T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM İYON PİLLER İÇİN KATOT AKTİF MALZEME GELİŞTİRİLMESİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SERAP GENÇTÜRK TOSUN

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM İYON PİLLER İÇİN KATOT AKTİF MALZEME GELİŞTİRİLMESİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SERAP GENÇTÜRK TOSUN

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SERKAN YEŞİLOT
II. DANIŞMANI
DOÇ. DR. DAVUT UZUN

GEBZE
2021

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEVELOPMENT OF CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR SODIUM ION BATTERIES AND INVESTIGATION OF THEIR ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

SERAP GENÇTÜRK TOSUN

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSPHY

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. SERKAN YEŞİLOT

II. THESIS SUPERVISOR

ASSOC. PROF. DR. DAVUT UZUN

GEBZE

2021

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/01/2021 tarih ve 2021/05 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/02/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Serap GENÇTÜRK TOSUN 'un tez çalışması KİMYA Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI)	: Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT
ÜYE	: Prof. Dr. Ferda HACIVELİOĞLU
ÜYE	: Prof. Dr. Nuran GÜRÜN ASMAFİLİZ
ÜYE	: Prof. Dr. Aylin USLU
ÜYE	: Doç. Dr. Aytuğ OKUMUŞ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi ……. Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ……./……./..…. tarih ve …..…/…..... sayılı kararı.

ÖZET

Günümüz dünyasında depolanmış taşınabilir enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün hızla artmaktadır. Yüksek enerji yoğunluklu ve uzun çevrim ömrüne sahip lityum iyon bataryalar, taşınabilir cihazlarda oldukça dikkat çekici enerji depolama sistemleridir. Lityum iyon pil (LIB) teknolojisi kitlesel olarak büyüyen bir pazarda kaynaklar kısıtlı olduğunda tedarik zincirleri ve dolayısıyla sürdürülebilirlik açısından ciddi bir baskı oluşturmaktadır. Bu durum yeryüzünde kısıtlı miktarda bulunan lityum ve türevlerinin birim maliyetlerinde artışlara sebep olmuştur. Bu sebepten ötürü son zamanlarda, daha düşük maliyetli bir alternatif sağlamak amacıyla sodyum iyon pillere yönelim olmuştur. Sodyumun, lityum ile benzer özellikler taşıması, doğadaki en çok bulunan elementler arasında yer alması, yerkürede homojen dağılması ve çevreci olması avantajları arasında yer almaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında yüksek kapasiteli, ucuz, çevreci katot malzemeleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Demir ve mangan temelli katot aktif malzemeler katı hal ve sol-jel metotları kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen maddelerin kristal yapısı X-ışını toz kırınım metodu, yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu, tanecik boyutu dağılımı analizi Mastersizer cihazı ile belirlendi. Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal özelliklerini ölçmek için 1M $NaClO_4$' ün ağırlıkça 1:1:1 EC (etilen karbonat), DEC (dietil karbonat), PC (propilen karbonat) karışımındaki çözeltisinin elektrolit olarak kullanıldığı elektrokimyasal piller hazırlandı. Kapasite, çevrim ömürleri, kapasite kayıp analizleri yapılarak, performansları incelendi ve sodyum iyon piller için uygun katot aktif malzeme olarak kullanılabilirlikleri gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Enerji Depolama, Sodyum iyon piller, Katot elektrot, Kapasite.

SUMMARY

In today's world, the demand for stored portable energy is increasing day by day. Lithium-ion batteries with high energy density and long cycle life are quite remarkable energy storage systems in portable devices. Lithium-ion battery (LIB) technology puts serious pressure on supply chains and therefore sustainability when resources are constrained in a mass growing market. This situation caused an increase in the unit costs of lithium and its derivatives, which are limited in the world. For this reason, lately there has been a move towards sodium ion batteries to provide a lower cost alternative. Sodium has similar properties with lithium, it is among the most abundant elements in nature, it is homogeneously distributed in the world and it is environmentally friendly.

Within the scope of this thesis study, it has been tried to develop high capacity, cheap, environmentally friendly cathode materials. Iron and manganese based cathode active materials were synthesized using solid state and sol-gel methods. The crystal structure of synthesized substances were determined by X-ray powder diffraction method, surface morphology scanning electron microscope, particle size distribution analysis Mastersizer device. In order to measure the electrochemical properties of the synthesized substances, electrochemical cells were prepared in which the solution of 1M $NaClO_4$ in a mixture of 1: 1: 1 EC (ethylene carbonate), DEC (diethyl carbonate), PC (propylene carbonate) as electrolyte was prepared. Capacity, cycle life, capacity loss analyzes were made, their performances were examined and their usability as a suitable cathode active material for sodium ion batteries was shown.

Keywords: Energy Storage, Sodium ion batteries, Cathode electrode, Capacity.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince her konuda desteğini ve ilgisini hiçbir zaman esirgemeyip bilgi ve deneyimleriyle bana rehberlik eden danışman hocam sayın Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT' a gönülden teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında kıymetli tecrübelerini ve araştırmaya duyduğu tutkuyu benimle paylaşan ikinci tez danışmanım Doç. Dr. Davut UZUN' a teşekkürlerimi sunarım.

Değerli bilgi ve önerileri ile tez çalışmama katkı sağlayan tez izleme komitesi hocalarım sayın Prof. Dr. Ferda HACIVELİOĞLU' na ve sayın Prof. Dr. Nuran GÜRÜN ASMAFİLİZ' e çok teşekkür ederim. Tez savunmamda bulunan jüri üyeleri sayın Prof. Dr. Aylin USLU' ya ve Doç. Dr. Aytuğ OKUMUŞ' a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında ihtiyaç duyduğum her an destek olan, Dr. Hüsniye Ardıç ALİDAĞI' na, kıymetli arkadaşlarım Sedat KÜÇÜKKÖYLÜ' ye ve Dr. Elif ÖZCAN' a çok teşekkür ederim.

Her zaman, her koşulda yanımda olan, bu maratonda benimle sevinip benimle üzülen, ilgisini, anlayışını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim en değerlilerim biricik annem Türkan GENÇTÜRK' e ve biricik babam Mustafa Kadri GENÇTÜRK' e tüm kalbimle teşekkür ederim. Yoğun çalışmalarım sırasında hoşgörüsünü, anlayışını, desteğini hiç esirgemeyip sabır gösteren ve her konuda bana yardımcı olan değerli eşim Hüseyin TOSUN' a tüm kalbimle teşekkür ederim.

2014K121080 Araştırma projesini destekleyerek tez çalışmalarımı yapmama imkan sağladıkları için Kalkınma Bakanlığı' na ve TÜBİTAK' a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını 2228-B Yüksek Lisans Öğrencileri için Doktora Burs Programı kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmayı 2018-A102-15 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Gebze Teknik Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xxiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Enerji depolama sistemleri	3
2.2. Piller ve Bataryalar	5
2.2.1. Pillerde Kullanılan Temel Kavramları	7
2.2.2. Geçmişten Günümüze Batarya Çeşitleri	8
2.3. Lityum İyon Piller	12
2.3.1. Lityum pillerin çalışma prensibi	14
2.4. Sodyum İyon Piller	17
2.4.1. Katot Elektrot Malzemeleri	20
2.4.1.1. Tabakalı Sodyum Metal Oksitler	21
2.4.1.1.1. P2-tipi Geçiş Metal Oksitler	22
2.4.1.1.2. O3-tipi Geçiş Metal Oksitler	25
2.4.1.1.3. Diğer Geçiş Metal Oksitleri	26
2.4.1.2. Tünel Tipi Oksitler	27
2.4.1.3. Polianyonlar	28
2.4.1.4. Prusya Mavisi	30
2.4.1.5. Organik Katotlar	31
2.4.2. Anot Elektrot Malzemeleri	32
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	34

3.2. Cihazlar 35
3.3. Malzeme Sentez Yöntemleri 36
3.3.1. Katı Hal Yöntemi 36
3.3.2. Sol-Jel Yöntemi 36
3.4. Malzeme Karakterizasyon Teknikleri 37
3.4.1. Toz X-Işını Kırınımı Çalışmaları (PXRD) 37
3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri (SEM) 37
3.4.3. İndüktif Eşlemeli Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi 37
3.4.4. Tanecik Boyut Analizleri 37
3.5. Elektrokimyasal Çalışmalar 38
3.5.1. Elektrot Hazırlama ve Düğme Pil Oluşturma 38
3.5.1.1. Anotun Hazırlanması 38
3.5.1.2. Katotun Hazırlanması 38
3.5.1.3. Kronopotansiyometrik (Galvanostatik) Ölçümler 40
3.6. Sentez Çalışmaları 41
3.6.1. $Na_{0.7}CoO_2$' in Sentezi 41
3.6.2. $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$' in Sentezi 41
3.6.3. $Na_{0.7}Mn_{0.5-x/2}Fe_{0.5-x/2}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) Bileşiklerinin Sentezi 42
3.6.3.1. $Na_{0.7}Fe_{0.45}Mn_{0.45}Co_{0.1}O_2$' in Sentezi 43
3.6.3.2. $Na_{0.7}Fe_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.2}O_2$' in Sentezi 43
3.6.3.3. $Na_{0.7}Fe_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.3}O3$' in Sentezi 43
3.6.3.4. $Na_{0.7}Fe_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.4}O_2$' in Sentezi 43
3.6.3.5. $Na_{0.7}Fe_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.5}O_2$' in Sentezi 44
3.6.4. $Na_xMn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.5, 0.6, 0.8, 0.9) Bileşiklerinin Sentezi 44
3.6.4.1. $Na_{0.5}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi 44
3.6.4.2. $Na_{0.6}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi 45
3.6.4.3. $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi 45
3.6.4.4. $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi 45
3.6.5. $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) Bileşiklerinin Sentezi 45
3.6.5.1. $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi 46

3.6.5.2. $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi 46
3.6.5.3. $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi 47
3.6.5.4. $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi 47
3.6.5.5. $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$'in Sentezi 47
3.6.5.6. $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$'in Sentezi 48
3.6.5.7. $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi 48
3.6.5.8. $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi 48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 50
4.1. Yapı Aydınlatma ve Elektrokimyasal Çalışmalar 50
4.1.1. $Na_{0.7}CoO_2$ bileşiğinin Karakterizasyon ve Elektrokimyasal Çalışmaları 50
4.1.2. $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ bileşiğinin Karakterizasyon ve Elektrokimyasal Çalışmaları 54
4.1.3. $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) (Kobalt Miktarının Etkisi) bileşiklerinin Karakterizasyon ve Elektrokimyasal Çalışmaları 57
4.1.4. $Na_xMn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) (Sodyum Miktarının Etkisi) bileşiğinin Karakterizasyon ve Elektrokimyasal Çalışmaları 74
4.1.5. $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) (Potasyum Miktarının Etkisi) Bileşiklerinin Karakterizasyon ve Elektrokimyasal Çalışmaları 97
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME 128

KAYNAKLAR 134
ÖZGEÇMİŞ 148
EKLER 149

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
%	:	Yüzde
θ	:	Theta
ºC	:	Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
µm	:	Mikrometre
Å	:	Angstrom
OCV	:	Açık Devre Voltajı
C	:	Akım Yoğunluğu
A		Amper
DEC	:	dietil karbonat
CV	:	Döngüsel voltametri
EDS	:	Elementel Dağılım Spektrumu
EC	:	Etilen karbonat
g	:	Gram
ICP-OES	:	İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi
Li	:	Lityum
LIB	:	Lityum iyon pil
mAh g^{-1}	:	Miliamper saat/gram
NMP	:	N-metil-2-pirolidon
PC	:	Propilen karbonat
PVDF	:	Poliviniliden florür
Na		Sodyum
SIB	:	Sodyum iyon pil
$NaClO_4$	:	Sodyum perklorat
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
PXRD	:	Toz X- ışınları kırınımı
V	:	Volt

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Ragone Grafiği (Enerji yoğunluğu-güç yoğunluğu grafiği).	4
2.2:	Pilin temel şematik görünümü.	6
2.3:	Bağdat pili.	8
2.4:	a) Metalik lityum ve b) Grafit veya bir içerme bileşiğinin anot olarak kullanıldığı doldurulabilir pillerin 100 döngüden sonra anot yapısındaki değişme.	13
2.5:	a) Düğme, b) Pouch, c) Silindir ve d) Prizmatik lityum iyon pilleri.	14
2.6:	Şarj edilebilir lityum iyon pillerde şarj/deşarj olayının şematik gösterimi.	16
2.7:	Bir sodyum iyon pilin çalışma prensibi.	18
2.8:	Sodyum iyon pillerde kullanılan bazı katot aktif maddelerin spesifik kapasitesine karşı çalışma voltajı.	20
2.9:	Yer kabuğunda bulunan elementlerin bolluğu.	21
2.10:	Tabakalı $NaMO_2$ maddelerin yapıları ve faz dönüşümleri.	22
2.11:	a) Na:Co oranı ve sinterleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Na_xCoO_2 sentez faz diyagramı. b) O3 tipi $Na_{0.99}CoO_2$ ve P2 tipi $Na_{0.67}CoO_2$' nin Na iyonu difüzyon yolu. Kırmızı oklar ve mavi işaretler sırasıyla Na iyon difüzyon yolunu ve oksijen penceresini temsil eder.	23
2.12:	Tünel yapılı malzemelerin kristal yapısı.	27
2.13:	$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ maddesinin a) kristal yapısı ve b) şarj/deşarj eğrisi.	29
2.14:	Demir içeren fosfat temelli bileşiklerin kristal yapısı: a) Tripilit tipi $NaFePO_4$, b) Marisit tipi $NaFePO_4$.	29
3.1:	Argon gaz kabini (Glove box).	39
3.2:	Düğme tipi pillerin şematik olarak görünümü.	39

3.3:	Pil yapım basamakları.	40
4.1:	a) Katı hal yöntemi ile sentezlenen ve b) sol-jel yöntemi ile sentezlenen P2-$Na_{0.7}CoO_2$ maddesinin XRD toz desenleri.	50
4.2:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}CoO_2$ bileşiğine ait a) 2 μm ve b) 5 μm SEM görüntüleri.	51
4.3:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}CoO_2$ bileşiğine ait a) 2 μm ve b) 5 μm SEM görüntüleri.	52
4.4:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}CoO_2$ maddesinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.	53
4.5:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}CoO_2$ maddesinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.	53
4.6:	a) Katı hal yöntemi ile sentezlenen ve b) Sol-jel yöntemi ile sentezlenen P2- $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ maddesinin XRD toz desenleri.	54
4.7:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ bileşiğine ait a) 2 μm ve b) 5 μm SEM görüntüleri.	55
4.8:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ bileşiğine ait a) 2 μm ve b) 5 μm SEM görüntüleri.	55
4.9:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ maddesinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.	56
4.10:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ maddesinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.	57
4.11:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen a) $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ b) $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ c)$Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ e)$Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ maddelerinin XRD toz desenleri.	58

4.12:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen a) $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ b) $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ e) $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ maddelerinin XRD toz desenleri.	58
4.13:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.	60
4.14:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.	61
4.15:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.	61
4.16:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.	61
4.17:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.	62
4.18:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.	62
4.19:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.	62
4.20:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.	63
4.21:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.	63
4.22:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.	63
4.23:	0.1 mVs^{-1} tarama hızında a) $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ b) $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ e) $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ numunelerine ait CV eğrileri.	65

4.24: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) numunelerinin a) 2-4.0 V ve b) 1.5-4 V potansiyel aralığında 0.05C akım yoğunluğunda ilk deşarj eğrileri. 66

4.25: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri. 67

4.26: Sol jel yöntemi ile sentezlenen a) $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ b) $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ e) $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi. 69

4.27: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri. 71

4.28: Katı hal yöntemi ile sentezlenen a) $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ b) $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ e) $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi. 73

4.29: Sol jel yöntemi ile sentezlenen a) $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ maddelerinin XRD toz desenleri. 74

4.30: Katı hal yöntemi ile sentezlenen a) $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ maddelerinin XRD toz desenleri. 75

4.31:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri c) P2 tipi $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğinin EDS Haritalama görüntüleri.	77
4.32:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.	78
4.33:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.	78
4.34:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri c) O3 tipi $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğinin EDS Haritalama görüntüleri.	79
4.35:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen P2 tipi $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.	79
4.36:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen P2 tipi $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.	80
4.37:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen O3 tipi $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.	80
4.38:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen O3 tipi $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.	80
4.39:	0.1 mVs^{-1} tarama hızında a) $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait CV eğrileri.	82
4.40:	$Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) numunelerinin a 2-4.0 V, b 2.5-4.1 V ve c 1.5-4 V potansiyel aralığında 0.1C akım yoğunluğunda ilk şarj/deşarj eğrileri.	83

4.41: a.$Na_{0.5}(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ b.$Na_{0.6}(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ c.$Na_{0.7}(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ d. $Na_{0.8}(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ e. $Na_{0.9}(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ numunelerine ait 1.5-4 V potansiyel aralığında 0.05C ile 1C akım yoğunluğunda ki deşarj eğrileri. 84

4.42: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V gerilim aralığında $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri. 85

4.43: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 1.5-4 V voltaj aralığında a) $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi. 87

4.44: 1.5-4.0 V gerilim aralığında 0.05C deşarj hızında $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) malzemelerinin çevrim performansı. 88

4.45: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 2-4.0 V gerilim aralığında $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri. 89

4.46: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 2-4 V voltaj aralığında a) $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi. 90

4.47: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V gerilim aralığında $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri. 91

4.48: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 1.5-4 V voltaj aralığında a) $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi. 93

4.49: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 2-4.0 V gerilim aralığında $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri. 94

4.50: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 2.0-4.0 V voltaj aralığındaki a) $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi. 96

4.51: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 98
a)$Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$
b)$K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$
c) $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$
d) $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$
e) $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ maddelerinin XRD toz desenleri.

4.52: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 98
a) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$
b) $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$
c) $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$
d) $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$
e) $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ maddelerinin XRD toz desenleri.

4.53: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 100
a) $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$
b) $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$
c) $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$
d) $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$
e) $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ maddelerinin XRD toz desenleri.
4.54: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 101
a) $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$
b) $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$
c) $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$
d) $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$
e) $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ maddelerinin XRD toz desenleri.
4.55: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 103
$K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 μm ve b) 5 μm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.
4.56: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 104
$K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 μm ve b) 5 μm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.
4.57: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 104
$K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 μm ve b) 5 μm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.
4.58: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 104
$K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}$ bileşiğine ait a) 2 μm ve b) 5 μm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.
4.59: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 105
$K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 μm ve b) 5 μm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.

4.60: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri. 105

4.61: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri. 105

4.62: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri. 106

4.63: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri. 106

4.64: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri. 107

4.65: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri. 107

4.66: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri. 107

4.67: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri. 108

4.68:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 μm ve b) 5 μm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.	108
4.69:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 μm ve b) 5 μm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.	108
4.70:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 μm ve b) 5 μm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.	109
4.71:	0.1 mVs^{-1} tarama hızında a) $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}$ O_2 numunelerine ait CV eğrileri.	112
4.72:	0.1 mVs^{-1} tarama hızında a) $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait CV eğrileri.	113
4.73:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) numunelerinin a) 2-4 V ve b) 1.5-4 V potansiyel aralığında 0.05C akım yoğunluğunda ilk deşarj eğrileri.	114
4.74:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V gerilim aralığında $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri.	115

4.75: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V voltaj aralığında a) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi. 116

4.76: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V gerilim aralığında $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri. 118

4.77: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V voltaj aralığında a) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi. 120

4.78: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V gerilim aralığında $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri. 121

4.79: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V voltaj aralığında a) $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi. 123

4.80: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V gerilim aralığında $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri. 124

4.81: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V voltaj aralığında a) $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi. 126

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		**Sayfa**
2.1:	Sodyum ve lityum metallerinin fizikokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması.	19
3.1:	Malzeme sentezleri ve pil yapım aşamalarında kullanılan kimyasal maddeler.	34
3.2:	Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.	35
4.1:	$Na_{0.7}CoO_2$ maddesinin birim hücre parametreleri.	51
4.2:	$Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ maddesinin birim hücre parametreleri.	55
4.3:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) maddelerinin birim hücre parametreleri.	59
4.4:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) maddelerinin birim hücre parametreleri.	59
4.5:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) maddelerinin ICP-OES sonuçları.	64
4.6:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) maddelerinin ICP-OES sonuçları.	64
4.7:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmibirinci döngü deşarj kapasitesi ve 21 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.	68
4.8:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmibirinci döngü deşarj kapasitesi ve 21 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.	71

4.9:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_xMn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) maddelerinin birim hücre parametreleri.	76
4.10:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_xMn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) maddelerinin birim hücre parametreleri.	76
4.11:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_xMn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.5, 0.6, 0.8, 0.9) maddelerinin ICP-OES sonuçları.	81
4.12:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_xMn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.5, 0.6, 0.8, 0.9) maddelerinin ICP-OES sonuçları.	81
4.13:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmi birinci döngü deşarj kapasitesi ve 21 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.	86
4.14:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) pillerinin 2-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmi altıncı döngü deşarj kapasitesi ve 26 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.	89
4.15:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmi birinci döngü deşarj kapasitesi ve 21 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.	92
4.16:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) pillerinin 2-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmi birinci döngü deşarj kapasitesi ve 25 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.	95
4.17:	Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) maddelerinin birim hücre parametreleri.	99
4.18:	Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) maddelerinin birim hücre parametreleri.	99

4.19: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) maddelerinin birim hücre parametreleri. 102

4.20: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) maddelerinin birim hücre parametreleri. 102

4.21: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) maddelerinin ICP-OES sonuçları. 109

4.22: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) maddelerinin ICP-OES sonuçları. 110

4.23: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) maddelerinin ICP-OES sonuçları. 110

4.24: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) maddelerinin ICP-OES sonuçları. 110

4.25: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmibirinci döngü deşarj kapasitesi ve 21 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri. 115

4.26: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmibirinci döngü deşarj kapasitesi ve 21 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri. 118

4.27: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmibirinci döngü deşarj kapasitesi ve 21 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri. 122

4.28: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmibirinci döngü deşarj kapasitesi ve 21 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri. 125

1.GİRİŞ

Bu yüzyılın en büyük problemlerinden biri tartışmasız enerjinin üretilmesi ve depolanması olarak gösterilebilir [1]. Günümüzün pil teknolojilerine lityum iyon piller ve kurşun asit piller hakimdir. Lityum iyon piller elektrikli araçlarda ve taşınabilir elektronik cihazlarda gelişmekte olan pazarlara hizmet etmekte başarılı olsalar da, büyük ölçekli şebeke depolaması için dağıtımı hala yüksek maliyet, düşük güvenlik ve sürdürülebilirlik endişeleri nedeniyle engellenmektedir. Düşük maliyet, yüksek performans ve güvenlik gibi birleşik özellikleri karşılayan diğer alternatiflere ihtiyaç duyulmaktadır. Buna ek olarak, kullanım ömrünü tamamlamış büyük ölçekli pillerin geri dönüşüm yöntemleri tam olarak geliştirilememiş ve bu da haklı olarak elde edilmeye çalışılan çevresel ve ekonomik faydaların tersine hatrı sayılır derecede pil atığının oluşmasına neden olur. Bununla birlikte, bugün lityum iyon pillerin üretim seviyesi optimizasyonu doygunluk sınırına yaklaşmış ve burada Li, Co ve Ni gibi pahalı öğelerin kullanımının ortadan kaldırılmasının kWh başına maliyette ($ / kWh) daha fazla düşüş sağlamak için hayati önem taşıdığı giderek daha açık hale gelmiştir [2]. Tedarik zincirindeki enerji güvenliği endişeleri ve jeopolitik hususlar da, bu tür malzemelere yerel erişimi olmayan ülkeleri, enerji depolama taleplerini karşılamak için alternatif kimyasallar aramaya yönlendirmiştir. Bu nedenle, sodyum iyon piller ve bunların ticarileştirilmesi, şebeke enerji depolama uygulamaları için lityum iyon pillere alternatiflerden biri olarak hizmet verecek şekilde planlanmıştır.

Geçtiğimiz on yıl, rüzgar ve güneş gibi yenilenebilir enerji kaynakları için seviyelendirilmiş enerji maliyetlerinde önemli düşüşler görüldü. Bununla birlikte, yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygın bir şekilde benimsenmesi, arzdaki kesinti zorlukları ve özellikle kentsel şebekelerde konuşlandırıldığında en yüksek talep dalgalanmalarını karşılayamama nedeniyle sürekli olarak sekteye uğramıştır. Bu nedenle, enerji depolama, yenilenebilir enerji üretimi ve tüketim için dağıtım arasındaki kopukluğu kapatmak için hayati önem taşır. Bu nedenle, pillerin evlerde, şehirlerde ve geleneksel elektrik altyapısının ulaşamadığı şebekeden uzak yerlerde konuşlandırılabilen büyük ölçekli enerji depolanması için daha pratik olduğuna inanılmaktadır.

Sodyum iyon piller sodyumun doğada fazla bulunması, kWh başına düşük maliyetleri ve çevreye zarar vermeyen doğasını içeren bir dizi fayda sunar. Sodyum

iyon piller genellikle geleneksel lityum iyon pillere kıyasla daha düşük elektrokimyasal performans sergilediği düşünülürken, yüksek kapasiteli ve yüksek güç kapasitesine sahip yüksek voltajlı sodyum bazlı katotlardaki son gelişmeler bu tür kavramlara meydan okumaya başlıyor. Günümüzün son teknoloji sodyum iyon pilleri geleneksel lityum iyon pillere yakın hacimsel enerji yoğunluklarına ulaşabilir ve bu da onları şebeke depolama pazarlarında rekabetçi kılabilecektir. Dahası, çevre dostu sodyum iyon piller, kullanım ömrü dolmuş elektrikli araçlardan ve taşınabilir cihazlardan alınan kullanılmış lityum iyon pillerin birikmesiyle artan atık pil sorunlarını hafifletebilir; bu yalnızca geleneksel toksik lityum iyon pillerin şebekeye hizmet etmek için büyük ölçeklerde konuşlandırılması durumunda daha da kötüleşebilir. Sodyum iyon pillerin düşük maliyet, iyi performans ve çevresel sürdürülebilirlik özelliklerinin elektrokimyasal şebeke enerji depolamasında karşılaşılan engellerin üstesinden gelebilmesi için lityum iyon pil kapasite ve çevrim sayılarına ulaşması için birçok araştırmacı bu konu üzerinde çalışmaktadır. Bu amaç doğrultusunda sodyum iyon piller üzerinde araştırma yapılarak elektrokimyasal performans ve kararlılıkları araştırılmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında, tabakalı yapıdaki demir mangan temelli malzemelere kobalt eklenerek, optimum oran sonrasında sodyum miktarının elektrokimyasal performans üzerindeki etkisi ve son olarak kapasiteyi artırabilmek adına potasyum katkılanarak elektrokimyasal performans üzerindeki etkileri incelendi. Elektrokimyasal testler, CR2032 düğme tipi Na-iyon piller ile gerçekleştirildi. Sentezlenen katot aktif malzemelerin yapıları; toz X-ışınları kırınımı (PXRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile incelendi ve farklı akım yoğunluklarında deşarj ile döngüsel voltametri (CV) ölçümleri ile elektrokimyasal performansının belirlenmesi hedeflenmiştir.

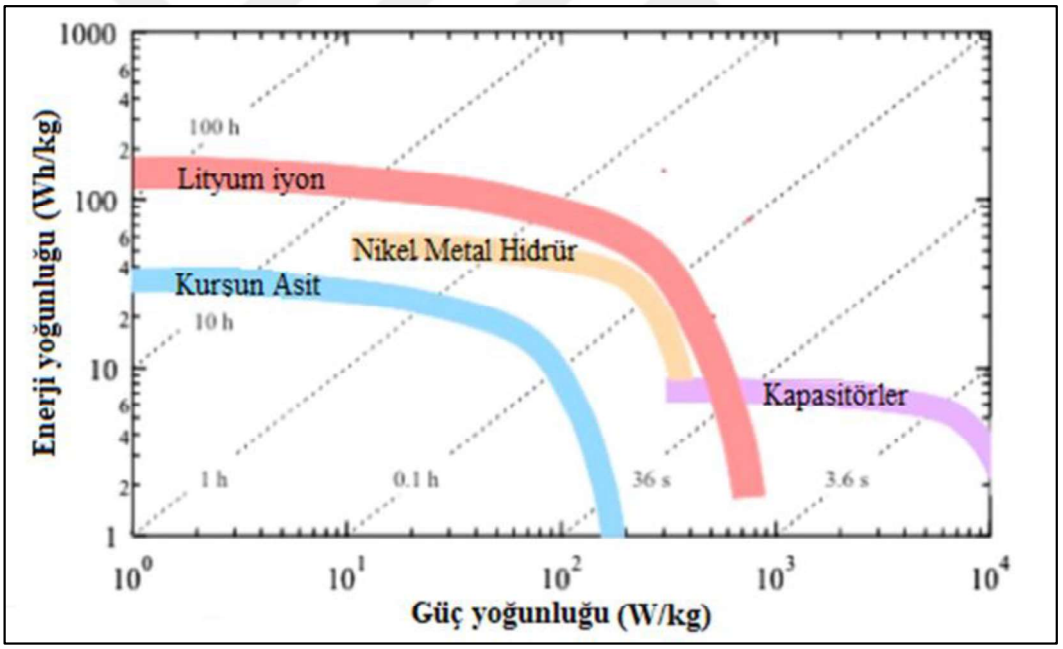
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Enerji depolama sistemleri

Hızlı bir şekilde gelişen dünyamızda, enerji ihtiyacı büyük oranda fosil yakıtlardan karşılamaktadır. Dünya genelinde artan nüfusa bağlı olarak tüketilen enerji miktarı artarken, mevcut fosil yakıt rezervlerinin miktarı gittikçe azalmakta ve çevre için kirlilik unsuru oluşturmaktadır. Bu çevre kirliliği ve fosil yakıtlarının hızla tüketimi sonucunda küresel ısınmanın sonuçları kaçınılmaz olacaktır. Fosil yakıtların yakın gelecekte tükenecek olması, artan enerji talebi, küresel ısınma ve çevre kirliliği gibi faktörler enerji depolama ve yenilenebilir enerjinin dönüşümü ile ilgili araştırmaları artırmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının en önemli konularından bir tanesi de özellikle enerji depolama konusudur [2]. Güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, biyokütle ve jeotermal enerji bol ve temiz olmalarına karşılık her alanda son kullanım için uygun değildirler. Bu kaynaklardan her zaman aynı seviyede yararlanmak mümkün değildir. Çünkü rüzgarın her an eşit kuvvetle esmediği gibi güneş ışığının da günün her saati aynı oranda gelmediği bilinmektedir. Bu nedenle, yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmak kadar, bu enerjiyi depolamak da çok önemlidir. Enerjiyi depolamak, kaynakların yetersiz olduğu durumlarda bu enerjiyi kullanabilmeye olanak sağlar. Bu sayede istenilen her an, istenilen seviyede iş yapabilme kabiliyeti ortaya çıkmış olur [3]. Aynı zamanda taşınabilir elektronik devreler (dizüstü bilgisayar, cep telefonu), medikal alanlar (vücuda implant edilen küçük aletler, kalp pili) gibi cihazların kullanımının genişletilmesi için de enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir [4].

En verimli enerji depolama sistemlerinden biri elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. Başlıca elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşüm sistemleri; bataryalar, yakıt hücreleri ve süper kapasitörlerdir. Son derece rekabetçi uluslararası arena da bataryalar artık ulusal ve stratejik öneme sahip bir araçtır. Elektriksel enerji depolama sistemleri, araştırmacılar için toplumsal ve çevresel sorunları ortadan kaldırabilmek adına, bilimsel ve teknolojik engellerin üstesinden gelmek için bir fırsattır. Özellikle yüksek enerji yoğunluğuna sahip bataryaların geliştirilmesi, küresel elektrikli ulaşım endüstrisine yüksek katkı sağlayabilir [5]. Bataryalar yüksek enerji ve düşük güç yoğunluğuna, süper kapasitörler ise düşük enerji ve yüksek güç

yoğunluğuna sahiptir. Süperkapasitörler, bataryalarda olduğu gibi biri pozitif diğeri negatif elektrottan oluşan elektro aktif maddeler içeren ve bunlar arasında yer alan bir elektrolitten oluşur. Süperkapasitörler, yük biriktirme araçlarıdır ve hızlı bir şekilde şarj/deşarj olurlar ve enerji redoks reaksiyonları ile üretilmez. Yakıt hücreleri, pillere benzer bir mekanizmaya göre çalışır ancak, tepkenler pillerde olduğu gibi depolanmayıp dışarıdan hücre ile beslenirler. Bataryalar kapalı, yakıt hücreleri ise açık sistemlerdir. Hücrenin dışından örneğin havadan oksijen ya da bir tanktan hidrojen ve hidrokarbonlar gibi yakıt alarak redoks reaksiyonları gerçekleşir. Elektrotlarda indirgenme-yükseltgenme tepkimesi sonucu elektrik enerjisi oluşur. Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri bakımından kıyaslamak için Şekil 2.1' deki Ragone grafiği kullanılmaktadır [6]. Bu diyagramda lityum iyon bataryalar yüksek enerji sistemleri olarak görülürken kapasitörler ise yüksek güç sistemleri olarak değerlendirilmektedir.



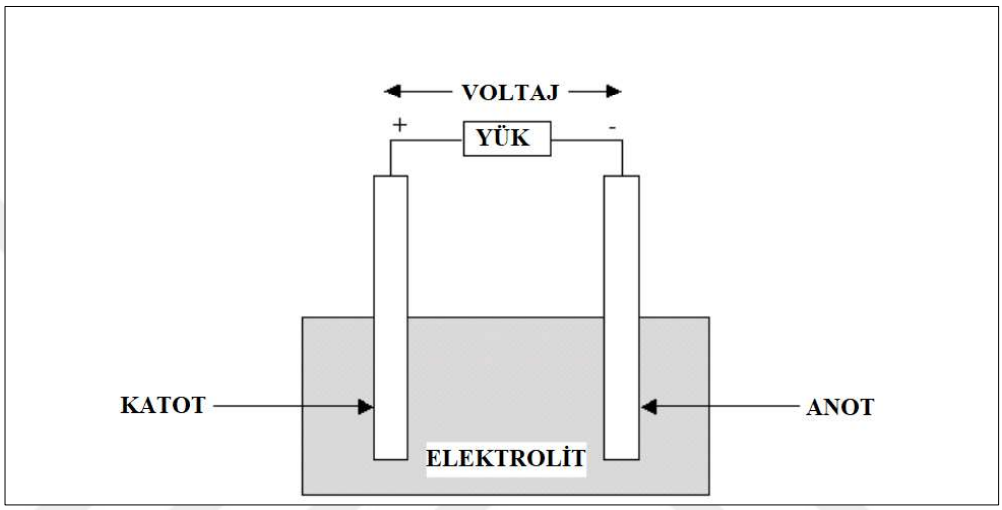
Şekil 2.1: Ragone Grafiği (Enerji yoğunluğu-güç yoğunluğu grafiği).

2.2. Piller ve Bataryalar

Piller kısaca “taşınabilen güç kaynaklarıdır”, “bir devre kapandığında ya da bir elektrik düğmesi çevrildiğinde enerji akışını sağlayabilmek amacıyla enerji depolayan elektrokimyasal ünitelerdir”, “kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal aygıtlardır” şeklinde tarif edilebilirler [7]. Batarya, bünyesindeki aktif materyallerin içerdiği kimyasal enerjiyi, elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları (redoks reaksiyonları) ile elektrik enerjisine dönüştüren enerji depolama birimleridir. Bir batarya bir veya seri, paralel ya da her iki şekilde bağlanmış birden fazla pilden meydana gelir. Yani bataryanın temel elektrokimyasal birimi pildir. Bir pil; katot (pozitif elektrot), anot (negatif elektrot), elektrolit, seperatör, kutup başları ve koruyucu tabaka (mahfaza) düzeneğinden oluşur. Anot elektrokimyasal tepkime sırasında yükseltgenerek dış devreye elektron veren negatif bir elektrot, katot indirgenerek elektron alan pozitif elektrot ve elektrolit ise anot ve katot arasında iyon transferini sağlayan bir ortamdır. Katı veya sıvı şeklinde olabilen elektrolitin bataryanın çalışması sırasında kısa devreye neden olacağından iyonik bakımdan iletken ve elektronik bakımdan yalıtkan olması istenir [8]. Seperatör, anot ve katot arasında oluşabilecek kısa devreyi önlemek için pil içinde gerekli olan zarı tanımlamak için kullanılır. Pillerin daha kompakt hale getirilmesiyle anot ve katot arasındaki boşluk çok daha küçük hale gelir ve sonuç olarak iki elektrot birbirine kısa devre yaparak muhtemel patlayıcı bir reaksiyona neden olabilir. Seperatör, anot ile katot arasına yerleştirilen iyon geçirgen, elektronik olarak iletken olmayan bir malzeme olmalıdır. Bataryalar ise bir ya da daha fazla elektrokimyasal pilin, gereken operasyon voltajı ve akım seviyelerini sağlamak üzere paralel veya seri bir düzende elektriksel olarak bağlanmasından oluşur ve aynı zamanda görüntüleme, kontrol ve diğer yardımcı elemanları (tapa, diyot vb.) bünyesinde bulundurur [9]. Bir cihaz pilin artı ve eksi kutuplarına bağlanarak devre tamamlandığında pilde bir dizi kimyasal reaksiyon gerçekleşerek elektrik üretilir. Elektrolitteki iyonlar (elektrik yüklü atom veya moleküller) anotla birleşerek oksitlenme reaksiyonu gerçekleştirir. Bu sırada yeni bir bileşik oluşur ve açığa elektron veya elektronlar çıkar. Aynı zamanda katotta iyonlar ve serbest elektronlar yeni bir bileşik oluşturur. Bu elektron transfer işlemi anot ve katot arasındaki potansiyel fark çok küçük olana kadar devam eder. Her ne kadar karmaşık görünse de gerçekleşen bu olaylar aslında oldukça basittir. Anotta

gerçekleşen reaksiyonlar serbest elektron üretir. Katotta gerçekleşen reaksiyonda ise anotta üretilen serbest elektronlar kullanılır. Pil anot ve katot olarak kullanılan maddelerden en az biri tükeninceye kadar elektrik üretmeye devam eder.

Şekil 2.2' de bir pilin temel şematik gösterimi verilmektedir. Bir pilde, negatif elektrot iyi bir elektron verici, pozitif elektrot ise iyi bir elektron alıcıdan oluşur. Elektrolit ise saf iyonik iletken bir bileşendir. Eğer anot ile katot birbirine direk olarak temas ederse pil kısa devre olur ve tüm enerji ısı olarak pilden uzaklaşır [3].



Şekil 2.2: Pilin temel şematik görünümü.

Bir pilin elektrodu aktif madde, iletken ve bağlayıcıdan oluşmaktadır. Bağlayıcının görevi iletken, aktif madde ve akım taşıyıcının bir bütün olarak bir arada tutunmasını ve iletkenin görevi ise aktif madde ile akım taşıyıcı arasında elektronik iletkenliği sağlamaktır. Elektron transferinin neden olduğu empedansın azalması için elektronlar aktif maddenin tepkime merkezine homojen olarak dağılmalıdır. Homojen elektron dağılımı için de aktif madde ile iletken arasındaki temasın çok iyi olması gerekmektedir. Tepkime sırasında aktif madde hacminin önemli ölçüde değişmesi veya aktif madde taneciklerinin çatlaması sonucu meydana gelen iletkenlik kaybı, bir kısım aktif madde taneciklerine elektron transferini engeller ve kapasite kaybına neden olur. İyonik difüzyonun neden olduğu empedansın küçülmesi, iyonların aktif madde yüzeyine kolayca ulaşmasına bağlıdır. Bu ise yüzey alanının büyük olduğu gözenekli bir elektrot yapısı ile mümkündür.

2.2.1. Pillerde Kullanılan Temel Kavramları

Kapasite: Aktif malzemede depolanan yük miktarıdır. Bir pilin kapasitesi, tek bir deşarjda verebileceği enerji miktarı olarak tanımlanır. A, amper, akım şiddeti birimidir ve birim zamanda geçen elektrik yükü miktarına denir. Saniyede bir Coulomb (C) elektrik yükü geçerse, akım şiddeti 1 A olur. Pil kapasitesi normalde amper-saat (veya mili-amper-saat) veya watt-saat olarak belirtilir.

Voltaj: Sodyum iyon pillerde, bir pilin voltajı, her bir elektrottaki sodyumun kimyasal potansiyelindeki farka eşdeğerdir. Açık devre voltajı (OCV ya da Voc), devre bağlantısı kesilmiş bir cihazın (devreden akım geçmez iken), iki terminali arasındaki elektriksel potansiyelindeki farktır.

Şarj oranı veya C-oranı: Bir pilin veya hücrenin şarj hızının veya C hızının tanımı, Ah cinsinden nominal kapasitenin bir oranı olarak Amper cinsinden şarj veya deşarj akımıdır. Örneğin: 1000 mAh kapasiteye sahip olan bir pil 0.1C hızında 1/0.1 = 10 saat boyunca pilimizden beklenen amper ise 1000/10 = 100 mA olacaktır.

Çevrim Ömrü: Pilin belli bir deşarj derinliği (DoD) seviyesine kadar deşarj ve sonra tam şarj edilmesine bir "çevrim" denir. Şarj edilebilir bir pilin kapasitesi kullanım ömrü boyunca değişir. Bir pilin ömrü veya döngü ömrü tanımı, mevcut kapasite belirli bir performans kriterine (normalde nominal kapasitenin %80' i) düşmeden önce bir pilin veya pilin belirli koşullar altında şarj edilip boşaltılabileceği döngü sayısıdır.

Kesme gerilimi: Elektronikte kesme gerilimi, bir pilin tamamen boşalmış olduğu kabul edilen ve daha sonra daha fazla deşarjın zarar verebileceği gerilimdir. Cep telefonları gibi bazı elektronik cihazlar, kesme voltajına ulaşıldığında otomatik olarak kapanır.

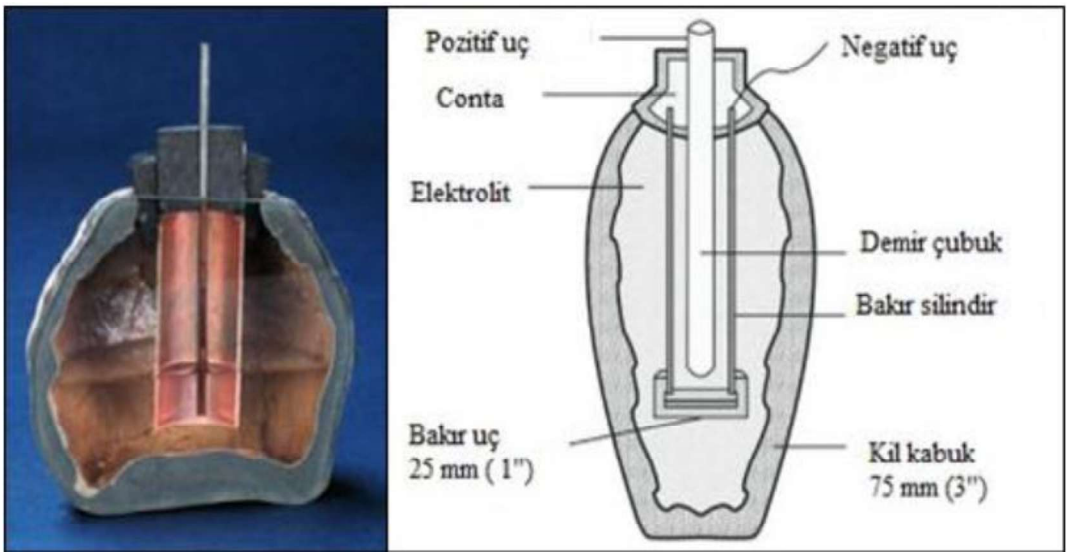
Enerji Yoğunluğu: Enerji yoğunluğu, bir pilin ağırlığına oranla ne kadar enerji içerdiğinin ölçüsüdür. Bu ölçüm genel olarak kilogram başına Watt-saat (Wh/kg) olarak sunulur. Watt-saat, bir saatte bir watt tüketime eşdeğer elektrik enerjisi ölçüsüdür.

Güç: Bir pilin gücü, deşarj sırasında boşaltılan veya şarj sırasında alınan akımın büyüklüğüne bağlıdır. Piller tipik olarak farklı akımlarda ölçülür. "C" oranları galvanostatik (sabit akım) ölçümlerde kullanılan akımları tanımlamak için kullanılır ve bir pilin şarj edildiği veya boşaldığı hızı belirtir. C terimi elektrotun tam

kapasitesidir ve pilin tam olarak şarj edilmesi veya boşaltılması için kaç saat gerekli olduğuna karşılık gelir. 1C bir saat için de pili tamamen boşaltmak veya şarj etmek için gereken akım miktarı olarak tanımlanır. 0.1C akımın onda biridir ve 10 saatte pilin şarj ve deşarj olması anlamına gelirken 2C akımın 2 katı olduğunda yarım saate pilin şarj veya deşarj olması anlamına gelmektedir.

2.2.2. Geçmişten Günümüze Batarya Çeşitleri

Pillerin tarihçesine bakacak olursak 1938 yılında arkeolog Wilhelm Konig Bağdat yakınlarında kazı yaptığı sırada tuhaf kil çölekler buldu. Milattan önce 2000'li yıllardan kalma olduğu anlaşılan ve yaklaşık 13 cm boyundaki bu kaplarda bakırla kaplanmış demir çubuklar bulunuyordu. Testler sonucu bu kapların içinde bir zamanlar sirke gibi asidik bir sıvının konulduğu anlaşıldı. Bu sonuç Konig' in bulduğu kapların antik çağlardan kalma piller olduğu sonucuna ulaşmasını sağladı (Şekil 2.3). Bu keşfin ardından bulunan antik kalıntıların benzerleri yapılarak gerçekten de elektrik akımı üretebildikleri görüldü.



Şekil 2.3: Bağdat pili.

İtalyan fizikçi Alessandro Volta 1800 yılında Volta pili olarak bilinen pili icat etti. Bu düzenek ilk elektrik üreten düzenek olmasa da, sabit ve uzun süreli elektrik üreten ilk düzenektir. Bununla birlikte Volta'nın keşfinin bazı zayıf yanları bulunmaktaydı. Karton veya kumaşı sıkıştırıp tuzlu suyu dışarı atmaması için levhaların boyutları

kısıtlı olmak durumundaydı. Ayrıca metal levhalar hızla aşınmakta ve bu olumsuzluklar Volta pilinin ömrünün çok kısa olmasına yol açmaktaydı. Tüm bu eksikliklerine rağmen SI birim sisteminde Volta'nın elektromotor kuvvet birimi ve potansiyel fark birimi Volt olarak adlandırılmıştır. Pillerin tarihindeki ikinci büyük gelişme 1836 yılında İngiliz kimyager John Frederick Daniell' in, Daniell pilini yapmasıdır. Daniell pilinde cam bir kavanozun dibine bakır bir levha yerleştirilmiş, kavanoz bakır sülfat çözeltisi ile yarısına kadar doldurulmuş, bakır sülfat çözeltisinin üst kısmına çinko levha asılmış ve ardından kabın kalanı çinko sülfat ile doldurulmuştur. Çinko levhaya bağlanan kablo negatif, bakır levhaya bağlanan kablo ise pozitif kutup görevi görmektedir. Daniell pili sabit duran makine ve cihazlar için ideal bir çözüm olmuş, elektrik üretimi ve dağıtımı gelişinceye kadar kapı zili ve telefonlar için güç kaynağı olarak kullanılmıştır.

1868 yılında Georges Leclanché kendi soyadı ile anılacak olan pili bulmuştur. Leclanché tarafından tasarlanan pil sisteminde çinko çubuk negatif elektrot olarak, karbon çubuk ise pozitif elektrot olarak amonyum klorür çözeltisinin içine daldırılmıştır. Pozitif elektrot, içi kilden, dışı ise mangan dioksit tozu ile karbon kullanılarak oluşturulmuş bir kaplama ile çevrilmiştir. Bu sistemin, 1800'lü yılların sonuna doğru, deneyin yapıldığı cam kap, çinko kap ile değiştirilerek, patenti alınmıştır. Aynı zamanda oluşan gerilim 1.5 volta ulaştığı için günlük kullanıma da girmiştir. Anlatılan tüm bu piller birincil bataryalar (şarj edilemeyen) olarak adlandırılmaktadır.

Piller elektrokimyasal tepkimenin tersinir olup olmamasına göre doldurulamaz (birincil) ve doldurulabilir (ikincil) piller olmak üzere iki gruba ayrılır. Elektrokimyasal tepkimenin tersinmez olduğu pillere doldurulamaz pil, tersinir olduğu pillere de doldurulabilir pil denir. Doldurulamaz piller düşük maliyete, uzun raf ömrüne, yüksek enerji yoğunluğuna ve kullanım kolaylığına sahiptir ve bu yüzden çeşitli elektronik ve elektrikli cihazlarda kullanılmaktadır. Doldurulabilir piller ise binlerce defa şarj deşarj edilerek yeniden kullanılabilir olması nedeniyle çevre açısından avantajlıdır. Modern pillerde kimyasal reaksiyonları hızlandırmak için çeşitli kimyasallar kullanılır. Kullanılan farklı kimyasallar farklı pil türlerinin ortaya çıkmasına yol açmıştır.

Birincil piller elektriksel olarak yüklenemezler ve bir kere kullanıldıktan sonra atılırlar. Çinko-karbon piller, 1800' lü yılların ikinci yarısında keşfedilmiş olan kuru

pillerden olup piyasada en çok tüketilen pillerdendir. Diğer pillere göre maliyetlerinin düşüklüğü, ortalama bir performans değerine sahip olmaları ve kolayca bulunabilmelerinden ötürü günümüzde halen yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu tip piller çok amaçlı pillerdir, ayrıca Piyasada oldukça tüketilen bir diğer birincil pil olan alkali pillerle kıyaslandığında enerji yoğunlukları düşük ve kullanım ömürleri daha kısadır. Çinko-karbon pillerde en sık rastlanan problem sızıntı problemidir [10]. Diğer bir sorun ise korozyon ve serbest hale geçme eğiliminde olan hidrojendir. Bu sorunu bertaraf etmek amacı ile başta civa olmak üzere kadmiyum, nikel, mangan ve kalay gibi metaller de kullanılmaktadır [10]. Alkali piller, kurşun plakaların ağırlığını ve mekanik zayıflığını yenmek için tanıtıldı. Alkalin pilin ana çalışma prensibi çinko (Zn) ile manganez dioksit (MnO_2) arasındaki reaksiyona dayanmaktadır [11]. Çinko-hava piller, asırlık bir pil teknolojisidir, ancak son zamanlarda yeniden canlanan ilgi çekmiştir. Lityum iyona kıyasla çok daha düşük bir maliyetle daha büyük depolama kapasitesi ile çinko-hava piller, elektrikli araçlara güç sağlamak için gelecekteki en uygun seçeneklerden birini açıkça temsil ediyor. Ancak, bunlarla ilgili bazı teknik sorunlar henüz çözülmedi. CO_2' nin batarya performansı üzerindeki zararlı etkisi de vurgulanmış ve olası çözümler özetlenmiştir [12]. Çinko-hava piller şarj edilemeyen piller grubundadır ve çinkonun havanın oksijeni ile oksidasyonu ile çalışırlar. Enerji yoğunluğu yüksektir ve üretimi ekonomiktir. İşitme cihazlarında ve elektrikli araçlarda kullanılırlar. Gümüş oksit katot, belki de en çok yönlü elektrot malzemelerinden biri olarak kabul edilebilir. Diğer anotlarla birleştirildiğinde ve ilgili elektrolit yönetim sistemi, gümüş elektrot, çok çeşitli elektrokimyasal sistemler oluşturur. Düşük güç için, gümüş oksit-çinko veya gümüş-kadmiyum tercih edilen sistem olacaktır. 50 yıldan fazla bir süredir, birincil ve ikincil gümüş -çinko piller nedeniyle çeşitli uygulamaları çekmiştir [13]. Gümüş oksit pil ağırlık oranı açısından çok yüksek bir enerjiye sahip olan bir primer hücredir. Düğme piller olarak küçük boyutlarda, ya da gümüş oksit kimyasının üstün performansının maliyet unsurlarından daha fazla olduğu geniş özel tasarımlı pillerde mevcuttur. Civa oksit piller, birincil pil olan yeniden şarj edilemeyen elektrokimyasal bir pildir. Civa piller, alkali bir elektrolit içinde cıva oksit ile çinko elektrotlar arasında bir reaksiyon kullanır. Deşarj sırasındaki voltaj pratik olarak 1,35 volt' ta sabit kalır ve kapasite, benzer boyuttaki bir çinko-karbon pilinkinden çok daha büyüktür. Cıva piller saatler, işitme cihazları, kameralar

ve hesap makineleri için düğme piller şeklinde ve diğer uygulamalar için daha büyük formlarda kullanılmaktadır.

İkincil yani şarj edilebilir pillerin kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları geri dönüşümlüdür. 1859' da Fransız doktor Gaston Planté tarafından icat edilen kurşun asit, ticari kullanım için ilk şarj edilebilir bataryaydı. İleri yaşına rağmen, kurşun kimyası günümüzde yaygın olarak kullanılmaya devam etmektedir. Popülerliğinin nedenleri arasında güvenirliliği ve watt başına maliyet bazında ucuzluğu bulunmaktadır. Kurşun asit pilleri; aküler, otomobiller, golf arabaları, forkliftler, denizcilik ve kesintisiz güç kaynakları (UPS) için uygun maliyetli hale getirir. Kurşun asit bataryanın ızgara yapısı bir kurşun alaşımından yapılmıştır. Saf kurşun çok yumuşaktır ve kendini desteklemez, bu nedenle mekanik mukavemeti elde etmek ve elektriksel özellikleri iyileştirmek için küçük miktarlarda başka metaller eklenir [14].

1899'da Waldemar Jungner tarafından icat edilen nikel-kadmiyum pil, kurşun aside göre çeşitli avantajlar sunuyordu ancak Ni-Cd için malzemeler pahalıydı. 1932'de, aktif malzemeleri gözenekli nikel kaplı bir elektrotun içine yerleştirmek için ilerlemeler yapılarak; 1947'de şarj sırasında oluşan gazları emerek daha fazla gelişme meydana geldi ve bu da modern sızdırmaz Ni-Cd pilin bulunmasıyla sonuçlandı. Uzun yıllar boyunca iki yönlü telsizler, acil tıbbi ekipman, profesyonel video kameralar ve elektrikli aletler için tercih edilen pil seçimiydi. 1980'lerin sonlarında, ultra yüksek kapasiteli Ni-Cd, standart Ni-Cd' den yüzde 60' a kadar daha yüksek kapasitelere ulaştı. Bununla birlikte, Ni-Cd sisteminin tercih edilmesinin sebepleri arasında mekanik sertlik, iyi düşük sıcaklık davranışı, yüksek hızlı deşarj ve basit kullanımı gösterilebilir. [15]. Lityum-iyon pillere göre maliyetlerinin daha düşük olması ve dayanımlarının ortalamanın üzerinde olması nikel-kadmiyum pilleri cazip kılmaktadır. Bununla birlikte kurşun-asit pillere göre maliyetlerinin yüksek olması, düşük enerji yoğunluklarına sahip olmaları dezavantaj olarak gösterilebilir. Ayrıca içerdikleri kadmiyumdan kaynaklı yüksek toksisite değerleri de dezavantajları arasında sayılabilir [16].

Günümüzde nikel-hidrojen pilleri hücre başına binlerce dolar maliyete sahip olmaları, ilaveten oldukça iri olmalarından ötürü yoğunlukla uydu teknolojilerinde kullanılmaktadır [17]. Nikel-metal hidrür pillerle ilgili yapılan araştırmalar hücre içerisindeki metal hidrür alaşımların stabil olmamasından ötürü bir süre hız kesmiş,

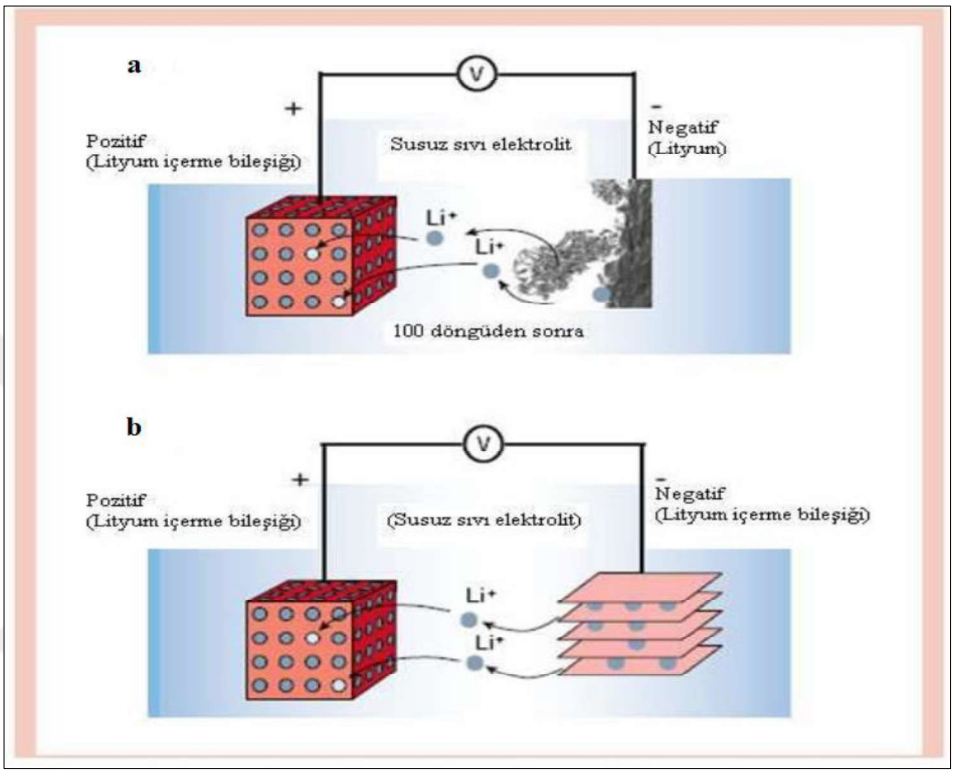
1980'lerin başlarında ise yeni metal hidrür alaşımların geliştirilmesi ile bu problem aşılmış ve çalışmalar hız kazanmıştır.

1990'lı yılların başlarında ticari hale getirilen lityum iyon piller, nikel kadmiyum (Ni-Cd) ve nikel-metal hidrür (Ni-MH) gibi nikel esaslı pillere nazaran daha hafiftir (lityum, standart koşullar altında en hafif katı elementtir). Bununla birlikte yüksek enerji yoğunluğu, kapasite ve güç bakımından daha üstün olduğu için, boyut ve uzun kullanım süresi açılarından nikel esaslı pil teknolojilerinden daha avantajlıdır. Lityum iyon pillerin bir diğer önemli özelliği Ni-Cd pillerde görülen hafıza etkisinin görülmemesidir. Hafıza etkisi, Ni-Cd pillerin üst üste tam olarak boşalmadan şarj edilmesi sonucu pilin son şarj seviyesini hatırlaması, zaman içinde bu uygulamanın devam etmesi durumunda pilin ömrünün kısalması ve maksimum kapasitesini kaybetme özelliğidir. Lityum iyon pilleri şarj etmek için tamamen boşalmalarını beklemek veya tam olarak şarj etmek gerekmez. Ayrıca lityum iyon pillerin zamana bağlı olarak kendi kendine deşarj olma hızı da nikel esaslı teknolojilere göre hayli düşüktür [18, 19].

2.3. Lityum İyon Piller

Lityum, tüm metaller arasında en güçlü indirgeyici (indirgenme potansiyeli -3,04 V vs. standart hidrojen elektrot, SHE) ve en hafif (özgül ağırlık ρ=0,53 g/cm^3 ve moleküler ağırlığı M=6,94 g/mol) metaldir. Lityum metali sahip olduğu bu iki vazgeçilmez özelliğinden kaynaklı yüksek gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluğuna sahiptir [20]. Bu özellikleri nedeniyle metalik lityumun, doldurulabilir lityum pillerde anot aktif madde olarak kullanılması avantajlı görünmektedir. Fakat metalik lityum, doğası gereği özellikle de şarj esnasında stabilitesini koruyamamaktadır. Bunun yanısıra anotta kullanılan lityum metali yüksek çevrim sayılarına ulaşıldığında katoda doğru dallı büyümesi sonucu oluşan kısa devre, pilin kısa sürede yüksek sıcaklığa çıkması ve patlamaya neden olmaktadır [21]. Lityumun anot aktif madde olarak kullanıldığı doldurulabilir lityum piller, oluşan bu güvenlik problemi nedeniyle 1991 yılında piyasadan geri çekilmiştir [20]. Lityum pillerde araştırmalar anot aktif madde olarak metalik lityum yerine tabakalı grafit ve metal oksit yapılarına kaymış ve yeni materyaller geliştirilmiştir. Geliştirilen yeni materyallerin hiçbiri metalik lityumun enerji yoğunluğuna sahip olmasa da şarj ve

deşarj esnasında alınabilecek basit önlemlerle son derece güvenlidir ve kararlılığını korumaktadır. Metalik lityumun anot olarak kullanıldığı doldurulabilir lityum pillerde 100 döngüden sonra dallı büyümenin olduğu buna karşın grafit veya içerme bileşiklerinin kullanıldığı pillerde ise böyle bir büyümenin olmadığı şekil 2.4' de şematik olarak gösterilmiştir.

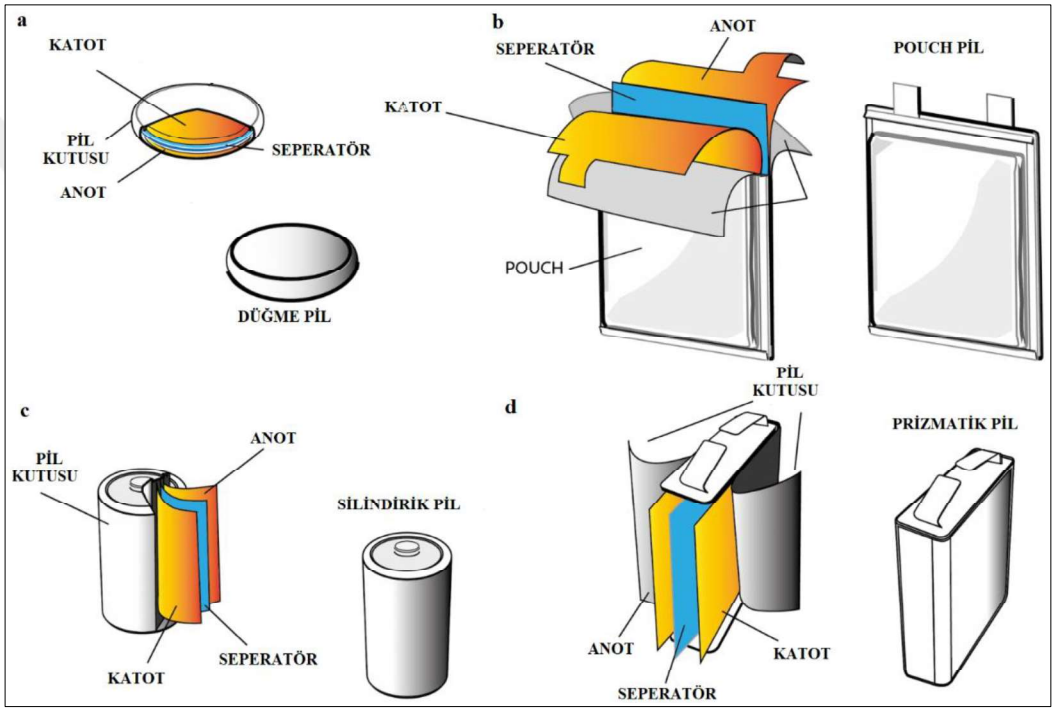


Şekil 2.4: a) Metalik lityum ve b) Grafit veya bir içerme bileşiğinin anot olarak kullanıldığı doldurulabilir pillerin 100 döngüden sonra anot yapısındaki değişme.

Günümüzde ticari olarak kullanılan Li-iyon pillerde katot olarak lityum metal oksit veya metal polianyonik bileşikler ($LiCoO_2$ ya da $LiFePO_4$), anot olarak ise grafit kullanılır [22]. Katmanlı yapıya (layered structure) sahip $LiCoO_2$ katot malzemesi ilk kez 1979' da Goodenough ve arkadaşları tarafından kullanılmış ve yüksek çevrim kararlılığı elde edilmiştir [23]. $LiCoO_2$ katotun keşfi, endüstriyel ölçekte üretimin başlaması ve Li-iyon bataryaların ticarileşmesindeki en önemli adım olmuştur. Lityum metal elektrot yerine kullanılan grafit anodun keşfi ise 1982' de Rachid Yazami tarafından olmuştur. Grafit tabakaları arasına lityumun elektrokimyasal olarak geri dönüşümlü (reversible) ilavesi (intercalation) gösterilmiştir [24]. İlk ticari lityum iyon pili (Li_xC_6 grafit anot ve $Li_{1-X}MO_2$ katot arasında Li^+ iyonunun değişimi) (M, geçiş metali çoğunlukla Co, bazen ise Ni ya da Mn) 1991 yılında Japon Sony firması

tarafından geliştirilerek piyasaya sürülmüştür [25] ve en eski kurşun-asit pillerden 5 kat daha fazla enerji depolamaktadır (3,8 V ortalama voltajda yaklaşık 180 Wh/kg) [26]. Sony tarafından geliştirilen lityum iyon pili yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek deşarj voltaj değerine sahip olup anot aktif madde olarak grafit ve katot aktif madde olarak da tabakalı yapıya sahip $LiCoO_2$ içerme bileşiğinin kullanıldığı bir pildir.

Ticari lityum iyon pilleri genel olarak anot, katot, elektrolit, seperatör ve pil kutusundan oluşmaktadır. Şekil 2.5' de görüldüğü gibi düğme, pouch (kese), silindir ve prizmatik olmak üzere dört farklı tipte üretilmektedir.

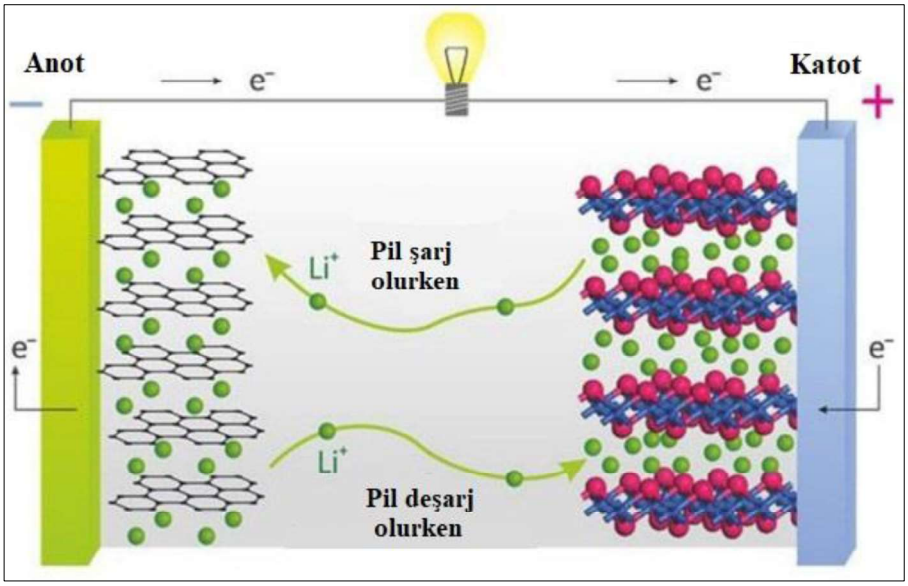


Şekil 2.5: a) Düğme, b) Pouch, c) Silindir ve d) Prizmatik lityum iyon pilleri.

2.3.1. Lityum pillerin çalışma prensibi

Temel olarak elektrokimyasal piller kendiliğinden gelişen bir redoks reaksiyonunun ortaya çıkardığı enerjiden elektrik akımı üretebilen cihazlardır. Bir Li-iyon pildeki durum ise, lityum iyonlarının bir elektrottan diğerine elektrolit yoluyla geçmesi sırasında elektronların da eş zamanlı olarak bir dış devrede hareket etmeleri şeklinde açıklanabilir. Kimyasal dengeye ulaşamamış olan piller, elektrotlar arasındaki reaksiyonlar sonucunda, elektronların dış bir devreden geçmesini sağlar. Elektronların devreyi tamamlaması için gerekli olan enerji miktarı

pozitif ve negatif elektrot arasındaki potansiyel farka bağlı olarak değişir. Bu nedenle, negatif elektrot potansiyelinin düşük ve pozitif elektrot potansiyelinin yüksek olması durumunda pil içerisindeki voltaj farkı maksimize edilecektir. Pil hücrelerinde redoks prosesleri ya da yarı reaksiyonlar fiziksel biçimde iyonik olarak iletken ancak elektriksel olarak yalıtkan olan bir seperatör vasıtasıyla ayrılırlar. Pilin kapasitesi ise elektrotlar arasındaki potansiyel farkı ile belirlenir. İki yarı reaksiyonun standart elektrot potansiyelleri arasındaki $\Delta\varepsilon_0$ potansiyel farkı pilin voltajını verir. Lityum metali tek başına ele alındığında en yüksek negatif voltaja ($\Delta\varepsilon_0$ =-3,045 V) sahip metaldir ve buna karşılık en yüksek pozitif oksitlenme potansiyeli nedeni ile de negatif elektrotlar için en uygun adaydır [27]. Bir pilin içerisinde depolanan enerji miktarı üç şekilde maksimize edilebilir. (i)İki elektrot arasındaki kimyasal potansiyel farkını olabildiğince yüksek tutmak, (ii) taşınan elektron başına düşen reaktant kütlesini veya hacmini olabildiğince düşük tutmak ve (iii) elektrolitin, kimyasal reaksiyonlar sırasında tüketilmemesini sağlamak. Bu üç parametre, bir pilde depolanan enerjiyi doğrudan etkileyen ana faktörlerdir [28]. Temel olarak bir lityum iyon pili pozitif bir elektrot (katot), negatif bir elektrot (anot), çözünmüş tuzlar içeren bir elektrolitten (sıvı ya da katı) ve iki elektrotu birbirinden ayıran bir seperatörden meydana gelmektedir. Lityum iyonları elektrotlar arasında sürekli olarak bir geliş ve gidiş sağlar. Şekil 2.6' da lityum iyon pillerinin temel çalışma prensibi görülmektedir. Şarj süreci boyunca lityum iyonları katottan ayrılarak elektrolit yoluyla seperatörden geçer ve anot malzemesi ile bileşik oluştururlar. Benzer şekilde katottan serbest hale geçen elektronlar ise dış bir devre yoluyla anot malzemesi tarafından tutulurlar. Bunun tam tersi durumunda ise deşarj işlemi meydana gelmektedir [5].



Şekil 2.6: Şarj edilebilir lityum iyon pillerde şarj/deşarj olayının şematik gösterimi.

Günümüzde hala pazarın büyük bir bölümünü oluşturan Grafit-$LiCoO_2$ çifti üzerinden, bir lityum iyon pilin reaksiyon mekanizması şu şekildedir;

Katot: $LiCoO_2 \longleftrightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^-$ (2.1)

Anot: $6C + xLi^+ + xe^- \longleftrightarrow Li_xC_6$ (2.2)

Tüm reaksiyon: $6C + LiCoO_2 \longleftrightarrow Li_xC_6 + Li_{1-x}CoO_2$ (2.3)

$LiCoO_2$, Li^+ ve Co^{+3} katmanlarının alternatif bir dizilimi ile ortaya çıkan stokiometrik oktahedral kafes yapısına sahiptir. Şarj işlemi sırasında, lityum iyonları (iyonik durumda) pozitif elektrot malzemesinin tabakalı yapısından ayrılır, bir elektron açığa çıkar ve aynı zamanda Co^{3+} yapısı oksitlenerek Co^{+4} yapısına dönüşür. Deşarj işlemi sırasında ise, Li^+ yapısının kafes içine girmesiyle Co^{+4} yapısı bir elektron kazanarak Co^{+3} yapısına indirgenir. Negatif elektrot durumunda ise grafit üzerinden gidilirse, Li^+ yapısının grafit ara katmanlarına girmesiyle birlikte aynı anda atomik yapıdaki lityuma dönüşebilmek için kafes yapıdan bir elektron çeker. Deşarj işlemi sırasında, atomik yapıdaki lityum bir elektron kaybederek iyonik duruma yani lityum iyonuna dönüşür ve grafit tabakalarından ayrılır. Lityum, pozitif elektrot ve negatif elektrot arasında ileri ve geri hareket ettiğinden, ilk öncelerde bu durum sallanan sandalye bataryası

veya salıncak batarya olarak adlandırılmıştır [29]. Sony ise bu reaksiyonlardan yola çıkarak mekanizmayı Lityum iyon pil olarak adlandırmış ve bu şekilde yaygınlaşmıştır [30, 31].

2.4. Sodyum İyon Piller

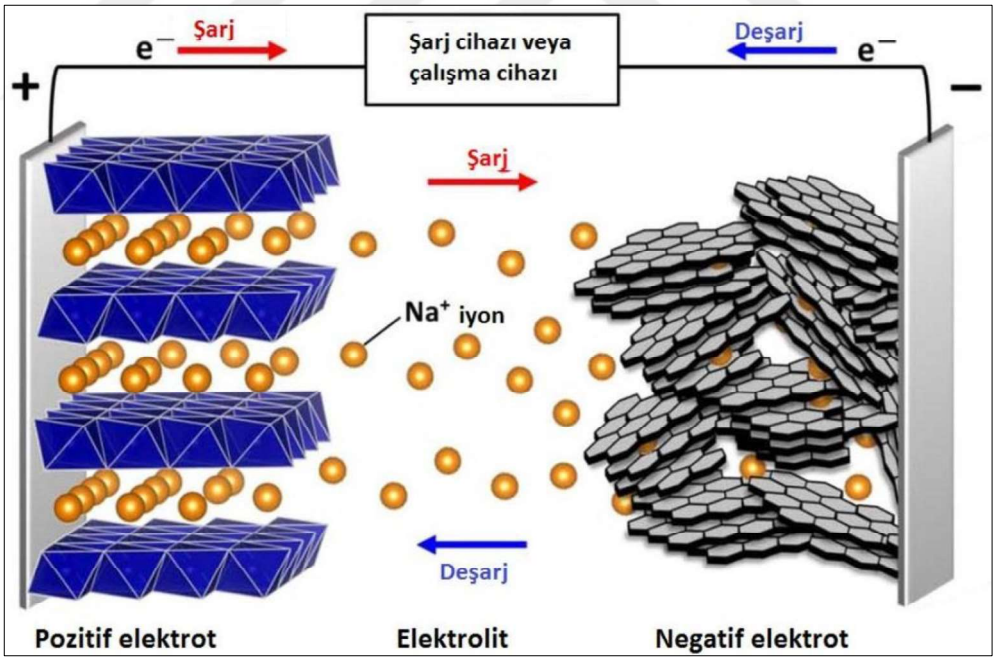
Aslında sodyum-iyon piller ile ilgili araştırmalar, lityum-iyon piller ile aynı döneme (1970-1980) rastlamaktadır [32]. Ancak lityum iyon pillerden elde edilen ticari başarı nedeni ile sodyum iyon pil çalışmaları kesintiye uğramıştır [33]. Li-iyon piller yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahiptir ve bu nedenle her ikisi de yenilenebilir enerji sistemleri ile elektrikli araçlar da büyük ilgi görmektedir. Ancak, büyük ölçekli Li-iyon pillerin üretimi maliyetli ve lityum kaynakları sınırlıdır [34]. Lityumun doğada kısıtlı miktarda bulunması ve artan talepler lityum iyon maliyetlerin atmasına yol açmaktadır. Günümüzde sodyumun doğada bol miktarda bulunması ve düşük maliyet ile elde edilebilmesi nedeniyle oda sıcaklığında kullanılan sodyum iyon piller üzerine araştırmalar yeniden hız kazanmıştır.

Sodyum, lityumdan sonra ikinci en hafif ve en küçük alkali metaldir. Dolayısıyla elektrokimyasal ekleme/çıkarmanın lityum-iyon pilleri ile aynı şekilde olduğu düşünüldüğünde, enerji yoğunluğundaki kayıp mümkün olduğunca en asgariye indirilebileceği beklenir. Ayrıca, Li-iyon pillerin aksine, negatif elektrottaki akım toplayıcısı olarak alüminyum kullanılabilir. Çünkü sodyum metali alüminyum ile alaşım oluşturmaz ve bu da sodyum iyon pilleri için bir maliyet avantajı teşkil eder. Bu nedenle, lityum iyon pillerinde Li-Al alaşımının oluşmasına karşın, anotta bakır akım toplayıcı yerine çok daha düşük maliyetli olan alüminyum kullanılabilir [35]. Sodyum iyon piller termal kaçaklara daha az eğilimli olduklarından teknolojik olarak daha güvenli oldukları kabul edilebilir [36].

Sodyumun, lityuma nazaran yer küremizde çok daha fazla bulunması, yerkabuğunda ve denizlerde sonsuz miktarda sodyum kaynağı bulunması ve yer küremizde en fazla bulunan 6. element olması rezervlerinin yer küremizde homojen bir dağılım sergilemesi, aday gösterilmesindeki en büyük etkenlerdir. Sodyum düşük maliyetli, uzun çevrim sayısı ve şarj edilebilir pillerde yüksek güvenliğe sahip olması önemli parametrelerdendir [37]. Bir ton lityum maliyeti 5000$ civarında iken,

sodyumun ton maliyeti 160$ civarındadır [38]. Bu sebeplerden ötürü sodyum bataryalar üzerine çalışmalar giderek artmaktadır.

Şekil 2.7' de görüldüğü gibi, iyon taşıyıcıları hariç, sodyum iyon pillerinin pil bileşenleri ve elektrik enerjisi depolama mekanizmaları temelde lityum iyon pilleri ile aynıdır. Bu benzerlik, her iki sistemin aynı bileşenleri kullanmalarına imkân sağlamaktadır. Ancak, bu sistemler arasında bazı farklar mevcuttur. Örneğin, sodyumun iyonik çapı (1,02 Å), lityumun iyonik çapına (0,76 Å) oranla daha geniştir (Tablo 2.1). Atom çaplarındaki farklılık, faz kararlılığını, taşınım özelliklerini ve ara faz oluşumunu etkilemektedir [39]. Üstelik, sodyum iyonu lityumdan ağırdır ve daha düşük standart elektrot potansiyeline sahiptir. Standart Hidrojen Elektrota (SHE) göre sodyum iyonunun yükseltgenme potansiyeli -2,71 V iken lityum iyonunun -3,02 V'dir. Bu sebepler yüksek performanslı sodyum iyon batarya sistemleri gerçekleştirmek için bazı zorlukların oluşmasına yol açmaktadır. Bu engellerin üstesinden gelebilmek için iyi çevrim ve hız performansı ile yüksek spesifik kapasiteye sahip yeni elektrot malzemelerinin geliştirilmesi üzerine önemli çalışmalar yapılmaktadır.



Şekil 2.7: Bir sodyum iyon pilin çalışma prensibi.

Sodyum iyon pilleri sodyum iyonlarının girip/çıktığı aktif malzemeler ile kaplanmış katot, anot ve bu elektrotlar arasında sodyum iyonlarının taşınmasını sağlayan elektrolitten oluşur. Elektrolit olarak $NaClO_4$ veya $NaPF_6$ sodyum tuzunun

etilen karbonat (EC)-dietil karbonat (DEC) karışımı veya etilen karbonat-propilen karbonat (PC) karışımı susuz çözücülerdeki çözeltisi kullanılmaktadır.

Tablo 2.1: Sodyum ve lityum metallerinin fizikokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması.

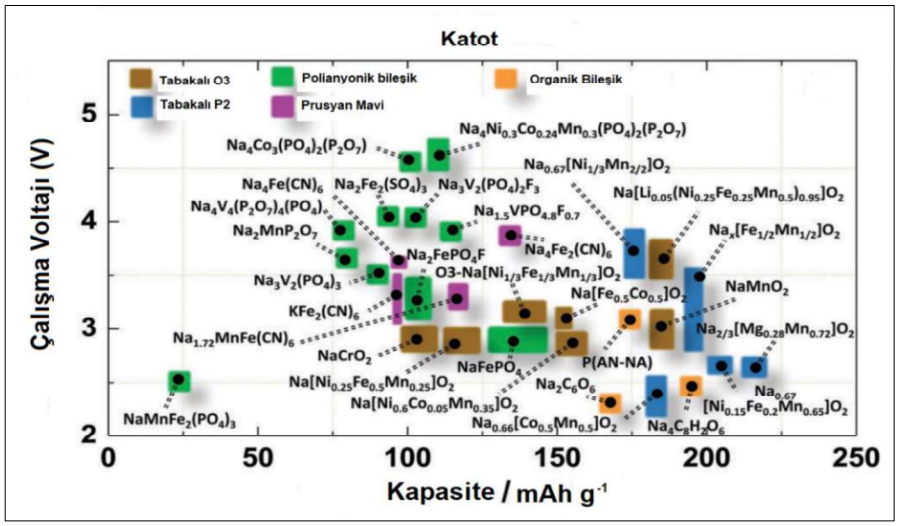
	Sodyum (Na)	Lityum (Li)
Potansiyel (V karşı SHE)	-2,71	-3,04
İyonik Çap (Å)	1,02	0,76
Atomik Ağırlık (g)	22,99	6,97
Erime Noktası (°C)	97,7	180,5
Dünyadaki Rezervi (%)	2,6	<0,005

Sodyum iyon tam hücrelerinde negatif elektrot olarak metalik sodyum yerine sert karbon veya metal oksit bileşikleri kullanılmaktadır. Sodyum iyon pillerde en büyük engel uygun anot malzemesinin geliştirilememesidir. Yarıçapının büyük olması nedeniyle sodyum, grafit ile içerme bileşiği oluşturamamaktadır. Bu yüzden grafit negatif elektrot olarak kullanılamaz. Pratik kullanıma uygun, güvenli, ucuz ve uzun ömürlü anot maddesinin bulunması halen büyük bir sorundur. Şekil 2.7' de görüldüğü gibi şarj ve deşarj sırasında bir sodyum iyon pilde meydana gelen elektrokimyasal tepkime gösterilmektedir. Sodyum iyon pillerde dolma/boşalma sırasında gerçekleşen tepkime türüne içerme (insertion) tepkimesi ve tepkimenin gerçekleştiği anot ve katot aktif maddelere de içerme bileşikleri (konak-konuk) denmektedir. İçerme bileşikleri, konak adı verilen bir kristalin örgü boşluğuna konuk adı verilen uygun büyüklükteki bir atom ya da atom grubunun yerleşmesiyle oluşan bileşiklerdir. Konuk atom veya atom gurubunun konak türün kristal örgü boşluğuna yerleşmesi sonucunda konak türün elektronik özelliklerinde önemli değişiklik olurken kristal yapısında çok az değişiklik meydana gelmektedir. Dolma sırasında sodyum iyonları örneğin $NaMO_2$ (burada M=Ni, Fe, Co ve Mn) gibi katot aktif maddenin kristal örgü boşluklarından ayrılarak elektrolit içinden geçtikten sonra anot aktif maddenin (sert karbon gibi) kristal örgüsüne katkılanırken, deşarj sırasında bunun tam tersi olmaktadır. Dış devreden ise dolma ve boşalma sırasında sodyum iyon akışını karşılayacak miktarda akım geçmektedir. Kristal yapının çok az değişmesi tepkimenin tersinir olmasına neden olmaktadır.

En umut verici iki sınıf olan ve en fazla dikkati çeken ve gelişmenin gerçekleştirildiği polianyonik materyaller ve tabakalı geçiş metal oksitler ile bugüne kadar, geniş bir potansiyel sodyum-iyon katot malzemeleri yelpazesi araştırılmıştır. Polianyonik bileşiklerin sağlam yapısı, iyi bir yapısal stabiliteye sahip oldukları ve kolay Na^+ taşınmasına izin veren kanallara sahip oldukları anlamına gelir. Tabakalı sodyum metal oksit yapılarının sentezlenmesinin nispeten kolay olduğu, ayrıca yüksek enerji yoğunlukları ve voltajları sağlayabildiği gözlenmiştir [40].

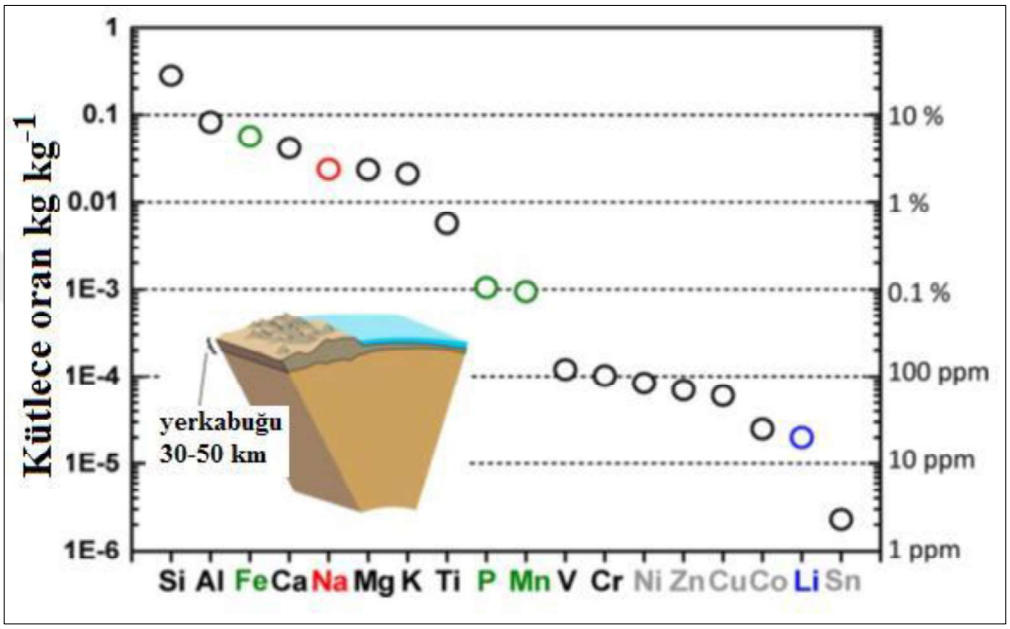
2.4.1. Katot Elektrot Malzemeleri

Lityum iyon bataryalara benzer şekilde, sodyum iyon bataryalarda da yüksek oranda geri dönüşümlü katot malzemeleri elektrotlar ve elektrolit yapılar arası hareketleri kolaylaştıran içeren reaksiyonuna ihtiyaç vardır. Bu sayede sodyum iyon bataryaların yüksek kapasitesi ve iyi çevrilebilirliği sağlanabilecektir. Bu elektrot malzemeler esas olarak tabakalı metal oksitler, polianyonlar, tünel yapılı katotlar, Prusya mavisidir. Sodyum iyon pillerin en önemli bileşeni olan katot aktif malzemelerin, elektrokimyasal performans üzerindeki önemli etkileri, spesifik enerji, çevrim sayısı ve spesifik güce olan etkisinden dolayı daha fazla ilgi artmaktadır [41]. Sodyum iyon pillerde kullanılan bazı katot aktif maddelerin spesifik kapasitesine karşı çalışma voltajı değerleri Şekil 2.8' de görülmektedir.



Şekil 2.8: Sodyum iyon pillerde kullanılan bazı katot aktif maddelerin spesifik kapasitesine karşı çalışma voltajı.

Elektrik enerjisi depolama gibi büyük ölçekli uygulamalarda kullanılan pilin ucuz olması en önemli özelliktir. Pilin maliyetini etkileyen en önemli bileşen elektro aktif maddelerin maliyeti ve bolluğudur. Sodyum iyon pillerde ticari katot aktif madde olarak kullanılma potansiyeli bulunan sodyum, demir ve mangan elementleri ucuz ve bol bulunan elementlerdir. Bazı elementlerin yer kabuğundaki bolluğu Şekil 2.9' da verilmiştir [42].



Şekil 2.9: Yer kabuğunda bulunan elementlerin bolluğu.

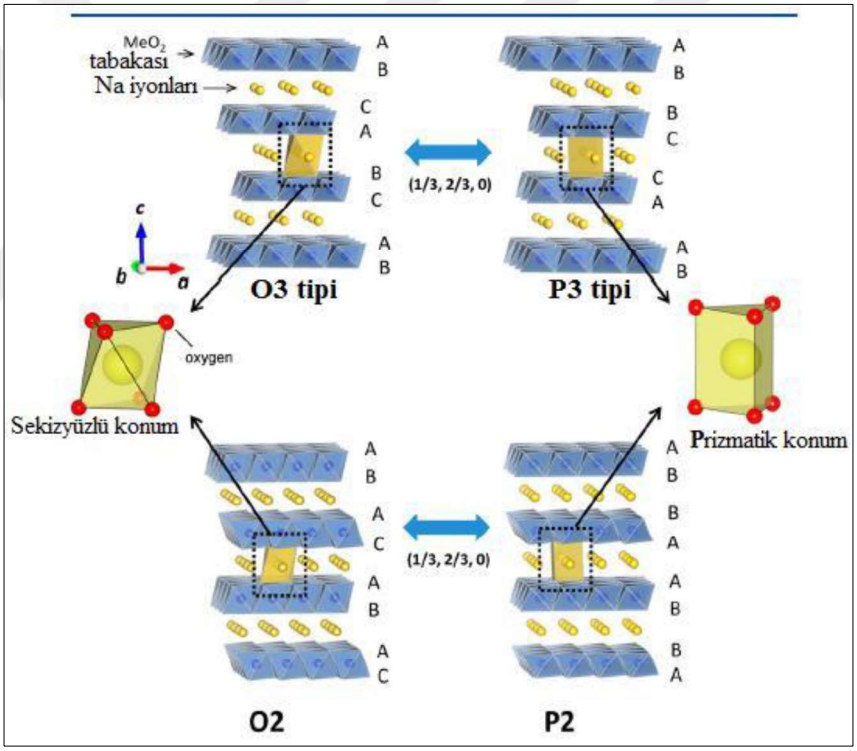
2.4.1.1. Tabakalı Sodyum Metal Oksitler

İki boyutlu tabakalı oksitler yüksek enerjili ticari lityum iyon bataryalarda katot aktif madde olarak kullanılan en önemli aktif madde sınıfıdır. Hiç kuşku yok ki sodyum iyon bataryalar araştırmalarında en fazla araştırılan konu tabakalı sodyum metal oksitlerdir. 1980'li yılların başlarında Delmas ve arkadaşları tabakalı sodyum metal oksitlerin geliştirilmesinde (Na_xMO_2 M=3d geçiş metalleri) büyük katkılar sağlamışlardır [43, 44].

Na_xMO_2 genel bileşimli tabakalı oksitler (M = Fe, Mn, Co, Ni, V, Cr, Cu vb. geçiş metali) metallerden oluşmaktadır. Tabakalı oksitlerin elektrokimyasal özellikleri; faz yapısı, sodyum miktarı, aktif redoks merkezleri gibi durumlardan etkilenmektedir [40]. Tabakalı yapılarda yapısal karalılığı da arttırmanın yollarından

biri geçiş metalleri olan Li^{+}, Mg^{+2}, Cu^{+2}, Al^{+3}, Ti^{+4} metalleri eklenerek sodyum hareketleri esnasında faz geçişlerini bastırmaktır. Tabakalı metal oksitler; kenarları ortak olan MO_6 sekizyüzlülerin oluşturduğu MO_2 tabakaları ve bunlar arasına yerleşmiş olan Na^{+} iyonlarından oluşmaktadır [45].

Delmas tarafından önerilen adlandırmaya göre, O veya P sembolleri sodyumun sekiz yüzeyli veya prizmatik konumunu ifade ederken, 2 veya 3 sembolleri ise tekrar eden hücre biriminde bulunan minimum geçiş metal tabaka sayısını belirtir [46]. MO_2 tabakalarının c ekseni doğrultusunda farklı yönde istiflenmesi ile değişik yapılar oluşmaktadır. Şekil 2.10' da görüldüğü gibi sodyumun konumuna ve birim hücrenin c ekseni doğrultusundaki MO_2 tabakalarının sayısına göre tabakalı yapılar O3, P3, P2 ve O2 olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır [46].

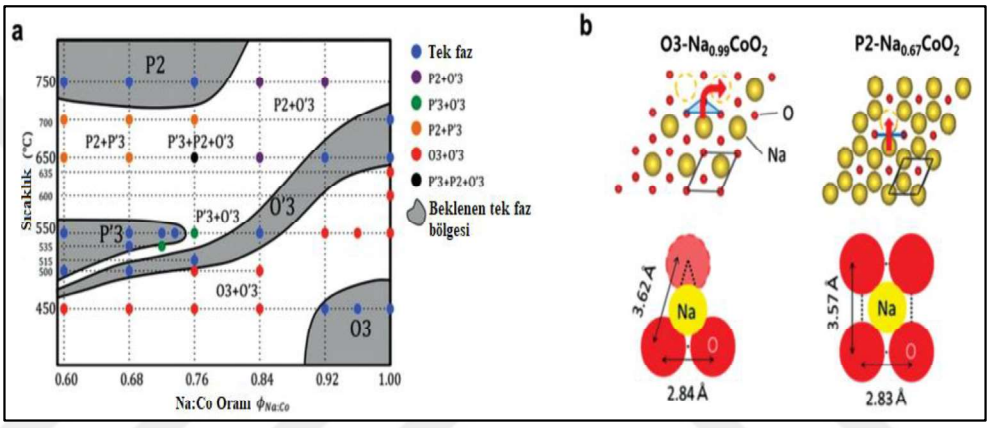


Şekil 2.10: Tabakalı $NaMO_2$ maddelerin yapıları ve faz dönüşümleri.

2.4.1.1.1. P2-tipi Geçiş Metal Oksitler

P2 yapısında sodyum iyonu iki üçgen prizmanın ortak yüzeyinden kolayca difüzlenir. Düşük difüzyon enerjisi nedeniyle P2 yapısında difüzyon hızlıdır ve sodyum iyonunun giriş-çıkışı nedeniyle faz dönüşümü gerçekleşmez [47]. P2-tipi

tabakalı maddeler sodyumsuz olduğunda (Na_xMO_2, genel olarak x=0.7,) termodinamik olarak kararlıdır ancak yüksek kapasiteye ulaşmak için eksik olan sodyum miktarının karşılanması gerekmektedir [48]. Delmas' ın araştırmalarına göre P2 yapılı tabakalı oksitler diğer yapılara göre daha iyi kabul edilmektedir. Böyle görülmesinin detayında ise yüksek difüzyona sahip olması daha çok çevrim sayısı ve yapısal olarak daha kararlı olması belirtilmiştir [15]. Çeşitli P2 tipi sodyum geçiş metal oksitleri arasında, Na_xCoO_2 ve Na_xMnO_2 en çok araştırılan malzemelerdir. P2 fazı Na_xCoO_2 tercihen Na bileşiminde (x) 0,68 ila 0,76 aralığında oluşurken, O3-Na_xCoO_2 0,87 ila 1,00 arasında oluşma eğilimindedir [49]. (Şekil 2.16)



Şekil 2.11: a) Na:Co oranı ve sinterleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Na_xCoO_2 sentez faz diyagramı. b) O3 tipi $Na_{0.99}CoO_2$ ve P2 tipi $Na_{0.67}CoO_2$' nin Na iyonu difüzyon yolu. Kırmızı oklar ve mavi işaretler sırasıyla Na iyon difüzyon yolunu ve oksijen penceresini temsil eder.

P2-Na_xCoO_2 elektrotunun elektrokimyasal döngüsü üzerine ilk çalışmalar, Delmas ve arkadaşları ve Shacklette ve arkadaşları tarafından P2 fazının 0.46 <x <0.83 bileşim aralığında tipik çoklu plato deşarj eğrileri küçük polarizasyon şarj-deşarj profilleri boyunca kararlı kaldığı bulunmuştur. Bu da farklı sodyum konsantrasyonları için yapısal farklı tek fazlı alanlar üzerinde harika yapı tersinirliğini gösterir [50,51,52]. Mo ve ekibi tarafından hızlı sodyum iyon difüzyonu teorik çalışmalarla doğrulanmıştır [53]. Bu yazarlar, yüksek sodyum konsantrasyonları hariç P2 fazının O3 fazından daha iyi performans gösterdiğini açıkladılar ve sodyum iyonları daha düşük bir enerji bariyeri ile P2 fazında bir bal peteği alt örgüsünde göç eder. Katı hal yöntemi kullanılarak hazırlanan P2-$Na_{0.74}CoO_2$, 2 ila 3,8 V arasında 0,1 C hızında Na^+/ Na' ya karşı 107 mAh g^{-1} tersinir deşarj kapasitesi sağlar [54]. Döngüsel performansı

artırmak için Han ve ekibi, P2-Na_xCoO_2 yapısının sodyum tabakasına az miktarda kalsiyum (Ca) uygulamış ve artan Na difüzyon katsayısı (D) yüzünden $Na_{0.60}Ca_{0.07}CoO_2$' in tersinir kapasitesinin $Na_{0.73}CoO_2$' inkini aştığını gözlemlemişler [55].

P2-Na_xMnO_2, kobalt ile karşılaştırılabilir elektrokimyasal aktiviteye rağmen 0.45-0.85 bileşim aralığında, Mn^{3+14}' ün güçlü Jahn-Teller etkisi nedeniyle, düşük sodyum difüzyonu ve zayıf yapısal tersinirlik gösterir. Son yapılan araştırmalar katyonlar arası yer değiştirmenin, Na_xMnO_2' in yapısal kararlılığını artırmak için etkili bir yöntem olduğunu ortaya çıkarmıştır. Ni-Mn [56-59], Fe-Mn [35,60-64] ve Co-Mn [65-67] yer değiştirmeleri çalışılmış ve bazı araştırma grupları bu çalışmalarda daha yüksek sodyum difüzyonu, daha iyi çevrim ömrü ve daha iyi yapısal kararlılık elde ettiklerini göstermişlerdir. Örneğin, Lu ve arkadaşları tarafından P2-$Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ malzemesinin tersinir kapasitesi 170.7 mAh g^{-1} bulunmuştur [68]. Doğadaki üstünlüğü, çevre dostu, düşük maliyet, yapısal esneklik ve yer kürede yüksek miktarda bulunmaları, demir ve manganın sodyum iyon pillerinde geniş çapta katot olarak kullanılmasının sebeplerindendir. Bunun yanısıra, birçok metal oksit çeşidinin içinde demir ve manganın en çok ilgi çekmesinin sebebinin altında yüksek kapasite değerlerine ulaşılması yatmaktadır [69, 70]. Tabakalı oksitlerin elektrokimyasal performanslarını arttırmak amacıyla metal katkılamaları denenmiştir. P2 tip $Na_{0.66}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ elektrotu tersinir kapasite olarak 190 mAh g^{-1} sonuç vermiştir. [35, 71]. $NaFe_{1/2}Co_{1/2}O_2$ elektrotu 160 mAh g^{-1} tersinir kapasite ile iyi bir kararlılık sergiler [72, 73]. Yabuuchi ve ekibi, $Na_x[Fe_{0.5}Mn_{0.5}]O_2$ malzemesi üzerine çalışmalar yaparak, P2 tip $Na_{2/3}[Fe_{0.5}Mn_{0.5}]O_2$ malzemesi için 190 mAh g^{-1} kapasite elde ederken, O3 tip $Na[Fe_{0.5}Mn_{0.5}]O_2$ malzemesinde 1.5–4.3 V voltaj aralığında 111 mAh g^{-1} kapasite elde edilmiştir [74]. Tabakalı yapılarda kobalt malzemeyi daha kararlı hale getirmektedir [75]. Thorne ve ekibi P2-type $Na_{2/3}(Mn_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3})O_2$ malzemesi ile çalışmış ve 173 mAh g^{-1} kapasite değerinde ortalama 3V değerine ulaşıldığını göstermiştir [76]. Başka bir çalışma da Jung ve arkadaşları tarafından yapılarak P2 tip $Na_{0.7}Fe_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O_2$ malzemesinde 1.5-4 V potansiyel aralığında 200 mAh g^{-1} değerine ulaşmıştırlar [77]. Ayrıca Liu ve ekibi P2-tip $Na_{2/3}(Mn_{1/2}Fe_{1/4}Co_{1/4})O_2$ malzemesinde 1.5-4.5 V voltaj aralığında 190 mAh g^{-1} kapasite değerine ulaştığını bildirmiştir [78].

2.4.1.1.2. O3-tipi Geçiş Metal Oksitler

O3 tipi yapılarda Na^+ iyonları, MO_6 sekizyüzlü ile kenarları ortak olan sekizyüzlü konumda bulunmaktadır. O3 tipi yapıdan Na^+ iyonlarının bir kısmı ayrıldığında, kalan Na^+ iyonları oluşan prizmatik boşluğa yerleşerek P2 tipi yapıya benzer olan P3 tipi yapıya dönüşmektedir. O3-P3 faz dönüşümünde prizmatik konumların oluşumu, M-O bağları kırılmaksızın MO_2 tabakalarının kayması ile gerçekleşmektedir. O3 yapısında sodyum iyonu sekiz yüzlülerin oluşturduğu ara yüzeyden difüzlenir. Yüksek enerjili difüzyon engeli nedeniyle sodyum iyonunun yapıya giriş çıkışı sırasında karmaşık faz dönüşümü gerçekleşmektedir. O3 fazı yeterli miktarda sodyum bulunduğunda (genel olarak x=1, Na_xMO_2) kararlı olduğu bilinmektedir ve büyük bir teorik kapasiteye sahiptir. O3 tipi $Na_{1-x}MO_2$ tabakalı yapısının enerji yoğunluğunun yüksek olabilmesi için tersinir kapasite ve potansiyelin yüksek olması gerekmektedir. Yüksek tersinir kapasite için tersinir olarak ekstrakte edilebilen Na miktarının (x) büyük ve elektrolitin yüksek potansiyel değerinde yükseltgenmeye karşı kararlı olması gerekmektedir. Tabakalı O3- $Na_{1-x}MO_2$ yapılarında tersinir olarak ekstrakte edilebilen Na miktarı (x değeri) genelde 0.5 mol civarındadır ve x>0.5 değerlerinde büyük oranda tersinmez kapasite elde edilmektedir. Tersinmez kapasite, MO_2 tabakasında bulunan demir, krom ve titanyum gibi geçiş metalinin önce tabakalar arasındaki dörtyüzlü ve arkasından sekizyüzlü konuma geçmesi ile birlikte gerçekleşen tersinmez faz değişiminden kaynaklanmaktadır [79].

Çeşitli O3 tipi geçiş metal oksitleri arasında, O3-$NaTMO_2$ (TM = Mn, Cr, Fe ve Ni) sistemi birçok araştırma grubu tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. O3-$NaCrO_2$, Na^+/Na' ya karşı 2.0 ila 3.6 V arasında yaklaşık 120 mAh $g^{-1'}$ lık yüksek bir tersinir kapasite sağlamasına rağmen izo-yapısal O3-$LiCrO_2$, Li-ion hücrelerde elektrokimyasal olarak inaktiftir [80-82].

İyonik sıvı elektrolit NaFSA-KFSA (FSA, anyon bis (florosülfonil) imiti temsil eder) termal olarak kararlı bir elektrolit olarak kullanıldığında, $NaCrO_2$ elektrodu 90°C' de %98,5 kapasite tutma ile 125 mAh/g sabit deşarj kapasitesi sergilemiştir [80]. Yu ve arkadaşları karbon kaplı $NaCrO_2$' nin 20 mA g^{-1} akım yoğunluğunda 120 mAh g^{-1} tersinir kapasite ile 50 döngüde mükemmel kapasite tutma sergilediğini göstermiştir [83]. O3-$Na_{1-x}NiO_2$ maddesinin 1.25-3.75 V (x=0.5) potansiyel aralığında 120 mAh g^{-}

[1] tersinir kapasiteye sahip olduğu ve daha yüksek potansiyellerde aktif olmayan faz oluşumu nedeniyle kapasite kaybının olduğu bulunmuştur [84]. Yarıçap farkının büyük olması nedeniyle Ni^{n+} iyonu Na^{+} iyonunun konumuna yerleşemez.

Komaba ve arkadaşları, O3-$NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ elektrotlarının 2,2−3,8 V voltaj aralığında, Na^{+}/Na a karşı 240–4.8 mA g^{-1} akım yoğunluklarında 105–125 mAh g^{-1} kapasite sağlayabileceğini göstermiştir [85, 86]. Voltaj aralığı 2.2-4.5 V' a genişletilerek yapılan çalışmada 185 mAh/g kapasite alınmıştır. Yapıya az miktarda Fe katılarak daha iyi kapasite tutunumu gözlemlendi. Fe' nin Ni ile kısmen yer değiştirmesi, Ni^{+3}/Ni^{+4} 'ın redoks çiftinin büyük katkısı ile kararsız $Fe^{+4'}$ ün oluşumunun bastırılması, yüksek geri dönüşümlü kapasiteye sebep olur. O3-$NaFe_{0.3}Ni_{0.7}O_2$, artan döngü kararlılığı ile 135 mAh g^{-1} yüksek deşarj kapasitesi sağlar [87]. Sathiya ve arkadaşları tarafından sentezlenen $NaNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$, 2–3,75 V gerilim aralığında ≈0.5 Na kullanımına karşılık gelen 120 mAh g^{-1} tersinir kapasite sergilemiştir [88]. O3 yapılarının yalnızca Na bakımından zengin ortamlarda sentezlendiğine dair genel görüşün aksine, son çalışmalar Na eksikliği olan O3 tipi katotların keşfini bildirmiştir (örneğin, $Na_{0.8}Ni_{0.4}Ti_{0.6}O_2$ ve $Na_{0.67}Fe_{0.67}Mn_{0.33}O_2$) sodyum iyon bataryalar için bu tür çalışmalar O3 katot gelişimi için stratejiyi genişletebilir [49, 89, 90, 91]. O3- $Na_{0.8}Ni_{0.4}Ti_{0.6}O_2$ elektrodu, Ni^{+4}/ Ni^{+2} ve Ti^{+4}/Ti^{+3} redoks reaksiyonu ile 2.8 V' da Na^{+}/Na karşısında 85 mAh g^{-1} geri dönüşümlü kapasite sağlamıştır [90]. Son zamanlarda sentezlenen O3-$Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O_2$ maddesinin havada kararlı,100 mAh g^{-1} kapasite ve yüksek döngü performansına sahip olduğu bulunmuştur [89].

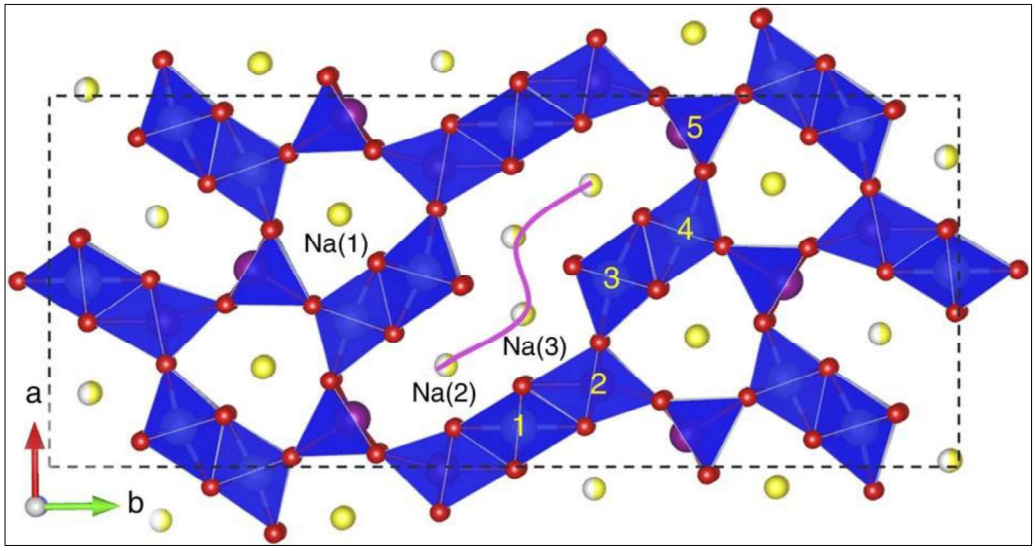
2.4.1.1.3. Diğer Geçiş Metal Oksitleri

$Na_{0.44}MnO_2$' in uzay grubu P_{bam} ve tünel yapılı $Na_4Mn_4Ti_5O_{18}$ ile eş yapılı olup, sulu ve susuz sodyum iyon bataryalar için kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır [92, 93]. Na_xMnO_2 için 0.25 <x <0.65 Na bileşim aralığında deşarj kapasitesi 110 mAh g^{-1} olan tersine çevrilebilir bir elektrokimyasal işlem gerçekleşir. Elektrot, 2,0 ila 3,8 V potansiyel aralığında Na^{+}/Na' ya karşı sulu olmayan elektrolitte altı çift fazlı geçişe uğrar ve daha sonra Kim tarafından teorik çalışma ile yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamalarına dayanan bir dizi iki fazlı reaksiyon içeren yedi ara faz önerildi [93,94]. $Na_{0.44}MnO_2$' nin nanotel veya çubuk yapısı geniş bir yüzey alanı ve hızlı Na

iyon difüzyonu sağlar ve bu da Na-iyon hücrelerinde yüksek oranlı performansla sonuçlanır [93, 95-100]. Elektrokimyasal döngü üzerinde Mn^{+3}' ün Jahn Teller bozunmasının sebep olduğu asimetrik kafes evriminin üstesinden gelebilmek için, Zhan ve arkadaşları tarafından Ti- ve Fe- ikameli $Na_{0.44}MnO_2$ araştırıldı. 3.56 V yüksek çalışma voltajında $Na_{0.61}[Mn_{0.61-x}Fe_xTi_{0.39}]O_2$ Na^+/Na' a karşı 90 mAh g^{-1} tersinir kapasite verdi [101, 102]. Sodyum iyon bataryalarda tabakalı yapıya sahip vanadyum oksit Na_xVO_2 sodyum ekleme ajanı olarak değerlendirildi ve 120 mAh g^{-1} tersinir kapasite gösterdi [103, 104]. Son yapılan çalışma da grafen kaplı VO_2' nin 100 mA g^{-1} akım yoğunluğunda, 306 mAh g^{-1} tersinir kapasite verdiği bulunmuştur. 18 mA g^{-1} akım yoğunluğunda 1500 çevrim sonra bile elektrot 110 mAh g^{-1} kapasite göstererek yüksek çevrim kararlılığı sağladı [105]. Ayrıca, nanotel-birbirine bağlı yapıya sahip hidratlı vanadyum pentoksit, $V_2O_5 \cdot nH_2O$, 0.05 mA g^{-1} akım yoğunluğunda 338 mAh g^{-1}, 1.0 mA g^{-1} akım yoğunluğunda ise 96 mAh g^{-1} gibi yüksek kapasiteler gösterdi [106].

2.4.1.2. Tünel Tipi Oksitler

$Na_{0.44}MnO_2$, ortorombik yapıya sahip tipik bir tünel tipi oksittir. Tünel yapılı malzemelerin kristal yapısı Şekil 2.17'de gösterilmiştir.



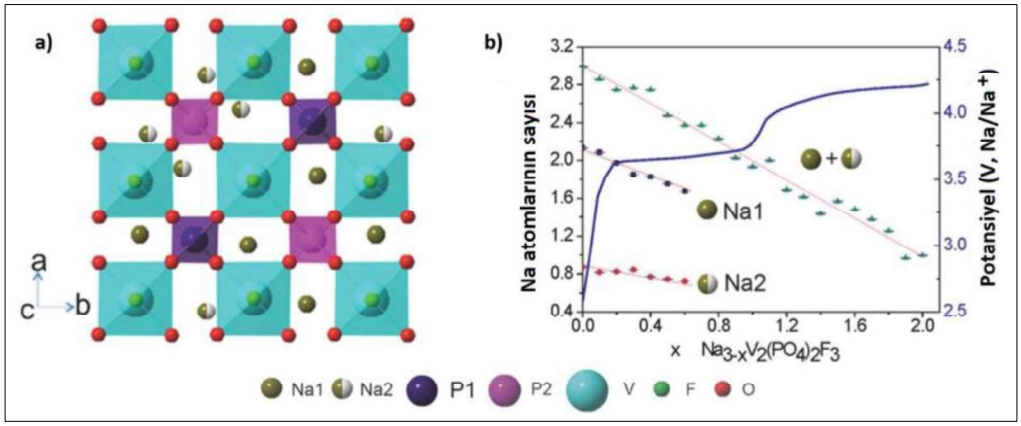
Şekil 2.12: Tünel yapılı malzemelerin kristal yapısı.

İlk olarak bir polimer elektrolit batarya $Na_{0.44}MnO_2$' in sodyum depolama performansının araştırılması için kullanılmıştır. Elektrot 180 mAh g^{-1} ile yüksek kapasite göstermiştir, ancak çevrim performansı sonuçları beklentileri karşılayamamıştır [92]. Cao ve ekibi 128 mAh g^{-1} kapasite değerini 100 çevrim sonrasında elde etmiştir [107]. Bu sonuçlar $Na_{0.44}MnO_2$ nanotellerinin mükemmel elektrokimyasal performansı sodyum iyonlarının kısaltılmış difüzyon yolunu kısaltması ve kararlı tünel yapısı yapısı ile açıklanabilir. Bundan sonra, farklı nanoyapılara sahip çok sayıda çalışma $Na_{0.44}MnO_2$ malzemesi gerçekleştirildi [96,108,109]. Kim ve ekibi, sodyum üzerinde DFT hesaplamaları yaparak sodyum içine yerleştirme ve çıkarma mekanizmaları voltaj ile tanımlanan ara fazlar profil deneyleriyle ilgili çalışmalar yapmıştır [94]. Bu çalışmada karasız ara faz geçişlerinin kapasite düşüşlerine sebep olacağı açıklanmıştır, bunun sebebi ise kafes parametrelerinde etkisi görülen Jahn -Teller bozulmasının sebep olduğu belirtilmiştir. Ayrıca krom katkılanmasıyla hacim değişkenliğinde %50 oranında azalma yaşandığı da belirtilmiştir. Titanyum eklenmesiyle $Na_{0.44}MnO_2$ malzemesinde iyonik iletkenliğin arttığı ve ayrıca tünel uzunluğu ve büyüklüğünde kontrolün sağlanmasında fayda sağlandığı görülmüştür [110-112]. Qian ve ekibi, $Na_{0.54}Mn_{0.50}Ti_{0.51}O_2$ karbon kaplı malzemesinin düzgün bir yapıya sahip şarj -deşarj eğrilerine sahip olduğunu ve tersinir kapasitesi olarak 122 mAh g^{-1} vererek kararlı bir çevrime sahip olduğunu belirtmişlerdir [111].

2.4.1.3. Polianyonlar

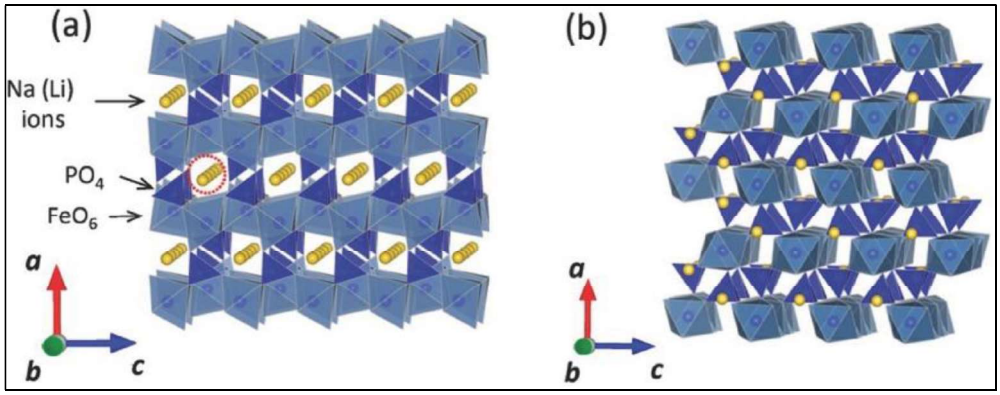
Polianyonik bileşikler yapısal olarak kararlı, değişken yapıya sahip ve redoks çiftinin potansiyeli koordinasyon küresi ile değişebilen önemli katot aktif maddelerden biridir. Ayrıca oksijenin oluşturduğu sağlam kovalent bağ nedeniyle yüksek potansiyellerde yükseltgenmeye karşı ve termal olarak kararlıdırlar. Büyük difüzyon kanalları nedeniyle Na^+ iyonik iletkenliği yüksek olan NASICON tipi yapıdaki $Na_3V_2(PO_4)_3$ maddesinin 1.2-3.5 V potansiyel aralığında 140 mAh g^{-1} kapasiteye sahip ve döngü performansının zayıf olduğu bulunmuştur [113]. İletkenliği artırmak için karbon kaplanmış $Na_3V_2(PO_4)_3$/C kompozitinin 2.7-3.8 V potansiyel aralığında 107 mAh g^{-1} kapasite ve yüksek döngü performansı gösterdiği rapor edilmiştir [114].

Şekil2.18’ de görüldüğü gibi $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ maddesi 120 mAh g^{-1} kapasite ve 3.7 ve 4.2 V olmak üzere iki potansiyel platosuna sahiptir [115].



Şekil 2.13: $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ maddesinin a) Kristal yapısı ve b) Şarj/deşarj eğrisi.

Ağır polianyon gruplarının varlığı elektrot malzemelerinin gravimetrik kapasitesini azaltmasına rağmen genel olarak bilinen $(PO_4)^{-3}$, $(SO_4)^{-2}$, $(SiO_4)^{-4}$ ve (P_2O_7) polianyon türleri doğadaki birçok yapıyla uyum sağlayarak elektrokimyasal performans açısından gelecek vaat etmektedir [116]. Polianyon tipi bileşiklerin en tipik temsilcilerinden biri olan fosfatlar büyük ilgi görmüştür. Olivin tipi yapılı $NaMPO_4$ (Fe, Mn) ve NASICON yapılı $Na_xM_2(PO4)_3$ (M = V, Ti) iyi elektrokimyasal özellikleri nedeniyle sodyum iyon piller için araştırılan ana fosfat bileşiklerini temsil eder. Na iyon piller için en eski ve en karakterize polianyon tipi elektrot malzemelerinden biri olan $NaFePO_4$, iki farklı yapı türüne ayrılarak Tripilit tipi ve Marisit tipinde bulunmaktadır.



Şekil 2.14: Demir içeren fosfat temelli bileşiklerin kristal yapısı: a) Tripilit tipi $NaFePO_4$, b) Marisit tipi $NaFePO_4$.

Na iyonlarının daha düşük difüzyon katsayısı ve $NaFePO_4$ katotlarındaki daha yüksek temas ve şarj transfer dirençleri nedeniyle, Na iyon pillerdeki C-$NaFePO_4$ malzemesine ait hız performansı, Li iyon pillerdeki C-$LiFePO_4$ malzemesinden çok daha kötüdür. Bununla birlikte, C-$NaFePO_4$' ün döngüsel kararlılığı, C-$LiFePO_4$' ünki ile karşılaştırılabilir ve 0.1 C oranında 100 şarj/deşarj döngüsünden sonra kapasitesinin %90 oranında korumaktadır [116]. $NaFePO_4$' ün termodinamik olarak kararlı fazı Tripilit değil Marisit olduğundan, yüksek sıcaklıklarda geleneksel katı faz reaksiyonları artık Tripilit tipi $NaFePO_4$ sentezlemek için uygun değildir [118]. Poul, olivin demir fosfat konakçıdaki konuk Li iyonlarının yapabileceğini Na iyonları ile değiştirilebilir olduğunu ilk keşfeden kişi olmuştur [119]. Daha sonra, Tripilit tipi $NaFePO_4$, organik çözeltilerde Tripilit-tipi $LiFePO_4$' ten kimyasal veya elektrokimyasal yer değiştirme yöntemleriyle sıklıkla elde edilmiştir [117, 120, 121].

2.4.1.4. Prusya Mavisi

Prusya mavisi (PB), kimyasal olarak genellikle +2 ve +3 oksidasyon durumlarında karışık demir değerine sahip bir bileşiktir. $Fe_4[Fe(CN)_6]_3nH_2O$, değiştirilmemiş bir PB bileşiğinin [122] en genel formülüdür. Kristalin yapısı genellikle kübiktir, demir atomları C – N çiftleriyle ilişkili yüz merkezli pozisyonda dönüşümlü olarak değişir ve Fe^{+3} ve Fe^{+2} sırasıyla azot ve karbon ortamlarıyla çevrelenir; bu bileşik kimyasal olarak bir heksasiyanoferrat (HCF) olarak adlandırılabilir. Genellikle oktahedral boş ara boşlukların bazılarında bulunan zeolitik su molekülleri vardır. Esasen, karma değer ve açık çerçeve yapısı nedeniyle PB, Fe yerine ikame edilen Mn, Zn, Ni, Co gibi diğer atomlar tarafından modifiye edilebilir ve bu bileşikler daha sonra prusya mavisi analogları (PBA) olarak adlandırılır. Bu PBA' lar, alkali iyon difüzyonu için kanallar sağlar ve Fe' nin yerini alan geçiş metali seçimi, difüzyon bariyerini azaltarak interkalasyon iyonik hareketliliği daha da artırabilir. Bu ilginç özellikler, sodyum iyon bataryalar için katot malzemeleri olarak PB' lere ve PBA' lara önemli bir ilgi uyandırmıştır. PB ve PBA' lar tarihsel zamanlarda, özellikle pigment olarak uygulamalarıyla biliniyordu [123]. Enerji depolama cihazlarındaki uygulamaları için ilk olarak Li^+ iyonu aprotik ortamda taşıdığı için çalışıldı [124]. Bununla birlikte, sadece 10 döngüden sonra yaklaşık %30-40' lık bir kapasite kaybı gözlendi, bu da yapıları ve özellikleri hakkında daha fazla araştırma

yapılmasına neden oldu [122, 124]. Önemli miktarda araştırma, bu sorunların üstesinden gelebilmek için PB' lere odaklanmaktadır. Kusursuz, gözenekli ve diğer yüksek yüzey alanlı Pb analogları, elektrokimyasal aktivitelerini iyileştirmek için sentezlenmektedir [125]. Goodenough tarafından zeolitik su eliminasyonu, olağan kübik yapı yerine yalnızca 0.08 mol H_2O içeren eşkenar dörtgen PB analogu sentezlenerek sağlanmıştır [126]. Genel olarak, tüm çeşitli PB çerçevelerinin SIB' ler için mükemmel şekilde uygun katotlar olmayabileceği anlaşılmaktadır. PB analogları, alkali iyonlar yerine arakatman iyonu olarak Zn^{2+} kullanıldığında bazı ilginç sonuçlar sağlamıştır [127]. Düşük maliyetli sulu sistemlerde yüzey işlevselleştirilmiş PB analoglarının ve uygulamalarının kullanımı, PB katotlarının gelecekteki uygulamaları bulmaya çalıştığı alanlardan bazılarıdır [128].

2.4.1.5. Organik Katotlar

Sodyum iyon bataryalar için organik elektrotlarla ilgili araştırma yaklaşık 30 yıl öncesine dayanmaktadır. C = O bağına dayalı karboniller, sodyum iyon bataryalarda uygulamalar bulan baskın elektrotlardır [129]. Bununla birlikte, karbonillerin bazıları, onları etkisiz hale getiren ve SIB' ler için pozitif elektrotlar olarak diğer organik bileşikler üzerinde daha fazla araştırma yapma gerekliliğini artıran yalıtım davranışı sergiler [130, 131]. Kinon bileşikleri, SIB' ler için katotlar olarak incelenen en popüler ve en eski malzemelerden bazılarıdır [132]. Kinonları takiben, poliimid ve organik moleküllerin kompozitleri, örneğin, Zhao ve diğerleri tarafından incelendiği üzere, anilin/o-nitroanilin kopolimerleri gibi birkaç başka bileşik sınıfı da çalışılmıştır [133, 134]. Düşük maliyetli bir polimerik katot malzemesi, p-katkılı politrifenilamin (PTPAn), Deng ve diğerleri tarafından sodyum iyon bataryalarda incelenmiştir. Bir n-tipi poli (antrakinonil sülfid) (PAQS) anot ile birleştiğinde, bu tamamen organik SIB, 1C akım hızında ve 55 Wh kg^{-1} özgül enerjide maksimum 132 mAh g^{-1} geri dönüşümlü kapasite sağlamıştır. Elektrotlar ayrıca 500 döngü boyunca özgül kapasitelerinin %85 'ini koruyabilmiş ve ~%99' luk bir kulombik verimlilik sergilemiştir [135]. Organik elektrotlarda gelecekteki çalışmalar, molekülü, esasen bir kompozit oluşturarak çeşitli bileşenlerinin avantajlarının bir kombinasyonunu içerecek şekilde tasarlamayı amaçlamalıdır. Örneğin, kinonun teorik kapasitesi, poliimid ile bir kompozitinin geliştirilmesiyle tam olarak gerçekleştirilebilir, böylece ikincisinin uzun

vadeli stabilitesinden yararlanılabilir [136, 137]. Düşük iletken polimerlerin iletken kaplaması ve yüzey işlevselleştirmesi bu malzemelerin performansını artırmak için araştırılan başka bir alandır [138]. Öncülerin nispeten ucuz maliyeti göz önüne alındığında, organik elektrotlar SIB' ler için önemli bir katot malzeme sınıfı olma yeteneğine sahiptir.

2.4.2. Anot Elektrot Malzemeleri

Grafit LIB' de en çok kullanılan negatif elektrot olmasına karşın sodyum iyonlarının tabakalar arasına sığmaması nedeniyle sodyum iyon piller için uygun değildir. Yaklaşık 1000°C civarında yüksek ısılarda sentezlenen sert karbonlar SIB piller için yaygın olarak araştırılmaktadır. Elektrolit katkı maddesi olarak floroetilen karbonat (FEC) kullanıldığında sert karbonun kapasite kaybının önemli miktarda azaldığı bilinmektedir. Karbon esaslı maddelerin deşarj voltaj değerleri sodyum birikme voltaj değerine yakın olup yaklaşık 0.1V (Na/Na^+) civarındadır. Bu nedenle uygun negatif elektrot maddesinin bulunması büyük bir zorluk teşkil etmektedir.

Tabakalı sodyum titanyum esaslı oksitler uygun potansiyel platosu ve yüksek yapısal kararlılıkları nedeni ile ilgi çekmektedirler. Tabakalı P2-$Na_{0.66}Li_{0.22}Ti_{0.78}O_2$ anot aktif maddesinin 0.4-2.5 V aralığında 0.1C akım yoğunluğunda ortalama 0.75 V deşarj voltaj değerine ve 116 mAh g^{-1} tersinir kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur [139]. Bu maddenin 1200 döngü sonrası kapasitesinin %76 oranında koruduğu ve döngü sırasında yapısal gerilimin sıfıra yakın olduğu bulunmuştur. Katı hal yöntemi ile sentezlenen tabakalı P2-$Na_{2/3}Co_{1/3}Ti_{2/3}O_2$ maddesinin 500 şarj/deşarj döngüsü sonunda bile mükemmel bir yapısal kararlılık gösterdiği ve 3000 döngü sonunda bile kapasite koruma oranın %84 olduğu bulunmuştur [139].

Bazı maddeler sert karbon ve titanyum bazlı oksitlerden daha yüksek bir kapasiteye sahiptirler. Kalay ortalama 0.3 V (Na/Na^+) gerilim değeri ve 790 mAh g^{-1} teorik kapasiteye sahiptir [140]. Kalay şarj/deşarj döngüsü sırasında %420 oranında bir hacim değişimine uğramasına karşın poliakrilat bağlayıcı kullanıldığında 20 döngü sonunda 500 mAh g^{-1} kapasite değerini koruduğu bulunmuştur. Mikro kistinal antimonun C/10 akım yoğunluğunda 160 döngü sonunda 0.8 V ortalama voltaj ve 600 mAh g^{-1} kapasiteye ve 4C akım yoğunluğunda ise 500 mAh g^{-1} tersinir kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur. Amorf fosforun C/10 akım yoğunluğunda başlangıç döngülerde

ortalama 0.6V (Na/ Na^{+}) voltaj ve 1500 mAh g^{-1} ve 80 döngü sonunda 1000 mAh g^{-1} kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur. Bunlar arasında, birkaç sert karbon, 300 mAh g^{-1}' e yakın yüksek bir tersinir kapasite sergilemiştir [141-145]. Sert karbonun, grafen levhaların ve gözeneklerin rasgele istiflenmesi nedeniyle doğal nano-gözenekli, grafitleştirilemeyen amorf karbon türü olduğu bilinmektedir. Sodyum iyon pillerde diğer bileşenlerde olduğu gibi anot elektrodunda da araştırma geliştirme çalışmaları devam etmektedir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Malzeme sentezleri ve pil yapım aşamalarında kullanılan kimyasal maddeler Tablo 1' de listelenmiştir.

Tablo 3.1: Malzeme sentezleri ve pil yapım aşamalarında kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma	Özelliği
Sodyum nitrat	Alfa Aesar	≥98%
Sodyum karbonat	VWR	99.8%
Sitrik asit	ABCR	99%
Aseton	Merck	99.9%
Mangan (II) nitrat tetrahidrat	Merck Ltd.	≥98.5%
Mangan (II) karbonat	Alfa Aesar	99.9%
Kobalt (II) nitrat	Alfa Aesar	97.7%
Kobalt (II) karbonat	Alfa Aesar	99%
Demir (III) nitrat nonahidrat	VWR	99%
Demir oksalat	Sigma-Aldrich	99%
Potasyum karbonat	Sigma-Aldrich	≥99%
Potasyum nitrat	Alfa Aesar	99%
Etanol	Merck	99.9%
1-metil-2-pirolidon (NMP)	Merck	≥99.5%
Sodyum perklorat	Honeywell	≥98%
Etilen karbonat	Soulbrain	99%
Dietil karbonat	Soulbrain	99%
Propilen karbonat	ABCR	99%
Poliviniliden florit	Alfa Aesar	
Süper P	Timcal	

3.2. Cihazlar

Bu çalışmada sentezlenen maddelerin yapılarının aydınlatılmasında ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesinde kullanılan cihazlar Tablo 2' de listelenmiştir.

Tablo 3.2: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Toz X-Işını Kırınımı	Rigaku	GTÜ
İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi	Perkin Elmer	TÜBİTAK MAM
Taramalı Elektron Mikroskobu	Philips XL30	GTÜ
Bilyalı Değirmen	Fritsch Pulverisette 6	TÜBİTAK MAM
Argon gaz kabini	M Braun	TÜBİTAK MAM
Kül fırını	Carbolite	TÜBİTAK MAM
Etüv	Heraeus	TÜBİTAK MAM
Vakumlu etüv	Binder	TÜBİTAK MAM
Isıtıcılı manyetik karıştırıcı	Heidolph	TÜBİTAK MAM
Dijital hassas terazi	Acculab	TÜBİTAK MAM
Potansiyostat ve Galvanostatik Ölçüm Cihazı	Parstat Verstat 4/ Autolab	TÜBİTAK MAM
Pil test cihazı (cycler)	Neware	TÜBİTAK MAM
Tanecik boyutu analiz cihazı	Malvern Mastersizer 2000	TÜBİTAK MAM
Otomatik hidrolik press	Caver	TÜBİTAK MAM
Disk makinesi	MTI	TÜBİTAK MAM
Pil açma kapatma makinesi	MTI	TÜBİTAK MAM

3.3. Malzeme Sentez Yöntemleri

3.3.1. Katı Hal Yöntemi

Katı hal sentez yönteminde başlangıç maddeleri stokiyometrik oranlarda tartılır ve sertleştirilmiş çelik bilyeler içeren paslanmaz çelik kaba konulur. Sentez için gerekli bileşenler bilyeli değirmen ve aseton yardımı ile homojen bir şekilde karıştırılır. Öğütülen karışım kurutulur ve 450-500°C de sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Sonrasında 750-900°C aralığında ısıl işlem uygulanarak aktif malzeme elde edilir. Bu yöntem kolaylığı, ucuzluğu, yüksek verimi ve çevre dostu olması nedeniyle en yaygın olarak kullanılan toz proses tekniklerinden birisidir.

3.3.2. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel sentez yöntemi moleküler öncüllerin hidroliz ve kondenzasyonuna dayanan pillerin aktif maddesini hazırlamak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde basitçe başlangıç malzemeleri çözülür, hidroliz reaksiyonu gerçekleşir. Reaktif monomerler oluşur, çözücü uzaklaştırılır ve ‘’sol’’ jel haline gelir. Jel kurutma, kalsinasyon ve sinterleme işlemleri ile istenen kristalizasyon derecesine ulaştırılır. Etilen glikol ve sitrik asit ilavesi ile elde edilen polimerik reçinenin ısıl işleme tabi tutulması sonucunda yüksek saflıkta metal oksitlerin oluşması sağlanabilir. Bu tekniğin avantajları arasında tüm sürecin oldukça ılımlı şartlarda yürütülmesi, taneciklerin gözenek boyutu ve büyüklüğünün ayarlanmasına da imkân vermesi söylenebilir. Böylece sol-jel süreci; yüksek saflık ve homojenlik, istenen kristal morfolojisi ve iyi tanımlanmış nano tanecik sentezine olanak sağlar. Sol-jel sürecinin içerdiği genel kimyasal tepkimeler, uygun dizaynın yapılması ve kararlı fazın üretimi için başlangıç maddesinden son maddeye kadar tüm süreçte kontrole imkân verdiğinden büyük öneme sahiptir [88].

3.4. Malzeme Karakterizasyon Teknikleri

3.4.1. Toz X-Işını Kırınımı Çalışmaları (PXRD)

Sentezlenen bileşiklerin saflığını kontrol etmek ve birim hücre parametrelerini belirlemek için Rigaku marka D-Max 2200 model toz X-ışınları difraktometresi cihazı kullanılarak toz X-ışınları kırınım (PXRD) deseni ölçüldü. XRD toz deseni ölçümleri 0.02° adım açısı kullanılarak 2Q=10-90° açı aralığında 3°/dk tarama hızıyla, Cu K_α (λ = 1.54059 Å) radyasyonuyla 40 kV ve 40 mA değerlerinde yapıldı. Maud programı ile bileşiklerin XRD toz deseni indislenip birim hücre parametreleri hesaplandı.

3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri (SEM)

Bileşiklerin tanecik boyutu, boyut dağılımı ve yüzey morfolojisini incelemek için 15 kV gerilim değerinde çalışan Philips XL30 SFEG markalı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Numuneler, ölçüm yapmadan önce Quorum SC7620 kullanılarak 3 nm altın tabaka ile kaplandı.

3.4.3. İndüktif Eşlemeli Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

Sentezlenen katot aktif malzemelerin içerisindeki spesifik elementlerin tayininde Perkin Elmer Optima 2000 DV model indüktif eşlemeli plazma-atomik emisyon spektrometresi (ICP-OES) cihazı kullanıldı.

3.4.4. Tanecik Boyut Analizleri

Toz halindeki malzemeler, su içerisinde seyreltilerek Malvern Mastersizer 2000E cihazı kullanılarak tanecik boyut dağılımları analiz edildi.

3.5. Elektrokimyasal Çalışmalar

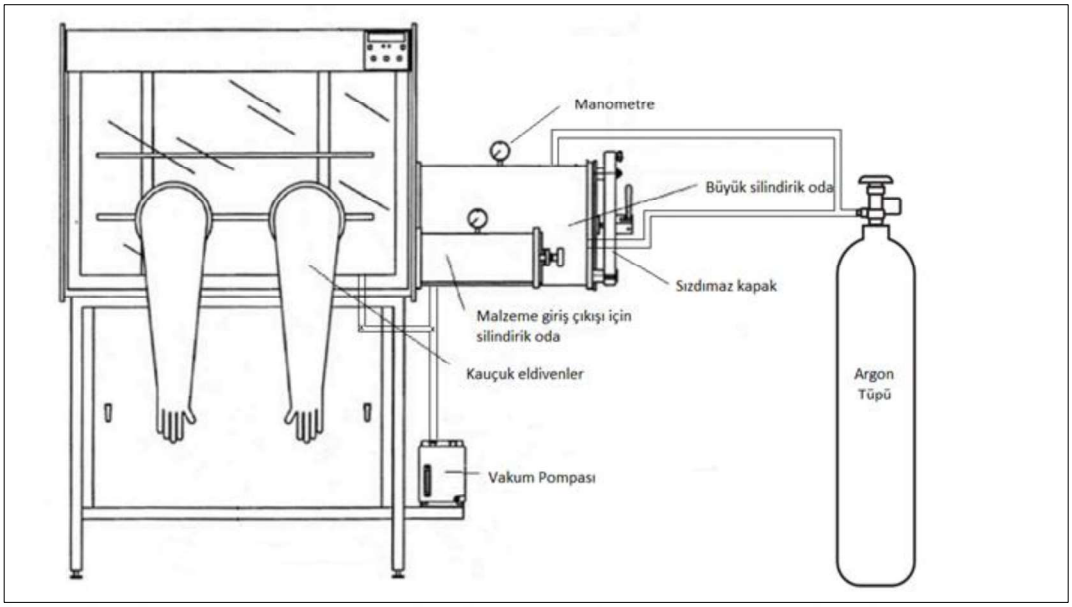
3.5.1. Elektrot Hazırlama ve Düğme Pil Oluşturma

3.5.1.1. Anotun Hazırlanması

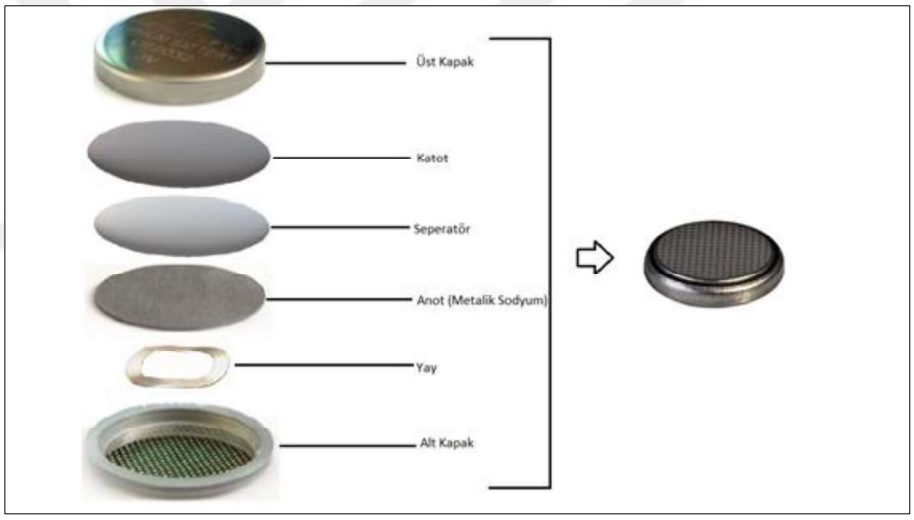
Anot olarak sodyum çubuktan (Merck) kesilerek hazırlanmış olan 15.8 mm lityum disk kullanıldı. Anot hazırlama işlemi argon kabininde gerçekleştirildi.

3.5.1.2. Katotun Hazırlanması

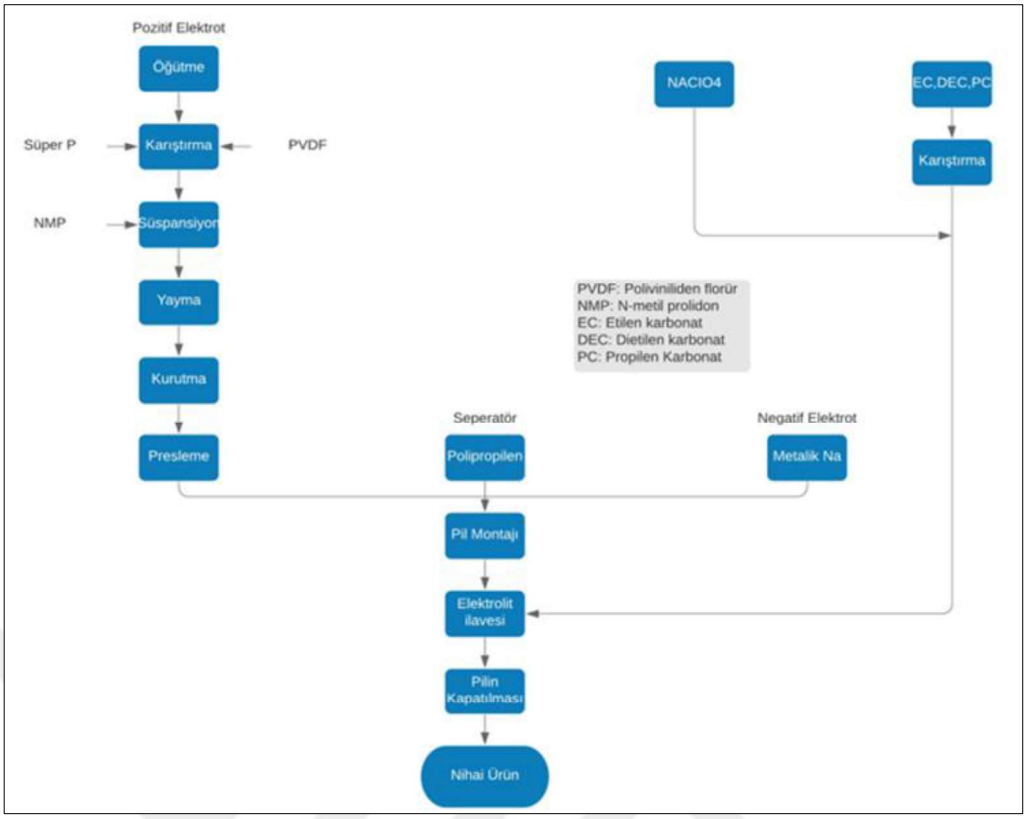
Sentezlenen elektroaktif madde ağırlıkça %80, %12 karbon süper P ve %8 poliviniliden florür (PVDF) ile önce kuru olarak değirmende 10 dk. 120 rpm' de karıştırıldı. Kuru karışım üzerine 4-5 damla etanol ilave edilerek değirmende tekrar aynı süre ve hızda karıştırıldı. Koyu çamur kıvamına gelen malzemenin üzerine yeterli miktarda N-metil-2-pirolidon (NMP) eklendi ve değirmende tekrar 10 dk. 120 rpm'de karıştırılarak süspansiyon haline getirildi. Burada Super P elektronik iletken, PVDF bağlayıcı ve NMP ise çözücü olarak kullanıldı. Daire şeklinde önceden hazırlanmış ve yüzeyi temizlenmiş alüminyum plakaların üzerine karışım sürüldü. Hazırlanan numuneler çözücüyü (NMP) uzaklaştırmak için 115°C'de sıcaklıktaki etüvde bir saat kurutuldu. Kuruyan numuneler 500 kg/cm^2 basınç ve 90°C'de preslendi. Numuneler tartıldı ve üzerine yüklenen aktif madde miktarı kaydedildi. Tekrar etüvde bir süre daha kurutulup nem almaması için dikkatle Şekil 3.1' te gösterilen argon gaz kabinine (glove box) alındı ve düğme pil haline getirildi. Düğme tipi pillerin şematik görünümü Şekil 3.2' te verilmiştir. Pil yapımının bütün basamakları Şekil 3.3' de görülmektedir. Elektrolit olarak ağırlıkça 1:1:1 EC (etilen karbonat)- DEC (dietil karbonat)- PC (propilen karbonat) karışımından 1 M' lık $NaClO_4$ hazırlandı. Anot olarak sodyum metali kullanıldı.



Şekil 3.1. Argon gaz kabini (Glove box).



Şekil 3.2. Düğme tipi pillerin şematik olarak görünümü.



Şekil 3.3. Pil yapım basamakları.

3.5.1.3. Kronopotansiyometrik (Galvanostatik) Ölçümler

Sentezlenen elektroaktif malzemelerinin elektrokimyasal testlerinin gerçekleştirilebilmesi için, argon gaz kabininde 2032 düğme tipi hücreler hazırlanmıştır. Elektrotların birbiri ile doğrudan temasını engellemek için, aynı zamanda da iyonların geçişini de sağlayabilecek seperatör olarak da gözenekli polipropilen seperatör (Cellgard 2500) kullanılmıştır. Hazırlanan düğme piller 24 saat süresince argon gaz kabininde bekletildikten sonra elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur. Dengeye gelen pillerin elektrokimyasal ölçümleri Autolab Potansiyostat-Galvanostat 30-FRA2, Princeton Applied Research 2A/VersaSTAT MC ve Neware pil test istasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Metalik sodyumun referans ve karşıt elektrot olarak kullanıldığı yarım hücre sistemlerinde standart elektrokimyasal yöntemler olarak, döngüsel voltametri (CV), galvanostatik çevrim, C-hız performans ve ömür testleri gerçekleştirilmiştir.

Galvanostatik şarj/deşarj çevriminde, piller genellikle 1.5-4 V voltaj aralığında (vs. Na/Na^{+}) çalıştırıldı. Genellikle 0.1C ya da 0.5C hızlarının kullanıldığı testlerde C-

hız performans testleri için farklı akım hızları (0.1C, 0.5C, 1C, 2C) da uygulandı. Döngüsel voltametri (CV) ölçümleri 0,1 mV s^{-1} tarama hızında gerçekleştirildi.

3.6. Sentez Çalışmaları

3.6.1. $Na_{0.7}CoO_2$' in Sentezi

Katı Hal Yöntemi ile Sentez: Sentez için başlangıç maddeleri olan 14,13 g sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve 23,79 g kobalt karbonat ($CoCO_3$) tartılarak agata konularak bilyalı değirmende 240 rpm hızla 5 saat süreyle öğütüldü. Toz haline gelen numune krozelere konulup 500°C'de 5 saat ön kalsinasyon işlemine tabi tutuldu ve 850°C' ye çıkarılan sıcaklıkta numune kül fırında sinterlendi. Isıtma ve soğutma hızı 5°C/dk olarak tutuldu.

Sol-Jel Yöntemi ile Sentez: 2,83 g sodyum nitrat tuzu ve 14,55 g kobalt nitrat tuzları tartıldı ve saf su içerisinde ayrı ayrı çözüldü. Bileşiğin başlangıç mol sayısının iki katı kadar ağırlıkta sitrik asit tartılarak saf su içerisinde çözüldü. Daha sonra tuz çözeltisi ve sitrik asit çözeltisi ayarlanmış ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine konulan beherde bir araya getirildi. Isıtıcılı manyetik karıştırıcıda, 375 rpm'de 85°C'de çözelti koyu pembe bir jele dönüşene kadar karıştırıldı. Elde edilen jel 2 saat 125°C'de etüvde kurutuldu. Kurutulan malzeme havan yardımıyla ezildi ve toz haline getirildi. Elde edilen toz önce 500°C'de 5 saat kadar kalsine edildi. Daha sonra 850°C'de 12 saat sinterlenerek kristal haline gelmesi sağlandı.

3.6.2. $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$' in Sentezi

Katı Hal Yöntemi: Başlangıç maddeleri olan sodyum karbonat (Na_2CO_3), mangan karbonat ($MnCO_3$), ve demir oksalat (FeC_2O_4) (Na:Fe:Mn/4:3:3) tartılarak agata konularak bilyalı değirmende 240 rpm hızla 5 saat süreyle öğütüldü. Toz haline gelen numune krozelere konulup 500°C'de 5 saat ön kalsinasyon işlemine tabi tutuldu ve 850°C'ye çıkarılan numune kül fırında sinterlendi. Isıtma ve soğutma hızı 5°C/dk olarak tutuldu.

Sol-Jel Yöntemi: Sodyum, mangan ve demirin nitrat tuzları mol oranı 4:3:3 olacak şekilde tartıldı ve saf su içerisinde ayrı ayrı çözüldü. Bileşiğin başlangıç mol sayısının iki katı kadar ağırlıkta sitrik asit tartılarak saf su içerisinde çözüldü. Daha sonra tuz çözeltisi ve sitrik asit çözeltisi ayarlanmış ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine konulan beherde bir araya getirildi. Isıtıcılı manyetik karıştırıcıda, 375 rpm'de 85°C'de çözelti koyu bir jele dönüşene kadar karıştırıldı. Elde edilen jel 3 saat 115°C'de etüvde kurutuldu. Kurutulan malzeme havan yardımıyla ezildi ve toz haline getirildi. Elde edilen toz önce 500°C'de 5 saat kadar kalsine edildi. Daha sonra 850°C'de 12 saat sinterlenerek kristal haline gelmesi sağlandı.

3.6.3. $Na_{0.7}Mn_{0.5-x/2}Fe_{0.5-x/2}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) Bileşiklerinin Sentezi

Katı Hal Yöntemi: Başlangıç maddeleri olan sodyum karbonat (Na_2CO_3), mangan karbonat ($MnCO_3$), kobalt karbonat ($CoCO_3$) ve demir oksalat (FeC_2O_4) tartılarak agata konularak bilyalı değirmende 240 rpm hızla 5 saat süreyle öğütüldü. Toz haline gelen numune krozelere konulup 500°C'de 5 saat ön kalsinasyon işlemine tabi tutuldu ve 850°C'ye çıkarılan sıcaklıkta numune kül fırında sinterlendi. Isıtma ve soğutma hızı 5°C/dk olarak tutuldu.

Sol-Jel Yöntemi: Sodyum, mangan, demir ve kobaltın nitrat tuzları mol oranına uygun olacak şekilde tartıldı ve saf su içerisinde ayrı ayrı çözüldü. Bileşiğin başlangıç mol sayısının iki katı kadar ağırlıkta sitrik asit tartılarak saf su içerisinde çözüldü. Daha sonra tuz çözeltisi ve sitrik asit çözeltisi ayarlanmış ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine konulan beherde bir araya getirildi. Isıtıcılı manyetik karıştırıcıda, 375 rpm' de 85°C' de çözelti koyu bir jele dönüşene kadar karıştırıldı. Elde edilen jel 2 saat 115°C'de etüvde kurutuldu. Kurutulan malzeme havan yardımıyla ezildi ve toz haline getirildi. Elde edilen toz önce 500°C'de 5 saat kadar kalsine edildi. Daha sonra 850°C'de 12 saat sinterlenerek kristal haline gelmesi sağlandı.

3.6.3.1. $Na_{0.7}Fe_{0.45}Mn_{0.45}Co_{0.1}O_2$' in Sentezi

Bileşik hem sol-jel hem de katı hal yöntemleriyle molar oranlarına eşdeğer madde miktarları kullanılarak sentezlendi. Katı hal yöntemi ile sentez çalışmasında;

2,59 g mangan karbonat, 4,05 g demir oksalat, 0,59 g kobalt karbonat ve 1,85 g sodyum karbonat kullanılarak bölüm 4.6.5'de anlatıldığı gibi sentezlendi. Sol-jel yönteminde ise 2,83 g sodyum nitrat, 9,10 g demir nitrat, 5,65 g mangan nitrat ve 1,46 g kobalt nitrat kullanılarak sentez gerçekleştirildi.

3.6.3.2. $Na_{0.7}Fe_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.2}O_2$' in Sentezi

Katı hal yöntemi ile sentez çalışmasında; 2,30 g mangan karbonat, 3,60 g demir oksalat, 1,19 g kobalt karbonat ve 1,78 g sodyum karbonat kullanılarak bölüm 4.6.5'de anlatıldığı gibi sentezlendi. Sol-jel yönteminde ise miktarca 2,83 g sodyum nitrat, 8,08 g demir nitrat, 5,02 g mangan nitrat ve 2,91 g kobalt nitrat kullanılarak aynı prosedür ile sentez gerçekleştirildi.

3.6.3.3. $Na_{0.7}Fe_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi

Katı hal yöntemi ile sentez çalışmasında; 2,01 g mangan karbonat, 3,15 g demir oksalat, 1,78 g kobalt karbonat ve 1,78 g sodyum karbonat kullanılarak bölüm 4.6.5'de anlatıldığı gibi sentezlendi. Sol-jel yönteminde ise miktarca 2,83 g sodyum nitrat, 7,07 g demir nitrat, 4,39 g mangan nitrat ve 4,37 g kobalt nitrat kullanılarak aynı prosedür ile sentez gerçekleştirildi.

3.6.3.4. $Na_{0.7}Fe_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.4}O_2$' in Sentezi

Katı hal yöntemi ile sentez çalışmasında; 1,72 g mangan karbonat, 2,70 g demir oksalat, 2,38 g kobalt karbonat ve 1,78 g sodyum karbonat kullanılarak bölüm 4.6.5'de anlatıldığı gibi sentezlendi. Sol-jel yönteminde ise miktarca 2,83 g sodyum nitrat, 6,06 g demir nitrat, 3,77 g mangan nitrat ve 5,82 g kobalt nitrat kullanılarak bölüm 4.6.5'de anlatıldığı gibi aynı prosedür ile sentez gerçekleştirildi.

3.6.3.5. $Na_{0.7}Fe_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.5}O_2$' in Sentezi

Katı hal yöntemi ile sentez çalışmasında; 1,44 g mangan karbonat, 2,25 g demir oksalat, 2,97 g kobalt karbonat ve 1,78 g sodyum karbonat kullanılarak bölüm 4.6.5'de

anlatıldığı gibi sentezlendi. Sol-jel yönteminde ise miktarca 2,83 g sodyum nitrat, 5,05 g demir nitrat, 3,14 g mangan nitrat ve 7,28 g kobalt nitrat kullanılarak bölüm 4.6.5'de anlatıldığı gibi aynı prosedür ile sentez gerçekleştirildi.

3.6.4. $Na_xMn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.5, 0.6, 0.8, 0.9) Bileşiklerinin Sentezi

Katı Hal Yöntemi: Başlangıç maddeleri olan sodyum karbonat (Na_2CO_3), mangan karbonat ($MnCO_3$), kobalt karbonat ($CoCO_3$) ve demir oksalat (FeC_2O_4) tartılarak agata konularak bilyalı değirmende 240 rpm hızla 5 saat süreyle öğütüldü. Toz haline gelen numune krozelere konulup 500°C'de 5 saat ön kalsinasyon işlemine tabi tutuldu ve 850°C'ye çıkarılan numune kül fırında sinterlendi. Isıtma ve soğutma hızı 5°C/dk olarak tutuldu.

Sol-Jel Yöntemi: Sodyum, mangan, demir ve kobaltın nitrat tuzları mol oranına uygun olacak şekilde tartıldı ve saf su içerisinde ayrı ayrı çözüldü. Bileşiğin başlangıç mol sayısının iki katı kadar ağırlıkta sitrik asit tartılarak saf su içerisinde çözüldü. Daha sonra tuz çözeltisi ve sitrik asit çözeltisi ayarlanmış ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine konulan beherde bir araya getirildi. Isıtıcılı manyetik karıştırıcıda, 375 rpm' de 85°C' de çözelti koyu bir jele dönüşene kadar karıştırıldı. Elde edilen jel 2 saat 115°C' de etüvde kurutuldu. Kurutulan malzeme havan yardımıyla ezildi ve toz haline getirildi. Elde edilen toz önce 500°C' de 5 saat kadar kalsine edildi. Daha sonra 850°C' de 12 saat sinterlenerek kristal haline gelmesi sağlandı.

3.6.4.1. $Na_{0.5}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi

Katı hal yöntemi ile sentez çalışmasında; 2,01 g mangan karbonat, 3,15 g demir oksalat, 1,78 g kobalt karbonat ve 1,33 g sodyum karbonat kullanılarak bölüm 4.6.6'da anlatıldığı gibi sentezlendi. Sol-jel yönteminde ise miktarca 2,13 g sodyum nitrat, 7,07 g demir nitrat, 4,39 g mangan nitrat ve 4,37 g kobalt nitrat kullanılarak bölüm 4.6.6'da anlatıldığı gibi aynı prosedür ile sentez gerçekleştirildi.

3.6.4.2. $Na_{0.6}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi

Katı hal yöntemi ile sentez çalışmasında; 2,01 g mangan karbonat, 3,15 g demir oksalat, 1,78 g kobalt karbonat ve 1,59 g sodyum karbonat kullanılarak bölüm 4.6.6'da anlatıldığı gibi sentezlendi. Sol-jel yönteminde ise miktarca 2,55 g sodyum nitrat, 7,07 g demir nitrat, 4,39 g mangan nitrat ve 4,37 g kobalt nitrat kullanılarak bölüm 4.6.6'da anlatıldığı gibi aynı prosedür ile sentez gerçekleştirildi.

3.6.4.3. $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi

Katı hal yöntemi ile sentez çalışmasında; 2,01 g mangan karbonat, 3,15 g demir oksalat, 1,78 g kobalt karbonat ve 2,12 g sodyum karbonat kullanılarak bölüm 4.6.6'da anlatıldığı gibi sentezlendi. Sol-jel yönteminde ise miktarca 3,40 g sodyum nitrat, 7,07 g demir nitrat, 4,39 g mangan nitrat ve 4,37 g kobalt nitrat kullanılarak bölüm 4.6.6'da anlatıldığı gibi aynı prosedür ile sentez gerçekleştirildi.

3.6.4.4. $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi

Katı hal yöntemi ile sentez çalışmasında; 2,01 g mangan karbonat, 3,15 g demir oksalat, 1,78 g kobalt karbonat ve 2,39 g sodyum karbonat kullanılarak bölüm 4.6.6'da anlatıldığı gibi sentezlendi. Sol-jel yönteminde ise miktarca 3,83 g sodyum nitrat, 7,07 g demir nitrat, 4,39 g mangan nitrat ve 4,37 g kobalt nitrat kullanılarak bölüm 4.6.6'da anlatıldığı gibi aynı prosedür ile sentez gerçekleştirildi.

3.6.5. $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) Bileşiklerinin Sentezi

Katı Hal Yöntemi: Başlangıç maddeleri olan sodyum karbonat (Na_2CO_3), mangan karbonat ($MnCO_3$), kobalt karbonat ($CoCO_3$), demir oksalat (FeC_2O_4) ve potasyum karbonat (K_2CO_3) tartılarak agata konularak bilyalı değirmende 240 rpm hızla 5 saat süreyle öğütüldü. Toz haline gelen numune krozelere konulup 500 ºC'de 5 saat ön kalsinasyon işlemine tabi tutuldu ve 850°C' ye çıkarılan numune kül fırında sinterlendi. Isıtma ve soğutma hızı 5°C/dk olarak tutuldu.

Sol-Jel Yöntemi: Sodyum, mangan, demir, kobalt ve potasyumun nitrat tuzları mol oranına uygun olacak şekilde tartıldı ve saf su içerisinde ayrı ayrı çözüldü. Bileşiğin başlangıç mol sayısının iki katı kadar ağırlıkta sitrik asit tartılarak saf su içerisinde çözüldü. Daha sonra tuz çözeltisi ve sitrik asit çözeltisi ayarlanmış ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine konulan beherde bir araya getirildi. Isıtıcılı manyetik karıştırıcıda, 375 rpm'de 85 °C'de çözelti koyu bir jele dönüşene kadar karıştırıldı. Elde edilen jel 2 saat 115°C' de etüvde kurutuldu. Kurutulan malzeme havan yardımıyla ezildi ve toz haline getirildi. Elde edilen toz önce 500°C'de 5 saat kadar kalsine edildi. Daha sonra 850°C'de 12 saat sinterlenerek kristal haline gelmesi sağlandı.

3.6.5.1. $K_{0.005}Na_{0.595}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi

Katı hal yöntemi ile sentez çalışmasında; 1,58 g sodyum karbonat, 0,02 g potasyum karbonat, 3,15 g demir oksalat, 1,78 g kobalt karbonat ve 2,01 g mangan karbonat kullanılarak bölüm 4.6.7'de anlatıldığı gibi sentezlendi. Sol-jel yönteminde ise miktarca 2,53 g sodyum nitrat, 0,03 g potasyum nitrat, 7,07 g demir nitrat, 4,39 g mangan nitrat ve 4,37 g kobalt nitrat kullanılarak bölüm 4.6.7'de anlatıldığı gibi aynı prosedür ile sentez gerçekleştirildi.

3.6.5.2. $K_{0.01}Na_{0.59}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi

Bileşik bölüm 4.6.7'de anlatılan prosedür ile hem sol-jel hem de katı hal yöntemleriyle molar oranlarına eşdeğer madde miktarları kullanılarak sentezlendi. Her iki yöntemde de sadece potasyum ve sodyum oranları değiştirilerek sentez gerçekleştirildi. Katı hal yönteminde 1,56 g sodyum karbonat ve 0,03 g potasyum karbonat kullanıldı. Demir, mangan ve kobalt karbonat oranları 4.6.7.1' deki aynı miktarlar kullanılarak sentez gerçekleştirldi. Sol-jel yönteminde ise 2,51 g sodyum nitrat ve 0,05 g potasyum nitrat kullanıldı. Demir, mangan ve kobalt nitrat miktarları ise 4.6.7.1' de sol jel yönteminde belirtilen miktarlar kullanılarak sentez gerçekleştirildi.

3.6.5.3. $K_{0.05}Na_{0.55}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi

Bileşik bölüm 4.6.7'de anlatılan prosedür ile hem sol-jel hem de katı hal yöntemleriyle molar oranlarına eşdeğer madde miktarları kullanılarak sentezlendi. Her iki yöntemde de sadece potasyum ve sodyum oranları değiştirilerek sentez gerçekleştirildi. Katı hal yönteminde 1,46 g sodyum karbonat ve 0,17 g potasyum karbonat kullanıldı. Demir, mangan ve kobalt karbonat oranları 4.6.7.1' deki aynı miktarlar kullanılarak sentez gerçekleştirldi. Sol-jel yönteminde ise 2,30 g sodyum nitrat ve 0,25 g potasyum nitrat kullanıldı. Demir, mangan ve kobalt nitrat miktarları ise 4.6.7.1' de sol jel yönteminde belirtilen miktarlar kullanılarak sentez gerçekleştirildi.

3.6.5.4. $K_{0.1}Na_{0.5}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ' in Sentezi

Bileşik bölüm 4.6.7'de anlatılan prosedür ile hem sol-jel hem de katı hal yöntemleriyle molar oranlarına eşdeğer madde miktarları kullanılarak sentezlendi. Her iki yöntemde de sadece potasyum ve sodyum oranları değiştirilerek sentez gerçekleştirildi. Katı hal yönteminde 1,33 g sodyum karbonat ve 0,35 g potasyum karbonat kullanıldı. Demir, mangan ve kobalt karbonat oranları 4.6.7.1' deki aynı miktarlar kullanılarak sentez gerçekleştirldi. Sol-jel yönteminde ise 2,13 g sodyum nitrat ve 0,51 g potasyum nitrat kullanıldı. Demir, mangan ve kobalt nitrat miktarları ise 4.6.7.1' de sol jel yönteminde belirtilen miktarlar kullanılarak sentez gerçekleştirildi.

3.6.5.5. $K_{0.005}Na_{0.895}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$' in Sentezi

Bileşik bölüm 4.6.7'de anlatılan prosedür ile hem sol-jel hem de katı hal yöntemleriyle molar oranlarına eşdeğer madde miktarları kullanılarak sentezlendi. Her iki yöntemde de sadece potasyum ve sodyum oranları değiştirilerek sentez gerçekleştirildi. Katı hal yönteminde 2,37 g sodyum karbonat ve 0,02 g potasyum karbonat kullanıldı. Demir, mangan ve kobalt karbonat oranları 4.6.7.1' deki aynı miktarlar kullanılarak sentez gerçekleştirldi. Sol-jel yönteminde ise 3,80 g sodyum nitrat ve 0,03 g potasyum nitrat kullanıldı. Demir, mangan ve kobalt nitrat miktarları

ise 4.6.7.1’ de sol jel yönteminde belirtilen miktarlar kullanılarak sentez gerçekleştirildi.

3.6.5.6. $K_{0.01}Na_{0.89}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$’ in Sentezi

Bileşik bölüm 4.6.7’de anlatılan prosedür ile hem sol-jel hem de katı hal yöntemleriyle molar oranlarına eşdeğer madde miktarları kullanılarak sentezlendi. Her iki yöntemde de sadece potasyum ve sodyum oranları değiştirilerek sentez gerçekleştirildi. Katı hal yönteminde 2,36 g sodyum karbonat ve 0,03 g potasyum karbonat kullanıldı. Demir, mangan ve kobalt karbonat oranları 4.6.7.1’ deki aynı miktarlar kullanılarak sentez gerçekleştirldi. Sol-jel yönteminde ise 3,78 g sodyum nitrat ve 0,05 g potasyum nitrat kullanıldı. Demir, mangan ve kobalt nitrat miktarları ise 4.6.7.1’ de sol jel yönteminde belirtilen miktarlar kullanılarak sentez gerçekleştirildi.

3.6.5.7. $K_{0.05}Na_{0.85}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$’ in Sentezi

Bileşik bölüm 4.6.7’de anlatılan prosedür ile hem sol-jel hem de katı hal yöntemleriyle molar oranlarına eşdeğer madde miktarları kullanılarak sentezlendi. Her iki yöntemde de sadece potasyum ve sodyum oranları değiştirilerek sentez gerçekleştirildi. Katı hal yönteminde 2,25 g sodyum karbonat ve 0,17 g potasyum karbonat kullanıldı. Demir, mangan ve kobalt karbonat oranları 4.6.7.1’ deki aynı miktarlar kullanılarak sentez gerçekleştirldi. Sol-jel yönteminde ise 3,61 g sodyum nitrat ve 0,25 g potasyum nitrat kullanıldı. Demir, mangan ve kobalt nitrat miktarları ise 4.6.7.1’ de sol jel yönteminde belirtilen miktarlar kullanılarak sentez gerçekleştirildi.

3.6.5.8. $K_{0.1}Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$’ in Sentezi

Bileşik bölüm 4.6.7’de anlatılan prosedür ile hem sol-jel hem de katı hal yöntemleriyle molar oranlarına eşdeğer madde miktarları kullanılarak sentezlendi. Her iki yöntemde de sadece potasyum ve sodyum oranları değiştirilerek sentez gerçekleştirildi. Katı hal yönteminde 2,12 g sodyum karbonat ve 0,35 g potasyum

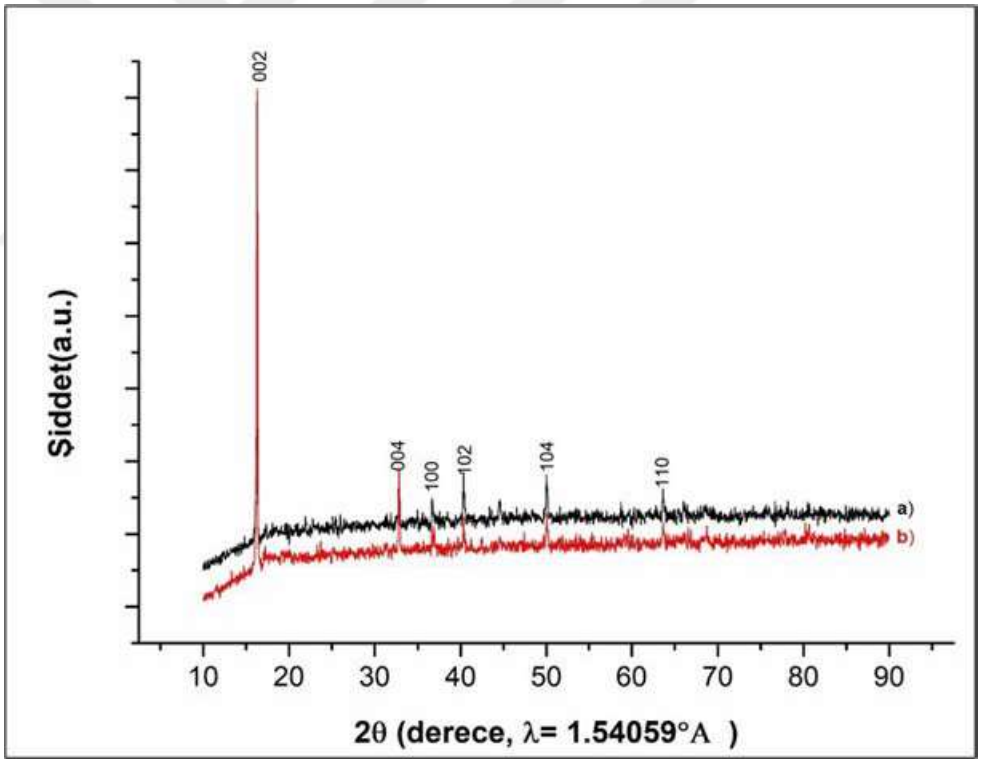
karbonat kullanıldı. Demir, mangan ve kobalt karbonat oranları 4.6.7.1’ deki aynı miktarlar kullanılarak sentez gerçekleştirldi. Sol-jel yönteminde ise 3,40 g sodyum nitrat ve 0,51 g potasyum nitrat kullanıldı. Demir, mangan ve kobalt nitrat miktarları ise 4.6.7.1’ de sol jel yönteminde belirtilen miktarlar kullanılarak sentez gerçekleştirildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Yapı Aydınlatma ve Elektrokimyasal Çalışmalar

4.1.1. $Na_{0.7}CoO_2$ bileşiğinin Karakterizasyon ve Elektrokimyasal Çalışmaları

Sodyum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanılan tabakalı P2 yapısındaki $Na_{0.7}CoO_2$ malzemesine ait XRD toz desenleri şekil 4.1' de verilmiştir. Şekil 4.1 a katı hal ve 4.1. b sol jel yöntemi ile sentezlenen malzemeye ait XRD desenleridir. $Na_{0.7}CoO_2$ bileşiğinin XRD toz desenleri sonucunda P2 tip tabakalı yapıya sahip olduğu ve uzay grubunun altıgen kafes $P6_3/mmc$ olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.1: a) Katı hal yöntemi ile sentezlenen ve b) sol-jel yöntemi ile sentezlenen P2-$Na_{0.7}CoO_2$ maddesinin XRD toz desenleri.

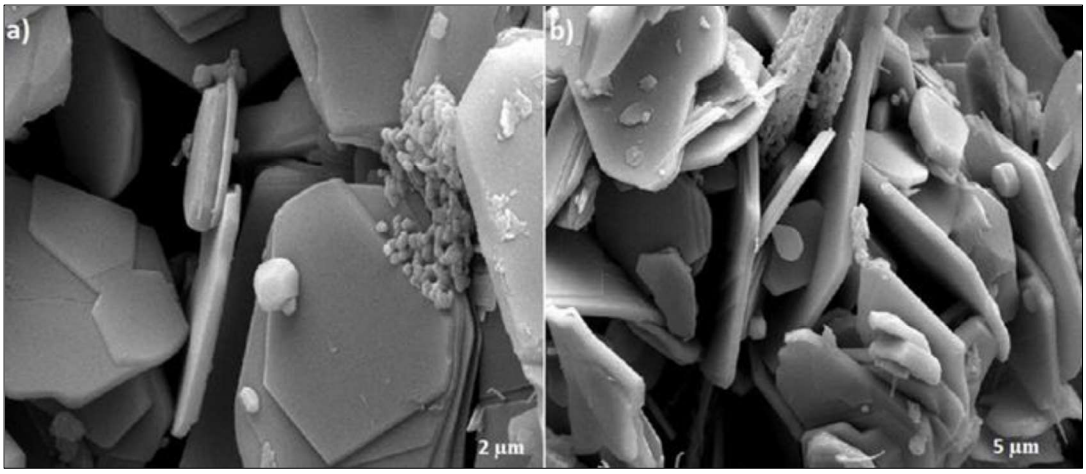
XRD toz verilerinden hesaplanan birim hücre parametreleri tablo 4.1' de verilmiştir. $Na_{0.7}CoO_2$ bileşiğinin birim hücre parametresi, literatür ile uyumludur

[146]. Her iki yöntem ile sentezlenen malzemenin birim hücre parametreleri birbiri ile uyum içerisindedir.

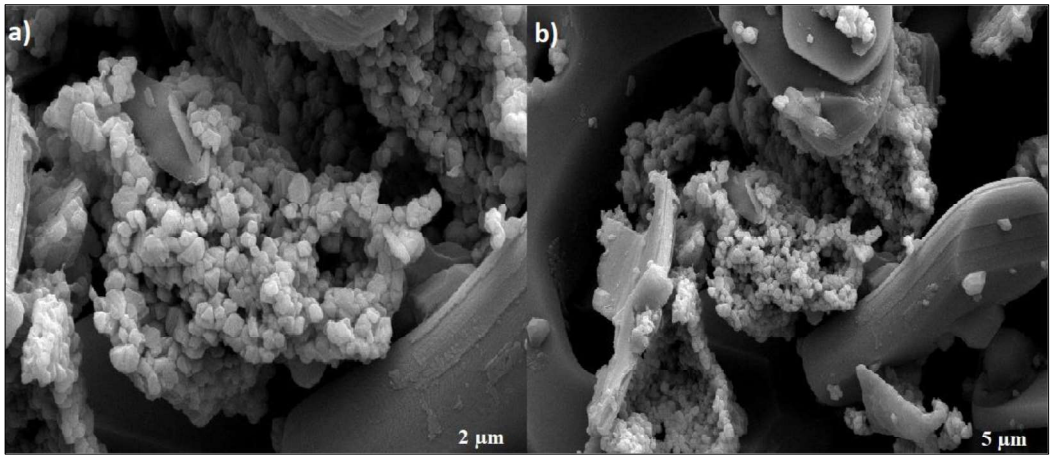
Tablo 4.1: $Na_{0.7}CoO_2$ maddesinin birim hücre parametreleri.

Bileşik	a=b (Å)	c (Å)	V (Å^3)
$Na_{0.7}CoO_2$ Katı Hal	2.8443	10.88570	76.2671
$Na_{0.7}CoO_2$ Sol jel	2.8357	10.8643	75.6570

$Na_{0.7}CoO_2$ bileşiğinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' te verilmiştir. Şekil 4.2 katı hal yöntemi ile sentezlenen malzemeye ait 2 ve 5 µm boyutundaki görüntülerdir. Bu görüntülere göre altıgen plakaların varlığı gözükürken aynı zamanda kümelenmeler de görülmektedir. Şekil 4.3 ise sol jel yöntemi ile sentezlenen malzemeye ait 2 ve 5 µm boyutundaki görüntülerdir. Bu görüntüler de ise düzgün dağılımlı küresel ve silindirik şekilli parçacıklar gözlemlenmiştir.

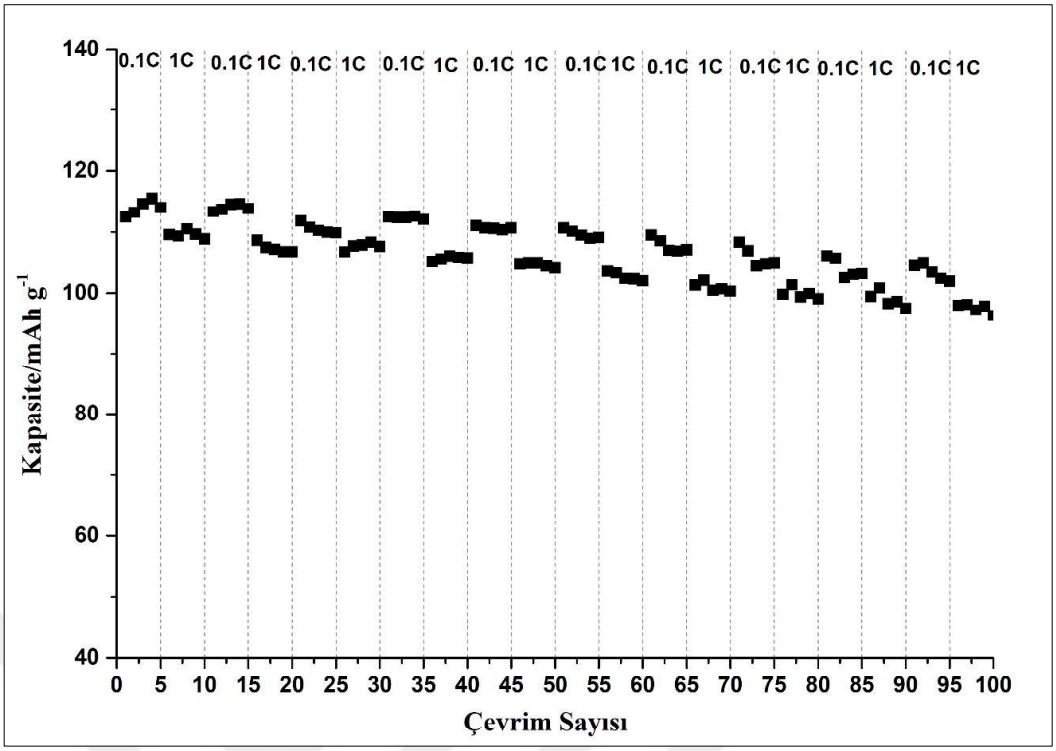


Şekil 4.2: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}CoO_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.

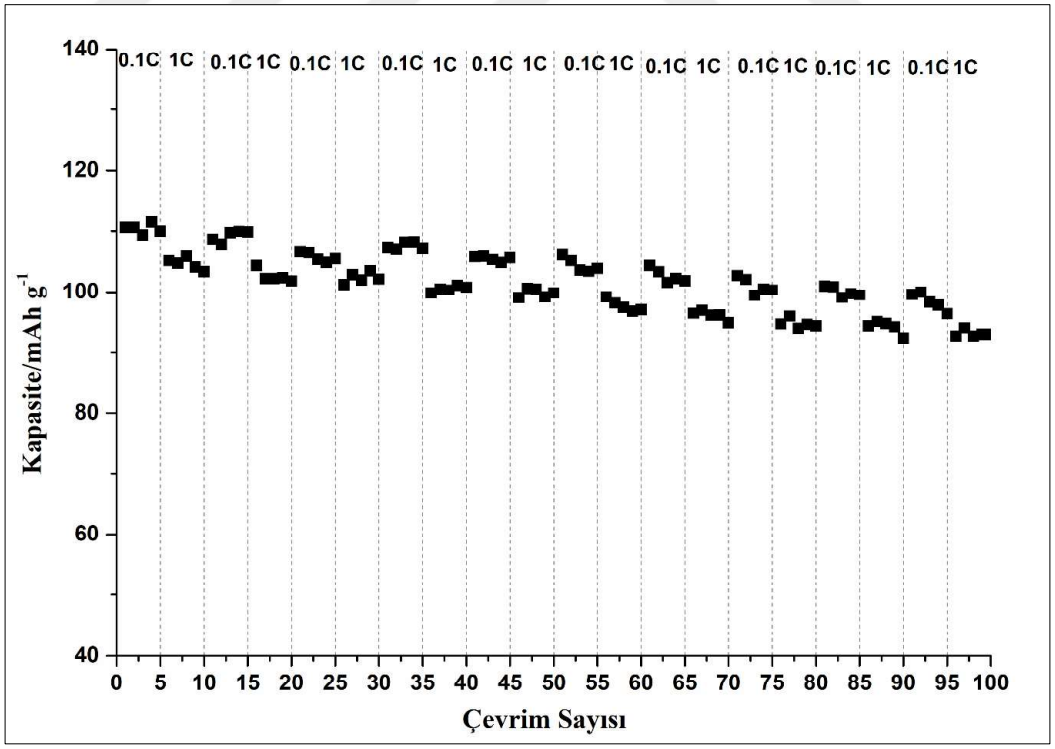


Şekil 4.3: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}CoO_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.

$Na_{0.7}CoO_2$ malzemesi ile hazırlanan düğme piller çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile 1.5-4 V potansiyel aralığında 0.1C ve 1C akım yoğunluğunda doldurulup boşaltıldı. Elde edilen verilerden deşarj döngü sayısına karşı kapasite grafikleri çizildi. Katı hal sentez yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}CoO_2$ bileşiğinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi Şekil 4.4' de verilmiştir. 0.1 C akım yoğunluğunda ve 1.5-4 V voltaj aralığında $Na_{0.7}CoO_2$ bileşiğinin başlangıç kapasitesi 112.5 mAh g^{-1} iken 100 döngü sonunda %14,5 deşarj kapasite kayıpla 96.2 mAh g^{-1} değerine düşmüştür. Sol jel sentez yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}CoO_2$ bileşiğinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi Şekil 4.5' de verilmiştir. 0.1 C akım yoğunluğunda ve 1.5-4 V voltaj aralığında $Na_{0.7}CoO_2$ bileşiğinin başlangıç kapasitesi 110.6 mAh g^{-1} iken 100 döngü sonunda %16 deşarj kapasite kayıpla 93 mAh g^{-1} değerine düşmüştür.



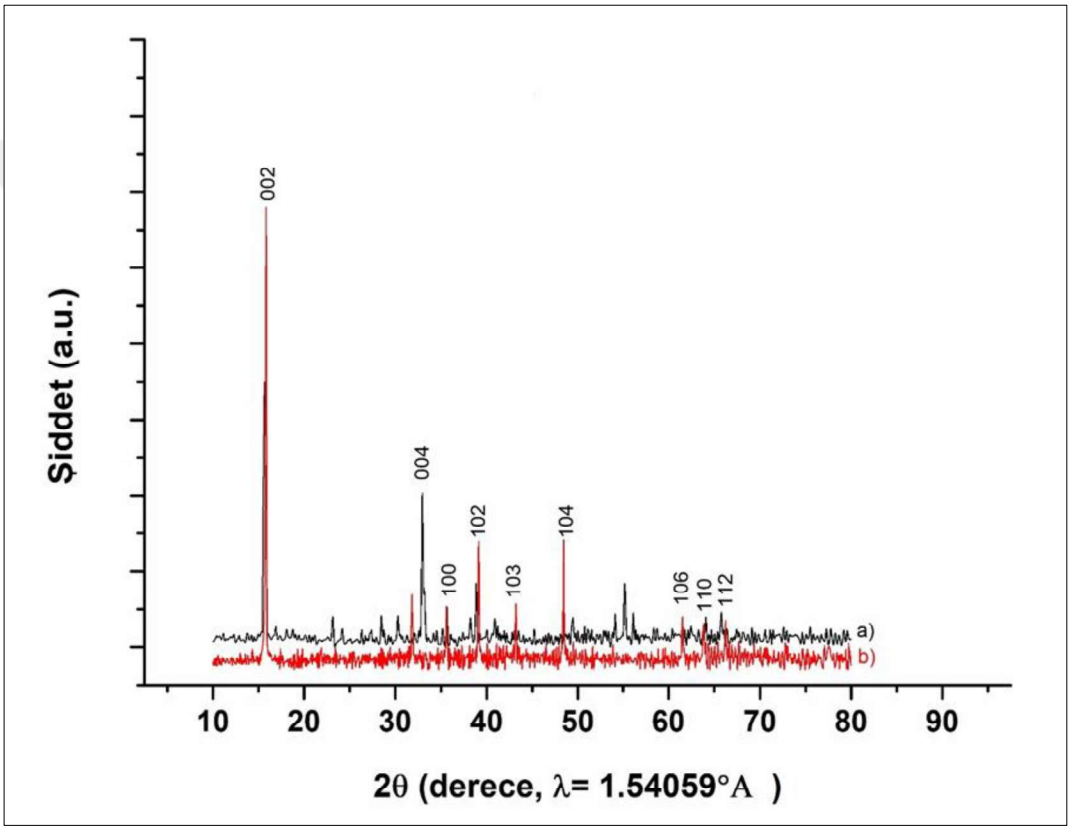
Şekil 4.4: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}CoO_2$ maddesinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.



Şekil 4.5: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}CoO_2$ maddesinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.

4.1.2. $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ bileşiğinin Karakterizasyon ve Elektrokimyasal Çalışmaları

Sodyum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanılan tabakalı P2 yapısındaki $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ malzemesine ait XRD toz desenleri Şekil 4.6' da verilmiştir. Şekil 4.6 a katı hal ve 4.6 b sol jel yöntemi ile sentezlenen malzemeye ait XRD desenleridir. $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ bileşiğinin XRD toz desenleri sonucunda P2 tip tabakalı yapıya sahip olduğu ve uzay grubunun altıgen kafes $P6_3/mmc$ olduğu bulunmuştur.



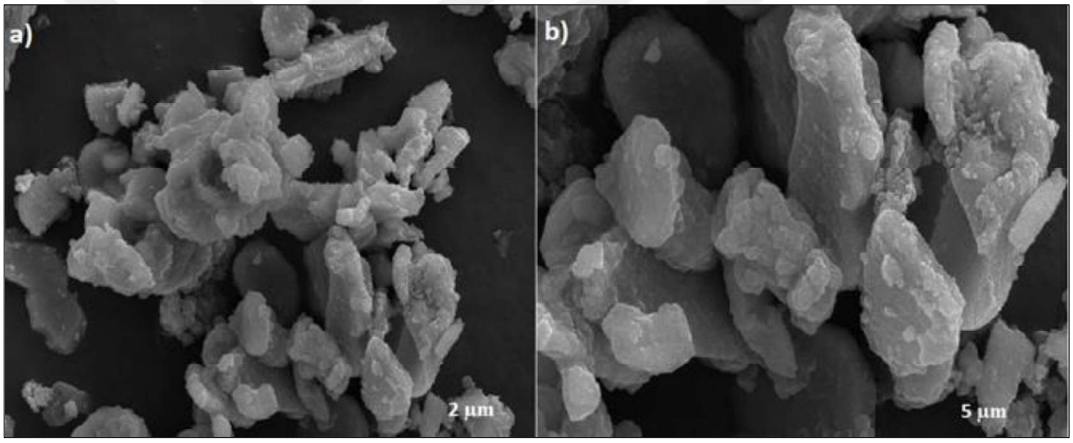
Şekil 4.6: a) Katı hal yöntemi ile sentezlenen ve b) Sol-jel yöntemi ile sentezlenen P2- $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ maddesinin XRD toz desenleri.

XRD toz verilerinden hesaplanan birim hücre parametreleri Tablo 4.2' de verilmiştir. $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ bileşiğinin birim hücre parametresi, literatür ile uyumludur [147,35]. Her iki yöntem ile sentezlenen malzemenin birim hücre parametreleri birbiri ile uyum içerisindedir.

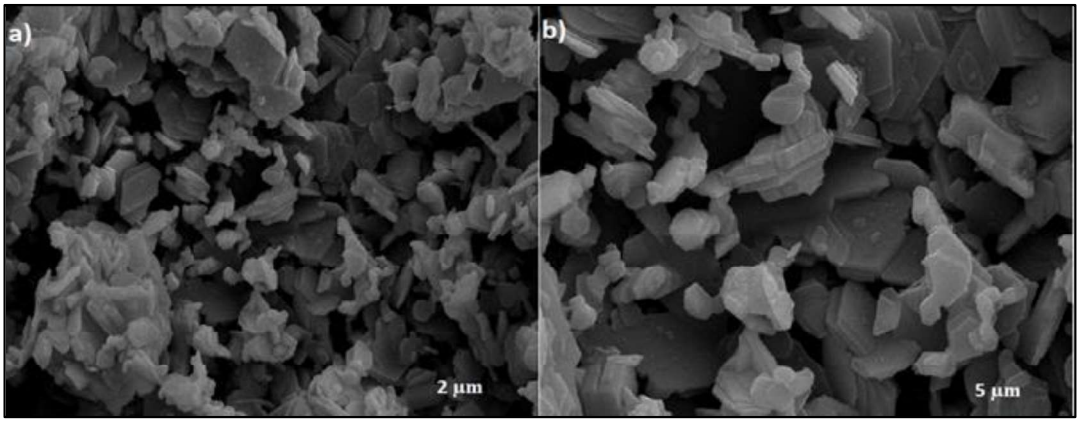
Tablo 4.2: $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ maddesinin birim hücre parametreleri.

Bileşik	a=b (Å)	c (Å)	V ($Å^3$)
$Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ Katı Hal	2.9488	11.0893	83.5050
$Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ Sol jel	2.9491	11.1093	83.6709

$Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ bileşiğinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 4.7 ve Şekil 4.8' te verilmiştir. Şekil 4.7 katı hal yöntemi ile sentezlenen malzemeye ait 2 ve 5 µm boyutundaki görüntülerdir. Şekil 4.8 ise sol jel yöntemi ile sentezlenen malzemeye ait 2 ve 5 µm boyutundaki görüntülerdir. Bu görüntülere göre bozulmuş altıgen plakaların varlığı gözükürken aynı zamanda kümelenmeler de görülmektedir.

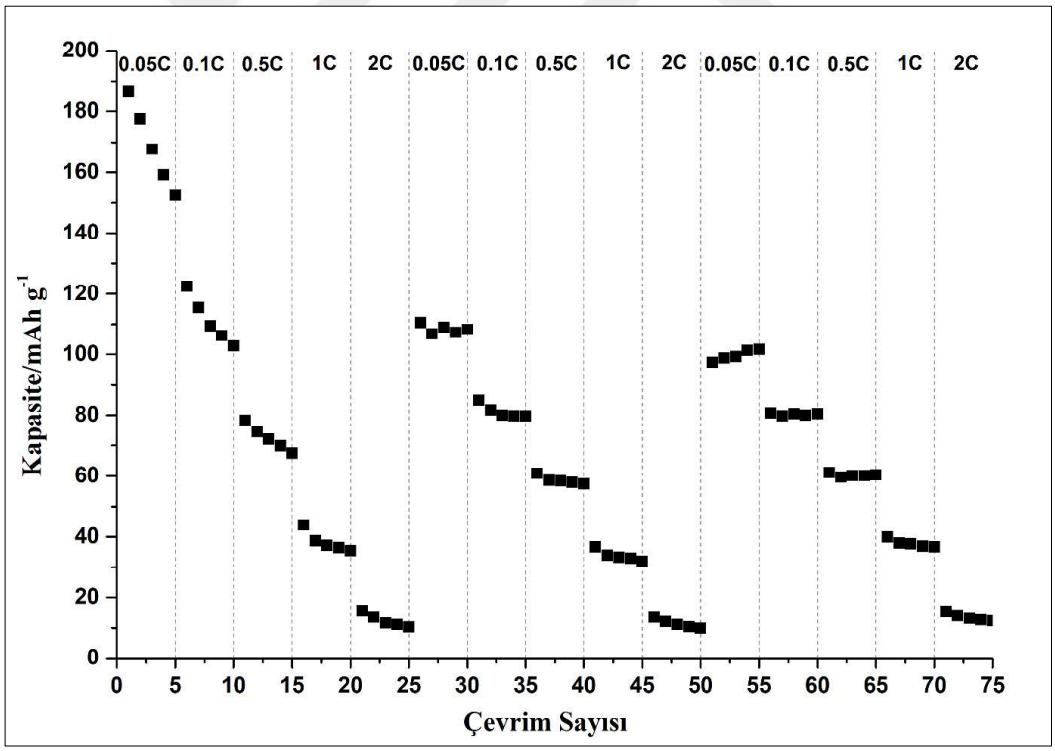


Şekil 4.7: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.

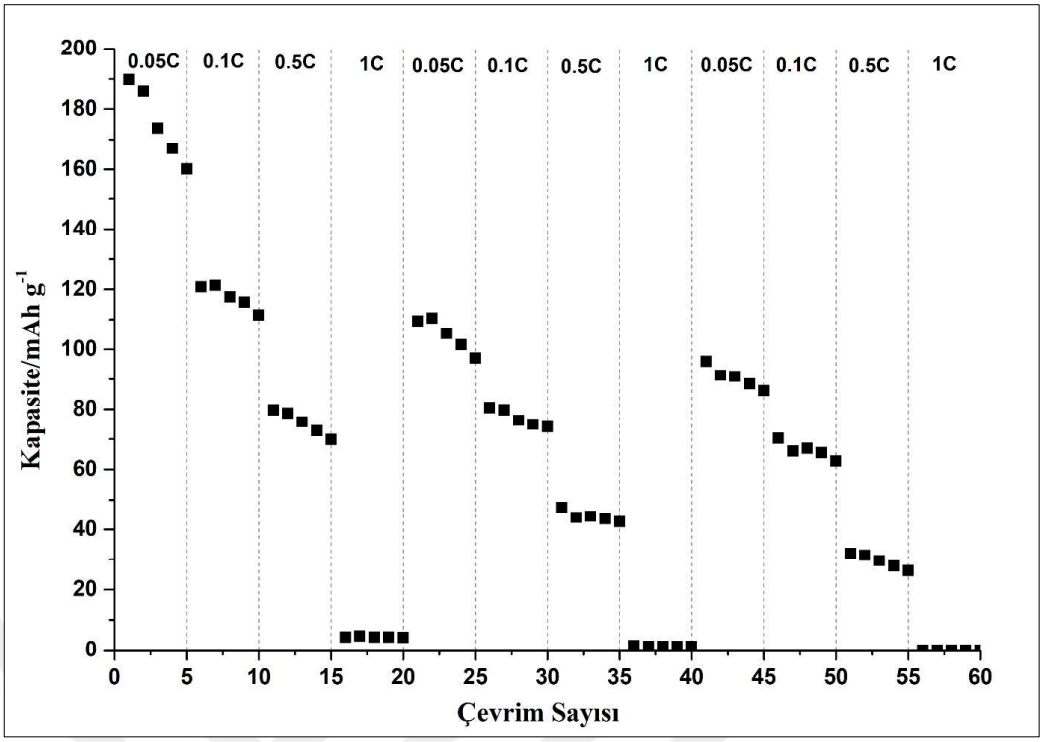


Şekil 4.8: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.

Piller çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile 1.5-4 V potansiyel aralığında 0.05C, 0.1C, 0.5C ve 1C akım yoğunluğunda doldurulup boşaltıldı. Elde edilen verilerden deşarj döngü sayısına karşı kapasite grafikleri çizildi. Hız arttıkça kapasite düşmektedir. Hızın artması deşarj olma sürelerinin azalması ile ilgilidir ve 20 saat (0.05C), 10 saat (0.1C), 2 saat (0.5C) ve 1 saat (1C) olarak belirlenmiştir. Katı hal sentez yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ bileşiğinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi Şekil 4.9' da verilmiştir. 0.05 C akım yoğunluğunda ve 1.5-4 V voltaj aralığında $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ bileşiğinin başlangıç kapasitesi 186.9 mAh g^{-1} iken 26 döngü sonunda %40,8 deşarj kapasite kayıpla 110.6 mAh g^{-1} değerine düşmüştür. Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ bileşiğinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi Şekil 4.10' da verilmiştir. 0.05 C akım yoğunluğunda ve 1.5-4 V voltaj aralığında $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ bileşiğinin başlangıç kapasitesi 189.7 mAh g^{-1} iken 21 döngü sonunda %42,3 deşarj kapasite kayıpla 109.4 mAh g^{-1} değerine düşmüştür



Şekil 4.9: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ maddesinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.

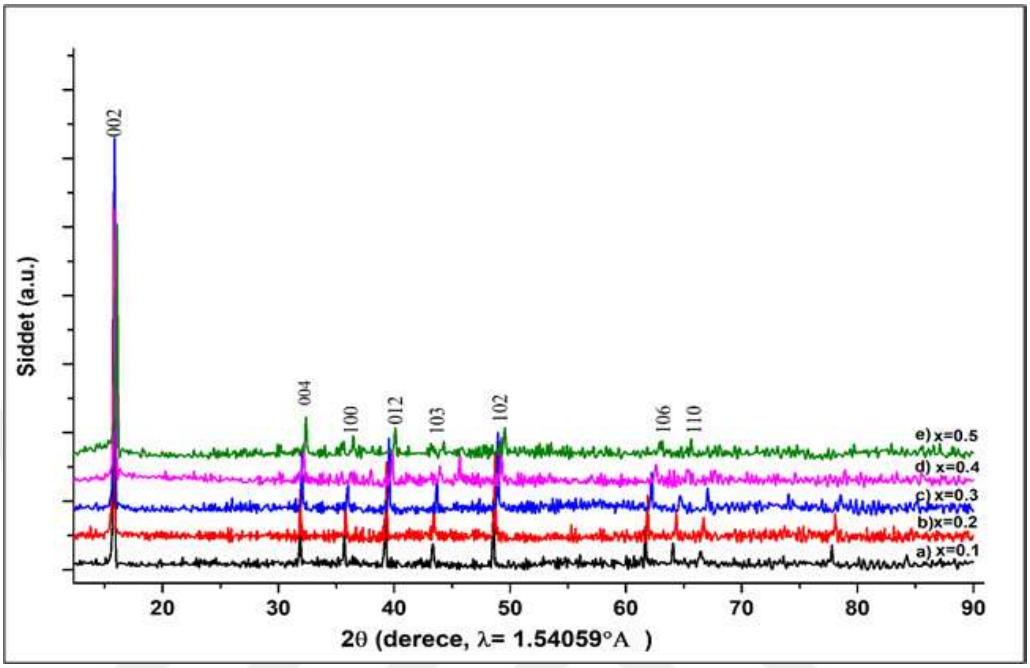


Şekil 4.10: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ maddesinin deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.

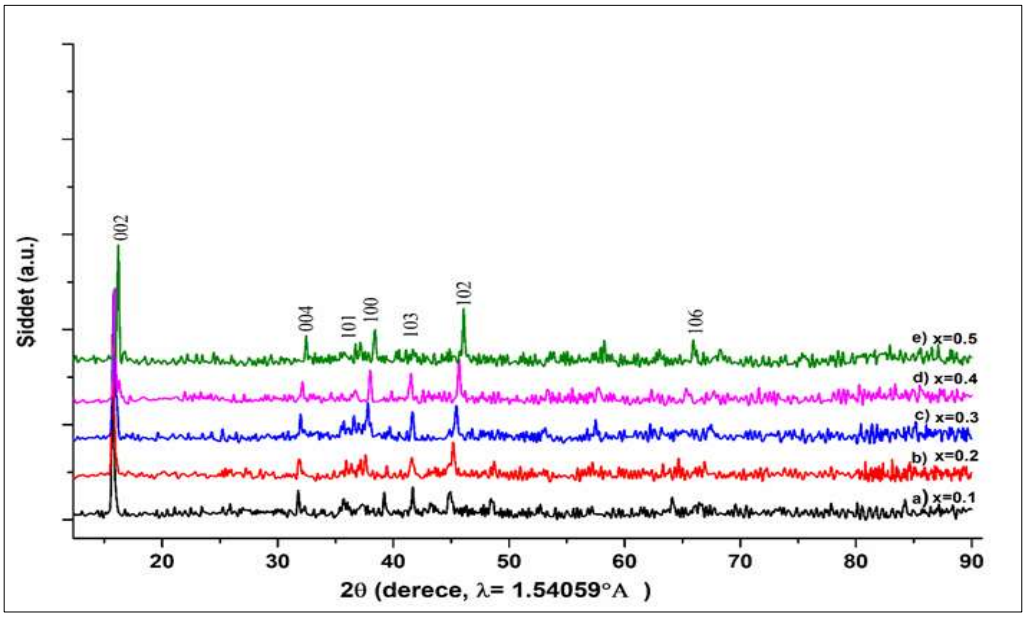
4.1.3. $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) (Kobalt Miktarının Etkisi) bileşiklerinin Karakterizasyon ve Elektrokimyasal Çalışmaları

Bu çalışma da $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ bileşiğine kobalt eklenerek kobalt etkisi incelenmiştir. Fe-Mn temelli katotların elektrokimyasal performanslarını artırmak için kobalt yer değiştirmesi önemli bir tekniktir [148]. Sodyum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanılan tabakalı P2 yapısındaki $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ ve $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ malzemelerine ait XRD toz desenleri şekil 4.11 ve 4.12' de verilmiştir. Şekil 4.11 sol jel yöntemi ile sentezlenen malzemelere ait XRD desenidir. Şekil 4.12 katı hal yöntemi ile sentezlenen malzemelere ait XRD desenidir. $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ bileşiği P2 altıgen yapısında olup aynı zamanda bu bileşiğe kobalt eklenmesiyle elde edilen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) bileşiklerinin de XRD toz desenleri sonucunda P2 tip tabakalı yapıya sahip oldukları ve uzay grubunun altıgen kafes $P6_3/mmc$ [148,149] olduğu bulunmuştur. Sol jel ve katı hal yöntemi ile sentezlenen malzemelerin XRD desenleri incelendiğinde kırınım piklerinin dar olduğu görülmektedir. Kırınım piklerinin dar olması, maddenin yüksek

kristal özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Katı hal yöntemi ile sol jel yöntemi kıyaslandığında pik açı değerleri çok yakın olduğu gözükmektedir. XRD sonuçları analiz edildiğinde pik değerlerinin bulunduğu açılar literatür ile uyumludur [148].



Şekil 4.11: Sol jel yöntemi ile sentezlenen a) $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ b) $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ e) $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ maddelerinin XRD toz desenleri.



Şekil 4.12: Katı hal yöntemi ile sentezlenen a) $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ b) $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ e) $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ maddelerinin XRD toz desenleri.

XRD toz verilerinden hesaplanan birim hücre parametreleri Tablo 4.3 ve 4.4' de verilmiştir. $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) bileşiklerinin birim hücre parametreleri, literatür ile uyumludur [149]. Her iki yöntem ile sentezlenen malzemelerin birim hücre parametreleri de birbiri ile uyum içerisindedir. Lattice parametreleri incelendiğinde kobalt değeri arttıkça lattice parametreleri ve dolayısı ile hücre hacmi küçüldüğü gözlenmiştir. Bunun sebebi ise kobaltın iyonik yarı çapının demir ve mangana kıyasla daha küçük olması ile açıklanabilir. Kobalt değeri arttıkça hacim değişikliği aynı zamanda pik değerlerine ait açılarda hafif bir kaymaya sebep olmuştur bu da bragg formülünden açıklanabilmektedir.

Tablo 4.3: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) maddelerinin birim hücre parametreleri.

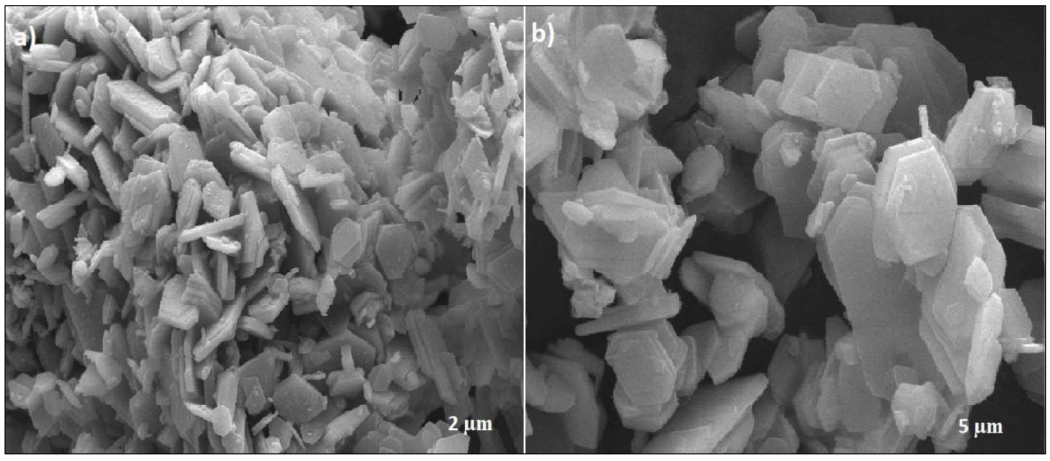
Bileşik	a=b (Å)	c (Å)	V ($Å^3$)
$Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$	2,9080	11,1680	81,7865
$Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$	2,8934	11,1827	81,0761
$Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8663	11,1368	79,2358
$Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$	2,8435	11,2150	78,5279
$Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$	2,8317	11,1445	77,3906

Tablo 4.4: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) maddelerinin birim hücre parametreleri.

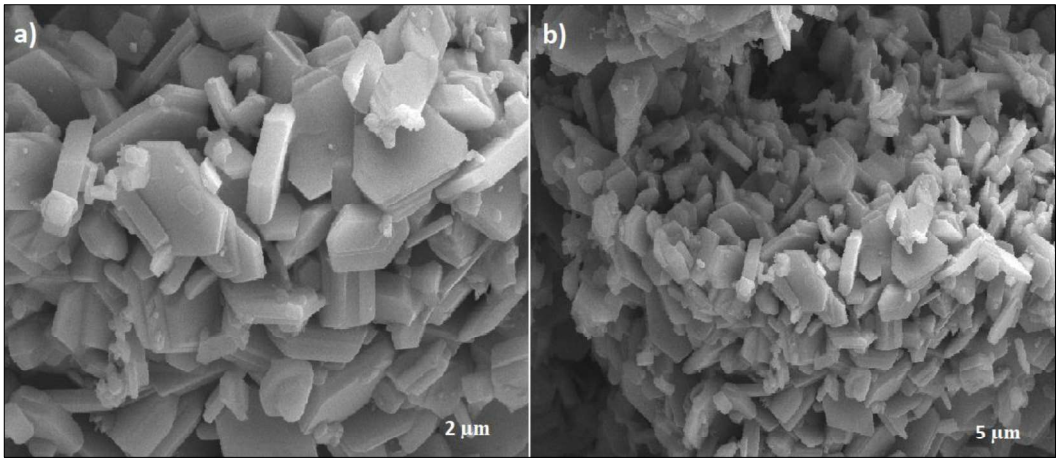
Bileşik	a=b (Å)	c (Å)	V ($Å^3$)
$Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$	2,9051	11,1827	81,7359
$Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$	2,8552	11,1974	79,0538
$Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8523	11,1825	78,7862
$Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$	2,8405	11,1410	77,8491
$Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$	2,8258	11,0875	76,6757

Toz malzemelerin boyut dağılımını belirlemek amacı ile Malvern Mastersizer 2000 cihazı kullanılarak tanecik boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonucu sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) malzemelerin ortalama tanecik boyutu değerleri sırasıyla 5.831, 6.603, 6.133, 5.682 ve 6.255 µm olarak bulunmuştur. Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) malzemelerin ortalama tanecik boyutu değerleri sırasıyla 3.198, 2.931, 2.934, 2.813 ve 2.524 µm olarak bulunmuştur.

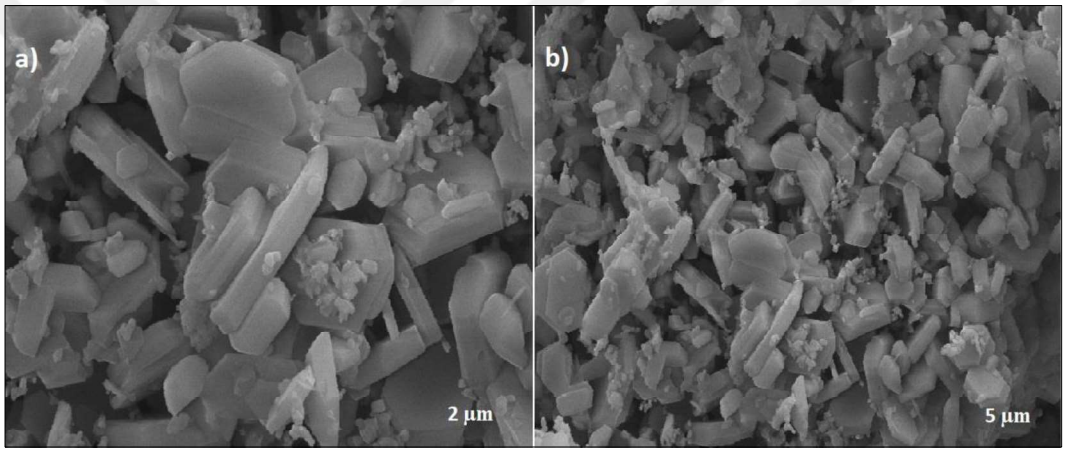
Farklı miktarlarda kobalt içeriğine sahip $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) malzemelerinin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Şekil 4.13-4.17 sol jel yöntemi ile sentezlenen bileşiklerin, Şekil 4.18-4.22 ise katı hal yöntemi ile sentezlenen malzemelerin 2 ve 5 mikrondaki SEM görüntüleridir. Şekil 4.13-4.17 incelendiğinde tüm numunelerin morfolojileri boyut ve şekil bakımından çok az değişiklikle benzer görünmektedir. Malzeme yüzeyleri pürüzsüz altıgen plaka benzeri parçacıklardan oluşmaktadır. Ortalama parçacık boyutu 5-6 µm civarlarındadır. Şekil 4.18-4.22 deki katı hal yöntemi ile sentezlenen malzemelerde ise çok keskin olmayan ve yığışma şeklinde altıgen plakalardan oluşmaktadır.



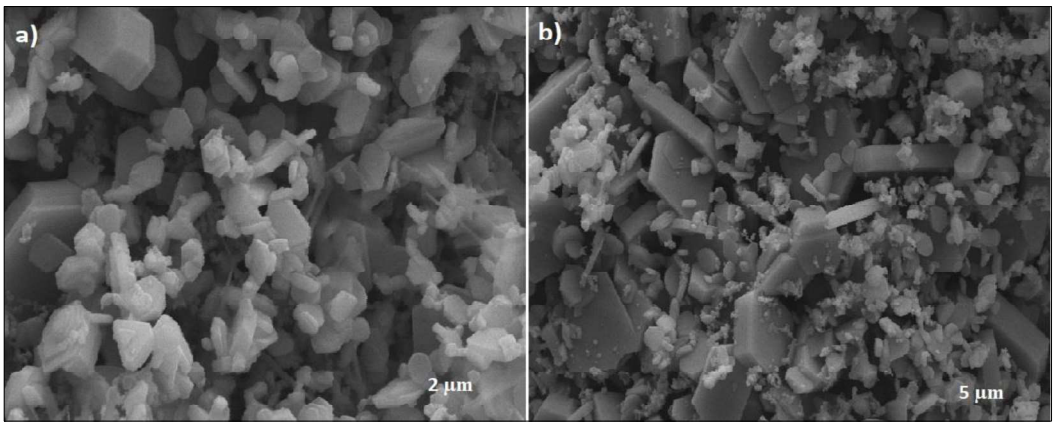
Şekil 4.13: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.



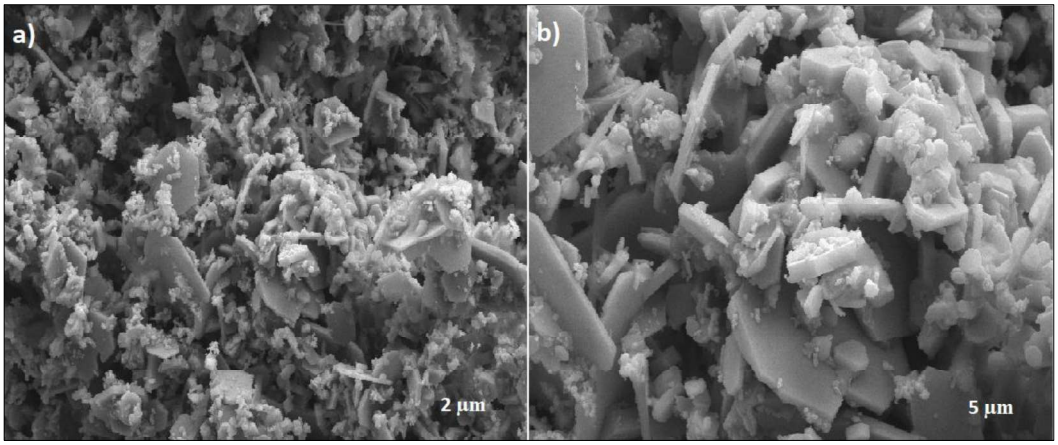
Şekil 4.14: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.



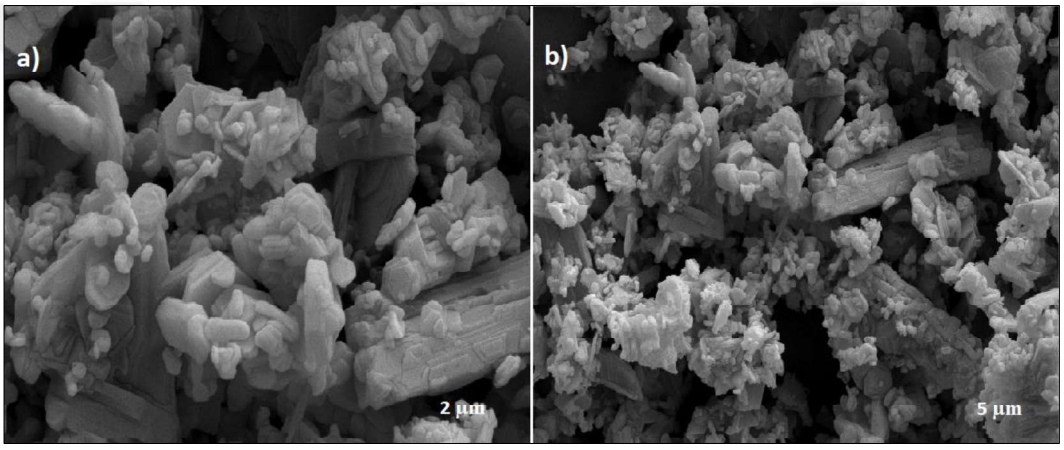
Şekil 4.15: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.



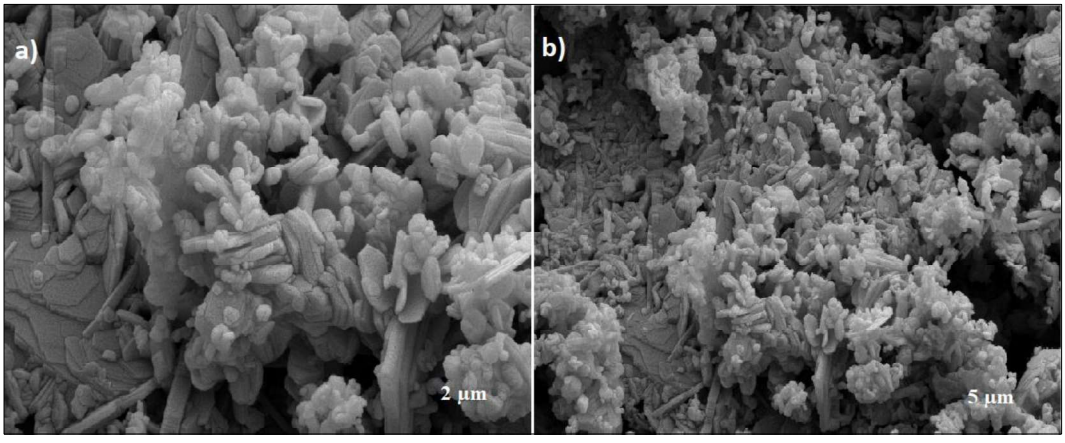
Şekil 4.16: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.



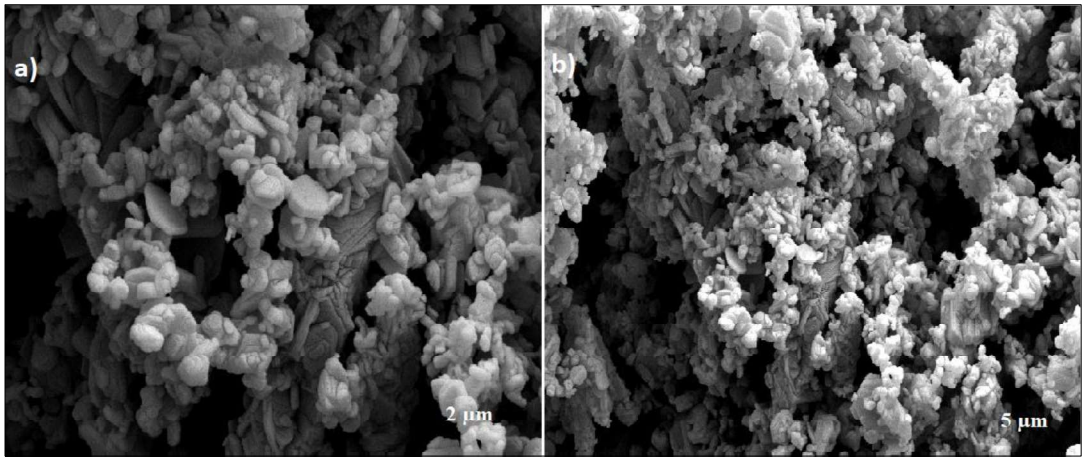
Şekil 4.17: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.



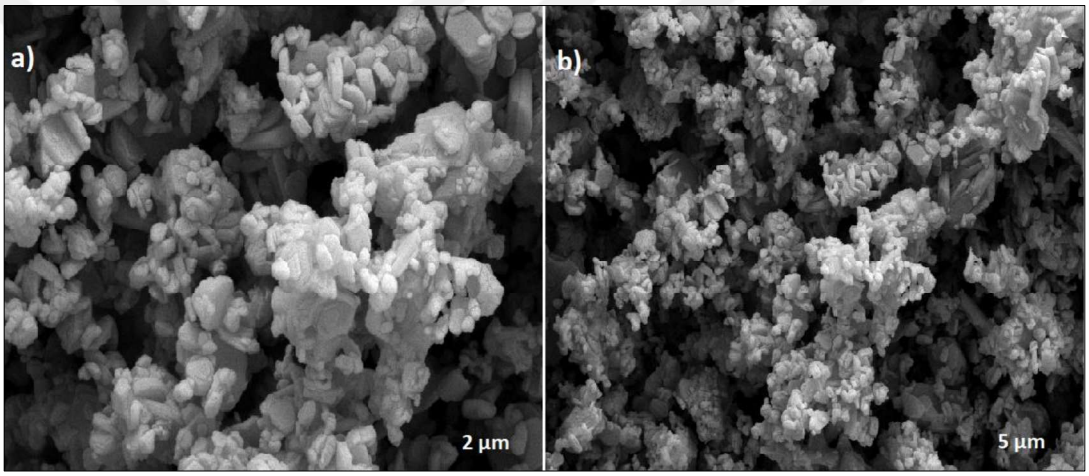
Şekil 4.18: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.



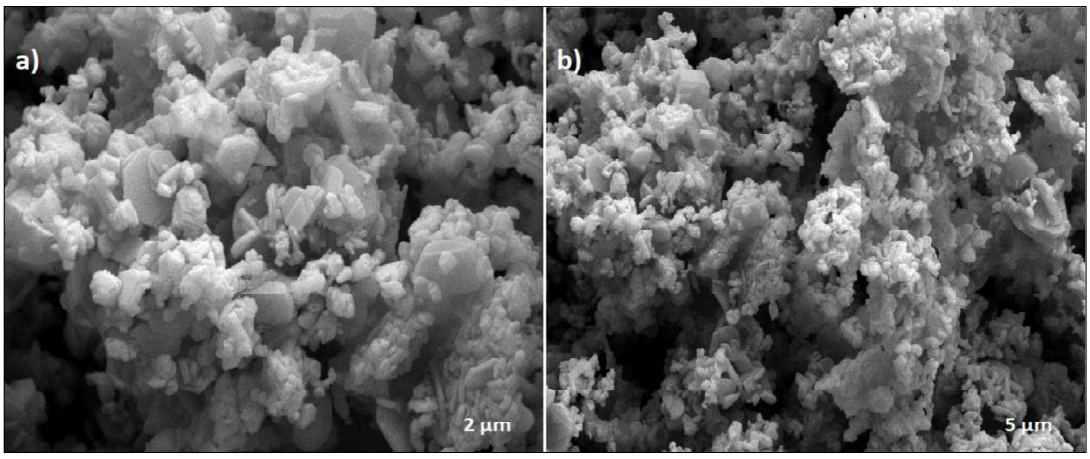
Şekil 4.19: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.



Şekil 4.20: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.



Şekil 4.21: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.



Şekil 4.22: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.

İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) kullanılarak sentezlenmiş katot aktif maddeler içerisindeki spesifik metallerin oranları belirlendi. ICP sonuçları Tablo 4.5 ve 4.6' da verilmiştir. Bu sonuçlara göre beklenen kompozisyonlara yakındır.

Tablo 4.5: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) maddelerinin ICP-OES sonuçları.

Bileşik Kompozisyonu	Na	Mn	Fe	Co
$Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$	0,68	0,45	0,44	0,11
$Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$	0,67	0,41	0,40	0,21
$Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,69	0,34	0,33	0,31
$Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$	0,68	0,30	0,31	0,42
$Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$	0,69	0,24	0,23	0,51

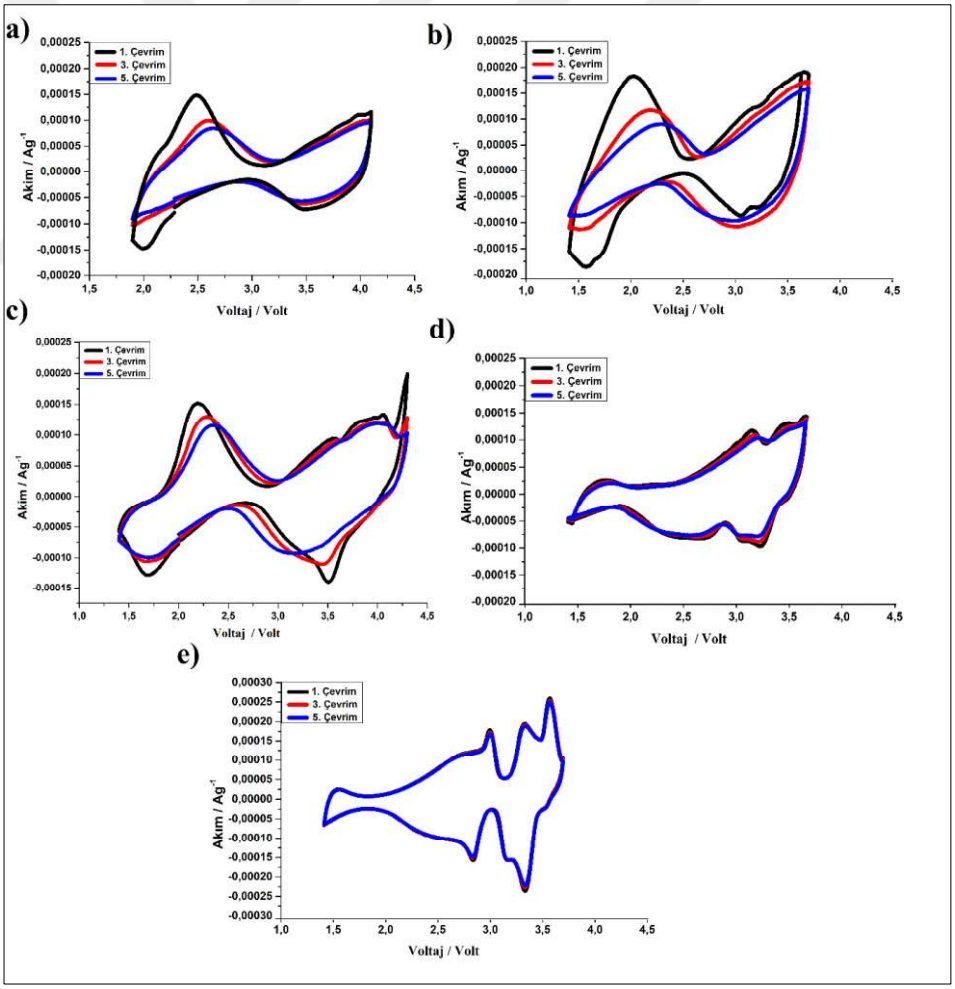
Tablo 4.6: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) maddelerinin ICP-OES sonuçları.

Bileşik Kompozisyonu	Na	Mn	Fe	Co
$Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$	0,71	0,46	0,44	0,10
$Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$	0,68	0,41	0,41	0,19
$Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,69	0,35	0,33	0,29
$Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$	0,68	0,31	0,31	0,38
$Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$	0,69	0,23	0,24	0,49

$Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) malzemeleri ile hazırlanan elektrotlar bir buton tipi yarım hücre içerisinde sodyum çip karşıt elektrot kullanılarak hazırlandı. Anot, katot ve elektrolitin yerleştirilmesinden sonra pilin dengeye ulaşması için 12 saat bekletildi. Dengeye gelmiş olan pil, çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile Na^+/Na elektroda karşı 1.5-4 V potansiyel aralığında elektrokimyasal testlere

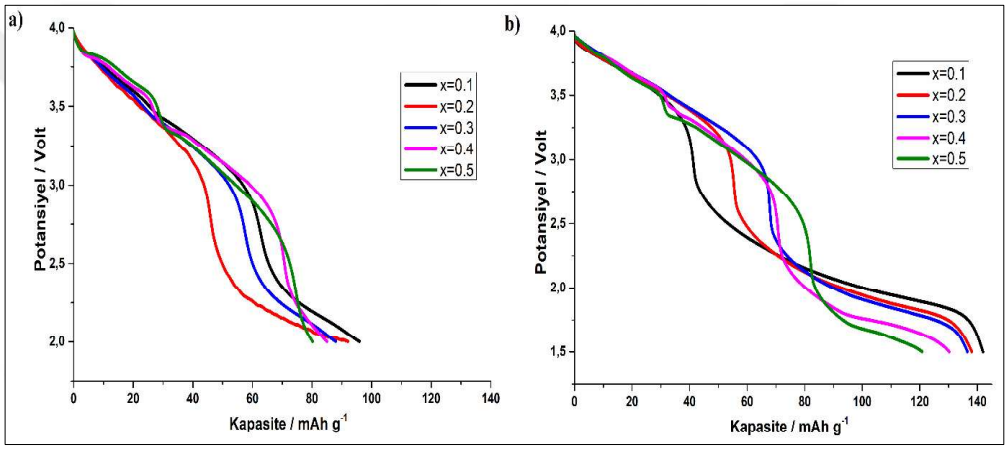
tabi tutulmuştur. Elde edilen verilerden kapasite/voltaj grafiği ve deşarj döngü sayısına karşı kapasite grafikleri çizildi.

Metal iyonlarının indirgenme/yükseltgenme potansiyellerini değerlendirmek amacıyla döngüsel voltametri testleri gerçekleştirildi. Autolab galvanostat/potansiyostat kullanılarak 0.1 mVs^{-1} tarama hızı ile sodyuma karşı 1.4-4.3 V potansiyel aralığındaki birinci, üçüncü ve beşinci çevrim eğrileri Şekil 4.23' de görülmektedir. $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) bileşikleri için redoks piklerinin yüksekliği ve alanı, çevrim sayıları arttıkça düşmektedir. Farklı kobalt, demir ve mangan muhtevasına sahip numunelerin CV grafikleri, üç çift tersinir redoks piki gösterir. P2 yapısındaki için Fe^{+3} / Fe^{+4}, Mn^{+3} / Mn^{+4} ve Co^{+3} / Co^{+4} redoks reaksiyonları için pik değerleri yaklaşık 2/1.5, 3.1/3 ve 3.65/3.30 V değerindedir. Kobalt değeri arttıkça pik genliklerinde belirgin bir şekilde büyüme olmuştur.



Şekil 4.23: 0.1 mVs^{-1} tarama hızında a) $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ b) $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ e) $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ numunelerine ait CV eğrileri.

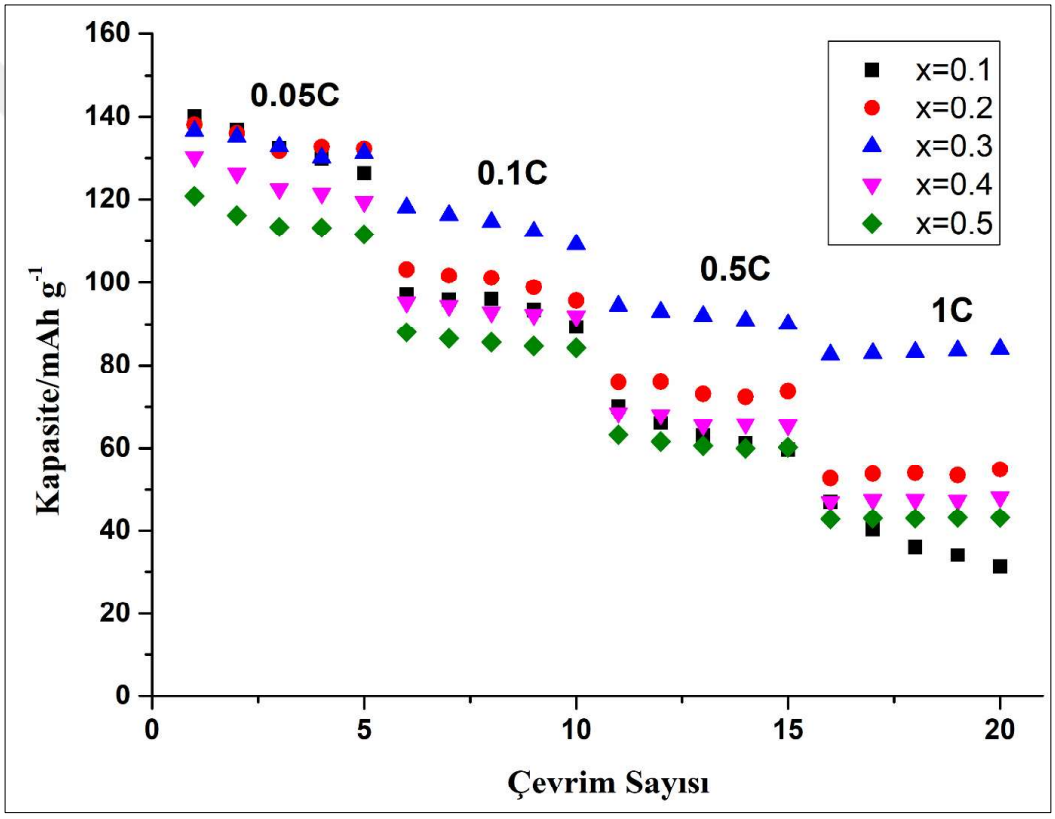
Şekil 4.24' de sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) katot aktif maddelerinin 0.05C akım yoğunluğunda 2-4 V ve 1.5-4 V voltaj aralığındaki deşarj eğrileri verilmiştir. $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ ve $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ katot aktif maddelerin deşarj kapasiteleri sırasıyla 2-4 V aralığında 95.9 mAh g^{-1}, 91.9 mAh g^{-1}, 87.9 mAh g^{-1}, 85.0 mAh g^{-1} ve 80.2 mAh g^{-1} ve 1.5-4 V aralığında ise 140 mAh g^{-1}, 138 mAh g^{-1}, 136.5 mAh g^{-1}, 130.2 mAh g^{-1} ve 120.8 mAh g^{-1} dır. Bu sonuçlar, tüm katot malzemelerinin en yüksek spesifik deşarj kapasitesi 1.5-4.0 V potansiyel aralığında olduğunu göstermiştir. Bu nedenle diğer elektrokimyasal performans testleri 1.5-4.0 V potansiyel aralığında gerçekleştirildi.



Şekil 4.24: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) numunelerinin a) 2-4.0 V ve b) 1.5-4 V potansiyel aralığında 0.05C akım yoğunluğunda ilk deşarj eğrileri.

Şekil 4.25, sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) katot aktif malzemelerin, 1.5-4 V gerilim aralığında 0.05C hızından 1.0C hızına kadar hız performans testlerinin sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.25 incelendiğinde ilk döngü boyunca $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ malzemesi 0.05C akım yoğunluğunda 140.0 mAh g^{-1} kapasite ile en yüksek deşarj kapasitesini gösterirken, $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ ve $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ sırasıyla 138 mAh g^{-1}, 136.5 mAh g^{-1}, 130.2 mAh g^{-1} ve 120.8 mAh g^{-1} kapasite vermektedir. Ancak, hız kapasitesindeki akımın artması, spesifik deşarj kapasitesinin azalmasına neden olur ve 20 çevrim sonra 1C akım yoğunluğunda $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ malzemesi 31.3 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ için 54.8 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 83.9 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ için 48.2

mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ için 43,2 mAh g^{-1} kapasiteye düşmüştür. $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ malzemesine kobalt eklenerek sonuçlar değerlendirilmiştir. Kobalt miktarı arttıkça ilk kapasite değerlerinde azalma görülmesine rağmen kapasite kararlığında artış olmuştur. Tablo 4.7 incelendiğinde 21 döngü sonunda $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ maddesinin kapasite kaybının diğerlerine göre yüksek ve $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ maddesinin ise düşük olduğu görülmektedir. $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğinin başlangıç kapasitesi 136.5 mAh g^{-1} iken 21 döngü sonunda %13 kayıpla 118.2 mAh g^{-1} değerine düşmüştür. Kobalt arttıkça kararlılığın artması iletkenliğin artması ile açıklanabilir.

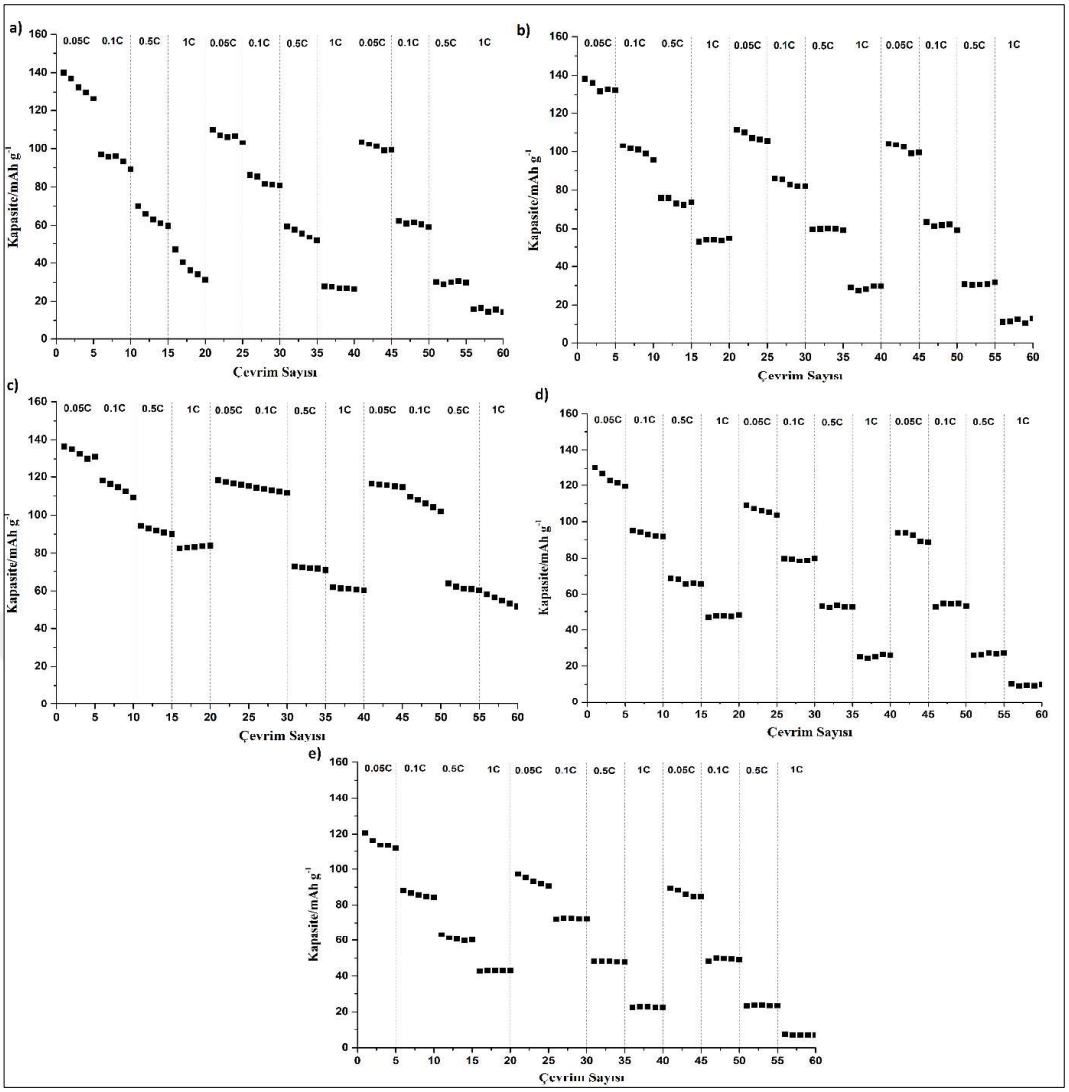


Şekil 4.25: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri.

Tablo 4.7: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmibirinci döngü deşarj kapasitesi ve 21 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.

Katot aktif madde	Başlangıç deşarj kapasitesi (mAh/g)	21. döngüde deşarj kapasitesi (mAh/g)	21 döngüde deşarj kapasite kaybı (%)
$Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$	140.0	110.1	21
$Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$	138.0	111.6	19
$Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	136.5	118.2	13
$Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$	130.2	109.2	16
$Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$	120.8	97.2	20

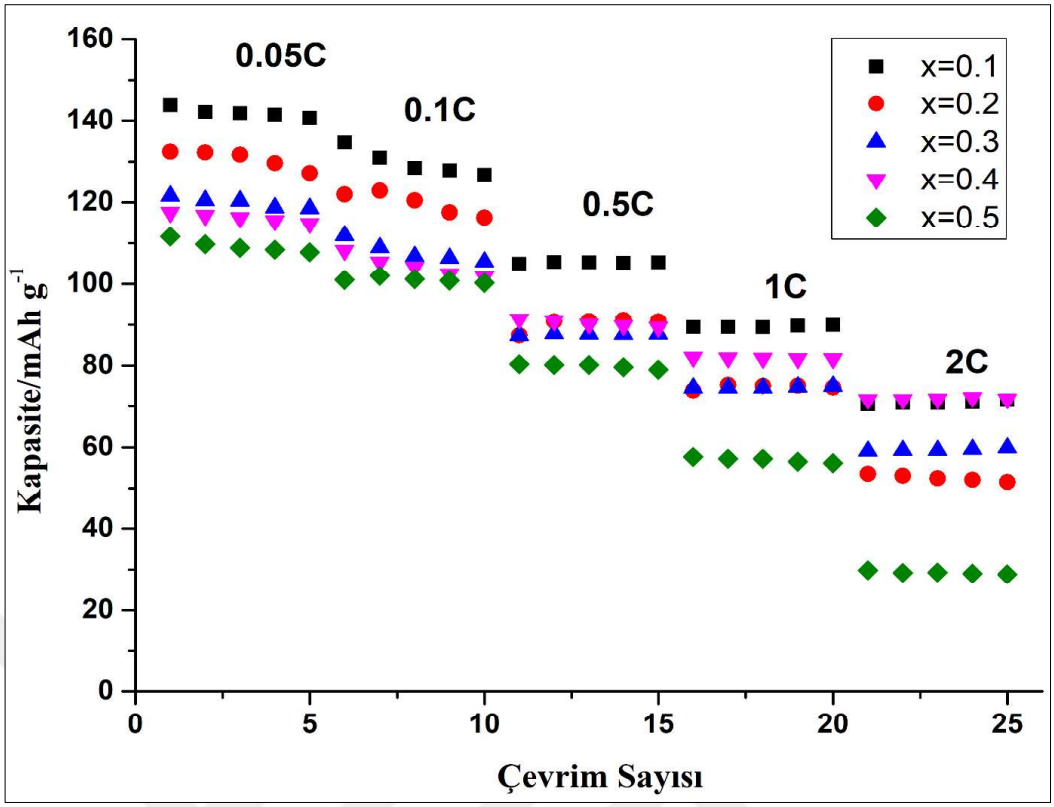
Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında 60 döngü için deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişim eğrileri Şekil 4.26' da verilmiştir. Daha yüksek akım yoğunluğuna çıkıldığında, 15. döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda $Na_{0.7}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ katot malzemelerinin en yüksek deşarj kapasitesi ile 90.0 mAh g^{-1} olduğu, $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ ve $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ katot malzemelerinin ise sırasıyla 59.7 mAh g^{-1}, 73.7 mAh g^{-1}, 65.4 mAh g^{-1} ve 60.2 mAh g^{-1} olduğu bulunmuştur. 55 döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda deşarj kapasiteleri $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ için 29.6 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ için 31.7 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 60.3 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ için 27.2 mAh g^{-1} ve $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ için 23.5 mAh $g^{-1'}$ e düştüğü gözlemlenmiştir. Böylece, farklı kobalt oranlarına sahip beş numune için yaşlanmanın sonunda, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ aktif maddesinin en kararlı olduğu ve sodyum iyon bataryalarda güç uygulamaları için katot malzemesi olarak kullanım için uygun bir aday olabileceği gözlenmiştir.



Şekil 4.26: Sol jel yöntemi ile sentezlenen a) $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ b) $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ e) $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.

Şekil 4.27, katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) katot aktif malzemelerin, 1.5-4 V gerilim aralığında 0.05C hızından 2.0C hızına kadar performans testlerinin sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.27 incelendiğinde ilk döngü boyunca $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ malzemesi 0.05C akım yoğunluğunda 143.7 mAh g^{-1} kapasite ile en yüksek deşarj kapasitesini gösterirken, $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ ve $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ sırasıyla 132.4 mAh g^{-1}, 121.6 mAh g^{-1}, 117.5 mAh g^{-1} ve 111.7 mAh g^{-1} kapasite vermektedir. Ancak, hız kapasitesindeki akımın artması, spesifik deşarj kapasitesinin azalmasına neden olur ve 25 çevrim sonra 2C akım

yoğunluğunda $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ malzemesi 71.5 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ için 51.5 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 59.9 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ için 71.8 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ için 28,9 mAh g^{-1} kapasiteye düşmüştür. Katı hal sentez metodu ile sentezlenen numuneler de piller 2C akım yoğunluğunda da test edilmiştir. Tablo 4.8 incelendiğinde, 26 döngü sonunda $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ maddesinin kapasite kaybının diğerlerine göre yüksek ve $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.4}O_2$ maddesinin ise düşük olduğu görülmektedir. $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.4}O_2$ bileşiğinin başlangıç kapasitesi 117.5 mAh g^{-1} iken 26 döngü sonunda %6,4 kayıpla 110.0 mAh g^{-1} değerine düşmüştür. Yine kobalt arttıkça kararlılığın arttığını söyleyebiliriz. Kobalt miktarı arttıkça ilk kapasite değerlerinde azalma görülmesine rağmen kapasite kararlığında artış olmuştur. Tablo 4.7 ve Tablo 4.8 incelendiğinde; katı hal sentez metodu ile sentezlenen numunelerin kapasite kayıplarının sol jel yöntemi ile sentezlenen numunelere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum tanecik boyutu ile açıklanabilir. Katı hal sentez metodu ile sentezlenen numunelerin tanecik boyut ortalamalarının sol jel yöntemi ile sentezlenen numunelere göre daha küçük olduğu görülmektedir. Küçük boyuttaki partiküller hızlı iyonik ve elektronik iletkenlik nedeniyle şarj/deşarj reaksiyonlarının kinetikliğini arttırır ve ayrıca pil çevrimi süresince hacim değişikliklerinin etkisini daha aza indirerek daha iyi çevrim stabilitesine yol açmaktadır [150].

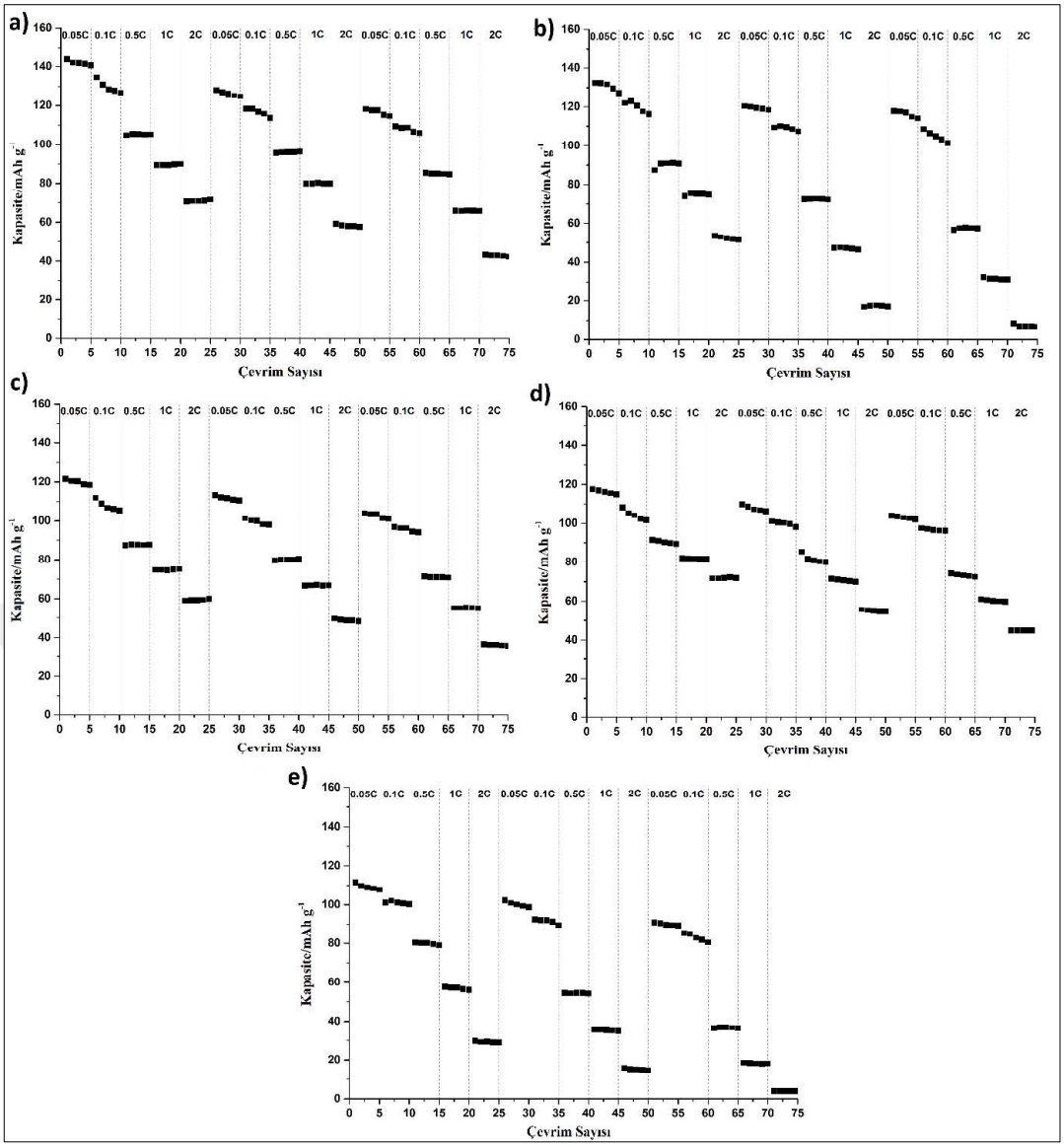


Şekil 4.27: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri.

Tablo 4.8: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmibirinci döngü deşarj kapasitesi ve 21 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.

Katot aktif madde	Başlangıç deşarj kapasitesi (mAh/g)	21. döngüde deşarj kapasitesi (mAh/g)	21 döngüde deşarj kapasite kaybı (%)
$Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$	143.7	128.0	10,9
$Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$	132.4	120.4	9,1
$Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	121.6	113.2	6,9
$Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$	117.5	110.0	6,4
$Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$	111.7	102.1	8,5

Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında 75 döngü için deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişim eğrileri Şekil 4.28' de verilmiştir. Daha yüksek akım yoğunluğuna çıkıldığında, 15. döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda $Na_{0.7}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.1}O_2$ katot malzemesi en yüksek deşarj kapasitesi ile 105.3 mAh g^{-1} iken, $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.2}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ ve $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ katot malzemelerinin ise sırasıyla 90.8 mAh g^{-1}, 87.7 mAh g^{-1}, 89.3 mAh g^{-1} ve 79.0 mAh g^{-1} olduğu bulunmuştur. 65 döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda deşarj kapasiteleri $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ için 84.6 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ için 57.5 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 70.7 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ için 72.4 mAh g^{-1} ve $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ için 36.5 mAh g^{-1}' e düştüğü gözlemlenmiştir. Böylece, farklı kobalt oranlarına sahip beş numune için yaşlanmanın sonunda, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.4}O_2$ aktif maddesinin en kararlı olduğu söylenebilir. $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ maddesinin deşarj kapasite kaybının diğerlerinden büyük olduğu görülmektedir. Kapasite kaybının büyük olması, büyük olan yüzey alandan kaynaklanabilir. Yüzey alanı büyük olan maddeler, elektrolitin bozulmasında katalitik etki yapabilir.

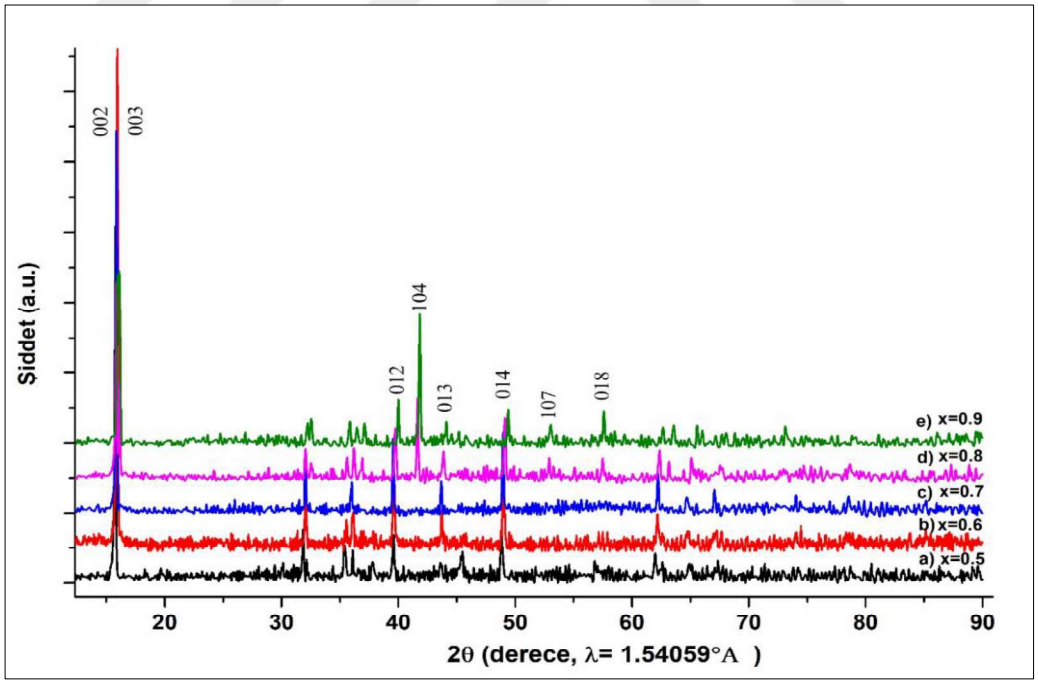


Şekil 4.28: Katı hal yöntemi ile sentezlenen a) $Na_{0.7}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Co_{0.1}O_2$ b) $Na_{0.7}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ e) $Na_{0.7}Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.5}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.

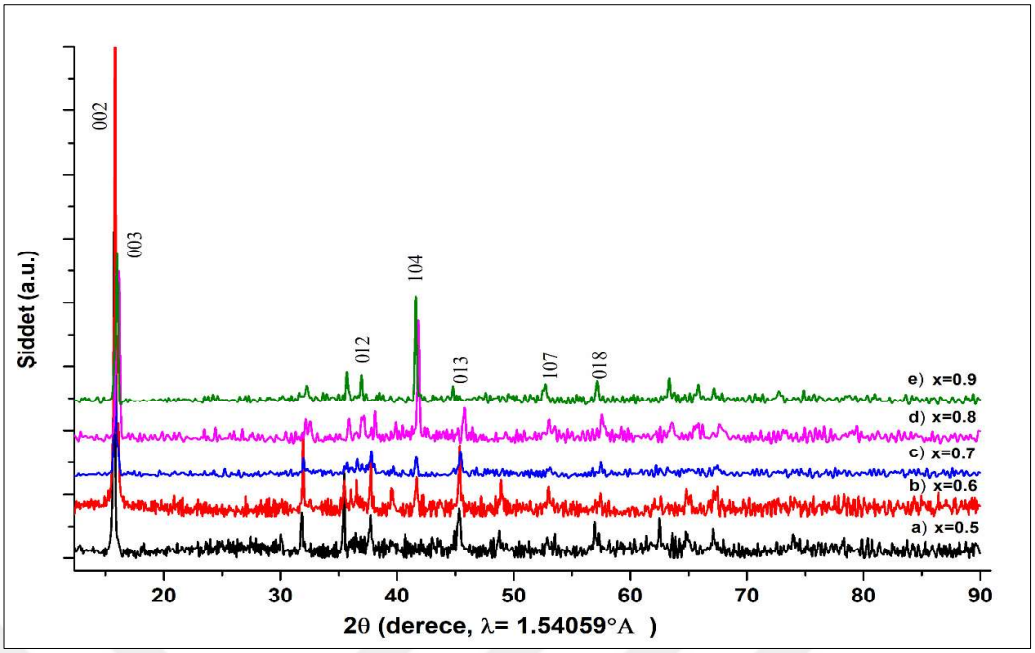
4.1.4. $Na_xMn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) (Sodyum Miktarının Etkisi) bileşiğinin Karakterizasyon ve Elektrokimyasal Çalışmaları

Sodyum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanılan tabakalı P2 yapısındaki $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve O3 yapısındaki $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemelerine ait XRD toz desenleri Şekil 4.29 ve 4.30' da verilmiştir. Şekil 4.29 sol jel yöntemi ile sentezlenen malzemelere ait XRD desenidir. Şekil 4.30 ise katı hal yöntemi ile sentezlenen malzemelere ait XRD desenidir.

$Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6 ve 0.7) bileşiklerin XRD toz desenleri sonucunda P2 tip tabakalı yapıya sahip oldukları ve uzay grubunun altıgen kafes $P6_3/mmc$ [151] olduğu bulunmuştur. Ancak, sodyum miktarı arttıkça, $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.8 ve 0.9) bileşikleri uzay grubu R-3m olan O3 tipi yapıdadırlar. P2(002) ve O3(003) tipi katot malzemeleri 2θ = (10-12º) yoğun tepelerde maksimum değeri gösterir.



Şekil 4.29: Sol jel yöntemi ile sentezlenen a) $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ maddelerinin XRD toz desenleri.



Şekil 4.30: Katı hal yöntemi ile sentezlenen a) $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ maddelerinin XRD toz desenleri.

XRD toz verilerinden hesaplanan birim hücre parametreleri Tablo 4.9 ve 4.10' da verilmiştir. Her iki yöntemle de sodyum miktarı artışıyla hücre hacmi azalmaktadır. Bu da sodyum oranını artırdıkça hücre parametrelerinin azaldığını göstermiştir. Sodyum miktarı 0.7 den büyük olduğunda O3 tabakalı yapılar oluşmaya eğilimlidir. Sodyum içeriğinin değişimi P2 (002) veya O3 (003) 'ün tepe yoğunluk oranını değiştirir. Ayrıca, sodyum içeriğinin arttırılması Na^+ nın güçlü perdeleme etkisinden kaynaklanan zayıf O^{2-}-O^{2-} coulomb itim nedeniyle kafes parametresi olan c nin küçülmesine sebep olur.

Tablo 4.9: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_xMn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) maddelerinin birim hücre parametreleri.

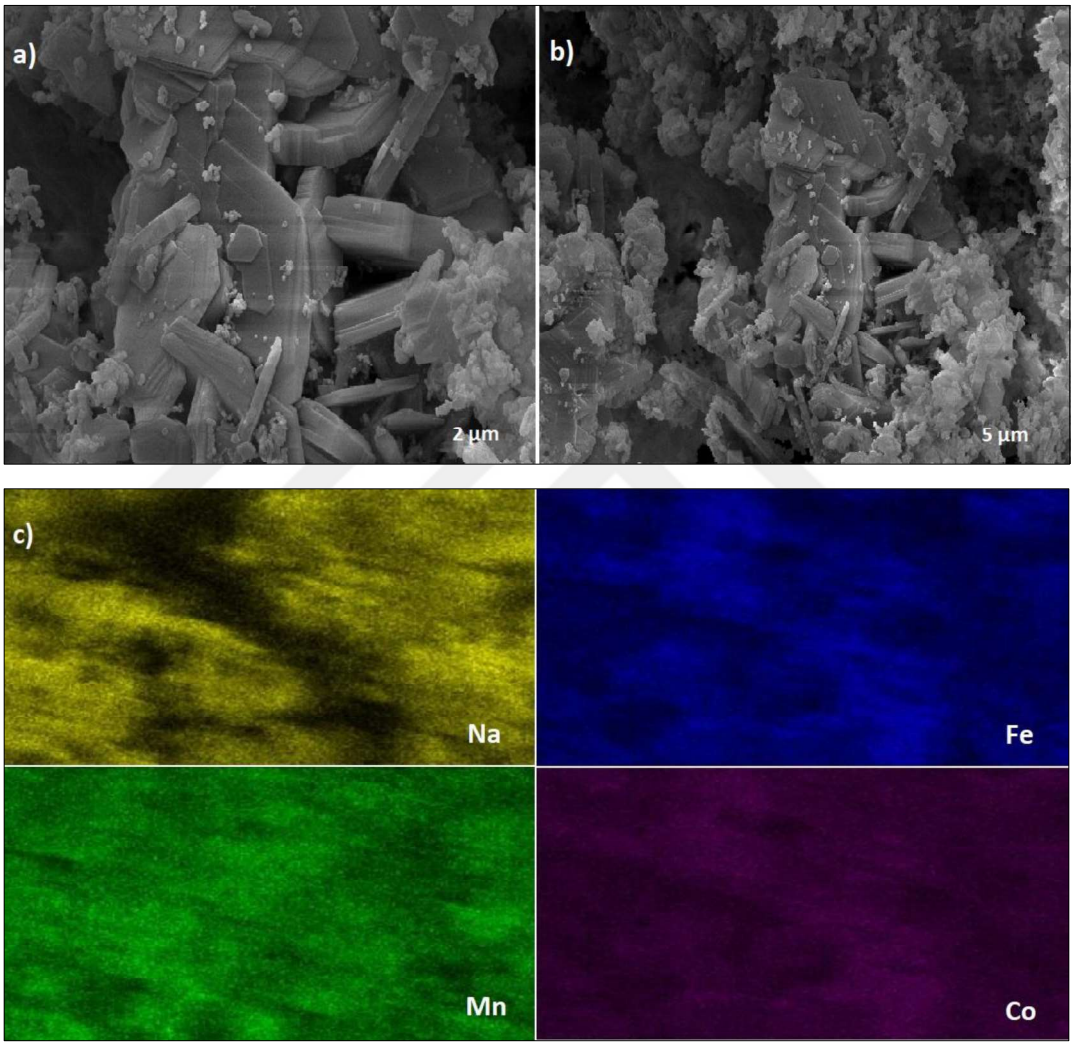
Bileşik	a=b (Å)	c (Å)	V ($Å^3$)
$Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8756	11,2175	80,3287
$Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8675	11,1671	79,5179
$Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8663	11,1368	79,2358
$Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8652	11,1272	79,1067
$Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8504	11,0824	77,9764

Tablo 4.10: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_xMn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) maddelerinin birim hücre parametreleri.

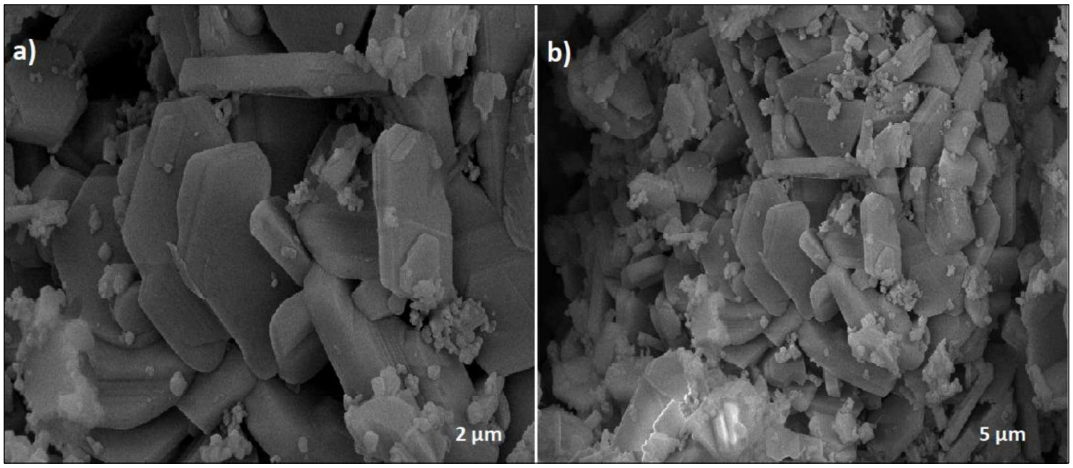
Bileşik	a=b (Å)	c (Å)	V ($Å^3$)
$Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8653	11,1650	79,3810
$Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8673	11,1203	79,1736
$Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8613	11,1182	78,8277
$Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8583	11,0740	78,3498
$Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8471	11,0674	77,6906

Toz malzemelerin boyut dağılımını belirlemek amacı ile Malvern Mastersizer 2000 cihazı kullanılarak tanecik boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonucu sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_xMn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.5, 0.6, 0.8, 0.9) malzemelerin ortalama tanecik boyutu değerleri sırasıyla 5.218 µm, 4.908 µm, 5.214 µm, 4.442 µm olarak bulunmuştur. Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_xMn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.5, 0.6, 0.8, 0.9) malzemelerin ortalama tanecik boyutu değerleri sırasıyla 2.477 µm, 3.884 µm, 2.859 µm, 3.934 µm olarak bulunmuştur. $Na_xMn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.5, 0.6, 0.8, 0.9) bileşiklerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 4.31-4.38' de verilmiştir. P2 tipi fazlar (Şekil 4.31, 4.32, 4.33 ve 4.34) keskin altıgen yapılı plakalardan oluşurken, O3 tipi fazlar (Şekil 4.35, 4.36, 4.37 ve 4.38) yuvarlak altıgen plakalar şeklindedir. Sol jel yöntemi ile sentezlenen malzemenin parçacık büyüklüğü ortalama 5 µm civarında iken katı hal

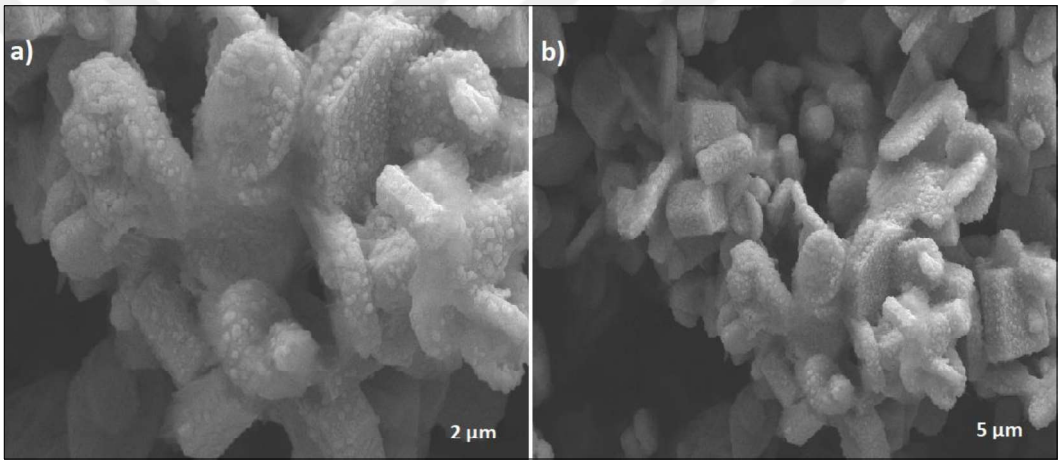
yöntemi ile sentezlenen malzemenin parçacık büyüklüğü ortalama 3 µm civarındadır. Sol jel yöntemi ile sentezlenen P2 tipi $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve O3 tipi $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiklerin elementel kompozisyonunu gösteren Elementel Dağılım Spektrumu (EDS) haritalama görüntüsü sırasıyla Şekil 4.31 c ve 4.38 c' de gösterilmektedir. EDS sonucunda elementel sodyum, mangan, demir ve kobalt elementlerinin malzeme içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı söylenebilir.



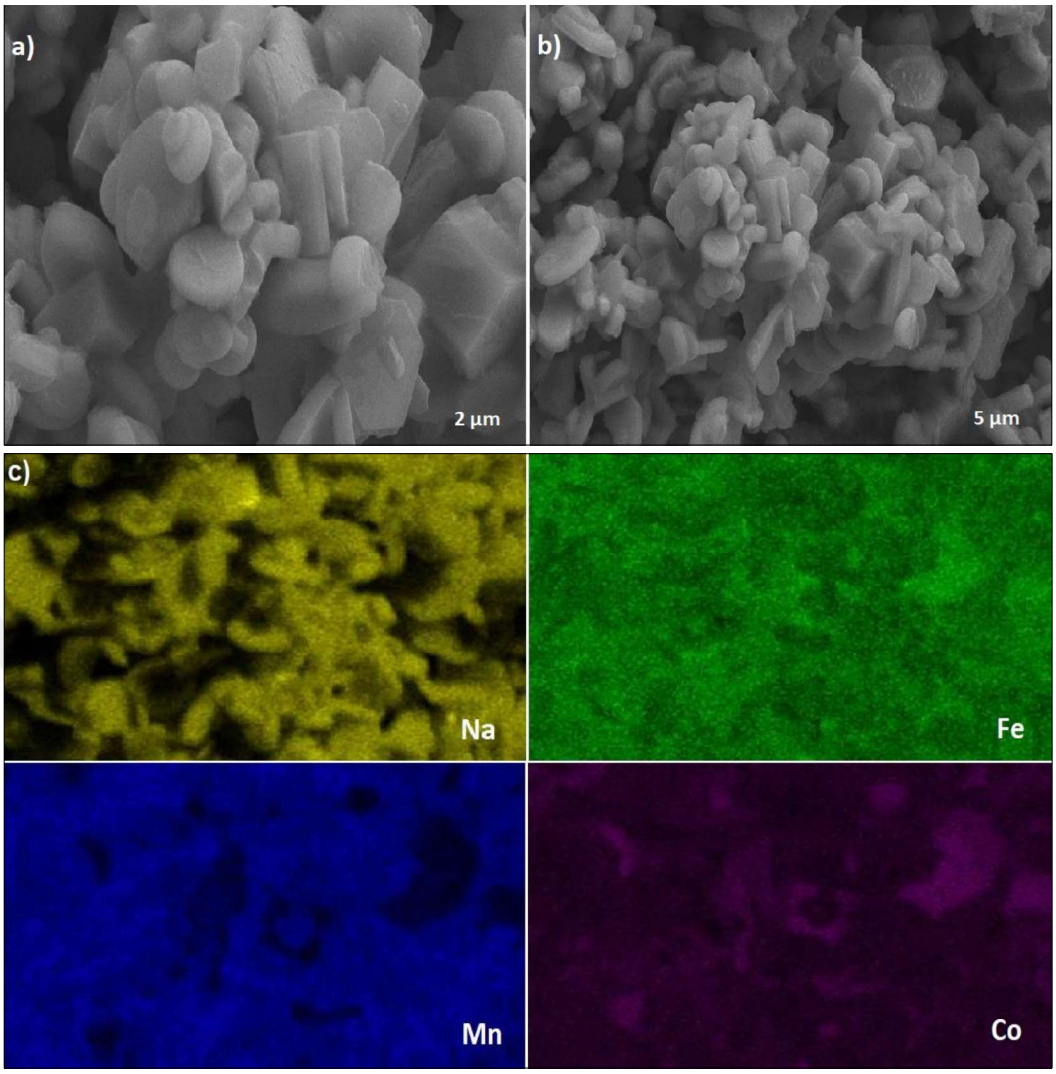
Şekil 4.31: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri c) P2 tipi $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğinin EDS Haritalama görüntüleri.



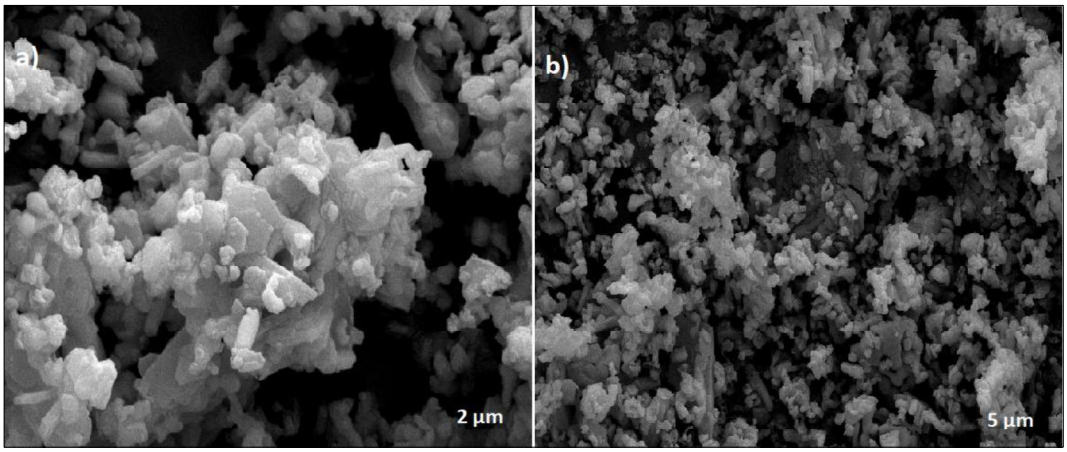
Şekil 4.32: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.



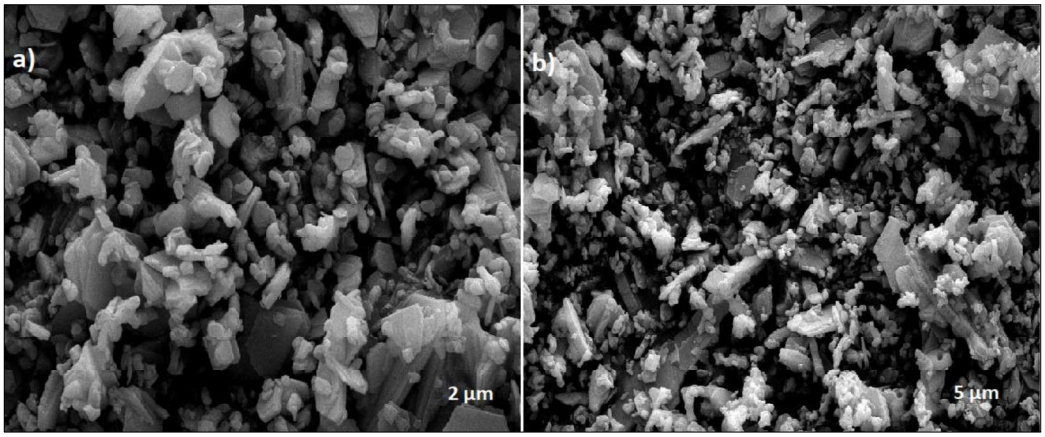
Şekil 4.33: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri.



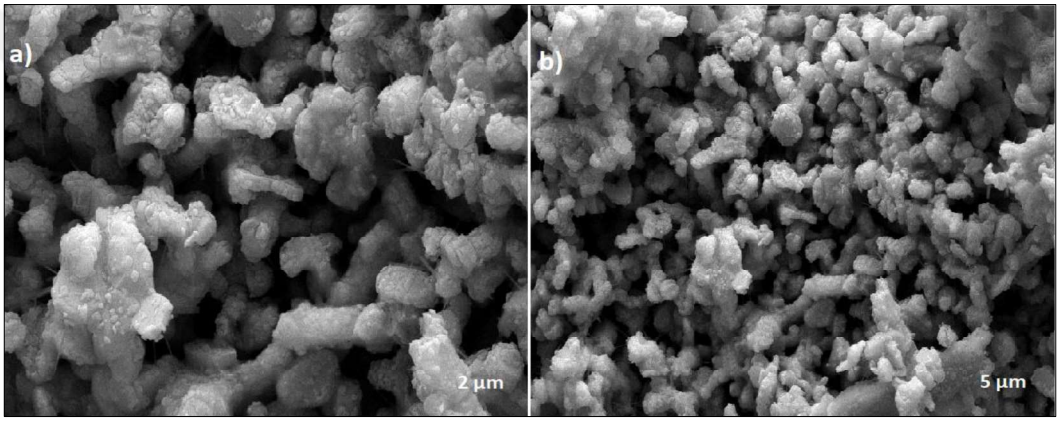
Şekil 4.34: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm SEM görüntüleri c) O3 tipi $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğinin EDS Haritalama görüntüleri.



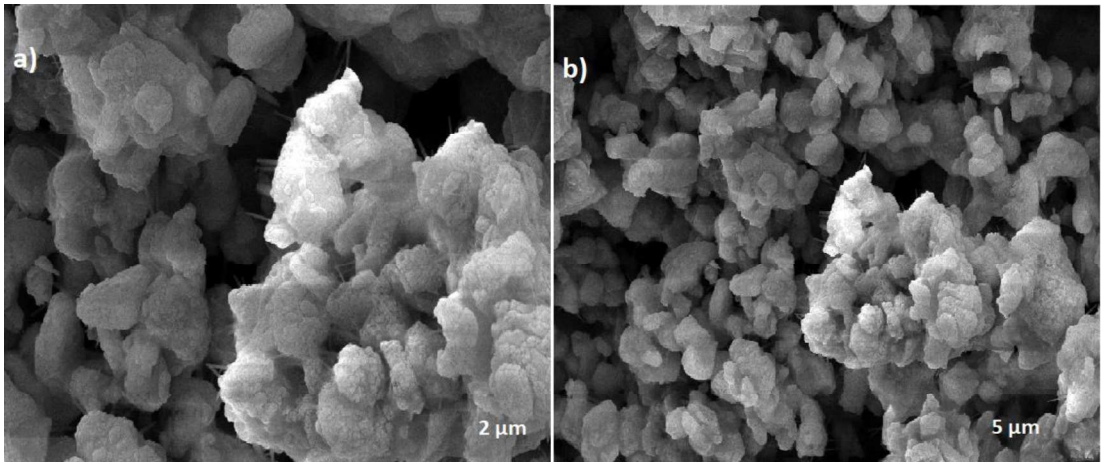
Şekil 4.35: Katı hal yöntemi ile sentezlenen P2 tipi $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.



Şekil 4.36: Katı hal yöntemi ile sentezlenen P2 tipi $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.



Şekil 4.37: Katı hal yöntemi ile sentezlenen O3 tipi $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.



Şekil 4.38: Katı hal yöntemi ile sentezlenen O3 tipi $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.

İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) kullanılarak sentezlenmiş katot aktif maddeler içerisindeki spesifik metallerin oranları belirlendi. ICP sonuçları Tablo 4.11' de verilmiştir. Bu sonuçlara göre beklenen kompozisyonlara yakındır.

Tablo 4.11: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_xMn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.5, 0.6, 0.8, 0.9) maddelerinin ICP-OES sonuçları.

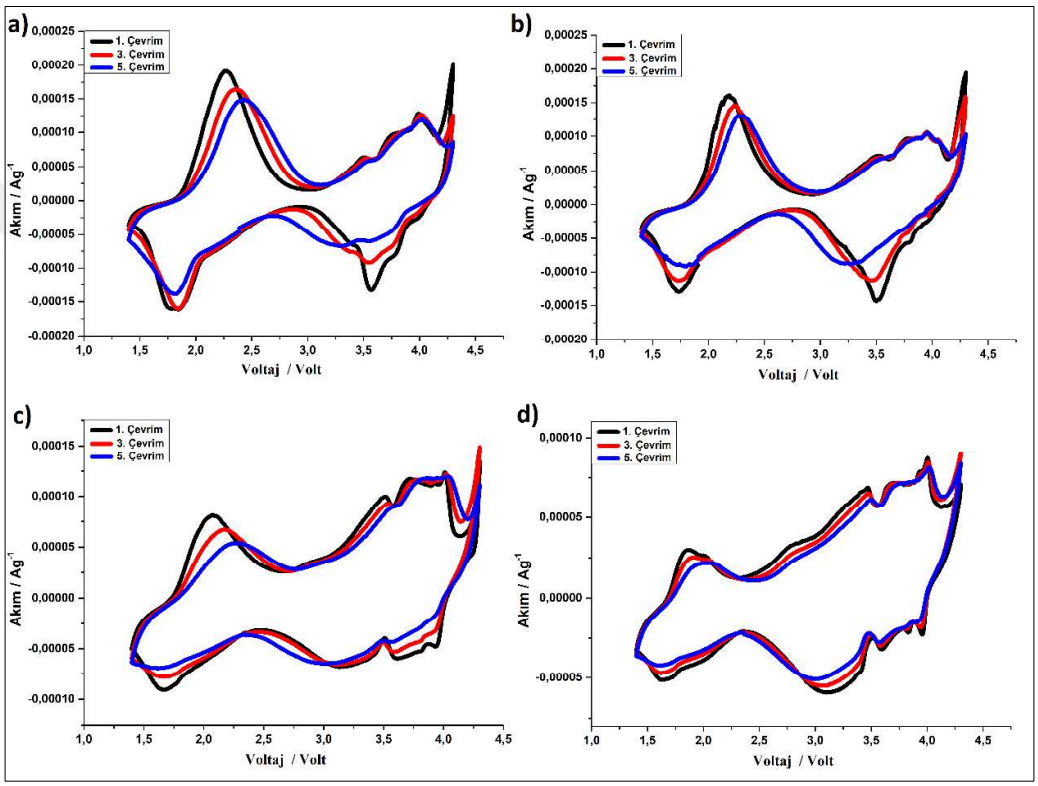
Bileşik Kompozisyonu	Na	Mn	Fe	Co
$Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,49	0,33	0,33	0,29
$Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,59	0,34	0,34	0,28
$Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,79	0,33	0,33	0,28
$Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,89	0,34	0,36	0,29

Tablo 4.12: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_xMn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.5, 0.6, 0.8, 0.9) maddelerinin ICP-OES sonuçları.

Bileşik Kompozisyonu	Na	Mn	Fe	Co
$Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,49	0,34	0,35	0,29
$Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,59	0,33	0,34	0,29
$Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,78	0,35	0,33	0,28
$Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,89	0,34	0,6	0,28

Numuneler ile hazırlanan elektrotlar bir buton tipi yarım hücre içerisinde sodyum çip karşıt elektrot kullanılarak elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur. Metal iyonlarının indirgenme yükseltgenme potansiyellerini değerlendirmek amacıyla döngüsel voltametri testleri gerçekleştirildi. Autolab galvanostat/potansiyostat kullanılarak 0.1 mVs^{-1} tarama hızı ile sodyuma karşı 1.4-4.3 V potansiyel aralığındaki birinci, üçüncü ve beşinci çevrim eğrileri Şekil 4.39' de görülmektedir. $Na_xMn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.5, 0.6, 0.8, 0.9) bileşikleri için redoks piklerinin yüksekliği ve alanı, çevrim sayıları arttıkça düşmektedir. Farklı sodyum muhtevasına sahip numunelerin CV grafikleri, üç çift tersinir redoks piki gösterir. P2 yapısındaki

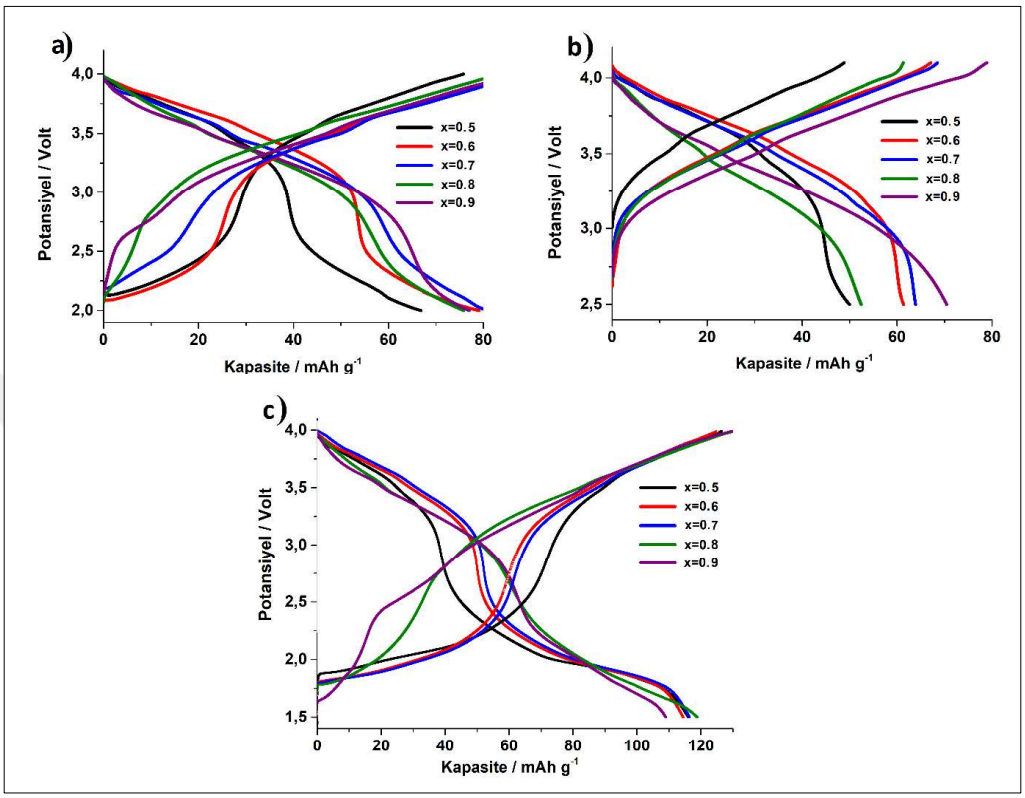
$Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için Fe^{+3} / Fe^{+4}, Mn^{+3} / Mn^{+4} ve Co^{+3}/ Co^{+4} redoks reaksiyonları için pik değerleri yaklaşık 2.3/1.75, 3.75/3.5 ve 3.98/3.97 V değerindedir. Buna karşılık, O3 yapısındaki $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için Fe^{+3} / Fe^{+4}, Mn^{+3} / Mn^{+4} ve Co^{+3} / Co^{+4} redoks reaksiyonları için pik değerleri yaklaşık 2.0/1.65, 3.70/3.57 ve 4.0/3.94 V' dur [149]. Yaklaşık 3.0-4.3 V arasındaki diğer zayıf pikler Na^+ nın boşluklu dizilim yapısından kaynaklanabilir [152].



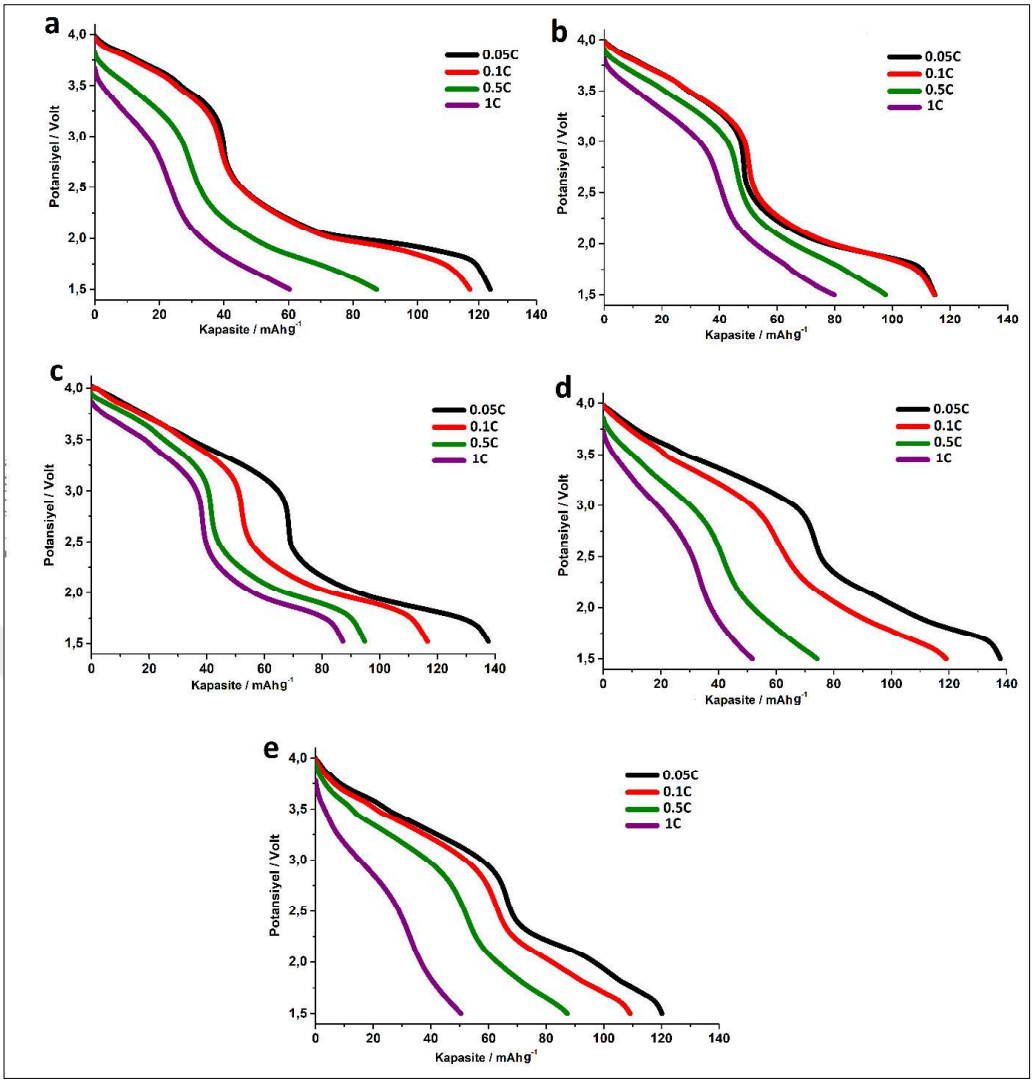
Şekil 4.39: 0.1 mVs^{-1} tarama hızında a) $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait CV eğrileri.

Şekil 4.40' da $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 ve 0.9) katot aktif maddelerinin 0.1C akım yoğunluğunda 2-4 V, 2.5-4.1 V ve 1.5-4 V voltaj aralığında ki şarj/deşarj eğrileri verilmiştir. $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ katot aktif maddelerin deşarj kapasiteleri sırasıyla 2-4 V aralığında 66.9 mAh g^{-1}, 79.0 mAh g^{-1}, 80.7 mAh g^{-1}, 75.8 mAh g^{-1} and 76.9 mAh g^{-1}; 2.5-4.1 V aralığında 50.0 mAh g^{-1}, 61.4 mAh g^{-1}, 63.9 mAh g^{-1}, 52.5 mAh g^{-1} ve 70.5 mAh g^{-1} ve 1.5-4 V aralığında ise 116.3 mAh g^{-1}, 114.7 mAh g^{-1}, 116.6 mAh g^{-1}, 119.1 mAh g^{-1} ve 109.3 mAh g^{-1}

dır. Bu sonuçlar düşünüldüğünde, tüm katot malzemelerinin en yüksek spesifik deşarj kapasitesi 1.5-4.0 V potansiyel aralığında görülmüştür. Ayrıca, bu potansiyel aralığında, 0.05C ile 1C deşarj akımı uygulayan beş katot bileşiğinin deşarj profilleri Şekil 4.41' deki gibidir.



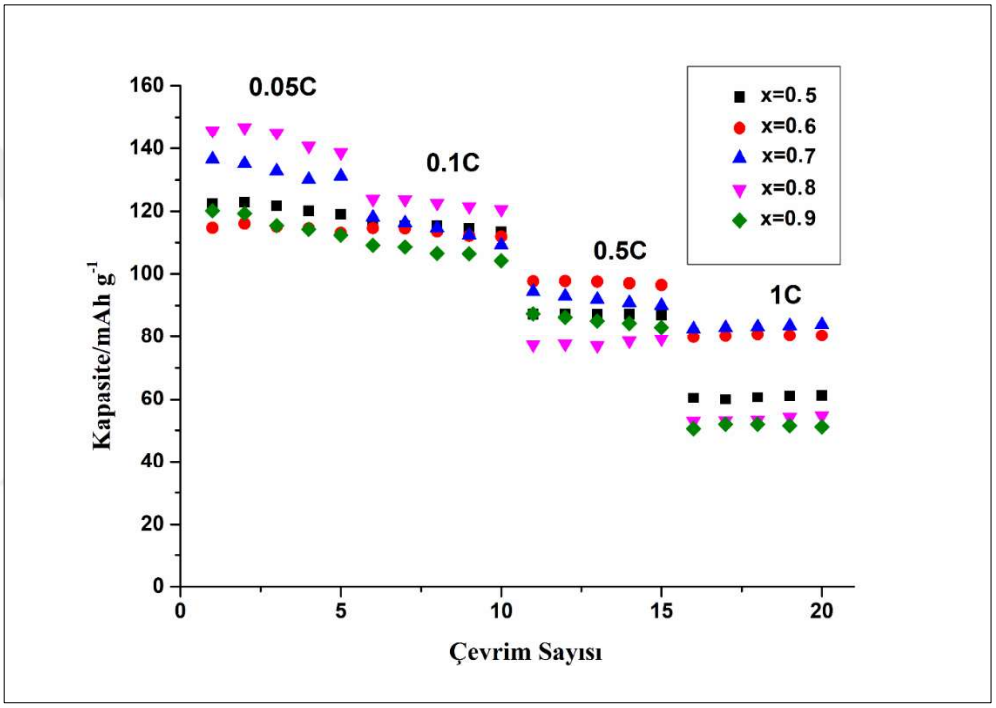
Şekil 4.40: $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) numunelerinin a 2-4.0 V, b 2.5-4.1 V ve c 1.5-4 V potansiyel aralığında 0.1C akım yoğunluğunda ilk şarj/deşarj eğrileri.



Şekil 4.41: a. $Na_{0.5}(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ b. $Na_{0.6}(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ c. $Na_{0.7}(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ d. $Na_{0.8}(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ e. $Na_{0.9}(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ numunelerine ait 1.5-4 V potansiyel aralığında 0.05C ile 1C akım yoğunluğunda ki deşarj eğrileri.

Şekil 4.42, 1.5-4 V gerilim aralığında 0.05C hızından 1.0C hızına kadar sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) katot aktif malzemelerin hız performans testlerinin sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.42 incelendiğinde ilk döngü boyunca $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$, 0.05C akım yoğunluğunda 145.6 mAh g^{-1} kapasite ile en yüksek deşarj kapasitesini gösterirken, $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ sırasıyla 122.5 mAh g^{-1}, 114.7 mAh g^{-1}, 136.5 mAh g^{-1} ve 120.2 mAh g^{-1} kapasite vermektedir. Ancak, hız kapasitesindeki akımın artması, spesifik deşarj kapasitesinin azalmasına neden olur ve 20 çevrim sonra 1C akım

yoğunluğunda $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi 60.3 mAh g^{-1}, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 79.8 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 83.9 mAh g^{-1}, $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 52.9 mAh g^{-1}, $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 50,5 mAh g^{-1} kapasiteye düşmüştür. Tablo 4.13 incelendiğinde, 21 döngü sonunda 0.05C akım yoğunluğunda $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.4}O_2$ bileşiğinin başlangıç kapasitesi 114.7 mAh g^{-1} iken 21 döngü sonunda %5,5 kayıpla 108.4 mAh g^{-1} değerine düşmüştür. Sol jel yöntemi ile sentezlenen beş katot aktif malzeme arasında $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.4}O_2$ %94,5 ile en yüksek kapasite tutunumuna sahiptir.

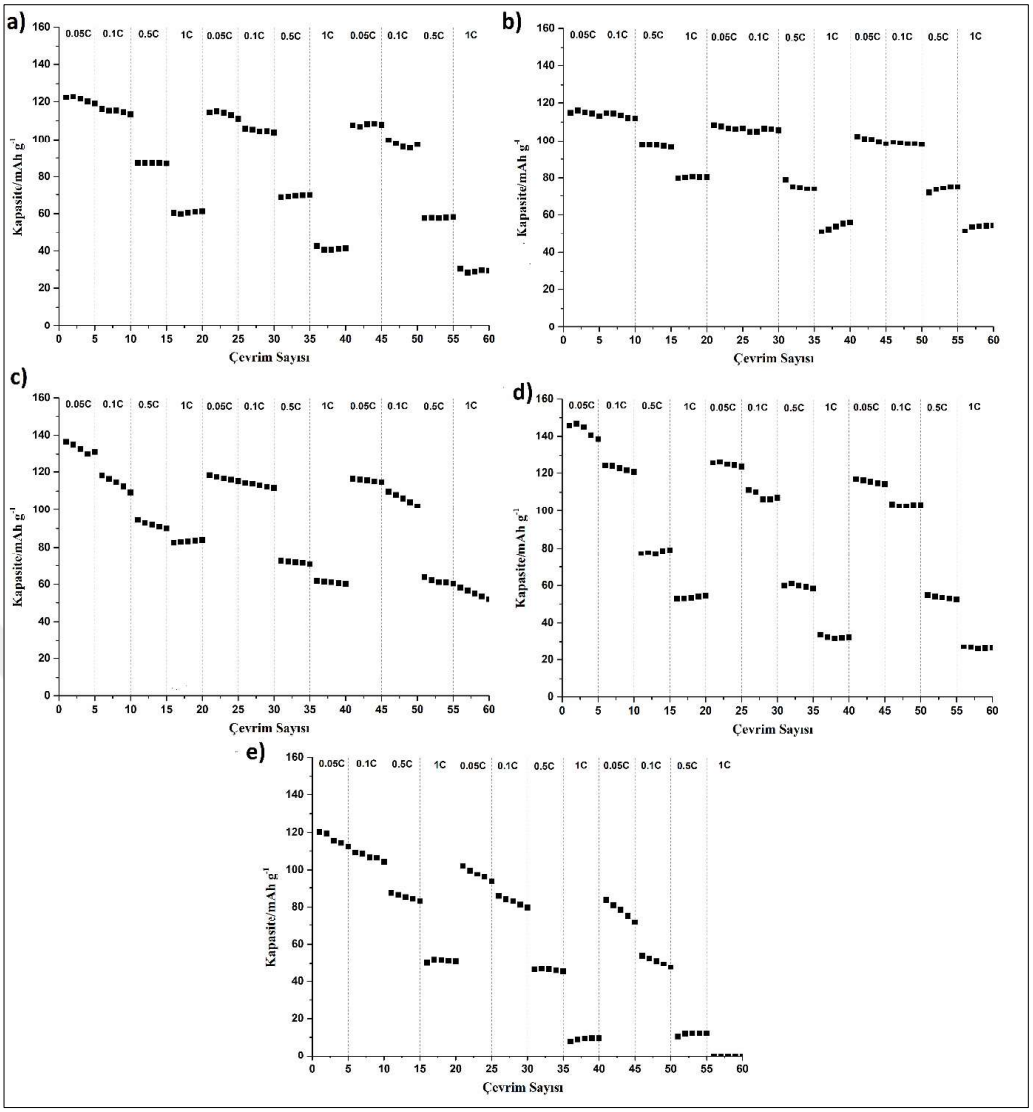


Şekil 4.42: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V gerilim aralığında $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri.

Tablo 4.13: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmibirinci döngü deşarj kapasitesi ve 21 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.

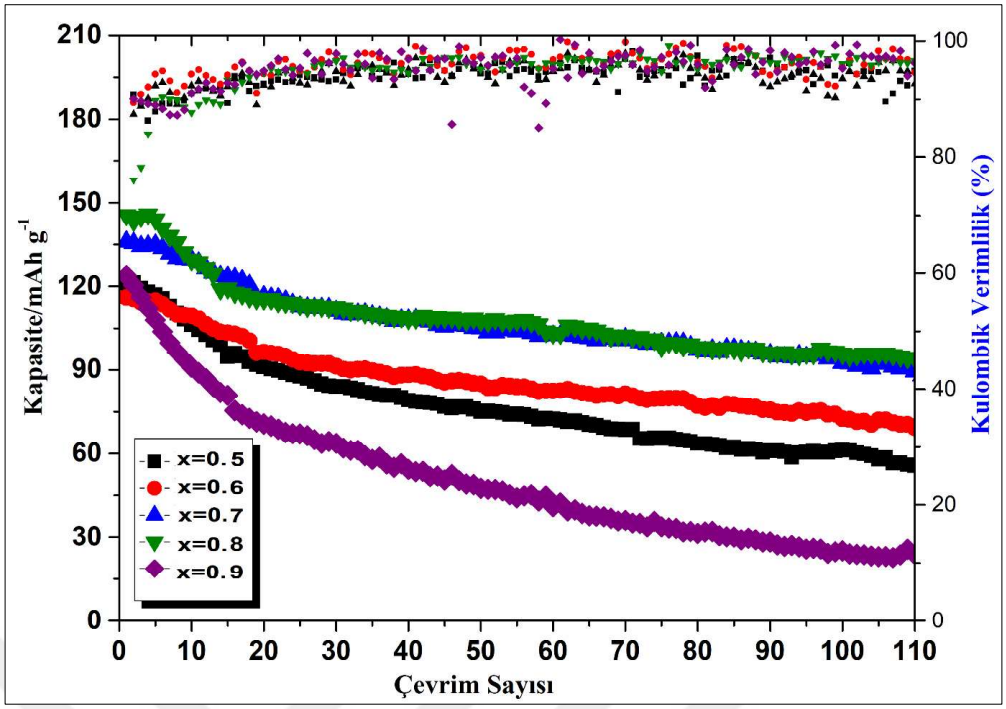
Katot aktif madde Sol jel (1.5-4 V)	Başlangıç deşarj kapasitesi (mAh/g)	21. döngüde deşarj kapasitesi (mAh/g)	21 döngüde deşarj kapasite kaybı (%)
$Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	122.5	114.3	6.7
$Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	114.7	108.4	5.5
$Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	136.5	118.2	13.4
$Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$	145.7	125.7	13.8
$Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$	120.2	102.0	15.2

Sol jel yöntemi ile sentezlenen, sodyum içeriği 0.5 ile 0.9 arasında değişen beş malzemenin elektrokimyasal hız performansı, 60 döngü için Şekil 4.43' de karşılaştırılmıştır. 15. döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda yüksek sodyum muhtevasına sahip $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ katot malzemelerinin deşarj kapasitesinin 79.2 mAh g^{-1} ve 83.1 mAh g^{-1} iken $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ katot malzemelerinin ise sırasıyla 86.7 mAh g^{-1}, 96.6 mAh g^{-1} ve 90.0 mAh g^{-1} olduğu bulunmuştur. 55 döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda deşarj kapasiteleri $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 58.3 mAh g^{-1}, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 75.0 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 60.3 mAh g^{-1}, $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 55.5 mAh g^{-1} ve $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 12.3 mAh g^{-1}' e düştüğü gözlemlenmiştir. Böylece, farklı sodyum oranlarına sahip beş numune için yaşlanmanın sonunda, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ aktif maddesinin en kararlı olduğu söylenebilir.



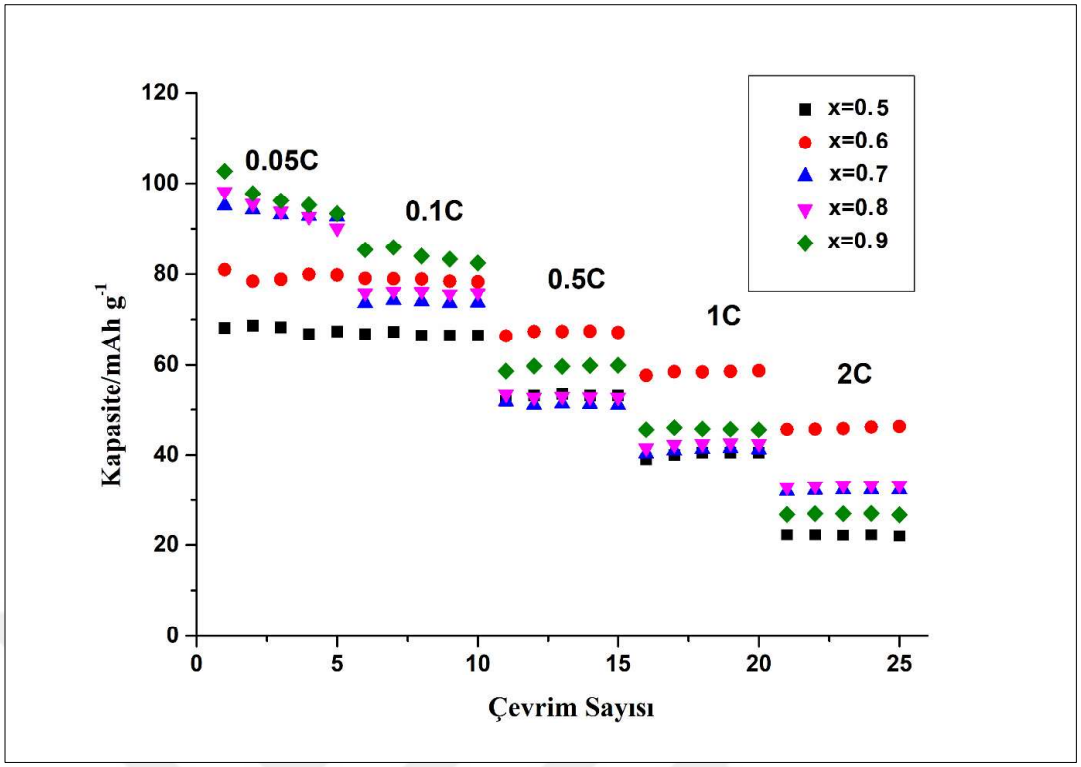
Şekil 4.43: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 1.5-4 V voltaj aralığında a) $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.

Sodyum iyon bataryalar için beş katot aktif maddesinin döngü performansı Şekil 4.44' de görülmektedir. $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ 145.6 mAh g^{-1} ile en yüksek çevrim kapasitesine sahipken, $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ döngü kapasitesi sırasıyla 122.5 mAh g^{-1}, 114.7 mAh g^{-1}, 136.5 mAh g^{-1} ve 120.2 mAh g^{-1}' dir. $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ 110 döngüden sonra 94,3 mAh g^{-1} ile hala en yüksek çevrim kapasitesine sahipken, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ %65' lik en yüksek kapasite tutma oranını sergiledi. Ek olarak, beş katot aktif maddesi yaklaşık %95 benzer kulombik verimlilik sergiler.



Şekil 4.44: 1.5-4.0 V gerilim aralığında 0.05C deşarj hızında $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) malzemelerinin çevrim performansı.

Şekil 4.45, sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) katot aktif malzemelerin, 2-4 V gerilim aralığında 0.05C hızından 2.0C hızına kadar hız performans testlerinin sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.45 incelendiğinde ilk döngü boyunca $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi 0.05C akım yoğunluğunda 102.6 mAh g^{-1} kapasite ile en yüksek deşarj kapasitesini gösterirken, $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ sırasıyla 68.1 mAh g^{-1}, 81.0 mAh g^{-1}, 95.0 mAh g^{-1} ve 98.1 mAh g^{-1} kapasite vermektedir. Ancak, hız kapasitesindeki akımın artması, spesifik deşarj kapasitesinin azalmasına neden olmakta olup ve 20 çevrim sonra 1C akım yoğunluğunda $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi 40.5 mAh g^{-1}, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 58.7 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 41.2 mAh g^{-1}, $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 42.5 mAh g^{-1}, $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 45,6 mAh g^{-1} kapasiteye düşmüştür. 2C hız yoğunluğuna çıkıldığında da $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi 46.3 mAh g^{-1} kapasite vermektedir. Tablo 4.14 incelendiğinde, ilk kapasitesi en düşük malzeme $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ olmasına rağmen 26 döngü sonunda en iyi kapasite korunumu %99,7 ile $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesine aittir.



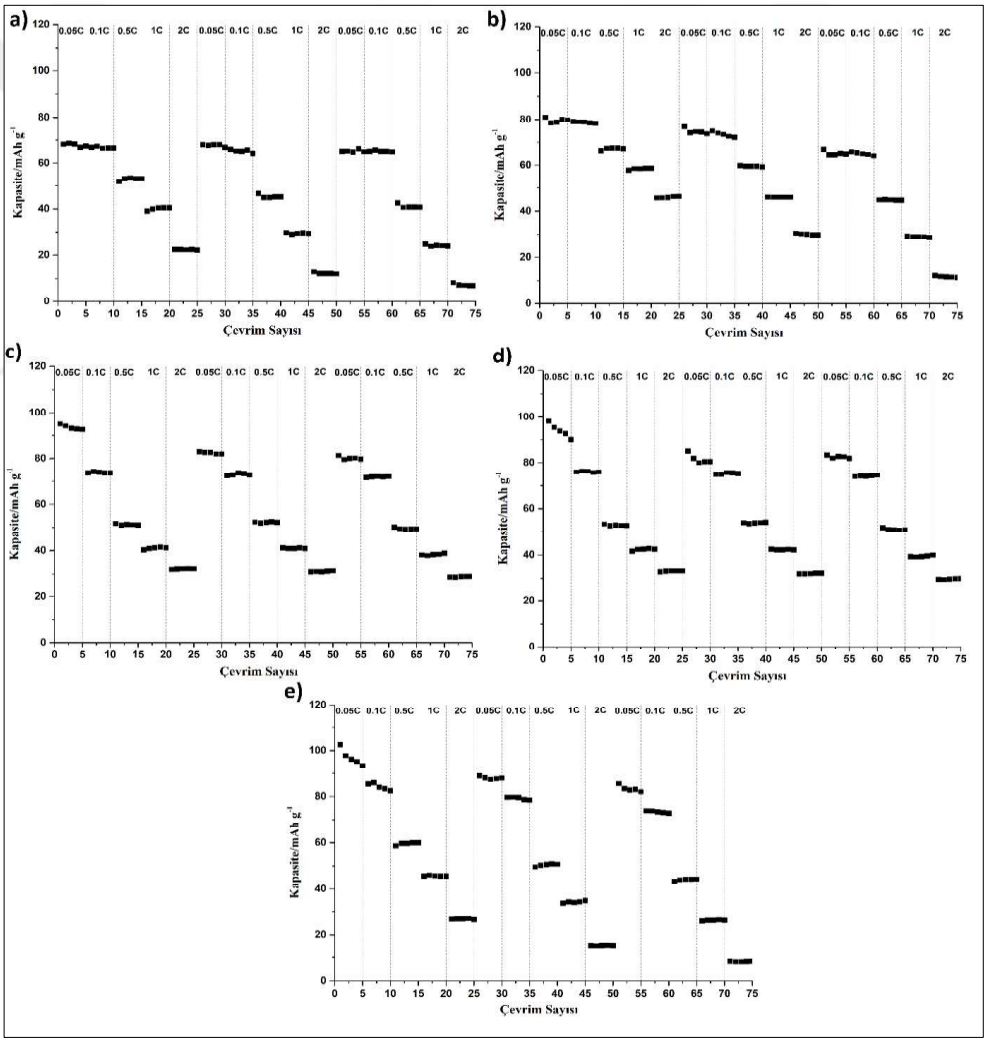
Şekil 4.45: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 2-4.0 V gerilim aralığında $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri.

Tablo 4.14: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) pillerinin 2-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmi altıncı döngü deşarj kapasitesi ve 26 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.

Katot aktif madde Sol jel (2-4 V)	Başlangıç deşarj kapasitesi (mAh/g)	26. döngüde deşarj kapasitesi (mAh/g)	26 döngüde deşarj kapasite kaybı (%)
$Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	68.1	68.0	0.3
$Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	81.0	76.9	5.1
$Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	95.0	83.0	12.6
$Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	98.1	85.0	13.3
$Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	102.6	88.9	13.4

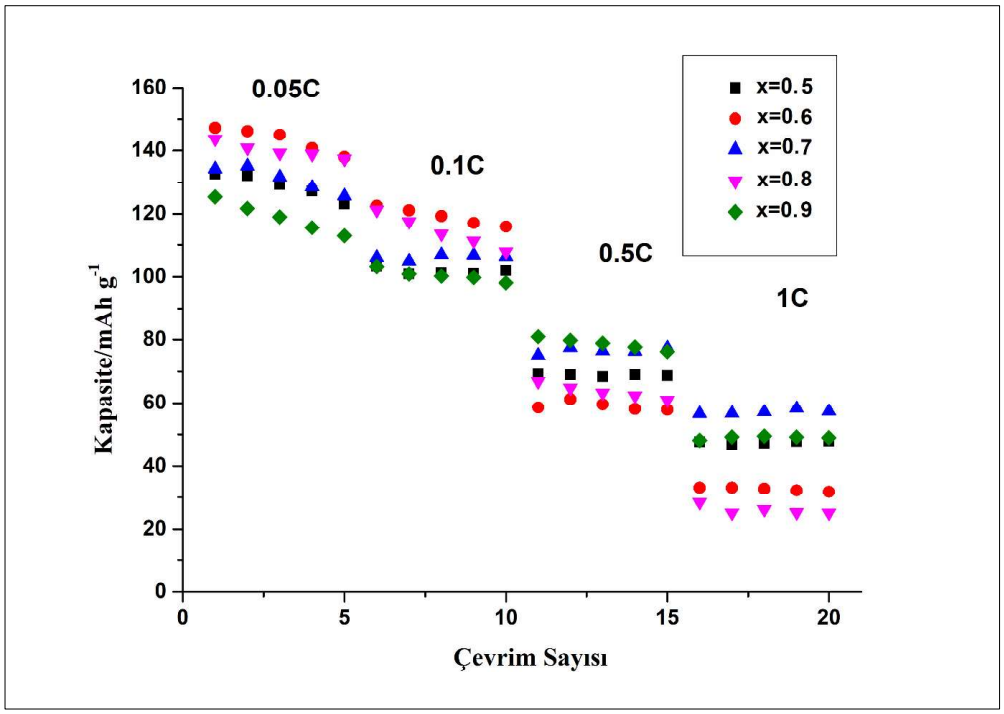
Sol jel yöntemi ile sentezlenen sodyum içeriği 0.5 ile 0.9 arasında değişen beş malzemenin elektrokimyasal hız performansı 2.0-4.0 V potansiyel çalışma aralığında 0.05C hızından 2.0C hızına kadar 75 döngü için Şekil 4.46' da karşılaştırılmıştır. 15. döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda yüksek sodyum muhtevasına sahip

$Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ katot malzemelerinin deşarj kapasitesinin 52.8 mAh g^{-1} ve 60.0 mAh g^{-1} iken $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ katot malzemelerinin ise sırasıyla 53.1 mAh g^{-1}, 67.2 mAh g^{-1} ve 51.0 mAh g^{-1} olduğu bulunmuştur. 65 döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda deşarj kapasiteleri $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 40.7 mAh g^{-1}, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 44.6 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 49.4 mAh g^{-1}, $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 50.8 mAh g^{-1} ve $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 44.3 mAh g^{-1}' e düştüğü gözlemlenmiştir. Böylece, farklı sodyum oranlarına sahip beş numune için yaşlanmanın sonunda, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ aktif maddesinin en kararlı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.46: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 2-4 V voltaj aralığında a) $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.

Şekil 4.47, katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) katot aktif malzemelerin, 1.5-4 V gerilim aralığında 0.05C hızından 1.0C hızına kadar hız performans testlerinin sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.47 incelendiğinde ilk döngü boyunca $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi 0.05C akım yoğunluğunda 147.2 mAh g^{-1} kapasite ile en yüksek deşarj kapasitesini gösterirken, $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ sırasıyla 132.7 mAh g^{-1}, 134.3 mAh g^{-1}, 143.7 mAh g^{-1} ve 125.4 mAh g^{-1} kapasite vermektedir. Ancak, hız kapasitesindeki akımın artması, spesifik deşarj kapasitesinin azalmasına neden olmakta olup ve 20 çevrim sonra 1C akım yoğunluğunda $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi 47.9 mAh g^{-1}, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 31.8 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 57.2 mAh g^{-1}, $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 25.1 mAh g^{-1}, $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 48,9 mAh g^{-1} kapasiteye düşmüştür. Tablo 4.15 incelendiğinde, 21 döngü sonunda 0.05C akım yoğunluğunda $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.4}O_2$ bileşiğinin başlangıç kapasitesi 132.7 mAh g^{-1} iken 21 döngü sonunda %10,5 kayıpla 118.7 mAh g^{-1} değerine düşmüştür. Katı hal yöntemi ile sentezlenen beş katot aktif malzeme arasında $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.4}O_2$ %89,5 ile en yüksek kapasite tutunumuna sahiptir.

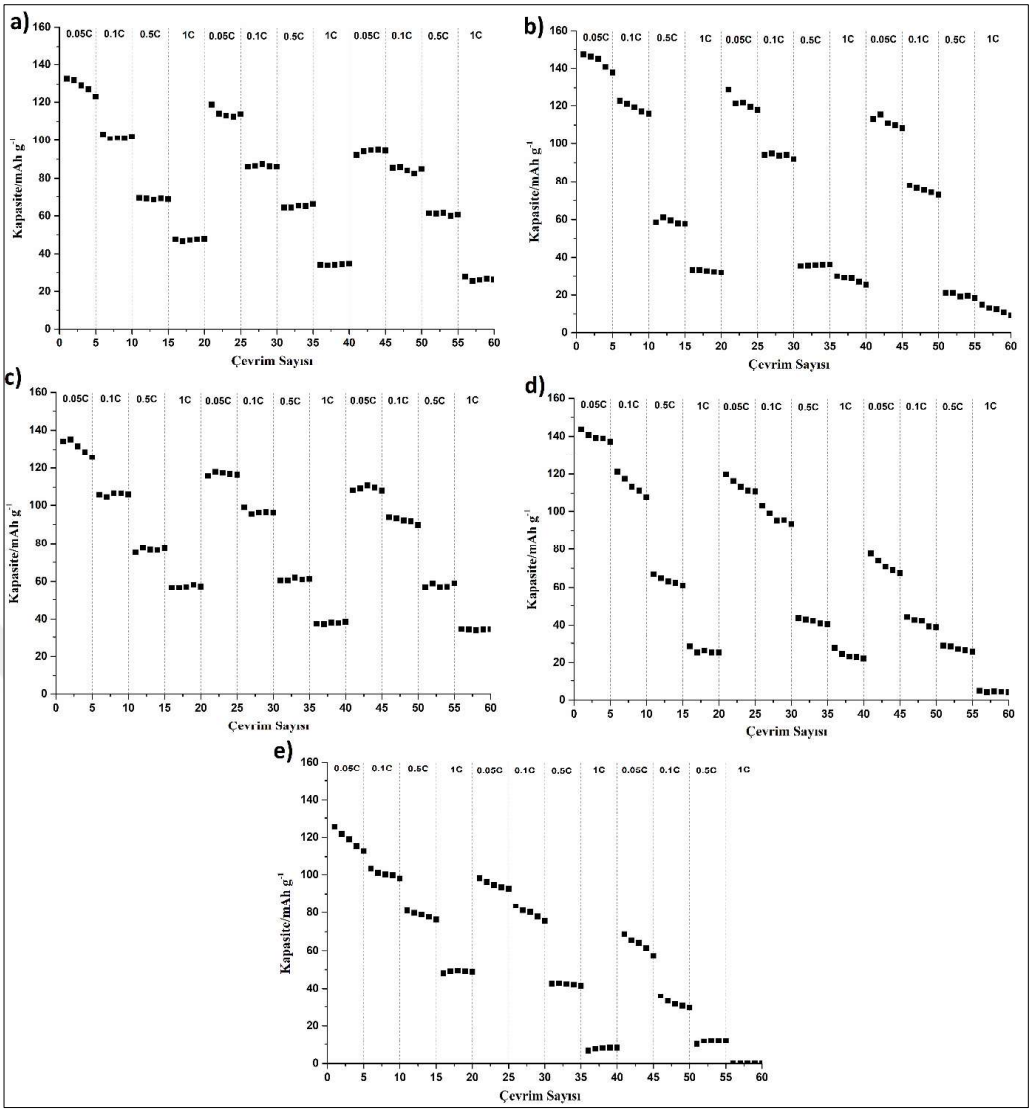


Şekil 4.47: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V gerilim aralığında $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri.

Tablo 4.15: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmibirinci döngü deşarj kapasitesi ve 21 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.

Katot aktif madde Katı Hal (1.5-4 V)	Başlangıç deşarj kapasitesi (mAh/g)	21. döngüde deşarj kapasitesi (mAh/g)	21 döngüde deşarj kapasite kaybı (%)
$Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	132.7	118.7	10.5
$Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	147.2	129.0	12.4
$Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	134.3	115.9	13.7
$Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	143.7	119.7	16.6
$Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	125.4	98.3	21.6

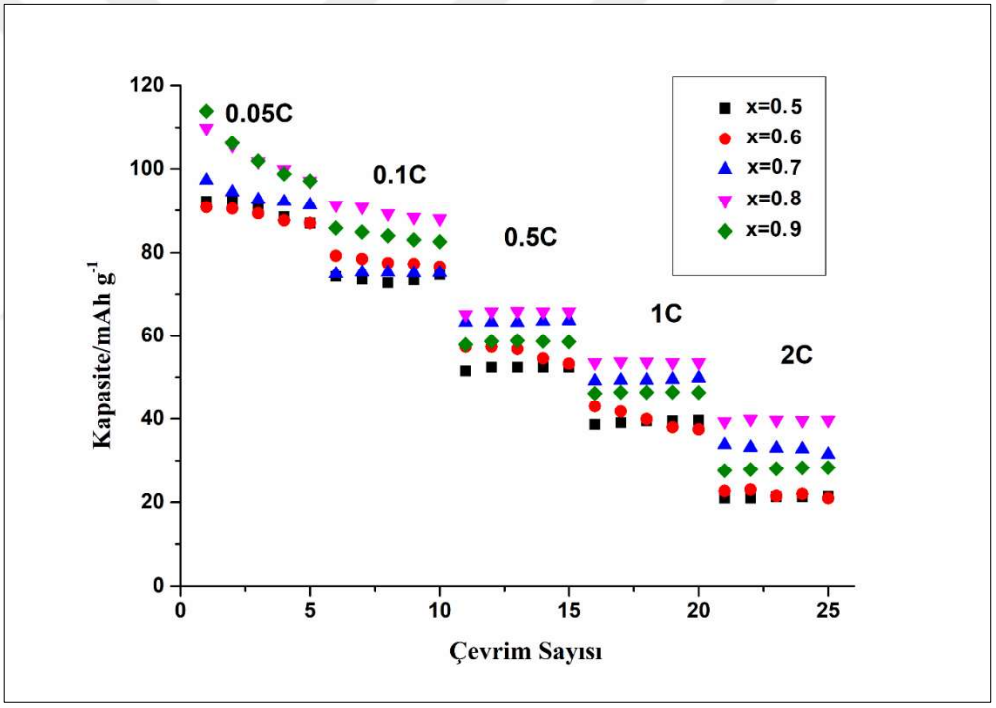
Katı hal yöntemi ile sentezlenen sodyum içeriği 0.5 ile 0.9 arasında değişen beş malzemenin elektrokimyasal hız performansı 1.5-4.0 V potansiyel çalışma aralığında 0.05C hızından 1.0C hızına kadar 60 döngü için Şekil 4.48' de karşılaştırılmıştır. 15. döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda yüksek sodyum muhtevasına sahip $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ katot malzemelerinin deşarj kapasitesinin 61.0 mAh g^{-1} ve 76.2 mAh g^{-1} iken $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ katot malzemelerinin ise sırasıyla 68.7 mAh g^{-1}, 57.8 mAh g^{-1} ve 77.4 mAh g^{-1} olduğu bulunmuştur. 55 döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda deşarj kapasiteleri $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 60.6 mAh g^{-1}, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 18.3 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 59.0 mAh g^{-1}, $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 25.5 mAh g^{-1} ve $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 12.0 mAh g^{-1}' e düştüğü gözlemlenmiştir. Böylece, farklı sodyum oranlarına sahip beş numune için yaşlanmanın sonunda, $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ aktif maddesinin en kararlı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.48: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 1.5-4 V voltaj aralığında a) $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.

Şekil 4.48, katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) katot aktif malzemelerin, 2-4 V gerilim aralığında 0.05C hızından 2.0C hızına kadar hız performans testlerinin sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.48 incelendiğinde ilk döngü boyunca $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$malzemesi 0.05C akım yoğunluğunda 114.0 mAh g^{-1} kapasite ile en yüksek deşarj kapasitesini gösterirken, $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ sırasıyla 92.2 mAh g^{-1}, 90.8 mAh g^{-1}, 97.2 mAh g^{-1} ve 109.9 mAh g^{-1} kapasite vermektedir. Ancak, hız kapasitesindeki akımın artması, spesifik deşarj kapasitesinin azalmasına neden olmakta olup ve 20 çevrim sonra 1C akım

yoğunluğunda $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi 39.6 mAh g^{-1}, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 37.4 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 50.0 mAh g^{-1}, $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 53.5 mAh g^{-1}, $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 46,4 mAh g^{-1} kapasiteye düşmüştür. 2C hız yoğunluğuna çıkıldığında da $Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi 39.3 mAh g^{-1} kapasite vermektedir. Tablo 4.16 incelendiğinde, 26 döngü sonunda 0.05C akım yoğunluğunda $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.4}O_2$ bileşiğinin başlangıç kapasitesi 90.8 mAh g^{-1} iken 26 döngü sonunda %5,2 kayıpla 86.0 mAh g^{-1} değerine düşmüştür. Katı hal yöntemi ile sentezlenen beş katot aktif malzeme arasında $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.4}O_2$ malzemesi %94,8 ile en yüksek kapasite tutunumuna sahiptir. Şekil 4.48 ve Tablo 4.16, P2 tip yapılı malzemelerde kapasite korunumunun O3 yapılı malzemelere göre daha iyi olduğunu göstermektedir.

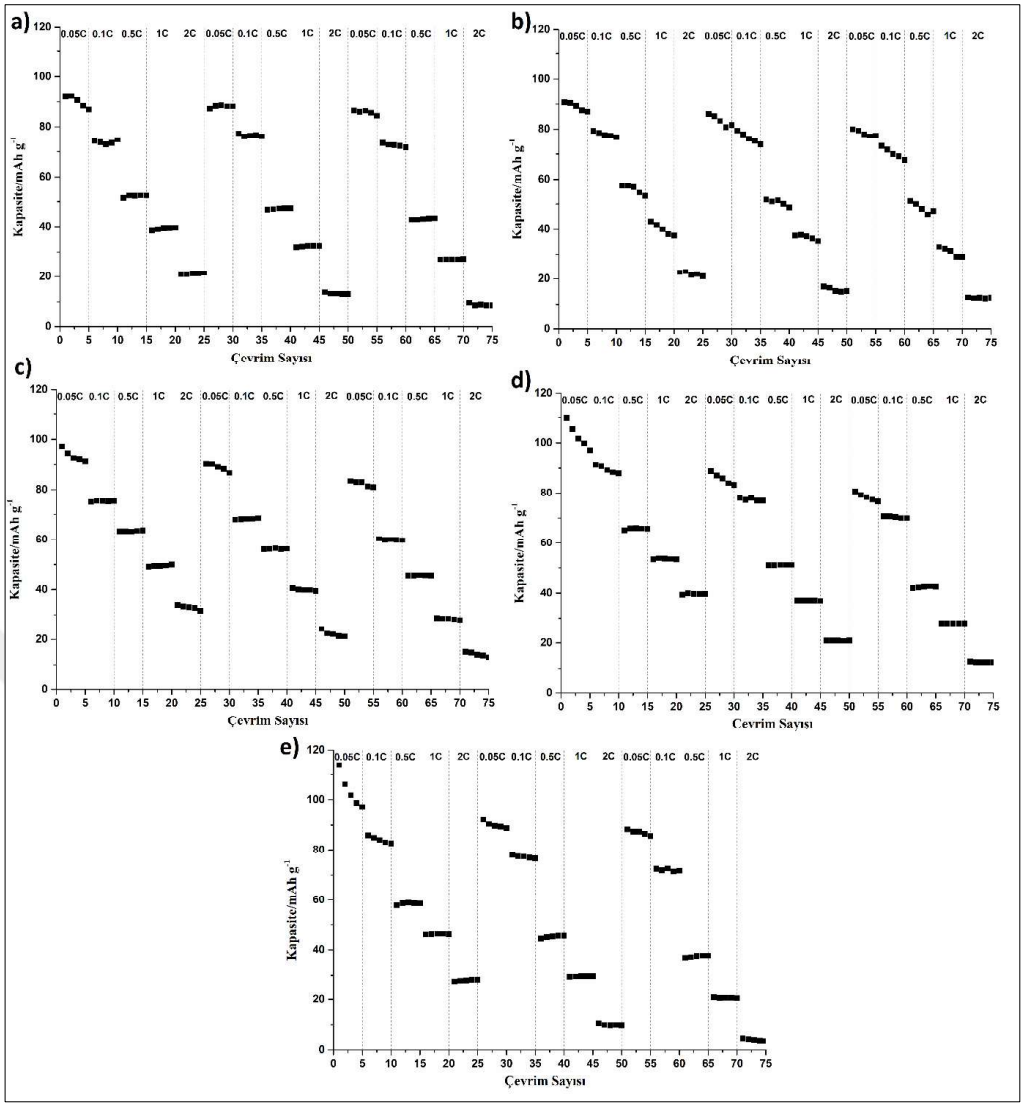


Şekil 4.49: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 2-4.0 V gerilim aralığında $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri.

Tablo 4.16: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) pillerinin 2-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmibirinci döngü deşarj kapasitesi ve 25 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.

Katot aktif madde Katı Hal (2-4 V)	Başlangıç deşarj kapasitesi (mAh/g)	26. döngüde deşarj kapasitesi (mAh/g)	26 döngüde deşarj kapasite kaybı (%)
$Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	92.2	87.2	5.4
$Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	90.8	86.0	5.2
$Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	97.2	90.2	7.2
$Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	109.9	88.8	19.2
$Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	113.9	92.1	19.1

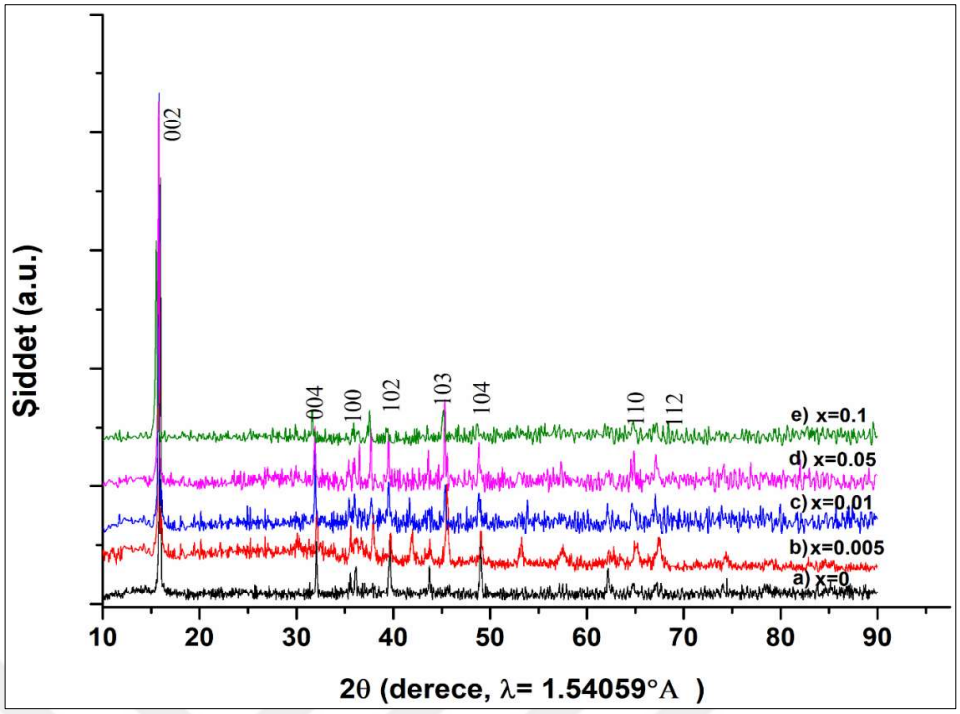
Katı hal yöntemi ile sentezlenen sodyum içeriği 0.5 ile 0.9 arasında değişen beş malzemenin elektrokimyasal hız performansı 2-4.0 V potansiyel çalışma aralığında 0.05C hızından 2.0C hızına kadar 75 döngü için Şekil 4.49' da karşılaştırılmıştır. 15. döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda yüksek sodyum muhtevasına sahip $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ katot malzemelerinin deşarj kapasitesinin 65.8 mAh g^{-1} ve 58.5 mAh g^{-1} iken $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ katot malzemelerinin ise sırasıyla 52.4 mAh g^{-1}, 53.3 mAh g^{-1} ve 63.7 mAh g^{-1} olduğu bulunmuştur. 65 döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda deşarj kapasiteleri $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 43.3 mAh g^{-1}, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 47.2 mAh g^{-1}, $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 45.5 mAh g^{-1}, $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 42.6 mAh g^{-1} ve $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 37.7 mAh g^{-1}' e düştüğü gözlemlenmiştir. Böylece, farklı sodyum oranlarına sahip beş numune için yaşlanmanın sonunda, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ aktif maddesinin en kararlı olduğu söylenebilir. P2 yapılı $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemelerindeki 2C hızından tekrar 0.05C hızına düşürüldüğünde kapasitede meydana gelen artış, elektrotun yapı bütünlüğünün bozulmadığını ve kapasitesini geri kazanabildiğini net bir şekilde ortaya koymaktadır.



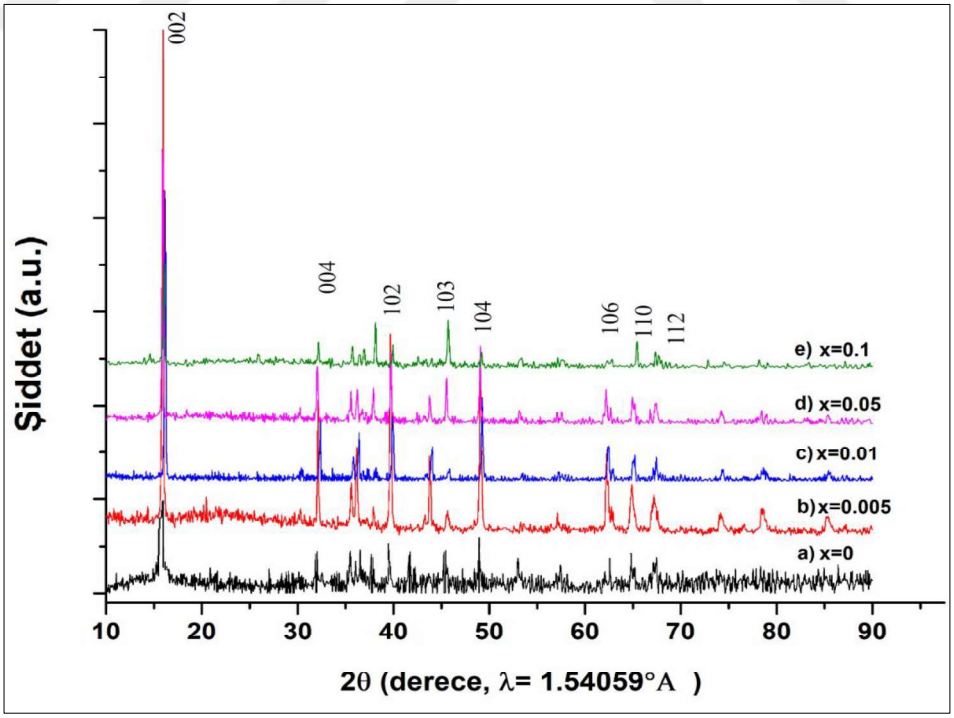
Şekil 4.50: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 2.0-4.0 V voltaj aralığında a) $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.

4.1.5. $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) (Potasyum Miktarının Etkisi) Bileşiklerinin Karakterizasyon ve Elektrokimyasal Çalışmaları

Bu bölümde sodyum iyon çapından daha büyük iyon çapına sahip olan potasyum elementi sodyum yerine kristal örgü içine yerleştirilmesi sonrasında elektrokimyasal özelliklerinin değişimi incelenmiştir. Bir önceki bölümde çalışılmış olan sodyum miktarlarının değişiminin pilin elektrokimyasal davranışına olan etkisinin incelenmesi sonucu $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi en kararlı bulunmuş ve bu bölümde bu malzemeye potasyum katkılanarak elektrokimyasal sonuçları incelenmiştir. Sodyum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanılan potasyum katkılı $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemelerine ve P2 tip tabakalı yapıya sahip anaç bileşik $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e ait XRD toz desenleri Şekil 4.50 ve 4.51' de verilmiştir. Şekil 4.50 sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) malzemelerine ait XRD desenidir. Şekil 4.51 katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) malzemelere ait XRD desenidir. XRD toz desenleri sonucunda $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01) malzemelerinin P2 tip tabakalı yapıya sahip oldukları ve uzay grubunun altıgen kafes $P6_3/mmc$ [153] olduğu bulunmuştur. Potasyum miktarı arttıkça, $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.05 and x=0.1) malzemelerinin XRD desenlerinde, uzay grubu R-3m olan P3 tipi yapısı ile uyumlu pik değerlerine rastlanmıştır. Katkılanan potasyum miktarı arttıkça $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x=0.05 and x=0.1) malzemelerin kristal yapısının P2 yapıdan P3 tipi yapıya doğru yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Bileşiklerin XRD desenleri incelendiğinde kırınım piklerinin dar olduğu görülmektedir. Kırınım piklerinin dar olması, maddelerin yüksek kristal özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Literatür ile kıyaslama yapıldığında pik açılarının literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [154].



Şekil 4.51: Sol jel yöntemi ile sentezlenen a) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ maddelerinin XRD toz desenleri.



Şekil 4.52: Katı hal yöntemi ile sentezlenen a) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ maddelerinin XRD toz desenleri.

XRD toz verilerinden hesaplanan $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) bileşiklerinin birim hücre parametreleri Tablo 4.17 ve 4.18' de verilmiştir. Her iki yöntem ile sentezlenen malzemelerin birim hücre parametreleri birbiri ile uyum içerisindedir. Potasyum katkılanan malzemelerin birim hücre hacmi anaç bileşik $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ den daha büyüktür. Daha büyük birim hücre hacmi, potasyumun (K^+ 1.38 Å) iyonik yarıçapının sodyumun (Na^+ 1.02 Å) iyonik yarıçapından daha büyük olması ile açıklanabilir. Bu durum iyon değişimi için potasyum iyonlarına daha fazla esneklik sağlar [155]. Ayrıca, beş katot aktif malzemeler arasında $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi en yüksek c değerine sahiptir, bu da Na^+ difüzyon yolunun genişlemesine ve sodyum iyonunun göçünün artmasına neden olabilir.

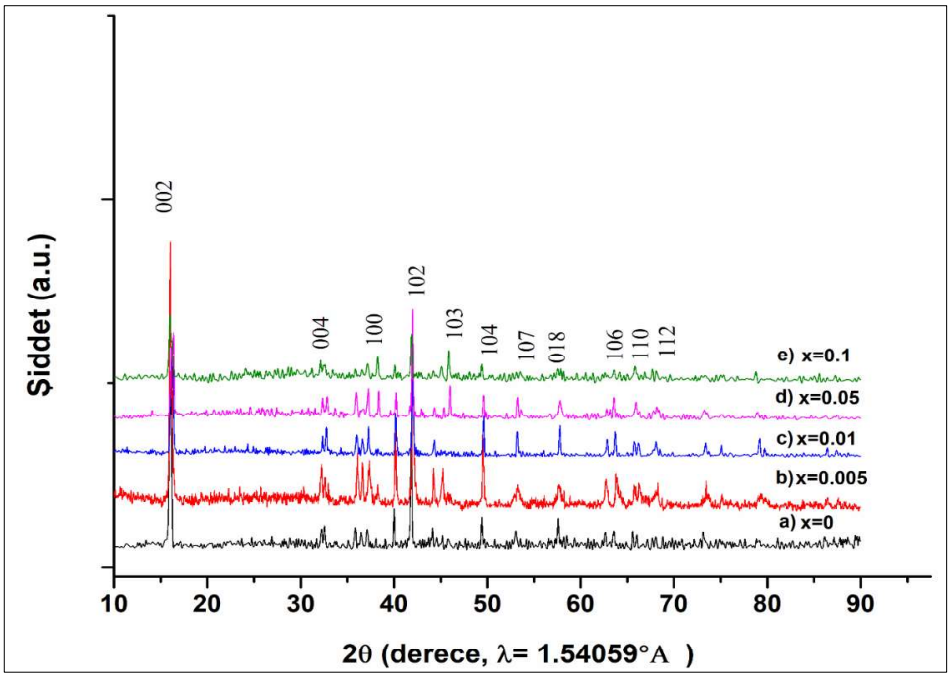
Tablo 4.17: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) maddelerinin birim hücre parametreleri.

Bileşik	a=b (Å)	c (Å)	V ($Å^3$)
$Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8373	11,1200	77,5335
$K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8682	11,1640	79,5347
$K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8791	11,1915	80,3378
$K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8694	11,1911	79,7945
$K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8617	11,1270	78,9122

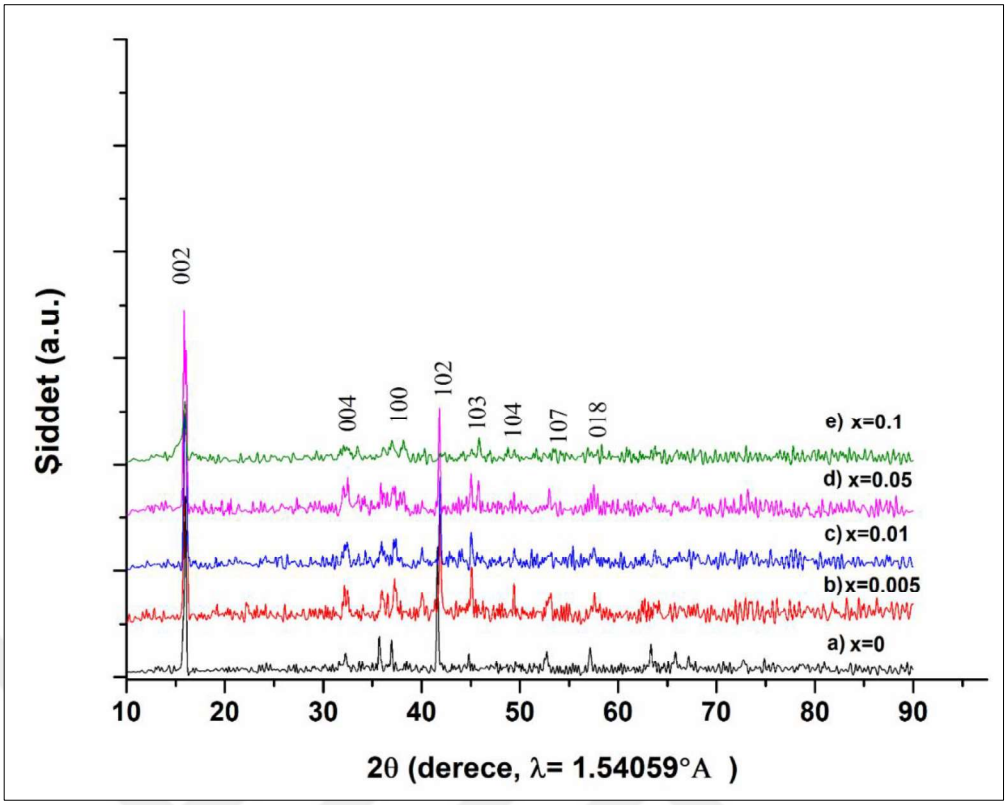
Tablo 4.18: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) maddelerinin birim hücre parametreleri.

Bileşik	a=b (Å)	c (Å)	V ($Å^3$)
$Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8676	11,1200	79,1880
$K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8687	11,1374	79,3728
$K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8793	11,1605	80,1263
$K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8628	11,1480	79,1219
$K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8674	11,1323	79,2646

Sodyum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanılan potasyum katkılı $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$,$K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$,$K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemelerine ve O3 tip tabakalı yapıya sahip anaç bileşik $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e ait XRD toz desenleri Şekil 4.52 ve 4.53' de verilmiştir. Şekil 4.52 sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) malzemelere ait XRD desenidir. Şekil 4.53 ise katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) malzemelere ait XRD desenidir. XRD toz desenleri sonucunda $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05) malzemelerinin O3 tip tabakalı yapıya sahip oldukları ve uzay grubunun R-3m [156] olduğu bulunmuştur. Potasyum miktarı arttıkça, $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesinin XRD deseninde, kırınım açısı hkl değeri 107 ve 018 piklerinin kaybolduğu görülmüştür. Bunun yanısıra P3 tipi yapısı ile uyumlu pik değerlerine rastlanmıştır. Bu yüzden potasyum oranı arttıkça O3 yapısının yoğunluğu azalarak P3 yapısının yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir [11]. Bileşiklerin XRD desenleri incelendiğinde kırınım piklerinin dar olduğu görülmektedir. Kırınım piklerinin dar olması, maddelerin yüksek kristal özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.53: Sol jel yöntemi ile sentezlenen a) $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ maddelerinin XRD toz desenleri.



Şekil 4.54: Katı hal yöntemi ile sentezlenen a) $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ maddelerinin XRD toz desenleri.

XRD toz verilerinden hesaplanan $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) bileşiklerinin birim hücre parametreleri Tablo 4.19 ve 4.20' de verilmiştir. Her iki yöntem ile sentezlenen malzemelerin birim hücre parametreleri birbiri ile uyum içerisindedir. Potasyum katkılanan malzemelerin birim hücre hacmi anaç bileşik $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ den daha büyüktür. Potasyum ile sodyum son yörüngelerinde aynı sayıda elektron içerdiklerinden benzer kimyasal özellikler göstermektedir. Ayrıca potasyumun atom yarıçapı sodyumdan daha büyük olduğundan hücre parametrelerinin potasyum ile birlikte arttığını söyleyebiliriz.

Tablo 4.19: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) maddelerinin birim hücre parametreleri.

Bileşik	a=b (Å)	c (Å)	V ($Å^3$)
$Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8471	11,0674	77,6906
$K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8527	11,1118	78,3095
$K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8678	11,1605	79,4875
$K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8547	11,1245	78,5089
$K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}\ O_2$	2,8467	11,1231	78,0597

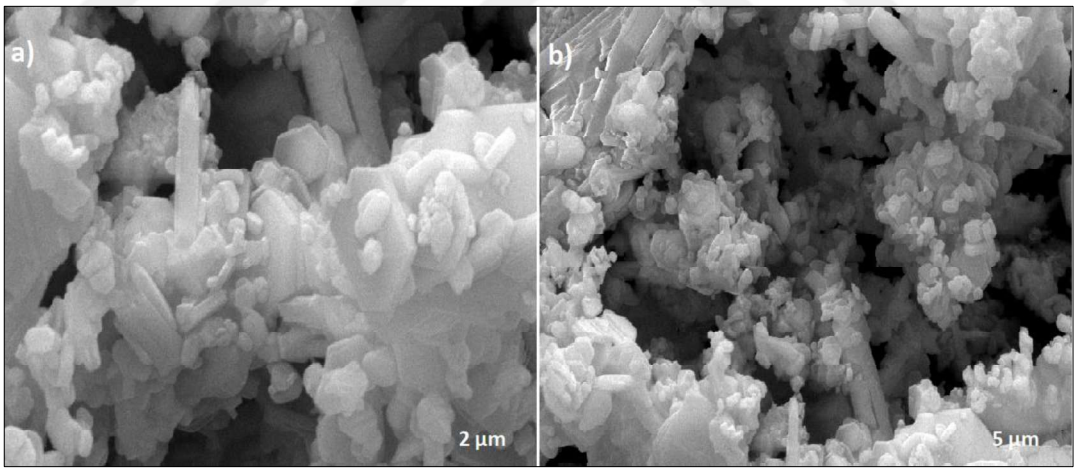
Tablo 4.20: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) maddelerinin birim hücre parametreleri.

Bileşik	a=b (Å)	c (Å)	V ($Å^3$)
$Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8504	11,0824	77,9764
$K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8687	11,1274	79,3016
$K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8693	11,1505	79,4995
$K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	2,8528	11,1380	78,4997
$K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}\ O_2$	2,8524	11,1154	78,3184

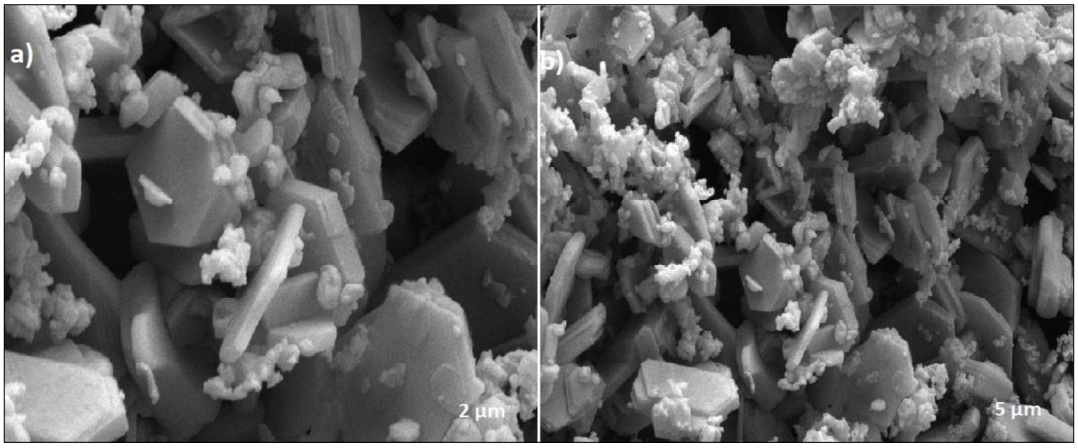
Toz malzemelerin boyut dağılımını belirlemek amacı ile Malvern Mastersizer 2000 cihazı kullanılarak tanecik boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonucu sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) malzemelerin ortalama tanecik boyutu değerleri sırasıyla 3.069, 4.242, 3.561 ve 3.477 μm olarak bulunmuştur. Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) malzemelerin ortalama tanecik boyutu değerleri sırasıyla 2.639, 2.856, 2.956 ve 3.701 μm olarak bulunmuştur. Yapılan analiz sonucu sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) malzemelerin ortalama tanecik boyutu değerleri sırasıyla 4.906, 4.308, 4.857 ve 5.163 μm olarak bulunmuştur. Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-}$

$_xMn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) malzemelerin ortalama tanecik boyutu değerleri sırasıyla 3.320, 2.328, 2.997 ve 4.915 µm olarak bulunmuştur

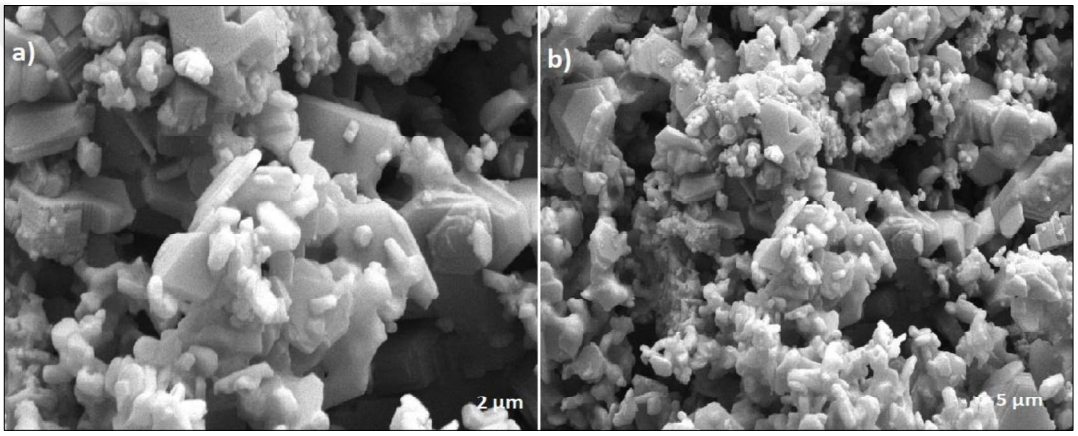
Sol jel yöntemi ile sentezlenen farklı miktarlarda potasyum katkılı $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) malzemelerinin morfolojik özelliklerini gösteren 2 ve 5 mikrondaki SEM görüntüleri Şekil 4.54-4.57' de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde keskin altıgen yapılar görülmektedir. Kısmi olarak kümelenmeler gözlemlenmektedir. Potasyum oranının artmasıyla, keskin altıgen yapıların bozulması ve kümelenmelerin artışı, malzemelerin kristal yapılarında kütlesel olarak az da olsa P3 yapısının görülmesinden kaynaklanmaktadır. Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 4.58-4.61' de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, çok keskin olmayan, daha yuvarlak hatlara sahip geometrik yapılar gözlemlenmektedir. Sol jel yöntemi ile sentezlenen malzemelere ait SEM görüntülerinde ki gibi potasyum oranı arttıkça, kristal yapısının değişmesinden kaynaklı kümelenmeler söz konusu olmuştur. Malzemelerin morfolojik yapılarında keskin bir farklılık gözlemlenmemiştir.



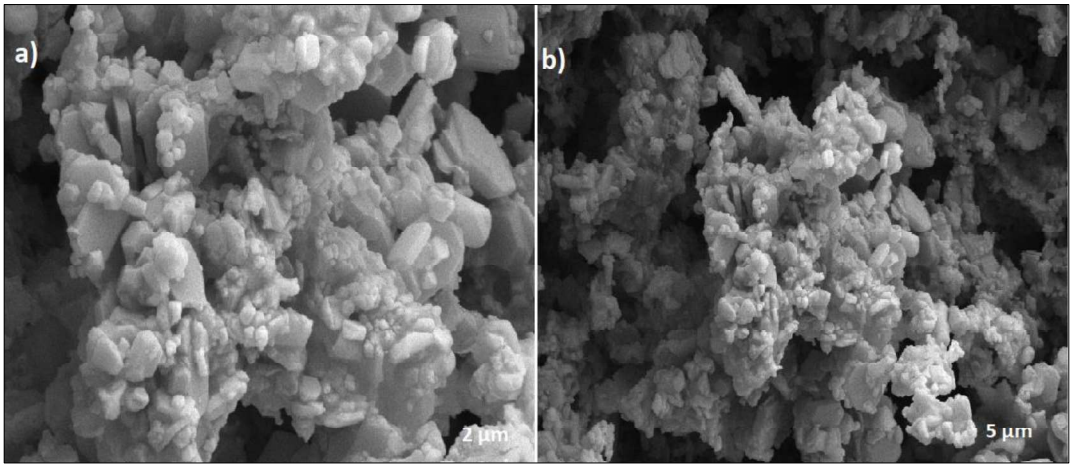
Şekil 4.55: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.



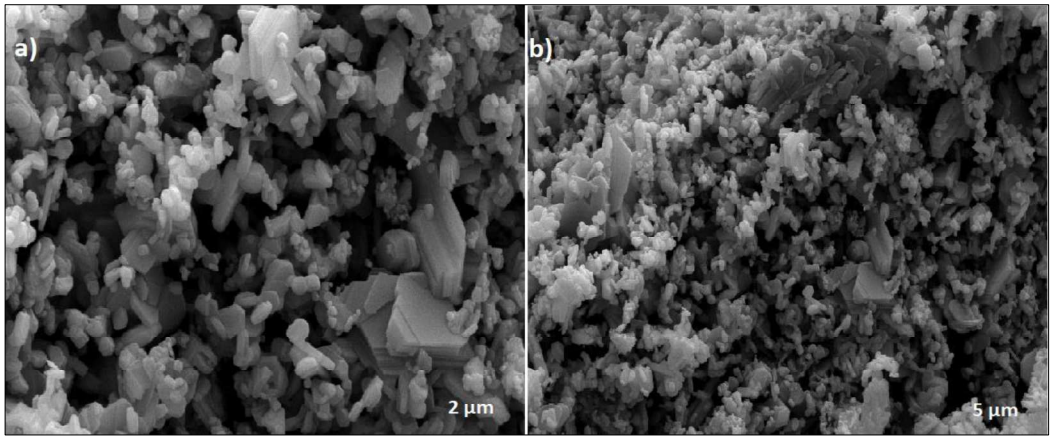
Şekil 4.56: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.



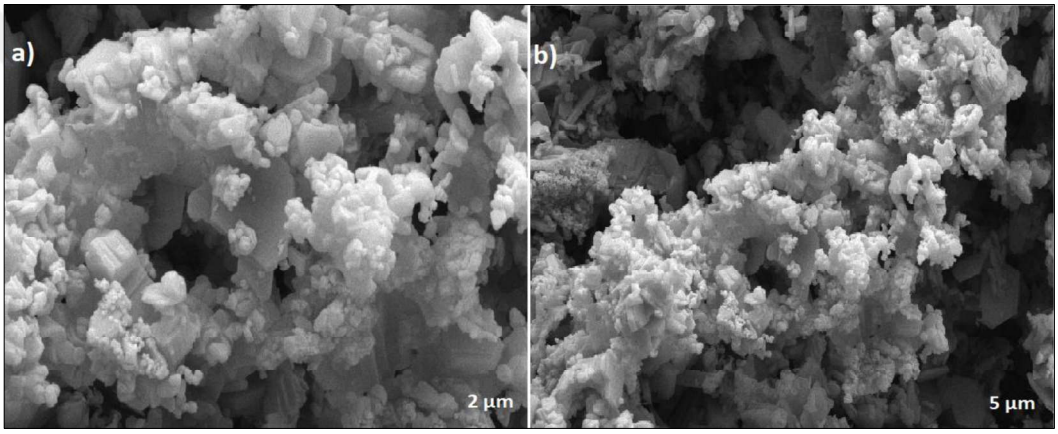
Şekil 4.57: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.



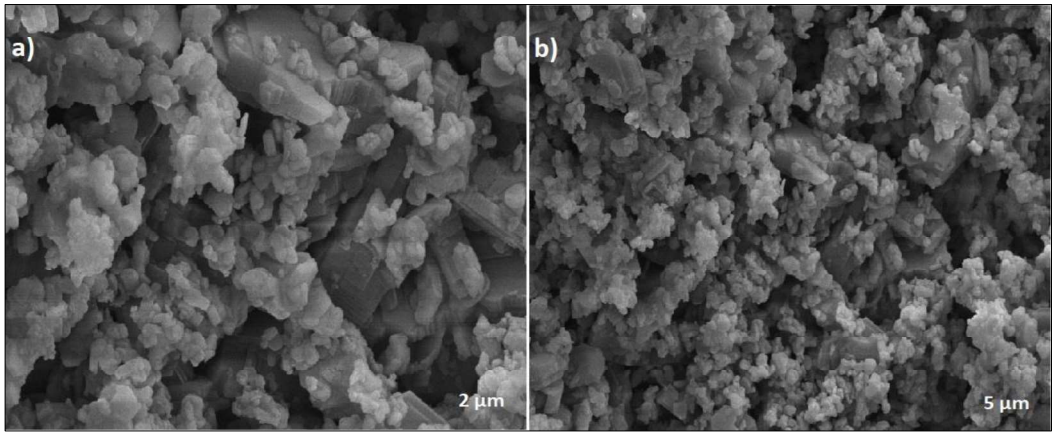
Şekil 4.58: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.



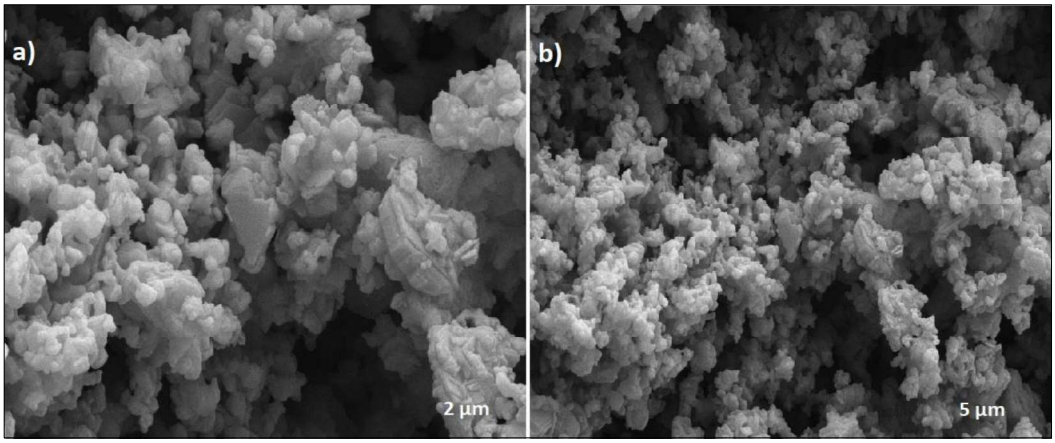
Şekil 4.59: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.



Şekil 4.60: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.

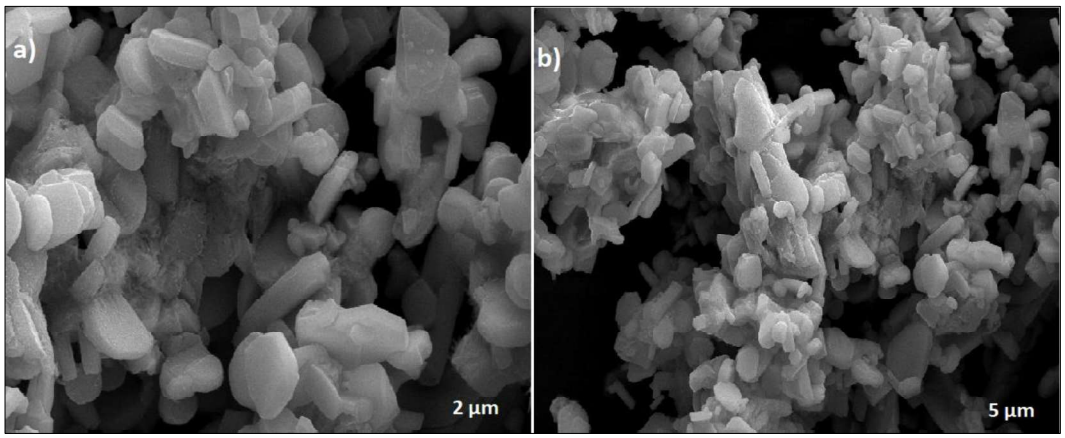


Şekil 4.61: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.

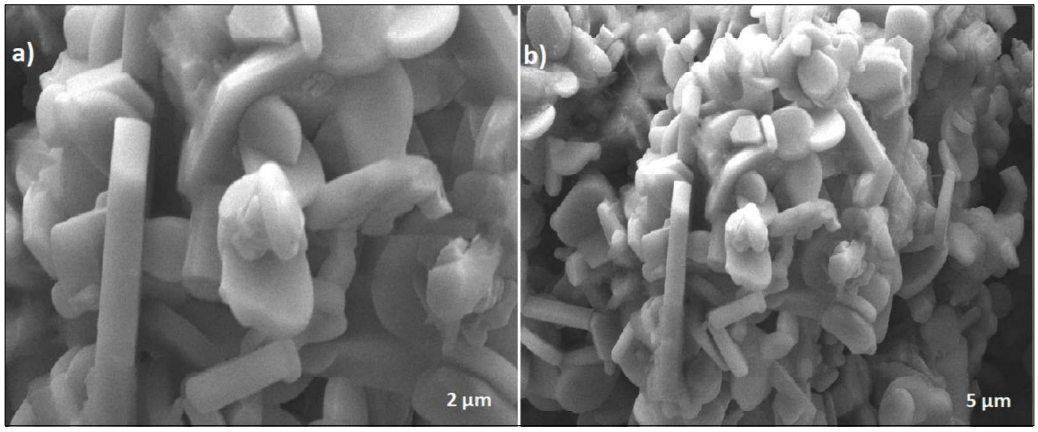


Şekil 4.62: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.

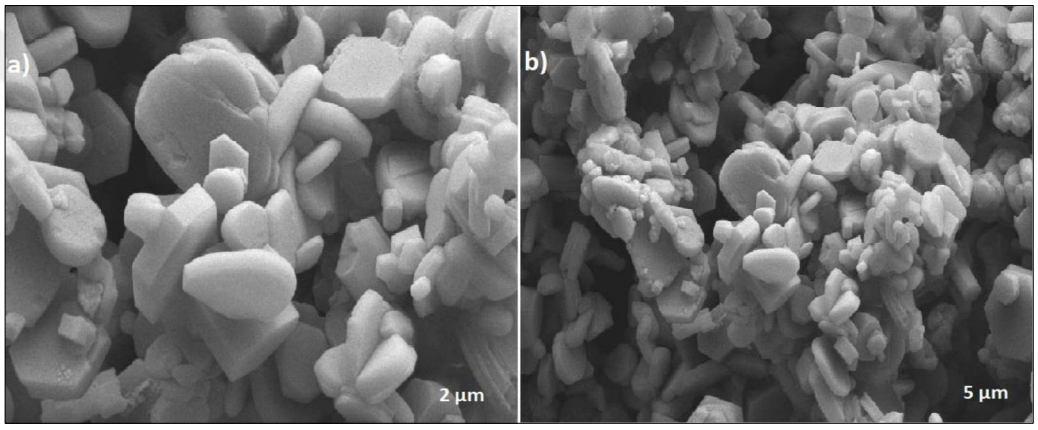
Sol jel yöntemi ile sentezlenen farklı miktarlarda potasyum katkılı $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) malzemelerinin morfolojik özelliklerini gösteren 2 ve 5 mikrondaki SEM görüntüleri Şekil 4.62-4.65' de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde keskin altıgen yapılar görülmektedir. Kısmi olarak kümelenmeler gözlemlenmektedir. Potasyum oranının artmasıyla, keskin altıgen yapıların bozulması ve kümelenmelerin artışı, malzemelerin kristal yapılarında kütlesel olarak az da olsa P3 yapısının görülmesinden kaynaklanmaktadır. Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 4.66-4.69' da verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, sol jel yöntemi ile sentezlenen malzemelerin morfolojik yapılarına göre keskin bir farklılık gözlemlenmemiştir.



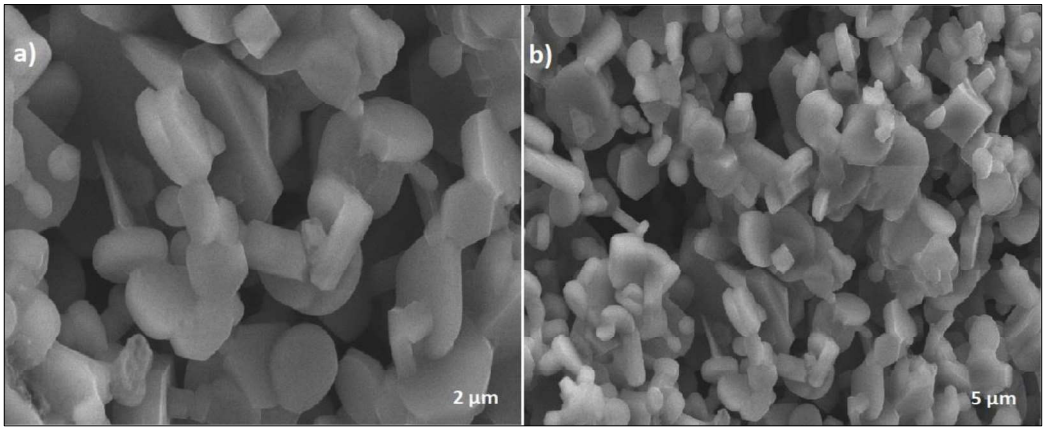
Şekil 4.63: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri



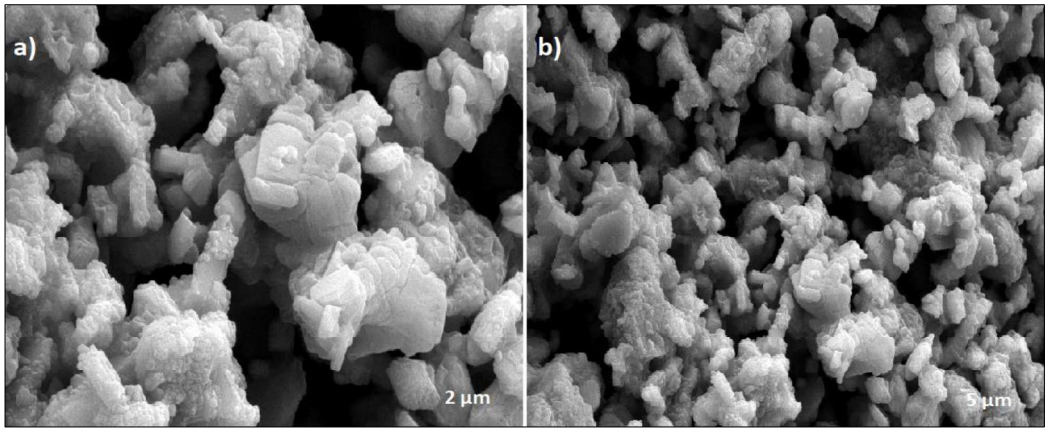
Şekil 4.64: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.



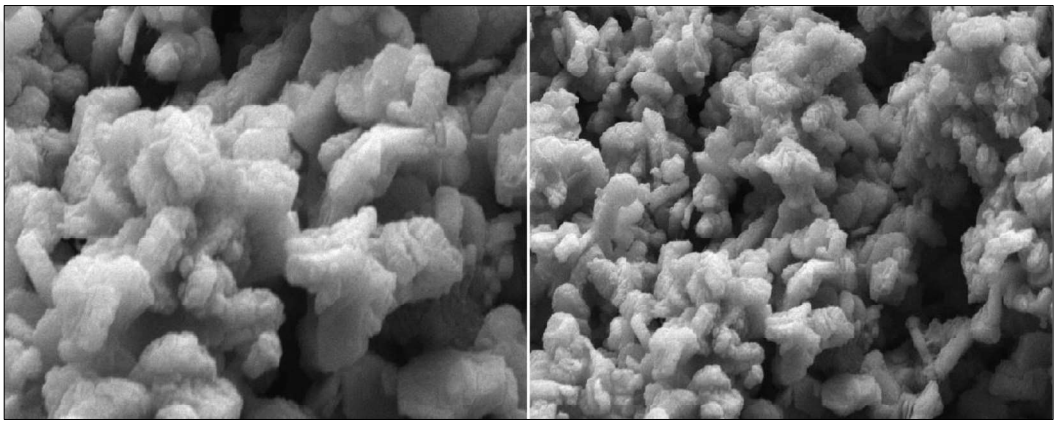
Şekil 4.65: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.



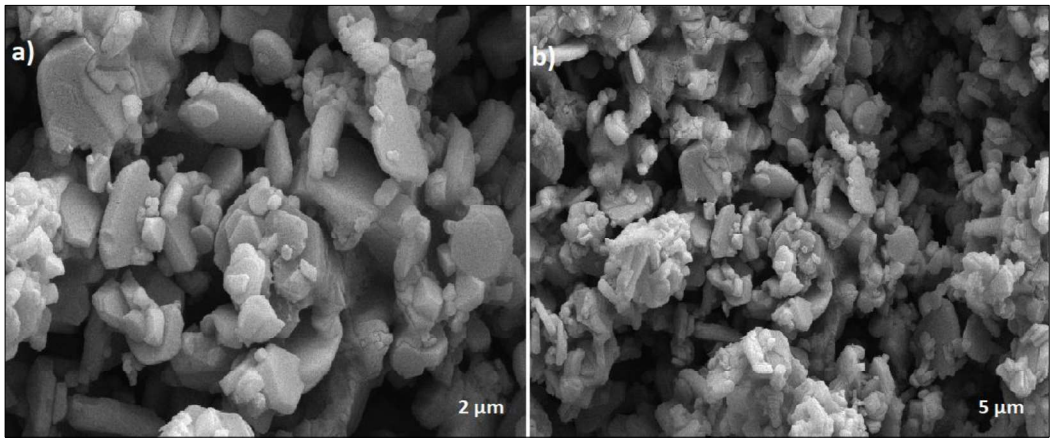
Şekil 4.66: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.



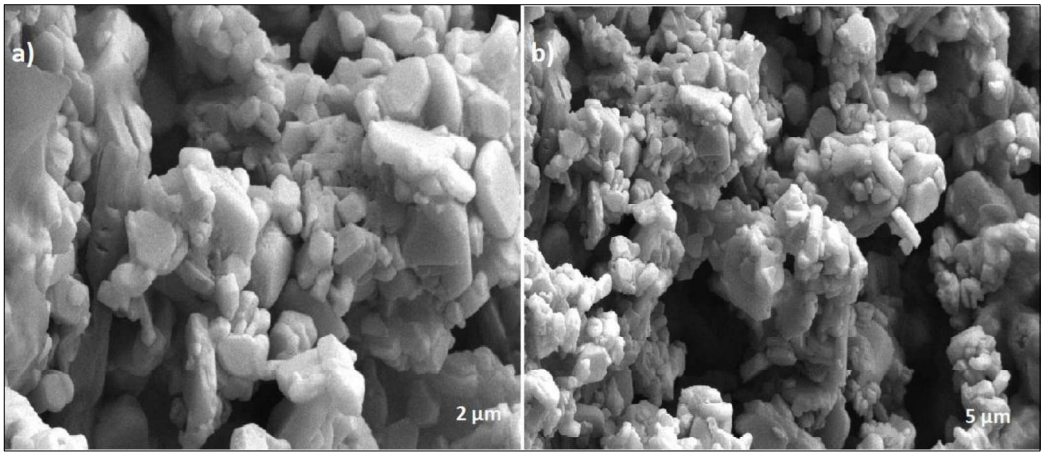
Şekil 4.67: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.



Şekil 4.68: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.



Şekil 4.69: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.



Şekil 4.70: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğine ait a) 2 µm ve b) 5 µm taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.

İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) kullanılarak sentezlenmiş katot aktif maddeler içerisindeki spesifik metallerin oranları belirlendi. ICP-OES sonuçları Tablo 4.21-4.24' de verilmiştir. Bu sonuçlara göre beklenen kompozisyonlara yakındır.

Tablo 4.21: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) maddelerinin ICP-OES sonuçları.

Bileşik Kompozisyonu	K	Na	Mn	Fe	Co
$K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,005	0,601	0,35	0,36	0,31
$K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,01	0,60	0,34	0,34	0,28
$K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,05	0,57	0,33	0,33	0,29
$K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}\ O_2$	0,11	0,52	0,33	0,33	0,30

Tablo 4.22: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) maddelerinin ICP-OES sonuçları.

Bileşik Kompozisyonu	K	Na	Mn	Fe	Co
$K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,005	0,594	0,34	0,35	0,29
$K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,01	0,58	0,33	0,33	0,28
$K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,05	0,54	0,34	0,34	0,27
$K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}\ O_2$	0,09	0,50	0,33	0,34	0,30

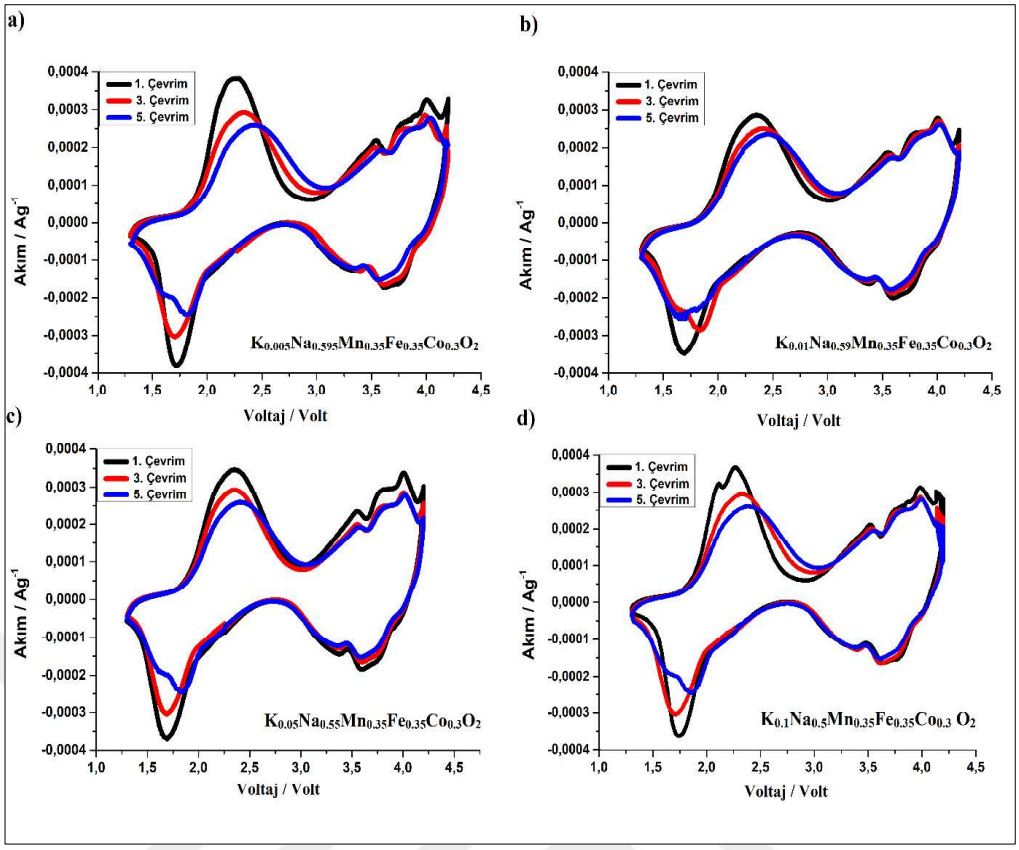
Tablo 4.23: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) maddelerinin ICP-OES sonuçları.

Bileşik Kompozisyonu	K	Na	Mn	Fe	Co
$K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,005	0,893	0,34	0,33	0,298
$K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,01	0,87	0,35	0,34	0,29
$K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,05	0,83	0,35	0,35	0,297
$K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,11	0,79	0,32	0,33	0,28

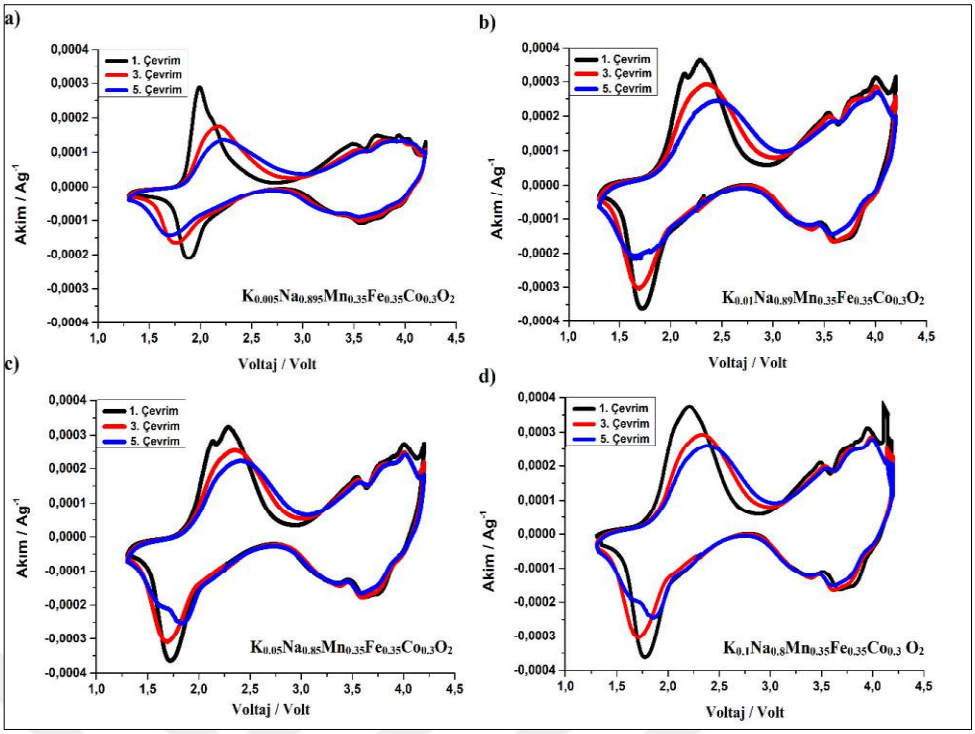
Tablo 4.24: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) maddelerinin ICP-OES sonuçları.

Bileşik Kompozisyonu	K	Na	Mn	Fe	Co
$K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,005	0,896	0,34	0,35	0,29
$K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,01	0,90	0,35	0,35	0,28
$K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,05	0,86	0,35	0,33	0,29
$K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	0,11	0,78	0,33	0,34	0,30

Potasyum katkılı numuneler ile hazırlanan elektrotlar bir buton tipi yarım hücre içerisinde sodyum çip karşıt elektrot kullanılarak hazırlandı. Anot, katot ve elektrolitin yerleştirilmesinden sonra pilin dengeye ulaşması için 12 saat bekletildi. Dengeye gelmiş olan pil, çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile Na^+/Na elektroda karşı 1.5-4 V potansiyel aralığında elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur. Elde edilen verilerden kapasite/voltaj grafiği ve deşarj döngü sayısına karşı kapasite grafikleri çizildi. Metal iyonlarının redoks potansiyellerini değerlendirmek amacıyla döngüsel voltametri testleri gerçekleştirildi. Şekil 4.70, $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve Şekil 4.71, $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) bileşiklerinin birinci, üçüncü ve beşinci çevrim eğrilerine ait döngüsel voltametri (CV) profillerini göstermektedir. Autolab galvanostat/potansiyostat kullanılarak 0.1 mVs^{-1} tarama hızı ile sodyuma karşı 1.5-4.2 V potansiyel aralığında gerçekleştirildi. Katot aktif malzemeler için döngü arttıkça, redoks piklerinin alanı ve yüksekliği azalır. Farklı potasyum oranlarındaki katot aktif malzemelerin CV grafiklerinin, üç set redoks piki gösterir. $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) bileşikleri için Fe^{3+}/Fe^{4+}, Mn^{3+}/Mn^{4+} ve Co^{3+}/Co^{4+} redoks reaksiyonları için pik değerleri sırasıyla yaklaşık 2.25/1.8, 3.5/3.3, and 4.0/3.60 V değerindedir [152]. Yaklaşık 3.0-4.2 V arasındaki diğer zayıf pikler Na^+ nın boşluklu dizilim yapısından kaynaklanabilir [9].

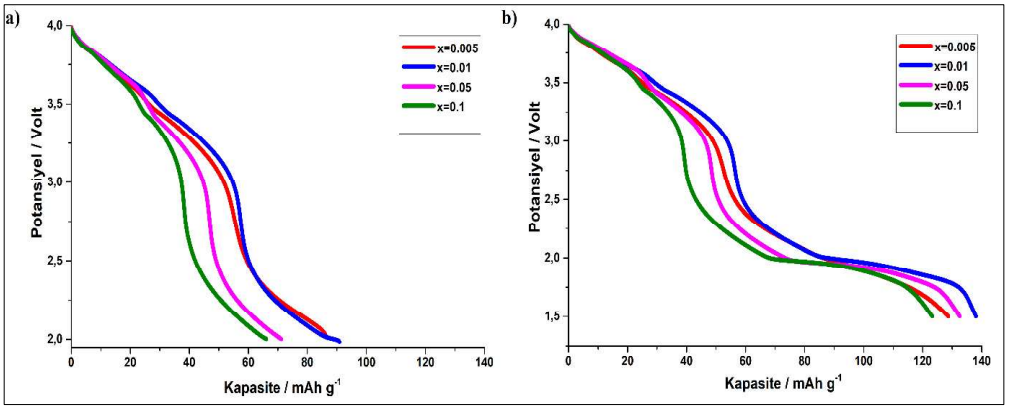


Şekil 4.71: 0.1 mVs^{-1} tarama hızında a) $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}\ O_2$ numunelerine ait CV eğrileri.



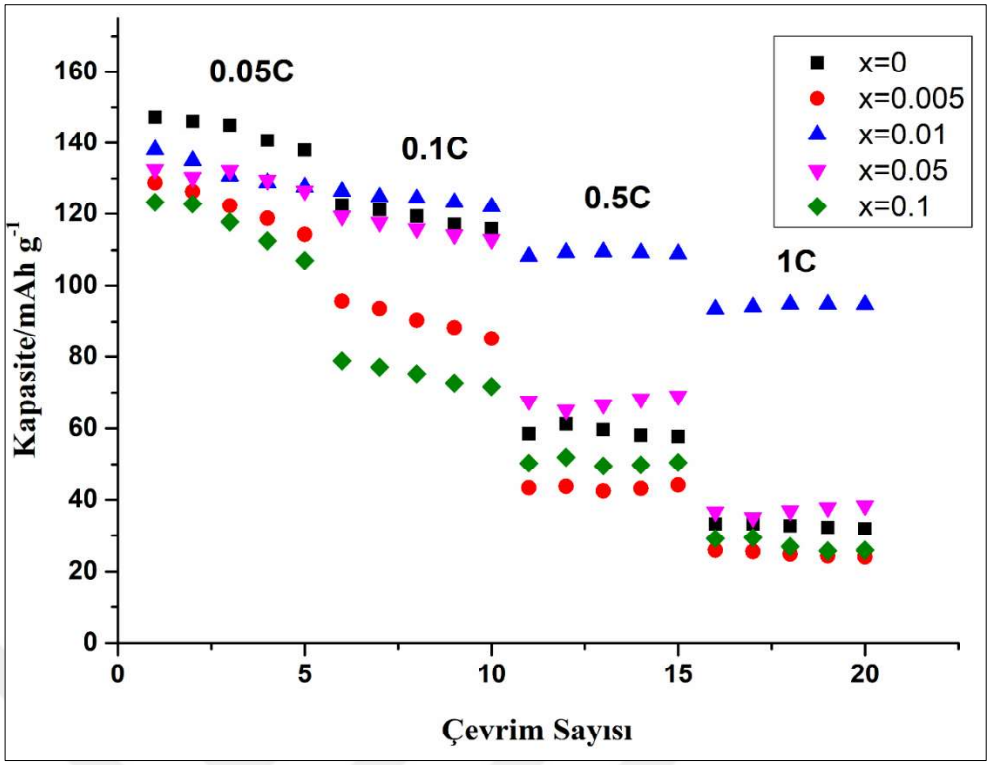
Şekil 4.72: 0.1 mVs^{-1} tarama hızında a) $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait CV eğrileri.

Şekil 4.72' de katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) katot aktif maddelerinin 0.05C akım yoğunluğunda 1.5-4 V ve 2-4 V voltaj aralığındaki deşarj eğrileri verilmiştir. $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ katot aktif maddelerin deşarj kapasiteleri sırasıyla 2-4 V aralığında sırasıyla 82.7 mAh g^{-1}, 91.5 mAh g^{-1}, 86.9 mAh g^{-1}, 82 mAh g^{-1} ve 1.5-4 V aralığında 128.6 mAh g^{-1}, 138.0 mAh g^{-1}, 132.5 mAh g^{-1}, 123.2 mAh g^{-1} dır. Bu sonuçlar düşünüldüğünde, potasyum katkılı dört katot aktif malzemenin en yüksek spesifik deşarj kapasitesi 1.5-4.0 V potansiyel aralığında olduğu görülmüştür. Bu nedenle diğer elektrokimyasal performans testleri 1.5-4.0 V potansiyel aralığında gerçekleştirildi.



Şekil 4.73: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) numunelerinin a) 2-4 V ve b) 1.5-4 V potansiyel aralığında 0.05C akım yoğunluğunda ilk deşarj eğrileri.

Şekil 4.73, 1.5-4 V gerilim aralığında 0.05C hızından 1.0C hızına kadar katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) katot aktif malzemelerin hız performans testlerinin sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.73 incelendiğinde ilk döngü boyunca, anaç bileşik $Na_{0.6}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$, 0.05C akım yoğunluğunda 147.2 mAh g^{-1} kapasite ile en yüksek deşarj kapasitesini gösterirken, potasyum katkılı $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ sırasıyla 128.8 mAh g^{-1}, 138.0 mAh g^{-1}, 132.6 mAh g^{-1} ve 123.3 mAh g^{-1} kapasite vermektedir. Ancak, hız kapasitesindeki akımın artması, spesifik deşarj kapasitesinin azalmasına neden olur ve 20 çevrim sonra 1C akım yoğunluğunda; $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi 31.8 mAh g^{-1}, $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 14.0 mAh g^{-1}, $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 94.8 mAh g^{-1}, $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 26.3 mAh g^{-1}, $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}$ O_2 için 15.8 mAh g^{-1} kapasiteye düşmüştür. Tablo 4.25 incelendiğinde, $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğinin başlangıç kapasitesi 138.0 mAh g^{-1} iken 21 döngü sonunda 0.05C akım yoğunluğunda %9,2 kayıpla 125.4 mAh g^{-1} değerine düşmüştür. Katı hal yöntemi ile sentezlenen beş katot aktif malzeme arasında %90,8 ile en yüksek kapasite tutunumuna sahiptir. Uygun miktardaki potasyum katkısının elektrokimyasal performans üzerine etkisinin olumlu yönde olduğu söylenebilir.



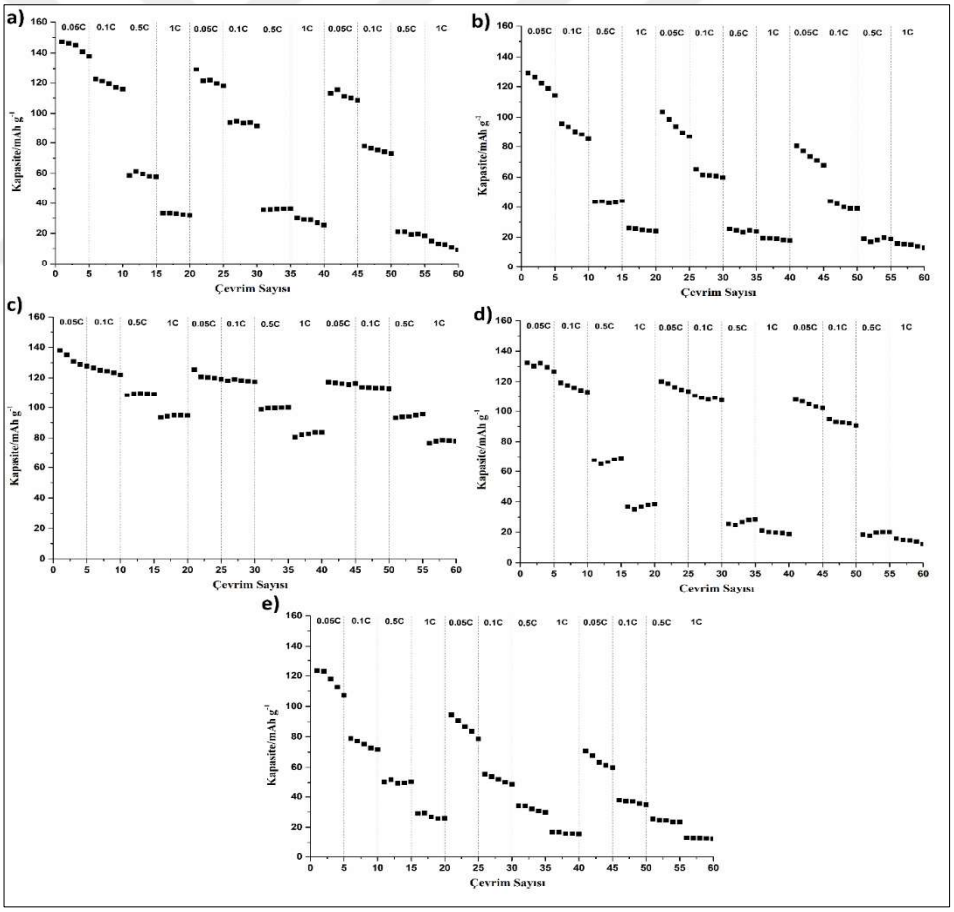
Şekil 4.74: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V gerilim aralığında $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri.

Tablo 4.25: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmibirinci döngü deşarj kapasitesi ve 21 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.

Katot aktif madde Katı Hal (1.5-4 V)	Başlangıç deşarj kapasitesi (mAh/g)	21. döngüde deşarj kapasitesi (mAh/g)	21 döngüde deşarj kapasite kaybı (%)
$Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	147.2	129.0	12.4
$K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	128.8	103.4	19.7
$K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	138.0	125.4	9.2
$K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	132.6	120.1	9.4
$K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	123.3	94.5	23.3

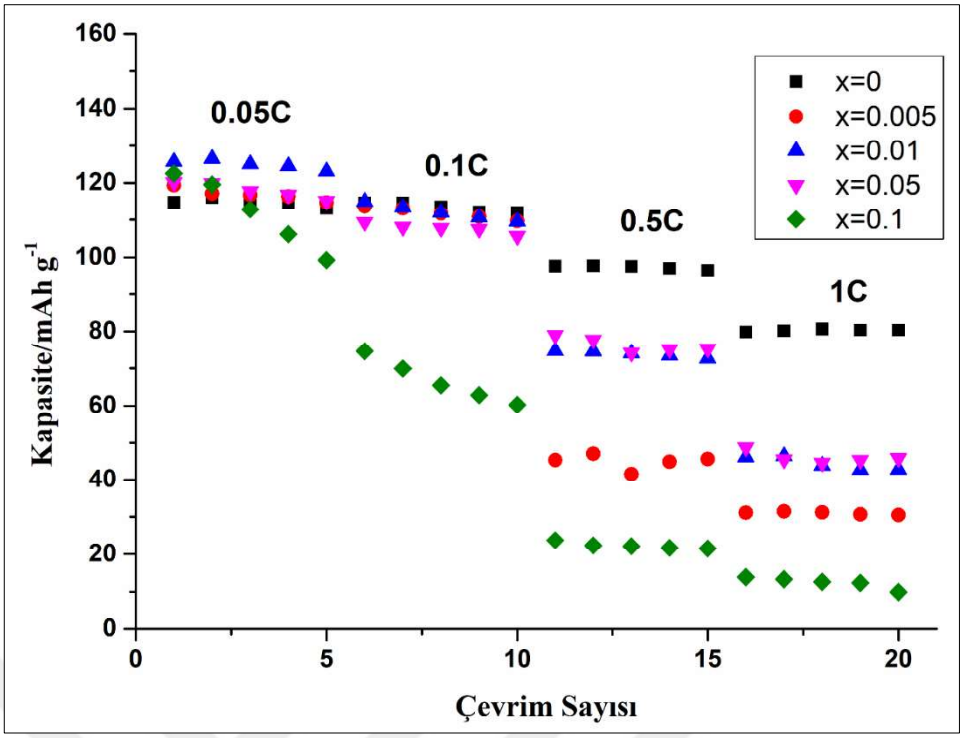
Katı hal yöntemi ile sentezlenen anaç ve potasyum katkılı $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) bileşiklerin elektrokimyasal hız

performansı 1.5-4.0 V potansiyel çalışma aralığında 0.05C hızından 1.0C hızına kadar 60 döngü için deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişim eğrileri Şekil 4.74' de verilmiştir. Şekil 4.74 incelendiğinde, daha yüksek akım yoğunluğuna çıkıldığında, 15. döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ katot malzemesi en yüksek deşarj kapasitesi ile 109.0 mAh g^{-1} iken, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ katot malzemelerinin ise sırasıyla 57.8 mAh g^{-1}, 34.1 mAh g^{-1}, 57.0 mAh g^{-1} ve 40.5 mAh g^{-1} olduğu bulunmuştur. 55 döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için deşarj kapasitesi 95.5 mAh g^{-1}' e düştüğü gözlemlenmiştir. Diğer dört katot aktif malzemenin 55 döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda deşarj kapasitelerinin düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.75: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V voltaj aralığında a) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.

1.5-4 V gerilim aralığında 0.05C hızından 1.0C hızına kadar sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) katot aktif malzemelerin hız performans testlerinin sonuçları Şekil 4.75' de gösterilmektedir. Şekil 4.75 incelendiğinde ilk döngü boyunca $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiği, 0.05C akım yoğunluğunda 125.7 mAh g^{-1} kapasite ile en yüksek deşarj kapasitesini gösterirken, anaç bileşik $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ sırasıyla 114.7 mAh g^{-1}, 119.4 mAh g^{-1}, 120.1 mAh g^{-1}, 122.5 mAh g^{-1} kapasite vermektedir. Ancak, hız kapasitesindeki akımın artması, spesifik deşarj kapasitesinin azalmasına neden olmakta olup, 20 çevrim sonra 1C akım yoğunluğunda; $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi 80.3 mAh g^{-1}, $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 30.5 mAh g^{-1}, $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 42.8 mAh g^{-1}, $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 45.9 mAh g^{-1}, $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}$ O_2 için 9.9 mAh g^{-1} kapasiteye düşmüştür. Tablo 4.26 incelendiğinde, $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğinin başlangıç kapasitesi 125.7 mAh g^{-1} iken 21 döngü sonunda 0.05C akım yoğunluğunda %5 kayıpla 119.0 mAh g^{-1} değerine düşmüştür. Sol jel yöntemi ile sentezlenen beş katot aktif malzeme arasında $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi %95.0 ile en yüksek kapasite tutunumuna sahiptir. Sol jel yöntemi ile sentezlenen potasyum katkılı malzemelerin deşarj hız kapasitelerinin anaç bileşiğe göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu da potasyum katkılanmasının; çevrim kararlılığını artırmasının yanısıra deşarj kapasitesini de artıran bir faktör olduğunu göstermiştir.

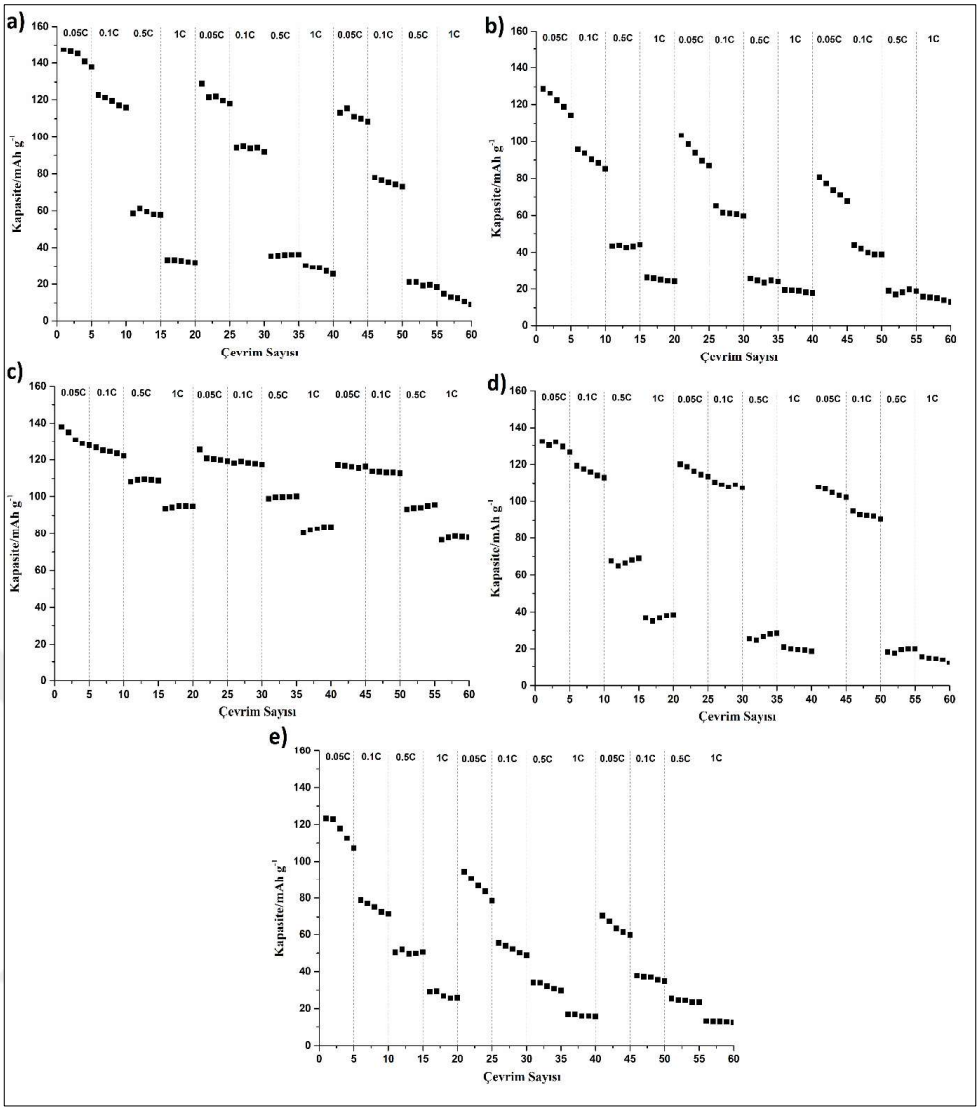


Şekil 4.76: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V gerilim aralığında $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri.

Tablo 4.26: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmibirinci döngü deşarj kapasitesi ve 21 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.

Katot aktif madde Sol jel (1.5-4 V)	Başlangıç deşarj kapasitesi (mAh/g)	21. döngüde deşarj kapasitesi (mAh/g)	21 döngüde deşarj kapasite kaybı (%)
$Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	114.7	108.4	5.5
$K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	119.4	107.4	10
$K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	125.7	119.0	5
$K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	120.1	101.4	16
$K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	122.5	81.9	33

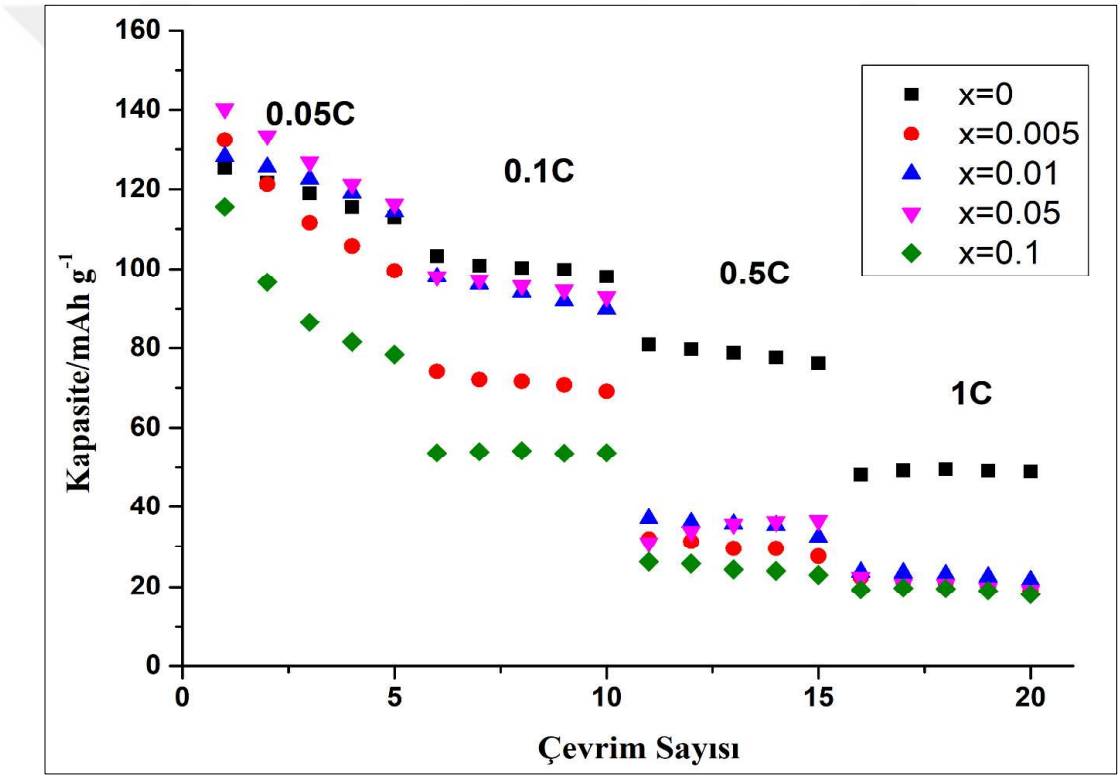
Sol jel yöntemi ile sentezlenen anaç ve potasyum katkılı $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında 0.05C hızından 1.0C hızına kadar 60 döngü için deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişim eğrileri Şekil 4.76' da verilmiştir. Şekil 4.76 incelendiğinde, daha yüksek akım yoğunluğuna çıkıldığında, 15. döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ katot malzemesi en yüksek deşarj kapasitesi ile 96.4 mAh g^{-1} iken, $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ katot malzemelerinin ise sırasıyla 45.5 mAh g^{-1}, 72.7 mAh g^{-1}, 75.2 mAh g^{-1} ve 21.5 mAh g^{-1} olduğu bulunmuştur. 55 döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda malzemelerin deşarj kapasitelerinin düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.77: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V voltaj aralığında a) $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.

1.5-4 V gerilim aralığında 0.05C hızından 1.0C hızına kadar katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) katot aktif malzemelerin hız performans testlerinin sonuçları Şekil 4.77' de gösterilmektedir. Şekil 4.77 incelendiğinde, ilk döngü boyunca $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiği, 0.05C akım yoğunluğunda 140.2 mAh g^{-1} kapasite ile en yüksek deşarj kapasitesini gösterirken, anaç bileşik $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ sırasıyla 125.4 mAh g^{-1}, 132.4 mAh g^{-1}, 128.2 mAh g^{-1}, 115.6 mAh g^{-1} kapasite vermektedir. Ancak, hız

kapasitesindeki akımın artması, spesifik deşarj kapasitesinin azalmasına neden olmakta olup, 20 çevrim sonra 1C akım yoğunluğunda; $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi 48.9 mAh g^{-1}, $K_{0.005}Na_{0.595}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 18.8 mAh g^{-1}, $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 21.6 mAh g^{-1}, $K_{0.05}Na_{0.55}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 19.2 mAh g^{-1}, $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}$ O_2 için 18.1 mAh g^{-1} kapasiteye düşmüştür. Tablo 4.27 incelendiğinde, $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğinin başlangıç kapasitesi 128.2 mAh g^{-1} iken 21 döngü sonunda 0.05C akım yoğunluğunda %19 kayıpla 104.2 mAh g^{-1} değerine düşmüştür. Katı hal yöntemi ile sentezlenen beş katot aktif malzeme arasında $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi %81.0 ile en yüksek kapasite tutunumuna sahiptir.

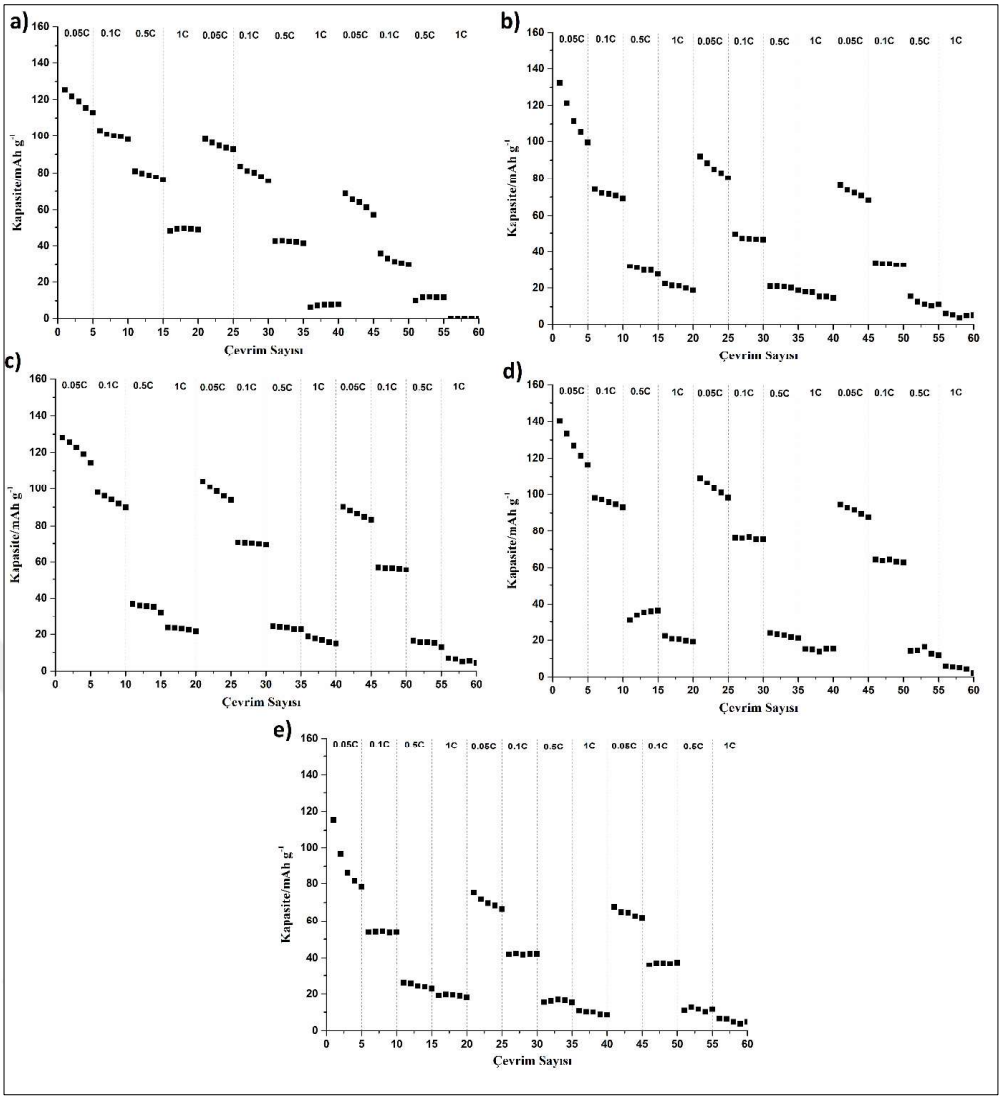


Şekil 4.78: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V gerilim aralığında $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri.

Tablo 4.27: Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmibirinci döngü deşarj kapasitesi ve 21 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.

Katot aktif madde Katı Hal (1.5-4 V)	Başlangıç deşarj kapasitesi (mAh/g)	21. döngüde deşarj kapasitesi (mAh/g)	21 döngüde deşarj kapasite kaybı (%)
$Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	125.4	98.3	21,6
$K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	132.4	92.0	31
$K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	128.2	104.2	19
$K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	140.2	109.1	22
$K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}\ O_2$	115.6	75.3	35

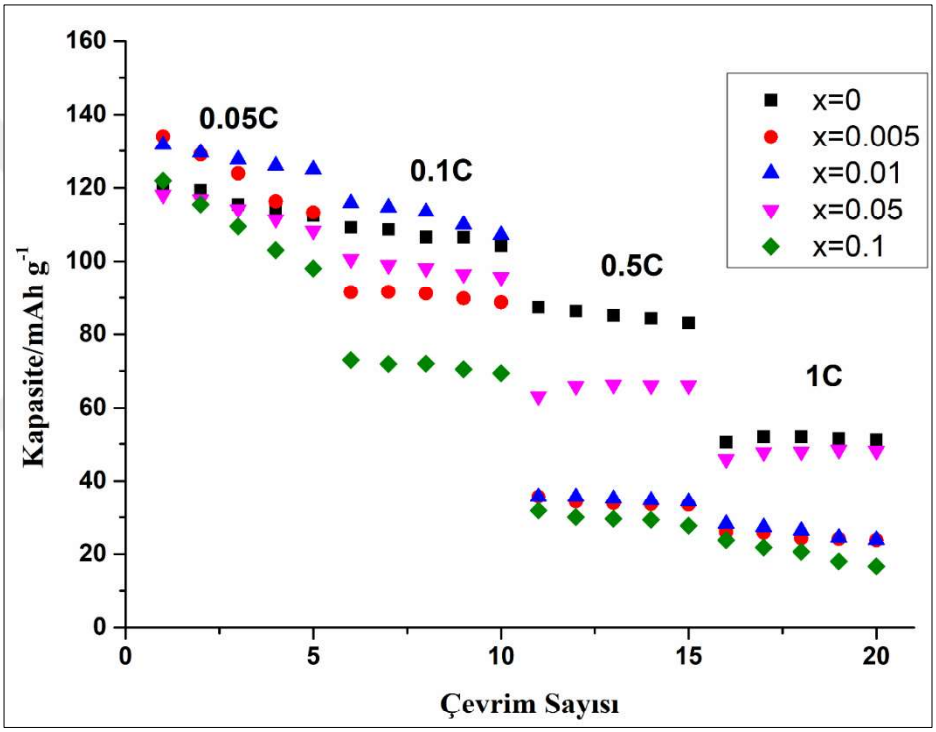
Katı hal yöntemi ile sentezlenen anaç ve potasyum katkılı $K_xNa_{09-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında 0.05C hızından 1.0C hızına kadar 60 döngü için deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişim eğrileri Şekil 4.78' de verilmiştir. Şekil 4.78 incelendiğinde, daha yüksek akım yoğunluğuna çıkıldığında, 15. döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ katot malzemesi en yüksek deşarj kapasitesi ile 76.2 mAh g^{-1} iken, $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}\ O_2$ katot malzemelerinin ise sırasıyla 27.5 mAh g^{-1}, 32.3 mAh g^{-1}, 36.5 mAh g^{-1} ve 22.9 mAh g^{-1} olduğu bulunmuştur. 55 döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda malzemelerin deşarj kapasitelerinin düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.79: Katı hal yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V voltaj aralığında a) $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.

1.5-4 V gerilim aralığında 0.05C hızından 1.0C hızına kadar sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) katot aktif malzemelerin hız performans testlerinin sonuçları Şekil 4.79' da gösterilmektedir. Şekil 4.79 incelendiğinde, ilk döngü boyunca $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiği, 0.05C akım yoğunluğunda 134.1 mAh g^{-1} kapasite ile en yüksek deşarj kapasitesini gösterirken, anaç bileşik $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ sırasıyla 120.2 mAh g^{-1}, 131.7 mAh g^{-1}, 118.1 mAh g^{-1}, 121.9 mAh g^{-1} kapasite vermektedir. Ancak, hız kapasitesindeki akımın artması, spesifik deşarj kapasitesinin azalmasına neden

olmakta olup, 20 çevrim sonra 1C akım yoğunluğunda; $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi 51.1 mAh g^{-1}, $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 23.7 mAh g^{-1}, $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 23.8 mAh g^{-1}, $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 48.1 mAh g^{-1}, $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ için 16.6 mAh g^{-1} kapasiteye düşmüştür. Tablo 4.28 incelendiğinde, $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiğinin başlangıç kapasitesi 131.7 mAh g^{-1} iken 21 döngü sonunda 0.05C akım yoğunluğunda %11 kayıpla 117.4 mAh g^{-1} değerine düşmüştür. Sol jel yöntemi ile sentezlenen beş katot aktif malzeme arasında $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi %89.0 ile en yüksek kapasite tutunumuna sahiptir.

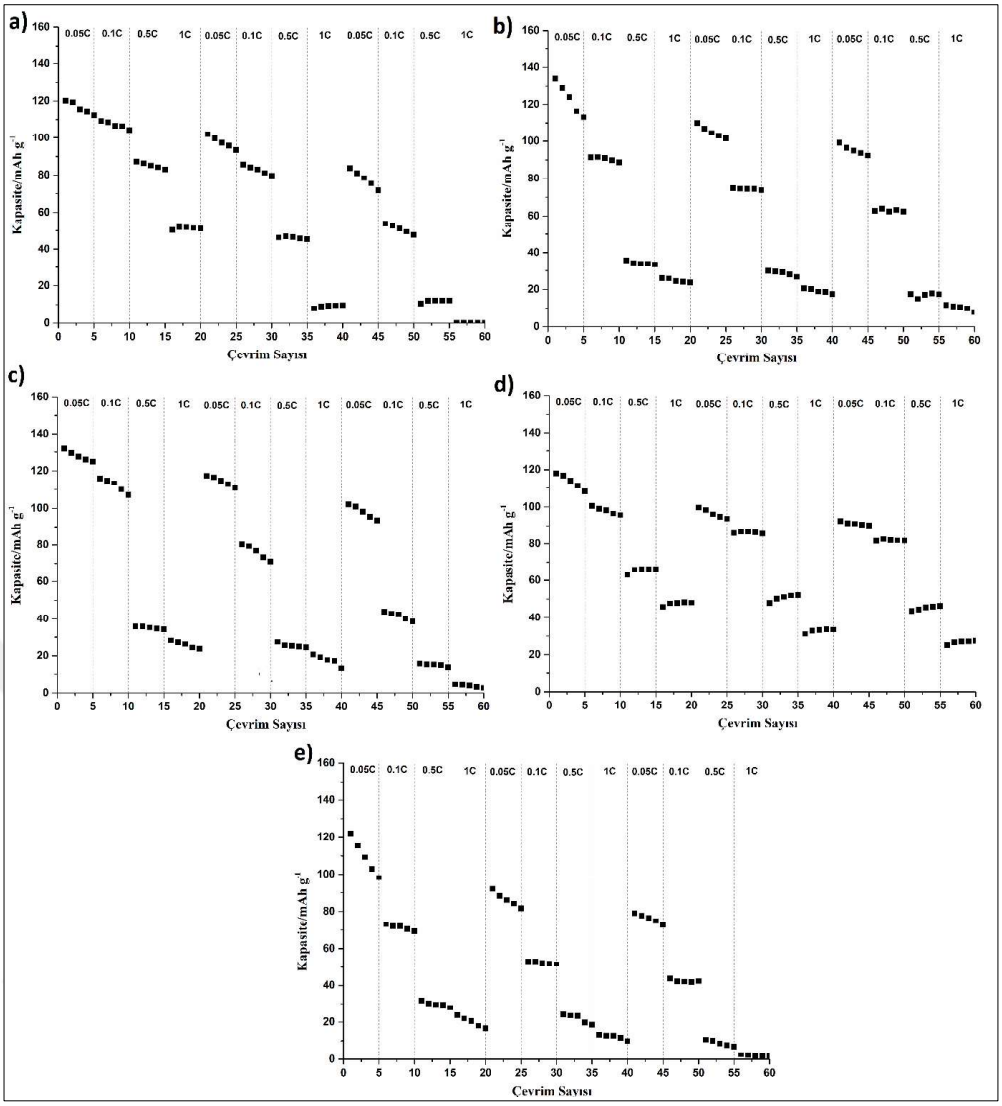


Şekil 4.80: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V gerilim aralığında $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) katot aktif malzemelerin farklı C hızlarında hız kapasiteleri.

Tablo 4.28: Sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında birinci ve yirmibirinci döngü deşarj kapasitesi ve 21 döngü sonunda deşarj kapasite kaybı değerleri.

Katot aktif madde Sol jel (1.5-4 V)	Başlangıç deşarj kapasitesi (mAh/g)	21. döngüde deşarj kapasitesi (mAh/g)	21 döngüde deşarj kapasite kaybı (%)
$Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	120.2	102.0	15
$K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	134.1	110.0	18
$K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	131.7	117.4	11
$K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$	118.1	99.6	16
$K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}\ O_2$	121.9	91.9	25

Sol jel yöntemi ile sentezlenen anaç ve potasyum katkılı $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) pillerinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında 0.05C hızından 1.0C hızına kadar 60 döngü için deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişim eğrileri Şekil 4.80' de verilmiştir. Şekil 4.80 incelendiğinde, daha yüksek akım yoğunluğuna çıkıldığında, 15. döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ katot malzemesi en yüksek deşarj kapasitesi ile 83.1 mAh g^{-1} iken, $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}\ O_2$ katot malzemelerinin ise sırasıyla 33.5 mAh g^{-1}, 34.3 mAh g^{-1}, 66.1 mAh g^{-1} ve 27.7 mAh g^{-1} olduğu bulunmuştur. 55 döngünün sonunda 0.5C akım yoğunluğunda malzemelerin deşarj kapasitelerinin düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.81: Sol jel yöntemi ile sentezlenen 1.5-4.0 V voltaj aralığında a) $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ b) $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ c) $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ d) $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ e) $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ numunelerine ait deşarj kapasitesinin akım yoğunluğu ile değişimi.

Elektrokimyasal sonuçlar incelendiğinde; P2 tip tabakalı yapıya sahip $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve O3 tip tabakalı yapıya sahip $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ anaç bileşiklerine potasyum katkılaması yapıldığında, P2 tabakalı yapıya sahip malzemelerin kayıp ortalamaları daha az olduğundan P2 tip yapılı malzemelerin daha kararlı olduğu söylenebilir [50].

Katkılanan potasyum miktarının 0.01 oranından 0.1 oranına çıktığında malzemelerin kapasite kayıplarının artması ise aşırı miktardaki potasyumun Na^+ difüzyonunu engellemesi ile açıklanabilir [157]. Yapılan çalışmalar sonucu uygun

miktardaki potasyum katkısının elektrokimyasal performans üzerine etkisi olumlu yönde olduğu görülmüştür [158].

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu tezin amacı, demir-mangan temelli, düşük maliyetli, çevreci ve yüksek kapasiteli, kararlı katot yapıları araştırılarak sodyum iyon pillerde kullanılmasını sağlamaya katkı sağlanmasıdır. Bu amaç doğrultusunda malzeme sentez yöntemi olarak sol jel ve katı hal sentez yöntemleri kullanılmıştır. Sentez işlemlerinden sonra hedef elektrot malzemeleri önce XRD, SEM ve ICP-OES gibi karakterizasyon yöntemleri ile yapısal olarak karakterize edilip, elektrokimyasal performanslarının değerlendirilmesi için çevrimsel voltametre ve farklı akım yoğunluklarında deşarj testleri yapılmıştır. Katı hal yöntemi maliyet bakımından uygunluğu, yüksek verimi ve çevre dostu olması gibi öne çıkan özellikleri nedeni ile kullanılmıştır. Tüm bölümlerde kullanılan bu yöntemde maddeler stokiyometrik oranlarda alınarak çelik bilyeler yardımıyla değirmende öğütüldükten sonra aseton eklenerek homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra kurutma ve sinterleme işlemleri tamamlanarak istenilen aktif malzeme elde edilmiştir. Sol-jel yöntemi ise yüksek saflık, homojenlik ve iyi kristal morfolojisi sağladığı için tercih edilmiştir. Bu metotta malzemeler çözülerek daha sonra hidroliz reaksiyonu gerçekleştirildi ve sonrasında çözücü uzaklaştırılması sonrasında istenilen sol jel haline getirildi. Sırasıyla jel kurutma, kalsinasyon ve sinterleme işlemleri ile malzeme istenilen seviyeye getirilmiştir.

İlk çalışmada, $Na_{0.7}CoO_2$ malzemesi her iki yöntem ile sentezlenmiş ve 1.5-4 V aralığında 0.1C akım yoğunluğunda şarj ve deşarj işlemlerine tabii tutulmuştur. Daha önce belirtilen sentez yönteminden katı hal yöntemi ile $Na_{0.7}CoO_2$ bileşiğinin başlangıç kapasitesi 112.5 mAh g^{-1} elde edilmiş ve 100 çevrim sonrasında 96.2 mAh g^{-1} değerine düşmüş ve kapasite korunumu %85,5 elde edilmiştir. Sol-jel yöntemi ile sentez yapılmış ve ilk başlangıç kapasitesi 110.6 mAh g^{-1} elde edilmiş ve 100 çevrim sonrası 93 mAh g^{-1} değerine düşmüş ve kapasite korunumu %84 elde edilmiştir. Bu malzemenin sonuçlarına baktığımızda ilk başlangıç kapasitesi yüksek olmasa da 100 çevrim sonundaki kapasite korunumunun iyi değerlere sahip olduğu söylenebilir. Bu pillerdeki kobaltın stabilize edici bir etkisi vardır ve pilin yanmasına neden olabilecek katot korozyonunu önler. Aynı zamanda bir pilin şarj oranlarını da artırabilir, ancak hammadde olarak maliyetinin yüksek olması ve toksik oluşu nedeniyle dezavantaj oluşturmaktadır. Bu sebeplerden ötürü farklı malzemeler üzerinde üzerinde çalışılması gereği ortaya çıkmıştır.

İkinci çalışma da $Na_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ malzemesi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. 1.5-4 V aralığında 0.05C, 0.1C, 0.5C ve 1C akım yoğunluklarında çalışılmıştır. Katı hal sentez yöntemi ile ilk başlangıç kapasitesi 0.05 C akım yoğunluğunda 186.9 mAh g^{-1} kapasitesi elde edilmişken 21 çevrim sonunda 110.6 mAh g^{-1} değerine düşüp kapasite korunumu oranı %59,2 oranında elde edilmiştir. Sol-jel yöntemi ile sentez yapıldığında ilk başlangıç kapasitesi 189.7 mAh g^{-1} elde edilirken 21 çevrim sonrası 109.4 mAh g^{-1} değerine düşüp kapasite korunumu olarak %57,7 oranında elde edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında ilk başlangıç kapasitelerinin yüksek olması iyi bir sonuç olmasına rağmen kararlılık göstergesi olan kapasite korunumu istenen yüzdelerde sağlanamamıştır.

Bir sonraki çalışma da Fe/Mn içerikli tabakalı yapıdaki maddelerin kobalt ilavesi sonrasında kristal yapısındaki değişim ve bu değişimin elektrokimyasal davranışlarına olan etkisi incelenmiştir. Sol jel yöntemi kullanılarak sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) malzemelerinde çalışma voltaj aralığının etkisini görmek amacıyla 2-4 V ve 1.5-4 V aralığında çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda 2-4 V için deşarj kapasiteleri sırasıyla 95.9 mAh g^{-1}, 91.9 mAh g^{-1}, 87.9 mAh g^{-1}, 85.0 mAh g^{-1} ve 80.2 mAh g^{-1} çıkarken 1,5-4 V aralığında ise 140 mAh g^{-1}, 138 mAh g^{-1}, 136.5 mAh g^{-1}, 130.2 mAh g^{-1} ve 120.8 mAh g^{-1} çıkmıştır. Sonuçlarda görüldüğü gibi 1,5-4 V çalışma aralığında deşarj kapasiteleri 2-4 V çalışma voltajına göre daha iyi sonuçlar elde edilmiş ve bu yüzden diğer elektrokimyasal çalışmalar 1,5-4 V aralığında gerçekleştirilmiştir. 0.05 C akım yoğunluğunda 21 çevrim sonrası elde edilmiş kapasiteler ise sırasıyla 110.1 mAh g^{-1},111.6 mAh g^{-1}, 118.2 mAh g^{-1}, 109.2 mAh g^{-1}, 97.2 mAh g^{-1} olup, kapasite korunum oranı %87 ile en iyi sonuç x=0.3 oranında elde edilmiştir. Ayrıca 55 çevrim sonundaki kapasite değerleri de değerlendirildiğinde yine en kararlı malzeme $Na_{0.7}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ olarak bulunmuştur. Uygun miktarda kobalt eklenmesiyle, sodyum iyonlarının şarj ve deşarj hareketlerini hızlandırmasından dolayı kapasite korunumları daha iyi çıktığı söylenebilir.

Aynı çalışma katı hal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenen $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_{1-x}Co_xO_2$ (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) malzemelere yapılmış ve 1.5-4 V aralığında 0.05 C akım yoğunluğunda elde edilen ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla 143.7 mAh g^{-1}, 132.4 mAh g^{-1}, 121.6 mAh g^{-1}, 117.5 mAh g^{-1} ve 111.7 mAh g^{-1} olarak bulunmuştur. 2C akım yoğunluğuna çıkılmış ve 26. çevrim sonrasında elde edilen kapasiteler sırasıyla

128.0 mAh g^{-1}, 120.4 mAh g^{-1}, 113.2 mAh g^{-1}, 110.0 mAh g^{-1}, 102.1 mAh g^{-1} olarak bulunmuştur. Kapasite korunumları hesaplandığında en iyi oranların birbirine yakın olmak ile beraber x=0.3 ve 0.4 oranları için çıktığını söylenebilir. Kapasite korunum oranları $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi için %93,1 ve $Na_{0.7}Mn_{0.3}Fe_{0.3}Co_{0.4}O_2$ malzemesi için %93,4 olarak bulunmuştur. Kobalt miktarı arttıkça malzemelerin ilk kapasiteleri düşmektedir, fakat kapasite korunumlarında artış olduğu söylenebilir. Ayrıca katı hal yöntemi ile sentezlenen malzemelerin kapasite korunumları sol-jel yöntemi ile sentezlenen malzemeye göre daha iyi olması tanecik boyutu açıklanabilmektedir. Tanecik boyutunun küçük olması iletkenliği arttırmasıyla şarj/deşarj süreçlerinde verimliliğin arttırdığı söylenebilir.

Bir sonraki bölümde, bir önceki çalışmada en yüksek kapasite korunumuna sahip $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi üzerine farklı sodyum oranları ile çalışılmış ve etkisi incelenmiştir. Sol jel yöntemi ile sentezlenen $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6 , 0.7, 0.8, 0,9) malzemelerinin 1,5-4 V, 2-4 V ve 2.5-4.1 V çalışma aralıklarında deşarj kapasiteleri gözlemlenmiştir. Yapılan çalışma sonrası, en iyi kapasite 1,5-4 V çalışma aralığında elde edilmiştir. Sol jel yöntemi ile sentezlenen malzemeler, 1,5-4 V aralığında 0.05C akım yoğunluğunda ilk kapasite değerleri sırasıyla 122.5 mAh g^{-1}, 114.7 mAh g^{-1}, 136.5 mAh g^{-1} 145.6 mAh g^{-1} ve 120.2 mAh g^{-1} elde edilmiştir. 21 çevrim sonunda 0.05 C akım yoğunluğunda elde edilen en iyi kapasite 108.4 mAh g^{-1} deşarj kapasitesi ile geri kazanım oranı %94,5 ile $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesine aittir. 0.5C akım yoğunluğunda 15. çevrim sonunda P2 yapısına sahip $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.7}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemelerinin deşarj kapasiteleri sırasıyla 86.7 mAh g^{-1}, 96.6 mAh g^{-1} ve 90.0 mAh g^{-1} ölçülürken, O3 yapılı $Na_{0.8}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $Na_{0.9}Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemelerinin kapasite değerleri 79.2 mAh g^{-1} ve 83.1 mAh g^{-1} olarak bulunmuştur. 55 çevrim sonunda ise elde edilen kapasite oranları sırasıyla 58.3 mAh g^{-1}, 75.0 mAh g^{-1}, 60.3 mAh g-1, 55.5 mAh g^{-1}, 12.3 mAh g^{-1} elde edilmiştir. Bu çevrim ve akım yoğunluğunda da en iyi oran sodyum 0.6 değerinde ulaşılmıştır.

Katı hal sentez yöntemi ile sentezlenen $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) malzemeleri için 0.05 C akım yoğunluğunda ve 1,5-4 V aralığında başlangıç kapasiteleri sırasıyla 132.7 mAh g^{-1}, 147.2 mAh g^{-1} , 134.3 mAh g^{-1}, 143.7 mAh g^{-1} ve 125.4 mAh g^{-1} elde edilmiş ve 21. çevrimde kapasiteleri sırasıyla 118.7 mAh g^{-1} 129.0 mAh g^{-1} 115.9 mAh g^{-1} 119.7 mAh g^{-1} 98.3 mAh g^{-1}, a düşmüştür.

Buradaki oranlara bakıldığında en iyi kapasite korunumu %89,5 oranıyla $Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi için elde edilmiş fakat en yüksek başlangıç kapasitesi $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesine ait olup, kapasite korunum oranı %87,6 olarak bulunmuştur. 2-4 V çalışma aralığında da yapılan elektrokimyasal çalışma sonucu en iyi kapasite korunumu $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesine aittir. Sodyum bileşimi x=0.5, 0.6, 0.7 oranlarında olduğunda malzemeler P2 yapısına sahip olup daha yüksek deşarj kapasiteleri ve kararlılık gösterdikleri gözlemlenmiştir. Sodyum difüzyonunun özellikle P2 yapılı malzemelerde daha iyi yapılabildiği için P2 yapılı malzemelerin elektrokimyasal performans ve kararlılıkları daha iyi sonuçlanmıştır.

Son bölümde sodyum iyonunun iyon çapından daha büyük iyon çapına sahip olan potasyum elementi sodyum yerine kristal örgü içine yerleştirilmesi sonrasında elektrokimyasal özelliklerinin değişimi incelenmiştir. Bir önceki çalışmada en kararlı olan $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi ile $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemelerine potasyum (K^+) ilave edilmiş ve katkılama etkisi incelenmiştir. $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) bileşiklerine potasyum eklenerek elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.6-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) malzemelerinin 1.5-4 V voltaj aralığında gerçekleştirilen pil testlerinde başlangıç kapasiteleri sırasıyla 147.2 mAh g^{-1}, 128.6 mAh g^{-1}, 138.0 mAh g^{-1}, 132.5 mAh g^{-1}, 123.2 mAh g^{-1} olarak elde edilmiştir. 20 çevrim sonrasında 0.05 C akım yoğunluğunda elde edilen kapasiteler 129.0 mAh g^{-1}, 103.4 mAh g^{-1},125.4 mAh g^{-1},120.1 mAh g^{-1} ve 94.5 mAh g^{-1} olmuştur. Bu verilere göre ilk başlangıç kapasitesi anaç bileşik için en yüksek gözüksede en iyi kapasite korunumu %90,8 oranı ile $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi göstermiştir. Benzer çalışmada sol jel sentez metodu ile yapıldığında ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla 114.7 mAh g^{-1},119.4 mAh g^{-1},125.7 mAh g-120.1 mAh g^{-1},122.5 mAh g^{-1} olarak gözlemlenmiştir. 21. çevrimde 0.05 C akım yoğunlunda kapasite değerleri 108.4 mAh g^{-1},107.4 mAh g^{-1},119.0 mAh g^{-1},101.4 mAh g^{-1},81.9 mAh g^{-1} olarak bulunmuştur. Kapasite korunumları analiz edildiğinde katı hal yönteminde olduğu gibi sol jel yönteminde de en iyi kapasite korunumu %95 oranıyla $K_{0.01}Na_{0.59}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesine aittir.

Katı hal yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) malzemelerinin 1.5-4 V voltaj aralığında gerçekleştirilen pil testlerinde

başlangıç kapasiteleri 0.05C akım yoğunluğunda anaç bileşik $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, 125.4 mAh g^{-1} kapasite gösterirken, $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_{0.1}Na_{0.8}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ sırasıyla 125.4 mAh g^{-1}, 132.4 mAh g^{-1}, 128.2 mAh g^{-1}, 115.6 mAh g^{-1} kapasite vermektedir. 21 döngü sonunda 0.05C akım beş katot aktif malzeme arasında $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi %81 ile en yüksek kapasite tutunumuna sahiptir.

1.5-4 V gerilim aralığında 0.05C hızından 1.0C hızına kadar sol jel yöntemi ile sentezlenen $K_xNa_{0.9-x}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ (x= 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1) katot aktif malzemelerin hız performans testlerinin sonuçları incelendiğinde ilk döngü boyunca $K_{0.005}Na_{0.895}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ bileşiği, 0.05C akım yoğunluğunda 134.1 mAh g^{-1} kapasite ile en yüksek deşarj kapasitesini gösterirken, anaç bileşik $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$, $K_{0.05}Na_{0.85}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve $K_{0.1}Na_{0.5}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ sırasıyla 120.2 mAh g^{-1}, 131.7 mAh g^{-1}, 118.1 mAh g^{-1}, 121.9 mAh g^{-1} kapasite vermektedir. 21 döngü sonunda 0.05C akım yoğunluğunda sol jel yöntemi ile sentezlenen beş katot aktif malzeme arasında $K_{0.01}Na_{0.89}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesi %89.0 ile en yüksek kapasite tutunumuna sahiptir.

Elektrokimyasal sonuçlar incelendiğinde; P2 tip tabakalı yapıya sahip $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ ve O3 tip tabakalı yapıya sahip $Na_{0.9}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ anaç bileşiklerine potasyum katkılaması yapıldığında, P2 tabakalı yapıya sahip malzemelerin kayıp ortalamaları daha az olduğundan P2 tip yapılı malzemelerin daha kararlı olduğu söylenebilir. Katkılanan potasyum miktarının 0.01 oranından 0.1 oranına çıktığında malzemelerin kapasite kayıplarının artması ise aşırı miktardaki potasyumun Na^+ difüzyonunu engellemesi ile açıklanabilir. Yapılan çalışmalar sonucu uygun miktardaki potasyum katkısının elektrokimyasal performans üzerine etkisi olumlu yönde olduğu görülmüştür. Anaç bileşik olan $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ malzemesine sodyum yerine potasyum eklenmesiyle birim hücre hacminde artış yaşandığından iyon değişimine esneklik sağlamıştır. Bunun sebebi olarak potasyumun atomik yarıçapının sodyumun yarı çapından büyük olması ile ilgili olup ayrıca bu durum hücre parametrelerinden c yani yükseklik değerinin artmasıyla açıklanabilmektedir.

Sodyum iyon bataryalar; güvenli, düşük maliyetli oluşu ve doğada yüksek bir oranda bulunmasından dolayı önümüzdeki yıllarda ticarileşmesi beklenmektedir. Bu bağlamda sodyum iyon bataryaların ticarileşmesini engelleyen en büyük konulardan biri olan batarya kapasite konusunda çalışmalara odaklanılmıştır. Tez çalışmalarım kapsamında, katot aktif malzemelerin kristal yapıları, sodyum miktarının oranı, sentez yöntemi, potasyum katkılamanın etkisi gibi parametreler irdelenmiştir. Bu çalışmalarda optimum oran bulunmaya çalışılarak maximum kapasite korunumunun ortaya çıkarılması amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalar ile literatüre faydalı bulgular kazandırılmıştır. Tez kapsamında elde edilen bileşiklerin sentezleri, yapılarının aydınlatılması ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalardan elde edilen sonuçların kullanılmasıyla hazırlanan makaleler SCI kapsamındaki "Ionics" ve “Journal of Solid State Electrochemistry” dergilerinde yayınlanmıştır [153, 159].

KAYNAKLAR

[1] Wang K. X., Li X. L., Chen J. S., (2014), "Surface and Interface Engineering of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries", Advanced Materials, 27 (3), 527-545.

[2] Ellis B. L., Nazar L. F., (2012), ''Sodium and sodium-ion energy storage batteries'', Current Opinion in Solid State and Materials Science, 16 (2012), 168-177.

[3] Winter M., Brodd R. J., (2004), "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?", Chemical Reviews, 104 (10), 4245-4270.

[4] Islam M. S., Nazar L. F. (2011), "Advanced materials for lithium batteries", Journals of Materials Chemistry, 21 (27), 9810-9810.

[5] Thackeray M. M., Wolverton C., Isaacs E. D., (2012) "Electrical energy storage for transportation approaching the limits of and going beyond lithium-ion batteries", Energy & Environmental Science, 5 (7), 7854-7863.

[6] McCloskey B. D., (2015), "Expanding the Ragone Plot: Pushing the Limits of Energy Storage", Journal of Physical Chemistry Letters, 6 (18), 3592-3593.

[7] Wang S., (2006), "Cobalt Its Recovery Recycling and Application", The Journal of the Minerals, 58 (10), 47-50.

[8] Goodenough J.B., (2014), "Electrochemical energy storage in a sustainable modern society", Energy & Environmental Society, 1 (7), 14-18.

[9] Linden D., Reddy T. B., (2002), "Handbook of Batteries", McGraw-Hill.

[10] Web 1, (2013), http://www.nema.org/Policy/Environmental/ Stewardship/ Documents /NEMABatteryBrochure2.pdf, (Erişim Tarihi:12 Kasım 2013).

[11] Web2, (2020), https://www.electrical4u.com/alkaline-batteries, (Erişim Tarihi: 18 Kasım 2020).

[12] Yanguang L., Hongjie D., (2014), "Recent advances in zinc–air batteries", Chemical Society Reviews, 43 (15), 5257-5275.

[13] Karpinski A. P., Russell S. J., Serenyi J. R., Murphy J. P., (2000), "Silver based batteries for high power applications", Journal of Power Sources, 91 (2000), 77–82.

[14] Shoichir I., Makoto Y., Satoshi I., Satomi S., Shosuke K., Ryoichi Y., Yu L., Hideo O., Shinji O., Akiya K., (2005), "Effects of various additives on anodes and cathodes of lead-acid batteries" Journal of Asian Electric Vehicles, 3 (2), 767-770.

[15] Vonsturm F., (1981), "Secondary Batteries Nickel-Cadmium Battery", Plenum Press, New York.

[16] Rudnik E., Nikiel M., (2007), "Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni–Cd batteries", Hydrometallurgy, 89 (2007), 61–71.

[17] Hariprakash B., Shukla A.K., Venugoplan S., (2009), "Nickel–Metal Hydride: Overview", Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 494-501.

[18] Yoshio M., Brodd R.J., Kozawa A., (2009), "Lithium-ion batteries science and technologies", 1st edition, Springer-Verlag New York.

[19] Mehrlich G., Marsh C., (1998), "Low-cost, lightweight rechargeable lithium ion batteries", Journal of Power Sources, 73 (2), 224-228.

[20] Tarascon J. M., (2001), "Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries", Nature, 414 (6861), 359-67.

[21] Harry K. J., Hallinan D. T., Parkinson D. Y., MacDowell A. A., Balsara N.P., (2013)," Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithium metal electrodes", Nature Materials, 13, 69-73.

[22] Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. (1997), "Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", Journal of the Electrochemical Society, 144 (4), 1188.

[23] Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J.B., (1980), "Li_xCoO_2 ($0<x<-1$): A new cathode material for batteries of high energy density", Materials Research Bulletin, 15 (6), 783-789.

[24] Yazami R., Touzain Ph., (1983), "A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators", Journal of Power Sources, 9 (3), 365-371.

[25] Ozawa K., (1994), "Lithium-ion rechargeable batteries with $LiCoO_2$ and carbon electrodes: the LiCoO2/C system", Solid State Ionics, 69 (3-4) 212-221.

[26] Tarascon J. M., (2008), "Toward Sustainable and Renewable systems for Electrochemical Energy Storage", Chemsuschem, 1 (8-9), 777-779.

[27] Kiehne H. A., (2003), "Battery technology handbook", 2nd edition, New York: Marcel Dekker.

[28] Armand M., Tarascon, J. M., (2008), "Building better batteries", Nature, 451 (7179), 652-657.

[29] Wu Y., (2015), “Lithium-ion batteries: Fundamentals and Applications”, CRC Press.

[30] Wu Y. P., Yuan X. Y., Dong C., Duan Y. J., (2011), “Lithium-Ion Batteries: Practice and Applications”, Chemical Industry Press.

[31] Scrosati B., (2011), “History of lithium batteries”, Journal of Solid State Electrochemistry, 15, 1623–1630.

[32] Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S, (2014), “Research development on sodium ion batteries”, Chemical Reviews, 114 (23), 11636-11682.

[33] Li Y., Lu Y., Zhao C., Hu Y. S., Titirici M. M., Li H., Huang X., Chen L., (2017), “Recent advances of electrode materials for low-cost sodium-ion batteries towards practical application for grid energy storage”, Energy Storage Materials, 7, 130–151.

[34] Karabelli D., Singh S., Kiemel S., Koller J., Konarov A., Stubhan F., Miehe R., Weeber M., Bakenov Z., Birke K. P., (2020), “Sodium-Based Batteries: In Search of the Best Compromise Between Sustainability and Maximization of Electric Performance”, Electrochemical Energy Conversion and Storage.

[35] Yabuuchi N., Kajiyama M., Iwatate J., Nishikawa H., Hitomi S, Okuyama R., Usui R., Yamada Y., Komaba S., (2012), “P2-type $Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries”, Nature Materials, 11 (6), 512-517.

[36] Xia X., Dahn J. R., (2012), “Study of the Reactivity of Na/Hard Carbon with Different Solvents and Electrolytes”, Journal of Electrochemical Society, 159 (5), 515-519.

[37] Hameer S., Niekerk J. V. L., (2015), “A review of large-scale electrical energy storage”, Energy Research, 39 (9), 1179-1195.

[38] Li F., Wei Z., Manthiram A., Fenf Y., Ma J., Mai L., (2019), “Sodium based batteries from critical materials to battery systems”, Journal of Material Chemistry A, 7 (16), 9406-9431.

[39] Adelhelm P., Hartmann P., Bender C. L., Busche M., Janek E. C., (2015), “From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium–air and sodium–sulfur batteries” Journal of Nanotechnology, 6, 1016-1055.

[40] Han M. H., Gonzalo E., Singh G., Rojo T., (2015), “A comprehensive review of sodium layered oxides: powerful cathodes for Na-ion batteries”, Energy &Environmental Science, 8 (1), 81-102.

[41] Dai Z., Mani U.,Tan H. T., Yan Q., (2017), “Advanced Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries:What Determines Our Choices?”, Small Methods, 1 (5), 1700098.

[42] Yabuuchi N., Yoshida H., Komaba S., (2012), "Crystal Structures and Electrode Performance of Alpha-NaFeO2 for Rechargeable Sodium Batteries" Electrochemistry, 80 (10), 716-719.

[43] Guignard M., Didier C., Darriet J., Bordet P., Elkaïm E., Delmas C., (2013)., "P2-Na_xVO_2 system as electrodes for batteries and electron-correlated materials", Nature materials, 12 (1), 74-80.

[44] Saadoune I., Maazaz A., Ménétrier M., Delmas C., (1996)," On the $Na_xNi_{0.6}Co_{0.4}O_2$ System: Physical and Electrochemical Studies", Journal of Solid State Chemistry, 122 (1), 111-117.

[45] Fang Y., Xiao L., Chen Z., Ai X., Cao Y., Yang H., (2018), "Recent Advances in Sodium-Ion Battery Materials", Electrochemical Energy Reviews, 1, 294-323.

[46] Delmas C., Fouassier C., Hagenmuller P., (1980), "Structural classification and properties of the layered oxides", Physica B+ C, 99 (1), 81-85.

[47] Mu L., Ben L., Hu Y. S., Li H., Chen L., Huang X., (2016), "Novel 1.5 V anode materials, $ATiOPO_4$ (A= NH_4, K, Na), for room-temperature sodiumion batteries", Journal of Materials Chemistry A, 4 (19), 7141-7147.

[48] Yabuuchi N., Hara R., Kajiyama M., Kubota K., Ishigaki T., Hoshikawa A., Komaba S, (2014), "New O2/P2-type Li-Excess Layered Manganese Oxides as Promising Multi-Functional Electrode Materials for Rechargeable Li/Na Batteries", Advanced Energy Materials, 4 (13), 1301453.

[49] Lei Y., Li X., Liu L., Ceder G., (2014), "Synthesis and Stoichiometry of Different Layered Sodium Cobalt Oxides", Chemistry of Materials, 26 (18), 5288-5296.

[50] Delmas C., Braconnier J.J., Fouassier C., Hagenmuller P., (1981), "Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO_2 bronzes". Solid State Ionics, 3-4,165–169.

[51] Berthelot R., Carlier D., Delmas C., (2011), "Electrochemical investigation of the P2–Na_xCoO_2 phase diagram", Nature Materials, 10 (1), 74-80.

[52] Shacklette L. W., Jow T. R., Maxfield M., Hatami R., (1989), "High energy density batteries derived from conductive polymers", 28 (1), 655-662.

[53] Mo Y., Ong S. P., Ceder G., (2014), "Insights into Diffusion Mechanisms in P2 Layered Oxide Materials by First-Principles Calculations", Chemistry of Materials, 26 (18), 5208-5214.

[54] Ding J. J., Zhou Y.N., Sun Q., Yu X. Q., Yang X. Q., Fu Z. W., (2013), "Electrochemical properties of P2-phase Na0.74CoO2 compounds as cathode material for rechargeable sodium-ion batteries", Electrochimica Acta, 87, 388-393.

[55] Han S. C., Lim H., Jeong J., Ahn D., Park W.B., Sohn K. S., Pyo M., (2015), "Ca-doped Na_xCoO_2 for improved cyclability in sodium ion batteries", Journal of Power Sources, 277, 9-16.

[56] Lee D. H., Xu J., Meng Y.S., (2013), "An advanced cathode for Na ion batteries with high rate and excellent structural stability", Physical Chemistry Chemical Physics,15 (9), 3304–3312.

[57] Lu Z., Dahn J.R., (2001), "In situ X-ray diffraction study of P2-$Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$", Journal of the Electrochemical Society, 148 (11), 1225–1229.

[58] Manikandan P., Ramasubramonian D., Shaijumon M. M., (2016), "Layered P2-type $Na_{0.5}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_2$ as a high-performance cathode material for sodium ion batteries", Electrochemica Acta, 206,199–206.

[59] Liu Y., Fang X., Zhang A., Shen C., Liu Q., Enaya H.A., Zhou C., (2016), "Layered P2-$Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ as high voltage cathode for sodium-ion batteries: the capacity decay mechanism and Al2O3 surface modification", Nano Energy, 27, 27–34.

[60] Thorne J. S., Dunlap R. A., Obrovac M. N., (2013), "Structure and electrochemistry of $Na_xFe_xMn_{1-x}O_2$ ($1.0 \leq x \leq 0.5$) for Na ion battery positive electrodes", Journal of The Electrochemical Society, 160 (2), 361–367.

[61] Xu J., Chou S. L., Wang J. L., Liu H. K., Dou S.X., (2014), "Layered P2-$Na_{0.66}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ cathode material for rechargeable sodium-ion batteries", Chem ElectroChem, 1, 371–374.

[62] Kalluri S., Seng K. H., Pang W. K., Guo Z., Chen Z., Liu H. K., Dou S. X., (2014), "Electrospun P2-type $Na_{2/3}(Fe_{1/2}Mn_{1/2})O_2$ hierarchical nanofibers as cathode material for sodium-ion batteries", Applied Materials Interfaces, 6, 8953–8958.

[63] Boisse B. M., Carlier D., Guignard M., Bourgeois L., Delmas C., (2014), "P2 $Na_xMn_{1/2}Fe_{1/2}O_2$ phase used as positive electrode in Na batteries: structural changes induced by the electrochemical (de)intercalation process", Inorganic Chemistry, 53 (20), 11197–11205.

[64] Gonzalo E., Han M. H., Lopez del Amo J. M., Acebedo B., CasasCabanas M., Rojo T., (2014), "Synthesis and characterization of püre P2 and O3 $Na_{2/3}Fe_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ as cathode materials for Na ion batteries", Journal of Materials Chemistry A, 2 (43), 18525–18530.

[65] Carlier D., Cheng J. H., Berthelot R., Guignard M., Yoncheva M., Stoyanova R., Hwang B. J., Delmas C., (2011), "The P2-$Na_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ phase: structure, physical properties and electrochemical behavior as positive electrode in sodium battery", Dalton Transactions 40 (36), 9306–9312.

[66] Wang X., Tamaru M., Okubo M., Yamada A., (2013), "Electrode properties of P2-$Na_{2/3}Mn_yCo_{1-y}O_2$ as cathode materials for sodium ion batteries", The Journal of Physical Chemistry C, 117 (30), 15545–15551.

[67] Cheng J. H, Pan C. J., Lee J. F., Chen J. M., Guignard M., Delmas C., Carlier D.., Hwang B. J., (2014), "Simultaneous reduction of Co^{+3} and Mn^{+4} in P2-$Na_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O2$ as evidenced by X-ray absorption spectroscopy during electrochemical sodium intercalation", Chemistry of Materials, 26 (2), 1219–1225.

[68] Seh Z. W., Sun J., Sun Y., Cui Y. A., (2015), "Highly Reversible Room-Temperature Sodium Metal Anode", ACS Central Science, 1 (8), 449–455.

[69] Fang Y., Chen Z. X., Xiao L., (2018), "Recent progress in ironbased electrode materials for grid-scale sodium-ion batteries", Small, 14 (19), 1703116.

[70] Hou H., Gan B., Gong., Chen N., Sun C., (2016), "P2-type $Na_{0.67}Ni_{0.23}Mg_{0.1}Mn_{0.67}O_2$ as a high performance cathode for a sodium ion battery", Inorganic Chemistry, 55 (17), 9033–9037.

[71] Bai Y., Zhao L., Wu C., (2016), "Enhanced sodium ion storage behavior of P2-type $Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ synthesized via a chelating agent assisted route", ACS Applied Materials & Interfaces, 8 (4), 2857–2865.

[72] Kubota K., Asari T., Yoshida H., (2016), "Understanding the structural evolution and redox mechanism of a $NaFeO_2$–$NaCoO_2$ solid solution for sodium-ion batteries", Advanced Functional Materials, 26 (33), 6047–6059.

[73] Yoshida H., Yabuuchi N., Komaba S., (2013),"$NaFe_{0.5}Co_{0.5}O_2$ as high energy and power positive electrode for Na-ion batteries", Electrochemistry Communications, 34, 60–63.

[74] Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G, (2015), "Li-ion battery materials: present and future", Materials Today, 18 (5), 252–264.

[75] Prado G., Fournes L., Delmas C., (2001), "On the $Li_xNi_{0.7}FeC_{0.15}O_2$ system: an X-ray diffraction and Mössbauer study", Journal of Solid State Chemistry ,159 103–112.

[76] Thorne J. S., Dunlap R. A., Obrovac M. N., (2014), "Investigation of P2-$Na_{2/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}CoO_2$ for Na-ion battery positive electrodes". Journal of Electrochemical Society, 161(14), A2232–A2236.

[77] Jung Y. H., Christiansen A. S., Johnsen R. E., Norby P., Kim D. K., (2015), "In situ diffraction studies on structural changes of a P2 layered material during electrochemical desodiation/sodiation", Advanced Functional Materials, 25, 3227–3237.

[78] Liu L., Bo S. H., Wang Y., Chen H., Twu N., Wu D., Ceder G., (2015), "High-performance P2-type $Na_{2/3}(Mn_{1/2}Fe_{1/4}Co_{1/4})O_2$ cathode material with superior rate capability for Na-ion batteries", Advanced Energy Materials, 5 (22), 1500944.

[79] Guo S., Liu P., Yu H., Zhu Y., Chen M., Ishida M., Zhou H., (2015), "A Layered P2-and O3-Type Composite as a High-Energy Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Batteries", Angewandte Chemie, 127(20) 5992-5997.

[80] Chen C. Y., Matsumoto K., Nohira T., Hagiwara R., Fukunaga A., Sakai S., Nitta K., Inazawa S., (2013), "Electrochemical performance of hard carbon negative electrodes for ionic liquid-based sodium ion batteries over a wide temperature range", Journal of Power Sources, 2013, 237, 52.

[81] Komaba S., Takei C., Nakayama T., Ogata A., Yabuuchi N., (2010), "Electrochemical intercalation activity of layered $NaCrO_2$ vs. $LiCrO_2$", Electrochemistry Communications, 12 (3), 355-358.

[82] Myung S. T., Komaba S., Hirosaki N., Kumagai N., Arai K., Kodama R., Nakai I., (2003), "Structural Investigation of Layered Li1 − δ MnxCr1 − x O2 by XANES and In "Situ XRD Measurements", Journal of Electrochemical Society, 150 (12), 1560.

[83] Yu C. Y., Park J. S., Jung H. G., Chung K. Y., Aurbach D., Sun Y. K., Myung S. T., (2015), "$NaCrO_2$ cathode for high-rate sodium-ion batteries", Energy Environmental Science, 8 (7), 2019-2026.

[84] Vassilaras P., Ma X., Li X., Ceder G., (2012), "Electrochemical Properties of Monoclinic $NaNiO_2$", Journal of the Electrochemical Society, 160 A207–A211.

[85] S. Komaba, N. Yabuuchi, T. Nakayama, A. Ogata, T. Ishikawa, I. Nakai, (2012), "Study on the Reversible Electrode Reaction of $Na_{1-x}Ni_{0.5}$ $Mn_{0.5}O_2$ for a Rechargeable Sodium-Ion Battery", Inorganic Chemistry, 51 (11), 6211-6220.

[86] Kang K., Meng Y. S., Bréger J., Grey C. P., Ceder G., Science, (2006), "Electrodes with High Power and High Capacity for Rechargeable Lithium Batteries", 311 (5763), 977-980.

[87] Wang X., Liu G., Iwao T., Okubo M., Yamada A., (2014), "Role of Ligand-to-Metal Charge Transfer in O3-Type $NaFeO_2$–$NaNiO_2$ Solid Solution for Enhanced Electrochemical Properties", The Journal of Physical Chemistry C, 118 (6), 2970-2977.

[88] 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: $NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$", Chemistry of Materials, 24 (10), 1846-1853.

[89] 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 O3-Layered Metal Oxide Cathode", Advanced Materials, 27 (43), 6928-6933.

[90] Guo S., Yu H., Liu P., Ren Y., Zhang T., Chen M., Ishida M., Zhou H., (2015), "High-performance symmetric sodium-ion batteries using a new, bipolar O3-type material, $Na_{0.8}Ni_{0.4}Ti_{0.6}O_2$", Energy & Environmental Science, 8 (4), 1237-1244.

[91] Sharma N., Gonzalo E., Pramudita J. C., Han M. H., Brand H. E. A., Hart J. N., Pang W. K., Guo Z., Rojo T., (2015), "The Unique Structural Evolution of the O3-Phase Na2/3Fe2/3Mn1/3O2 during High Rate Charge/Discharge: A Sodium-Centred Perspective" Advanced Functional Materials, 25 (31), 4994-5005.

[92] Doeff M. M., Peng M. Y., Ma Y., De Jonghe L. C., (1994), "Orthorhombic Na_xMnO_2 as a Cathode Material for Secondary Sodium and Lithium Polymer Batteries", Journal of the Electrochemical Society, 141 (11), 145.

[93] Sauvage F., Laffont L., Tarascon J. M., Baudrin E., (2007), "Study of the Insertion/Deinsertion Mechanism of Sodium into $Na_{0.44}MnO_2$" Inorganic Chemistry, 46 (8), 3289-3294.

[94] Kim H., Kim D. J., Seo D. H., Yeom M. S., Kang K., Kim D. K., Jung Y., (2012), "Ab Initio Study of the Sodium Intercalation and Intermediate Phases in $Na_{0.44}MnO_2$ for Sodium-Ion Battery", Chemistry of Materials, 24 (6), 1205-1211.

[95] Whitacre J. F., Tevar A., Sharma S., (2010), "$Na_4Mn_9O_{18}$ as a positive electrode material for an aqueous electrolyte sodium-ion energy storage device", Electrochemistry Communications, 12 (3), 463-466.

[96] Hosono E., Saito T., Hoshino J., Okubo M., Saito Y., Nishio-Hamane D., Kudo T., Zhou H., (2012), "High power Na-ion rechargeable battery with single-crystalline $Na_{0.44}MnO_2$ nanowire electrode", Journal of Power Sources, 217, 43-46.

[97] Zhou X., Guduru R. K., Mohanty P., (2013), "Synthesis and characterization of $Na_{0.44}MnO_2$ from solution precursors", Journal of Materials Chemistry A, 1 (8)2757-2761.

[98] Xu M., Niu Y., Chen C., Song J., Bao S., Li C. M., (2014), "Synthesis and application of ultra-long $Na_{0.44}MnO_2$ submicron slabs as a cathode material for Na-ion batteries", RSC Advances, 4 (72), 38140-38143.

[99] Dai K., Mao J., Song X., Battaglia V., Liu G., (2015), "$Na_{0.44}MnO_2$ with very fast sodium diffusion and stable cycling synthesized via polyvinylpyrrolidone-combustion method", Journal of Power Sources, 285, 161-168.

[100] Zhan P., Wang S., Yuan Y., Jiao K., Jiao S., (2015), "Facile Synthesis of Nanorod-like Single Crystalline $Na_{0.44}MnO_2$ for High Performance Sodium-Ion Batteries" Journal of the Electrochemical Society, 162 (6), A1028.

[101] Zhan P., Jiao K., Wang J., Hu Z., Ma R., Zhu H., Jiao S., (2015), "Titanium-Substituted $Na_{0.44}MnO_2$ Nanorods as Cathode Materials for High Performance Sodium-Ion Batteries", Journal of the Electrochemical Society, 162 (12), A2296.

[102] Niu Y., Xu M., Cheng C., Bao S., Hou J., Liu S., Yi F., He H., Li C. M., (2015), "$Na_{3.12}Fe_{2.44}(P_2O_7)_2$/multi-walled carbon nanotube composite as a cathode material for sodium-ion batteries", Journal of Materials Chemistry A**,** 3 (33), 17224-17229.

[103] Hamani D., Ati M., Tarascon J. M., Rozier P., (2011), "NaxVO2 as possible electrode for Na-ion batteries", Electrochemistry Communications, 13 (8), 938-941.

[104] Didier C., Guignard M., Darriet J., Delmas C., (2012), "O′3–Na_xVO_2 System: A Superstructure for $Na_{1/2}VO_2$", Inorganic Chemistry, 51 (20), 11007-11016.

[105] Chao D., Zhu C., Xia X., Liu J., Zhang X., Wang J., Liang P., Lin J., Zhang H., Shen Z. X., Fan H. J., (2015), "Graphene Quantum Dots Coated VO2 Arrays for Highly Durable Electrodes for Li and Na Ion Batteries", Nano Letters, 15 (1), 565-573.

[106] Wei Q., Liu J., Feng W., Sheng J., Tian X., He L., An Q., Mai L., (2015), "Hydrated vanadium pentoxide with superior sodium storage capacity", Journal of Materials Chemistry A, 3 (15), 8070-8075.

[107] Cao Y., Xiao L., Wang W., (2011), "Reversible sodium ion insertion in single crystalline manganese oxide nanowires with long cycle life", Advanced Materials 23, 3155–3160.

[108] Qiao R., Dai K., Mao J., (2015), "Revealing and suppressing surface Mn(II) formation of $Na_{0.44}MnO_2$ electrodes for Na-ion batteries", Nano Energy, 16, 186–195.

[109] Wang C.H., Yeh Y.W., Wongittharom N., (2015), "Rechargeable Na/$Na_{0.44}MnO_2$ cells with ionic liquid electrolytes containing various sodium solutes", Journal of Power Sources 274, 1016–1023.

[110] Funabiki F., Hayakawa H., Kijima N., (2009), "Electrical conductivities of $Na_{0.44}Mn_{1-x}Ti_xO_2$", Electrochemical and Solid-State Letters, 12 (11), F35–F38.

[111] Jiang X., Liu S., Xu H., (2015), "Tunnel-structured $Na_{0.54}Mn_{0.50}Ti_{0.51}O_2$ and $Na_{0.54}Mn_{0.50}Ti_{0.51}O_2$/C nanorods as advanced cathode materials for sodium-ion batteries", Chemical Communications, 51 (40), 8480–8483.

[112] Guo S., Yu H., Liu D., (2014), "A novel tunnel $Na_{0.61}Ti_{0.48}Mn_{0.52}O_2$ cathode material for sodium-ion batteries", Chemical Communications, 50 (59), 7998–8001.

[113] Uebou Y., Kiyabu T., Okada S., Yamaki J. I., (2002), "Electrochemical Sodium Insertion into the 3Dframework of $Na_3M_2(PO_4)_3$ (M=Fe, V)", Institute of Advanced Material Study Kyushu University, 16, 1–5.

[114] Jian Z.L., Han W.Z. Lu X., Yang H. X., Hu Y. S., Zhou J., Zhou Z. B., Li J. Q., Chen W., Chen D. F., Chen L. Q., (2013), "Superior Electrochemical Performance and Storage Mechanism of $Na_3V_2(PO_4)_3$ Cathode for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries", Advanced Energy Materials, 3 (2), 156–160.

[115] Bianchini M., Fauth F., Brisset N., Weill F., Suard E., MasquelierC., Croguennec L., (2015), "Comprehensive Investigation of the $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$–$NaV_2(PO_4)_2F_3$ System by Operando High Resolution Synchrotron X-ray Diffraction", Chemistry of Materials, 27 (8), 3009-3020.

[116] Kim H., Kim H., Ding Z., Lee M. H., Lim K., Yoon G., Kang K., (2016), "Recent Progress in Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries", 6 (19), 1600943.

[117] Zhu Y., Xu Y., Liu Y., Luo C., Wang C., (2013), "Comparison of electrochemical performances of olivine $NaFePO_4$ in sodium-ion batteries and olivine $LiFePO_4$ in lithium-ion batteries", Nanoscale 5 (2), 780-787.

[118] Koleva V., Tyuliev G., Stoyanova R., Boyadzhieva T., Zhecheva E., Nihtianova D., Simova S., (2013), "Precursor-based methods for low-temperature synthesis of defectless $NaMnPO_4$ with an olivine- and maricite-type structure", CrystEngComm ,15 (44), 9080-9089.

[119] Poul N. L., Baudrin E., Morcrette M., Gwizdala S., Masquelier C., Tarascon J. M., (2003), "Development of potentiometric ion sensors based on insertion materials as sensitive element", Solid State Ionics, 159 (1), 149-158.

[120] Wongittharom N., Lee T. C., Wang C. H., Wang Y. C., Chang J. K., (2014), "Electrochemical performance of $Na/NaFePO_4$ sodium-ion batteries with ionic liquid electrolytes", Journal of Materials Chemistry A, 2 (16), 5655-5661.

[121] Fang Y., Liu Q., Xiao L., Ai X., Yang H., Cao Y., (2015), "High-Performance Olivine $NaFePO_4$ Microsphere Cathode Synthesized by Aqueous Electrochemical Displacement Method for Sodium Ion Batteries", ACS Applied Materials & Interfaces, 7 (32), 17977-17984.

[122] Paolella A., Faure C., Timoshevskii V., Marras S., Bertoni G., Guerfi A., Vijh A., Armand M., Zaghib K., "A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: Challenges and perspectives", Journal of Materials Chemistry A, *5* (36), 18919–18932.

[123] Karyakin A. A., (2001), “Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications”, Electroanalysis, 13 (10), 813–819.

[124] Ma F., Li Q., Wang T., Zhang H., Wu G., (2017), “Energy storage materials derived from Prussian blue analogues”, Science Bulletin, 62 (5), 358–368.

[125] Wu X., Sun M., Guo S., Qian J., Liu Y., Cao Y., Ai X., Yang H., (2015), “Vacancy-Free Prussian Blue Nanocrystals with High Capacity and Superior Cyclability for Aqueous Sodium-Ion Batteries”, ChemNanoMat, 1 (3), 188–193.

[126] Wang L., Song J., Qiao R., Wray L. A., Hossain M. A., Chuang Y. D., Yang W. Lu Y., Evans D., Lee J. J., (2015), “Rhombohedral Prussian White as Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Batteries”, Journal of the American Chemical Society, 137 (7), 2548–2554.

[127] Trócoli R., La Mantia F., (2015), “An Aqueous Zinc-Ion Battery Based on Copper Hexacyanoferrate”, ChemSusChem, 8 (3), 481–485.

[128] Yang J. H., Myoung N., Hong H. G., (2012), “Facile and controllable synthesis of Prussian blue onchitosan-functionalized graphene nanosheets for the electrochemical detection of hydrogen peroxide”, Electrochimica Acta, 81, 37–43.

[129] Wu X., Jin S., Zhang Z., Jiang L., Mu L., Hu Y. S., Li H., Chen X., Armand M., Chen L., (2015), “Unraveling the storage mechanism in organic carbonyl electrodes for sodium-ion batteries”, Science Advances, 1 (8), e1500330.

[130] Wang H., Hu P., Yang J., Gong G., Guo L., Chen X., (2015), “Renewable-Juglone-Based High-Performance Sodium-Ion Batteries”, Advanced Materials, 27, 2348–2354.

[131] Larcher D., Tarascon J. M., (2014), “Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage”, Nature Chemistry, 7, 19–29.

[132] Wu Y., Zeng R., Nan J., Shu D., Qiu Y., Chou S. L., (2014), “Quinone Electrode Materials for Rechargeable Lithium/Sodium Ion Batteries”, Advanced Energy Materials, 7 (24), 1700278.

[133] Song Z., Zhan, H., Zhou, (2010), “Y. Polyimides: Promising Energy-Storage Materials”, Angewandte Chemie, 2010, 49 (45), 8444–8448.

[134] Zhao R., Zhu L., Cao Y., Ai X., Yang H. X., (2010), “An aniline-nitroaniline copolymer as a high capacity cathode for Na-ion batteries”, Electrochemistry Communications, 21, 36–38.

[135] Deng W., Liang X., Wu X., Qian J., Cao Y., Ai X., Feng J., Yang H., (2013), “A low cost, all-organic Na-ion Battery Based on Polymeric Cathode and Anode”, Scientific Reports, 3, 2671.

[136] Wang L. P., Yu L., Wang X., Srinivasan M., Xu Z. J., (2015), "Recent developments in electrode materials for sodium ion batteries", Journal of Material Chemistry A, *3*, 9353–9378.

[137] Nakahara K., Iwasa S., Satoh M., Morioka Y., Iriyama J., Suguro M., Hasegawa E., (2002), "Rechargeable batteries with organic radical cathodes", Chem. Phys. Lett. 359 (5), 351–354.

[138] Renault S., Brandell D., Gustafsson T., Edström K., (2013), "Improving the electrochemical performance of organic Li-ion battery electrodes", Chemical Communications, 49 (19), 1945–1947.

[139] Wang Y., Yu X., Xu S., Bai J., Xiao R., Hu Y. S., Huang X., (2013), "A zero-strain layered metal oxide as the negative electrode for long-life sodium-ion batteries", Nature communications, 4, 2858-2863.

[140] Chick L. A., Pederson L. R., Maupin G. D., Bates J. L., Thomas L. E., Exarhos G. J. (1990), "Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders", Materials Letters, 10(1-2), 6-12.

[141] Stevens D. A., Dahn J. R., (2001), "The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials", Journal of the Electrochemical Society, 148 (8), A803-A811.

[142] Thomas P., Billaud D., (2002), "Electrochemical insertion of sodium into hard carbons", Electrochimica Acta, 47 (20), 3303-3307.

[143] Stevens D. A., Dahn J. R., (2000), "High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries", Journal of the Electrochemical Society, 147 (4), 1271.

[144] Doeff M. M., Ma Y. P., Visco S. J., Dejonghe L. C., (1993), "Electrochemical Insertion of Sodium into Carbon", Journal of the Electrochemical Society, 140 (12), L169-L170.

[145] Alcantara R., Jimenez-Mateos J. M., Lavela P., Tirado J. L., (2001), "Carbon black: a promising electrode material for sodium-ion batteries", Electrochemistry Communications, 3 (11), 639-642.

[146] Bhide A., Hariharan K., (2011), "Physicochemical properties of Na_xCoO_2 as a cathode for solid state sodium battery", Solid State Ionics, 192 (1), 360–363.

[147] Mortemard de Boisse B., Carlier D., Guignard M., Delmas C., (2013), "Structural and Electrochemical Characterizations of P2 and New O3-$Na_xMn_{1-y}Fe_yO_2$ Phases Prepared by Auto-Combustion Synthesis for Na-Ion Batteries" Journal of The Electrochemical Society, 160 (4), 569-574.

[148] Zhou D., Huang W., Zhao F., (2018), "P2-type $Na_{0.67}Fe_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.4}O_2$ cathodes for high-performance sodium-ion batteries" Solid State Ionics, 322, 18-23.

[149] 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 P2 Layered Material during Electrochemical Desodiation/Sodiation" Advanced Functional Materials, 25 (21), 3227–3237.

[150] Bruce P. G., Scrosati B., Tarascon J. M., (2008), "Nanomaterials for rechargeable lithium batteries", Angewandte Chemie International Edition, 47 (16), 2930-2946.

[151] Tournadre F, Croguennec L, Saadoune I, Weill F, Shao-Horn Y, Willmann P, Delmas C., (2004)," The T#2-$Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ system.1. Its structural characterization", Chemistry of Materials, 16 (8), 1411–1417.

[152] Bucher N., Hartung S., Nagasubramanian A., Cheah Y. L., Hoster H. E, Madhavi S., (2014), "Layered Na_xMnO_{2+z} in sodium ion batteries influence of morphology on cycle performance", ACS Applied Materials & Interfaces, 6 (11), 8059–8065.

[153] Gençtürk S., Uzun D., Yeşilot S., (2020), "Investigation of sodium content on the electrochemical performance of the $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) for sodium-ion batteries", Ionics, 26 (162), 223-231.

[154] Wang K., Wu Z., Zhang T., Deng Y., Li J., Guo X., Xu B., Zhong B., (2016), "P2-type $Na_{0.67}Mn_{0.72}Ni_{0.14}Co_{0.14}O_2$ with K^+ doping as new high rate performance cathode material for sodium-ion batteries", Electrochimica Acta, 216, 51-57.

[155] Li Q., Li G., Fu C., Luo D., Fan J., Li L., (2014), "K^+-doped $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$: a novel cathode material with an enhanced cycling stability for lithium-ion batteries", ACS Applied Materials & Interfaces, 6 (13), 10330–10341.

[156] Qi X., Liu L., Song N., Gao F., Yang K., Lu Y., Yang H., Hu Y., Cheng Z., Chen L., (2017), "Design and comparative study of O3/P2 hybrid structures for room temperature sodium-ion batteries", ACS Applied Materials & Interfaces, 9 (46), 40215–40223.

[157] Lim S. J., Han D. W., Nam D. H., Hong K. S. , Eom J. Y. , Ryu W. H. , Kwon H. S., (2014), "Structural enhancement of $Na_3V_2(PO_4)_3$/C composite cathode materials by pillar ion doping for high power and long cycle life sodium-ion batteries", Journal of Material Chemistry A, 46 (2), 19623–19632.

[158] Liu C., Wu M., Guo Z., Luo X., Ji H., Yang G., Hou W., (2020), "Preparation and characterization of $Li_{1167-x}K_xMn_{0583}Ni_{025}O_2$ (x= 0, 0025, 005 and 0075) as cathode materials for highly reversible lithium-ion batteries", Electrochimica Acta, 341, 136014.

[159] Gençtürk S., Uzun D., Yeşilot S., (2021), "Novel K^{+}-doped $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ cathode materials for sodium-ion batteries: synthesis, structures, and electrochemical properties", Journal of Solid State Electrochemistry, https://doi.org/10.1007/s10008-021-04906-0.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Gençtürk S., Uzun D., Yeşilot S., (2020), "Investigation of sodium content on the electrochemical performance of the $Na_x(Fe_{0.35}Mn_{0.35}Co_{0.3})O_2$ (x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9) for sodium-ion batteries", Ionics, 26 (162), 223-231.

Tosun G. S., Uzun D., Yeşilot S., (2021), "Novel K^+-doped $Na_{0.6}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Co_{0.3}O_2$ cathode materials for sodium-ion batteries: synthesis, structures, and electrochemical properties", Journal of Solid State Electrochemistry, https://doi.org/10.1007/s10008-021-04906-0.