

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**SODYUM İYON PİLLERDE KATOT AKTİF MADDE
OLARAK KULLANILAN $O_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$
MADDESİNİN ELEKTROKİMYASAL
PERFORMANSININ Ca KATKILAMA İLE ARTIRILMASI**

**Hazırlayan
Yusuf TAŞ**

**Danışman
Prof. Dr. Şaban PATAT
II. Danışman
Prof. Dr. Ferhat DALDABAN**

Doktora Tezi

**Ağustos 2022
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**SODYUM İYON PİLLERDE KATOT AKTİF MADDE
OLARAK KULLANILAN $O_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$
MADDESİNİN ELEKTROKİMYASAL
PERFORMANSININ Ca KATKILAMA İLE ARTIRILMASI
(Doktora Tezi)**

**Hazırlayan
Yusuf TAŞ**

**Danışman
Prof. Dr. Şaban PATAT
II. Danışman
Prof. Dr. Ferhat DALDABAN**

Bu çalışma; Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından 118C065 kodlu ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FDK-2020-10421 kodlu projeler ile desteklenmiştir.

**Ağustos 2022
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Yusuf TAŞ

İmza

“Sodyum İyon Pillerde Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan $\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ Maddesinin Elektrokimyasal Performansının Ca Katkılama İle Artırılması” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan
Yusuf TAŞ

Danışman
Prof. Dr. Şaban PATAT

Elektrik Elektronik Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Ömer Galip SARAÇOĞLU

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımın gerçekleştirilmesi süresince başından sonuna kadar her türlü yardım, tavsiye ve fedakârlığı esirgemeyen, karşılaştığım problemlerin çözümünde deneyimlerinden faydalandığım, deneysel çalışmalar boyunca laboratuvar imkânlarını sağlayan sayın danışman hocam Prof. Dr. Şaban PATAT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son yıllarda pil teknolojisindeki gelişmeleri ön görerek Aspilsan/TUBİTAK iş birliği kapsamında gerçekleştirilen projeye beni yönlendiren ve bu süreçte eş danışmanlığımı yürüten sayın hocam Prof. Dr. Ferhat DALDABAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım süresince değerli önerilerini esirgemeyip, beni olumlu bir şekilde yönlendiren, tez izleme komite hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Nurettin ÜSTKOYUNCU ve Dr. Öğr. Üyesi Hasan ZORLU'ya ayrıca teşekkür ederim.

Akademik çalışmalarımız sırasında her türlü çalışmayı birlikte yürüttüğümüz çalışma arkadaşım Ferhat ŞANLI'ya teşekkür ederim. Ayrıca batarya çalışma grubunda bulunan, tezin belli aşamalarında bana yardımcı olan, Nur ŞAŞMAZ, Selver EKER ve İbrahim KABAK'a ve Yakup YILMAZ'a teşekkür ederim.

Beni yetiştiren, bugünlere getiren sevgili anne, babama ve bu süreçte beni her konuda teşvik eden, yalnız bırakmayan, fazladan çalışma yaptığım dönemlerde dahi saygı duyup anlayış gösteren değerli eşim Merve TAŞ'a, son olarak biricik oğlum Hamza Eren TAŞ ve daha doğmamış olan kızıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarına maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumuna (118C065 nolu proje) ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine teşekkür ederim.

Yusuf TAŞ

Ağustos 2022

**SODYUM İYON PİLLERDE KATOT AKTİF MADDE OLARAK
KULLANILAN O₃-Na_{0.9}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O₂ MADDESİNİN
ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSININ Ca KATKILAMA İLE
ARTIRILMASI**

Yusuf TAŞ

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi, Ağustos 2022
Danışman: Prof. Dr. Şaban PATAT**

ÖZET

Tabakalı yapıya sahip O₃-Na_{0.9}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}] maddesi Co/Ni içermeyen, ucuz ve kolay sentezlenebilen bir katot aktif maddedir. Ancak O₃-Na_{0.9}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}] katot aktif maddesi havada kararsız ve şarj/deşarj sırasında faz dönüşümü nedeniyle kapasite kaybına uğramaktadır. Bu çalışmada O₃-Na_{0.9}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}] maddesinin havada kararlılığı artırmak, faz dönüşümü ve kapasite kaybını azaltmak için bir kısım mangan iyonu yerine Ca²⁺ iyonu katkılıdır. O₃-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}], O₃-Na_{0.9}[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}], Ca²⁺ katkılı O₃-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}] ve Ca²⁺ katkılı O₃-Na_{0.9}[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}] katot aktif maddeleri birlikte çöktürme metodu ile sentezlendi.

Sentezlenen maddeler, X-ışınları toz kırınımı, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu, havada kararlılık ve iletkenlik ölçümü metotları ile karakterize edildi. Havada kararlılık ve iletkenlik ölçüm sonuçlarına göre Ca²⁺ katkılı O₃-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}] ve Ca²⁺ katkılı O₃-Na_{0.9}[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}] katot aktif maddelerinin havada katkısız olanlardan daha kararlı ve iletkenlik değerlerinin daha yüksek olduğu bulundu.

Elektrokimyasal ölçüm sonuçlarına göre katot aktif maddeler arasında Ca²⁺ katkılı O₃-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}] maddesinin 0.1C (16 mA/g) akım değerinde ve 1.5-4.05 V (Na/Na⁺ çiftine karşı) potansiyel aralığındadeşarj kapasitesi (115.6 mAh/g) ve 56 döngüden sonrası kapasite korunumunun (%95.8) diğerlerinininkinden daha büyük olduğu bulundu. Bütün bu sonuçlar Ca²⁺ katkılı O₃-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}] maddesinin ticari sodyum iyon pillerde kullanma potansiyelinin olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Sodyum iyon piller, Tabakalı metal oksitler, Katot aktif maddeler, Ca katkılama

ENHANCEMENT OF THE ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF Ca SUBSTITUTED O3-Na_{0.9}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O₂ CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR SODIUM ION BATTERIES

Yusuf TAŞ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

PhD Thesis, August 2022

Supervisor: Prof. Dr. Şaban PATAT

ABSTRACT

The Ni/Co free layered O3-Na_{0.9}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}] is cheap and easily synthesized cathode active material for rechargeable sodium ion batteries. However, the cathode material, O3-Na_{0.9}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}] is unstable in air and suffers a loss of capacity due to phase change during charge/discharge. In this study, Ca²⁺ ions were substituted for some Mn ions in O3-Na_{0.9}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}] material to increase its stability of in air, to reduce phase transformation and capacity loss. O3-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}], O3-Na_{0.9}[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}], Ca²⁺ doped O3-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}] and Ca²⁺ doped O3-Na_{0.9}[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}] cathode active materials were synthesized by coprecipitation method.

The synthesized materials were characterized using X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, air stability and conductivity measurements.

According to the stability in air and conductivity measurement results, it was found that Ca²⁺ doped O3-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}] and Ca²⁺ doped O3-Na_{0.9}[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}] cathode active materials are more stable in air than undoped ones and their conductivity values higher.

According to the results of the electrochemical measurement, the Ca²⁺ doped O3-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}] material among the cathode active materials has higher discharge capacity (115.6 mAh/g) and capacity retention (95.8%) after 56 charge/discharge cycles at a current value of 0.1C (16 mA/g) and a potential range of 1.5-4.05 V (vs Na/Na⁺). All these results show that Ca²⁺ doped O3-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}] cathode material has the potential to be used in commercial sodium ion batteries.

Keywords: Sodium ion batteries, Layered metal oxide, Cathode active material, Ca doping

İÇİNDEKİLER

SODYUM İYON PİLLERDE KATOT AKTİF MADDE OLARAK KULLANILAN $O_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ MADDESİNİN ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSININ Ca KATKILAMA İLE ARTIRILMASI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
ONAY	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	xii
TABLolar LİSTESİ.....	xv
ŞEKİLLER LİSTESİ	xvi
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Enerji Depolama Sistemleri	4
1.1.1. Mekanik Enerji Depolama Sistemleri	5
1.1.1.1. Pompaj Hidroelektrik Enerji Depolama.....	5
1.1.1.2. Basınçlı Hava Enerji Depolama.....	6
1.1.1.3. Volan Enerji Depolama	7
1.1.2. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri	7
1.1.2.1. Piller	8
1.1.2.1.1. Temel Kavramlar	9
1.1.2.1.3. Nikel Kadmiyum Piller (NiCd)	11
1.1.2.1.4. Nikel Metal Hidrür Piller (NiMH)	11
1.1.2.1.5. Lityum İyon Piller	12
1.1.2.1.6. Sodyum Nikel Klorür Piller	12
1.1.2.1.7. Metal Hava Pilleri	13

1.1.2.2. Yakıt Hücreleri.....	13
1.1.3. Elektriksel Enerji Depolama Sistemleri.....	14
1.1.3.1. Süperkapasitörler.....	14
1.1.3.2. Süperiletken Manyetik Enerji Depolama Sistemleri (SMED).....	15
1.1.4. Kimyasal Enerji Depolama Sistemleri	15
1.1.4.1. Hidrojen	15
1.1.4.2. Biyoyakıtlar	16
1.1.5. Termal Enerji Depolama	16
1.2. Sodyum İyon Piller.....	17
1.2.1 Sodyum İyon Pillerin Çalışma Prensibi	19
1.2.2. Anot Aktif Maddeler.....	20
1.2.2.1. Karbon Esaslı Maddeler.....	21
1.2.2.2. Geçiş Metal Oksit (TMO) Temelli Anot Malzemeler	22
1.2.2.2.1. Kobalt Oksit (Co_3O_4) Anot Maddeler	22
1.2.2.2.2. Kalay Esaslı Oksit Anot Aktif Maddeler	22
1.2.2.3. Geçiş Metali Sülfür (TMS) Esaslı Anot Aktif Maddeler	23
1.2.2.4. Alaşımlar	23
1.2.2.4.1. Kalay ve Silisyum Esaslı Alaşımlar	24
1.2.2.5. Fosfor Esaslı Alaşımlar	25
1.2.2.6. Organik Bileşikler	25
1.2.3. Elektrolitler.....	26
1.2.4. Bağlayıcılar	26
1.2.5. Katot Aktif Maddeler	27
1.2.6. Polianyonik Bileşikler	28
1.2.7. Prusya Mavisi Türevleri	30
1.2.8. Tabakalı Metal Oksitler	31
1.2.8.1. Na_xCoO_2	32
1.2.8.2. NaCrO_2	34
1.2.8.3. Na_xMnO_2	35
1.2.8.4. Na_xVO_2	36
1.2.8.5. P2—Tipi Tabakalı Metal Oksitler	36
1.2.8.6. P3—Tipi Tabakalı Metal Oksitler	38
1.2.8.7. Çok Fazlı Tabakalı Oksitler	39

1.2.8.8. O3—Tipi Tabakalı Metal Oksitler	41
--	----

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Giriş	44
2.2. Katot Aktif Maddelerin Sentezi	45
2.3. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu	46
2.3.1. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)	46
2.3.2. Elementel Analiz ve Havada Kararlılık Ölçümleri	47
2.3.3. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri (FESEM) ..	47
2.3.4. İletkenlik Ölçümü	48
2.4. Elektrokimyasal Çalışmalar	49
2.4.1. Elektrolitin Hazırlanması	49
2.4.1.1. Propilen Karbonatın Saflaştırılması	49
2.4.1.2. Sodyum Hekzaflorofosfat Tuzunun (NaPF ₆) Saflaştırılması	49
2.4.2. Katot ve Anot Elektrotların Hazırlanması	50
2.4.2.1. Katot Elektrotunun Hazırlanması	50
2.4.2.2. Anot Elektrotunun Hazırlanması	51
2.4.3. Separatörün Hazırlanması	52
2.4.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümleri	52
2.4.4. Kronopotansiyometrik Ölçümler	52

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. X-Işınları Toz Kırınımı Ölçümleri	54
3.2. Katot Aktif Maddelerin Havada Kararlılık ve Elementel Analiz Ölçümleri ...	62
3.3. İletkenlik Ölçümleri	64
3.4. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri (FESEM)	64
3.5. Elektrokimyasal Ölçümler	67
3.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Ölçümleri	71

4. BÖLÜM

SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Sodyum İyon Pillerde Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan $\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ Maddesinin Elektrokimyasal Performansının Ca Katkılama İle Artırılması.....	74
KAYNAKÇA	77
ÖZGEÇMİŞ.....	95



KISALTMALAR

μm	: Mikrometre
Å	: Armstrong
AC	: Aktif Karbon
Ahr	: Amper-saat
BESS	: Batarya Enerji Depolama Sistemi
Ca	: Kalsiyum
CAES	: Sıkıştırılmış Hava Enerji Depolama
CE	: Coulombic Verim
CMC	: Karboksimetil Selüloz
Co	: Kobalt
CO ₂	: Karbondioksit
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
DEC	: Dietilen Karbonat
DL	: Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör
DMC	: Dimetil Karbonat
DME	: Dimetil Etilen
EC	: Etilen Karbonat
EMC	: Etil Metil Karbonat
ESS	: Enerji Depolama Sistemi
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
Ge	: Germanyum
GW	: Giga Watt
HEV	: Hibrit Elektrikli Araçlar
Kg	: Kilogram
kV	: Kilo Volt
kWh	: Kilo Watt saat
Li	: Lityum
Li ₂ CO ₃	: Lityum Karbonat
LIBs	: Lityum iyon Batarya
LiCoO	: Lityum Kobalat Oksit

LiNiO ₂	: Lityum Nikel Oksit
LiPF ₆	: Lityum hekzaflorafosfat
mAh/g	: Gram başına mili amper saat
MJ	: Megajouls
Mn	: Mangan
MW	: Megawatt
Na	: Sodyum
Na ₂ CO ₃	: Sodyum Karbonat
NaClO ₄	: Sodyumperklorat
NaPF ₆	: Sodyum hekzaflorafosfat
NaS	: Sodyum Sülfür Batarya
NCB	: Nikel-Kadmiyum Batarya
Ni	: Nikel
NIBs	: Sodyum İyon Batarya
nm	: Nanometre
NMH	: Nikel-Metal Hibrit
NMP	: N-Metil-2 pirrolidon
Pb	: Kurşun
PC	: Propilen Karbonat
PEM	: Polimer Elektrolit Membran
PEMFC	: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi
PVdF	: Polivinidilen Florür
S	: Kükürt
S cm ⁻¹	: Santimetre Siemens
Sb	: Antimon
SEI	: Elektrolit Yüzey Arafazı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SHE	: Standart Hidrojen Elektrot
Si	: Silisyum
SMES	: Süperiletken Manyetik Enerji Depolama
SOFC	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
THF	: Tetrahidrofuran
Ti	: Titanyum

TiO ₂	: Titanyum dioksit
UPS	: Güç Kaynağı
V	: Potansiyel
VC	: Vinilen Karbonat
XRD	: X-ışını Toz Kırınımı
ZEBRA	: Sodyum Nikel Klorür Batarya (Na-NiCl ₂)
SEMED	: Süper İletken Manyetik Enerji Depolama



TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	10 Ah kapasiteye sahip hücrenin C-oranları.....	10
Tablo 1.2.	Metal hava pillerinde kullanılan metallerin özellikleri.....	13
Tablo 1.3.	Sodyum ve lityum elementlerinin özelliklerinin karşılaştırılması.....	17
Tablo 1.4	500-800°C arasında ve bar oksijen basıncı altında sentezlenen Na_xCoO_2 fazları	32
Tablo 3.1.	$\text{O}_3\text{-Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$, $\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$, $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$, $\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ katot aktif maddelerinin ölçülen ve Rietveld metodu ile hesaplanan XRD toz desenlerinin uyum parametreleri ve hesaplanan birim hücre parametreleri.....	62
Tablo 3.2.	Yeni sentezlenen ve 1 gün ve 1 hafta havada bekletilen katot aktif maddelerin atık NaOH, Na_2CO_3 ve Na^+ miktarları.....	63
Tablo 3.3.	$\text{O}_3\text{-Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$, $\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$, $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$, $\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ katot aktif maddelerin ölçülen DC iletkenlik değerleri. 64	64
Tablo 3.4.	Katot aktif maddelerin EIS ölçümü ile elde edilen R_e , R_{ct} ve D_{Na^+} değerleri	73

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Enerji depolama teknolojilerinin sınıflandırılması	5
Şekil 1.2.	Hidroelektrik depolama tesisi	6
Şekil 1.3.	Basınçlı hava depolamalı elektrik santrali	6
Şekil 1.4.	Volan enerji depolama tesisi sistem bileşenleri	7
Şekil 1.5.	Elektrokimyasal enerji sistemlerinin şebekeye bağlı kapasitesi (MW)	8
Şekil 1.6.	Pilin temel görünümü.....	9
Şekil 1.7.	Süperkapasitörün şematik gösterimi	14
Şekil 1.8.	Rüzgar enerjisi kullanılarak termal enerji depolama sistemi.....	16
Şekil 1.9.	Sodyum iyon pil bileşenleri	19
Şekil 1.10.	Sodyum iyon pillerin çalışma prensibi	19
Şekil 1.11.	Sert karbon elektrotların tipik şarj/deşarj voltaj profilleri	21
Şekil 1.12.	Sodyum iyon pillerde kullanılan elektrolitler	26
Şekil 1.13.	Sodyum iyon pillerde kullanılan bağlayıcılar	27
Şekil 1.14.	Bazı elementlerin yer kabuğundaki bolluğu	27
Şekil 1.15.	Sodyum iyon piller ilgili yapılan yayınların yıllara göre dağılımı	28
Şekil 1.16.	Tabakalı geçiş metal oksit yapıların sınıflandırılması	31
Şekil 1.17.	O ₃ -NaCoO ₂ katot aktif maddesinin şarj/deşarj voltaj profili.....	33
Şekil 1.18.	P2 fazının şarj/deşarj voltaj profili.....	33
Şekil 1.19.	NaCrO ₂ katot aktif maddesinin şarj/deşarj voltaj profili	34
Şekil 1.20.	□-NaMnO ₂ katot maddesinin 1 M NaPF ₆ (EC/PC/DMC) elektrolit çözeltisi kullanarak 2-4.2V voltaj aralığı ve C/20 akım oranında döngü performansı	35
Şekil 2.1.	Yapılan deneysel çalışmaların şematik gösterimi.....	45
Şekil 2.2.	X-Işını toz kırınım cihazı (PANalytic EMPYREAN).....	46
Şekil 2.3.	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskop cihazı (ZEISS, GEMINI 500)	48
Şekil 2.4.	Swagelok tipi iki elektrotlu hücre	49
Şekil 2.5.	Schlenk hattı (dinamik vakum düzeneği)	50
Şekil 2.6.	Elektrot kaplama cihazı (MTI marka MSK-AFA-III model)	51
Şekil 2.7.	Argon gaz kabini (MBRAUN Unilab).....	51

Şekil 2.8.	CR2032 tipi düğme pilin yapısı	53
Şekil 3.1.	Katkısız $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ katot maddesinin XRD toz deseni.	56
Şekil 3.2.	Katkısız $\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ katot maddesinin XRD toz deseni.	56
Şekil 3.3.	Ca^{2+} katkılı $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni.....	57
Şekil 3.4.	Ca^{2+} katkılı $\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni	57
Şekil 3.5.	Yeni sentezlenen (havada<3saat) $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni Rietveld analizi	58
Şekil 3.6.	1 Hafta havada bekletilen $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni Rietveld analizi	58
Şekil 3.7.	Yeni sentezlenen (havada<3saat) $\text{O}_3\text{-Na}_{0.90}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni Rietveld analizi	59
Şekil 3.8.	1 Hafta havada bekletilen $\text{O}_3\text{-Na}_{0.90}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni Rietveld analizi	59
Şekil 3.9.	Yeni sentezlenen (havada<3saat) Ca^{2+} katkılı $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni Rietveld analizi	60
Şekil 3.10.	1 Hafta havada bekletilen Ca^{2+} katkılı $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni Rietveld analizi	60
Şekil 3.11.	Yeni sentezlenen (havada <3 saat) $\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni Rietveld analizi	61
Şekil 3.12.	1 Hafta havada bekletilen Ca^{2+} katkılı $\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni Rietveld analizi	61
Şekil 3.13.	$\text{O}_3\text{-Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ maddesinin alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	65
Şekil 3.14.	$\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ maddesine ait alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	65

- Şekil 3.15. $\text{O3-Na[Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ maddesine ait alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu görüntüleri 66
- Şekil 3.16. $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ maddesine ait alan emisyonlu taramalı 66
- Şekil 3.17. (a) $\text{O3-Na[Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$ ve (b) $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$ katot aktif maddelerin 1.5V-4.05V (Na/Na^+ redoks çiftine karşı) potansiyel aralığında ve 0.1C (16 mA/g) akım yoğunluğunda ilk 3 döngü şarj/deşarj eğrileri 68
- Şekil 3.18. (a) $\text{Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ ve (b) $\text{Na[Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ katot aktif maddelerin 1.5V-4.05V (Na/Na^+ redoks çiftine karşı) potansiyel aralığında ve 0.1C (16 mA/g) akım yoğunluğunda ilk 3 döngü şarj/deşarj eğrileri. 69
- Şekil 3.19. Na/ağırlıkça 95:5 oranında PC: EC karışımındaki 0.6M NaPF_6 çözeltisi/ $\text{O3-Na[Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$, $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$, $\text{O3-Na[Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ ve $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ yarı hücrelerinin 1.5-4.05 V potansiyel aralığında ve 0.5C akım yoğunluğunda spesifikdeşarj kapasitelerinin döngü sayısı ile değişimi. 71
- Şekil 3.20. $\text{O3-Na[Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$, $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$, Ca^{2+} katkılı $\text{O3-Na[Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ ve Ca^{2+} katkılı $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ katot elektotlarının 56 şarj/deşarj sonrası Nyquist eğrileri 72
- Şekil 3.21. $\text{O3-Na[Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$, $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$, Ca^{2+} katkılı $\text{O3-Na[Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ ve Ca^{2+} katkılı $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ katot aktif maddelerin düşük frekans bölgesinde $Z'-\omega^{-0.5}$ eğrileri. 73

GİRİŞ

Son yıllarda, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de her geçen gün teknolojinin ilerlemesi ile enerjiye olan ihtiyaç da doğru orantılı olarak artmaktadır. Artan enerji ihtiyacını karşılamak için, enerjinin korunması, depolanması, sürdürülebilirliği ve verimliliği konusundaki araştırmalar önem kazanmıştır. Günümüzde enerji ihtiyacı genellikle fosil yakıtlar ve nükleer santrallerden karşılanmaktadır. Fakat fosil yakıtlar günden güne tükenmekte ve çevre kirliliğine yol açmaktadır. Ayrıca, fosil yakıtların yanması ile ortaya çıkan zararlı gazların (NO_x , CO_x) atmosferdeki miktarlarının artması asit yağmurlarına, sera etkisine ve ozon tabakasının zarar görmesine neden olmaktadır. Fosil yakıtların bu türlü dezavantajlarının olması ve artan enerji talebi nedeni ile enerji depolama sistemleri ve yenilenebilir enerjiye olan ilgi artmıştır. Yenilenebilir enerji, doğadaki kayaklardan elde edilebilen ve doğa tarafından sürekli beslenen enerjidir. Doğru değerlendirme yapılır ise sınırsız miktardadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarına; rüzgâr, güneş, hidrojen, hidroelektrik ve jeotermal kaynaklar örnek olarak verilebilir.

Güneş enerjisi, güneşin çekirdeğinde yer alan füzyon tepkimesi ile açığa çıkan ısıma enerjisidir. Güneş ışığının dünya yüzeyine ulaşması ile yeryüzünün sıcaklığı yükselir ve yaşam için uygun olur. Güneş enerjisi teknolojisinde ise, yarı iletken malzemelerden yapılan fotovoltaiik hücreler kullanılarak güneş enerjisi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülür.

Yenilenebilir kimyasal enerji, her türlü organik atıktan, otlardan, yosunlardan ve alglerden elde edilebilir. Biokütle enerjisi bu tip organik maddelerdeki kimyasal enerjidir. Elektrik üretimi ısınma ve biyoyakıt üretimi alanlarında kullanılmaktadır.

Hidroelektrik enerji, Hidroelektrik enerji üretimi için belirli bir yükseklikten akan suyun gücü kullanılır. Suyun akış miktarı ve sağlamış olduğu güç elde edilen enerji miktarını belirler. Su akışının oluşturduğu kinetik enerji su kanalları aracılığı ile türbinlere iletilir türbinin dönmesi ile elektrik enerjisi üretilmektedir.

Rüzgâr enerjisi, Rüzgârın yüksek ve alçak hava akımının yer değiştirmesi ile oluşur. Rüzgârın şiddeti ve sürekliliği elektrik üretimine en çok etki eden parametrelerdir. Karada çok sayıda kurulan rüzgâr türbinleri adı verilen çok büyük pervanelere sahip yüksek kuleler vasıtası ile rüzgâr gücü elektrik enerjisine dönüştürülür.

Jeotermal enerji, dünyanın yer kabuğu ile manto tabakası arasında oluşan yer altı ısısından faydalanılarak elektrik enerjisi üretilir. Üretim debisinin sabit olması, jeotermal enerjinin en büyük avantajıdır fakat kurulan santrallerin su kaynaklarına en yakın bölgelere inşa edilmesi gerekmektedir [1].

Yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıt ve nükleer kullanımını azaltıcı sistemler olarak çalışmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının zaman, yer ve mevsime göre homojen olmayan ve kesikli yapısı üretilen enerjinin depolanmasını zorunlu kılmaktadır. En verimli enerji depolama sistemi elektrokimyasal enerji depolama sistemi olan piller, süperkapasitörler ve yakıt hücreleridir. Şarj edilebilir pil olan lityum iyon piller yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahiptir. İlk olarak Sony firması tarafından 1991 yılında ticari olarak kullanıma başlanmıştır. Dizüstü bilgisayarlar ve cep telefonları gibi taşınabilir elektronik cihazlar için yüksek enerjili güçlü lityum iyon pillere en iyi örneklerden biridir. Lityum iyon piller için yapılan araştırmalar sayesinde nispeten uygun fiyata mal edilebildiği için günümüzde güç sistemlerinde ve hibrit elektrikli araçlarda kullanımı için çalışmalar yürütülmektedir [2]. Fakat lityum iyon piller yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmalarına rağmen yetersiz lityum rezervleri sebebi ile üretim maliyeti lityum iyon pillere göre daha düşük olan sodyum iyon piller ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır.

Sodyum iyon piller katot (pozitif elektrot) anot (negatif elektrot) ve elektrolitten oluşan şarj edilebilir piller olup temel olarak lityum iyon pillere benzemektedir. Sodyum elementinin doğada çok bulunması ve ikinci en küçük alkali metale sahip olması nedeni ile şarj edilebilir pillere alternatif olmaktadır. Sodyum iyon piller maliyet açısından lityum iyon pillere göre bazı avantajlara sahiptir. En büyük avantajı Na elementinin yer kabuğunda bol bulunmasıdır. Lityum iyon pillerin anot bileşeni akım taşıyıcı olarak bakır folyo kullanır iken sodyum iyon pillerin anot bileşeni maliyet bakımından daha ucuz olan alüminyum folyo kullanılmaktadır. Lityum iyon piller katot aktif madde bileşeni olarak Co ve Ni gibi pahalı metaller yerine sodyum iyon piller için Mn, Fe, Cu gibi elementler kullanılabilir [3].

Bu tez çalışmasında;

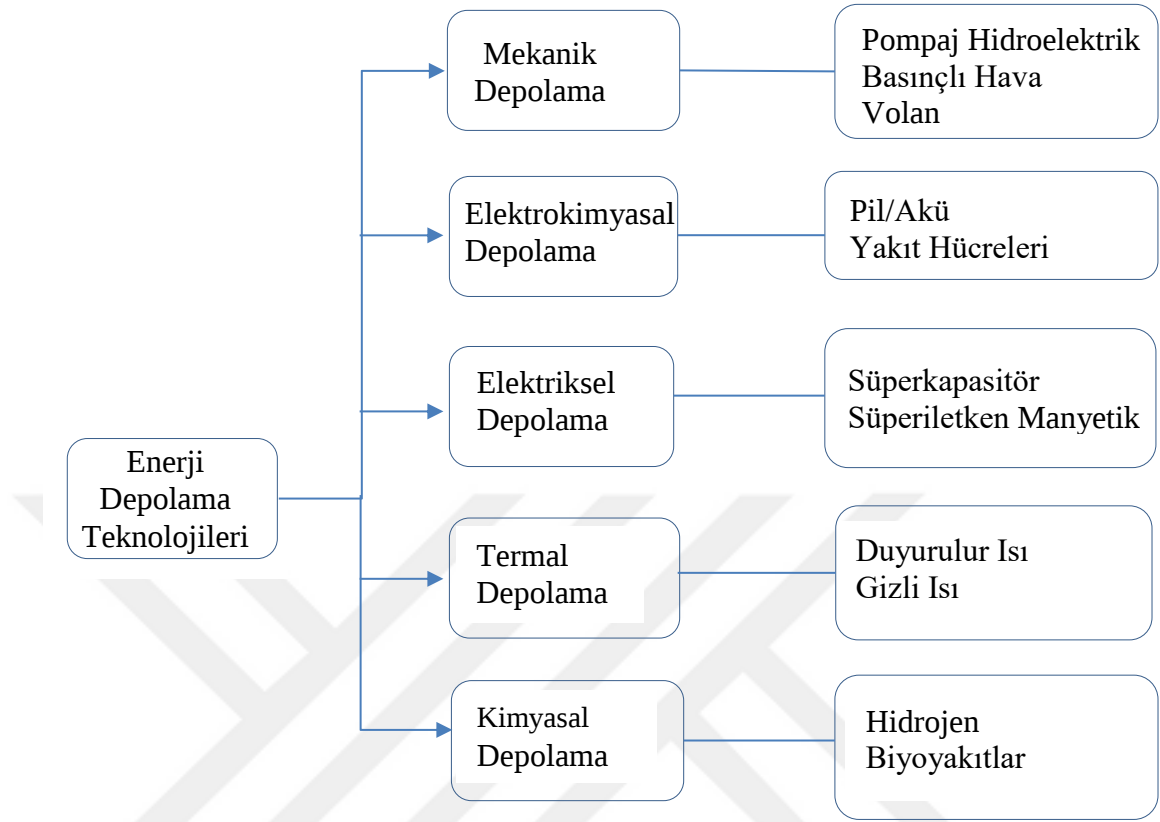
- i) Sodyum iyon piller için Ni ve Co içermeyen tabakalı yapıya sahip Ca katkılanmış $\text{Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ katot aktif maddelerinin birlikte çöktürme metodu ile sentezlenmesi,
- ii) Sentezlenen katot aktif maddelerinin X-ışınları toz kırınımı (XRD), alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), havada kararlılık ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmesi,
- iii) Sabit akımda şarj/deşarj ve elektrokimyasal impedans ölçümleri ile elektrokimyasal performansının belirlenmesi amaçlanmıştır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Enerji Depolama Sistemleri

Enerji, ülkelerin sürdürülebilir ekonomik, toplumsal ve sosyal gelişimlerini belirleyen büyük öneme sahip parametrelerden biridir. Sürdürülebilir bir gelişme ve büyüme politikası benimseyen ülkemiz için enerji, stratejik açıdan da oldukça önemlidir. Petrol, doğal gaz gibi fosil kaynaklar dünyada tüketilen enerjinin büyük kısmını oluşturmaktadır. Tüm dünyada günden güne enerjiye olan talebimiz artmaktadır. Talepteki artışın en önemli sebebi gelişmekte olan ülkelerin sanayi sektöründeki artan gereksinimleridir. Fosil yakıt kaynaklarının hızla tükenmesi ve bunların oluşturduğu çevre kirliliği, yenilenebilir enerji kaynaklarının etkin şekilde kullanımı ve buna bağlı olarak enerji depolama ihtiyacını da beraberinde getirmektedir. Enerji depolama teknolojileri, enerji depolama süreleri ve işlevleri açısından kategorize edilmişlerdir. En yaygın enerji depolama teknolojilerinin tamamı şekil 1.1’de görülmektedir. Enerji depolamak için mekanik (pompanmış su, sıkıştırılmış hava ve volan), elektrokimyasal (şarj edilebilir pil, yakıt hücreleri), elektriksel (kapasitör, süper iletken manyetik), termokimyasal (güneş yakıtları), kimyasal (hidrojen, biyoyakıtlar) ve termal enerji depolama (duyurulur ısı ve gizli ısı) teknikleri kullanılmaktadır. Kimyasal ve termokimyasal tekniklerde doğrudan olarak depolama mevcut değildir. Fakat depolanmış hidrojen yakıt pili ile enerji üretimi sağlanabilmektedir [4].

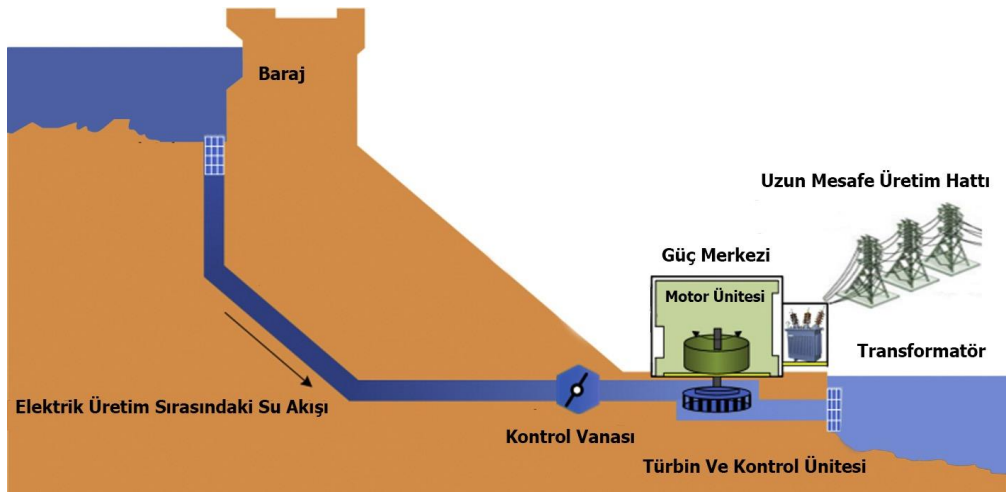


Şekil 1.1. Enerji depolama teknolojilerinin sınıflandırılması [4]

1.1.1. Mekanik Enerji Depolama Sistemleri

1.1.1.1. Pompaj Hidroelektrik Enerji Depolama

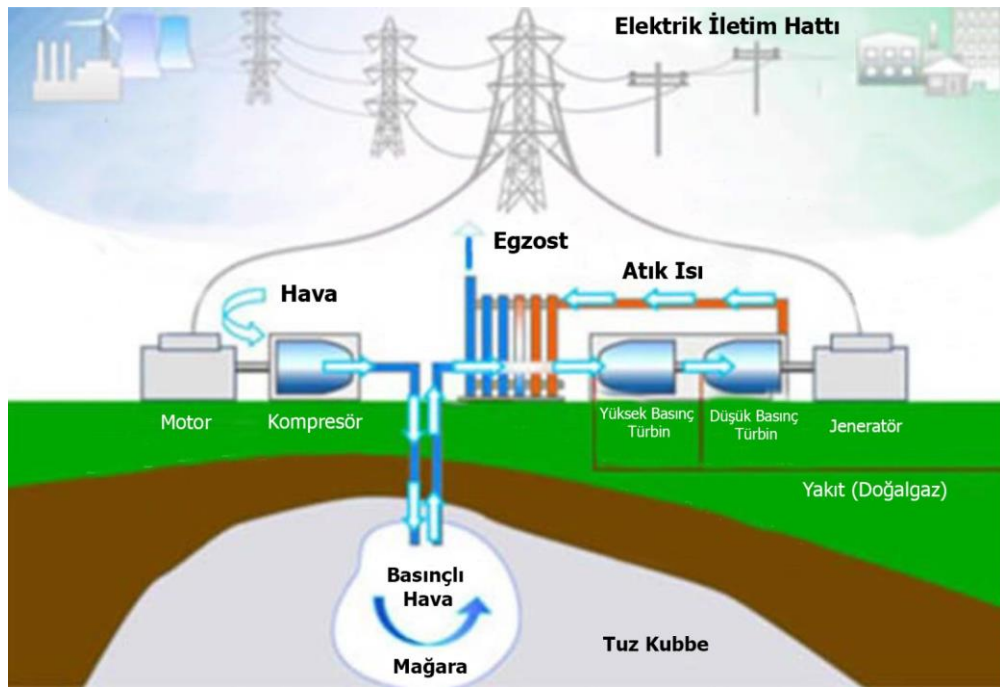
Pompaj hidroelektrik enerji; tarihi çok eskiye dayanan, büyük enerji kapasitesine sahip kurulu gücü, 2012 yılında 127-129 GW güce sahip olan enerji depolama sistemidir [5]. Hidroelektrik enerji depolama dünya çapında toplu depolama kapasitesinin %99'undan fazlasını temsil eder ve küresel üretimin yaklaşık %3'üne katkıda bulunur [6]. Tipik bir hidroelektrik enerji depolama tesisi Şekil 1.2'de gösterilmiştir. Sistem, dikey olarak ayrılmış iki su deposu kullanır. Elektrik talebinin yoğun olmadığı saatlerde, su daha yüksek seviyedeki rezervuara pompalanır, yoğun saatlerde ise su alt seviye rezervuarına geri bırakılır. Bu süreçte su, elektrik makinelerini elektrik üretmek için çalıştıran türbin ünitelerine güç sağlar. Depolanan enerji miktarı, iki rezervuar arasındaki yükseklik farkına ve depolanan toplam su hacmine bağlıdır. Hidroelektrik enerji depolama santrallerinin anma gücü, su basıncına, türbinlerdeki akış hızına, pompa/türbin ve jeneratör/motor ünitelerinin anma gücüne bağlıdır [7].



Şekil 1.2. Hidroelektrik depolama tesisi [4]

1.1.1.2. Basınçlı Hava Enerji Depolama

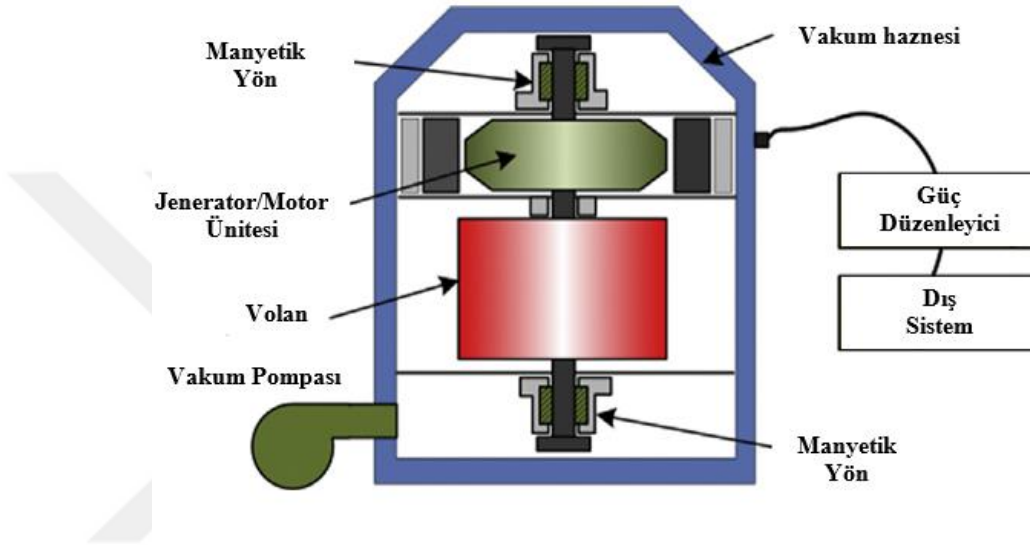
Basınçlı hava enerji depolama sistemi; fazla elektrik enerjisinin, havanın sıkıştırılması ile mağara adı verilen oyuklarda depolanması prensibine göre çalışır. Basınçlı hava, elektrik üretimi için gaz türbininin yanma odasını kullanır. Gaz türbini ise havayı sıkıştırmak için türbin jeneratörünün gücünün yarıdan fazlasını kullanır (Şekil 1.3). Basınçlı hava depolama sistemi, ticarileştirilmiş olan elektrik enerjisini depolama sisteminin bir türüdür. 100 MW'ın üzerinde güç çıkışı sağlayabilen teknolojiye sahiptir [8].



Şekil 1.3. Basınçlı hava depolamalı elektrik santrali [8]

1.1.1.3 Volan Enerji Depolama

Volan enerji depolama sistemleri, volanı hızlandırmak veya yavaşlatmak için elektrik enerjisini, entegre bir motor/jeneratör aracılığı ile volana aktarır. Depolanan enerji miktarı, volanın dönme hızına ve ataletine bağlıdır.



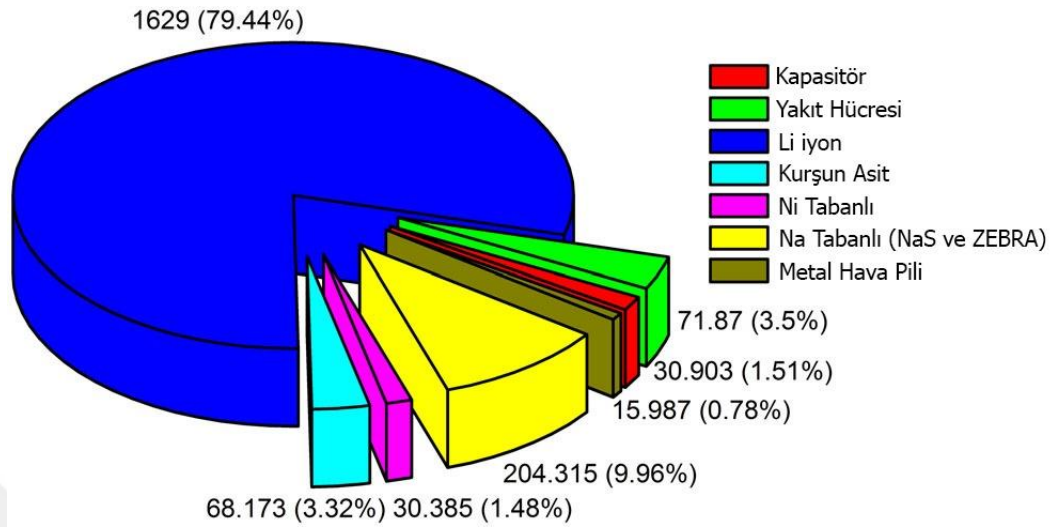
Şekil 1.4. Volan enerji depolama tesisi sistem bileşenleri [9]

Modern bir volan enerji depolama sistemi beş ana bileşenden oluşur; volan, bir grup yatak, elektrik motoru/jeneratör, güç elektroniği ünitesi ve vakum odası. Şekil 1.4 modern bir volan enerji depolama tesisinin basitleştirilmiş yapısını göstermektedir [9].

Volan enerji depolama sistemleri, düşük hızlı ve yüksek hızlı volan enerji depolama sistemleri olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Düşük hızlı volan enerji depolama için volan malzemesi olarak çelik kullanılır ve genellikle orta ölçekli güç gerektiren uygulamalarda kullanılır. Yüksek hızlı volan enerji depolama sistemleri ise kesintisiz güç gerektiren havacılık endüstrisi gibi alanlarda tercih edilmektedir [10].

1.1.2. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri

Elektrokimyasal enerji depolama sistemi, piller, redoks akış bataryaları ve yakıt hücreleri şeklinde sınıflandırılır. Elektrokimyasal enerji depolama sistemine ait grafik Şekil 1.5’de görülmektedir.

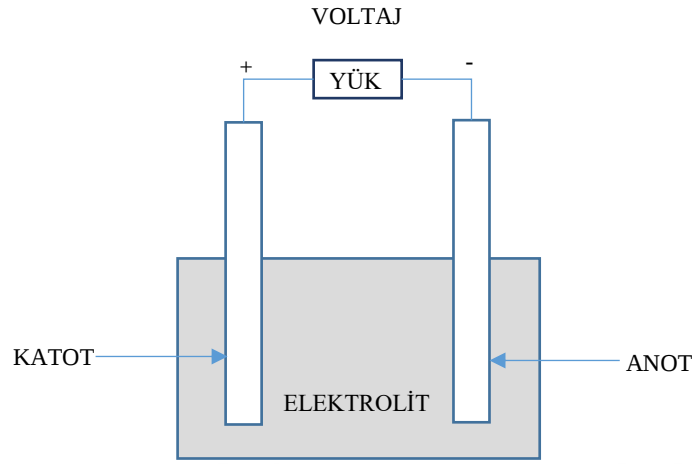


Şekil 1.5. Elektrokimyasal enerji sistemlerinin şebekeye bağlı kapasitesi (MW) [8]

Şekil 1.5’de Li-ion şarj edilebilir pillerin şebekeye bağlı kapasitesinin 1629 MW olduğu ve geri kalan tüm elektrokimyasal cihazların ise 405 MW birleşik kapasiteye sahip olduğu görülmektedir [8].

1.1.2.1. Piller

Piller, temel olarak kimyasal enerjiyi depolayan ve istenildiğinde elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal hücrelerdir. Günümüzde pillerin çok kullanılmalarının sebebi enerjiyi taşınabilir hale getirmeleridir. Piller, kullanım şekline bağlı olarak primer (birincil) ve sekonder (ikincil) pil olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Şekil 1.6’da, bir pilin temel şematik gösterimi görülmektedir. Bir pil düzeneğinde; negatif elektrot (anot) elektron verici ve pozitif elektrot (katot) elektron alıcı olarak çalışmaktadır. Elektrolit ise iyonik iletkenliği sağlayan bileşendir [11].



Şekil 1.6. Pilin temel görünümü

Şarj edilemez piller olarak da adlandırılan birincil piller, elektrokimyasal tepkimenin tersine çevrilmediği tek kullanımlık galvanik hücrelerdir. Elektriği depolayan ve gerektiğinde kullanan iyi bir raf ömrüne sahip olan birincil pillere; çinko-karbon, alkali çinko-mangan dioksit hücreleri ve metal hava pilleri örnek olarak verilebilir.

İkincil piller ise pil içerisinde gerçekleşen tepkimenin tersinir olmasından dolayı şarj edilip tekrar kullanılabilir. İkincil pillere, kurşun-asit, nikel-kadmiyum, nikel-metal hidrür ve lityum piller örnek olarak verilebilir [12].

1.1.2.1.1. Temel Kavramlar

Kapasite: Belirli bir durumda kullanılabilecek maksimum enerji dönüşümünü gösterir. Bir pilin kapasite sembolü, Watt.saatt (Wh), kilowatt.saatt (kWh) veya Amper.saattir (Ah). Kullanılan ortak sembol, pilin voltaj değerindeki deşarj hızına eşit akım için saat sayısı olarak tanımlanan Amper.saattir.

Gerilim: Sonsuz uzaklıktaki iki nokta arasındaki bir test yükünü hareket ettirmek için yük başına yapılması gereken iş miktarıdır.

Açık devre gerilimi: Pil kutuplarının hiçbir yere bağlı olmadan ölçülen gerilim değeridir.

Kapalı devre gerilimi: Pil kutuplarının bir yüke bağlı olduğunda ölçülen gerilimdir.

Nominal gerilim: Anma gerilimi olarak da ifade edilen nominal gerilim pilin kabul edilen çalışma gerilimidir.

Ortalama gerilim: Pilin deşarj sırasında ölçülen ortalama gerilim değeri olarak ifade edilir.

Teorik kapasite: Bir hücre şarj edildikten sonra 1 saat içerisinde geri verdiği yük miktarıdır. Birimi Amper.saat cinsinden ifade edilir (Ah).

Enerji kapasitesi: Belirli bir malzeme veya sistem kütleğinde depolanan enerjiye enerji yoğunluğu denir. Enerji yoğunluğu “U” ile sembolize edilir.

$$\text{Watt.Saat(Wh)} = \text{Gerilim(V)} \times \text{Amper.saat (Ah)} \quad (1.1)$$

Coulombic verim: Denklem (1.2)’de görüldüğü gibi, tam şarj sonrası deşarj kapasitesi ile şarj kapasitesinin oranını ifade eder. Genellikle 1’den küçük bir orandır. Pillerin Coulombic verimine; elektrolit ayrışması, malzemenin eskimesi, ortam sıcaklığı ve farklı şarj-deşarj akımı oranları etkiler.

$$\text{Coulombic verim} = \frac{\text{toplam deşarj kapasitesi}}{\text{toplam şarj kapasitesi}} \times 100 \quad (1.2)$$

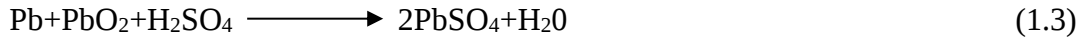
C-oranı: 1 saat boyunca pili tamamen şarj veya deşarj eden akım değeridir. Örneğin, 10 Ah aküden 1 saat boyunca 1 C yani 10 A sabit deşarj akımı çekilebilir. 2C ifadesi ise 30 dakika boyunca kapasitenin tamamını deşarj eden akım değeridir (20 A) [13].

Tablo 1.1. 10 Ah kapasiteye sahip hücrenin C-oranları.

C-oranı	Deşarj Akımı	Süre
0.1 C	1 A	10 saat
0.5 C	5 A	2 saat
1 C	10 A	1 saat
2 C	20 A	30 dakika

1.1.2.1.2. Kurşun Asit Piller (Pb-Asit)

Kurşun asit piller, günümüzde en yaygın kullanıma sahip pillerdir [14]. Katot olarak PbO₂, anot olarak Pb ve elektrolit olarak ise sülfürik asit kullanılmaktadır. Bu tip pillere ait elektrokimyasal tepkime denklem (1.3)’te gösterilmiştir.



Kurşun asit piller; hızlı tepki süreleri, kendiliğinden deşarj olabilme, yüksek döngü verimliliği ve düşük maliyet gibi özelliklere sahiptirler [15]. Kurşun-asit piller; veri ve telekomünikasyon sistemleri, taşıma sistemi (forkliftler), kesintisiz güç kaynakları ve temizlik makinalarında kullanılmaktadır. Ayrıca araçlarda motora ilk hareketi vermek için akü olarak da kullanılırlar. Kurşun asit piller, düşük sıcaklıkta düşük performans gösterebilirler ve bu nedenle oldukça maliyetli olan termal yönetim sistemi gerektirirler.

1.1.2.1.3. Nikel Kadmiyum Piller (NiCd)

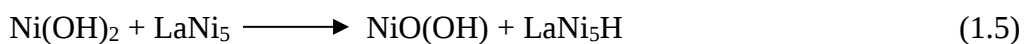
NiCd piller 1899'da İsveçli bilim adamı Waltmar Junger tarafından icat edilmiştir [16]. Katot olarak Ni(OH)_2 ve anot ise Cd metali içermektedir. Pilin çalışması anında gerçekleşen tepkime eşitlik 1.4'de verilmiştir.



NiCd pillere ait nominal gerilim değeri 1.2V değerindedir. Bu piller yüksek güvenlikte, düşük bakım gereksinimlerine ve uzun servis ömrüne sahiptir. Bunların en önemli sorunu hafıza etkisi (memory effect) olarak kabul edilir. Hafıza etkisi, NiCd pilin tam deşarj edilmeden şarj edildiğinde aynı kapasiteyi verememesidir. Bu nedenle NiCd piller kullanım sırasında tam deşarj edilmeden tekrar şarj edilmemelidir. Kadmiyum metalinin toksik özelliğinden dolayı kullanımı kısıtlanmıştır. Günümüzde, NiCd piller teknik ve güvenlik üstünlüklerinden dolayı uçaklarda, telsiz telefonlarda, küçük ev aletlerinde kullanılmaktadır [4].

1.1.2.1.4. Nikel Metal Hidrür Piller (NiMH)

Nikel metal hidrür (NiMH) piller, NiCd pillere benzer yapıdadır. Pozitif elektrot (katot) olarak Ni(OH)_2 , negatif elektrot (anot) olarak LaNi_5 ve TiV_2 alaşımları ve elektrolit olarak %30 KOH çözeltisi kullanılmaktadır. Pilde gerçekleşen tepkime eşitlik 1.5'de verilmiştir.



Nominal gerilim değeri NiCd olduğu gibi 1.2 Volttur. NiMH piller hafıza etkisi problemi NiCd pillere göre daha az, kapasitesi NiCd pillerden daha fazla, çevreye daha az zararlı (Cd içermez), hızlı şarj olabilen, uzun döngü ve raf ömrüne sahip pillerdir. NiMH piller en çok hibrit arabalarda tercih edilmektedir fakat son zamanlarda yerini lityum iyon pillere bırakmaktadır.

1.1.2.1.5. Lityum İyon Piller

Lityum iyon piller anot katot ve elektrolitten oluşan şarj edilebilir pillerdir. Yüksek spesifik enerjiye ve düşük hacime sahip olduklarından dolayı günümüzde çok tercih edilmektedir. Lityum iyon pillerde şarj sırasında Li^+ iyonu katottan ayrılarak anoda göç etmekte ve katottan ayrılan elektron ise dış devre üzerinden anoda yerleşmektedir. Deşarjda ise şarj sırasında gerçekleşen tepkimenin tersi olmaktadır. Kullanılan katot ve anot aktif maddeler pilin kapasitesini belirleyen en önemli etkindir. Lityum iyon piller yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları ve hafıza etkisi göstermemeleri bakımından diğer şarj edilebilir pillerden daha avantajlıdır.

Lityum iyon piller, yüksek açık devre voltajı ve düşük kendiliğinden deşarj oranı nedeni ile tüketici elektroniği için en popüler şarj edilebilir pil türlerinden biridir. Diğer bir ayırt edici özelliği ise daha fazla çevrim ömrüne sahiptirler. Yüksek enerji ve güç yoğunluğu sebebi ile günümüzde askeri, elektrikli araç ve havacılık uygulamalarında tercih edilmektedir [8].

1.1.2.1.6. Sodyum Nikel Klorür Piller

ZEBRA pil olarak da bilinen sodyum-nikel klorür (Na-NiCl_2) pili, anot olarak sodyum ve katot olarak nikel klorür içerir. Elektrolit olarak $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ yanında NaAlCl_4 kullanılmaktadır. Bu hücre 270°C ile 350°C arasında çalışmaktadır.

ZEBRA pil için başlıca uygulamalar araçlar, denizcilik ve telekomünikasyon sektörlerinde tercih edilmektedir. Hibrit ve elektrikli araçlarda kullanılan ZEBRA pillerin en büyük avantajları, mikroişlemci tabanlı kontrol sistemi ve termal yönetim sistemi ile bağımsız tek paketin bulunmasıdır [8].

1.1.2.1.7. Metal Hava Pilleri

Metal hava pili, metal negatif elektrot ve bir hava pozitif elektrottan oluşur. Pozitif elektrotun aktif maddesi, havada bulunan hafif ve her yerde bulunan oksijendir. Metal hava piller ayrıca özel bir yakıt hücresi olarak da adlandırılır. Yakıt olarak metali ve oksitleyici olarak havayı kullanır. Metal hava piller diğer şarj edilebilir piller ile karşılaştırıldığında yüksek enerji depolama yoğunluğuna sahiptirler. Çeşitli metal hava pillere ait enerji yoğunlukları Tablo 1.2’de verilmiştir [17].

Tablo 1.2. Metal hava pillerinde kullanılan metallerin özellikleri.

Metal Anot	Ah/g	Teorik potansiyel	Teorik spesifik enerji (kWh/kg)
Lityum	3.86	3.4	13.0
Kalsiyum	1.34	3.4	4.6
Magnezyum	2.20	3.1	6.8
Alüminyum	2.98	2.7	8.1
Çinko	0.82	1.6	1.3
Demir	0.96	1.3	1.2

1.1.2.2. Yakıt Hücreleri

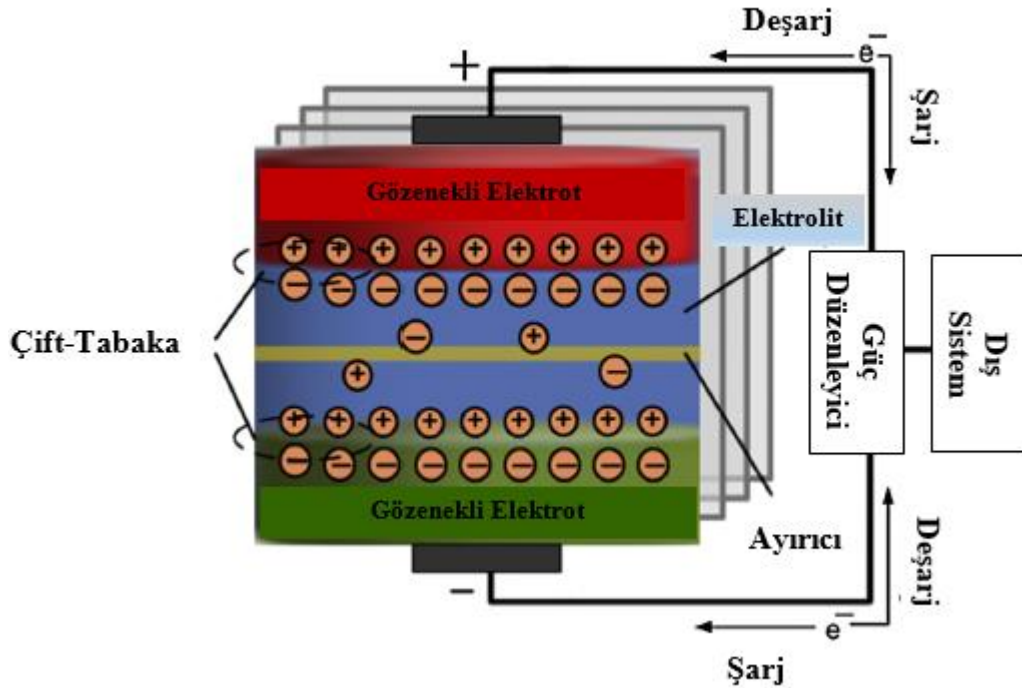
Yakıt hücreleri, kimyasal tepkime ile elektrik üreten sistemlerdir. Anot ve katot olmak üzere iki elektrot içerir. Her yakıt hücresinde ayrıca elektrik yüklü parçacıkları bir elektrottan diğerine taşıyan bir elektrolit ve elektrotlardaki tepkimeleri hızlandıran bir katalizör bulunur. Hidrojen temel yakıttır, ancak yakıt hücreleri de oksijene ihtiyaç duyar. Yakıt hücrelerinin avantajı, çok az kirlilikle elektrik üretmeleridir. Elektrik üretiminde kullanılan hidrojen ve oksijenin çoğu, nihayetinde zararsız bir yan ürün olan su oluşturur.

Birkaç çeşit yakıt hücresi vardır, çalışma mekanizmaları birbirlerine çok benzer genel anlamda hidrojen atomları yakıt hücresinin anoduna yerleşir. Oksijen ise yakıt hücresinin katoduna yerleşir. Elektrolit büyük öneme sahiptir, anot ile katot arasında uygun iyonların geçmesini sağlar [4].

1.1.3. Elektriksel Enerji Depolama Sistemleri

1.1.3.1. Süperkapasitörler

Süperkapasitörler, elektrikli çift katmanlı kapasitörler olarak da adlandırılır. Yapısında iki elektrot, elektrolit ve membrandan yapılmış ayırıcı içermektedir. Süperkapasitörler, yapıları gereği hem geleneksel kapasitörler hem de elektrokimyasal pillerin özelliklerine sahiptirler. Elektrik enerjisi, iki iletken elektrot yüzeyinde statik yük şeklinde depolanır. Süperkapasitörlerin performansını artırmak için elektrot yüzeyini artırmak gerekmektedir. Süperkapasitörler, kısa vadeli enerji depolama için uygundur ancak büyük ölçekli ve uzun vadeli enerji depolamada tercih edilmezler. Son yıllarda süperkapasitörler için araştırmalar hız kazanmıştır. Karbon esaslı maddeler konusunda detaylı araştırmalar bulunmaktadır. Süperkapasitör elektrot maddesi olarak polianilin içinde ultra küçük silisyum nano parçacıkların dağıtılması ile oluşturulan yeni bir kompozit malzeme geliştirildi [4].



Şekil 1.7. Süperkapasitörün şematik gösterimi [4]

1.1.3.2. Süperiletken Manyetik Enerji Depolama Sistemleri (SMED)

Süperiletken manyetik enerji depolama sistemleri, süperiletken bir bobin içerisinde akan akım ile oluşan manyetik alan içerisinde oldukça düşük bir kayıpla enerjinin depolanması yaklaşımına dayanmakta olup güç kapasitesi en yüksek sistemlerden bir tanesidir. SMED sistemi temel olarak süperiletken bobin, enerji dönüşüm sistemi ve soğutma sistemi olmak üzere üç temel bileşenden oluşur. Depolanacak enerjinin büyüklüğü süperiletken bobinin geometrisine, büyüklüğüne ve türüne bağlıdır. Düşük sıcaklık süperiletkenler -255°C 'nin altında çalıştığı için sistem soğutma sıcaklığının da altında olması beklenir. Düşük sıcaklıkta süperiletken malzeme kırılgenliğinin artması ve özel malzemelerin kullanımının gerekmesi nedeniyle uygulanabilirlikte güçlük ve maliyet problemleri ortaya çıkmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilen yeni süperiletkenler 1986'dan beri gelişme halindedir. Bu malzemeler, sıvı azotla soğutularak süper iletken hale getirilir. Yüksek sıcaklıklı süperiletkenlerin kritik sıcaklığı -148°C sıcaklığa kadar çıkabilmektedir. 2001 yılında süperiletken özelliği keşfedilen magnezyum diborür hidrojen ile soğutulmaktadır. SMED'in başlıca avantajları, hızlı deşarj, yüksek verimlilik (yaklaşık %97-98), düşük kayıp miktarı, uzun ömür, kısa tepki süresi (20-30 ms), düşük bakım maliyeti ve çevre dostu teknoloji olmaları; dezavantajları ise yüksek kurulum ve süperiletken malzeme maliyeti ve helyum ve/veya sıvı azot kullanılan soğutma sistemi gerekmesidir [18].

1.1.4. Kimyasal Enerji Depolama Sistemleri

Enerji depolama sistemlerinin üçüncüsü ise kimyasal enerji depolamadır. Enerji, farklı kimyasal maddelerde kimyasal enerji formunda depolanır. Bunlardan en önemlileri hidrojen ve biyoyakıtlardır [8].

1.1.4.1. Hidrojen

Hidrojen, elektrik gücünün hidrojene dönüştürüldüğü bir kimyasal enerji depolama çeşididir. Bu enerji gazın, bir yanmalı motorda veya bir yakıt hücresinde yakıt olarak kullanılmasıyla daha sonra tekrar açığa çıkarılabilir. Yüksek verimlilikle gerçekleştirilebilen basit bir işlem olan suyun elektrolizi ile hidrojen üretilir.

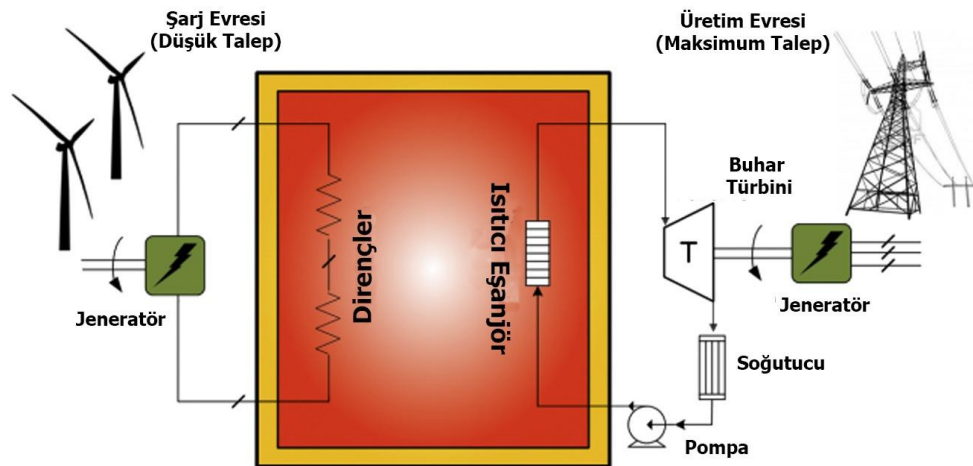
Küçük ölçekli hidrojen enerjisini depolama için çelik kaplar kullanabilir fakat büyük ölçekli enerji depolama için potansiyel olarak yer altı oyukları veya mağaraları kullanılmaktadır. Hidrojen, pistonlu motorlar ve gaz türbinleri için yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojen enerjisi içten yanmalı motorlarda kullanılan fosil yakıtların yerini alabileceğinden dolayı günümüzde popüler hale gelmiştir [4].

1.1.4.2. Biyoyakıtlar

Biyolojik ve kimyasal yaklaşımlara dayanan yenilenebilir enerji teknolojileri, önemli ve hızla büyüyen bir teknoloji sektörünü temsil etmekte ve fosil yakıtlara bağımlılığı azaltmak ve enerji üretmek için daha temiz teknoloji vaadini sunmaktadır. Biyoenerji, ısı, elektrik veya ulaşım için sıvı biyoyakıt olarak kullanılabilen hammaddelerden biyokimyasal olarak isimlendirilen yenilenebilir enerjidir. Biyoenerji (biyoyakıtlar) ile ilgili yan ürünler; tamamen ormancılık, tarım, gıda ve belediye katı atıklarından üretilir. Biyoyakıt olarak kullanılan, biyo dizel, biyo alkoller ve biyo eter gibi ürünler örnek olarak verilebilir.

1.1.5. Termal Enerji Depolama

Bir termal enerji depolama sistemi normalde bir rezervuar/tank içindeki bir depolama ortamından, paketlenmiş bir chiller veya yerleşik soğutma sistemi, borular, pompalar ve kontrollerden oluşur. Çalışma sıcaklığı aralığına göre termal enerji depolama sistemleri, düşük sıcaklıklı enerji depolama, yüksek sıcaklıklı enerji depolama, duyurulur ısı enerji depolama ve gizli ısı enerji depolama şeklinde sınıflandırılır [19].



Şekil 1.8. Rüzgar enerjisi kullanılarak termal enerji depolama sistemi

Duyulur ısı depolama tesisi ile birleştirilmiş bir rüzgar enerjisi üretim sistemi Şekil 1.8’de görülmektedir. Rüzgâr gücünden elde edilen elektrik enerjisi, bir yığın depolama malzemesini ısıtmak için kullanılır; ısı enerjisi su buharı üretmek için geri kazanılır ve bu da elektrik üretmek için bir turbo alternatörü çalıştırır.

1.2. Sodyum İyon Piller

Enerji üretimi ve depolama teknolojileri günden güne önem kazanan bir uygulama haline gelmiştir. Son yıllarda lityum iyon pil teknolojisindeki avantajlar dünya çapında enerjinin depolanması ile ilgili çalışmalara hız kazandırmıştır. Lityum iyon pillerin çoğu mobil elektronik cihazlarda ve sıfır emisyonlu elektrikli araçlarda kullanılmaktadır. Fakat lityum kaynaklarının sınırlı olması ve buna bağlı olarak fiyat artışı nedeni ile lityum iyon pillerin kullanımı hakkında endişeler bulunmaktadır. Bu nedenle, lityum iyon pillerin tek başına küçük veya orta, büyük enerji depolama uygulamalarına yönelik artan talebi karşılayıp karşılayamayacağı belirsizliğini korumaktadır. Bu tür sorunları azaltmak için son araştırmalar alternatif enerji depolama sistemine odaklanmıştır. Sodyum iyon piller, sodyumun dünya üzerinde en yaygın bulunana 4. element olması ve bu yüzden düşük maliyetle elde edilmesi ve lityum ile benzer kimyasal özellikler sergilemesi sebebi ile lityum iyon pillere en güçlü alternatif kabul edilirler. Bu benzer kimyasal özellikler Tablo 1.3’de detaylandırılmıştır. Son yıllarda, sodyum iyon piller için katot aktif malzemeleri olarak tabakalı yapıya sahip sodyum metal oksitler, organik bileşikler ve polianyonik bileşikler tanıtılmıştır [20].

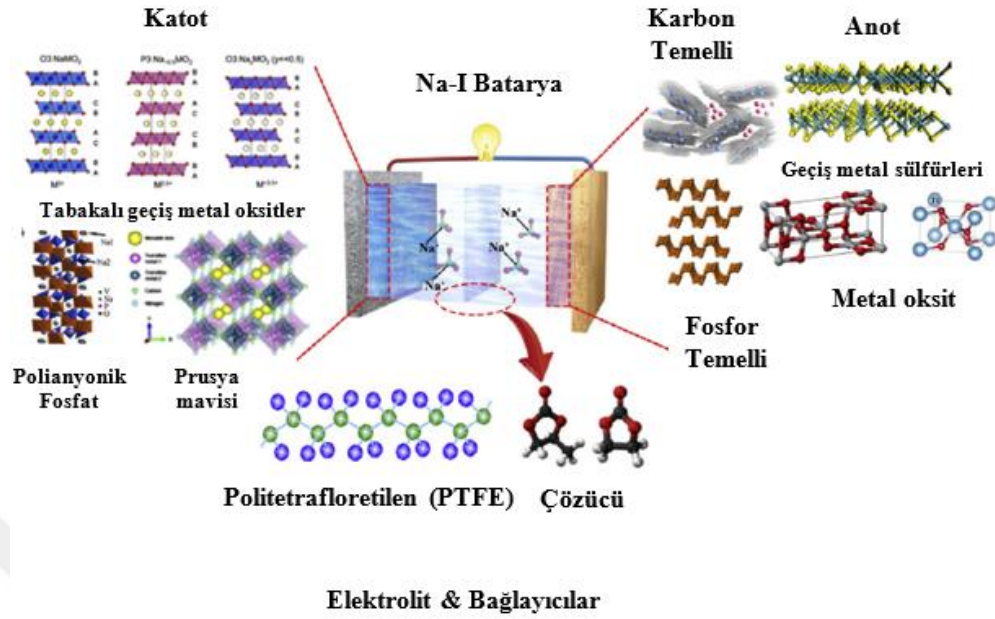
Tablo 1.3. Sodyum ve lityum elementlerinin özelliklerinin karşılaştırılması.

	Na	Li
Kasyon yarıçapı	0.98 Å	0.69 Å
Atom ağırlığı	23 g mol ⁻¹	6.9 g mol ⁻¹
Voltaj (SHE elektroda karşı)	-2.7 V	-3.04 V
Erime noktası	97.7 °C	180.5 °C
Yerkabuğundaki bolluk	% 23.6	% 0.02
Yerkabuğundaki dağılım	Her yerde	70% Güney Amerika
Fiyatları	≈0.3 \$	≈6 \$

Aslında, 1980'li yıllarda sodyum iyon ve lityum iyon piller ile ilgili çalışmalar paralel olarak birlikte başlamıştır. Fakat lityum iyon pillerin elektrokimyasal performansı ve hızlı gelişimi nedeni ile sodyum iyon piller ile ilgili çalışmalar geri kalmıştır [21, 22]. Ayrıca o yıllarda kullanılan materyallerin, elektrotların ve gaz kabinlerinin (glove box) kalitesi sodyumu kullanma ve işleme açısından yetersiz olup, sodyum iyon pil performansını gözlemlemeyi zorlaştırmıştır.

Sodyum iyon ve lityum iyon pillerin, iyon taşıyıcılar hariç pil bileşenleri ve elektriksel depolama mekanizmaları temelde aynıdır. Katot aktif maddeler bakımından, sodyumun içerme kimyası lityumunkine çok benzemektedir. Bu durum ise her iki pil sistemi için aynı bileşenleri kullanmayı mümkün kılar. Fakat lityum iyon ile sodyum iyon piller arasında bazı belirgin farklılıklar vardır. Na^+ iyonları (0.98 Å), Li^+ iyonları (0.69 Å) ile karşılaştırıldığında daha büyük atom çapına sahiptir. Bu durum ise faz kararlılığını, iletim özelliklerini ve arayüz fazının oluşumunu etkiler[23]. Ayrıca sodyum elementi (23 g mol⁻¹), lityumdan (6.9 g mol⁻¹) daha ağır ve daha yüksek standart elektrot potansiyeline sahiptir (-2.7V'a karşılık -3.04 V). Böylece sodyum iyon piller daima enerji yoğunluğu bakımından yetersiz kalacaktır. Fakat dönüştürülebilir Li veya Na ağırlığı, bileşenlerinin kütesinin küçük bir kısmıdır ve öncelikli olarak kapasite, elektrot olarak görev yapan ana yapıların karakteristikleri tarafından belirlenir. Bu nedenle, lityum iyon pillerden sodyum iyon pillere geçişte enerji yoğunluğu engel oluşturmamalıdır [24]. Bunlara ek olarak, sodyum elementi alüminyum ile tepkimeye girmezken lityumun alaşım oluşturma eğilimi bulunmaktadır. Bu yüzden üreticiler bu özelliği kullanarak sodyum iyon pillerin üretiminde bakır akım toplayıcı yerine daha az maliyetli olan alüminyum kullanmaktadır [25].

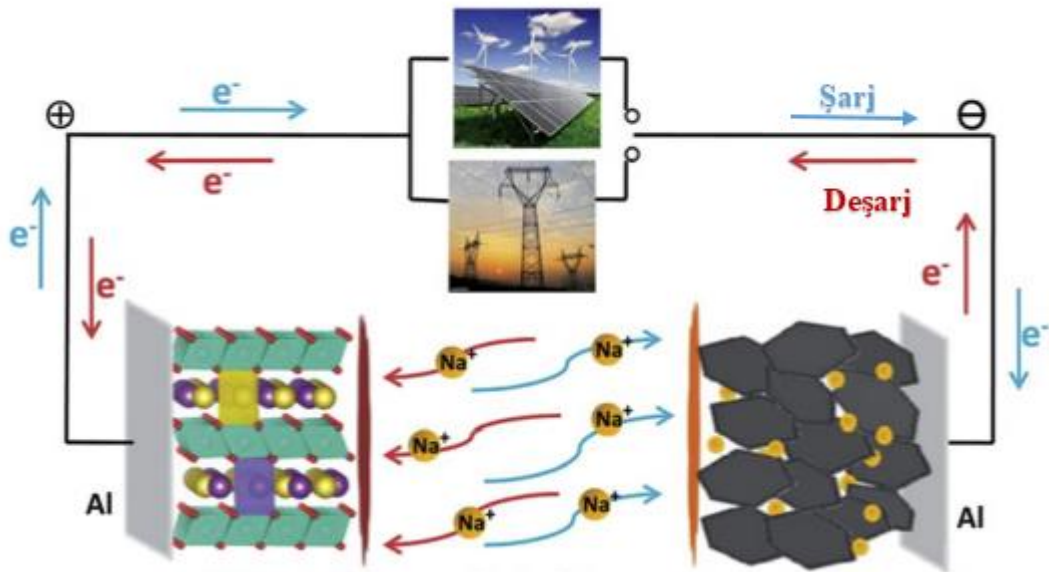
Sodyum iyon pillerin çalışma prensibi Şekil 1.9'da görülmektedir. Genel olarak kimyasal tepkime, iki elektrot arasındaki alkali iyonlarının yapıya tersinir olarak giriş/çıkışına (interkalasyon/deinterkalasyon) dayanmaktadır.



Şekil 1.9. Sodyum iyon pil bileşenleri [26]

1.2.1 Sodyum İyon Pillerin Çalışma Prensibi

Sodyum iyon piller, kimyasal enerjiyi depolayarak gerekli durumda elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Çalışma prensipleri lityum iyon piller ile benzer olup Şekil 1.10'da görülmektedir.



Şekil 1.10. Sodyum iyon pillerin çalışma prensibi

Sodyum iyon piller, pozitif elektrot (katot), negatif elektrot (anot), seperatör (ayırıcı) ve elektrolitten oluşur. Şarj sırasında sodyum iyonları, pozitif elektrottan (katottan) ayrılarak elektrolit yolu ile negatif elektroda (anoda) ve elektronlar ise dış devre yolu ile pozitif elektrottan negatif elektroda doğru göç eder. Deşarj sırasında ise bu olayın tam tersi olmaktadır. Dış devreden şarj ve deşarj sırasında sodyum iyon akışını karşılayacak miktarda akım geçmektedir [2].

Sodyum iyon piller için katot aktif madde olarak, polianyonik bileşikler (NaFePO_4 , $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), Prusya mavisi türevleri ($\text{A}_x\text{MM}'(\text{CN})_6$ ($\text{A}=\text{Na}$, K ; M ve $\text{M}'=\text{Fe}$, Co , Mn , Ni)) ve tabakalı yapıya sahip sodyum metal oksitler, NaMO_2 ($\text{M}=\text{Mn}$, Ni , Cr , Fe vb), yaygın olarak kullanılmaktadır [27].

Sodyum iyon piller için anot aktif madde olarak, karbon esaslı maddeler (sert karbon, grafen vb.), düşük potansiyele sahip geçiş metal oksitleri, fosfatlar ($\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$) ve alaşımlar kullanılmaktadır.

Elektrolit olarak ise genelde uygun miktarda NaPF_6 veya NaClO_4 tuzunun propilen karbonat ya da dietilen glikol dimetil eter gibi bir organik çözücüdeki çözeltisi kullanılır. Separatör olarak katot ve anotu birbirinden ayırmak için gözenekli yapıya sahip poli propilen kullanılmaktadır [2].

1.2.2. Anot Aktif Maddeler

Sodyum iyon pillerin başarılı bir şekilde geliştirilmesi için uygun bir negatif elektrotun (anot) belirlenmesi kritik öneme sahiptir. Son zamanlarda, SIB'ler için negatif elektrot maddeler üzerine araştırmalar tepkime mekanizması bakımından 3 ana kategoride yürütülmektedir.

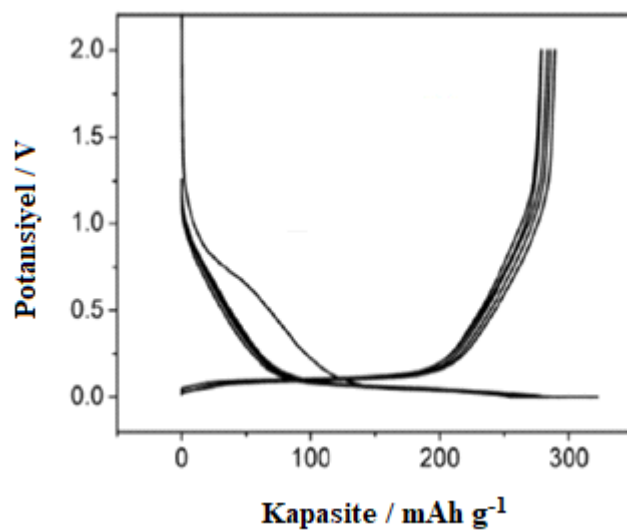
- 1) Karbon ve titanyum oksit esaslı maddelerin yer aldığı içerme tepkimeleri [28, 29].
- 2) Geçiş metal oksitleri veya geçiş metal sülfürleri içeren dönüşüm tepkimeleri[30].
- 3) P bloku elementlerini içeren alaşım oluşturma tepkimeleri [31, 32].

1.2.2.1. Karbon Esaslı Maddeler

Değişik maddeler, önceki yıllarda SIB pillerde anot aktif madde olarak kullanmak için deneysel ve teorik olarak araştırılmıştır [33, 34]. Bunlar arasında, karbon esaslı maddeler ucuz, kolay ulaşılabilir ve toksik olmadıkları için umut verici bir çözümdür. Sert karbon, son yıllarda potansiyel anot aktif maddelerden biri kabul edilmiştir.

Sert karbon maddeler, geniş tabakalar arası mesafeleri ve Na iyon ekleme/çıkarma işlemlerini kolaylaştıran düzensiz yapıları nedeniyle ilgi görmektedir. Sert karbonun sentez yöntemi ve çeşitli faktörler; parçacık boyutu, gözenek hacmi ve yüzey alanı gibi yapısal özelliklerini ve elektrokimyasal özelliklerini etkilemektedir. Bu yüzden birçok çalışma; hidrotermal ve şablonlama gibi sentez yöntemleri ile sert karbon maddelerin morfolojisini kontrol etme üzerine yoğunlaşmıştır [35, 36].

Yaklaşık 1000 °C civarında yüksek sıcaklıklarda sentezlenen sert karbonlar yaygın şekilde araştırılmıştır. Sert karbonlu bir Na yarı hücresi için şarj-deşarj voltaj profilleri Şekil 1.11’de görülmektedir [37]. 0.8 V civarındaki plato, katı-elektrolit arasüz filminin (SEI) oluşmasına karşılık gelmektedir. İlk döngüden sonraki döngülerde yaklaşık 300 mAh g⁻¹ tersinir kapasite, özellikle 0V (Na/Na⁺ çiftine karşı) civarında yaklaşık 200 mAhg⁻¹değerinde tersinir kapasite elde edilmiştir [37] .



Şekil 1.11. Sert karbon elektrotların tipik şarj/deşarj voltaj profilleri [37]

Sert karbon küreler (HCS), Hu ve arkadaşları tarafından piroliz yöntemi kullanılarak bol miktarda sakkarozdan hazırlanmıştır [38]. HCS, yaklaşık 1 µm parçacık boyutu, pürüzsüz bir yüzeye ve küresel bir şekle sahiptir. 1600°C sıcaklıkta karbonlaştırma ile elde edilen HCS1600 30 mA g⁻¹ (0.1C) akım yoğunluğunda, 290 mAh g⁻¹ kapasiteye ve 100 şarj/deşarj döngüsü sonrasında %93 kapasite korunumuna sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca grafen ve N katkılı karbon maddeleri de yoğun bir şekilde incelenmiştir [39, 40]. Wang ve arkadaşları modifiye Hummer metodu ile indirgenmiş grafit oksit (RGO) hazırlamışlardır [36]. RGO, yüksek tersinir kapasiteye ve 1000 döngü sonrası iyi bir kapasite korunumuna sahip olduğu bulunmuştur.

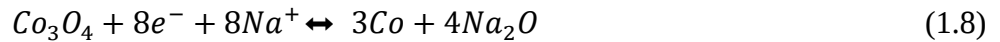
1.2.2.2. Geçiş Metal Oksit (TMO) Temelli Anot Malzemeler

Geçiş metal oksitleri, düşük maliyetleri, yüksek kapasiteleri ve güvenli oluşları nedeniyle SIB'lerde anot aktif madde olarak kullanılma potansiyeline sahiptirler. Al Cantara ve arkadaşları ilk kez dönüşüm tepkimesine örnek olarak spinel NiCo₂O₄ anot aktif maddesini kullandı [40].

Birçok araştırma grubu; demir oksit (Fe₃O₄, Fe₂O₃), [41, 42], kobalt oksit (Co₃O₄) [43, 44], kalay(di)oksit (SnO, SnO₂) [45], bakır oksit (CuO) [46], nikel oksitler (NiO, NiO/Ni) [47] ve mangan oksitler (MnO₂, Mn₃O₄) [48] dahil birçok geçiş metal oksidi (TMOs) incelemişlerdir.

1.2.2.2.1. Kobalt Oksit (Co₃O₄) Anot Maddeler

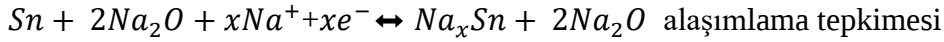
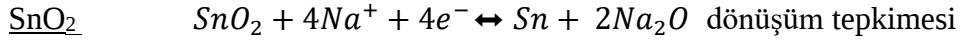
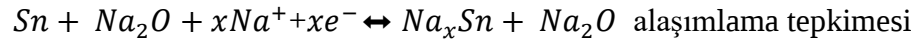
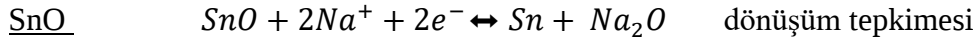
Rahman ve arkadaşları, Co₃O₄ ile sodyum iyonları arasında tersinir dönüşüm tepkime mekanizması önermişlerdir [49].



Co₃O₄, 890 mAh g⁻¹ teorikdeşarj kapasiteye sahip olmasından dolayı ilgi çekmektedir.

1.2.2.2.2. Kalay Esaslı Oksit Anot Aktif Maddeler

Son yıllarda, birçok nano yapıli kalay oksit (SnO, SnO₂) esasli kompozitler ilgi çekmiştir [50-52]. SnO ve SnO₂'nin birleşik dönüşüm ve alaşımlama tepkimesi ile yapılarında sodyum depolayabildiği tespit edildi.



SnO ve SnO₂ anot aktif maddelerin dönüşüm tepkimesindeki teorik spesifik kapasitesi sırasıyla 398 ve 711 mAh g⁻¹'dir. Dönüşümlü tepkime veren anot aktif maddelerin kapasitesi, alaşım oluşturma derecesine bağlıdır.

1.2.2.3. Geçiş Metali Sülfür (TMS) Esaslı Anot Aktif Maddeler

Sodyum ile dönüşüm tepkimesi veren geçiş metal sülfürlerinin (TMS) sahip oldukları yüksek teorik kapasiteleri nedeniyle umut verici anot aktif maddeler oldukları bilinmektedir. Geçiş metal sülfürleri karşılık gelen geçiş metali oksitleri ile karşılaştırıldığında şarj/deşarj sırasında gerçekleşen tepkime bakımından büyük avantajlara sahiptir. Metal sülfürdeki M-S bağları, metal oksitlerdeki karşılık gelen M-O bağlarından daha zayıftır. Bu da Na⁺ iyonları ile dönüşüm tepkimeleri için kinetik olarak daha uygundur [53].

Bu nedenle, demir sülfürler (FeS, FeS₂) [54, 55], kobalt sülfürler (CoS, CoS₂) [56, 57], molibden sülfürler (Mo₂S, MoS₂) [58, 59], çinko sülfür (ZnS) [60], kalay sülfürler (SnS, SnS₂) [61, 62] vb gibi malzemeleri içeren birçok metal sülfür kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır.

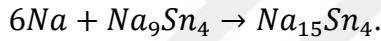
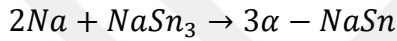
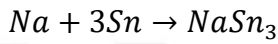
1.2.2.4. Alaşımlar

Na ile ikili alaşım oluşturma kabiliyetine sahip olan elementler, yapılarında çok sayıda sodyum iyonunu nispeten düşük bir çalışma potansiyeli ile (1.0 V'ın altında) depolayabilme özelliklerinden dolayı umut verici anot aktif maddeler olarak önerilmektedir [31, 32]. Tek bir atom, elektrokimyasal tepkimeler sırasında, yüksek bir spesifik kapasiteye yol açan çok sayıda Na atomu ile birleşebilir [63]. Yarıçapı büyük olan Na⁺ iyonu, alaşım oluşturan element ve elektrokimyasaldeşarj seviyesine göre alaşımlama tepkimesi sırasında büyük hacim genişlemesine neden olabilir. Tekrarlanan

hacim değışiklikleri, aktif taneciklerin kırılması ve tozlaşmasına yol açabilir [64]. Bu sorunu çözmek için; Si, Ge, Sn, P, Sb, Bi, vb. gibi elementlerin Na ile elektrokimyasal ve mekanik tepkilerini araştırmak için birçok çalışma yapılmıştır [65, 66].

1.2.2.4.1. Kalay ve Silisyum Esaslı Alaşımlar

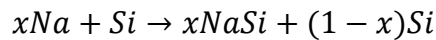
Kalay, 847 mAh g⁻¹ gibi sahip olduğu yüksek teorik spesifik kapasitesi nedeniyle en umut verici anot aktif maddelerden biri olarak kabul edilmiştir [67, 68]. Kalay'ın şarj süreci, bir dizi basamaktan oluşmaktadır [69, 70].



Kalay esaslı anot aktif maddeler için en önemli problem, deşarj sırasında meydana gelen büyük miktyarda hacimsel genişlemedir. Bugüne kadar, bu konuyu ele almak için çeşitli yaklaşımlar önerilmiştir [71-74].

Liu ve iş arkadaşları, ısıt işlemle gözenekli N katkılı karbon nanolifler içinde ince bir şekilde kapsüllenmiş kalay esaslı kompozitler hazırladılar [72]. Ying ve arkadaşları, basit bir sprej kurutma yaklaşımıyla bir başka Sn/N katkılı karbon mikro kafes kompoziti sentezledi [74]. Kalay'ın bu tipik yapısı, Na-depolama kapasitesini, çevrim ömrünü ve şarj/deşarj hızı kapasitesini önemli ölçüde iyileştirdi.

Silisyum esaslı anot maddeleri, Na ile iki fazlı alaşım tepkimesi vermektedir.



Burada silisyum esaslı anot aktif maddelerin geliştirilmesindeki temel zorluklar şarj/deşarj döngüsü sırasında büyük hacim değışikliği ve düşük iletkenliktir. Şimdiye kadar bu sorunu gidermeye yönelik yapılan araştırmalarda olumlu sonuçlar elde edilmiştir [75, 76].

1.2.2.5. Fosfor Esaslı Alaşımlar

Fosfor (P), ship olduğu uygun bir potansiyel ve Na ile oluşturduğu Na_3P stokiometrisine göre 2596 mAhg^{-1} gibi yüksek teorik spesifik kapasitesi nedeniyle en umut verici anot aktif maddelerden biridir. Fosforun beyaz fosfor, kırmızı fosfor ve siyah fosfor olmak üzere üç ana allotropu bulunur. Bu allotroplar arasında, siyah fosfor sentezi zordur, beyaz fosfor ise kimyasal olarak kararlı değildir. Kırmızı fosfor genellikle doğada amorf olarak ve piyasada yaygın olarak bulunur [77]. P esaslı tabanlı anot aktif maddeler diğer elementlerde olduğu gibi düşük iletkenlik ve şarj/deşarj sırasında büyük hacim değişikliğine uğrarlar. Birçok araştırmacı bu problemi çözmek için çeşitli stratejiler

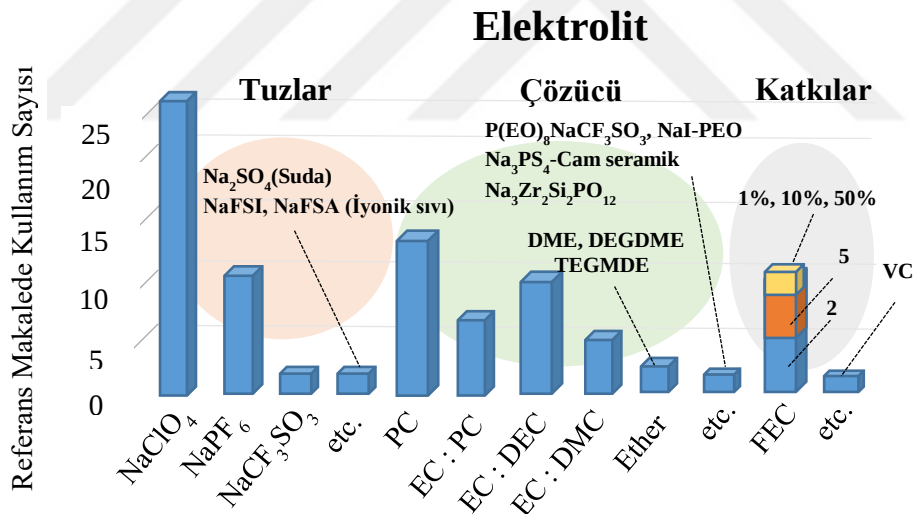
geliştirdi [78, 79]. Yang ve arkadaşları, ticari kırmızı fosfor tozu ve amorf karbon siyahı karışımını yüksek enerjili bilyeli değirmende öğütterek amorf fosfor/karbon (a-P/C) nanokompozitini geliştirdi [78]. Song ve arkadaşları, 2014 yılında kırmızı fosfor ve grafen karışımını bilyeli değirmende öğütterek fosfor/grafen nano-tabaka kompoziti (P/G) hazırladı [80]. Burada büyük yüzey alanı ve esnekliğe sahip grafen nanotabakaların iletkenliği artırması ve şarj/deşarj döngüsü sırasında gerçekleşen hacim değişimini tolere etmesi özelliğinden yararlanma yaklaşımı kullanıldı. Wang ve arkadaşları, kırmızı fosfor ile tek duvarlı karbon nanotüp kompozitini (P-SWCNT) buharlaştırma-yoğunlaştırma yöntemiyle sentezledi [81]. SWCNT, mekanik olarak dayanıklı ve yüksek iletkenliğe sahip olması nedeniyle kompozite büyük avantajlar sağlamıştır.

1.2.2.6. Organik Bileşikler

Son yıllarda bazı organik bileşikler, kimyasal çeşitlilik ve ayarlanabilir redoks özellikleri gibi çeşitli avantajları nedeniyle anot aktif madde olarak ilgi çekmektedir. Organik karbonil bileşiklerin redoks tepkimesi, alkali iyonlarının iyonik boyutundan, hafifliğinden, mekanik esnekliğinden ve uygun maliyetli yönlerden daha az etkilenir [82, 83]. Bu nedenle, konjuge karboksilatlar [84], imidler, kinonlar ve Schiff baz grupları [85] içeren başlıca organik karbonil bileşikleri, alternatif anot aktif maddeler olarak yoğun şekilde araştırılmaktadır.

1.2.3. Elektrolitler

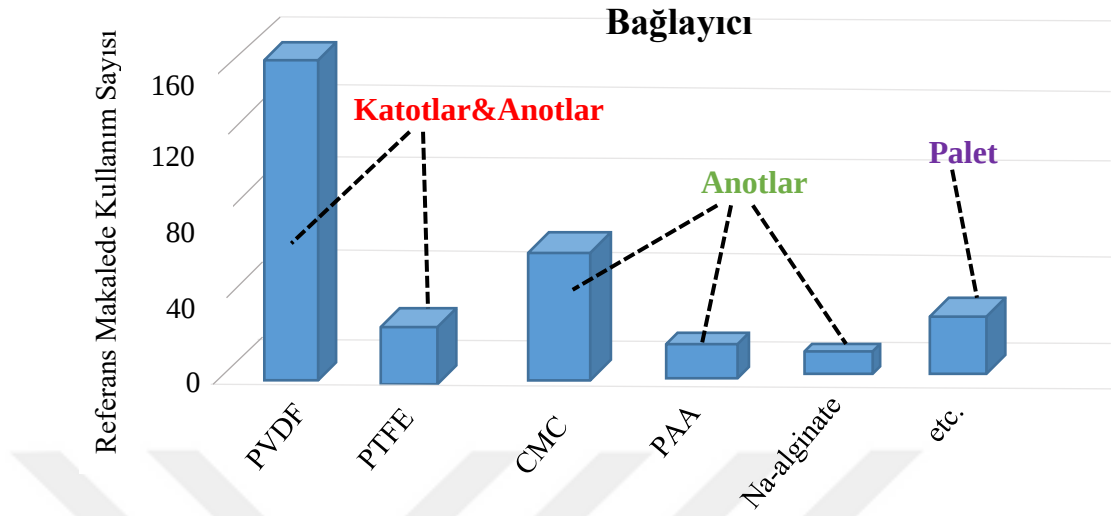
Sodyum iyon piller için elektrolit seçimi, elektrotların kimyasal davranışı üzerinde önemli etkiye sahiptir. Elektrolitler esas olarak tuzlardan ve çözücülerden oluşur. İçinde ayrıca elektrolitlere yüzey tabakalarının oluşumuna etki eden katkı maddeleri de eklenir. Genel olarak kullanılan elektrolitin kimyasal, elektrokimyasal ve termal olarak kararlı, iyonik olarak iletken ve düşük maliyet ve toksisiteye sahip olması gerekmektedir. Bu özellikler, özünde tuzların ve çözücülerin doğasına ve ayrıca katkı maddelerinin olası kullanımına bağlıdır. Tuzun çözücüde çözünmesi ve kimyasal olarak kararlı ve hücre bileşenleri ile tepkimeye girmemesi gerekmektedir. Çözücü ise yüksek bir dielektrik sabiti ile polar olmalı ve iyonik hareketliliği artırmak için düşük viskoziteye sahip olmalıdır [86]. En yaygın sodyum tuzları, çözücüler ve katkı maddeleri Şekil 1.12'de gösterilmiştir.



Şekil 1.12. Sodyum iyon pillerde kullanılan elektrolitler [86]

1.2.4. Bağlayıcılar

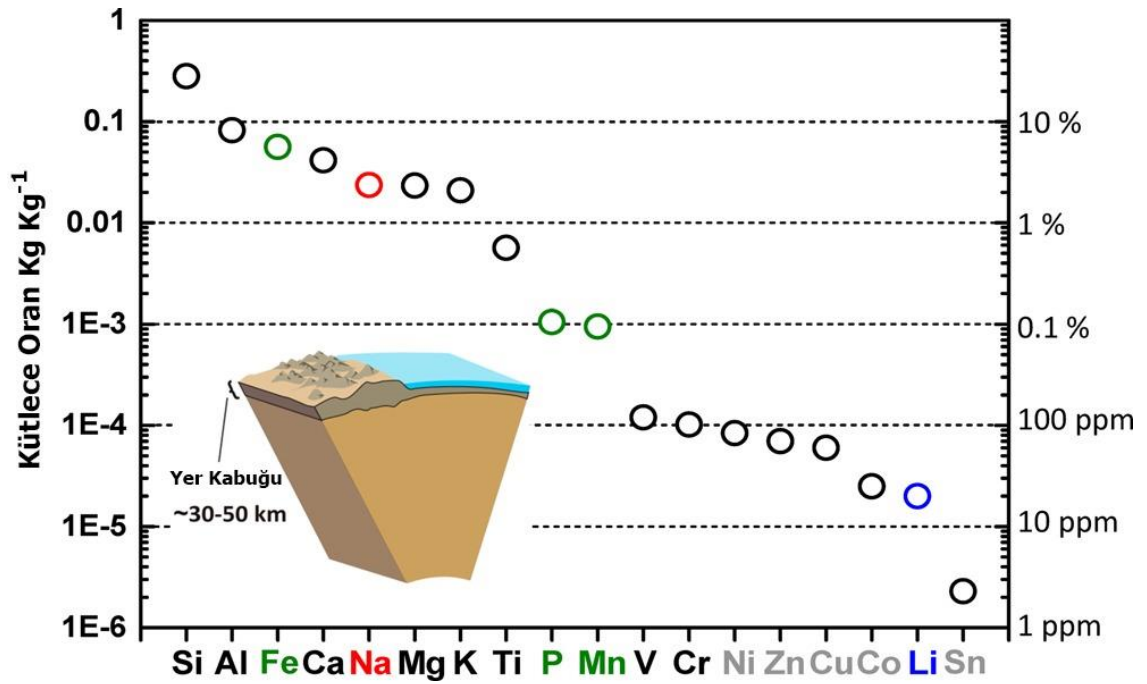
Elektrot performansını iyileştirmede elektrolit kadar bağlayıcı da önemli bir rol oynar. Genel anlamda bağlayıcı, elektrot yüzeyini kararlı hale getirme ve işlem sırasında elektrot bozulmasını bastırma işlevlerine sahip olmalıdır. En yaygın olarak kullanılan bağlayıcı ise poliviniliden florür (PVDF)'dür. Bunun dışında politetrafloroetilen, karboksimetil selüloz, poliakrilik asit ve sodyum aljinat bağlayıcı olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Sodyum iyon pillerde kullanılan bağlayıcılar [86]

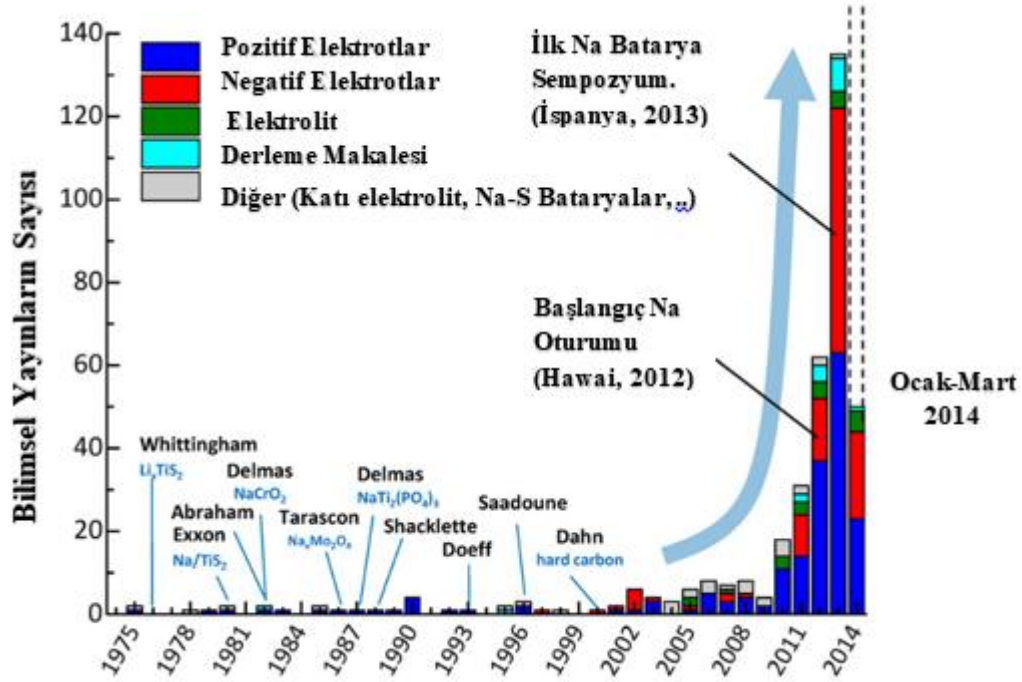
1.2.5. Katot Aktif Maddeler

Ticari sodyum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanılmaya potansiyeline sahip olan sodyum, demir ve mangan elementleri ucuz ve bol bulunan elementlerdir. Bazı elementlerin yer kabuğundaki bolluğu Şekil 1.14’da görülmektedir [87].



Şekil 1.14. Bazı elementlerin yer kabuğundaki bolluğu [87]

Katot aktif maddeler ile ilgili çalışmalar 2010 yılından itibaren oldukça hız kazanmıştır. Sodyum iyon pillerle ilgili bilimsel yayınların yıllara göre dağılımları Şekil 1.15’de görülmektedir.



Şekil 1.15. Sodyum iyon piller ilgili yapılan yayınların yıllara göre dağılımı [87]

Katot aktif maddeler, sodyum iyon pillerin performansında önemli rol oynamaktadır. Polianyonik yapılar, tabakalı geçiş metal oksitler, Prusya mavisi türevleri ve organik maddeler muhtemel katot aktif maddeleri olarak araştırılmaktadır. Bunlar arasında sodyum esaslı tabakalı geçiş metal oksitler, Na_xMO_2 ($x \leq 1.0$, $M = \text{Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ vb.), yüksek spesifik kapasite, düşük maliyet ve kolay sentezlenmesi nedeniyle en ümit verici katot aktif maddelerden biri olarak düşünülmektedir. Tabakalı metal oksitler ile ilgili ilk katkılar, 1980'lerin başında çoğunlukla Delmas, Hagenmuller ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır [88].

1.2.6. Polianyonik Bileşikler

Metal oksit esaslı sistemlerde yüksek voltajda elektrolit ile yan tepkimeler sonucu açığa çıkan oksijen, termal kaçağa neden olabilir [89]. Bu sorun, polianyonik esaslı maddeler kullanılarak aşılabılır. Kararlı P-O bağından dolayı, polianyonik maddelerin yüksek voltajda metal oksitlere göre termal kararlılığının daha iyi olduğu bulunmuştur. Ancak,

düşük elektronik iletkenliğe sahiptirler. İletkenliği ve elektrokimyasal performansını arttırmak için iletken karbon ile kaplanmaktadır. NaFePO_4 (NFP), araştırılan ilk birkaç yapıdan biridir ve bu yapıda; Na içeriğinin değiştirilmesi, Fe yerine geçiş metallerinin katkılanması, pirofosfatlar ve fosfat iyonlarının kombine edilmesi ve kombine anyonik sistem (F, OH, CO_2 vs.) kullanılmasını kapsayan çeşitli değişiklikler yapıldı [86]. Polianyonik maddelerin nem absorpsiyonu ve NaOH oluşumu gibi zorluklar bulunmaktadır.

NaFePO_4 , amorf, olivin ve marisit şeklinde farklı kristal yapılara sahip olabilir. Olivin NFP, yaklaşık 2.8 V civarında 120 mAh/g deşarj kapasitesine ve amorf NFP ise 2.4 V deşarj voltajında 150 mAh/g kapasiteye sahiptir [90]. Diğer taraftan marisit NFP, termodinamik olarak kararlı ancak yapısal engel nedeniyle elektrokimyasal olarak inaktiftir. Gond ve arkadaşları, düşük maliyetli ve yüksek termal kararlılığa sahip pirofosfat esaslı $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ maddesini katot aktif madde olarak rapor etti [91].

Periyodik tablodaki en elektronegatif element florudur. Bu nedenle, florun bir katot aktif maddesine eklenmesi, elektrot potansiyeli üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olacaktır. Florun NFP katot aktif maddesine katkılanması ile NFP'den daha yüksek bir çalışma voltajına (3.8 V) sahip olan $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ elde edilmiştir. Ancak güçlü iyoniklik nedeniyle her hangi bir kapasite elde edilememiştir. Karbon kaplama ile 115 mAh/g'a kadar spesifik kapasite elde edilebilmiştir [90].

NaFePO_4 maddesindeki Fe, V ile değiştirildiğinde 145 mAh/g teorik kapasiteye sahip olan NaVPO_4F (NVPF) sentezlendi [92]. Sentezlenen NVPF ve sert karbon anotdan oluşturulan tam hücrenin 80 mAh/g spesifik kapasiteye sahip olduğu ve 30 şarj/deşarj döngü sonunda %50 kapasite kaybına uğradığı bulundu. Zhuo ve arkadaşları, monoklinik NVPF maddesinde V yerine bir miktar Cr katkılama yaparak 20 şarj/deşarj döngüsünde kapasite korunumunu %92 buldular [93]. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen tetragonal fazın C/4 akım değerinde 100 şarj/deşarj döngüsünden sonra %98.5 kapasite korunumuna sahip olduğu bulundu [94]. Wang ve arkadaşları, katı hal tepkimesi ile sentezledikleri NVPF/C kompozitinin %12.1 C içerdiği, 10 C akım yoğunluğunda 95mAh/g spesifik kapasiteye sahip olduğu ve 5 C akım oranında 500 şarj/deşarj döngüsünden sonra deşarj kapasitesini %92 oranında koruduğunu buldular [95]. Law ve Balaya, tek basamaklı yumuşak şablon

yöntemi ile sentezledikleri NVPF/C kompozitinin 120 mAh/g deşarj kapasitesine sahip olduğu ve 2500 döngüden sonra kapasitesini %82 oranında koruduğunu rapor ettiler [96].

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) ilk olarak Delmas ve arkadaşları tarafından tanıtıldı [97]. Saravanan ve arkadaşları 44.7 A/g (40 C) akım oranında 30.000 şarj/deşarj döngüsünden sonra %50 kapasite korunumuna sahip olan nanoyapılı NVP/C kompozit sentezlediklerini bildirdiler [98]. Jian ve arkadaşları tek basamaklı katı hal tepkimesi ile sentezledikleri 6 nm kalınlığında karbon kaplı NVP kompozitinin 2.7–3.8 V voltaj aralığında 93 mAh/g deşarj kapasitesine sahip olduğunu bildirdiler [99, 100]. Plashnitsa ve arkadaşları oluşturdukları NVP simetrik hücrelerinin 1.6 V ($\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redoks çiftine göre) ve 3.4 V ($\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ redoks çiftine göre) voltaj değerlerinde iki platoya sahip olduğunu bildirdiler [101].

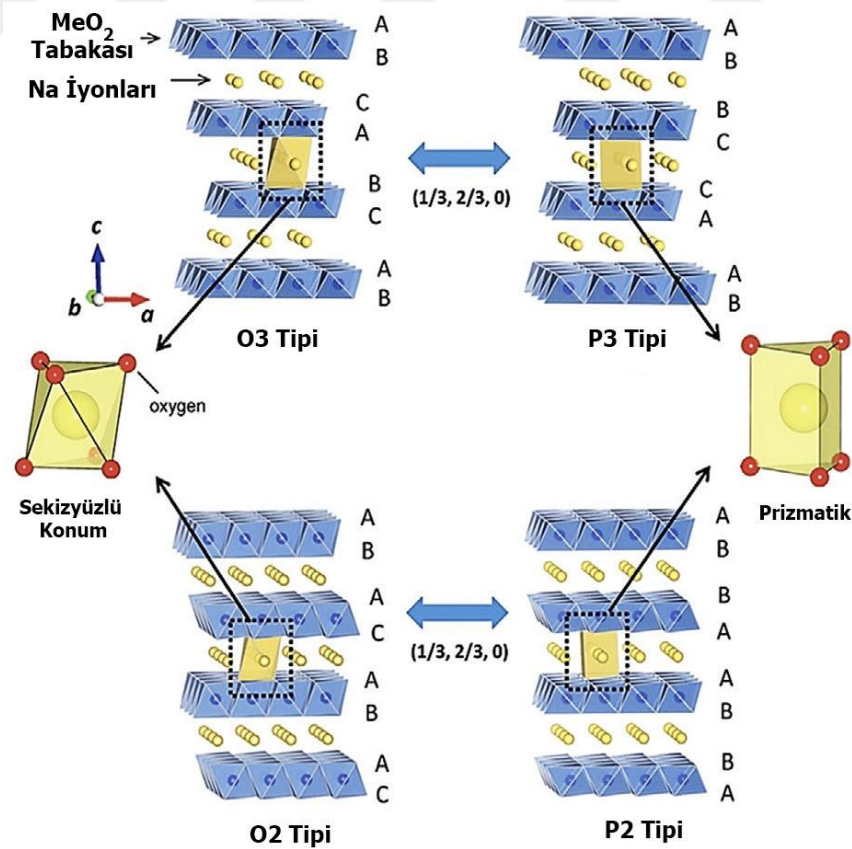
1.2.7. Prusya Mavisi Türevleri

Prusya mavisi türevleri, $\text{A}_y\text{M}^a[\text{M}^b(\text{CN})_6]_x \cdot \text{V}_{1-x} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ ($0 \leq x \leq 1$ ve $0 \leq y \leq 2$) genel formülüne sahiptir. Burada A alkali metal iyonu, M^a ve M^b geçiş metallerini ve V ise muhtemelen sentez aşamasında meydana gelen $[\text{M}^b(\text{CN})_6]$ boşluklarını ifade etmektedir. Su molekülleri bu boşlukları doldurur. Bu bileşik sınıfının termal kararlılığı muadilleri olan metal oksitlere göre daha yüksektir. Bununla birlikte, elektronik iletkenlikleri düşüktür ve yüksek güç yoğunlukları gerektiren uygulamalarda kullanılabilirler.

Jayalakshmi ve Scholz, Prusya mavisi türevi anot ve katotdan oluşturdukları katı hal tam hücrenin 1.1 V hücre voltajına ve 20 Wh/kg (hücre ağırlığına göre) enerji yoğunluğuna sahip olduğunu bildirdiler [102]. Lu ve arkadaşları, sentezledikleri $\text{KFe}_2(\text{CN})_6$ katot aktif maddesinin karbonat esaslı bir elektrolitte 100 mAh/g spesifik kapasiteye sahip olduğunu ve yaklaşık 30 şarj/deşarj döngüsü sonrası kapasite kaybına uğramadığını bildirdiler [103]. Rudola ve arkadaşları, sentezledikleri monoklinik $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ katot aktif maddesinin, ortalama 3V deşarj voltajına ve 85 mAh/g spesifik kapasiteye sahip olduğunu bildirmiştir [104]. Bu maddenin rombohedral $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ maddesine dönüşmesi ile daha yüksek kapasite değerleri elde edilmiştir. Bu tür yüksek Na içerikli ($1 \leq y \leq 2$) maddeler ile yapılan çalışmalarda 160 mAh/g deşarj kapasitesine ulaşılmıştır [105, 106].

1.2.8. Tabakalı Metal Oksitler

Genel formülü Na_xMO_2 (M: geçiş metali) olan tabakalı geçiş metal oksitler büyük ölçekte kolay sentezlenebilen, ucuz ve yüksek spesifik kapasiteye sahiptirler [107, 108]. Tabakalı geçiş metal oksitler; kenarları ortak olan MO_6 sekizyüzlülerin oluşturduğu MO_2 tabakaları ve bunlar arasına yerleşmiş olan Na^+ iyonlarından oluşmaktadır. MO_2 tabakalarının c eksenine doğrultusunda farklı yönde istiflenmesi ile değişik yapılar oluşmaktadır. Delmas ve arkadaşları, sodyumun konumuna ve birim hücrenin c eksenine doğrultusundaki MO_2 tabakalarının sayısına göre tabakalı yapıları O3, P3, P2 ve O2 şeklinde sınıflandırmıştır [109] (Şekil 1.16). Spesifik olarak, "P" veya "O", prizmatik veya sekizyüzlü (oktahedral) bölgelerde bulunan Na iyonlarını temsil eder ve "2" veya "3" adından anlaşılacağı gibi tek bir hücre biriminde ayırt edilebilir sayıda MO_2 katmanı olduğunu gösterir. Genellikle, termodinamik olarak kararlı faz olan P3 tipi yapı, sentez sıcaklığı yüksek sıcaklık fazı olan P2 yerine 800°C 'den düşükse elde edilebilir. Oksijen tabakalarının AB, AC, BA, BC ve CA olmak üzere istiflenmesi ile oluşur.



Şekil 1.16. Tabakalı geçiş metal oksit yapıların sınıflandırılması [109]

Tabakalı sodyum geçiş metal oksitlerin araştırmacıların ilgisini çekmesinin nedeni, Na^+ iyonların kolayca difüzlenebildiği 2 boyutlu kanalların bulunması ve yapının şarj/deşarj sırasında kararlı olmasıdır [24].

Tabakalı sodyum geçiş metal oksitlerin şarj/deşarj voltaj profilinde platolar ve eğimli bölgeler bulunmakta, şarj/deşarj döngüsü ile difüzyon katsayısı azalmakta ve kapasite kaybına uğramaktadır [110, 111].

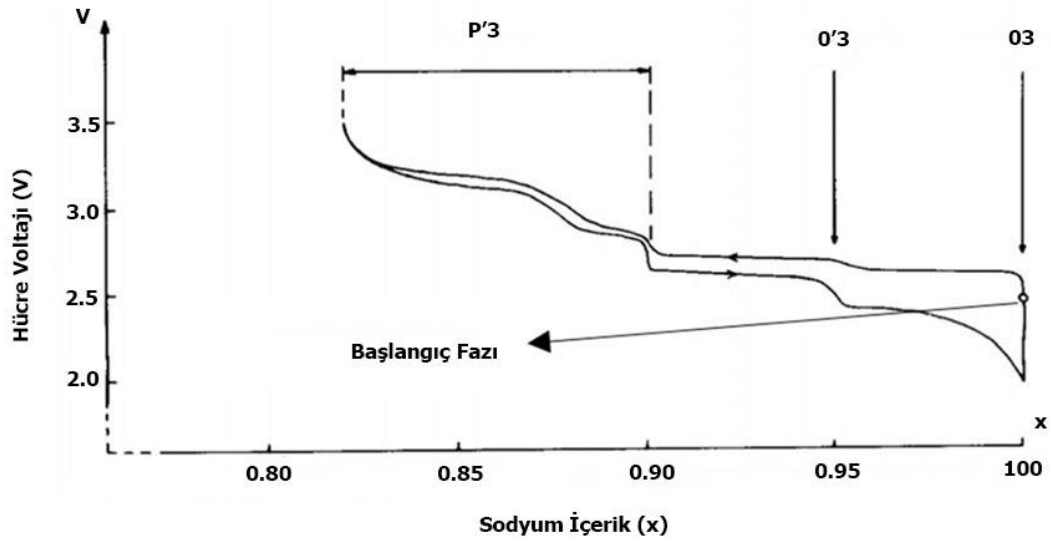
1.2.8.1. Na_xCoO_2

Delmas ve arkadaşları, Na_xCoO_2 ($x \leq 1$) maddesinin katı hal sentezi ile ilgili yaptığı çalışmalarda tabakalı yapıya sahip dört farklı fazın varlığını rapor etmişlerdir (Tablo 1.4) [112].

Tablo 1.4. 500-800°C arasında ve bar oksijen basıncı altında sentezlenen Na_xCoO_2 fazları

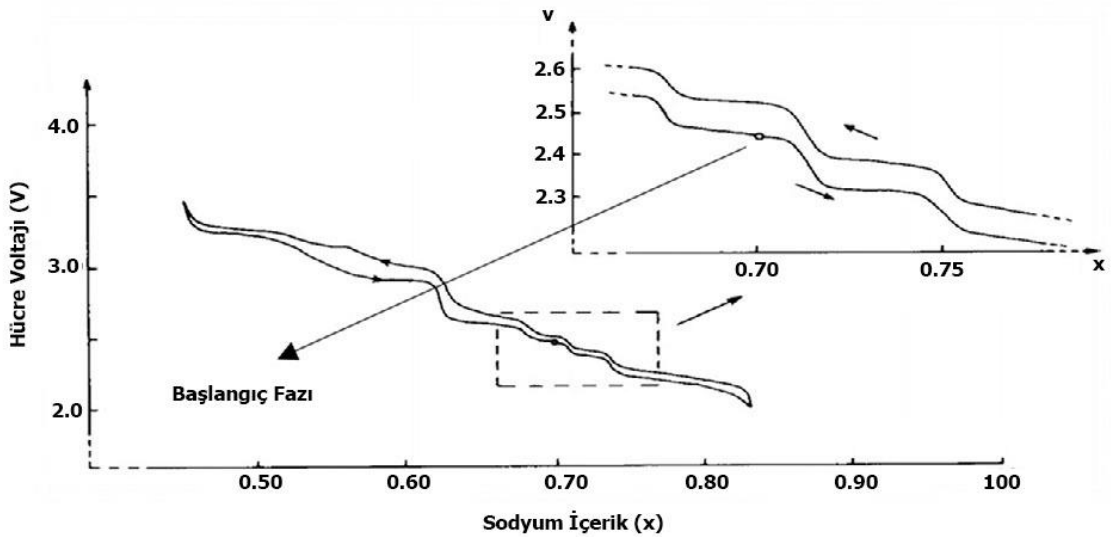
x değeri	Faz
$0.55 < x < 0.60$	P'3
$0.64 < x < 0.74$	P2
$x = 0.77$	O'3
$x = 1$	O3

O3- NaCoO_2 katot aktif maddesinin şarj/deşarj voltaj profili Şekil 1.17'da görölmektedir. Şekil 1.18'de göröldüğü gibi düşük voltajda gözlenen platolar, iki fazın bir arada var olduğunu göstermektedir. Küçük x değerinde ve geniş bir potansiyel aralığında gözlenen eğimli bölge ise yalnızca tek bir fazın varlığını göstermektedir. Şarj/deşarj sırasında gözlenen $\text{O3} \rightleftharpoons \text{O'3} \rightleftharpoons \text{P'3}$ faz geçişleri tersinirdir .



Şekil 1.17. O₃-NaCoO₂ katot aktif maddesinin şarj/deşarj voltaj profili [112]

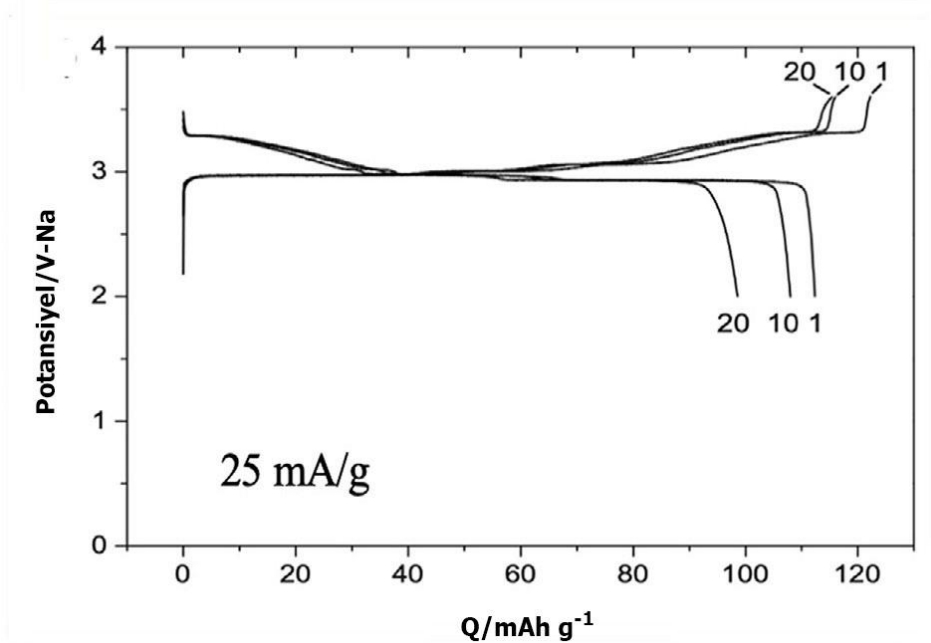
P2-Na_xCoO₂ fazının Şekil 1.18'de görülen voltaj profili bir çok platodan oluşmaktadır ve profil boyunca P2 yapısı korunmaktadır. Platolardaki faz dönüşümünün nedeninin sodyum iyonlarının dağılımından kaynaklandığı belirlenmiştir. Şarj/deşarj sırasında P2 yapısının korunmasının nedeni kuvvetli Co-O bağı ile açıklanmıştır (örneğin, P2'den P3/O3'e bir değişiklik, bu bağı kopmasını gerektirecektir). P2 fazının enerji yoğunluğu 260 Wh/kg olarak bulunmuştur.



Şekil 1.18. P2 fazının şarj/deşarj voltaj profili [112]

1.2.8.2. NaCrO₂

Komoba ve arkadaşları NaCrO₂ ve LiCrO₂ kimyasal yapısını ve elektrokimyasal performansın karşılaştırmışlardır [113]. NaCrO₂ katot aktif maddesinin propilen karbonat kullanarak hazırlanan 1M NaClO₄ elektrolit çözeltisinde ortalama 3V voltaj değerinde 120 mAh/g deşarj kapasitesine sahip olduğu ve 1.,10. ve 20. şarj/deşarj döngülerinin voltaj profillerinin benzer olduğu bulundu (Şekil 1.19). 4.5 V voltaj değerine kadar Na⁺ iyonlarının yaklaşık yarısının tersinir olarak yapıdan uzaklaştırılabildiği ve 50 şarj/deşarj döngüsüne kadar deşarj kapasitesinin 90-120 mAh/g arasında olduğu gözlemlenmiştir. Buna karşın LiCrO₂ katot aktif maddesinin propilen karbonat kullanarak hazırlanan 1M LiClO₄ elektrolit çözeltisinde ve 3-4.5V voltaj aralığında deşarj kapasitesinin çok düşük olduğu (15 mAh/g) bulunmuştur. Tabakalar arası mesafenin daha büyük ve Na-O bağlarının daha uzun olması nedeniyle Na⁺ difüzyonunun Li⁺ difüzyonundan çok daha kolay olduğu gözlemlendi [113]. İlginç bir gözlem, yüksek akım oranında deşarj kapasitesinin arttığı ve kapasite korunumunun nispeten daha iyi olmasıydı. Bu durum, PC ile solvate olmuş Na⁺ iyonlarının tabakalı oksidin kenarından yapının içine sızmasına (NaClO₄+PC elektrolitinin yükseltgenerek bozunma ihtimali) yol açan büyük tabakalar arası mesafeden kaynaklanabilir.



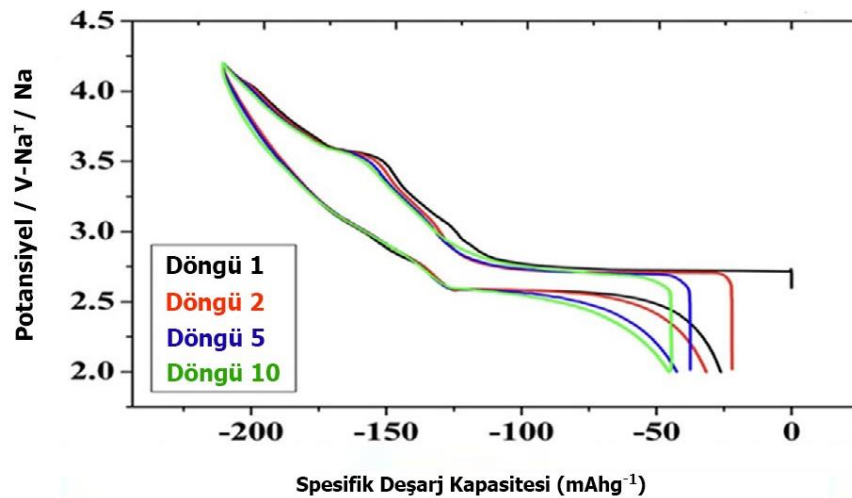
Şekil 1.19. NaCrO₂ katot aktif maddesinin şarj/deşarj voltaj profili [113]

1.2.8.3. Na_xMnO_2

Tabakalı yapıya sahip Na_xMnO_2 ilk defa Parant ve arkadaşları tarafından farklı stokiyometrilere ($\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_2$, $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2$, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ ve NaMnO_2) sentezlenerek karakterize edildi [114]. Bunlardan NaMnO_2 katot aktif maddesinin 240–250 mAh/g kapasiteye sahip olduğu bulundu. LiMnO_2 yapısına benzer olan NaMnO_2 katot maddesinin bozuk monoklinik yapısının düzenli rombohedral fazına göre daha kararlı olduğu bulunmuştur. NaMnO_2 ve LiMnO_2 maddeleri temel hal kristal yapıların kararlılığı dışında birbirine benzerdir. Mangan ve sodyum iyonlarının yarıçaplarındaki farklılık, düzenli rombohedral yapı yerine bozuk monoklinik yapının (uzay grubu $C2/m$) daha kararlı olmasına neden olmaktadır.

Jo ve arkadaşları, katı hal yöntemi ile sentezlenen monoklinik $\alpha\text{-NaMnO}_2$ katot aktif maddesinin 1M NaClO_4 (EC/DEC) ve 1M NaBF_4 (TEGDME) elektrolit çözeltilerindeki elektrokimyasal performansını incelemişlerdir [115]. $\alpha\text{-NaMnO}_2$ katot aktif maddesinin 1M NaClO_4 (EC/DEC) elektrolit çözeltisi kullanılması durumunda kapasite korunumu, enerji verimi ve elektrokimyasal performansının 1M NaBF_4 elektrolit çözeltisinden daha iyi olduğu bulundu. $\alpha\text{-NaMnO}_2$ katot aktif maddesinin 1M NaClO_4 elektrolit çözeltisinde, 1.7-4.0V voltaj aralığında ve C/5 akım oranında deşarj kapasitesi 143 mAh/g bulundu.

$\beta\text{-NaMnO}_2$ (Pmmn) katot maddesinin 2-4.2V voltaj aralığında ve 0.05C akım oranında 190 mAh/g ve 2C akım oranında 142 mAh/g spesifik kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur [116].



Şekil 1.20. $\beta\text{-NaMnO}_2$ katot maddesinin 1 M NaPF_6 (EC/PC/DMC) elektrolit çözeltisi kullanarak 2-4.2V voltaj aralığı ve C/20 akım oranında döngü performansı [116]

1.2.8.4. Na_xVO_2

Guignard ve arkadaşları $\text{P2-Na}_x\text{VO}_2$ formülü ile ilgili olarak $\text{Na}_{0.5}\text{VO}_2$ - $\text{Na}_{0.9}\text{VO}_2$ arası dört fazı ayrıntılı olarak incelemiştir [117]. Katı hal metodu ile yapılan sentezde fazlardan bir kısmının hekzagonal bir kısmı ise ortorombik sistemde kristallendiği bulunmuştur. Yapıdan Na^+ iyonları uzaklaştırıldığında, orantılı ve orantısız süperyapıların oluşması ile sonuçlanan VO_2 katmanları arasındaki Na^+ boşluğu/düzeni bakımından farklılıklar göstermektedir. Yapıdan Na^+ iyonları ayrıldığında vanadyumun yükseltgenme basamağının artması nedeniyle katmanlararası V-V uzunluğu kısalır, yapıya sodyum iyonu katıldığında ise V-V mesafesi artar. $x=0.5$ olduğunda Na^+ iyonları elektrostataik itme minimum olacak şekilde düzenlendiği bulundu. $x=0.80-0.92$ arasında iki fazlı bir bölge elde edildi. $x=0.53-0.57$ arasında bu fazların ortorombik olduğu ve $x=0.67$ ve 0.625 değerlerinde iki tek faz elde edildi. $\text{Na}_{0.5}\text{VO}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{VO}_2$ ve $\text{Na}_{0.625}\text{VO}_2$ stokiyometrilерinde Na düzenlemesi ile ilgili detaylı çalışma yapılmıştır.

$\text{Na}_{0.5}\text{VO}_2$ stokiyometrisinin ortorombik ve diğer ikisinin muhtemelen hekzagonal simetriye sahip olabileceği önerilmiştir. $\text{Na}_{0.5}\text{VO}_2$ ile ilgili yapılan Synchrotron XRD çalışmaları, sodyumun yarısının VO_6 sekizyüzlü ile kenar paylaşımı olan konuma yerleştiği ve kalan yarısının ise VO_6 ile yüz paylaşımı olan ve elektrostatik olarak daha az kararlı konumlara yerleştiği bulunmuştur. Bu konfigürasyonda elektrostatik itmenin minimum olduğu ve Na^+ iyon göçünün daha kolay olduğu bulunmuştur.

1.2.8.5. P2—Tipi Tabakalı Metal Oksitler

Jung ve arkadaşları, katı hal yöntem ile tabakalı $\text{P2-Na}_{0.7}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ katot aktif maddesini sentezlemiştir [118]. Tabakalı yapıya sahip farklı stokiyometride $\text{P2-Na}_{0.7}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x=0-0.2$) katot maddeleri incelenmiştir. Birim hücre hacminin x ile azaldığı ve bunun katı çöeltiyi işaret ettiği bulunmuştur. Tüm stokiyometrilерde 2–4.5 V voltaj aralığı ve 10 mA/g akım yoğunluğunda 180-200 mAh/g arasında kapasite değerleri elde edilmiştir. Yerinde yapılan synchrotron XRD toz kırınım deseni ölçümlerinde şarj/deşarj sırasında tersinir P2-O2 faz geçişinin olduğu gözlenmiştir. Bu gözlem GITT ölçümü ile de desteklenmiştir. Sodyum ayrılması sonucu hacimde %15 küçülme ve MO_2 katmanlarının kayması ile P2-O2 faz geçişinin gerçekleştiği gözlemlendi. Ayrıca tüm geçiş metallerinin XAS testi ile onaylandığı üzere oksidasyon

ve indirgeme işleminde yer aldığı tespit edilmiştir. Hacimdeki büyük değişim, yapıda stres oluşturmakta ve uzun şarj/deşarj döngüsü sırasında kapasite kaybına neden olmaktadır. Geçiş metallerinin tamamının redoks tepkimesine katıldığı XAS ölçümü ile tespit edilmiştir.

Ma ve arkadaşları $P2\text{-Na}_{0.78}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$ katot maddesini düşük maliyetli yöntemle sentezleyerek karakterize etmişler ve elektrokimyasal performansını ölçmüşlerdir [119]. Katot aktif maddesinin yaklaşık 138 mAh/g kapasiteye sahip olduğu ve P2 tipi maddelerde yaygın olarak gözlenmeyen aşırı şarj kapasitesi nedeniyle ilk Coulombik veriminin oldukça düşük olduğu bulundu. Yük dengelem mekanizmasını ortaya çıkarmak için yapılan sert XAS ölçümü ile nikelin redoks tepkimesinde oldukça aktif ve manganın inaktif (çoğunlukla +4 yükseltgenme basamağında) olduğu bulunmuştur. Oksijenin katılımını incelemek için yapılan yumşak XAS ve elektron enerji kaybı spektroskopisi ölçümleri, geçiş metal iyonları ve oksijenin yüzeyde ve iç kısımlarda farklılıklar gösterdiği ve bu durumun yük dengeleme mekanizmasında oksijenin de yer alabileceğini göstermiştir.

Wang ve arkadaşları $P2\text{-Na}_{0.7}[\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ katot aktif maddesindeki Na ve geçiş metal konumlarına Mg^{2+} iyonlarını katkılarak sentezledikleri $P2\text{-Na}_{0.7}\text{Mg}_{0.05}[\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Mg}_{0.15}]\text{O}_2$ katot maddesini incelemişlerdir [120]. Mg^{2+} iyonu katkılanması, iyonik tipde $\text{O}2\text{p}$ oluşması (Na-O-Mg ve Mg-O-Mg düzeninin oluşması sonucu) nedeniyle tersinir oksijen redoks tepkimesini kolaylaştırmaktadır. Yüksek voltajda (4.2V) P2-O2 faz dönüşümü engellenerek başka bir P2 fazının elde edildiği gözlenmiştir. Burada Mg^{2+} iyonları O2 fazına geçişte engel oluşturmaktadır. Çevrim sırasında yapılan XAS ve synchrotron XRD ölçümleri ile yüksek akım değerlerinde bir çok geçiş fazın olduğu bulunmuştur. İlk şarj sırasında Mg ve Mn iyonlarının inaktif ve Ni iyonlarının ($\text{Ni}^{2+/3+}$) ise aktif olduğu bulunmuştur. Buradan yüksek voltajda oksijenin redoks tepkimesinde yer aldığı sonucu çıkarılmıştır. Düşük voltajda ise mangan iyonlarının aktif olduğu bulunmuştur. Genel olarak ilk şarj sırasında düşük voltajda mangan iyonlarının aktif ve yüksek voltajda ise nikel ve oksijenin aktif olduğu sonucu çıkarılmıştır. İkinci şarj sırasında ise Mn ve Ni iyonlarının tersinir ve böylece döngüsel kararlılığın olduğu sonucuna varılmıştır.

Bai ve arkadaşları, katı hal yöntemiyle tabakalı yapıya sahip $P2\text{---Na}_{0.667}\text{Zn}_{0.222}\text{Mn}_{0.778}\text{O}_2$ katot maddesini sentezleyip karakterize etmişler ve elektrokimyasal performansını (200 mAh/g) incelemişlerdir [121]. Sentezlenen maddeyi 4V voltaj değerinin üzerine kadar şarj ettiklerinde, katyonik göçün olmasına rağmen oksijenin açığa çıkmadığını gözlemişlerdir. Anyonik redoks aktiviteyi yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ile doğrulamışlardır. Bunun muhtemel nedeninin mangan yerine çinko katkılanması olduğunu açıklamışlardır.

1.2.8.6. P3–Tipi Tabakalı Metal Oksitler

Bo ve arkadaşları kromun elektronik yapısı nedeniyle tersinmez kayatuzu yapısı benzeri bir fazın oluşması nedeniyle $P3\text{---Na}_{0.4}\text{CrO}_2$ katot maddesinin küçük bir tersinir kapasiteye sahip olduğunu bulmuşlardır [122]. Li ve arkadaşları, $P3\text{---Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ katot maddesinin NaClO_4 esaslı elektrolitlerden ClO_4^- iyonunu depolayabildiğini bulmuşlardır [123]. Bu tür bir sistemle ilgili sorun, iyon geçişi için uygun derişimde yeterli miktarda elektrolitin gerekli olmasıdır.

0.5-0.67 arasında sodyum barındırabilen, tam hücre için önceden sodyumlama gerektiren ve bileşiminde Mn ve Ni geçiş metalleri bulunduran P3 tipi başka katot aktif maddeler de bulunmaktadır [124, 125]. Kim ve arkadaşları düşük sıcaklıkta deiyonize su kullanarak sentezledikleri $P3\text{---Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ katot aktif maddesinin 1.8-4.4 V voltaj aralığında 25 şarj/deşarj döngü sonrası kapasite korunumunun çok düşük olduğunu (%49) buldular [126]. Bu durum, 4V üzerinde $\text{O}_2\text{---P}_2$ tersinmez faz dönüşümüne uğrayan P2 tipi maddelerin özelliğine oldukça benzerdir. Katot maddesinin ilk döngü şarj kapasitesinin yüksek olduğu ve sert XAS ölçümlerine göre Mn iyonlarının şarj dengelemede çok az yer aldığı bulunmuştur. XANES verisine göre ise oksijenin şarj dengeleme sürecine katıldığı gözlenmiştir. Lityum metal oksitlerin aksine bu katot maddesinde lokalize oksijen türlerinin şarj dengeleme sürecinde yer almaması bir belirsizlik olarak ortaya çıkmıştır. $\text{Ni}3d\text{---O}2p$ hibridleşmesindeki değişimin oksijenin redoks sürecinde yer aldığına inanılmaktadır.

Matsui ve arkadaşları katı hal yöntemi ile $P3\text{---Na}_{0.60-2x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.08$) katot maddesini sentezlemişlerdir [127]. XRD kırınım desenine göre $P3\text{---Na}_{0.44}\text{Ca}_{0.08}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ katot maddesinin Ca^{2+} iyonların difüzyonunun yavaş

olması nedeniyle az miktarda NiO safsızlığı içerdiği bulunmuştur. Ca^{2+} iyonlarının Na^+ konumuna yerleşmesi sonucu geçiş metali ve Ca^{2+} iyonları arasında oluşan elektrostatik itme nedeniyle c doğrultusunda uzama gözlenmiştir. Na^+ konumuna katkılanan Ca^{2+} iyonlarının; sodyum iyonlarının tamamen uzaklaştırılması ile gerçekleşen tersinmez faz geçişini (monoklinik O3') tam olarak engellediği bulunmuştur. Ca^{2+} katkılanmış $\text{Na}_{0.52}\text{Ca}_{0.04}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ katot aktif maddesinin Columbic verimi, kapasite korunumu (%77) ve akım yoğunluğu oranının katkısız P3 katot maddesinden daha iyi olduğu bulunmuştur.

Liu ve arkadaşları, jel yakma yöntemi ile sentezledikleri $\text{P3-Na}_{0.50}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ katot aktif maddesinin 2.5-4.2 V voltaj aralığında ve 10 A/g akım değerinde 130 mAh/g kapasiteye sahip olduğunu bulmuşlardır [128]. 4V voltaj değerinin üzerinde d mesafesi daha küçük ve O3 fazından biraz farklı bir ara fazın oluştuğu bulunmuştur. 2.5V voltaj değerine deşarj edildiğinde ise tersinirliğe işaret eden P3 fazının yeniden oluştuğu gözlenmiştir.

Risthaus ve arkadaşları, katı hal yöntemi ile sentezledikleri $\text{P3-Na}_{0.90}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ katot aktif maddesinin 2.5-4.5 V voltaj aralığında ve 0.01 A/g akım değerinde 140 mAh/g kapasiteye, %100 ilk döngü Coulombic verimine ve 500 şarj/deşarj döngüsünden sonra %80 kapasite korunumuna sahip olduğunu bulmuşlardır [129]. Sert XAS ölçümü, kapasitenin büyük çoğunluğunun Ni redoks tepkimesi ile ilgili olduğunu ve döngü sırasında yapılan XRD ölçümü ise faz dönüşümünün tersinir olduğunu göstermiştir.

Tripathi ve arkadaşları, yüksek Na içeriğine sahip olan $\text{P3-Na}_{0.90}\text{Fe}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ katot aktif maddesinin 0.02 A/g akım değerinde 150 mAh/g kapasiteye sahip olduğunu bulmuşlardır [130]. Katot aktif madde 2-4.4 V voltaj aralığında yapılan ilk şarj/deşarj döngüsünde tersinmez faz değişimi gösterdiği ve sonraki döngülerin 1.9-4.2 V voltaj aralığında yapıldığında uzun döngü ömrünün elde edildiği bulunmuştur.

1.2.8.7. Çok Fazlı Tabakalı Oksitler

Chen ve arkadaşları, katı hal yöntemi ile sentezledikleri iki fazlı P2/P3 tipi $\text{Na}_{0.75}\text{Li}_{0.2}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ katot aktif maddesinin 2-4.5V voltaj aralığında ve 2C akım oranında 180 mAh/g tersinir deşarj kapasitesine sahip olduğunu bulmuşlardır [131].

Yüksek voltaj bölgesinde şarj/deşarj edildiğinde gerçekleşen kapasite kaybından tersinmez oksijen aktivitesinin sorumlu (yumşak XAS ile doğrulanmıştır) olduğu bulunmuştur. Düşük voltaj bölgesinde voltaj düşmesinden tersinmez mangan aktivitesinin sorumlu olduğu sert XAS ölçümü ile tespit edilmiştir.

Sun ve arkadaşları, birlikte çöktürme ve kalsinasyon metodu ile sentezledikleri iki fazlı P2/O3 tipi $\text{Na}_{0.92}\text{Li}_{0.40}\text{Ni}_{0.73}\text{Mn}_{0.24}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ katot kompozitini incelemişlerdir [132]. P2 katot aktif maddelerin yüksek voltajda P2-O2 tersinmez faz dönüşümüne uğradıkları bilinmektedir. XRD sonucuna göre, kompozitin yüksek voltaj bölgesinde gerçekleşen P2-O2 faz geçişinin 60 şarj/deşarj döngüsünden sonra bile tersinir olduğu bulunmuştur. Lityum katkısız katot aktif maddenin aynı şartlarda tersinmez olduğu bulundu. Kompozit katot ve Fe-NiMnO_x anot maddesinden oluşturulan tam hücrenin 0.5C akım yoğunluğunda 106 mAh/gdeşarj kapasitesi, %95 ilk döngü Coulombic verime ve 100 döngüden sonra %98 kapasite korunumuna sahip olduğu bulunmuştur.

Zhang ve arkadaşları, P3/O3 tipi iki fazlı tabakalı $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 1/6, 1/3, 2/3$) kompozit katot maddelerini sentezlemişlerdir [133]. $x=1/3$ değerinde P3 ve O3 fazlarını birlikte içerdiği XRD, Rietveld ve DFT yöntemleri ile doğrulanmış olan kompozitin 1C akım değerinde 2000 döngüden sonra %70 kapasite korunumuna sahip olduğu ve 5C akım oranında ilk kapasite değerinin %89 değerine ulaştığı bulunmuştur. $x=0$ ve $1/6$ değerleri için P3 ve $x=2/3$ için O3 tipi faz elde edilmiştir. Sodyumun tamamının yapıdan uzaklaştırılması durumunda P3/O3 fazının tamamen P3 fazına dönüştüğü ve yapının tam olarak sodyumlanması durumunda ise orijinal O3/P3 ikili fazına dönüştüğü bulunmuştur. Sert XAS ölçümü nikelin ($\text{Ni}^{2+/3+}$) redoks tepkimesine katıldığı buna karşın manganın inaktif olduğu bulunmuştur.

Yukarıdaki çalışmalara dayanarak, tabakalı yapıya sahip metal oksit katot maddelerin temel sorununun havada kararlılık ve faz dönüşümleri olduğu söylenebilir. Yüksek voltajlarda faz dönüşümlerinin anlaşılması, bunların döngü kararlılığının artırılması ile ilgili bilgi verebilir [134]. Yüksek voltajlarda gerçekleşen geçiş metal iyonu göçünün c-değerindeki ani çöküşün tetikleyicisi olduğuna inanılmaktadır [135], diğer yandan Li katkılı tabakalı sodyum metal oksitte gerçekleşen Li göçü, döngü kararlılığının artmasına yardımcı olduğu bulunmuştur [136]. Problemin çözümü için yüksek voltaj fazları ve geçiş metal iyonu göçünün daha iyi anlaşılması gerekmektedir. Ti^{4+} ve Cu^{2+} katkılamanın

hava/neme karşı kararlılığı artırdığına inanılmaktadır [137]. Ti bakımından zengin olan yüzeyin tabakalı metal oksitlerin kimyasal kararlılığına yol açmaktadır, ancak mekanizma hala bilinmemektedir. Bakır ve diğer katkı maddelerinin havada kararlılığı artırmasının nedeni bilinmemektedir.

Faradion şirketi tek fazlı tabakalı metal oksitlerden daha üstün özelliklere sahip olan Ni esaslı iki fazlı tabakalı metal oksit katodunu ticarileştirmiştir [138]. Ancak fazların optimizasyonu tamamen deneysel olup iki fazlı maddenin tekli faza göre niçin üstün özelliklere sahip olduğu anlaşılmamıştır.

1.2.8.8. O3—Tipi Tabakalı Metal Oksitler

O3 tipi ($x \approx 1$) tabakalı oksitler yüksek Na içeriği nedeniyle P2 tipi oksitlerden ($x \approx 2/3$) daha yüksek şarj kapasitesine sahiptir. Tabakalı geçiş metal oksitler, demir ve mangan gibi ucuz ve bol bulunan elementleri içerirler ancak düşük voltaja sahiptirler. O3 tipi tabakalı geçiş metal oksitler, i)havada ve nemde kararsız olabilir [2], ii)şarj/deşarj sırasında faz dönüşümüne uğrarlar iii) Mn^{3+} kaynaklı Jahn-Teller bozulmasına uğrarlar [139] ve iv)yüksek voltajda elektrolit ile arayüz tepkimesi verirler [140]; bütün bunlar, hızlı kapasite kaybına ve düşük akım yoğunluğu kapasitesine yol açmaktadır.

Yang ve ark., P2- $Na_{0.67}MeO_2$ katot maddesinin kuru havada (O_2 , CO_2) kararlı ve nemli havada H_2O ve CO_2 ile tepkime vererek $NaOH$, $NaHCO_3$ ve Na_2CO_3 maddelerini oluşturduğunu rapor etmişlerdir [141]. Hava ve nemdeki kararlılığı artırmak, faz dönüşümünü, Jahn-Teller bozulması ve elektrot-elektrolit arayüz tepkimesini azaltmak için metal iyon katkılama [59, 142-148], metal oksit (veya karbon) kaplama [149-152] ve özel yapı/bileşim dizaynı[153-155] gibi yaklaşımların etkili olduğu bulunmuştur. Bunlardan en etkili olanı metal katkılama değildir.

Tripathi ve arkadaşları, Mn yerine Ti ve Cu yerine Ni katkılararak iki yeni O3 tipi $O3-Na_{0.9}Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.43}Ti_{0.05}O_2$ ve $O3-Na_{0.9}Cu_{0.12}Ni_{0.10}Fe_{0.30}Mn_{0.43}Ti_{0.05}O_2$ katot aktif maddelerini sulu çözeltide sentezlediler [156]. Ti ve Ni katkılı tabakalı metal oksitlerin su bazlı karboksimetil selüloz (CMC) bağlayıcı kullanıldığında enerji yoğunluğunun sırasıyla 300 Wh/kg_{katot} ve 350 Wh/kg_{katot} olduğu bulundu. $Na_{0.9}Cu_{0.22}Ni_{0.10}Fe_{0.30}Mn_{0.43}Ti_{0.05}O_2$ ve sert karbondan oluşturulan düğme tipi tam hücrenin yanıcı olmayan glyme esaslı elektrolit kullanarak 200 Wh/kg_{katot+anot} enerji

yoğunluğuna sahip olduğu bulundu [157]. Aynı katot ve anottan oluşturulan 18650 tipi hücrenin 62 Wh/kg_{hücre} enerji yoğunluğuna ve 100 döngü sonrası kararlı döngü performansına sahip olduğu bulunmuştur. Elektrokimyasal ve karakterizasyon sonuçlarına göre Ti^{4+} ve Ni^{2+} katkılama ile yapısal kararlılık ve elektrokimyasal performansın arttığı bulunmuştur. Mn yerine Ti^{4+} katkılanması ile sudaki kararlılığın arttığı ve Cu^{2+} yerine Ni^{2+} katkılanması ile Jahn-Teller bozulmasının azaldığı bulunmuştur. Ni çevresinin düzenli olması, yüksek akım oranı ve yapısal tersinirliğe yol açmaktadır.

Yao ve arkadaşları, katkısız $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ katot aktif maddesinden Cu ve Ti katkılanmış $NaNi_{0.45}Cu_{0.05}Mn_{0.4}Ti_{0.1}O_2$ katot maddesini katı hal metodu ile sentezlemişlerdir [158]. 0.1C akım oranında katkısız katot maddesinin 120 mAh/g kapasiteye sahip olmasına karşın Cu ve Ti katkılı katot maddesinin 130 mAh/g kapasiteye sahip olduğu ve katkılı maddenin kapasite korunumunun katkısız olandan daha büyük olduğu bulunmuştur. Katkılama ile tabakalar arası mesafenin azaldığı ve bundan dolayı havada kararlılığın arttığı bulunmuştur.

Deng ve arkadaşları, katı hal yöntemi ile $Na(Ni_xFe_yMn_z)O_2$ ($0 < x, y, z < 1$) katot aktif maddesinden Li katkılanmış spinel $Na_{0.87}Li_{0.25}Ni_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O_2$ katot maddesini sentezlemişlerdir [159]. $Na_{0.87}Li_{0.25}Ni_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4}O_2$ katot aktif maddesinin 2–4.2 V voltaj aralığında birinci döngü enerji veriminin %88, 100 şarj/deşarj döngüsünden sonra 96 mAh/g kapasiteye ve %86 kapasite korunumuna sahip olmasına karşın katkısız katot maddesinin kapasitesinin daha düşük ve kapasite korunumun %70 olduğu bulundu. Katkılı malzemenin difüzyon katsayısının katkısız maddeye göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Spinel fazın Li katkılı katot maddesinin yapı-voltaj profilini kararlı hale getirdiği ve yüksek voltaj bölgesinde tersinir bir plato oluşturduğu gözlenmiştir.

Sathiya ve arkadaşları, O3 tipi tabakalı sodyum geçiş metal oksitlerin şarj/deşarj döngüsü sırasında gerçekleşen sayısız faz dönüşümü ve düşük redoks voltajı problemlerini çözmek için Sn^{4+} katkılanmış $NaNi_{0.5}Mn_{0.5-x}Sn_xO_2$ ($x=0-0.5$) katot maddesini sentezlemişlerdir [142]. $NaNi_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ katot maddesinden sodyumun tamamen uzaklaştırılması ile O3-P3 faz dönüşümünün doğrudan gerçekleştiği bulunmuştur.

Sun ve ark., Ca katkılamanın şarj/deşarj sırasında meydana gelen tersinmez faz dönüşümünü baskılayarak $\text{O3-NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ katot maddesinin döngü performansını artırdığını rapor etmişlerdir [143]. Benzer şekilde Ca katkılamanın P2 fazının kararlılığını artırarak yüksek voltajda P2-O2 faz dönüşümünü engellediği ve $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ katot maddesinin elektrokimyasal performansını artırdığı rapor edilmiştir [160]. Zuo ve ark., yüksek elektrot potansiyeline sahip redoks çifti ($\text{Ni}^{2+/4+}$, $\text{Cu}^{2+/3+}$, ve $\text{O}^{2-/n-}$) içeren $\text{P2-Na}_{0.67}\text{MeO}_2$ katot aktif maddelerinin düşük elektrot potansiyeline sahip redoks çifti ($\text{V}^{3+/4+}$, $\text{Mn}^{3+/4+}$, $\text{Co}^{3+/4+}$, $\text{Fe}^{3+/4+}$, vb.) içeren katot aktif maddelerden havada daha kararlı olduğunu rapor etmişlerdir [141]. Mu ve ark., Cu elementinin Mn/Fe yerine katkılanmasının havada kararlılığı artırarak şarj/deşarj tersinirliğini ve elektrot kinetiğini iyileştirdiğini rapor etmişlerdir [137].

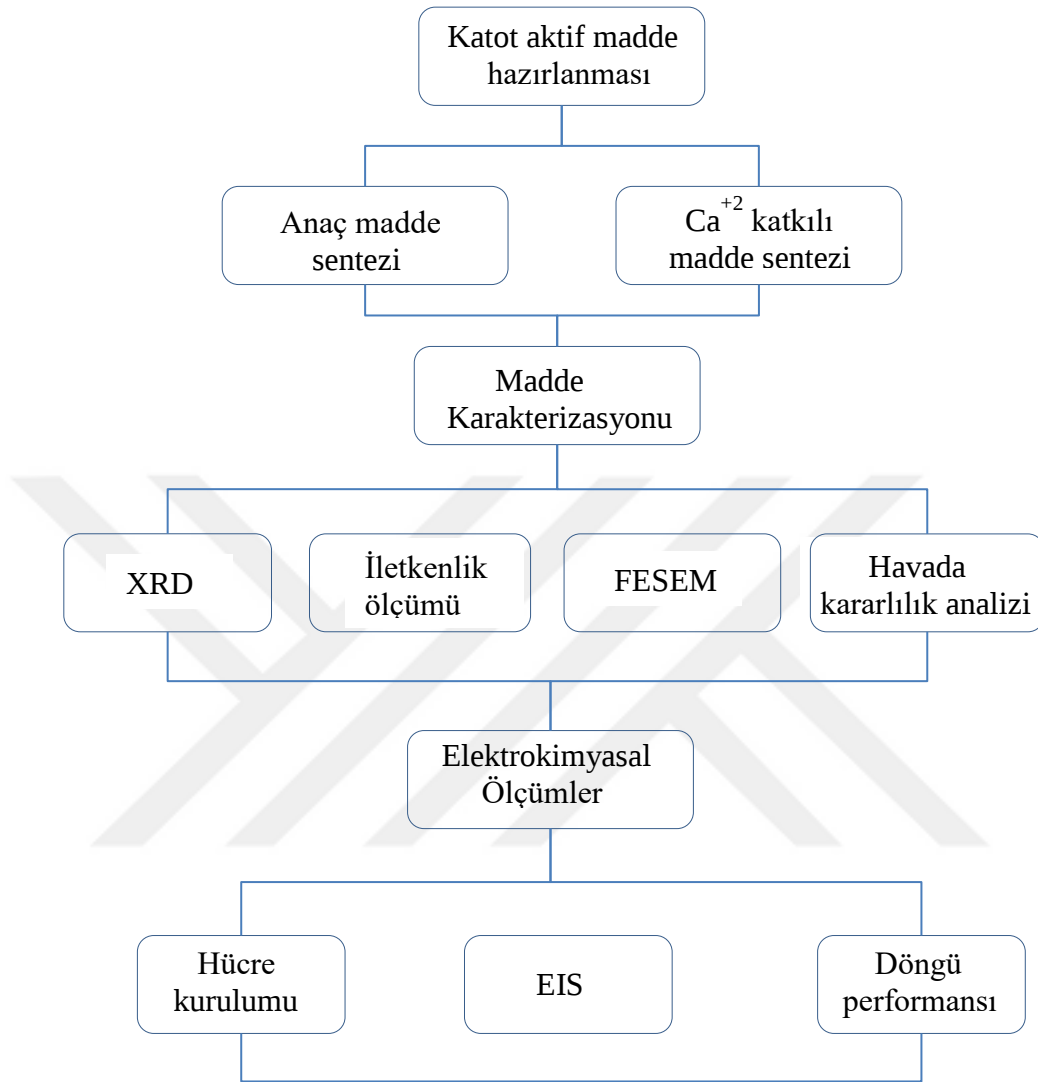
Bu çalışmada tabakalı $\text{O3-Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ ve $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ katot aktif maddelerin şarj/deşarj sırasında gerçekleşen faz dönüşümünü engellemek, havada kararlılığını ve şarj/deşarj akım oranını artırmak için Mn yerine Ca^{2+} iyonu katkılındı. Sentezlenen katot aktif maddeler; X-ışınları toz kırınımı (XRD), alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), havada kararlılık ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edildi. Katot aktif maddelerin elektrokimyasal performansı sabit akımda şarj/deşarj ve elektrokimyasal impedans ölçümleri ile belirlendi.

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Giriş

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar şematik olarak Şekil 2.1’de görülmektedir. Tabakalı yapıya sahip $\text{O3-Na[Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]$, $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]$, Ca^{2+} katkılı $\text{O3-Na[Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]$ ve Ca^{2+} katkılı $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]$ katot aktif maddeleri birlikte çöktürme metodu ile sentezlendi. Sentezlenen maddeler, X-ışını toz kırınımı (XRD), iletkenlik ölçümü, alan emisyonlu taramalı mikroskobu (FESEM) ve havada kararlılık analizi yöntemleri ile karakterize edildi. Katot aktif maddelerin elektrokimyasal davranışı sabit akımda şarj/deşarj ve elektrokimyasal impedans ölçümleri ile incelendi.



Şekil 2.1. Yapılan deneysel çalışmaların şematik gösterimi

2.2. Katot Aktif Maddelerin Sentezi

Tabakalı yapıya sahip $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$, $\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$, $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ ve $\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ katot aktif maddeler birlikte çöktürme metodu ile sentezlendi. Katkısız $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ ve $\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ katot aktif maddelerini sentezlemek için stokiometrik oranda alınan $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (97%, Merck), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%, Chemsolute) ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (98%, Honeywell-Fluka) başlangıç maddelerinden distile suda 25 mL 1.5M metal nitrat çözeltisi hazırlandı. Benzer şekilde distile suda 25 mL 3.0M Na_2CO_3

(99.5%, Isolab) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler, hızı 1 mL/dakika olacak şekilde dijital peristaltik pompa (Ismatec) kullanarak 25 mL distile su içeren reaktöre (Berghof) aktarıldı. Karışımın 4100 rpm hızında ve 3 dakika süre ile santrifüj edilmesi ile elde edilen çökelek, distile su ile 6 defa yıkanıp etüvde 100°C sıcaklıkta 12 saat süre ile kurutulduktan sonra stokiometrik oranda Na_2CO_3 ile karıştırılarak öğütüldü. Öğütülen karışım havada kül fırınında (Severn) 850°C sıcaklıkta 12 saat süre ile ısıtıldı. Ca^{2+} katkılı $\text{O3-Na[Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ ve $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ katot aktif maddeleri benzer şekilde sentezlendi. Ancak stokiometrik orandaki $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (%98.5 Surechem Products) 100°C sıcaklıkta ve 12 saat süre ile kurutulmuş olan çökeleğe eklendi.

2.3. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

2.3.1. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)

Sentezlenen maddelerin saflığı, faz özelliği ve birim hücre parametreleri X ışınları toz kırınımı (XRD) yöntemi ile belirlendi. Ölçümler sırasında bakır X-ışınları tüpü, NaI tipi sintilasyon sayıcı dedektörü ve grafit monokromatör içeren PANalytic EMPYREAN marka X-ışınları toz kırınımı cihazı (Şekil 2.2) kullanıldı. XRD toz deseni ölçümleri; 0.02° adım açısı, $2\theta = 10^\circ\text{-}90^\circ$ açısı aralığı, 40 kV voltaj ve 40 mA akım değerlerinde yapıldı. Sentezlenen katot aktif maddelerin birim hücre örgü parametreleri, HighScore 4.8.0 programı kullanarak XRD desenlerinin Rietveld analizi ile hesaplandı.



Şekil 2.2. X-Işını toz kırınım cihazı (PANalytic EMPYREAN)

2.3.2. Elementel Analiz ve Havada Kararlılık Ölçümleri

Sentezlenen maddelerin element oranları atomic absorpsiyon spektrometresi (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 800) ve alev fotometresi (FF, Jenway PFP7) ile tayin edildi. Bunun için 50 mg katot aktif madde hacimce 1:3 oranındaki 4 mL HNO₃/HCl karışımında çözülerek toplam hacim saf su ile 250 mL'e tamamlandı.

Maddelerin havada kararlılığını belirlemek için sentezlenen maddeler 24 saat ve 1 hafta havada bekletildi. Yeni sentezlenen ve havada bekletilen maddeler, XRD toz desenleri kullanarak yapısal olarak karşılaştırıldı. Yeni sentezlenen ve havada bekletilen katot aktif maddelerdeki atık sodyum türleri (NaOH ve Na₂CO₃) kimyasal titrasyon yöntemi kullanarak tayin edildi [150]. Bu amaçla tanecik yüzeyindeki NaOH maddesini çözmek için yaklaşık 0.5 g örnek üzerine 10 mL etanol ekleyip karıştırdıktan sonra santrifüjleme ile NaOH/etanol çözeltisi elde edildi. Tanecik yüzeyindeki Na₂CO₃ maddesini çözmek için santrifüj ile ele geçen toz örnek üzerine 10 mL etilen glikol ekleyip karıştırdıktan sonra santrifüjleme ve Na₂CO₃/etilen glikol çözeltisi elde edildi. Elde edilen her iki çözelti distile su ile 200 mL hacme seyreltilerek metil oranj indikatörü eşliğinde 0.1M HCl ile titre edildi. Titrasyonlarda harcanan HCl miktarlar kullanarak maddelerin atık NaOH ve Na₂CO₃ içerikleri hesaplandı.

2.3.3. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri (FESEM)

Sentezlenen maddelerin tanecik boyutu, tanecik boyut dağılımı ve yüzey morfolojisi 20 kV gerilimde çalışan alan emisyonlu elektron mikroskobu (FESEM) (ZEISS, GEMINI 500, Şekil 2.3) ile incelendi. Örnekler, ölçüm yapmadan önce karbon banda serilerek püskürtmeli kaplama tekniği ile yüksek vakumda Au-Pd alaşımı ile kaplandı.



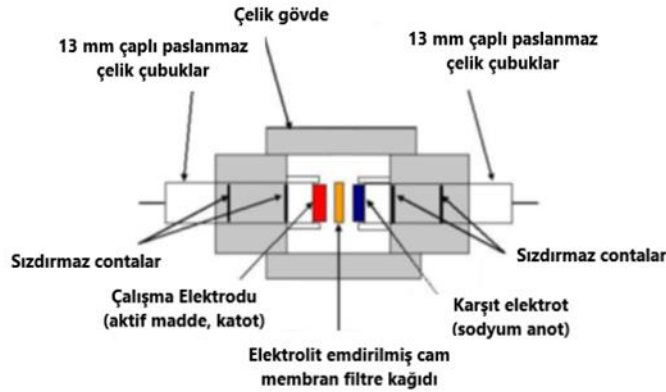
Şekil 2.3. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskop cihazı (ZEISS, GEMINI 500)

2.3.4. İletkenlik Ölçümü

İletkenlik ölçümü için toz örnekler, 5 ton/cm^2 basınç altında preslenerek 13 mm çapında disk haline getirildi. Hazırlanan diskler paslanmaz çelik akım taşıyıcılar ve Teflon gövdeden oluşan iki elektrotlu Swagelok tipi hücreler (Şekil 2.4) içine yerleştirildikten sonra çok kanallı bir potansostat/galvanostat cihazı (AMETEK Princeton Applied Research VersaSTAT MC model) kullanarak 0-100 mV potansiyel aralığında ve 5 mV s^{-1} tarama hızında potansiyele karşı akım değerleri ölçümü yapıldı. Aşağıdaki formül kullanarak DC iletkenliği hesaplandı;

$$(\Delta V)/(\Delta I)=R, \rho=R.s/t \text{ and } \chi=1/\rho= t/sR$$

Burada V mV cinsinden voltaj, I mA cinsinden akımı, R ohm cinsinden direnci, ρ ohm cm cinsinden öz direnci, $s \text{ cm}^2$ cinsinden diskin yüzey alanını, t cm cinsinden diskin kalınlığını ve $\chi \text{ S cm}^{-1}$ cinsinden diskin iletkenliğini göstermektedir.



Şekil 2.4. Swagelok tipi iki elektrotlu hücre

2.4. Elektrokimyasal Çalışmalar

2.4.1. Elektrolitin Hazırlanması

Elektrokimyasal kimyasal ölçümlerde elektrolit çözeltisi olarak propilen karbonat (PC, %99.7 Sigma-Aldrich) ve etilen karbonatın (EC, %99.0 Sigma-Aldrich) ağırlıkça 95:5 oranındaki çözücü karışımında çözölmüş 0.6M NaPF_6 (%99 Sigma-Aldrich) çözeltisi kullanıldı.

2.4.1.1. Propilen Karbonatın Saflaştırılması

Yaklaşık 150 mL propilen karbonat ağzı kapalı bir şişe içerisine konuldu ve içerisine moleküler elek ilave edilerek bir gece bekletildi. Daha sonra fraksiyonlu damıtma düzeneğinde dinamik vakum altında 20 dakika oda sıcaklığında bekletildi. Ardından damıtma işlemine başlandı ve PC'nin sıcaklığı kaynama noktasına ulaştığında ($\sim 105^\circ\text{C}$) destilat toplama kabında biriktirildi. Elde edilen destilat hava ile temas ettirilmeden argon gaz kabinine (MBRAUN, Unilab) alınarak kalan nemi uzaklaştırmak için moleküler elek ilave edildi.

2.4.1.2. Sodyum Hekzaflorofosfat Tuzunun (NaPF_6) Saflaştırılması

10 mL metanol içerisine 2 g sodyumhekzaflorofosfat tuzu ilave edilip çözöldü. Çözelti içerisine NaOH'nin ağırlıkça %2.5 olan metanoldeki çözeltisinden pH 7.3-7.5 olana kadar eklendi ve oluşan katı safsızlıklar santrifüj yapılarak uzaklaştırıldı. Metanol 60°C 'de ısıtılarak buharlaştırıldıktan sonra, kalan NaPF_6 tuzu "Schlenk" tüpüne

aktarılarak Schlenk hattında 2 saat 100 °C dinamik vakum altında kurutuldu (Şekil 2.5). Son olarak hava ile temas ettirilmeden argon gaz kabinine alındı.



Şekil 2.5. Schlenk hattı (dinamik vakum düzeneği)

2.4.2. Katot ve Anot Elektrotların Hazırlanması

2.4.2.1. Katot Elektrotunun Hazırlanması

Katot elektrotunun hazırlanması için ağırlıkça %80 aktif madde %10 asetilen siyahı ve %10 polivinildenflorür (PVDF)'den oluşan karışım, toplamda 0.3 g olacak şekilde hazırlandı. PVDF'nin üzerine yeterli miktarda dimetilformamid (DMF) eklendi ve ısıtılarak PVDF'nin çözülmesi sağlandı ardından çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi için bir süre bekletildi. Katot aktif madde ve asetilen siyahı agat havanda öğütüldü. Oluşan karışım oda sıcaklığına gelmiş olan PVDF 'in DMF içindeki çözeltisine eklenerek karıştırılıp çamur haline getirildi. Burada asetilen siyahı elektronik iletken ve PVDF bağlayıcı olarak kullanıldı. Elde edilen çamur kaplama cihazı (Şekil 2.6, MTI marka MSK-AFA-III model) kullanarak Dr. Blade tekniği ile istenilen kalınlıkta alüminyum folyo üzerine sıvandı. Ardından çözücü (DMF) uzaklaşmaya kadar etüvde 120°C sıcaklıkta bir gece bekletildikten sonra 15 mm çapında delikli zımba ile kesilerek elde edilen disk, 0.5 ton basınç ile preslendi. Disk şeklindeki elektrot, nem ve havayı

uzaklaştırmak için yağ banyosunda dinamik vakum altında “Schlenk” tüpü içerisinde 6 saat boyunca 110°C’de bekletildi ve hava ile temas ettirmeden argon kabin içerisine alındı.



Şekil 2.6. Elektrot kaplama cihazı (MTI marka MSK-AFA-III model)

2.4.2.2. Anot Elektrotunun Hazırlanması

Anot olarak sodyum çubuktan kesilerek hazırlanmış olan 15 mm çapındaki sodyum disk kullanıldı. Anot hazırlama işlemi argon gaz kabiniinde (MBRAUN Unilab, Şekil 2.7) gerçekleştirildi.



Şekil 2.7. Argon gaz kabini (MBRAUN Unilab)

2.4.3. Separatörün Hazırlanması

Katot ve anotun doğrudan birbiriyle temasını engellemek için aralarında 17 mm çapında poli propilen separatör kondu.

2.4.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümleri

Katot aktif maddelerin, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, AMETEK Princeton Applied Research marka VersaSTAT MC model çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı kullanarak 10 mV şiddetinde sinüs dalgası uygulanarak 1 MHz-0.01Hz frekans aralığında yapıldı. İmpedans ölçümleri, 1.5-4.05V voltaj aralığında ve 0.1C, 0.5C ve 0.1C akım yoğunluğunda (1C =160 mA g⁻¹) 56 defa şarj/deşarj edilmiş CR2032 tipi düğme piller kullanarak yapıldı.

Elektrokimyasal impedans spektrumunun düşük frekans bölgesi ve aşağıdaki eşitlikler kullanarak katot aktif maddelerin difüzyon katsayısı hesaplandı.

$$D_{Na} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C_{Na}^2 \sigma^2}$$

$$Z' = R_{ct} + R_e + \sigma \omega^{-1/2}$$

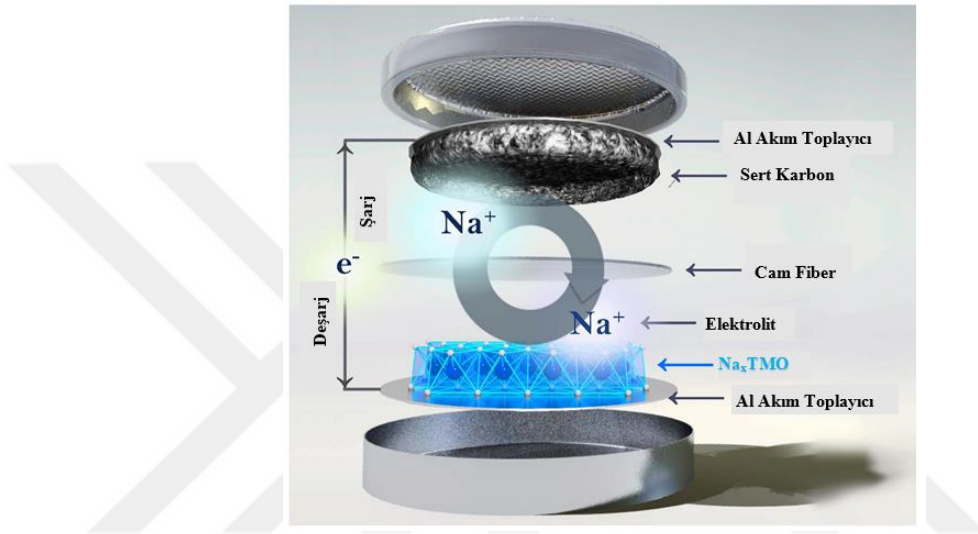
Burada R ideal gaz sabiti (8.314 JK⁻¹mol⁻¹), T Kelvin cinsinden (298 K), A elektrodun yüzey alanı (1.77 cm²), n yarı tepkimede yer alan elektron sayısı (1), F faraday sabiti (96500 C mol⁻¹), C_{Li} katot aktif maddesinin sodyum iyon derişimi (0.039 mol cm⁻³), σ Warburg impedans katsayısı, Z' düşük frekans bölgesindeki reel impedans, R_{ct} yük aktarım direnci (Ω), R_e elektrolit direnci (Ω) ve ω açısal frekans (Hz)'dır.

Düşük frekans bölgesinde reel impedansın (Z') açısal frekansın karekökünün tersine (ω^{-1/2}) karşı çizilen doğrunun eğiminden σ değeri elde edildi.

2.4.4. Kronopotansiyometrik Ölçümler

Elektrokimyasal hücre kurulumu argon gaz kabininde gerçekleştirildi. Elektrokimyasal ölçümler için CR2032 tipi düğme tipi pil (Şekil 2.8) kullanıldı. Anot, katot ve elektrolit emdirilmiş separatörün yerleştirilmesinden sonra hücrenin dengeye ulaşması için 6 saat bekletildi. Dengeye gelmiş olan hücre, çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı (MTI

marka BST8-MA model) ile 1.5-4.05V potansiyel aralığında ve 0.1C ve 0.5C ($1C = 160 \text{ mA g}^{-1}$) sabit akım yoğunluğu değerlerinde şarj/deşarj edildi. Pilin spesifik kapasitesinin şarj/deşarj çevrim sayısı ile değişimini bulmak için bu işlem 56 kez tekrarlandı. Elde edilen verilerden kapasite/voltaj grafiği ve şarj/deşarj döngü sayısına karşı kapasite grafikleri çizildi. Bu grafiklerden yararlanarak elektrokimyasal kapasite kaybı, faz dönüşümü ve yarı hücrenin tersinirlik özelliği incelendi.



Şekil 2.8. CR2032 tipi düğme pilin yapısı

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

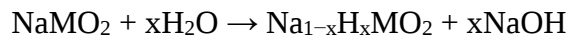
3.1. X-Işınları Toz Kırınımı Ölçümleri

Sentezlendikten hemen sonra, 1 gün ve 1 hafta havada bekletilen $O3-Na[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O_2$, $O3-Na_{0.9}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O_2$, $O3-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O_2$ ve $O3-Na_{0.9}[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O_2$ katot aktif maddelerinin XRD desenleri sırasıyla Şekil 3.1, Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’de verilmiştir. XRD desenlerindeki Bragg kırınım piklerinin tamamı $R\bar{3}m$ (JCPDS 00-025-0819) uzay grubuna sahip olan rhombohedral $O3$ -tipi tabakalı $NaCrO_2$ yapısına göre indislenmiş olup safsızlık içermediği bulundu.

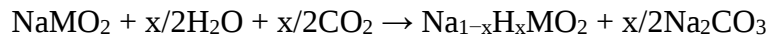
Havada bekletilen $O3-Na[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O_2$ ve $O3-Na_{0.9}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O_2$ katot aktif maddelerinin XRD toz desenleri (Şekiller 3.1 ve 3.2) yakından incelendiğinde kırınım piklerinin pik şiddetinin azaldığı ve pik genişliğinin arttığı görülmektedir. Pik şiddetinin azalması ve pik genişlemesi $O3-Na[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O_2$ ve $O3-Na_{0.9}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O_2$ katot aktif maddelerinin havada yarı kararlı olduğunu göstermektedir. Pik genişlemesi, Şekil 3.1 ve Şekil 3.2.’nin sağ tarafına büyütülmüş olarak çizilen (003) pik profillerinin karşılaştırılması ile anlaşılabilir. Yeni sentezlenen ve havada bekletilen Ca^{2+} katkılanmış $O3-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O_2$ ve $O3-Na_{0.9}[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O_2$ katot aktif maddelerinin XRD desenleri (Şekiller 3.3 ve 3.4) karşılaştırıldığında havada bekletilen katot aktif maddelerin kırınım pik şiddetinin azaldığı ancak bu azalmanın katkısız olan $O3-Na[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O_2$ ve $O3-Na_{0.9}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O_2$ katot aktif maddelerine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Pik şiddetindeki değişim, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’nin sağ tarafına büyütülmüş olarak çizilen (003) pik profillerinin karşılaştırılması ile anlaşılabilir. Ca^{2+}

katkılanmış katot aktif maddelerindeki pik şiddeti değişiminin daha düşük olması, Ca^{2+} katkılanması sonucu kristal yapının daha kararlı hale gelmesine yorumlanabilir.

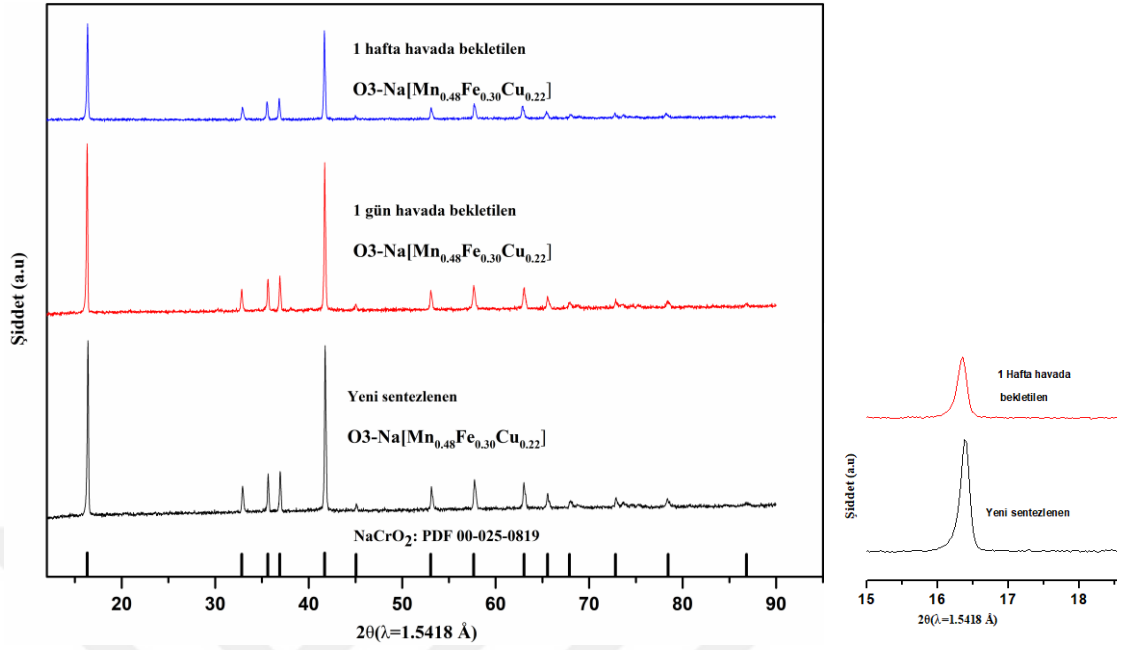
Yeni sentezlenen ve 1 hafta havada bekletilen $\text{O3-Na[Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$, $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$, $\text{O3-Na[Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ ve $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ katot aktif maddelerinin ölçülen ve Rietveld metodu ile hesaplanan XRD toz desenleri Şekiller 3.5-3.12’de verilmiştir. XRD toz desenleri arasındaki uyum parametreleri (R_{exp} , R_{wp} ve χ^2), hesaplanan birim hücre parametreleri (a ve c) ve birim hücre hacimleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Yeni sentezlenen ve 1 hafta havada bekletilen $\text{O3-Na[Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$, $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$, $\text{O3-Na[Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ ve $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ katot aktif maddelerinin ölçülen XRD toz desenleri ile Rietveld analizlerinden hesaplanan desenlerin uyumlu olduğu Şekiller 3.5-3.12’de görülmektedir. Tablo 3.1’de görüldüğü gibi havada bekletilen katot aktif maddelerin c birim hücre parametresi artmıştır. Tabakalı yapıya sahip olan katot aktif maddelerin c birim hücre parametresindeki artışın nedeni, örgüden Na^+ iyonlarının ayrılması ve havada bulunan H_2O , CO_2 ve O_2 ile $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ oluşturmasıdır. Na^+ iyonlarının yapıdan ayrılması ve $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ oluşması, oksijen tabakaları arasındaki elektrostatik itmenin artması ve hücrenin c eksenini doğrultusunda büyümesine neden olmaktadır. Katot aktif maddelerin havadaki su molekülleri ile tepkimesi aşağıda verilmiştir [161].



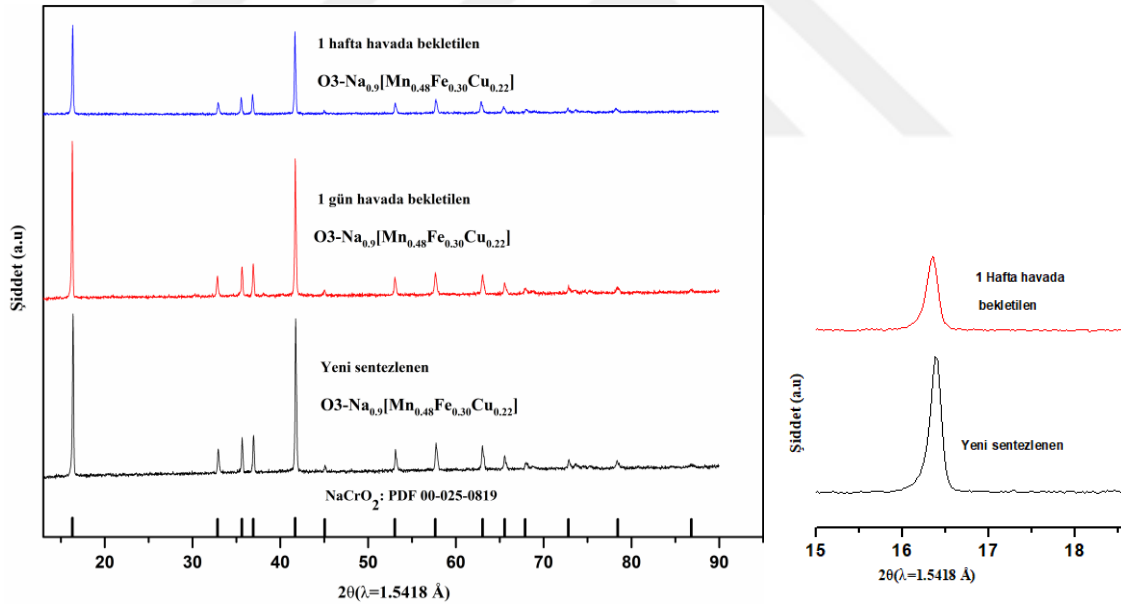
Bu tepkimede katot aktif maddenin yüzeyinde oluşan NaOH havadaki CO_2 ile aşağıdaki verilen tepkimeye göre Na_2CO_3 ’ı oluşturmaktadır [162].



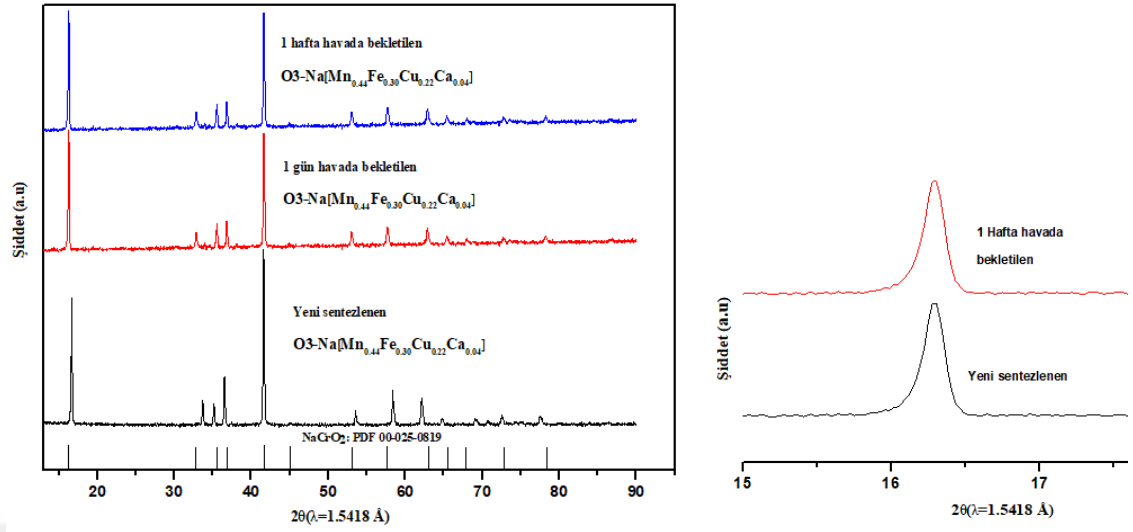
Yüzeyde Na_2CO_3 oluşumundan sonra CO_3^{2-} iyonları kristal örgüdeki geçiş metal tabakaları arasına yerleşerek CO_4 dörtyüzlü yapılarını oluşturur. CO_4 dörtyüzlü yapıların kristal örgü tabakaları arasına girmesi birim hücre parametrelerinin büyümesine neden olmaktadır.



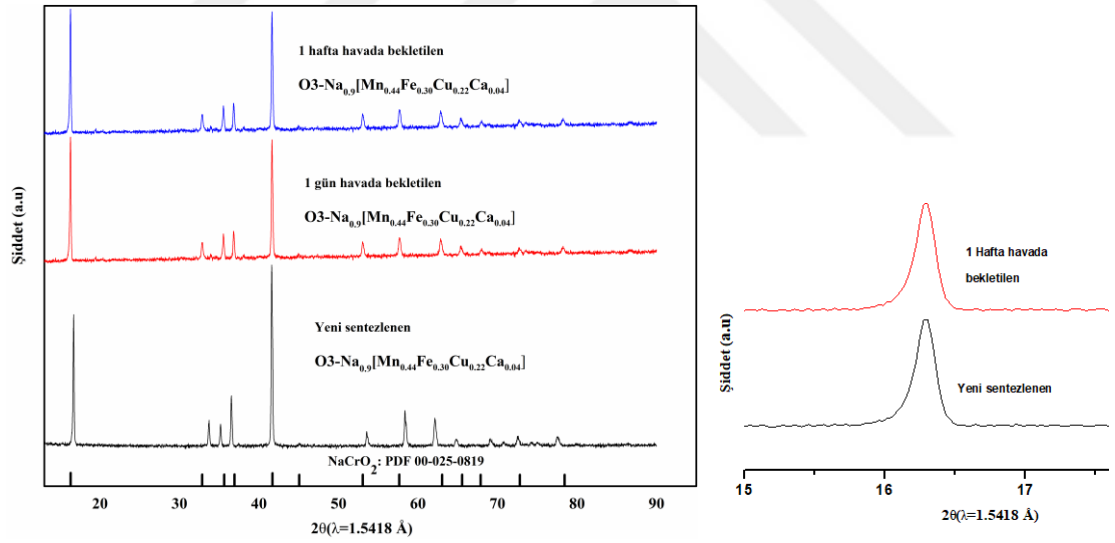
Şekil 3.1. Katkısız $\text{O3-Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ katot maddesinin XRD toz deseni.



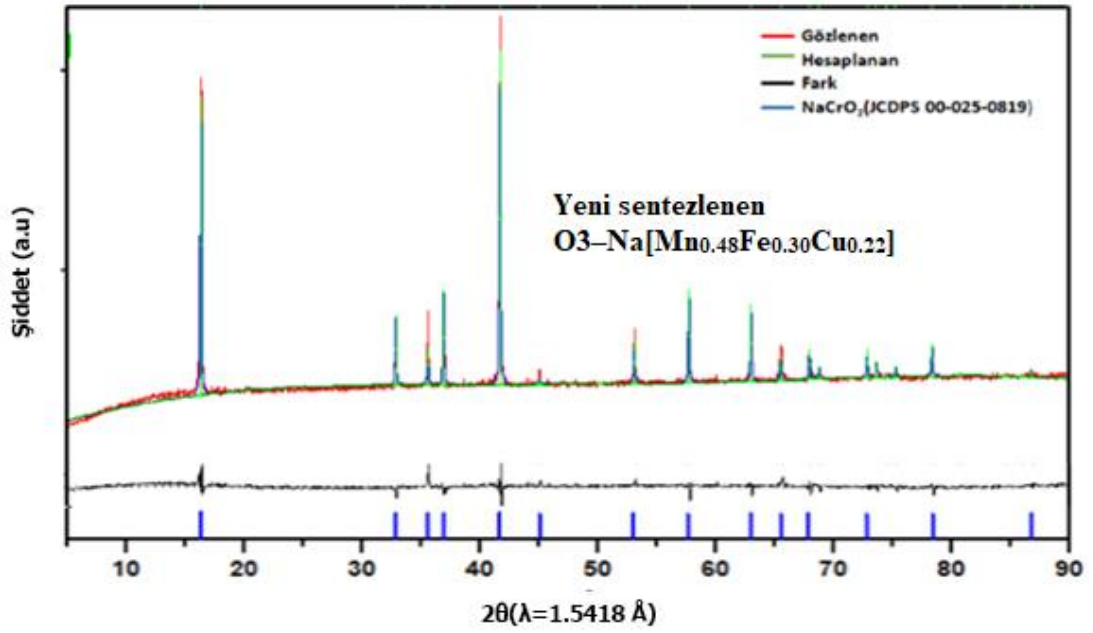
Şekil 3.2. Katkısız $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ katot maddesinin XRD toz deseni.



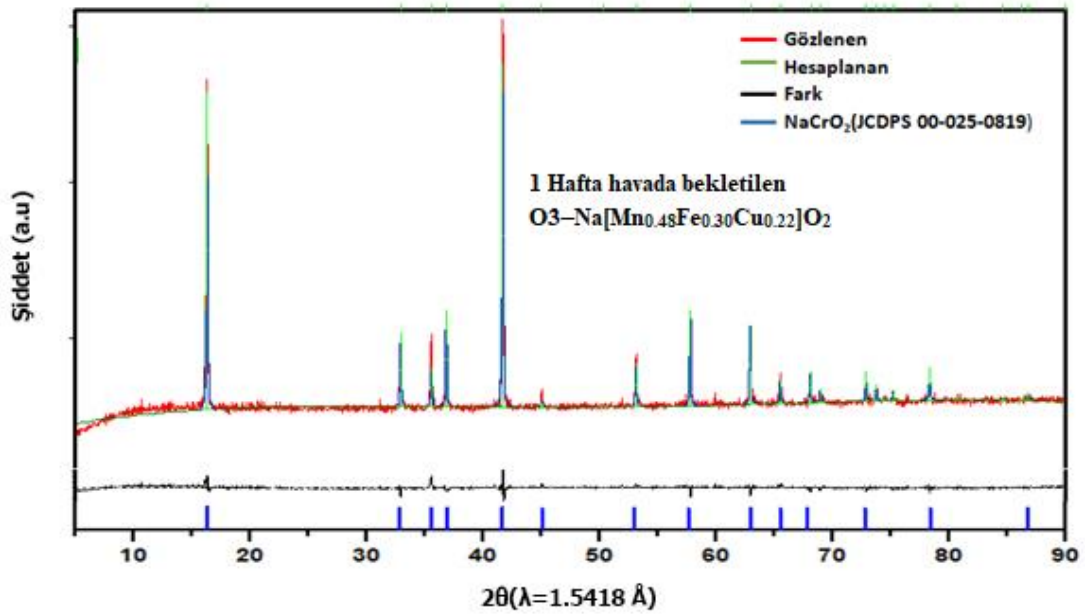
Şekil 3.3. Ca^{2+} katkılı $\text{O3-Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni



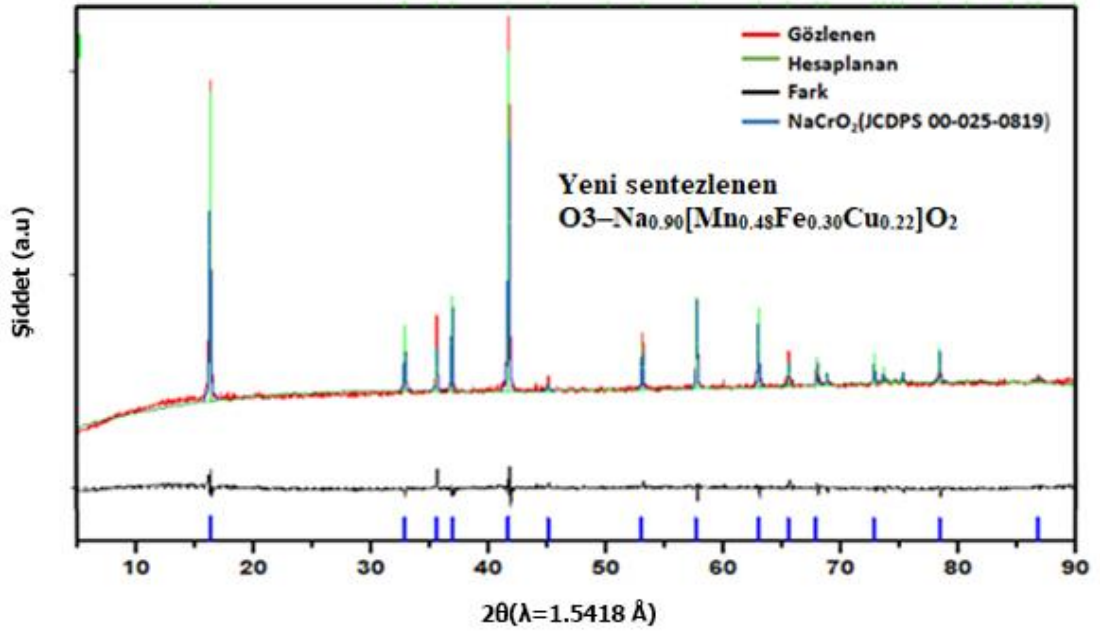
Şekil 3.4. Ca^{2+} katkılı $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni



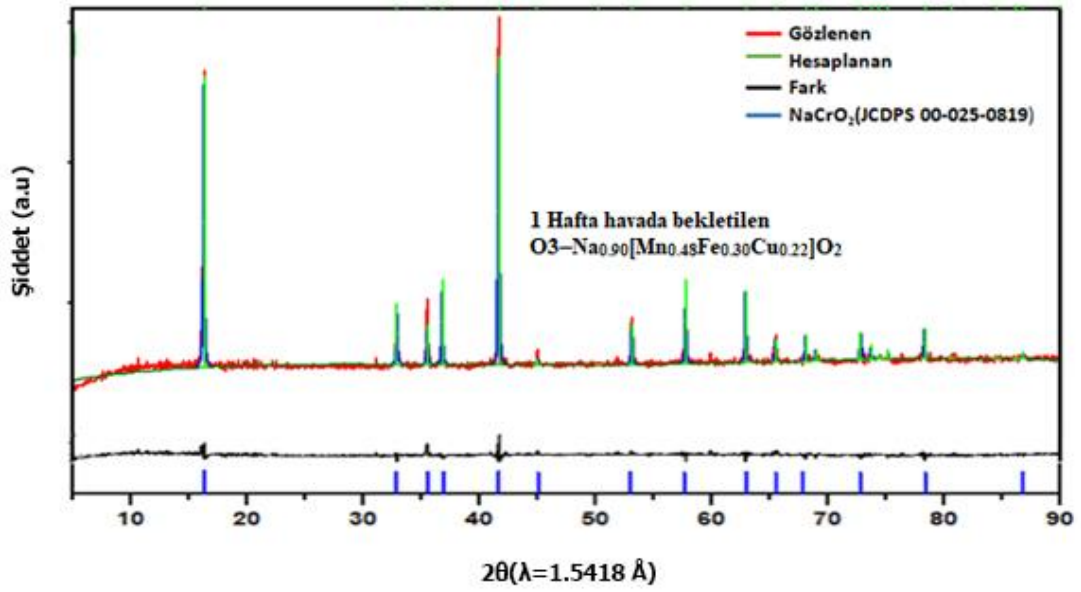
Şekil 3.5. Yeni sentezlenen (havada<3saat) $\text{O3-Na[Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni Rietveld analizi



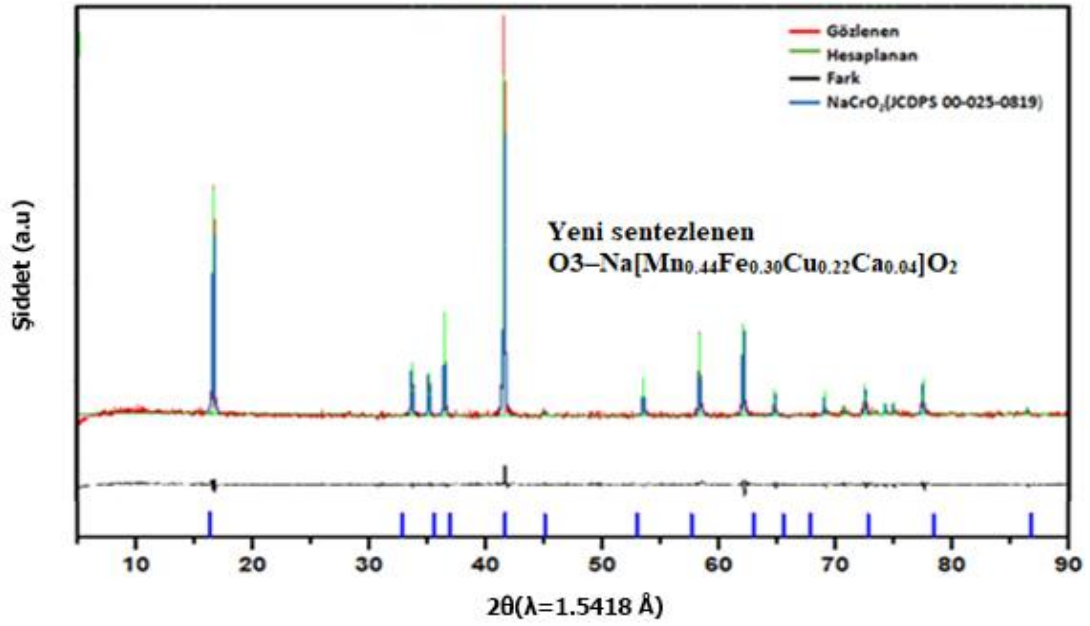
Şekil 3.6. 1 Hafta havada bekletilen $\text{O3-Na[Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni Rietveld analizi



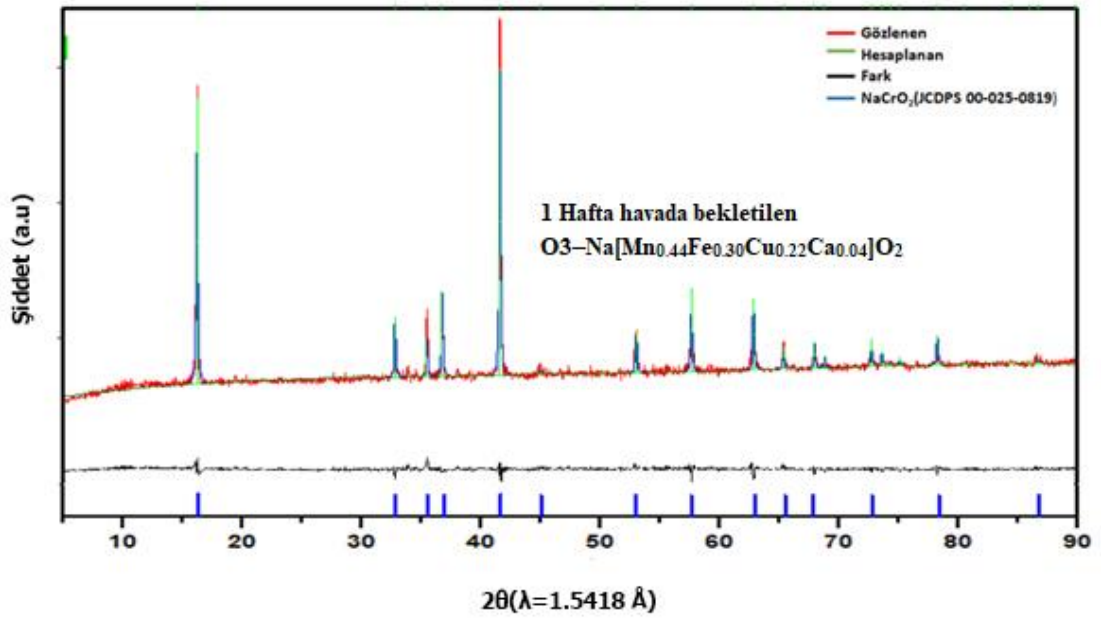
Şekil 3.7. Yeni sentezlenen (havada<3saat) O3-Na_{0.90}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O₂ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni Rietveld analizi



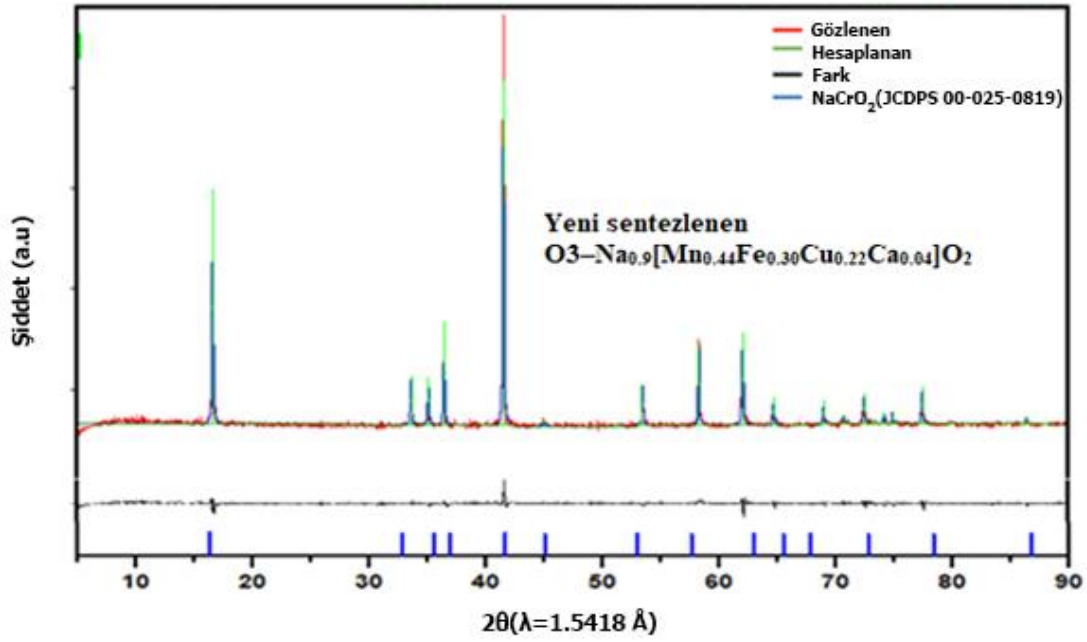
Şekil 3.8. 1 Hafta havada bekletilen O3-Na_{0.90}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O₂ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni Rietveld analizi



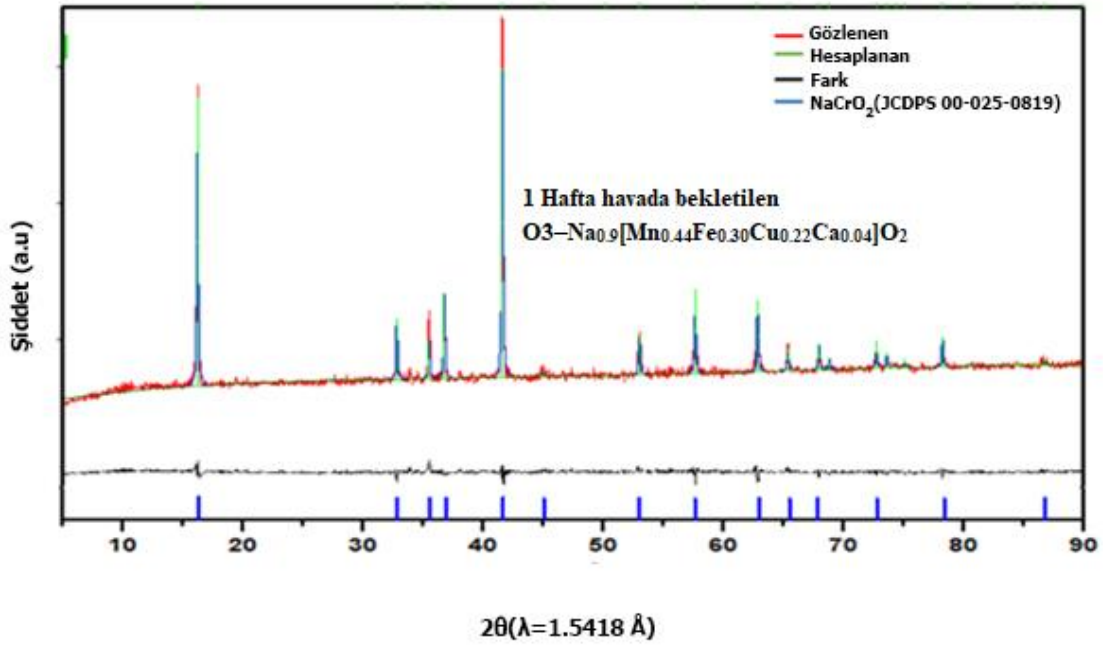
Şekil 3.9. Yeni sentezlenen (havada < 3 saat) Ca^{2+} katkılı $\text{O3-Na[Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni Rietveld analizi



Şekil 3.10. 1 Hafta havada bekletilen Ca^{2+} katkılı $\text{O3-Na[Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni Rietveld analizi



Şekil 3.11. Yeni sentezlenen (havada <3 saat) O3-Na_{0.9}[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O₂ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni Rietveld analizi



Şekil 3.12. 1 Hafta havada bekletilen Ca²⁺ katkılı O3-Na_{0.9}[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O₂ katot maddesinin XRD toz kırınım deseni Rietveld analizi

Tablo 3.1. $\text{O3-Na[Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$, $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$, $\text{O3-Na[Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$, $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ katot aktif maddelerinin ölçülen ve Rietveld metodu ile hesaplanan XRD toz desenlerinin uyum parametreleri ve hesaplanan birim hücre parametreleri.

Katot aktif madde	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	R _{exp} (%)	R _{wp} (%)	χ ²
Yeni sentezlenen (havada <3 saat) Na[Mn _{0.48} Fe _{0.30} Cu _{0.22}]O ₂	2.9547	16.3968	123.90	2.98	3.70	1.54
1 Hafta havada bekletilen Na[Mn _{0.48} Fe _{0.30} Cu _{0.22}]O ₂	2.9580	16.4059	124.00	3.1	5	2.59
Yeni sentezlenen (havada <3 saat) Na _{0.90} [Mn _{0.48} Fe _{0.30} Cu _{0.22}]O ₂	2.9547	16.3964	123.96	2.98	3.58	1.43
1 Hafta havada bekletilen Na _{0.90} [Mn _{0.48} Fe _{0.30} Cu _{0.22}]O ₂	2.9580	16.4131	124.01	3.1	4.96	2.55
Yeni sentezlenen (havada <3 saat) Na[Mn _{0.44} Fe _{0.30} Cu _{0.22} Ca _{0.04}]O ₂	2.9876	15.9714	123.46	3.81	3.60	0.89
1 Hafta havada bekletilen Na[Mn _{0.44} Fe _{0.30} Cu _{0.22} Ca _{0.04}]O ₂	2.9563	16.3701	123.90	3.60	3.40	0.89
Yeni sentezlenen (havada <3 saat) Na _{0.90} [Mn _{0.44} Fe _{0.30} Cu _{0.22} Ca _{0.04}]O ₂	2.9877	15.9715	123.46	3.81	3.68	0.93
1 Hafta havada bekletilen Na _{0.90} [Mn _{0.44} Fe _{0.30} Cu _{0.22} Ca _{0.04}]O ₂	2.9564	16.3711	123.92	3.60	3.29	0.83

3.2. Katot Aktif Maddelerin Havada Kararlılık ve Elementel Analiz Ölçümleri

Yeni hazırlanan (havada <3 saat), 1 gün ve 1 hafta havada bekletilen katot aktif maddelerin atık NaOH ve Na₂CO₃ derişimleri ve bunlara karşılık gelen atık Na⁺ atomic yüzdeleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Tablo 3.2’de Ca²⁺ katkılı O3–Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O₂ ve O3–Na_{0.9}[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O₂ katot aktif maddelerinin atık NaOH ve Na₂CO₃ derişiminin ve karşılık gelen atık Na⁺ iyonu % mol oranın katkısız O3–Na[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O₂ ve O3–Na_{0.9}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O₂ katot aktif maddelerine göre düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca sodyum stokiyometrik oranı 0.9 ile 1.0 olan katot aktif maddeler karşılaştırıldığında atık NaOH ve Na₂CO₃ bakımından aralarında önemli farklılıkların olmadığı görülmektedir.

Havada 24 saat ve 1 hafta bekletildiğinde; i) atık Na^+ iyonu atomic yüzdesi katkısız ve Ca^{2+} katkılı katot aktif maddelerde zamanla artmaktadır, ancak Ca^{2+} katkılı katot aktif maddelerdeki artış katkısız olana göre daha düşüktür ve ii) atık Na_2CO_3 derişiminin atık NaOH derişimine göre daha fazla artmasının nedeni, atık NaOH maddesinin havadaki CO_2 ile tepkimesi sonucu Na_2CO_3 oluşturmastır. Tüm bu sonuçlar Ca^{2+} iyonlarını katkılamanın $\text{O}_3\text{--Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ katot aktif maddesinin havada kararlılığını artırdığını göstermektedir. İletkenlik ölçümlerinde doğrulandığı gibi tanecik yüzeyinde bulunan yalıtkan $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ filmi arayüz direncinin artmasına neden olmaktadır.

Sentezlenen katot aktif maddelerin alev fotometresi ve atomik absorpsiyon spektrometresi kullanarak yapılan elementel analiz sonuçları ölçülen formül ile hedeflenen formülün uyumlu olduğunu göstermiştir.

blo 3.2. Yeni sentezlenen ve 1 gün ve 1 hafta havada bekletilen katot aktif maddelerin atık NaOH , Na_2CO_3 ve Na^+ miktarları

Katot aktif madde	NaOH derişimi (ppm)	Na_2CO_3 derişimi (ppm)	Atık Na^+ iyonu % mol oranı
Yeni sentezlenen (havada <3 saat) $\text{O}_3\text{--Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$	12000	31800	10.09
1 gün havada bekletilen $\text{O}_3\text{--Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$	1600	49820	11.00
1 hafta havada bekletilen $\text{O}_3\text{--Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$	1600	50880	11.21
Yeni sentezlenen (havada <3 saat) $\text{O}_3\text{--Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$	9600	24380	7.85
1 gün havada bekletilen $\text{O}_3\text{--Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$	1600	44520	9.86
1 hafta havada bekletilen $\text{O}_3\text{--Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$	1600	48760	10.76
Yeni sentezlenen (havada <3 saat) $\text{O}_3\text{--Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$	4000	19080	5.13
1 gün havada bekletilen $\text{O}_3\text{--Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$	800	41340	8.92
1 hafta havada bekletilen $\text{O}_3\text{--Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$	800	41340	8.92
Yeni sentezlenen (havada <3 saat) $\text{O}_3\text{--Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$	4000	16960	4.68
1 gün havada bekletilen $\text{O}_3\text{--Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$	800	39220	8.25
1 hafta havada bekletilen $\text{O}_3\text{--Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$	800	39220	8.47

3.3. İletkenlik Ölçümleri

Katot aktif maddelerin elektrik iletkenlik ölçüm sonuçları Tablo 3.3’de verilmiştir. Tablo 3.3’de görüldüğü gibi Ca^{2+} katkılı $\text{O}_3\text{--Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ ve $\text{O}_3\text{--Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ katot aktif maddelerin iletkenliklerinin katkısız olan $\text{O}_3\text{--Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ ve $\text{O}_3\text{--Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ katot aktif maddelerine göre daha büyük olduğu bulunmuştur.

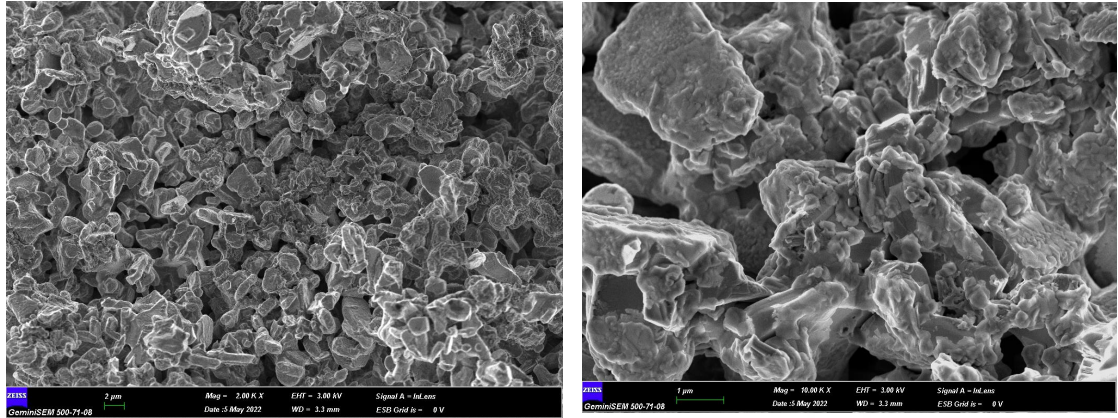
Tablo 3.3. $\text{O}_3\text{--Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$, $\text{O}_3\text{--Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$, $\text{O}_3\text{--Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$, $\text{O}_3\text{--Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ katot aktif maddelerin ölçülen DC iletkenlik değerleri.

Katot aktif madde	DC iletkenlik değerleri (S cm^{-1})
$\text{O}_3\text{--Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$	5.4×10^{-8}
$\text{O}_3\text{--Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$	6.7×10^{-8}
$\text{O}_3\text{--Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$	2.3×10^{-7}
$\text{O}_3\text{--Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$	2.1×10^{-7}

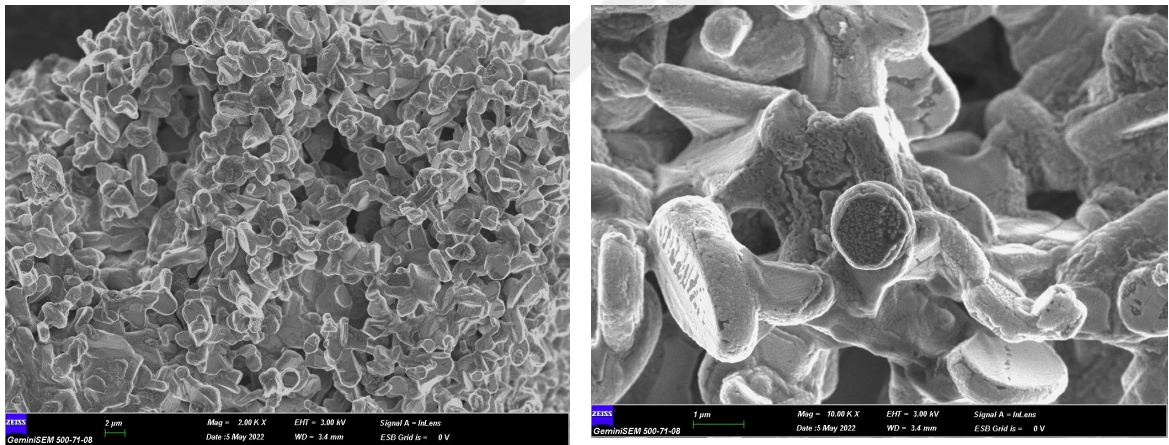
3.4. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri (FESEM)

$\text{O}_3\text{--Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$, $\text{O}_3\text{--Na}_{0.90}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$, Ca^{2+} katkılı $\text{O}_3\text{--Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ ve Ca^{2+} katkılı $\text{O}_3\text{--Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ katot aktif maddelerinin alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu görüntüleri sırasıyla Şekiller 3.13, 3.14, 3.15 ve 3.16’de verilmiştir.

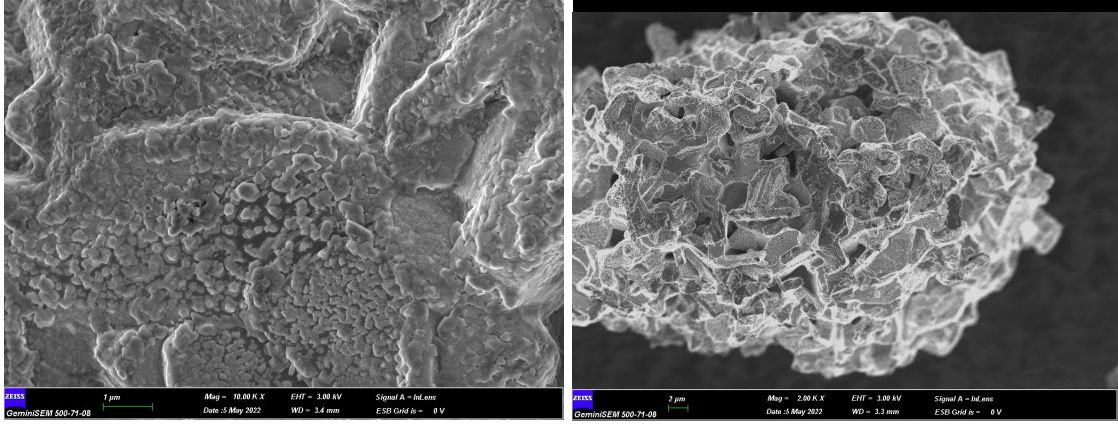
FESEM görüntüleri karşılaştırıldığında Ca^{2+} katkılı katot aktif maddelerin tanecik boyutunun katkısız olanlardan daha küçük olduğu görülmektedir. Tanecik boyutunun küçük olması, Na^+ iyonlarının difüzyon yolunu kısaltması nedeniyle katkılı katot aktif maddelerin yüksek akımdaki şarj/deşarj kapasitelerinin daha büyük olmasına yol açabilir.



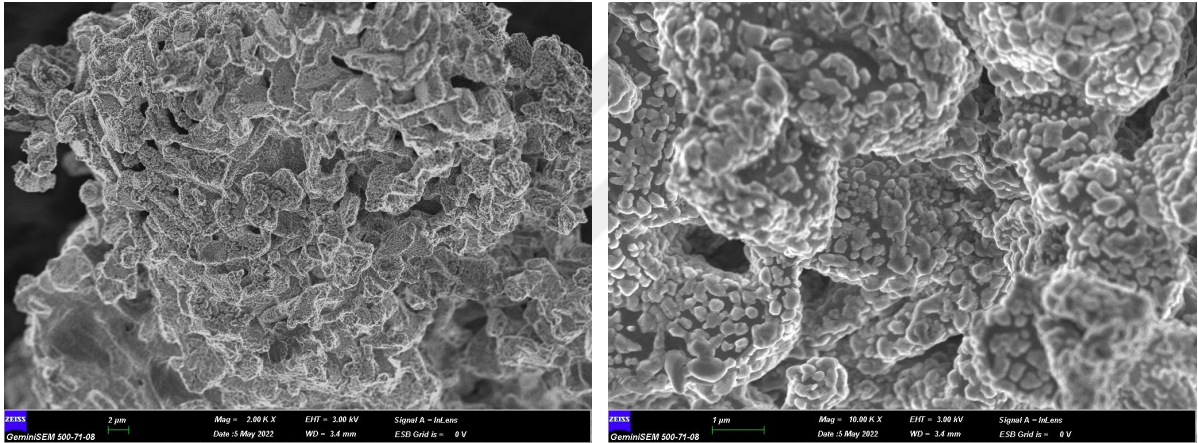
Şekil 3.13. $\text{O3-Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ maddesinin alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu görüntüleri



Şekil 3.14. $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ maddesine ait alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu görüntüleri



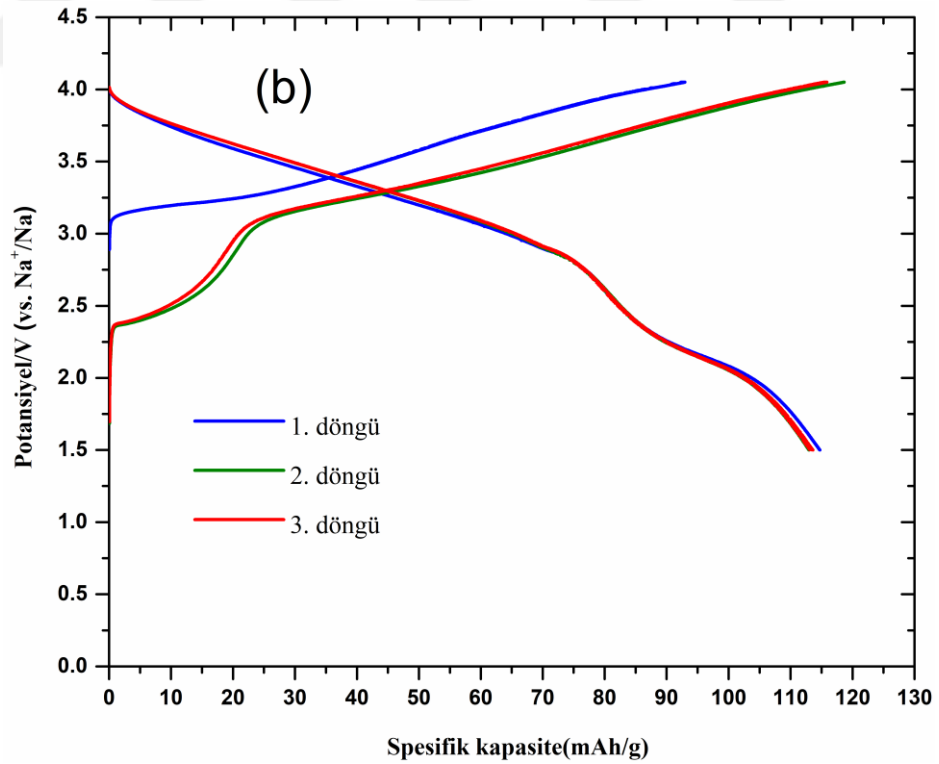
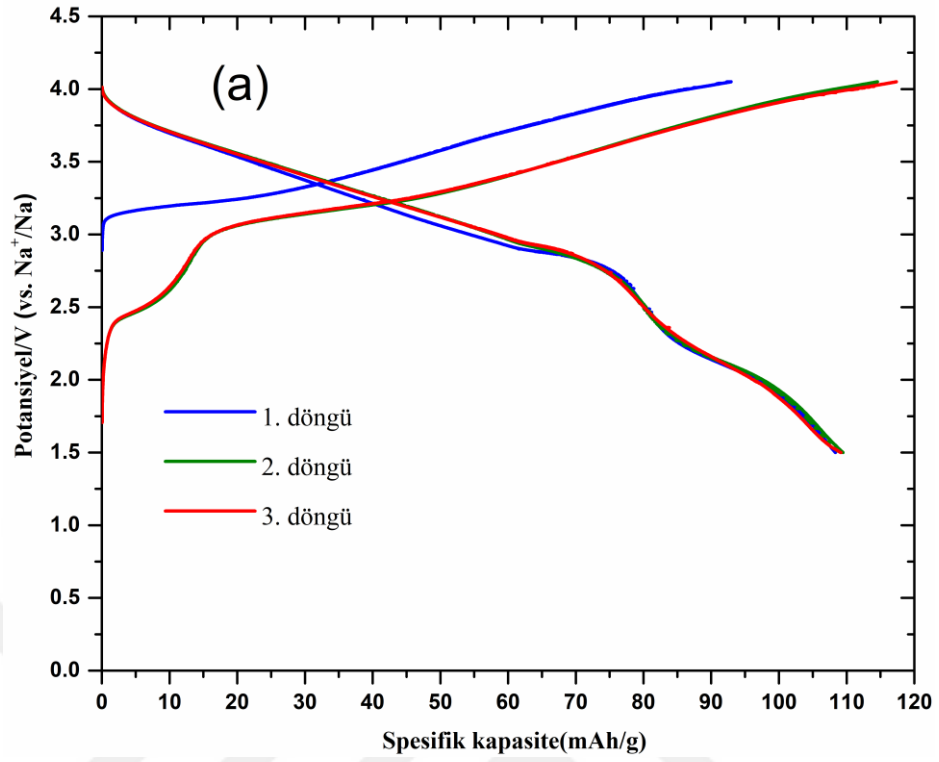
Şekil 3.15. $\text{O3-Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ maddesine ait alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu görüntüleri



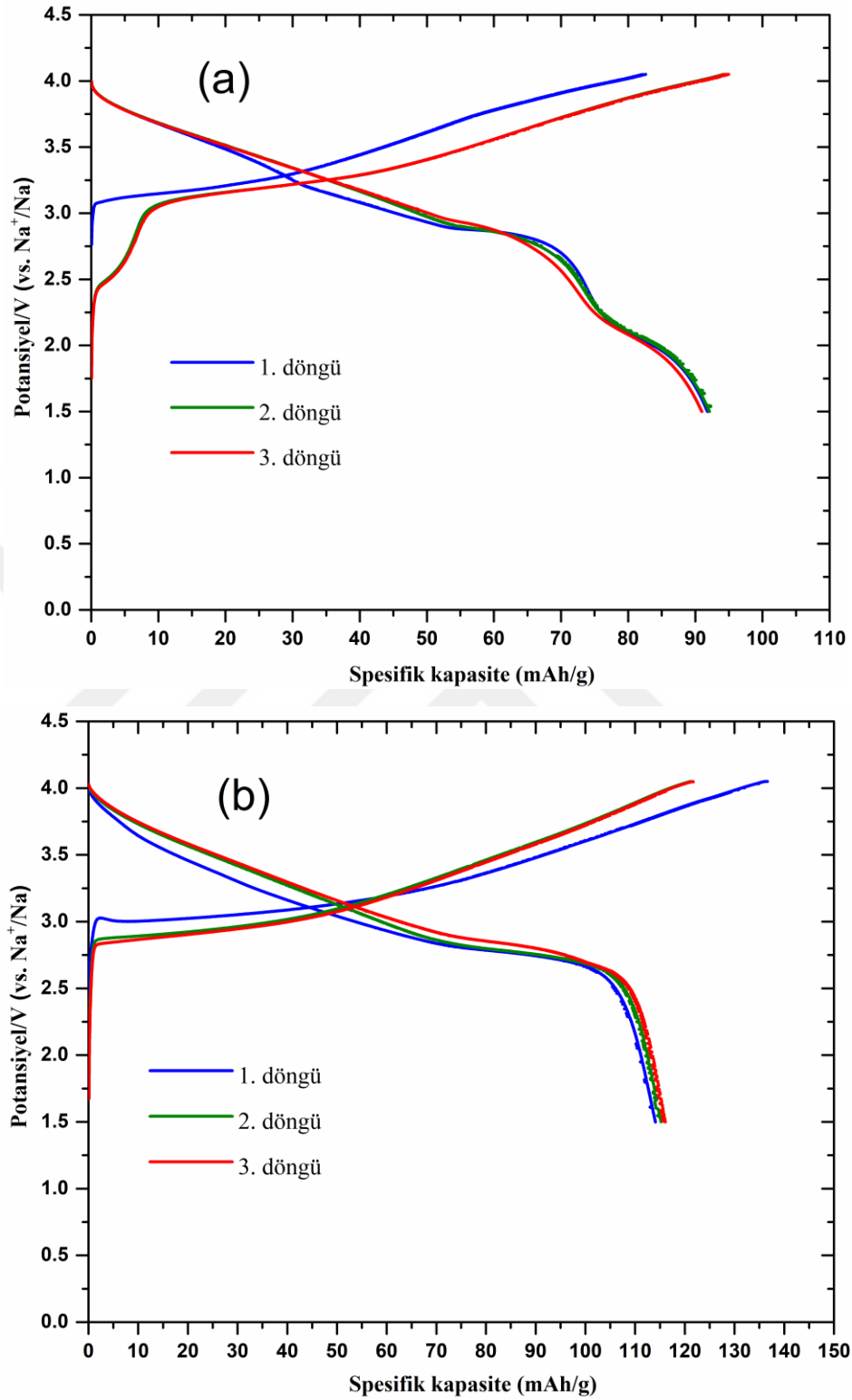
Şekil 3.16. $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ maddesine ait alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

3.5. Elektrokimyasal Ölçümler

Katkısız $\text{O3-Na[Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$ ve $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$ katot aktif maddelerin 1.5-4.05 V (Na/Na^+ redoks çiftine karşı) voltaj aralığı ve 0.1C (16 mA/g) akım yoğunluğunda ilk 3 döngü şarj/deşarj eğrileri Şekil 3.17’de verilmiştir. Şekil 3.17’de görüldüğü gibi katkısız $\text{O3-Na[Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$ ve $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$ katot maddelerinin şarj/deşarj voltaj profili, çok basamaklı eğri şeklindedir. Voltaj eğrisindeki platolar sodyumun yapıdan ayrılması ve yapıya katılması sırasında gerçekleşen faz dönüşümlerinden kaynaklanmaktadır [145, 163]. Ca^{+2} katkılı, $\text{O3-Na[Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ ve $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ katot aktif maddelerin 1.5-4.05 V (Na/Na^+ redoks çiftine karşı) voltaj aralığı ve 0.1C (16 mA/g) akım yoğunluğunda ilk 3 döngü şarj/deşarj eğrileri Şekil 3.18’de verilmiştir. Şekil 3.18 (a)’de görüldüğü gibi Ca^{+2} katkılı $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ katot maddesinin şarj/deşarj voltaj profili, katkısız katot aktif maddelerinde olduğu gibi çok basamaklı eğri şeklindedir. Buna karşın Ca^{+2} katkılı $\text{O3-Na[Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ katot aktif maddenin Şekil 3.18 (b)’de görüldüğü gibi O3-P3 faz dönüşümüne karşılık gelen 2.7-3.0V voltaj aralığında bir plato ve katı çözelti tepkimesine karşılık gelen 3.0 V üzerindeki eğimli bölüm olmak üzere iki kısımdan oluşan düz bir voltaj eğrisine sahiptir [145, 147, 158, 164, 165] Katot aktif maddelerin ilk döngü şarj eğrisi potansiyelinin sonraki döngülerin şarj eğrisi potansiyelinden yüksek olması , katot aktif maddenin hava ile tepkimesi sırasında oluşan yalıtkan $\text{NaOH/Na}_2\text{CO}_3$ filminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.17. (a) $\text{O}3\text{-Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ ve (b) $\text{O}3\text{-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$ katot aktif maddelerin 1.5V-4.05V (Na/Na^+ redoks çiftine karşı) potansiyel aralığında ve 0.1C (16 mA/g) akım yoğunluğunda ilk 3 döngü şarj/deşarj eğrileri

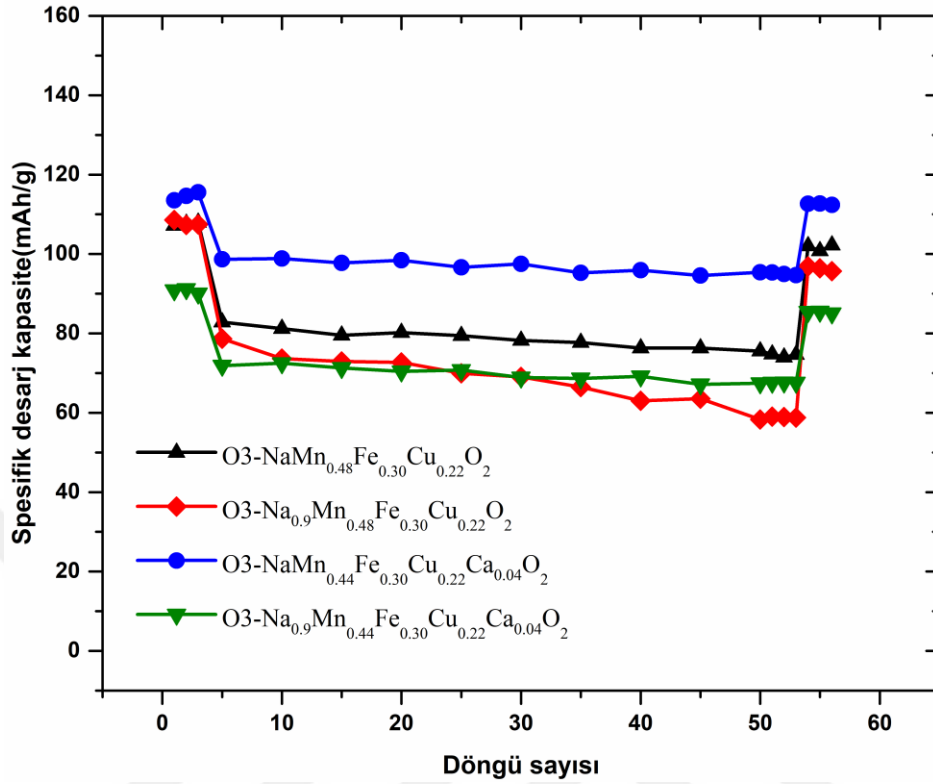


Şekil 3.18. (a) Na_{0.9}[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O₂ ve (b) Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O₂ katot aktif maddelerin 1.5V-4.05V (Na/Na⁺ redoks çiftine karşı) potansiyel aralığında ve 0.1C (16 mA/g) akım yoğunluğunda ilk 3 döngü şarj/deşarj eğrileri.

$\text{O3-Na[Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$, $\text{O3-Na}_{0.90}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$, Ca^{2+} katkılı $\text{O3-Na[Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ ve Ca^{2+} katkılı $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ katot aktif maddelerin deşarj kapasitesinin 1.5-4.05V (Na/Na^+ referans elektroda karşı) voltaj aralığı ve 0.5C akım yoğunluğunda şarj/deşarj döngü sayısı ile değişimi Şekil 3.19’de verilmiştir. İlk üç ve son üç şarj/deşarj döngüsü ölçümü 0.1C akım yoğunluğunda (0.1C= 16 mA/g) ve aradaki 50 şarj/deşarj döngüsü ölçümü ise 0.5C akım yoğunluğunda (80 mA/g) yapılmıştır. Şekil 3.19’de görüldüğü gibi, $\text{O3-Na[Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$ katot maddesinin 0.5 C akım yoğunluğunda ilk döngü deşarj kapasitesi 83 mAh g^{-1} değerinden 50 döngü sonrası 74 mAh g^{-1} değerine (%89 kapasite korunumu) ve $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{]O}_2$ katot maddesinin 0.5 C akım yoğunluğunda ilk döngü deşarj kapasitesi 79 mAh g^{-1} değerinden 50 döngü sonrası 59 mAh g^{-1} değerine düşmüştür (%75 kapasite korunumu). Aynı şartlarda, Ca^{+2} katkılı $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ katot aktif maddesinin 0.5 C akım yoğunluğunda ilk döngü deşarj kapasitesi 72.5 mAh g^{-1} değerinden 50 döngü sonrası 67.6 mAh g^{-1} değerine (%93 kapasite korunumu)

düşmesine karşın Ca^{+2} katkılı $\text{O3-Na[Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ katot aktif maddesinin 0.5 C akım yoğunluğunda ilk döngü deşarj kapasitesi 98.6 mAh g^{-1} değerinden 50 döngü sonrası 95.3 mAh g^{-1} değerine düşmüştür (%96.6 kapasite korunumu).

Tez kapsamında sentezlenen katot aktif maddeler arasında Ca^{+2} katkılı $\text{O3-Na[Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}\text{]O}_2$ katot aktif maddesinin spesifik kapasitesinin ve kapasite korunumunun daha yüksek olması; şarj/deşarj sırasında faz dönüşümünün az olması, iletkenliğinin ve Na^+ iyon difüzyon katsayısının yüksek olması ile açıklanabilir.

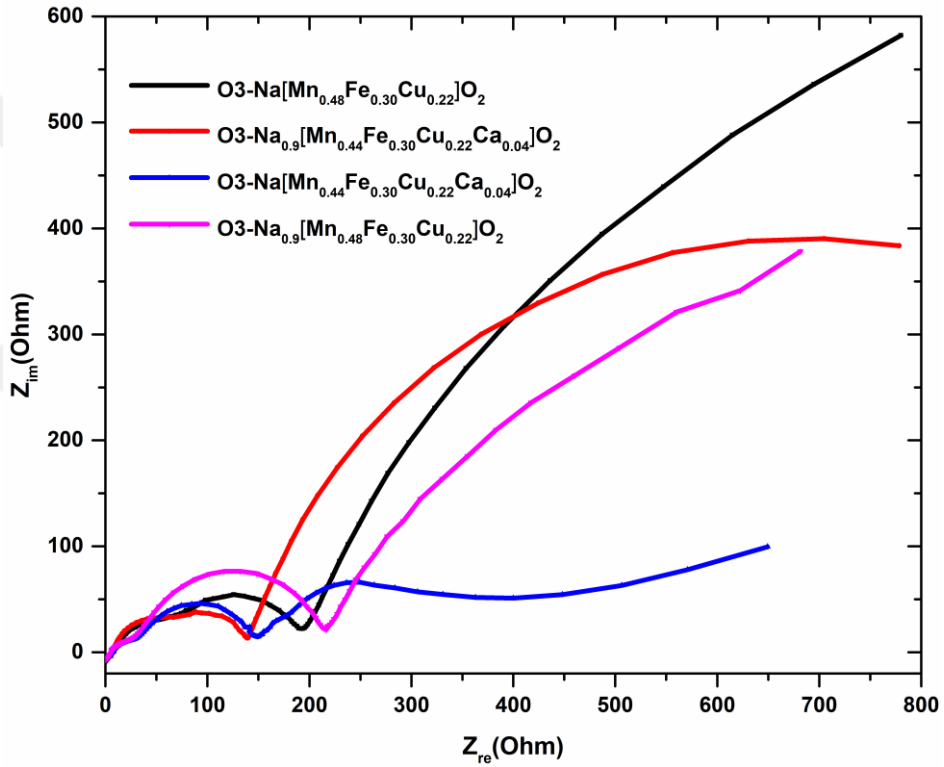


Şekil 3.19. Na/ağırlıkça 95:5 oranında PC: EC karışımındaki 0.6M NaPF₆ çözeltisi/O3-Na[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O₂, O3-Na_{0.9}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O₂, O3-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O₂ ve O3-Na_{0.9}[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O₂ yarı hücrelerinin 1.5-4.05 V potansiyel aralığında ve 0.5C akım yoğunluğunda spesifik deşarj kapasitelerinin döngü sayısı ile değişimi.

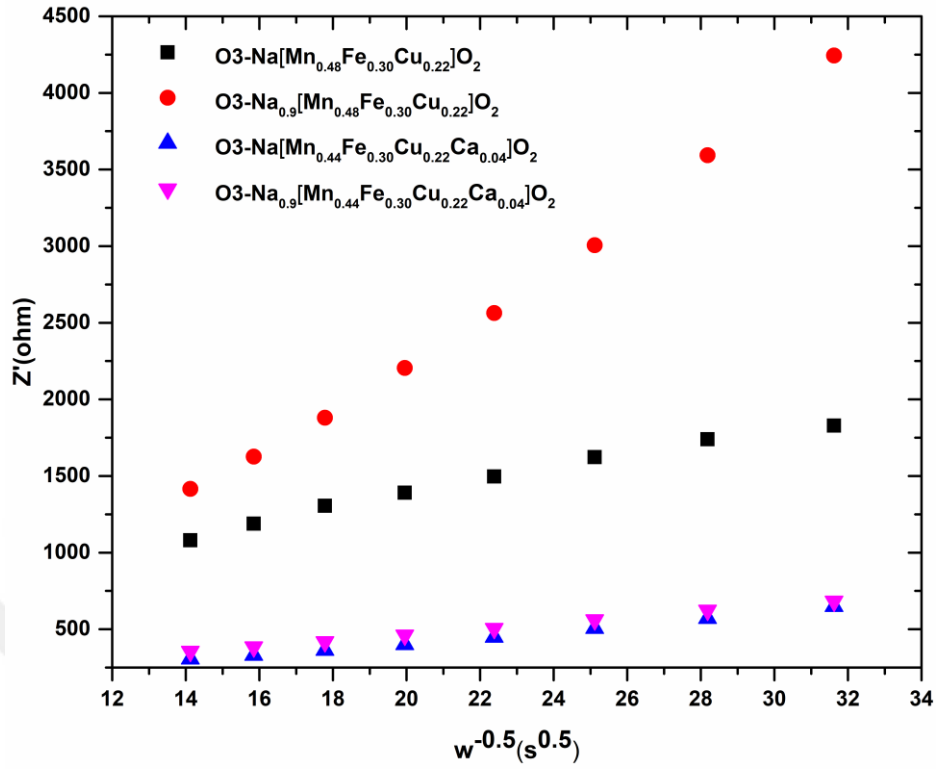
3.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Ölçümleri

Ca²⁺ katkılamasının katot aktif maddenin kinetik davranışına olan etkisini araştırmak için katot elektrotların 56 şarj/deşarj döngü sonrası elektrokimyasal impedans spektrumu ölçülerek yük transfer direnci (R_{ct}) ve Na⁺ difüzyon katsayısı (D_{Na^+}) hesaplandı. Katot aktif maddelerin 56 şarj/deşarj sonrası 10 mHz⁻¹ MHz frekans aralığında elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 3.20’de görülmektedir. Şekil 3.20’de görüldüğü gibi katot maddelerin Nyquist eğrileri, yüksek frekans bölgesinde yarım daire ve düşük frekans bölgesinde bir doğrudan oluşmaktadır. Yarı daireler elektrot/elektrolit ara yüzündeki yük aktarım direnci ve düşük frekans bölgesindeki doğrular ise Na⁺ iyon difüzyon katsayısı ile ilişkili olan Warburg impedansı (W) ile ilgilidir. Yarı dairenin reel eksenini kestiği nokta elektrolitin ohmin direncini (R_e) ve yarı dairenin çapı ise R_{ct} değerini verir.

Düşük frekans bölgesindeki açılal frekansın karekökünün tersine ($\omega^{-0.5}$) karşı çizilen reel impedans (Z') eğrisi Şekil 3.21’de verilmiştir. $Z'-\omega^{-0.5}$ eğrisinin eğimi Warburg impedans katsayısına (σ) eşit alınarak D_{Na^+} hesaplandı. Katot aktif maddelerin R_e , R_{ct} ve D_{Na^+} değerleri Tablo 3.4’de verilmiştir. Tablo 3.4’de görüldüğü gibi Ca^{2+} katkılı katot aktif maddelerin R_{ct} değerleri katkısız olanlarındakinden düşük ve D_{Na^+} değerleri ise katkısız olanlarından daha yüksek bulunmuştur. Ca^{2+} katkılama ile R_{ct} değerindeki azalma ve D_{Na^+} değerlerindeki artış; iletkenlik, şarj/deşarj döngü kapasite korunumu ve kapasitedeki artış ile uyumludur.



Şekil 3.20. $O3-Na[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O_2$, $O3-Na_{0.9}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O_2$, Ca^{2+} katkılı $O3-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O_2$ ve Ca^{2+} katkılı $O3-Na_{0.9}[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O_2$ katot elektotlarının 56 şarj/deşarj sonrası Nyquist eğrileri



Şekil 3.21. $\text{O3-Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$, $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$, Ca^{2+} katkılı $\text{O3-Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ ve Ca^{2+} katkılı $\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$ katot aktif maddelerin düşük frekans bölgesinde $Z'-\omega^{-0.5}$ eğrileri.

Tablo 3.4. Katot aktif maddelerin EIS ölçümü ile elde edilen R_e , R_{ct} ve D_{Na^+} değerleri

Katot aktif maddeler	R_e (Ω)	R_{ct} (Ω)	$\sigma(\Omega)\text{s}^{1/2}$	$D_{\text{Na}^+}(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$
$\text{O3-Na}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$	8.6	195	42.7	4.05×10^{-15}
$\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}]\text{O}_2$	7.3	205	161.6	2.83×10^{-16}
$\text{O3-Na}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$	5.2	149	23.3	1.36×10^{-14}
$\text{O3-Na}_{0.9}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.30}\text{Cu}_{0.22}\text{Ca}_{0.04}]\text{O}_2$	7.9	148	25.4	1.14×10^{-14}

4. BÖLÜM

SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Sodyum İyon Pillerde Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan O3-Na_{0.9}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O₂ Maddesinin Elektrokimyasal Performansının Ca Katkılama İle Artırılması

Tez çalışmasında O3-Na[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O₂, O3-Na_{0.9}[Mn_{0.48}Fe_{0.30}Cu_{0.22}]O₂, Ca²⁺ katkılı O3-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O₂ ve Ca²⁺ katkılı O3-Na_{0.9}[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O₂ katot aktif maddeleri birlikte çöktürme yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlendi.

Sentezlenen katot aktif maddeler XRD, FESEM, havada kararlılık ölçümü ve iletkenlik ölçümü ile karakterize edildi. Sentezlenen katot aktif maddelerin kullanıldığı elektrokimyasal yarı hücrelerin şarj-deşarj kapasiteleri ve döngü sayısına karşı kapasite korunumları kronopotansiyometri tekniği ile ölçüldü. Karakterizasyon ve elektrokimyasal ölçümler sonucunda;

- i. XRD ölçümleri ile anaç ve katkılı bileşiklerin safsızlık içermedikleri, katkılamanın birim hücre tipini değiştirmedeği bulundu.
- ii. FESEM ölçümleri ile Ca²⁺ katkılı katot aktif maddelerin tanecik boyutunun katkısız olanlardan daha küçük olduğu görüldü.
- iii. Doğrusal taramalı voltametri tekniği ile Ca²⁺ katkılı katot aktif maddelerin elektriksel iletkenliklerinin anaç bileşiklere göre arttığı bulunmuştur. Katot aktif maddelerin iletkenliğindeki artış elektrokimyasal özelliklerin iyileşmesine katkı sağlamaktadır.

- iv. Havada kararlılık ölçümleri ile 3 saatten daha az, 1 gün ve 1 hafta havada bekletilen katot aktif maddelerin atık NaOH ve Na₂CO₃ derişimleri ve bunlara karşılık gelen atık Na⁺ atomik yüzdeleri titrimetrik olarak bulunmuştur. Havada bekleme süreleri artmasına rağmen Ca²⁺ katkılı katot aktif maddelerin atık sodyum miktarının anaç katot aktif maddeye göre daha küçük olduğu bulunmuştur. Katot aktif maddelerin havaya karşı olan kararlılığının arttığı bulundu.
- v. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda Ca⁺² katkılı O3-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O₂ katot aktif maddesinin spesifik deşarj kapasitesi ve kapasite korunumunun en yüksek olduğu bulundu. Ca⁺² katkılı O3-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O₂ katot aktif maddesinin spesifik kapasitesinin ve kapasite korunumunun daha yüksek olması; şarj/deşarj sırasında faz dönüşümünün az olması, iletkenliğinin ve Na⁺ iyon difüzyon katsayısının yüksek olması ile açıklanabilir.

Sentezlenip karakterize edilen ve havaya karşı kararlılığı artırılan O3-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O₂ ve O3-Na_{0.9}[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O₂ katot aktif maddeleri ticari sodyum iyon pillerde katot olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Katot aktif maddelerin başlangıç spesifik kapasiteleri diğer araştırma grupları tarafından hazırlanan katot aktif maddeler ile benzerdir. Literatürdeki benzer bileşime sahip katot aktif maddelere göre O3-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O₂ katot aktif maddesinin elektrokimyasal çevrim sırasındaki faz dönüşümü giderilebildiği için kapasite korunumu daha fazladır.

Anaç katot aktif maddelere göre daha yüksek spesifik kapasite ve şarj/deşarj döngü kararlılığına sahip O3-Na[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O₂, O3-Na_{0.9}[Mn_{0.44}Fe_{0.30}Cu_{0.22}Ca_{0.04}]O₂ katot aktif maddeler yakın gelecekte ticari olarak üretilip, Na pillerde katot aktif madde olarak kullanılabilirler. Bu tez kapsamında elde edilen verilerle katot aktif maddelerin tam hücreleri yapıp elektrokimyasal performansları ölçümleri yapılabilir. Tam hücre halinde üretilebilen pillerin en az 300 kez şarj-deşarj ölçümleri ile kapasite ve kapasite korunum oranları belirlenebilir. Ca²⁺ katılma ile kararlı hale getirilen katot aktif maddelerin elektrolitin bozucu etkisinin

giderilmesine yönelik metal oksit veya metalik yüzey kaplamaları yapıp elektrokimyasal ölçüm sonuçları incelenebilir.



KAYNAKÇA

1. Kumbur, H., Z. Özer, H.D. Özsoy, and E.D. Avcı, 2005. Türkiye’de geleneksel ve yenilenebilir enerji kaynaklarının potansiyeli ve çevresel etkilerinin karşılaştırılması. *Yeksem, III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi*, p. 19-21.
2. Kubota, K. and S. Komaba, 2015. Practical issues and future perspective for Na-ion batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, **162**(14): p. A2538.
3. Bai, Q., L. Yang, H. Chen, and Y. Mo, 2018. Computational studies of electrode materials in sodium-ion batteries. **Advanced energy materials**, **8**(17): p. 1702998.
4. Luo, X., J. Wang, M. Dooner, and J. Clarke, 2015. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. **Applied energy**, **137**: p. 511-536.
5. Commission, I.E., 2011. Electrical energy storage: white paper. Geneva, Switzerland: International Electrotechnical Commission,: p. 1-78.
6. Abele, A., E. Elkind, J. Intrator, and B. Washom, 2020. Strategic analysis of energy storage in California. University of California, Berkeley School of Law.
7. Figueiredo, F.C. and P.C. Flynn, 2006. Using diurnal power price to configure pumped storage. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, **21**(3): p. 804-809.
8. Khan, N., S. Dilshad, R. Khalid, A.R. Kalair, and N. Abas, 2019. Review of energy storage and transportation of energy. **Energy Storage**, **1**(3): p. e49.
9. Long, Z. and Q. Zhiping. 2007. Review of flywheel energy storage system. *In Proceedings of ISES World Congress* (Vol. I–Vol. V). 2008. Springer.
10. Díaz-González, F., A. Sumper, O. Gomis-Bellmunt, and F.D. Bianchi, 2013. Energy management of flywheel-based energy storage device for wind power smoothing. **Applied energy**, **110**: p. 207-219.
11. Winter, M. and R.J. Brodd, 2004. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? **Chemical reviews**, **104**(10): p. 4245-4270.

12. Lund, H.F., 1992. The McGraw-Hill Recycling Handbook.
13. Olivetti, E.A., 2007. Composite cathodes for lithium rechargeable batteries, Editor^Editors, Massachusetts Institute of Technology.
14. Ibrahim, H., A. Ilinca, and J. Perron, 2008. Energy storage systems—Characteristics and comparisons. **Renewable and sustainable energy reviews**, **12**(5): p. 1221-1250.
15. Hadjipaschalis, I., A. Poullikkas, and V. Efthimiou, 2009. Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. **Renewable and sustainable energy reviews**, **13**(6-7): p. 1513-1522.
16. Whittingham, M.S., 2012. History, evolution, and future status of energy storage. *Proceedings of the IEEE*, **100** (Special Centennial Issue): p. 1518-1534.
17. Doble, A., J. DiCarlo, and K. Abraham. Non-aqueous lithium-air batteries with an advanced cathode structure. in Yardley Technical Products, Inc./Lithion, Inc. Pawcatuck, CT 41st Power Sources Conference Proceedings, Philadelphia, PA,(Dec. 10, 2003). 2004.
18. Boicea, V.A., 2014. Energy storage technologies: The past and the present. *Proceedings of the IEEE*, **102**(11): p. 1777-1794.
19. Demirbas, M.F., 2006. Thermal energy storage and phase change materials: an overview. *Energy Sources*, **Part B: Economics, Planning, and Policy**, **1**(1): p. 85-95.
20. Dai, Z., U. Mani, H.T. Tan, and Q. Yan, 2017. Advanced Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries: What Determines Our Choices? **Small Methods**, **1**(5): p. 1700098.
21. Sun, Y., L. Zhao, H. Pan, X. Lu, L. Gu, Y.-S. Hu, H. Li, M. Armand, Y. Ikuhara, and L. Chen, 2013. Direct atomic-scale confirmation of three-phase storage mechanism in Li₄Ti₅O₁₂ anodes for room-temperature sodium-ion batteries. **Nature communications**, **4**(1): p. 1-10.
22. Dunn, B., H. Kamath, and J.-M. Tarascon, 2011. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. **Science**, **334**(6058): p. 928-935.

23. Adelhelm, P., P. Hartmann, C.L. Bender, M. Busche, C. Eufinger, and J. Janek, 2015. From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium–air and sodium–sulfur batteries. **Beilstein journal of nanotechnology**, **6**(1): p. 1016-1055.
24. Slater, M.D., D. Kim, E. Lee, and C.S. Johnson, 2013. Sodium-ion batteries. **Advanced Functional Materials**, **23**(8): p. 947-958.
25. Lu, L., X. Han, J. Li, J. Hua, and M. Ouyang, 2013. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. **Journal of power sources**, **226**: p. 272-288.
26. He, H., D. Sun, Y. Tang, H. Wang, and M. Shao, 2019. Understanding and improving the initial Coulombic efficiency of high-capacity anode materials for practical sodium ion batteries. **Energy Storage Materials**, **23**: p. 233-251.
27. Hirsh, H.S., Y. Li, D.H. Tan, M. Zhang, E. Zhao, and Y.S. Meng, 2020. Sodium-Ion Batteries Paving the Way for Grid Energy Storage. **Advanced Energy Materials**, **10**(32): p. 2001274.
28. Balogun, M.-S., Y. Luo, W. Qiu, P. Liu, and Y. Tong, 2016. A review of carbon materials and their composites with alloy metals for sodium ion battery anodes. **Carbon**, **98**: p. 162-178.
29. Mei, Y., Y. Huang, and X. Hu, 2016. Nanostructured Ti-based anode materials for Na-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, **4**(31): p. 12001-12013.
30. Klein, F., B. Jache, A. Bhide, and P. Adelhelm, 2013. Conversion reactions for sodium-ion batteries. **Physical Chemistry Chemical Physics**, **15**(38): p. 15876-15887.
31. Chevrier, V.L. and G. Ceder, 2011. Challenges for Na-ion negative electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, **158**(9): p. A1011.
32. Mortazavi, M., Q. Ye, N. Birbilis, and N.V. Medhekar, 2015. High capacity group-15 alloy anodes for Na-ion batteries: Electrochemical and mechanical insights. **Journal of Power Sources**, **285**: p. 29-36.

33. Xu, J., M. Wang, N.P. Wickramaratne, M. Jaroniec, S. Dou, and L. Dai, 2015. High-performance sodium ion batteries based on a 3D anode from nitrogen-doped graphene foams. **Advanced materials**, 27(12): p. 2042-2048.
34. Alcántara, R., J.M. Jiménez-Mateos, P. Lavela, and J.L. Tirado, 2001. Carbon black: a promising electrode material for sodium-ion batteries. **Electrochemistry communications**, 3(11): p. 639-642.
35. Cao, Y., L. Xiao, M.L. Sushko, W. Wang, B. Schwenzer, J. Xiao, Z. Nie, L.V. Saraf, Z. Yang, and J. Liu, 2012. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications. **Nano letters**, 12(7): p. 3783-3787.
36. Li, Y., Y.S. Hu, M.M. Titirici, L. Chen, and X. Huang, 2016. Hard carbon microtubes made from renewable cotton as high-performance anode material for sodium-ion batteries. **Advanced energy materials**, 6(18): p. 1600659.
37. Komaba, S., W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, and K. Fujiwara, 2011. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-Ion batteries. **Advanced Functional Materials**, 21(20): p. 3859-3867.
38. Li, Y., S. Xu, X. Wu, J. Yu, Y. Wang, Y.-S. Hu, H. Li, L. Chen, and X. Huang, 2015. Amorphous monodispersed hard carbon micro-spherules derived from biomass as a high performance negative electrode material for sodium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, 3(1): p. 71-77.
39. Wang, Y.-X., S.-L. Chou, H.-K. Liu, and S.-X. Dou, 2013. Reduced graphene oxide with superior cycling stability and rate capability for sodium storage. **Carbon**, 57: p. 202-208.
40. Fan, J.M., J.J. Chen, Q. Zhang, B.B. Chen, J. Zang, M.S. Zheng, and Q.F. Dong, 2015. An amorphous carbon nitride composite derived from ZIF-8 as anode material for sodium-ion batteries. **ChemSusChem**, 8(11): p. 1856-1861.
41. Komaba, S., T. Mikumo, N. Yabuuchi, A. Ogata, H. Yoshida, and Y. Yamada, 2009. Electrochemical insertion of Li and Na ions into nanocrystalline Fe₃O₄ and α -Fe₂O₃ for rechargeable batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, 157(1): p. A60.

42. Koo, B., S. Chattopadhyay, T. Shibata, V.B. Prakapenka, C.S. Johnson, T. Rajh, and E.V. Shevchenko, 2013. Intercalation of sodium ions into hollow iron oxide nanoparticles. **Chemistry of Materials**, **25**(2): p. 245-252.
43. Rahman, M.M., A.M. Glushenkov, T. Ramireddy, and Y. Chen, 2014. Electrochemical investigation of sodium reactivity with nanostructured Co₃O₄ for sodium-ion batteries. **Chemical communications**, **50**(39): p. 5057-5060.
44. Wang, Y., C. Wang, Y. Wang, H. Liu, and Z. Huang, 2016. Superior sodium-ion storage performance of Co₃O₄@ nitrogen-doped carbon: derived from a metal-organic framework. **Journal of Materials Chemistry A**, **4**(15): p. 5428-5435.
45. Gu, M., A. Kushima, Y. Shao, J.-G. Zhang, J. Liu, N.D. Browning, J. Li, and C. Wang, 2013. Probing the failure mechanism of SnO₂ nanowires for sodium-ion batteries. **Nano letters**, **13**(11): p. 5203-5211.
46. Yuan, S., X.l. Huang, D.l. Ma, H.g. Wang, F.z. Meng, and X.b. Zhang, 2014. Engraving copper foil to give large-scale binder-free porous CuO arrays for a high-performance sodium-ion battery anode. **Advanced materials**, **26**(14): p. 2273-2279.
47. Jiang, Y., M. Hu, D. Zhang, T. Yuan, W. Sun, B. Xu, and M. Yan, 2014. Transition metal oxides for high performance sodium ion battery anodes. **Nano Energy**, **5**: p. 60-66.
48. Zhang, Z., X. Zhao, and J. Li, 2016. Facile synthesis of nanostructured MnO₂ as anode materials for sodium-ion batteries. **ChemNanoMat**, **2**(3): p. 196-200.
49. Valvo, M., F. Lindgren, U. Lafont, F. Björefors, and K. Edström, 2014. Towards more sustainable negative electrodes in Na-ion batteries via nanostructured iron oxide. **Journal of Power Sources**, **245**: p. 967-978.
50. Su, D., X. Xie, and G. Wang, 2014. Hierarchical Mesoporous SnO Microspheres as High Capacity Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. **Chemistry—A European Journal**, **20**(11): p. 3192-3197.

51. Su, D., C. Wang, H. Ahn, and G. Wang, 2013. Octahedral tin dioxide nanocrystals as high capacity anode materials for Na-ion batteries. **Physical Chemistry Chemical Physics**, **15**(30): p. 12543-12550.
52. Pei, L., Q. Jin, Z. Zhu, Q. Zhao, J. Liang, and J. Chen, 2015. Ice-templated preparation and sodium storage of ultrasmall SnO₂ nanoparticles embedded in three-dimensional graphene. **Nano Research**, **8**(1): p. 184-192.
53. He, Y., P. Xu, B. Zhang, Y. Du, B. Song, X. Han, and H. Peng, 2017. Ultrasmall MnO nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanotubes as efficient anode materials for sodium ion batteries. **ACS applied materials & interfaces**, **9**(44): p. 38401-38408.
54. Douglas, A., R. Carter, L. Oakes, K. Share, A.P. Cohn, and C.L. 2015. Pint, Ultrafine iron pyrite (FeS₂) nanocrystals improve sodium–sulfur and lithium–sulfur conversion reactions for efficient batteries. **Acs Nano**, **9**(11): p. 11156-11165.
55. Wang, Y.-X., J. Yang, S.-L. Chou, H.K. Liu, W.-x. Zhang, D. Zhao, and S.X. Dou, 2015. Uniform yolk-shell iron sulfide–carbon nanospheres for superior sodium–iron sulfide batteries. **Nature communications**, **6**(1): p. 1-9.
56. Feng, L.-L., G.-D. Li, Y. Liu, Y. Wu, H. Chen, Y. Wang, Y.-C. Zou, D. Wang, and X. Zou, 2015. Carbon-armored Co₉S₈ nanoparticles as all-pH efficient and durable H₂-evolving electrocatalysts. **ACS applied materials & interfaces**, **7**(1): p. 980-988.
57. Zhou, Q., L. Liu, Z. Huang, L. Yi, X. Wang, and G. Cao, Co₃S₄@ polyaniline nanotubes as high-performance anode materials for sodium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, **2016**. **4**(15): p. 5505-5516.
58. Su, D., S. Dou, and G. Wang, 2015. Ultrathin MoS₂ nanosheets as anode materials for sodium-ion batteries with superior performance. **Advanced Energy Materials**, **5**(6): p. 1401205.
59. Xiong, X., W. Luo, X. Hu, C. Chen, L. Qie, D. Hou, and Y. Huang, 2015. Flexible membranes of MoS₂/C nanofibers by electrospinning as binder-free anodes for high-performance sodium-ion batteries. **Scientific reports**, **5**(1): p. 1-6.

60. Qin, W., D. Li, X. Zhang, D. Yan, B. Hu, and L. Pan, 2016. ZnS nanoparticles embedded in reduced graphene oxide as high performance anode material of sodium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, **191**: p. 435-443.
61. Zhou, T., W.K. Pang, C. Zhang, J. Yang, Z. Chen, H.K. Liu, and Z. Guo, 2014. Enhanced sodium-ion battery performance by structural phase transition from two-dimensional hexagonal-SnS₂ to orthorhombic-SnS. **ACS nano**, **8**(8): p. 8323-8333.
62. Wu, L., H. Lu, L. Xiao, J. Qian, X. Ai, H. Yang, and Y. Cao, 2014. A tin (ii) sulfide-carbon anode material based on combined conversion and alloying reactions for sodium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, **2**(39): p. 16424-16428.
63. Galloway, R.C. and S. Haslam, 1999. The ZEBRA electric vehicle battery: power and energy improvements. **Journal of power sources**, **80**(1-2): p. 164-170.
64. Kim, Y., K.H. Ha, S.M. Oh, and K.T. Lee, 2014. High-capacity anode materials for sodium-ion batteries. **Chemistry-A European Journal**, **20**(38): p. 11980-11992.
65. Morito, H., T. Yamada, T. Ikeda, and H. Yamane, 2009. Na-Si binary phase diagram and solution growth of silicon crystals. **Journal of alloys and compounds**, **480**(2): p. 723-726.
66. Sottmann, J., M. Hermann, P. Vajeeston, Y. Hu, A. Ruud, C. Drathen, H. Emerich, H. Fjellvag, and D.S. Wragg, 2016. How crystallite size controls the reaction path in nonaqueous metal ion batteries: the example of sodium bismuth alloying. **Chemistry of Materials**, **28**(8): p. 2750-2756.
67. Komaba, S., Y. Matsuura, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, and S. Kuze, Redox reaction of Sn-polyacrylate electrodes in aprotic Na cell. **Electrochemistry Communications**, **21**: p. 65-68.
68. Kim, C., K.-Y. Lee, I. Kim, J. Park, G. Cho, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, and H.-J. Ahn, Long-term cycling stability of porous Sn anode for sodium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, **317**: p. 153-158.

69. Wang, J.W., X.H. Liu, S.X. Mao, and J.Y. Huang, 2012. Microstructural evolution of tin nanoparticles during in situ sodium insertion and extraction. **Nano letters**, **12**(11): p. 5897-5902.
70. Ellis, L.D., T.D. Hatchard, and M.N. Obrovac, 2012. Reversible insertion of sodium in tin. **Journal of the Electrochemical Society**, **159**(11): p. A1801.
71. Xu, Y., Y. Zhu, Y. Liu, and C. Wang, 2013. Electrochemical performance of porous carbon/tin composite anodes for sodium-ion and lithium-ion batteries. **Advanced Energy Materials**, **3**(1): p. 128-133.
72. Liu, Y., N. Zhang, L. Jiao, and J. Chen, 2015. Tin nanodots encapsulated in porous nitrogen-doped carbon nanofibers as a free-standing anode for advanced sodium-ion batteries. **Advanced Materials**, **27**(42): p. 6702-6707.
73. Wang, J., C. Eng, Y.-c.K. Chen-Wiegart, and J. Wang, 2015. Probing three-dimensional sodiation–desodiation equilibrium in sodium-ion batteries by in situ hard X-ray nanotomography. **Nature communications**, **6**(1): p. 1-9.
74. Ying, H., S. Zhang, Z. Meng, Z. Sun, and W.-Q. Han, 2017. Ultrasmall Sn nanodots embedded inside N-doped carbon microcages as high-performance lithium and sodium ion battery anodes. **Journal of Materials Chemistry A**, **5**(18): p. 8334-8342.
75. Kume, T., Y. Iwai, T. Sugiyama, F. Ohashi, T. Ban, S. Sasaki, and S. Nonomura, 2013. NaSi and Si clathrate prepared on Si substrate. **Physica status solidi (c)**, **10**(12): p. 1739-1741.
76. Zhang, L., X. Hu, C. Chen, H. Guo, X. Liu, G. Xu, H. Zhong, S. Cheng, P. Wu, and J. Meng, 2017. In operando mechanism analysis on nanocrystalline silicon anode material for reversible and ultrafast sodium storage. **Advanced Materials**, **29**(5): p. 1604708.
77. Park, C.M. and H.J. Sohn, 2007. Black phosphorus and its composite for lithium rechargeable batteries. **Advanced materials**, **19**(18): p. 2465-2468.
78. Qian, J., X. Wu, Y. Cao, X. Ai, and H. Yang, 2013. High capacity and rate capability of amorphous phosphorus for sodium ion batteries. **Angewandte Chemie**, **125**(17): p. 4731-4734.

79. Zhang, C., X. Wang, Q. Liang, X. Liu, Q. Weng, J. Liu, Y. Yang, Z. Dai, K. Ding, and Y. Bando, 2016. Amorphous phosphorus/nitrogen-doped graphene paper for ultrastable sodium-ion batteries. **Nano letters**, **16**(3): p. 2054-2060.
80. Song, J., Z. Yu, M.L. Gordin, S. Hu, R. Yi, D. Tang, T. Walter, M. Regula, D. Choi, and X. Li, 2014. Chemically bonded phosphorus/graphene hybrid as a high performance anode for sodium-ion batteries. **Nano letters**, **14**(11): p. 6329-6335.
81. Zhu, Y., Y. Wen, X. Fan, T. Gao, F. Han, C. Luo, S.-C. Liou, and C. Wang, 2015. Red phosphorus–single-walled carbon nanotube composite as a superior anode for sodium ion batteries. **ACS nano**, **9**(3): p. 3254-3264.
82. Häupler, B., A. Wild, and U.S. Schubert, 2015. Carbonyls: powerful organic materials for secondary batteries. **Advanced Energy Materials**, **5**(11): p. 1402034.
83. Park, Y., D.S. Shin, S.H. Woo, N.S. Choi, K.H. Shin, S.M. Oh, K.T. Lee, and S.Y. Hong, 2012. Sodium terephthalate as an organic anode material for sodium ion batteries. **Advanced Materials**, **24**(26): p. 3562-3567.
84. Wang, H.-g., S. Yuan, Z. Si, and X.-b. Zhang, 2015. Multi-ring aromatic carbonyl compounds enabling high capacity and stable performance of sodium-organic batteries. **Energy & Environmental Science**, **8**(11): p. 3160-3165.
85. López-Herraiz, M., E. Castillo-Martínez, J. Carretero-González, J. Carrasco, T. Rojo, and M. Armand, 2015. Oligomeric-Schiff bases as negative electrodes for sodium ion batteries: unveiling the nature of their active redox centers. **Energy & Environmental Science**, **8**(11): p. 3233-3241.
86. Hwang, J.-Y., S.-T. Myung, and Y.-K. Sun, 2017. Sodium-ion batteries: present and future. **Chemical Society Reviews**, **46**(12): p. 3529-3614.
87. Yabuuchi, N., K. Kubota, M. Dahbi, and S. Komaba, 2014. Research development on sodium-ion batteries. **Chemical reviews**, **114**(23): p. 11636-11682.
88. Delmas, C., J.J. Braconnier, A. Maazaz, and P. Hagemuller, 1983. Soft chemistry in A_xMO_2 sheet oxides. **Chemischer Informationsdienst**, **14**(10): p. no-no.

89. Wang, H., A. Tang, and K. Huang, 2011. Oxygen evolution in overcharged $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrode and its thermal analysis kinetics. **Chinese Journal of Chemistry**, **29**(8): p. 1583-1588.
90. Ling, R., S. Cai, S. Shen, X. Hu, D. Xie, F. Zhang, X. Sun, N. Yu, and F. Wang, 2017. Synthesis of carbon coated $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ as cathode materials for high-performance sodium ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, **704**: p. 631-640.
91. Gond, R., S.S. Meena, V. Pralong, and P. Barpanda, 2019. Structural and electrochemical investigation of binary $\text{Na}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$) pyrophosphate cathodes for sodium-ion batteries. **Journal of Solid State Chemistry**, **277**: p. 329-336.
92. Barker, J., M. Saidi, and J. Swoyer, 2003. Electrochemical insertion properties of the novel lithium vanadium fluorophosphate, LiVPO_4F . **Journal of the Electrochemical Society**, **150**(10): p. A1394.
93. Zhuo, H., X. Wang, A. Tang, Z. Liu, S. Gamboa, and P. Sebastian, 2006. The preparation of $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$ cathode materials for sodium-ion battery. **Journal of power sources**, **160**(1): p. 698-703.
94. Zhao, J., J. He, X. Ding, J. Zhou, S. Wu, and R. Huang, 2010. A novel sol-gel synthesis route to NaVPO_4F as cathode material for hybrid lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, **195**(19): p. 6854-6859.
95. Wang, M., X. Huang, H. Wang, T. Zhou, H. Xie, and Y. Ren, 2019. Synthesis and electrochemical performances of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ composites as cathode materials for sodium ion batteries. **RSC Advances**, **9**(53): p. 30628-30636.
96. Law, M. and P. Balaya, 2018. NaVPO_4F with high cycling stability as a promising cathode for sodium-ion battery. **Energy Storage Materials**, **10**: p. 102-113.
97. Delmas, C., R. Olazcuaga, F. Cherkaoui, R. Brochu, and G. LE FLEM, 1979. a new family of phosphates with the formula $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$). **Chemischer Informationsdienst**, **10**(2): p. no-no.

98. Saravanan, K., C.W. Mason, A. Rudola, K.H. Wong, and P. Balaya, 2013. The first report on excellent cycling stability and superior rate capability of Na₃V₂(PO₄)₃ for sodium ion batteries. **Advanced Energy Materials**, 3(4): p. 444-450.
99. Jian, Z., L. Zhao, H. Pan, and Y. Hu, S., Li H., Chen W., Chen L. 2012. **Electrochem. Commun**, 14: p. 86.
100. Jian, Z., W. Han, X. Lu, H. Yang, Y.S. Hu, J. Zhou, Z. Zhou, J. Li, W. Chen, and D. Chen, 2013. Superior electrochemical performance and storage mechanism of Na₃V₂(PO₄)₃ cathode for room-temperature sodium-ion batteries. **Advanced Energy Materials**, 3(2): p. 156-160.
101. Plashnitsa, L.S., E. Kobayashi, Y. Noguchi, S. Okada, and J.-i. Yamaki, 2010. Performance of Nasicon symmetric cell with ionic liquid electrolyte. **Journal of the Electrochemical Society**, 157(4): p. A536.
102. Jayalakshmi, M. and F. Scholz, 2000. Charge–discharge characteristics of a solid-state Prussian blue secondary cell. **Journal of power sources**, 87(1-2): p. 212-217.
103. Lu, Y., L. Wang, J. Cheng, and J.B. 2012. Goodenough, Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries. **Chemical communications**, 48(52): p. 6544-6546.
104. Rudola, A., K. Du, and P. Balaya, 2017. Monoclinic sodium iron hexacyanoferrate cathode and non-flammable glyme-based electrolyte for inexpensive sodium-ion batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, 164(6): p. A1098.
105. You, Y., X. Yu, Y. Yin, K.-W. Nam, and Y.-G. Guo, 2015. Sodium iron hexacyanoferrate with high Na content as a Na-rich cathode material for Na-ion batteries. **Nano research**, 8(1): p. 117-128.
106. Piernas-Muñoz, M.J., E. Castillo-Martínez, O. Bondarchuk, M. Armand, and T. Rojo, 2016. Higher voltage plateau cubic Prussian White for Na-ion batteries. **Journal of Power Sources**, 324: p. 766-773.

107. Wang, P.F., Y. You, Y.X. Yin, and Y.G. Guo, 2018. Layered oxide cathodes for sodium-ion batteries: phase transition, air stability, and performance. **Advanced Energy Materials**, **8**(8): p. 1701912.
108. Usiskin, R., Y. Lu, J. Popovic, M. Law, P. Balaya, Y.-S. Hu, and J. Maier, 2021. Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries. **Nature Reviews Materials**, **6**(11): p. 1020-1035.
109. Delmas, C., C. Fouassier, and P. Hagenmuller, 1980. Structural classification and properties of the layered oxides. **Physica B+ c**, **99**(1-4): p. 81-85.
110. Wang, P.-F., H.-R. Yao, X.-Y. Liu, Y.-X. Yin, J.-N. Zhang, Y. Wen, X. Yu, L. Gu, and Y.-G. Guo, 2018. Na⁺/vacancy disordering promises high-rate Na-ion batteries. **Science advances**, **4**(3): p. eaar6018.
111. Medarde, M., M. Mena, J. Gavilano, E. Pomjakushina, J. Sugiyama, K. Kamazawa, V.Y. Pomjakushin, D. Sheptyakov, B. Batlogg, and H. Ott, 2013. 1D to 2D Na Ion Diffusion Inherently Linked to Structural Transitions in Na_{0.7}CoO₂. arXiv preprint arXiv:1301.5827.
112. Delmas, C., J.-J. Braconnier, C. Fouassier, and P. Hagenmuller, 1981. Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO₂ bronzes. **Solid State Ionics**, **3**: p. 165-169.
113. Komaba, S., C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata, and N. Yabuuchi, 2010. Electrochemical intercalation activity of layered NaCrO₂ vs. LiCrO₂. **Electrochemistry Communications**, **12**(3): p. 355-358.
114. Parant, J.-P., R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier, and P. Hagenmuller, 1971. Sur quelques nouvelles phases de formule Na_xMnO₂ (x ≤ 1). **Journal of Solid State Chemistry**, **3**(1): p. 1-11.
115. Jo, I.-H., H.-S. Ryu, D.-G. Gu, J.-S. Park, I.-S. Ahn, H.-J. Ahn, T.-H. Nam, and K.-W. Kim, 2014. The effect of electrolyte on the electrochemical properties of Na/α-NaMnO₂ batteries. **Materials Research Bulletin**, **58**: p. 74-77.
116. Billaud, J., R.J. Clément, A.R. Armstrong, J. Canales-Vázquez, P. Rozier, C.P. Grey, and P.G. Bruce, 2014. β-NaMnO₂: a high-performance cathode for sodium-ion batteries. **Journal of the American Chemical Society**, **(49)**: p. 17243-17248.

117. Guignard, M., C. Didier, J. Darriet, P. Bordet, E. Elkaïm, and C. Delmas, 2013. P2-Na_xVO₂ system as electrodes for batteries and electron-correlated materials. **Nature materials**, **12**(1): p. 74-80.
118. Jung, Y.H., A.S. Christiansen, R.E. Johnsen, P. Norby, and D.K. Kim, 2015. In situ X-ray diffraction studies on structural changes of a p2 layered material during electrochemical desodiation/sodiation. **Advanced Functional Materials**, **25**(21): p. 3227-3237.
119. Ma, C., J. Alvarado, J. Xu, R.I.J. Clément, M. Kodur, W. Tong, C.P. Grey, and Y.S. Meng, 2017. Exploring oxygen activity in the high energy P2-type Na_{0.78}Ni_{0.23}Mn_{0.69}O₂ cathode material for Na-ion batteries. **Journal of the American Chemical Society**, **139**(13): p. 4835-4845.
120. Wang, Q.-C., J.-K. Meng, X.-Y. Yue, Q.-Q. Qiu, Y. Song, X.-J. Wu, Z.-W. Fu, Y.-Y. Xia, Z. Shadike, and J. Wu, 2018. Tuning P2-structured cathode material by Na-site Mg substitution for Na-ion batteries. **Journal of the American Chemical Society**, **141**(2): p. 840-848.
121. Bai, X., M. Sathiya, B. Mendoza-Sánchez, A. Iadecola, J. Vergnet, R. Dedryvère, M. Saubanère, A.M. Abakumov, P. Rozier, and J.m. Tarascon, 2018. Anionic redox activity in a newly Zn-doped sodium layered oxide P2-Na_{2/3}Mn_{1-y}Zn_yO₂ (0 < y < 0.23). **Advanced Energy Materials**, **8**(32): p. 1802379.
122. Bo, S.-H., X. Li, A.J. Toumar, and G. Ceder, 2016. Layered-to-rock-salt transformation in desodiated Na_xCrO₂ (x 0.4). **Chemistry of Materials**, **28**(5): p. 1419-1429.
123. Li, Q., Y. Qiao, S. Guo, K. Jiang, Q. Li, J. Wu, and H. Zhou, 2018. Both cationic and anionic co-(de) intercalation into a metal-oxide material. **Joule**, **2**(6): p. 1134-1145.
124. Kalapsazova, M.L., E.N. Zhecheva, G.T. Tyuliev, D.D. Nihtianova, L. Mihaylov, and R.K. Stoyanova, 2017. Effects of the Particle Size Distribution and of the Electrolyte Salt on the Intercalation Properties of P 3-Na_{2/3}Ni_{1/2}Mn_{1/2}O₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, **121**(11): p. 5931-5940.

125. Kalapsazova, M., G.F. Ortiz, J.L. Tirado, O. Dolotko, E. Zhecheva, D. Nihtianova, L. Mihaylov, and R. Stoyanova, 2015. P3-Type Layered Sodium-Deficient Nickel–Manganese Oxides: A Flexible Structural Matrix for Reversible Sodium and Lithium Intercalation. **ChemPlusChem**, **80**(11): p. 1642-1656.
126. Kim, E.J., L.A. Ma, L.C. Duda, D.M. Pickup, A.V. Chadwick, R. Younesi, J.T. Irvine, and A.R. Armstrong, 2019. Oxygen redox activity through a reductive coupling mechanism in the P3-type nickel-doped sodium manganese oxide. **ACS Applied Energy Materials**, **3**(1): p. 184-191.
127. Matsui, M., F. Mizukoshi, H. Hasegawa, and N. Imanishi, 2021. Ca-substituted P3-type $\text{Na}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as a potential high voltage cathode active material for sodium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, **485**: p. 229346.
128. Liu, J., C. Didier, M. Sale, N. Sharma, Z. Guo, V.K. Peterson, and C.D. Ling, 2020. Elucidation of the high-voltage phase in the layered sodium ion battery cathode material $\text{P3-Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$. **Journal of Materials Chemistry A**, **8**(40): p. 21151-21162.
129. Risthaus, T., L. Chen, J. Wang, J. Li, D. Zhou, L. Zhang, D. Ning, X. Cao, X. Zhang, and G. Schumacher, 2019. $\text{P3-Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode material for sodium ion batteries. **Chemistry of Materials**, **31**(15): p. 5376-5383.
130. Tripathi, A., S. Xi, S.R. Gajjela, and P. Balaya, 2020. Introducing Na-sufficient $\text{P3-Na}_{0.9}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ as a cathode material for Na-ion batteries. **Chemical Communications**, **56**(73): p. 10686-10689.
131. Chen, X., J. Song, J. Li, H. Zhang, and H. Tang, 2021. A P2/P3 composite-layered cathode material with low-voltage decay for sodium-ion batteries. **Journal of Applied Electrochemistry**, **51**(4): p. 619-627.
132. Sun, C., S. Li, M. Bai, W. Wu, X. Tang, W. Zhao, M. Zhang, and Y. Ma, 2020. Construction of the $\text{Na}_{0.92}\text{Li}_{0.40}\text{Ni}_{0.73}\text{Mn}_{0.24}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ sodium-ion cathode with balanced high-power/energy-densities. **Energy Storage Materials**, **27**: p. 252-260.
133. Zhang, S.Y., Y.J. Guo, Y.N. Zhou, X.D. Zhang, Y.B. Niu, E.H. Wang, L.B. Huang, P.F. An, J. Zhang, and X.A. Yang, 2021. P3/O3 Integrated Layered Oxide

- as High-Power and Long-Life Cathode toward Na-Ion Batteries. **Small**, **17**(10): p. 2007236.
134. Somerville, J.W., A. Sobkowiak, N. Tapia-Ruiz, J. Billaud, J.G. Lozano, R.A. House, L.C. Gallington, T. Ericsson, L. Häggström, and M.R. Roberts, 2019. Nature of the “Z”-phase in layered Na-ion battery cathodes. **Energy & Environmental Science**, **12**(7): p. 2223-2232.
 135. Silván, B., E. Gonzalo, L. Djuandhi, N. Sharma, F. Fauth, and D. Saurel, 2018. On the dynamics of transition metal migration and its impact on the performance of layered oxides for sodium-ion batteries: NaFeO₂ as a case study. **Journal of Materials Chemistry A**, **6**(31): p. 15132-15146.
 136. Xu, J., D.H. Lee, R.I.J. Clément, X. Yu, M. Leskes, A.J. Pell, G. Pintacuda, X.-Q. Yang, C.P. Grey, and Y.S. Meng, 2014. Identifying the critical role of Li substitution in P2-Na_x[Li_yNi_zMn_{1-y-z}]O₂ (0 < x, y, z < 1) intercalation cathode materials for high-energy Na-ion batteries. **Chemistry of Materials**, **26**(2): p. 1260-1269.
 137. Mu, L., S. Xu, Y. Li, Y.S. Hu, H. Li, L. Chen, and X. Huang, 2015. Prototype sodium-ion batteries using an air-stable and Co/Ni-free O₃-layered metal oxide cathode. **Advanced materials**, **27**(43): p. 6928-6933.
 138. Rudola, A., A.J. Rennie, R. Heap, S.S. Meysami, A. Lowbridge, F. Mazzali, R. Sayers, C.J. Wright, and J. Barker, 2021. Commercialisation of high energy density sodium-ion batteries: Faradion's journey and outlook. **Journal of Materials Chemistry A**, **9**(13): p. 8279-8302.
 139. Chen, T.-R., T. Sheng, Z.-G. Wu, J.-T. Li, E.-H. Wang, C.-J. Wu, H.-T. Li, X.-D. Guo, B.-H. Zhong, and L. Huang, 2018. Cu²⁺ Dual-Doped Layer-Tunnel Hybrid Na_{0.6}Mn_{1-x}Cu_xO₂ as a Cathode of Sodium-Ion Battery with Enhanced Structure Stability, Electrochemical Property, and Air Stability. **ACS applied materials & interfaces**, **10**(12): p. 10147-10156.
 140. You, Y. and A. Manthiram, 2018. Progress in high-voltage cathode materials for rechargeable sodium-ion batteries. **Advanced Energy Materials**, **8**(2): p. 1701785.

141. Zuo, W., J. Qiu, X. Liu, F. Ren, H. Liu, H. He, C. Luo, J. Li, G.F. Ortiz, and H. Duan, 2020. The stability of P2-layered sodium transition metal oxides in ambient atmospheres. **Nature communications**, **11**(1): p. 1-12.
142. Sathiya, M., Q. Jacquet, M.L. Doublet, O.M. Karakulina, J. Hadermann, and J.m. Tarascon, 2018. A chemical approach to raise cell voltage and suppress phase transition in O3 sodium layered oxide electrodes. **Advanced Energy Materials**, **8**(11): p. 1702599.
143. Sun, L., Y. Xie, X.Z. Liao, H. Wang, G. Tan, Z. Chen, Y. Ren, J. Gim, W. Tang, and Y.S. He, 2018. Insight into Ca-substitution effects on O3-type $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries application. **Small**, **14**(21): p. 1704523.
144. Lee, I., G. Oh, S. Lee, T.-Y. Yu, M.H. Alfaruqi, V. Mathew, B. Sambandam, Y.-K. Sun, J.-Y. Hwang, and J. Kim, 2021. Cationic and transition metal co-substitution strategy of O3-type NaCrO_2 cathode for high-energy sodium-ion batteries. **Energy Storage Materials**, **41**: p. 183-195.
145. Wang, J., Z. Zhou, Y. Li, M. Li, F. Wang, Q. Yao, Z. Wang, H. Zhou, and J. Deng, 2019. High-rate performance O3- $\text{NaNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ as a cathode for sodium ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, **792**: p. 1054-1060.
146. Ryu, H.-H., G. Han, T.-Y. Yu, and Y.-K. Sun, 2021. Enhanced cycling stability of O3-type $\text{Na}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ cathode through Sn addition for sodium-ion batteries. **The Journal of Physical Chemistry C**, **125**(12): p. 6593-6600.
147. Wang, P.F., H.R. Yao, X.Y. Liu, J.N. Zhang, L. Gu, X.Q. Yu, Y.X. Yin, and Y.G. Guo, 2017. Ti-substituted $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ cathodes with reversible O3–P3 phase transition for high-performance sodium-ion batteries. **Advanced Materials**, **29**(19): p. 1700210.
148. Li, Z.-Y., R. Gao, L. Sun, Z. Hu, and X. Liu, 2017. Zr-doped P2- $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ as high-rate performance cathode material for sodium ion batteries. **Electrochimica Acta**, **223**: p. 92-99.
149. Hwang, J.-Y., S.-T. Myung, J.U. Choi, C.S. Yoon, H. Yashiro, and Y.-K. Sun, 2017. Resolving the degradation pathways of the O3-type layered oxide cathode

- surface through the nano-scale aluminum oxide coating for high-energy density sodium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, 5(45): p. 23671-23680.
150. You, Y., A. Dolocan, W. Li, and A. Manthiram, 2018. Understanding the air-exposure degradation chemistry at a nanoscale of layered oxide cathodes for sodium-ion batteries. **Nano Letters**, 19(1): p. 182-188.
 151. Quyen, N.Q., T. Van Nguyen, H.H. Thang, P.M. Thao, and N. Van Nghia, 2021. Carbon coated NaLi_{0.2}Mn_{0.8}O₂ as a superb cathode material for sodium ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, 866: p. 158950.
 152. Lamb, J. and A. Manthiram, 2021. Surface-Modified Na (Ni_{0.3}Fe_{0.4}Mn_{0.3})O₂ Cathodes with Enhanced Cycle Life and Air Stability for Sodium-Ion Batteries. **ACS Applied Energy Materials**, 4(10): p. 11735-11742.
 153. Jiang, K., S. Guo, W.K. Pang, X. Zhang, T. Fang, S.-f. Wang, F. Wang, X. Zhang, P. He, and H. Zhou, 2021. Oxygen vacancy promising highly reversible phase transition in layered cathodes for sodium-ion batteries. **Nano Research**, 14(11): p. 4100-4106.
 154. Qi, X., L. Liu, N. Song, F. Gao, K. Yang, Y. Lu, H. Yang, Y.-S. Hu, Z.-H. Cheng, and L. Chen, 2017. Design and comparative study of O3/P2 hybrid structures for room temperature sodium-ion batteries. **ACS applied materials & interfaces**, 9(46): p. 40215-40223.
 155. Zuo, W., X. Liu, J. Qiu, D. Zhang, Z. Xiao, J. Xie, F. Ren, J. Wang, Y. Li, and G.F. Ortiz, 2021. Engineering Na⁺-layer spacings to stabilize Mn-based layered cathodes for sodium-ion batteries. **Nature communications**, 12(1): p. 1-11.
 156. Tripathi, A., A. Rudola, S.R. Gajjala, S. Xi, and P. Balaya, 2019. Developing an O3 type layered oxide cathode and its application in 18650 commercial type Na-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, 7(45): p. 25944-25960.
 157. Du, K., A. Rudola, and P. Balaya, 2021. Investigations of thermal stability and solid electrolyte interphase on Na₂Ti₃O₇/C as a non-carbonaceous anode material for sodium storage using non-flammable ether-based electrolyte. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 13(10): p. 11732-11740.

158. Yao, H.-R., P.-F. Wang, Y. Gong, J. Zhang, X. Yu, L. Gu, C. OuYang, Y.-X. Yin, E. Hu, and X.-Q. Yang, 2017. Designing air-stable O3-type cathode materials by combined structure modulation for Na-ion batteries. **Journal of the American Chemical Society**, **139**(25): p. 8440-8443.
159. Deng, C., P. Skinner, Y. Liu, M. Sun, W. Tong, C. Ma, M.L. Lau, R. Hunt, P. Barnes, and J. Xu, 2018. Li-substituted layered spinel cathode material for sodium ion batteries. **Chemistry of Materials**, **30**(22): p. 8145-8154.
160. Yang, L., S.-h. Luo, Y. Wang, Y. Zhan, Q. Wang, Y. Zhang, X. Liu, W. Mu, and F. Teng, 2021. Cu-doped layered P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ cathode electrode material with enhanced electrochemical performance for sodium-ion batteries. **Chemical Engineering Journal**, **404**: p. 126578.
161. Zhang, Y., R. Zhang, and Y. Huang, 2019. Air-Stable Na_xTMO_2 cathodes for sodium storage. **Frontiers in Chemistry**, **7**: p. 335.
162. Sathiya, M., K. Hemalatha, K. Ramesha, J.-M. Tarascon, and A. Prakash, 2012. Synthesis, structure, and electrochemical properties of the layered sodium insertion cathode material: $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. **Chemistry of Materials**, **24**(10): p. 1846-1853.
163. Komaba, S., N. Yabuuchi, T. Nakayama, A. Ogata, T. Ishikawa, and I. Nakai, 2012. Study on the reversible electrode reaction of $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ for a rechargeable sodium-ion battery. **Inorganic chemistry**, **51**(11): p. 6211-6220.
164. Wang, H., M. Gu, J. Jiang, C. Lai, and X. Ai, 2016. An O3-type $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ compound as new cathode material for room-temperature sodium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, **327**: p. 653-657.
165. Yabuuchi, N., M. Yano, H. Yoshida, S. Kuze, and S. Komaba, 2013. Synthesis and electrode performance of O3-type NaFeO_2 - $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ solid solution for rechargeable sodium batteries. **Journal of the Electrochemical Society**, **160**(5): p. A3131.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Yusuf TAŞ
Uyruğu: Türkiye (T.C)

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Erciyes Üniversitesi, Elektrik–Elektronik Mühendisliği	--
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Elektrik–Elektronik Mühendisliği	2018
Lisans	Melikşah Üniversitesi, Elektrik–Elektronik Mühendisliği	2015
Lise	Süleyman Çakır Anadolu Lisesi, Eskişehir	2010

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2019-Halen	Aspilsan/TÜBİTAK iş birliği	Araştırmacı
2016-2019	Dener Makine	Elektrik–Elektronik Mühendisi

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1. Şahin A., Şaşmaz N., Taş Y., Patat Ş., Öztürk T., “Electrochemical properties of novel O3-NaMn_{1/5}Fe_{2/12}Ni_{5/12}O₂ as cathode material for sodium ion batteries”, the 4th International Symposium on Material for Energy storage and Conversion (mESC-I) 2019
2. Patat, Ş., Şahin, A., Taş, Y., Şanlı, F., Yılmaz, Y., & Öztürk, T. A novel air-stable O3-type layered oxide cathode material with low Ni content for sodium-ion batteries. *International Journal of Energy Research*. 2022