redoks tepkime potansiyeli ile sodyum iyonları lityum iyonların yerini alır.

Sodyum elementi, lityum elementinden bin kat daha boldur, saflaştırma maliyeti çok daha düşüktür ve temin edilmesi kolaydır. Bu nedenle Na-iyon hücrelerinin % 20 ile % 40'a kadar daha ucuzdur. Li-iyon bataryalara benzer şekilde, Na-iyon bataryalarda organik çözücülerin kullanılması, organik çözücülerin yüksek yanıcılığı nedeniyle yangın veya patlama gibi ciddi güvenlik sorunlarına neden olabilir. Yanıcı organik sıvı elektrolitleri uçucu olmayan, yanıcı olmayan, yoğun katı hal elektrolitleriyle değiştirmek güvenlik sorunlarını temelden çözebilir. Katı elektrolitler için malzemeler kristal, camsı, seramik, polimerik veya kompozit malzemeler kullanılabilir [67].

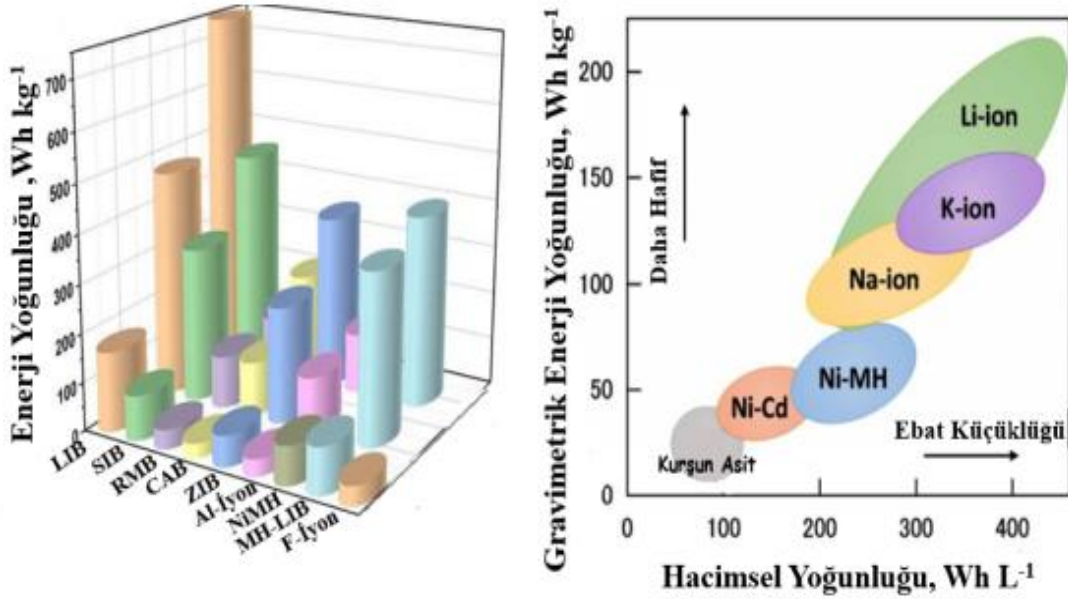


Sodyum-nikel-klorür bataryalar, hammaddelerin sürdürülebilirliği açısından da lityum pillerden daha avantajlıdır. Na-iyon bataryaların en önemli avantajı, lityum ile karşılaştırıldığında sodyumun doğal bolluğu ve daha düşük maliyetidir. Lityum, sodyum ile karşılaştırıldığında yer kabuğunda orta derecede nadir bir elementtir. Yer kabuğunda bulunma oranı sodyum elementi için 23600 ppm, lityum elementi için 20 ppm'dir. Sodyumun çıkarılması ve saflaştırılmasındaki maliyet, lityumun maliyetinden çok daha azdır. Sodyum iyonları alüminyum ile bir alaşım oluşturmazlar ve anot, akım toplayıcı olarak alüminyum folyo kullanabilir, bu da maliyeti yaklaşık % 8 ve ağırlığı yaklaşık % 10 oranında azaltabilir. Bunun yanında sodyum içeren metal oksit, demir, manganez, vanadyum ve titanyum gibi doğada bol bulunan geçiş metallerinden kobalta gerek olmadan üretilebilir. Bu da sodyum iyon bataryaların daha ulaşılabilir ve uygun maliyetle üretilebilmesine olanak sağlar.

Elektrikli araçlarda kullanılan fosil kaynaklı yakıtlara göre bataryaların tercih edilmesinin nedenleri; verimli, düşük maliyetli çevreci ve sürdürülebilir olması sayılabilir. Lityum iyon bataryalara alternatif olabilecek sodyum iyon bataryalarla ilgili yapılan çalışmalarda verimli elektrokimyasal enerji depolama sistemleri olarak umut verici bir noktadadır. Sodyum iyon bataryaların lityum iyon bataryalara kıyasla düşük maliyetli, çevreye dostu ve kolay temin edilebilmesi, sodyum iyon bataryaları daha çekici kılmıştır. Fakat bu sistemlerin ticari olarak kullanılabilmesi ve yaygınlaştırılabilmesi için enerji-güç yoğunluğu ve çevrimsel kararlık gibi birçok unsurun daha iyi bir noktaya getirilmesi gerekir.

Mevcut pil sistemlerinin çoğu çeşitli geçiş metallerine ve bunların oksitlerine dayanmaktadır [68]; ancak, yüksek kütlelerinden dolayı enerji yoğunlukları çok düşüktür. Bu nedenle, daha yüksek enerji yoğunluğu elde etmek için hafif elementler ve bunların türevlerinden oluşan elektroaktif malzemelerin yanı sıra hibrit malzemeler seçilebilir [69]. Ağırlık kapasitesi ve kütle yerine hacim kapasitesi ve elektrot hacmi kullanılabilir. Hacimsel ve gravimetrik performanslar, elektrotun yoğunluğu ile bağlantılıdır ve çoğunlukla elektrot tasarımı ve gözenekliliği ile tanımlanır [70,71].

Optimum verimlilik için gerekli olan gözenek düzlüğünün ince dağılımı, gözenek bağlantısı, redoks-aktif bölgelerin mevcudiyeti ve iyon ve gözenek boyutlarının mükemmel dengelenmesi gibi yapısal özelliklerde göz önünde bulundurulmalıdır. Çeşitli batarya örnekleri için enerji yoğunluğunun bir karşılaştırması Şekil-1.14.a'da gösterilmiştir. LIB'ler, Şekil-14.b'de gösterildiği gibi potasyum iyon piller, sodyum iyon piller, Ni-MH, Ni-Cd ve kurşun asit pillerden daha yüksek hacimsel enerji yoğunluğuna sahiptir [70].



**Şekil-1.20.** (a) Çeşitli pil örnekleri için enerji yoğunluğunun karşılaştırılması. Ortalama değerler, (A) katodu temsil ettiği, (B) her iki elektrotu temsil ettiği ve (C) tam hücreleri temsil ettiği (LIB normalleştirilmiş) mevcut veriler kullanılarak hesaplanır. (b) Ticari pillerin (LIB'ler, KIB'ler, SIB'ler, Ni-MH, Ni-Cd ve kurşun asit) hacimsel ve gravimetrik enerji yoğunlukları [70].

Bunun yanında, standart lityum iyon bataryalarda tercih edilen bakır akım toplayıcılara alternatif olarak sodyum iyon bataryalarda hafif bir metal olan alüminyumun kullanılması elektrokimyasal hücrenin hem ağırlığının hem de üretim maliyetinin daha avantajlı olmasını sağlayacaktır [48].

Li-iyon piller ile karşılaştırıldığında Na-iyon pillerin ticarileştirilmesinde en büyük engel olarak kapasite, enerji yoğunluğunun düşük olması ve elektrot malzemelerindeki hızlı bozulmalar gösterilmektedir.

### 1.7. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ Katot Malzemesinin Önemi Ve Var Olan Güncel Çalışmalar

Sodyum iyon piller (SIB'ler), doğal bol bulunmasından ve düşük sodyum kaynağı maliyeti nedeniyle büyük ölçekli enerji depolaması için Lityum iyon pillere alternatif olarak umut vericidir. Sodyum ve lityum elektrokimyası arasında kayda değer bir benzerlik olmasına rağmen, sodyum iyonlarının yarıçapı lityum iyonundan büyük olduğundan çok

sayıda anodik ve katodik maddenin düşük kapasite ve kapasite hızlı bir düşüş gösterdikleri görülmüştür [72].

$\text{Na}_x\text{MO}_2$  formülüne sahip katmanlı oksitlerin (M = geçiş metali) interkalasyon (kristalin numunedeki tabakalar içerisinde, diğer alanlara iyonların yada moleküllerin geri döndürülebiyecek durumda yerleştirilmesi işlemi) özelliklerini, 80'li yıllardan bu yana araştırmaya odaklanmıştır [73]. Yeni enerji ihtiyaçları, sodyum bazlı pil çalışmalarına olan ilgiyi yeniden artırmıştır. Sodyum bazlı  $\text{Na}_x\text{MO}_2$ ; P3, P2 ve O3 tipi yapılara sahiptir. Mangan veya Demir bazlı oksitler içerisinde  $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_2$  doğada çok bulunması ve iyi kapasitesinden dolayı katot malzemesi olarak kullanılan en çok tercih edilen bileşiklerdir. Literatürde son yıllarda  $\text{Na}_x(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ , Demir ve Mangan, Cobalt elementleri ile yapılan çalışmalara olan ilgi fazladır. Elektrokimyasal ve ekonomik yönden Mangan veya Demir bazlı oksitler, sodyum iyon bataryalar için kullanılabilen en iyi katot malzemelerdendir. Mangan oranı fazla katotların daha yüksek kapasite ve daha iyi yapısal stabilite sağlayabildiği görülmüştür. Fakat bu oksitlerin döngüsel stabilitelerinin hala geliştirilmesi gerekmektedir. Yapılan ilk çalışmalarda 1.5-4.3 V voltaj aralığında P2 ve O3 tipi  $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ , sonraki çalışmalarda 190 mAh/g kapasiteli P2- $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  ve 111 mAh/g'lık kapasiteli O3- $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  üretilmiştir [74,75].

Ni katkılı  $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  katkısız  $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 'den daha iyi döngüsel stabilite gösterdiği görülmüştür. Ayrıca  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  ve  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , 120-140 mA/h'lık büyük bir kapasite ve iyi bir döngü sergiler [76,77].

O3 tipi  $\text{NaFeO}_2$ , şarj edilebilir Na piller için pozitif elektrot malzemeleri olarak umut verici bir adaydır. Bununla birlikte, tersine çevrilebilir sodyum ekstraksiyonu aralığı nispeten dardır ( $x =$  yaklaşık 0.4,  $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$ 'de), muhtemelen Na katmanlarındaki bitişik tetrahedral bölgelere demir göçü ile bağlantılı olan geri döndürülemez yapısal değişiklik nedeniyle olabilir. Demir göçünün O3- $\text{NaFeO}_2$ , demir için metal ikamesi ile etkili bir şekilde bastırılabilir, bu nedenle sodyum ekleme/çıkarma tersinirliği ve kapasitesi O3 tipi  $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{NaCoO}_2$ 'ninkinden daha yüksektir. Yapılan çalışmalar sonucunda P2 tipi oksitlerin O3 tipi oksitlerden daha iyi kapasiteye sahip olduğunu görülmüştür [48].

Na iyon pillerde üretilen katot malzemelerinin Li iyon piller ile çok benzer şekilde  $\text{NaCoO}_2$ ,  $\text{NaMnO}_2$ ,  $\text{NaNiO}_2$  formunda olduğu görülmektedir [78]. Ancak bu tür tek bir geçiş metali içeren yapılarda pil performansının çoklu metal içerenlere göre daha iyi olmadığı görülmektedir [79]. Özellikle Na iyon pillerde çoklu metal içeren katot çalışmalarına bir kaç

örnek verecek olursak;  $\text{NaTMO}_2$  (TM=geçiş metalleri) fazı ( $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ ,  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  vb.) formlarda üretildiğinde farklı elektrokimyasal özellikler gösterdiği görülmektedir [80]. Özellikle  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  'nin 4.8V'a kadar şarj/deşarj edildiğinde 185mAh/g kapasiteye sahip olduğu ancak kapasitesinin artan döngülerde hızlı bir şekilde düştüğü bulunmuştur [81].  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  içeren pillerde ise 50 döngü sonrasında bile 2.5-3.75 V aralığında kararlı bir çevrim performansına sahip (120 mAh/g) olduğu görülmektedir [82].  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$  kompozisyonu içeren pillerde 30 döngüde bile 80mAh/g gibi yüksek bir kapasiteye sahip olduğu görülmektedir [83].

$\text{P}_2\text{-Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{O}_2$ 'nin  $\text{CO}_2$ 'ye ve neme maruz kaldığında, Mn(III)'ün Mn(IV)'e oksidasyonu ile birlikte, karbonat iyonları eklenmiştir. Malzeme, hava korumalı  $\text{P}_2\text{-Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{O}_2$ ' den çok daha yüksek şarj/deşarj polarizasyonu ve daha düşük kapasite sergilemiş; çevrimiçi elektrokimya kütle spektroskopisi tarafından yapılan ayrıntılı bir çalışmada, eklenen karbonat iyonlarının elektrokimyasal yükleme sırasında ayrıştığı ortaya koyulmuş ve birinci ve ikinci döngüler arasında gözlemlenen farklılıkları hesaplanmıştır. Ayrıca, Ni katkılı numunelerin  $\text{P}_2\text{-Na}_{0.67}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{0.5+x}\text{Fe}_{0.52-x}]\text{O}_2$ 'nin bu tür reaktiviteye daha az eğilimli olduğunu ve dolayısıyla ölçeklenebilir işleme için daha umut verici olduğu gösterilmiştir [84].

Kobalt katkılı  $\text{NaFeO}_2$ 'nin, oda sıcaklığında sulu olmayan bir Na hücrelerinde mükemmel elektrot performansı göstermektedir.  $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ , 2.5–4.0 V voltaj aralığında nispeten iyi kapasite tutma ve mükemmel hız kapasitesi ile yaklaşık 160 mAh  $\text{g}^{-1}$  tersine çevrilebilir kapasite sunar, bu da tersine çevrilebilir  $\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  oluşumuna neden olur [85].

Al katkılı,  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}$  P63/mmc simetrisi sergilediği, safsızlık fazlarına rastlanmadığı görülmüştür. İkamelerle Na iyonun hareketliliğinin artmasına neden olabilecek c-kafes parametrelerinin artışını tetikler. Yapılan çalışmada Al iyonlarının Fe iyonlarının spin konfigürasyonunun değişmesine neden olabileceği söylenmiştir. Sonuç olarak Al iyonları  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}$  malzemesinin elektrokimyasal yapısını iyileştirmesinde rol oynamaktadır [86].

Cr katkılı  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  katot malzemeleri kullanılarak üretilen pil hücrelerinin çevrim performansları ölçülmüştür. Sisteme Cr iyonları ikame edildiğinde ilk çevrim kapasitesi azalmıştır. Cr katkısı, yapıda safsızlık fazlarının oluşmasına neden olmuştur.

Kafes parametrelerine göre, Cr iyonları nedeniyle birim hücrede hacimde azalmaya neden olmuştur. Katkısız hücrenin ilk çevrim kapasitesi 121 mAh/g olarak elde edilmiş ve 100 çevrim için 75 mAh/g'a düşürülmüştür. Yapısında 0,5'in altındaki Cr iyonlarının pil performansını artırabileceği sonucuna varılmıştır [87].

Sprey kurutma ve kalsine etme prosedürü ile sentezlenmiş olan P2-Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> malzemesi, iyi bir hız, çevrim kabiliyetine ve kristalize yapıya sahip olduğu görülmüştür. Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> numune ise sırasıyla 0,1 C, 0,5 C ve 2 C oranında 217,9, 171,3 ve 117.4mAhg<sup>-1</sup> başlangıç deşarj kapasitelerini sergilemektedir. 700°C'de sentezlenmiş olan örneğin çoğu rapor edilen literatürden daha yüksek başlangıç özgül deşarj kapasitesine sahip olduğu görülmüştür [88].

SIB katot malzemeleri olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Çoğu, enerji yoğunluğunu ciddi şekilde kısıtlayan düşük ortalama çalışma voltajı gibi ciddi bir soruna sahiptir. Bunlar arasında P<sub>2</sub> tipi [89,90] ve O<sub>3</sub> tipi katot malzemeleri [91] gibi yüksek çalışma voltajı ve elektrokimyasal kapasiteye sahip katmanlı geçiş metal oksitleri (Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub>) bulunmaktadır. Genel olarak, O<sub>3</sub>-Na<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> malzemeleri ile karşılaştırıldığında, P<sub>2</sub>-Na<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> katotları daha hızlı Na<sup>+</sup> iyonu difüzyonuna izin verir ve daha kararlı yapılara sahiptir [92,93]. P<sub>2</sub>-Na<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> malzemelerinin döngü ve hız performansı, umut verici başlangıç kapasiteleri sunabilmelerine rağmen, pratik uygulama için hala çok düşüktür [94,95,96]. Sorunlar temel olarak Mn<sup>3+</sup> iyonlarının güçlü Jahn-Teller etkisinden ve sodiasyon ve desodiasyon prosesleri sırasındaki çoklu faz geçişlerinden kaynaklanmaktadır [34]. Bu sorunları çözmek ve yapıyı stabilize etmek için Mn'yi elektrokimyasal olarak aktif olmayan elementler (Mg, Zn, Al vb.) ile değiştirmek kullanılabilen bir yöntemdir [97-100]. Ticarileştirme için umut verici katot malzemesi adayları olarak kabul edilir.

**Çizelge.1.12.** SIB Katot Malzemelerinin Elektrokimyasal Performansının Özeti.

Tip	Malzeme	Sentez	Elektrolit	Elektrokimyasal Performans	Refer.
LTMO	$P_2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$	Katı Hal	PC+FEC, 1 M NaClO <sub>4</sub>	190 mAhg <sup>-1</sup> (12mA g <sup>-1</sup> ,1.5-4.3V) %79 (30 döngü)	[85]
	$P_2-Na_{0.67}Ni_{0.33-x}Mg_xMn_{0.7}O_2$	Katı Hal	EC/DEC(1:1) 1 M NaPF <sub>6</sub>	128 mAhg <sup>-1</sup> (5 mA g <sup>-1</sup> ,2.0-4.5V) % 95 (50 döngü)	[101]
	$P_2-Na_{0.67}Ni_{0.33-x}Mg_xMn_{0.67}O_2$	Sol-Jel	EDTA, sitrik asit, metal iyonları (1:1.5:1) 1 M	105 mAhg <sup>-1</sup> (48 mA g <sup>-1</sup> ,2.0-4.5V) % 81 (100 döngü)	[102]
	$P_2-Na_{0.7}CoO_2$	Kendinden şablonlu sentez yöntemi	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> mikroküreleri+ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	125 mAhg <sup>-1</sup> (5 mA g <sup>-1</sup> ,2.0-3.8V) % 86 (300 döngü)	[103]
	$P_2/P_3-Na_{0.66}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	Sol-Jel	Deiyonize su+Sitrik Asit	156.1 mAhg <sup>-1</sup> (78.9 mA g <sup>-1</sup> ,1.5-4.3V) % 91 (100 döngü)	[104]
	$P_2-Na_xMn_{0.5}Co_{0.5}O_2$	Katı Hal	PC+%2 FEC,1 M NaClO <sub>4</sub>	136 mAhg <sup>-1</sup> (0.1C,1.5-4.5 V) % 67 90.5 (5C,1.5-4.5 V) %98 (100 döngü)	[105]
	$P_2-Na_{2/3}(Fe_{1/2}Mn_{1/2})O_2$	Elektrospinning+ Sol-Jel	nitrat +manganez asetat+etanol+ N-dimetilformamid (DMF)	195 mAhg <sup>-1</sup> (13 mA g <sup>-1</sup> ,1.5-4.2V) % 86.4 (80 döngü)	[106]
	$P_2-Na_{2/3}Mn_yCo_{1-y}O_2$	Katı Hal	PC +1 M NaClO <sub>4</sub>	164 mAhg <sup>-1</sup> (30 mA g,1.5-4.0V) % 58(30 döngü)	[107]
	$P_2/O_3-Na_{0.67}[Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}]O$	Katı	PC +1 M NaClO <sub>4</sub>	190 mAhg <sup>-1</sup> (30 mA g,1.5-4.2V) % 80(30 döngü)	[108]

$P_2-Na_{2/3}Mn_{1/2}Fe_{1/4}Co_{1/8}Ni_{1/8}O_2$ (MFCN-W)	Katı Hal	PC +1 M NaClO <sub>4</sub> (FEC) (v/v ¼ 98:2)	101 mAhg <sup>-1</sup> (130 mA g, 2.8-3.3V) % 87.4(100 döngü)	[72]
$P_2-Na_{2/3}Mn_{1/2}Fe_{1/4}Co_{1/4}O_2$ (MFC)	Katı Hal	EC/DEC (1:1 v/v) 1 M NaPF <sub>6</sub>	195mAhg <sup>-1</sup> (26 mA g <sup>-1</sup> , 1.5-4.5 V) %69 (30 döngü)	[109]
$P_2-Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$	Katı Hal	PC +1M NaClO <sub>4</sub> (FEC)	157mAhg <sup>-1</sup> (10 mA g <sup>-1</sup> , 2.0-4.5 V) %73 (60 döngü)	[110]
$P_2-Na_{2/3}Mn_{1/2}Fe_{1/4}Co_{1/4}O_2$ (NMFC)	Sol-Jel	PC +1M NaClO <sub>4</sub> (%2 FEC) ( 98:2 v/v)	157mAhg <sup>-1</sup> (1.5-4.2 V) %58 (100 döngü)	[111]
$P_2-Na_xMn_{1/2}Fe_{1/2}O_2$	Sol-Jel	PC +1M NaClO <sub>4</sub> (%2 FEC)	140 mAh g <sup>-1</sup> (2-4.2 V) %21( 100 döngü)	[112]
$P_2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$	Sol-Jel	EC/DEC (1:1 v/v) 1 M NaPF <sub>6</sub>	243mAhg <sup>-1</sup> (26 mA g <sup>-1</sup> , 2.6-4.1 V) %58 (25 döngü)	[113]
$P_2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$	Katı Hal	PC/FEC (95:5 v/v) 1 M NaClO <sub>4</sub>	220mAhg <sup>-1</sup> (1.5-4.2 V) %58 (130 döngü)	[114]
$P_2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$	Sol-Jel	PC +1M NaClO <sub>4</sub> (%2 FEC)	92mAhg <sup>-1</sup> (1.5-4.0 V) %100 (40 döngü)	[115]
$P_2-Na_{0.67}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$	Katı Hal	PC/EC (1/1 v/v) 1M NaClO <sub>4</sub>	176mAhg <sup>-1</sup> (1.5-4.3 V) %77 (100 döngü)	Tez çalışmamız
$P_2-Na_{0.66}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	Sol-Jel	EC/DEC(1:1 v/v) 1 M NaClO <sub>4</sub>	90.9 mAhg <sup>-1</sup> (1.5-4.0 V) %99.6 (50 döngü)	[116]

	$P_2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$	Sol-Jel	PC +1M NaClO <sub>4</sub> (%5 FEC)	182 mAhg <sup>-1</sup> (1.5-4.2 V) %64 (50 döngü)	[117]
	$P_2-Na_{2/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$	Katı Hal	PC +1M NaClO <sub>4</sub> (%5 FEC)	198 mAhg <sup>-1</sup> (1.5-4.0 V) %73 (50 döngü)	[118]
	$P_2-Na_{0.67}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	Katı Hal	PC/EC (50/50 wt/wt) 1M NaClO <sub>4</sub>	182.3mAhg <sup>-1</sup> (1.5-4.3 V) (100 döngü)	[119]
	$O_3-Na_{0.9}Cu_{2.22}Fe_{0.3}Mn_{0.48}O_2$	Katı Hal	PC+%2 FEC, 0.8 M NaPF <sub>6</sub>	100 mAhg <sup>-1</sup> (0.1C,2.5-4.05 V), % 97(100 döngü) 1C=100 mA g <sup>-1</sup>	[75]
<b>POLİYON</b>	Politiyofen ile modifiye edilmiş NaFePO <sub>4</sub>	Yerinde polimerizasyon+Sodyasyon	DEC/PC/EC (1:1:1 v/v) , 1 M NaClO <sub>4</sub>	142 mAhg <sup>-1</sup> (10mAh-1,2.2-4.0 V), % 94 (100 döngü)	[120]
	Maricite NaFePO <sub>4</sub>	Düşük sıcaklık katı hal	EC/PC (1:1 v/v) , 1 M NaPF <sub>6</sub>	142 mAhg <sup>-1</sup> (0.05C,2.0-4.5 V), % 94 (200 döngü)	[121]
	Na <sub>4</sub> Fe <sub>7</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	Püskürtmeyle kurutma	EC/DEC/FEC (1:1:0.5 v/v),1 M NaClO <sub>4</sub>	66.5 mAhg <sup>-1</sup> (5mAh,1.5-4.2 V) % 100 (1000 döngü)	[122]
	Alluadite Na <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Düşük sıcaklık Katı hal	EC/DEC (5:5 v/v) , 1 M NaPF <sub>6</sub>	100 mAhg <sup>-1</sup> (0.05C,2.0-4.5 V), % 91 ( 30 döngü)	[123]
	Eldefellit NaFe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Düşük sıcaklık, Çözüm	PC+ %10 FEC, 1 M NaClO <sub>4</sub>	80 mAhg <sup>-1</sup> (0.1,2.0-4.0 V) % 79 (80 döngü)	[124]
	Na <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Katı hal	PC, 1 M NaClO <sub>4</sub>	129 mAhg-1 (0.0025C,1.7-4.3V) % 86 (100 döngü)	[125]
<b>PBA</b>	Na <sub>1.92</sub> Fe <sub>2</sub> (CN) <sub>6</sub>	Çözüm ve yıkama bazlı yöntem	EC/DEC, (1:1 v/v) %5 FEC,1 M NaPF <sub>6</sub>	157 mAhg <sup>-1</sup> 10 mAhg <sup>-1</sup> ,1.5-4.5 V) % 80 (1000 döngü) 1C= 150 mA g <sup>-1</sup>	[126]
	Na <sub>2</sub> Mn <sub>0.15</sub> Co <sub>0.15</sub> Ni <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.6</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Birlikte çökertme	EC/DEC, (1:1 v/v) % 8 FEC+%1 AlCl <sub>3</sub> , 1 M NaClO <sub>4</sub>	117mAhg <sup>-1</sup> (0.1C,2.0-4.0 V), % 81.1 (500 döngü) 1 C=170 mA g <sup>-1</sup>	[127]



Na <sub>1.58</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0.92</sub> nanosfer	Hidroterma l	EC/PC , (1:1 v/v), % 5 FEC,1 M NaPF <sub>6</sub>	142 mAhg <sup>-1</sup> 17 mAg <sup>-1</sup> , (2.0-4.2 V), %90 (800 döngü), 1 C=170 mAg <sup>-1</sup>	[128]
-----------------------------------------------------------------------	-----------------	-----------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------

(DEC, dietil karbonat; PC, propilen karbonat; EC, etilen karbonat; FEC, floroetilen karbonat; EMS, etimetansülfonat.)

### 1.8. Tezin Amacı

Bu tez çalışması kapsamında Na-iyon bataryalarda Mn ve Fe bazlı katot materyaline Mg katkılanması yapılmış ve batarya performansları araştırılmıştır. Konu ile ilgili yapılan çalışmaların az sayıda olması, sodyum iyon bataryaların maliyetinin düşük ve ulaşılabilir olması, bu teknolojiye olan ilgiyi artırmıştır. Bu nedenle çalışılan tezimizin temel amaçlarını maddeler halinde sıralayacak olursak:

- 1- %1-3-5 oranda Mg katkılanmış Na<sub>0.67</sub>(Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0.05-0.1-0.2-0.3) malzemesi belli adımlar ile modifiye edilmiş katı-hal reaksiyonu yöntemi ile üretilmesi (yüksek sıcaklıkta ani soğutma işlemi).
- 2- Üretilen pillerin çalışma voltaj aralıklarını bulmak için elektrotun sodyum metaline karşı önce döngüsel voltametri (CV) ölçümleri ile indirgenme/yükseltgenme voltaj ve akım değerleri belirlenmesi. Bu çalışma voltajı arasında pillerin şarj ve deşarj (döngü) işlemleri 100 defa yapılması.
- 3- Batarya halindeki malzemelerin farklı akımlarda döngü performansları test edilmesi.
- 4- Bataryaların sıcaklığa bağlı pil performansları ölçümlerine bakılarak ve bu bataryaların sıcaklığa bağlı kapasite kayıplarının tespit edilmesi.
- 5- Bu alanda elde edilen sonuçların yeni projelere ve tez çalışmalarına temel oluşturacağı için pil araştırmaları konusunda bilgi birikimine katkı sağlanacaktır.
- 6- Bu tez kapsamında elde edilen verilerin yerli ve milli olan batarya çalışmalarına, ülkemizin enerji teknolojilerine ve gelişimine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

## 2.MATERYAL VE KULLANILAN YÖNTEMLER

Bu tez çalışması kapsamında  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x=0.05-0.1-0.2-0.3$ ) numuneleri katı hal yöntemi ile sentezlenip, %1, %3, %5 oranında Mg katkılanması yapılmıştır. Üretilen saf ve katkılı numunelerin yapısal analizleri SEM (taramalı elektron mikroskopu analizi), FTIR ve RAMAN spektroskopisi, XRD (X-ışını kırınımı analizi ) sistemleri kullanılarak yapılmıştır. Üretilen numunelerden katot malzemesi elde edilerek, bir dizi işlem sonrasında materyaller birleştirilerek CR2032 tipi batarya oluşturulmuştur. Üretilen jeton pillerin şarj-deşarj ayrıca kapasite ölçümleri yapılarak performansları incelenmiştir. Üretim aşamaları, karakterizasyon ve batarya performans değerlendirmelerine ilerleyen kısımlarda ayrıntılı olarak yer verilecektir.

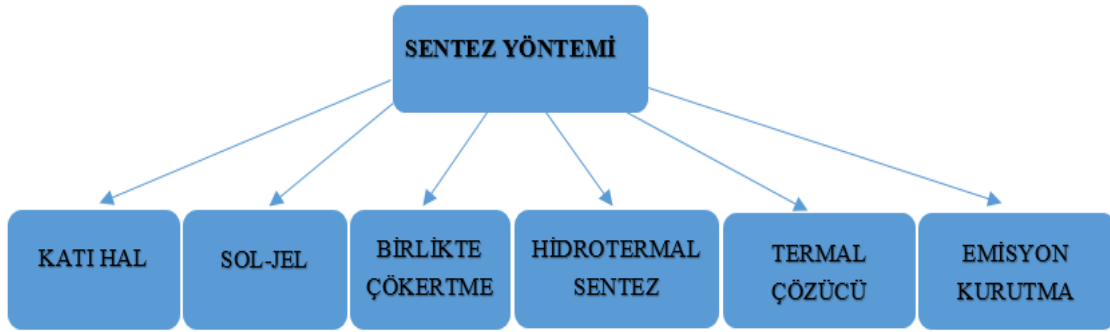
Üretilen CR2032 tipi bataryaların çalışma voltajlarının incelenmesi ve redoks reaksiyonlarının analizinde döngüsel voltametri (CV) ölçümleri yapılmıştır. Tez kapsamında üretilen bataryaların CV ölçümleri, İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde yer alan Ivium marka Octostat30 model cihaz ile elde edilmiştir. Bataryaların döngüsel voltametri (CV) ölçümleri 1.5-4.3 V aralığında 0.1 mV/s tarama hızında yapılmıştır.

Bataryaların CV ölçümleri sabit C-oranı kullanılarak C/3 tercih edilmiş ve 100 çevrim için karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Bu ölçümler için MTI-BST8 marka batarya analiz cihazı kullanılmıştır.

### 2.1.Sentez Yöntemleri

Bataryalarda katot bileşenleri elde edebilmek için çeşitli sentez yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden sık kullanılanlara Çizelge.2.1. de yer verilmiştir.

**Çizelge.2.1.** Katot Malzemelerinin sentezleme yöntemleri

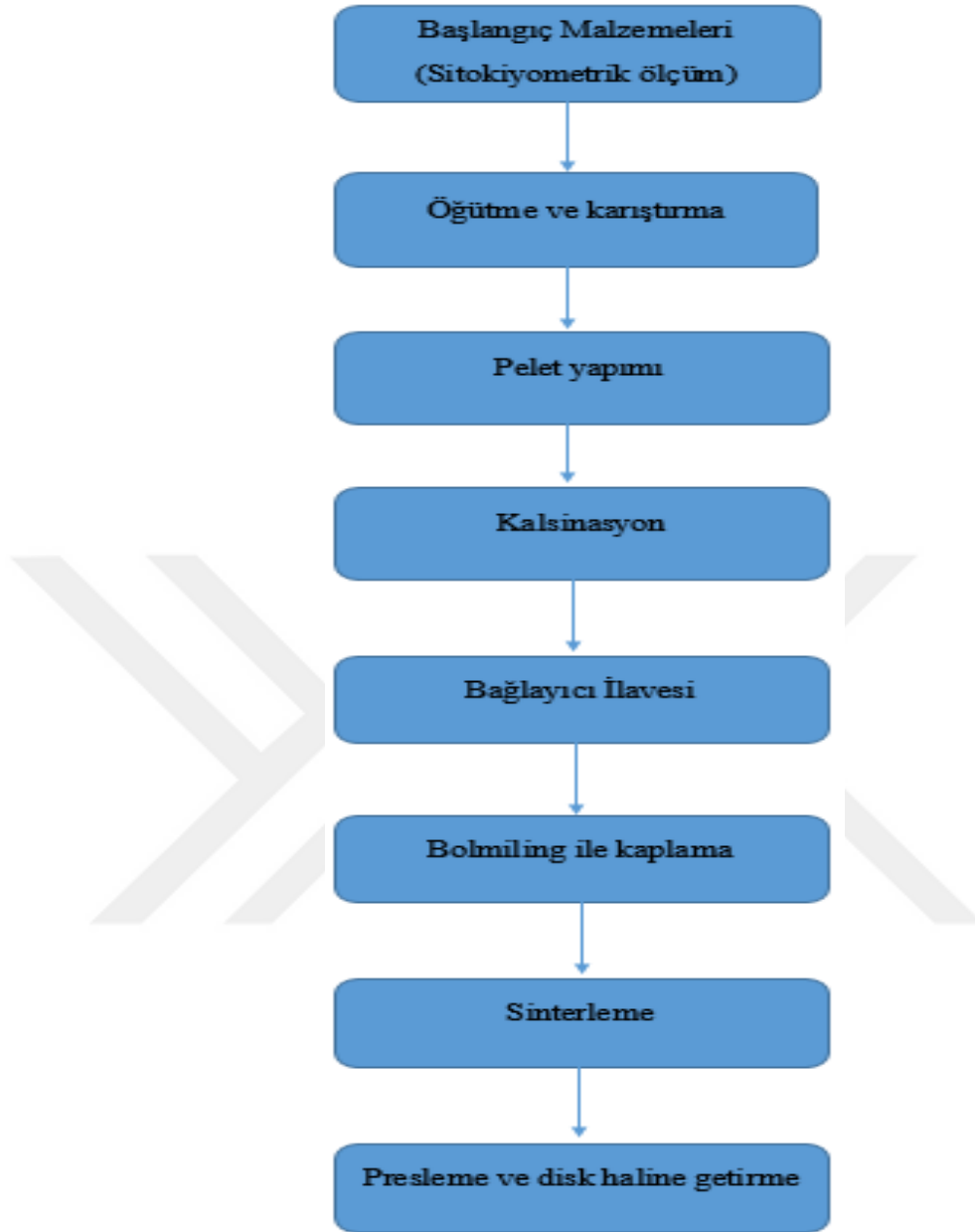


Tez çalışmasındaki  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  katot materyalini üretmek için katı hal sentez yöntemi kullanılmıştır.

### **2.1.1.Katı-Hal Sentez Yöntemi**

Katı hal sentez yöntemi; yeni bir katı bileşim ve gaz üretmek için katı reaktan karışımlarının ısıtılması ve kimyasal ayrışma reaksiyonlarını içerir. Bu yöntem yaygın olarak basit oksitler, karbonatlar, nitratlar, hidroksitler, oksalatlar, alkoksitler ve diğer metal tuzlarından karmaşık oksitlerin üretimi için kullanılır. Genellikle prosedür, karışımın homojenliğini arttırmak ve tozun partikül boyutunu azaltmak için aşamalı öğütme basamakları ile bir kaç tavlama adımı içerir. Isıl işlem adımlarında sonraki ekstra öğütme işlemi, karışımdan elde edilen tozu daha aktif hale getirir. Katı hal sentezi yöntemi ucuzdur ve basit aparatlarla yapılabilir [129].

**Çizelge.2.2** Katı Hal Sentez Aşamaları



Bu yöntemin dezavantajları, çok yavaş olması ve çok fazla enerji gerektirmesidir. Aslında, reaksiyon yüksek sıcaklıklarda (500–2000°C) birkaç saat veya birkaç gün boyunca gerçekleştirilebilir [130].

## 2.2. Mg Katkılı $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ( $x=0.05-0.1-0.2-0.3$ ) Örneklerin Üretimi

$\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x=0.05-0.1-0.2-0.3$ ) katmanlı katot aktif numunesi toplamda 2 gram olacak şekilde belirli oranlarda  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kimyasal tozları hassas dijital terazi (Şekil-2.1.a) ile tartılmış ve katı hal reaksiyonu yöntemi ile sentezlenmiştir (Şekil-2.1.b).



a)



b)

**Şekil-2.1.** (a) Stokiyometrik olarak tozların tartımı ve (b) agat havanda öğütülme işlemi

**NR-1** örneğinin sentezi için; %0.05'lik  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$  bileşiği sentezlemek için; 0.478g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , 0.693g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.755g  $\text{MnO}_2$ , 0.0736g  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kullanılmıştır.

**NR-2** örneğinin sentezi için; %1'lik  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  bileşiği sentezlemek için; 0.479g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , 0.658g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.716g  $\text{MnO}_2$ , 0.0145g  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kullanılmıştır.

**NR-3** örneğinin sentezi için; %2'lük  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  bileşiğini sentezlemek için, 0.475g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , 0.58g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.652g  $\text{MnO}_2$ , 0.291g  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kullanılmıştır.

**NR-4** örneğinin sentezi için; %3'lük  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$  bileşiğini sentezlemek için, 0.477g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , 0.51g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.572g  $\text{MnO}_2$ , 0.439g  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kullanılmıştır.

MgO katkılı numunelerin hazırlanması;

**NR-2A** örneğinin sentezi için; %0.1'lik MgO katkılı  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$  bileşiği sentezlemek için; 0.02g MgO, 0.2183g NMF, 0.0311g PVDF, 0.0623g “Carbon Black” kullanılmıştır.

**NR-2B** örneğinin sentezi için; %0.3'lik MgO katkılı  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$  bileşiği sentezlemek için; 0.06g MgO, 0.2477g NMF, 0.03538g PVDF, 0.0708g “Carbon Black” kullanılmıştır.

**NR-2C** örneğinin sentezi için; %0.5'lik MgO katkılı  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$  bileşiği sentezlemek için; 0.1g MgO, 0.2372g NMF, 0.0338g PVDF, 0.0677g “Carbon Black” kullanılmıştır.

**NR-3A** örneğinin sentezi için; %0.1'lik MgO katkılı  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$  bileşiği sentezlemek için; 0.02g MgO, 0.2247g NMF, 0.0321g PVDF, 0.0642g “Carbon Black” kullanılmıştır.

**NR-3B** örneğinin sentezi için; %0.3'lik MgO katkılı  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$  bileşiği sentezlemek için; 0.06g MgO, 0.2209 g NMF, 0.0315g PVDF, 0.0631g “Carbon Black” kullanılmıştır.

**NR-3C** örneğinin sentezi için; %0.5'lik MgO katkılı  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$  bileşiği sentezlemek için; 0.1g MgO, 0.2058g NMF, 0.0294g PVDF, 0.0588g “Carbon Black” kullanılmıştır.

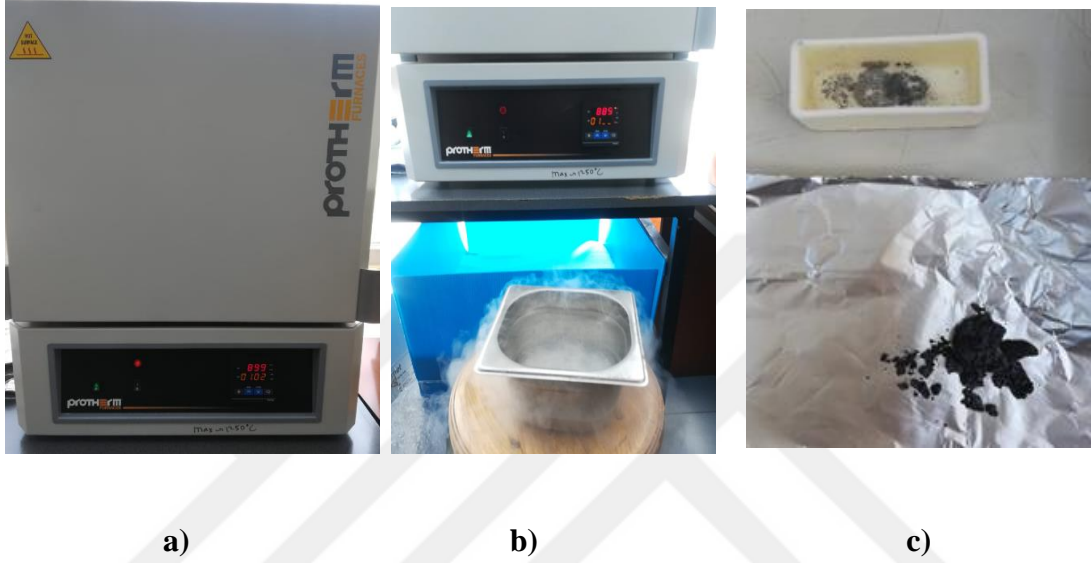
( $x=0.05-0.1-0.2-0.3$ ) 'lik kullanılan bileşiklerin her biri ayrı ayrı zamanlarda, yarım saat agat havanda, öğütülerek homojen toz haline getirilmiştir. Agat havanda öğütme işlemi yapılırken  $\text{Na}_2\text{O}_2$  bileşiğinin havadaki nemden en az şekilde zarar görmemesi için streç film ile kaplanarak öğütülmüştür. Toz haline getirilen karışım daha sonra hidrolik press makinasında 70 bar basınç uygulanarak 1 cm çapında olacak şekilde sıkıştırılmış ve tablet haline getirilmiştir ( Şekil-2.2.)



**Şekil-2.2.** Hazırlanan  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  numunesinin tablet haline getirilmesi.

Ardından elde edilen pelet, Proterm marka yüksek dereceli fırında 900 °C de en az 5 saat kalacak şekilde ısıl işleme tabi tutulmuştur (Şekil-2.3.a). Tablet 5 saatin sonunda 900

°C’de iken fırından çıkarılarak sıvı azota daldırıp çıkartılarak ani soğutma işlemi yapılmıştır (Şekil-2.3.b). Daha sonra 10 dakika oda sıcaklığında bekletilerek örneklerin oda sıcaklığına gelmesi sağlanmıştır (Şekil-2.3.c). Elde edilen numunelerdeki meydana gelebilecek istenmeyen reaksiyonların ortaya çıkmasını önlemek ve yüksek sıcaklıktaki oluşan kristal yapının muhafaza edebilmesi için “quench” işlemi önemlidir [131].



Şekil-2.3.  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  malzemesinin ısı işlem sonrası söndürme işlemi.

### 2.3. Mg Katkılı $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ( $x=0.05-0.3$ ) Örneklerinin Yapısal Analizleri

Isıl işlem uygulanarak üretilen numunelerin karakterizasyon analizleri için, sentezlenen her malzemeden bir miktar numune ayrılmış ve SEM, XRD, FTIR spektroskopisi ve analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezi’nde (İBTAM) tarafından yapılmıştır. Raman Ölçümleri ise Yıldırım Beyazıt Üniversitesi MERLAB tarafından yapılmıştır.

#### 2.3.1. X-Işınlari analizi

X ışını kristalografisinin amacı, bir kristalden üç boyutlu bir moleküler yapı elde etmektir. Yüksek konsantrasyonda saflaştırılmış bir numune kristalleştirilir ve kristaller bir X-Işınına maruz bırakılır. Numuneden bir X-ışınları demeti geçirilir ve incelenen X-ışınlarının yolundaki atomlar tarafından saçılır veya kırılır. X-ışınlarının birbiri ile saçılmasından dolayı oluşan girişim Bragg kanunu ve uygun konumlandırılmış bir dedektör

uygulanarak gözlemlenir ve malzemenin kristal yapı özellikleri belirlenir. Ortaya çıkan kırınım desenleri daha sonra, başlangıçta kristal paketlenme simetrisi ve kristali oluşturan tekrar eden birimin boyutu hakkında bilgi vermek için işlenebilir. Bu, kırınım noktalarının modelinden elde edilir. Noktaların yoğunlukları, elektron yoğunluğunun bir haritasının hesaplanabileceği "yapı faktörlerini" belirlemek için kullanılabilir [132].

Hazırlanan malzemelerin X-ışını analizleri verileri, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezi'nde (İBTAM), Rigaku RadB-DMAX II bilgisayarlı X-ışını difraktometresi aracılığıyla  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ) radyasyonu kullanılarak elde edilmiştir. Yapılan ölçümler  $2\theta=2-800$  aralığında 30/dk sabit tarama hızında elde edilmiştir.

### **2.3.2. SEM (taramalı elektron mikroskobu) ölçümü**

Günümüzde taramalı elektron mikroskobu (SEM), birçok alanda kullanılan çok yönlü bir yapı analiz tekniğidir. Taramalı Elektron Mikroskobu, katı bir numuneyi milimetreden nanometre aralığına kadar taramak için odaklanmış bir elektron ışını kullanır. Numunede ikincil elektronlar üretilir ve ikincil emisyonların bir haritasını oluşturmak için toplanır. İkincil emisyonun yoğunluğu yerel morfolojiye bağlı olduğundan, alan haritası örneğin büyütülmüş bir görüntüsüdür. FE-SEM cihazlarında nanometreden küçük uzamsal çözünürlük mümkündür. Geri saçılan elektronlar ve karakteristik X-ışınları da tarama ışını tarafından üretilir ve birçok alet bu sinyalleri numunenin bileşim analizi için kullanır.

Sentezlenen malzemelerin örgü parametreleri, morfolojik yapıları, safsızlığı ve kristal boyutlarını tespit etmek için SEM cihazı kullanılmıştır. Analizde İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) yer alan LEO marka, EVO 40 XVP model, 30 kV hızlandırma voltajında SE (Secondary Electron) ve XVP modunda 4.5 nm ayırma gücü, 0.2-30 kV hızlandırma voltaj aralığı ve 7 ila 1.000.000 defa büyütme kapasitesindeki elektron mikroskobu kullanılmıştır.

### **2.3.3. FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ) ölçümü**

FTIR; organik veya inorganik, katı, sıvı ve gaz numunelerinin bağ yapılarının belirlenmesi için sıklıkla kullanılan yöntemlerinden biridir. Kızılötesi spektroskopik yöntemlerde, kızılötesi (IR) radyasyon bir numuneden geçtiğinde radyasyonun bir kısmının emilmesi ilkesine göre hareket eder. Numuneden geçen radyasyon kaydedilir. Farklı yapılarına sahip farklı moleküller farklı spektrumlar ürettiğinden, spektrumlar molekülleri tanımlamak ve ayırt etmek için kullanılabilir. Kızılötesi soğurulma bantlarıyla moleküller bileşenler ile yapıları tanımlanabilir [133]. FTIR, organik maddelerin nitel ve nicel analizi,



saflik durumu, mikro organizmaların kimyasal bileşimlerini analiz etmek için kullanılan hassas, güvenilir, ucuz, tahribatsız, kısa sürede yapılabilen bir tekniktir [134].

İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde Perkin Elmer marka Spectrum One model FTIR cihazı ile 400-2000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında yapılmıştır.

### 2.3.4. Raman spektroskopisi ölçümü

Raman spektroskopisi, ışığın esnek olmayan saçılımını inceleyen bir bilim dalıdır [135]. Raman spektroskopisi; katı,sıvı ,gaz, karbonlu ve inorganik malzemelerin kalitatif ve kantitatif özellikleri, malzeme analizi, fazları, işlevleri ve kusurları hakkında numuneye zarar vermeden yapılabilen kolay ve hızlı bilgiler elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir [136]. Raman spektroskopisi; gıda, ilaç sanayi, malzeme bilimi, endüstri, fizik, kimya, biyoloji, akademik çalışmalar, yer bilimi, uzay bilimi ve arkeoloji gibi çok geniş çalışma alanlarında kullanılmaktadır [137].

Üretilen örneklerin Raman ölçümleri Yıldırım Beyazıt üniversitesi MERLAB'da Jasco NRS4500 Konfokal Mikroskoplu Raman Spektrometre ile ölçülmüştür.

## 2.4. Jeton Bataryaların Üretimi

### 2.4.1. $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ( $x=0.05-0.1-0.2-0.3$ ) Örneklerinin Katot Haline Getirilmesi

Isıl işlem görmüş ve soğutulmuş olan  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$  bileşiklerinin havadaki nemden etkilenmemesi için Glove-Box 'ta muhafaza edilmiştir. Numuneler aşağıda belirtilen sıralama ile katı hal reaksiyon yöntemi ile %1-3-5 oranlarında Mg katkılanması yapılmıştır. Katot maddesini hazırlamak için aktif maddemizden (NMP) %70 oranında, iletkenliği arttırmak için %20 oranında "Carbon Black" maddesi ve %10 oranında bağlayıcı olarak Polyvinylidene flüoride (PVDF) kullanılmıştır.

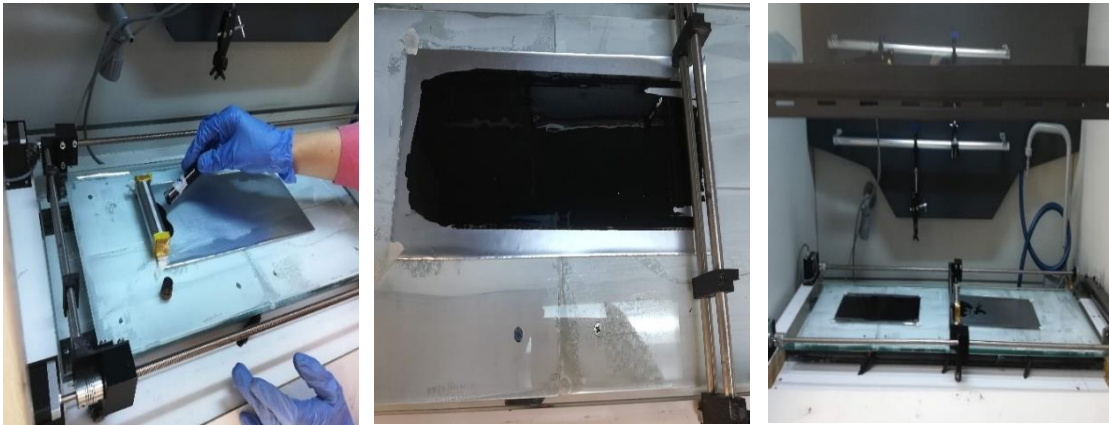
Elde edilen ( $x=0.05-0.1-0.2-0.3$ )'lik  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  numunelerinden belirli oranlarda tartılarak agat havanda homojen olacak şekilde öğütülmüştür. İlk olarak %10 PVDF ve 2 ml çözücü olarak kullanılarak N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) sıvısı eklenerek bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak, çözünmesi sağlanmıştır. Bu karışım bir taraftan karıştırılırken bir agat havanda, ısıtılmış işlem görmüş olan  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ve "Carbon Black" katı hal yöntemi ile yaklaşık yarım saat öğütülerek karıştırılması sağlanır. Daha sonra bu katı haldeki homojen karışım N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) ve

Polyvinylidene flüoride 'nin bulunduğu tüp içerisine eklenerek 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı (Şekil-2.4.1) ile karıştırılarak, çamur haline gelmesi sağlanmıştır.



Şekil-2.4.1 PVDF +NMP+ Carbon Black ile katot malzemesinin çamur haline getirilmesi.

Çamur haline gelen bu karışımı kalın bir alüminyum folyo üzerine eşit kalınlıkta kaplamak için “doctor blade” aletinin 100  $\mu$ m kalınlık ayarı tercih edilmiş ve “doctor blade” ile hızı ayarlanarak, alüminyum folyo üzerine kaplanması sağlanmıştır (Şekil-2.4.2).



Şekil-2.4.2 Çamur haline gelen katot numunesinin folyo üzerine serilmesi.

Kaplanmış folyo yaklaşık olarak 24 saat vakumlu EV 018 model etüvde 110 °C sıcaklıkta bekletilir. Kurutma işlemindeki amaç kullanılmış olan bağlayıcıların (NMP) uzaklaştırılmasını sağlamaktır (Şekil-2.4.3).



**Şekil-2.4.3** Kaplanan alüminyum folyonun vakumlu etüvde kurutulması.

Elde edilen alüminyum folyo öncelikle press makinasında (Şekil-2.4.4.a) baskı uygulanarak kaplanmış olan alüminyum folyo yüzeyinin daha düz hale getirilmesi sağlanmıştır. Daha sonra 1 cm çapında olacak şekilde, disk kesme makinası CP60 MRX ile disk şeklinde kesilmiştir (Şekil-2.4.4.b). Elde edilen diskler (Şekil-2.4.4.c)' de gösterilmektedir. Bu şekilde CR2032 pil hüresine uyumlu katot malzemesi üretilmiştir.



(a)



(b)



(c)

**Şekil-2.4.4** Katot kaplı alüminyum folyonun presslenmesi (a),disk şeklinde basılması (b),katot diskler.

#### 2.4.1. Buton bataryaların oluşturulması

Bu tez çalışması ile üretilen katot numunelerin yapısal, karakterizasyon ve morfolojik analiz işlemleri sonrasında CR2032 tipi pil birleştirme ve üretimine geçilmiştir.

Üretilen bataryaların içerisinde bulunabilecek oksijen kullanılan elektrolitin, anot ve katodun olumsuz etkilenmesi, bataryanın çalışma ömrünü kısaltacağı için birleştirme işlemleri glove-box içerisinde yapılmaktadır (Şekil-2.4.5).



Şekil-2.4.5 Inert marka I-Lab model glove-box.

Batarya üretim işlemi esnasında Glove-box' ta bulunan nem ve oksijen seviyesi 1 ppm olarak ayarlanmıştır.

Pil birleştirme işlemi Şekil-2.4.6'te gösterilen sıralama ile yapılmıştır.



Şekil-2.4.6 CR2032 tipi pil birleştirme sıralaması [138].

CR2032 tipi pil yapımında anot materyali olarak Na metali kullanılmıştır. Na Metalini jeton pil içerisine yerleştirilebilmek için uygun kalınlık ve şekil verilerek, uygun ebatla kesilmiştir. Membran olarak ise 0.68 mm kalınlığında, 1.0µm gözenek ebatında, Whatman glass microfiber filters ve Grade GF/B membran ile elektrolit çözelti olarak ise 1M NaClO<sub>4</sub> (EC/PC) çözeltisi kullanılmıştır. Batarya bileşenleri olarak, sodyum anot, seperatör, anot kapağı, katot kapağı, metal iletken yay ve üretilen katod numunelerimiz kullanılmıştır.

CR2032 tipi pil birleştirme işlemi glove-box içerisinde Şekil-2.4.6’da görünen sıralamaya uygun olarak yapılmıştır.



a)

b)

c)

**Şekil-2.4.7** Batarya elemanlarının birleştirilmesi işlemi(a-b), hidrolik baskı sistemi(c).

Materyaller sırası ile yerleştirildikten sonra bataryanın kapatılması için CR2032 tipi jeton pillere özel olarak üretilmiş olan hidrolik baskı sistemi ile 1000 psi basınç uygulanmış ve kapatma işlemi Şekil-2.8.’deki Inert marka I-Lab model glove-box içerisinde tamamlanmıştır.

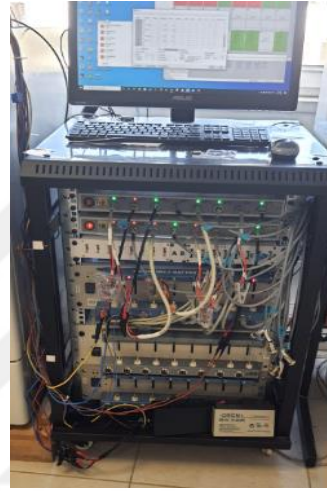
Tüm batarya parçaları birleştirildikten sonra bataryanın kapatılması için CR2032 tipi bataryaya uyumlu olarak üretilmiş olan ve laboratuvarımızda glove-box içerisinde yer alan hidrolik baskı sistemi kullanılarak, hidrolik baskı işlemi yapılarak CR2032 tipi pil üretilmiştir. Hidrolik baskı sisteminde 800~1000 psi basınç uygulanarak bataryanın kapatılması sağlanmıştır.

Üretilen bataryalar ölçüm işlemleri yapılmadan önce, 1 gün boyunca glove-box içerisinde bekletildi. Bekletme işleminin nedeni kullanılan elektrolit sıvısının batarya içerisine homojen olarak yayılmasını sağlamaktır. Elektrolit sıvısı batarya içerisine tam olarak yayılmadığı için pil içerisinde iyonik iletkenliği tam olarak sağlayamaz ve bu da pilden istenilen performansı elde etmemizi engeller.



#### 2.4.1. Döngüsel voltmetri(CV) analizi

Döngüsel voltmetri (CV), bir sistemin elektrokimyasal davranışını değerlendirmek, elektroaktif yüzeylerle ilgili elektrokimyasal özellikleri incelemek için kullanılan bir yöntemdir. Batarya hücrelerinde CV ölçümleri üretilen pil hücresinin şarj edilebilir özellikte olup olmadığı ve çalışma voltaj aralığı gibi temel bilgilerin elde edilmesinde kullanılır. Diğer bir deyişle, CV, redoks reaksiyonlarının mekanizmalarının, bir reaksiyonun tersinirliğinin ve çözültideki bir elektroaktif türün elektron transfer kinetiğinin anlaşılmasını sağlayan çok yönlü bir elektrokimyasal yöntemdir [139].



Şekil-2.4.8 Döngüsel voltmetri (CV) ölçümü için kullanılan sistem.

Bataryaların şarj-deşarj döngü ölçümleri, İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde Fizik Bölümü- Enerji Sistemleri Araştırma laboratuvarında var olan İvuim marka Octostat model cihaz ile 1.5-4.3 V potansiyel aralığının da 0.1 mV/s tarama hızında yapılmıştır.

#### 2.4.3. Galvanostatik çevrim performans (GCD) ölçümleri

Galvanostatik çevrim performans ölçümlerinde, belirli potansiyel aralığında ve sabit akım yoğunluğunda istenilen çevrim sayısında yapılabilir. Galvanostatik çevrim performans ölçümü ile Na-iyon pillerin çevrim ömrü, sodyum ile alaşımlama esnasında oluşan fazlar, potansiyel aralığı, farklı kinetikler aracılığıyla elektrotlardaki faz dönüşümleri ile ilgili bilgi edinebiliriz [140]. Bu yöntem de pillerin direnci, çevrim ömrü ve kapasitans değeri hakkında bilgi verir.

Galvanostatik çevrim performans (GCD) ölçümleri için Neware marka cihaz ile 1.5 - 4.3 V aralığında şarj-deşarj ölçümleri 100 defa tekrarlanmıştır.

#### **2.4.4. Hız performans (C-rate) ölçümleri**

Üretilmiş olan CR2032 tipi pillerin çevrim performans ölçümleri; şarj ve deşarj işlemi sabit akımda belirli bir voltaj değerinde, belirlenen çevrim sayısında tekrarlanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Şarj-deşarj ölçümlerinde, C-rate(C-oranları) belirlenmesi için farklı akımlarda uygulanmış olup, zamana göre voltaj değişimleri incelenmiştir.

Kapasite ölçümü için, İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde bulunan Uygulama ve Araştırma Laboratuvarı bünyesinde, MTI-BST8 markalı pil analiz cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçümler sırasında 1.5 -4.3 V voltaj aralığında ölçümler yapılmıştır.

#### **2.4.5 Empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri**

EIS, Sodyum iyon pillerde meydana gelen yük aktarımı ve yük taşıma süreçlerinin araştırılması, fiziksel ve kimyasal süreçleri, elektrot-elektrolit arayüzlerinin araştırılması için kullanılan, tahribatsız, hassas ve ayrıntılı bilgi edinilmesini sağlayan bir yöntemdir. Pil yönetim sistemlerinde standart geliştirme ve izleme için gerekli olan şarj durumu, oran kapasitesi veya güç azalması, bozulma ve sıcaklık değişimi gibi verilerin elde edilmesini sağlar [141]. EIS ölçümleri ile pillerin elektrokimyasal (difüzyon direnci, eşdeğer seri direnç ,yük transfer direnci) özellikleri öğrenilebilir [142].

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümlerinde alternatif akım ve gerilim değeri kullanılırken, Galvanostatik ve Döngüsel voltmetri(CV) ölçümlerinde ise doğru akım ve gerilim değerleri kullanılmaktadır.

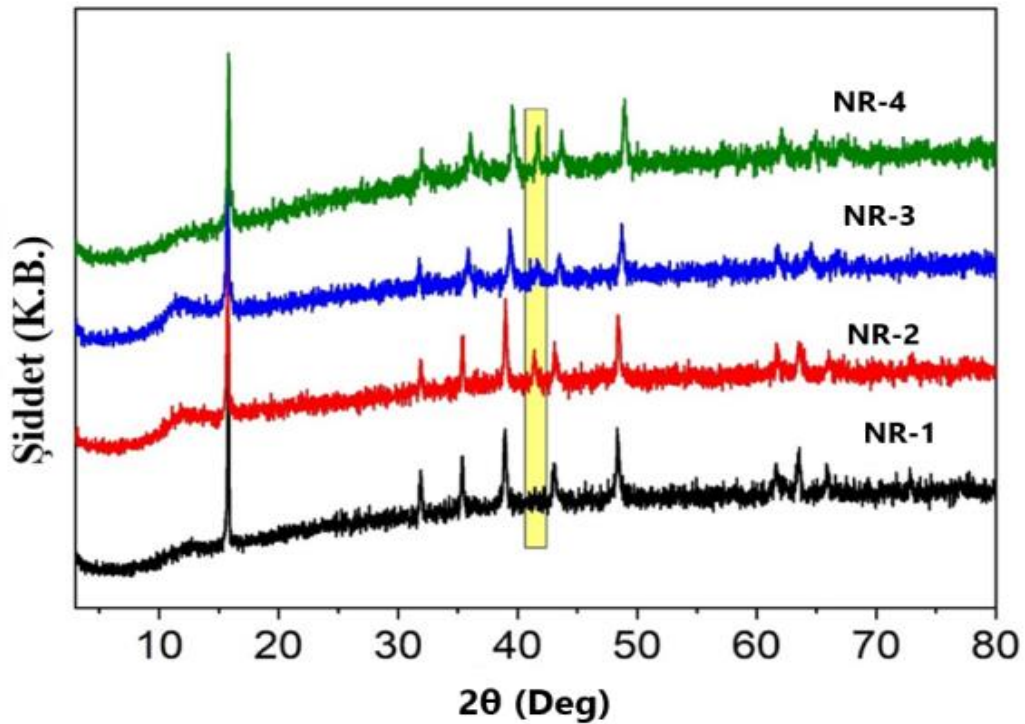
EIS ölçümü için İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde Fizik Bölümü-Enerji Sistemleri Araştırma laboratuvarında var olan Zive marka SP1 model cihaz kullanılmıştır.

### 3.BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Mg Katkılı $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ( $x=0.1,0.3,0.5$ ) Katot Örneklerinin Laboratuvar Sonuçları

##### 3.1.1. X-Işınları Analiz Sonuçları

Yapılan tez çalışmasında üretilen numunelerin ilk olarak XRD kırınım desenleri incelenmiştir. Şekil-3.1’de Katı hal sentez yöntemi ile elde edilen, 900 °C’de 5 saat ısıl işlem görmüş olan  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x=0.05-0.1-0.2-0.3$ ) örneklerin XRD analiz sonuçları gösterilmektedir. Bu yapıdan Fe ve Mn iyonları azaltılarak yerine Co elementi oransal değerlere bağlı kalınarak, ( $x=0.05-0.1-0.2-0.3$ ) oranlarda ekleme yapılmıştır. Kobalt katkılanmış örnekleri incelediğimizde kristal yapı durumu P<sub>2</sub> tipi P63/mmc simetrisinde ve  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  faz yapısının XRD deseni ile uyumlu olduğu görülmektedir [143,144]. Şekil-3.1 ‘deki XRD sonuçları incelendiğinde ise NR-2’den itibaren 42 (Deg.)’de CoO’ in safsızlık piki oluştuğu görülmüştür[ 145] . Kristal yapıda var olan bir iyonu daha küçük bir iyon ile yer değiştirdiğimizde, XRD kırınım deseninde oluşan safsızlık piklerinde de artış olduğu gözlenmektedir.

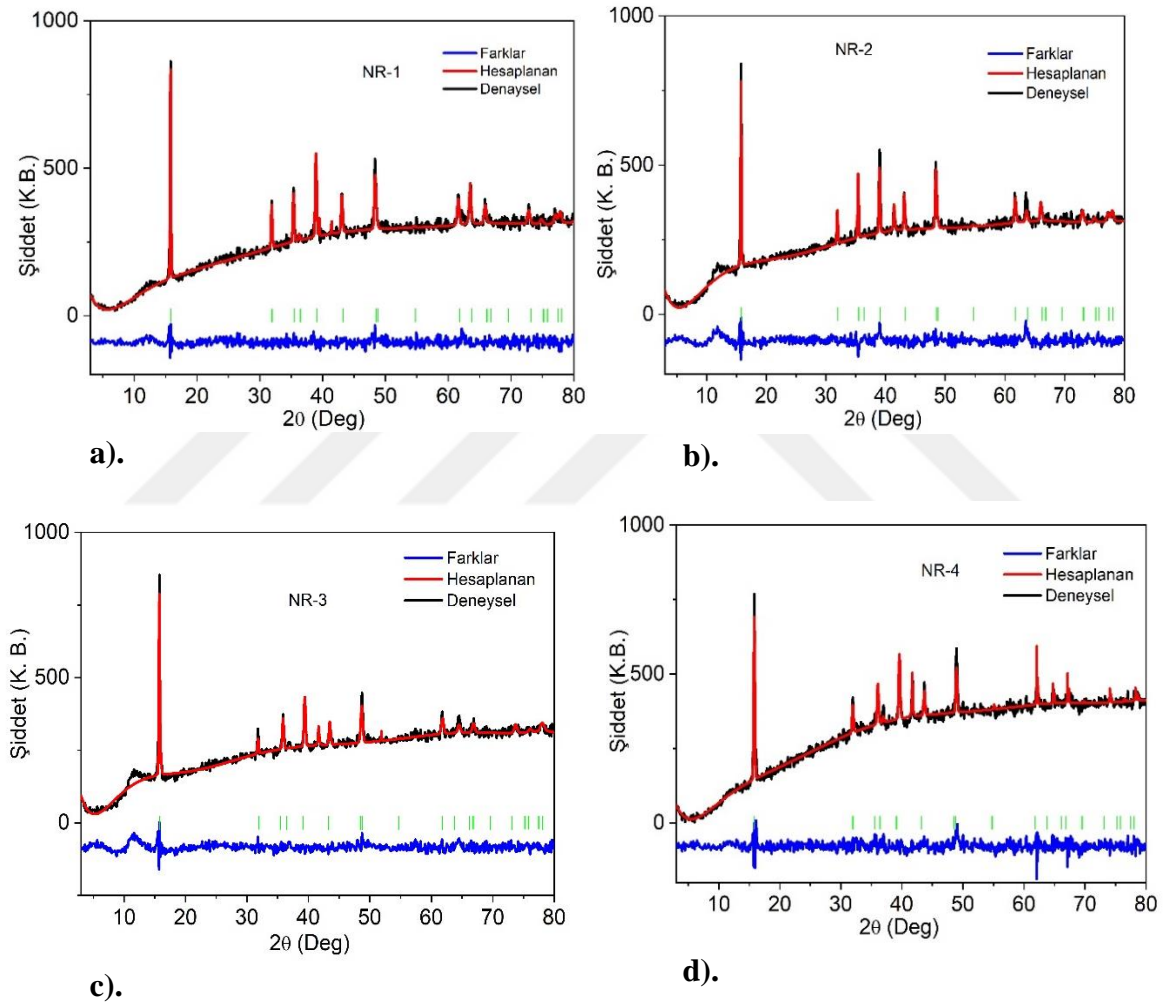


Şekil-3.1.  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x=0.05-0.1-0.2-0.3$ ), (NR-1, NR-2, NR-3 ve NR-4) örneklerin x- ışını analiz sonuçları.



Şekil 3.2.'de  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x=0.05-0.1-0.2-0.3$ ) bileşikleri için ölçülen veriler kırmızı çizgi, hesaplanan model siyah çizgi, fark eğrisi mavi ile gösterilmektedir ve Bragg tepe konumu yeşil çizgilerle gösterilmiştir. Teorik ve deneysel hesaplamalar arasında faz farklarının az olması numunelerin ideal faza yakın bir değerde üretildiğini göstermektedir.

Şekil 3.2. a,b,c,d 'de elde edilen  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  tüm numunelerin bir  $P_2$  tipi ve  $P63/mmc$  simetri yapısı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



**Şekil 3.2. a)NR-1**( $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ ) **b).NR-2**( $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ )  
**c).NR-3**  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ) **d).NR-4** ( $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ )  
örneklerin GSAS-II programı kullanılarak hesaplanan teorik ve deneysel XRD modeli.

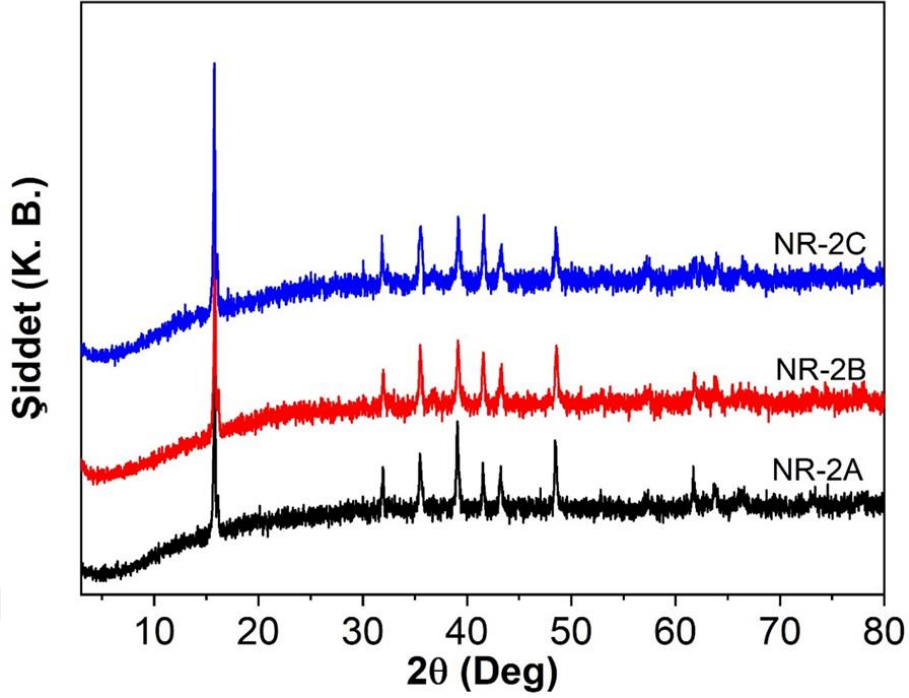
XRD sonuçlarından elde edilerek hesaplanan birim hücre parametreleri Çizelge-3.1 'de verilmiştir.  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x=0.05-0.1-0.2-0.3$ ) bileşiklerinin birim hücre

parametrelerini literatür ile uyumludur [75,145]. Kobaltın ( $\text{Co}^{3+} = 0.545 \text{ \AA}$ ), Demir ( $\text{Fe}^{3+} = 0.645 \text{ \AA}$ ) ve Mangana ( $\text{Mn}^{3+} = 0.645 \text{ \AA}$ ) kıyasla daha küçük iyonik yarıçapı nedeniyle Co içeriği artırıldığında (a) ve (c) örgü parametre değerlerinde azalma olmaktadır [110]. Co katkılmasının artması ile (V) hacim değerlerinde de düşüş gözlenmektedir. wR % değeri %10'dan azdır, bu da sonucun oldukça iyi bir değerde olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 3.1. NR-1, NR-2, NR-3 ve NR-4 örneklerin örgü parametreleri.**

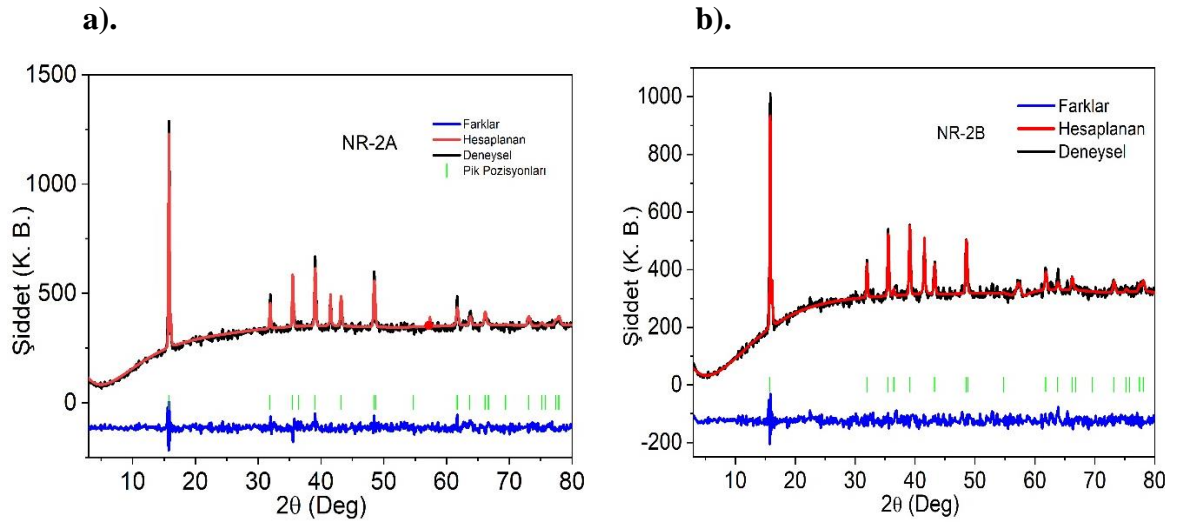
Örnek	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	wR %
<b>NR-1</b>	2.928587 (±0.000288)	11.211263 (±0.001412)	83.272 (±0.018)	2.76
<b>NR-2</b>	2.920387 (±0.000346)	11.184270 (±0.001670)	82.607 (±0.021)	3.15
<b>NR-3</b>	2.887242 (±0.000511)	11.243390 (±0.002765)	81.170 (±0.032)	3.23
<b>NR-4</b>	2.874764 (±0.000299)	11.193493 (±0.000655)	80.113 (±0.010)	2.84

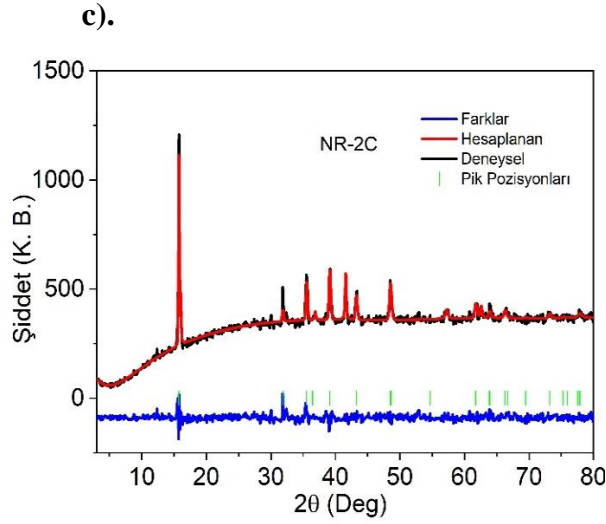
Şekil-3.3' te  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  numunesine % 1-3-5 oranlarında Mg katkılması yapılmıştır. Bu numunelerin Şekil-3.3 'de XRD sonuçları incelendiğinde Magnezyum oksite karşılık gelen herhangi bir kırınım tepe noktası oluşmadığı gözlenmektedir. Basit ve homojen mikro yapıyı gösteren keskin ve simetrik kırınım tepe noktaları gözlenmektedir. Bu durumdan yapılan Mg katkılmasının numunenin kristal yapısını bozmadığı sonucunu çıkarabiliriz.



Şekil-3.3. NR-2A (%1 MgO), NR-2B (%3 MgO) ve NR-2C (%5 MgO) örneklerin x- ışını analiz sonuçları.

Şekil 3.4'te Mg katkılı (% 1-3-5)  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  numunesinin GSAS-II programı kullanılarak hesaplanan verileri görülmektedir. Teorik ve deneysel XRD modelinde teorik ve deneysel hesaplamalar arasında faz farklarının az olması numunelerin ideal faza yakın bir değerde üretildiğini göstermektedir. Elde edilen kırınım yoğunlukları, P63/mmc uzay grubunu ve altıgen kafes yapısı ile tutarlı bulunmuştur. Bu nedenle P<sub>2</sub> fazlı numune ile Mg malzemelerin kristalleşmesinin iyi olduğunu gösterir.





Şekil 3.4. a) NR-2A, b) NR-2B ve c) NR-2C örneklerin GSAS-II programı kullanılarak hesaplanan teorik ve deneysel XRD modeli.

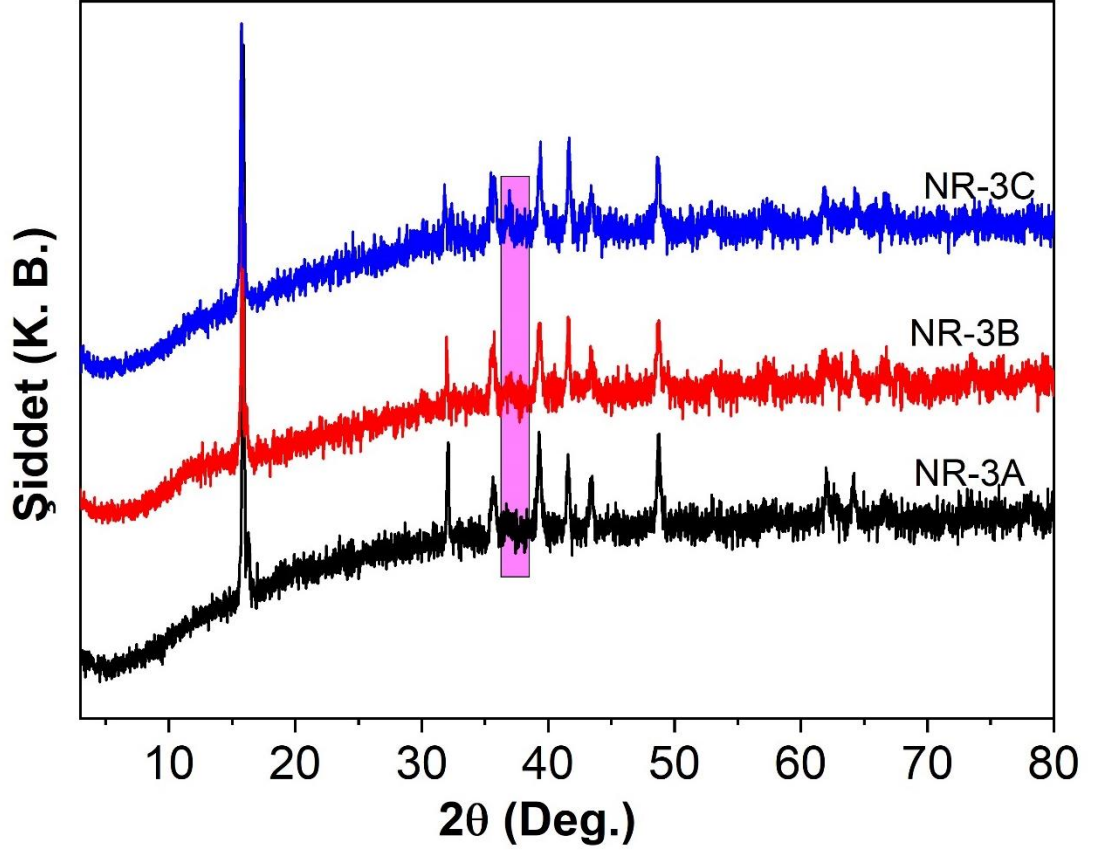
Çizelge-3.2 'de  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  numunesinin (% 1-3-5) XRD sonuçlarından elde edilerek hesaplanan birim hücre parametreleri verilmiştir. Değerlerin literatür ile uyumlu olduğu, Mg katkılanmasının artması ile (a) örgü parametresi ve (V) hacim değerlerinde düşüş gözlenmektedir [110].

Çizelge 3.2. NR-2, NR-2A, NR-2B ve NR-2C örneklerin örgü parametreleri.

Örnek	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	wR %
NR-2	2.920387 (±0.000346)	11.184270 (±0.001670)	82.607 (±0.021)	3.15
NR-2A	2.917089 (±0.000275)	11.209587 (±0.001434)	82.608 (±0.017)	2.58
NR-2B	2.913693 (±0.000318)	11.182306 (±0.001604)	82.215 (±0.020)	2.38
NR-2C	2.909758 (±0.000409)	11.208161 (±0.002376)	82.182 (±0.027)	2.59

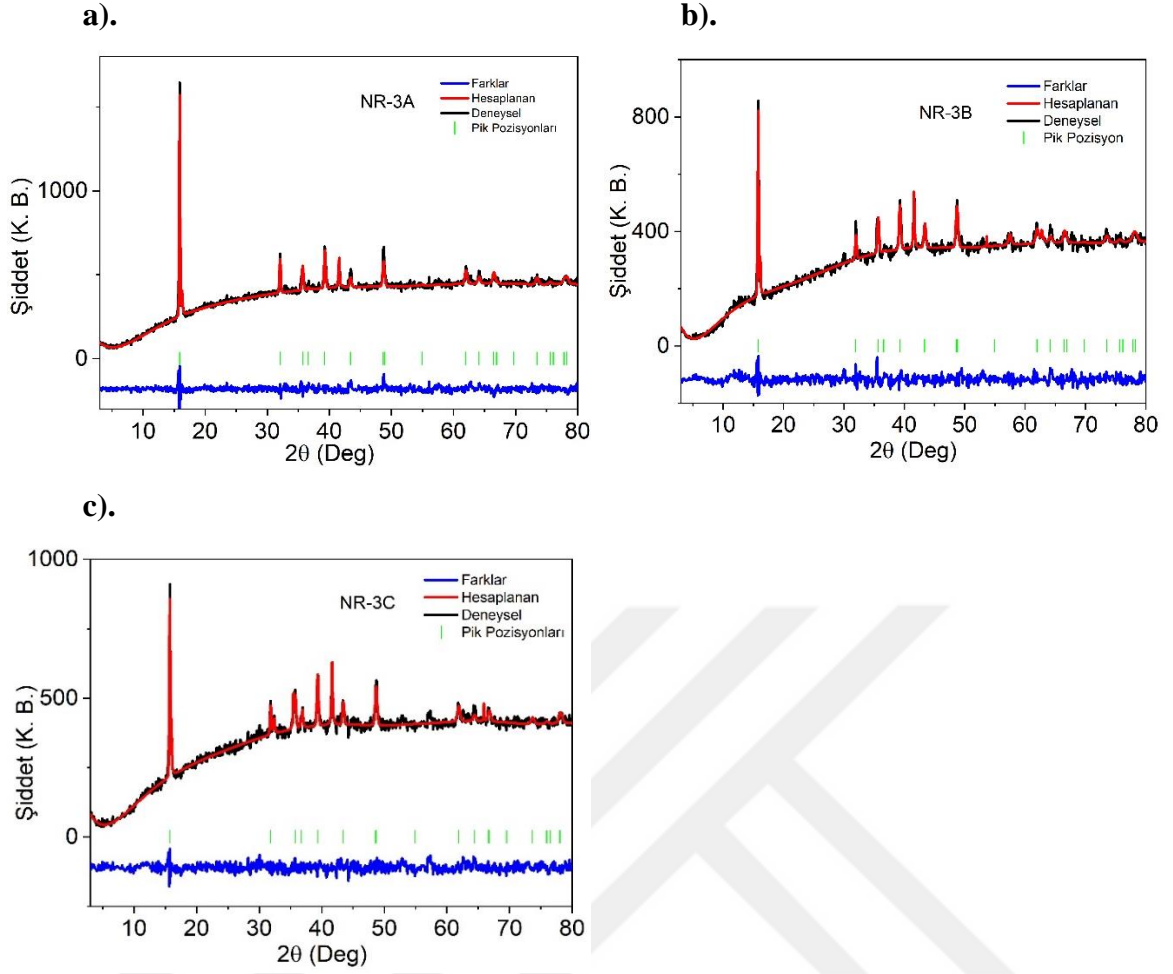
Şekil-3.5 'de  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  numunesine % 1-3-5 oranlarında Mg katkılanması yapılmıştır. Bu yapıdan Fe ve Mn iyonları azaltılarak yerine  $\text{Mg}^{+2}$  iyonu oransal değerler hesaplanarak, farklı oranlarda (% 1-3-5 ) katkılanması yapılmıştır. Numunedeki  $\text{Mg}^{+2}$  katkı miktarının artmasıyla, Şekil-3.5'te XRD kırınım deseninde 37,4 (Deg.)'de

MgO safsızlık piki oluştuğu görülmektedir[146]. Katkılama miktarı arttıkça safsızlık pikinin keskinleştiği gözlenmektedir.



Şekil-3.5. NR-3A (%1 MgO), NR-3B (%3 MgO) ve NR-3C (%5 MgO) örneklerin X- ışını analiz sonuçları.

Şekil 3.6'da Mg katkılı (% 1-3-5)  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  numunesinin GSAS-II programı kullanılarak hesaplanan verileri verilmiştir. Teorik ve deneysel XRD modelinde teorik ve deneysel hesaplamalar arasında faz farklarının az olması numunelerin ideal faza yakın bir değerde üretildiğini göstermektedir.



**Şekil 3.6. a). NR-3A, b). NR-3B ve c). NR-3C örneklerin GSAS-II programı kullanılarak hesaplanan teorik ve deneysel XRD modeli.**

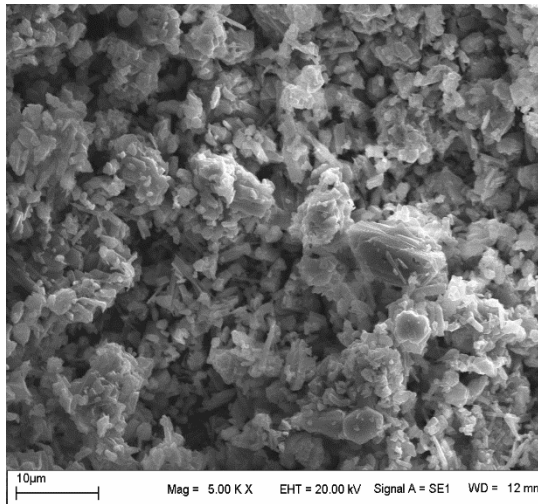
Çizelge-3.3 'de Mg katkılı (% 1-3-5)  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  numunesinin XRD sonuçlarından elde edilerek hesaplanan birim hücre parametreleri verilmiştir. Elde edilen verilerin literatür ile uyumlu olduğu, Mg katkılmasının artması ile (a) örgü parametresi, (V) hacim ve (wR) parametre değerlerinde düşüş olduğu gözlenmektedir. wR değerindeki düşüş ideal faza yaklaşıldığını göstermektedir.

**Çizelge 3.3. NR-3, NR-3A, NR-3B ve NR-3C örneklerin örgü parametreleri.**

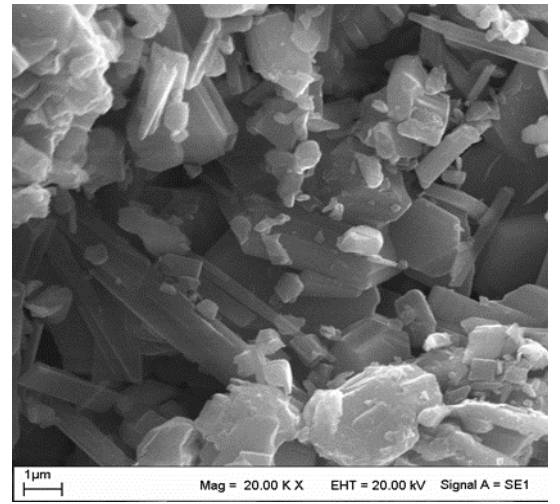
Örnek	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	wR %
<b>NR-3</b>	2.887242 (±0.000511)	11.243390 (±0.002765)	81.170 (±0.032)	3.23
<b>NR-3A</b>	2.906027 (±0.000413)	11.176067 (±0.001744)	81.737 (±0.022)	2.73
<b>NR-3B</b>	2.899379 (±0.000531)	11.165501 (±0.002771)	81.287 (±0.032)	2.71
<b>NR-3C</b>	2.889176 (±0.000479)	11.208023 (±0.002540)	81.023 (±0.029)	2.49

### 3.1.2.SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ölçüm sonuçları

Tez çalışmasında üretilen  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{O}_2$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ ) toz haldeki numunelerin 5.00 kx – 20.00 kx büyütmesindeki SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 3.7.(a) 5.00 kx (b) 20.00 kx incelendiğinde katkılama yapılmamış  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin homojen olarak boyut dağılımı gözlenmiştir.



a)

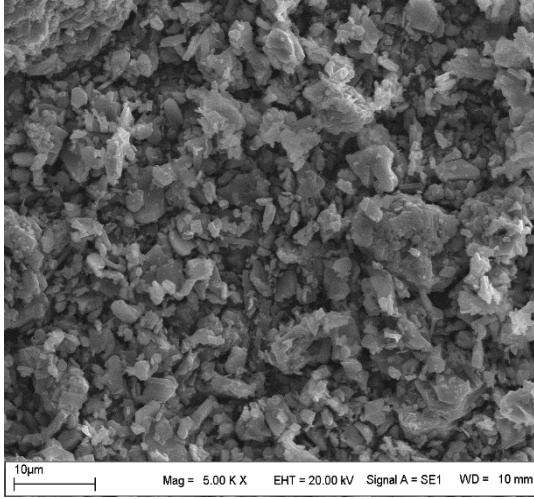


b)

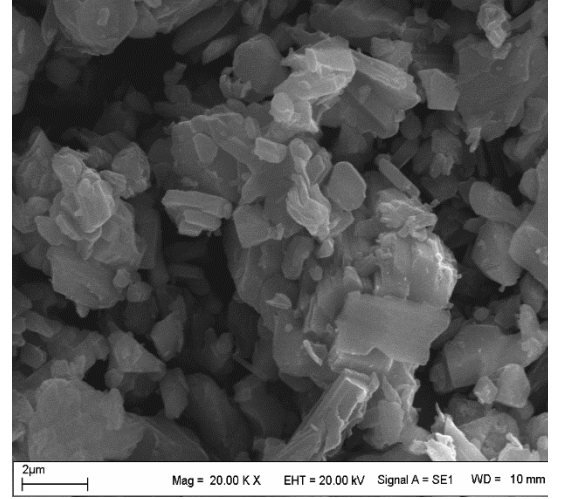
**Şekil-3.7.** Üretilen örneklerden **NR-1**'in sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 20 00 kx, büyütmedeki SEM görüntüleri.

Üretilen örneklerden **NR-1** numunesinin boyut analizine göre daha boşluklu, büyük boyutlu ve pürüzsüz olduğu gözlemlenmiştir. Katkılama arttıkça birleşmeler olduğu görülmüştür.





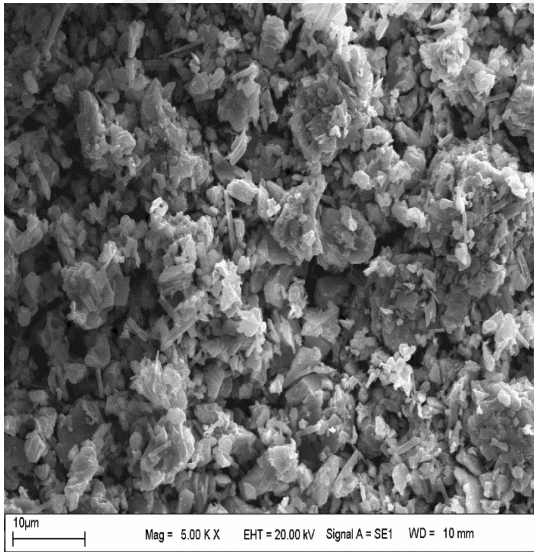
a)



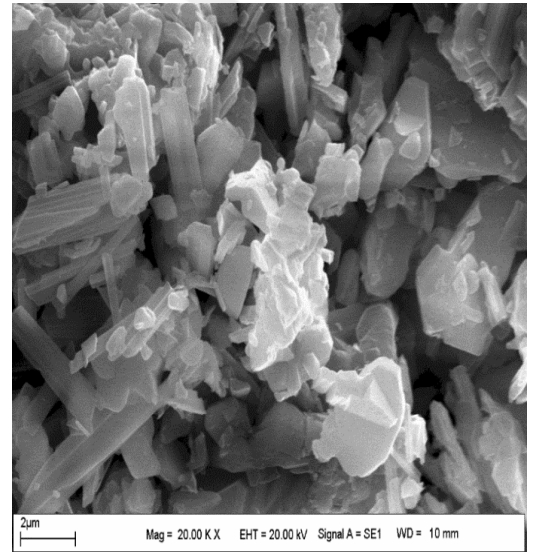
b)

**Şekil-3.8.** Üretilen örneklerden **NR-2**'in sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 20 00 kx, büyütmedeki SEM görüntüleri.

Üretilen örneklerden **NR-2**'nin homojen, boşluklu yapıda, büyük boyutlu ve pürüzsüz olduğu gözlemlenmiştir. Katkılama arttıkça birleşmelerin **NR-1** örneğine kıyasla daha da artmış olduğu görülmüştür.



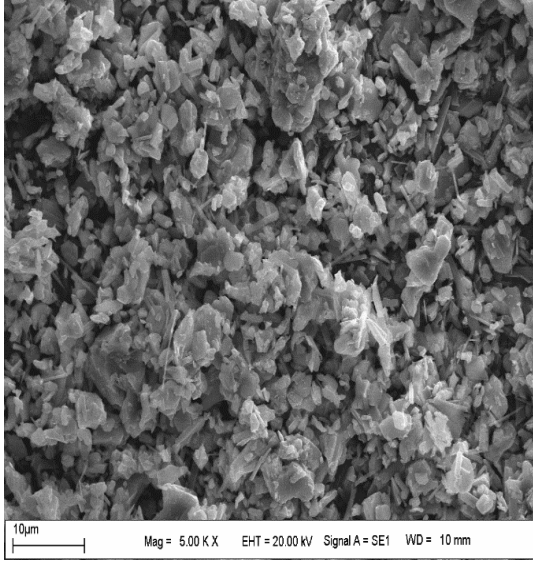
a)



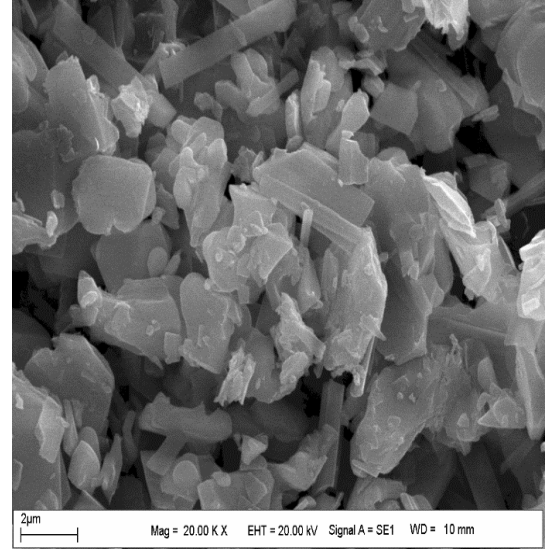
b)

**Şekil-3.9.** Üretilen örneklerden **NR-3**'ün sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 20 00 kx, büyütmedeki SEM görüntüleri.



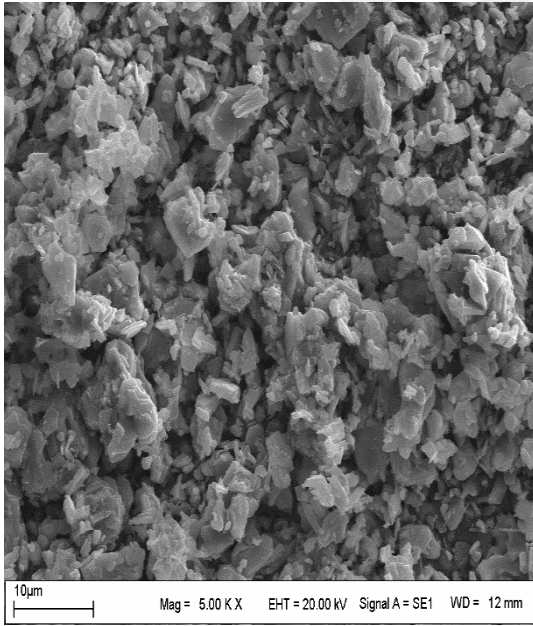


a)

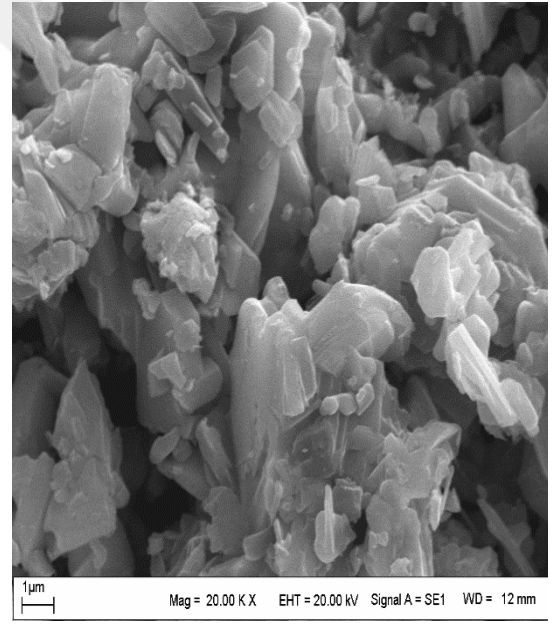


b)

**Şekil-3.10.** Üretilen örneklerden NR-4'ün sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 20 00 kx, büyütmedeki SEM görüntüleri.



a)



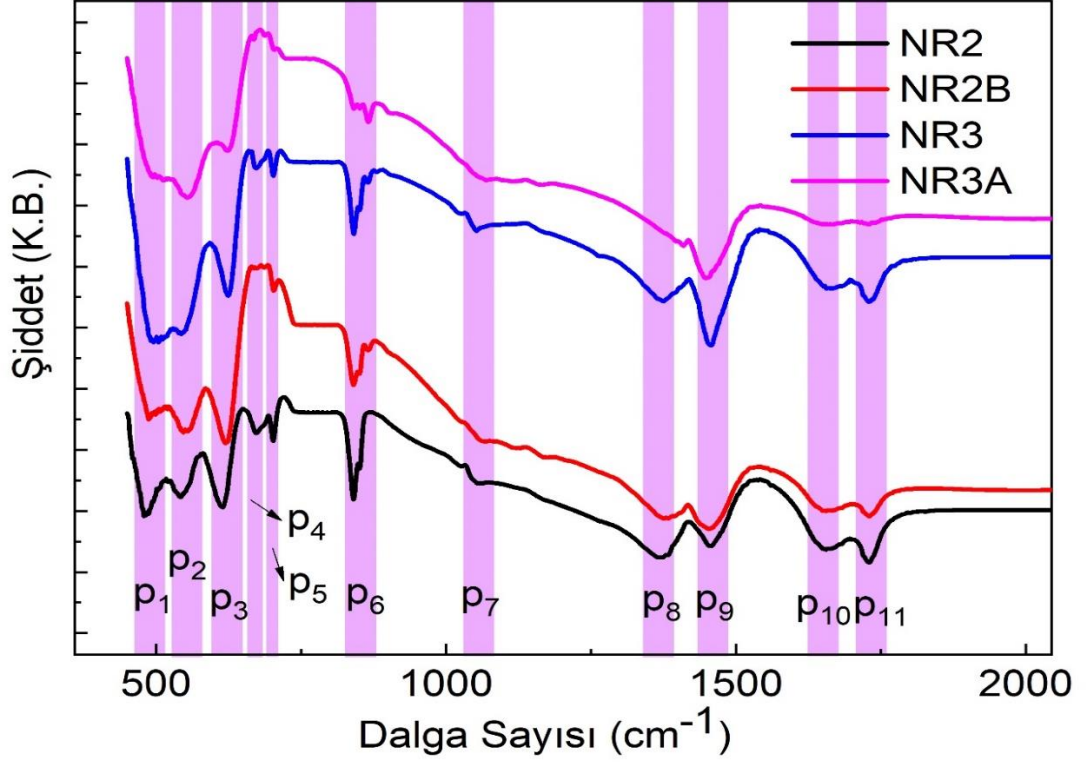
b)

**Şekil-3.11.** Üretilen örneklerden NR-2B'in sırasıyla (a). 5 00 kx, (b). 20 00 kx, büyütmedeki SEM görüntüleri.

Co katkıları ile üretilen numunelerin SEM ölçümleri Şekil 3.7-3.8-3.9-3.10-3.11 'de gösterilmiştir. Düşük katkılı olan numunelerde daha küçük boyutlar gözlenirken, yüksek katkılı numunelerin boyutlarında artış gözlemlenmiştir.

### 3.1.3. FTIR spektroskopisi ölçüm sonuçları

Tez çalışmamız kapsamında üretilmiş olan örneklerin bağ oluşum durumunun anlaşılması ve yapısal özelliklerinin analizi için FTIR ölçümleri önem taşımaktadır. Bu kapsamda, belirlenen oranlarda MgO katkılanarak üretilen numunelerin FTIR analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil-3.12.da gösterilmektedir.

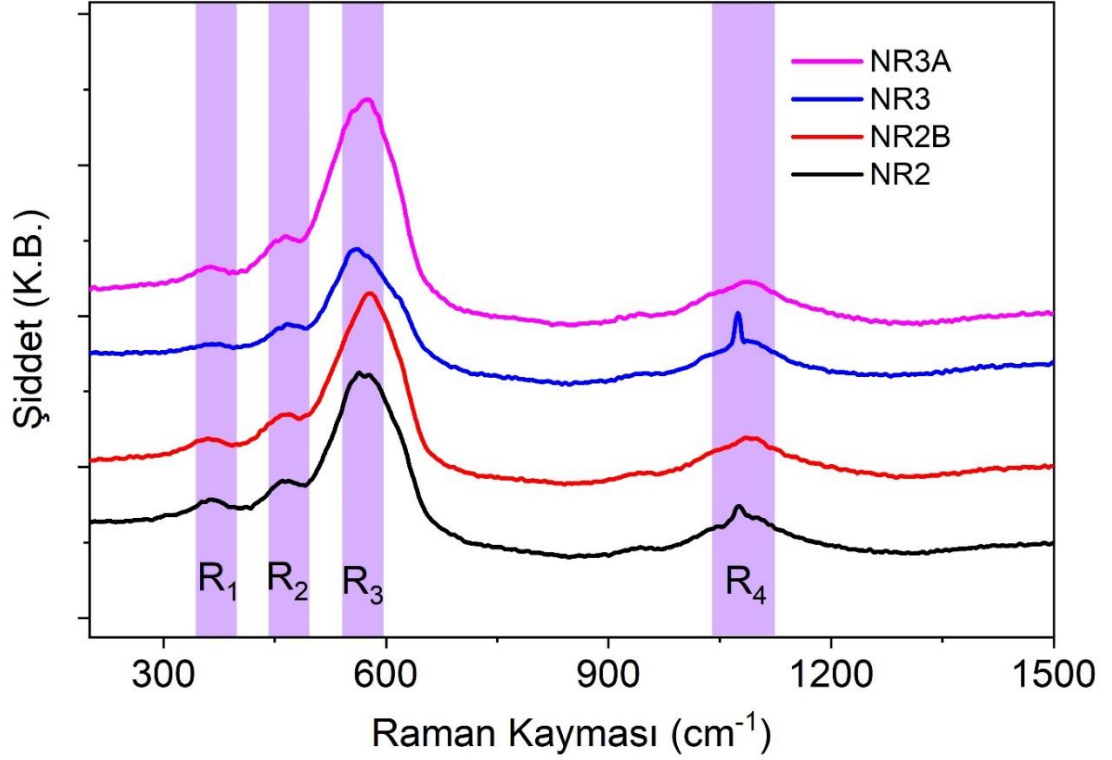


Şekil-3.12. Mg katkılı  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  numunesinin FTIR spektrum grafiği.

Katı hal sentez yöntemi ile elde edilen katkısız ve Mg katkılı  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  tozlarının bağ yapıları ile ilgili bilgi edinmek amacıyla FTIR ölçümleri yapılmıştır. FTIR spektrumları Şekil-3.12’de verilmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde  $p_1$  bandında görülen bükülmelerin Mg-O ( $470\text{ cm}^{-1}$ ), Fe-O ( $461\text{ cm}^{-1}$ ) [148, 149],  $p_2$  ‘de oluşan bantlarının Mn-O ( $525\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ )ve Mn-O-Mn ile MgO bantları arasındaki gerilme titreşiminden [150, 151],  $p_3$  ( $630\text{ cm}^{-1}$ ) Mn-O ve Mn-O-Mn bandındaki Mn-O ve Mn-O-Mn arasındaki titreşim gerilmesinden [152],  $p_4$  bandında Co(III)-O ( $731\text{ cm}^{-1}$ ) [152] ,  $p_5$  ‘de  $700\text{ cm}^{-1}$ ’in altındaki güçlü bant Fe-O germe durumundan kaynaklı [153],  $p_6$  bandındaki bükülmenin Fe-O bağlarından [154,155] ,  $p_6$  ‘daki küçük pik ise  $854\text{ cm}^{-1}$  civarındaki absorpsiyon bandı, kübik MgO’ nun karakteristiğinden kaynaklanmaktadır [153].  $p_7$  Kobalt karbonatta  $\text{CO}_3^{2-}$  varlığı örnek,  $1081\text{ cm}^{-1}$ ’deki D3h simetrisinin parmak izi tepe noktalarına işaret etmektedir [156],  $p_8$  ‘daki Mn-O bandındaki bükülmenin ise Mn-O bağlarından

kaynaklı olduğu [157], p<sub>9</sub> Fe-O bağlarından [159] ,p<sub>10</sub> (1640 cm<sup>-1</sup>) ‘da oluşan bükülmede CoO bağlarından kaynaklanmaktadır [152].

### 3.1.4. Raman analizi sonuçları



**Şekil-3.13.** Mg katkılı Na<sub>0.67</sub>(Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> numunesinin Raman spektrum grafiği.

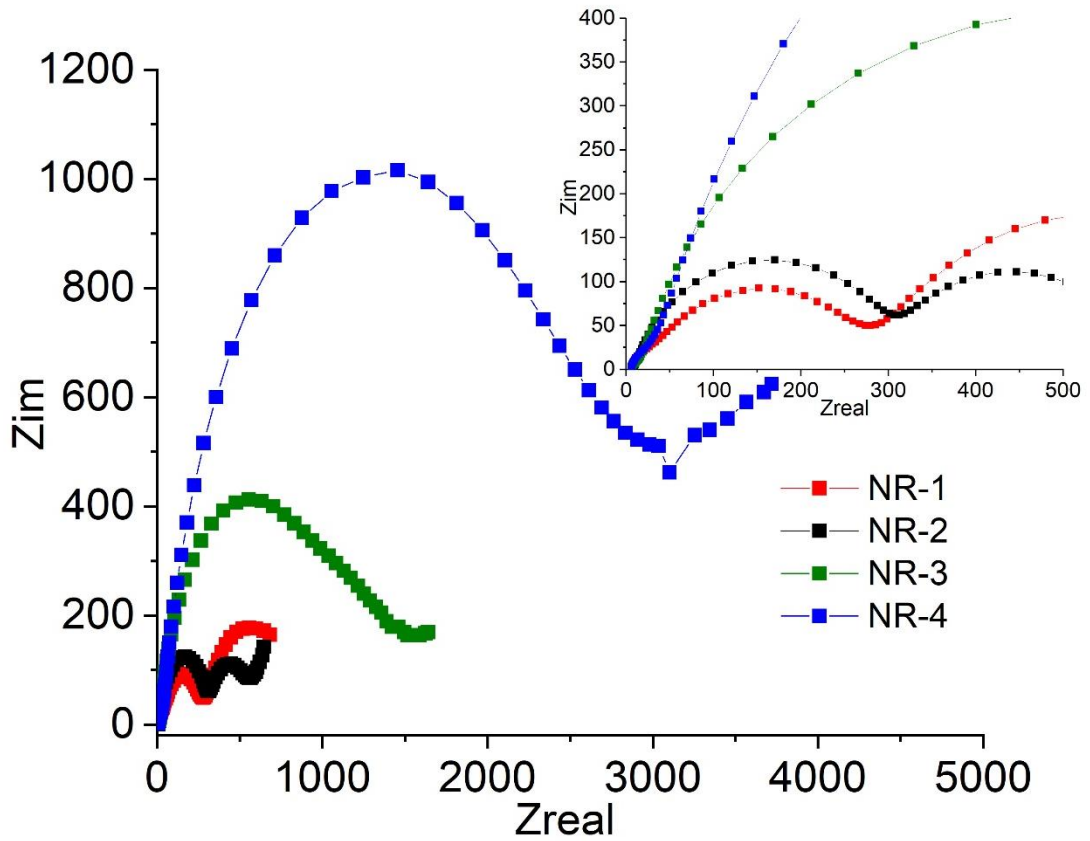
Raman analiz yönteminin temeli, Titreşim spektrometresi olan Raman saçılmasından kaynaklanmaktadır. Bu yöntem moleküllerin kimyasal yapısı hakkında bilgi edinmemizi sağlar [159]. Katı hal sentez yöntemi ile elde edilen katkısız ve Mg katkılı Na<sub>0.67</sub>(Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> numunesinin Raman analizi Şekil-3.13. ‘de görülmektedir. R<sub>1</sub> (367 cm<sup>-1</sup>) ‘deki pik literatür ile uyumlu olup Na-O arasında oluşan titreşimleri göstermektedir [160]. R<sub>2</sub>(469 cm<sup>-1</sup>)’de oluşan pik Na-o titreşimine, [160] , R<sub>3</sub>(580 cm<sup>-1</sup>) Na<sub>2/3</sub>CoO<sub>2</sub>’nin altıgen modifikasyonu için literatür verileri ile uyumludur [161.]

## 3.2. Elektrokimyasal Analizler

### 3.2.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analiz sonuçları

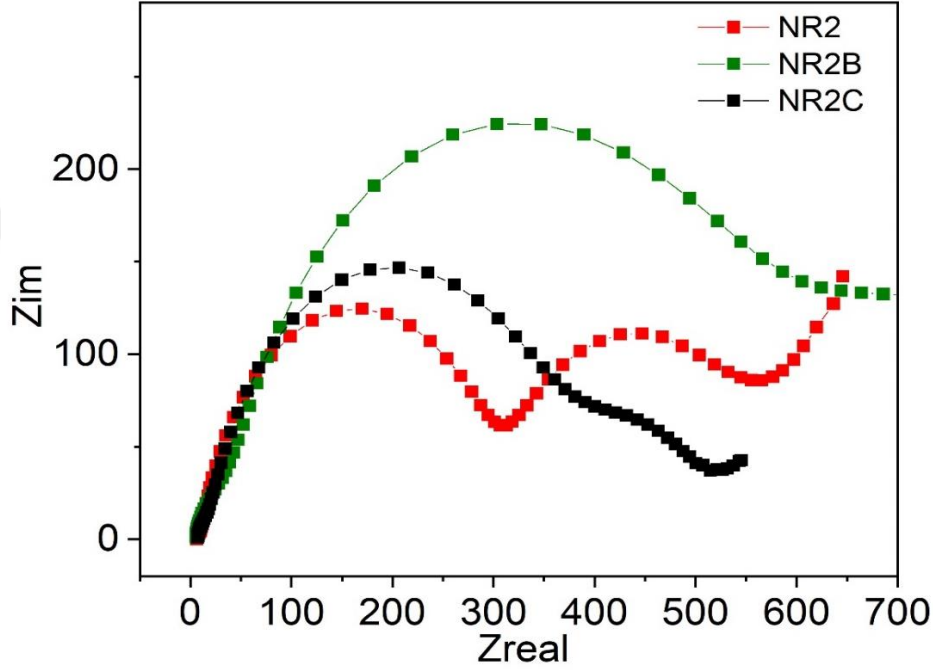
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi, son yıllarda pilin elektrokimyasal performansı hakkında ön bir bilgi edilmek için oldukça yaygın kullanılan bir analiz yöntemidir. EIS analizinde her bir parametrenin elektrokimyasal bir karşılığı vardır. EIS analizinde elektrokimyasal olayları farklı frekanslarda elde edilen empedansın sanal kısmının negatifinin ( $-Z_j$ ) gerçek kısmının ( $Z_r$ ) fonksiyonu şeklinde karakterize edilmektedir. Bu grafiklerde yüksek kesme bölgesindeki değer bize ohmik direnci, orta frekans bölgesinde yarım daire olan kısım çift tabaka kapasitansı ve şarj akım direncini gösterirken düşük frekans bölgesindeki eğimli olan değer ise Warburg olarak adlandırılan difüzyon direncini gösterir.

Katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen Co katkılı **NR-1**, **NR-2**, **NR-3** ve **NR-4** örneklerinin EIS analiz sonuçları Şekil-3.14'de verilmiştir. **NR-1**, **NR-2**, **NR-3** ve **NR-4** örnekleri karşılaştırıldığında **NR-4** örneğinin difüzyon direncinin ve şarj akım direncinin oldukça yüksek olduğu görülürken en düşük difüzyon direncinin ve şarj akım direnci NR-1 ve **NR-2** örneklerinde görülmüştür.



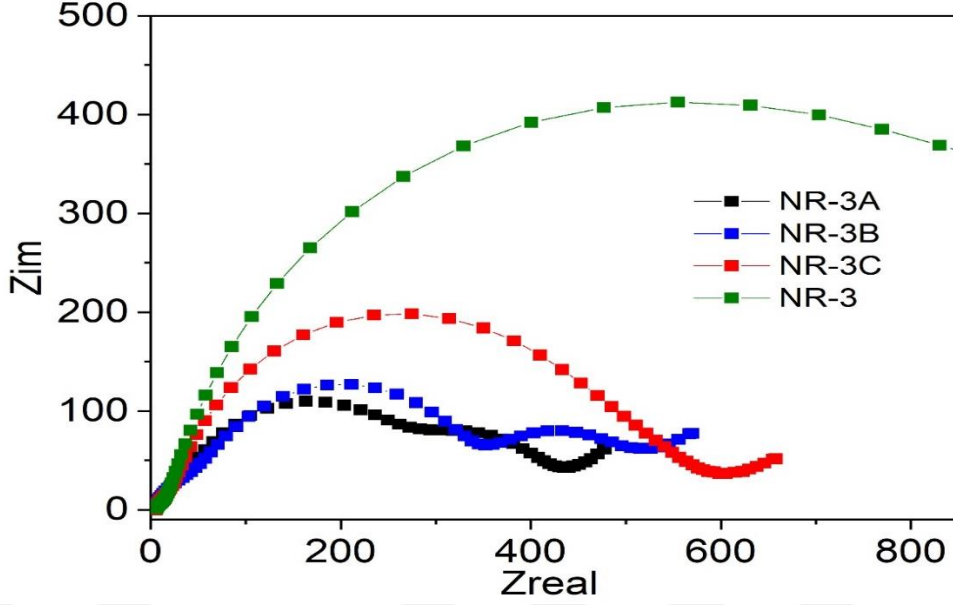
Şekil-3.14. NR-1, NR-2, NR-3, NR-4 örneklerinin EIS analiz grafiği.

Katkısız **NR-2** ve %3-5 MgO katkılanan olan **NR-2B**, **NR-2C** örneklerinin EIS analiz grafiği Şekil-3.15’de verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde %3 MgO katkılanmış olan numunenin **NR-2** ve **NR-2C** numunelerine kıyasla difüzyon direnci ve şarj akım direncinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar pil performansı hakkında öngörülebilir bulunmamızı sağlar.



Şekil-3.15. NR-2, NR-2B ve NR-2C örneklerinin EIS analiz grafiği.

Katkısız NR-3 ile %1, 3 ve 5 Mg katkılan olan **NR-3A**, **NR-3B** ve **NR-3C** örneklerinin EIS analiz grafiği Şekil-3.16’te verilmiştir. Şekil-16’daki grafik incelendiğinde katkısız olan **NR-3** numunesinin, diğer numunelere kıyasla difüzyon direnci ve şarj akım direncinin daha yüksek olduğu görülmektedir. **NR-3A** ve **NR-3B** numunelerinin ise difüzyon direnci ve şarj akım direncinin en düşük değerde olduğu görülmektedir.



Şekil-3.16.NR-3A, NR-3B ve NR-3C örneklerinin EIS analiz grafiği

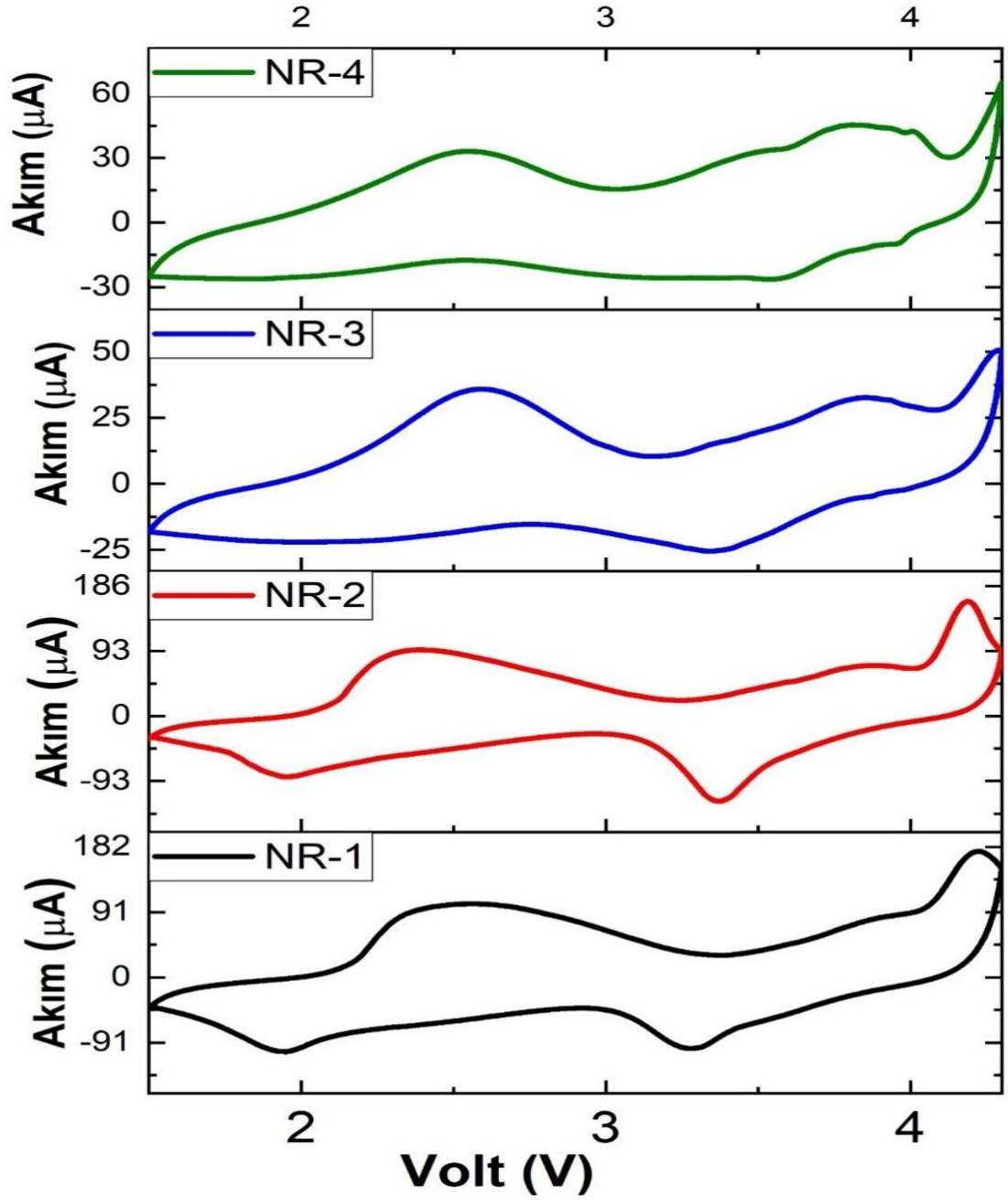
### 3.2.2. Döngüsel voltmetri (Cv) analizi

Voltmetri ölçümleri İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde yer alan Zive marka SP1 model cihaz ile 1.5-4,0 V potansiyel aralığın da 0.1 mV/s tarama hızında yapılmıştır.

Modifiye edilmiş katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  sisteminde Mn ve Fe elementi yerine farklı oranlarda ( $x= 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ ) katkılanan örneklerin döngüsel voltmetri (CV) analizi için CR2032 jeton pil haline getirilmiştir. CV ölçümü pilin birincil mi ikincil bir pil olduğu hakkında bilgi verirken, o pilin çalışma voltaj aralığını belirlemek içinde bu analiz yapılmaktadır. Ayrıca pil performansı hakkında öngörüde bulunmamızı sağlar.

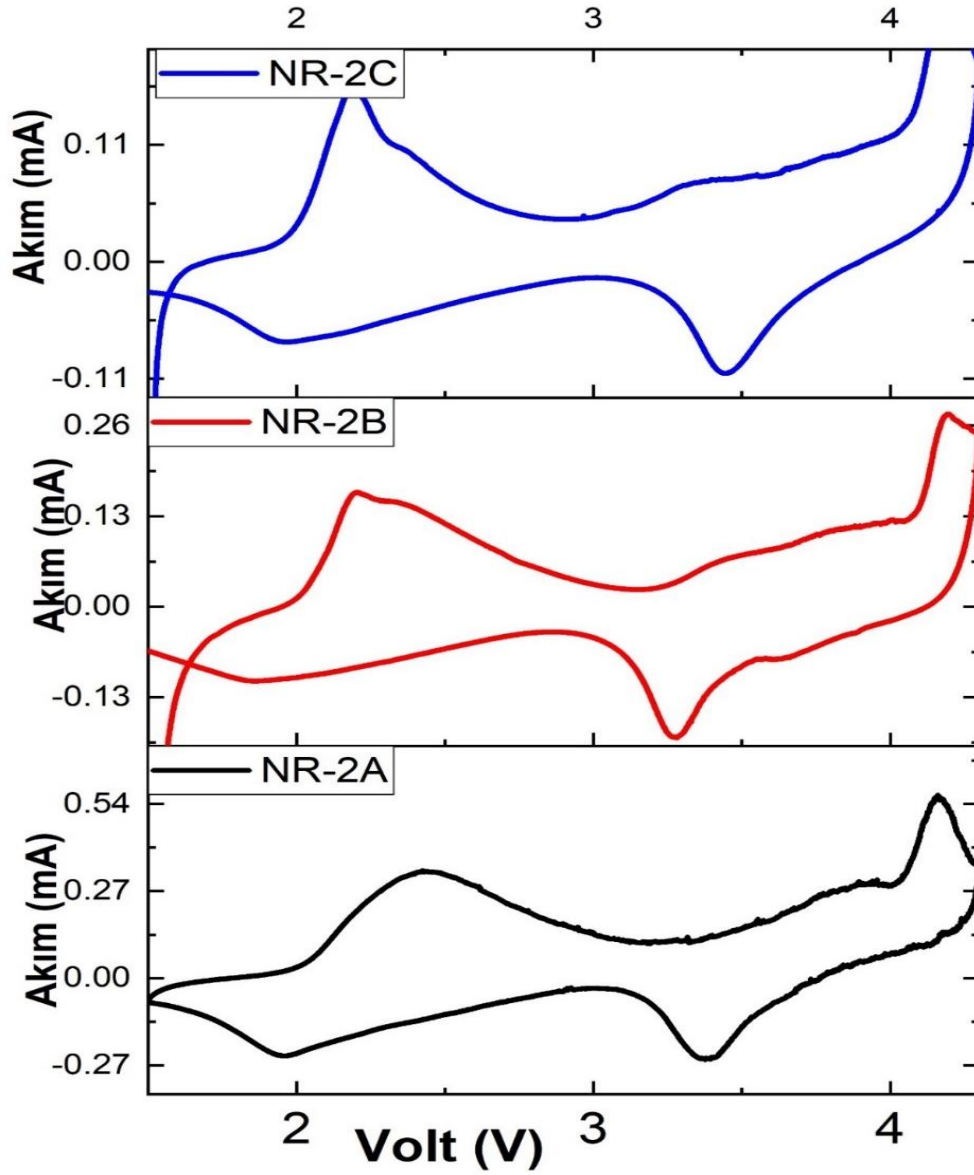
$\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x= 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ ) örnekleri sırasıyla **NR-1**, **NR-2**, **NR-3** ve **NR-4** olarak kodlanan örneklerin CV analizi 1.5- 4.3 V aralığında 0.1 mVs tarama hızında ölçümleri yapılmıştır. **NR-1**, **NR-2**, **NR-3** ve **NR-4** örneklerinin CV analiz grafikleri Şekil-3.17’de verilmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [66]. Bu redoks reaksiyonuna göre iki anodik iki katodik pik görülmektedir. Co katkılmasının artmasıyla 2.5 V civarındaki anodik pikin sağa kaydığı görülmektedir. Ayrıca bu sonuçlara göre en yüksek akım değeri **NR-2** örneğinde görülmüştür. Bu da bize **NR-2** örneğinin pil performansının daha iyi olduğu hakkında öngörüde bulunmamızı sağlamaktadır.





Şekil-3.17. NR-1, NR-2, NR-3 ve NR-4 örneklerinin CV analiz sonuçları.

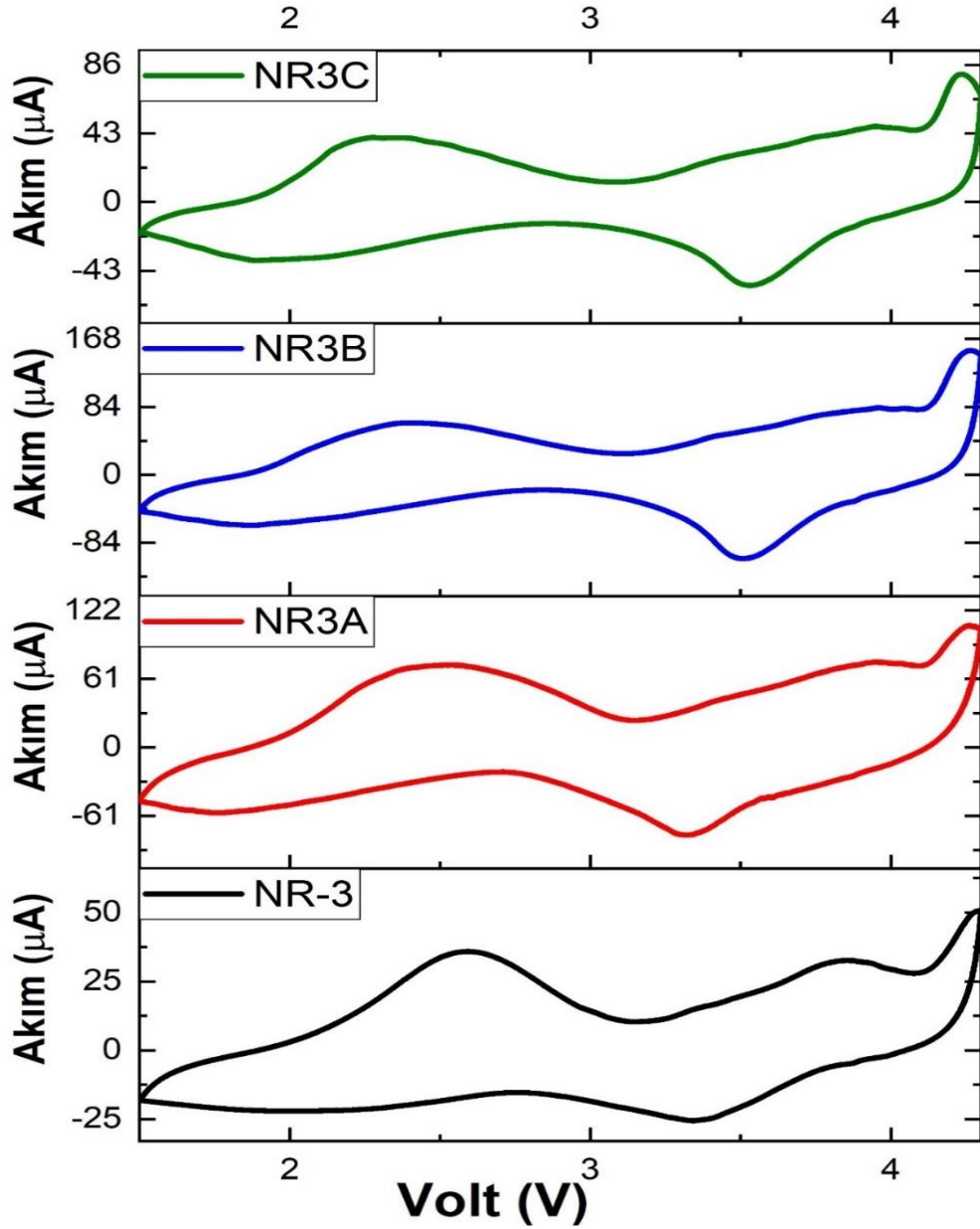
%1, 3 ve 5 MgO katkılı  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  örneklerin CV analiz sonuçları Şekil-3.18’de verilmektedir. MgO katkılı **NR-2** örneklerinin CV sonuçlarına bakıldığında katkısız **NR-2** ile uyumlu olduğu fakat Mg katkılmasının artmasıyla 2.5 V civarındaki geniş pikin daha kesin ve sola kaydığı görülmüştür. MgO katkılı **NR-2** örnekleri karşılaştırıldığında **NR-2B** örneğinin akım değerinin oldukça iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 3.18. NR-2A, NR-2B ve NR-2C örneklerinin CV analiz sonuçları.

Katkısız NR-3 ile %1, 3 ve 5 Mg katkılı  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  örneklerin CV analiz sonuçları ise Şekil-3.19’de verilmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde Mg katkılmasının artmasıyla anodik ve katodik piklerin daha yayvan hale geldiği görülmüştür.



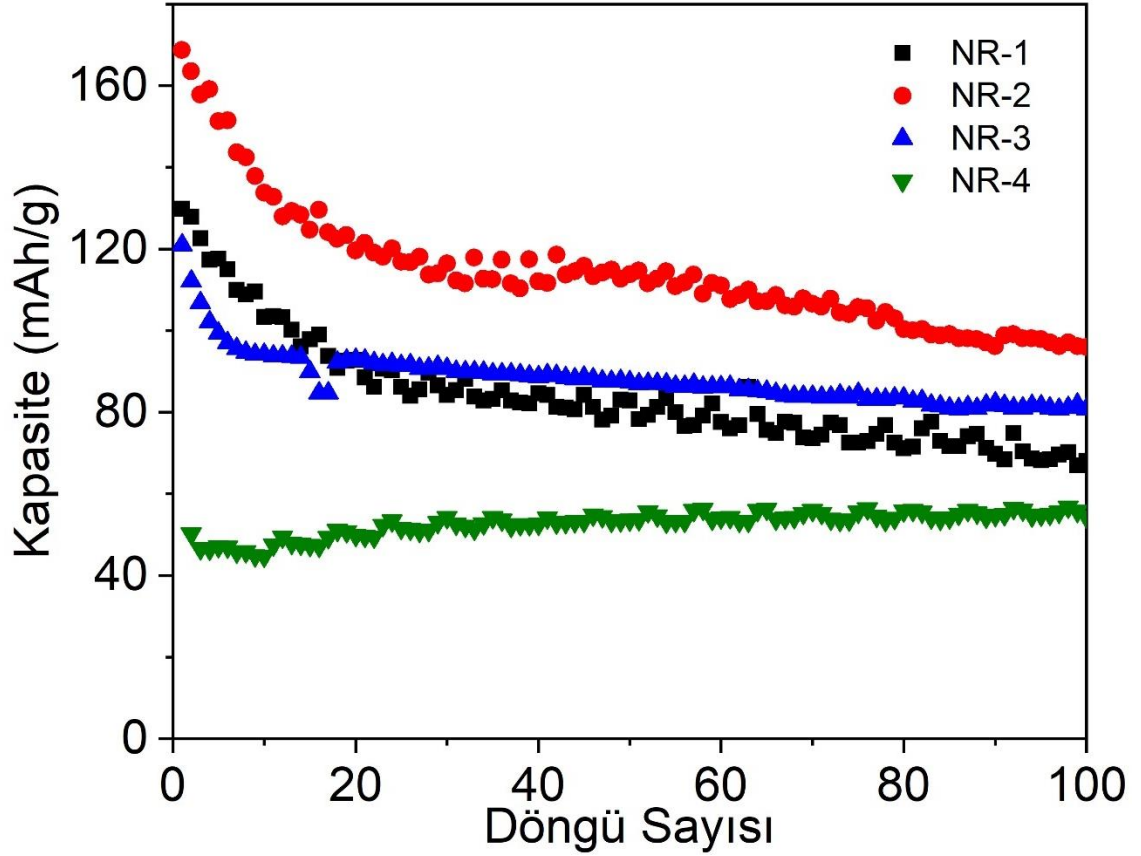


Şekil 3.19. NR-3, NR-3A, NR-3B ve NR-3C örneklerinin CV analiz sonuçları

### 3.2.3. Kapasite sonuçları

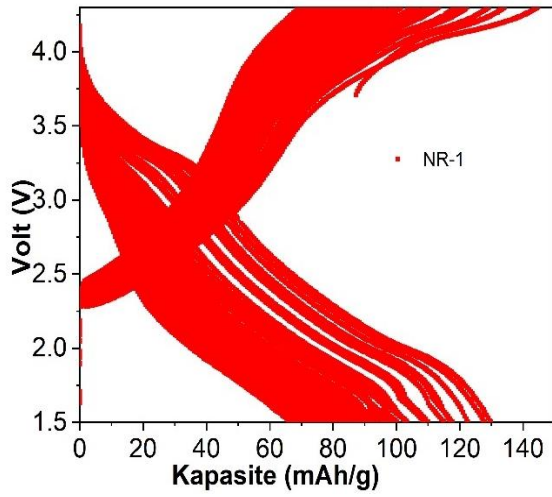
Üretilen Co katkılı **NR-1**, **NR-2**, **NR-3** ve **NR-4** örneklerinin 1.5 – 4.3 V aralığında 30 mA/g akım değerinde 100 döngülük şarj-deşarj kapasite değerleri Şekil-3.20’de verilmektedir. **NR-1**, **NR-2**, **NR-3** ve **NR-4** örneklerinindeşarj kapasiteleri ise Şekil-3.21’de karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlara bakıldığında ilkdeşarj kapasiteleri sırasıyla 130, 180, 80 ve 51 mAh/g olarak ölçülmüştür. Burada en iyideşarj kapasitesinin x=0.1 Co katkılı **NR-2** örneği olduğu görülmüştür. **NR-1**, **NR-2**, **NR-3** ve **NR-4** örneklerinin 100 döngülük kapasite değişimleri Çizelge-3.4.’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Kapasite kayıp oranlarına bakıldığında en az kapasite kaybı **NR-4**’te görülse de kapasite değeri oldukça düşüktür. En

yüksek kapasite kaybı ise %48.5'lik bir kayıpla **NR-1**'de görülmüştür. Bu sonuçlar karşılaştırıldığında en iyi pil performansını **NR-2** örneği göstermiştir. Fakat **NR-2** örneğinin 100 döngüde kapasite kaybı oldukça fazladır. Bu kapasite kaybını azaltmak için farklı oranlarda MgO elementi katkılanması yapılmıştır.

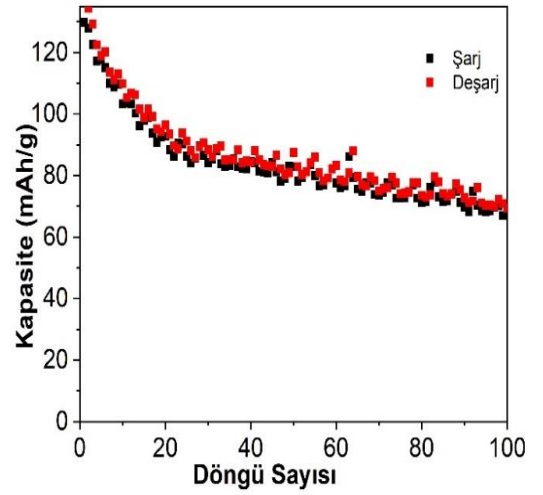


Şekil-3.20. NR-1, NR-2, NR-3 ve NR-4 örneklerinin 30 mAh/g akım değerinde 100 döngülük deşarj kapasite grafiği.

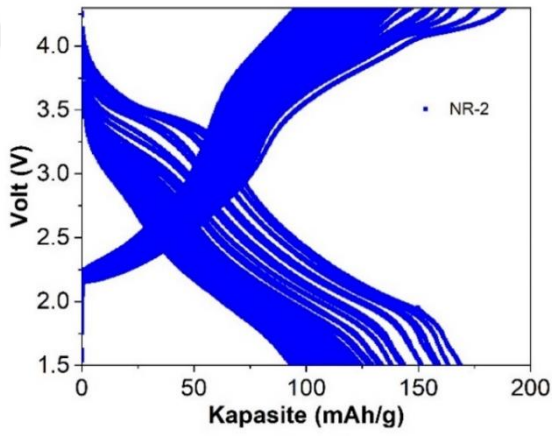
Hazırlanmış olan numunelerin kapasite-döngü değerleri Şekil-3.20'deki grafikte verilmiştir. Şekil-3.20'deki grafiğe göre **NR-2** örneğinin kapasite değerinin en yüksek, bunun yanında en fazla kapasite kaybının da **NR-2** 'de olduğu görülmektedir. Kapasite değişim değerlerinin en az olduğu numunenin ise **NR-4** olduğu görülmektedir.



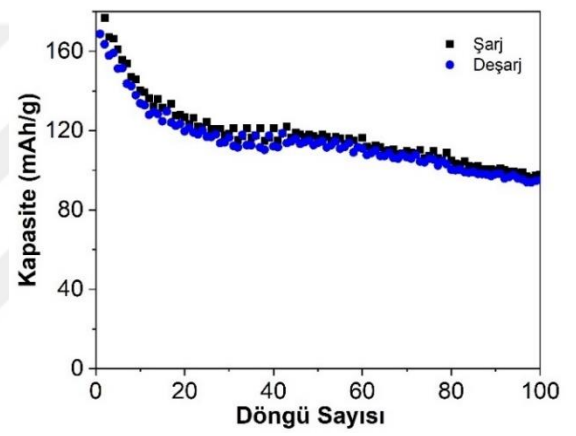
(a)



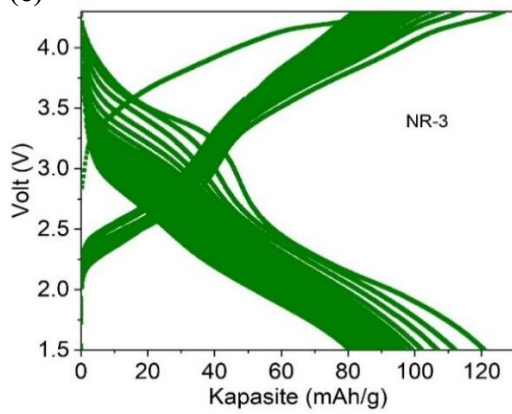
(b)



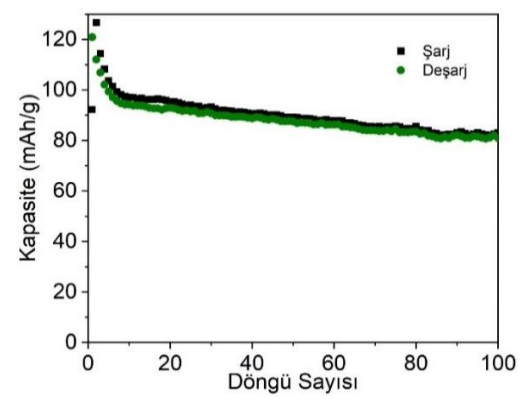
(c)



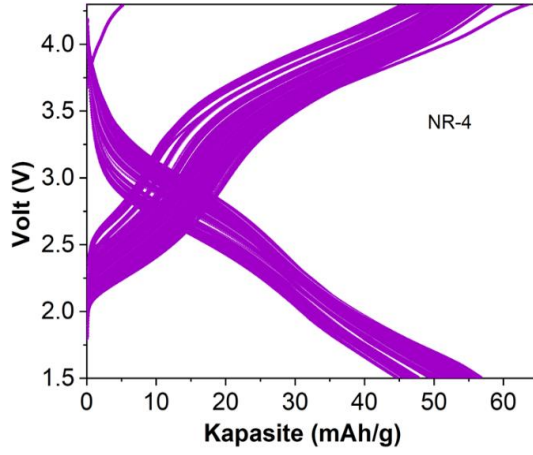
(d)



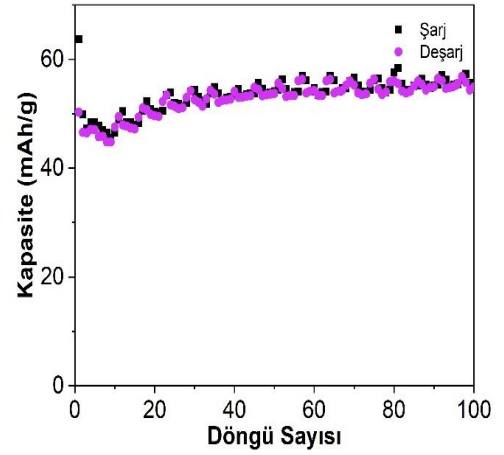
(e)



(f)



(g)



(h)

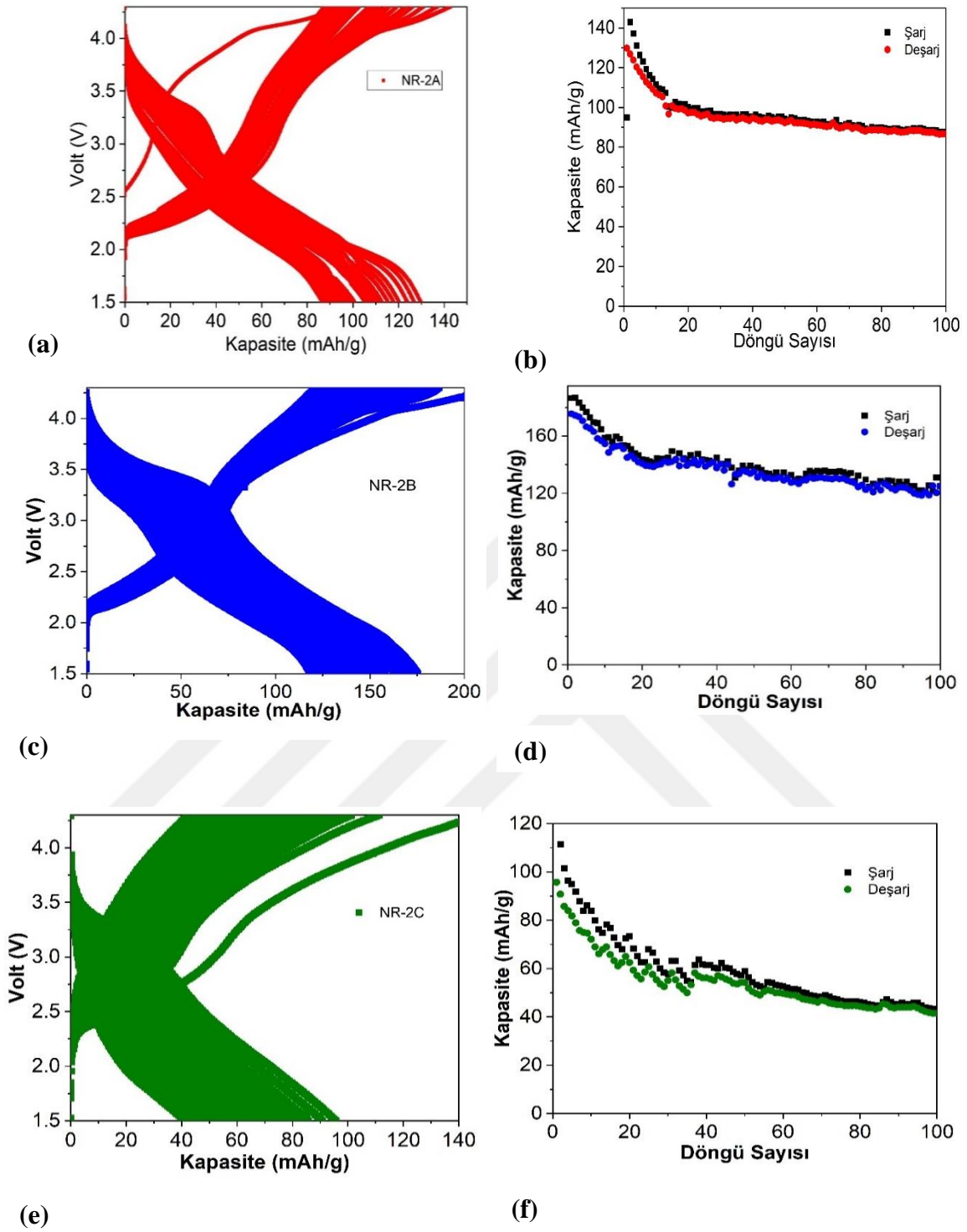
**Şekil 3.21.** NR-1, NR-2, NR-3 ve NR-4 örneklerinin a), c), e), g) 1.5- 4.3 V aralığında kapasite değişimi, b), d), f), h) 30 mAh/g akım değerinde 100 döngülük kapasite değişim grafiği.

**Çizelge.3.4.** NR-1, NR-2, NR-3 ve NR-4 örneklerinin 100 döngülük kapasite değişimi ve kapasite kaybı.

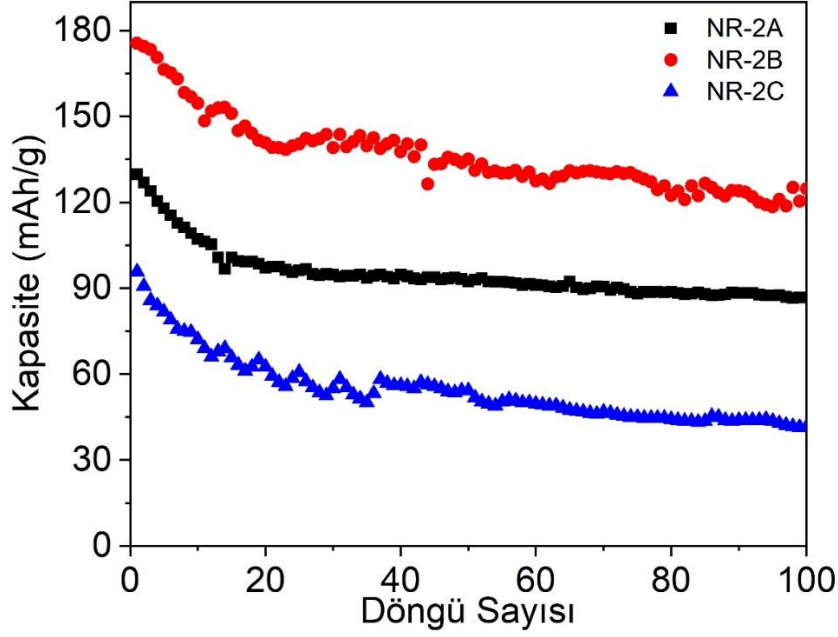
Örnek	1. Döngü	50. Döngü	100. Döngü	Kapasite kaybı (%) $\left(\frac{C_1 - C_N}{C_1} * 100\right)$
NR-1	130	82	67	48.5
NR-2	180	115	95	47.2
NR-3	80	63	58	27.5
NR-4	51	52	55	-

%1, 3 ve 5 Mg katkılması yapılan **NR-2** örneğinin 1.5 -4.3 V aralığında 30 mA/g akım değerinde şarj-deşarj kapasiteleri incelenmiştir ve bu sonuçlar Şekil-3.22’te verilmiştir.

**NR-2A, NR-2B, NR-2C** örneklerinin 100 döngülük deşarj kapasiteleri Şekil-3.22’te verilirken kapasite değişimleri ve kapasite kayıp oranları ayrıntılı olarak Çizelge 3.5.’de verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde 176 mAh/g ile en yüksek kapasite değeri **NR-2B** örneği göstermiştir. 100 döngü sonunda ise kapasite değeri 124 mAh/g olarak ölçülmüştür. Mg katkısız örnek olan **NR-2**’ye kıyasla oldukça düşük bir kapasite kaybı olmuştur.



**Şekil 3.22.** %1, %3 ve %5 Mg katkılı olan NR-2A, NR-2B, NR-2C örneklerinin a), c), e) 1.5- 4.3 V aralığında kapasite değişimi, b), d), f) 30 mAh/g akım değerinde 100 döngülük kapasite değişim grafiği.



Şekil 3.23. %1, 3 ve 5 Mg katkıli olan **NR-2A**, **NR-2B**, **NR-2C** örneklerinin 30 mAh/g akım değerinde 100 döngülük deşarj kapasite grafiği.

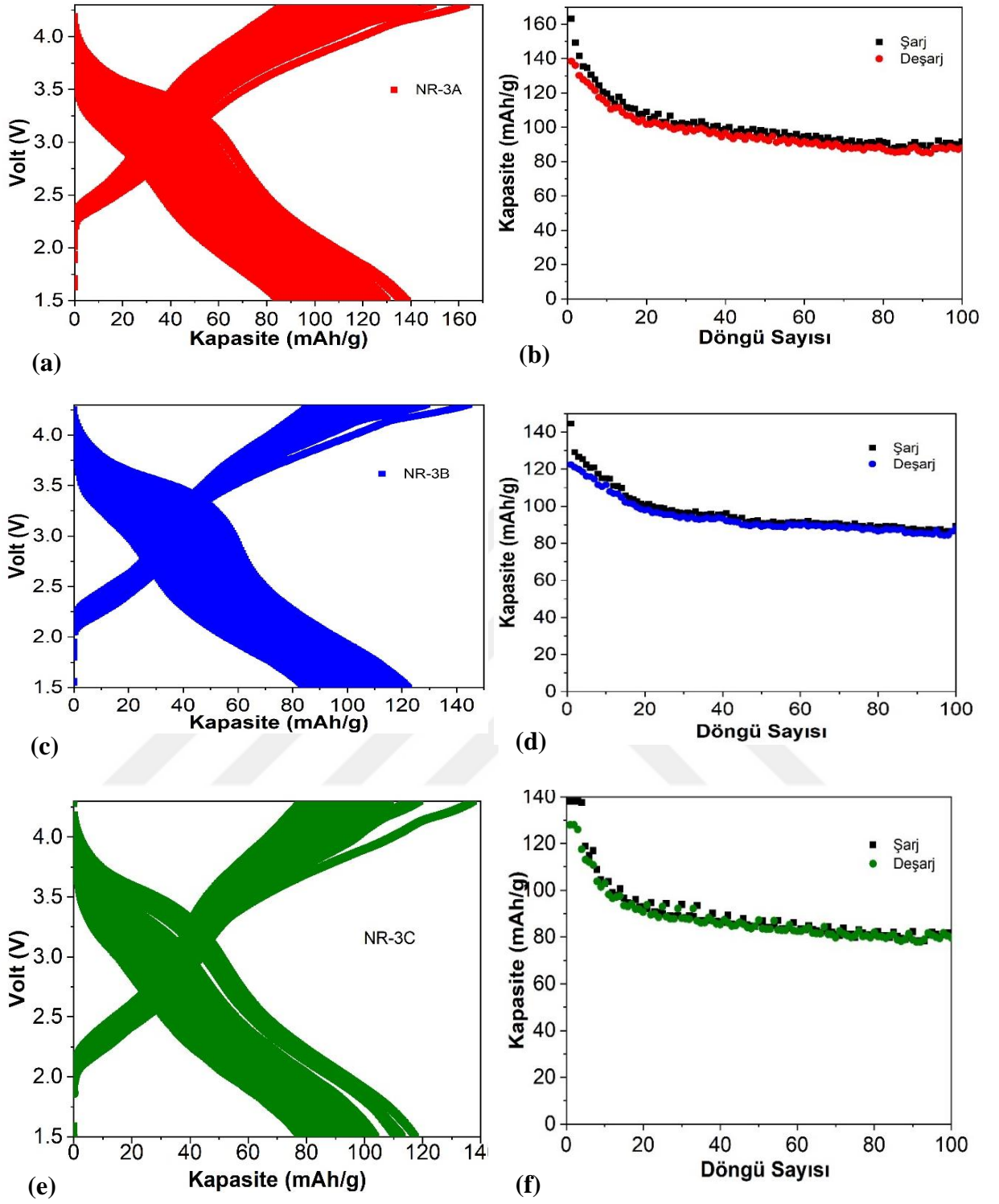
Çizelge 3.5. **NR-2A**, **NR-2B** ve **NR-2C** örneklerinin 100 döngülük kapasite değişimi ve kapasite kaybı.

Örnek	1. Döngü	50. Döngü	100. Döngü	Kapasite kaybı (%) $\left(\frac{C_1 - C_N}{C_1} * 100\right)$
<b>NR-2A</b>	90	56.7	50	44.4
<b>NR-2B</b>	176	135.5	124	23
<b>NR-2C</b>	96	54	41.5	43.75

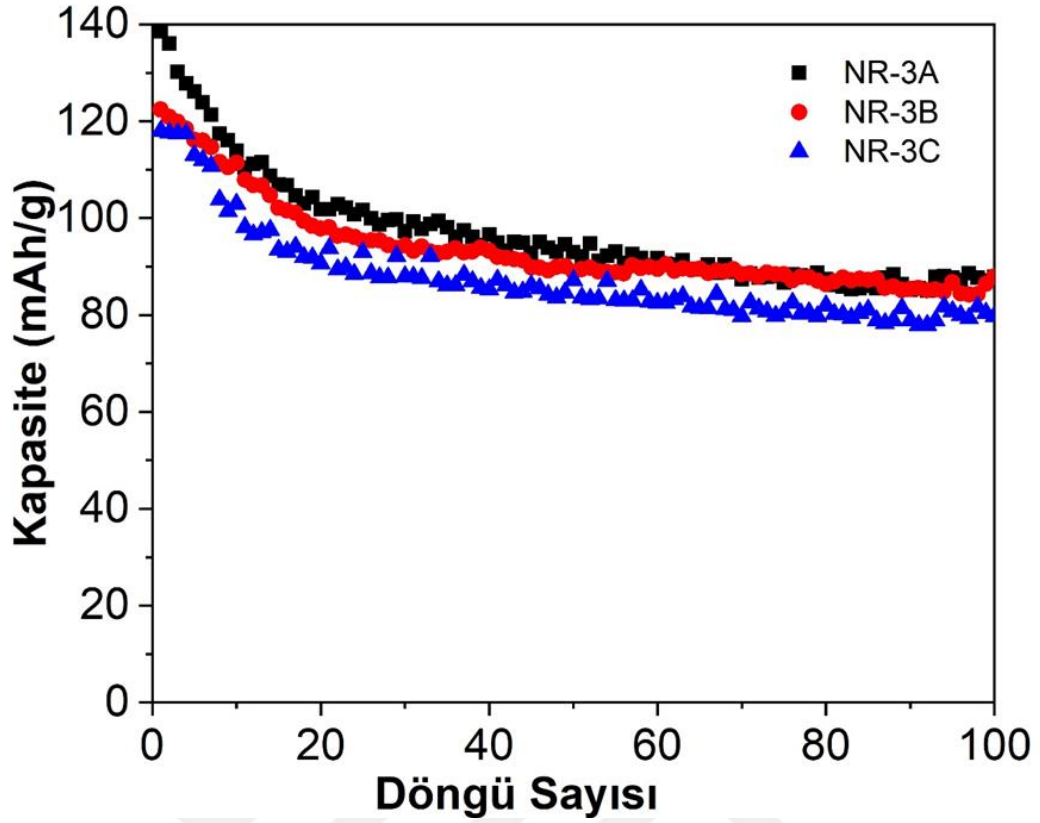
%1, 3 ve 5 Mg katkılaması yapılan NR-3 örneğinin 1.5 -4.3 V aralığında 30 mAg akım değerinde şarj-deşarj kapasiteleri incelenmiştir ve bu sonuçlar Şekil-3.24'te verilmiştir.

**NR-3A**, **NR-3B**, **NR-3C** örneklerinin 100 döngülük deşarj kapasiteleri Şekil-3.24'te verilirken kapasite değişimleri ve kapasite kayıp oranları ayrıntılı olarak Çizelge-3.6.'te verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde üç örneğinde Mg katkısız olan **NR-3** örneğine kıyasla kapasite değerleri oldukça yükselmiştir. Mg katkıli **NR-3A**, **NR-3B**, **NR-3C** örnekleri karşılaştırıldığında ise 139 mAh/g kapasite ile en yüksek kapasite değerini **NR-3A** örneği göstermiştir. Fakat 100 döngü sonunda %37.4'lük bir kapasite kaybı görölmüştür.





**Şekil 3.24.** %1, 3 ve 5 Mg katkılı olan NR-3A, NR-3B, NR-3C örneklerinin a), c), e) 1.5- 4.3 V aralığında kapasite değişimi, b), d), f) 30 mAh/g akım değerinde 100 döngülük kapasite değişim grafiği.



Şekil 3.25. %1, 3 ve 5 Mg katkılı olan NR-3A, NR-3B, NR-3C örneklerinin 30 mAh/g akım değerinde 100 döngülük deşarj kapasite grafiği.

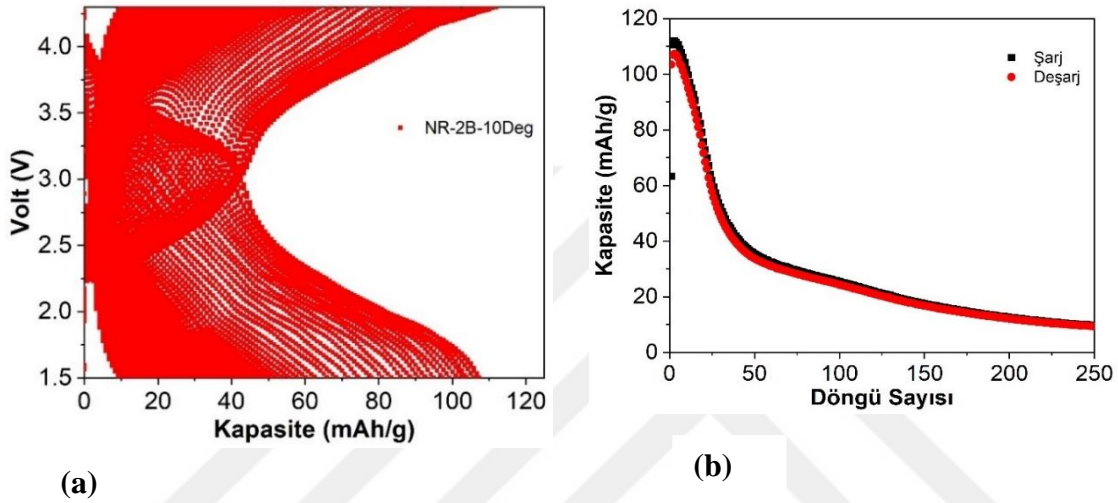
Çizelge-3.6. NR-3A, NR-3B ve NR-3C örneklerinin 100 döngülük kapasite değişimi ve kapasite kaybı.

Örnek	1. Döngü	50. Döngü	100. Döngü	Kapasite kaybı (%) $\left(\frac{c_1 - c_N}{c_1} * 100\right)$
NR-3A	139	93	87	37.4
NR-3B	123	89	86	30
NR-3C	118	85	80	32.2

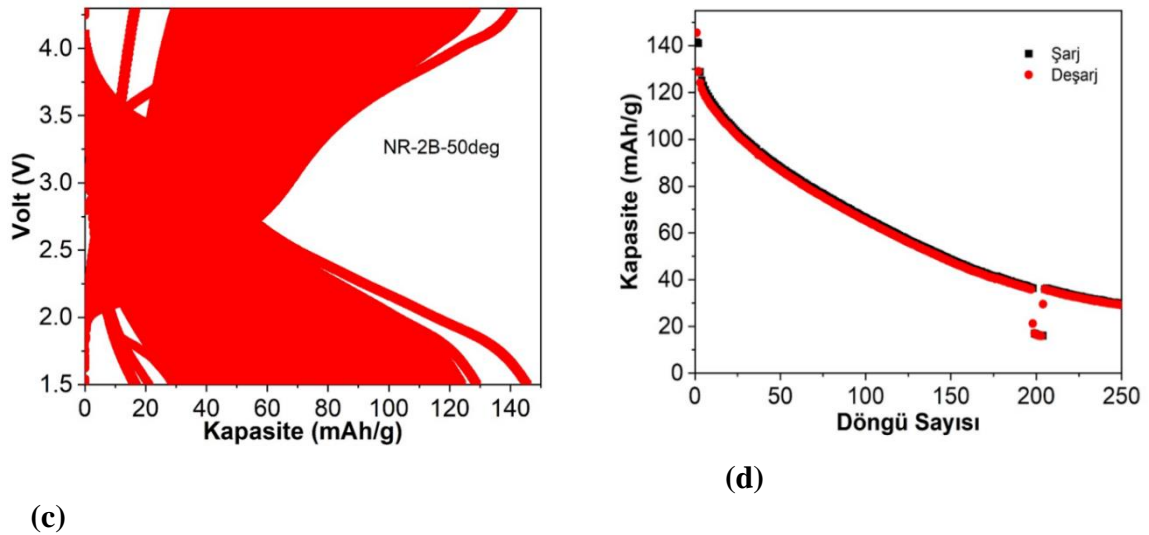
Sıcaklık, pil performansları üzerinde oldukça etkili bir parametredir. Bir pilin nomilan çalışma sıcaklık aralığı 20- 35 °C iken bu sıcaklık aralığı dışında pil performanslarının etkilendiği bilinmektedir. Kapasite ölçüm sonuçlarına göre en iyi pil performansını gösteren örnek NR-2B olduğundan (Çizelge 3.5.), bu örneğin 10 ve 50 °C'deki pil performansları



incelenmiştir. NR-2B örneğinin 10 °C’de 1.5-4.3 V aralığında 100 mAg akım değerinde 250 döngülük kapasite grafiği Şekil 3.26. ‘te verilirken 50 °C’deki kapasite grafiği ise Şekil 3.27’te verilmiştir. Bu sonuçlara göre 10 °C’de ilk deşarj kapasitesi 107 mAh/g iken 50 °C’deki ilk deşarj kapasitesi ise 145.5 mAh/g olarak ölçülmüştür. 250 döngü sonunda 10 °C’deki kapasite değeri 10 mAh/g iken 50°C’deki kapasite değeri 30 mAh/g’a kadar düşmüştür. Bu sonuçlar incelendiğinde 10 °C’de kapasite değerinin azaldığı görülmüştür. Bu da gösteriyor ki 10 °C’de Na iyonlarının giriş-çıkışın azaldığının yani difüzyon hızının azaldığı görülmüştür. Bundan dolayı kapasitede de hızlı bir düşme görülmüştür.

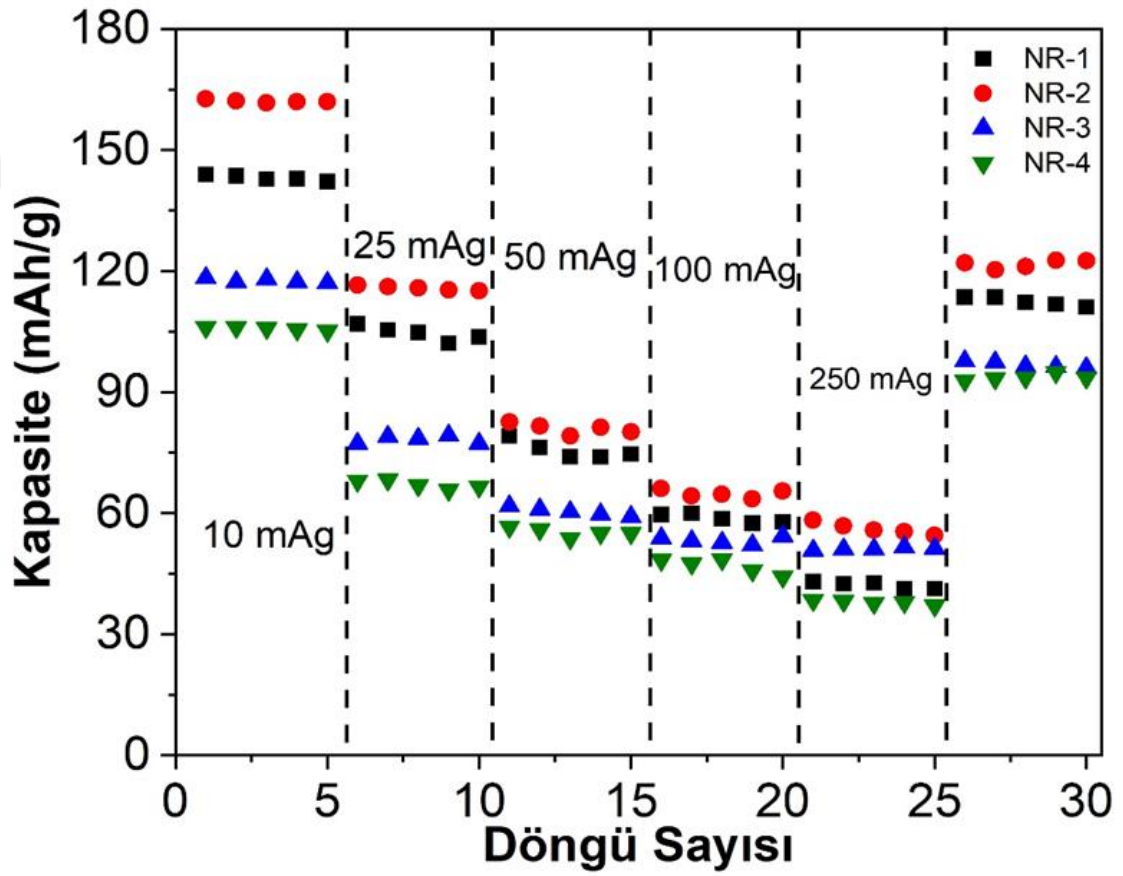


Şekil 3.26. NR-2B örneğinin 1.5- 4.3 V aralığın da 100 mAg akım değerinde 10 °C derecedeki kapasite değişim grafiği.



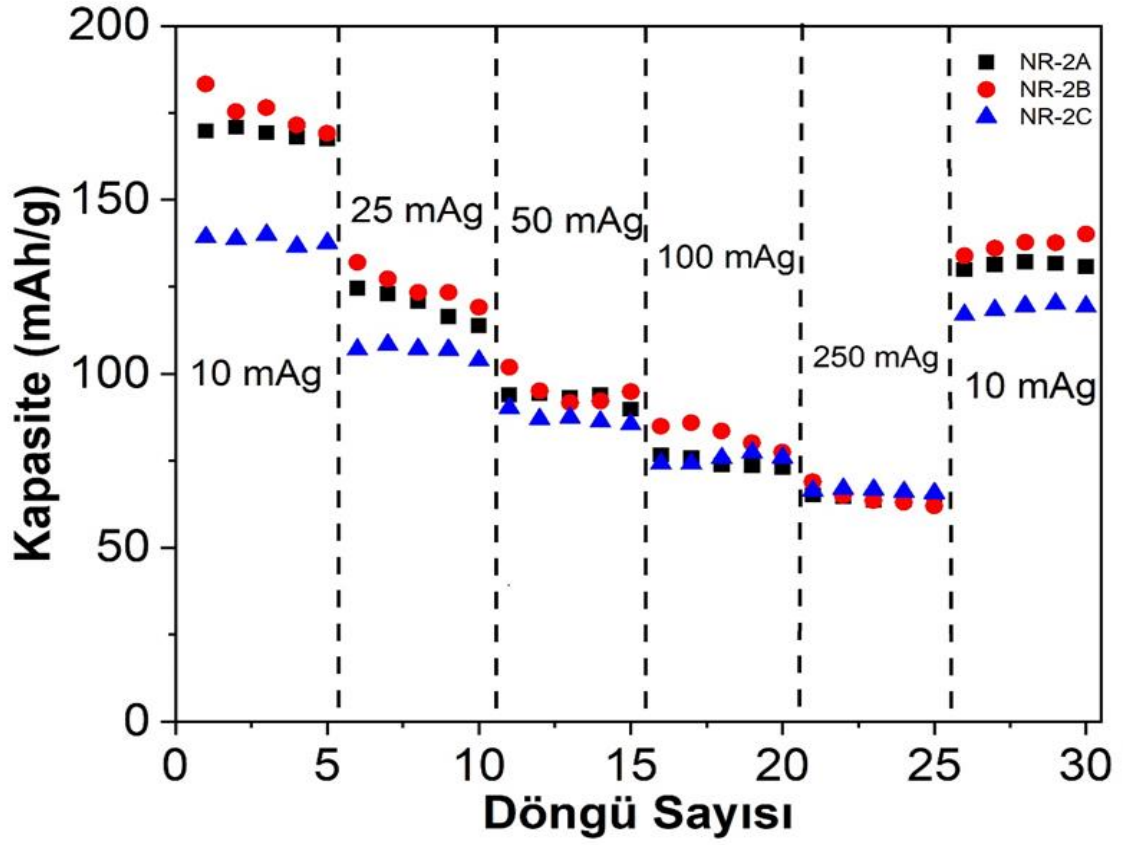
Şekil 3.27. NR-2B örneğinin 1.5- 4.3 V aralığın da 100 mAg akım değerinde 50 °C derecedeki kapasite değişim grafiği.

Ticari olarak bir pilin farklı akım değerlerinde iyi bir performans göstermesi oldukça önemlidir. Bu tez kapsamında hazırlanan pillerin farklı akım değerlerinde kapasite değerleri incelenmiştir. İlk olarak Co katkılı olan **NR-1**, **NR-2**, **NR-3** ve **NR-4** örneklerinin 10, 25, 50, 100 ve 250 mAg akım değerinde kapasite değerleri incelenmiştir ve bu grafikler Şekil 3.28. 'da verilmiştir. Genel olarak akım değerleri arttıkça kapasite değerleri düşmüştür. Bu akım değerlerinde **NR-1**, **NR-2**, **NR-3** ve **NR-4** örnekleri karşılaştırıldığında bütün akım değerlerinde en iyi kapasite değerini NR-2 örneği göstermiştir.



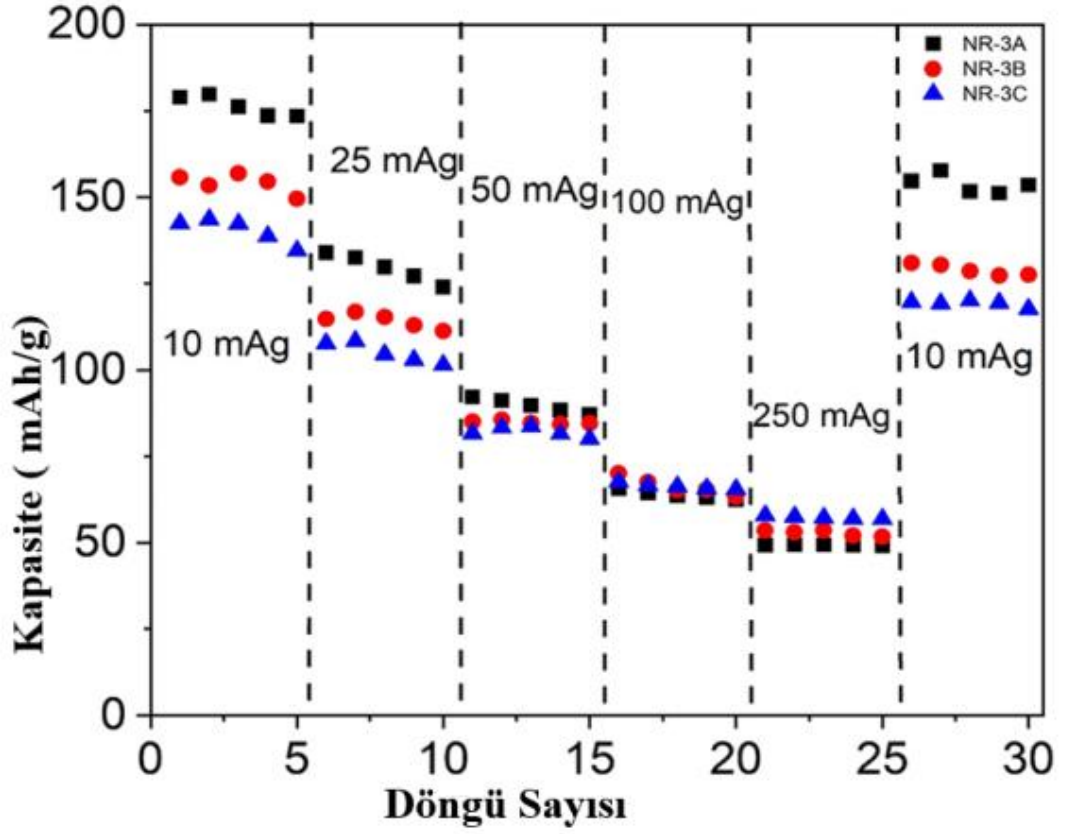
Şekil 3.28. NR-1, NR-2, NR-3 ve NR-4 örneklerinin n farklı akım aralıklarında kapasite değişimi.

%1, 3 ve 5 Mg katkılı olan **NR-2A**, **NR-2B**, **NR-2C** örneklerinin 10, 25, 50, 100 ve 250 mAg akım değerinde, kapasite değişimleri Şekil 3.29'da verilmiştir.



Şekil 3.29. NR-2A, NR-2B, NR-2C örneklerinin n farklı akım aralıklarında kapasite değişimi.

%1, 3 ve 5 Mg katkılı olan NR-3A, NR-3B, NR-3C örneklerinin farklı akım değerlerindeki kapasite grafikleri Şekil 3.30'de verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde Mg katkılı NR-2 örneklerinde en iyi performansı NR-2B gösterirken Mg katkılı NR-3 örneklerinde NR-3A göstermiştir. Her iki örnek karşılaştırıldığında ise NR-2B bütün akım değerlerinde yüksek kapasite değeri göstermiştir.



Şekil 3.30. NR-3A, NR-3B, NR-3C örneklerinin n farklı akım aralıklarında kapasite değişimi.

Sonuç olarak bu tez kapsamında hazırlanan Co elementi katkıli **NR-1**, **NR-2**, **NR-3** ve **NR-4** pil performansları incelendiğinde en iyi pil performansının **NR-2** örneğinin gösterdiği görülmüş fakat kapasite kayıp oranı oldukça yüksek olduğundan farklı oranlarda (%1, 3 ve 5) Mg elementi eklenerek pil performansları incelemiştir. Bu sonuçlara göre de %3 Mg katkıli olan **NR-2B** örneği oldukça yüksek kapasite ve düşük kapasite kaybıyla iyi pil performansı göstermiştir.

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Sodyum iyon pillerde kullanılan düşük maliyetli, kolay ulaşılabilir ve sentezi kolay olan  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  ( $x=0.05-0.1-0.2-0.3$ ) içerikli katot malzemesinin yüksek sıcaklık fırınında ısıl işleme tabi tutulması sonrasında sıvı azot içine daldırılarak ani soğutma işlemi ile elde edilmiştir. Üretilen örneklerin SEM ile yapısal analizleri, FTIR spektroskopisi ile moleküler yapısının karakteristiği, XRD (X-ışını kırınımı analizi) ile kristal yapı analizleri yapılmıştır. XRD desenleri incelendiğinde  $\text{Mg}^{+2}$  katkılanmamış numunenin kristal yapısının  $P_2$  tipi  $P63/mmc$  simetrisinde olduğu ve  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  fazının XRD deseniyle uyumlu olduğu görülmüştür. Üretilmiş olan  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  numunelerinde batarya performanslarının araştırılması için ( $X=0.1,0.3,0.5$ )  $\text{Mg}^{+2}$  katkılanması yapılmıştır. Üretilen katot malzemeleri, bir dizi işlem geçirdikten sonra, pilin diğer bileşenleri ile sırası ile Glove-box 'ta birleştirilerek CR2032 tipi bataryalar oluşturulmuştur. Üretilen örneklerin yapısal karakterizasyon analizi yapıldıktan sonra elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Üretilen jeton pillerin şarj-deşarj ayrıca kapasite ölçümleri yapılarak performans değerleri de incelenmiştir.

X-ışını analizlerinde  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  numunesinde NR-2'den itibaren Co elementi katkılamasıyla,  $42^\circ$  'de safsızlık pikleri gözlemlenmiştir.

FTIR ölçümleri ile malzemenin bağ oluşumu yapıları tespit edilmiştir.  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $X=0.05-0.1-0.2-0.3$ ) örneklerinde FTIR açısından 2 farklı aktif bölge elde edilmiştir.  $870-875\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen piklerin Fe-O-Fe bağlarıyla ilişkili olabileceği ve  $1443-1455\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki piklerin ise Mn-O ve Fe-O piklerinden kaynaklandığı gözlemlenmiştir.  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  ( $X=0.1,0.3,0.5$ )'de MgO bağlarından kaynaklı piklerin Şekil-3.10.'da  $2980\text{ cm}^{-1}$  aralığında yaygın FTIR pikleri görülmektedir.

**NR-1, NR-2, NR-3** ve **NR-4** örnekleri karşılaştırıldığında **NR-4** örneğinin difüzyon direncinin ve şarj akım direncinin oldukça yüksek olduğu görülürken en düşük difüzyon direncinin ve şarj akım direnci **NR-1** ve **NR-2** örneklerinde görülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde Mg katkılı örneklerin katkısız örneklere kıyasla difüzyon direnci ve şarj akım direnci oldukça düştüğü görülmüştür.

EIS ölçüm sonuçlarına göre **NR-1, NR-2, NR-3** ve **NR-4** örnekleri karşılaştırıldığında **NR-4** örneğinin difüzyon direncinin ve şarj akım direncinin oldukça yüksek olduğu görülürken en düşük difüzyon direncinin ve şarj akım direnci **NR-1** ve **NR-2** örneklerinde görülmüştür. %3 MgO katkılanmış olan numunenin **NR-2** ve **NR-2C** numunelerine kıyasla difüzyon direnci ve şarj akım direncinin daha yüksek olduğu görülmektedir. **NR-3**

numunesinin, diğer numunelere kıyasla difüzyon direnci ve şarj akım direncinin daha yüksek olduğu görülmektedir. **NR-3A** ve **NR-3B** numunelerinin ise difüzyon direnci ve şarj akım direncinin en düşük değerinde olduğu görülmektedir.

**NR-1**, **NR-2**, **NR-3** ve **NR-4** örneklerinin CV analiz grafiklerinin incelenmesi sonucu numunelerin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir. Redoks reaksiyonuna göre iki anodik iki katodik pik elde edilmiştir. Co katkı oranının artmasıyla 2.5 V civarındaki anodik pikin sağa kaydığı, bu sonuçlara göre en yüksek akım değeri **NR-2** örneğinde olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar **NR-2** örneğinin daha iyi bir pil performansına sahip olduğu görüşünde bulunmamıza yardımcı olur. Mg katkılmasının artmasıyla anodik ve katodik piklerin daha yayvan hale geldiği görülmüştür.

Kapasite ölçümlerinde, en iyi deşarj kapasitesinin  $x=0.1$  Co katkılı **NR-2** örneği olduğu görülmüştür. Kapasite kayıp oranları incelendiğinde en az kapasite kaybı **NR-4**'te görülmüştür. Fakat **NR-4**'ün kapasite değeri oldukça düşük ölçülmüştür. En yüksek kapasite kaybı ise %48.5'lik bir kayıpla **NR-1**'de görülmüştür. Bu sonuçlar karşılaştırıldığında en iyi pil performansını **NR-2** örneği göstermiştir. Fakat **NR-2** örneğinin 100 döngüde kapasite kaybı oldukça fazladır. Sonuçlar incelendiğinde 176 mAh/g ile en yüksek kapasite değeri **NR-2B** örneği olmuştur.

En iyi pil performansını gösteren **NR-2B** örneğinin, 10 ve 50 °C'deki pil performansları incelenmiştir. 10 °C'de ilk deşarj kapasitesi 107 mAh/g iken 50 °C'deki ilk deşarj kapasitesi ise 145.5 mAh/g olarak ölçülmüştür. 250 döngü sonunda 10 °C'deki kapasite değeri 10 mAh/g iken 50°C'deki kapasite değeri 30 mAh/g'a kadar düşmüştür. Bu sonuçlar incelendiğinde 10 °C'de kapasite değerinin azaldığı görülmüştür. 10 °C'de difüzyon hızının düştüğü görülmektedir.

**NR-1**, **NR-2**, **NR-3** ve **NR-4** örneklerinin 10, 25, 50, 100 ve 250 mA/g akım değerinde kapasite değerleri incelenmiştir. Genel olarak akım değerleri arttıkça kapasite değerleri düşmüştür. **NR-1**, **NR-2**, **NR-3** ve **NR-4** örnekleri karşılaştırıldığında bütün akım değerlerinde en iyi kapasiteyi değerini **NR-2** örneği göstermiştir. % 1, 3 ve 5 Mg katkılı olan **NR-3A**, **NR-3B**, **NR-3C** örneklerinin farklı akım değerlerindeki kapasiteleri karşılaştırıldığında **NR-2B** bütün akım değerlerinde yüksek kapasite değeri göstermiştir. Fakat numunenin kapasite kayıp oranı oldukça yüksek olduğundan farklı oranlarda (%1, 3 ve 5) Mg elementi eklenerek pil performansları incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre %3 Mg katkılı olan **NR-2B** örneği oldukça yüksek kapasite ve düşük kapasite kaybıyla iyi pil performansı göstermiştir.

Sonuç olarak yapılan bu tez çalışmasında  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  katot aktif malzemesine Mg katkılanması yapılmasıyla kapasite kayıplarının azaltılabileceği gözlenmiştir. Bu sonuç ulaşılabilir katot malzemelerin yaygın olarak kullanımı ve ticarileşebilmesi için fırsat oluşturabilir.

Bu çalışması kapsamında kullandığımız elementler doğada bol bulunur ve ucuz olmasından dolayı daha cazip hale gelmiştir. Bu da her geçen gün artan enerji dar boğazından dolayı konuya olan ilgiyi artırmaktadır. Bununla birlikte kullanılmış olunan malzemeler ağır metaller içermemektedir. Çevre dostu, doğal elementler ile yapmış olduğumuz bu tez çalışmasında düşük maliyetli ve yüksek verimli piller elde edilmiştir.



## KAYNAKLAR

- [1] **Hemalatha, K. Jayakumar, M. Berac, Prakasha, P. A. S.** (2013) Improved electrochemical performance of  $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$  through Ni and Mg substitution, *The Royal Society of Chemistry*, 1-6, 20908-20912
- [2] **Zhao, W. Kirie, H. Tanaka, A. Unno, M., Yamamoto, S. Noguchi, H.** (2014). Synthesis of metal ion substituted P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  cathode material with enhanced performance for Na ion batteries, *Materials Letter*, 131-134, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.153>
- [3] **Xu, H. Deng, S. Chen, G.** (2014). Improved Electrochemical Performance of  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  by Mg-doping for Lithium Ion Battery Cathode Material, *The Royal Society of Chemistry*, 1-7, 15015-15021  
DOI: 10.1039/x0xx00000x
- [4] **Xiang, J. Chang, C. Zhang, F. Sun, J.** (2009). Effects of Mg doping on the electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  cathode material, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 475, Issues 1–2, 483-487, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.099>.
- [5] **Buchholz, D. Vaalma, C. Chagas, L. G. Passerini, S.** (2015). Mg-doping for improved long-term cyclability of layered Na-ion cathode materials – The example of P2-type  $\text{Na}_x\text{Mg}_{0.11}\text{Mn}_{0.89}\text{O}_2$ , *Journal of Power Sources* 581-585, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.069>.
- [6] **Hwang, J.-Y. Yu, T.-Y. Sun, Y.-K.** (2018). Simultaneous MgO coating and Mg doping of Na  $[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$  cathode: facile and customizable approach to high-voltage sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 6, 16854–16862, DOI: 10.1039/c8ta06551a
- [7] **Liu, Q. Du, K. Guo, H. Peng, Z. Cao, Y. Hu, G.** (2013). Structural and electrochemical properties of Co–Mn–Mg multi-doped nickel based cathode materials  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1-x}[\text{Mn}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}]_x\text{O}_2$  for secondary lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 350-357 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.071>
- [8] Erişim: 24 Ekim 2022, <https://iea-gia.org/publications-2/iea-publications/>
- [9] Erişim: 24 Ekim 2022, <https://tusiad.org/tr/yayinlar/raporlar/item/10790-avrupa-yesil-mutabakati-dongusel-ekonomi-eylem-planı-turk-is-dunyasina-neler-getirecek>
- [10] **Güler, M. O.** (2019). *Sodyum-İyon Bataryalar: Enerji Depolama ve Dönüşüm İçin*, TÜBİTAK, Mayıs , Sakarya
- [11] **Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, D. H., Avcı, E. D.** (2005). Türkiye’de Geleneksel ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Potansiyeli ve Çevresel Etkilerinin



Karşılaştırılması. *III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, Bildiriler Kitabı, (ss. 19-21), Mersin, Türkiye.

- [12] Erişim:12 Ocak 2022, <https://dergipark.org.tr/tr/pub/takvim/issue/55145/674402>
- [13] **Dummer, GWA.**(1997), *Elektronik Buluşlar ve Keşifler*, 4. Baskı . Fizik Enstitüsü Yayıncılık, P. 1. ISBN'si 978-0750303767
- [14] Erişim: 09 Temmuz 2022, [https://stringfixer.com/tr/Leyden\\_jar](https://stringfixer.com/tr/Leyden_jar), "Kapasitörler Nasıl Çalışır"
- [15] **Chisholm, H.,** ed..(1911). " Leyden Jar ". *Encyclopædia Britannica* . 16 (11. baskı). Cambridge University Press. s.,528.
- [16] **Franklin, B.** (1961). Peter Collinson, 29 Nisan 1749 için Arşiv 17 Aralık 2017, Wayback Machine . Leonard W. Labaree, ed., *The Papers of Benjamin Franklin* cilt. 3: 1745–1750.
- [17] **Allerhand, A.** (2018).Who Invented the Earliest Capacitor Bank ("Battery" of Leyden Jars)? It's Complicated. *Proc. ,IEEE*, 106, 496-503.
- [18] **Fu, S. Wan, L. Zhang, W. Li, X. Song, W. Fang, J.** (2020), Tailoring In Situ Healing and Stabilizing Post-Treatment Agent for High-Performance Inverted CsPbI3 Perovskite Solar Cells with Efficiency of 16.67%, *ACS Energy Letters*, 5 (10), 3314-3321, DOI: 10.1021/acsenergylett.0c01728
- [19] Erişim:24 Haziran 2022, <https://www.elektrikport.com/teknik-kutuphane/daniell-pili-john-frederick-daniell/11718#ad-image-0>
- [20] Erişim: 15 Haziran 2022,[https://en.wikipedia.org/wiki/Daniell\\_cell](https://en.wikipedia.org/wiki/Daniell_cell)
- [21] Erişim:5 Şubat 2022, [https://www-chemistryworld-com.translate.goog/opinion/groves-gaseousvoltaicbattery/4011756.article?\\_x\\_tr\\_sl=en&\\_x\\_tr\\_tl=tr&\\_x\\_tr\\_hl=tr&\\_x\\_tr\\_pto=sc](https://www-chemistryworld-com.translate.goog/opinion/groves-gaseousvoltaicbattery/4011756.article?_x_tr_sl=en&_x_tr_tl=tr&_x_tr_hl=tr&_x_tr_pto=sc)
- [22] Erişim:15Haziran2022,[https://collection-sciencemuseumgroup-org-uk.translate.goog/objects/co6522/trough-battery-1801-1838-voltaic-pile?\\_x\\_tr\\_sl=en&\\_x\\_tr\\_tl=tr&\\_x\\_tr\\_hl=tr&\\_x\\_tr\\_pto=sc](https://collection-sciencemuseumgroup-org-uk.translate.goog/objects/co6522/trough-battery-1801-1838-voltaic-pile?_x_tr_sl=en&_x_tr_tl=tr&_x_tr_hl=tr&_x_tr_pto=sc)
- [23] Erişim: 17 Haziran 2022, <https://high-tech-guide.com/article/what-did-georges-leclanche-discover>
- [24] **Griffin, J. and Sons** XIV Ed. *Catalogue of Scientific Apparatus*.H.T. Davidge and R.W. Hutchinson, *Technical Electricity*, University Tutorial Press, London, 1912, p230 ,from: <https://physicsmuseum.uq.edu.au/leclanche-cells>
- [25] Erişim:17 Haziran 2022,<https://physicsmuseum.uq.edu.au/leclanche-cells>

- [26] **Kul, B.** (2020), Dergipark, Takvim-i Vekayi, ISSN: 2148-0087
- [27] Erişim:17 Haziran 2022,<https://www.worldofchemicals.com/32/chemistry-articles/carl-gassner-inventor-of-dry-cell-battery.html>(2022)
- [28] American Chemical Society Science That Matters.(2005), The Columbia Dry Cell Battery, September 27, Washington
- [29] Erişim:17 Haziran 2022, <https://www.upsbatterycenter.com/blog/waldemar-jungner/#prettyPhoto>
- [30] From Extraterrestrial to Terrestrial Applications High-Efficient Low-Cost Photovoltaics, 2009, Volume 140,ISBN : 978-3-540-79358-8
- [31] **Krepelkov, M.** Evolution of batteries: From experiments to everyday usage, Department of Economics, Management and Humanities, Czech Technical University in Prague, Zikova 4, 166 29 Prague, Czech Republic, May 23 2017
- [32] <https://www.elektrikport.com/makale-detay/bataryalar-ve-piller-2-bolum-elektrikport-akademi/4229#ad-image-0>,(2022)
- [33] **Adelhelm, P., Hartmann, P., Bender, C. L., Busche, M., Eufinger, C., & Janek, J.** From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium-air and sodium-sulfur batteries. *Beilstein journal of nanotechnology*, (2015), 6, 1016–1055. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.105>
- [34] **Mendiboure A., Delmas C., Hagemuller P.**(1985), Electrochemical Intercalation and Deintercalation of  $\text{Na}_x\text{MnO}_z$  Bronzes, *Journal of Solid State Chemistry* ,57, 323-331
- [35] **Kwo-hsiung Young,Shigekazu Yasuoka.**(2016),Capacity Degradation Mechanisms in Nickel/Metal Hydride Batteries, *Batteries* ,2, 3; doi:10.3390/batteries2010003
- [36] **Chayambuka, K., Mulder, G., Danilov, D. L., Notten, P. H. L.**(2020), From Li-Ion Batteries toward Na-Ion Chemistries: Challenges and Opportunities, *Adv. Energy Mater.*, 10, 2001310.
- [37] **Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee, Gleb Yushin.**(2015),Li-ion battery materials: present and future,*Materials Today*,Volume 18, Issue 5,Pages 252-264,ISSN 1369-7021
- [38] **Park C-W, Ahn J-H, Ryu H-S, Kim K-W, Ahn H-J.**(2006), *Electrochem Solid-State Lett.* ,9:A123–A125. doi: 10.1149/1.2164607
- [39] **Ibrahim, H, Ilinca, A, and Perron, J.**(2008), “Energy storage systems—Characteristics and comparisons”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(5): 1221-1250,
- [40] **Umeed Maaroo Ali Shoshen.**(2017),Sodyum İyon Bataryalarda Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan Tabakalı Yapıdaki  $\text{P2-[Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$  Bileşiğinin

Elektrokimyasal Özelliklerinin İyileştirilmesi(Yüksek Lisans Tezi), Erciyes Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı,Kayseri

- [41] Erişim:20 Aralık 2021,<https://tap.org.tr/pil-atik-pil/sss/pil-ve-bataryaların-ömürleri>
- [42] Enerji ve Ulaştırma Sektörleri Dönüşümünde Batarya Teknolojilerinin Rolü(2019), Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi,İstanbul
- [43] Erişim:20 Aralık 2021,<https://elektrikinfo.com/pil-nedir>
- [44] **Vildan ÖNCEL.**(2018), Li-İyon Piller İçin Grafen Esaslı Anotların Geliştirilmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü ,Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi,Bilecik
- [45] **Zülke, A., Li, Y., Keil, P., Burrell, R., Belaisch, S., Nagarathinam, M., Mercer, M. P., Hoster, H. E.** (2021), High-Energy Nickel-Cobalt-Aluminium Oxide (NCA) Cells on Idle: Anode- versus Cathode-Driven Side Reactions,*Batteries & Supercaps*,4, 848–849
- [46] Erişim: 18 Mart 2022, <https://www.benimuhendisim.com/lityum-iyon-piller-ve-ozellikleri>
- [47] **Nazri, G.A., Pistoia, G.** (2008), Lithium Batteries, Science and Technology , Springer Science & Business, New York, USA,
- [48] **Özsin, G.** (2021), “Na-iyon bataryaların anotlarında karbon nano yapılarının kullanımı üzerine bir derleme”, *Politeknik Dergisi*, 24(3): 1151-1170
- [49] **Hwang, J., Myung, S., Sun, Y.-K.** (2017), Sodium-ion batteries: present and future, *Royal Society of Chemistry*, 46, 3529-3614, <https://doi.org/10.1039/C6CS00776G>
- [50] **Alkan, E.** (2017),Sodyum İyon Pil Uygulamaları İçin Fosfor/Karbon Kompozitlerinin Sentezi Ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu,(Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği,Sakarya Üniversitesi, Sakarya
- [51] **Nazlı, Ö.** (2017) Sodyum iyon pillerde kullanılan O<sub>3</sub> katot aktif maddesinin iyileştirilmesi (Yüksek lisans tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü ,Kimya Anabilim Dalı, Erciyes Üniversitesi,Kayseri
- [52] **Liu, C. , Neale, Z. G. , & Cao, G.** (2016), Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries, *Materials Today*,19(2), 109–123
- [53] **Altın, S., Yolun, A., Öz. E., Altundağ, S.** (2021), Maricite NaFePO<sub>4</sub> Katot Malzemesinin Üretimi ve Elektrokimyasal Özellikleri.İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1970-1979.
- [54] **Parka, K., Hana, D., Kim, H. Changa, W., Choia, B., Anassa B., Lee, S.** Characterization of a P2-type chelating-agent-assisted Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub>

cathode material for sodium-ion batteries, The Royal Society of Chemistry 2012,1-5

- [55] **Naoaki, Y., Masataka, K., Junichi, I., Heisuke, N., Shuji, H., Ryoichi, O., Ryo, U., Yasuhiro, Y., Shinichi, K.** (2012), P<sub>2</sub>-type Na<sub>x</sub>TFe<sub>1-2</sub>Mn<sub>1-2</sub>UO<sub>2</sub> made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries, *Nature Materials*, 11, 512-517,
- [56] **Mendiboure, A., Delmas, C., Hagenmuller, P.** (1985), Electrochemical intercalation and deintercalation of Na<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> bronzes, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 57, Issue 3, Pages 323-331, ISSN 0022-4596, [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90194-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90194-X).
- [57] Erişim:3 Ocak 2022, <https://hwp.com.tr/dunyanin-ilk-sodyum-iyon-gunes-jeneratoru-ces-2022de-tanitulacak-200138>
- [58] Erişim:3 Ocak 2022, [www.greencarcongress.com/2021/07/20210730](http://www.greencarcongress.com/2021/07/20210730)
- [59] Erişim:3 Ocak 2022, [www.verifiedmarketresearch.com/blog/top-sodium-ion-battery-manufacturers](http://www.verifiedmarketresearch.com/blog/top-sodium-ion-battery-manufacturers)
- [60] Erişim:3 Ocak 2022, [www.hinabattery.com](http://www.hinabattery.com)
- [61] Erişim:3 Ocak 2022 , [www.tiamat-energy.com](http://www.tiamat-energy.com)
- [62] Erişim:3 Ocak 2022 [www.natron.energy](http://www.natron.energy)
- [63] Erişim:3 Ocak 2022, [www.altris.se](http://www.altris.se)
- [64] **Kang, H. , Liu, Y. , Cao, K. , Zhao, Y. , Jiao, L., Wang, Y. , Yuan, H.** (2015), Update on anode materials for Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*,3(35): 17899–17913.
- [65] **Chayambuka K., Mulder, G., Danilov, D. L., Notten, P. H. L.** (2018), Sodium-Ion Battery Materials and Electrochemical Properties Reviewed *Adv. Energy Mater.*,8, 1800079
- [66] **Tekin, B.** (2019), Sulu Elektrolit Sodyum İyon Bataryalar İçin Katot Malzemelerinin Geliştirilmesi, (Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze Teknik Üniversitesi, Gebze
- [67] **Dzikuc, M., Piwovar, A., Dzikuc, M.** (2022), The importance and potential of photovoltaics in the context of low-carbon development in Poland, *Energy Storage and Saving*, 162–165
- [68] **Yang, S., Yao, J, Hu. H., et al.**(2020), Sonication-induced electrostatic assembly of an FeCO<sub>3</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> nanocomposite for robust lithium storage., *J Mater Chem A* ,23498-510.

- [69] **Gao, X., Yang, H.** (2010), Multi-electron reaction materials for high energy density batteries., *Energy Environ Sci* ,174-89
- [70] **Kharbachi, A., Zavorotynska, O., Latroche, M., Cuevas, F., Yartys, V., Fichtner, M. Exploits,** (2020), advances and challenges benefiting beyond Li-ion battery technologies. *J Alloys Compd* ,817:153261.
- [71] **Gogotsi, Y., Simon, P.** (2011), True performance metrics in electrochemical energy storage,*Materials science*. 334:917-8
- [72] **Chu, S., Chen, Y., Wang, J, Dai, J. Liao, Zhou, K. W., Shao, Zongping.** (2019), A cobalt and nickel co-modified layered P2-Na<sub>2/3</sub>Mn<sub>1/2</sub>Fe<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> with excellent cycle stability for high-energy density sodium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 383-392
- [73] **Boisse, B.M., Carlier, D., Guignard, M., Delmas, C.** (2013), Structural and Electrochemical Characterizations of P2 and New O<sub>3</sub>-Na<sub>x</sub>Mn<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>2</sub> Phases Prepared by Auto-Combustion Synthesis for Na-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (4) A569-A574 , DOI: 10.1149/2.032304jes
- [74] **Parka, K. Hana, D. Kim, H. Chang, W., Choia, B., Anassa B. and Lee, S.** (2013), Characterization of a P<sub>2</sub>-type chelating-agent-assisted Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> cathode material for sodium-ion batteries, *The Royal Society of Chemistry* , DOI: 10.1039/x0xx00000x
- [75] **Yabuuchi, N., Kajiyama, M., Iwatate, J., Nishikawa, H., Hitomi, S., Okuyama, R., Usui, R., Yamada, Y., Komaba, S.** (2012), P<sub>2</sub>-type Na<sub>x</sub>[Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub> made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries, *Nature Materials*, doi:10.1038/nmat3309
- [76] **Caballero, A., Hernan, L., Morales, J., Sanchez, L., Pena, J. S., Aranda, M. A. G.** (2002), Synthesis and characterization of high-temperature hexagonal P<sub>2</sub>-Na<sub>0.6</sub>MnO<sub>2</sub> and its electrochemical behaviour as cathode in sodium cells, *J. Mater. Chem.*,12, 1142, <http://dx.doi.org/10.1039/B108830K>
- [77] **Shibata, T., Kobayashi, W., Moritomo, Y.** (2013), Intrinsic rapid Na<sup>+</sup> intercalation observed in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> thin film,*AIP Adv.* 3,032104, <https://doi.org/10.1063/1.4794719>
- [78] **Berthelot, R., Carlier, D., Delmas, C.** (2011), Electrochemical Investigation of the P<sub>2</sub>-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> Phase Diagram, *Nat. Mater.*, 10, 74–80
- [79] **Zhao, Y., Li, X., Yan, B., Xiong, D., D. Li, Lawes, S. and Sun, X.** (2016), Recent Developments and Understanding of Novel Mixed Transition-Metal Oxides as Anodes in Lithium Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 6, 1502175., DOI: 10.1002/aenm.201502175
- [80] **Lu, Z., Dahn, J. R.**(1996), In Situ X-Ray Diffraction Study of P<sub>2</sub>-Na<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>. *J. Electrochem. Soc.* 2001, 148, A1225-A1229; Ismael Saadoune" and Claude Delmas, LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> positive electrode materials: relationships between the

structure, physical properties and electrochemical behaviour, *J. Mater. Chem.*, 6(2), 193-199

- [81] Komaba, S., Nakayama, T., Ogata, A., Shimizu, T., Takei, C., Takada, S., Hokura, A., Nakai, I. (2009), *ECS Trans.*, 16, 43
- [82] Sathiya, M., Hemalatha, K., Ramesha, K., Tarascon, J.-M., Prakash, A. S., (2012), Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of the Layered Sodium Insertion Cathode Material:  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , *Chem. Mater.*, 24, 1846–1853, [dx.doi.org/10.1021/cm300466b](https://doi.org/10.1021/cm300466b)
- [83] Vassilaras, P., Toumar, A. J., Ceder, G. (2014), Electrochemical Properties of  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$  as ACathode Material for Na-ion Batteries. *Electrochem. Commun.*, 38, 79–81.
- [84] Duffort, V., Talaie, E., Black, R., Linda F. N. (2015),  $\text{CO}_2$  Uptake in Layer P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ : Addition of Carbonate Anions, *Chem. Mater.* 27, 2515–2524, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00097>
- [85] Yoshida, H., Yabuuchi, N., Komaba, S.,  $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  as high energy and power positive electrodes for Na-ion batteries, *Electrochemistry Communications* 34 (2013) 60-63
- [86] Altın, S., Altundağ, S., Altın, E., Harfouche M., Bayri, A. (2020), An investigation of the improvement in energy storage performance of  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  by systematic Al-substitution, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31:14784–14794
- [87] Altın, E., Altundağ, S., Altın, S., Bayri, A. (2019), Fabrication of Cr doped  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  compounds and investigation of their structural, electrical, magnetic and electrochemical properties, *Journal of Materials Science, Materials in Electronics*, 30:17848–17855
- [88] Sui, Y., Hao, Y., Zhang, X., Zhong, S., Chen, J., Li, J., Wu, L., (2020), Spray-drying synthesis of P2-  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  with improved electrochemical properties, *Advanced Powder Technology*, (31)1, 190-197,
- [89] Kuan Wang, K., Yan, P., Sui, M. (2018), Phase Transition Induced Cracking Plaguing Layered Cathode for Sodium-Ion Battery, *Nano Energy* 54, 148–155
- [90] Kannan, K., Kouthaman, M., Arjunan, P., Priyanka, V., Subadevi, R., Kumaresan, L., et al. (2021). Iron Substituted Layered P2-type  $\text{Na}_{1/2}\text{Ti}_{6/10}\text{Ni}_{3/10}\text{Fe}_{1/10}\text{O}_2$  as Innovative Anode Material for Rechargeable Sodium Batteries, *Inorg. Chem. Commun.* 124, 108383. [doi:10.1016/j.inoche.2020.108383](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108383)
- [91] Rong, X., Qi, X., Lu, Y., Wang, Y., Li, Y., Jiang, L., et al. (2019). A New Tin-Based  $\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Ni}_{0.45-2}\text{Mn}_{0.55-2}]\text{O}_2$  as Sodium-Ion Battery Cathode, *J. Energ. Chem.* 31, 132–137

- [92] **Pan, H., Hu, Y.-S., Chen, L.** (2013), Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage, *Energy and Environmental Science*, 6 (8), pp. 2338-2360. Cited 2449, DOI: 10.1039/c3ee40847g
- [93] **Guo, S., Sun, Y., Yi, J., Zhu, K., Liu, Pan., Zhu, Y., Zhu, G., Chen, M., Ishida, M., Zhou, H.** (2016), Understanding sodium-ion diffusion in layered P<sub>2</sub> and P<sub>3</sub> oxides via experiments and first-principles calculations: a bridge between crystal structure and electrochemical performance, *NPG Asia Mater* 8, e266, <https://doi.org/10.1038/am.2016.53>
- [94] **Clement, R. J., Peter, B., Clare G., Grey, P.** (2015), Review—Manganese-Based P<sub>2</sub>-Type Transition Metal Oxides as Sodium-Ion Battery Cathode Materials, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (14) A2589-A2604
- [95] **Su, D., Wang, C., H., Wang, G.,** (2013), Single Crystalline Na<sub>0.7</sub>MnO<sub>2</sub> Nanoplates as Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries with Enhanced Performance, *Chem. Eur. J.*, 19, 10884 – 10889, DOI: 10.1002/chem.201301563
- [96] **Caballero, A., Hernan Morales, J., Sanchez, L., Santos Pena, J., Aranda, M. A.** (2002), Synthesis and characterization of high-temperature hexagonal P<sub>2</sub>-Na<sub>0.6</sub>MnO<sub>2</sub> and its electrochemical behaviour as cathode in sodium cells, *Journal of Materials Chemistry*, 12(4)1142-1147, DOI: 10.1039/b108830k
- [97] **Buchholz D. a, b, c, Vaalma C. b, c, Chagas, L. G. a, b, c, Passerini, S.** (2015), Mg-doping for improved long-term cyclability of layered Na-ion cathode materials: The example of P<sub>2</sub>-type Na<sub>x</sub>Mg<sub>0.11</sub>Mn<sub>0.89</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Power Sources* 282, 581e585, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.069>
- [98] **Clement, R. J., Bruce, P. G., Grey, C. P.** (2015), Review—Manganese-Based P<sub>2</sub>-Type Transition Metal Oxides as Sodium-Ion Battery Cathode Materials, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (14) A2589-A2604
- [99] **Su, D., Wang, C., Ahn, H., Wang, G.,** (2013), Single Crystalline Na<sub>0.7</sub>MnO<sub>2</sub> Nanoplates as Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries with Enhanced Performance, *Chem. Eur. J.*, 19, 10884 – 10889, DOI: 10.1002/chem.201301563
- [100] **Pang, W., Zhang, X., Guo, J., Li, J., Yan, X., Hou, B., Guan, H., Wu, X.,** (2017), P<sub>2</sub>-type Na<sub>2/3</sub>Mn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub> cathode material for sodium-ion batteries: Al-doped enhanced electrochemical properties and studies on the electrode kinetics, *Journal of Power Sources* 356, 80e88. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.076>
- [101] **Singh, G., Tapia-Ruiz, N., del Amo, J. M. L. Maitra, U., Somerville, J. W., Armstrong, A. R., de Ibarduya, J., M., Rojo, T., Bruce, P. G.** (2016), High Voltage Mg-Doped Na<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.3-x</sub>Mg<sub>x</sub>Mn<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.05, 0.1) Na-Ion Cathodes with Enhanced Stability and Rate Capability, *Chemistry of Materials*, 28 (14), 5087-5094, DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b01935

- [102] **Hou, H., Gan, B., Gong, Y.,** (2016), et al, P<sub>2</sub>-Type Na<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.23</sub> Mg<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.67</sub>O<sub>2</sub> as a High-Performance Cathode for a Sodium-Ion Battery, *Inorganic Chemistry, American Chemical Society*, Sep 1,
- [103] **Fang, Y., Yu, X., Lou, X. W. (D.)** (2017), A Practical High-Energy Cathode for Sodium-Ion Batteries Based on Uniform P<sub>2</sub>-Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub>Microspheres, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56,5801–5805, <https://doi.org/10.1002/ange.201702024>
- [104] **Chen, X., Zhou, X., Hu, M.,** et al, (2015), Stable Layered P<sub>3</sub>/P<sub>2</sub> Na<sub>0.66</sub>Co<sub>0.5</sub> Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials for Sodium Ion Batteries, *J. Mater. Chem. A*, 3, 20708-20714
- [105] **Le Nguyen, M., Van Nguyen, H., Ghosh, N., Garg, A., Van Tran, M., MyLoan Le, P.** (2022), High-voltage performance of P<sub>2</sub>-Na<sub>x</sub>Mn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> layered cathode material. *Int. J Energy Res.*, 46(4):5119-5133. doi:10.1002/er.7504
- [106] **Kalluri, S., Seng, K. Hau., Pang, W., Guo, Z., Liu, H. K. & Dou, S. X.** (2014), Electrospun P<sub>2</sub>-type Na<sub>2/3</sub>(Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>)O<sub>2</sub> hierarchical nano fibers as cathode material for sodium-ion batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6 (12), 8953-8958.
- [107] **Wang, X., Tamaru, M., Okubo, M., Yamada, A.,** (2013), Electrode Properties of P<sub>2</sub>-Na<sub>2/3</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> as Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C.*, 117, 15545–15551
- [108] **Sun, X., Ji, X., Xu, H., Zhang, C., Shao, Y., Zang, Y., Chen, C.,** (2016), Sodium insertion cathode material Na<sub>0.67</sub>[Ni<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>]O<sub>2</sub> with excellent electrochemical properties, *Electrochimica Acta* 208, 142–147, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.067>
- [109] **Liu, L., Li, X., Bo, S.-H., Wang, Y., Chen, H., Twu, N., Wu, D., Ceder, G.** (2015), High-performance P<sub>2</sub>-Type Na<sub>2/3</sub>(Mn<sub>1/2</sub>Fe<sub>1/4</sub>Co<sub>1/4</sub>)O<sub>2</sub> cathode material with superior rate capability for Na-ion batteries *Adv., Energy Mater.*, 5, Article 1500944
- [110] **Jung, Y.H., Christiansen, A. S., Johnsen, R. E., Norby, P., Kim, D. K.** (2015), In situ X-ray diffraction studies on structural changes of a P<sub>2</sub> layered material during electrochemical desodiation/sodiation *Adv., Funct. Mater.*, pp. 3227-3237
- [111] **Chua, S., Weia, S., Chena, Y.** et al, (2018), Optimal synthesis and new understanding of P<sub>2</sub>-type Na<sub>2/3</sub>Mn<sub>1/2</sub>Fe<sub>1/4</sub> Co<sub>1/4</sub> O<sub>2</sub> as an advanced cathode material in sodium-ion batteries with improved cycle stability, *Ceramics International*, Volume 44, Issue 5, Pages 5184-5192, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.124>
- [112] **Pang, W.K., Kalluri, S., Peterson, V.K., Sharma, N., Kimpton, J., Johannessen, B., Liu, H.K., Dou, S.X., Guo, Z.** (2015), Interplay between electrochemistry and phase evolution of the P<sub>2</sub>-type Na<sub>x</sub>(Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>)O<sub>2</sub> cathode for use in sodium-ion batteries *Chem. Mater.*, pp. 3150-3158



- [113] Qm, Mu.-L., Yin, C.-Y., Xu, W., Liu, Y., Wen, J.-H., Shen, B., Wang, W.-G., (2021), Wan-min, Facile synthesis of high capacity P<sub>2</sub>-type Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> cathode material for sodium-ion batteries, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2074–2080
- [114] Chen, J., Zhong, S., Zhang, X., Liu, J., Shi, S., Hu Y., , Wu, L., (2017), High performance of hexagonal plates P<sub>2</sub>-Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> cathode material synthesized by an improved solid-state method, *Materials Letters*, 21–24
- [115] Bai, Y., Zhao, L., Wu, C., Li, H., Li, Y., Wu, F., (2016), Enhanced Sodium Ion Storage Behavior of P-Type Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> Synthesized via a Chelating Agent Assisted Route, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 2857–2865, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11848>
- [116] Xu, J., Chou, S.-L., Wang, J.-L., Liu, H.-K., Dou, S.-X. (2014) Layered P<sub>2</sub>-Na<sub>0.66</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material for Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *Chem. Electro Chem.* 1, 371 – 374, DOI: 10.1002/celec.201300026
- [117] Li, M., Wood, D. L., Bai, Y., Essehli, R., Amin, M. R., Jafta, C., Muralidharan, N., Li, J., Belharouak, I. (2020), *ACS Applied Materials & Interfaces*, 23951-2395, DOI: 10.1021/acsami.0c04513
- [118] Jiao, J., Wu, K., Li, N., Zhao, E., Yin, W., Hu, Z., Wang, F., Zhao, J., Xiao, X. (2022), Tuning anionic redox activity to boost high-performance sodium-storage in low-cost Na<sub>0.67</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> cathode, *Journal of Energy Chemistry*, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.04.042>
- [119] Altun, S., Korkusuz, K. (2021), Fabrication, electrochemical performance, and in situ infrared thermal imaging of Na<sub>0.67</sub>(Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub> battery cells, *Energy Res.*, 45:13809–13821., DOI: 10.1002/er.6711
- [120] Mu, L., Xu, S., Li, Y., Hu, Y. S., Li, H., Chen, L., Huang, X. (2015), Prototype Sodium-Ion Batteries Using an Air-Stable and Co/Ni-Free O<sub>3</sub>-Layered Metal Oxide Cathode., *Adv. Mater.*, 27 (43), 6928– 6933.
- [121] Ali, G., Lee, J. H., Susanto, D., Choi, S. W., Cho, B. W., Nam, K. W., Chung, K. Y. (2016), Polythiophene-Wrapped Olivine NaFePO<sub>4</sub> as a Cathode for Na-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* , 8(24), 15422–15429.
- [122] Kim, J., Seo, D.-H., Kim, H., Park, I., Yoo, J.-K., Jung, S.-K., Park, Y.-U., Goddard, W.A., Kang, K. (2015), Unexpected Discovery of Low-Cost Maricite NaFePO<sub>4</sub> as a High-Performance Electrode for Na-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.*, 8 (2), 540–545.
- [123] Pu, X., Rong, C., Tang, S., Wang, H., Cao, S., Ding, Y., Cao, Y., Chen, Z. (2019), Zero-Strain Na<sub>4</sub>Fe<sub>7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> as a Novel Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *Chem. Commun.*, 55 (61), 9043–9046.
- [124] Barpanda, P., Oyama, G., Nishimura, S. I., Chung, S. C., Yamada, A. A. (2014), 3.8-V Earth-Abundant Sodium Battery *Electrode. Nat. Commun*, 5 (1), 1–8. (b)

- [125] **Singh, P. ; Shiva, K. ; Celio, H. ; Goodenough, J. B.**(2015), NaFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: An Intercalation Cathode Host for Low-Cost Na-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.*, 8 (10), 3000–3005.
- [126] **Kim, H., Park, I., Seo, D. H., Lee, S., Kim, S. W., Kwon, W.J., Park, Y. U., Kim, C. S., Jeon, S., Kang, K.** (2012), New Iron-Based Mixed-Polyanion Cathodes for Lithium and Sodium Rechargeable Batteries: Combined First Principles Calculations and Experimental Study. *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (25), 10369–10372.
- [127] **Wang, L., Song, J., Qiao, R., Wray, L. A., Hossain, M. A., Chuang, Y. De, Yang, W., Lu, Y., Evans, D., Lee, J. J., Vail, S., Zhao, X., Nishijima, M., Kakimoto, S., Goodenough, J. B.** Rhombohedral Prussian White as Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (7), 2548–2554
- [128] **Xie, B., Zuo, P., Wang, L. Wang, J., Huo, H., He, M., Shu, J., Li, H., Lou, S., Yin, G., Achieving,** (2019), Long-Life Prussian Blue Analogue Cathode for Na-Ion Batteries via Triple-Cation Lattice Substitution and Coordinated Water Capture. *Nano Energy*, 61, 201–210.
- [129] **Buekenhoudt, A., Kovalevsky, A., Luyten, J., Snijkers, F.,** (2010), Basic Aspects in Inorganic Membrane Preparation, *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, Elsevier, 217-252, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-093250-7.00011-6>.
- [130] **Smida, Y. B., Marzouki, R., Kaya, S., Erkan, S., Zid, M. F., Hamzaoui, A. H.** (2020), "Synthesis Methods in Solid-State Chemistry", in *Synthesis Methods and Crystallization*. London, United Kingdom :IntechOpen, <https://www.intechopen.com/chapters/72926>, doi:10.5772/intechopen.93337
- [131] **Sathiya, M., Hemalatha, K., Ramesha, K., Tarascon, J.-M., A. S.**(2012), Prakash Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of the Layered Sodium Insertion Cathode Material: NaNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>. *Chem. Mater.*, 24, 1846–1853
- [132] **Smyth, M. S., Martin, J. H. J.** (2000), x Ray crystallography, *J. Clin Pathol: Mol. Pathol.*;53:8–14
- [133] **Altundağ, S.** (2020), Dy katkılanmış Li-iyon pillerde pil performanslarının araştırılması (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü / Fizik Ana Bilim Dalı / İnönü Üniversitesi, Malatya
- [134] **Bhat, R.** (2013), Potential Use of Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Identification of Molds Capable of Producing Mycotoxins, *International Journal of Food Properties*, 16:8,1819-1829, DOI: 10.1080/ 10942912.2011.609629
- [135] **Jayasooriya, U.A., Jenkins, R.D.** (2002). Introduction to Raman Spectroscopy. In: Andrews, D.L., Demidov, A.A. (eds) *An Introduction to Laser Spectroscopy*. Springer, Boston, MA. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0727-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0727-7_3)

- [136] **Orlando, A., Franceschini, F., Muscas, C., Pidkova, S., Bartoli, M., Rovere, M., Tagliaferro, A.A.** (2021), Comprehensive Review on Raman Spectroscopy Applications. *Chemosensors*, 9, 262. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9090262>
- [137] **Akçe, M. A., Kadioğlu, Y. K.** (2020), "Raman Spektroskopisinin İlkeleri ve Mineral Tanımlamalarında Kullanılması", *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 9, sayı. 2, ss. 99-115, doi:10.17100/nevbiltek.778678
- [138] **Zülke, A., Li, Y., Keil, P., Burrell, R., Belaisch, S., Nagarathinam, M., Mercer, M.P., Hoster H.E.**, (2021), High-Energy Nickel-Cobalt-Aluminium Oxide(NCA)Cells onIdle: Anode-versus Cathode-DrivenSide Reactions, *Batteries& Supercaps*2021, 4, 848–84, <https://doi.org/10.1002/batt.202100046>
- [139] **Nnamchi, P.&O.** (2018), Electrochemical Characterization of Nanomaterials. *Advances and Key Technologies Micro and Nano Technologies.*, Pages 103-127
- [140] **Usta, S.** (2019), Nasıcon Türü Malzemelerin Üretilmesi Ve Pillerde Uygulanması (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya
- [141] **Vadhva, P., Hu, J., Johnson, M. J., Stocker, R., Braglia, M., Brett, D. J. L., Rettie, A. J. E.** (2021) Electrochemical Impedance Spectroscopy for All-Solid-State Batteries: Theory, Methods and Future Outlook, *ChemElectroChem*, 8, 1930–194, doi.org/10.1002/celec.2021001081931ChemElectroChem2021,8
- [142] **Torbali, M. E.** (2019), Titanyum Esaslı Nanokompozitlerle Yüksek Performanslı Enerji Depolama Uygulamaları (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa
- [143] **Altın, S., Altundağ, E., Altın, E., Altundağ, S.** (2021), Improved battery performance of silicon modified  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  and its structural and electrochemical properties: An investigation of infrared thermal imaging, *Journal of Energy Storage* ,41-102979, <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102979>
- [144] **Chu, S., Wei, S., Chen, Y., Cai, R., Liao, K., Zhou, W., Shao, Z.**, (2018), Optimal synthesis and new understanding of P<sub>2</sub>-type  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{O}_2$  as an advanced cathode material in sodium-ion batteries with improved cycle stability, *Ceramics International*, Volume 44, Issue 5, Pages 5184-5192, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.124>.
- [145] **Belles, L., Moularas, C., Smykala, S., Deligiannakis, Y.**, (2021), Flame Spray Pyrolysis  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$  as Highly-Efficient Nanocatalyst for Oxygen Reduction Reaction, *Nanomaterials* , 11, 925. <https://doi.org/10.3390/nano11040925>

- [146] **Sutapa, W., Wahab, A.W., Taba, P., Nafie, N. L.** (2018) Synthesis and Structural Profile Analysis of the MgO Nanoparticles Produced Through the Sol-Gel Method Followed by Annealing Process, *Oriental Journal of Chemistry*, Vol. 34, No.(2):Pg. 1016-1025, <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/340252>
- [147] **de Boisse, B. M., Carlier, D., Guignard, M., Bourgeois, L., Delmas, C.** (2014), P<sub>2</sub>-Na<sub>x</sub>Mn<sub>1/2</sub>Fe<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> Phase Used as Positive Electrode in Na Batteries: Structural Changes Induced by the Electrochemical (De)intercalation Process, *Inorganic Chemistry*, 11197-11205, DOI: 10.1021/ic5017802
- [148] **Mallakpour, S., Dinari, M.,** (2013), The effects of reactive organoclay on the thermal, mechanical, and microstructural properties of polymer/layered silicate nanocomposites based on chiral poly(amide-imide)s, *J Therm Anal Calorim*, 114:329–337
- [149] **Yuliantika, D., Taufiq, A., Sunaryono, A. H., Hidayat, N., Soontaranon, S.** (2019), Exploring Structural Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles from Natural Sand, P Conf. Series: *Materials Science and Engineering*, 012047
- [150] **Zheng, M., Zhang, H., Gong, X., Xu, R., Xiao, Y., Dong, H., Liu, X., Liu, Y.** (2013), A simple additive-free approach for the synthesis of uniform manganese monoxide nanorods with large specific surface area, *Nanoscale Research Letters*, 8:166
- [151] **Zahir, M. H., Rahman, M. M., Irshad K., Rahman, M. M.** (2019), Shape-Stabilized Phase Change Materials for Solar Energy Storage: MgO and Mg(OH)<sub>2</sub> Mixed with Polyethylene Glycol, *Nanomaterials*, 9, 1773
- [152] **Aboelazm, E.A.A., Ali, G.A.M., Chong, K. F.** (2018), Cobalt Oxide Supercapacitor Electrode Recovered from Spent Lithium-Ion Battery, *Chemistry of Advanced Materials*, 67-74
- [153] **Kumar, M. R., Abebe, B., Nagaswarupa, H. P., Murthy, H. C., Ravikumar R., Sabir, F.K.** (2020), enhanced photocatalytic and electrochemical performance of tio<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite: its applications in dye decolorization and as supercapacitors, *Scientific Reports* 10(1):1249
- [154] **Musi, S., Nowik, I., Risti, M., Orehovec, Z., Popovi, S.** (2004), *Croat. Chem. Acta*, 77, 141.
- [155] **Liang, J., Wei, D., Cheng, Q., Zhu, Y., Li, X., Fan, L., Zhang, J., Qian, Y.** (2014), *Chempluschem* 2014, 79,143
- [156] **Jin, Y., Wang, L., Shang, Y., Gao, J., Li, J., Jiang, Q., Du, X., Ji, C.,** ion of porous micro-/nanostructured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microellipsoids, *Electrochimica Acta*, 188, 40–47. doi:10.1016/j.electacta.2015.10.187
- [157] **Ren, L., Qiu, H., Qin, W., Zhang, M., Li, Y., Wei, P.,** Inhibition mechanism of Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup> and Fe<sup>3+</sup> in fine cassiterite flotation using octanohydroxamic acid, *R. Soc. open sci.* 5:180158 <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04042-x>

- [158] **A. Yuan, X. Wang, Y. Wang, J. Hu**, *Electrochim. Acta* 29009, 54, 1021.
- [159] **Akçe, M. A., Kadioğlu, Y. K.** (2020), Raman Spektroskopisinin İlkeleri ve Mineral Tanımlamalarında Kullanılması, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 9(2) 99-115
- [160] **Singh, G., del Amo, J. M. L., Galceran, M., Perez-Villar S., Rojo, T.** (2015), Structural evolution during sodiumdeintercalation/intercalation in  $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ , *Journal of Materials Chemistry A*, 3(13), 6954–6961
- [161] **Sendova-Vassileva, M., Stoyanova, R., Carlier, D., Yoncheva, M., Zhecheva, E., Delmas, C.** Raman Spectroscopy Study on  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  Oxides, *Advances in Science and Technology*, 74, 60–65



## ÖZ GEÇMİŞ

**Adı-Soyadı** : Nermin Taşkıran

### ÖĞRENİM DURUMU :

**Lisans** : 2002, Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi,  
Fen Bilgisi Öğretmenliği

### MESLEKİ DENEYİM :

2006 yılından beri Milli Eğitim Müdürlüğü bünyesinde Fen Bilimleri öğretmeni olarak çalışmaktayım.

