

**YENİ NESİL ŞARJ EDİLEBİLİR SODYUM İYON PİLLER İÇİN KATOT
MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Burcu KALYONCUOĞLU

Danışman

Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

İkinci Danışman

Prof. Dr. Serdar ALTIN

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Nisan 2025

Bu tez çalışması 220N335 başvuru numaralı proje ile TÜBİTAK ve 21.FEN.BİL.40 numaralı proje ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**YENİ NESİL ŞARJ EDİLEBİLİR SODYUM İYON PİLLER İÇİN
KATOT MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Burcu KALYONCUOĞLU

Danışman

Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

İkinci Danışman

Prof. Dr. Serdar ALTIN

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Nisan 2025

TEZ ONAY SAYFASI

Burcu KALYONCUOĞLU tarafından hazırlanan “Yeni Nesil Şarj Edilebilir Sodyum İyon Piller için Katot Malzemelerinin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca **24/04/2025** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

Başkan : Prof. Dr. Zafer EVİS
ODTÜ, Mühendislik Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Metin ÖZGÜL
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Prof. Dr. Şükrü TALAŞ
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi

Üye : Prof. Dr. Sevda ŞAHİNBAŞ
İTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi

Üye : Prof. Dr. Mustafa TUNCER
Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... /..... /..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. Bekir YALÇIN
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

24/04/2025

İmza

Burcu KALYONCUOĞLU

ÖZET

Doktora Tezi

YENİ NESİL ŞARJ EDİLEBİLİR SODYUM İYON PİLLER İÇİN KATOT MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Burcu KALYONCUOĞLU

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

İkinci Danışman: Prof. Dr. Serdar ALTIN

Sodyum iyon piller (SIP'ler) sodyum kaynaklarının bolluğu, düşük maliyetli oluşu ve nispeten yüksek özgül kapasiteye sahip olmalarından dolayı lityum iyon pillere (LIP'lere) alternatif olarak geliştirilmektedir. SIP kimyaları arasında yer alan tabakalı metal oksitler önemli bir katot malzemesi olarak kabul edilmektedir. Fakat tabakalı metal oksit katotlarda Na iyonlarının interkalasyonu sırasında meydana gelen geri dönüşümsüz faz geçişleri nedeniyle düşük kapasite tutma oranları ticari uygulamalar için ciddi bir sorun teşkil etmektedir. Bu tez çalışması kapsamında sodyum iyon pillerde kullanılan katotların pil performansını arttırmak amacıyla Fe-Mn esaslı katotlarda pil performansına Ni katkılamanın etkileri araştırılmıştır. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,5$; $\Delta x=0,02$) katot malzemeleri katı hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Her bir kompozisyonda kullanılan kimyasal miktarı stokiometrik oranlar dikkate alınarak hesaplanmış ve 900°C 'de 6 saat ısıtılma tabii tutulmuştur. Üretilen katot malzemelerinin yapısal karakterizasyonları için SEM, XRD, FTIR, RAMAN, XPS ve BET analizleri yapılmıştır. Elektrokimyasal performans ölçümleri için oda sıcaklığında Elektriksel Empedans Spektroskopisi (EIS), Çevrimsel Voltametri (CV), Galvanostatik Şarj-deşarj ölçümleri ve C-rate ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümler neticesinde 100 çevrim sonunda en iyi pil performansları $x=0,06$ Ni katkı oranının optimum değer olduğunu işaret eder şekilde $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.06}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ (181 mAh/g, %55,8 kapasite tutma oranı) ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.06}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ (184 mAh/g, %62,5 kapasite tutma oranı) malzemelerinde gözlemlenmiştir. Optimum katkı oranı

olarak belirlenmiş olan $x=0,06$ Ni katkılı örnekler üzerinde 100 çevrim sonunda pil performansı ile ortam koşulları arasındaki etkileşimi incelenmek üzere farklı sıcaklıklarda (10 °C, oda sıcaklığı ve 50 °C'de) ve tarama hızlarında (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 mV/s) CV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Burada yüksek sıcaklıklarda Na iyon difüzyonunun daha çok Mn redoks reaksiyonları tarafından etkilendiği sonucuna varılmıştır. En iyi performansı gösteren $x=0,06$ Ni katkılı iki örneğe C/3 akım hızında, farklı sıcaklıklarda (10 °C, 50°C ve 60°C) galvanostatik şarj-deşarj testi uygulanmış ve yüksek sıcaklıklarda başlangıçta yüksek kapasiteler elde edilse de sıcaklık etkisiyle kapasitenin hızlıca düştüğü görülmüştür. Son olarak yine $x=0,06$ Ni katkılı örnekler farklı tarama hızlarında 2000 çevrim galvanostatik şarj-deşarj testleri uygulanmış ve Al ve Ti içeren her iki örnek içinde uzun çevrimlerde C/2 akım hızında en iyi pil performansı elde edilmiştir. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçların yakın gelecekte Li-iyon pillere alternatif olarak Na-iyon pillerin ticarileşmesi ve yaygınlaşması sürecine olumlu katkılar yapması beklenmektedir.

2025, xvii + 135 sayfa

Anahtar Kelimeler: Şarj edilebilir piller, Sodyum-iyon piller, Katot malzemeler, P2-NaFeMnO₂, Çoklu katkılama.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF CATHODE MATERIALS FOR NEXT-GENERATION SODIUM ION RECHARGEABLE BATTERIES

Burcu KALYONCUOĞLU

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Materials Science and Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Metin OZGUL

Co-Supervisor: Prof. Dr. Serdar ALTIN

Sodium ion batteries (SIBs) are being developed as an alternative to lithium-ion batteries due to the abundance of sodium resources, low cost, and relatively high specific capacity. Among SIB chemistries, layered metal oxides are considered as significant cathode materials. However, the low-capacity retention rates of layered metal oxide cathodes due to irreversible phase transitions occurring during the intercalation of Na⁺ ions pose a serious issue for commercial applications. In this thesis study, the effect of Ni doping on the battery performance of Fe-Mn based cathodes used in sodium ion batteries was investigated to improve their battery performance. Cathode materials of Na_{0.67}Mn_{0.5-x}Ni_xFe_{0.43}Al_{0.07}O₂ and Na_{0.67}Mn_{0.5-x}Ni_xFe_{0.43}Ti_{0.07}O₂ (x=0,0 - 0,5; Δx=0,02) were prepared using the solid-state reaction method. The chemical amounts used in each composition were calculated considering stoichiometric ratios and subjected to heat treatment at 900°C for 6 hours. For the structural characterization of the produced cathode materials, SEM, XRD, FTIR, RAMAN, XPS, and BET analyses were performed. For the electrochemical performance measurements, Electrical Impedance Spectroscopy (EIS), Cyclic Voltammetry (CV), Galvanostatic Charge-Discharge measurements, and C-rate measurements were conducted at room temperature. As a result of the measurements, the best battery performances after 100 cycles were observed for Na_{0.67}Mn_{0.44}Ni_{0.06}Fe_{0.43}Al_{0.07}O₂ (181 mAh/g, 55.49% capacity retention rate) and Na_{0.67}Mn_{0.44}Ni_{0.06}Fe_{0.43}Ti_{0.07}O₂ (184 mAh/g, 62.16% capacity retention rate) compositions indicating x=0.06 as the optimum Ni doping concentration for both

systems. As determined to be the optimum doping ratio, $x=0.06$ Ni doped samples were tested to examine the effect of ambient conditions on battery performance after 100 cycles, CV measurements at different temperatures (10°C , room temperature (RT), and 50°C) and scan rates (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5 mV/s) for their performance. It was concluded that at high temperatures, Na-ion diffusion is predominantly influenced by Mn redox reactions. Galvanostatic charge-discharge tests were conducted at a C/3 current rate and various temperatures (10°C , 50°C , and 60°C) on two $x=0.06$ Ni doped samples that demonstrated the best performance. Although high initial capacities were achieved at elevated temperatures, a rapid capacity fade was observed due to the temperature effect. Finally, 2000-cycle galvanostatic charge-discharge tests were performed at different scan rates on the $x=0.06$ samples, and the best battery performance at prolonged cycles was obtained at a C/2 current rate for both Al and Ti containing samples. The results obtained within the scope of this study are expected to make positive contributions to the commercialization and widespread use of Na-ion batteries as an alternative to Li-ion batteries in the near future.

2025, xvii + 135 pages

Keywords: Rechargeable batteries, Sodium-ion batteries, Cathode materials, P2-NaFeMnO₂, Co-doping.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Metin ÖZGÜL'e; araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve birikimleriyle bu süreçte bana yol gösteren Sayın Prof. Dr. Serdar ALTIN ve çalışma ekibine teşekkürlerimi sunarım. Her konuda öneri ve eleştirileriyle beni daha ileriye taşıyan Tez İzleme Komitesinde görev alan Sayın Prof. Dr. Şükrü TALAŞ ve Sayın Prof. Dr. Mustafa TUNCER'e, ayrıca tezimi inceleyen Sayın Sevdâ ŞAHİNBAŞ'a değerli katkılarından dolayı ayrı ayrı teşekkürü bir borç bilirim. Eğitim hayatım boyunca üzerimde emeği bulunan tüm öğretmen ve hocalarıma da ayrıca çok teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yürütülmesi için 220N335 başvuru numaralı proje kapsamında maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a ve 21.FEN.BİL.40 numaralı Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederim.

Bu yoğun süreçte zaman zaman kendilerini ihmal etmeme rağmen beni anlayışla karşıladıkları için hayatımda olan tüm dostlarıma şükranlarımı bildiririm. İyi ki varsınız.

Tüm eğitim ve öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü desteklerinden dolayı aileme ve özellikle de ne yaparsam yapayım hakkını asla ödeyemeyeceğim canım annem Elife TUNÇEL'e tüm kalbimle sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak sözlerimi Hz. Peygamber (s.a.v.) Efendimizin şu duası ile bitirmek istiyorum. "Hamd Allah'a mahsustur, O'na hamd eder ve O'ndan yardım isteriz."

Burcu KALYONCUOĞLU
Afyonkarahisar 2025

**Annem Elife TUNÇEL
ve
Merhume Sevim TUNÇEL'e ithafen...**



İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Araştırmanın Önemi	1
1.2 Amaç ve Hedefler	3
1.3 Tezin Kapsamı	4
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	5
2.1 Temel Pil Terminolojisi	5
2.2 Enerji Depolama Sistemleri	7
2.3 Pil Teknolojileri	8
2.4 Lityum-iyon Piller.....	12
2.5 Sodyum-iyon Piller	15
2.5.1 Sodyum-iyon Pillerde Kullanılan Anot Malzemeler.....	20
2.5.2 Sodyum-iyon Pillerde Kullanılan Katot Malzemeler.....	21
2.5.2.1 Tabakalı Geçiş Metal Oksitler (Na_xTMO_2).....	23
2.5.2.2 Polianyonik Bileşikler	27
2.5.2.3 Organik Bileşikler	28
2.5.2.3 Metal-Organik Bileşikler: Prusya Mavisi Analogları	29
2.5.3 Sodyum-iyon Pillerde Kullanılan Elektrolitler ve Separatörler	30
2.6 P2-tipi Fe-Mn Esaslı Tabakalı Oksit Katotlar	31
2.7 Jahn Teller Etkisi	37
2.8 Sodyum-iyon Pillerin Potansiyel Kullanım Alanları	38
2.9 Literatür Özeti ve Araştırma Boşluklarının Belirlenmesi.....	39
2.10 Katkı Elementi Seçim Gerekçesi	40
3. MATERYAL ve METOT	43
3.1 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{M}_{0.07}\text{O}_2$ (M=Al, Ti) Toz Sentezi	43
3.2 Elektrot Üretimi ve Pil Hücreleri Oluşturma	45

3.3 Yapısal Karakterizasyonlar	49
3.4 Elektrokimyasal Ölçümler	54
4. BULGULAR	59
4.1 Yapısal Karakterizasyon Sonuçları.....	59
4.1.1 X-ışınları Difraksiyonu (XRD) Sonuçları	59
4.1.2 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	65
4.1.3 Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	69
4.1.4 RAMAN Spektroskopisi	72
4.1.5 X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	75
4.1.6 Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analiz Sonuçları	79
4.2 Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları	80
4.2.1 Elektriksel İletkenlik Ölçümleri.....	80
4.2.2 Çevrimsel Voltametri (CV) Sonuçları	82
4.2.3 Kapasite Ölçümleri.....	87
4.2.4 C-rate Ölçümleri.....	96
5. GENEL SONUÇLAR ve GELECEK PERSPEKTİFLERİ	98
6. KAYNAKLAR.....	100

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	Angström
D	Difüzyon katsayısı
N	Elektron sayısı
F	Faraday sabiti
R	İdeal gaz sabiti
C	Kapasite
kJ/mol	Kilojoule / mol
mh/kg	Mili saat / kilogram
mg/kg	Miligram / kilogram
Nm	Nanometre
R ₂	Sabit faz direnci
Q	Sabit faz elemanı
°C	Santigrat derece
T	Sıcaklık
C	Sodyum iyon konsantrasyonu
R _s	Şarj transfer direnci
R ₁	Warburg direnci
W	Warburg elemanı
Wh/kg	Watt saat / kilogram
V	Voltaj
A	Yüzey alanı
R _{ct}	Yarı çember direnci
I _p	Zirve akımı

Kısaltmalar

BET	Brunauer-Emmet-Teller analizi
CV	Çevrimsel voltametre analizi
DEC	Dietil karbonat
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
DMC	Dimetil karbonat
EA	Elektrikli araç
EC	Etilen karbonat
EDS	Enerji depolama sistemi
EDX	Enerji dağılımı x-ışını spektroskopisi
EIS	Empedans spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GSAS-II	Genel yapı analiz sistemi
HEA	Hibrit elektrikli araç
HMK	Jahn-Teller etkisi
HSP	Hacim merkezli kübik
JTE	Hegzagonal Sıkı Paket
KHP	Katı hal pilleri
LCO	Lityum kobalt oksijen pil kimyası
LFP	Lityum demir fosfat pil kimyası
LIP	Lityum iyon pil
LTO	Lityum titanyum oksijen pil kimyası
MOF	Metal organik yapılar
MHP	Metal hava pilleri
NCA	Nikel kobalt alüminyum pil kimyası
NMFA	Sodyum mangan demir alüminyum
NMFT	Sodyum mangan demir titanyum
NVP	Sodyum vanadyum fosfat pil kimyası
NASICON	Sodyum süper iyonik iletken
NMC	Nikel mangan kobalt pil kimyası
NMC	Nikel mangan kobalt pil kimyası
NFP	Sodyum demir fosfat pil kimyası
PBAS	Prusya mavisi analogları
PE	Polietilen
PC	Polipropilen karbonat
PP	Polipropilen
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SIP	Sodyum iyon pil
TM	Geçiş metali
XPS	X-ışını kırınım spektroskopisi
XRD	X-ışını difraksiyonu
YMK	Yüzey merkezli kübik

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1 1950-2023 yılları arasında Dünya nüfus grafiği.	2
Şekil 1.2 1985-2023 yılları arasında başlıca küresel enerji üretim grafiği.....	2
Şekil 2.1 Kurşun-asit pillerin temel bileşenleri	9
Şekli 2.2 NiCd pillerinin temel bileşenlerinin gösterimi.....	9
Şekil 2.3 NaS pillerin temel bileşenleri ve çalışma prensibinin gösterimi.....	10
Şekil 2.4 Metal-hava pilinin temel bileşenleri ve çalışma prensibi.....	11
Şekil 2.5 Geleneksel sıvı pil ve katı hal pilinin şematik diyagram gösterimi	11
Şekil 2.6 Lityum-iyon pilin temel bileşenleri ve çalışma mekanizması.....	13
Şekil 2.7 Tabakalı bir katot ve grafen anot kullanılarak çalışan bir sodyum-iyon pilinin çalışma mekanizmasının şematik gösterimi	18
Şekil 2.8 Sodyum iyon pil katot malzemelerinin (a) özgül kapasite ve çalışma potansiyeli (b) çeşitli avantajlarının karşılaştırması.....	19
Şekil 2.9 Sodyum iyon pillerde kullanılan katot malzemelerine ait özgül kapasitesi ve enerji yoğunluğunun şematik gösterimi	23
Şekil 2.10 a) O3-tipi tabakalı oksitlerin yapısal deseni, b) P2-tipi tabakalı oksitlerin yapısal deseni, c) O2-tipi tabakalı oksitlerin yapısal deseni, d) MnO ₂ -tipi tabakalı oksitlerin yapısal deseni ve e) tünel oksitlerin yapısal deseni	24
Şekil 2.11 O3, P3, P2 ve O2 tipi Na _x MO ₂ için kristal yapıların şematik gösterimleri: kırmızı kürecikler oksijen atomlarını, sarı kürecikler ise sodyum iyonlarını temsil etmektedir. MO ₆ oktahedral tabakaları ise mavi renk ile gösterilmektedir	25
Şekil 2.12 Fe içeren fosfat bazlı bileşiklerin kristal yapısı: a) tripilit tipi Na(Li)FePO ₄ , b) maricit tipi NaFePO ₄	27
Şekil 2.13 Katkılama sonrası malzemelerin ortalama çalışma voltajı ve kapasitesinin karşılaştırılması	36
Şekil 2.14 Oktahedral MO ₆ 'nın moleküler orbital enerji diyagramı ve Mn ⁺³ /Mn ⁺⁴ ve Fe ⁺³ /Fe ⁺⁴ iyonlarının elektronik orbitallerinin şematik gösterimi	38
Şekil 3.1 Ni _x -NMFA, Ni _x -NMFT katotlarının sentez ve analiz süreçlerini gösteren iş akış şeması	44

Şekil 3.2 a) Stokiyometrik oranlarda tartılan başlangıç kimyasalları, b) Tozların agat havanda karıştırılması, c) Tozların hidrolik pres altında pelet haline getirilmesi, d) Peletlenmiş toz, e) Peletlere ısı işlem uygulanması, f) Sıvı azot içinde hızlı soğutma işlemi.....	45
Şekil 3.3 a) Isıl işlem görmüş Ni-NMFA ve Ni-NMFT peletleri, b) Pelet tartım işlemi c) Aktif katot tozunun agat havanda öğütülmesi, d) Hazırlanan karışımı manyetik karıştırıcıda karıştırılması.....	46
Şekil 3.4 Pil hücrelerini birleştirme işleminde kullanılan yüksek saflıkta argon gazı içeren Glove-box cihazı.	47
Şekil 3.5 CR2032 düğme pil tipi bir pil hücresinin bileşenlerin hücre içerisindeki sıralaması.....	48
Şekil 3.6 a) Pil bileşenlerinin sıra ile birleştirilmesi, b) Jeton pilin hidrolik sistemde kapatılması, c) Kapatma işleminden sonra üretilen CR2032 düğme pil görüntüsü.....	48
Şekil 3.7 Monokromatik X-ışınların yapıcı girişimi ve Bragg yasası.....	49
Şekil 3.8 FTIR spektrometrelerin çalışma prensibinin şematik gösterimi	51
Şekil 3.9 (a) Bir metalde fotoelektrik etki yoluyla temel seviye fotoelektron emisyonunun şematik gösterimi. (b) Metalik bir numunede gerçekleştirilen temel seviye fotoemisyon deneyine ait numune ve spektrometreye ilişkin enerji düzeyi diyagramı.....	53
Şekil 3.10 Azaot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	53
Şekil 3.11 Elektrokimyasal bir sistem için basitleştirilmiş Randles eşdeğer devresini gösteren deneysel ve simüle edilmiş empedans spektrumları	55
Şekil 3.12 a) EIS ölçümlerinin gerçekleştirildiği Zive SP1 Potansiyostat/Galvanostat, b) EIS ölçümlerinin yapıldığı yazılımın arayüzeyi görüntüleri.....	56
Şekil 3.13 a) CV ölçümünün yapıldığı 8 kanallı Octostat. b) CV ölçümlerinin yapıldığı yazılım ara yüzeyi görüntüleri.....	57
Şekil 3.14 Galvanostatik şarj-deşarj ölçümlerinin gerçekleştirildiği Neware marka BTS4000 model 24 kanallı pil analiz cihazı.....	57
Şekil 4.1 900°C'de 6 saat ısı işlem görmüş Ni _x -NMFA (x=0,0 – 0,1) tozlarına ait XRD deseni.....	60

Şekil 4.2 900°C’de 6 saat ısıtım işlem görmüş Ni _x -NMFA (x=0,0 – 0,5) tozlarına ait XRD deseni.....	60
Şekil 4.3 900°C’de 6 saat ısıtım işlem görmüş Ni _x -NMFT (x=0,0 – 0,1) tozlarına ait XRD deseni.....	60
Şekil 4.4 900°C’de 6 saat ısıtım işlem görmüş Ni _x -NMFA (x=0,0 – 0,5) tozlarına ait XRD deseni.....	61
Şekil 4.5 Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Ni _x Fe _{0,43} Al _{0,07} O ₂ (x=0,0 – 0,1 için) XRD paternin Rietveld analiz sonuçları.	62
Şekil 4.6 Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Ni _x Fe _{0,43} Al _{0,07} O ₂ (x=0,06 için) XRD paternin Rietveld rafinasyonu.	62
Şekil 4.7 Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Ni _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0,0 – 0,1 için) XRD paternin Rietveld analizi sonuçları.	64
Şekil 4.8 Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Ni _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0,06 için) XRD paternin Rietveld rafinasyonu.	64
Şekil 4.9 900°C’de 6 saat ısıtım işlem görmüş Ni _x -NMFA (x=0,0 – 0,5) numunelerine ait 10000x’de SEM görüntüleri.....	66
Şekil 4.10 900°C’de 6 saat ısıtım işlem görmüş Ni _x -NMFT (x=0,0-0,5) numunelerine ait 10000x’de SEM görüntüleri.....	67
Şekil 4.11 900°C’de 6 saat ısıtım işlem görmüş x=0,06 katkı oranlı a) Na _{0,67} Mn _{0,44} Ni _{0,06} Fe _{0,43} Al _{0,07} O ₂ ve b) Na _{0,67} Mn _{0,44} Ni _{0,06} Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ örneklerine ait EDX sonuçları.....	67
Şekil 4.12 900°C’de 6 saat ısıtım işlem görmüş Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Ni _x Fe _{0,43} Al _{0,07} O ₂ (x=0,0 – 0,1) numunelerine ait FTIR grafiği.....	70
Şekil 4.13 900°C’de 6 saat ısıtım işlem görmüş Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Ni _x Fe _{0,43} Al _{0,07} O ₂ (x=0,0 – 0,5) numunelerine ait FTIR grafiği.....	70
Şekil 4.14 900°C’de 6 saat ısıtım işlem görmüş Na _{2/3} Mn _{0,5-x} Ni _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0,0 – 0,1) numunelerine ait FTIR grafiği.....	71
Şekil 4.15 900°C’de 6 saat ısıtım işlem görmüş Na _{2/3} Mn _{0,5-x} Ni _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0,0 – 0,5) numunelerine ait FTIR grafiği.....	71
Şekil 4.16 900°C’de 6 saat ısıtım işlem görmüş Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Ni _x Fe _{0,43} Al _{0,07} O ₂ (x=0,0 – 0,1) numunelerine ait RAMAN spektrumları.....	73

Şekil 4.17 900°C’de 6 saat ısıtıl işlem görmüş $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,5$) numunelerine ait RAMAN spektrumları.	73
Şekil 4.18 900°C’de 6 saat ısıtıl işlem görmüş $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,1$) numunelerine ait RAMAN spektrumları.	74
Şekil 4.19 900°C’de 6 saat ısıtıl işlem görmüş $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,5$) numunelerine ait RAMAN spektrumları.	74
Şekil 4.20 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ tozlarının (a) Genel tarama, (b) Na 1s, (c) Fe 2p, (d) Mn 2p, (e) Ni 2p ve (f) Al 2p XPS spektrumları.	76
Şekil 4.21 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.46}\text{Ni}_{0.04}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ tozlarının (a) Genel tarama, (b) Na 1s, (c) Fe 2p, (d) Mn 2p, (e) Ni 2p ve (f) Ti 2p XPS spektrumları.	78
Şekil 4.22 900°C’de 6 saat ısıtıl işlem görmüş $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ a) $x=0,0 - 0,1$; b) $x=0,0 - 0,5$ numunelerine ait N_2 adsorpsiyon / desorpsiyon eğrileri. .	79
Şekil 4.23 900°C’de 6 saat ısıtıl işlem görmüş $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ a) $x=0,0 - 0,1$; b) $x=0,0 - 0,5$ numunelerine ait N_2 adsorpsiyon / desorpsiyon eğrileri.	80
Şekil 4.24 900°C’de 6 saat ısıtıl işlem görmüş örnekler için a) Eşdeğer devre, b) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,1$), c) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,5$), d) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,1$) ve e) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,5$) numunelerine ait EIS grafikleri.	81
Şekil 4.25 900°C’de 6 saat ısıtıl işlem görmüş a) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,1$), b) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,5$), c) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,1$) ve d) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,5$) numunelerine ait CV grafikleri.	84
Şekil 4.26 0,1- 0,5 mV/s tarama hızlarında $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,06$) için a) 10°C’de b) oda sıcaklığında, c) 50°C’de ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,06$) için d) 10°C’de, e) oda sıcaklığında, f) 50°C’de CV ölçüm grafikleri. .	85
Şekil 4.27 a) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,1$), b) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,5$), c) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,1$) ve d) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,5$) numunelerine ait galvanostatik kapasite-çevrim ölçüm sonuçları.	88
Şekil 4.28 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ için a) $x=0,0-0,1$; b) $x=0,0 - 0,5$ örneklerine ait 100 çevrim sonrası meydana gelen kapasite kaybı grafikleri.	91

Şekil 4.29 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ için a) $x=0-0,1$; b) $x=0,0-0,5$ örneklerine ait 100 çevrim sonrası meydana gelen kapasite kaybı grafikleri.....	91
Şekil 4.30 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ a) $x=0,0$; b) 0,02; c) 0,04; d) 0,06; e) 0,08; f) 0,1 numunelerine ait voltaj-kapasite grafikleri.....	92
Şekil 4.31 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ a) $x=0,0$; b) 0,02; c) 0,04; d) 0,06; e) 0,08; f) 0,1 numunelerine ait voltaj-kapasite grafikleri.....	93
Şekil 4.32 C/3 hızında 10°C, 50°C ve 60°C sıcaklık altında şarj-deşarj ölçümü yapılan a) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.06}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ve b) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.06}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ hücrelerine ait galvanostatikdeşarj kapasite-çevrim ölçüm sonuçları.....	94
Şekil 4.33 a) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,06$), b) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,06$) hücrelerine ait C/2, C ve 2C hızlarda galvanostatik kapasite-çevrim ölçüm sonuçları.....	94
Şekil 4.34 C/10, C/5, C/3, C ve 2C akım hızlarında gerçekleştirilen a) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0-0,1$), b) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0-0,5$), c) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,02-0,1$) ve d) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0-0,5$) numunelerine ait galvanostatikdeşarj testi (kapasite-çevrim sayısı) ölçüm sonuçları.....	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Lityum-iyon pillerin avantaj ve dezavantajları	14
Çizelge 2.2 Na ve Li elementlerinin başlıca özelliklerinin karşılaştırılması.....	15
Çizelge 2.3 SIP ve LIP'lerin başlıca özelliklerinin karşılaştırılması.....	16
Çizelge 2.4 Sodyum-iyon pillerin sahip oldukları avantaj ve dezavantajları.....	19
Çizelge 2.5 SIP'lerde kullanılan farklı katot malzemelerinin karşılaştırılması.....	22
Çizelge 2.6 Mn-Fe esaslı Sodyum-iyon piller için geliştirilen bazı katot malzemelerinin özgül kapasite ve çevrim performansı özelliklerinin karşılaştırılması.	36
Çizelge 2.7 P2-Na _x MnO ₂ katotlarında kullanılan bazı geçiş elementlerinin başlıca özellikleri.....	40
Çizelge 2.8 P2- Na _{0.67} Fe _{0.5} Mn _{0.5} O ₂ katotlarında katkı elementlerinin etkileri.....	41
Çizelge 4.1 Na _{0.67} Mn _{0.5-x} Ni _x Fe _{0.43} Al _{0.07} O ₂ için GSAS-II ile Rietveld rafinasyonu için elde edilen örneklerin kafes parametreleri.	62
Çizelge 4.2 Na _{0.67} Mn _{0.5-x} Ni _x Fe _{0.43} Ti _{0.07} O ₂ için GSAS-II ile Rietveld rafinasyonu ile elde edilen örneklerin kafes parametreleri.	64
Çizelge 4.3 900°C'de 6 saat ısıtılmış görmüş Na _{0.67} Mn _{0.5-x} Ni _x Fe _{0.43} Al _{0.07} O ₂ ve Na _{0.67} Mn _{0.5-x} Ni _x Fe _{0.43} Ti _{0.07} O ₂ 'e ait FTIR Spektroskopisinde gözlemlenen bağ yapıları.....	69
Çizelge 4.4 900°C'de 6 saat ısıtılmış görmüş Na _{0.67} Mn _{0.5-x} Ni _x Fe _{0.43} Al _{0.07} O ₂ ve Na _{0.67} Mn _{0.5-x} Ni _x Fe _{0.43} Ti _{0.07} O ₂ 'e ait yüzey alanları.	79
Çizelge 4.5 Na _{0.67} Mn _{0.5-x} Ni _x Fe _{0.43} Al _{0.07} O ₂ yarı hücrelerine ait EIS uygunluk parametreleri.....	81
Çizelge 4.6 Na _{0.67} Mn _{0.5-x} Ni _x Fe _{0.43} Ti _{0.07} O ₂ yarı hücrelerine ait EIS uygunluk parametreleri.....	82
Çizelge 4.7 900°C'de 6 saat ısıtılmış görmüş Na _{0.67} Mn _{0.5-x} Ni _x Fe _{0.43} Al _{0.07} O ₂ (x=0,0–0,5) Ni katkılı numunelerine ait C/3'de 100 çevrim sonrası kapasite kayıp/tutma oranları.....	89
Çizelge 4.8 900°C'de 6 saat ısıtılmış görmüş Na _{0.67} Mn _{0.5-x} Ni _x Fe _{0.43} Ti _{0.07} O ₂ (x=0,0–0,5) Ni katkılı numunelerine ait C/3'de 100 çevrim sonrası kapasite kayıp/tutma oranları.....	89

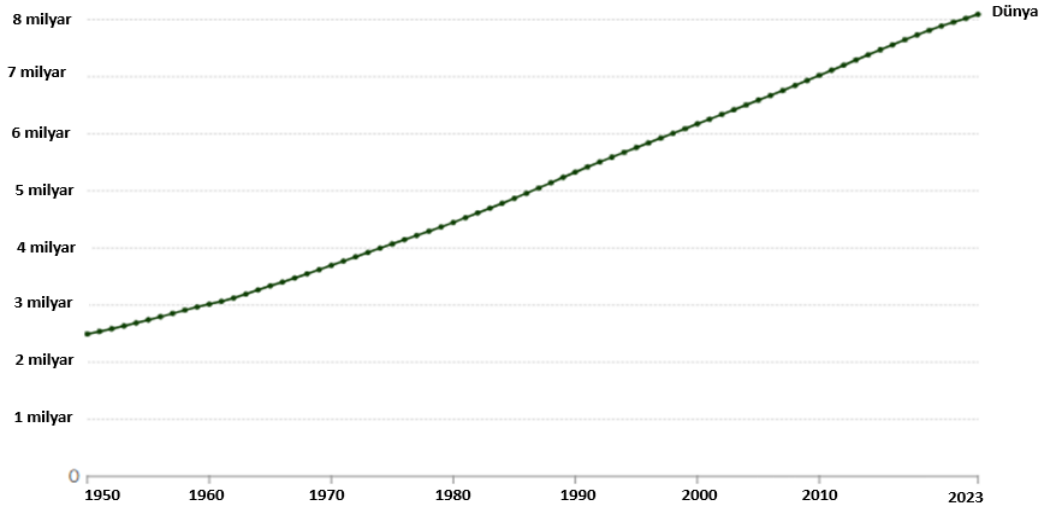
Çizelge 4.9 900°C’de 6 saat ısıl işlem görmüş $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0-0,5$) Ni katkılı numunelerine ait C/3’de 100 çevrim sonrası kapasite kayıp/tutma oranları.....	90
Çizelge 4.10 900°C’de 6 saat ısıl işlem görmüş $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0-0,5$) Ni katkılı numunelerine ait C/3’de 100 çevrim sonrası kapasite kayıp/tutma oranları.....	90
Çizelge 4.11 Na-iyon piller için geliştirilen katot malzemelerinin özgül kapasite ve çevrim performansı özelliklerinin karşılaştırılması.....	95



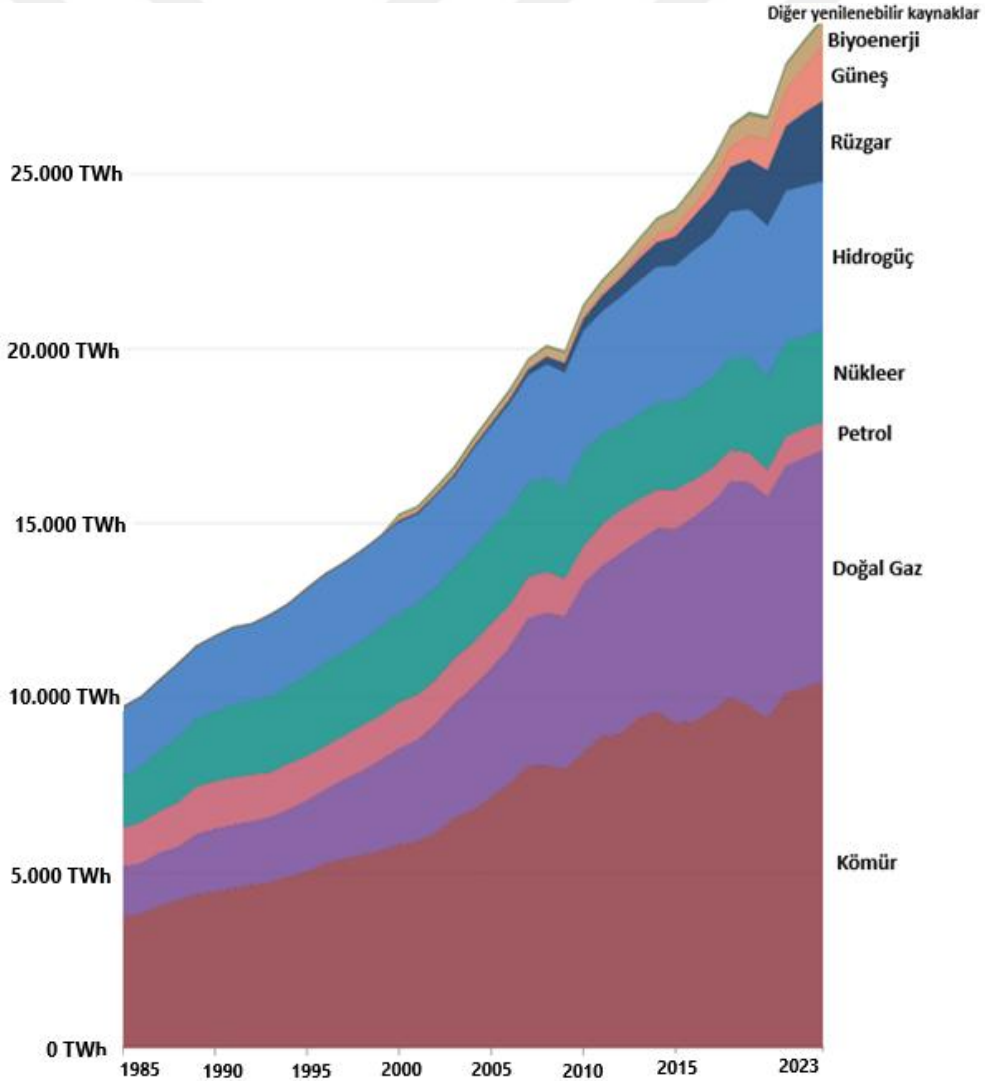
1. GİRİŞ

1.1 Araştırmanın Önemi

Enerji, kuşkusuz gündelik yaşantımızın vazgeçilemez bir parçasıdır. Teknolojide meydana gelen yeniliklerin hızlı bir şekilde artmasının yanında, hızla artan dünya nüfusu nedeniyle enerji tüketimi katlanarak artmıştır (Şekil 1.1, İnt.Kyn. 1). Günlük tüketilen enerjinin miktarının birkaç bin terawatt kadar olduğu bilinmektedir (İnt.Kyn. 2, İnt.Kyn. 3). Bu tüketimin sürdürülebilir olması, çeşitli yenilenebilir kaynaklar ve enerji depolama üzerine yıllardır araştırma yapılmasına yol açmıştır (Şekil 1.2, İnt.Kyn. 4). Enerji elektrik, kimyasal, mekanik veya elektrokimyasal yollarla depolanabilir. Ancak daha az karbon salınımı için elektrokimyasal yöntemle temiz ve sürdürülebilir bir enerji depolama sistemi kullanmak en ideal çözüm olarak görülmektedir (Ragupathy vd. 2023). Bu sistemler hem yenilenebilir kaynaklardan enerji depolayarak hem de çevresel etkileri azaltarak ihtiyaç duyulan enerji talebini karşılamada son derece önemlidir. Özellikle günümüzde çok yaygın kullanıma sahip olan lityum-iyon pil (LİP) gibi elektrokimyasal enerji depolama teknolojileri yüksek enerji yoğunlukları ve uzun kullanım ömürlerinin yanı sıra şarj edilebilir olmalarıyla da sürdürülebilir enerji çözümlerinin geliştirilmesinde kilit rol oynamaktadır. Öyle ki LİP'ler üzerine malzeme ve teknoloji geliştirme konusundaki katkıları ve öncü çalışmaları nedeniyle John Goodenough, Stanley Whittingham ve Akira Yoshino 2019 Kimya Nobel Ödülü'ne layık görülmüştür (Hu vd. 2019). Bu ödül, bizlere enerji depolama alanında ihtiyaç duyulan yeni teknolojilerin geliştirilmesinin ve aynı zamanda temiz ve sürdürülebilir enerjinin ne derece önemli olduğunu göstermektedir. LİP'ler araştırmacıların ve endüstrinin ilgisini önemli ölçüde üzerine çekmiş ancak lityum kaynaklarının sınırlı olması, politik açıdan hassas coğrafi bölgelerde bulunması ve maliyet gibi bazı problemlerini de beraberinde getirmiştir. Bu nedenle daha verimli, sürdürülebilir ve daha ekonomik enerji depolama çözümlerine gereksinim duyulmaktadır (Karabelli vd. 2020). LİP'lere alternatifler arasında sodyum-iyon piller (SİP), en umut verici pil teknolojisi olarak görülmektedir. Ancak, SİP'lerin ticari olarak LİP'ler kadar yaygınlaşabilmesi için enerji yoğunluğu ve kullanım ömrünün iyileştirilmesi gibi aşılması gereken bazı engeller karşımıza çıkmaktadır (Chayambuka vd. 2018).



Şekil 1.1 1950-2023 yılları arasında Dünya nüfus grafiği (İnt.Kyn. 1).



Şekil 1.2 1985-2023 yılları arasında başlıca küresel enerji üretim grafiği (İnt.Kyn. 4).

SIP'lere yönelik araştırmalar daha çok bu malzemelerin yapısal ve elektrokimyasal özelliklerini iyileştirecek ve aynı zamanda maliyetleri düşürecek yüksek performanslı, çevre dostu bir pil kimyası geliştirmeye yönelik olmuştur. Bu iyileştirme ve geliştirmeler hem enerji depolama teknolojilerinin gelişimini hızlandırmayı, sürdürülebilirliği sağlamayı hem de ekonomik açıdan önemli katkılar sağlaması beklenmektedir (Yu vd. 2023).

1.2 Amaç ve Hedefler

Verimli ve sürdürülebilir enerji depolama çözümlerine yönelik çalışmalar, özellikle de lityum-iyon pillere alternatif arayışları düşük maliyeti, tatmin edici elektrokimyasal performansı ve yüksek güvenliğe sahip olmasından dolayı sodyum iyon pillere olan ilgiyi attırmıştır. Ancak Na iyonlarının büyük yarı çapı (~1,02 Å) difüzyon hızının düşük olmasına ve malzeme yapısında faz değişikliklerine yol açmaktadır. Dolayısıyla bu durum düşük enerji yoğunluklarına ve düşük döngü ömrüne neden olmaktadır (You vd. 2018, Hasa vd. 2021). Mevcut çalışmalara bakıldığında özgül kapasitelerinden dolayı SIP'ler için katot olarak çeşitli malzemeler çalışılmaktadır (You vd. 2018, Hasa vd. 2021). Farklı kristal yapılar sahip katot malzemeleri, örneğin tabakalı sodyum metal oksitler, Na_xTMO_2 (x = sodyum konsantrasyonu, TM = geçiş metal) (Kubota vd. 2014), polianyon bileşikler (Ni vd. 2017) ve prussian mavisi analogları (PBAs) (Liu vd. 2020) başlıca çalışılan katot malzemeleridir. Bu malzemeler arasında daha yüksek özgül kapasiteye sahip (~240 mAh g⁻¹) olmasının yanı sıra nispeten düşük maliyetli olmasından dolayı tabakalı Na_xTMO_2 katot malzemeleri potansiyel aday olarak görölmektedir (Kubota vd. 2014, Jiang vd. 2020, Chen vd. 2022). Yapılan araştırmalar incelendiğinde sodyum iyon pillerde kullanılan metal oksitler arasında Fe-Mn esaslı tabakalı katotlar yüksek özgül kapasite ve uzun döngü ömrü sunma potansiyeline sahip, en umut verici katotlardan biridir (Zan vd. 2020, Wang vd. 2021, Ren vd. 2022, Jiang vd. 2023).

Bu çalışmada düşük maliyetli, hammadde erişimi kolay, sürdürülebilir ve çevre dostu Fe-Mn esaslı katotların iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katotlarının mevcut kapasitelerini ve döngü ömürlerini arttırmak amacıyla Ni-Al ve Ni-Ti çoklu katkılama yapılarak $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ (Ni_x -NMFA) ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ (Ni_x -NMFT) katot malzemeleri üretilmiştir. Ayrıca bu çalışmanın,

SIP'lerin pil performansını arttırarak LIP'lere alternatif teknolojilerin ticari olarak geliştirilmesine ve yaygınlaşmasına katkıda bulunması beklenmektedir.

1.3 Tezin Kapsamı

Çalışmanın ikinci bölümünde öncelikli olarak pil terminolojisinde sık kullanılan kavramlar açıklanmış. Devamında enerji depolama sistemleri, pil teknolojileri, lityum-iyon piller ve sodyum-iyon piller başta olmak üzere şarj edilebilir pillerin mevcut durumları hakkında genel bilgiler verilmiştir. Sonrasında Fe-Mn esaslı katot malzemeleri özelinde literatür bilgilerine yer verilmiştir. Üçüncü bölümde Ni_x -NMFA ve Ni_x -NMFT katot malzemelerinin sentezi ve bu malzemelere uygulanan yapısal karakterizasyon teknikleri ile elektrokimyasal analiz yöntemlerinden bahsedilmiş ve son olarak da sodyum-iyon pillerin kullanım alanlarına değinilmiştir. Dördüncü bölümde ise katot malzemelerine uygulanan yapısal karakterizasyon ve elektrokimyasal analiz sonuçlarına ait bulgular literatür ile karşılaştırılarak paylaşılmıştır. Beşinci bölümde Ni_x -NMFA ve Ni_x -NMFT katot malzemeleri hakkında elde edilen nihai sonuçlar ve bu sonuçların sodyum-iyon pil teknolojisi üzerindeki etkisine yer verilmiştir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Temel Pil Terminolojisi

Hem pil hücrelerinin işleyiş ve özelliklerinin hem de bu çalışmanın tam olarak anlaşılabilmesi için pil terminolojisinin bilinmesi son derece önemlidir. Bunun için bu başlık altında çalışmada sıkça bahsedilen temel pil terimlerine kısaca yer verilmiştir (Warner, 2015).

Akım (Current): Belirli bir zaman diliminde sağlanan elektrik yükünün hareketini ifade eder ve birimi Amper (A)'dir.

Amper (Ampere): Pil akımının ölçü birimidir. Genellikle "Amper (A)" olarak gösterilir.

Anot (Anode): Pil hücresinin elektrik akımını sağlayan, negatif (-) ucudur. Genellikle grafit, karbon veya benzeri iletken bir malzeme ile kaplanmış çok iletken bir alüminyum veya bakır parçasıdır.

C-hızı (C-rate): Pili şarj veya deşarj etme hızını ifade eder. 1C, pilin 1 saat içinde tam olarak şarj veya deşarj olduğu anlamına gelir. 2C olduğunda bu süre 30 dakikaya düşerken, 0.5C olduğunda ise bu süre 2 Saat'e çıkmaktadır.

Deşarj Derinliği (Depth of Discharge): Pillerin belirli bir uygulama için kullanılan enerji miktarını ifade eder. Şarj ve deşarj döngülerinin ömrünü uzatmak ve güvenliği artırmak amacıyla piller genellikle %20 ila %90 arasında kullanılır.

Direnç (Resistance): Bir pil hücresinde bulunan malzemelerin elektrik akımını ne kadar engellediğini gösterir. Genellikle Ohm (Ω) cinsinden ölçülür.

Döngü Ömrü (Cycle Life): Bir pilin tam olarak deşarj edilmesi ve tekrar şarj edilmesi ile oluşan süreçtir. Döngü, tam (pilin tamamen deşarj ve şarj edilmesi) veya kısmi (belirli bir seviyeye kadar deşarj edilip tekrar şarj edilmesi) şeklinde olabilir.

Elektrolit (Electrolyte): Li veya Na gibi iyonların anot ile katot arasında hareket etmesini sağlayan sıvı, jel veya katı halde bulunabilen iletken ortam. İyonların hareketliyle enerji transferi gerçekleşmesini sağlar.

Elektrot (Electrode): Anot ve katodun pil hücresi içinde birleştirilmiş halini ifade eder. Bir elektrot, elektrik akımının iletilmesi ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesinde rol alır.

Enerji (Energy): Kilovat-saat (kWh) cinsinden ölçülür. Pilin depolayabildiği toplam enerji miktarını ifade eder.

Enerji Yoğunluğu (Energy Density): Bir pil hücresinin veya paketinin kütesine (Wh/kg) veya hacmine (Wh/L) göre sahip olduğu enerji miktarını ifade eder. Kütleyle oranı "Gravimetrik Enerji Yoğunluğu", hacme oranı ise "Volümetrik Enerji Yoğunluğu" olarak adlandırılır.

Güç Yoğunluğu (Power Density): Pilin gücünü ağırlık veya hacme oranla ifade eden bir terimdir. kW/kg veya kW/L birimleriyle ölçülür.

Katot (Cathode): Bir pil hücresinin pozitif (+) ucudur. Alüminyum veya bakırdan folyo üzerine Lityum-demir fosfat (LFP), lityum kobalt oksit (LCO), lityum-nikel/manganez/kobalt (NMC) gibi çeşitli kimyaların kaplanması ile elde edilir.

Kısa Devre (Short Circuit): Pilin pozitif ve negatif terminallerinin doğrudan temas etmesi sonucunda meydana gelen, çok hızlı bir şekilde enerji boşaltılmasına ve pilin hasarına yol açabilecek bir olay.

Nominal Voltaj (Nominal Voltage): Bir pilin ortalama çalışma voltaj değeridir. Çalışma koşullarında gösterdiği ortalama voltaj değeridir. Çalışma voltaj aralığı 3.0 - 4.2 V olan bir Li-iyon pilin nominal voltajı 3.6 V veya 3.7 V'dur.

Özgül Kapasite (Capacity): Pilin depolayabileceği toplam enerji miktarını ifade eder. Ölçü birimi Amper-saat (Ah)'dir.

Voltaj (V - Voltage): Pildeki elektrik potansiyel farkını ifade eder, birimi volt (V)'dur.

2.2 Enerji Depolama Sistemleri

Enerji depolama sistemleri (EDS), istenildiği zaman enerjinin depolanmasına ve serbest bırakılmasına olanak sağlayan sistemlerdir. Bu sistemler, elektrik enerjisinin değişken yapısını dengelemek, güç talebindeki ani değişikliklere cevap vermek ve enerji kaynaklarının verimli bir şekilde kullanılmasını sağlamada önemli bir rol oynamaktadır. Temelleri 1700'lü yıllara dayanan enerji depolama sistemlerinin çalışma mekanizması, redoks tepkimeleri aracılığıyla kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine ve elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürmeye dayanmaktadır. Elektrokimyasal enerji depolama cihazları; elektrotlar ve iyonik iletken bir elektrolitten oluşur.

EDS'ler yüksek güç depolama sistemleri (süperkapasitörler) ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip depolama sistemleri (piller) olmak üzere başlıca iki kategoride incelenebilir. Süperkapasitörler ve piller hem taşınabilir cihazlar hem de şebeke ölçekli depolamalar için son derece önemlidirler. Süper kapasitörler genellikle hızlı yanıt sistemleridir. Yani daha yüksek hızlarda, daha kısa sürelerde enerji sağlarlar. Öte yandan piller genellikle daha yavaş bir yanıtla sahip olmalarına rağmen uzun süreler boyunca güç sağlayabilirler (Dutta vd. 2023).

EDS'ler depolama şekillerine göre genellikle termal, mekanik, kimyasal, elektrokimyasal, elektrik ve hibrit enerji depolama sistemleri şeklinde sınıflandırılmaktadır (Arabkoohsar 2020). Termal enerji depolama sistemleri bir maddenin soğutulmasıyla, ısıtılmasıyla, eritilmesiyle, yoğunlaştırılmasıyla veya buharlaştırılmasıyla ısı enerjisinin depolanmasını sağlayan sistemlerdir. Çalışma sıcaklığı aralığına bağlı olarak malzemeler yüksek veya düşük sıcaklıklarda yalıtılmış bir sistem içerisinde depolanır. Daha sonra bu malzemelerden elde edilen enerji çeşitli konut ve endüstriyel uygulamalarda kullanılır (Alva vd. 2018). Mekanik enerji depolama sisteminde enerji mekanik ve elektrik enerjisi formları arasında dönüştürülerek depolandığı sistemlerdir (Joshi vd. 2022). Kimyasal enerji depolama sistemleri kimyasal enerjinin uzun vadeli depolanmasını sağlayan en uygun depolama sistemidir. Bu tür sistemlerde enerji, malzemelerin atomları ve molekülleri arasındaki kimyasal bağlarda depolanır ve depolanan kimyasal enerji kimyasal reaksiyonlar sırasında serbest bırakılır (Hameer vd.

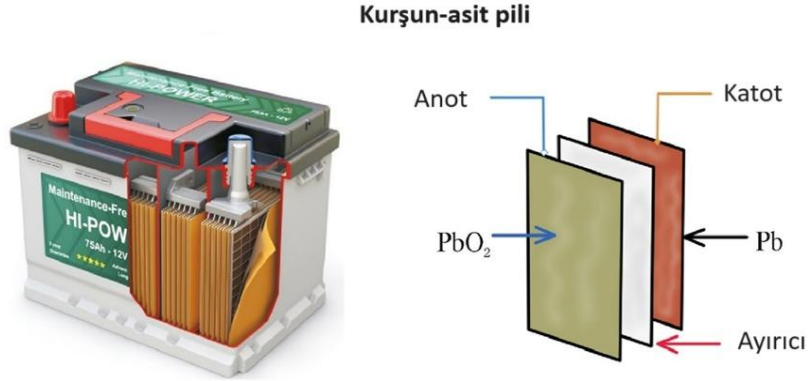
2015). Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri ise üzerinde çalışılan ve en yaygın kullanılan enerji depolama sistemidir. Pil depolama sistemleri ve akış pilleri depolama sistemleri olmak üzere iki türü vardır (Badea vd. 2023). Pil teknolojilerinden Başlık 2.3'de daha detaylı bahsedilecektir. Elektrik enerjisi depolama sistemleri, elektrik enerjisini diğer enerji formlarına dönüştürmeden bir elektrik alanda depolayan sistemlerdir. Elektrik enerjisi depolama sistemleri elektrostatik enerji depolama sistemleri ve manyetik enerji depolama sistemleri olmak üzere ikiye ayrılır. Kapasitörler ve süperkapasitörler elektrostatik enerji depolama sistemleridir. Süperiletken manyetik enerji depolama ise manyetik enerji depolama sistemidir (Chen vd. 2009). Hibrit enerji depolama sistemleri, gerekli performansı elde etmek için birkaç EDS'nin uygun özelliklerini birlikte kullanıldığı sistemlerdir. Uygun hibrit kombinasyonlarının seçimi hibritleşme hedefleri, depolama maliyetleri, coğrafi konum ve depolama alanının bulunabilirliği gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Hajiaghasi vd. 2019).

Genel olarak bakıldığında enerjinin kesintisiz ve sürdürülebilir olması, enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesine yönelik ihtiyaçların artması ile birlikte bu alanda yapılan araştırmaların da hızını artırmıştır (Alva vd. 2018, Arabkoohsar 2020, Joshi vd. 2022, Badea vd. 2023). Enerji talebinin hızla artması ve taşınabilir elektronik cihazların ve elektrikli araçların (EA) yaygınlaşması göz önüne alındığında, pil teknolojileri uzun yıllar boyunca enerji depolama alanına hâkim olması beklenmektedir (Dutta vd. 2023).

2.3 Pil Teknolojileri

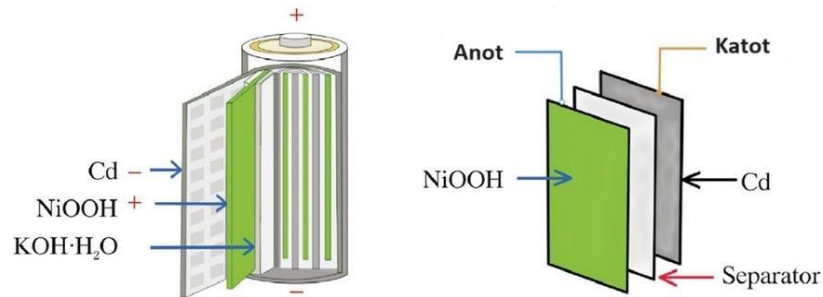
Piller kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. İçerisinde anot, katot ve elektrolitin bulunduğu bir pil hücresinden oluşurlar. İlk pil hücresi 1820'lerde Alessandro Volta tarafından icat edilmiş ve bu icat enerjinin depolanması ve kullanılmasında yeni bir çağ açmıştır. Zamanla bu teknoloji gelişerek çeşitli pil kimyalarının ve tasarımlarının ortaya çıkmasına öncü olmuştur (Chen vd. 2016). Genel olarak birincil ve ikincil piller olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Birincil piller tek kullanımlık piller olarak tasarlanmıştır ve bir kez tüketildikten sonra yeniden şarj edilemezler. İkincil piller ise yeniden şarj edilebilen pillerdir. Bu piller elektrot ve elektrolit malzemesine bağlı olarak kurşun-asit, lityum-iyon, nikel-kadmiyum (Ni-Cd), sodyum sülfür (NaS), sodyum-iyon, metal hava ve katı hal pilleri (KHP) pilleri olarak

adlandırılmaktadır (Ahmed vd. 2023). Lityum-iyon piller Başlık 2.4’de ve sodyum-iyon piller Başlık 2.5’de ayrı aşıklar altında ele alınacak olup burada diğer pil kimyalarından kısaca bahsedilecektir.



Şekil 2.1 Kurşun-asit pillerin temel bileşenleri (Mitali vd. 2022).

Kurşun-asit piller şarj edilebilen piller arasında icadı 1859’lara dayanan en popüler ve en eski elektrokimyasal enerji depolama cihazı olarak bilinir. Anot ve katot olmak üzere iki elektrottan oluşmaktadır. Genellikle anot olarak metal sünger kurşun, katot olarak kurşun dioksit kullanılmaktadır (Şekil 2.1). Bu elektrotlar %37 sülfürik asit, %63 su ile yapılmış bir elektrolit içine batırılmış ve elektrotlar birbirlerinden (elektronların anottan doğrudan katoda akmasını engelleyen) gözenekli bir ayırıcı ile ayrılmıştır. Deşarj sırasında, kurşun sülfat her iki elektrodu kaplar ve elektrolit suya indirgenir. Şarj sırasında ise, her iki elektrotta başlangıç durumlarına geri döner. Kurşun-asit pillerin aynı prensiple çalışan doldurulmuş kurşun-asit ve valf kontrollü kurşun-asit piller olarak bilinen iki türü bulunmaktadır (Mitali vd. 2022).

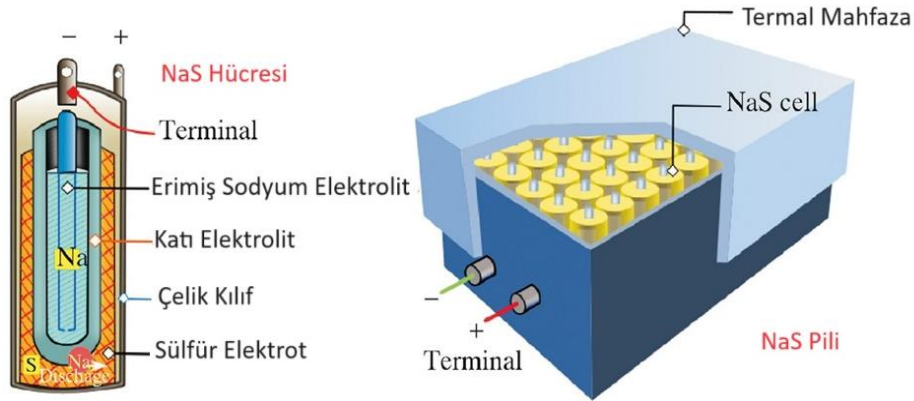


Şekli 2.2 NiCd pillerinin temel bileşenlerinin gösterimi (Jeyaseelan vd. 2020).

Yüz yılı aşkın bir geçmişe sahip olan Nikel-kadmiyum (Ni-Cd) piller teknik özellikler açısından kurşun-asit pillerle aynıdırlar (Şekil 2.2). Ni-Cd pillerin yüksek güç ve enerji

yoğunluğu (40-60 Wh/kg) ve kurşun-asit pillerle karşılaştırıldığında daha fazla sayıda döngüye (>3500 döngü) sahiptirler. Kullanım alanları arasında güç araçları, ev elektroniği ve oyuncaklar bulunmaktadır. Ni-Cd pillerin başlıca dezavantajları arasında üretim sürecinin nispeten yüksek maliyette olması ve bileşenlerden biri olan kadmiyumun toksik bir metal olması yer almaktadır. Bu durum Ni-Cd pillerin kullanımına kısıtlama getirmiş ve zamanla birçok uygulama alanında terkedilmiştir (Jeyaseelan vd. 2020).

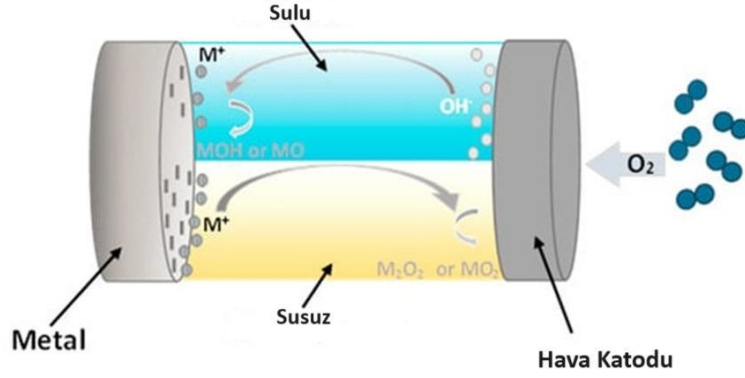
Sodyum-sülfür (NaS) pillerin çalışma prensibi erimiş tuz teknolojisine dayanmaktadır. Katot olarak genellikle erimiş sülfür, anot olarak ise erimiş sodyumu içerir kullanılır. Katot ve anot birbirinden katı bir elektrolit ile ayrılmaktadır (Şekil 2.3). Deşarj sırasında içerideki erimiş sodyum elektronlarını verir. Elektronlar elektrolit üzerinden geçer ve kükürt ile birleşerek sodyum polisülfürlere dönüşür. Bu süreç şarj sırasında tersine döner. NaS pillerin en önemli özelliği 300 °C ve üzeri gibi yüksek sıcaklıklarda çalışabilmesidir (Mitali vd. 2022). NaS pili yüksek verimliliği, yüksek güç yoğunluğu, uzun ömürlü olması ve %80 deşarj derinliği ile son derece umut vadeden bir pil kimyası olarak görülmektedir (Gupta vd. 2021). NaS piller daha çok yedek güç, yük dengeleme, yenilenebilir enerji stabilizasyonu gibi büyük ölçekli sabit uygulamalarda kullanılmaktadır (Ganthia vd. 2022).



Şekil 2.3 NaS pillerin temel bileşenleri ve çalışma prensibinin gösterimi (Mitali vd. 2022).

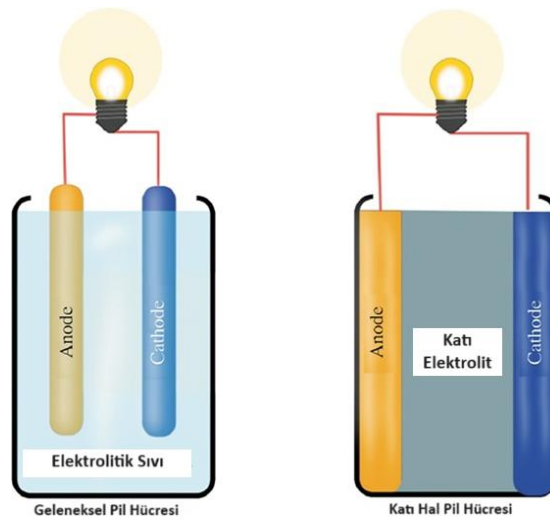
Metal-hava pilleri (MHP'ler) diğer pillerden daha güvenli ve daha yüksek (200-2500 Wh/kg) bir enerji yoğunluğuna sahiptirler. Bir MHP metal anot, hava katot, bir ayırıcı ve elektrolitten oluşmaktadır. Havadan alınan oksijenin katot kaynağı olarak kullanılması, MHP'lerin maliyetini ve ağırlığını önemli ölçüde azaltmaktadır (Şekil 2.4). Geleneksel pillerin aksine hücrenin içinde katı bir anot bulunurken, katot yakıtı dış atmosferden

hücreye alır. Havadan O_2 'nin elektrokimyasal olarak indirgenmesi ve metal elektrodunun oksitlenmesiyle geri dönüştürülebilen katı metal oksitlerin oluşmasına neden olur. Bu yöntem, LIP'lere kıyasla pilin hem hacminde hem de ağırlığında önemli ölçüde azalmaya olanak sağlar (Olabi vd. 2021).



Şekil 2.4 Metal-hava pilinin temel bileşenleri ve çalışma prensibi (Olabi vd. 2021).

Katı hal pilleri (KHP) sıvı elektrolit yerine katı elektrolit kullanan bir pil türüdür (Şekil 2.5). Tüm katı hal pillerinin ana bileşeni seramik, cam, polimer veya bir karışım olabilen katı bir elektrolittir. LIP'lerden daha az yer kaplaması, daha hafif, daha güvenli olması ve herhangi bir soğutma sistemine ihtiyaç duyulmadığından elektrikli araçlarda kullanımında avantaj sağlamaktadır. KHP'ler aynı zamanda organik elektrolitlerin aksine -50 ile 200 °C veya daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilmektedir. Katı elektrolitlerin daha yüksek termal kararlılığa, enerji yoğunluğuna ve güç yoğunluğuna sahip olması KHP'leri yeni nesil piller için cazip hale getirmektedir. Ancak yine de KHP'lerin ticarileştirilmesi için malzeme ve hücre düzeyinde yaşanan bazı sorunlar bulunmaktadır (Wei vd. 2022).



Şekil 2.5 Geleneksel sıvı pil ve katı hal pilinin şematik diyagram gösterimi (Wei vd. 2022).

2.4 Lityum-iyon Piller

Lityum-iyon piller (LIP'ler) benzer pillere kıyasla çok daha yüksek enerji yoğunluğu ve uzun döngü ömrüne sahip olduklarından taşınabilir elektronik cihazlarda çokça tercih edilmektedirler. LIP'ler dizüstü bilgisayarları ve cep telefonlarından elektrikli otomobillere kadar güç uygulamalarının ihtiyaç duyduğu uzun çalışma süreleri ve pil ömrü gereksinimlerini ortadan kaldırmıştır (Nitta vd. 2015). LIP'lerin ilk çıkış noktası 1970'li yıllarda İngiliz kimyager Stanley Whittingham tarafından titanyum disülfürün (TiS_2) katot olarak, lityum metalinin anot olarak kullanıldığı interkalasyon mekanizmasını keşfetmesi olmuştur (Whittingham 1976).

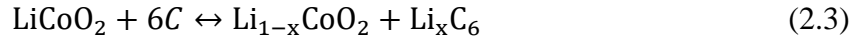
1981 yılına gelindiğinde Goodenough ve ekibi katot olarak TiS_2 yerine lityum kobalt oksit ($LiCo_2O$) kullanarak pilin enerji yoğunluğunu ciddi oranda arttırdı (Goodenough vd. 1981). 1987'de ise Japon bilim adamı Yoshino ve arkadaşları anotta karbon esaslı malzeme kullanarak yeni bir hücre tasarımı geliştirmesiyle LIP'lerin performansını daha da arttırmayı başardı (Yoshino vd. 1987). Tüm bu çabalar 1991 yılında Sony Energy Inc. şirketi tarafından ilk ticari lityum-iyon pil hücreleri üretilmeye başlamasıyla karşılık buldu (Nishi vd. 1990, Nishi vd. 1991). Ticarileştikten kısa bir süre sonra LIP'ler yüksek enerji yoğunlukları ve iyi performansları nedeniyle çok geçmeden popüler hale geldi. Günümüzde LIP'ler yaygın bir şekilde tercih ediliyor olsa da birçok yeni uygulamalar için daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip, yüksek kapasiteli, daha güvenli ve daha düşük maliyetli olmaları beklenmektedir. LIP'lerin performansını artırmak ve maliyetini düşürmek için çalışmalar hala devam etmektedir (Shen vd. 2021, Gao vd. 2022, Zhang vd. 2022).

Geleneksel lityum iyon pillerde katot olarak lityum metal oksit, anot olarak grafit ve elektrolit olarak inorganik çözünmüş lityum tuzundan oluşur. Lityum iyonlarının anot ve katot arasında yer değiştirmesiyle akım oluşur. Şarj döngüsü sırasında lityum katyonları elektrolit aracılığıyla anoda doğru hareket eder. Dışarıdaki elektronlarla birleşirler ve karbon katmanları arasına lityum atomları olarak depolanırlar. Deşarj işlemi sırasında bu süreç tersine döner. Lityum iyon pillerin çalışma prensibi şematik olarak Şekil 2.6'da gösterilmektedir (Zhang vd. 2012).

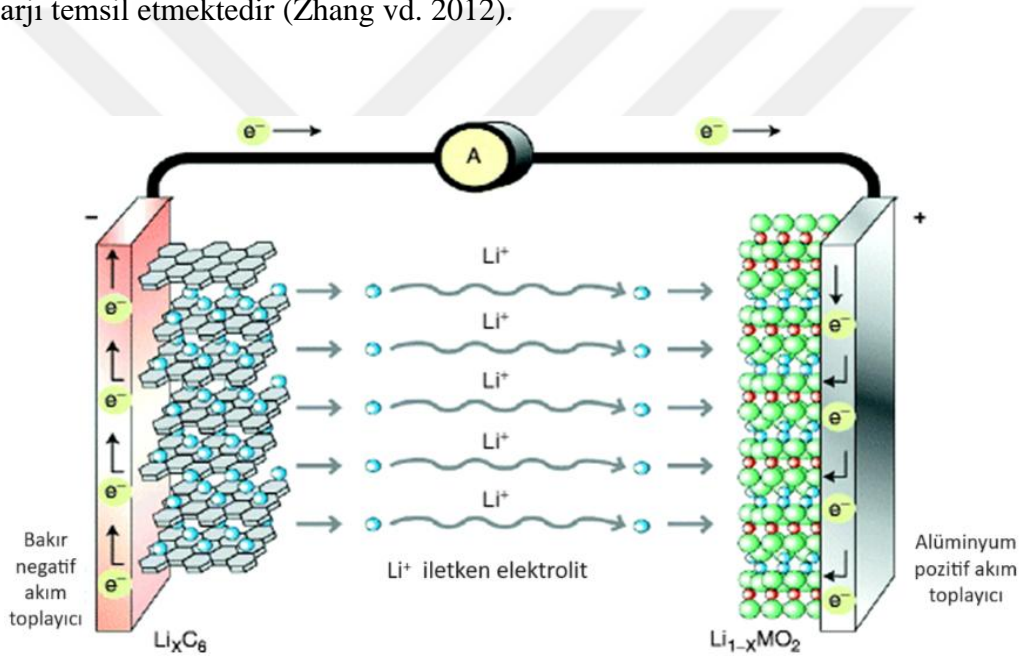
Katot ve anot hücrelerinde gerçekleşen yarı hücre reaksiyonları şu şekildedir:



Buna göre, toplam hücre reaksiyonu şu şekilde gösterilebilir:



Burada x lityumun mol sayısını, ileri yöndeki reaksiyon şarjı, ters yöndeki reaksiyon ise deşarjı temsil etmektedir (Zhang vd. 2012).



Şekil 2.6 Lityum-iyon pilin temel bileşenleri ve çalışma mekanizması (Zhang vd. 2012).

LIP'ler nikel ve kurşun esaslı diğer pil kimyalarından daha yüksek çalışma voltajına sahiptirler. NiMh ve NiCd gibi şarj edilebilen piller 1,2–1,5 V aralığında çalışırken LIP'ler çoğunlukla 3,2–3,8 V gibi daha yüksek voltajla çalışır. Ayrıca LIP kimyasının diğer pil kimyalarına göre çok daha iyi (1000-5000) döngü ömrüne sahiptir. Çizelge 2.1' de LIP'lerin avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Çizelge 2.1 Lityum-iyon pillerin avantaj ve dezavantajları (Mitali vd. 2022).

Avantajları	Dezavantajları
• Hafiflik (~2.3-2.7 g/cm ³ , Li)	• Daha yüksek üretim maliyeti
• Yüksek enerji yoğunluğu (150-250 Wh/kg)	• Özel şarj devresi gerektirir
• Yüksek verimlilik (%90-98)	• Yüksek sıcaklıklara duyarlı
• Uzun çevrim ömrü (1000-5000 döngü)	• Patlama riski içerir
• Yüksek spesifik güç (250-10,000 W/kg)	• Tam deşarj bataryaya zarar verebilir

Günümüzde kullanılan en yaygın LIP katot malzemeleri başında nikel manganez kobalt (NMC), nikel kobalt alüminyum (NCA), lityum demir fosfat (LFP), lityum titanat (LTO), lityum manganez oksit (LMO) ve lityum kobalt oksit (LCO) gelmektedir (Chayambuka vd. 2020). Bu katotların her birinin kendilerine özgü avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. LFP'ler yüksek güç kapasitesi ve nispeten düşük maliyeti ile otomotiv uygulamalarında en yaygın kimyasallardan biridir. Demir fosfat oldukça yaygın ve düşük maliyetli olması diğer lityum iyon pil kimyalarına göre avantaj sağlamaktadır. LFP'ler aşırı şarj ve yüksek sıcaklık durumlarında yine diğer lityum iyon kimyalarına göre daha toleranslıdır (Yabuuchi vd. 2014). NMC en yaygın kullanılan LIP kimyasıdır. NMC kimyaları 140–180 Wh/kg arasında değişen yüksek bir enerji yoğunluğuna ve hücre başına yaklaşık 3,6–3,8 V'luk bir voltaja sahiptir (Walter vd. 2020). LCO'ler genellikle cep telefonları, kameralar ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılır. LCO yüksek enerji yoğunluğu ve uzun döngü ömrü sunmasına rağmen, diğer kimyasallara göre yüksek sıcaklıklarda (60°C<) daha reaktiftir. Bu nedenle de LCO'ler büyük ölçekli uygulamalarda yaygın kullanıma sahip olmayıp daha küçük tüketici elektroniği cihazlarında tercih edilmektedir. İçerdiği (nispeten kıymetli bir malzeme olan) yüksek miktarda kobalt nedeniyle LCO'ler nispeten yüksek maliyetli bir pil kimyasıdır (Lyu vd. 2021). NCA malzemeler yüksek enerji yoğunlukları (~260 Wh/kg) ve uzun ömürleri (>2000 döngü) ile taşınabilir güç uygulamalarında sıkça kullanılmakta ancak yüksek maliyet ve düşük güvenlik gibi bazı dezavantajlara sahiptir. (Chen vd. 2021). Spinel yapıya sahip olan LMO'lar ekonomik ve çevre dostu olmaları ile öne çıkarlar. Ortalama 148 mAh/g gibi bir kapasiteye sahip olan LMO'ların en bilinen dezavantajı tekrar eden şarj-deşarj döngü sonrasında belirgin şekilde kapasite kaybına uğramasıdır (Wei vd. 2016).

2.5 Sodyum-iyon Piller

Yenilenebilir enerji teknolojisi hızla olgunlaşmakta ve dünyanın birçok bölgesinde fosil yakıtlara alternatif olarak gösterilmektedir. Yenilenebilir enerji kullanımı, iklim politikalarının teşvik edilmesiyle yakın gelecekte belirleyici bir rol oynaması beklenmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının daha güvenilir, daha verimli ve daha ekonomik bir şekilde kullanılması enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi ile mümkündür. Enerji depolama sistemleri sürdürülebilirlik açısından da son derece kritik bir rol oynamaya devam etmektedir (IEA 2023, Santos vd. 2022). Fosil yakıtlara en güç alternatif olan Lityum-iyon pil (LIP) teknolojisinin hızla gelişmesine rağmen enerji yoğunluğu geleneksel fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında çok daha düşüktür (Choi vd. 2021). Ayrıca lityum metalinin homojen olmayan rezerv dağılımı, artan maliyeti ve sınırlı rezerv durumu düşünüldüğünde LIP'ler uzun vadede çözüm sunmamaktadır. Buradan hareketle LIP'lere benzer çalışma mekanizmasına sahip Sodyum iyon piller (SIP'ler) için son yıllarda kapsamlı çalışmalar yürütülmektedir (Sawicki vd. 2015, Deng vd. 2018, Sapra vd. 2021, Guo vd. 2023).

Çizelge 2.2 Na ve Li elementlerinin başlıca özelliklerinin karşılaştırılması (Kang vd. 2016).

Kategori	Li	Na
Relatif atom kütlesi	6,94	22,99
Kasyon yarıçapı (Å)	0,76	1,02
E° vs. SHE (V)	-3,04	-2,71
Ergime noktası (°C)	108,5	97,7
İlk iyonlaşma enerjisi (kJ/mol)	520,2	495,8
Yer kabuğundaki bolluk (mg/kg)	20	23,6 x10 ³
Dağılım	%70 Güney Afrika	Heryerde
Karbonat maliyeti (\$/ton)	5800	250-300
Teorik kapasite (mA h/g)	3861	1161
Teorik kapasite (mA h/cm ³)	2062	1131

Çizelge 2.2'de sodyum ve lityum elementlerinin karşılaştırılması verilmiştir. Sodyum atomunun kütlesi ve boyutu lityumunkinden daha büyük olduğu için sodyum iyon temelli enerji depolama sistemlerinin enerji yoğunluğu açısından yetersiz kalmaktadır. Fakat büyük ölçekli depolama uygulamalarında SIP'lerin daha düşük maliyetli olmaları nedeniyle LIP pazarıyla rekabet edebileceği düşünülmektedir. Yine de sodyum iyonlarının malzeme yapısı ile etkileşimi çok farklı olabileceğinden pil performansını etkileyebilir. Bu nedenle, yakın gelecekte SIP'leri kullanarak yeni teknolojilerin

geliştirilmesi için fırsatlar sunmaktadır. Elektrot ve elektrolit özellikleri, pillerin enerji ve güç yoğunlukları açısından daha iyi bir pil performansı sergileyebilmeleri için önemlidir (Palomares vd. 2012, Kundu vd. 2015, Hwang vd. 2017).

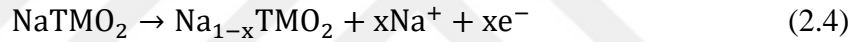
SIP'ler yük taşıyıcıları olarak sodyum iyonlarını (Na^+) kullanan bir tür elektrokimyasal enerji depolama sistemidir. LIP'lere alternatif arayışında en çok umut vaat eden ve çalışılan pil kimyasıdır. SIP'lerin geliştirilmesi, LIP'lerin geliştirildiği 1980'li yılların başlarına dayanmaktadır. Ancak düşük enerji yoğunlukları ve karşılaşılan diğer bazı problemler nedeniyle LIP'lerin gerisinde kalmıştır (Lyu vd. 2021). 2010'ların başlarında LIP'lerin hammaddelerinde meydana gelen talep ve maliyet artışları nedeniyle SIP'lere araştırmacıların ilgisi yeniden artmıştır (Walter vd. 2020). Bunun en temel sebebi sodyumun bol ve ucuz olmasıdır. Tipik bir SIP hücresi anot, katot, elektrolit ve ayırıcıdan oluşur. Sodyum iyon pilinin anot ve katodunda kullanılan farklı malzeme çeşitleri bulunmaktadır. Hangi tür malzemenin kullanılması gerektiği pilin istenen performans özelliklerine yani enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu ve döngü ömrü gibi özelliklere bağlıdır (Komaba vd. 2021). SIP'ler ile LIP'lerin başlıca özelliklerinin karşılaştırması Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 SIP ve LIP'lerin başlıca özelliklerinin karşılaştırılması (Phogat vd. 2025).

Özellik	Sodyum-iyon Piller	Lityum-iyon Piller
İyonik Yarıçap	Daha büyük Na^+ yarıçapı (1,02 Å)	Daha küçük Li^+ yarıçapı (0,76 Å)
Enerji Yoğunluğu	Daha düşük enerji yoğunluğu (~100–150 Wh/kg)	Daha yüksek enerji yoğunluğu (~200–300 Wh/kg)
Çalışma Voltajı	Daha düşük nominal voltaj (3,0-3,2 V)	Daha yüksek nominal voltaj (3,6-3,7 V)
Malzeme Maliyeti	Sodyum kaynaklarının bol olması nedeniyle düşük maliyet	Kısıtlı lityum kaynakları nedeniyle daha yüksek maliyet
Uygulamalar	Sabit enerji depolamaları için uygun	Taşınabilir elektronikler ve elektrikli araçlar için ideal
Çevrim Kararlılığı	Orta düzeyde döngü kararlılığı (Malzeme iyileştirmeleri devam ediyor.)	Olgun teknoloji sayesinde mükemmel döngü kararlılığı
Çevresel Etki	Daha düşük olumsuz çevresel etki, sürdürülebilir malzemeler kullanılır.	Madencilik ve bertaraf nedeniyle daha büyük çevresel tahribata neden olur.

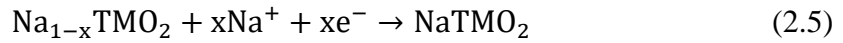
LIP'lerle karşılaştırıldığında mevcut sodyum iyonu esaslı enerji depolama mekanizmasının anlaşılmasının henüz başlangıç aşamasında olduğu söylenebilir. Hem lityum hem de sodyum periyodik cetvelde IA grubunda olduklarından benzer kimyasal özelliklere sahiptirler. Bu nedenle de SIP'lerin çalışma mekanizması LIP'lere benzerdir.

SIP'lerin çalışma mekanizması, farklı potansiyele sahip iki elektrot arasına yerleştirilen bir elektrolit ile Na⁺ iyonlarının depolanmasına dayanmaktadır. Bu elektrolit yardımıyla anot ve katotta bulunan Na⁺ iyonlarının interkalasyon ve deinterkalasyonu ile iki elektrot arasındaki potansiyel oluşur. Bu işlem sırasıyla şarj ve deşarj süreçlerine karşılık gelir. Bir sodyum-iyon pil şarj edildiğinde Na⁺ iyonlar katottan ayrılarak (deinterkalasyon) sıvı veya katı hâlde olabilen elektrolit aracılığıyla anoda göç eder. Burada elektrolitin temel işlevi, sodyum iyonlarının serbest hareketini kolaylaştırırken elektronların geçişini engellemektir. Sonrasında Na⁺ iyonları anoda yerleşir (interkalasyon) ve aşağıda verilen tepkime gerçekleşir.



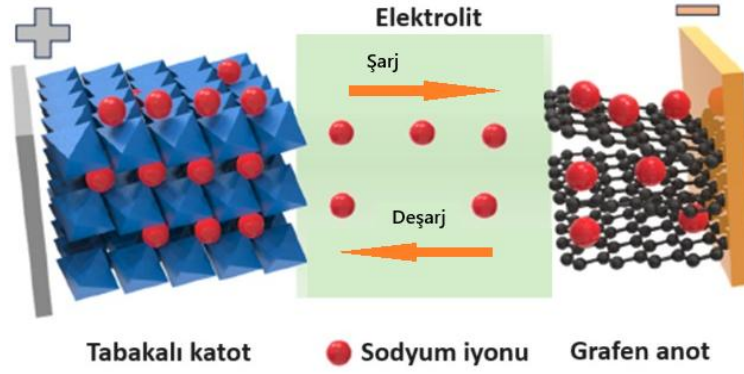
(TM: Geçiş metalleri, x katot yapısından ayrılan sodyum miktarını temsil eder.)

Şarj boyunca elektronlar, sodyum iyonlarının elektrolit içerisindeki hareketi ile koordineli bir şekilde harici bir devre üzerinden katottan anoda hareket ederler. Bu iyon-elektron taşınımı, SIP'lerin temel enerji depolama ve geri kazanım mekanizmasını oluşturmaktadır. Pil deşarj edildiğinde ise, depolanan elektrik enerjisi harici bir yüke aktarılmakta ve sodyum iyonlarının ve elektronların hareketi tersine dönmektedir.



Burada, Na⁺ iyonları ve elektronlar anottan ayrılır ve anot başlangıçtaki durumuna geri dönmektedir. Serbest kalan sodyum iyonları elektrolit aracılığıyla anottan katoda göç etmektedir. Katoda ulaştıklarında, iyonlar tekrar katot malzemesine dahil edilmektedir. Tabakalı bir geçiş metali oksit katot için bu interkalasyon süreci aşağıdaki tersinir tepkime ile temsil edilmektedir:

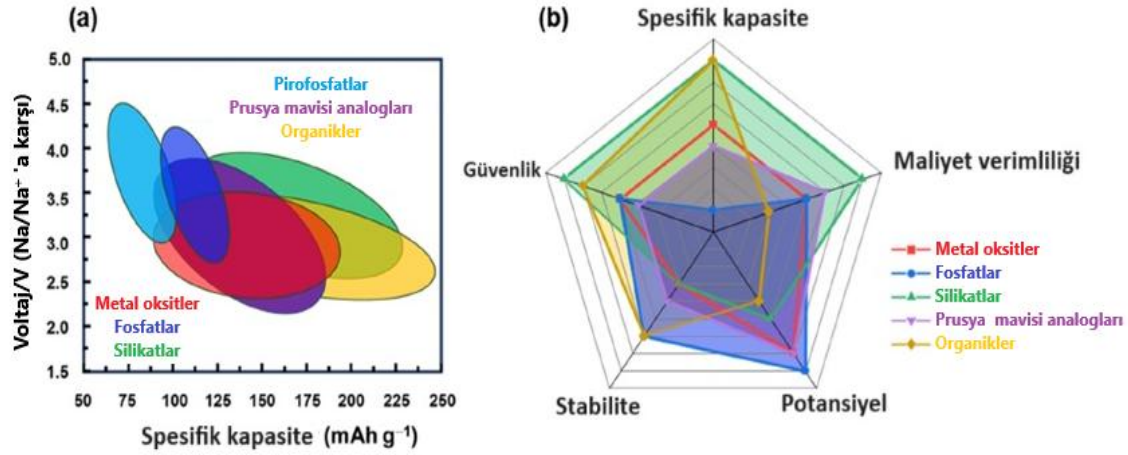




Şekil 2.7 Tabakalı bir katot ve grafen anot kullanılarak çalışan bir sodyum-iyon pilinin çalışma mekanizmasının şematik gösterimi (Nguyen vd. 2023).

Eş zamanlı olarak, elektronlar harici bir devre üzerinden anottan katoda hareket etmekte ve böylece bağlı sistemlere elektrik enerjisi sağlamaktadır. Böylece elektron akışının oluşturduğu bu elektrik enerjisi, pile bağlı harici cihazların veya sistemlerin çalışmasını sağlar. Tüm bu süreç sonunda Na^+ iyonları ve elektronlar tekrar katoda alınarak başlangıç durumuna döner (Nguyen vd. 2023, Phogat vd. 2025). Bir SIP hücresinin çalışma mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 2.7'deki gibidir.

Sodyum iyon pillerde kullanılan anotların Na^+ iyonları ile reaksiyona girebilen tersinir özellik göstermelidir. SIP'lerde kullanılan anotların bazıları grafit (284 mAh g^{-1}), TiO_2 tabanlı anotlar ($200\text{--}300 \text{ mAh g}^{-1}$), Sb_2S_3 (730 mAh g^{-1}), Sn_4P_3 ($>1100 \text{ mAh g}^{-1}$) gibi yüksek kapasiteli malzemelerdir (Wen vd. 2014, He vd. 2018, Ni vd. 2018, Hwang vd. 2019, Xu vd. 2021). Buna rağmen yeni geliştirilen sodyum katot malzemeleri hem kararsız yapıdadır hem de düşük özgül kapasite ($100\text{--}200 \text{ mAh g}^{-1}$) değerleri sunmaktadırlar. Başlıca SIP katot malzemeleri arasında metal oksitler, fosfatlar, pirofosfatlar gibi çeşitli inorganik bileşikler ile organik veya organometalikler sayılabilir (He vd. 2022, Yadav vd. 2023). Şekil 2.8'de SIP katot malzemelerinin özgül kapasite, çalışma potansiyeli ile özgül kapasite, maliyet-etkinlik, potansiyel, kararlılık bakımından karşılaştırması verilmiştir. Günümüzde SIP'ler ticarileştirme sürecinde olsa da mevcut katot malzemelerinin daha iyi elektrokimyasal özelliklere sahip olacak şekilde geliştirilmesi son derece önemlidir (Xie vd 2017, Wang vd. 2022, Zhao vd. 2022, Yadav vd. 2023). Çizelge 2.4'de SIP'lerin farklı yönlerden sahip oldukları avantaj ve dezavantajlar verilmiştir.



Şekil 2.8 Sodyum iyon pil katot malzemelerinin a) özgül kapasite ve çalışma potansiyeli, b) çeşitli avantajlarının karşılaştırması (Nguyen vd. 2023).

Cizelge 2.4 Sodyum-iyon pillerin sahip oldukları avantaj ve dezavantajları (Phogat vd. 2025).

Kriter	Avantajlar	Dezavantajlar
Kaynak Erişilebilirliği	Sodyumun bol miktarda ve kolay ulaşılabilir olması tedarik zinciri riskleri azaltır.	-
Maliyet	Sodyum bolluğu nedeniyle daha düşük malzeme maliyeti sunar.	-
Çevresel Etki	Lityuma kıyasla daha az çevresel tahribata neden olur.	Sodyum eldesi hala bazı çevresel etkilere sahiptir, ancak lityuma kıyasla daha azdır.
Performans	LIP'lere benzer elektrokimyasal prensiplere sahiptir.	Na ⁺ iyonlarının büyük iyonik yarıçapı, daha yavaş difüzyon kinetiğine ve malzemeler üzerinde daha fazla gerilime neden olur.
Enerji Yoğunluğu	Optimize edilmiş malzemeler rekabet edebilecek enerji yoğunluğu potansiyeline sahiptir.	LIP'lere kıyasla daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptirler
Güvenlik	Termal kaçak riskinin azalmasıyla potansiyel olarak daha güvenli.	Sıvı elektrolitler ve dendrit oluşumu nedeniyle güvenlik endişeleri hala mevcuttur.
Malzeme Kararlılığı	Sert karbon anot malzemeleri iyi bir döngü ömrü sunar.	Birçok katot malzemesi döngü sırasında yapısal kararlılık sorunları yaşar.
Elektrolit Seçenekleri	Çeşitli sıvı ve katı hal elektrolit seçenekleri mevcuttur.	Elektrolit bozunması ve dendrit oluşumu engellenmelidir.
Araştırma ve Geliştirme	Malzeme ve teknoloji araştırmaları açısından gelişmeye açık bir alandır.	Yüksek performans ve uzun döngü ömrü elde etmede teknik zorluklar yaşanmaktadır.
Uygulamalar	Büyük ölçekli enerji depolama, şebeke entegrasyonu ve yedek güç sistemleri için uygundur.	Yüksek performans gerektiren uygulamalar (elektrikli araçlar gibi) için henüz yeterince optimize edilmemiştir.
Ekonomik Etki	Pil üretiminde yeni endüstrileri ve istihdam yaratımını teşvik etme potansiyeline sahiptir.	Ekonomik uygulanabilirlik, teknik zorlukların aşılmasına ve piyasa olgunluğuna ulaşmaya bağlıdır.
Stratejik Önem	Pil teknolojisi çeşitliliğini artırarak lityuma olan bağımlılığı azaltır.	Ticari olgunluğa ulaşmak için önemli yatırım ve altyapı gerektirir.

2.5.1 Sodyum-iyon Pillerde Kullanılan Anot Malzemeler

Sodyum-iyon piller (SIP'ler)'de kullanılan anot malzemeler genellikle yüksek elektrik iletkenliğe ve uzun döngü ömrüne sahip grafit veya karbon bazlı malzemelerden oluşmaktadır. Ancak karbon bazlı anotların çok azı ticari LIP'ler ile karşılaştırılabilir bir düzeyde pil performansına sahiptir. LIP'lerde yaygın olarak kullanılan grafit sodyumun interkalasyonu için uygun değildir. Lityumun grafitte depolanma kapasitesinin 372 mAh/g iken, sodyumun grafitte depolanma kapasitesi yaklaşık 31 mAh/g'dir (Doeff vd. 1993, Cheng vd. 2018). Bu nedenle, alternatif anot malzemelerinin araştırılması ve geliştirilmesi SIP'lerin performanslarının arttırmak için son derece önemlidir. Sodyum iyonu için uygun anot malzemesi bulmak, aynı zamanda SIP'lerin ticarileştirilme sürecine hız kazandıracak kritik öneme sahiptir (Kumar vd. 2016). Bu yüzden de sodyum iyonlarının depolama mekanizmasını anlamak ve SIP anotlarının ticari kullanımları sırasında karşılaşılan problemleri çözmek için pek çok çalışma ve yatırım yapılmıştır (Fang vd. 2018, Sun vd. 2021, Zhang vd. 2022). Kapasite açısından dezavantajlı olmasına rağmen sahip oldukları düşük maliyetli üretimi, geniş çapta bulunurluğu ve mikroyapılarının kolay şekillendirilmesi gibi avantajlardan dolayı karbon bazlı malzemeler anotlar olarak hala tercih edilmektedir. Bugüne kadar SIP'ler için birçok karbon bazlı anot malzemesi çalışılmıştır (Li vd. 2018, Quan vd. 2022, Peng vd. 2022, Zhang vd. 2022). Bunlar arasında yüksek kapasiteleri (yaklaşık 300 mAh/g) ile sert karbon malzemeler son derece umut vericidir. Sert karbon, daha büyük aralıklı tabakalara sahip düzensiz karbon malzemeleridir. Bu tür karbonlar büyük ölçekli üretim için kolaylık sağlayan biyokütle kaynaklarından elde edilebilir. Yapılan çalışmalarda glikozdan elde edilen sert karbon anotta yaklaşık 300 mAh/g bir kapasiteye ulaşılmış, gözeneklilik ve heteroatom içeriği sodyum iyon depolama kapasitelerini artırabildiği görülmüş. Ayrıca SIP'lerde kullanılan atık biyokütlelerin kullanılabilirdiği sert karbon, grafit ile kıyaslandığında daha düşük maliyetli üretimi ve sürdürülebilirlik açısından son derece avantajlıdır. (Stevens vd. 2001, Xie vd. 2020, Zhang vd. 2022).

Mevcut karbon malzemeleri dışında SIP'lerde anot olarak kullanılan diğer malzemeler geçiş metal oksitler ve sülfürler, titanyum esaslı kompozit malzemeler ve organik bileşiklerdir (Li vd. 2017, Fang vd. 2018, Kim vd. 2018). Pb, P, Sn, Ge vb. gibi malzemeler son derece iyi sodyum iyonu depolama kapasitelerine sahiptir, ancak döngü

sırasında büyük hacim değişimleri nedeniyle tercih edilmezler. Dentrit oluşumuna yol açtığından dolayı saf metalik sodyum da anot malzemesi olarak tercih edilmemektedir. Saf metaller malzemenin yapısal kararlılığını ve pil performansını olumsuz etkilerler. Bu da saf malzemelerin ticari uygulamalarda pratik olamamasına neden olmaktadır. Bu nedenle, saf malzemeler genellikle daha iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olan karbon ile alaşımlandırılır (Kang vd. 2015, Balogun vd. 2016, Sun vd. 2021).

Kalay oksidin teorik kapasitesi 1378 mAh/g'dir (Su vd. 2013). Ancak düşük elektriksel iletkenlik, hacim genleşmesi ve geri dönüşümsüz sodyum oksit oluşumundan kaynaklı yaklaşık 667 mAh/g gibi daha düşük bir kapasiteye yol açar. Bu nedenle, birçok araştırmacı SnO₂'yi karbon kompozitler yaparak stabilize etmeye çalışmaktadır (Wang vd. 2014, Xie vd. 2015). Sn dışında Fe-, Co-, Ni- ve Nb- bazlı oksitler geniş çapta araştırılmıştır. Bu tür metal oksitler daha yüksek sodasyon potansiyeli ve yavaş şarj kinetiği gibi sorunlardan dolayı SIP'lerdeki uygulamalarını kısıtlar (Wang vd. 2019). Metal sülfürleri, saf metal veya alaşımdan daha büyük enerji yoğunluğu ve Na₂S'in tersinirliği gibi avantajlara sahiptir. TiS₂ şarj edilebilir sodyum iyon pillerde anot olarak kullanımı 1980'li yıllara kadar gitmektedir. Yüksek kapasite ve kararlı yapısı ile TiS₂ anotları SIP'lerin gelişiminde önemli rol oynamıştır (Jiang vd. 2023). Ayrıca SnS₂, MoS₂, WS₂, CoS₂ gibi metal sülfürlerinin SIP'lerde anot olarak kullanımlarına dair çalışmalar yapılmıştır (Liu vd. 2019, Wu vd. 2020). Oksitler ve sülfürlerin yanı sıra, organik anotlar da SIP'ler için araştırılma konusu olmuştur (Zhao vd. 2018).

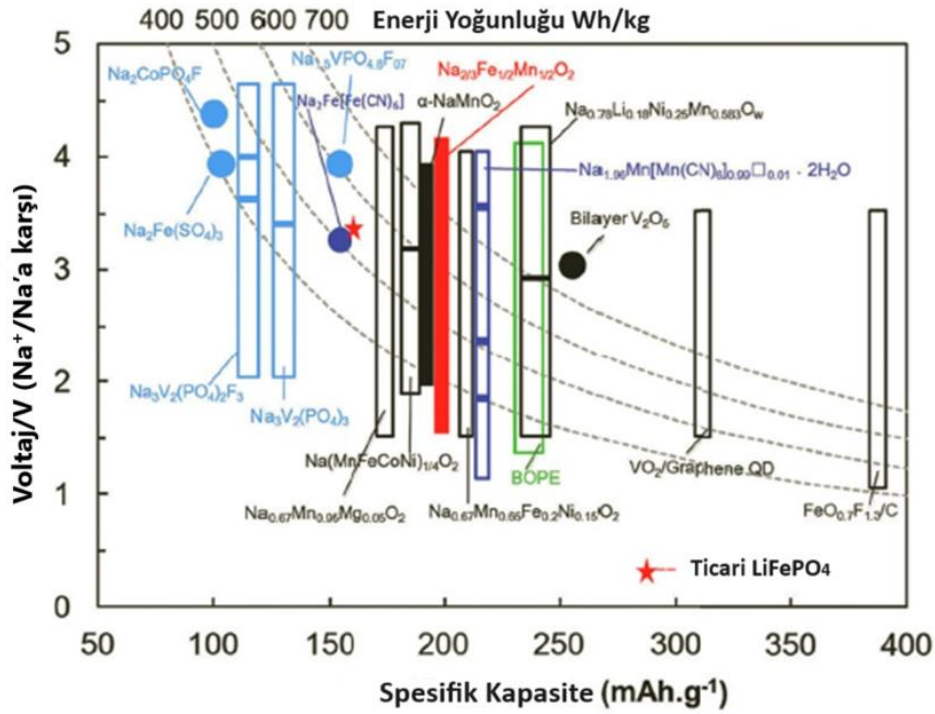
2.5.2 Sodyum-iyon Pillerde Kullanılan Katot Malzemeler

Sodyum-iyon pillerde (SIP'lerde) kullanılan katotlar, pilin enerji yoğunluğu başta olmak üzere genel pil performansını belirleyen kritik bileşendir. Katot, yapısında Na⁺ iyonlarının interkalasyon ve deinterkalasyonunu sağlayarak pilin döngü ömrüne ve performansına etki etmektedir. Bu nedenle, enerji yoğunluğunu artırmak için katot üzerinde yapılan araştırmalar son derece önemlidir. Geçiş metal oksitler, polianyonik bileşikler, organik malzemeler ve Prusya mavisi analogları gibi çeşitli malzemeler katot malzemesi olarak yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Çizelge 2.5'de SIP'lerde kullanılan farklı katot malzemelerinin karşılaştırması ve Şekil 2.9'da ise bu katot malzemelerine ait

özgül kapasite ve enerji yoğunluklarının şematik gösterimi verilmiştir. Yapılan çalışmalar sadece SIP'lerin pil performansını arttırmaya yönelik olmayıp aynı zamanda düşük maliyetli, çevre dostu ve sürdürülebilir enerji çözümlerine katkı sağlamayı da amaçlamaktadır (Kim vd. 2018, Xu vd. 2022, Zuo vd. 2022, Lin vd. 2023).

Çizelge 2.5 SIP'lerde kullanılan farklı katot malzemelerinin karşılaştırılması (Phogat vd. 2025).

Katod Malzemesi	Kimyasal Bileşim	Avantajlar	Dezavantajlar
Tabakalı Oksitler	Na_xMO_2 (M = geçiş metalleri)	Yüksek özgül kapasite, iyi hız performansı, kolay sentez	Faz geçişlerine yatkınlık, zayıf döngü kararlılığı, bazı metallerin yüksek maliyeti
Polianyonik Bileşikler	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, NaFePO_4 , $\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$	Kararlı voltaj platoları, iyi termal kararlılık, yüksek yapısal kararlılık	Tabakalı oksitlere kıyasla düşük enerji yoğunluğu, karmaşık sentez
Florofosfatlar	NaVPO_4F , NaFePO_4F	Yüksek voltajda çalışma, iyi termal kararlılık, kararlı döngü performansı	Florun sınırlı kaynak, orta düzey özgül kapasite
Sülfür Esaslı Bileşikler	Na_2S_5 , Na_2S_3	Yüksek teorik kapasite, düşük maliyet, bol kaynak	Zayıf elektronik iletkenlik, elektrolitte polisülfür çözünmesi
Organik Bileşikler	$\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$	Sürdürülebilir, düşük maliyet, çevreyle uyumlu	Düşük enerji yoğunluğu, organik elektrolitlerde çözünürlük, düşük döngü kararlılığı
NASICON-tipi Malzemeler	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	Yüksek iyon iletkenliği, kararlı yapı, iyi döngü kararlılığı	Tabakalı oksitlere kıyasla düşük enerji yoğunluğu, karmaşık sentez
Olivin Fosfatlar	NaFePO_4	Yüksek yapısal kararlılık, iyi güvenlik, düşük maliyet	Orta düzey özgül kapasite, zayıf elektronik iletkenlik
Prussian Mavisi Analogları (PBAs)	$\text{Na}_x\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]_{1-y}\cdot z\text{G}$	Yüksek kapasite, maliyet etkin, yüksek gözeneklilik, iyi elektronik iletkenlik	Neme duyarlılık, yapısal kararsızlık, döngü sırasında faz geçişleri

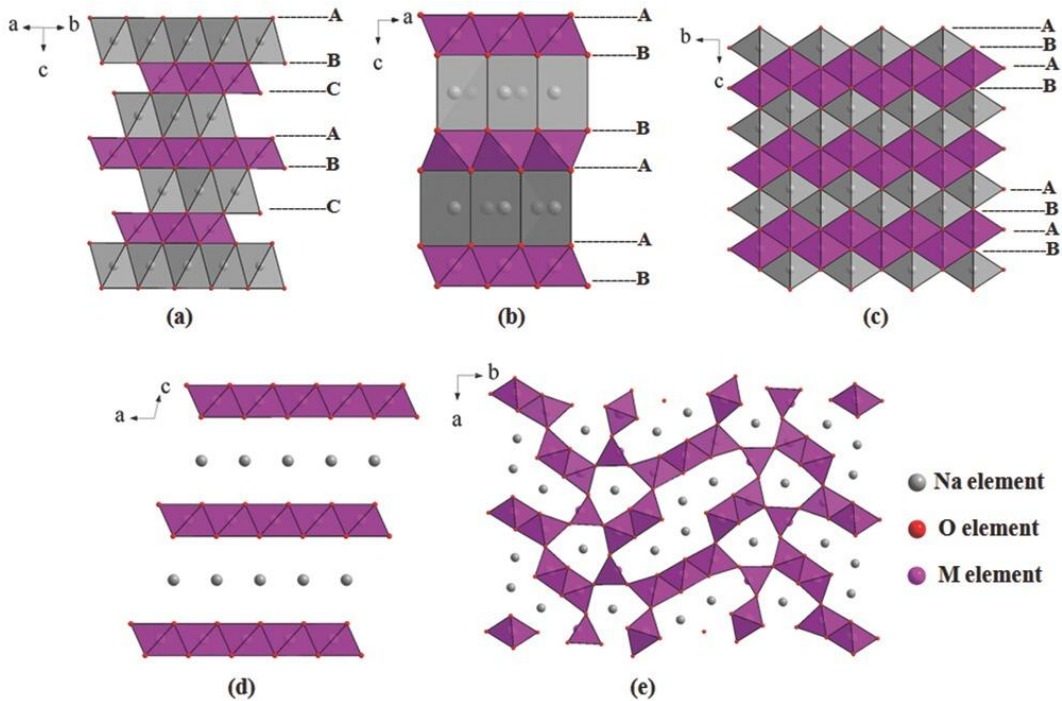


Şekil 2.9 Sodyum iyon pillerde kullanılan katot malzemelerine ait özgül kapasitesi ve enerji yoğunluğunun şematik gösterimi (Fang vd. 2016).

2.5.2.1 Tabakalı Geçiş Metal Oksitler (Na_xTMO_2)

Tabakalı geçiş metali oksitler, yüksek enerji yoğunluğu ve elektrokimyasal kararlılıklarından dolayı büyük bir potansiyele sahiptirler (Hwang vd. 2017). Fransız bilim insanı olan Claude Delmas, pillerde kristal yapılar üzerine önemli çalışmalara imza atmıştır. 1980'li yıllarda, Na_xMO_2 tipi katmanlı yapıların kristal özelliklerini detaylı bir şekilde incelemiş ve bu yapıları P2, O3 olarak sınıflandırmıştır. Bu çalışma ile NaCoO_2 gibi malzemelerin sodyum interkalasyonu ile elektrokimyasal olarak kullanılabileceği ilk kez gösterilmiştir (Delmans vd. 1981). Sodyum-iyon pillerde (SIP'lerde) kullanılan tabakalı geçiş metal oksit katot malzemelerini ilk sistematik olarak çalışan ve bu alanda öncü kabul edilen diğer bir önemli Fransız bilim insanı Jean-Michel Tarascon ve arkadaşlarıdır. Tarascon özellikle 1980'li ve 1990'lı yıllarda yaptığı çalışmalar hem SIP'lerin hem de LIP'lerin temellerini atmıştır (Tarascon vd. 1987, Tarascon vd. 1991). Tarascon ekibiyle birlikte 1990'lardan günümüze kadar Na_xMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) gibi çeşitli tabakalı sodyum metali oksitler üzerine çalışmalar yapmaktadır (Arıcı vd. 2005, Senguttuvan vd. 2011, Sathiya vd. 2017). Yeni nesil çalışmalar ile 2010 ve sonraki yıllarda Yabuuchi ve Komaba öncülüğünde çoklu geçiş metal katkıları (Fe, Mn, Ni)

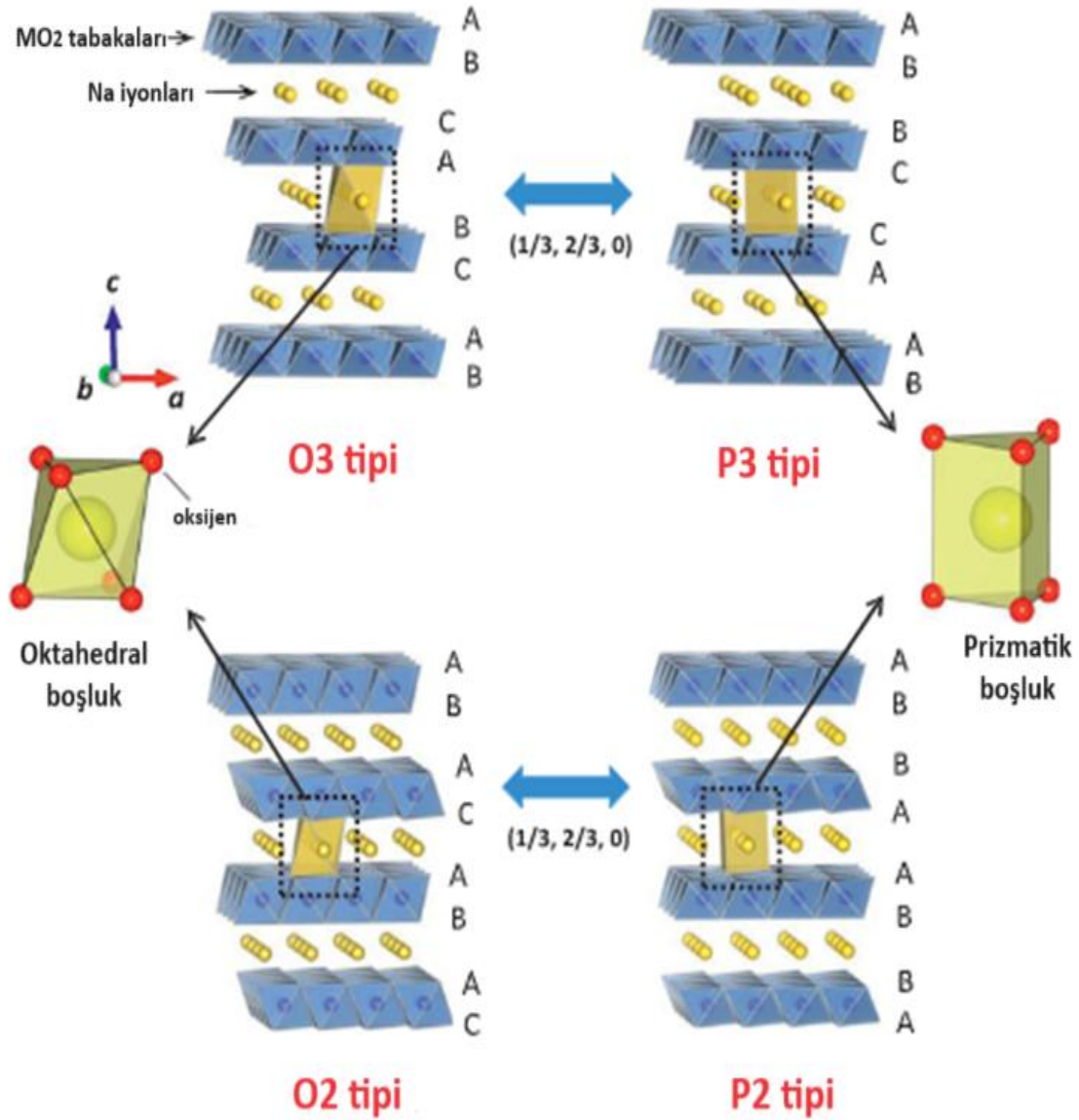
içeren tabakalı yapılarla yüksek kapasite ve döngü kararlılığı sağlamaya odaklanılmıştır (Yabuuchi vd. 2012, Yabuuchi vd. 2014). Son yapılan çalışmalar ile de başlıca sorunlardan biri olan faz geçişleri ve hacim değişimleri sorunları Wang ve arkadaşları tarafından O3-P2 kompleks yapılar ve heterojen fazlar geliştirilerek kontrol altına alınmıştır (Wang vd. 2018). Gelişen araştırmalarla birlikte, Mn, Fe, Ni, Co gibi çeşitli geçiş metallerinin bir arada kullanıldığı kompleks katot yapıları geliştirilmiştir. Bu malzemeler hem enerji yoğunluğunu artırmak hem de yapısal bozulmayı azaltmak amacıyla optimize edilmektedir (Jiang vd. 2023, Wu vd. 2024).



Şekil 2.10 a) O3-tipi tabakalı oksitlerin yapısal deseni, b) P2-tipi tabakalı oksitlerin yapısal deseni, c) O2-tipi tabakalı oksitlerin yapısal deseni, d) MnO₂-tipi tabakalı oksitlerin yapısal deseni ve e) tünel oksitlerin yapısal deseni (Xiang vd. 2015).

SIP'ler kullanılan tabakalı geçiş metal oksitlerin yukarıda da bahsedildiği üzere iki yaygın fazı bulunmaktadır. Bu fazlar ABCABCABC (O3) veya ABBAABBA (P2) olarak farklı oksijen iyonlarının farklı dizilimlerine göre sınıflandırılmışlardır (Delmans vd. 1981). Metal oksitlere ait yapısal desenler Şekil 2.10'da gösterilmektedir (Xiang vd. 2015). Ayrıca O3, P3, P2 ve O2 tipi Na_xTMO₂ kristal yapıların şematik gösterimleri detaylı bir şekilde Şekil 2.11'de verilmiştir (Kubota vd. 2014). O ve P harfleri sırasıyla Li⁺ ve Na⁺ gibi alkali iyonların konumlandığı oktahedral ve prizmatik boşluğu temsil ederken, 2 ve

3 rakamları ise altıgen yapıdaki MO₂ tabakalarının sayısını göstermektedir. En çok P2 ve O3 tipi yapılar araştırma konusu olurken P3 ve O2 yapıları, sırasıyla O3 ve P2 yapıların faz dönüşümü ile elde edilen türev/ara fazlardır. Bununla birlikte, düşük sıcaklıklarda ve düşük sodyum içeriğiyle P3 yapısı doğrudan da elde edilebilir (Kubota vd. 2014, Jiang vd. 2020, Chen vd. 2022).



Şekil 2.11 O3, P3, P2 ve O2 tipi Na_xMO₂ için kristal yapıların şematik gösterimleri: kırmızı kürecikler oksijen atomlarını, sarı kürecikler ise sodyum iyonlarını temsil etmektedir. MO₆ oktahedral tabakaları ise mavi renk ile gösterilmektedir (Kubota vd. 2014).

Katot malzemesinin hangi kristal fazda olacağına malzemenin kimyasal bileşimi etki etmektedir. Bir Na_xMO₂ katot malzemesi üretiminde ki Na oranı $x \approx 1$ olduğunda O3-fazı

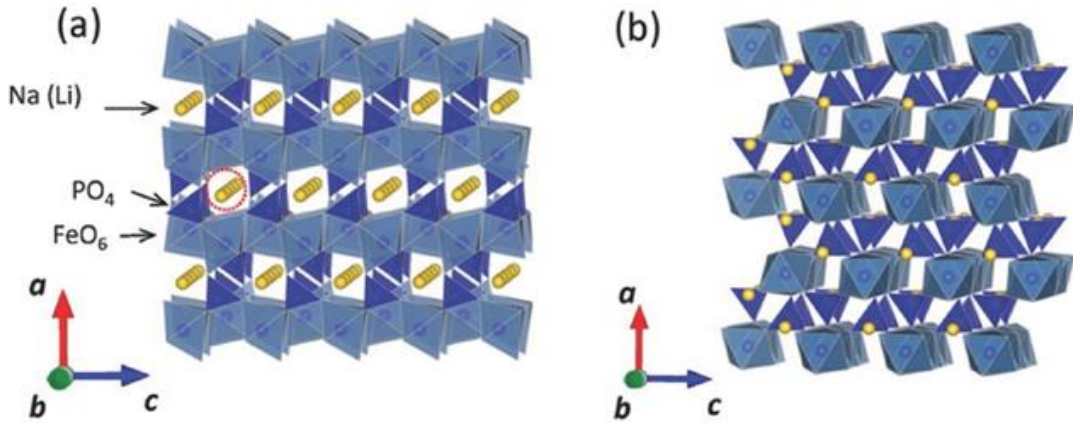
oluşurken, $x = 0,6-0,7$ aralığında ise P2-fazı oluşmaktadır. Ayrıca yapılan çalışmalarda P2- Na_xMO_2 düşük sıcaklıklarda sentezlendiğinde P3-fazının oluştuğu görülmüş (Hwang vd. 2017). Yabucchi ve Komaba P2- $\text{Na}_{0,67}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ 4.2 V üzerinde voltaj uyguladıklarında P2-fazının O2-fazına dönüştüğünü görmüşler (Yabuuchi vd. 2012). Bu çalışma ile uygulanan voltajın faz dönüşümü, dolayısıyla da pil performansı üzerinde ne derece etkili olduğunu açık bir şekilde göstermektedir.

Bu fazlar arasında O3- Na_xMO_2 fazı yüksek Na içeriği ($x=1$) ile ve yüksek özgül kapasiteye sahiptir. Fakat, tam hücre uygulamalarında döngü sırasında karmaşık faz geçişlerinin görülmesi ($\text{O3} \rightarrow (\text{O3}+\text{O}'3) \rightarrow \text{P3} \rightarrow \text{P}'3 \rightarrow (\text{P}'3+\text{P3}'') \rightarrow \text{P3}''$) nedeniyle yapısının bozulması kullanımını sınırlamaktadır. Bu yapısal bozulmaların önüne geçebilmek için çeşitli katkılama yapıları başarılı sonuçlar elde edilmiş (Song vd. 2020 Kubota vd. 2021, Zhang vd. 2021). Diğer taraftan P2 fazı daha düşük ($x=0,6-0,7$) Na içeriğine sahiptir, ancak Na iyonlarının daha hızlı difüzyonuna imkân sağlayan daha geniş ($\text{P2} \sim 5,6 \text{ \AA}$ iken, $\text{O3} \sim 5,2 \text{ \AA}$) tabaka aralığına sahiptir. Bu da döngü sırasında yapısal kararlılığı artırır (Kubota vd. 2014).

Na ile Co, Ni ve Mn oksitlerin bileşikleri LIP'lerdeki gibi Na_xCoO_2 , Na_xNiO_2 ve Na_xMnO_2 gibi tabakalı yapılara sahiptirler (Shibata vd. 2015, Kanwade vd. 2022, Li vd. 2022). Ancak Na iyonlarının boyutların nedeniyle pil performansı Li'dan farklıdır. Na_xCoO_2 ve Na_xNiO_2 bileşikleri 100 mAh/g'ın altında bir kapasite sağlar (Vassilaras vd. 2012, Rai vd. 2014). Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen P2- Na_xCoO_2 ile yaklaşık 0,1 C hızında 121 mAh/g kapasiteye ulaşılmış (Reddy vd. 2015). Başka bir çalışmada ise, Ni katkılama sonucu elde edilen NaNiO_2 ile yaklaşık 80 mAh g^{-1} kapasite elde edilmiş (Park vd. 2015). Tüm bunların yanında Mn katkılama ile elde edilen Na_xMnO_2 yapısı yaklaşık 240 mAh/g'lık yüksek bir teorik kapasiteye sahiptir. Bunun sebebi Na_xMnO_2 yapısında Mn iyonlarının kenar paylaşımli MnO_6 'nın katmanlarında çoklu oksidasyon durumlarına sahip olmasıdır. Bundan dolayı ki, Na_xMnO_2 yapısı son derece umut verici bir katot olarak görülmektedir (Palluzzi vd. 2022, Zhang vd. 2022). Ne yazık ki, NaMnO_2 hava ve nemli ortamlarda kararlı olmaması nedeniyle uygulamaları sınırlıdır. NaMnO_2 'nin performansını artırmak için Mn'nin Li, Ni, Co, Al, Fe ve Zn gibi metallerle kısmi olarak katkılandığı çeşitli çalışmalar yürütülmektedir (Clément vd 2015, Zuo vd. 2021, Nanthagopal vd. 2022).

2.5.2.2 Polianyonik Bileşikler

Sodyum-iyon pillerde kullanılan başlıca polianyonik bileşikler yüksek termal kararlılıkları ve uzun döngü ömürleri sunan alternatif katot malzemeleridir. Yapılarında genellikle bir tetrahedral $[XO_4]^{n-}$ (X=P, S ve Si gibi) grup bulunur. Bunlar; fosfatlar ($NaMPO_4$), pirofosfatlar ($Na_2MP_2O_4$), sülfatlar ($NaMSO_4$) ve silikatlar ($Na_2MSi_2O_4$) olarak sınıflandırılabilirler (Gutierrez vd. 2017, Ling vd. 2020, Priyanka vd. 2020). Örneğin, olivin $NaFePO_4$, tetrahedral PO_4 ve oktahedral FeO_6 'lardan oluşur ve yaklaşık 154 mAh/g yüksek teorik kapasitesine sahip nispeten düşük maliyetli bir malzemedir (Mathew vd. 2014). Bir $NaFePO_4$ bileşiği maricite, olivin, tripilit gibi farklı fazlara sahiptir. Maricite fazı, Na iyonlarını hapseden ve difüzyonunu önleyen boşluklara sahip kararlı bir yapıdır (Tang vd. 2016, Wang vd. 2020). Öte yandan daha kararsız olan olivin fazı ise, Na iyonlarının difüzyonuna izin veren bir boyutlu kanallara sahiptir. Na^+ iyonlarının kolay difüzyonu nedeniyle olivin fazı daha dikkat çekicidir. Bu yüzden kararlılığı çeşitli katkılamalarla attırmaya çalışılmaktadır (Xiao vd. 2021). Şekli 2.12'de Fe içeren fosfat esaslı polianyonik bileşiklerin kristal yapıları gösterilmektedir (Ni vd. 2017).



Şekil 2.12 Fe içeren fosfat bazlı bileşiklerin kristal yapısı: a) tripilit tipi $Na(Li)FePO_4$, b) maricite tipi $NaFePO_4$ (Ni vd. 2017).

NASICON olarak da bilinen $Na_xM_2(PO_4)_3$ (M = V, Fe, Ti, Nb, Zr) 3 boyutlu açık yapısı sayesinde elektrolit ve elektrot malzemesi olarak kullanılabilir (Jian vd. 2014). NASICON, Na difüzyonu için geniş kanallar oluşturan bir yapıda MO_6 ve PO_4 polihedral bölgelerini içerir. Bu yapı P'nin Si, S, Mo ve As ile değiştirilebileceği bir $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ bileşiğinde Hong ve Goodenough tarafından ilk kez önerilmiştir. (Goodenough

vd. 1976, Hong vd. 1976). Yüksek kararlılık, yüksek Na iletkenliği ve geniş elektrokimyasal aralığa (1,85–4,9 V, Na/Na⁺ 'a karşı) sahip olması nedeniyle NASICON, SIP'lerde katı elektrolit olarak da kullanılmaktadır (Oh vd. 2019).

Lityum ortosilikat Li₂FeSiO₄ gibi silikat bileşikler düşük moleküler ağırlıklarından dolayı diğer polianyonlardan genellikle daha yüksek teorik kapasiteye (yaklaşık olarak 300 mAh/g) sahiptirler (Masese vd. 2014). Li₂FeSiO₄ gibi sodyum silikat Na₂MSiO₄ bileşiği MO₄ (M = Fe, Ni, Mn, Co) ve SiO₄ içererek, Na iyonlarının difüzyonuna izin veren bir yapı oluşturur (Gao vd. 2015, Treacher vd. 2016, Wang vd. 2022). Silikatlar, yüksek termal ve fiziksel kararlılıkları nedeniyle cam endüstrisinde çok kullanılmaktadır (Pedone vd. 2006). Na₂FeSiO₄ yaklaşık 276 mAh/g'lik yüksek teorik bir kapasiteye sahip olan en umut verici silikat bileşiğidir (Jin vd. 2020).

2.5.2.3 Organik Bileşikler

Çevre dostu enerji depolama sistemlerinin gelişimi, organik bileşiklerin lityum-iyon pillerde (LIP) ve sodyum-iyon pillerde (SIP) katot malzemeleri olarak kullanılmasını teşvik etmiştir. Küçük moleküllerden büyük moleküler polimerlere kadar uzanan organik malzemeler gelecekte yeşil yenilenebilir enerji uygulamaları için umut vadetmektedir (Schon vd. 2016). Organik malzemelerin şarj depolama mekanizmalarını anlamak, organik sodyum iyon pillerin (OSIP) performansının geliştirilebilmesi için önemlidir. Birçok organik malzeme pratik uygulamalarda düşük özgül kapasite ve kararsız döngü sunmaktadır (Wang vd. 2022, Yadav vd. 2023). Sodasyon/desodasyon sırasında ara ürün serbest radikallerinin dikkatlice analiz edilmesi, moleküler yapıları veya morfolojileri üzerinde bazı değişiklikler yapılabilir. Redoks mekanizmalarına göre organik malzemeler n-tipi, p-tipi veya bipolar tipi olarak adlandırılabilir. Çoğu n-tipi organik malzeme öncelikle indirgenmeye uğrar, bu da negatif bir yüke neden olur ve aynı anda metal iyonları ve elektronlarla birleşir (Zhao vd. 2022). Buna karşılık p-tipi organik malzemeler, elektro nötr durumdan oksidasyon geçirir ve şarj işlemi başlar. Elektron nötralliğini korumak için elektrolitteki anyonlarla (ClO⁻⁴, PF⁻⁶) zorunlu olarak birleşir ve ardından nötr duruma indirgenir (Xie vd. 2017). Yukarıdaki iki durumun özelliklerini içeren bipolar tipi organik malzemeler, farklı voltaj aralıkları içinde (yarı oksidasyondan indirgenmeye/oksidasyona kadar) oksitlenir veya indirgenir (Zuo vd. 2023). N-tipi

organik malzemelerin (genellikle C=O, C=N veya N=N fonksiyonel grup içeren bileşiklerin) redoks potansiyelleri yüksektir. Bunlar redoks potansiyellerine göre anot veya katot olarak kullanılabilirler (Wen vd. 2014, Wang vd. 2019, Xu vd. 2021). C=N veya N=N merkezler içeren malzemeler görece düşük redoks potansiyelleri nedeniyle SIP'lerde anot olarak kullanılması daha uygun olabilir (Wang vd. 2019).

2.5.2.3 Metal-Organik Bileşikler: Prusya Mavisi Analogları

İnorganik ve organik yapıların birleşimi, her iki malzeme türünün avantajları nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Wang vd. 2021). İnorganik malzemeler kararlı bir yapıya ve yüksek iletkenliğe sahiptirler. Organik malzemeler ise çevre dostu, işlemesi kolay ve güvenlidirler. Metal-organik yapılar (MOF), çeşitli metal-organik bileşiklerden geniş kanallar sağlayarak iyon veya moleküllerin yakalanmasına izin veren muazzam bir yapı oluşturabilirler. Bu nedenle, ilaç teslim katalizi ve enerji depolama dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Zhao vd. 2018, Du vd. 2020, Li vd. 2020). Enerji depolamada kullanılan basit ve ünlü MOF'lar, Prusya mavisi analogları (PBA) olarak bilinirler ve alkali metal ferrosiyaniidler $A_xMFe(CN)_6$ ($A = Na, K; M = Fe, Mn, Co, Ni, Cu$) olarak adlandırılırlar. Burada CN, Fe ve M matrisleri, Na ve K iyonlarını tutan kafes benzeri bir yapı oluşturur (Lu vd. 2012).

Genellikle PBA'lar basit bir eşzamanlı çöktürme yöntemi ile sentezlenir ve çoğunlukla yüzey merkezli kübik bir yapıya (Fm3-m) sahiptirler (Yiv vd. 2020, Luo vd. 2022, Xie vd. 2022). PBA'nın SIP'lerdeki performansı Fe^{+2}/Fe^{+3} ve M'nin redoks tepkimelerine dayanır ve SIP'lerde yaklaşık 170 mAh/g'lık bir teorik kapasiteye sahiptir (Fu vd. 2017). Temel PBA olan $Na_4Fe(CN)_6$, en fazla Na iyonunu içerir. Ancak döngü sırasında kolayca çözünebilen bir bileşik olduğundan yaklaşık 75 mAh/g kapasite elde edilmiştir (Yang vd. 2013). PBA yapıları geçiş metallerle katkılanarak kararlı hale getirilmiş ve SIP'lerde yaygın olarak kullanılmıştır (Jiao vd. 2017). PBA'ların SIP'lerde kullanımı üzerine yapılan araştırmalara rağmen, pil performansını destekleyen gerçek mekanizmaları henüz tam olarak anlaşılmamıştır. PBA'ların pil malzemesi olarak kullanımıyla ilgili önemli bilgi eksiklikleri vardır. PBA'ların kristal yapılarının şekillendirilmesi, elektrokimyasal

performansları ve PBA oluşum mekanizmasının incelenmesi bu konudaki bilgi eksiklerinin giderilmesini sağlayacaktır (Du vd. 2021, Peng vd. 2022, Xie vd. 2022).

2.5.3 Sodyum-iyon Pillerde Kullanılan Elektrolitler ve Separatörler

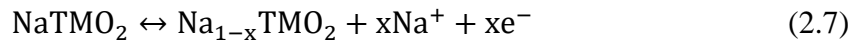
Sodyum-iyon pillerde (SIP) en yaygın kullanılan elektrolit tuzları arasında perkloratlar, hekzaflüorofosfatlar ve sodyumun bisülfonimidleri bulunmaktadır. Bunlar propilen karbonat (PC), etilen karbonat (EC), dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonatlar (DEC) gibi çözücülerle çözündürülür. SIP'ler için uygun elektroliti bulmak zorlu bir süreçtir. Elektrolit için önemli parametreler termal kararlılık ve geniş bir çalışma potansiyel aralığıdır (Bommier vd. 2018). Çünkü bataryadaki organik elektrolitlerin bozunması sonucunda batarya patlamasına neden olabilecek basınç oluşturabilir. İlk olarak EC:PC (1:1) içerisinde NaClO_4 veya NaPF_6 tuzu kullanılmış. EC tek başına oda sıcaklığında çözücü olarak kullanılmadığından, kombinasyonları önemlidir. Yapılan moleküler dinamik simülasyonlar, sodyum iyonu için en uygun çözücü karışımlarının EC ile PC ve EC ile etil metil karbonat olduğunu ortaya koymuştur (Kamath vd. 2014). Araştırmacıların elektrolit seçimi konusundaki görüşleri farklıdır. Elektrolitte kullanılan çözücünün önemi sodyum iyonunun solvasyon yeteneği kadar yüzeyinde oluşan ara fazın kararlılığına da bağlıdır. Elektrolit ile ilgili başka bir önemli nokta ise sodyum iyon depolamaya doğrudan katılmasıdır (Jache vd. 2014, Bommier vd. 2015).

Sulu elektrolitlerin kullanımı konusunda aktif araştırmalar yapılmıştır. Sulu şarj edilebilir SIP'ler için en yaygın elektrolit tuzları arasında sodyum sülfatlar, nitratlar ve perkloratlar yer alır. Organik elektrolitlerin elektrot yüzeyinde ara faz oluşturduğu bilinmektedir. Ancak, sulu piller için nadiren görülür. Başka bir sorun, ise çalışma aralığının yalnızca 1,23 V olmasıdır. Buna rağmen, sulu elektrolit kullanımı pilin daha ucuz ve çevresel açıdan zararsız hale gelmesi gibi avantajlar sağlar. Sulu elektrolitler, organik elektrolitlerde kullanılan aromatik ve alifatik karbonatlardan daha iyi iyonik iletkenlik sağlar ve daha iyi bir ısı yalıtkanı görevi görür. Bu nedenle, daha kararlı pil performansı ve maliyet tasarrufu beklenmektedir (Pahari vd. 2020).

Separatörler (ayırıcılar), kullanıldıkları pil hücrelerinin elektrokimyasal performansını ihmal edilemeyecek bir şekilde etkileyebilirler. Bu ayırıcılar SIP’lerde katot ve anodu fiziksel olarak ayırarak kısa devreleri önler, sıvı elektrolitin nüfuz etmesini sağlar ve Na⁺ iyonlarının taşınmasını kolaylaştırır. SIP’lerde sıklıkla kullanılan ayırıcılar polietilen (PE), polipropilen (PP), PP–PE–PP kompozitleri ve cam elyafı (GF). Ancak kimyasal olarak inert ve mekanik olarak sağlam olmalarına rağmen, ticari PE ve PP ayırıcılar genellikle zayıf termal kararlılığa sahiptir. Laboratuvar uygulamalarda SIP’lerde PE ve PP ayırıcılara kıyasla daha düşük iç dirence ve daha iyi ıslanabilirliğe sahip olduğundan GF ayırıcılar sıklıkla tercih edilmektedir (Mun vd. 2021).

2.6 P2-tipi Fe-Mn Esaslı Tabakalı Oksit Katotlar

Ticari olarak başarıyla kullanılan lityum temelli tabakalı oksitlerle benzer kristal yapıya sahip sodyum tabakalı metal oksitler yeni nesil sodyum-iyon pil (SIP) katotları için potansiyel adaylar olarak gösterilmektedir (Kumakura vd. 2016, Chu vd. 2021, Chen vd. 2022). Yenilenebilir ve sürdürülebilir çevre dostu pil kimyaları arasında Fe-Mn esaslı SIP’ler ekonomik açıdan enerji depolama alanında önemli bir yere sahiptir (Nguyen vd. 2023, Zhao vd. 2023). Tabakalı metal oksitler Delmas tarafından P2, P3, O2 ve O3 olmak üzere farklı yapılar tanımlanmıştır (Delmans vd. 1981). Bu katmanlı oksitlerdeki reaksiyon mekanizması (Denklem 2.7), tabakalar arasına iyon yerleştirilmesine dayalı interkalasyon tepkimesidir. Ancak Na⁺ iyonlarının tabakalar arasından uzaklaştırılması (deinterkalasyon) sürecinde geçiş metalleri arasında, geçiş metalleri ile oksijen arasında ve sodyum ile oksijen arasında değişen etkileşimler P2–O2 ve O3–P3 gibi yapısal faz dönüşümlerine neden olmaktadır. Bu durumun yapısal kararlılığı önemli ölçüde etkileyerek elektrokimyasal performansın düşmesine yol açtığı görülmüş (Ortiz-Vitoriano vd. 2017, Sun vd. 2019, Liu vd. 2022, Chu vd. 2023).



İlk olarak 1970’li ve 1980’li yıllarda P2 ve O3 tipi yapıya sahip tabakalı Na_xMnO₂ katot malzemeleri sentezlenmiş ve yapılan araştırmalarda Jahn-Teller etkisinin (JTE’nin) (bkz. Başlık 2.7) yapısal kararlılığa zarar vererek elektrokimyasal performansı düşürdüğü

görülmüştür (Parant vd. 1971, Mendiboure vd. 1985). Bu nedenle, Fe^{+3}/Fe^{+4} redoks çiftinin yüksek çalışma voltajı avantajını ve Mn^{+3}/Mn^{+4} çiftinin yüksek özgül kapasite katkısını birleştirebilecek ikili $Na_xFe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ yapılar geliştirilmiştir (Yabuuchi vd. 2012, Talaie vd. 2015). P2 tipi $Na_{0.67}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 1,5-4,3 V voltaj aralığında 190 mAh g^{-1} gibi yüksek özgül kapasite sunarken, O3 tipi $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ yaklaşık 110 mAh g^{-1} gibi bir özgül kapasite sunmaktadır. Bu gelişmeleri takiben, birçok çalışma yüksek performanslı Fe-Mn esaslı katmanlı oksitlerin geliştirilmesine odaklanmıştır (Boisse vd. 2015, Hwang vd. 2019, Qi vd. 2021). P2 fazının tabakalar arası mesafe O3 fazına kıyasla daha geniştir ve Na^+ iyonları prizmatik boşluklarda arasında doğrudan difüzyon yoluna sahiptir. Bu da Na^+ iyonunun difüzyonunun daha kolay gerçekleşmesini sağlar (Katcho vd. 2017). Ayrıca P2 tipi malzemeler, O3 tipine göre daha yüksek voltaj altında çevrim yapabildiklerinden, O3 tipi Fe-Mn esaslı malzemelerin ilk deşarj kapasiteleri, P2 tipi Fe-Mn esaslı malzemelerin kapasitesinden daha yüksektir ancak; O3 tipinin döngüsel kararlılığı P2-tipinden göre çok daha düşüktür. Komaba ve ekibi tarafından katı hal reaksiyon yöntemiyle $P2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ katot malzemesi sentezlenmiş ve 190 mAh g^{-1} gibi yüksek bir özgül kapasite sunmasına rağmen, döngüsel kararlılığı yalnızca 30 döngü ile sınırlı kalmıştır (Yabuuchi vd. 2012).

Daha yüksek Mn içeriğine sahip $P2-Na_{2/3}Fe_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ malzemesi yaklaşık 153 mAh g^{-1} özgül kapasite sergilemiştir. $P2-Na_{2/3}Fe_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ malzemesinin artan özgül kapasitesi, Mn^{+3}/Mn^{+4} ve Fe^{+3}/Fe^{+4} redoks çiftlerinin potansiyel örtüşmesine ve yüksek voltaj bölgesindeki daha kolay oksidasyonuna bağlanmıştır. Fe iyonlarının elektrokimyasal olarak aktif olduğunu ve Mn içeriği arttıkça Fe oksidasyonunun kolaylaştığı düşünülmektedir. Fe içeriği arttırarak gerçekleştirilen başka bir çalışmada $Na_{0.7}Fe_{0.7}Mn_{0.3}O_2$ özgül kapasitenin önemli ölçüde azaldığı (130 mAh g^{-1}) gözlemlenmiştir. Bu düşük kapasite, Mn içeriğinin azalmasıyla Fe iyonlarının oksitlenmesinin zorlaşmasına ve iyon göçünün artmasına bağlanmaktadır (Yuan vd. 2014).

Reaksiyon mekanizmasını incelemek için yapılan çalışmalarda 3,8 V'a kadar şarj edildiğinde faz yapısının değişmediği, 4,2 V seviyesinde ise yapı oktahedral ve prizmatik Na katmanlarının c eksenine boyunca dönüşümlü dizildiği OP4 fazına dönüştüğü

belirlenmiştir. 3,8 V altındaki kapasite katkısı Mn^{+3}/Mn^{+4} çiftinden sağlanırken, bu voltajın üzerindeki katkı Fe^{+3}/Fe^{+4} redoks reaksiyonundan kaynaklandığı belirtilmiş (De Boisse vd. 2013, Gonzalo vd. 2014, Zhao vd. 2014, Sharma vd. 2015). Yapılan çalışmalarda yaşanan hızlı kapasite kayıplarının temel nedenini anlamak amacıyla, faz dönüşümleri ile elektrokimyasal performans arasındaki ilişki araştırılmıştır. $P2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ katodunun 4,06 V üzerindeki deinterkalasyon sürecinde P2 ($P6_3/mmc$) yapısından OP4 ($P6_3$) yapısına dönüştüğünü, bu dönüşümün hacimde %12 değişime neden olduğunu görülmüş (Pang vd. 2015). OP4 fazı interkalasyon sürecinde tekrar P2 yapısına döndüğü ancak 2,0 V altına deşarj edildiğinde Mn^{+3} iyonlarının JTE nedeniyle yapının ortorombik P2 ($Cmcm$) yapısına dönüştüğü görülmüştür. OP4 faz oluşumunu engellemek amacıyla üst voltaj sınırı 4,0 V'a düşürüldüğünde kapasite korunma oranının %25'ten fazla arttığı gözlemlenmiştir. Her ne kadar yapılan araştırmalarla Fe/Mn oranının ayarlanması elektrokimyasal performansı değiştirse de P2 tipi $Na_xFe_yMn_{1-y}O_2$ sistemlerinde yaşanan hızlı kapasite kayıplarından dolayı hâlen pratik uygulamalar için elverişli değildir (Zhao vd. 2014, Sharma vd. 2015).

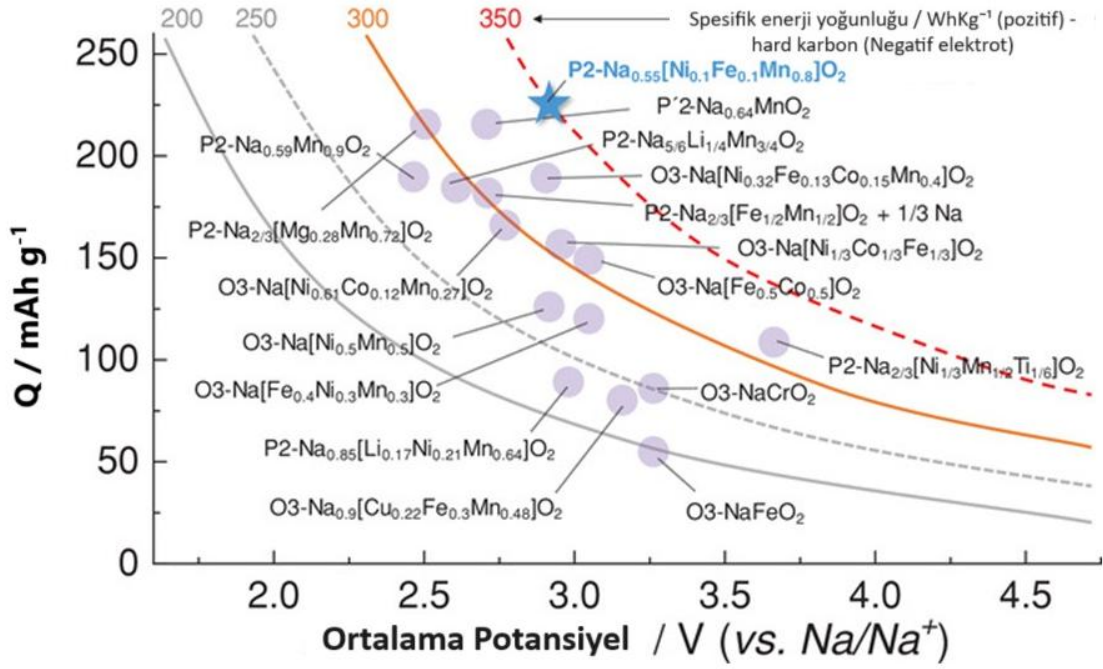
Yapılan araştırmalar, $P2-Na_xFe_yMn_{1-y}O_2$ katotlarının interkalasyon/deinterkalasyon sürecindeki faz geçişlerinin bastırılmasıyla elektrokimyasal performansını önemli ölçüde iyileşebileceğini göstermiştir. Mevcut faz geçişlerini engellemeye yönelik çalışmaların büyük bir kısmı iyon katkılama araştırmalarına dayanmaktadır (Wang vd. 2015, Li vd. 2017, Delamns vd. 2018, Zuo vd. 2022). Bu katkılama çalışmaları genel olarak tekli, ikili veya çoklu katkılama şeklinde yapıldığı görülmektedir (Niu vd. 2023, Yang vd. 2022). Co katkısının $P2-Na_xFe_yMn_{1-y}O_2$ üzerindeki elektrokimyasal performans etkisi incelendiğinde kristal yapının Co katkı miktarının artmasıyla değişmediği, JTE kaynaklı bozulmayı bastırdığını ve böylece yapısal kararlılığı artırarak elektrokimyasal performansını önemli ölçüde iyileştirdiği gözlemlenmiştir (Marino vd. 2017). Ancak, Co elementi nadir ve yüksek maliyetli olduğundan, Al, Ni, Cu, Mg ve Ti gibi daha düşük maliyetli katkı elementleri tercih edilmeye başlanmıştır (Han vd. 2016, Wang vd. 2018, Choi vd. 2020, Liv d. 2020, Gao vd. 2021).

$Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_2$ malzemesinde Al katkılamanın Mn veya Fe üzerindeki farklı etkileri incelenerek faz yapısında herhangi bir değişiklik olmadığı ortaya konulmuştur (Wang vd.

2018). Al katkısı ile TM—O bağının yüksek bağlanma enerjisi nedeniyle tüm örneklerde tabakalar arası aralığın arttırdığı görülmüştür. Artan tabakalar arası aralığın, Na ile O arasındaki elektrostatik çekimi azaltarak Na⁺ difüzyonunu kolaylaştırdığı ortaya konulmuştur. Ayrıca azalan TM—O bağ uzunluğunun katmanlı yapının kararlılığını arttırdığı da görülmüştür. Elektrokimyasal performans açısından Al katkılı örnekler daha iyi oransal kapasite ve çevrim kararlılığı sergilemiştir. Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.47}Al_{0.03}O₂ örneği 0,1C akım yoğunluğunda 160,0 mAh g⁻¹ özgül kapasite ve 50 çevrim sonunda %76,3 kapasite korunum oranı göstermiş. Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂' ye yapılan Al katkısının diğer bir etkisi ise JTE 'ye neden olan Mn⁺³ iyonlarının azalmasını sağlamış ve böylece JTE baskılanmıştır (Wang vd. 2018). P2-Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5-x}Al_xO₂ bileşiğine Al katkısının etkisini araştıran benzer diğer bir çalışmada ise Al katkısının a-kafes parametresinde azalmaya neden olurken, belirli bir orandan sonra c-parametresinde artışa yol açtığı rapor edilmiştir. En yüksek kapasite C/3 akım x = 0,07 için 134,3 mAh/g olarak elde edilmiştir (Altın vd. 2020). Ni katkılama ile yüksek elektrokimyasal performans gösteren P2 tipi üçlü Ni—Fe—Mn katmanlı oksit (P2-Na_{0.55}Ni_{0.1}Fe_{0.1}Mn_{0.8}O₂) tasarlamış ve 600 mA g⁻¹'de 500 çevrim sonunda %80 kapasite korunum oranına ulaşılmıştır. Ni⁺² katkılama, P2—OP4 ve P2—P2' faz geçişlerini tamamen bastırmasa da katkılama Mn⁺³ içeriğini azaltmış, Jahn—Teller etkisini bastırmış ve malzemenin kararlılığını artırmıştır (Hwang vd. 2019). Cu katkılama ile, P2 tipi Na_{7/9}Cu_{2/9}Fe_{1/9}Mn_{2/3}O₂ katodunda bu katodun şarj/deşarj sırasında faz geçişi yaşamadığını görülmüştür. Cu etkisinin %1,32 hacim değişimi ile oldukça düşük gerilme göstermekte ve yüksek yapısal kararlılık sergilediği ortaya konmuştur. Ancak 150 çevrim sonunda %87 kapasite korunum oranına sahip olmasına rağmen özgül kapasite 100 mAh g⁻¹ 'ın altında kalmıştır (Li vd. 2015). Zn⁺² katkılama, Na⁺/boşluk düzenleme etkisini bastırarak döngü istikrarını artırabildiği görülmüştür (Wu vd. 2015). Jahn—Teller etkisinin Mn⁺³ (<2 V) varlığı nedeniyle hızlı bir kapasite kaybına yol açtığı bilinmektedir. Ti⁺⁴ katkılama'sının Jahn—Teller etkisini azalttığı ayrıca, P2—O2 faz geçişini (TMO₂ tabakalarının kaymasını) bastırdığı bildirilmiştir (Pahari vd. 2020). Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ katoduna Ti'un katkılандığı diğer bir çalışmada, yapı içerisinde Fe iyonunun değerlik durumunun azalmasına (Fe⁺³ sayısının artmasına) neden olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ti⁺⁴ iyonlarının hücrelerde Na iyonlarının döngü mekanizmasını değiştirmedeği öne sürülmüştür. Yapılan bu çalışmada Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5-x}Ti_xO₂ için en iyi performans x= 0,06-0,09 aralığında ve en iyi kapasite tutma oranı ise x=0,07'de elde

edilmiştir (Altin vd. 2020). P2-Na_xMnO₂ katodu Al⁺³, K⁺, Zn⁺², Fe⁺³ ve Li⁺ ile katkılandığında şarj sırasında P2 fazının istenmeyen faz geçişi olmadan korunduğu görülmüştür. Al⁺³, Zn⁺², Fe⁺³ ve Li⁺ iyonlarının Mn ile yer değiştirilmesi TMO₂ tabakasını güçlendirir ve faz geçişlerinin oluşumunu engeller. Zn⁺² içeriği %20'ye çıkarıldığında, Na_{0.67}Zn_{0.2}Mn_{0.8}O₂'de P2–OP4 faz geçişi meydana gelir. Deşarj sırasında Mn⁺³'ün azalması veya Mn'in ortalama değerinin artmasıyla JTE ve istenmeyen P2–P2' faz geçişi bastırılabilir. Şarj ve deşarj faz geçişinin bastırılması hacim değişimini azaltır, malzeme yapısını kararlı hale getirir ve çevrim performansını artırır (Hwang vd. 2018, Chen vd. 2019, Zuo vd. 2020, Wang vd. 2021).

Tekli katyon katkılama ek olarak, ikili ve çoklu katkılama stratejileri farklı iyonların avantajlarını birleştirerek elektrokimyasal performansı daha da artırmaya yönelik çalışmalar ile başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Chen vd. 2019, Shen vd. 2020, Qi vd. 2021, Venkatesh vd. 2023). Araştırmacılar, P2-Na_{0.65}Fe_{0.4}Mn_{0.6}O₂ katoduna Li ve Cu katkılayarak performansta büyük bir iyileşme gözlemlemişlerdir. Yüksek katkı oranlarında ayrı ayrı Li ve Cu ile saf P2 fazı elde edilemezken, çoklu katkılama ile NaLiCuFeMnO₂ örneğinde faz geçişinin bastırıldığını gösteren düzgün şarj/deşarj eğrileri görülmüştür (Qi vd. 2021). Başka bir çalışmada ise Cu ve Ti çok katkılı P2-Na_{0.7}Cu_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.5}Ti_{0.1}O₂ katot malzemesi sentezlenmiş, katkısız Na_{0.7}Fe_{0.4}Mn_{0.6}O₂ örneği ile karşılaştırıldığında, XRD (002) pikinde daha az kayma olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla Cu-Ti katkılı örneğin daha düşük hacim değişimi ile yapısal kararlılığının arttığı ortaya konulmuştur (Yan vd. 2023). Li ve Mg ikili katkılama da Na_{0.7}Li_{0.03}(Mg_{0.15}Li_{0.07}Mn_{0.75})O₂ katot malzemesi sentezlenmiş ve Na boşluklarına katkılanan Li'un, çevrim sırasında P2–OP4 ve P2–P2' faz geçişlerini bastırıldığı görülmüştür (Wu vd. 2023). Şekil 2.13'de katkılanmış malzemelerin 100 çevrim sonrasında elde edilen kapasiteleri, ortalama voltajları ve enerji yoğunlukları gösterilmektedir. Çizelge 2.6'da bazı Fe-Mn esaslı P2-tipi katot malzemelerinin özgül kapasite ve çevrim performansı özelliklerinin karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 2.13 Katkılama sonrası malzemelerin ortalama çalışma voltajı ve kapasitesinin karşılaştırılması (Hwang vd. 2019).

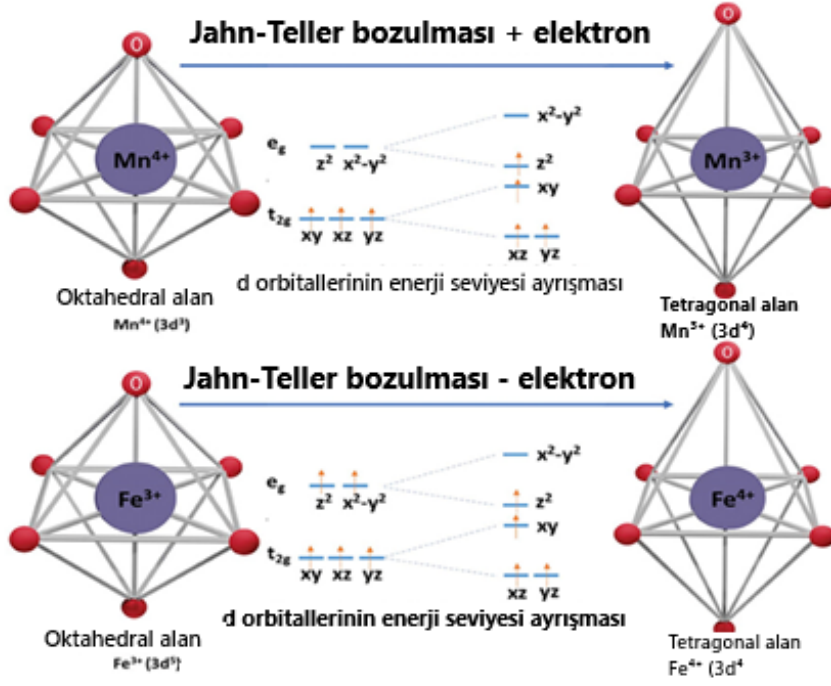
Çizelge 2.6 Mn-Fe esaslı Sodyum-iyon piller için geliştirilen bazı katot malzemelerinin özgül kapasite ve çevrim performansı özelliklerinin karşılaştırılması.

Katkılanmış Malzemeler	Voltaj Aralığı (V)	Özgül Kapasite (mA h g ⁻¹)	Döngü Performansı (%) (Çevrim Sayısı)	Kaynak
Na _{0.67} Fe _{0.2} Mn _{0.8} O ₂	1,5–4,2	189,8 (0,1C)	%71,65 (50)	(Dose vd. 2017)
Na _{0.55} Ni _{0.1} Mn _{0.8} Fe _{0.1} O ₂	1,5–3,9	221,5 (600 mA g ⁻¹)	%80 (500)	(Hwang vd. 2019)
Na _{0.67} Al _{0.1} Fe _{0.05} Mn _{0.85} O ₂	2,0–4,0	122 (1200 mA g ⁻¹)	%81 (600)	(Liu vd. 2020)
Na _{2/3} Ni _{1/3} Mn _{7/12} Fe _{1/12} O ₂	2,2–4,4	141 (0.1 C)	%90 (50)	(Yang vd. 2018)
Na _{0.3} Fe _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	1,5–4,25	170 (C/10)	%85 (20)	(Thorne vd. 2012)
Na _{0.66} Fe _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	1,5–4,3	158,1 (13 mA g ⁻¹)	%77,2 (50)	(Xu vd. 2014)
P2-Na _{2/3} Fe _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	1,5–4,2	195 (0,1C)	%86,4 (80)	(Kalluri vd. 2014)
Na _{0.67} [(Mn _{0.78} Fe _{0.22}) _{0.9} Ti _{0.1}]O ₂	1,5–4,3	180 (26 mA g ⁻¹)	%86 (200)	(Park vd. 2019)
Na _{0.67} Mn _{0.65} Fe _{0.2} Ni _{0.15} O ₂	1,5–4,3	208 (0,05C)	%71 (50)	(Yuan vd. 2014)
NaLi _{0.05} (Ni _{0.25} Fe _{0.25} Mn _{0.5}) _{0.95} O ₂	1,75–4,4	180 (0,1C)	%76 (200)	(Oh vd. 2014)
Na _{0.67} Fe _{0.425} Mn _{0.425} Mg _{0.15} O ₂	1,5–4,2	146,6 (0,1C)	%95,7 (50)	(Zhou vd. 2019)
Na _{0.67} Mn _{0.5} Fe _{0.43} Al _{0.07} O ₂	1,5–4,3	134,3 (C/3)	%77 (100)	(Altin vd. 2020)
Na _{0.67} Mn _{0.5} Fe _{0.43} Ti _{0.07} O ₂	1,5–4,0	123,5 (C/3)	%73 (100)	(Altin vd. 2020)

2.7 Jahn Teller Etkisi

Jahn–Teller etkisi (veya bozulması), bir molekül ya da kristal yapıda bulunan dejenere (eş enerjili) elektronik durumların, sistemin toplam enerjisini düşürmek amacıyla yapısal bir bozulmaya uğramasıdır. Bu bozulma genellikle molekül ya da iyonun bağ uzunluklarında asimetrik değişiklikler şeklinde kendini gösterir ve sistemin potansiyel enerjisini minimize eder (Yang vd. 2022). Jahn–Teller etkisi özellikle oktahedral veya tetrahedral koordinasyon geometrilerine (d-orbitallerine) sahip geçiş metali iyonlarında belirgindir. Bu etki, özellikle yüksek-spin d^4 (örneğin Mn^{+3}), düşük-spin d^7 ve d^9 gibi konfigürasyonlara sahip iyonlarda güçlü bir şekilde gözlemlenir. Bu tür konfigürasyonlarda e_g orbitallerinden biri yarı doludur ve bu durum, simetrik olmayan bir yük dağılımına neden olur. Sonuç olarak, yapının z-ekseni boyunca tetragonal uzama veya büzülme ile karakterize edilen yapısal bozulmalar ortaya çıkar. Bu durum, ligandların aksenel doğrultuda yer değiştirmesiyle sonuçlanır. Özellikle yüksek spinli Mn^{+3} , Fe^{+4} ve Cr^{+2} iyonları, oktahedral koordinasyonda en belirgin Jahn–Teller bozulmasını sergileyen iyonlar arasındadır. Örneğin MnO_6 oktahedralarında yer alan yüksek spinli Mn^{+3} iyonları, genellikle eksene paralel uzama göstererek doğrusal Jahn–Teller bozulmalarına neden olur. Bu durum, MnO_2 katmanlarında belirgin morfolojik bozulmalara yol açar ve katot malzemesinin elektrokimyasal kararlılığını azaltır (Bersuker 2006).

Oktahedral TMO_6 'in moleküler orbital enerji diyagramı ve Mn^{+3}/Mn^{+4} ve Fe^{+3}/Fe^{+4} iyonlarının elektronik orbitalleri şekli 2.14'de şematik gösterimi verilmiştir. Elektronik dejenerasyon yaşayan doğrusal olmayan moleküler sistemlerde, d-orbitallerinin özellikle e_g orbitallerinde (dx^2-y^2 ve dz^2) elektronların dengesiz dağılımı söz konusudur. Bu dengesizlik, oktahedral geometri içerisinde ligandların e_g orbitalleri üzerinde daha büyük etki ve itme kuvveti uygulamasından kaynaklanır. t_{2g} orbitallerinde (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) ligandlar merkezi metal atomuna eksenler arası yönlerden yaklaşırken, e_g orbitallerinde bu yaklaşım eksen doğrultusunda gerçekleşir ve bu durum e_g orbitallerinde asimetrik bir elektronik dağılıma yol açar. Oktahedral geometride tetragonal sıkışma veya uzama meydana geldiğinde, genellikle e_g orbitallerinden biri (dx^2-y^2 veya dz^2) yarı dolu hâle gelir. Bununla birlikte, oktahedral geometride daha yaygın olarak gözlemlenen bozulma tipi tetragonal uzamadır (Zheng vd. 2024).



Şekil 2.14 Oktahedral MO_6 'nın moleküler orbital enerji diyagramı ve Mn^{+3}/Mn^{+4} ve Fe^{+3}/Fe^{+4} iyonlarının elektronik orbitallerinin şematik gösterimi (Zheng vd. 2024).

Jahn–Teller etkisi sadece kristal yapı simetrisinin bozulmasına değil aynı zamanda metal iyonlarının çözünmesine, istenmeyen faz dönüşümlerine ve elektrokimyasal dengesizliklere neden olabilen çok boyutlu bir etkidir. Bu nedenle yüksek performanslı katot malzemeleri geliştirilirken, bu etkinin minimize edilmesi veya kontrollü hale getirilmesi büyük önem taşır. Araştırmacılar tarafından Jahn-Teller etkisinin yol açtığı sorunları hafifletmek ve malzemelerin elektrokimyasal performansını artırmak için çeşitli tasarım stratejileri geliştirilmiştir. Bu stratejiler; element katkılama, yüzey kaplama ve çeşitli sentez yöntemlerini kapsamaktadır (Yang vd. 2024).

2.8 Sodyum-iyon Pillerin Potansiyel Kullanım Alanları

Sodyum iyon piller (SIP'ler), sodyumun bolluğu, düşük maliyetli bileşenleri ve sürdürülebilirlik avantajları ile enerji depolama sistemlerinin talep yükünü rahatlatarak potansiyelleri nedeniyle ön plana çıkmaktadır. SIP uygulamalarının günlük yaşantımızda kullanılması ve yaygınlaşmasının sürdürülebilir enerji geçişinde kilit bir rol oynaması beklenmektedir (Yu vd. 2023). SIP'lerin başlıca potansiyel uygulama alanları enerji depolama çözümleri, ulaşım ve tüketici elektroniğidir. Enerji depolama çözümleri olarak

başlıca potansiyel uygulama alanları şebeke ölçekli enerji depolama, yenilenebilir enerji kaynakları (güneş, rüzgâr vb.) entegrasyonu ve sabit enerji depolama (yedek güç sistemleri ve şebeke stabilizasyonu) gibi uygulamaları kapsamaktadır (Lee vd. 2014, Brant vd. 2023, Le vd. 2024). Ulaşım uygulamalarında hibrit elektrikli araçlar, otobüs ve tren gibi toplu taşıma araçları, scooterlar ve iş makinaları gibi çeşitli ulaşım/taşıma araçlarında enerji verimliliğini artırmak için kullanılabilir (Wei 2023, Savarinathan vd. 2024).

2.9 Literatür Özeti ve Araştırma Boşluklarının Belirlenmesi

Sodyum-iyon pillerin (SIP) elektrokimyasal performansının iyileştirilmesi ile birlikte elde edilen elektrot malzemelerinin yüksek ekonomik verimliliğe sahip olması ticarileşme açısından son derece önemlidir. Özellikle P2 tipi NaFeMnO_2 katot malzemeleri ucuz Fe ve Mn içeriğinin yanı sıra basit yapıları ve kolay sentez yöntemleri sayesinde ticarileşme açısından en umut vadeden SIP katot malzemesi olarak görülmektedir (Nguyen vd. 2023, Zhao vd. 2023). Mevcut çalışmalarda sodyum-iyon pillerde kullanılan Fe-Mn esaslı P2-NaMnFeO_2 katotlara yapılan çeşitli iyon katkılama stratejileri ile önemli gelişmeler elde edilmiştir. İyon katkılamanın genellikle P2 fazını koruduğu, Jahn–Teller etkisini bastırdığı ve istenmeyen geri dönüşümsüz faz geçişlerini engelleyerek elektrokimyasal performansı iyileştirebileceği görülmüştür. Literatür incelendiğinde, katkılı malzemelerin daha yüksek enerji yoğunluğu ve daha yüksek nominal voltaja sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca elektrokimyasal özellikleri desteklemede çoklu katkılamaların tekli katkılamalara göre daha etkili olduğu da vurgulanmaktadır. Ancak, son yıllarda yapılan araştırmalarda Fe-Mn esaslı metal oksitlerin performanslarının arttırılmasına yönelik önemli ilerlemeler kaydedilmiş olsa da enerji yoğunluğu ve döngü kararlılığı açısından elde edilen yetersiz performanslar, bu malzemelerin ticari uygulamalarını sınırlamaktadır (Komaba vd. 2014, Delmans vd. 2018, Ma vd. 2020, Huang vd. 2021). Bu durum yeni araştırmalara olan ihtiyacı ortaya koymaktadır.

Enerji depolama sistemlerinin ihtiyacı olan alternatif pil kimyaları içerisinde yüksek performanslı, düşük maliyetli ve sürdürülebilirlik avantajlarından dolayı SIP'lerde kullanılan P2-NaFeMnO_2 katot malzemesi ticarileşmeye en yakın aday olarak

görülmektedir. Bu nedenle Fe^{+3}/Fe^{+4} ve Mn^{+3}/Mn^{+4} çiftlerinin avantajları çoklu katkılama avantajları ile birleştirebilecek P2- $NaFeMnO_2$ katot malzemesinin mevcut elektrokimyasal performansının geliştirilmesi yeni nesil pil teknolojilerinin gelişimi açısından son derece önemlidir.

2.10 Katkı Elementi Seçim Gerekçesi

Katkı elementi seçiminde düşük maliyet, sürdürülebilirlik ve çevresel etkilerin yanında atomik ağırlık, iyonik yarıçap ve elektronegatiflik ve kristal kafes yapıları göz önünde bulundurulmalıdır. Geçiş metalleri çoklu değerlik durumlarından dolayı katot malzemelere katkı elementi seçiminde benzersizdirler. Çünkü değişken değerlik durumları sayesinde daha fazla elektron depolamaya imkân sağlarlar. Çizelge 2.7'de P2- Na_xMnO_2 katotlarında kullanılan bazı geçiş elementlerinin başlıca özelliklerini gösteren çizelge verilmiştir.

Çizelge 2.7 P2- Na_xMnO_2 katotlarında kullanılan bazı geçiş elementlerinin başlıca özellikleri (Shannon vd. 1976, Callister vd. 2022).

Metal	Atom Yarıçapı (Å)	Atomik Ağırlık	İyonik Yarıçap (Å)				Elektronegatiflik	Kristal Kafes Yapısı
			+1	+2	+3	+4		
Na	1,86	22,99	1,02	-	-	-	0,93	HMK
Mn	1,12	54,94	-	0,81	0,58	0,53	1,55	Kübik
Ni	1,25	58,69	-	0,69	0,56	0,48	1,91	YMK
Fe	1,24	55,85	-	0,78	0,64	-	1,83	HMK (α -Fe) / YMK (γ -Fe)
Al	1,43	26,98	-	-	0,53	-	1,61	YMK
Ti	1,47	47,87	-	0,86	0,68	0,60	1,54	HSP

Lityum-iyon pillere alternatif arayışında bol bulunan, düşük maliyetli ve çevre dostu özellikleri nedeniyle $NaFeO_2$ ve $NaMnO_2$ katot malzemeleri potansiyel olarak görülmektedir. P2 ve O3 tipi yapıya sahip tabakalı Na_xMnO_2 katot malzemeleri sentezlenmiş ve yapılan araştırmalarda Jahn-Teller etkisinin yapısal kararlılığa zarar vererek elektrokimyasal performansı düşürdüğü görülmüştür (Parant vd. 1971, Mendiboure vd. 1985). Bu nedenle, Fe^{+3}/Fe^{+4} redoks çiftinin yüksek redoks avantajını ve

Mn^{+3}/Mn^{+4} çiftinin yüksek özgül kapasite katkısını birleştirebilecek ikili $Na_xFe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ yapılar geliştirilmiştir (Yabuuchi vd. 2012, Talaie vd. 2015).

P2 tipi $Na_{0.67}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 1,5-4,3 V voltaj aralığında 190 mAh g^{-1} gibi yüksek özgül kapasite sunmaktadır. Bu gelişmeleri takiben, birçok çalışma yüksek performanslı Fe-Mn esaslı tabakalı oksitlerin geliştirilmesine odaklanmış ancak döngüsel kararlılığın yalnızca 30 çevrim gibi düşük olduğu görülmüş (Yabuuchi vd. 2012, Boisse vd. 2015, Hwang vd. 2019, Qi vd. 2021). P2- $Na_xFe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ katot malzemelerinin döngüsel kararlılığını iyileştirmeye yönelik Mn veya Fe içeriğini artırma çalışmalarında ise özgül kapasitenin önemli ölçüde azaldığı bildirilmiştir (Yuan vd. 2014). Yapılan araştırmalarla Fe-Mn esaslı P2 tipi $Na_xFe_yMn_{1-y}O_2$ katotlarında interkalasyon/deinterkalasyon sürecindeki faz geçişlerinin bastırılmasıyla elektrokimyasal performansını önemli ölçüde iyileşebileceğini göstermiştir. Mevcut faz geçişlerini engellemeye yönelik çalışmaların büyük bir kısmı iyon katkılama araştırmalarına dayanmaktadır (Wang vd. 2015, Li vd. 2017, Delamns vd. 2018, Zuo vd. 2022). Katkı elementlerinin etkileri Çizelge 2.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.8 P2- $Na_{0.67}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ katotlarında katkı elementlerinin etkileri.

Element	Yapı içerisindeki etkileri
Ni	Redoks reaksiyonuna katkı sağlar, Mn^{+3} oranını azaltarak yapı kararlılığını artırır ve Jahn-Teller etkisini hafifletir (Hwang vd. 2019).
Ti	Na^+ ekstraksiyonu sırasında ortaya çıkan yapısal gerilmeleri azaltır, Jahn-Teller etkisini baskılar, yapısal kararlılık sağlayarak döngü ömrünü uzattır (Altin vd. 2020, Pahari vd. 2020).
Al	Hacimsel değişimleri sınırlayarak faz kararlılığını artırır, aynı zamanda, Al^{+3} iyonlarının küçük iyonik yarıçapı ile de geçiş metali tabakalarında iyonik bozulmaları baskılayarak döngü ömrünü olumlu yönde etkiler (Wang vd. 2018, Altin vd. 2020).

Tekli katkılama ile P2-OP4 ve P2-P2' faz geçişleri istenilen düzeyde bastırılmaması, ikili ve çoklu katkılama stratejileri ile farklı iyonların avantajlarını birleştirerek elektrokimyasal performansın daha da artırılmasına yönelik çalışmalar ile başarılı sonuçların elde edilmesi (Chen vd. 2019, Shen vd. 2020, Qi vd. 2021, Yan vd. 2023) bu

tez çalışmasında çoklu katkılar üzerine yoğunlaşılmasının temel gerekçesini oluşturmuştur.

Bu nedenle P2 tipi $\text{Na}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ katotlarında Ni ile birlikte Al ve Ti katkıları bir yandan çok değerlikli redoks katkısı ile kapasitenin artırılması, diğer yandan redoks inaktif iyonlarla yapısal kararlılığın güçlendirilmesini amaçlamaktadır. Özetle; Ni-Al ve Ni-Ti çoklu katkıları, hem yüksek kapasite hem de yapısal kararlılığı hedefleyen bütüncül bir katkı stratejisi sunmaktadır. Bu yaklaşımla yalnızca performans iyileştirilmesi değil, aynı zamanda çevresel ve ekonomik sürdürülebilirliğe katkı yapılması öngörülmektedir.

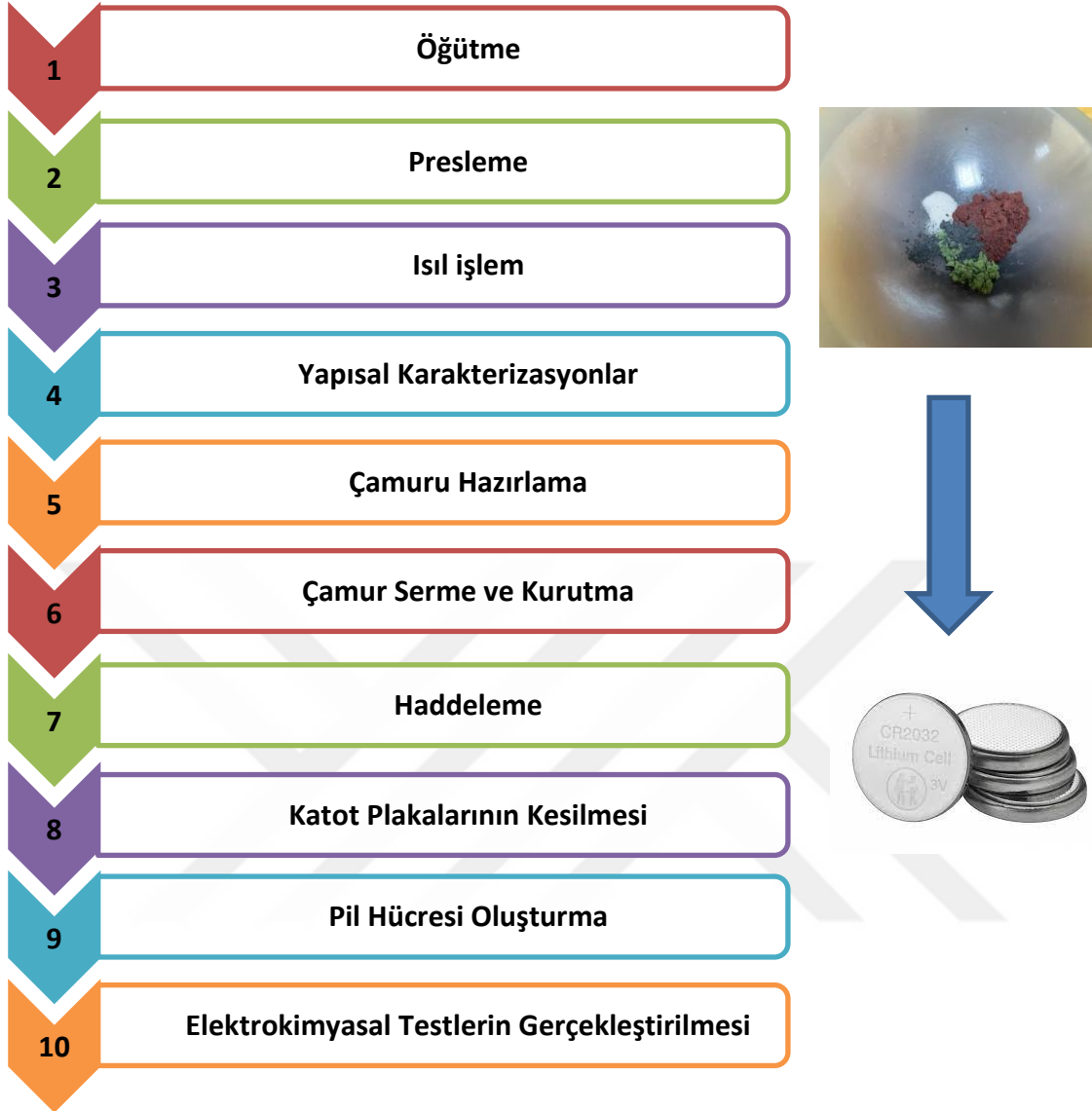


3. MATERYAL ve METOT

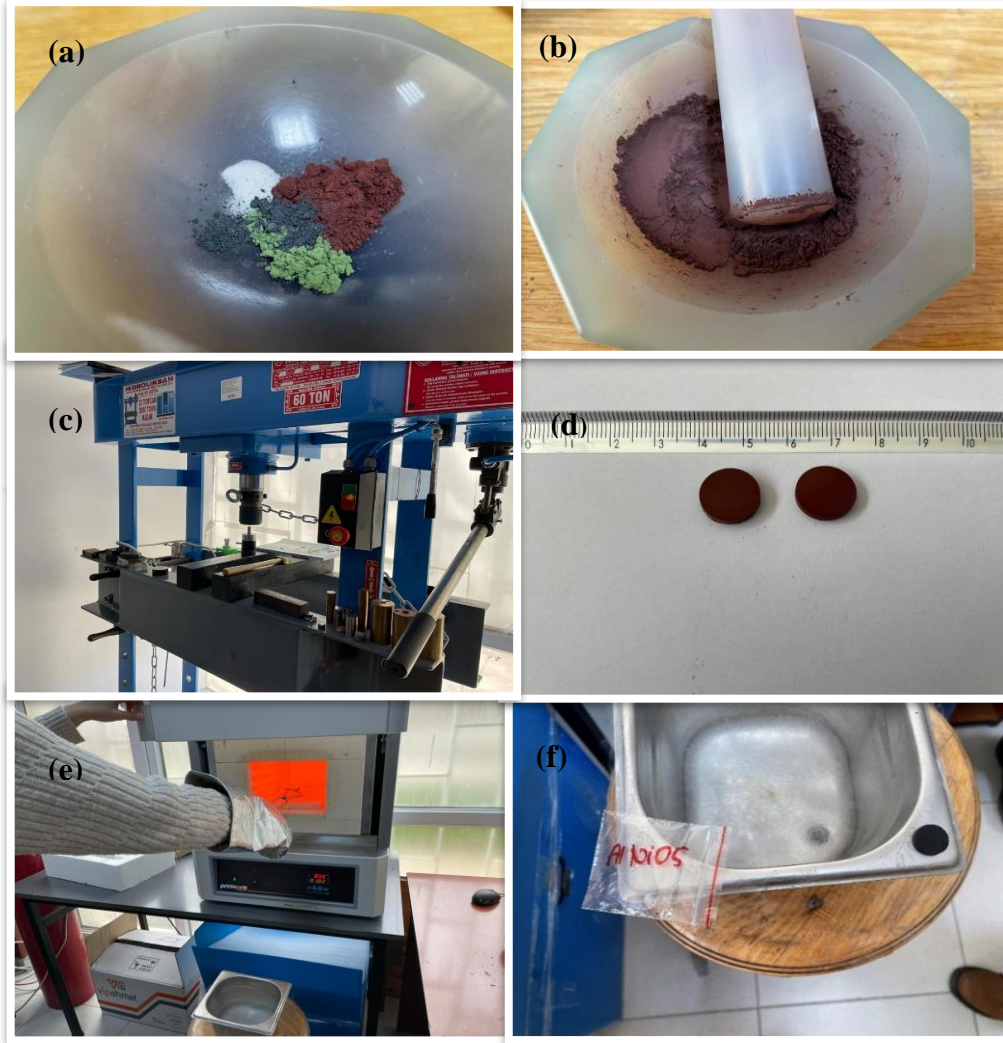
Bu çalışmada, Ni-Al ve Ni-Ti çoklu katkılama ile $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ (Ni_x -NMFA) ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ (Ni_x -NMFT) ($x=0,0 - 0,5$; $\Delta x=0,02$) katot tozları katı hal reaksiyon yöntemi kullanarak sentezlenmiştir. Sentezlenen malzemeler X-ışını kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Fourier-dönüşüm İnfrared Spektroskopisi (FTIR), RAMAN Spektroskopisi, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Brunauer-Elmet-Teller (BET) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen malzemelerin elektrokimyasal performanslarını ölçmek için CR2032 pil hücrelerinin şarj-deşarj döngülerini, özgül kapasitelerini ve genel verimliliklerini incelemek için Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Çevrimsel Voltametri (CV) ve Galvanostatik Şarj-Deşarj ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1, deneysel çalışmalar sırasında izlenen adımları göstermektedir. Gerçekleştirilen tüm ölçümlere ait detaylar alt başlıklar halinde verilmiştir.

3.1 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{M}_{0.07}\text{O}_2$ (M=Al, Ti) Toz Sentezi

Ni_x -NMFA ve Ni_x -NMFT ($x=0,0 - 0,5$) olacak şekilde 20 adet katot tozu sentezlenmiştir. Malzeme sentezleme işlemi sırasında yüksek saflıkta Na_2O_2 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Ti_2O ve NiO (%99,9 saflığında Alfa Aesar ve Sigma Aldrich marka) tozları kullanıldı. Tozlar, atmosfer ortamında ve oda sıcaklığında stokiometrik oranlarda agat havan içerisine alınarak homojen bir karışım elde edilinceye kadar yaklaşık 30 dakika karıştırıldı. Agat havanda karıştırılan tozlar fırın içinde dağılmaması için hidrolik pres yardımıyla 5 ton basınç uygulanarak pelet haline getirildi. Presleme işlemi ile hazırlanan peletler P2-tipi Ni_x -NMFA ve Ni_x -NMFT elde etmek üzere 900°C 'de 6 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra malzemenin faz kontrolünü sağlamak için 6 saat'in sonunda malzeme sıvı azot içine atılarak hızlı soğutma işlemi ile oda sıcaklığına soğutuldu. Son olarak örnekler argon gazı içeren koruyucu atmosfer ortamına alınarak yaklaşık 12 saat dinlendirilerek elektrot malzemesi yapmak üzere hazır hale getirildi. İlgili deneysel çalışmaların aşamalarına ait görsellerine Şekil 3.2'de yer verilmiştir.



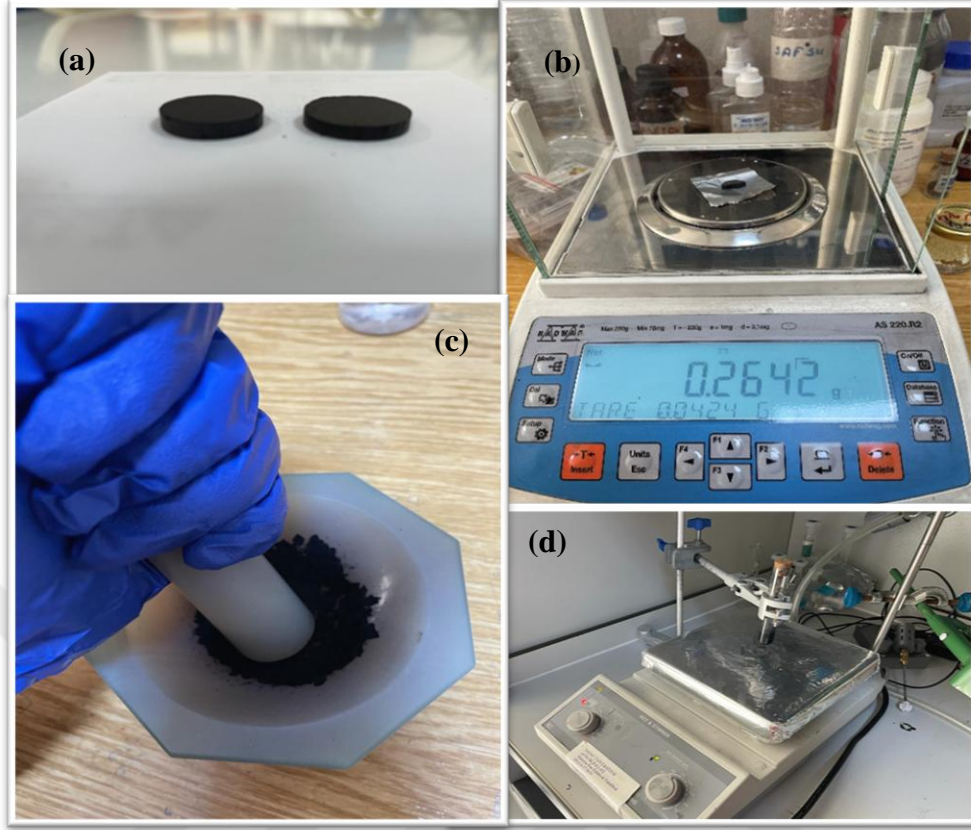
Şekil 3.1 Ni_x-NMFA, Ni_x-NMFT katotlarının sentez ve analiz süreçlerini gösteren iş akış şeması.



Şekil 3.2 a) Stokiyometrik oranlarda tartılan başlangıç kimyasalları, b) Tozların agat havanda karıştırılması, c) Tozların hidrolik pres altında pelet haline getirilmesi, d) Peletlenmiş toz, e) Peletlere ısı işlem uygulanması, f) Sıvı azot içinde hızlı soğutma işlemi.

3.2 Elektrot Üretimi ve Pil Hücreleri Oluşturma

Sentezlenen tozlar ile pil hücrelerinin katot yapımında kullanılmak üzere aktif katot malzemeleri hazırlanmıştır. Aktif malzeme hazırlama aşamaları Şekil 3.3’de gösterilmektedir. Daha sonra katot çamuru hazırlamak için peletlerden bir miktar alınarak ağırlıkça %70’i katot tozu ve katodun iletkenliğini arttırmak için ağırlıkça %15’i karbon siyahı (Carbon Black) olacak şekilde agat havan içerisinde homojen bir karışım elde edilinceye kadar yaklaşık 15-20 dakika karıştırıldı.



Şekil 3.3 a) Isıl işlem görmüş Ni-NMFA ve Ni-NMFT peletleri, b) Pelet tartım işlemi c) Aktif katot tozunun agat havanda öğütülmesi, d) Hazırlanan karışımı manyetik karıştırıcıda karıştırılması.

Takiben katot çamuru hazırlamak üzere cam tüp içine yaklaşık 1-2 ml NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone) sıvısı çözücü olarak manyetik karıştırıcıya alındı. Bağlayıcı olarak %15 ağırlığında PVDF (Polyvinylidene fluoride) tartılarak çözücü içerisine yavaşça ilave edilerek homojen karışması sağlanmıştır. Diğer taraftan katot tozu ve karbon siyahı karışım yavaşça tüpe ilave edilerek akışkan bir çamur elde edilinceye kadar (12 saat) karıştırılmaya bırakıldı.

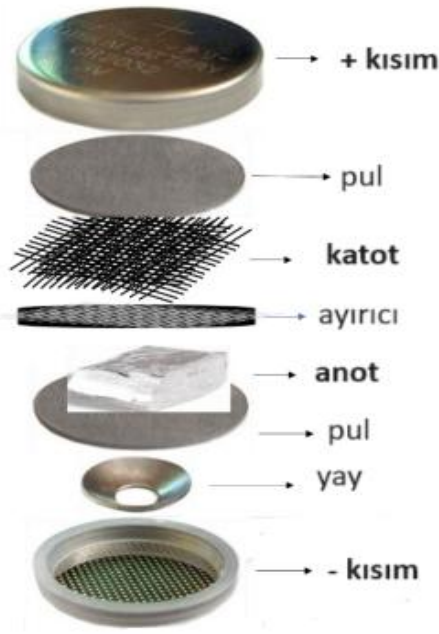
Elde edilen çamur, alüminyum folyo üzerine Doctor Blade sıyırma bıçağı yardımıyla 100 µm kalınlıkta olacak şekilde serildi. Çamur kaplı alüminyum folyo önce ön kurutma işlemine tabi tutuldu ve ardından da malzeme içerisindeki nem, çözücü ve bağlayıcıyı uzaklaştırmak amacı ile 110 °C sıcaklıkta vakumlu etüv yardımıyla yaklaşık 12 saat boyunca kurutuldu. Kurutma işleminin ardından elde edilen aktif malzeme kaplı alüminyum folyoya haddeleme işlemi uygulandı. Aktif malzeme ile kaplı alüminyum

foliyolar, CR2032 tipi pillerde katot elektrodu olarak kullanılmak üzere 15 mm çapında dairesel kesilerek pil hucresi birleştirme işlemine hazır hale getirildi.

Pil hucresi birleştirme işleminde katot olarak Ni_x -NMFA ve Ni_x -NMFT rnekleri, anot olarak 12 mm çapında saf sodyum metali, elektrolit olarak EC/PC (etilen karbonat/propilen karbonat, 1:1) içinde 1 M $NaClO_4$, ve membran olarak Whatman marka GF/D (cam mikrofiber) membran kullanıldı. Pil hucreslerini birleştirme işlemi H_2O ve O_2 <1ppm şartlarında Şekil 3.4’de gösterilen ve yüksek saflıktaki koruyucu argon gazı içeren glove-box içerisinde gerçekleştirildi. Pil malzemeleri glove-box içerisine alındıktan sonra birleştirme işlemi Şekil 3.5’deki sıra ile yerleştirilirken katot ile membran ve membran ile anot arasına membran tamamen ıslanacak Şekilde 1 M $NaClO_4$ elektrolit kullanıldı. Anot ve katot elektrotlarını temasını önlemek için 19 mm çapında GF/D membran kullanıldı.



Şekil 3.4 Pil hucreslerini birleştirme işleminde kullanılan yüksek saflıktaki argon gazı içeren Glove-box cihazı.



Şekil 3.5 CR2032 düğme pil tipi bir pil hücresinin bileşenlerin hücre içerisindeki sıralaması.

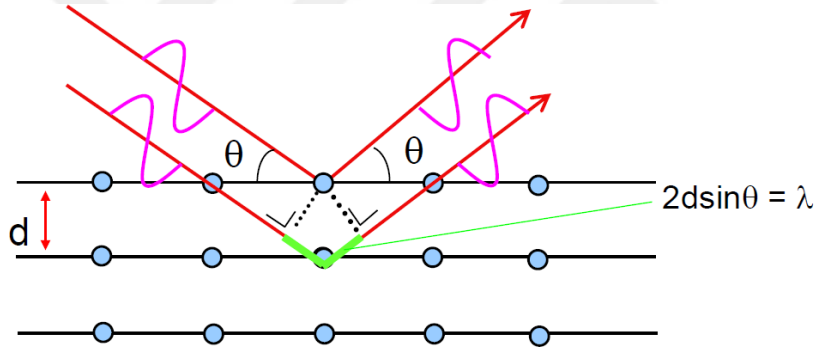
Tüm parçalar birleştirildikten sonra pilin kapatılma işlemi glove-box içerisinde bulunan Şekil 3.6’da gösterilen MTI MSK-110 hidrolik pres yardımıyla ~1000 psi basınç uygulanarak gerçekleştirildi. Üretilen piller elektrolitin pil hücresi içerisinde tamamen yayılıp, elektronik iletkenliğin tam sağlanabilmesi için birkaç saat boyunca koruyucu atmosfer ortamında bekletildi. Ve böylece nihai pil hücreleri elektrokimyasal testler için hazır hale getirilmiş oldu.



Şekil 3.6 a) Pil bileşenlerinin sıra ile birleştirilmesi, b) Jeton pilin hidrolik sistemde kapatılması, c) Kapatma işleminden sonra üretilen CR2032 düğme pil görüntüsü.

3.3 Yapısal Karakterizasyonlar

X-ışını kırınımı (XRD), atomların birim hücre içinde nasıl düzenlendiği hakkında bilgi sağlar ve difraksiyon prensibine dayanır. Şekil 3.7'de gösterildiği gibi Monokromatik X-ışınları uzun menzilli düzene sahip bir atom dizisi (kristalin numune) tarafından dağıtılır ve belirli bir açıda yapıcı girişim üretilir. X-ışınları, bir katot ışın tüpünde bir filament ısıtarak üretilir. Bu elektronlar, hedef malzemeye (Cu, Fe, Mo, Cr) doğru hızlandırılır ve bombardımanın ardından karakteristik X-ışını spektrumları üretilir. Hedef malzemenin iç kabuk elektronlarını sıyıran elektronlar sadece karakteristik spektrumları üretirler. Her hedef malzemenin kendine özgü belirli dalga boyları vardır. X-ışını radyasyonu, deneylerimiz için gereken monokromatik X-ışını radyasyonunu üretmek için folyolar veya kristal monokromatörler tarafından filtrelenir. Olaya giren X-ışınlarının örnekle etkileşimi, Bragg yasasını sağladığında yapıcı girişimi (ve bir difrakte ışını) üretir.



Şekil 3.7 Monokromatik X-ışınların yapıcı girişimi ve Bragg yasası (İnt.Kyn. 5).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Burada n tam sayı, λ X-ışınlarının dalga boyu, d örneğe ait kristal düzlemler arasındaki aralık ve θ difraksiyon açısıdır. Karakteristik XRD deseni, numunedeki var olan kristalin malzemelerin benzersiz bir "parmak izi" olarak düşünülebilir. Bu parmak izi, bir veri tabanındaki standart referans desenlerle karşılaştırılarak veya yapı çözümleri için yöntemlerin kullanılmasıyla kristalin formun tanımlanmasını sağlar. XRD, kristalin numunenin kristal yapılarını, kimyasal fazlarını, atom aralıklarını, dokularını, kristalliklerini ve kristalit boyutunu sağlar. Malzemenin kristalit boyutu Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanabilir:

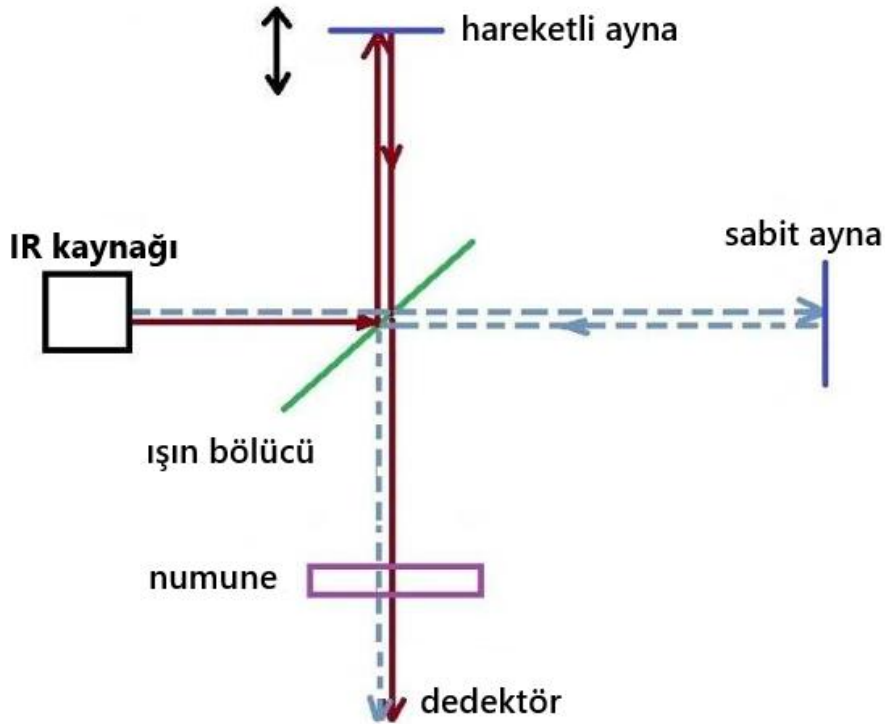
$$D_p = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (3.2)$$

Burada, D_p kristalit boyutunu, k Scherrer sabitini (0,68 ila 2,08 arasında değişir), λ X-ışını radyasyonunun dalga boyunu, β maksimumun yarısının genişliğini ve θ difraksiyon ağısını temsil eder. Katot malzemelerinin kristal yapıları X-ışını difraksiyon tekniği (XRD) ile A.K.Ü. Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Bruker D8 Advance Model bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi kullanılarak (10-80 derece 2θ değerleri üzerinde Cu-K α radyasyon, $\lambda = 0,154056$ nm) karakterize edildi. XRD rafinasyonları, Genel Yapı Analiz Sistemi (GSAS-II) yazılımını kullanarak Rietveld yöntemi ile geręekleřtirilmiřtir.

Elektron mikroskopisi, yüksek gerilim altında hızlandırılan bir elektron demetinin örnek yüzeyinden yansıtılması prensibine dayanır. Örneklerin yüzey morfolojilerini görmek ve farklı kimyasal bileşimlere sahip kontrast alanları tespit etmek için kullanılır. Yüksek enerjili demet elektronlarının örnekteki atomların dış yörüngedeki elektronlarıyla elastik olmayan etkileşimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Orbital elektronlarla etkileşimin bir sonucu olarak elektronlar yörüngelerinden kopar veya enerji kaybeder, örnek yüzeyine hareket eder ve orada birikir. Bu elektronlar ikincil elektronlar olarak tanımlanır. Örnek yüzeyine odaklanan elektron demeti ayrıca örnek atomları ile elastik etkileşimler de oluşturabilir. Bu Şekilde oluşturulan elektronlar geri saçılan elektronlar olarak adlandırılır ve geri saçılan elektron miktarı örneğin atom numarasıyla orantılıdır. Başka bir deyişle, bu saçılma olaylarından elde edilen veriler bir detektör ve bir örnek yüzey görüntüsü alıcısı yardımıyla toplanır. Bu ęalıřmada Leo EVO-40 VPX SEM cihazı kullanılarak 10 kx büyütmede görüntüler alınmıştır.

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), ile malzemelerin kimyasal yapısını ve özelliklerini analiz etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, moleküllerin titreşim modlarını belirleyerek numuneler hakkında bilgi sağlar. Numuneler katı, sıvı veya gaz halinde olabilir. Genel olarak FTIR spektroskopisi, ęok ęeřitli numuneleri analiz etmek için hızlı, ekonomik ve verimli bir yöntemdir (Barrios vd. 2012). FTIR cihazının ęalıřma prensibi Şekli 3.8'de gösterildiği üzere kaynaktan ęıkan IR

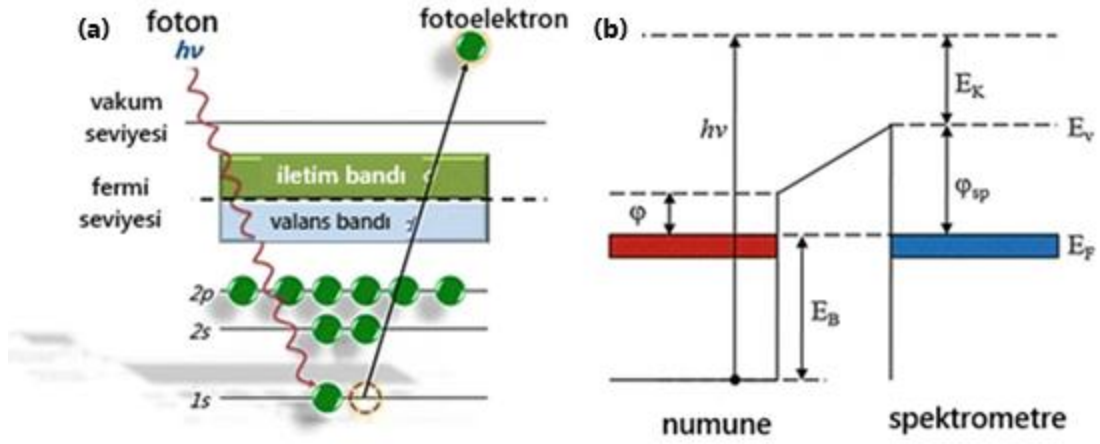
(kızılötesi) ışını, ışın ayırıcıya çarptığında bir kısmı aynalara yönlendirilir. Hareketli ayna veri toplama sırasında sabit bir hızla hareket ettirilir. Kızılötesi ışınları ilk olarak aynalardan yansıtılır, ardından ışın ayırıcıda yeniden birleştirilir ve örnek üzerinden geçerek dedektöre ulaşır. Dedektör, kızılışını aralığındaki tüm dalga boylarını kaydeder. Aynalardan yansıyan iki ışın yeniden birleştiğinde farklı mesafeler kat ettikleri için yapıcı ve yıkıcı girişim meydana gelir. Bunun sonucunda bir girişim eğrisi oluşur. Yeniden birleştirilmiş ışın örnekten geçtikten sonra, dedektör numunenin kızılötesi spektrumunun Fourier dönüşümünü kayıt eder ve veriler bir bilgisayar tarafından işlenir (Simonescu 2012). Bu çalışmada bağ yapıları hakkında bilgi sağlamak amacıyla FTIR yöntemi kullanılmıştır. Katı hal yöntemi ile 900°C'de sentezlenen $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0-0,5$) tozlarının FTIR spektrum ölçümleri 400-2000 cm^{-1} dalga boyu aralığında Perkin Elmer Spectrum One spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Analizi gerçekleştirmek için üretilmiş olan katot tozları %2 oranında KBR ile karıştırılıp preslenerek saydam tabletler hazırlanmıştır.



Şekil 3.8 FTIR spektrometrelerin çalışma prensibinin şematik gösterimi (Simonescu 2012).

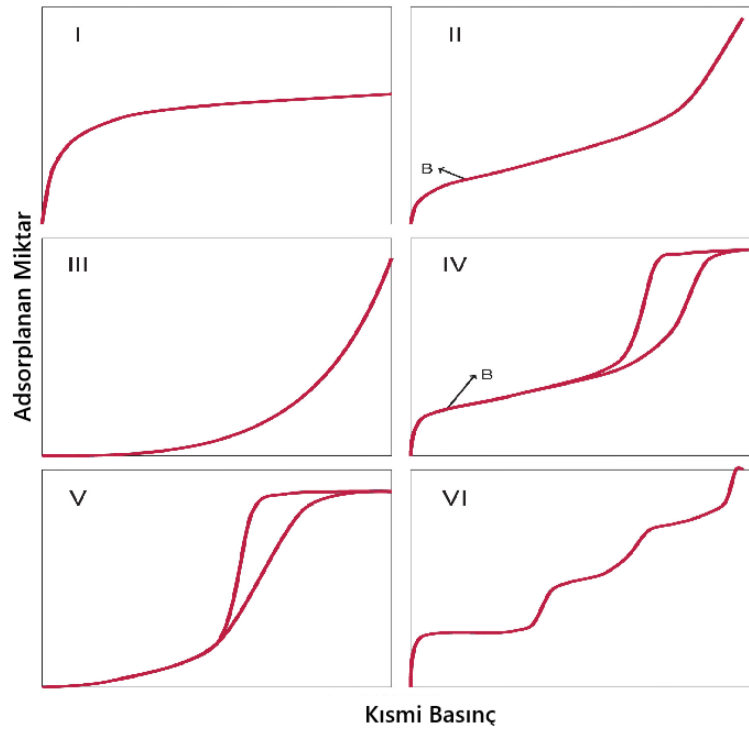
Raman spektroskopisi yöntemi, moleküler yapılar ve etkileşimlerini analiz etmek için kullanılan tekniktir. Raman spektroskopisi yöntemi, bir moleküle çarpan ışığın saçılması sırasında oluşan ve esnek olmayan saçılmaya ait frekans kaymalarını ölçümüne dayanmaktadır. Gelen fotonlar bir molekülle etkileştiğinde saçılan fotonlar oluşur ve bu fotonlar ile gelen fotonlar arasındaki frekans farkı bize kristal örgü titreşimleri hakkında bilgi sağlar (Moon vd. 2023). Çalışmamızda Raman spektrumları, 532 nm diyot pompalı katı hal lazer kaynağına sahip ve bir geri saçılma konfigürasyonunda çalışan Renishaw Invia Raman Mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir. Örnekler 0,5 mm kalınlığında pirinç plakalar üzerine yerleştirilip, 200-2500 cm^{-1} aralığında 100 × büyütme objektif lensi kullanılarak statik modda toplamda 100 birikimli ölçüm alındı.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yüzeylerdeki elementlerin tespiti, kimyasal durumlarının analizi ve konsantrasyonlarının belirlenmesinde uzun yıllardır yaygın olarak kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. XPS tekniği aynı zamanda Kimyasal Analiz Elektron Spektroskopisi (ESCA) veya Fotoemiyon Spektroskopisi (PES) olarak da bilinir. Bu teknik çoğunlukla katı yüzeylerin incelenmesinde kullanılmaktadır. Katı numunelerin yüzeyine yakın bölgelerden gelen çekirdek veya valans bandı enerji düzeylerine ait fotoelektronların kinetik enerjisini (E_k) ölçer ve özellikle yüzeye yakın atomlara karşı yüksek duyarlılığa sahiptir. Fotoelektronların enerjisi (kinetik ya da bağlanma enerjisi ölçөгindeki pik konumu), elementel analiz için kullanılırken, aynı zamanda elementin değerlik durumu (oksidasyon durumu) da kolaylıkla belirlenebilir. Buna ek olarak, tespit edilen fotoelektronların görelî sayısı (spektrodaki pik yüksekliğı veya alanı) üzerinden yüzey bileşiminin kantitatif analizi gerçekleştirilebilir. Fotoelektronların uyarılmasında kullanılan radyasyon, genellikle kuvars kristal monokromatöre sahip ya da monokromatörsüz laboratuvar tipi X-ışını kaynakları aracılığıyla üretilmektedir. Bu kaynaklar tarafından yayılan karakteristik X-ışını enerjileri tipik olarak 1.253,6 eV (Mg K α) veya 1.486,6 eV (Al K α) değerindedir. Kullanılan cihazın teknik özelliklerine bağılı olarak, enerji çözünürlüğü yaklaşık 0,3 ila 0,7 eV arasında değışkenlik göstermektedir (Doh vd. 2015). Şekil 3.9'de XPS'in temellerine dayandığı fotoelektrik etki ve numune ile spektrometreye ait enerji düzeyi diyagramı gösterilmektedir. Çalışmada kullanılan XPS analizleri, monokromatik Al-K α kaynağına sahip Thermo Scientific K-Alpha sistemi ile 12 kV voltaj ve 6 mA akımda çalıştırıldı.



Şekil 3.9 (a) Bir metalde fotoelektrik etki yoluyla temel seviye fotoelektron emisyonunun şematik gösterimi. (b) Metalik bir numunede gerçekleştirilen temel seviye fotoemisyon deneyine ait numune ve spektrometreye ilişkin enerji düzeyi diyagramı (Doh vd. 2015).

Brunauer-Elmet-Teller (BET) tekniği; mikrogözenekler, mezogözenekler, makrogözenekler ve düz yüzeylerde bulunan toplam yüzey alanını ölçmek amacıyla helyum, azot, argon veya kripton gibi kimyasal olarak inert gazların adsorpsiyonunu kullanır (Bardestani vd. 2019). Azot fiziksel adsorpsiyon izotermi altı farklı tipe (Şekil 3.10) ayrılmaktadır.



Şekil 3.10 Azaot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi altı farklı tipe (Bardestani vd. 2019).

Mikrogözeneklerin baskın olduğu zeolitler veya bazı aktif karbon türleri, genellikle Tip I (Langmuir) izotermi sergilemektedir. Bu izoterm tipi, adsorban ile adsorplayıcı arasındaki güçlü etkileşimler nedeniyle, gözeneklerin çok düşük bağıl basınçlarda hızla dolmasıyla karakterize edilir. Bu tür malzemelerde adsorplanan gaz miktarı, gerçek iç yüzey alanından ziyade, erişilebilir mikrogözenek hacmi ile sınırlıdır. Buna karşılık, gözeneksiz ya da makrogözeneklerin baskın olduğu malzemeler, genellikle Tip II izotermi gösterir. Bu izoterm tersinir özellikte olup, azot moleküllerinin yüzeyde herhangi bir fiziksel kısıtlama olmaksızın tek katmanlı veya çok katmanlı olarak adsorplanmasına olanak tanır. Şekil 3.10'da yer alan B noktası, tek katmanlı adsorpsiyondan çok katmanlı adsorpsiyona geçişi temsil eder. Tip IV izotermi, hem mikro- hem de mezogözenekli katı malzemeler ile ilişkilidir. Bu durumda, gaz molekülleri ile mezogözenek yüzeyleri arasındaki etkileşimler, belirli bağıl basınç aralıklarında kapiller yoğuşmaya (yoğunlaşmanın iç yüzeyde gerçekleşmesine) yol açar. Son olarak, Tip VI izotermi, homojen ve gözeneksiz yüzeylerde gerçekleşen kademe kademe çok katmanlı adsorpsiyon süreçlerini tanımlar. Bu tür izoterm, özellikle sıvı azot sıcaklığında grafitlenmiş karbon siyahı üzerine argon veya kripton adsorpsiyonu sırasında gözlemlenmektedir (Bardestani vd. 2019). Çalışmada BET tekniği ile sentezlenen tozların yüzey alanı ile elektrokimyasal performansı arasında tutarlı bir ilişki olup olmadığı, Micromeritics-TriStar 3000 kullanılarak araştırıldı.

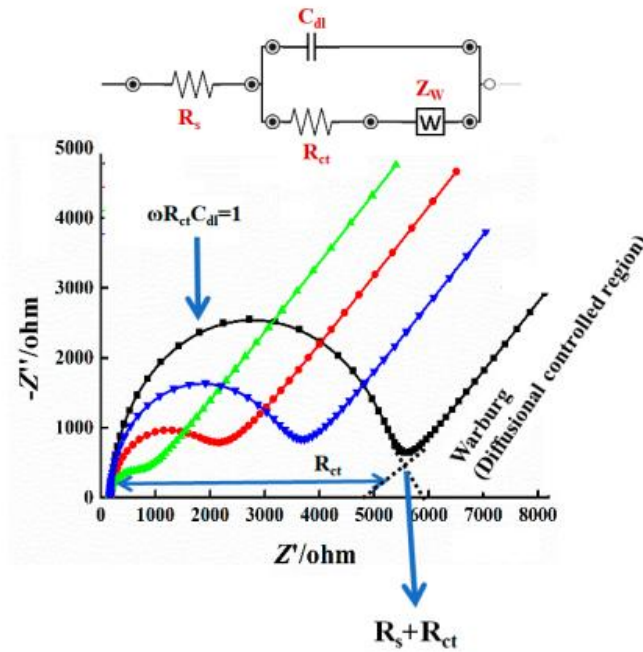
3.4 Elektrokimyasal Ölçümler

Sentezlenen Ni_x -NMFA ve Ni_x -NMFT elektrotlarının kullanıldığı CR2032 düğme pil hücrelerinin elektrokimyasal performanslarının tespiti için EIS, CV, Galvanostatik Şarj-deşarj Ölçümleri ve C-rate ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), elektrot yüzeyinde meydana gelen arayüzey özelliklerini incelemek için kullanılan bir analiz yöntemidir. EIS ölçümleri bize yük transfer direnci ve metal yüzeyinde oluşan katı-elektrot ara fazı (SEI) hakkında bilgi vermektedir. Empedans ifadesi bir gerçek kısım ve bir hayali kısım olarak ikiye ayrılır. Gerçek kısım (Z_{real}) X-ekseni üzerine çizildiğinde ve hayali kısım (Z_{image}) Y-ekseni üzerine çizildiğinde, Şekil 3.11'de ki gibi bir "Nyquist Grafiği" oluşur. Nyquist grafiği üzerindeki her bir nokta, bir frekans noktasındaki empedans değeridir. Burada birinci

yarım daire SEI (katı-elektrolit arayüzeyi) direncini, oluşması durumunda ikinci yarım daire yük transfer direncini temsil etmektedir. Yine eğri sonunda oluşan düz çizgi (düşük frekanslarda elde edilen) Warburg direnci olup katı faz difüzyonuna karşılık gelmektedir. Warburg direnci, elektrot-elektrolit arayüzünde meydana gelen bir difüzyon sürecinin sonucudur. Nyquist grafiğinde sonsuz Warburg empedansı 45° eğimli bir çizgi olarak görünür. Z_{re} eksenini ile yarım dairenin kesişimi ile Z_i eksenini arasındaki mesafe elektrolit/membrandan kaynaklanmaktadır (Magar vd. 2021).

Elektrolit/ara yüzey ile ilişkilendirilen elektrokimyasal süreçler, elektriksel bileşenleri (dirençler, kapasitörler, indüktörler) içeren bir elektrik devresi (eşdeğer devre) olarak modellenir ve hesaplanır. Bu eşdeğer devre EIS sisteminin bireysel bileşenlerini anlamak ve değerlendirmek amacıyla tasarlanır ve uygulanır. Şekil 3.8’de Ohm direnci (R_s), elektrod yüzeyinde çift katman kapasitansı (C_{dl}), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg direnci (Z_w)’nin yer aldığı Randles eşdeğer devresini gösteren deneysel ve modellenmiş empedans spektrumları gösterilmektedir. EIS’deki yarı daire (R_{ct}), yüksek frekans bölgesinde Na^+ göçüne bağlıdır ve C, elektrot ile elektrolit arasındaki arayüzdeki psödo-kapasitans ile açıklanır (Mao vd. 2015).

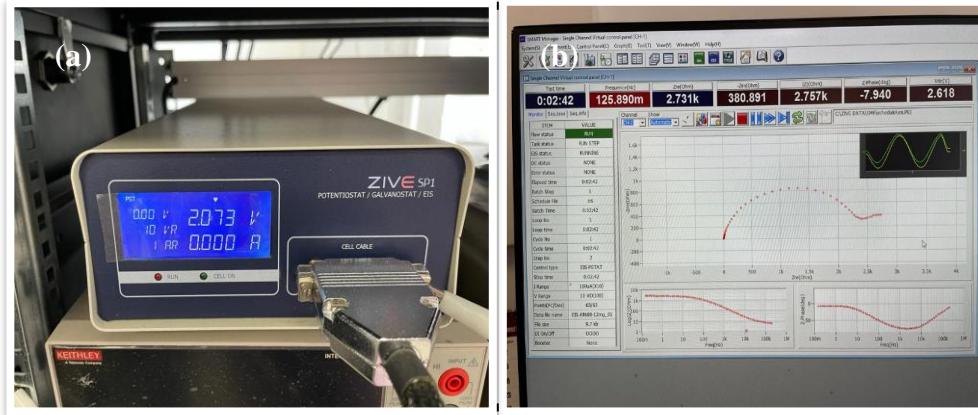


Şekil 3.11 Elektrokimyasal bir sistem için basitleştirilmiş Randles eşdeğer devresini gösteren deneysel ve simüle edilmiş empedans spektrumları (Magar vd. 2021).

Nyquist grafikleri tipik olarak dirençli süreçleri analiz etmek için kullanılır. Her bileşenin empedansının toplamı, tüm devrenin genel empedansıdır. Bu durumda, birçok bileşeni olan bir devrenin genel empedansını hesaplamak için Ohm yasası kullanılır ve her ögenin empedansının tamamı alınır:

$$Z_{\text{toplam}} = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_x \quad (3.3)$$

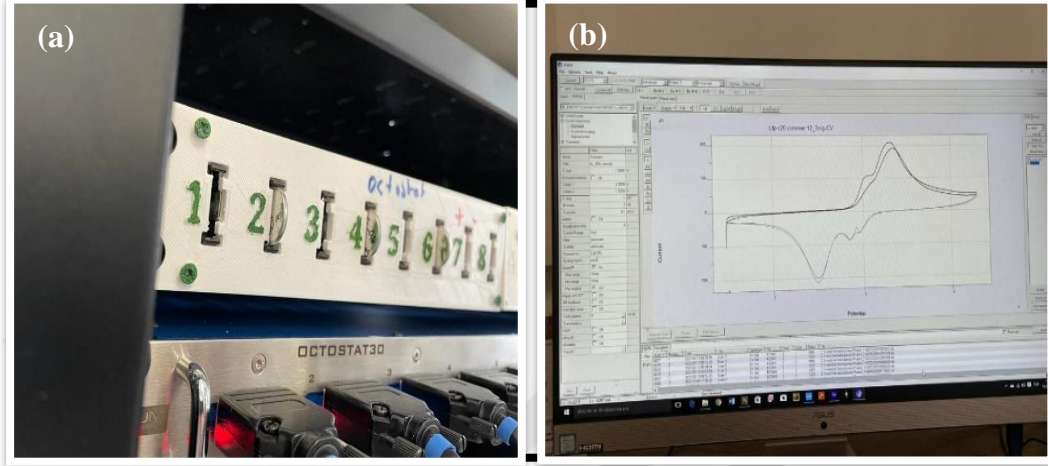
Nyquist grafiklerinden Randles eşdeğer devrenin elemanları Nyquist şekline göre belirlenir ve bağlanır. Bu nedenle, EIS eğrisi ilk olarak elde edilmesi gereken en önemli veridir ve ardından elektrik devresi simülasyonu uyarlaması ile yüzey özellikleri değerlendirilebilir. Bir Nyquist grafiğinin şekli elektrot matrisine (yani çalışma elektrodunun bileşimine) veya çalışma elektrodunun yüzeyinde veya çözelti içinde meydana gelen elektrokimyasal tepkilere bağlıdır. Bu nedenle, belirli bir elektrokimyasal işlem için tek bir yarı çember, iki yarım çember veya iki yarı yarım çember gibi farklı Nyquist grafik eğrileri oluşturulabilir (Wang vd. 2021). Üretilen pil hücrelerinin EIS ölçümleri Zive SP1 Potansiyostat/Galvanostat ile yapıldı. Bu çalışmada ölçümün yapıldığı cihaz ve kullanılan program arayüzü Şekil 3.12’de görülmektedir.



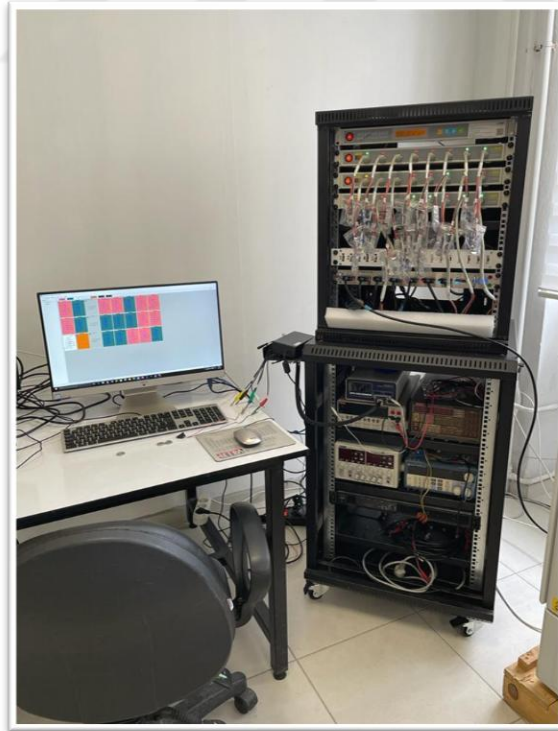
Şekil 3.12 a) EIS ölçümlerinin gerçekleştirildiği Zive SP1 Potansiyostat/Galvanostat, b) EIS ölçümlerinin yapıldığı yazılımın arayüzü görüntüleri.

CV tekniği, şarj edilebilir pillerin karakteristik bir özelliği olan voltajın pozitif ve negatif tarama hızları sırasında zirveler olarak gözlemlendiği bir tekniktir. Bu teknik ile pil hücresindeki yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarındaki ara ürünlerin varlığı, bir reaksiyonun tersinirliği gibi elektrokimyasal süreçler hakkında niteliksel bilgiler edinilir.

Bu ölçümlerden elde edilen CV grafiği, potansiyel tarama sırasındaki elektrotun akımı ölçülerek elde edilir. Ölçümler sırasında CV'deki zirvelerden biri gözlenmezse hücrenin şarj edilebilir özelliklere sahip olmadığı söylenebilir.



Şekil 3.13 a) CV ölçümünün yapıldığı 8 kanallı Octostat. b) CV ölçümlerinin yapıldığı yazılım ara yüzeyi görüntüleri.



Şekil 3.14 Galvanostatik şarj-deşarj ölçümlerinin gerçekleştirildiği Neware marka BTS4000 model 24 kanallı pil analiz cihazı.

Difüzyon iyonlarının koordinasyon numarasının artması CV grafiğinde voltajın artmasına neden olurken, zirvenin yoğunluğu hücrede elde edilen akım değeri ile ilgilidir. Üretilen sodyum iyon pillerin CV performans ölçümleri Şekil 3.13’de görülen 8 kanallı Octostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sırasında üretilen şarj edilebilir Na-iyon piller sabit voltaj aralığında voltaj taraması yapılarak akım değerleri, akım yoğunlukları, pil performansı gibi özellikleri ölçülmektedir. Ni_x-NMFA ve Ni_x-NMFT pil hücrelerinin CV ölçümleri 0,1 mV/s taramada hızında ve 1,5 – 4,3 V aralığında gerçekleştirildi.

Galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri ile pilin elektrokimyasal performansı, şarj-deşarj koşullarının performansı olarak belirlenir. Ölçüm sırasında elektrotlar üzerinden akımın akması sağlanır ve voltaj gerilimi kaydedilir. Uygulanan akım hızı genellikle C/h olarak ifade edilir. Burada C, elektrot üzerinden akan akım yoğunluğu; h, bataryanın temsili yükünün geçirileceği saat sayısını ifade etmektedir. 1C değeri, bir saat içinde o elektrotun yükseltgenme/indirgenme sırasında çekilen toplam yük miktarını ifade etmektedir. Üretilen SIP’lerin galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri Şekil 3.14’de gösterilen Neware marka BTS4000 model 8 kanallı pil analiz cihazı ile yapıldı. Bu çalışmada daha önceden elde edilen bilgiler çerçevesinde üretilen SIP’ler 1,5 – 4,3 V aralığında C/3 hızında, 100 çevrim olarak şarj-deşarj işlemleri uygulandı. Akım miktarı ise her bir katot elektrotu üzerinde bulunan sentez malzemesinin miktarına göre ayrı ayrı hesaplandı.

C-rate terimi piller için önemlidir, çünkü bir pilin tüm enerjisini (veya gücünü) ne kadar hızlı şarj edebileceğini veyadeşarj edebileceğini belirtir. Başka bir deyişle, bir pilin ne kadar hızlı bir şekilde şarj alabileceğini veya gücünü bırakabileceğini tanımlar. Pil hücresinin şarj veyadeşarj süresi h/C ile hesaplanır ve C-rate değeri arttıkçadeşarj süresi azalır. 1C hızı bir pilin 1 saat içinde tamamendeşarj olduğunu (veya şarj edildiğini) gösterir. Aynı şekilde, 2C oranı bir pilin 30 dakikada tamamendeşarj olduğu anlamına gelir (60 dakika / 2C = 30 dakika). Bu nedenle 0,5Cdeşarj oranı, 2 saatlik birdeşarj süresine eşittir (Warner 2015). Örneklerin C-rate ölçümleri Neware marka BTS4000 model 8 kanallı pil analiz cihazında C/2, C, 2C hızlarında 6 çevrim olacak şekilde gerçekleştirildi.

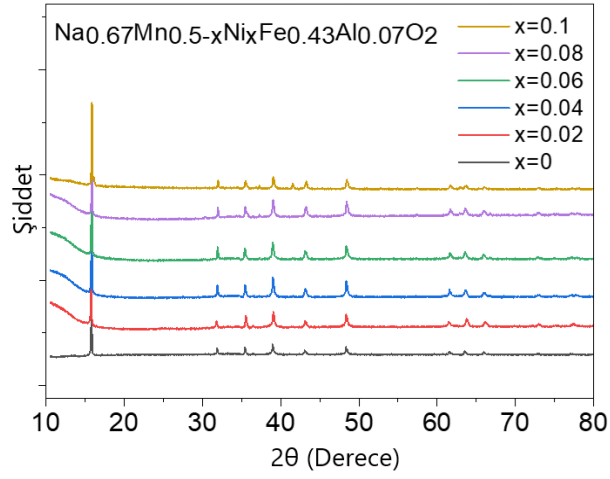
4. BULGULAR

4.1 Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

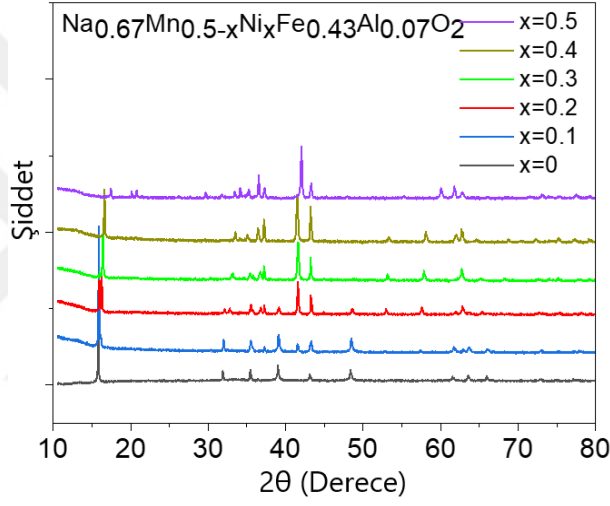
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($\text{Ni}_x\text{-NMFA}$) ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($\text{Ni}_x\text{-NMFT}$) ($x=0,0 - 0,5$) katot tozları katı hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Her bir kompozisyonda kullanılan kimyasal miktarı stokiometrik oranlar dikkate alınarak hesaplanmış ve 900°C 'de 6 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Sentezlenen malzemelerin yapısal karakterizasyonları için XRD, SEM, FTIR, RAMAN, XPS ve BET analizleri uygulanmıştır. Bahsedilen tüm karakterizasyon tekniklerinin bulgu ve literatür ile karşılaştırılması alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.1.1 X-ışınları Difraksiyonu (XRD) Sonuçları

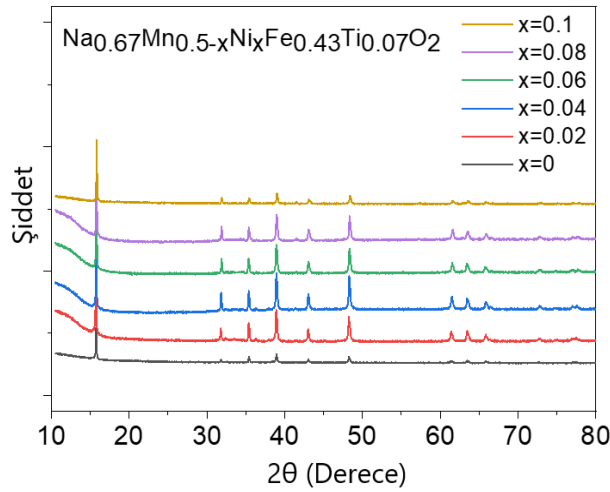
$\text{Ni}_x\text{-NMFA}$ ve $\text{Ni}_x\text{-NMFT}$ tozlarının faz tayini X-ışını Difraksiyonu ile analiz edildi. Şekil 4.1 $\text{Ni}_x\text{-NMFA}$ ($x=0,0 - 0,1$)'ya, Şekil 4.2 $\text{Ni}_x\text{-NMFA}$ ($x=0,0 - 0,5$)'ya, Şekil 4.3 $\text{Ni}_x\text{-NMFT}$ ($x=0,0 - 0,1$)'ye ve Şekil 4.4'de $\text{Ni}_x\text{-NMFT}$ ($x=0,0 - 0,5$)'ye ait XRD desenlerini gösterilmiştir. Analiz sonuçları beklenen faz oluşumlarını teyit etmektedir. Gözlemlenen difraksiyon pikleri P2 faz yapısını temsil eden P63/mmc uzay grubu (#PDF 27-0751) ile uyumlu hekzagonal kristal yapısıyla eşleştiği görülmektedir (Wang vd. 2023). Katkısız NMFA ve NMFT tozlarına ait XRD analizinde belirli değere kadar belirgin bir ikincil fazlar olmadan başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir. Şekil 4.1 ve 4.3'deki düşük ($0,1 > x$) nikel katkılı tozların XRD deseni herhangi bir safsızlık fazı olmaksızın $\text{Ni}_x\text{-NMFA}$ ve $\text{Ni}_x\text{-NMFT}$ tozlarının literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir (Wang 2018, Altın vd. 2020). Belirli bir değere kadar nikel iyonlarının mangan iyonları ile benzer şekilde alüminyum ve titanyum iyonlarının demir iyonları ile başarılı bir şekilde yer değiştirdiği görülmektedir. $x=0,0 - 0,1$ aralığında nikel katkılamanın ana fazı değiştirmedeği görüldü. Şekil 4.2 ve 4.4'de görüldüğü gibi $x \geq 0,1$ değeri için yaklaşık 42° civarında katkılamanın artmasıyla ile ikincil nikel fazlarının oluştuğu ve fazların belirginleştiği gözlemlenmiştir.



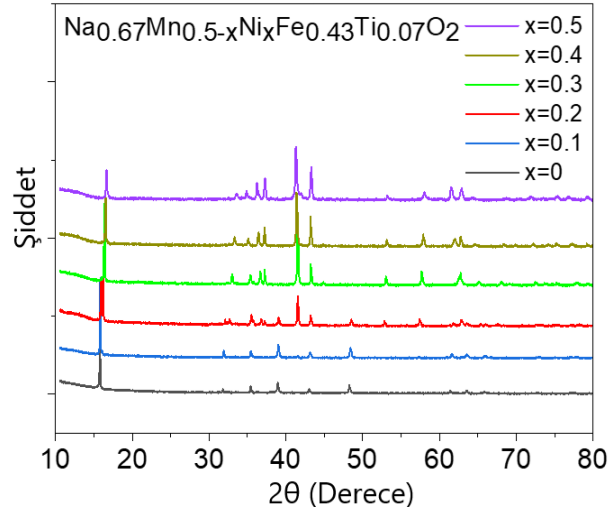
Şekil 4.1 900°C’de 6 saat ısıt işlem görmüş Ni_x-NMFA (x=0,0 – 0,1) tozlarına ait XRD deseni.



Şekil 4.2 900°C’de 6 saat ısıt işlem görmüş Ni_x-NMFA (x=0,0 – 0,5) tozlarına ait XRD deseni.

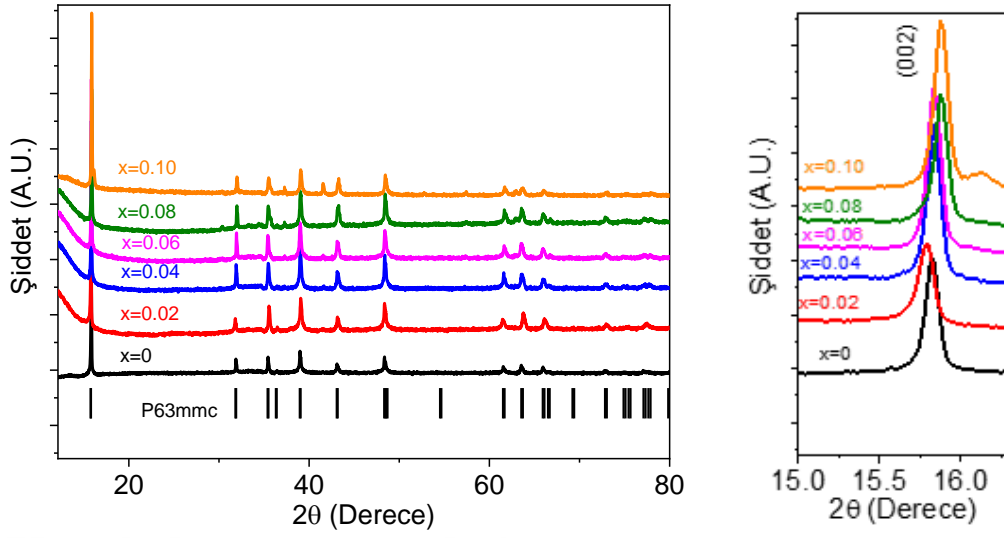


Şekil 4.3 900°C’de 6 saat ısıt işlem görmüş Ni_x-NMFT (x=0,0 – 0,1) tozlarına ait XRD deseni.

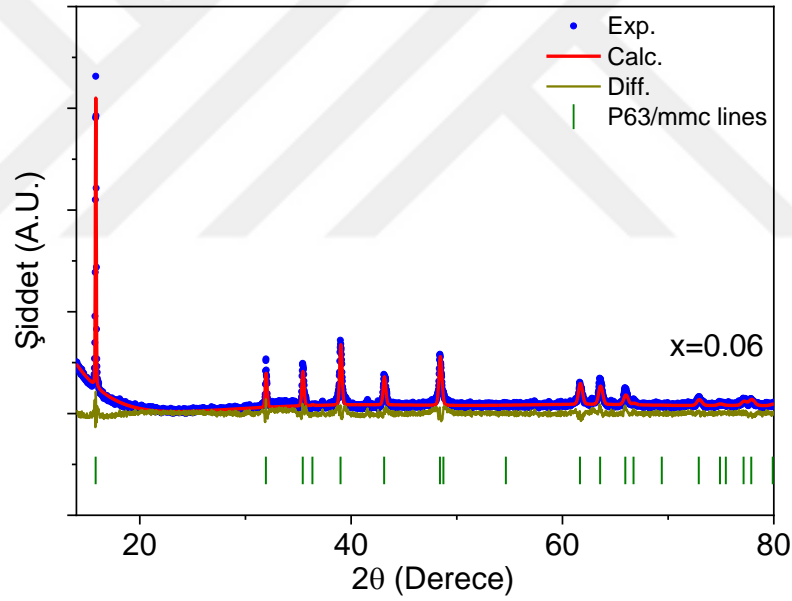


Şekil 4.4 900°C’de 6 saat ısıl işlem görmüş Ni_x -NMFA ($x=0,0 - 0,5$) tozlarına ait XRD deseni.

Şekil 4.2 ve 4.4 ‘de gösterilen XRD desenlerinde yüksek nikel katkı oranlarında ($0,1 \leq x$) nikel içeriği arttıkça bazı piklerde kaymalar, pik şiddetinde artma, yeni pik oluşumları ve bazı piklerde sönümlenmelerin meydana geldiği görülmektedir. Her iki sistemde bulunan yüksek katkılı örneklerde safsızlık pikleri gözlemlenmiş ve yapının değiştiği görülmüştür. P63/mmc kristallerin 0,0,0 pozisyonunda iki farklı Na^+ boşluğunun bulunmaktadır ve geçiş metallere kristal örgü içinde 0,0,0 pozisyonuna yerleşmektedirler. Na boşluklarının çevresinin değişmesi, iyonlar etrafındaki kristal alanlarının değişmesine ve dolayısıyla elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak Na^+ iyonlarının kafes salınımlarının değişmesine neden olabilir. Bu yüzden geçiş metal iyonlarının bağ uzunlukları ve yük değerleri doğrudan hücrelerin yapısal ve elektrokimyasal özelliklerini etkiler. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da Ni_x -NMFA $x=0,06$ ve $x=0,02 - 0,10$ için GSAS-II yazılımı (Toby vd. 2013) ile elde edilen Rietveld rafinasyonu sonuçlarını göstermektedir. Difraksiyon piklerindeki belirgin kaymaları göstermek için $2\theta = 15 - 16,5^\circ$ aralığında XRD desenlerinin genişletilmiş görüntüleri (Şekil 4.5) gösterilmektedir. XRD verilerinin Rietveld rafinasyonu (Will 2006) ile elde edilen kafes parametreleri Çizelge 4.1’de sunulmuştur. Ni katkılı için a-kafes parametreleri neredeyse aynı olmasına rağmen, katotların tabaka mesafesi ile ilgili olan c-parametreleri Ni içeriği arttıkça $x \leq 0,06$ için önce azaldı ve daha sonra yapı içinde arttığı görülmektedir.



Şekil 4.5 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,1$ için) XRD paternin Rietveld analiz sonuçları.



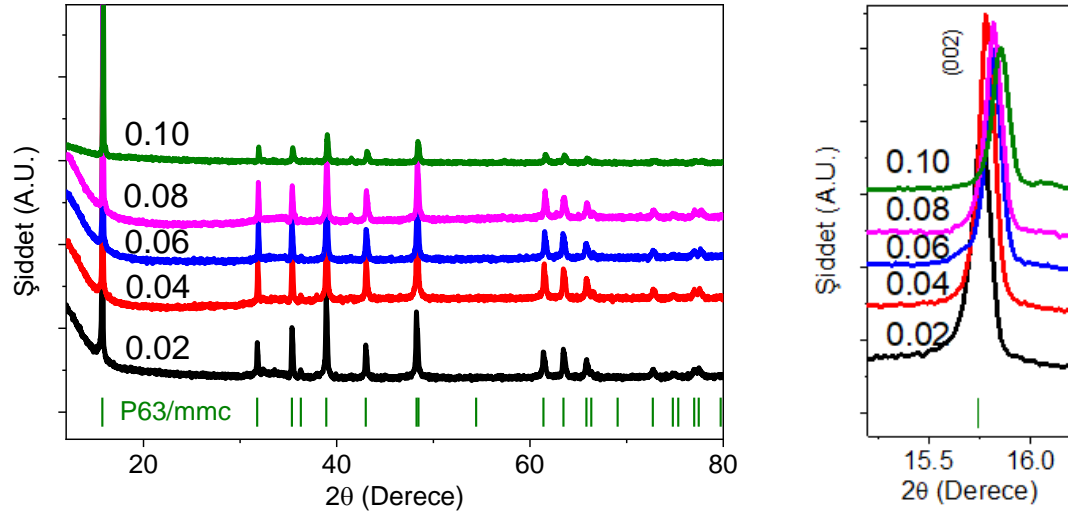
Şekil 4.6 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,06$ için) XRD paternin Rietveld rafinasyonu.

Çizelge 4.1 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ için GSAS-II ile Rietveld rafinasyonu için elde edilen örneklerin kafes parametreleri.

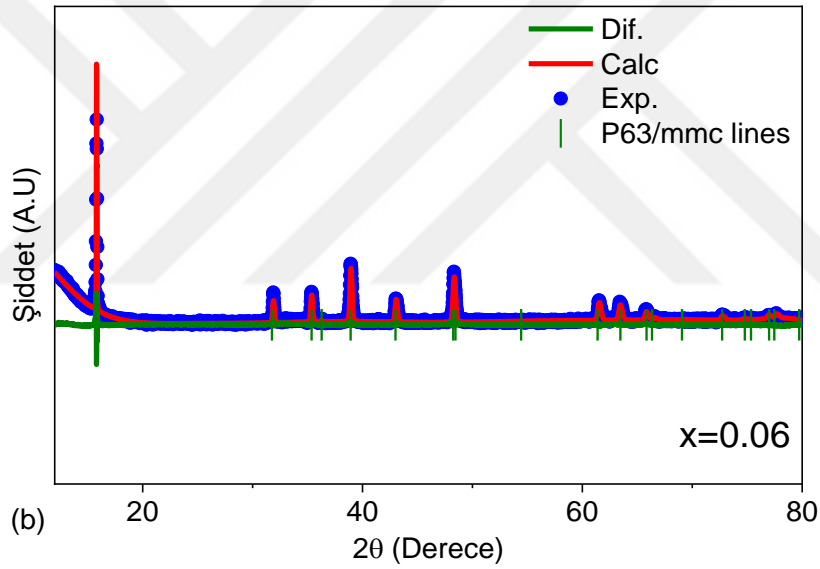
x	a=b (Å)	c (Å)	$d_{\text{Na-Na}}$	V (Å) ³
0,02	2,920(1)	11,276 (2)	5,638	83,260 (3)
0,04	2,926 (1)	11,234 (1)	5,617	83,294 (2)
0,06	2,926 (1)	11,207 (1)	5,604	83,099 (2)
0,08	2,926(1)	11,211(1)	5,605	83,114 (2)
0,10	2,923 (1)	11,210(2)	5,605	82,965 (3)

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de $x = 0,02 - 0,10$ ve $x = 0,06$ için elde edilen GSAS-II yazılımının Rietveld rafinasyon sonuçlarını göstermektedir. Difraksiyon piklerindeki belirgin kaymaları göstermek için $2\theta = 15 - 16,5^\circ$ aralığında XRD desenlerinin genişletilmiş görüntüleri (Şekil 4.7) gösterilmektedir. (002) düzleminde 2θ ’nın daha düşük bir değere kayması c-eksenin ($d_{\text{Na-Na}}$) daraldığını göstermektedir (Li vd. 2022). Rietveld rafinasyonu kullanılarak elde edilen örneklerin örgü parametreleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. "a" örgü parametresi, bu parametre yalnızca geçiş metallerinin oksidasyon durumu tarafından etkilendiği için örnekler arasında çok stabil bir eğilim görülmüştür (Doubaji vd. 2018). Bu örneklerin kararlı durumda olması ve herhangi bir oksidasyon ve indirgenme sürecinin gerçekleşmemiş olması beklenir. Bununla birlikte, yapıdaki ara katman mesafesi ile ilgili olan "c" parametreleri, Ni içeriğinin artmasıyla azalmıştır.

Ni, Mn'den daha yüksek bir elektronegatiflik değerine sahiptir. Ni içeriği artırılıp Mn içeriği azaltıldıkça, TM-O tabakasının daha az iyonik olma eğiliminde olduğu ve tabakalar arasında çekilmeye neden olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek elektronegatifliğe sahip bir elementin yapıda olması, bu nedenle oksijen ve TM arasındaki elektrostatik itme kuvvetini azaltır. Bu durum, P2 tipi sodyum iyon katot malzemeleri için rapor edilen literatürle uyumludur (Peng vd. 2023). Lityum iyon katot malzemelerinde Ni^{+2} tarafından Li boşluklarına yerleştiğinde gerçekleşen bir katyon karışımı olarak bilinen bir durum söz konusudur. Bu, genellikle NCA ve yüksek Ni içerikli NMC gibi NMC-811 tipi katot malzemelerinde gözlemlenen bir durumdur. Bu durum, Li^+ (0,60 Å) ve Ni^{+2} (0,69 Å) iyonik yarıçaplarının birbirine yakın olması nedeniyle bu malzemelerde meydana gelir (Cho vd. 2013). Ancak bu durum Na^+ (1,02 Å) ile Ni^{+2} (0,69 Å) iyonik yarıçapları arasında büyük farklar olduğu için beklenmez.



Şekil 4.7 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,1$ için) XRD paternin Rietveld analizi sonuçları.



Şekil 4.8 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,06$ için) XRD paternin Rietveld rafinasyonu.

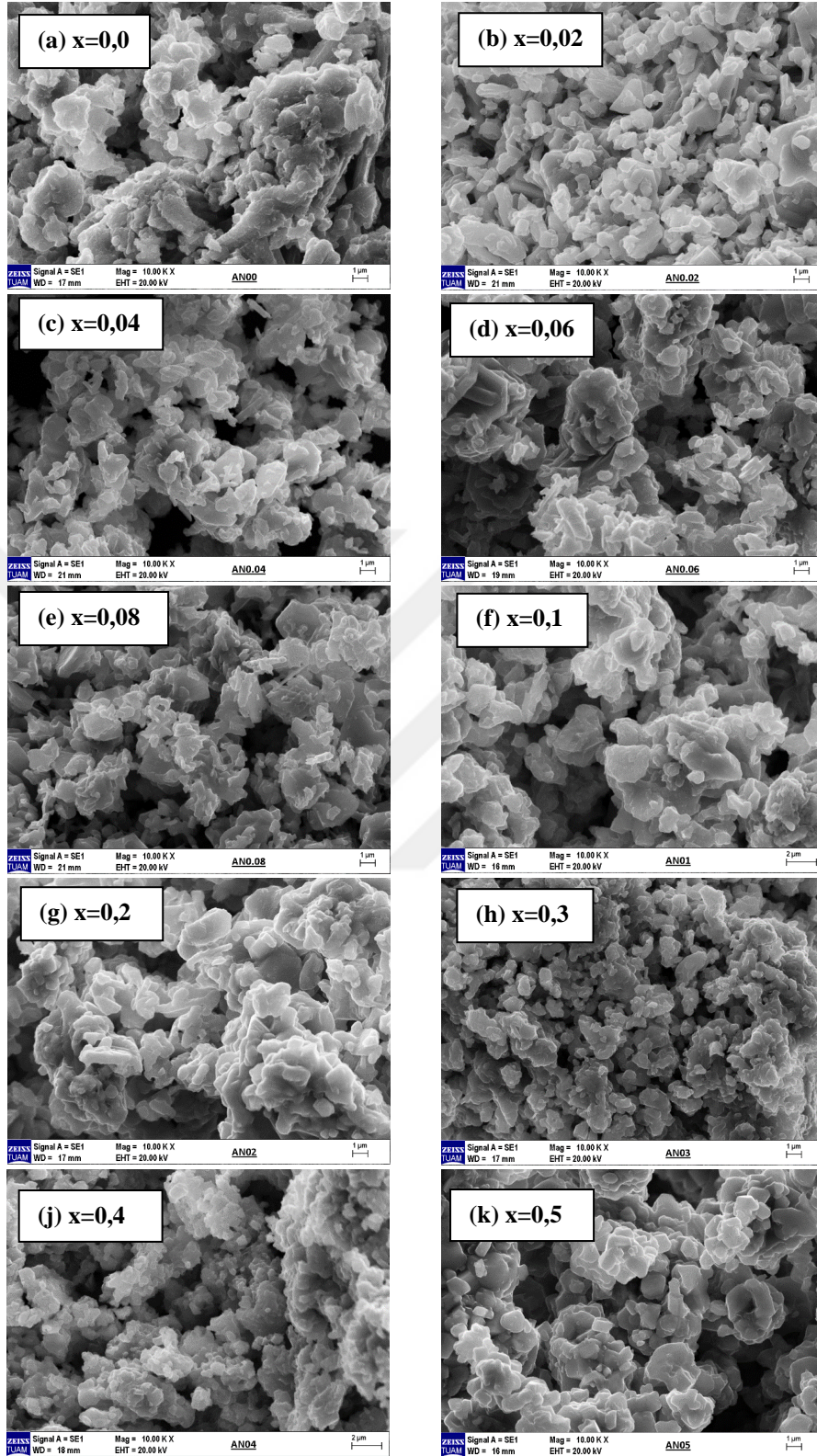
Çizelge 4.2 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ için GSAS-II ile Rietveld rafinasyonu ile elde edilen örneklerin kafes parametreleri.

x	a=b (Å)	c (Å)	$d_{\text{Na-Na}}$	V (Å) ³
0,02	2,930(2)	11,266(2)	5,633(2)	83,743(3)
0,04	2,931(1)	11,251(2)	5,626(2)	83,653(3)
0,06	2,932(1)	11,233(2)	5,617(3)	83,630(3)
0,08	2,929(2)	11,231(2)	5,612(2)	83,459(3)
0,10	2,927(2)	11,225(1)	5,611(2)	83,264(3)

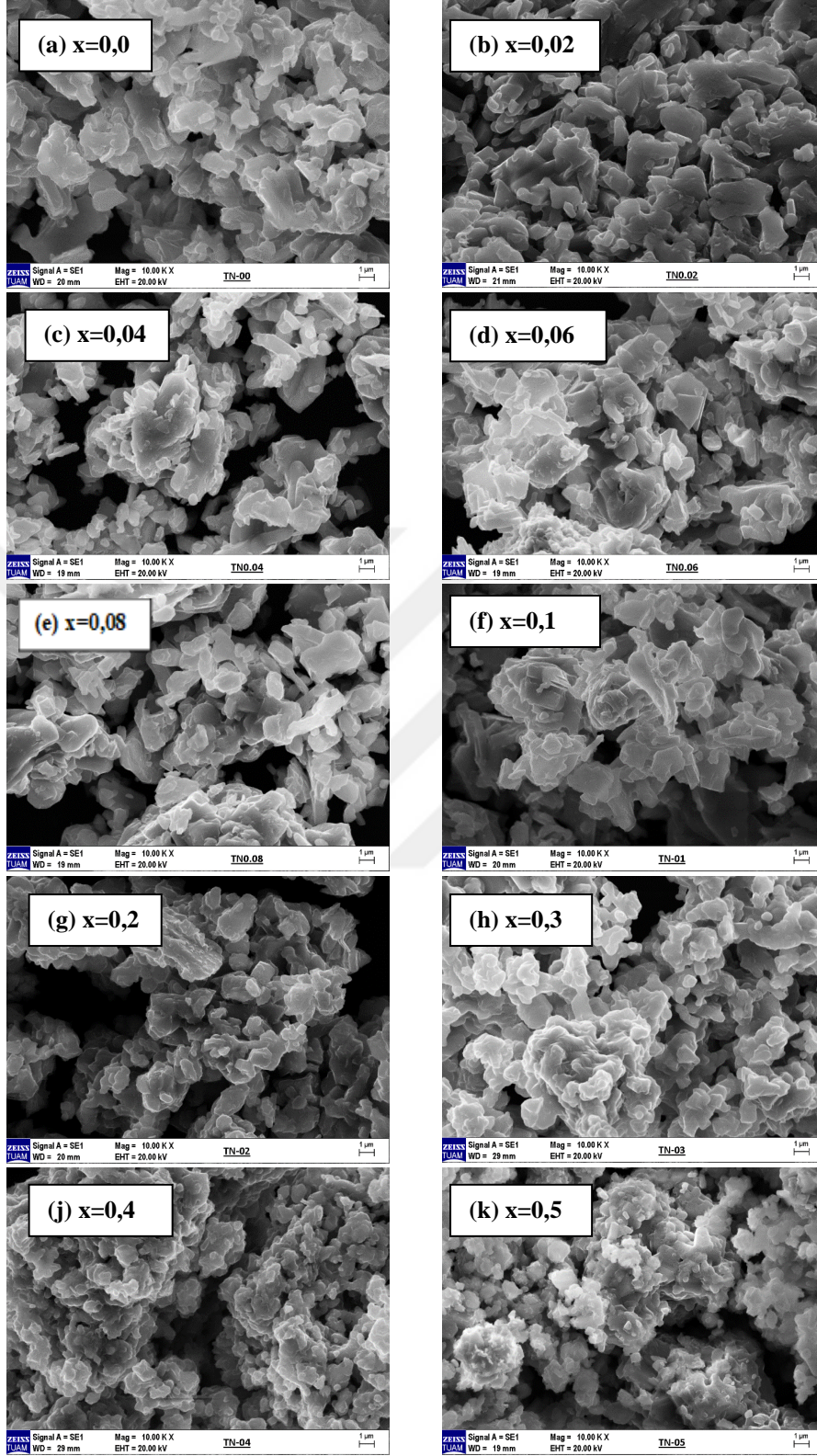
Sonuç olarak, nikel katkılı Ni_x -NMFA ve Ni_x -NMFT tozlarının XRD desenlerinde $x=0,1$ değerine kadar yapı içerisinde safsızlık fazının görülmemesi nikel atomlarının mangan atomlarıyla başarılı bir şekilde yer değiştirerek hücre yapısını bozmadığı söylenebilir. Nikel katkılama ile $x = 0,1$ 'den sonra safsızlık fazlarının oluşmasına neden olur. Katkılama işlemi sonrasında katkı metalinin yapı içerisinde tam olarak çözülmesi istendiğinden safsızlık fazlarının oluşumu tercih edilmemektedir.

4.1.2 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

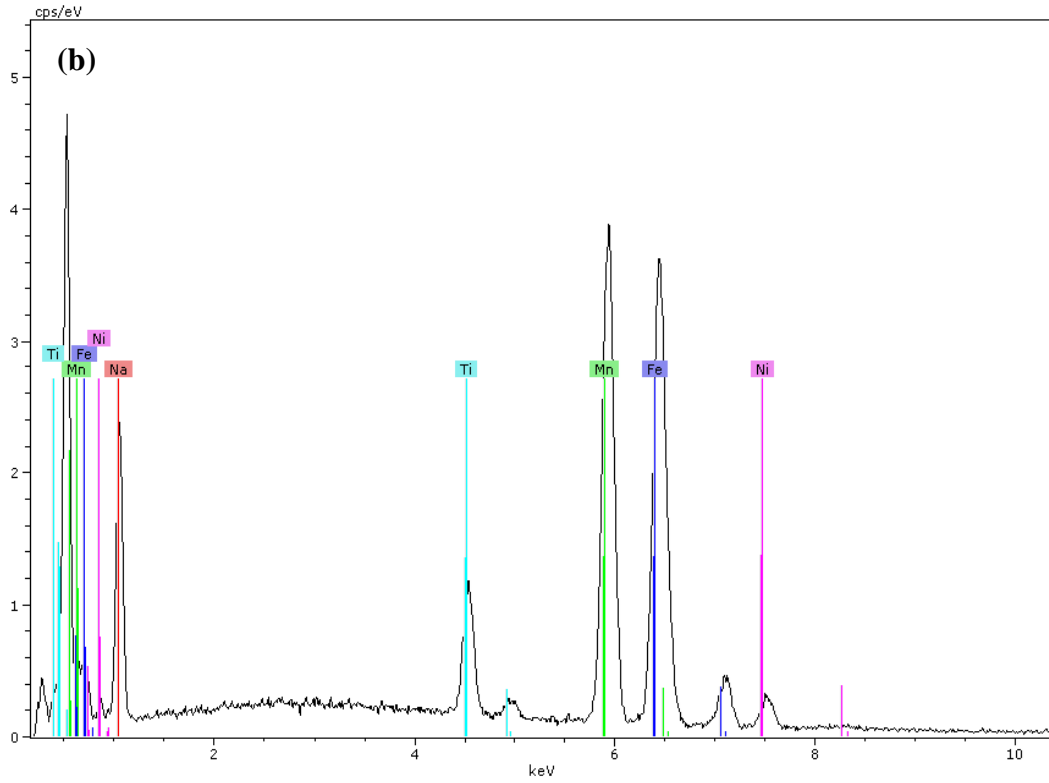
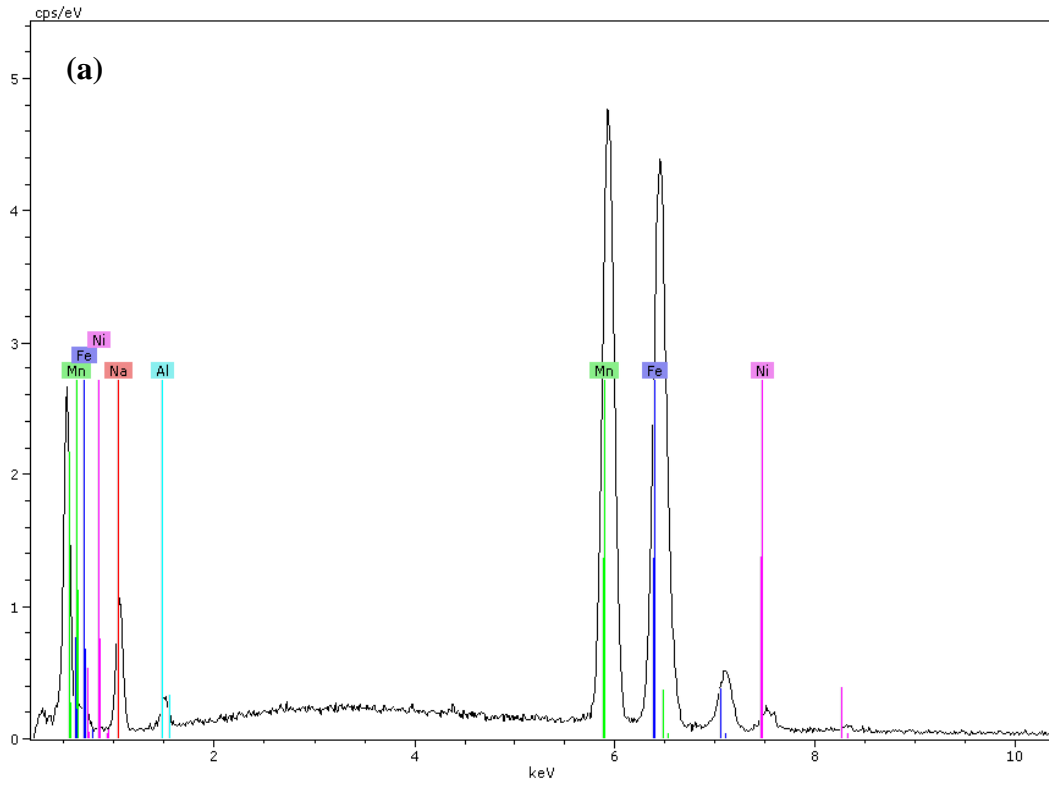
900°C'de sentezlenen Ni_x -NMFA ve Ni_x -NMFT ($x=0,0 - 0,5$) tozlarının yüzey morfolojilerini belirlemek için SEM analizleri yapılmıştır. Üretilen tozlara ait 10 kX büyütmelelerdeki SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. SEM görüntülerinde her iki malzemenin de benzer mikro yapılara ve tane boyutlarına sahip olduğu görülmektedir. Her iki kompozisyona ait mikroyapı görüntülerinde topaklanmalar mevcut olup, farklı kontrast veren faz oluşumları gözlemlenmemiştir. Mevcut literatür çalışmaları incelendiğinde üretilen tozlara ait SEM görüntüleri ile uyumludur (Nayak vd. 2018, Altın vd. 2020). Ayrıca bileşimdeki elementel dağılımlar hakkında kalitatif bilgi edinmek amacıyla uygulanan EDX sonuçları incelenmiş ve kompozisyonda yer alan elementlerin varlığı belirgin bir şekilde görülmektedir. EDX görüntüleri içerisinde seçilen $x=0,06$ kompozisyonlara ait EDX görüntüleri Şekil 4.11'de verilmiştir. Tüm örneklerde Ni konsantrasyonu aralığında tahmin edildiği gibi katmanlı tip tane oluşumu gözlemlenmiştir. Genel olarak, az miktarda Ni katkılamanın katot örneklerinin mikroyapısının nihai morfolojisini değiştirmedeği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.9 900°C’de 6 saat ısıl işlem görmüş Ni_x-NMFA (x=0,0 – 0,5) numunelerine ait 10000X’te SEM görüntüleri.



Şekil 4.10 900°C’de 6 saat ısıl işlem görmüş Ni_x-NMFT (x=0,0-0,5) numunelerine ait 10000X’de SEM görüntüleri.



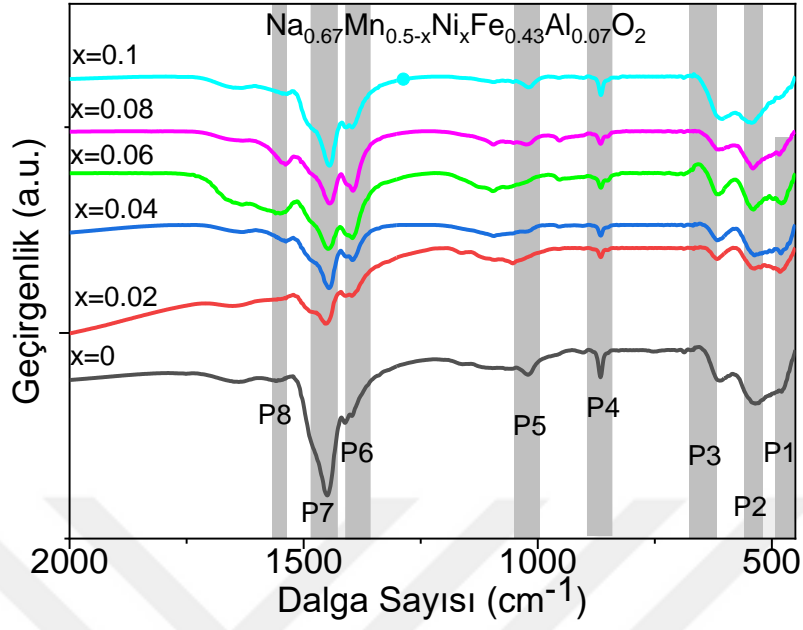
Şekil 4.11 900°C'de 6 saat ısıtılmış $x=0,06$ katkı oranlı a) $\text{Na}_{0.067}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.06}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ve b) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.06}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ örneklerine ait EDX sonuçları.

4.1.3 Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

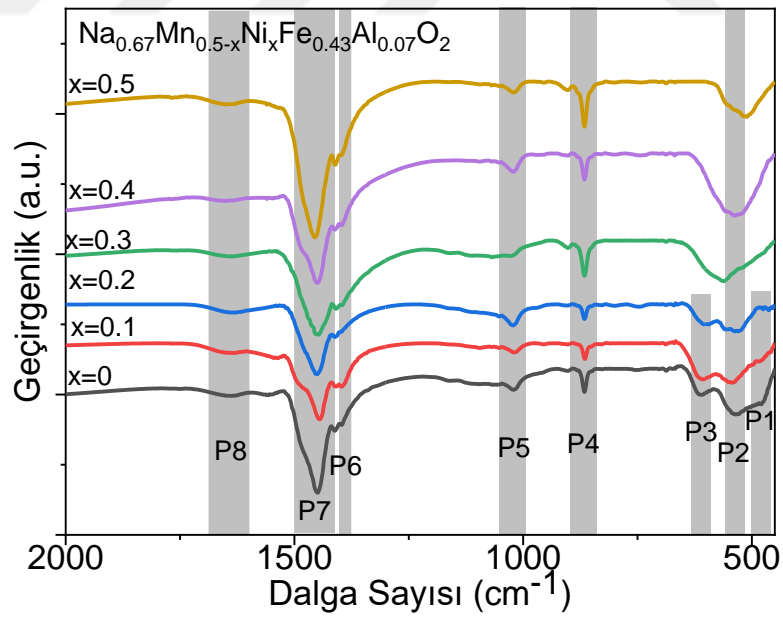
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ tozlarına ait FTIR spektrumları Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ tozlarına ait FTIR spektrumları ise Şekli 4.14 ve Şekil 4.15’de verilmiştir. Örneklere ait FTIR pikleri Çizelge 4.3’de gösterilmektedir. Yapıda Fe-O, Mn-O, Na-O ve Ni-O etkileşimleri ile ilgili dört önemli titreşim fazının olduğu gözlemlenmiştir (Zheng vd. 2013, Monyoncho vd. 2013, Yuliantika vd. 2019). Ni içeriği arttıkça Ni-O bantlarının (Adekunde vd. 2014) (P5 ve P6) pik şiddetinin arttığı, Fe-O bantlarının (P8) pik şiddetinin neredeyse aynı kaldığı gözlemlenmiştir, çünkü Fe oranı değişmemiştir. Piklerin üst üste binmelerinden kaynaklı Al-O ve Ti-O bağları FTIR spektrumunda net görülmemektedir. 1644’deki pik ise hava kaynaklı nemle ilgilidir (Zhao vd. 2015).

Çizelge 4.3 900°C’de 6 saat ısıtıl işlem görmüş $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ’e ait FTIR Spektroskopisinde gözlemlenen bağ yapıları.

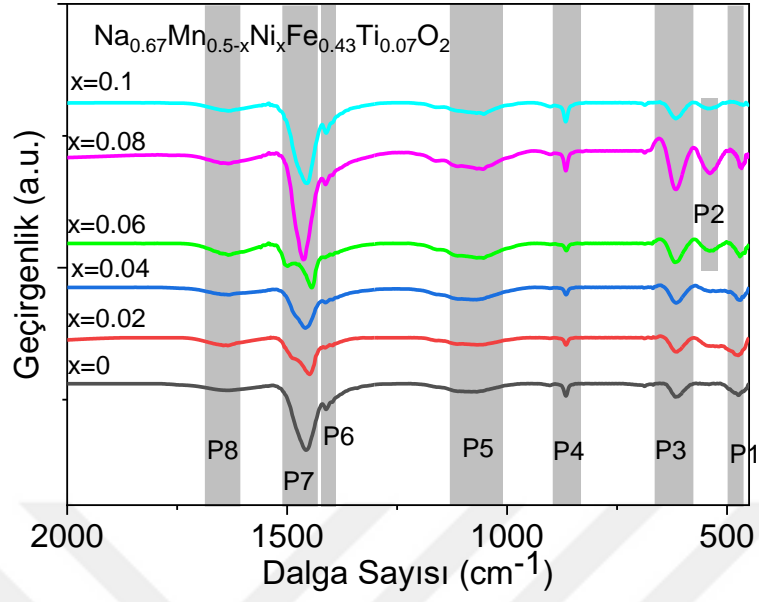
	Al 0-0,1	Al 0-0,5	Ti 0-0,1	Ti 0-0,5	Bağlar	Kaynak
P1	480 cm^{-1}	480 cm^{-1}	472 cm^{-1}	472 cm^{-1}	Fe-O	(Yuliantika vd. 2019)
P2	535 cm^{-1}	535 cm^{-1}	536 cm^{-1}	536 cm^{-1}	Mn-O, Mn-O-Mn	(Zheng vd. 2013)
P3	608 cm^{-1}	611 cm^{-1}	608 cm^{-1}	615 cm^{-1}	Mn-O, Mn-O-Mn	(Zheng vd. 2013)
P4	865 cm^{-1}	864 cm^{-1}	867 cm^{-1}	866 cm^{-1}	Na-O	(Monyoncho vd. 2013)
P5	1018 cm^{-1}	1017 cm^{-1}	1060 cm^{-1}	1048 cm^{-1}	Ni-O	(Adekunde vd. 2014)
P6	1393 cm^{-1}	1394 cm^{-1}	1409 cm^{-1}	1411 cm^{-1}	Ni-O	(Adekunde vd. 2014)
P7	1449 cm^{-1}	1450 cm^{-1}	1456 cm^{-1}	1455 cm^{-1}	Fe-O	(Yuliantika vd. 2019)
P8	1553 cm^{-1}	1636 cm^{-1}	1633 cm^{-1}	1630 cm^{-1}	O-H	(Zhao vd. 2015)



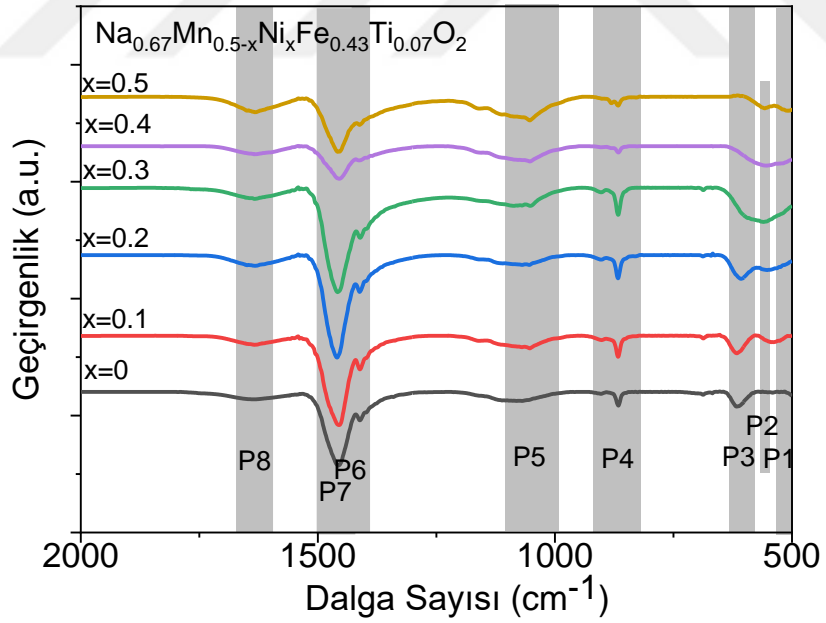
Şekil 4.12 900°C’de 6 saat ısıtılma görmüş Na_{0.67}Mn_{0.5-x}Ni_xFe_{0.43}Al_{0.07}O₂ (x=0,0 – 0,1) numunelerine ait FTIR grafiği.



Şekil 4.13 900°C’de 6 saat ısıtılma görmüş Na_{0.67}Mn_{0.5-x}Ni_xFe_{0.43}Al_{0.07}O₂ (x=0,0 – 0,5) numunelerine ait FTIR grafiği.



Şekil 4.14 900°C'de 6 saat ısıtılma işlemi görmüş $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,1$) numunelerine ait FTIR grafiği.



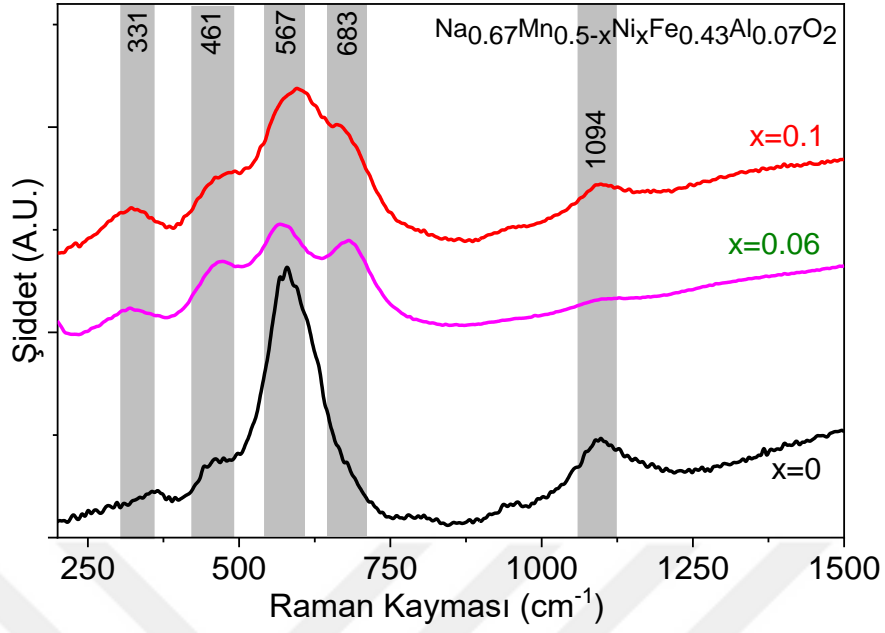
Şekil 4.15 900°C'de 6 saat ısıtılma işlemi görmüş $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,5$) numunelerine ait FTIR grafiği.

4.1.4 RAMAN Spektroskopisi

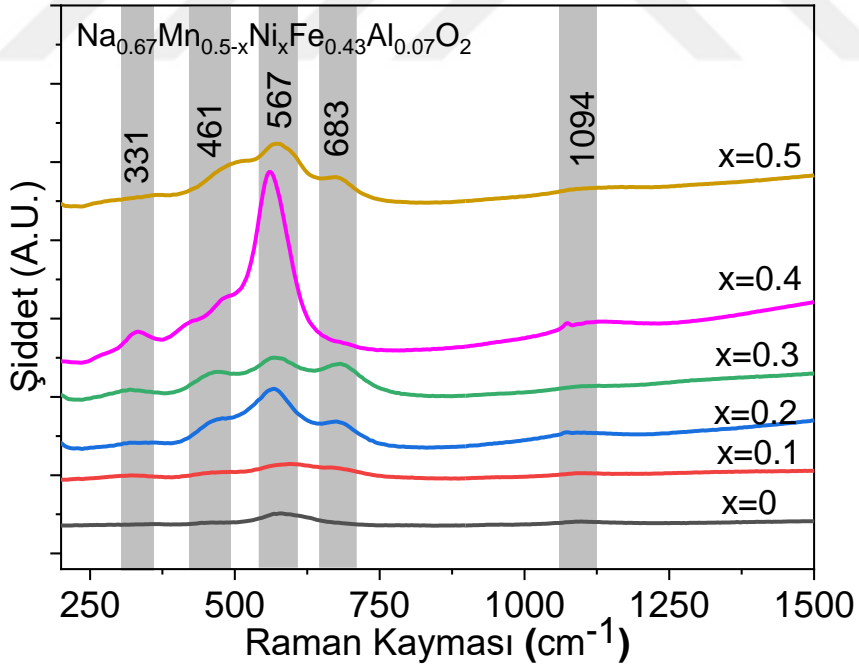
Şekli 4.16 ve Şekli 4.17'de $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ve Şekli 4.18 ve Şekli 4.19'da $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ 'e ait Raman spektrumları verilmiştir. Şekil 4.16'da $x=0,0$ için 268 cm^{-1} dalga sayısı bölgesinde gözlemlenen bant zayıflayarak, $x=0,3$ 'den sonra gözlemlenemezken buradan 313 cm^{-1} , 466 cm^{-1} , 553 cm^{-1} ve 675 cm^{-1} dalga sayısı bölgelerinde katkı oranı artışı ile birlikte güçlenen yeni bant bölgeleri görülmüştür. Şekil 4.17'de katkı miktarı arttıkça 461 cm^{-1} , 567 cm^{-1} ve 638 cm^{-1} dalga sayısı bölgelerinde güçlü bant oluşumları görülmektedir. Şekli 4.19'da $x=0,4$ (553 cm^{-1} 'de) ve $x=0,5$ (675 cm^{-1} 'de) dalga sayısı bölgesinde diğerleri arasında güçlü bant oluşumu sergilemektedir.

Şekil 4.16'da $x=0,0$; $0,06$ ve $0,10$ için Raman spektrumu verilmiş ve örneklerde 4 farklı Raman kayması gözlemlenmiştir. Literatürde bu çalışmanın Raman analizi ile benzer Raman kayması gözlemlenmiş ve 200 cm^{-1} ile 700 cm^{-1} arasındaki Raman kaymalarının P2-tipi yapıların A_{1g} , E_{1g} ve E_{2g} modları ile açıklanabileceğini ifade etmişlerdir (Pfeiffer vd. 2022). 1094 cm^{-1} 'deki pik, yapıdaki Na_2CO_3 'e aittir (You vd. 2018). Ayrıca, MnO_x Raman spektrumu genellikle $450\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ ve $550\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ arasında iki farklı belirgin marker moduyla karakterize edilir (Xia vd. 2013).

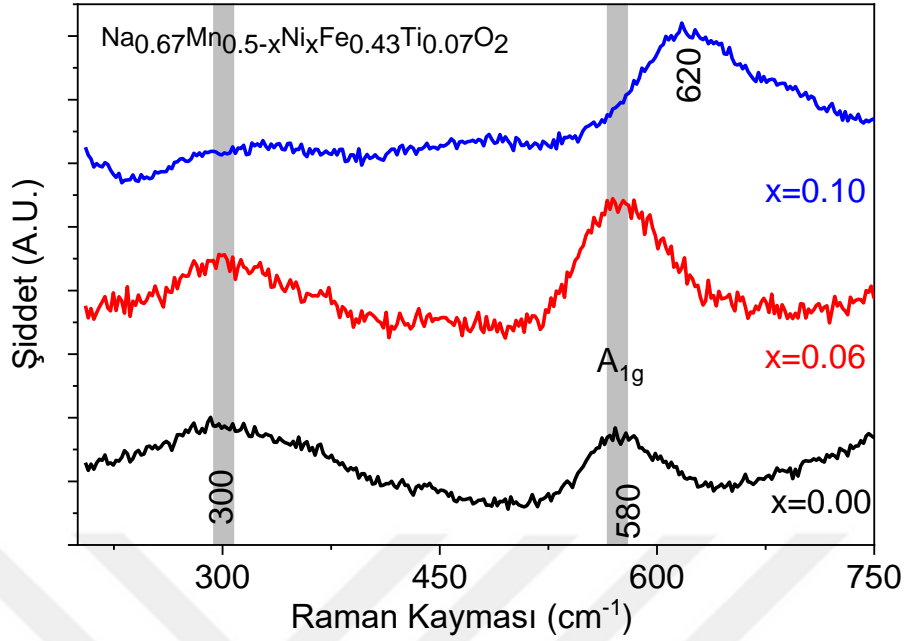
Şekil 4.18'de $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ 'e ait örneklerinin $x = 0,0$; $x = 0,06$ ve $x = 0,1$ olduğu durumlar için Raman spektrumu verilmiştir. Literatürde P63/mmc simetrisine sahip P2 tipi Na_xCoO_2 'nin Raman spektrumunu inceleyerek metal iyonlarının Raman modlarına katkıda bulunmadığını ve A_{1g} (ab ve ac düzlemler için oksijen titreşimi), E_{1g} (ac düzlemi için oksijen titreşimi) ve E_{2g} (ab düzlemleri için Na titreşimi) olmak üzere üç Raman modu bulunduğunu belirtilmektedir (Qu vd. 2006). Ana pik yaklaşık olarak 580 cm^{-1} civarında görünür ve bu, literatürde bildirilen değerlerle uyumludur (Qu vd. 2006). Bu mod, Ni içeriği yüksek olduğunda, yani $x = 0,1$ olduğunda daha yüksek dalga sayısına kaymıştır, bu da TM-O tabakalarının güçlü kovalansı tarafından neden olmuştur. Bu durumun temel nedeni, Ni'in Mn'ye kıyasla daha yüksek elektronegatifliğidir ve bu durum yukarıda elde edilen farklı XRD sonuçlarıyla hesaba katılabilir. Benzer gözlemler literatürdeki P2 tipi sodyum iyon katot malzemeleri için de bulunmuştur (Pfeiffer vd. 2022, Yao vd. 2022).



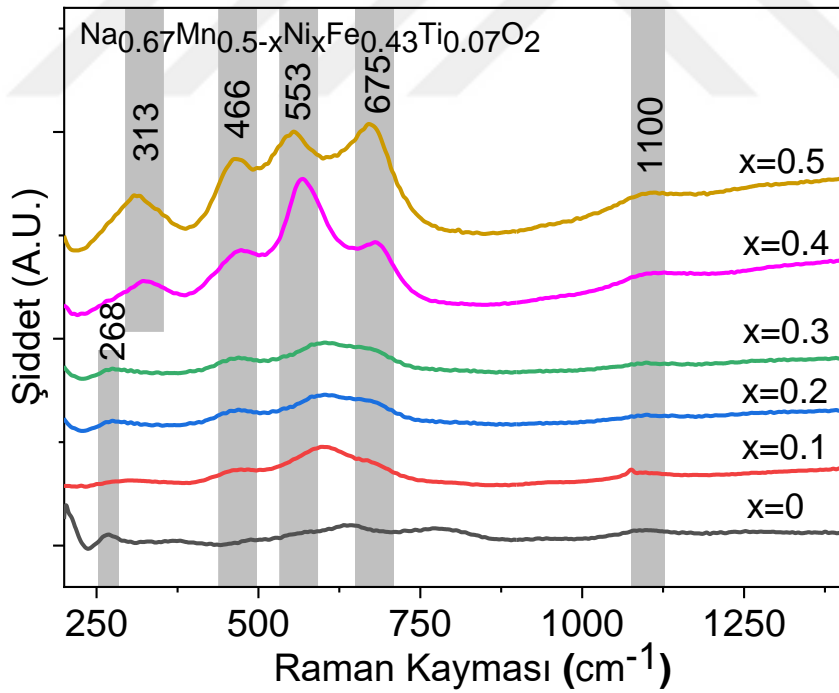
Şekil 4.16 900°C’de 6 saat ısıtılmış $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,1$) numunelerine ait RAMAN spektrumları.



Şekil 4.17 900°C’de 6 saat ısıtılmış $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,5$) numunelerine ait RAMAN spektrumları.



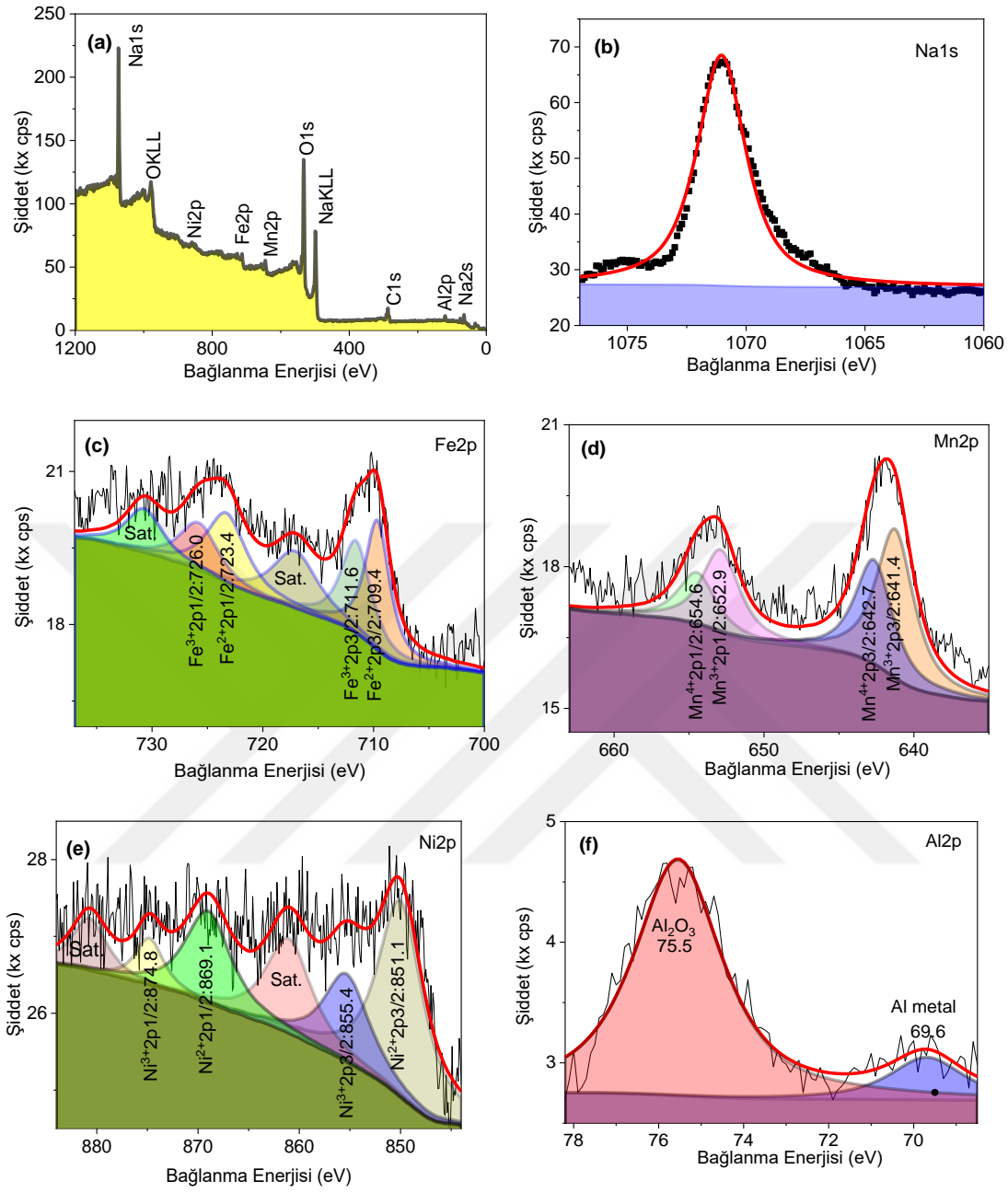
Şekil 4.18 900°C'de 6 saat ısıl işlem görmüş Na_{0.67}Mn_{0.5-x}Ni_xFe_{0.43}Ti_{0.07}O₂ (x=0,0 – 0,1) numunelerine ait RAMAN spektrumları.



Şekil 4.19 900°C'de 6 saat ısıl işlem görmüş Na_{0.67}Mn_{0.5-x}Ni_xFe_{0.43}Ti_{0.07}O₂ (x=0,0 – 0,5) numunelerine ait RAMAN spektrumları.

4.1.5 X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Ni_x -NMFA tozlarının yüzey özellikleri XPS ölçümlerini inceleyen genel tarama verileri Şekil 4.20 (a)'da gösterilmektedir. Pikler yaklaşık olarak ~ 75.6 eV, ~ 285.1 eV, 533.1 eV, ~ 641.8 eV, ~ 710.6 eV ve ~ 1071.1 eV olup sırasıyla Al2p, C1s, O1s, Mn2p, Fe2p ve Na1s'ye karşılık gelmektedir. Literatürde $Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_2$ bileşiğinde Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonlarının varlığı XPS ölçümleri ile tespit edilmiştir (Park vd. 2018). Şekil 4.20(b)'de gösterilen Na1s'nin XPS spektrumunda, beklendiği gibi 1071 eV'da bir pik bulunmaktadır (Wang vd. 2021). Şekil 4.20(c), Fe2p'nin altı farklı alt pik ve uydulara sahip XPS spektrumunu göstermektedir. Bunlar Fe^{+2} (Fe2p3/2 için 709.4 eV ve Fe2p1/2 için 723.4 eV) ve Fe^{+3} (Fe2p3/2 için 711.6 eV ve Fe2p1/2 için 726.0 eV)'e karşılık gelmektedir (Aragón vd. 2017, Gao vd. 2022). $Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_2$ bileşiği ile ilgili bilgiler literatürle tutarlıdır (Li vd. 2023). Fe^{+2}/Fe^{+3} oranı %54,6 / %45,4 olarak belirlenmiş ve 2p3/2 ve 2p1/2 seviyeleri arasındaki bağlanma enerjisi farkları sırasıyla Fe^{+2}/Fe^{+3} için 14.0 eV ve 14.4 eV olarak hesaplandı. Şekil 4.20 (d)' deki Mn2p XPS spektrumu yapılan çalışmalarda bildirildiği gibi Mn^{+3} (Mn2p3/2 için 641.4 eV ve Mn2p1/2 için 652.9 eV) ve Mn^{+4} (Mn2p3/2 için 643.7 eV ve Mn2p1/2 için 654.6 eV) iyonlarından oluşan iki ana pik içermektedir (Li vd. 2023). XPS verilerindeki Mn^{+3} ve Mn^{+4} pik alanlarına dayanarak, Mn^{+3} / Mn^{+4} oranı %59 / %41 olarak hesaplandı. Hwang ve arkadaşları $NaMnO_2$ 'ye Ni ilavesinin var olan Mn^{+3} iyonlarının değerliğini arttırdığını, ve böylece JTE'nin azaldığını görmüşler (Hwang vd. 2019). Dolayısıyla bu çalışmada da benzer kapasite artışı beklenmektedir. 2p1/2 ve 2p3/2 seviyeleri arasındaki enerji farkları, kimyasal duruma bağlı olan spin-ayrılma bileşenleri arasındaki bağlanma enerjisi ayırımına karşılık gelmekte olup, Mn^{+3} ve Mn^{+4} için sırasıyla 11.5 eV ve 11.9 eV olarak hesaplanmıştır (Claros vd. 2020). Şekil 4.20 (e)'de $x = 0,06$ örneğindeki Ni'in XPS sonuçları gösterilmiştir. Dört ana pik, yörüngelerle birlikte 2p3/2 ve 2p1/2 enerji seviyelerine aittir. Alt pikler, Ni^{+2} (Ni2p3/2 için 851.16 eV ve Ni2p1/2 için 874.83 eV) ve Ni^{+3} (Ni2p3/2 için 855.43 eV ve Ni2p1/2 için 874.83 eV) (Cheng vd. 2017, Fu vd. 2018) ile iyi uyum göstermektedir. Ni^{+2}/Ni^{+3} oranı %67 / %33 olarak hesaplanmış ve spin ayrılma bağlanma enerjisi boşlukları sırasıyla Ni^{+2} ve Ni^{+3} için 18 eV ve 19.4 eV olarak bulunmuştur. Şekil 4.20 (f)'de Al2p spektrumunda, iki pik Al-O (75.5 eV) ve Ni3p (69.6 eV) olarak atanmıştır (Hu vd. 2006).

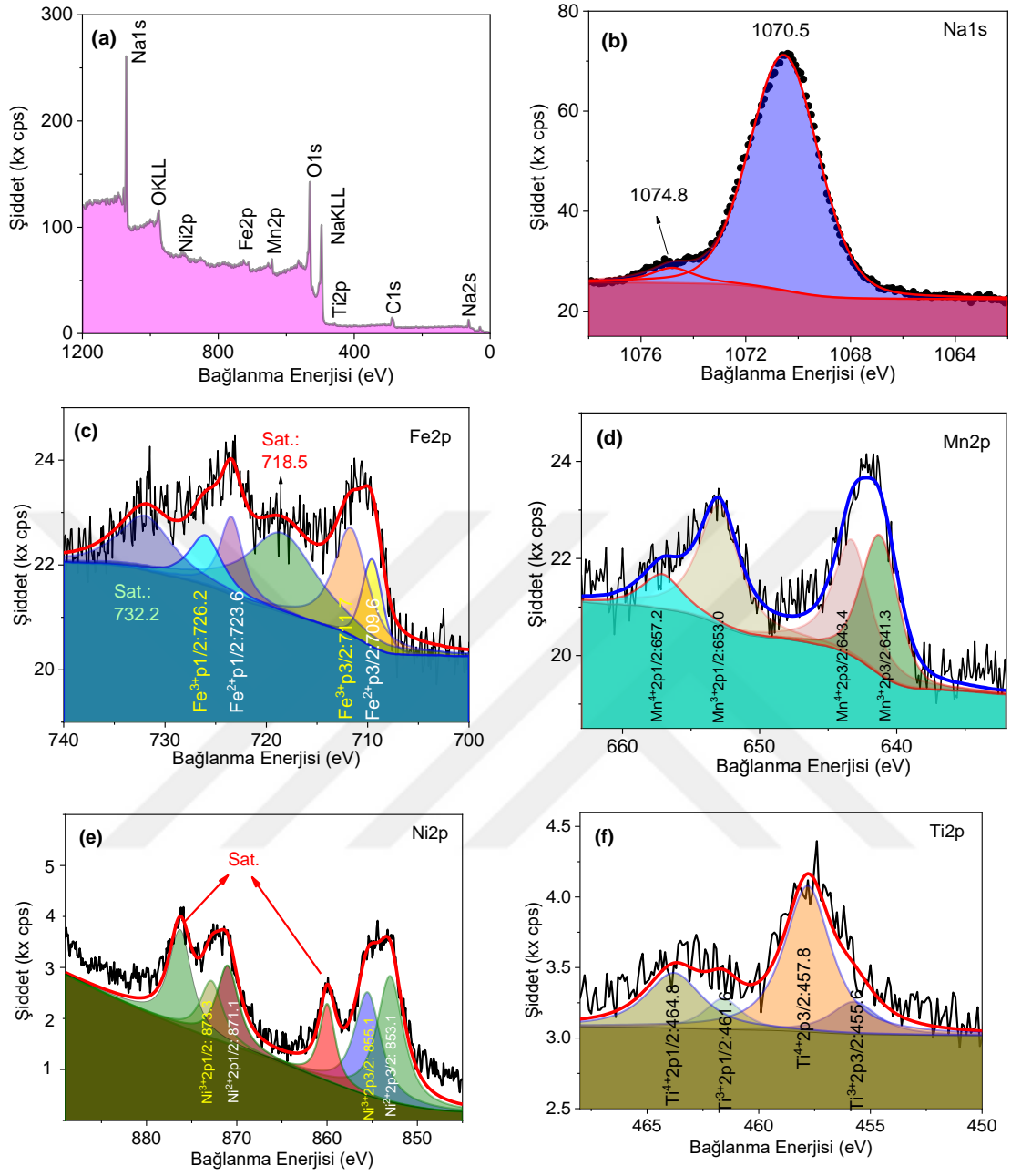


Şekil 4.20 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ tozlarının (a) Genel tarama, (b) Na1s, (c) Fe2p, (d) Mn2p, (e) Ni2p ve (f) Al2p XPS spektrumları.

Ni_x -NMFT katot tozlarının yüzey özellikleri XPS analizi ile değerlendirilmiş ve genel veriler Şekil 4.21 (a)'da gösterilmektedir. ~ 287.8 eV, ~ 458.8 eV, ~ 903.1 eV, ~ 642.8 eV, ~ 711.8 eV ve ~ 1071.2 eV olup sırasıyla C1s, Ti2p, Ni2p, O1s, Mn2p, Fe2p ve Na1s'e karşılık gelmektedir. Ti katkılamanın Mn^{3+} 'deki pik yoğunluğunu artırdığı sonucuna varılmış (Park vd. 2018). Yapılan benzer bir çalışmada Ni katkılama sonucunda Mn^{3+} iyonlarının değerliklerinin arttığı ve JTE'nin baskılandığı görülmüş (Hwang vd. 2019).

Ayrıca literatürde V katkılı $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ Mn pozisyonu (site) bakımından incelenmiş ve V iyonlarının $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'de +5 oksidasyon durumuna sahip olduğu ve Mn^{+3} iyonlarının sayısını artırdığı bunun da hücrelerin kapasitesini arttırdığı rapor edilmiştir (Sui vd. 2021). X = 0,06 örneği için Na1s'in XPS analiz sonucu Şekil 4.21 (b)'de literatürle uyumlu bir şekilde 1070.5 eV ve 1074.8 eV 'da iki pik görülmektedir (Savintsev vd. 2016, Boumaiza vd. 2019). Şekil 4.21 (c), Fe2p'nin XPS spektrumu verilmiştir. Burada mevcut çalışmalarda da bulunan Fe^{+2} (Fe2p3/2 için 709.6 eV ve Fe2p1/2 için 723.6 eV) ve Fe^{+3} (Fe2p3/2 için 711.7 eV ve Fe2p1/2 için 726.2 eV) olmak üzere altı farklı pik gözlemlenmektedir (Lua vd. 2010, Jia vd. 2021). $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ yapısındaki Fe'nin +2 ve +3 oksidasyon durumu yapılan çalışmalarda da +2 ve +3 arasında olarak bildirilmiştir (Park vd. 2018). Fe^{+2} ve Fe^{+3} arasındaki oran sırasıyla %29 ve %71 olarak bulunmuştur. 2p3/2 ve 2p1/2 seviyeleri arasındaki bağ enerjisi boşluğu Fe^{+2} için 14.0 eV ve Fe^{+3} için ve 14.5 eV olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.21 (d)'de Mn2p'nin XPS sonuçları verilmiştir. Mn2p3/2 ve Mn2p1/2'ye ait iki ana pik bulunmaktadır ve bunlar sırasıyla Mn^{+3} (Mn2p3/2 için 641.3 eV ve Mn2p1/2 için 653.0 eV) ve Mn^{+4} (Mn2p3/2 için 643.4 eV ve Mn2p1/2 için 657.2 eV) iyonlarından oluşmaktadır. Bu sonuçlar aynı zamanda mevcut çalışmalarla da uyumludur (Fan vd. 2022, Kumar vd. 2023). XPS verilerindeki Mn^{+3} ve Mn^{+4} piklerinin alanları hesaplandığında, Mn^{+3} ve Mn^{+4} oranlarının sırasıyla %49 ve %51 olduğu bulunmuştur. 2p1/2 ve 2p3/2 seviyeleri arasındaki enerji farkları, geçiş metallerinin kimyasal durumuna bağlı olan spin-ayrılma bileşenleri arasındaki bağlanma enerjisi ayırımına karşılık gelmektedir (Biesinger vd. 2011, Greczynski vd. 2020). Mn^{+3} ve Mn^{+4} için bu farklar sırasıyla 11.7 eV ve 13.8 eV olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.21 (e) yapıdaki Ni'nin XPS sonuçlarını göstermektedir.

Genel olarak, Ni XPS verilerinde, 2p3/2 ve 2p1/2 enerji seviyelerine ait dört ana pik ve bunların yanı sıra yörüngeler bulunmaktadır. Pikler iyi bir uyum içinde Ni^{+2} (Ni2p3/2 için 853.1 eV ve Ni2p1/2 için 871.1 eV) ve Ni^{+3} (Ni2p3/2 için 855.1 eV ve Ni2p1/2 için 873.3 eV) ile ilişkilendirilmiştir (Chen vd. 2017, Fu vd. 2018). Örnek içindeki Ni^{+2} oranı %45 ve Ni^{+3} içeriğinin oranı %55 olarak hesaplanmıştır. Bağlanma enerjisi boşlukları Ni^{+2} ve Ni^{+3} için sırasıyla 18 eV ve 18.2 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 4.21 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.46}\text{Ni}_{0.04}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ tozlarının (a) Genel tarama, (b) Na1s, (c) Fe2p, (d) Mn2p, (e) Ni2p ve (f) Ti2p XPS spektrumları.

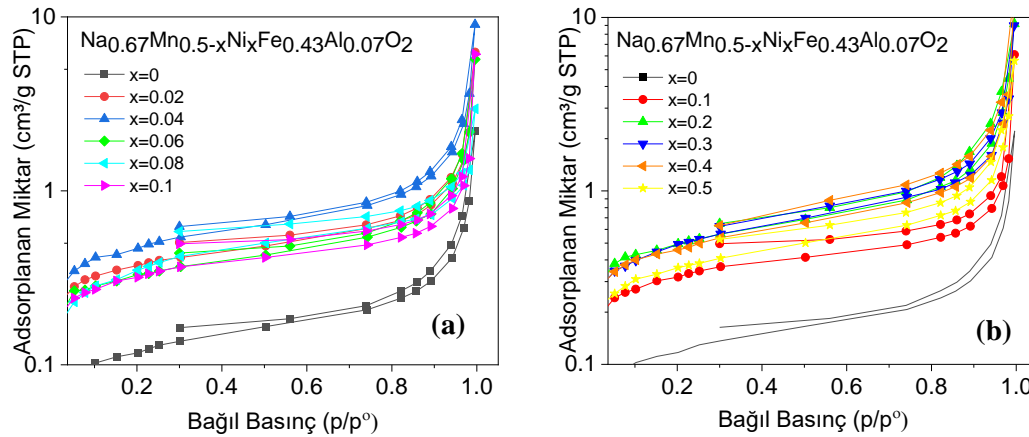
Son olarak Şekil 4.21 (f)'de örnekteki Ti iyonlarının XPS verileri gösterilmektedir. Bu şekilden, Ti^{+3} (Ti2p3/2 için 455.6 eV ve Ti2p1/2 için 461.6 eV) ve Ti^{+4} (Ti2p3/2 için 457.8 eV ve Ti2p1/2 için 464.8 eV) iyonlarının yapıda bulunduğu gözlemlenmiştir (Guillemont vd. 2002, Xiong vd. 2012, Chinh vd. 2018). 2p3/2 ve 2p1/2 seviyeleri arasındaki bağ enerjisi farkı, Ti^{+3} ve Ti^{+4} için sırasıyla 6 eV ve 7 eV olarak hesaplanmıştır. Örnekteki Ti^{+3} ve Ti^{+4} içeriklerinin oranı sırasıyla % 18,2 ve % 81,8 olarak hesaplanmıştır.

4.1.6 Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analiz Sonuçları

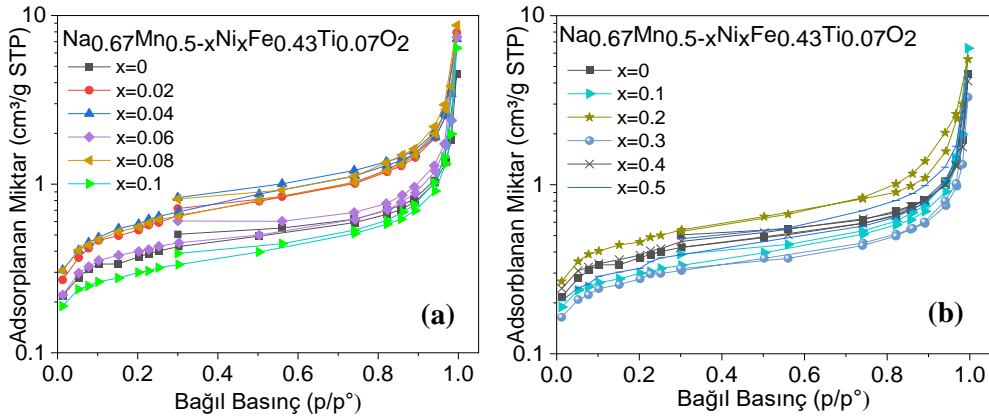
Üretilen malzemelere yüzey alanı ve gözenekliliklerinin belirlenmesi amacıyla Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analizi uygulanmıştır. Ni_x -NMFA ve Ni_x -NMFT kompozisyonlarına ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’de verilmiştir. Adsorpsiyon izotermine göre, örnekler tip III izoterm özelliklerine sahip olan düşük gaz adsorpsiyona sahip olmayan gözeneksiz yapılarıdır (Ambroz vd. 2018, Zhang vd. 2019). Ni_x -NMFA ve Ni_x -NMFT kompozisyonlarına ait spesifik yüzey alanları Çizelge 4.4’de verilmiştir. Ni_x -NMFA ($x=0$) örneğinin en düşük yüzey alanını sahip iken, Ni_x -NMFT ($x=0,04$) örneğinin en yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Ancak BET yüzey alanı istatistiklerinden benzer bir aralığı kapsadığı görülmektedir. Bu da yüzey alanı parametresinin pil performansı üzerinde etkisinin sınırlı olabileceğine işaret etmektedir.

Çizelge 4.4 900°C’de 6 saat ısıtılma görmüş $Na_{0,67}Mn_{0,5-x}Ni_xFe_{0,43}Al_{0,07}O_2$ ve $Na_{0,67}Mn_{0,5-x}Ni_xFe_{0,43}Ti_{0,07}O_2$ ’e ait yüzey alanları.

x (Katkı oranı)	Ni_x -NMFA Yüzey Alanı (m ² /g)	Ni_x -NMFT Yüzey Alanı (m ² /g)
0	0,4216	1,3248
0,02	1,3252	2,0161
0,04	1,7024	2,1936
0,06	1,1412	1,4193
0,08	1,3378	2,0811
0,1	1,1536	1,0482
0,2	1,7543	1,6658
0,3	1,8020	1,0075
0,4	1,6480	1,3766
0,5	1,2950	1,2224



Şekil 4.22 900°C’de 6 saat ısıtılma görmüş $Na_{0,67}Mn_{0,5-x}Ni_xFe_{0,43}Al_{0,07}O_2$ a) $x=0,0 - 0,1$; b) $x=0,0 - 0,5$ numunelerine ait N_2 adsorpsiyon / desorpsiyon eğrileri.



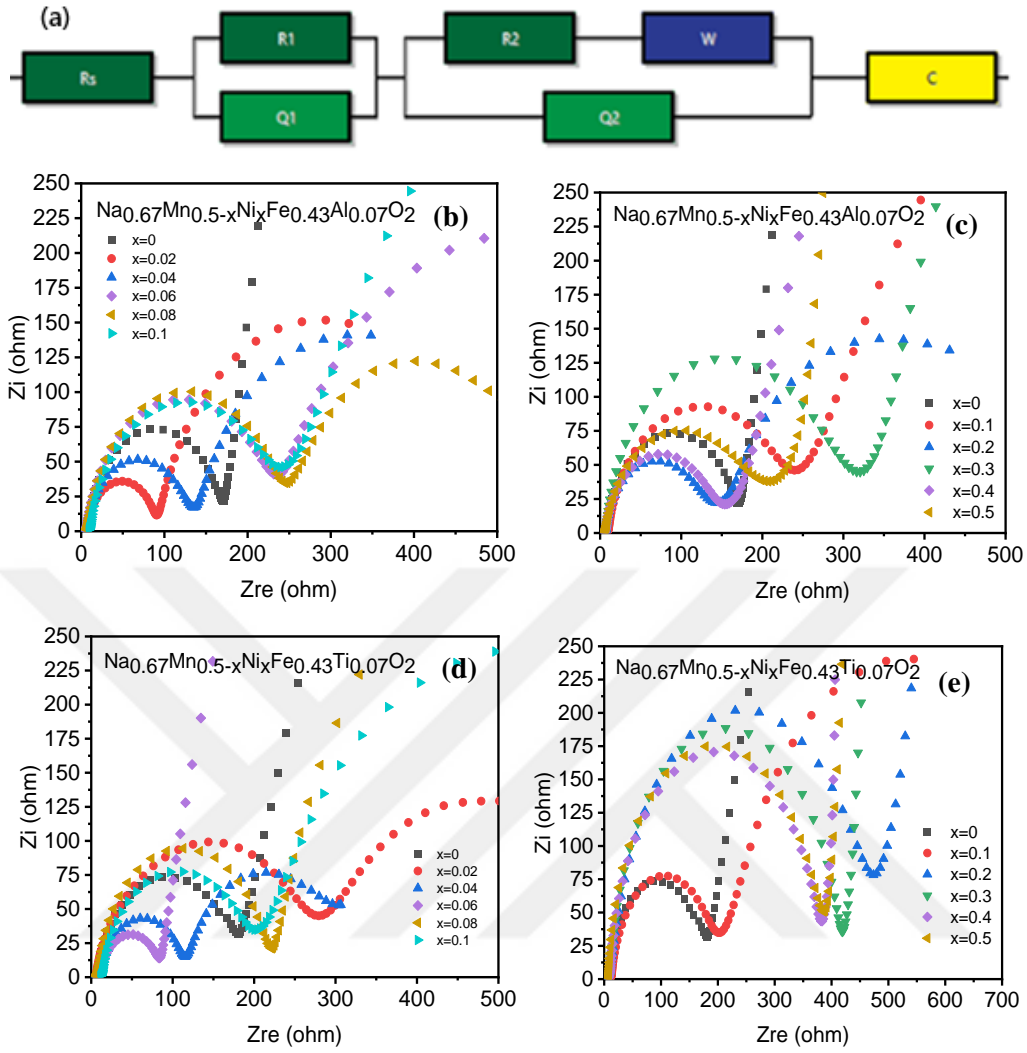
Şekil 4.23 900°C’de 6 saat ısıtıl işlem görmüş $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ a) $x=0,0 - 0,1$; b) $x=0,0 - 0,5$ numunelerine ait N_2 adsorpsiyon / desorpsiyon eğrileri.

4.2 Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

900°C’de 6 saat ısıtıl işleme tabi tutularak sentezlenen $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,5$) tozlarına ait katotların hücre testleri CR2032 pil hücreleri kullanılarak sodyum metaline karşı gerçekleştirilmiştir. Hücre performanslarının belirlenmesinde Elektriksel Empedans Spektroskopisi (EIS), Çevrimsel Voltametri (CV), Galvanostatik Şarj-deşarj ölçümleri ve C-rate ölçümleri kullanılmıştır. Bahsedilen tüm ölçümlerin detayları aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.2.1 Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0-0,5$) örneklerinin Elektriksel Empedans Spektroskopisi (EIS)’ne ait Nyquist eğrileri ile eşdeğer devre modeli Şekil 4.24’de gösterilmiştir. Tüm örneklerin EIS grafiklerinin birbirlerine benzer yapıda oldukları görülmektedir. Eşdeğer devre modelinde bulunan R_s , şarj transfer direnci; R_1 , Warburg eleman direnci ve R_2 Sabit Faz Elemanı direnci olarak adlandırılmıştır. C, Q ve W ise sırasıyla hücredeki kapasitans değerlerini, Sabit Faz Elemanını ve Warburg elemanını temsil etmektedir. EIS'deki yarı çember (R_{ct}), yüksek frekansta Na^+ göçünden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.24 900°C’de 6 saat ısıtılmış örnekler için a) Eşdeğer devre, b) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$), c) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), d) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$) ve e) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) numunelerine ait EIS grafikleri.

Model uyumu parametreleri Çizelge 4.5’de ve Çizelge 4.6’da verilmiştir. R_s değerleri hemen hemen tüm hücreler için aynı aralıkta olması tüm hücrelerin benzer elektrolit direncine sahip olduğu çıkarımı yapılabilir. W 'un en yüksek değerinin $x=0,06$ olan örneklerde elde edilmiş olması doğrudan Na^+ iyon difüzyonu ile ilgili olduğu söylenebilir. EIS analizi sonuçlarının kapasite ölçüm sonuçlarına paralel bir şekilde $x=0,06$ örneklerinin en iyi hücre olduğunu desteklediği görülmektedir.

Çizelge 4.5 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ yarı hücrelerine ait EIS uygunluk parametreleri.

A Parametresi	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
R_s	6.83	5.60	2.22	7.75	6.15
R_1	132	128	302	126	147
$Q_{y1} \times 10^{-5}$	0.667	1.75	1.43	1.68	1.70
Q_{a1}	0.948	0.860	0.861	0.647	0.647
R_2	76.1	230	341	374	77.4
$W_x \times 10^{-3}$	5.68	4.80	4.45	4.24	7.37
$Q_{y2} \times 10^{-5}$	0.647	353	148	101	104
Q_{a2}	0.114	0.813	0.919	0.914	0.916
C	6.83	5.60	2.22	7.75	6.15

Çizelge 4.6 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ yarı hücrelerine ait EIS uygunluk parametreleri.

A Parametresi	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
R_s	5.15 (1)	7.26(2)	5.49(2)	10.7(3)	29(2)
R_1	3.57(2)	173(1)	91.6(3)	208(2)	174(3)
$Q_{y1} \times 10^{-4}$	1.00(1)	0.177(1)	0.155(1)	0.0759(1)	0.134(1)
Q_{a1}	1.20(1)	0.865(1)	0.877(1)	0.934(2)	0.891(2)
R_2	150(2)	259(1)	442(3)	1070(5)	2910(5)
$W_x \times 10^{-3}$	1.55(2)	1.82(2)	7.95(5)	5.41(5)	4.86(2)
$Q_{y2} \times 10^{-6}$	6.02(2)	1.90(1)	2.02(1)	1.47(1)	4.33(2)
Q_{a2}	0.881(1)	0.827(1)	2.92(1)	2.10(2)	2.39(2)
C	11.2(2)	3.08(1)	2.83(2)	4.20(1)	7.55(2)

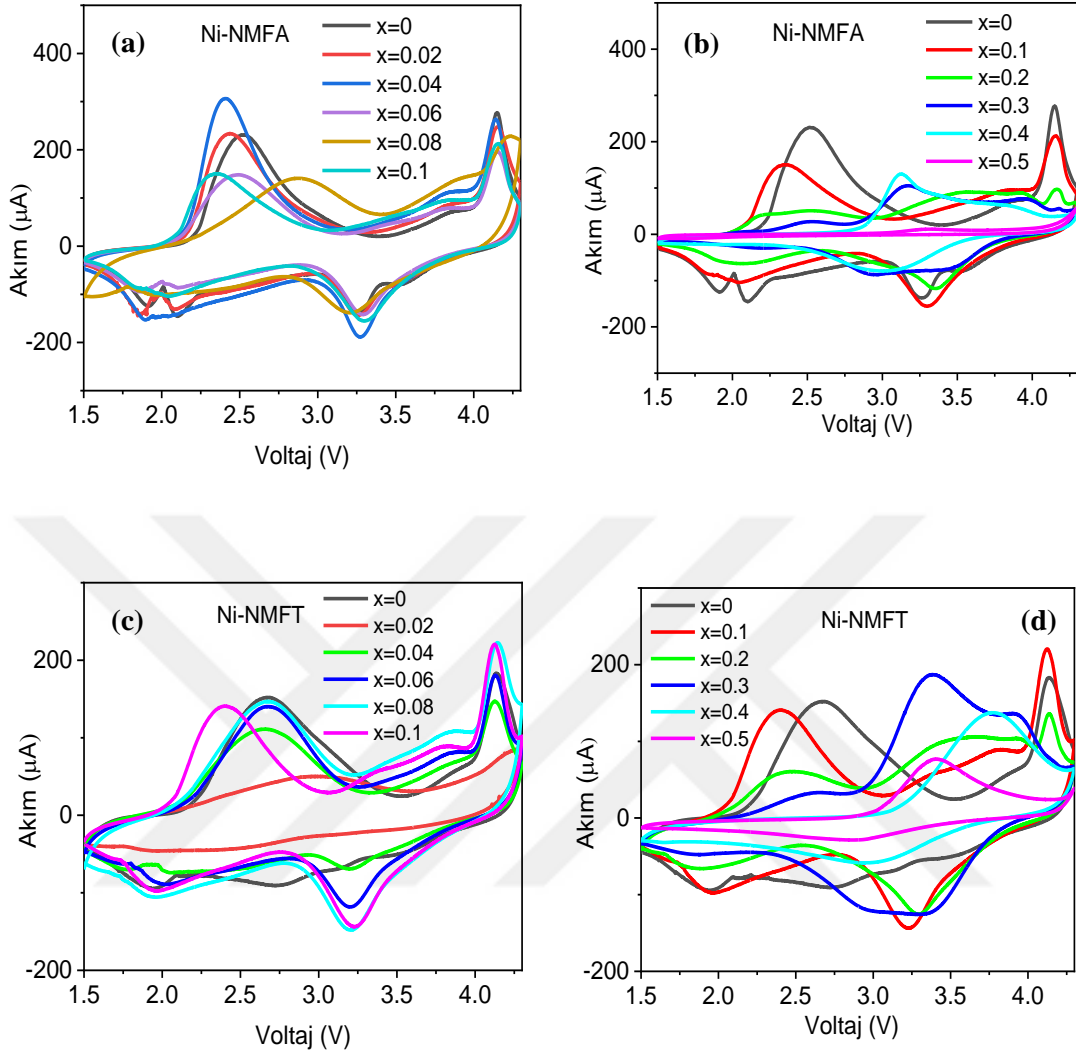
4.2.2 Çevrimsel Voltametri (CV) Sonuçları

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,5$) içeren pil hücrelerinin ölçümleri 0,1m V/s taramada hızında ve 1,5–4,3 V aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlere ait CV grafikleri Şekil 4.25’de verilmiştir. Şekilde verilen grafiklere bakıldığında redoks çifti piklerinin varlığı net bir şekilde görülmektedir.

Hücrelerin CV redoks piklerinin maksimum voltaj değerleri arasındaki fark Na^+ iyonlarının yapılar içerisindeki difüzyon kabiliyeti ile ilgili bilgiler içermektedir. İlk redoks zirvesinin 2,5 V civarında $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ ile ilgili olduğu ve ikinci zirvenin 4,2 V civarında $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+4}$ ile ilgili olduğu bilinmektedir (Wang vd. 2020, Darbar vd. 2021). Dolayısıyla $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ için ilk redoks pikinin yaklaşık 2,5 V civarındaki $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ ve ikinci pikin yaklaşık 4,2 V civarındaki $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+4}$ oksidasyonlarına karşılık geldiği görülmektedir. Oksidasyon

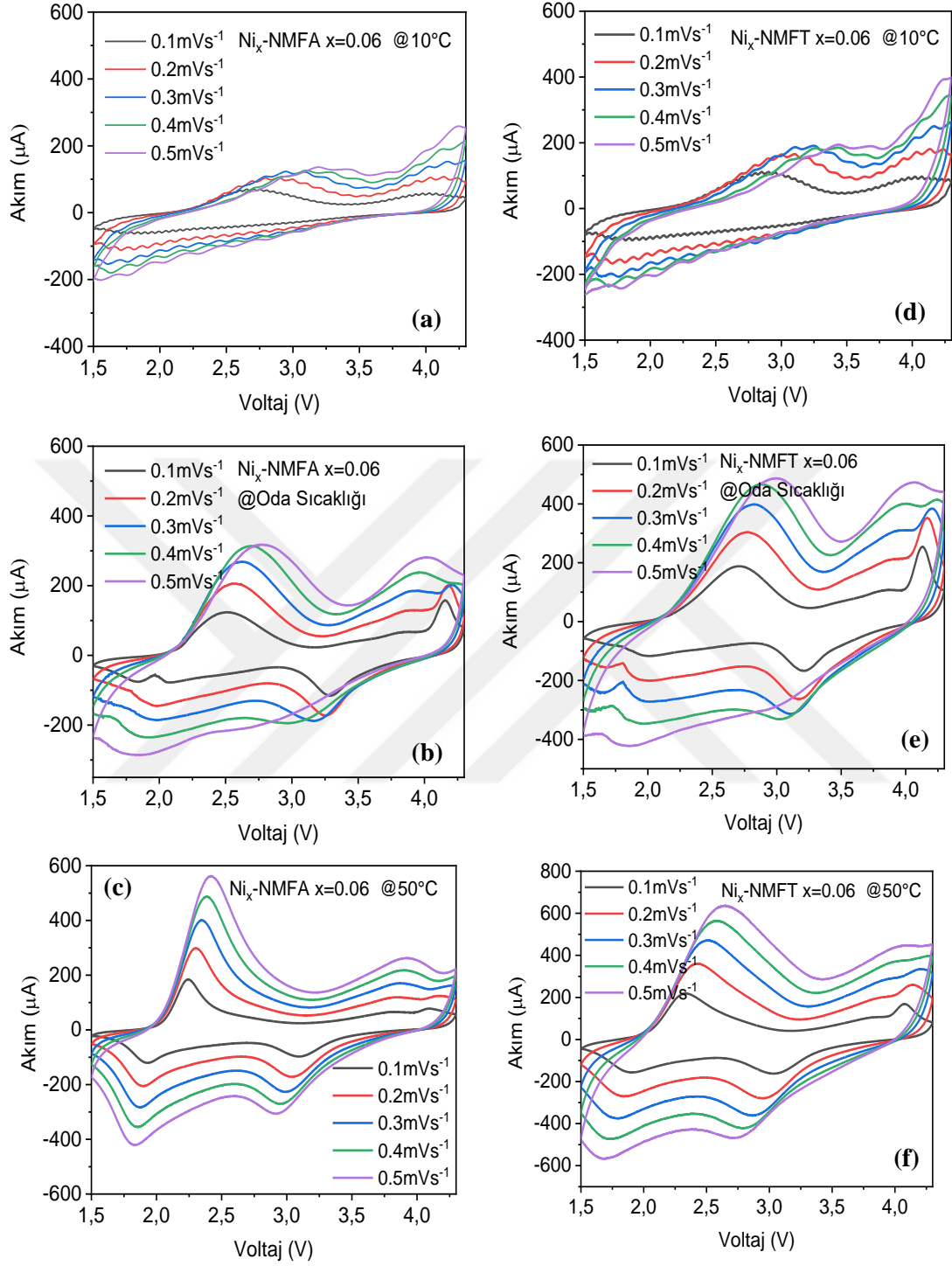
sırasında 3,5 V civarında görülen omuzun Jahn-Teller etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Wang vd. 2013). Ni katkılama ile redoks potansiyelinin azalması yapı içindeki değişikliklerle açıklanabilir. $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ katodunun elektrokimyasal performansı incelendiğinde 3,65/3,51 ; 3,49/3,41 ; 3,21/3,14 ve 2,88/2,49 V'deki redoks piklerinin Na^+ interkalasyon/deinterkalasyon işlemi sırasında $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ çifti ile ilgili olduğu ve hücrelerde Na^+ /boşluk tarafından temsil edilen çoklu geri dönüşlü faz dönüşümleri olduğu görülmüştür (Wang vd. 2020). $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ katotları için yapılan başka bir çalışmada da benzer sonuçlar bulunmaktadır (Wan vd. 2023). $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ için anotta Na^+ iyonlarının 2,3 V ve 4,1 V'da iki adet yükseltgenme piki, 2,0 V ve 3,2 V civarlarında da indirgenme pikleri görülmektedir. Bu Na^+ iyonlarının yapıya giriş çıkışların farklı taşınım mekanizmalarıyla (fazlardan) sağlandığını göstermektedir.

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ numunelerinde ise yaklaşık olarak 2,6 V ve 4,1 V'de yükseltgenme pikleri ve 1,9 V ve 2,7 V 'da indirgenme pikleri görülmektedir. Yükseltgenme pik voltajları arasındaki farkın az olması katot içi difüzyon hızının yüksek olduğu ve elektrokimyasal aktivitenin verimli olduğu anlamına gelmektedir. Şekil 4.25'de bulunan grafikler incelendiğinde redoks pikleri arasındaki farkın yüksek olduğu, bununda Na^+ iyon hareketliliğinin istenilen düzeyde olmadığı görülmektedir. Bu durum Na^+ iyonlarının yarıçapı ile ilişkilendirilebilir. $x = 0,1$ olan örnek için 2,3 V'daki oksidasyon pikinin daha düşük potansiyellere kayması yapıdaki Ni iyonları ile ilgili olup, Ni'in etkisi katkılama oranı arttıkça görünmeye başlamaktadır. $x > 0,02$ için deşarj sırasında Ni'e bağlı olarak yaklaşık 3,2 V civarında belirgin bir indirgenme piki ortaya çıkmaktadır. $X = 0,1$ oranında Ni katkılama ile şarj sırasındaki 2,4 V civarındaki oksidasyon pikinin daha düşük bir değere kaydığı gözlemlenmiştir. CV taramaları sırasında $x < 0,1$ pik pozisyonlarının Ni katkı oranından çok fazla etkilendiği görülmezken, Şekil 4.25 b ve d'de görüldüğü üzere $x > 0,1$ oranındaki Ni katkılamalar için pik pozisyonlarının Ni katkı oranından daha fazla etkilendiği görülmüştür.



Şekil 4.25 900°C’de 6 saat ısıtılmış **a)** $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,1$), **b)** $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,5$), **c)** $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,1$) ve **d)** $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,5$) numunelerine ait CV grafikleri.

Sonuç olarak tüm örneklere ait CV grafikleri hemen hemen aynı yapıyı göstermektedir. XRD sonuçlarından da anlaşıldığı üzere Mn yerine Ni katkılama işleminin 0,0-0,1 hiçbir safsızlık oluşturmadığı ve bu nedenle yapıdaki Na giriş-çıkışının Ni katkılama ile çok fazla etkilenmediği söylenebilir. Ancak 0,1’den büyük katkılamalarda, Ni içeriğinin artması ile yapıda bozulmalar görülmektedir. Genel olarak CV grafiklerine bakıldığında yarı hücre ölçümleri için beklenen sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.26 0,1- 0,5 mV/s tarama hızlarında $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,06$) için a) 10°C 'de b) oda sıcaklığında, c) 50°C 'de ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x= 0,06$) için d) 10°C 'de, e) oda sıcaklığında, f) 50°C 'de CV ölçüm grafikleri.

Ortam sıcaklığının pil performansını doğrudan etkilediğinden (Li vd. 2023), elektrokimyasal davranışlardaki değişikliği anlamak için farklı sıcaklıklarda ve farklı tarama hızlarında CV ölçümleri yapılmıştır. Kapasite ölçümlerinde de görüleceği üzere tüm örnekler arasında en iyi elektrokimyasal sonuçlar $x = 0,06$ olan numunelerden elde edilmesi üzerine bu katkı oranına sahip kompozisyon öncelikli olarak çalışılmıştır. Şekil 4.26'da $x = 0,06$ olan sodyum iyon hücrelerinin 10°C , oda sıcaklığı ve 50°C 'de farklı tarama hızlarında (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 mV/s) elde edilen CV grafikleri gösterilmektedir. $\text{Ni}_{0,06}\text{-NMFA}$ ve $\text{Ni}_{0,06}\text{-NMFT}$ için ortam sıcaklığı $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ ve $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+4}$ redoks reaksiyonlarının yoğunluğunu doğrudan etkilediği görülmektedir. Her iki örnek içinde ortam sıcaklığının artmasıyla Mn redoks katkısı da paralel bir şekilde artarken, Fe'nin redoks katkısı 10°C ve 50°C 'de gerçekleşen CV ölçümlerine kıyasla oda sıcaklığında daha belirgin olduğu görülmektedir.

Hücrelerin şarj/deşarj süresince Na^{+} iyonlarının difüzyon hızını hesaplama amacıyla farklı tarama hızları için CV analizi yapılmıştır. Sırasıyla 10°C , oda sıcaklığı ve 50°C 'deki farklı tarama hızları için $\text{Ni}_{0,06}\text{-NMFA}$ ve $\text{Ni}_{0,06}\text{-NMFT}$ katot malzemesi içeren pil hücrelerinin CV grafiklerini gösteren grafikler Şekil 4.26 a-f'de verilmiştir. $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ ve $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+4}$ redoks tepkimelerinin şiddetinin çevresel sıcaklığı güçlü bir şekilde etkilediği görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+4}$ redoks tepkimeleri baskınken, batarya hücrelerinde $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ redoks tepkimeleri $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+4}$ redoks tepkimelerinden daha etkilidir.

Pil hücrelerinin zirve akımları ve voltajları çevresel sıcaklıkla değişmektedir. CV zirve akımı ile tarama hızının karekökü arasında lineer bir değişim bulunmaktadır. Na iyonlarının difüzyon katsayısı aşağıda verilen Randles–Sevcik denklemi kullanılarak hesaplanabilir (Li vd. 2019):

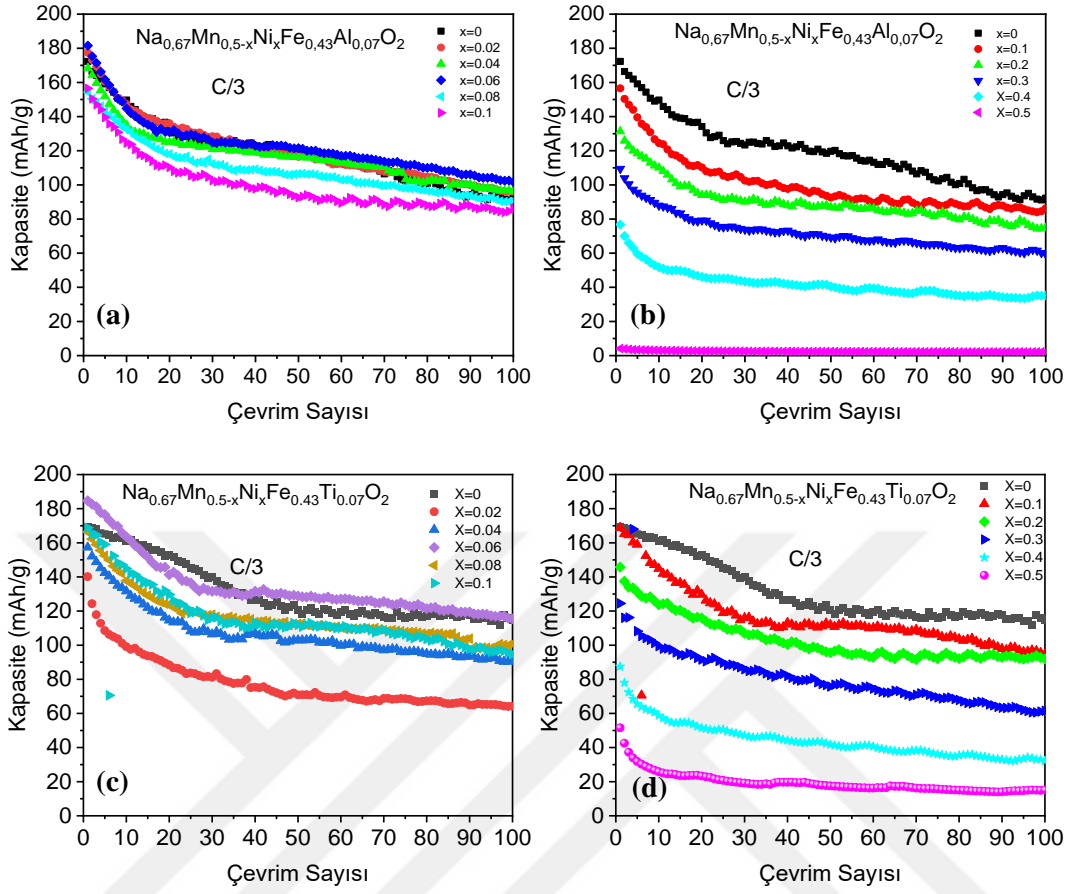
$$I_p = 0.4463 \cdot n^{\frac{3}{2}} F^{\frac{3}{2}} \cdot C \cdot A \cdot R^{-\frac{1}{2}} T^{-1/2} D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (4.1)$$

Burada, I_p CV'nin zirve akımı, n elektron sayısı, F Faraday sabiti, C Na iyonlarının konsantrasyonu, A elektrot yüzey alanı, R ideal gaz sabiti, T Kelvin sıcaklığı, D difüzyon katsayısı ve ν tarama hızını ifade etmektedir. $\text{Ni}_{0,06}\text{-NMFA}$ $x=0,06$ için 10°C , oda

sıcaklığı ve 50°C'deki ilk pik için Mn/Ni redoks tepkimesi için hesaplanan D değerleri sırasıyla $7,96 \times 10^{-14}$ m²/s; $0,8 \times 10^{-12}$ m²/s; $2,75 \times 10^{-12}$ m²/s olarak hesaplanmıştır. Ni_{0.06}-NMFT x = 0,06 için hesaplanan D değerleri 10°C, oda sıcaklığı ve 50°C'de Mn/Ni redoks reaksiyonunun ilk pik için sırasıyla $7,7 \times 10^{-14}$ m²/s; $1,2 \times 10^{-12}$ m²/s; $2,3 \times 10^{-12}$ m²/s şeklindedir. Buradan yüksek sıcaklıklarda Na iyon difüzyonunun daha çok Mn redoks reaksiyonları tarafından etkilendiğini söyleyebiliriz.

4.2.3 Kapasite Ölçümleri

Na_{0.67}Mn_{0.5-x}Ni_xFe_{0.43}Al_{0.07}O₂ ve Na_{0.67}Mn_{0.5-x}Ni_xFe_{0.43}Ti_{0.07}O₂ (x=0,0 – 0,5) Ni katkılı örneklerinin C/3 hızında kapasite ölçümleri sırasında döngü sayısına bağlı kapasite değerlerini gösteren kapasite-çevrim grafikleri Şekil 4.27'de verilmiştir. Üretilen numunelerde ölçüm ve değerlendirmeler katkı oranları düşük (x=0,0-0,1) ve yüksek (x=0,0-0,5) aralıklarda olanlar iki ayrı grupta yapılmıştır. Şekil 4.27 a) ve c)'de düşük katkı oranındaki (x=0,0 – 0,1), Şekil 4.27 b) ve d)'de ise katkı oranları yüksek (x=0,0 – 0,5) olan örneklerle ait pil hücrelerinin kapasite-çevrim grafikleri gösterilmektedir. Ni katkılanmış Al veya Ti içeren örneklerde en yüksek kapasitenin x=0,06 katkı oranına sahip hücrelerinde Ni_{0.06}-NMFA için 181 mAh/g, %55,8 kapasite tutma oranı ve Ni_{0.06}-NMFT için 184 mAh/g, %62,5 kapasite tutma oranı olarak elde edilmiştir. Düşük katkı oranlarında gözlemlenen olumlu sonuçların tersine, belirli bir Ni katkı oranının üzerinde (x>0,06) hücrelerin kapasitelerinde çok ciddi oranlarda azalma olduğu görülmüştür. Çizelge 4.7 ve 4.8'de Ni_x-NMFA ve Ni_x-NMFT için tüm katkı oranları ve çevrim sayılarına ait kapasite değerleri verilmiştir. Bu çizelgelerde de en yüksek kapasite değerleri hem Al hem Ti içeren örneklerde x=0.06 Ni katkı oranında görülürken, en düşük değerler de x=0.5 Ni katkı oranında elde edilmiştir. Elde edilen bulgular optimum Ni katkı oranının x=0,06 olduğunu göstermiştir. Birinci çevrim ya da başlangıç kapasite değeri (C₀) ve 100 çevrim sonrasında ölçülen kapasite (C₁₀₀) değerleri iki ayrı kompozisyon için Çizelge 4.9 ve 4.10'da “kayıp kapasite; (C₁₀₀/C₀)*100” ve “kapasite tutma; 1-(C₁₀₀/C₀)*100” yüzdeler oranları da hesaplanarak birlikte sunulmuştur. Ayrıca bu veriler Şekil 4.28 ve 4.29'da grafik olarak da verilmiştir.



Şekil 4.27 a) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,1$), b) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,5$), c) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,1$) ve d) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0 - 0,5$) numunelerine ait galvanostatik kapasite-çevrim ölçüm sonuçları.

Çizelge 4.7 900°C’de 6 saat ısıtıl işlem görmüş $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0-0,5$) Ni katkılı numunelerine ait C/3’de 100 çevrim sonrası kapasite kayıp/tutma oranları.

x	1. Çevrim (mAh/g)	10. Çevrim (mAh/g)	25. Çevrim (mAh/g)	50. Çevrim (mAh/g)	75. Çevrim (mAh/g)	100. Çevrim (mAh/g)
0,00	172	149	125	119	102	92
0,02	177	147	130	116	107	96
0,04	168	135	124	116	103	96
0,06	181	144	129	121	111	101
0,08	154	132	114	106	98	90
0,1	156	124	105	92	88	86
0,2	131	110	91	86	82	74
0,3	109	87	75	69	65	59
0,4	76	51	54	40	37	35
0,5	4	3	2	2	2	2

Çizelge 4.8 900°C’de 6 saat ısıtıl işlem görmüş $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0-0,5$) Ni katkılı numunelerine ait C/3’de 100 çevrim sonrası kapasite kayıp/tutma oranları.

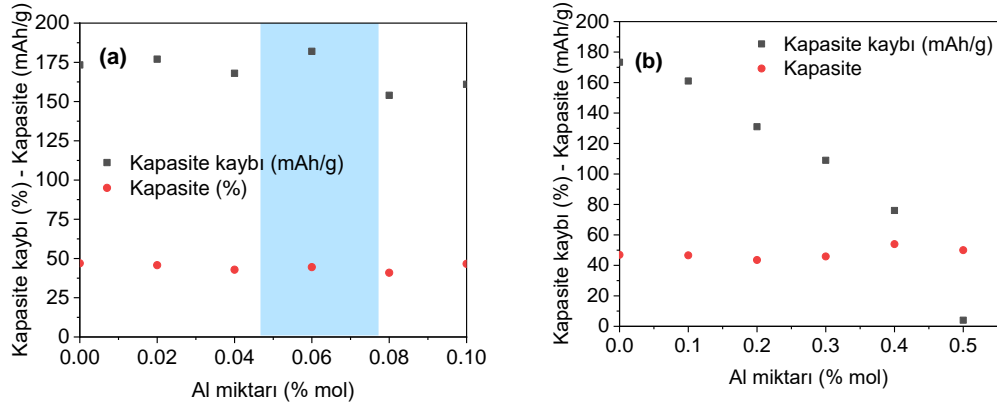
x	1. Çevrim (mAh/g)	10. Çevrim (mAh/g)	25. Çevrim (mAh/g)	50. Çevrim (mAh/g)	75. Çevrim (mAh/g)	100. Çevrim (mAh/g)
0,00	169	161	145	120	115	114
0,02	140	99	83	70	68	64
0,04	157	131	108	102	95	90
0,06	184	163	136	128	123	115
0,08	166	137	119	112	107	100
0,1	168	144	118	111	106	94
0,2	145	123	110	95	92	91
0,3	124	99	89	75	68	61
0,4	87	58	50	41	36	32
0,5	51	25	20	17	15	15

Çizelge 4.9 900°C’de 6 saat ısıtıl işlem görmüş $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0-0,5$) Ni katkılı numunelerine ait C/3’de 100 çevrim sonrası kapasite kayıp/tutma oranları.

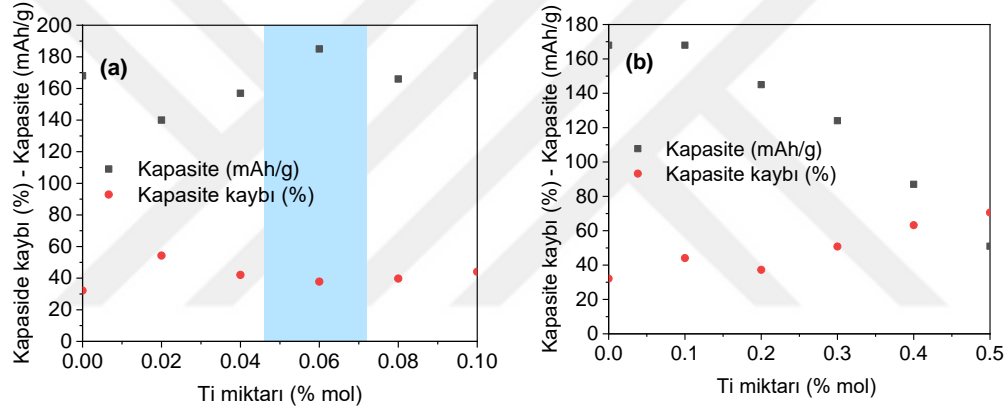
x	İlk Kapasite (mAh/g)	Son Kapasite (mAh/g)	Kayıp Kapasite Oranı (%)	Kapasite Tutma Oranı (%)
0,00	173	92	46,92	53,08
0,02	177	96	45,76	54,24
0,04	168	96	42,86	57,14
0,06	181	101	44,50	55,8
0,08	154	91	40,9	59,1
0,1	161	86	46,58	53,42
0,2	131	74	43,51	56,49
0,3	109	59	45,87	54,13
0,4	76	35	53,95	46,053
0,5	4	2	50	50

Çizelge 4.10 900°C’de 6 saat ısıtıl işlem görmüş $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0-0,5$) Ni katkılı numunelerine ait C/3’de 100 çevrim sonrası kapasite kayıp/tutma oranları.

x	İlk Kapasite (mAh/g)	Son Kapasite (mAh/g)	Kayıp Kapasite Oranı (%)	Kapasite Tutma Oranı (%)
0,00	168	114	32,14	67,86
0,02	140	64	54,28	45,72
0,04	157	91	42,04	57,96
0,06	184	115	37,5	62,5
0,08	166	100	39,76	60,24
0,1	168	94	44,05	55,95
0,2	145	91	37,24	62,76
0,3	124	61	50,81	49,19
0,4	87	32	63,22	36,78
0,5	51	15	70,59	29,41

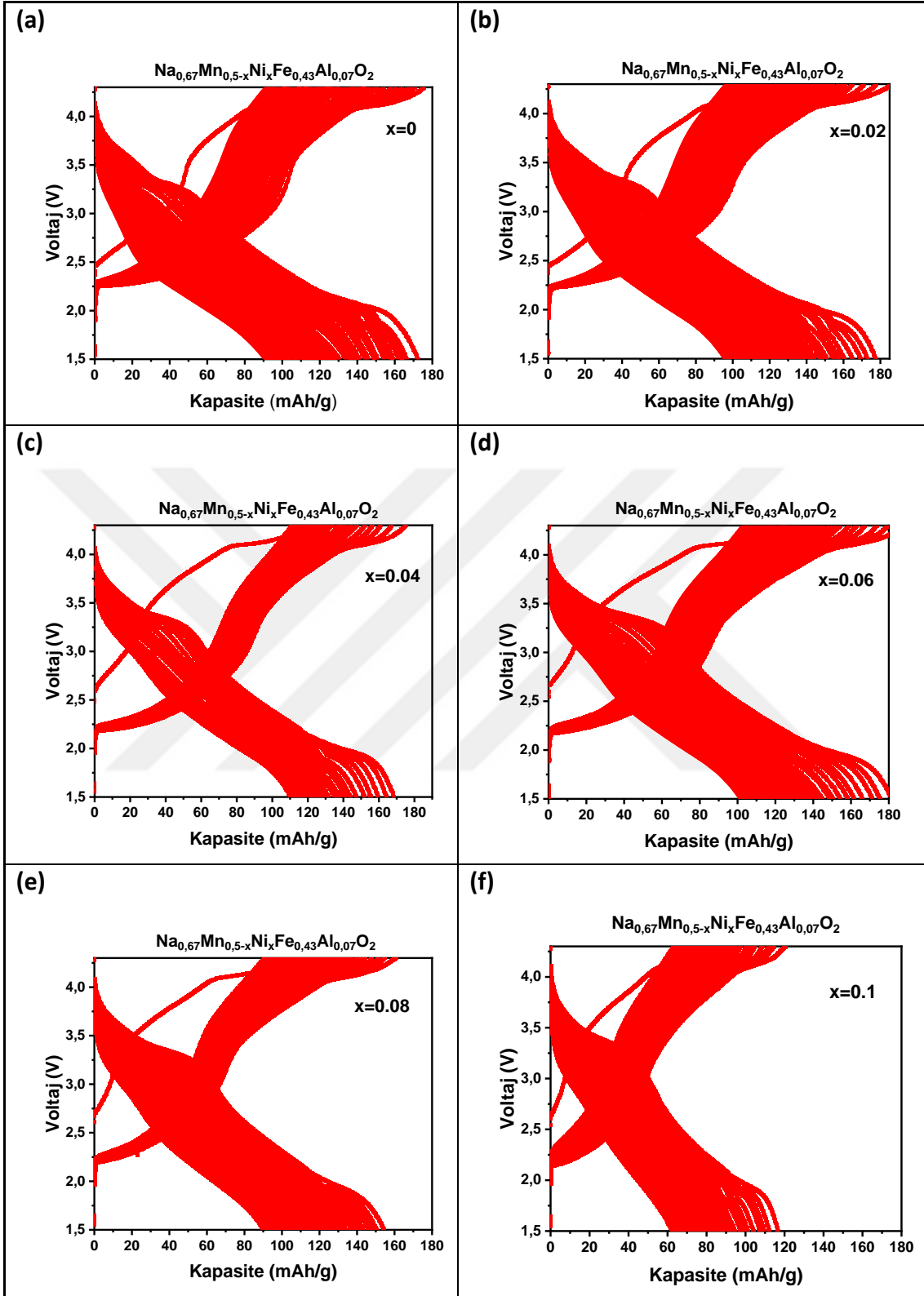


Şekil 4.28 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ için a) $x=0-0,1$; b) $x=0,0-0,5$ örneklerine ait 100 çevrim sonrası meydana gelen kapasite kayıp grafikleri.

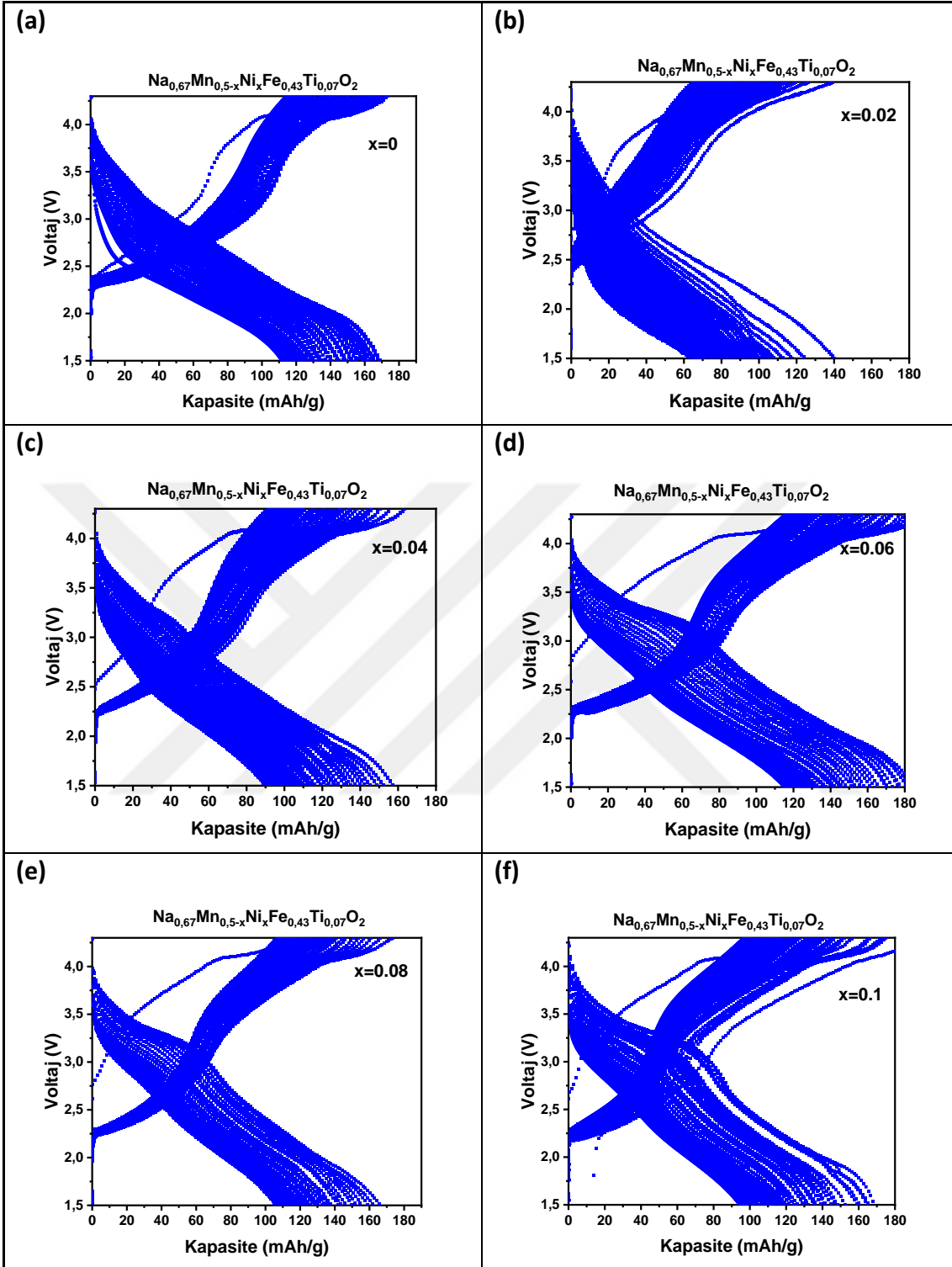


Şekil 4.29 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ için a) $x=0-0,1$; b) $x=0,0-0,5$ örneklerine ait 100 çevrim sonrası meydana gelen kapasite kayıp grafikleri.

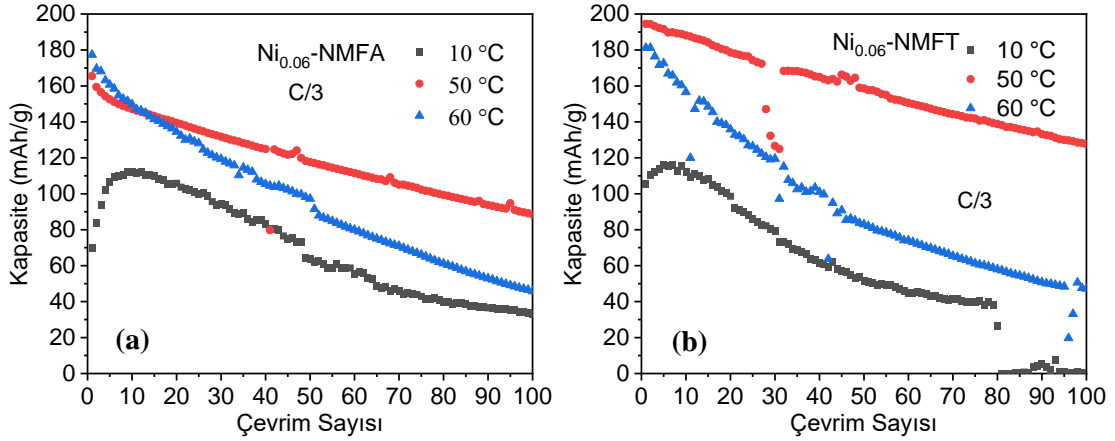
Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de $x=0,0-0,1$ numunelerine ait voltaj-kapasite grafikleri verilmiştir. Örnekler arasında en yüksek ilk ve son deşarj kapasiteleri $x=0,06$ olan örneğe aittir. Şarj-deşarj sonuçları Ni katkılamanın önemini ortaya koymaktadır. Yapıdaki Ni miktarı arttıkça, deşarj sırasında 3,2 V civarında oluşan tepe bölgesi daha belirgin hale gelmektedir. Bu özellik, enerji yoğunluğunu artırma yaklaşımı sunarak yüksek gerilim bölgelerinden elde edilen kapasite kazanımını artırmaktadır. Bu özellik, Ni’in bulunmadığı $x=0,0$ durumunda mevcut değildir. Ni katkılama ile artan kapasite, çevrim sırasında redoks reaksiyon katkısını içeren bir süreçle açıklanabilir.



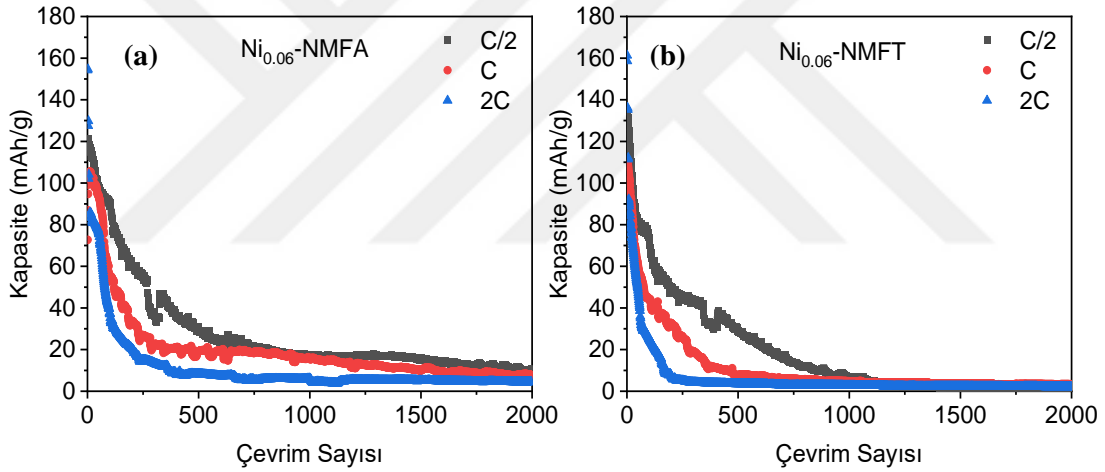
Şekil 4.30 $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0,43}\text{Al}_{0,07}\text{O}_2$ a) $x=0,0$; b) $0,02$; c) $0,04$; d) $0,06$; e) $0,08$; f) $0,1$ numunelerine ait voltaj-kapasite grafikleri.



Şekil 4.31 $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0,43}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_2$ a) $x= 0,0$; b) $0,02$; c) $0,04$; d) $0,06$; e) $0,08$; f) $0,1$ numunelerine ait voltaj-kapasite grafikleri.



Şekil 4.32 C/3 hızında 10°C, 50°C ve 60°C sıcaklık altında şarj-deşarj ölçümü yapılan a) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.06}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ve b) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.06}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ hücrelerine ait galvanostatikdeşarj kapasite-çevrim ölçüm sonuçları.



Şekil 4.33 a) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x = 0,06$), b) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x = 0,06$) hücrelerine ait C/2, C ve 2C hızlarda galvanostatik kapasite-çevrim ölçüm sonuçları.

En yüksek kapasite değerlerine sahip $x=0,06$ hücrelerinin sıcaklık performanslarını incelemek için C/3 oranında farklı sıcaklıklarda (10, 50 ve 60°C) galvanostatik şarj/deşarj ölçümü yapılmıştır. Şekil 4.32 a ve b’de 100 çevrim uygulanmışdeşarj kapasite-çevrim grafikleri gösterilmektedir. En yüksek kapasite değerinin Ni_{0.06}-NMFA için 60°C’de yaklaşık 180 mAh/g olarak ölçülmesine karşın, artan çevrim sayısına bağlı olarak kapasite değerlerinde hızlı bir azalma görülmektedir. Öte yandan, başlangıç kapasite değeri 50°C’de ~170 mAh/g olarak hem 60°C’deki değere yakın olarak ölçülmüş hem de artan çevrim sayısına bağlı olarak kapasite değerlerinde görece çok daha yavaş bir azalma

görülmüştür. 100 çevrim sonunda en iyi kapasite değeri tüm sıcaklıklar arasında 50°C'de ~100 mAh/g olarak ölçülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde hem başlangıç hem de 100 çevrim sonrasında en yüksek kapasite değerlerinin Ni_{0.06}-NMFT için 50°C'de sırasıyla yaklaşık 195 ve 140 mAh/g olarak ölçüldüğü görülmektedir. Çevrim sayısına bağlı kapasite değerlerinde görülen azalma hızı 50°C'de diğer sıcaklıklara kıyasla daha düşük olarak gerçekleşmiştir. Bu bulgular doğrultusunda artan çevresel sıcaklığın ilk çevrimler için kapasite değerlerinde ciddi bir artış sağladığı ancak artan çevrim sayısı ile birlikte hücrelerde oluşan bozulmaya bağlı olarak kapasite kaybı gerçekleştiği söylenilebilir.

Yine en iyi pil oranı olan x=0,06 için farklı hızlarında 2000 çevrim şarj-deşarj ölçümü yapılarak ve ilgili performans sonuçları Şekil 4.33'de sunulmuştur. Her iki örnek için de uzun çevrimlerde C/2 akım hızında en iyi kapasiteler elde edilmiştir. Ancak her iki örnek için de uzun döngüler sonrası meydana gelen çevrim performanslarının istenilen düzeyde olmadığı ve bu hedefe yönelik çalışmaların sürdürülmesi gerektiği görülmüştür.

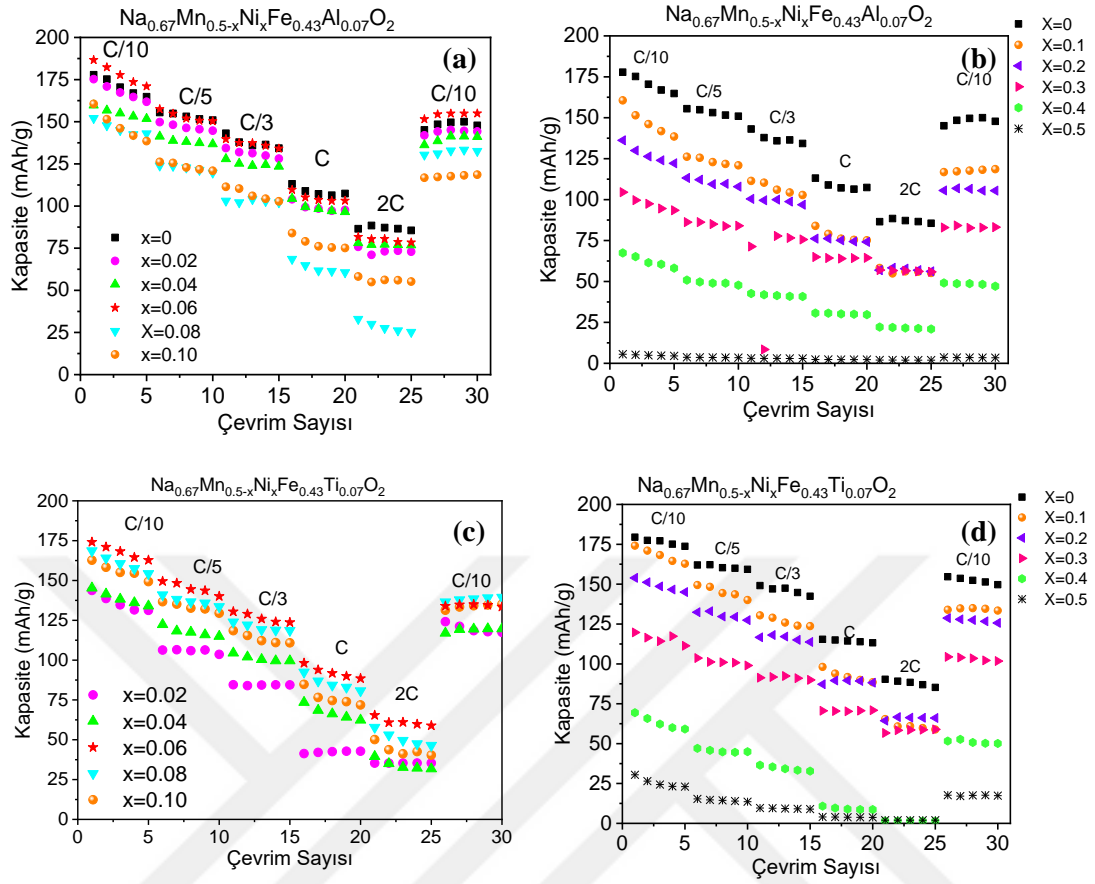
Bu çalışma kapsamında, Na-iyon piller için geliştirilen Ni_x-NMFA ve Ni_x-NMFT katot malzemelerinin ölçülen özgül kapasite ve çevrim performansı özelliklerinin mevcut literatür ile karşılaştırılması Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Na-iyon piller için geliştirilen katot malzemelerinin özgül kapasite ve çevrim performansı özelliklerinin karşılaştırılması.

Katkılanmış Malzemeler	Özgül Kapasite (mA h g ⁻¹)	Çevrim	
		Performansı (%) (Çevrim Sayısı)	Kaynak
Na _{0.67} Fe _{0.2} Mn _{0.8} O ₂	189.8 (0.1C; 1,5–4,2 V)	71,65 (50)	(Dose vd. 2017)
Na _{0.55} Ni _{0.1} Mn _{0.8} Fe _{0.1} O ₂	221.5 (600 mA g ⁻¹ ; 1,5–3,9 V)	80 (500)	(Hwang vd. 2019)
Na _{0.67} Al _{0.1} Fe _{0.05} Mn _{0.85} O ₂	122 (1200 mA g ⁻¹ ; 2–4 V)	81 (600)	(Liu vd. 2020)
Na _{0.67} [(Mn _{0.78} Fe _{0.22}) _{0.9} Ti _{0.1}]O ₂	180 (26 mA g ⁻¹ , 1,5–4,3 V)	86 (200)	(Park vd. 2019)
Na _{2/3} Ni _{1/3} Mn _{7/12} Fe _{1/12} O ₂	141 (0.1 C; 2,2–4,4 V)	90 (50)	(Yang vd. 2018)
Na _{0.67} Mn _{0.5-x} Ni _x Fe _{0.43} Al _{0.07} O ₂	181 (C/3; 1,5–4,3V)	55,8 (100)	*Bu çalışma
Na _{0.67} Mn _{0.5-x} Ni _x Fe _{0.43} Ti _{0.07} O ₂	184 (C/3; 1,5–4,3V)	62,5 (100)	*Bu çalışma

4.2.4 C-rate Ölçümleri

Şekil 4.34'de 5 çevrim olarak gerçekleştirilen düşük ($0 \leq x \leq 0,1$) ve yüksek ($0 \leq x \leq 0,5$) Ni katkılı Ni_x -NMFA ve Ni_x -NMFT numunelerine ait C/10, C/5, C/3, C ve 2C akım hızlarında elde edilen galvanostatik deşarj testi (kapasite-çevrim sayısı) ölçüm sonuçları (C-rate) grafikleri görülmektedir. $x=0,06$ katkı oranından sonra artan Ni içeriğinin hücre kapasitesinde azalmaya neden olduğu görülmektedir. $x=0,06$ 'nın farklı akım oranları için de yüksek kapasite değeri gösterdiği ve en yüksek değer (C/10 oranında) $Ni_{0,06}$ -NMFA için 189 mAh/g, $Ni_{0,06}$ -NMFT için 178 mAh/g olduğu görülmektedir. Özellikle $0,1 < x$ gibi yüksek Ni katkılama ile Ni_x -NMFA ve Ni_x -NMFT farklı C hızlarında da düşük kapasiteler elde edilmiştir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere $Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,43}Ti_{0,07}O_2$ katodunda Mn boşluklarına yapılan belirli bir miktarda Ni katkılamanın, tabaka içine Na iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyon mekanizmasını iyileştirdiği düşünülmektedir. Bu durum Yang, Hwang ve Pamidi tarafından yapılan çalışmalardan elde edilen bulgularla uyumludur (Yang vd. 2018, Hwang vd. 2019, Pamidi vd. 2024).



Şekil 4.34 C/10, C/5, C/3, C ve 2C akım hızlarında gerçekleştirilen a) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0-0,1$), b) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0-0,5$), c) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,02 - 0,1$) ve d) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0,0-0,5$) numunelerine ait galvanostatik deşarj testi (kapasite-çevrim sayısı) ölçüm sonuçları.

5. GENEL SONUÇLAR VE GELECEK ÇALIŞMA ÖNERİLERİ

Bu tez çalışması kapsamında sodyum iyon pillerin, pil performansını arttırmak amacıyla Mn-Fe bazlı katotlara yapılan Ni katkılamanın etkisi araştırılmıştır. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ katot malzemeleri 0,0-0,5 aralığında katkılanarak katı hal reaksiyon yöntemi ile 900°C 'de, 6 saat ısıl işlem uygulanarak üretilmiştir. Farklı katkı oranlarına sahip seçilen örneklerin ayrı ayrı yapısal karakterizasyonları ve elektrokimyasal performans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmış olup mevcut literatürde rapor edilen benzer çalışmalarla kıyaslama yapılabilmesi için Çizelge 5.1'de verilmiştir.

- XRD analizleri ile üretilen iki ayrı katot malzemeleri için P2 tipi simetri ile uyumlu faz oluşumu tespit edilmiştir. Düşük katkı oranlarında ($x < 0,1$) numunelerde ikincil bir faz oluşumu tespit edilmemiştir. Bu durum Ni^{+2} 'in kafes yapısında homojen bir şekilde yayıldığını göstermektedir. Öte yandan, yüksek katkı oranı ($x \geq 0,1$) ile Ni katkılamanın sonucu yapıda safsızlık fazları gözlemlenmektedir.
- Her iki kompozisyonda da artan Ni içeriğine bağlı olarak kafes hacminde meydana gelen değişiklikler, geçiş elementi iyonlarının farklı koordinasyon ve değerlik durumları için değişen farklı iyonik yarıçaplarına bağlanmaktadır.
- Gerçekleştirilen FTIR ve Raman spektroskopisi ölçüm sonuçları ile Ni, Fe ve Mn iyonlarının birden fazla değerlik durumunun varlığını gösteren XRD analiz sonuçları ile uyumludur.
- XPS analizi ile, katot aktif malzemelerinin yüzey görüntüleri gösterilmiş ve değerlik durumları tespit edilmiştir.
- CV ölçümleri sonrası elde edilen eğrilerin yüksek voltaj değerlerindeki redoks zirveleri Mn, Fe ve Ni iyonların temsil etmektedir. Düşük sıcaklıklarda Ni ve Mn'ın Fe iyonlarına göre daha baskın olduğu görülmüştür.

- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ iki farklı katot aktif malzemelerinin sodyum metaline karşı gerçekleştirilen çevrim testleri sonucu kapasitelerinin iyileştiği gözlemlenmiştir.
- Ayrıca ortak katkılama ile geri dönüşümsüz faz geçişlerinin baskılanabileceği görülmüş ve daha iyi elektrokimyasal sonuçlar elde edilmiştir.
- Son olarak, elde edilen bulguların $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ katot malzemelerine Ni katkılama ile ileriye dönük olası yapılacak olan tam hücre çalışmaları için muhtemel ticarileştirmeye ciddi katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.



6. KAYNAKLAR

- Adekunle, A.S., Oyekunle, J.A., Oluwafemi, O.S., Joshua, A.O., Makinde, W.O., Ogunfowokan, A.O., Eleruja, M.A. and Ebenso, E.E., 2014, Nanoparticles Towards the Degradation of Nitrite (NO₂⁻) and Nitric Oxide (NO). *International Journal of Electrochemical Science*, 9(6), pp.3008-3021
- Ahmed, A.A., Alsharif, A. and Yasser, N., 2023, Recent Advances in Energy Storage Technologies. *Int. J. Electr. Eng. and Sustain.*, pp.9-17.
- Altin, S., Altundag, S., Altin, E., Oz, E., Harfouche, M. and Bayri, A., 2020, Investigation of Ti-substitution Effects on s,Structural and Electrochemical Properties of Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ Battery Cells. *International Journal of Energy Research*, 44(14), pp.11794-11806.
- Altin, S., Altundağ, S., Altin, E., Harfouche, M., & Bayri, A., 2020, An Investigation of The Improvement in Energy Storage Performance of Na_{2/3}Mn_{1/2}Fe_{1/2}O₂ By Systematic Al-Substitution. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(17), 14784-14794.
- Alva, G., Lin, Y. and Fang, G., 2018, An Overview of Thermal Energy Storage Systems. *Energy*, 144, pp.341-378.
- Ambroz, F., Macdonald, T.J., Martis, V. and Parkin, I.P., 2018, Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs. *Small Methods*, 2(11), p.1800173.
- Arabkoohsar, A., 2020, *Mechanical Energy Storage Technologies*. Academic Press.
- Aragón, M.J., Lavela, P., Ortiz, G., Alcántara, R. and Tirado, J.L., 2017, Nanometric P2-Na_{2/3}Fe_{1/3}Mn_{2/3}O₂ With Controlled Morphology As Cathode For Sodium-ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 724, pp.465-473.
- Arico, A.S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.M. and Van Schalkwijk, W., 2005, Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices. *Nature Materials*, 4(5), pp.366-377

- Badea, I.C., Șerban, B.A., Anasiei, I., Mitrică, D., Olaru, M.T., Rabin, A. and Ciurdaș, M., 2023, The Energy Storage Technology Revolution to Achieve Climate Neutrality. *Energies*, 17(1), p.140.
- Balogun, M.S., Luo, Y., Qiu, W., Liu, P. and Tong, Y., 2016, A Review Of Carbon Materials And Their Composites With Alloy Metals For Sodium-ion Battery Anodes. *Carbon*, 98, pp.162-178.
- Bardestani, R., Patience, G.S. and Kaliaguine, S., 2019, Experimental Methods in Chemical Engineering: Specific Surface Area and Pore Size Distribution Measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), pp.2781-2791.
- Barrios, V.A.E., Méndez, J.R.R., Aguilar, N.V.P., Espinosa, G.A. and Rodríguez, J.L.D., 2012, FTIR-an Essential Characterization Technique For Polymeric materials (Vol. 4). InTech.
- Bersuker, I.B., 2006, The Jahn-teller effect (pp. 1-616). Cambridge University Press: Cambridge.
- Biesinger, M.C., Payne, B.P., Grosvenor, A.P., Lau, L.W., Gerson, A.R. and Smart, R.S.C., 2011, Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides And Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), pp.2717-2730.
- Boumaiza, H., Renard, A., Robinson, M.R., Kervern, G., Vidal, L., Ruby, C., Bergaoui, L. and Coustel, R., 2019, A Multi-Technique Approach For Studying Na Triclinic and Hexagonal Birnessites. *Journal of Solid State Chemistry*, 272, pp.234-243.
- Bommier C and Ji X., 2015, Recent Development on Anodes For Na-ion Batteries. *Isr J Chem*, 55(5): 486–507.
- Bommier C and Ji X, 2018, Electrolytes, SEI Formation, and Binders: A Review of Nonelectrode Factors For Sodium-ion Battery Anodes. *Small*, 14(16): 1703576.
- Borah, R., Hughson, F. R., Johnston, J., & Nann, T., 2020, On Battery Materials and Methods. *Materials Today Advances*, 6, 100046.
- Braconnier, J. J., Delmas, C., Fouassier, C., & Hagemuller, P., 1980, Comportement Electrochimique Des Phases Na_xCoO_2 . *Materials Research Bulletin*, 15(12), 1797-1804.

- Brant, W. R., & Younesi, R., 2023, Commercialisation of Sustainable Sodium Ion Batteries. Meeting Abstracts. <https://doi.org/10.1149/ma2023-015894mtgabs>.
- Callister, W.D. and Rethwisch, D.G., 2022, Fundamentals of Materials Science and Engineering. John Wiley & Sons.
- Chayambuka, K., Mulder, G., Danilov, D.L. and Notten, P.H., 2018, Sodium-ion Battery Materials and Electrochemical Properties Reviewed. *Advanced Energy Materials*, 8(16), p.1800079.
- Chayambuka, K., Mulder, G., Danilov, D.L. and Notten, P.H., 2020, From Li-ion Batteries Toward Na-ion Chemistries: Challenges and Opportunities. *Advanced Energy Materials*, 10(38), p.2001310.
- Chen, A. and Sen, P.K., 2016, October. Advancement In Battery Technology: A State-Of-The-Art Review. In 2016 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting (pp. 1-10). IEEE.
- Chen, H., Cong, T.N., Yang, W., Tan, C., Li, Y. and Ding, Y., 2009, Progress in Electrical Energy Storage System: A Critical Review. *Progress in Natural Science*, 19(3), pp.291-312.
- Chen, M., Liu, Q., Wang, S.W., Wang, E., Guo, X. and Chou, S.L., 2019, High-Abundance and Low-Cost Metal-Based Cathode Materials For Sodium-ion Batteries: Problems, Progress, And Key Technologies. *Advanced Energy Materials*, 9(14), p.1803609.
- Chen, S., Liao, Z., Kang, J., Zhang, Y., Zhi, S., Cai, X., Yang, W., Zou, H. and Yang, W., 2022, Enhanced Cyclic Performance of O2-type Mn-based Layered Oxide via Al Doping for Lithium-ion Battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 910, p.164793.
- Chen, T., Ouyang, B., Fan, X., Zhou, W., Liu, W. and Liu, K., 2022, Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries: Designs, Challenges, and Perspectives. *Carbon Energy*, 4(2), pp.170-199.
- Chen, Y., Song, S., Zhang, X. and Liu, Y., 2019, December. The Challenges, Solutions and Development of High Energy Ni-rich NCM/NCA LiB Cathode Materials. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1347, No. 1, p. 012012). IOP Publishing.
- Cheng, D.L., Yang, L.C. and Zhu, M., 2018, High-performance Anode Materials for Na-ion Batteries. *Rare Metals*, 37, pp.167-180.

- Cheng, M., Fan, H., Song, Y., Cui, Y. and Wang, R., 2017, Interconnected Hierarchical NiCo₂O₄ Microspheres As High-Performance Electrode Materials for Supercapacitors. *Dalton Transactions*, 46(28), pp.9201-9209.
- Chinh, V.D., Broggi, A., Di Palma, L., Scarsella, M., Speranza, G., Vilardi, G. and Thang, P.N., 2018, XPS spectra analysis of Ti²⁺, Ti³⁺ ions and Dye Photodegradation Evaluation of Titania-Silica Mixed Oxide Nanoparticles. *Journal of Electronic Materials*, 47, pp.2215-2224.
- Cho, Y., Oh, P. and Cho, J., 2013, A New Type Of Protective Surface Layer For High-Capacity Ni-Based Cathode Materials: Nanoscaled Surface Pillaring Layer. *Nano letters*, 13(3), pp.1145-1152.
- Chu, S., Kim, D., Choi, G., Zhang, C., Li, H., Pang, W.K., Fan, Y., D'Angelo, A.M., Guo, S. and Zhou, H., 2023, Revealing the Origin of Transition-Metal Migration in Layered Sodium-Ion Battery Cathodes: Random Na Extraction and Na-free Layer Formation. *Angewandte Chemie International Edition*, 62(12), p.e202216174.
- Chu, S., Guo, S. and Zhou, H., 2021, Advanced Cobalt-Free Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Chemical Society Reviews*, 50(23), pp.13189-13235.
- Choi, J.U., Jo, J.H., Park, Y.J., Lee, K.S. and Myung, S.T., 2020, Mn-rich P₂-Na_{0.67}[Ni_{0.1}Fe_{0.1}Mn_{0.8}]O₂ as High-Energy-Density and Long-Life Cathode Material For Sodium-ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 10(27), p.2001346.
- Choi, D., Shamim, N., Crawford, A., Huang, Q., Vartanian, C.K., Viswanathan, V.V., Paiss, M.D., Alam, M.J.E., Reed, D.M. and Sprenkle, V.L., 2021, Li-ion Battery Technology For Grid Application. *Journal of Power Sources*, 511, p.230419.
- Choi, W., Shin, H.C., Kim, J.M., Choi, J.Y. and Yoon, W.S., 2020, Modeling and Applications Of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) For Lithium-ion Batteries. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11(1), pp.1-13.
- Claros, M., Setka, M., Jimenez, Y.P. and Vallejos, S., 2020, AACVD Synthesis and Characterization of Iron and Copper Oxides Modified ZnO Structured Films. *Nanomaterials*, 10(3), p.471.

- Clément, R.J., Bruce, P.G. and Grey, C.P., 2015, Manganese-Based P2-Type Transition Metal Oxides As Sodium-ion Battery Cathode Materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14), p.A2589.
- Dahn, J., & Ehrlich, G. M., 2011, Lithium-ion Batteries. In T. B. Reddy (Ed.), *Linden's Handbook of Batteries* (pp. 26.1–26.79). New York: Mcgraw-Hill.
- Darbar, D., Muralidharan, N., Hermann, R.P., Nanda, J. and Bhattacharya, I., 2021, Evaluation of Electrochemical Performance and Redox Activity of Fe in Ti Doped Layered P2-Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ Cathode For Sodium ion Batteries. *Electrochimica Acta*, 380, p.138156.
- Darbar, D., Reddy, M.V. and Bhattacharya, I., 2021, Understanding the effect of Zn Doping on Stability of Cobalt-free P2-Na_{0.60}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₂ Cathode For Sodium-ion Batteries. *Electrochem*, 2(2), pp.323-334.
- De Boisse, B.M., Carlier, D., Guignard, M. and Delmas, C., 2013, Structural and Electrochemical Characterizations of P2 and New O₃-Na_xMn_{1-y}FeyO₂ Phases Prepared by Auto-Combustion Synthesis for Na-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(4), p.A569.
- De Boisse, B.M., Cheng, J.H., Carlier, D., Guignard, M., Pan, C.J., Bordere, S., Filimonov, D., Drathen, C., Suard, E., Hwang, B.J. and Wattiaux, A., 2015, O₃-Na_xMn_{1/3}Fe_{2/3}O₂ As A Positive Electrode Material for Na-ion Batteries: Structural Evolutions and Redox Mechanisms Upon Na⁺(de) Intercalation. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(20), pp.10976-10989.
- Delmas, C., 2018, Sodium and Sodium-ion Batteries: 50 Years of Research. *Advanced Energy Materials*, 8(17), 1703137.
- Delmas, C., Braconnier, J. J., Fouassier, C., & Hagemuller, P., 1981, Electrochemical Intercalation of Sodium in Na_xCoO₂ Bronzes. *Solid State Ionics*, 3, 165-169.
- Delmas, C., Fouassier, C., & Hagemuller, P., 1980, Structural Classification and Properties of the Layered Oxides. *Physica B+*, 99(1-4), 81-85.
- Deng, J., Luo, W.B., Chou, S.L., Liu, H.K. and Dou, S.X., 2018, Sodium-ion Batteries: From Academic Research to Practical Commercialization. *Advanced Energy Materials*, 8(4), p.1701428.

- Dinh, V.A., Nara, J. and Ohno, T., 2012, A New Insight into the Polaron–Li Complex Diffusion in Cathode Material $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ for Li-ion Batteries. *Applied Physics Express*, 5(4), p.045801.
- Doeff M M, Ma Y, Visco S J, and De Jonghe L C., 1993, Electrochemical Insertion of Sodium into Carbon. *J Electrochem Soc.*, 140(12): L169–L170.
- Doh, W.H., Papaefthimiou, V. and Zafeiratos, S., 2015, Applications of Synchrotron-based X-ray Photoelectron Spectroscopy in The Characterization Of Nanomaterials. *Surface science tools for nanomaterials characterization*, pp.317-366.
- Doubaji, S., Ma, L., Asfaw, H.D., Izanar, I., Xu, R., Alami, J., Lu, J., Wu, T., Amine, K., Edstrom, K. and Saadoun, I., 2018, On the $\text{P}_2\text{-Na}_x\text{Co}_{1-y}(\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})_y\text{O}_2$ Cathode Materials For Sodium-ion Batteries: Synthesis, Electrochemical Performance, and Redox Processes Occurring During the Electrochemical Cycling. *ACS Applied Materials & interfaces*, 10(1), pp.488-501.
- Dose, W.M., Sharma, N., Pramudita, J.C., Brand, H.E., Gonzalo, E. and Rojo, T., 2017, Structure–electrochemical evolution of a Mn-rich $\text{P}_2\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ Na-ion battery cathode. *Chemistry of Materials*, 29(17), pp.7416-7423.
- Du, G. and Pang, H., 2021, Recent Advancements in Prussian Blue Analogues: Preparation and Application in Batteries. *Energy Storage Materials*, 36, pp.387-408.
- Du, M.; Li, Q.; Zhao, Y.; Liu, C.-S.; Pang, H., 2020, A Review of Electrochemical Energy Storage Behaviors Based on Pristine Metal–Organic Frameworks and Their Composites. *Coord. Chem. Rev.*, 416, 213341.
- Dutta, A., Mitra, S., Basak, M. and Banerjee, T., 2023, A Comprehensive Review on Batteries and Supercapacitors: Development and Challenges Since Their Inception. *Energy Storage*, 5(1), p.e339.
- Fan, F., Wang, L., Wang, L., Liu, J. and Wang, M., 2022, Low-temperature Selective NO Reduction by CO Over Copper-Manganese Oxide Spinel. *Catalysts*, 12(6), p.591.
- Fang, C., Huang, Y., Zhang, W., Han, J., Deng, Z., Cao, Y. and Yang, H., 2016, Routes to High Energy Cathodes of Sodium-ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 6(5), p.1501727.

- Fang, Y., Xiao, L., Chen, Z., Ai, X., Cao, Y. and Yang, H., 2018, Recent Advances in Sodium-ion Battery Materials. *Electrochemical Energy Reviews*, 1, pp.294-323.
- Feng, J., Luo, S.H., Wang, J., Li, P., Yan, S., Li, J., Hou, P.Q., Wang, Q., Zhang, Y. and Liu, X., 2022, Stable Electrochemical Properties of Magnesium Doped Co-free Layered P2-type $\text{Na}_0.67\text{Ni}_0.33\text{Mn}_0.67\text{O}_2$ Cathode Material for Sodium-ion Batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(15), pp.4994-5004.
- Fu, H.; Liu, C.; Zhang, C.; Ma, W.; Wang, K.; Li, Z.; Lu, X.; Cao, G., 2017, Enhanced Storage of Sodium ions in Prussian Blue Cathode Material Through Nickel Doping. *J. Mater. Chem. A*, 5, 9604–9610.
- Fu, Z., Hu, J., Hu, W., Yang, S. and Luo, Y., 2018, Quantitative Analysis of $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ in Li [NixMnyCoz] O_2 Cathode Materials: Non-Linear Least-Squares Fitting of XPS Spectra. *Applied Surface Science*, 441, pp.1048-1056.
- Gaddam, R.R. and Zhao, X.G., 2023, Challenges and Opportunities in Sodium-ion Batteries: An Introduction. *Handbook of Sodium-ion Batteries*, pp.1-32.
- Ganthia, B.P., Suriyakrishnaan, K., Prakash, N., Harinarayanan, J., Thangaraj, M. and Mishra, S., 2022, Comparative Analysis on Various Types of Energy Storage Devices for Wind Power Generation. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 2161, No. 1, p. 012066). IOP Publishing.
- Gao, L., Liu, Y., Hao, Y., Zheng, Z., Kong, S., Zhang, L. and Yang, X., 2022, Self Supported Selenium Doped Fe_2P Hierarchical Microsphere Arrays Enabling High Performance Sodium-ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 918, p.165647.
- Gao, S., Zhao, J., Zhao, Y., Wu, Y., Zhang, X., Wang, L., Liu, X., Rui, Y. and Xu, J., 2015, $\text{Na}_2\text{CoSiO}_4$ As A Novel Positive Electrode Material for Sodium-ion Capacitors. *Materials Letters*, 158, pp.300-303.
- Gao, X., Chen, J., Liu, H., Yin, S., Tian, Y., Cao, X., Zou, G., Hou, H., Wei, W., Chen, L. and Ji, X., 2021, Copper-substituted Na_xMO_2 (M= Fe, Mn) Cathodes for Sodium Ion Batteries: Enhanced Cycling Stability Through Suppression of Mn (III) Formation. *Chemical Engineering Journal*, 406, p.126830.
- Gao, Y., Pan, Z., Sun, J., Liu, Z. and Wang, J., 2022, High-Energy Batteries: Beyond Lithium-ion and Their Long Road to Commercialisation. *Nano-micro letters*, 14(1), p.94.

- Ghalmi, Y., Habelhames, F., Sayah, A., Bahloul, A., Nessark, B., Shalabi, M., & Nunzi, J. M., 2019, Capacitance Performance of NiO Thin Films Synthesized by Direct and Pulse Potentiostatic Methods. *Ionics*, 25(12), 6025-6033.
- Goodenough, J.B. and Mizushima, K., 1981, Electrochemical Cell With New Fast Ion Conductors. U.S. Patent 4,302,518.
- Goodenough, J.B., Hong, H.P. and Kafalas, J.A., 1976, Fast Na⁺-ion Transport in Skeleton Structures. *Materials Research Bulletin*, 11(2), pp.203-220.
- Gonzalo, E., Zarrabeitia, M., Drewett, N.E., del Amo, J.M.L. and Rojo, T., 2021, Sodium Manganese-Rich Layered Oxides: Potential Candidates As Positive Electrode For Sodium-Ion Batteries. *Energy Storage Materials*, 34, pp.682-707.
- Gonzalo, E., Han, M.H., Del Amo, J.L., Acebedo, B., Casas-Cabanas, M. and Rojo, T., 2014, Synthesis and Characterization of Pure P2-and O3-Na_{2/3}Fe_{2/3}Mn_{1/3}O₂ As Cathode Materials for Na Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(43), pp.18523-18530.
- Gutierrez, A., Kim, S., Fister, T.T. and Johnson, C.S., 2017, Microwave-Assisted Synthesis of NaCoPO₄ Red-Phase and Initial Characterization As High Voltage Cathode for Sodium-ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(5), pp.4391-4396.
- Guo, J.Z., Gu, Z.Y., Du, M., Zhao, X.X., Wang, X.T. and Wu, X.L., 2023. Emerging Characterization Techniques for Delving Polyanion-Type Cathode Materials of Sodium-ion Batteries. *Materials Today*, 66, pp.221-244.
- Gupta, N., Kaur, N., Jain, S.K. and Joshal, K.S., 2021, Smart Grid Power System. In *Advances in Smart Grid Power System*, Academic Press, pp. 47-71.
- Guillemot, F., Porté, M.C., Labrugère, C. and Baquey, C., 2002, Ti⁴⁺ to Ti³⁺ Conversion of TiO₂ Uppermost Layer By Low-Temperature Vacuum Annealing: Interest for Titanium Biomedical Applications. *Journal of colloid and interface Science*, 255(1), pp.75-78.
- Greczynski, G. and Hultman, L., 2020, X-ray Photoelectron Spectroscopy: Towards Reliable Binding Energy Referencing. *Progress in Materials Science*, 107, p.100591.
- Han, M.H., Gonzalo, E., Sharma, N., López del Amo, J.M., Armand, M., Avdeev, M., Saiz Garitaonandia, J.J. and Rojo, T., 2016, High-performance P2-phase Na_{2/3}MnO₂. 8FeO.

- 1TiO₂ Cathode Material for Ambient-Temperature Sodium-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 28(1), pp.106-116.
- Hajiaghahi, S., Salemnia, A. and Hamzeh, M., 2019, Hybrid Energy Storage System for Microgrids Applications: A Review. *Journal of Energy Storage*, 21, pp.543-570.
- Hameer, S. and van Niekerk, J.L., 2015, A Review of Large-Scale Electrical Energy Storage. *International Journal of Energy Research*, 39(9), pp.1179-1195.
- Hasa, I., Mariyappan, S., Saurel, D., Adelhelm, P., Kuposov, A.Y., Masquelier, C., Croguennec, L. and Casas-Cabanas, M., 2021, Challenges of Today For Na-Based Batteries of The Future: From Materials to Cell Metrics. *Journal of Power Sources*, 482, p.228872.
- He, J., Wei, Y., Zhai, T. and Li, H., 2018, Antimony-based Materials As Promising Anodes for Rechargeable Lithium-ion And Sodium-ion Batteries. *Materials Chemistry Frontiers*, 2(3), pp.437-455.
- He, M., Davis, R., Chartouni, D., Johnson, M., Abplanalp, M., Troendle, P. and Suetterlin, R.P., 2022, Assessment of The First Commercial Prussian Blue Based Sodium-ion Battery. *Journal of Power Sources*, 548, p.232036.
- Hong, H.P., 1976, Crystal Structures And Crystal Chemistry in The System Na¹⁺ Xzr₂sixp₃-Xo₁₂. *Materials Research Bulletin*, 11(2), pp.173-182.
- Hu, Y.S. and Lu, Y., 2019, Nobel Prize for The Li-ion Batteries and New Opportunities and Challenges in Na-ion Batteries. *ACS Energy Letters*, 4(11), pp.2689-2690.
- Hu, H., Xie, F., Pei, Y., Qiao, M., Yan, S., He, H., Fan, K., Li, H., Zong, B. and Zhang, X., 2006, Skeletal Ni Catalysts Prepared From Ni–Al Alloys Rapidly Quenched at Different Rates: Texture, Structure and Catalytic Performance in Chemoselective Hydrogenation Of 2-Ethylanthraquinone. *Journal of Catalysis*, 237(1), pp.143-151.
- Huang, X., Li, D., Huang, H., Jiang, X., Yang, Z. and Zhang, W., 2021, Fast and Highly Reversible Na⁺ Intercalation/Extraction in Zn/Mg Dual-doped P2-Na_{0.67} MnO₂ Cathode Material for High-Performance Na-ion Batteries. *Nano Research*, 14, pp.3531-3537.
- Hwang, J.Y., Myung, S.T. and Sun, Y.K., 2017, Sodium-ion Batteries: Present and Future. *Chemical Society Reviews*, 46(12), pp.3529-3614.

- Hwang, J.Y., Myung, S.T. and Sun, Y.K., 2018, Quaternary Transition Metal Oxide Layered Framework: O3-type Na [Ni_{0.32}Fe_{0.13}Co_{0.15}Mn_{0.40}] O₂ Cathode Material for High-Performance Sodium-ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(25), pp.13500-13507.
- Hwang, J., & Kim, J., 2017, A Supercritical Methanol Route for The Synthesis of Sodium Iron Oxide Submicron Plates for Use As A Cathode Material for Sodium-ion Batteries. *Materials Letters*, 206, 100-104.
- Hwang J-Y, Myung S-T, and Sun Y-K., 2017, Sodium-ion Batteries: Present and Future. *Chem Soc Rev*, 46(12): 3529–3614.
- Hwang, J.Y., Kim, J., Yu, T.Y. and Sun, Y.K., 2019, A new P2-type Layered Oxide Cathode with Extremely High Energy Density for Sodium-ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 9(15), p.1803346.
- Hwang, J.Y., Du, H.L., Yun, B.N., Jeong, M.G., Kim, J.S., Kim, H., Jung, H.G. and Sun, Y.K., 2019, Carbon-free TiO₂ Microspheres As Anode Materials for Sodium-ion Batteries. *ACS Energy Letters*, 4(2), pp.494-501.
- IEA (International Energy Agency), 2023, *World Energy Outlook 2023*, IEA Publication, 353.
- Jache B and Adelhelm P., 2014, Use of Graphite As A Highly Reversible Electrode With Superior Cycle Life For Sodium-ion Batteries by Making Use of Cointercalation Phenomena. *Angew Chem Int Ed*, 53(38): 10169–10173.
- Jeyaseelan, C., Jain, A., Khurana, P., Kumar, D. and Thatai, S., 2020, Ni-Cd Batteries. *Rechargeable Batteries: History, Progress, and Applications*, pp.177-194.
- Jia, X., Liu, H., Zhang, Y., Chen, W., Tong, Q., Piao, G., Sun, C. and Dong, L., 2021, Understanding the High Performance of an Iron-Antimony Binary Metal Oxide Catalyst in Selective Catalytic Reduction Of Nitric Oxide With Ammonia and its Tolerance of Water/Sulfur Dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 581, pp.427-441.
- Jian, Z., Yuan, C., Han, W., Lu, X., Gu, L., Xi, X., Hu, Y.S., Li, H., Chen, W., Chen, D. and Ikuhara, Y., 2014, Atomic Structure and Kinetics of NASICON Na_xV₂(PO₄)₃ Cathode for Sodium-ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 24(27), pp.4265-4272.

- Jiang, L., Dong, M., Dou, Y., Chen, S., Liu, P., Yin, H. and Zhao, H., 2020, Manganese Oxides Transformed from Orthorhombic Phase to Birnessite with Enhanced Electrochemical Performance As Supercapacitor Electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(7), pp.3746-3753.
- Jiao, S.; Tuo, J.; Xie, H.; Cai, Z.; Wang, S.; Zhu, J., 2017, The Electrochemical Performance of $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ As A Cathode Material for Sodium-ion Batteries. *Mater. Res. Bull.*, 86, 194–200.
- Jiang, H., Qian, G., Liu, R., Liu, W.D., Chen, Y. and Hu, W., 2023, Effects of Elemental Doping on Phase Transitions of Manganese-Based Layered Oxides for Sodium-ion Batteries. *Science China Materials*, 66(12), pp.4542-4549.
- Jin, T., Li, H., Zhu, K., Wang, P.F., Liu, P. and Jiao, L., 2020, Polyanion-type Cathode Materials for Sodium-ion Batteries. *Chemical Society Reviews*, 49(8), pp.2342-2377.
- Jiang, Y., Xie, H., Han, L., Zhang, Y., Ding, Y., Shen, S., Chen, B. and Ni, M., 2023, Advances in TiS_2 for Energy Storage, Electronic Devices, and Catalysis: A Review. *Progress in Natural Science: Materials International*, 33(2), pp.133-150.
- Joshi, G.K., Rongali, B. and Biswal, M., 2022, July. A Review on Mechanical Energy Storage Technology. In 2022 International Conference on Intelligent Controller and Computing for Smart Power (ICICCSP) (pp. 1-5). IEEE.
- Kalluri, S., Seng, K. H., Pang, W. K., Guo, Z., Chen, Z., Liu, H. K., & Dou, S. X., 2014, Electrospun P2-type $\text{Na}_{2/3}(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ Hierarchical Nanofibers As Cathode Material for Sodium-ion Batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 6(12), 8953-8958.
- Kamath G, Cutler R W, Deshmukh S A, Shakourian-Fard M, Parrish R, Huether J, vd., 2014, In Silico Based Rank-Order Determination and Experiments on Nonaqueous Electrolytes for Sodium-ion Battery Applications. *J Phys Chem C*, 118(25): 13406–13416.
- Kang H, Liu Y, Cao K, Zhao Y, Jiao L, Wang Y., vd., 2016, Correction: Update on Anode Materials for Na-ion Batteries. *J Mater Chem A*, 4(20): 7962.
- Kang, H., Liu, Y., Cao, K., Zhao, Y., Jiao, L., Wang, Y. and Yuan, H., 2015, Update on Anode Materials for Na-ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(35), pp.17899-17913.

- Kannan, K., Kouthaman, M., Arjunan, P., Subadevi, R., & Sivakumar, M., 2021, Cobalt Substituted Layered O₃ and P2-type Na-Ti-Ni-Co-O anode Materials for Emerging Sodium-ion Batteries. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 102, 363-369.
- Kanwade, A., Gupta, S., Kankane, A., Tiwari, M.K., Srivastava, A., Satrugna, J.A.K., Yadav, S.C. and Shirage, P.M., 2022, Transition Metal Oxides As A Cathode for Indispensable Na-ion Batteries. *RSC advances*, 12(36), pp.23284-23310.
- Karabelli, D., Singh, S., Kiemel, S., Koller, J., Konarov, A., Stubhan, F., Miehe, R., Weeber, M., Bakenov, Z. and Birke, K.P., 2020, Sodium-based Batteries: In Search of The Best Compromise Between Sustainability and Maximization of Electric Performance. *Frontiers in Energy Research*, 8, p.605129.
- Katcho, N.A., Carrasco, J., Saurel, D., Gonzalo, E., Han, M., Aguesse, F. and Rojo, T., 2017. Origins of Bistability and Na ion Mobility Difference in P2- and O₃-Na_{2/3}Fe_{2/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode Polymorphs. *Advanced Energy Materials*, 7(1), p.1601477.
- Kim J, Kim H, and Kang K., 2018, Conversion-based Cathode Materials for Rechargeable Sodium Batteries. *Adv Energy Mater*, 8(17): 1702646.
- Komaba, S. and Kubota, K., 2021, Layered NaMO₂ for the Positive Electrode. *Na-ion Batter*, pp.1-46.
- Komaba, S., Kubota, K., Dahbi, M. and Tokiwa, K., 2014, October. Rechargeable Na-ion Batteries for Large Format Applications. In 2014 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC) (pp. 651-654). IEEE.
- Kundu D, Talaie E, Duffort V, and Nazar L F., 2015, The Emerging Chemistry of Sodium-ion Batteries for Electrochemical Energy Storage. *Angew Chem Int Ed.*, 54(11): 3431–3448.
- Kubota, K., Kumakura, S., Yoda, Y., Kuroki, K. and Komaba, S., 2018, Electrochemistry and Solid-state Chemistry of NaMeO₂ (Me= 3d transition metals). *Advanced Energy Materials*, 8(17), p.1703415.
- Kubota, K., Fujitani, N., Yoda, Y., Kuroki, K., Tokita, Y. and Komaba, S., 2021, Impact of Mg and Ti doping in O₃ type NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ on Reversibility and Phase Transition During Electrochemical Na intercalation. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(21), pp.12830-12844.

- Kubota, K., Yabuuchi, N., Yoshida, H., Dahbi, M., & Komaba, S., 2014, Layered Oxides as Positive Electrode Materials for Na-ion Batteries. *Mrs Bulletin*, 39(5), 416-422.
- Kumar, N.A., Gaddam, R.R., Varanasi, S.R., Yang, D., Bhatia, S.K. and Zhao, X.S., 2016, Sodium ion Storage in Reduced Graphene Oxide. *Electrochimica Acta*, 214, pp.319-325.
- Kumakura, S., Tahara, Y., Sato, S., Kubota, K. and Komaba, S., 2017, P' 2-Na₂/3Mn_{0.9}Me_{0.1}O₂ (Me= Mg, Ti, Co, Ni, Cu, and Zn): Correlation Between Orthorhombic Distortion and Electrochemical Property. *Chemistry of Materials*, 29(21), pp.8958-8962.
- Kumakura, S., Tahara, Y., Kubota, K., Chihara, K. and Komaba, S., 2016, Sodium and Manganese Stoichiometry of P2-type Na₂/3MnO₂. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(41), pp.12760-12763.
- Kumar, B.S., Pradeep, A., Srihari, V., Poswal, H.K., Kumar, R., Amardeep, A., Chatterjee, A. and Mukhopadhyay, A., 2023, Cation–Oxygen Bond Covalency: A Common Thread and a Major Influence toward Air/Water-Stability and Electrochemical Behavior of “Layered” Na–Transition-Metal-Oxide-Based Cathode Materials. *Advanced Energy Materials*, 13(19), p.2204407.
- Kwon, M.S., Lim, S.G., Park, Y., Lee, S.M., Chung, K.Y., Shin, T.J. and Lee, K.T., 2017, P2 Orthorhombic Na_{0.7} [Mn_{1-x} Li_x] O_{2+y} as Cathode Materials for Na-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(17), pp.14758-14768.
- Lasia A., 2002, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications. In *Modern Aspects of Electrochemistry*, Boston, MA: Springer US, pp. 143-248.
- Le, P. M., Tran, T. N., & Le, M. K., 2024, State-of-the-Art Na-Ion Batteries: Electrolyte Approach to Address the Issues of Cycle-Life. In *Electrochemical Society Meeting Abstracts prime2024*, The Electrochemical Society, Inc., No. 9, pp. 1292-1292.
- Lee, H.W., Wang, R.Y., Pasta, M., Woo Lee, S., Liu, N. and Cui, Y., 2014. Manganese Hexacyanomanganate Open Framework As A High-Capacity Positive Electrode Material for Sodium-ion Batteries. *Nature Communications*, 5(1), p.5280.
- Li, C., Chen, H., Nie, R., Yang, Y. and Zhou, H., 2023, Ce doping and CeO₂ Coating Synergistic Modification Strategy: An Effective Approach To Enhance The Electrochemical Performance of P2-Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(4), p.276.

- Li W-J, Han C, Wang W, Gebert F, Chou S-L, Liu H-K, vd., 2017, Commercial Prospects of Existing Cathode Materials for Sodium ion Storage. *Adv Energy Mater*; 7(24): 1700274-1-1700274-10.
- Li Y, Yuan Y, Bai Y, Liu Y, Wang Z, Li L, vd., 2018, Insights into the Na⁺ Storage Mechanism of Phosphorus-functionalized Hard Carbon as ultrahigh Capacity Anodes. *Adv Energy Mater*, 8(18): 1702781.
- Li, G., Zhu, W. and Liu, W., 2022, First-principles Calculations of the Ti-doping Effects on Layered NaNiO₂ Cathode Materials for Advanced Na-ion Batteries. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(5), p.100424.
- Li, S., Zhang, Y., Lei, K., Yang, Q., Liu, Z., Jiang, K., Li, F., Lu, Q., Mikhailova, D. and Zheng, S., 2022, Na⁺/vacancy Disordered Manganese-based oxide Cathode with Ultralow Strain Enabled by Tuning Charge Distribution. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(19), pp.10391-10399.
- Li, L., Liu, X., Tang, L., Liu, H. and Wang, Y.G., 2019, Improved Electrochemical Performance of High Voltage Cathode Na₃V₂(PO₄)₂F₃ for Na-ion Batteries Through Potassium Doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 790, pp.203-211.
- Li, L., Su, G., Lu, C., Ma, X., Ma, L., Wang, H. and Cao, Z., 2022. Effect of Lithium Doping in P2-Type Layered Oxide Cathodes on The Electrochemical Performances of Sodium-ion Batteries. *Chemical Engineering Journal*, 446, p.136923.
- Li, X.; Yang, X.; Xue, H.; Pang, H.; Xu, Q., 2020, Metal–organic Frameworks as A Platform for Clean Energy Applications. *EnergyChem.*, 2, 100027.
- Li, X., Liang, L., Su, M., Wang, L., Zhang, Y., Sun, J., Liu, Y., Hou, L. and Yuan, C., 2023, Multi-Level Modifications Enabling Chemomechanically Stable Ni-Rich O₃-Layered Cathode toward Wide-Temperature-Tolerance Quasi-Solid-State Na-ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 13(9), p.2203701.
- Liang, J., Wei, D., Cheng, Q., Zhu, Y., Li, X., Fan, L., ... & Qian, Y., 2014, Stable Cycling of Fe₂O₃ Nanorice as an Anode through Electrochemical Porousness and the Solid–Electrolyte Interphase Thermolysis Approach. *ChemPlusChem*, 79(1), 143-150.

- Ling, M., Lv, Z., Li, F., Zhao, J., Zhang, H., Hou, G., Zheng, Q. and Li, X., 2020, Revisiting of tetragonal NaVPO₄F: a high energy density cathode for sodium-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 12(27), pp.30510-30519.
- Lin, X.M., Yang, X.T., Chen, H.N., Deng, Y.L., Chen, W.H., Dong, J.C., Wei, Y.M. and Li, J.F., 2023, In Situ Characterizations of Advanced Electrode Materials for Sodium-ion Batteries Toward High Electrochemical Performances. *Journal of Energy Chemistry*, 76, pp.146-164.
- Liu, C., Shih, K., Gao, Y., Li, F., & Wei, L., 2012, Dechlorinating Transformation of Propachlor Through Nucleophilic Substitution By Dithionite on The Surface of Alumina. *Journal of Soils and Sediments*, 12(5), 724-733.
- Liu, Y., Yang, C., Zhang, Q. and Liu, M., 2019. Recent Progress in The Design of Metal Sulfides As Anode Materials for Sodium-ion Batteries. *Energy Storage Materials*, 22, pp.66-95.
- Liu, Q., Hu, Z., Chen, M., Zou, C., Jin, H., Wang, S., Chou, S.L., Liu, Y. and Dou, S.X., 2020, The Cathode Choice for Commercialization of Sodium-ion Batteries: Layered Transition Metal Oxides Versus Prussian Blue Analogs. *Advanced Functional Materials*, 30(14), p.1909530.
- Liu, M., Zhang, Z., Xie, Y., Guo, Z., Feng, H., Liu, W., & Wang, H., 2022, Titanium Nitride as A Promising Sodium-ion Battery Anode: Interface-confined Preparation and Electrochemical Investigation. *Dalton Transactions*, 51(34), 12855-12865.
- Liu, Y., Wang, D., Li, H., Li, P., Sun, Y., Liu, Y., Liu, Y., Zhong, B., Wu, Z. and Guo, X., 2022, Research Progress in O₃-type phase Fe/Mn/Cu-based Layered Cathode Materials for Sodium Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(8), pp.3869-3888.
- Liu, X., Zhong, G., Xiao, Z., Zheng, B., Zuo, W., Zhou, K., Liu, H., Liang, Z., Xiang, Y., Chen, Z. and Ortiz, G.F., 2020, Al and Fe-containing Mn-based layered cathode with controlled vacancies for high-rate sodium ion batteries. *Nano Energy*, 76, p.104997.
- Li, Y., Li, Z.Y., Sun, K., Liu, Y.T., Chen, D.F., Han, S.B., He, L.F., Li, M.J., Liu, X.L. and Wu, M.M., 2020. Layered Co/Ni-free Mn-rich oxide P₂-Na_{2/3} Mn_{0.8} Fe_{0.1} Mg_{0.1} O₂ as High-performance Cathode Material for Sodium-ion Batteries. *Ionics*, 26, pp.735-743.

- Li, Y., Lu, Y., Zhao, C., Hu, Y.S., Titirici, M.M., Li, H., Huang, X. and 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, pp.130-151.
- Li, Y., Yang, Z., Xu, S., Mu, L., Gu, L., Hu, Y.S., Li, H. and Chen, L., 2015. Air-stable Copper-Based $\text{P2-Na}_{7/9}\text{Cu}_{2/9}\text{Fe}_{1/9}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ as A New Positive Electrode Material for Sodium-ion Batteries. *Advanced Science*, 2(6), p.1500031.
- Lyu, Y., Wu, X., Wang, K., Feng, Z., Cheng, T., Liu, Y., Wang, M., Chen, R., Xu, L., Zhou, J. and Lu, Y., 2021. An overview on the advances of LiCoO_2 cathodes for lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 11(2), p.2000982.
- Luo, J.T., Yang, Y.C., Zhu, X.Y., Chen, G., Zeng, F. and Pan, F., 2010, Enhanced Electromechanical Response of Fe-doped ZnO Films by Modulating the Chemical State and ionic Size of The Fe Dopant. *Physical Review B*, 82(1), p.014116.
- Luo, Y.; Peng, J.; Yin, S.; Xue, L.; Yan, Y., 2022, Acid-Assisted Ball Mill Synthesis of Carboxyl-Functional-Group-Modified Prussian Blue as Sodium-Ion Battery Cathode. *Nanomaterials*, 12, 1290.
- Lu, Y.; Wang, L.; Cheng, J.; Goodenough, J.B., 2012, Prussian Blue: A New Framework of Electrode Materials for Sodium Batteries. *Chem. Commun*, 48, 6544–6546.
- Ma, P., Kang, W., Wang, Y., Cao, D., Fan, L. and Sun, D., 2020, Binary Metal Co-Substituted P2-Type $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ Microspheres As Robust Cathode for High-Power Sodium-ion Battery. *Applied Surface Science*, 529, p.147105.
- Ma, X., Chen, H., & Ceder, G., 2011, Electrochemical Properties of Monoclinic NaMnO_2 . *Journal of The Electrochemical Society*, 158(12), A1307.
- Magar, H.S., Hassan, R.Y. and Mulchandani, A., 2021, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. *Sensors*, 21(19), p.6578.
- Mao, J., Luo, C., Gao, T., Fan, X. and Wang, C., 2015, Scalable Synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Porous Hollow Spheres as A Cathode for Na-ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(19), pp.10378-10385.

- Marino, C., Marelli, E. and Villevieille, C., 2017. Impact of Cobalt Content in $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$), A Cathode Material for Sodium Ion Batteries. *RSC Advances*, 7(23), pp.13851-13857.
- Masese, T., Orikasa, Y., Tassel, C., Kim, J., Minato, T., Arai, H., Mori, T., Yamamoto, K., Kobayashi, Y., Kageyama, H. and Ogumi, Z., 2014, Relationship Between Phase Transition Involving Cationic Exchange and Charge–Discharge Rate in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. *Chemistry of Materials*, 26(3), pp.1380-1384.
- Mathew, V., Kim, S., Kang, J., Gim, J., Song, J., Baboo, J.P., Park, W., Ahn, D., Han, J., Gu, L. and Wang, Y., 2014, Amorphous Iron Phosphate: Potential Host For Various Charge Carrier Ions. *NPG Asia Materials*, 6(10), pp.e138-e138.
- Mathiyalagan, K., Karupiah, K., Ponnaiah, A., Rengapillai, S., & Marimuthu, S., 2022, Significant Role of Magnesium Substitution in Improved Performance of Layered O_3 - Na-Mn-Ni-Mg-O Cathode Material for Developing Sodium-ion Batteries. *International Journal of Energy Research*.
- Mendiboure, A., Delmas, C., & Hagemuller, P., 1985, Electrochemical Intercalation and Deintercalation of Na_xMnO_2 Bronzes. *Journal of Solid State Chemistry*, 57(3), 323-331.
- Mitali, J., Dhinakaran, S. and Mohamad, A.A., 2022, Energy Storage Systems: A review. *Energy Storage and Saving*, 1(3), pp.166-216.
- Monyoncho, E. and Bissessur, R., 2013, Unique Properties of α - NaFeO_2 : De-intercalation of Sodium via Hydrolysis and the Intercalation of Guest Molecules into the Extract Solution. *Materials Research Bulletin*, 48(7), pp.2678-2686.
- Moon, J., Li, M., Ramirez-Cuesta, A.J. and Wu, Z., 2023, Raman Spectroscopy. In *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization* (pp. 75-110). Cham: Springer International Publishing.
- Mortemard de Boisse, B., Carlier, D., Guignard, M., Guerin, E., Duttine, M., Wattiaux, A. and Delmas, C., 2018, Influence of Mn/Fe Ratio on Electrochemical and Structural Properties of $\text{P}_2\text{-Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ Phases as Positive Electrode Material for Na-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 30(21), pp.7672-7681.

- Mun, J., Yim, T., Kwon, Y.G. and Kim, K.J., 2021. Self-assembled Nano-silica-embedded Polyethylene Separator with Outstanding Physicochemical and Thermal Properties for Advanced Sodium ion Batteries. *Chemical Engineering Journal*, 405, p.125844.
- Nanthagopal, M., Ho, C.W., Shaji, N., Sim, G.S., Varun Karthik, M., Kim, H.K. and Lee, C.W., 2022, Enhanced NaFe_{0.5}Mn_{0.5}O₂/C Nanocomposite as a Cathode for Sodium-ion Batteries. *Nanomaterials*, 12(6), p.984.
- Nayak, D., Sarkar, T., Chaudhary, N.V.P., Bharadwaj, M.D., Ghosh, S. and Adyam, V., 2018. Electrochemical Properties and First-principle Analysis of Na_x[M_yMn_{1-y}]O₂ (M= Fe, Ni) Cathode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22, pp.1079-1089.
- Nguyen, T.P. and Kim, I.T., 2023, Recent Advances in Sodium-Ion Batteries: Cathode Materials. *Materials*, 16(21), p.6869.
- Ni, J., Li, L. and Lu, J., 2018, Phosphorus: An Anode of Choice for Sodium-ion Batteries. *ACS Energy Letters*, 3(5), pp.1137-1144.
- Ni, Q., Bai, Y., Wu, F. and Wu, C., 2017, Polyanion-type Electrode Materials for Sodium-ion Batteries. *Advanced Science*, 4(3), p.1600275.
- Nishi, Y., Azuma, H. and Omaru, A., Sony Corp, 1990, Non Aqueous Electrolyte Cell. U.S. Patent 4,959,281.
- Nishi, Y., Yasuda, A., Kashima, T., Hori, T., Higuchi, S. and Shimizu, H., Sony Corp, 1991, Thin Electronic Device Having an Integrated Circuit Chip and a Power Battery and a Method for Producing Same. U.S. Patent 5,055,968.
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T. and Yushin, G., 2015, Li-ion Battery Materials: Present and Future. *Materials Today*, 18(5), pp.252-264.
- Niu, Y., Hu, Z., Zhang, B., Xiao, D., Mao, H., Zhou, L., Ding, F., Liu, Y., Yang, Y., Xu, J. and Yin, W., 2023. Earth-Abundant Na-Mg-Fe-Mn-O Cathode with Reversible Hybrid Anionic and Cationic Redox. *Advanced Energy Materials*, 13(27), p.2300746.
- Oh, S. M., Myung, S. T., Hwang, J. Y., Scrosati, B., Amine, K., & Sun, Y. K., 2014, High Capacity O₃-type Na [Li_{0.05}(Ni_{0.25}Fe_{0.25}Mn_{0.5})_{0.95}]O₂ Cathode for Sodium-ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 26(21), 6165-6171.

- Oh, J.A.S., He, L., Plewa, A., Morita, M., Zhao, Y., Sakamoto, T., Song, X., Zhai, W., Zeng, K. and Lu, L., 2019, Composite NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) Solid-state Electrolyte with Enhanced Na^+ Ionic Conductivity: Effect of Liquid Phase Sintering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(43), pp.40125-40133.
- Olabi, A.G., Sayed, E.T., Wilberforce, T., Jamal, A., Alami, A.H., Elsaid, K., Rahman, S.M.A., vd., 2021, Metal-air Batteries—A Review. *Energies*, 14(21), p.7373.
- Ortiz-Vitoriano, N., Drewett, N.E., Gonzalo, E. and Rojo, T., 2017, High Performance Manganese-based Layered Oxide Cathodes: Overcoming the Challenges of Sodium ion Batteries. *Energy & Environmental Science*, 10(5), pp.1051-1074.
- Pahari D and Puravankara S., 2020, Greener, Safer, and Sustainable Batteries: An Insight into Aqueous Electrolytes for Sodium-ion Batteries. *ACS Sustainable Chem Eng*, 8(29): 10613–10625.
- Pahari, D. and Puravankara, S., 2020, On controlling the P2-O2 phase Transition by Optimal Ti-Substitution on Ni-site in P2-type $\text{Na}_0.67\text{Ni}_0.33\text{Mn}_0.67\text{O}_2$ (NNMO) Cathode for Na-ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 455, p.227957.
- Palluzzi, M., Silvestri, L., Celeste, A., Tuccillo, M., Latini, A. and Brutti, S., 2022, Structural Degradation of $\text{O}_3\text{-NaMnO}_2$ Positive Electrodes in Sodium-ion Batteries. *Crystals*, 12(7), p.885.
- Palomares V, Serras P, Villaluenga I, Hueso K B, Carretero-González J, and Rojo T., 2012, Na-ion Batteries, Recent Advances and Present Challenges to Become Low-cost Energy Storage Systems. *Energy Environ Sci*, 5(3): 5884.
- Pamidi, V., Naranjo, C., Fuchs, S., Stein, H., Diemant, T., Li, Y., Biskupek, J., Kaiser, U., Dinda, S., Reupert, A. and Behara, S., 2024, Single-Crystal P2- $\text{Na}_0.67\text{Mn}_0.67\text{Ni}_0.33\text{O}_2$ Cathode Material with Improved Cycling Stability for Sodium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16(20), pp.25953-25965.
- Pang, W.K., Kalluri, S., Peterson, V.K., Sharma, N., Kimpton, J., Johannessen, B., Liu, H.K., Dou, S.X. and Guo, Z., 2015. Interplay Between Electrochemistry and Phase Evolution of the P2-type $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ Cathode for Use in Sodium-ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 27(8), pp.3150-3158.

- Parant, J.P., Olazcuaga, R., Devalette, M., Fouassier, C. and Hagemuller, P., 1971. Sur Quelques Nouvelles Phases De Formule Na_xMnO_2 ($x \leq 1$). *Journal of Solid State Chemistry*, 3(1), pp.1-11.
- Park, J.K., Park, G.G., Kwak, H.H., Hong, S.T. and Lee, J.W., 2018, Enhanced Rate Capability and Cycle Performance of Titanium-Substituted P2-type $\text{Na}_0.67\text{Fe}_0.5\text{Mn}_0.5\text{O}_2$ as a Cathode for Sodium-ion Batteries. *ACS omega*, 3(1), pp.361-368.
- Park, K., Yu, B.C. and Goodenough, J.B., 2015, Electrochemical and Chemical Properties of Na_2NiO_2 As A Cathode Additive for A Rechargeable Sodium Battery. *Chemistry of Materials*, 27(19), pp.6682-6688.
- Park, Y.J., Choi, J.U., Jo, J.H., Jo, C.H., Kim, J. and Myung, S.T., 2019, A New Strategy to Build A High-Performance P' 2-type Cathode Material Through Titanium Doping for Sodium-ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 29(28), p.1901912.
- Phogat, P., Dey, S. and Wan, M., 2025. Comprehensive Review of Sodium-ion Batteries: Principles, Materials, Performance, Challenges, And Future Perspectives. *Materials Science and Engineering: B*, 312, p.117870.
- Pedone, A., Malavasi, G., Menziani, M.C., Cormack, A.N. and Segre, U., 2006, A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model For Oxides, Silicates, And Silica-Based Glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(24), pp.11780-11795.
- Peng, B., Chen, Y., Wang, F., Sun, Z., Zhao, L., Zhang, X., Wang, W. And Zhang, G., 2022, Unusual Site-Selective Doping in Layered Cathode Strengthens Electrostatic Cohesion of Alkali-Metal Layer For Practicable Sodium-ion Full Cell. *Advanced Materials*, 34(6), P.2103210.
- Peng, B., Wan, G., Ahmad, N., Yu, L., Ma, X. And Zhang, G., 2023., Recent Progress in The Emerging Modification Strategies for Layered Oxide Cathodes Toward Practicable Sodium Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*, 13(27), P.2370117.
- Peng, J., Zhang, W., Liu, Q., Wang, J., Chou, S., Liu, H. and Dou, S., 2022, Prussian Blue Analogues for Sodium-Ion Batteries: Past, Present, and Future. *Advanced Materials*, 34(15), P.2108384.
- Pfeiffer, L.F., Jobst, N., Gauckler, C., Lindén, M., Marinaro, M., Passerini, S., Wohlfahrt-Mehrens, M. And Axmann, P., 2022, Layered P2- $\text{Na}_x\text{Mn}_{3/4}\text{Ni}_{1/4}\text{O}_2$ Cathode Materials

- for Sodium-ion Batteries: Synthesis, Electrochemistry and influence of Ambient Storage. *Frontiers In Energy Research*, 10, P.910842.
- Pistoia, G., & Liaw, B. (Eds.), 2018, *Behaviour of Lithium-ion Batteries in Electric Vehicles: Battery Health, Performance, Safety, And Cost*. Springer.
- Priyanka, V., Savithiri, G., Subadevi, R. and Sivakumar, M., 2020, An Emerging Electrochemically Active Maricite NaMnPO_4 As Cathode Material at Elevated Temperature for Sodium-ion Batteries. *Applied Nanoscience*, 10(10), Pp.3945-3951.
- Qi, R., Chu, M., Zhao, W., Chen, Z., Liao, L., Zheng, S., Chen, X., Xie, L., Liu, T., Ren, Y. And Jin, L., 2021. A Highly-Stable Layered Fe/Mn-Based Cathode with Ultralow Strain for Advanced Sodium-ion Batteries. *Nano Energy*, 88, P.106206.
- Qu, J.F., Wang, W., Chen, Y., Li, G. and Li, X.G., 2006. Raman Spectra Study on Nonstoichiometric Compound Na_xCoO_2 . *Physical Review B*, 73(9), P.092518.
- Quan B, Jin A, Yu S-H, Kang S M, Jeong J, Abruña H D, vd., 2018, Solvothermal-derived S-Doped Graphene as an Anode Material for Sodium-ion Batteries. *Adv Sci*, 5(5): 1700880.
- Ragupathy, P., Bhat, S.D. and Kalaiselvi, N., 2023. Electrochemical Energy Storage and Conversion: An overview. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 12(2), p.e464.
- Rahmawati, F., Kusumaningtyas, A. A., Saraswati, T. E., Prasetyo, A., & Suendo, V., 2020, Mn-doped NaFeO_2 from a Low Purity-Fe Precursor and its Performance as Cathode for Sodium-Ion Battery. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 51(3), 383-390.
- Rai, A.K., Anh, L.T., Gim, J., Mathew, V. and Kim, J., 2014, Electrochemical properties of Na_xCoO_2 ($x \sim 0.71$) Cathode for Rechargeable Sodium-ion Batteries. *Ceramics International*, 40(1), pp.2411-2417.
- Reddy, B.V.R., Ravikumar, R., Nithya, C. and Gopukumar, S., 2015, High Performance Na_xCoO_2 as a Cathode Material for Rechargeable Sodium Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(35), pp.18059-18063.
- Ren, H., Zheng, L., Li, Y., Ni, Q., Qian, J., Li, Y., Li, Q., Liu, M., Bai, Y., Weng, S. and Wang, X., 2022, Impurity-vibrational Entropy Enables Quasi-Zero-Strain Layered Oxide Cathodes for High-Voltage Sodium-ion Batteries. *Nano Energy*, 103, p.107765.

- Ren, M., Zhao, S., Gao, S., Zhang, T., Hou, M., Zhang, W., Feng, K., Zhong, J., Hua, W., Indris, S. and Zhang, K., 2022, Homeostatic Solid Solution in Layered Transition-Metal Oxide Cathodes of Sodium-ion Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 145(1), pp.224-233.
- Santos, F.D., Ferreira, P.L. and Pedersen, J.S.T., 2022, The Climate Change Challenge: A Review of the Barriers and Solutions to Deliver a Paris Solution. *Climate*, 10 (5), p75.
- Sapra, S.K., Pati, J., Dwivedi, P.K., Basu, S., Chang, J.K. and Dhaka, R.S., 2021, A Comprehensive Review on Recent Advances of Polyanionic Cathode Materials in Na-ion Batteries for Cost Effective Energy Storage Applications. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 10(5), p.e400.
- Sathiya, M., Thomas, J., Batuk, D., Pimenta, V., Gopalan, R. and Tarascon, J.M., 2017. Dual Tabilization and Sacrificial Effect of Na₂CO₃ for Increasing Capacities of Na-ion Cells Based on P2-Na x MO₂ Electrodes. *Chemistry of Materials*, 29(14), pp.5948-5956.
- Savarinathan, K., Sanjana, S., Dinakaran, V., & Kandasamy, S., 2024, The Role of Sodium-Ion Batteries in Electric Vehicles: A Comparitive Study, ISSN 2583-7052.
- Savintsev, A.P., Gavasheli, Y.O., Kalazhokov, Z.K. and Kalazhokov, K.K., 2016, November. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of The Sodium Chloride Surface After Laser Exposure. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 774, No. 1, p. 012118). IOP Publishing.
- Sawicki, M. and Shaw, L.L., 2015. Advances and Challenges Of Sodium-ion Batteries As Post Lithium-ion Batteries. *RSC Advances*, 5(65), pp.53129-53154.
- Schon, T.B., McAllister, B.T., Li, P.F. and Seferos, D.S., 2016. The Rise of Organic Electrode Materials for Energy Storage. *Chemical Society Reviews*, 45(22), pp.6345-6404.
- Senguttuvan, P., Rouse, G., Seznec, V., Tarascon, J.M. and Palacin, M.R., 2011. Na₂Ti₃O₇: Lowest Voltage Ever Reported Oxide Insertion Electrode for Sodium Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 23(18), pp.4109-4111.
- Shannon, R.D., 1976, Revised effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Foundations of Crystallography*, 32(5), pp.751-767.

- Sharma, N., Han, M.H., Pramudita, J.C., Gonzalo, E., Brand, H.E. and Rojo, T., 2015, A Comprehensive Picture of The Current Rate Dependence of The Structural Evolution of $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(42), pp.21023-21038.
- Sharma, N., Gonzalo, E., Pramudita, J.C., Han, M.H., Brand, H.E., Hart, J.N., Pang, W.K., Guo, Z. and Rojo, T., 2015, The Unique Structural Evolution of the O3-Phase $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ During HighRate Charge/Discharge: A Sodium-Centred Perspective. *Advanced Functional Materials*, 25(31), pp.4994-5005.
- Shen, Q., Zhao, X., Liu, Y., Li, Y., Zhang, J., Zhang, N., Yang, C. and Chen, J., 2020, Dual-Strategy of Cation-Doping and Nanoengineering Enables Fast and Stable Sodium-ion Storage in A Novel Fe/Mn-Based Layered Oxide Cathode. *Advanced Science*, 7(21), p.2002199.
- Shen, X., Zhang, X.Q., Ding, F., Huang, J.Q., Xu, R., Chen, X., Yan, C., Su, F.Y., Chen, C.M., Liu, X. and Zhang, Q., 2021, Advanced Electrode Materials in Lithium Batteries: Retrospect And Prospect. *Energy Material Advances*.
- Shibata, T., Fukuzumi, Y., Kobayashi, W. and Moritomo, Y., 2015. Fast discharge process of layered cobalt oxides due to high Na^+ diffusion. *Scientific reports*, 5(1), p.9006.
- Simon, P., Gogotsi, Y. and Dunn, B., 2014. Where do batteries end and supercapacitors begin?. *Science*, 343(6176), pp.1210-1211.
- Simonescu, C.M., 2012, Application of FTIR spectroscopy in environmental studies. In *Advanced aspects of spectroscopy*. IntechOpen.
- Slater, M.D., Kim, D., Lee, E. and Johnson, C.S., 2013. Sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 23(8), pp.947-958.
- Song, J., Wang, K., Zheng, J., Engelhard, M.H., Xiao, B., Hu, E., Zhu, Z., Wang, C., Sui, M., Lin, Y. and Reed, D., 2020. Controlling Surface Phase Transition and Chemical Reactivity of O3-Layered Metal Oxide Cathodes for High-Performance Na-ion Batteries. *ACS Energy Letters*, 5(6), pp.1718-1725.
- Stevens D A and Dahn J R. The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials. *J Electrochem Soc*, 2001; 148(8): A803–A811.

- Su, D., Ahn, H.J. and Wang, G., 2013. SnO₂@ graphene Nanocomposites As Anode Materials for Na-ion Batteries with Superior Electrochemical Performance. *Chemical Communications*, 49(30), pp.3131-3133.
- Sun, Y., Guo, S. and Zhou, H., 2019, Adverse Effects of Interlayer-Gliding in Layered Transition-Metal Oxides on Electrochemical Sodium-ion Storage. *Energy & Environmental Science*, 12(3), pp.825-840.
- Sui, Y., Hao, Y., Zhang, X., Li, J., Wen, G., Zhong, S., Zhang, Z. and Wu, L., 2021, Improved Electrochemical Properties Of Vanadium Substituted Na_{0.67}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₂ Cathode Material for Sodium-ion Batteries. *Ceramics International*, 47(4), pp.5227-5234.
- Sun, Y., Wu, Q., Liang, X. and Xiang, H., 2021. Recent Developments in Carbon-Based Materials As High-Rate Anode for Sodium Ion Batteries. *Materials Chemistry Frontiers*, 5(11), pp.4089-4106.
- Talaie, E., Duffort, V., Smith, H.L., Fultz, B. and Nazar, L.F., 2015. Structure of The High Voltage Phase of Layered P₂-Na_{2/3-z} [Mn^{1/2} Fe^{1/2}] O₂ and The Positive Effect of Ni Substitution on Its Stability. *Energy & Environmental Science*, 8(8), pp.2512-2523.
- Tang, W., Song, X., Du, Y., Peng, C., Lin, M., Xi, S., Tian, B., Zheng, J., Wu, Y., Pan, F. and Loh, K.P., 2016. High-performance NaFePO₄ Formed by Aqueous Ion-exchange And Its Mechanism for Advanced Sodium Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(13), pp.4882-4892.
- Tarascon, J.M., 1987. Li_xMo₂O₄: A New Promising Cathode Material for Secondary Lithium Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 134(6), p.1345.
- Tarascon, J.M. and Guyomard, D., 1991. Li Metal-Free Rechargeable Batteries Based on Li¹⁺xMn₂O₄ Cathodes (0 ≤ x ≤ 1) and Carbon Anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(10), p.2864.
- Thorne, J. S., Dunlap, R. A., & Obrovac, M. N. (2012). Structure and Electrochemistry of Na_xFexMn_{1-x}O₂ (1.0 ≤ x ≤ 0.5) for Na-ion Battery Positive Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(2), A361.
- Toby, B.H. and Von Dreele, R.B., 2013. GSAS-II: the Genesis of a Modern Open-Source All Purpose Crystallography Software Package. *Applied Crystallography*, 46(2), pp.544-549.

- Treacher, J.C., Wood, S.M., Islam, M.S. and Kendrick, E., 2016, Na₂CoSiO₄ as A Cathode Material for Sodium-ion Batteries: Structure, Electrochemistry and Diffusion Pathways. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(48), pp.32744-32752.
- Walter, M., Kovalenko, M.V. and Kravchyk, K.V., 2020. Challenges and benefits of post-lithium-ion batteries. *New Journal of Chemistry*, 44(5), pp.1677-1683.
- Wan, G., Peng, B., Zhao, L., Wang, F., Yu, L., Liu, R. and Zhang, G., 2023, Dual-strategy modification on P2-Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂ realizes stable high-voltage cathode and high energy density full cell for sodium-ion batteries. *SusMat*, 3(1), pp.58-71.
- Wang, B., Wang, X., Liang, C., Yan, M. and Jiang, Y., 2019, An all-Prussian-blue-based aqueous sodium-ion battery. *ChemElectroChem*, 6(18), pp.4848-4853.
- Wang, C., Liu, L., Zhao, S., Liu, Y., Yang, Y., Yu, H., Lee, S., Lee, G.H., Kang, Y.M., Liu, R. and Li, F., 2021, Tuning local chemistry of P2 layered-oxide cathode for high energy and long cycles of sodium-ion battery. *Nature communications*, 12(1), p.2256.
- Wang, D.-Y.; Liu, R.; Guo, W.; Li, G.; Fu, Y., 2021, Recent Advances of Organometallic Complexes for Rechargeable Batteries. *Coord. Chem. Rev.*, 429, 213650.
- Wang, H., Gao, R., Li, Z., Sun, L., Hu, Z., & Liu, X., 2018, Different Effects of Al Substitution for Mn or Fe On The Structure and Electrochemical Properties of Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ As A Sodium Ion Battery Cathode Material. *Inorganic Chemistry*, 57(9), 5249-5257.
- Wang, H., Yang, B., Liao, X.Z., Xu, J., Yang, D., He, Y.S. and Ma, Z.F., 2013, Electrochemical Properties of P2-Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ Cathode Material for Sodium Ion Batteries When Cycled In Different Voltage Ranges. *Electrochimica Acta*, 113, pp.200-204.
- Wang, J., Hotelling, G., Shepard, R., Wahila, M., Wang, F., Smeu, M. and Liu, H., 2022, Reaction Mechanism of Na-Ion Deintercalation in Na₂CoSiO₄. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(40), pp.16983-16992.
- Wang, K., Wan, H., Yan, P., Chen, X., Fu, J., Liu, Z., Deng, H., Gao, F. and Sui, M., 2019, Dopant Segregation Boosting High-Voltage Cyclability Of Layered Cathode For Sodium Ion Batteries. *Advanced Materials*, 31(46), p.1904816.

- Wang, K., Zhang, Z., Cheng, S., Han, X., Fu, J., Sui, M. and Yan, P., 2022, Precipitate-stabilized Surface Enabling High-Performance $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.67}\text{Zn}_x\text{O}_2$ for Sodium-ion Battery. *eScience*, 2(5), pp.529-536.
- Wang, L., Wei, Z., Mao, M., Wang, H., Li, Y. and Ma, J., 2019, Metal oxide/graphene Composite Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Energy Storage Materials*, 16, pp.434-454.
- Wang, L., Chen, B., Ma, J., Cui, G. and Chen, L., 2018, Reviving Lithium Cobalt Oxide-Based Lithium Secondary Batteries-Toward A Higher Energy Density. *Chemical Society Reviews*, 47(17), pp.6505-6602.
- Wang, M., Wang, Q., Ding, X., Wang, Y., Xin, Y., Singh, P., Wu, F. and Gao, H., 2022, The Prospect and Challenges of Sodium-ion Batteries for Low-Temperature Conditions. *Interdisciplinary Materials*, 1(3), pp.373-395.
- Wang, J., Luo, J., Zhao, B., Zhao, G. and Huang, B., 2023, Structural Stability of $\text{P}_2\text{-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ by Mg Doping. *Ionics*, 29(2), pp.833-842.
- Wang, P.F., Jin, T., Zhang, J., Wang, Q.C., Ji, X., Cui, C., Piao, N., Liu, S., Xu, J., Yang, X.Q. and Wang, C., 2020, Elucidation of The Jahn-Teller Effect in A Pair of Sodium Isomer. *Nano Energy*, 77, p.105167.
- Wang, P.F., Yao, H.R., Liu, X.Y., Zhang, J.N., Gu, L., Yu, X.Q., Yin, Y.X. and Guo, Y.G., 2017. Ti-substituted $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ Cathodes with Reversible $\text{O}_3\text{-P}_3$ Phase Transition for High-Performance Sodium-ion Batteries. *Advanced Materials*, 29(19), p.1700210.
- Wang, P.F., You, Y., Yin, Y.X. and Guo, Y.G., 2018, Layered Oxide Cathodes for Sodium-ion Batteries: Phase Transition, Air Stability, and Performance. *Advanced Energy Materials*, 8(8), p.1701912.
- Wang, R., Wu, S., Zhang, F., Zhao, X., Lin, Z., Wang, C.Z. and Ho, K.M., 2020, Stabilizing the Crystal Structures of NaFePO_4 with Li Substitutions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(25), pp.13975-13980.
- Wang, S., Zhang, J., Gharbi, O., Vivier, V., Gao, M. and Orazem, M.E., 2021, Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(1), p.41.

- Wang, Y., Liu, J., Lee, B., Qiao, R., Yang, Z., Xu, S., Yu, X., Gu, L., Hu, Y.S., Yang, W. and Kang, K., 2015, Ti-substituted Tunnel-type Na_{0.44}MnO₂ Oxide as A Negative Electrode for Aqueous Sodium-ion Batteries. *Nature communications*, 6(1), p.6401.
- Wang, Z.H., Kronmüller, H., Lebedev, O.I., Gross, G.M., Razavi, F.S., Habermeier, H.U. and Shen, B.G., 2002, Phase Transition and Magnetic Anisotropy of (La, Sr) MnO₃ Thin Films. *Physical Review B*, 65(5), p.054411.
- Wang, Z., Feng, X., Bai, Y., Yang, H., Dong, R., Wang, X., Xu, H., Wang, Q., Li, H., Gao, H. and Wu, C., 2021, Probing the Energy Storage Mechanism of Quasi-Metallic Na in Hard Carbon for Sodium-ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 11(11), p.2003854.
- Warner, J.T., 2015. *The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design: Chemistry, Components, Types and Terminology*. Elsevier.
- Wei, C., He, W., Zhang, X., Shen, J. and Ma, J., 2016. Recent progress in hybrid cathode materials for lithium-ion batteries. *New Journal of Chemistry*, 40(4), pp.2984-2999.
- Wei, L., Liu, S.T., Balaish, M., Li, Z., Zhou, X.Y., Rupp, J.L. and Guo, X., 2022, Customizable Solid-State Batteries Toward Shape-Conformal and Structural Power Supplies. *Materials*.
- Wei, Q., 2023, Efficient Power Supply for Electric Vehicles: Sodium-Ion Batteries. *Applied and Computational Engineering*. <https://doi.org/10.54254/2755-2721/12/20230341>.
- Wen, Y., He, K., Zhu, Y., Han, F., Xu, Y., Matsuda, I., Ishii, Y., Cumings, J. and Wang, C., 2014, Expanded graphite As Superior Anode for Sodium-ion Batteries. *Nature communications*, 5(1), p.4033.
- Whittingham, M.S., 1976. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science*, 192(4244), pp.1126-1127.
- Will, G., 2006. The Rietveld Method. *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*, pp.41-72.
- Wu, X., Guo, J., Wang, D., Zhong, G., McDonald, M.J. and Yang, Y., 2015, P2-type Na_{0.66}Ni_{0.33-x}Zn_xMn_{0.67}O₂ as New High-voltage Cathode Materials for Sodium-ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 281, pp.18-26.

- Wu Y, Gaddam R R, Zhang C, Lu H, Wang C, Golberg D, vd., 2020, Stabilising Cobalt Sulphide Nanocapsules with Nitrogen-doped Carbon for high-performance Sodium-ion Storage. *Nano-Micro Lett*, 12(1): 48.
- Wu, Y., Shuang, W., Wang, Y., Chen, F., Tang, S., Wu, X.L., Bai, Z., Yang, L. and Zhang, J., 2024. Recent Progress In Sodium-Ion Batteries: Advanced Materials, Reaction Mechanisms and Energy Applications. *Electrochemical Energy Reviews*, 7(1), p.17.
- Wu, Z., Ni, Y., Tan, S., Hu, E., He, L., Liu, J., Hou, M., Jiao, P., Zhang, K., Cheng, F. and Chen, J., 2023, Realizing High Capacity and Zero Strain in Layered Oxide Cathodes via Lithium Dual-Site Substitution for Sodium-ion Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 145(17), pp.9596-9606.
- Xia, Y., Xiao, Z., Dou, X., Huang, H., Lu, X., Yan, R., Gan, Y., Zhu, W., Tu, J., Zhang, W. and Tao, X., 2013, Green and Facile Fabrication Of Hollow Porous MnO₂/C Microspheres From Microalgae for Lithium-Ion Batteries. *ACS nano*, 7(8), pp.7083-7092.
- Xiang, X., Zhang, K. and Chen, J., 2015, Recent Advances and Prospects Of Cathode Materials For Sodium-Ion Batteries. *Advanced materials*, 27(36), pp.5343-5364.
- Xiao, J., Li, X., Tang, K., Wang, D., Long, M., Gao, H., Chen, W., Liu, C., Liu, H. and Wang, G., 2021, Recent Progress Of Emerging Cathode Materials For Sodium Ion Batteries. *Materials Chemistry Frontiers*, 5(10), pp.3735-3764.
- Xiao, Y., Abbasi, N.M., Zhu, Y.F., Li, S., Tan, S.J., Ling, W., Peng, L., Yang, T., Wang, L., Guo, X.D. and Yin, Y.X., 2020, Layered Oxide Cathodes Promoted By Structure Modulation Technology for Sodium-ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 30(30), p.2001334.
- Xie, B., Sun, B., Gao, T., Ma, Y., Yin, G. and Zuo, P., 2022, Recent Progress of Prussian Blue Analogues As Cathode Materials for Nonaqueous Sodium-ion Batteries. *Coordination Chemistry Reviews*, 460, p.214478.
- Xie, B.X.; Sun, B.Y.; Gao, T.Y.; Ma, Y.L.; Yin, G.P., 2022, Zuo, P.J. Recent Progress of Prussian Blue Analogues as Cathode Materials for Nonaqueous Sodium-ion Batteries. *Coord. Chem. Rev.*, 460, 214478.

- Xie, J., Gu, P. and Zhang, Q., 2017, Nanostructured conjugated polymers: Toward High-Performance Organic Electrodes For Rechargeable Batteries. *ACS Energy Letters*, 2(9), pp.1985-1996.
- Xie, F., Xu, Z., Guo, Z. and Titirici, M.M., 2020, Hard Carbons for Sodium-ion Batteries and Beyond. *Progress in Energy*, 2(4), p.042002.
- Xie, X., Su, D., Zhang, J., Chen, S., Mondal, A.K. and Wang, G., 2015, A Comparative Investigation on The Effects of Nitrogen-Doping into Graphene on Enhancing The Electrochemical Performance of SnO₂/Graphene for Sodium-ion Batteries. *Nanoscale*, 7(7), pp.3164-3172.
- Xie, J., Gu, P. and Zhang, Q., 2017, Nanostructured Conjugated Polymers: Toward High-Performance Organic Electrodes for Rechargeable Batteries. *ACS Energy Letters*, 2(9), pp.1985-1996.
- Xiong, L.B., Li, J.L., Yang, B. and Yu, Y., 2012, Ti³⁺ in The Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties And Photocatalytic Application. *Journal of Nanomaterials*, pp.9-9.
- Xu, H., Chen, H. and Gao, C., 2021, Advanced Graphene Materials for Sodium/Potassium/Aluminum-ion Batteries. *ACS Materials Letters*, 3(8), pp.1221-1237.
- 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}O₂ Cathode Material for Rechargeable Sodium-ion Batteries. *ChemElectroChem*, 1(2), 371-374.
- Xu, H., Yan, Q., Yao, W., Lee, C.S. and Tang, Y., 2022, Mainstream Optimization Strategies for Cathode Materials of Sodium-ion Batteries. *Small Structures*, 3(4), p.2100217.
- Vassilaras, P., Ma, X., Li, X. and Ceder, G., 2012. Electrochemical Properties of Monoclinic NaNiO₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(2), p.A207.
- Venkatesh, M., Priyanga, G.S., Sharma, S., Kanta, P.L.M., Thomas, T., Gopalan, R. and Das, B., 2023. Effect of Dopants and Microstructure on the Electrochemical Cyclic Stability of Layered P2-type Na_{0.67}MnO₂ Prepared by Different Chemical Routes: An experimental and Theoretical Study. *Ceramics International*, 49(4), pp.6654-6665.

- Yabuuchi, N. and Komaba, S., 2014. Recent Research Progress on Iron-and Manganese-based Positive Electrode Materials for Rechargeable Sodium Batteries. *Science and Technology of Advanced Materials*, 15(4), p.043501.
- Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M. and Komaba, S., 2014. Research Development on Sodium-ion Batteries. *Chemical reviews*, 114(23), pp.11636-11682.
- Yabuuchi, N., Kajiyama, M., Iwatate, J., Nishikawa, H., Hitomi, S., Okuyama, R., Usui, R., Yamada, Y. and Komaba, S., 2012. P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ Made From Earth-abundant Elements for Rechargeable Na Batteries. *Nature Materials*, 11(6), pp.512-517.
- Yadav, P., Shelke, V., Patrike, A. and Shelke, M., 2023, Sodium-based Batteries: Development, Commercialization Journey and New Emerging Chemistries. *Oxford Open Materials Science*, 3(1), p.itac019.
- Yan, M., Xu, K., Chang, Y.X., Xie, Z.Y. and Xu, S., 2023. Cu/Ti co-doping Boosting P2-type Fe/Mn-based Layered Oxide Cathodes for High-Performance Sodium Storage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 651, pp.696-704.
- Yang, D.; Liao, X.-Z.; Huang, B.; Shen, J., 2013, He, Y.-S.; Ma, Z.-F. A $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{NaCl}$ Solid Solution Cathode Material with an Enhanced Electrochemical Performance for Sodium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A*, 1, 13417–13421.
- Yang, H., Wang, D., Liu, Y., Liu, Y., Zhong, B., Song, Y., Kong, Q., Wu, Z. and Guo, X., 2024, Improvement of Cycle Life for Layered Oxide Cathodes in Sodium-ion Batteries. *Energy & Environmental Science*, 17(5), pp.1756-1780.
- Yang, Q., Wang, P.F., Guo, J.Z., Chen, Z.M., Pang, W.L., Huang, K.C., Guo, Y.G., Wu, X.L. and Zhang, J.P., 2018, Advanced P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{7/12}\text{Fe}_{1/12}\text{O}_2$ Cathode Material with Suppressed P2–O2 Phase Transition Toward High-Performance Sodium-ion Battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(40), pp.34272-34282.
- Yang, T., Huang, Y., Zhang, J., Zhu, H., Ren, J., Li, T., Gallington, L.C., Lan, S., Yang, L. and Liu, Q., 2022, Insights into Ti doping for stabilizing the $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ Cathode in Sodium Ion Battery. *Journal of Energy Chemistry*, 73, pp.542-548.
- Yao, L., Zou, P., Wang, C., Jiang, J., Ma, L., Tan, S., Beyer, K.A., Xu, F., Hu, E. and Xin, H.L., 2022, High-entropy and Superstructure-Stabilized Layered Oxide Cathodes for Sodium-ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 12(41), p.2201989.

- Yi, H.; Qin, R., Ding, S., Wang, Y., Li, S., 2020, Zhao, Q., Pan, F. Structure and Properties of Prussian Blue Analogues in Energy Storage and Conversion Applications. *Adv. Funct. Mater*, 31, 2006970.
- Yoshino, A., Sanechika, K. and Nakajima, T., Asahi Kasei Kogyo KK, 1987, Secondary Battery. U.S. Patent 4,668,595.
- You, Y., Dolocan, A., Li, W. and Manthiram, A., 2018, Understanding the Air-exposure Degradation Chemistry at A Nanoscale of Layered Oxide Cathodes for Sodium-ion Batteries. *Nano letters*, 19(1), pp.182-188.
- You, Y. and Manthiram, A., 2018, Progress in High-Voltage Cathode Materials for Rechargeable Sodium-ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 8(2), p.1701785.
- Yu, T., Li, G., Duan, Y., Wu, Y., Zhang, T., Zhao, X., Luo, M. and Liu, Y., 2023, The Research and Industrialization Progress and Prospects of Sodium Ion Battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 958, p.170486.
- Yuan, D., Hu, X., Qian, J., Pei, F., Wu, F., Mao, R., ... & Cao, Y., 2014, P2-type Na_{0.67}Mn_{0.65}Fe_{0.2}Ni_{0.15}O₂ Cathode Material with High-Capacity for Sodium-ion Battery. *Electrochimica Acta*, 116, 300-305.
- Yuan, Z., Xuehang, W., Wenwei, W. and Kaituo, W., 2014. Synthesis and Electrochemical Performance of Na_{0.7}Fe_{0.7}Mn_{0.3}O₂ as A Cathode Material for Na-Ion Battery. *Ceramics International*, 40(8), pp.13679-13682.
- Yuliantika, D., Taufiq, A., Hidayat, A., Sunaryono, Hidayat, N. and Soontaranon, S., 2019, April. Exploring Structural Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles From Natural Sand. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 515, p. 012047). IOP Publishing.
- Zan, F., Yao, Y., Savilov, S.V., Suslova, E. and Xia, H., 2020, Layered-tunnel Structured Cathode for High Performance Sodium-ion Batteries. *Functional Materials Letters*, 13(04), p.2051016.
- Zhang, D., Tan, C., Ou, T., Zhang, S., Li, L. and Ji, X., 2022. Constructing Advanced Electrode Materials for Low-Temperature Lithium-ion Batteries: A review. *Energy Reports*, 8, pp.4525-4534.

- Zhang, H., Gao, Y., Liu, X.H., Yang, Z., He, X.X., Li, L., Qiao, Y., Chen, W.H., Zeng, R.H., Wang, Y. and Chou, S.L., 2022, Organic Cathode Materials For Sodium-ion Batteries: From Fundamental Research to Potential Commercial Application. *Advanced Functional Materials*, 32(4), p.2107718.
- Zhang, J., Wang, W., Wang, W., Wang, S. and Li, B., 2019, Comprehensive Review of P2-type $\text{Na}_2/3\text{Ni}_1/3\text{Mn}_2/3\text{O}_2$, A Potential Cathode for Practical Application of Na-ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(25), pp.22051-22066.
- Zhang, R., Lu, Z., Yang, Y. and Shi, W., 2018, First-Principles Investigation of The Monoclinic NaMnO_2 Cathode Material for Rechargeable Na-ion Batteries. *Current Applied Physics*, 18(11), pp.1431-1435.
- Zhang, T., Li, C., Wang, F., Noori, A., Mousavi, M.F., Xia, X. and Zhang, Y., 2022, Recent Advances in Carbon Anodes for Sodium-ion Batteries. *The Chemical Record*, 22(10), p.e202200083.
- Zhang, X., Zhou, Y.N., Yu, L., Zhang, S.Y., Xing, X.X., Wang, W. and Xu, S., 2021, Suppressing Multiphase Transitions of an $\text{O}_3\text{-NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ Cathode by Iron and Magnesium Co-Doping Towards Sodium-ion Batteries. *Materials Chemistry Frontiers*, 5(14), pp.5344-5350.
- Zhang, X., Qiu, F., Jiang, K., He, P., Han, M., Guo, S. and Zhou, H., 2020, Improving the Structural and Cyclic Stabilities of P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$ Cathode Material via Cu and Ti Co-substitution for Sodium ion Batteries. *Chemical Communications*, 56(46), pp.6293-6296.
- Zhang, X., Rui, X., Chen, D., Tan, H., Yang, D., Huang, S. and Yu, Y., 2019, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: An Advanced Cathode for Sodium-ion Batteries. *Nanoscale*, 11(6), pp.2556-2576.
- Zhang, Z.J. and Ramadass, P., 2012, Lithium-ion Battery Systems and Technology. In *Batteries for Sustainability: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology* (pp. 319-357). New York, NY: Springer New York.
- Zhao, L., Zhang, T., Li, W., Li, T., Zhang, L., Zhang, X. and Wang, Z., 2022, Engineering of Sodium-ion Batteries: Opportunities and challenges. *Engineering*.
- Zhao, L., Zhang, T., Li, W., Li, T., Zhang, L., Zhang, X. and Wang, Z., 2023. Engineering of Sodium-ion Batteries: Opportunities and Challenges. *Engineering*, 24, pp.172-183.

- Zhao, J., Xu, J., Lee, D.H., Dimov, N., Meng, Y.S. and Okada, S., 2014. Electrochemical and Thermal Properties of P2-type $\text{Na}_2/3\text{Fe}_1/3\text{Mn}_2/3\text{O}_2$ for Na-ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 264, pp.235-239.
- Zhao, R.; Liang, Z.; Zou, R.; Xu, Q., 2018, Metal-Organic Frameworks for Batteries. *Joule* 2, 2235–2259.
- Zhao Q, Gaddam R R, Yang D, Strounina E, Whittaker A K, and Zhao X S., 2018, Pyromellitic Dianhydride-Based Polyimide Anodes for Sodium-ion Batteries. *Electrochimica Acta*, 265: 702–708.
- Zhao, W., Tanaka, A., Momosaki, K., Yamamoto, S., Zhang, F., Guo, Q. and Noguchi, H., 2015, Enhanced Electrochemical Performance of Ti Substituted P2- $\text{Na}_2/3\text{Ni}_1/4\text{Mn}_3/4\text{O}_2$ Cathode Material for Sodium-ion Batteries. *Electrochimica Acta*, 170, pp.171-181.
- Zhao, W., Tsuchiya, Y. and Yabuuchi, N., 2019, Influence of Synthesis Conditions on Electrochemical Properties of P2-Type $\text{Na}_2/3\text{Fe}_2/3\text{Mn}_1/3\text{O}_2$ for Rechargeable Na Batteries. *Small Methods*, 3(4), p.1800032.
- Zheng, C., Radhakrishnan, B., Chu, I.H., Wang, Z. and Ong, S.P., 2017, Effects of Transition-Metal Mixing on Na Ordering and Kinetics in Layered P 2 Oxides. *Physical Review Applied*, 7(6), p.064003.
- Zheng, M., Zhang, H., Gong, X., Xu, R., Xiao, Y., Dong, H., Liu, X. and Liu, Y., 2013, A Simple Additive-Free Approach for The Synthesis of Uniform Manganese Monoxide Nanorods with Large Specific Surface Area. *Nanoscale Research Letters*, 8, pp.1-7.
- Zheng, L., Wang, Z., Wu, M., Xu, B. and Ouyang, C., 2019, Jahn–Teller Type Small Polaron Assisted Na Diffusion In NaMnO_2 As A Cathode Material for Na-ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(11), pp.6053-6061.
- Zheng, Y., Xie, H., Li, J., Hui, K.S., Yu, Z., Xu, H., Dinh, D.A., Ye, Z., Zha, C. and Hui, K.N., 2024. Insights into the Jahn-Teller Effect In Layered Oxide Cathode Materials for Potassium-ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 14(14), p.2400461.
- Zhou, D., Huang, W., Lv, X., & Zhao, F., 2019, A novel P2/O3 biphase $\text{Na}_0.67\text{Fe}_0.425\text{Mn}_0.425\text{Mg}_0.15\text{O}_2$ as Cathode for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 421, 147-155.

- Zhou, D., Zeng, C., Xiang, J., Wang, T., Gao, Z., An, C., & Huang, W., 2022, Review on Mn-Based and Fe-Based Layered Cathode Materials For Sodium-ion Batteries. *Ionics*, 1-12.
- Ziegler, M.S. and Trancik, J.E., 2021, Re-examining Rates of Lithium-ion Battery Technology Improvement and Cost Decline. *Energy & Environmental Science*, 14(4), pp.1635-1651.
- Zuo, W. and Yang, Y., 2022, Synthesis, Structure, Electrochemical Mechanisms, and Atmospheric Stability of Mn-Based Layered Oxide Cathodes For Sodium Ion Batteries. *Accounts of Materials Research*, 3(7), pp.709-720.
- Zuo, W., Innocenti, A., Zarrabeitia, M., Bresser, D., Yang, Y. and Passerini, S., 2023, Layered Oxide Cathodes For Sodium-ion Batteries: Storage Mechanism, Electrochemistry, and Techno-Economics. *Accounts of chemical research*, 56(3), pp.284-296.
- Zuo, W., Liu, X., Qiu, J., Zhang, D., Xiao, Z., Xie, J., Ren, F., Wang, J., Li, Y., Ortiz, G.F. and Wen, W., 2021, Engineering Na⁺-Layer Spacings to Stabilize Mn-Based Layered Cathodes For Sodium-ion Batteries. *Nature Communications*, 12(1), p.4903.
- Zuo, W., Qiu, J., Liu, X., Zheng, B., Zhao, Y., Li, J., He, H., Zhou, K., Xiao, Z., Li, Q. and Ortiz, G.F., 2020, Highly-stable P2-Na0.67MnO2 Electrode Enabled by Lattice Tailoring and Surface Engineering. *Energy Storage Materials*, 26, pp.503-512.
- Zuo, W., Innocenti, A., Zarrabeitia, M., Bresser, D., Yang, Y. and Passerini, S., 2023, Layered Oxide Cathodes For Sodium-Ion Batteries: Storage Mechanism, Electrochemistry, and Techno-Economics. *Accounts of chemical research*, 56(3), pp.284-296.

İnternet Kaynakları

- 1- <https://ourworldindata.org/population-growth> (08/04/2024)
- 2- <https://www.economist.com/schools-brief/2020/05/23/the-worlds-energy-system-must-be-transformed-completely?> (08/04/2024)
- 3- <https://www.economist.com/schools-brief/2020/05/23/the-worlds-energy-system-must-be-transformed-completely?> (08/04/2024)
- 4- <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption> (08/04/2024)
- 5- <https://rigaku.com/resources/techniques/x-ray-diffraction-xrd> (23/12/2024)

Whba, R., Altundag, S., Aydin, M.G., Kalyoncuoglu, B., Ozgul, M., Depci, T., Altin, S. and Sahinbay, S., 2024. Exploring the Impact of Lanthanum on Sodium Manganese Oxide Cathodes: Insight into Electrochemical Performance. *Energy Technology*, 12(10), p.2400824.

Kalyoncuoğlu, B., Altın, S., & Özgöl, M., 2024, Sodyum-iyon Pillerde Kullanılan MnFe-Bazlı Katotlarda Ni Etkisinin Araştırılması. *Journal of Materials and Mechatronics: A*, 5(2), 383-397.

Sözli Bildiriler :

Burcu Kalyoncuoglu, Serdar Altin, Metin Ozgul, ‘‘Sodyum İyon Bataryalar için Ni ve Al Katkılı P2 Tip NaFeMn Katot Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu’’, 2nd International Symposium on Characterization (ISC’22), Afyonkarahisar, 2022.

Burcu Kalyoncuoglu, Serdar Altin, Metin Ozgul ‘‘Investigation of Ti Effect on P2-type NaMnFeO₂ Cathode Materials for Sodium-ion Batteries’’, 9th International Conference on Materials Science and Nanotechnology for Next Generation (MSNG 2022), - Uluslararası – Ankara, 2022.

Burcu Kalyoncuoglu, Sebahat Altundag, Serdar Altin, Metin Ozgul ‘‘Investigation of Ni Effect on Mn-Fe-Based Multi-transition Metal Layered Cathode Materials for Sodium-ion Batteries’’, 21st International Metallurgy and Materials Congress (IMMC 2022), Istanbul, 2022.