

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

**$\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ (x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3) KATOT MALZEMELERİNİN
ÜRETİMİ ve ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KEZİBAN KORKUSUZ**

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. SERDAR ALTIN

MART 2021

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**$\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ (x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3) KATOT MALZEMELERİNİN
ÜRETİMİ ve ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KEZİBAN KORKUSUZ
36193612004

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. SERDAR ALTIN

MART 2021

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması İnönü Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetimi Birimi FYL-2020-2095 nolu proje kapsamında yapılmış olup bu projelerin maddi olanakları kullanılmıştır. Projemize maddi olarak destekte bulunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne;

Teşekkürlerin en büyüğünü Yüksek lisans çalışmasının ders aşamasında tez aşamasının bitimine kadar deneysel çalışmalarım boyunca bana yol gösteren ve bilgilerini benimle paylaşan tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Serdar ALTIN'a;

Yüksek lisans eğitiminde bana her zaman yardımcı olan ve bilgi birikimleri ile bana yol gösteren Sayın Doç.Dr. Emine ALTIN'a;

Yüksek lisans sürecinde deneysel ve tez aşamasında bana yardımcı olan Sayın Arş. Gör. Sebahat ALTUNDAĞ'a;

Tüm hayatım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan aileme;

TEŞEKKÜR EDERİM.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “ $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) Katot Malzemelerinin Üretimi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

KEZİBAN KORKUSUZ



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	iii
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
TABLOLAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1.1. Pilleri Karakterize Eden Temel Özellikler	5
1.1.1.1 Voltaj	7
1.1.1.2 Elektrot Kinetiği (Polarizasyon ve Hücre Empedansı)	8
1.1.1.3 Elektriksel Çift Tabaka	9
1.1.1.4 Reaksiyon Hızı	9
1.1.1.5 Dengede olmayan Elektrotların durumu	10
1.1.1.6 Tafel Denklemi	10
1.1.1.7 Diğer Sınırlayıcı Faktörler	13
1.1.1.8 Piller İçin Tafel Eğrileri.....	13
1.1.1.9 Kapasite	14
1.1.1.10 Pilin Raf Ömrü	15
1.1.1.11 Deşarj Eğrisi / Çevirim Ömrü.....	16
1.1.1.12 Enerji Yoğunluğu	16
1.1.1.13 Özgül Enerji Yoğunluğu.....	17
1.1.1.14 Güç Yoğunluğu	18
1.1.1.15 Raf Ömrü ve Sıcaklık Bağımlılığı	18
1.1.2. Birincil ve İkincil Piller	19
1.1.3. Ticari olarak Pil Pazarı	20
1.1.4. Pillerde Geri Dönüşüm ve Güvenlik Sorunları.....	21
1.2. Şarj Edilebilir Pillerin Genel Özellikleri	24
1.2.1. Şarj Edilebilir Batarya Türleri ve Özellikleri	26
1.2.1.1 Kurşun Asit Piller	27
1.2.1.2 Alkalın Şarj Edilebilir Piller	28
1.2.1.3 Lityum iyon Pillerin Genel Özellikleri	30
1.2.2 Bataryalarda Kullanılan Gösterim ve İşaretler	32
1.2.3 Batarya Kimyası	33
1.2.4 Interkalasyon İşlemleri	34
1.2.5 Elektrot Malzemeleri	35
1.3. Sodyum-iyon Pil Malzemeleri ve Elektrokimyasal Özellikleri.....	39
1.3.1. Sodyum ve Lityum Karşılaştırması	42
1.3.2. Sodyum-İyon Piller için Elektrolitler	43
1.3.3. Elektrolitler ve Çözücüler için Genel Gereksinimler	43
1.3.4. Geniş Çalışma Sıcaklığı Aralığı	43
1.3.5. Yüksek Dielektrik Geçirgenlik	44
1.3.6. Düşük Maliyet ve Çevre Dostu	44
1.3.7. SIB Teknolojik Trend ve Temel Zorlukları.....	45
1.3.8. Fe ve Mn İçeren Katot Malzemeleri ve Son Gelişmeler	46
1.3.9. Tezin Amacı	51
2. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM.....	52

2.1. $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5} \text{Fe}_{0.5})_{1-x} \text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x = 0 - 0.05 - 0.1 - 0.2 - 0.3$) Örneklerinin Hazırlanması	52
2.2. $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5} \text{Fe}_{0.5})_{1-x} \text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x = 0 - 0.05 - 0.1 - 0.2 - 0.3$) Örneklerinin yapısal Analizleri	53
2.3. Jeton Pil Hazırlanması.....	54
2.3.1. $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5} \text{Fe}_{0.5})_{1-x} \text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x = 0 - 0.05 - 0.1 - 0.2 - 0.3$) Örneklerinin Katot Haline Getirilmesi	54
2.3.2. Pil Bileşenlerinin Bir Araya Getirilmesi	57
2.3.3. Batarya Performans Analizleri	58
2.3.4. Infrared Thermal Görüntüleme İçin Pil Hücresi Tasarımı ve Analizleri	59
3. DENEYSEL BULGULAR.....	60
3.1. XRD Sonuçları	60
3.2. FTIR Spektroskopisi Sonuçları	66
3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları	67
3.4 Döngüsel Voltametri (CV) Analiz Sonuçları	71
3.5 Çevirim Performansı Analiz Sonuçları	72
3.6 Kızılötesi Termal Ölçümler.....	75
4. SONUÇ ve YORUM.....	83
5. KAYNAKLAR.....	85
6. ÖZGEÇMİŞ	95

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1 Piyasada satılan pilin boyutları	5
Tablo 1.2 Sulu bir ortamda standar elektrot potansiyelleri 298K (indirgenme reaksiyonları olarak yazılmıştır.)	6
Tablo 1.3 Pil özellikleri	7
Tablo 1.4 Yıllara göre elektrokimyasal hücre gelişiminin geçmişi	19
Tablo 1.5 2010 yılı için küresel pil pazarı	21
Tablo 1.6 Kurşun asit pilin bileşimi	23
Tablo 1.7 Kurşun-asit pil macununun tipik bileşimi	24
Tablo 1.8 Şarj Edilebilir Pillerin Özellikleri ve Uygulama Alanları	26
Tablo 1.9 Li-ion pillerin avantajları ve dezavantajları.....	32
Tablo 1.10 Li-ion Pozitif Elektrot Malzemeleri için Gereksinimler.....	36
Tablo 1.19 Lityum ve sodyumun fiziksel özellikleri	41
Tablo 3.1. Fe, Mn ve Cu iyonlarının farklı konfigirasyonları için iyonik yarıçap değerleri. Burada LS ve HS kısaltmaları sırası ile yüksek spin ve düşük spin konfigirasyonunu göstermektedir.	62
Tablo 3.2. Üretilen örnekleri Örgü parametreleri hacimleri ve wR değerleri	63
Tablo 3.3. FTIR spektrumunda gözlemlenen pikler	67
Tablo 3.4 Üretilen örneklerin SEM ölçümlerinin ortalama ve standart sapma değerleri. ..	70
Tablo 3.5. CV ölçümlerinde elde edilen katodik ve anodic pik değerleri. P ₁ ve P ₂ katodik pikleri ve P ₁ * ve P ₂ * ise anodic pikleri göstermektedir.	71
Tablo 3.6 Cu-katkılı Na _{2/3} Mn _{0.5} Fe _{0.5} O ₂ örnekleri kullanılarak üretilen batarya hücrelerinin performans analizleri.....	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 (a) Basit bir galvanik hücrenin şematik diyagramı. (b) Silindirik piller için terminal tasarımlar	3
Şekil 1.2 (a) Çift akım elde etmek için paralel bağlanmış akülerin resmi (b) 3V elde etmek için seri bağlanmış pillerin resmi	4
Şekil 1.3 (a) Tek yassı hücre konfigürasyonu; (b) kompozit düz hücre konfigürasyonu[11]4	
Şekil 1.4 Çift Katman Resmi	9
Şekil 1.5 Tipik bir Tafel grafiği (2) burada i_0 değişim akımı yoğunluğu ve E_e denge potansiyelidir	12
Şekil 1.6 Bakır elektrolit için Tafel grafiği	13
Şekil 1.7 Katodik reaksiyon için difüzyon sınırlı akım	14
Şekil 1.8 Çeşitli pil sistemlerinin teorik ve gerçek gerilimleri	15
Şekil 1.9 Farklı hücrelerde zaman davranışı ile gerilim değişimi	16
Şekil 1.10 İdeal Ragone grafiği	17
Şekil 1.11 Sıcaklığın pil kapasitesindeki etkileri	18
Şekil 1.12 USB şarj edilebilir piller	22
Şekil 1.13 Tipik bir polimer Li-iyon hücre bu hücreler geniş boyut yelpazesi ve normalde burada gösterildiği gibi esnek ambalajlara sahiptir	34
Şekil 1.14 Bir Li-iyon hücresindeki elektrokimyasal sürecin şeması	35
Şekil 1.15 İdealleştirilmiş katman yapısı MnO_2	37
Şekil 1.16 λ - MnO_2 ve $LiMn_2O_4$ spinel'in idealleştirilmiş yapısı	37
Şekil 1.17 Olivinden türetilen $LiFePO_4$ 'ün kristal yapısı FeO_6 oktahedra ve PO_4 tetrahedra gösterilir	38
Şekil 1.18 İdeal düzenli $LiCoO_2$ 'nin tabakalı yapısı	39
Şekil 1.19. Yerkabuğundaki elementlerin miktarlarını gösteren grafik (Na için kırmızı ve Li için mavi ile vurgulanır)	40
Şekil 2.1 Malzeme üretim prosesi	52
Şekil 2.2. Soldaki bilyalı değirmen ve sağdaki alkol ve carbon black karışımı	54
Şekil 2.3. Bolmiling den çıkardığımız malzemenin vakumlu etüvde kurutma	55
Şekil 2.4. PVDF ve karbon karışımli aktif maddenin karışması	55
Şekil 2.5. Folyo üzerine serdiğimiz çamur karışım	56
Şekil 2.6. Alüminyum folyo üzerindeki katotun preslenmesi	56
Şekil 2.7. Pireslediğimiz malzemenin disk kesme makinesi ile kesilmesi	57
Şekil 2.8. İçerisinde argon gazı bulunan glove-box	58
Şekil 2.9. Termal ölçüm için dizayn edilen sistem	59
Şekil 3.1 Üretilen $Na_{0.67}(Mn Fe)_{0.5-x}Cu_xO_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) örneklerinin XRD kırınım deseni	60
Şekil 3.2 $Na_{0.67}(Mn Fe)_{0.5-x}Cu_xO_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) için Rietvelt-refinement yöntemi ve Fullprof programından ile elde edilen teorik, deneysel ve deney-teori arasındaki fark grafikleri	65
Şekil 3.3 Üretilen $Na_{0.67}(Mn Fe)_{0.5-x}Cu_xO_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) örneklerinin FTIR sonuçları	66
Şekil 3.4 Üretilen örneklerden $Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_2$ için (a) 1.00 kx (b) 20.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri	67
Şekil 3.5 Üretilen örneklerden $Na_{0.67}Mn_{0.45}Fe_{0.45}Cu_{0.05}O_2$ için (a) 1.00 kx (b) 20.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri	68
Şekil 3.6 Üretilen örneklerden $Na_{0.67}Mn_{0.4}Fe_{0.4}Cu_{0.1}O_2$ için (a) 1.00 kx (b) 20.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri	68

Şekil 3.7 Üretilen örneklerden $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.3}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ için (a) 1.00 kx (b) 20.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri	68
Şekil 3.8 Üretilen örneklerden $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_2$ için (a) 1.00 kx (b) 20.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri	69
Şekil 3.9 SEM görüntülerini kullanarak elde edilen ortalama tanecik boyutları	70
Şekil 3.10 Cu katkılı olarak üretilen pillerin CV analiz sonuçları	72
Şekil 3.11 $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn Fe})_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) örneklerinin 4.3V ve 1.5V aralığında kapasite değişimleri.	74
Şekil 3.12 $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn Fe})_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) örneklerinin farklı akım aralıklarında kapasite değişimi	75
Şekil 3.13 Gerilim yükü ve şarjın IR-termal ölçümleri 10 dakika boyunca 1.5Vdeşarj sırasındaki ölçümü	78
Şekil 3.14 Gerilim yükü ve şarjın IR-termal ölçümleri 20 dakika boyunca 1.5Vdeşarj sırasındaki ölçümü	78
Şekil 3.15 Gerilim yükü ve şarjın IR-termal ölçümleri 40 dakika boyunca 1.5Vdeşarj sırasındaki ölçümü	79
Şekil 3.16 Gerilim yükü ve şarjın IR-termal ölçümleri 60 dakika boyunca 1.5Vdeşarj sırasındaki ölçümü	79
Şekil 3.17 Gerilim yükü vedeşarjın IR-termal ölçümleri 10 dakika boyunca 4V şarj sırasındaki ölçümü	80
Şekil 3.18 Gerilim yükü vedeşarjın IR-termal ölçümleri 20 dakika boyunca 4V şarj sırasındaki ölçümü	80
Şekil 3.19 Gerilim yükü vedeşarjın IR-termal ölçümleri 40 dakika boyunca 4V şarj sırasındaki ölçümü	81
Şekil 3.20 Gerilim yükü vedeşarjın IR-termal ölçümleri 60 dakika boyunca 4V şarj sırasındaki ölçümü	81
Şekil 3.21 Şarj vedeşarj için Q_{ohm} -Zaman grafiği	82
Şekil 3.22 $x=0.2$ hücrelerin şarj vedeşarj için ΔT -t ölçümleri	82

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

Q	: Kapasite
n	: Elektron sayısı
F	: Faraday Sabiti
M	: Elektroaktif Bileşenin Hücredeki Kütlesi
x	: Mol miktarı
E⁰	: Standart potansiyel
E	: Potansiyel
kB	: Boltzman sabiti
R	: Elektriksel direnç
T	: Sıcaklık (K)
e	: Elektron yükü
m	: Kütle
Σ	: Manyetik alınganlık
Σ₀	: Kalıcı manyetik alınganlık
H	: Manyetik alan
C	: Curie-Weiss Sabiti
θ	: Weiss Sıcaklığı
XRD	: X-ışınımı Kırınımı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Kızıl ötesi spektroskopisi
Cv	: Döngüsel voltmetri

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

$\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) KATOT MALZEMELRİNİN
ÜRETİMİ ve ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Keziban KORKUSUZ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

97 + x sayfa

2021

Danışman: Prof. Dr. Serdar ALTIN

Bu tez çalışmasında $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ sodyum iyon pillerde katot malzemesi içerisinde Bakır (Cu) katkılması yapılarak kontrasyonunda fiziksel özellikleri ,elektrokimyasal özellikleri ve pilin yapısı incelenmiştir. Sodyumun bol bulunması, sodyum iyon pil yapımında maliyetin düşmesine ve lityum ile benzer fiziki ve kimyasal bir yapıya sahiptir.

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katot malzemesine Bakır (Cu) katkılması yapılarak $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ katot malzemesi yüksek sıcaklık ve sıvı azot içerisinde atılarak elde edilmiştir. CR2032 jeton hücreler üretilmiş ve bu hücrelerde X-ışınları toz kırınımı (XRD),FTIR spektroskopisi, döngüsel voltametri (CV), kızılötesi termal ölçümler, taramalı elektron mikroskobu (SEM), ölçümleri ile karakterize edildi.

Elde edilen katotlarda $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$, örneklerin katkısız ve bakır katkılamaalarında herhangi bir safsızlık fazının oluşmadığı görülmüştür. Ancak $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ ise $x \geq 0.2$ yapı içerisinde $\text{Na}_{10}\text{Fe}_{16}\text{O}_{29}$ ve NaCuO safsızlık fazlarının oluştuğu görülmektedir.

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katot malzemesine Bakır (Cu) katkılması yapıldığında kapasite kayıplarının azalması bu tür katot malzemelerin ticarileşmesine bir adım daha yaklaştırmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sodyum iyon pil, Cu katkılı, Kapasite

ABSTRACT

Master Thesis

$\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) PRODUCTION OF CATHODE MATERIALS AND DETERMINATION OF ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS

Keziban KORKUSUZ

Inonu University
Natural Science Institute Physics Department

97 + x sayfa

2021

Supervisor: Prof. Dr. Serdar ALTIN

In this thesis, in $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ sodium ion batteries, copper (Cu) doping is made in the cathode material, and its physical properties, electrochemical properties and structure of the battery have been investigated. The abundance of sodium has a reduced cost in making sodium-ion batteries and a physical and chemical structure similar to lithium.

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ by adding Copper (Cu) to the cathode material cathode material was obtained by throwing it into liquid nitrogen at high temperature. CR2032 coin cells were produced and characterized by X-ray powder diffraction (XRD), FTIR spectroscopy, cyclic voltammetry (CV), infrared thermal measurements, scanning electron microscopy (SEM) measurements.

In the obtained cathodes, $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$, it was observed that no impurity phase was formed in the copper doping of the samples. However, if $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$, it is seen that impurity phases $\text{Na}_{10}\text{Fe}_{16}\text{O}_{29}$ and NaCuO are formed in $x \geq 0.2$ structure.

When Copper (Cu) doping is made to $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ cathode material, the decrease in capacity losses brought one step closer to the commercialization of such cathode materials.

Keywords: Sodium ion battery, Cu doped, Capacity

1. GİRİŞ

Son yıllarda fosil yakıtların rezervinin azalması ile birlikte bu tür enerji kaynaklarına alternatif çözümler yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Özellikle fosil tipi yakıtların çevreye verdiği zararın anlaşılması ile birlikte ülkeler bazında farklı önlemler alınmaktadır. Bazı ülkeler dizel kullanan araçların şehir merkezlerine girişlerini yasaklamış ve otomobil üreticileri dizel araç üretiminde de sınırlamalara gitmiştir. Bunlara ek olarak alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar da yapılmaktadır ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasına olan ilgi daha da artmıştır.

Enerjinin üretilmesi yanında elde edilen enerjinin depolanabilmesi ve süreklilik arz etmesi gerekmektedir. Aynı zamanda maliyetinin düşük ve veriminin yüksek olması da yenilenebilir enerjiye olan yönelimi artmıştır. Lityum iyon pillerin yüksek kapasiteye sahip olması ve çok sayıda şarj-deşarj olması fosil yakıtlar yerine bir alternatif olmuştur.

Lityum iyon bataryaları 1991 yılında Sony şirketi tarafından katot malzemesi LiCoO_2 kullanılarak üretilmiştir. Üretilen Lityum iyon bataryalar cep telefonlarında, tabletlerde, dizüstü bilgisayarlarda kullanılmaktadır. Taşınabilir elektronik cihazlar ve hatta elektrikli araçlar için lityum iyon pillere olan talep artmaktadır fakat sınırlı Li kaynaklarının olması fiyat artışına neden olmaktadır [1-4]. Bu nedenle, Lityum iyon piller için alternatifler bulmak için çalışmalar yapılmıştır. Sodyum iyon piller lityum iyon pillerle karşılaştırıldığında, düşük maliyet ve benzer elektrokimyasal prensip açısından avantajlara sahip olması ilgi çekmiştir[5-7]. Sodyum iyon pillerde katot olarak bir çok malzeme kullanılmıştır ancak bunlar arasında en umut verici katot malzemelerinden biri düşük maliyet ve çevre dostu olma avantajlarına sahip olan P2-tipi $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 'dir[8-10].

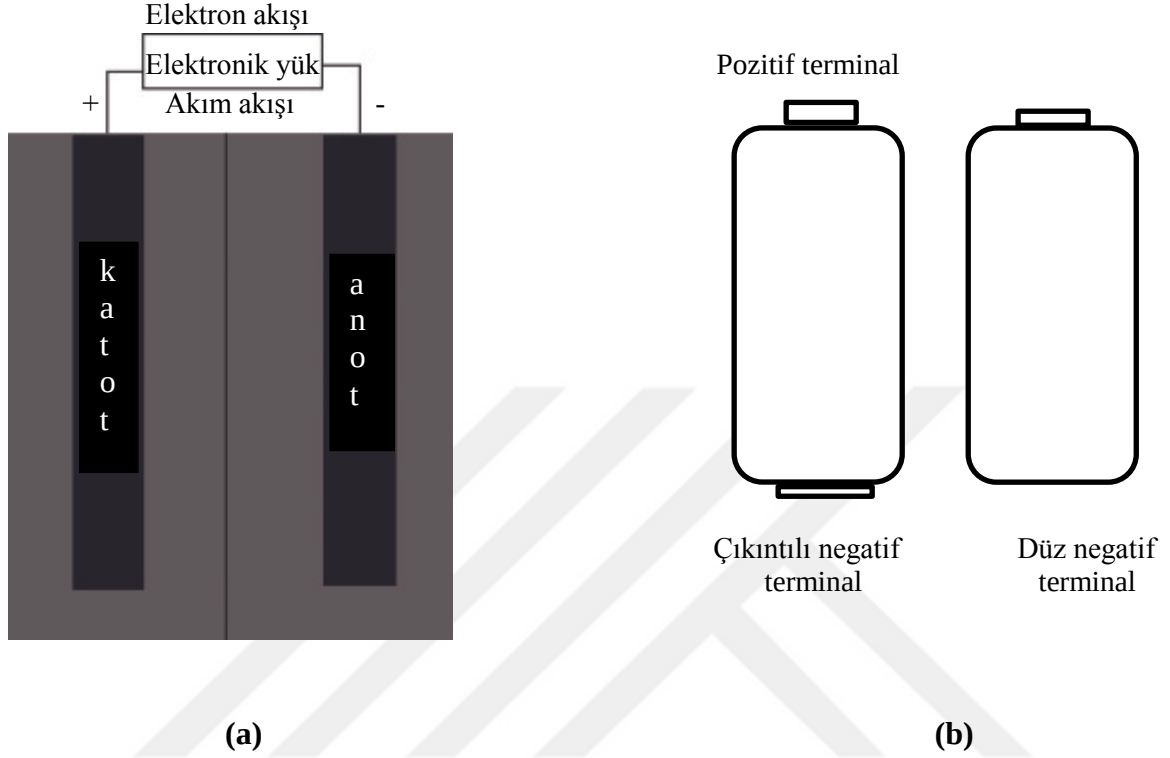
1.1.Batarya Teknolojilerine Genel Bakış

Piller, elektrik enerjisini kimyasal enerji şeklinde depoladıkları ve meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar da galvanik (kimyasal etki ile üretilen elektrik akımı) olarak adlandırıldıkları için elektrokimyasal veya galvanik hücreler olarak adlandırılmaktadır. Galvanik reaksiyonlar termodinamik olarak bakıldığında serbest enerji farkı negatif olduğundan gerçekleşmesi mümkündür ve farklı pozitif standart indirgeme potansiyellerine sahip iki malzeme bir elektronik yük ile bağlandığında kendiliğinden meydana gelebilir (yani bir voltaj oluşur). Daha düşük pozitif standart indirgeme potansiyeline sahip malzeme, daha yüksek pozitif standart indirgeme potansiyeline sahip malzemeye dış devre tarafından elektron sağlayan bir oksidasyon reaksiyonuna girer ve bu da bir indirgeme reaksiyonu olarak bilinir. Bu yarı tepkimeler aynı anda meydana gelir ve kimyasal enerjinin dış devre üzerinden elektron transferi yoluyla elektrik enerjisine dönüştürülmesine izin verir. Daha düşük pozitif standart indirgeme potansiyeline sahip malzemeye negatif elektrot veya deşarjda anot (elektron sağladığı için), daha yüksek pozitif standart indirgemeye sahip malzemeye deşarjda pozitif elektrot veya katot adı verilir (elektronlar kabul ettiği için).

Elektrotlara ek olarak, bu tür reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan diğer iki bileşen elektrolit çözeltisi ve ayırıcıdır. Elektrolit; sulu, erimiş veya katı çözelti şeklinde olabilen iyon ileten bir malzemedir, ayırıcı ise iki elektrot arasında doğrudan teması fiziksel olarak engelleyen ve iyonların geçmesine izin veren ancak elektronların geçmesine izin vermeyen bir zar formundadır. Bu nedenle reaksiyon tamamlandıktan sonra hem anotta hem de katotta yük nötralizasyonu için elektrik yalıtımı sağlar. Ticari bir galvanik hücreyi tamamlamak için gerekli olan son iki parça akım toplayıcılarıdır.

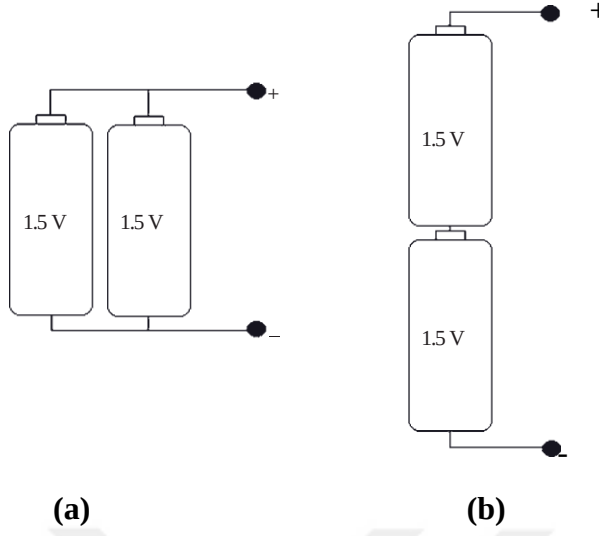
Günlük hayatımızın her aşamasında bataryalar (piller) yer almaya başlamıştır. Özellikle artan teknolojik gelişmeler bu tür enerji depolama sistemlerinin anlaşılması ve geliştirilmesi önemini daha da artırmaktadır. Dolayısı ile pillerin çalışma mekanizmasının iyi anlaşılması gerekmektedir. Şekil 1.1. basit bir galvanik hücreyi göstermektedir. Burada katot ve anot malzemesindeki malzemelerin farklı olması iki elektrot arasında redox reaksiyonlarının oluşmasına neden olmakta ve bir elektrik akımının meydana gelmesini sağlamaktadır. Galvanik hücre mantığı ile çalışan en temel yapı şekil 1.1.b de gösterilen silindirik hücrelerdir. Bu hücreler kısa devreyi önleyecek şekilde tasarlanır ve cihazlarda sağlanan priz olanaklarına uyacak şekilde şekillendirilir. Örneğin silindirik pillerde, negatif

terminal ya düz olacak şekilde ya da pil ucundan dışarı çıkacak şekilde tasarlanırken, pozitif terminal, karşı uçta bir çıkıntı verilerek üretilmektedir [11].



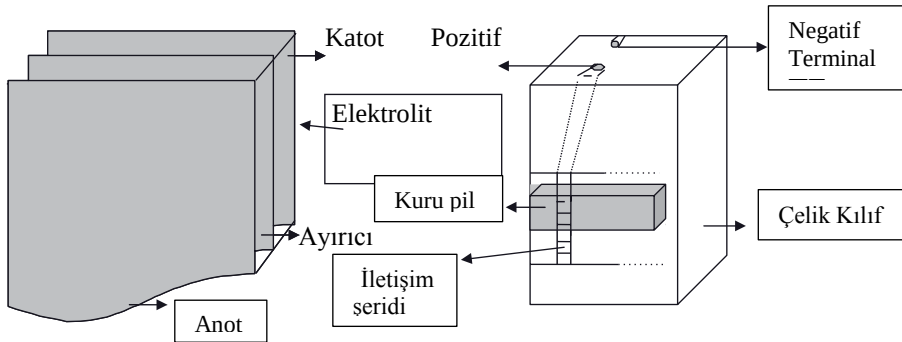
Şekil 1.1 (a) Basit bir galvanik hücrenin şematik diyagramı. (b) Silindirik piller için terminal tasarımlar [11]

Ayrıca bir pil hücresinin voltaj ve akım değerleri teknolojik uygulamalar için gerekli değerleri sağlamadığı durumlarda bu hücrelerin farklı şekillerde birleştirilmesi gerekmektedir. Diğer bir deyişle, belirli cihazlarda kullanılan voltaj veya akımı karşılamak için silindirik galvanik hücreler seri veya paralel bağlanır. Şekil 1.2a ve b paralel ve seri bağlantı durumlarını göstermektedir. Paralel bağlantılar akımın iki katına çıkmasına izin verirken, seri bağlantılar voltajın iki katına çıkmasına izin vermektedir.



Şekil 1.2 (a) Çift akım elde etmek için paralel bağlanmış akülerin resmi (b) 3V elde etmek için seri bağlanmış pillerin resmi [11]

Şekil 1.1 ve 1.2'deki durumlara ek olarak, tek bir pilin geometrik konfigürasyonları üzerine de çalışmalar yapılmaktadır. Bu konfigürasyonlar için en büyük itici güç, taşınabilir cihazların hızlı gelişmesi ile önem kazanmış ve düz hücreler ile üretilen pil kutusunun alanını silindirik hücrelerden daha verimli kullandığı görülmüştür. Bu dizaynlar için elektrotlar, elektrolit içinde asılı duran ve mikro gözenekli ayırıcıda hareketsiz tutulan düz plakalar şeklinde üretilir (Şekil 1.3a).



Şekil 1.3 (a) Tek yassı hücre konfigürasyonu; (b) kompozit düz hücre konfigürasyonu[11]

Ayrıcı elektrotların birbirlerinden izole edilmesi kısa devre durumunu engeller ve böylece iyonlar doğrudan anot ve katot arasında hareket edebilirler. Bilindiği gibi kısa devre kapasite kaybına, parazit reaksiyonlara ve ısı oluşumuna neden olmaktadır. Bu durum ayrıca yangınlara, patlamalara, malzeme sızıntılarına ve kazalara neden olan felaket durumlarına da yol açabilir. Şekil 1.3a'daki konfigürasyon, yüksek akımlar ve büyük depolama durumlarını engellemek için her bir hücrenin plastik bir yalıtıcının içine yerleştirilerek ve çelik bir kılıf içinde istiflenerek çok büyük boyutlarda batarya yapımını sağlamaktadır. Şekil 1.3.b'deki verilen hücrede konektör şeritleri pozitif ve negatif elektrotları toplamak ve ortak bir pozitif ve negatif terminale bağlamak için kullanılmaktadır.

Tablo 1.1 Piyasada satılan pil boyutları [12]

Pil boyutu	Çap(mm)	Yükseklik(mm)
N	12	30.2
AAA	10.5	44.5
AA	14.5	50.5
C	26.2	50
D	34.2	61.5
F	32.0	91.0
Düz hücreler		

Uzunluk(mm)	Genişlik(mm)	Kalınlık(mm)
24	13.5	6.0
43	43	6.4
Dikdörtgen hücreler		
48.5	26.5	17.5

Tablo 1.1, ticari olarak bulunabilen çeşitli pil boyutlarını özetlemektedir. Kullanılacak cihazın ihtiyaçlarına göre bu piller kullanılarak enerji sağlanmaktadır.

1.1.1. Pilleri Karakterize Eden Temel Özellikler

Galvanik hücrelerin çalışması durumunda yani cihazın güç modunda olduğu durumda, galvanik hücrenin deşarj edildiği sırada elektronlar harici bir devre üzerinden anottan katoda akarak hareket ederken katyonlarda, anottan elektrolite ve katoda doğru difüze ederler. Farklı tip pillerin çalıştırılmasıyla meydana gelen elektrokimyasal

reaksiyonlar Tablo 1.2'de gösterilirken, pilleri karakterize eden temel bilgiler Tablo 1.3'te tanımlanmıştır.

Tablo 1.2 Sulu bir ortamda standart elektrot potansiyelleri 298K (indirgenme reaksiyonları olarak yazılmıştır.) [11]

Reaksiyon	E ⁰ (V)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.10
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.36
$1/2\text{H}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^-$	-2.25
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Mn} + 4\text{OH}^-$	-0.98
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.82
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.72
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.40
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.35
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.26
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0.05
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0.16
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	+0.34
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0.40
$2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	+0.48
$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	+0.49
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.62
$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	+0.64
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	+0.80
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.91
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+1.23
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	+1.26
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.36
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.47
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.87

Tablo 1.2. incelendiğinde en yüksek voltaj Li, Na ve Mg iyonlarının kullanıldığı batarya sistemlerinden elde edilmektedir. Pillerin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan temel özellikler tablo 1.3. verilmiştir. Bu veriler özellikle batarya geliştirme çalışmalarında büyük öneme sahiptir.

Tablo 1.3 Pil özellikleri [13]

Pil özellikleri	Tanım	Birim
Açık devre voltajı	Şarjdaki maksimum voltaj sıfır akımda durum	Volt (V)
Güncel	Düşük akımlar şu özelliklere sahiptir: aktivasyon kayıpları, maksimum iken akım normalde tarafından belirlenir kütle aktarımı sınırlamaları	Amper(A)
Enerji yoğunluğu	Başına türetilebilecek enerji hücre ağırlığının birim hacmi	Litre başına Watt-saat (wh/dm)
Spesifik enerji Yoğunluğu	Türetilebilecek enerji hücrenin birim ağırlığı	Kilogram başına watt-saat (wh/kg)
Güç yoğunluğu	Hücrenin birim ağırlığı	Kilogram başına watt (w/kg)
Kapasite	Bir pilin teorik kapasitesi ilgili elektrik miktarı elektro kimyasal reaksiyonda	Kilogram başına watt (w/kg)
	Bir pilin saklanabileceği zaman kapasitesi %80'e düşmeden önce etkin değildir.	Gram başına amper-saat
Raf ömrü	Bir pilin kullanılabileceği zaman çeşitli yükler ve sıcaklıklar	Yıllar
Hizmet ömrü	Boşaltma /şarj sayısı daha önce geçebileceği döngüler kapasite %80'e düşüyor	Saatler (genellikle normalleştirilmiş kilogram başına amper için (A/ kg) ve amper başına litre (A/ lt)

1.1.1.1 Voltaj

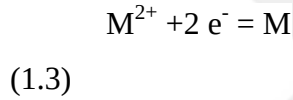
Teorik standart hücre voltajı, E° (hücre), elektrokimyasal seriler kullanılarak belirlenebilir ve katottaki standart elektrot potansiyeli E (katot) ile anotta standart elektrot potansiyeli arasındaki farkla verilir, E (anot) [12]

$$E^\circ (\text{katot}) - E^\circ (\text{anot}) = E^\circ (\text{hücre}) \quad (1.1)$$

Bir elektrot reaksiyonu için standart elektrot potansiyeli, E° , indirgenme olarak yazılır ve reaktanların ve ürünlerin bir referans elektrotla ilişkili olarak standart durumunda olması koşuluyla bu reaksiyon tarafından üretilen potansiyeldir. Sulu sistemlerde standart hidrojen potansiyeli şöyledir: potansiyeli sıfır olarak tanımlanan evrensel referans elektrot olarak alınır. Sulu ortamda 298 K'da seçilen standart elektrot potansiyellerini içeren bir liste tablo 1.2 de verilmiştir. Bir reaksiyon için standart elektrot potansiyelinin sıfır olarak tanımlandığı unutulmamalıdır. Pilin çalışması için tam şarjlı durumda gerçek açık devre hücre voltajını doğru belirlemek için teorik hücre voltajı, reaksiyona giren bileşenin standart olmayan durumunu dikkate alan Nernst denklemi ile değiştirilir:

$$E = E^\circ - RT \ln Q \quad (1.2)$$

Burada $Q = a_{\text{ürünler}} / a_{\text{reaktanlar}}$, genel hücre reaksiyonu için kimyasal bölümdür ve R, gaz sabitidir ($R = 8.31 \text{ J / (kmol)}$). Q, denge sabiti K ile aynı şekilde temsil edilir, ancak denklem 1.2'deki aktiviteler ve kısmi basınçlar hariçtir. (1.2) sistemde geçerli olan gerçek standart dışı değerleri yansıtır. Örneğin,



elektrot reaksiyonu için gerçek Nernstian elektrot potansiyeli

$$E = E^\circ - RT \ln a_M / a_{M^{2+}} \quad (1.4)$$

Denklem. (1.4), hücre içindeki elektroaktif bileşenin aktivitesinin (veya konsantrasyonunun) değiştirildiği kendi kendine deşarj nedeniyle zamanla değişecektir. Böylece, nominal voltaj, herhangi bir zaman noktasında hücre kimyası tarafından belirlenir.

Bataryanın çalışma voltajı gerçekten meydana gelen deşarj reaksiyonlarının bir sonucu olarak ortaya çıkar ve polarizasyon nedeniyle her zaman teorik voltajdan daha düşük olacaktır. Bu durum gerçek durumda oluşan dirence sebep olan etkilerden kaynaklanmaktadır.

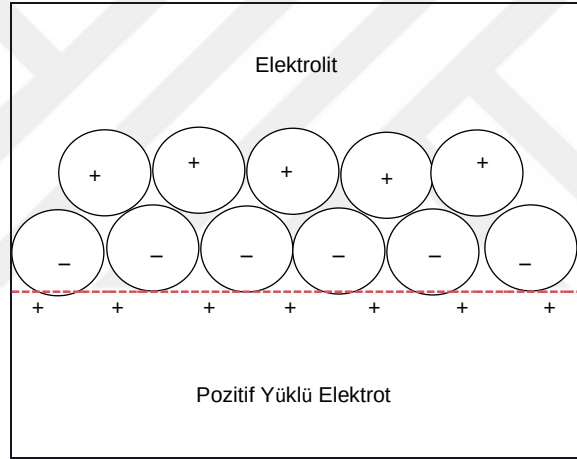
1.1.1.2 Elektrot Kinetiği (Polarizasyon ve Hücre Empedansı)

Tablo 1.3'de belirtilen diğer özelliklere geçmeden önce, daha önce gösterildiği gibi gerilimi etkileyen elektrot kinetiğini göz önüne alalım. Elektrot potansiyelleri cinsinden ifade edilen termodinamik ilişkiler bize teorik ve açık devre hücre voltajını ve ayrıca bir hücre reaksiyonunun oluşmasının ne kadar mümkün olduğunu söyleyebilir. Bununla

birlikte, gerçek hücre voltajının ne olabileceğini daha iyi anlamak için reaksiyon kinetiklerini dikkate almak gerekir, çünkü yük aktarımı ve elektrotlardaki reaksiyonların gerçekleşme oranları genellikle batarya özelliklerini sınırlayıcı faktörlerdir. Bu durumda pil performansını etkileyen temel durumlar incelenecektir.

1.1.1.3 Elektriksel Çift Tabaka

Bir metal elektrot bir elektrolit içinde olduğunda metal üzerindeki yük, elektrolitteki zıt yüklü iyonları çekecek ve dipollerin oluşmasını sağlayacaktır. Bu, hem metal hem de elektrolitte Şekil 1.4'te gösterildiği gibi, elektriksel çift tabaka adı verilen bir yük katmanı oluşturur ve pil içerisinde elektrokimyasal reaksiyonlar bu bölgede gerçekleşir.



Şekil 1.4 Çift Katman Resmi [13]

Batarya hücresi içerisinde indirgenen veya oksitlenen tüm atomlar veya iyonlar bu katmandan geçmelidir. Dolayısıyla, iyonların bu katmandan geçme yeteneği reaksiyon kinetiğini kontrol eder ve bu nedenle elektrot reaksiyonunun kontrolünde sınırlayıcı faktördür. Elektrokimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisi olarak tanımlanan elektrot reaksiyonuna yönelik enerji engeli, bu çift katman boyunca belirlenir.

1.1.1.4 Reaksiyon Hızı

Kimyasal reaksiyonların oranları Arrhenius Denklemi'ne göre belirlenir, öyle ki reaksiyon hızı k ise:

$$k \propto \exp (-Q / RT) \quad (1.5)$$

bu denklemde k reaksiyon için aktivasyon enerjisi, T kelvin cinsinden sıcaklıktır ve R, evrensel gaz sabitidir. Bu durumda, reaksiyon hızı üretilen akımla ölçülebilir çünkü akım, birim zamanda üretilen yük miktarıdır ve bu nedenle reaksiyon hızı birim zamanda üretilen elektron sayısı ile orantılıdır.

1.1.1.5 Dengeye Olmayan Elektrotların Durumu

Bir elektrot dengede olmadığında,

$$n = E - E_0 \quad (1.6)$$

ile verilen bir potansiyel fark oluşur. Bu denklemde n potansiyel farkı ifade eder, E gerçek potansiyeldir ve E_0 , denge potansiyelidir. Potansiyel fark polarizasyon ile eşanlamlı olarak kullanılır.

1.1.1.6 Tafel Denklemi

Tafel Denklemi, bir elektrotun oksidasyon veya indirgeme reaksiyonu sırasında akım ve potansiyel arasında bir ilişki sağlar. Bir metal anodun oksidasyonu için genel bir reaksiyon göz önüne alalım:



Bu reaksiyonun hızı, k_a , Arrhenius ilişkisine göre belirlenir:

$$k_a = A \exp (-Q / RT) \quad (1.8)$$

burada A elektroaktif türler ile elektrot yüzeyi arasındaki çarpışma oranını hesaba katan bir frekans faktörüdür. Faraday yasasından, A oranı anottaki değişen akım yoğunluğu ($i_{0,a}$) cinsinden ifade edilebilir:

$$i_{0,a} = zFk_a = zFK \exp (-Q / RT) \quad (1.9)$$

burada $F = 96540 \text{ C / mol}$ Faraday sabitidir. Şimdi anodik yönde bir potansiyel uygulanırsa, reaksiyonun aktivasyon enerjisi

$$Q - \alpha zF\eta_a \quad (1.10)$$

Denklem 1.10'da α , elektriksel çift tabakanın nominal olarak 0.5 olan "simetri faktörü" dür.

Bu nedenle anodik akım yoğunluğu, i_a aşağıdaki forma dönüşür:

$$i_a = zFK \exp (- [Q - \alpha zF\eta_a] / RT) = zFK \exp (-Q / RT) \exp (\alpha zF\eta_a / RT) \quad (1.11)$$

$$i_a = i_{0,a} \exp (\alpha zF\eta_a / RT) \quad (1.12)$$

Denklem (1.12) Tafel Denklemi olarak bilinir. Denk. (1.12) nin logaritması alınarak tekrar düzenlenirse

$$\eta_a = (RT / \alpha z F) \ln (i_a / i_{0,a}) \quad (1.13)$$

$RT / (\alpha z F) = b_a$ ve $\ln i_0 = -a_a / b_a$ alınırsa Denk. (1.13) aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir,

$$\eta_a = a_a + b_a \ln i_a \quad (1.14)$$

anot potansiyeli açısından, E_a

$$\ln (i_a) = \ln (i_{0,a}) + (E_a - E_0) \alpha z F / RT \quad (1.15)$$

olarak yeniden yazılabilir. Denklem çözme (1.15) E_a için,

$$E = b_a \log (i_a / i_{0,a}) + a_a \quad (1.16)$$

verir burada b , anodik Tafel eğimidir. Benzer şekilde bir katotta metal iyonlarının indirgenmesini de düşünebiliriz:



Aktivasyon enerjisi $(1 - \alpha) z F \eta_c$ ile orantılı olarak azalacak ve katodik akım yoğunluğu

$$i_c = i_{0,c} \exp ([1-\alpha] z F \eta_c / RT) \quad (1.18)$$

ve

$$\eta_c = (RT / ([1 - \alpha] z F) \ln (i_c / i_{0,c}) \quad (1.19)$$

Bu nedenle, katot potansiyeli E_c ,

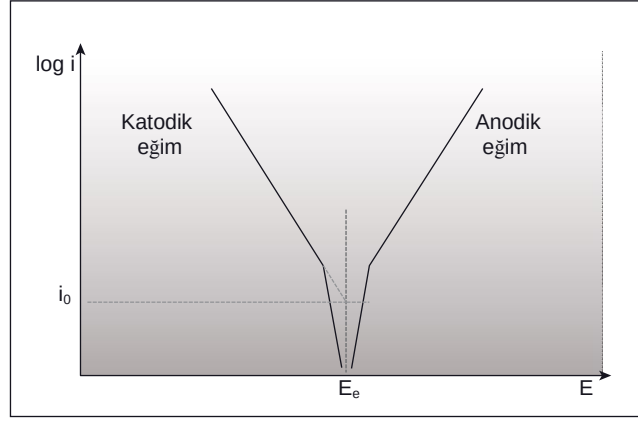
$$E_c = b_c \log (i_c / i_{0,c}) + a_c \quad (1.20)$$

olarak ifade edilir. Burada b , katodik Tafel eğimidir. Bir Tafel grafiğinin tipik bir temsili -log'i'ye karşı E 'nin bir grafiği Şekil 1.5'te gösterilmiştir. Bu nedenle, uygulanan bir potansiyel için akım yoğunluğu, i , pil şarj edilirken veya boşaltılırken Tafel eğrileri ile belirlenmektedir.

Örnek olarak bakır elektrot için Tafel grafiklerin çizimini inceleyelim. 1 M konsantrasyonda bakır iyonları içeren bir yarım hücreye batırılmış bakırdan yapılmış bir elektrot düşünelim. Bakır için yarı hücre reaksiyonu:



şeklindedir. Yukarıdaki reaksiyon için akım yoğunluğu sıfır potansiyelde $i_0 = 1 A m^{-2}$ dir ve net bir reaksiyon yoktur.



Şekil 1.5 Tipik bir Tafel grafiği (2) i_0 , değişim akımı yoğunluğu ve E_e denge potansiyelidir[11].

Değişim akımı yoğunluğunun büyüklüğü, belirli bir elektrot reaksiyonunun tersine çevrilebilirliğinin bir yansımasıdır. Tafel denklemi:

$$\eta = a + b \log(i) = a + b \log(i / i_0) \quad (1.22)$$

için Tafel eğiminin genel ifadesi

$$b = (\pm) 2.303RT / \alpha zF \quad (1.23)$$

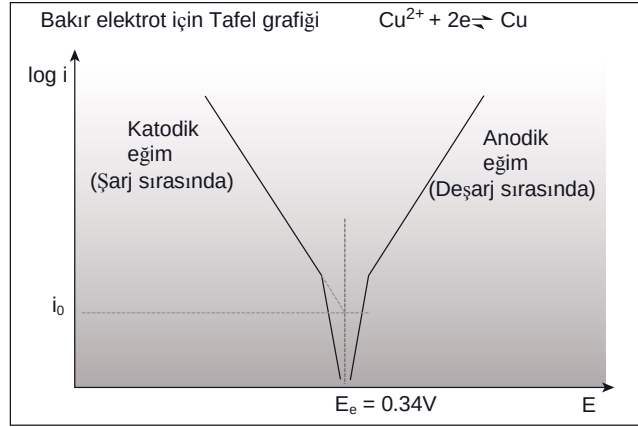
$T = 300 \text{ K}$ alarak, bakır $\alpha = 0.5$ ve $z = 2$ kabul edilerek Tafel eğimleri b olarak hesaplanmıştır. $b_a = 0.059 \text{ V / akım}$ ve $b_c = -0.059 \text{ V / akım}$. Ayrıca, anodik eğri için

$$\eta_a = E_a - E_0 ; E_a = E_0 + \eta_a \quad (1.24)$$

ve katodik eğri için

$$\eta_c = E_c - E_0 ; E_c = E_0 + \eta_c \quad (1.25)$$

Bakır için Tafel grafiği, örneğin boşaltma sırasında, elektrot potansiyeli polarizasyon hattı boyunca $0,34 \text{ V}$ 'den daha az olacaktır. Çalışma akımı yoğunluğu ne kadar büyükse elektrot potansiyeli o kadar düşük olur. Bu aslında potansiyel kayıpların bir sonucu olarak boşalma sırasında hücre potansiyelindeki azalmaya katkıda bulunur ve elektron transfer reaksiyonu için enerji bariyerini oluşturur. Öte yandan, şarj sırasında elektrot potansiyeli uygulanan akımla artar, böylece hücrenin orijinal durumuna geri yüklenmesi için gerekli potansiyel artar. Daha yüksek bir şarj oranı için, daha yüksek bir akım yoğunluğu arzu edilir, ancak bu şekil 1.6'daki tafel diyagramı incelendiğinde 0.34 V değeri E_e değeri olarak belirlenmiştir. Anodik ve katodik reaksiyon bölgeleri şekil üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 1.6 Bakır elektrolit için Tafel grafiği [13]

1.1.1.7 Diğer Sınırlayıcı Faktörler

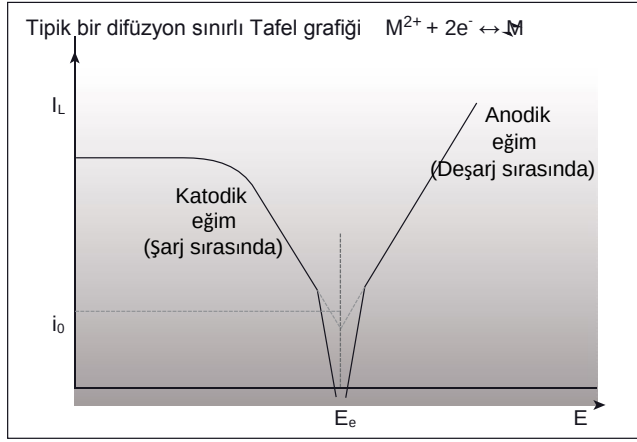
Yüksek akımlarda, yoğunlaşma potansiyeline $\eta_{(conc)}$ bağlı olarak kütle aktarım hızlarını elektroaktif türlerin difüzyon hızıyla orantılı sınırlayıcı bir akıma ulaşılabilir. Fick'in birinci difüzyon yasasından türetilebilen bir sınırlayıcı akım hesaplanabilir:

$$i_L = zFDC / \delta \quad (1.26)$$

burada i_L sınırlayıcı akım yoğunluğu, D , elektrolit içindeki metal katyonların difüzyon katsayısıdır. C , elektrolit içindeki metal katyonların konsantrasyonudur ve δ difüzyon tabakasının kalınlığıdır. Cu^{2+} için tipik değerleri kullanırsak $D = 2 \times 10^{-9} m^2s^{-1}$, $C = 0.05 \times 10^4 kgm^{-3}$, $\delta = 6 \times 10^{-4} m$ için $i = 3,2 \times 10^2 A m^{-2}$ olarak hesaplanır

1.1.1.8 Piller İçin Tafel Eğrileri

Bir pilde her elektrot malzemesi için bir tane olmak üzere iki set Tafel eğrisi vardır. Boşaltma sırasında bir malzeme anot, diğeri de katot olarak görev alacaktır. Şarj sırasında ise roller tersine çevrilecektir. Gerçek potansiyel fark belirli bir akım yoğunluğu için iki elektrot arasında Tafel eğrisinden bulunabilir. Toplam hücre potansiyeli, anodik potansiyel E_a ve katodik potansiyel E_c arasındaki farktır, şekil 1.7.



Şekil 1.7 Katodik reaksiyon için difüzyon sınırlı akım [13]

Bir galvanik hücrede, gerçek potansiyel, $V'_{\text{cell, discharge}}$, potansiyel hücresi, deşarj, Nernst'den daha azdır, deşarj:

$$V'_{\text{hücre, deşarj}} = E_c - |\eta_c| + E_a - |\eta_a| \quad (1.27)$$

Boşalmanın ardından hücre potansiyeli, hücrenin iç direncine bağlı ohmik düşüşle daha da azalır ve böylece gerçek hücre potansiyeli

$$V_{\text{hücre, deşarj}} = V'_{\text{hücre, deşarj}} - iAr \quad (1.28)$$

ile verilir, burada A, iç dirençle ilgili geometrik alan ve i, hücre akım yoğunluğudur.

Genellikle düşük akım yoğunluklarında potansiyel kayıplar elektron transfer reaksiyonlarıyla ilgili bir aktivasyon enerji bariyerinden kaynaklanırken, daha yüksek bir akım yoğunluğunda iyonların taşınması, bir akım sınırına yol açan hız sınırlayıcı hale gelir ve ohmik kayıplar artan akımla birlikte artar.

1.1.1.9 Kapasite

Şekil 1.8'deki grafik, çeşitli pil sistemleri için mAhg^{-1} cinsinden teorik ve gerçek kapasiteler arasındaki farkı göstermektedir. Bir pilin teorik molar kapasitesi, elektrokimyasal reaksiyonda yer alan elektrik miktarıdır. $Q_{\text{şarj etmek}}$ olarak belirtilir:

$$Q_{\text{şarj}} = xnF \quad (1.29)$$

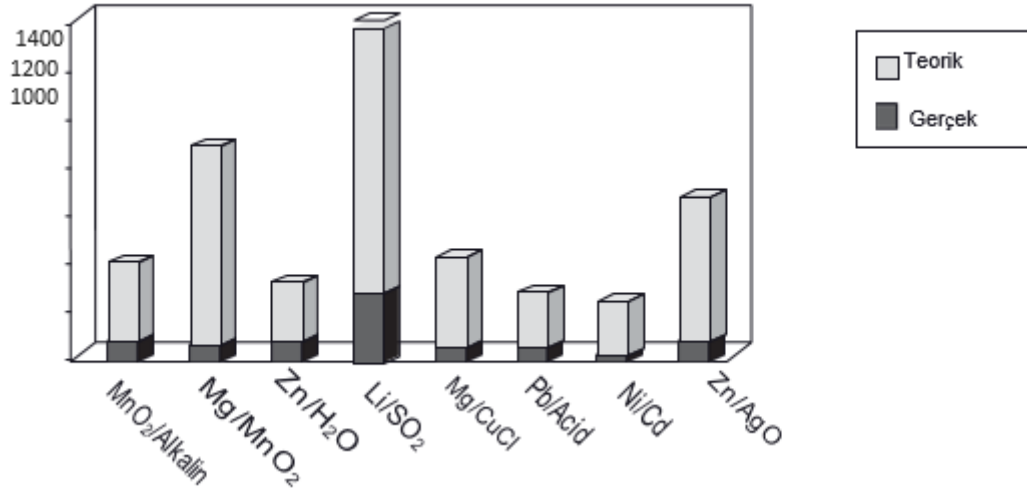
ile verilir. Bu denklemde x, reaksiyonda yer alan elektroaktif bileşenin mol sayısıdır ve n, reaksiyonda mol başına aktarılan elektron sayısıdır. Elektroaktif bileşenin kütlesi,

$$M = xM_r \quad (1.30)$$

olarak hesaplanabilir; burada M , hücredeki elektroaktif bileşenin kütesini ve M_r aynı bileşenin moleküler kütesini belirtir. Kapasite, geleneksel olarak $Ah \text{ kg}^{-1}$ olarak ifade edilir. Bu nedenle kütle cinsinden verilir ve genellikle spesifik kapasite olarak adlandırılır:

$$C_{\text{özel}} = nF / M_r \quad (1.31)$$

Spesifik kapasite hücredeki elektroaktif bileşenin kütlesi ile çarpılırsa belirli bir hücrenin nominal kapasitesi elde edilir.



Şekil1.8 Çeşitli pil sistemlerinin teorik ve gerçek gerilimleri [13]

Uygulamada bağlayıcılar ve iletken bileşenler, ayırıcılar, elektrolitler, akım toplayıcılar ve alt tabakalar gibi reaktif olmayan bileşenlerden önemli bir kütle katkısı olduğu için tam pil kapasitesi hesaplanırken bu değerler dikkate alınmaz. Kapasite değeri büyük ölçüde yüke bağlıdır ve artan potansiyel kayıplar ve reaksiyonun tamamlanması ile ilgili sorunlar ohmik kayıplar nedeniyle oluşan akımın büyüklüğü ile tanımlanan yüksek boşaltma hızlarında hızla düşebilir. Bu durumda yüksek çalışma akımlarını ifade eden daha yüksek boşaltma hızlarında pil daha hızlı deşarj olacaktır.

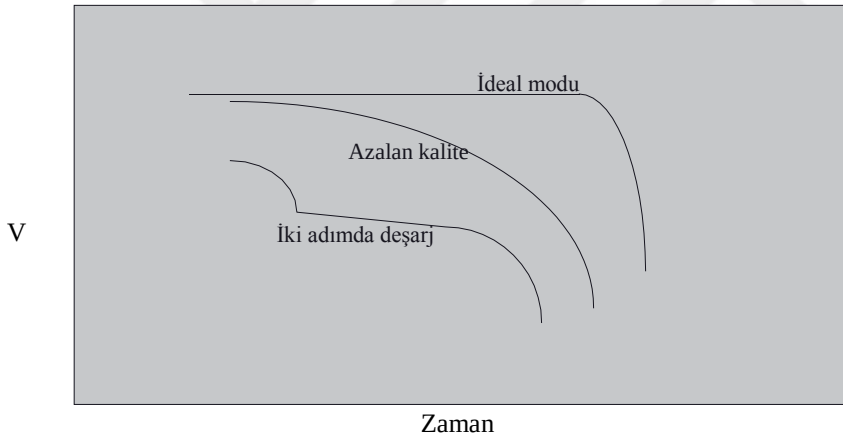
1.1.1.10 Pilin Raf Ömrü

Bir hücre çalışma sırasında deşarja ek olarak kendi kendine deşarj olabilir. Kendi kendine deşarj, hücre kullanılmadığında bile meydana gelen korozyon gibi parazitik reaksiyonlardan kaynaklanır. Böylece kimyasal enerji zamanla yavaş yavaş azalabilir. Bu durumda deşarj sırasında yalıtkan ürünler oluşabileceği veya elektrolitin tüketilebileceği

durumlarda daha fazla enerji kaybı ortaya çıkabilir. Bu nedenle, raf ömrü hem kullanılmama hem de normal kullanıma ilişkin faktörlerle sınırlıdır.

1.1.1.11 Deşarj Eğrisi / Çevirim Ömrü

Deşarj eğrisi azalan kapasite yüzdesine karşı voltajın bir grafiğidir. Teorik olarak düz bir deşarj eğrisi istenir çünkü bu durum pil tükendiğinde voltajın sabit kaldığı anlamına gelir. Şekil 1.9'da zamana karşı bazı deşarj eğrileri gösterilmektedir. İdeal modda hücre potansiyeli, kapasite aynı sabit hızda tamamen tükenene kadar zamanla sabit kalır ve ardından düşük bir seviyeye düşer. Birincil lityum hücrelerin bazıları neredeyse ideal düz deşarj özelliklerini sergiler. Diğer gerçek pillerin çoğunda voltaj birincil alkalın pillerde olduğu gibi zamanla yavaşça düşebilir veya bunu Lechlance hücrelerinde olduğu gibi deşarj sırasında iki veya daha fazla aşamada yapabilir.



Şekil 1.9 Farklı hücrelerde zaman davranışı ile gerilim değişimi [13]

1.1.1.12 Enerji Yoğunluğu

Enerji yoğunluğu, hücrenin birim hacmi başına üretilen enerjidir ve genellikle hacim başına hesaplanır ve birimi Wh / lt olarak belirtilir. Bu değer, bileşenlerin yoğunluğuna ve batarya tasarımına bağlıdır. Birçok uygulamada bir pilin yerleştirileceği yerin hacmi minimum seçilmek istenmektedir. Bu nedenle belirli bir enerji seviyesine

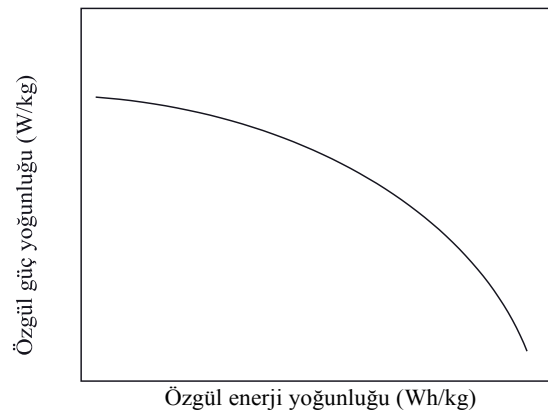
ulaşmak için pilin ağırlığını büyük ölçüde artırmadan enerji yoğunluğu mümkün olduğu kadar yüksek olmalıdır.

1.1.1.13 Özgöl Enerji Yoğunluğu

Spesifik enerji yoğunluğu, Wh / kg, hücrenin birim kütlesi başına (veya bazen aktif elektrot malzemesinin birim kütlesi başına) üretilen enerjidir. Bir tam deşarj döngüsündeki spesifik kapasite ve çalışma voltajının ürünüdür. Hem akım hem de voltaj bir deşarj döngüsü içinde değişebilir ve bu nedenle, üretilen özgöl enerji E, akımın çarpımı ve zaman içindeki voltajı birleştirerek hesaplanır

$$E = \int V \cdot I \, dt \quad (1.32)$$

Boşalma süresi maksimum ve minimum voltaj eşikleri ile ilgilidir ve aktif malzemelerin kullanılabilirlik durumuna bağlıdır. Maksimum voltaj değeri birinci döngüdeki geri dönüşü olmayan bir voltaj düşüşü ile ilişkilidir ve döngünün bu kısmı kullanılamaz. Minimum eşik voltajı altında voltajın pratik kullanım için çok düşük olduğu veya bazı geri döndürülemez kayıpların sınırını belirlediği bir alt sınırla belirlenebilir. Bataryalar esas olarak enerji depolama cihazları olarak kullanıldığından bir batarya için belirtilen en önemli özellik birim kütle (kg) başına düşen enerji miktarıdır (Wh). Özgöl ve güç enerji yoğunluğu değerleri birincil piller için 45 ile 300 Wh / kg ve ikincil (şarj edilebilir) piller için 30 ve 240 Wh / kg arasında değişir.



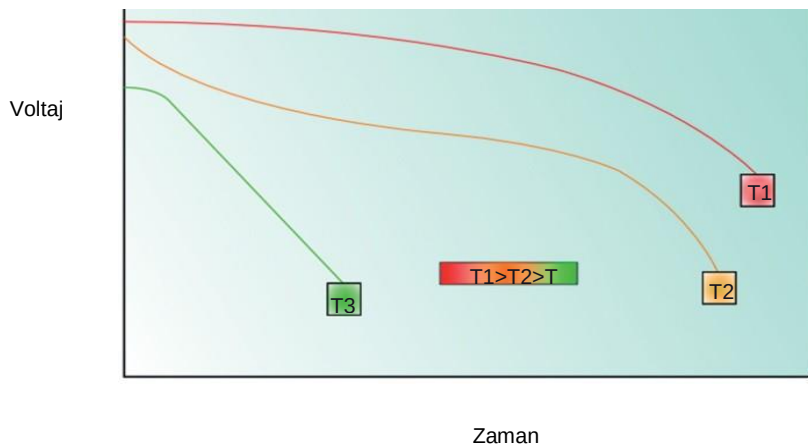
Şekil 1.10 İdeal Ragone grafiği [11]

1.1.1.14 Güç Yoğunluğu

Güç yoğunluğu, hücrenin birim kütlesi başına üretilen güçtür (W / kg). Daha yüksek drenajlarda daha yüksek güç yoğunluklarıyla ilişkili daha yüksek akımları ifade eder. İdealleştirilmiş bir durum için güç ve enerji yoğunluğu arasındaki ilişki Şekil 1.10'da verilen Ragone grafiği ile gösterilmektedir. Maksimum enerji miktarını elde etmek için akım veya güç harcanması en düşük seviyede olmalıdır. Belirli bir hücre kimyası için elektrotların yüzey alanını artırmak, belirli bir akım yoğunluğunda hücrenin akımını artırabilir ve böylece daha fazla güç sağlayabilir. Daha yüksek bir güç yoğunluğu sağlamanın en verimli yolu, nominal alanı sabit tutarken bir elektrotun etkili yüzey alanını artırmaktır.

1.1.1.15 Raf Ömrü ve Sıcaklık Bağımlılığı

Hücredeki reaksiyon hızı, kinetik teorilere göre sıcaklığa bağlıdır. İç direnç ayrıca sıcaklığa göre değişir. Düşük sıcaklık daha yüksek bir iç direnç verir. Çok düşük sıcaklıklarda elektrolit donarak iyon hareketi engellendiğinden daha düşük bir voltaj elde edilir. Çok yüksek sıcaklıklarda kimyasallar ayrışabilir veya istenmeyen, tersine çevrilebilir reaksiyonları etkinleştirmek için yeterli enerji bulunabilir ve bu da kapasiteyi azaltır. Deşarjın artmasıyla gerilimin düşme oranı, kapasite gibi daha düşük sıcaklıklarda da daha yüksek olacaktır. Bu durum Şekil 1.11'de gösterilmektedir. Sonuç olarak batarya performansı üzerinde sıcaklığın ciddi bir etkisi vardır.



Şekil 1.11 Sıcaklığın pil kapasitesi üzerine etkileri [13]

1.1.2. Birincil ve İkincil Piller

Piller iki ana grupta incelenir bunlar birincil ve ikincil piller olarak adlandırılır. Birincil pillerde, hücrede depolanan kimyasal enerji, elektrik üretmek için yalnızca bir kez kullanılabilecek şekildedir; yani hücre tamamen boşaldığında daha fazla kullanılamaz. İkincil pillerde ters redoks reaksiyonu (elektroliz ve şarj olarak da adlandırılır) akım hücre potansiyelinden ($E_{\text{hücre}}$) daha yüksek bir potansiyele uygulandığında meydana gelebilir ve pil birçok kez tersine çevrilebilir şekilde kullanılabilir.

Tablo 1.4 Yıllara göre elektrokimyasal hücre gelişiminin geçmişi [11]

Tür	Yıl	Mucit	Batarya
Birincil Piller	1800	Alessandro Volta	Voltaik
	1836	John Frederic Daniel	Daniel hücre
	1844	William Robert Grove	Grove hücresi
	1860	Callaud	Yerçekimi hücresi
	1866	Georges-Lionel Leclanche	Leaclanche ıslak hücre
	1888	Carl Gasner	Çinko-karbonlu kuru hücre
	1955	Lewis Urry	Alkalin pil
	1970	No information	Çinko hava bataryası
	1975	Sanyo Electric Co	Lityum-manganez hücre
	2004	Panasonic Corporation	Oksirit pil
İkincil Piller	1859	Raymond Gaston Plante	Plante kurşun asit hücresi
	1881	Camille Alphonse Faure	Kurşun asit hücresi
	1899	Waldimar Jungner	Nikel-kadmiyum hücresi
	1899	Waldimar Jungner	Nikel-demir hücresi
	1946	Union Carbide Company	Alkali mangabez
	1970	Exxon laboratory	Lityum- titanyum
	1980	Moli Energy	Lityum-molibden
	1990	Samsung	Nikel metal hidrür
	1991	Sony	Lityum iyon
	1999	Sony	Lityum polimer

Şarj sırasında elektronlar dış devre yoluyla anoda akar ve katottan katyonlar elektrolitten anoda yayılır. Tablo 1.4'te pillerin zamana bağlı olarak evrimi verilmiştir ve birincil ve ikincil pil geçmişinin iki bloğuna ayrılmış tarihsel gelişimini göstermektedir. Günümüzde birincil pillerin en gelişmiş teknolojisi Panasonic Corporation tarafından geliştirilen ancak henüz yaygın olarak kullanılmayan Oxyride pillerdir. İkincil piller için lityum polimer pil en gelişmiş olanıdır ve çoğunlukla yedek güç kaynağı olarak kullanılır. Cep telefonları gibi iletişim cihazlarında kullanılan en yaygın ikincil pil, lityum iyon pildir. Piller ayrıca bazen kullanıldıkları moda göre sınıflandırılır:

Taşınabilir piller: Bunlar, oyuncaklarda kullanılanlardan cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlarda kullanılanlara kadar çok çeşitli pilleri kapsar.

Taşıma bataryaları: Bunların en büyük uygulaması otomobiller için veya elektrikli araçlarda (scooter ve hibrit elektrikli araçlarda) çalıştırma, aydınlatma ve ateşlemedir (SLI).

Sabit piller: Bekleme gücü, bilgisayarlarda yedekleme, telekomünikasyon, acil durum aydınlatması ve karanlıkta güneş pilleri ve çok sakın havalarda rüzgar gibi yenilenebilir enerji ile yük dengeleme uygulamaları içerir. Böylelikle piller kritik bir olanak sağlayan teknoloji olarak doğru bir şekilde algılanmakta ve sürekli olarak gelecekteki iyileştirmeler aranmaktadır.

1.1.3. Ticari olarak Pil Pazarı

2007 yılında tüm piller için toplam pazarın yıllık %8'in üzerinde bir büyüme ve Çin, Hindistan, Avrupa, Güney Amerika ve Rusya'dan gelen hızlı talep artışı ile 80 milyar dolar değerinde olduğu tahmin edilmektedir. 2010 yılı için pazar değeri Tablo 1.5'de gösterilmektedir. Son yıllarda tarihsel durumu tersine çevirerek ikincil bataryaların birincil bataryalara hakim olduğu görülmektedir. Birincil pazarın %50'den fazlası alkalın pillerden gelirken, ikincil pazarın yarısından fazlasına kurşun-asit piller hakimdir. İkincil pil pazarında son yirmi yılda örneğin Ni-MH hücresi (1990), Li-ion pil gibi birkaç yeni pil piyasaya sürülmüştür.

Tablo 1.5 2010 yılı için küresel pil pazarı [11]

Pil türü	US\$'de küresel talep 98 milyar
Birincil	%42
Karbon çinko	%8
Alkali	%22
Diğerleri	%129
İkincil	%5
Kurşun asit	%2
Ni-Cd	%1
Li	%14

1.1.4. Pillerde Geri Dönüşüm ve Güvenlik Sorunları

Evlerde tüketilen pillerin sayısı yılda yaklaşık 4 milyar hücreyi bulmaktadır. Piller günlük yaşam için önemlidir ancak sağlık sorunları ve kontaminasyon kaynağı olabilmektedirler. Her tip pilin doğru kullanılmasına dikkat edilmelidir ve kullanıldıktan sonra uygun bir şekilde tekrar kullanıma gönderilmelidir. Alkalın hücrelerin toksik bileşenleri yoktur ve imha edilmeleri enerji ve çöplük cezasına neden olacak olsa da çevreyi zehirli kirleticilerle kirletmezler. Bazı durumlarda uyarılara ve üreticilerin tavsiyelerine rağmen birincil alkali piller yeniden doldurmaya çalışılmıştır. Hücrelerin toplam kapasitesinin %50'sinden fazla boşaltılmaması koşuluyla, yeniden şarj etme bu tür pillerde belirli bir dereceye kadar mümkündür. Her yeniden doldurma ile hücrelerin kapasitesi boşalmaya başlar ve bu da boşalma derinliği derecesiyle daha da artar. Ayrıca, hidrojen gazının açığa çıkması nedeniyle birincil alkalın hücrelerin yeniden şarj edilmesinde patlama tehlikesi vardır. Alkalın pillerin şarj edilebilir versiyonları bu tür problemleri ortadan kaldırmıştır ve daha güvenli hale getirmiştir.

1992'de bu tür hücreler özellikle tüketim malları için düşük maliyetli bir güç kaynağı olarak geliştirilmiştir. Şarj edilebilir pilleri birincil pillere göre satın almayı tercih etmenin çok sayıda küresel pil israfını azaltacağını da unutmamak gerekir. 600 birincil pilin yalnızca iki AA nikel kadmiyum ikincil pil ile değiştirilebileceği bir gerçektir. Son yıllarda kendi üzerinde USB şarjlı piller de geliştirilmiştir (bkz. Şekil 1.13). Bununla birlikte bir pilde bulunan ağır metallerin tehlikeli doğası nedeniyle bazı piller yeniden formüle edilmiştir. Alkalın piller 1992'den beri civasız pil olarak üretilmektedir. Civa oksit düğme

pil, nihayet gümüş oksit veya çinko hava piller gibi civa içermeyen pillerle değiştirilmiştir. Ancak nikel kadmiyum pil henüz tamamen diğer tehlikeli olmayan pillerle değiştirilememiştir. Üstelik bazı cihazlarda dahili nikel kadmiyum pil bulunur ve bu pilin geri dönüşümü zordur.



Şekil 1.12 USB şarj edilebilir piller [11]

Dünya çapında yıllık atılan pil sayısı milyarlarca sayıya ulaşmaktadır ve bu önemli enerji depolama zincirinde güvenli imha ve geri dönüşüm çok önemlidir. ABD, İngiltere, Almanya, Fransa, Türkiye, İtalya ve Polonya gibi birçok ülke yasalar nedeniyle pil geri dönüşüm tesislerine sahip olmaya zorlanmaktadır. ABD'de, pil üreticileri (Panasonic, Duracell ve Eveready Energizer), özellikle düğme ve Ni-Cd piller olmak üzere bitmiş pilleri geri almak için bir "Şarj Edilebilir Pil Geri Dönüşüm Şirketleri (RBRC) Pil Geri Dönüşüm Programı" oluşturmuştur. Piller, ABD federal hükümeti tarafından tehlikeli olmayan ve tehlikeli atıklar olarak sınıflandırılır. Kullanılmış alkalin, karbon çinko, lityum iyon, nikel metal hidrit ve yeniden şarj edilebilir alkali manganer piller, tehlikeli olmayan atık olarak kabul edilir ve çöp kutusuna atılabilir. Civa oksit, gümüş oksit, lityum, alkalin ve çinko-hava içeren kullanılmış Ni-Cd, kurşun asit, gümüş oksit ve düğme piller tehlikeli atıklar olarak sınıflandırılır ve geri dönüştürülmeleri gerekmektedir. Tehlikesiz piller de geri dönüştürülmelidir. Bu pillerin diğer atıklarla birlikte atılması tehlikelidir çünkü bazıları tamamen ölmeyebilir, bir yangına ve patlamaya yol açabilecek şarj ve kıvılcım oluşturabilirler. Ayrıca patlamaya ve çevrenin kirlenmesine neden olabilecek şekilde yakılmamalıdır. Kurşun asitli piller, Kuzey Amerika, Batı Avrupa ve Japonya gibi dünyanın birçok yerinde %95'in üzerinde geri dönüşüm oranlarına ulaşarak geri dönüşümde öncü olmuştur. Gelişmekte olan pazarlar kurşun asit içeren akülerin geri dönüşümünde gelişen trendlere de ışık tutmaktadırlar. Kurşunun metalik kurşun olarak geri dönüştürülmesi ve geri kazanılması nispeten kolaydır. Kurşun asitli piller esas olarak

yüksek sıcaklıkta pirometalürji işlemi kullanılarak geri dönüştürülmektedirler. Yıllık 10000 tonluk bir tesis küçük kabul edilir ve bazı tesisler yılda 100000 ton, hatta 200.000 ton ikincil kurşun işleyebilmektedirler[11]. Özellikle kurşun-asit akü geri dönüşüm süreci aşamaları aşağıdaki gibidir:

Toplama: Onarım atölyelerinde, garajlarda, dekontaminasyon merkezlerinde, temiz noktalarda piller ve diğer kurşun içeren hurdalar hurda satıcılarında toplanır.

Kırılma: Kurşun asitli aküler çeşitli malzemelerden oluşur (Tablo 1.6). Bu nedenle parçalara ayrılmaları gerekir. Hurda piller bir fabrikada kırılır. Plastik muhafaza (tipik olarak polipropilen, ebonit ve / veya Pv'den yapılır) ekstrüzyon tesislerinde parçalanır ve geri dönüştürülür. Sülfürik asit ayrıca geri kazanılır ve alçı üretimi gibi işlemlerde kullanılır. Bu arada kurşun sülfat içeren macun ($PbSO_4$) ve kurşun metal ızgaralar çıkarılır. Geleneksel kurşun geri dönüşümünde ızgaralar normalde düşük sıcaklıklarda eritilip rafine edilebilirler. Tablo 1.7 de kurşun asit macunu içerisindeki bileşenler verilmektedir.

Nötralizasyon: Kalan sülfürik asidi nötralize etmek ve eritme sırasında kükürt dioksit (SO_2) emisyonlarını önlemek için boşaltılan pil macununa sodyum hidroksit eklenir.

Tablo 1.6 Kurşun asit pilin bileşimi [14]

Bileşenler Wt. %	
Kurşun-antimon alaşımlı bileşenler	25-30
Elektrot macunu	35-45
Sülfürik asit	10-15
Polipropilen	4-8
Diğer plastikler (ör. PVC, PE, vb.)	2-7
Ebonit	1-3
Diğerleri(örnek:,Cam,vb.) <0.5	

Amerika Birleşik Devletleri'nde birçok eyalette müşteriler yeni piller satın aldıklarında perakendecilerin kullanılmış araba akülerini kabul etmesini zorunlu kılmaktadırlar. Hatta bazı Amerikan eyaletleri yeni pil satın alımlarında nakit depozito talep ediyor ve bu kullanılmış pil perakendeciye iade edildiğinde tüketiciye iade ediliyor. Başka yerlerde pil toplama işlemi piyasa tarafından yönlendirilmektedir. Örneğin organize sistemlerin bulunmadığı Birleşik Krallık'ta araba tamir atölyeleri ve hurda metal satıcıları kullanılmış pilleri toplamaktadırlar.

Tablo 1.7 Kurşun-asit pil macununun tipik bileşimi [11]

Malzeme	Wt. %
Kurşun sülfat	55–65
Kurşun dioksit	15–40
Kurşun monoksit	5–25
Metalik kurşun	1-5
Karbon siyahı, plastikler, elyaflar, diğer sülfatlar	1-4

Diğer pil türlerindeki geri dönüşüm kaydının, kurşun-asit piller için elde edilenleri yakalamaları için daha uzun bir yola ihtiyaçları olduğu düşünülmektedir. Tükenmiş pillerin tümü Ni, Cd, Ag, Co, polimerler, karbon ve oksitler gibi değerli bir metal ve malzeme kaynağıdır. Pillerin geri dönüşümünü teşvik etmek için sürekli olarak yeni yasalar çıkarılmaktadır. Örneğin 2006 yılında piller ve akümülatörlerle ilgili direktifler Avrupa Birliği'nde kabul edilmiştir. Direktif, tüketici pillerinin toplanması için AB içindeki ülkelerde yeni ulusal hedefler belirlemiştir. Bu yasalara göre İngiltere'de 2012 yılına kadar satılan pillerin ağırlıkça %25'inin toplandığı ve 2016 yılına kadar bu oranın %46'ya çıktığı ifade edilmiştir. Tüketici pillerinin güvenli bir şekilde kullanılmasına olanak tanıyan yeni altyapılar oluşturulmalıdır. %65'in üzerinde bir toplama oranına ulaşmış olan Belçika gibi bazı ülkeler tüketici pillerinin geri dönüştürülmesine öncülük etmektedirler. Ni-Cd gibi bazı pillerin atılması büyük çevre sorunlarına neden olabilir. Cd zehirlidir ve su kaynağına sızabilir, Ni yarı toksiktir. Birincil Li piller tamamen boşalmamışlarsa yangın tehlikesi vardır. İkincil Li pillerinin çoğu zehirli Co elementini içerir. Hem birincil hem de ikincil Li piller zehirli ve yanıcı elektrolitler içermektedirler. Bununla birlikte pillerden metallerin geri kazanılması üzerine yoğun bir şekilde çalışmalar yapılmaktadır. Bu nedenle çevre dostu geri dönüşüm teknolojileri geliştirmek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

1.2. Şarj Edilebilir Pillerin Genel Özellikleri

Şarj edilebilir piller bir çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Temel olarak kullanım alanları incelendiğinde en çok cep telefonu, taşınabilir müzik sistemleri, radyo, kameralar, bilgisayarlar gibi küçük çaplı cihazlarda tercih edildiği gibi son yıllarda otomotiv sektöründeki hızlı gelişmeler ile özellikle hibrit ve tamamen elektrikli araçların güç kaynağı olarak da kullanılmaktadırlar. Batarya sistemlerinin performansını artırmak,

yeni uygulamaların temel özelliklerini karşılaştırmak ve yeni sistemler geliştirmek için programlar yapılmaktadır.

Şarj edilebilir pillerin kullanım alanları iki kategoriye ayrılabilir:

- 1- Şarj edilebilir pilin ihtiyaç duyulan enerjiye destek olarak kullanıldığı sistemlerdir. Örnek olarak otomotiv ve uçak sistemleri, kesintisiz güç kaynakları ve yedek güç kaynakları örnek olarak verilebilir.
- 2- Şarj edilebilir piller boşaltıldıktan sonra yeniden şarj edilebilir uygulamalardır. Diğer bir deyişle enerjinin tamamının bataryadan sağlandığı sistemlerdir. Örnek olarak elektrikli araç, endüstriyel kamyon ve bazı sabit akü uygulamaları bu duruma örnek verilebilir.

Geleneksel sulu şarj edilebilir piller, yüksek güç yoğunluğu, kolay şarj edilebilir ve düşük sıcaklık performansı diğer batarya sistemlerine göre daha iyidir. Enerji yoğunlukları ve enerjileri genellikle düşüktür ve yük tutma kapasitesi şarj edilemeyen pil sisteminden daha zayıftır. Lityum iyon gibi şarj edilebilir piller teknolojisinde daha yüksek enerji yoğunluğu, daha iyi şarj depolama performanslarına sahiptirler.

Şarj edilebilir piller yaklaşık 150 yıldır kullanılmaktadırlar. İlk olarak Planté tarafından 1859'da kurşun-asit bataryalar geliştirilmiştir. Nikel demir alkalin pil 1908 yılında Edison tarafından elektrikli otomobiller için güç kaynağı olarak kullanılmıştır. [15] Bu pillerin avantajları dayanıklılık ve uzun ömürlü oluşlarıdır ancak yüksek maliyeti ve bakım gereksinimleri nedeniyle pazardaki yerini yavaş yavaş kaybetmeye başlamıştır. Plakalı yapıda nikel-kadmiyum piller 1909'dan beri üretilmekte ve öncelikle ağır sanayi uygulamaları için kullanılmaktadırlar. Daha sonra nikel-cadmiyum pillerin teknolojisi geliştirilerek bu pillerin taşınabilir ve diğer uygulamalarda yaygın olarak kullanılması sağlanmıştır.

Şarj edilebilir pil sistemlerinde önemli iyileştirmeler yapılmıştır. Eski şarj edilebilir pil sistemleri yerine gümüş-çinko, nikel-çinko gibi bir dizi yeni tip nikel-hidrojen, lityum iyon piller ve yüksek sıcaklık pilleri üzerine yoğun çalışmalar devam etmektedir. Lityum metal / lithiated mangan dioksit şarj edilebilir AA hücresi 1990'ların sonunda piyasadan kaldırılmıştır. 2009 yılında dünya çapında şarj edilebilir pil pazarı yaklaşık 47,5 milyar dolar olmuştur[16]. Bunların içerisinde piller en popüler olanıdır. Şarj edilebilir Li-iyon piller ise piyasanın önemli bir bölümünü oluşturmaktadırlar. 2008 yılında piyasa değeri yaklaşık 13 milyar dolar olan 3.163 milyar lityum iyon hücre üretilmiştir[17]. Şarj edilebilir pillerin tipik özellikleri ve uygulamaları Tablo 1.1'de özetlenmiştir.

1.2.1. Şarj Edilebilir Batarya Türleri ve Özellikleri

Şarj edilebilir pillerin en önemli özelliği deşarj sırasında kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmeleri ve tekrar elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürmeleridir. Batarya sistemlerinde enerji geri dönüşümlü bir şekilde çalışır. Çevirim ömrünü fiziksel değişiklikler sınırlandırabilir. Kimyasal etki ise ürünün bozulmasına neden olabilir. İyi bir pilden istenen özellikler yüksek enerji , düşük dirence sahip olması ve enerji kaybının olmamasıdır. Dünya çapında şarj edilebilir piller tek kullanımlık pillere kıyasla en popüler olanıdır. Bu pillerin pazarı ise 2009 yılında yaklaşık 47,5 milyar dolar olmuştur. Şarj edilebilir piller bu piyasasının önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Şarj edilebilir pillerin tipik özellikleri ve uygulamaları Tablo 1.8'de özetlenmiştir.

Tablo 1.8 Şarj Edilebilir Pillerin Özellikleri ve Uygulama Alanları

Sistem	Özellikleri	Uygulamalar
Kurşun-asit: Otomotiv	Düşük maliyetli şarj edilebilir piller, düşük enerji, yüksek verim ve düşük sıcaklıkta; bakım gerektirmeyen tasarımlardır.	Otomotiv, golf arabaları, çim biçme makineleri, traktörler, uçaklar, denizcilik, mikro-hibrit araçlar
Çekiş Gücü	6-9 saatlik deşarj için tasarlanmıştır.	Endüstriyel kamyonlar, elektrikli ve hibritli elektrikli araçlar ve denizaltıları
Nikel-kadmiyum: Endüstriyel	Düşük sıcaklık, düz voltaj, mükemmel döngü	Uçak aküleri, iletişim aracı, endüstriyel ve acil durum güç uygulamaları
Nikel- Metal:	Bakım gerektirmez, daha yüksek nikel-kadmiyum pillere göre kapasite; yüksek enerji yoğunluğu ve gücü	Tüketici elektronikleri ve diğer taşınabilir uygulamalar; melez elektronik araçlar
Nikel-Demir :		Malzeme taşıma, sabit uygulamalar, demiryolu arabaları
Nikel-Çinko:	Dayanıklı, sağlam yapı,uzun ömür, düşük özgül enerji	
Gümüş-Çinko	Yüksek özgül enerji, uzun çevirim ömrü, yüksek güç yeteneği	Bisikletler, scooterlar, tüketici elektrikli aletler
Nikel-hidrojen		Dronlar, denizaltıları, diğer askeri teçhizat, fırlatma araçları ve uzat gücü
Ortam sıcaklığında şarj	Yüksek özgül enerji, düşük çevirim ömrü, yüksek maliyet	Öncelikle havacılık
	Sıg deşarj altında uzun çevirim ömrü	

edilebilir türler		uygulamaları için
Lityum iyon	Düşük maliyetli, iyi kapasite tutma, bakım gerektirmeyen Yüksek özgül enerji ve enerji yoğunluğu, uzun çevirim ömrü	Silindirik hücre uygulamaları, için şarj edilebilir yedek çinko-karbon ve alkali birincil piller Taşınabilir ve tüketici elektroniği teçhizat, elektrikli araçlar, elektrikli enerji depolama

1.2.1.1 Kurşun Asit Piller

Kurşun asit bataryaların enerji yoğunluğu ve özgül enerji değerleri Li-iyon pillere göre düşüktür. Kurşun-asit bataryaların çalışma sıcaklıkları geniş ve bu aralıkta güvenilir bir şekilde çalışır. Popüler olmasındaki önemli faktör, düşük maliyet, iyi performans ve çevirim ömrüdür. Otomotiv bataryası olarak kurşun asit sistemler en popüler ve en yaygın kullanılan bataryalardır. En önemlisi şarj edilebilir pil tasarımındaki gelişmelerden biri ise daha hafif plastik kaplamaların kullanılmasıdır. Raf ömrü ‘kuru şarj’ süreci ve ‘bakım gerektirmeyen’ tasarımları ile kurşun asitli aküler güncelliğini korumaktadırlar.

Kurşun asitli endüstriyel depolama bataryaları genellikle daha güçlü ve daha kaliteli yapıdadır. Endüstriyel pillerin uygulamaları kamyonlar, traktörler, madencilik, golf arabaları ancak çoğunluklu kullanımı otomotiv tipi akülerdir. Başka bir uygulama alanı ise dizel lokomotifli motorlardır buradaki önemli ilerlemeler ise sert kauçuk kaplar yerine daha hafif plastik kapların kullanılmasıdır. Diğer bir uygulama alanı ise telekomünikasyon sistemleri, acil durum ve yedek güç sistemleri, kesintisiz güç kaynağı (UPS) ve demiryollarındaki sinyalizasyon sistemleridir.

Endüstriyel piller üç farklı tipte pozitif plaka kullanır: boru şekilli ve düz plakalar, özellikle sabit akülerde kullanılır. Düz plaka piller, kurşun-antimon veya kurşun-kalsiyum ızgara alaşımlarından oluşur. Telefon endüstrisi için geliştirilmiş, ‘yuvarlak hücre’ uzun ömürlü hizmet vermesi için tasarlanmıştır. Konik silindirik hücreli bir kaptaki üst üste istiflenen saf kurşun ızgaralarla şekil verilmiş düz, paralel plakalı normal prizmatik yapı yerine bu pil plakaları kullanılır.

Kurşun asitli akü teknolojisindeki önemli bir gelişme de valf ayarlı kurşun asitli aküdür. Bu piller sabit bir elektrolit kullanarak oksijen rekombinasyonu prensibine göre çalışır.

Pozitif elektrotta üretilen oksijen şarj sırasında bu pil tarafından reaksiyon gösterebileceği negatif elektroda doğru yayılabilir. VRLA tipi kurşun asit akülerde, sülfürik asit varlığı gaz emisyonunu hidrojen oluşumu da bastırıldığı için %95'in üzerinde azaltır. Çalışma sırasında kapatılan bir basınç tahliye vanası oksijen rekombinasyonu kolaylaştırır. Basınç oluşturulduğunda, valf gazları dışarı atılarak önceden belirlenmiş bir değerde açılır. Böylelikle hücre basıncı atmosfer basıncına düşer. VRLA pili piyasada yaklaşık %70 oranında kullanılmaktadır. Telekomünikasyon pillerinin %80'inde ve kesintisiz güç kaynaklarının (UPS) yaklaşık %80'inde VRLA tipi bataryalar kullanılmaktadır.

Daha küçük sızdırmaz kurşun-asit hücreler, acil durum aydınlatması ve benzeri durumlarda kullanılır. Şebeke elektrik kesintisi durumunda yedek güç, taşınabilir aletler ve tüketici tipi uygulamalarda da çok yaygındır. Bu küçük kapalı kurşun-asit piller iki konfigürasyonda yapılmıştır, 1 ila 30 Ah arasında değişen kapasiteye sahip paralel plakalı prizmatik hücreler ve silindirik görünüşte olan birincil alkali hücrelere kapasite olarak 25 Ah bir değere sahiptir. Bu hücrelerdeki asit elektrolit, plakalarda yüksek oranda jelleşir veya emilir. Gözenekli ayırıcılar, sızıntı tehlikesi olmadan hemen hemen her uygulamada kullanılabilir[18]. Bu bataryalarda ızgaralar genellikle kurşun-kalsiyum-kalay alaşımındandır; bazılarında saf kurşun veya kurşun–kalay alaşımından ızgaralar kullanılır.

1.2.1.2 Alkalın Şarj Edilebilir Piller

Geleneksel şarj edilebilir pil türlerinin çoğunda sulu bir alkali çözelti (KOH veya NaOH) elektrolit olarak kullanılır. Elektrot malzemeleri asit elektrolitlerinde daha fazla reaktifken, alkalın elektrolitlerle daha az reaktiftir. Ayrıca şarj-deşarj mekanizması incelendiğinde elektrolit, yalnızca oksijen veya hidroksil iyonlarının bir elektrottan diğer elektrotlara taşınması prensibine göre çalışır. Dolayısıyla elektrolitin bileşimi veya konsantrasyonu şarj vedeşarj sırasında değişmez. Bunların temel tipleri aşağıda incelenmiştir.

Nikel-Kadmiyum Piller: Nikel-kadmiyum şarj edilebilir piller birkaç hücreden oluşmaktadır. Havalandırılmalı cep tipi hücreler çok sağlamdır ve hem elektrik hem de mekanik olarak dayanıklıdır. Çok uzun ömürlüdürler ve çok az bakım gerektirirler. Bu tip piller, malzeme taşıma gibi ağır hizmet endüstriyel uygulamalarında kullanılırlar. Sinterlenmiş plaka yapısı, daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Yüksekdeşarj oranlarında ve düşük sıcaklıklarda cep plakalı tipten daha iyi performans verir ancak daha pahalıdır. Uçak motoru çalıştırmak ve haberleşme gibi uygulama alanları da vardır. Daha

hafif ve üstün performansın gerekli olduğu elektrolit ekipmanlarında daha yüksek enerji ve yoğunlukları nikel köpük, nikel elyaf veya plastik kullanılarak elde edilebilir. Şarj sırasında gazın neden olduğu basınç oluşumunu önlemek için piller kapalı kurşun asitte kullanılan benzer bir oksijen-rekombinasyon özelliği kullanır.

Nikel-Demir Piller: Nikel-demir pil 1908'de piyasaya sürülmesinden 1970'lere kadar önemli yer tutarken 1970'lerden sonra pazar payını endüstriyel kurşun-asit batarya almıştır. Malzeme işleme , kamyonlar, madencilik ve yer altı araçları kullanım alanlarıdır. Nikel-demir pilin ana hücre bileşenleri nikel kaplamalıdır ve avantajları ise çelik, son derece sağlam yapı, uzun ömür ve dayanıklılıktır. Sınırlılıkları ise düşük enerji zayıf şarj tutma ve düşük sıcaklık performansı ve yüksek kurşun asitli akülere kıyasla üretimin maliyetli oluşu kullanımda düşüşe neden olmuştur. Nano yapıli karbonun demir elektrotta kullanımının Fe negatifin kapasitesi önemli ölçüde iyileştirebileceğini göstermiştir.

Gümüş Oksit Piller: Gümüş-çinko (çinko / gümüş oksit) pillerde yüksek enerji yoğunluğu ile yüksek hızlı deşarj için arzu edilen düşük iç direnç ve düz bir ikincil deşarj dikkat çekmektedir. Bu pil sistemi denizaltı, askeri ve uzay kullanımları gibi yüksek enerji yoğunluğunun gerekli olduğu uygulamalarda kullanılmıştır. Genel akü uygulamaları, maliyeti yüksek, çevirim ömrü ve aktif ömrü sınırlı olduğu için, düşük sıcaklıklardaki performansı, diğer şarj edilebilir pillere göre daha belirgin şekilde düşen sistemlerdir. Son zamanlarda bu sistemi geliştirmek için bazı çalışmalar yapılmıştır. Gümüş kadmiyum (kadmiyum / gümüş oksit) pil önemli ölçüde daha uzun çevirim ömrüne sahiptir ve gümüş-çinko pilden daha iyi düşük sıcaklık performansı gösterir, ancak nikel kadmiyum pil ile karşılaştırıldığında bu özellikler daha düşüktür. İkisinin de pahalı elektrot malzemesi içerdiği için maliyetleri yüksektir ve sonuç olarak gümüş kadmiyum pil asla ticari olarak geliştirilmemiştir. Manyetik olmayan piller gibi özel uygulamalarda ve uzay uygulamalarında kullanılırlar. Gümüş-hidrojen ve gümüş-metal gibi hidrit çiftleri diğer gümüş pil sistemlerini geliştirme faaliyetinin konusu olmuştur.

Nikel-Çinko Piller: Enerji yoğunluğu yaklaşık nikel kadmiyum pilin iki katıdır ancak döngü ömrü çinko elektrodun kapasiteyi azaltan şekil değişikliğine doğru eğilimi ve dentrit oluşumları, kısa devreye neden olur. Son geliştirme çalışmaları, nikel-çinko pillerin kullanım ömrünü uzatmıştır. KOH konsantrasyonunun azaltılmış kullanımı ile bağlantılı olarak negatif elektrotta katkı maddeleri elektrolitte çinko çözünürlüğünü baskılar. Bu değişikliklerin her ikisi de ürünün çevirim ömrünü uzatmıştır

Hidrojen Elektrot Pilleri: Bu piller uzun süre gerektiren havacılık programları için özel olarak kullanılmaktadır. Yüksek maliyeti uygulamalarını sınırlayan bir dezavantajdır.

Sızdırmaz nikel-metal hidrit pil, prizmatik ve silindirik hücreler, taşınabilir elektronik uygulamalar için kullanılmakta ve batarya haline getirilmektedir. Son on yılda hibrit elektrikli araçlarda kullanım için tercih edilmektedirler.

Çinko-Manganez Dioksit Piller: Şarj edilemeyen pil sistemlerinin birçoğunda şarj edilebilir piller olarak üretilmektedir ancak şu anda üretilen tek pil çinko/ alkalın-manganez dioksit kimyasını kullanan silindirik hücrelerdir. En büyük avantajı şarj edilebilir pillere göre daha yüksek kapasitesi düşük maliyetidir. Döngü ömrü ve şarj hızı sınırlıdır. Bu sistem şu anda AAA ve AA boyutlarında ve çok hücreli iki boyuttan paketlerde mevcuttur.

1.2.1.3 Lityum iyon Pillerin Genel Özellikleri

Lityum iyon (Li-ion) pillerde pozitif ve negatif elektrot malzeme olarak lityum depolama bileşikleri kullanılır. Bir pil çalışırken hareket eden iyon lityum iyonları (Li^+) dır ve pozitif ve negatif elektrotlar arasında şarj ve deşarj sırasında sürekli hareket eder ve sallanan sandalye pilleri olarak adlandırılmıştır. Bu durum hücre şarj edilip deşarj olurken pozitif ve negatif elektrotlar arasında ileri geri sallanım hareketinden dolayı söylenmektedir. Pozitif elektrot malzemesi tipik olarak katmanlı bir yapıya sahip bir metal oksittir. Bu duruma örnek olarak lityum kobalt oksit (LiCoO_2) veya lityum manganez (LiMn_2O_4) gibi tünelli bir yapıya sahip oksit yapılar verilebilir. Bu malzemeler bir alüminyum akım toplayıcı üzerine kaplanarak katot oluşturulur. Negatif elektrot malzemesi tipik olarak bir bakır akım toplayıcı üzerinde katmanlı bir malzeme olan grafitik karbon kullanılması ile elde edilir. Şarj-deşarj sürecinde, lityum iyonları, aktif malzemenin atomik katmanları arasındaki ara boşluktan çıkarak anota doğru gider ve gelir. 1991’de Sony tarafından piyasaya sunulan ilk piller LiCoO_2 (LCO) kullanılarak elde edilmiştir. LCO performansı incelendiğinde elektrikliksel olarak iyi bir iletken olduğu, kolay hazırlanabilirliği, iyi güvenlik özelliklerine sahip olduğu ve neme karşı nispeten duyarsız olduğu görülmektedir. Günümüze kadar farklı oksit katot malzemeleri geliştirilmiştir. Bunlar LiFePO_4 (LFP), LiMn_2O_4 (spinel), LiNiMnCoO_2 (NMC) ve LiNiCoAlO_2 (NCA) malzemeleridir. Bu malzemelerin her biri yüksek oranlı kapasite, düşük maliyet, yüksek termal stabilite gibi farklı avantajlara sahiptir. Genelde farklı tip uygulamalar için yararlı olan uzun çevirim ömrü ve yüksek kapasiteye sahip oldukları görülmektedir.

İlk olarak ticarileştirilen pillerde kömür bazlı negatif elektrot malzemelerine sahip hücreler kullanılmıştır. Daha sonraları grafitler kullanıma sunulduğunda, endüstriyel elektrot malzemeleri için grafit karbon negatife elektrot olarak kullanılmıştır çünkü grafitik karbon daha iyi spesifik kapasite, döngü ömrü ve hız kapasitesine sahiptir. Yakın zamanlarda, $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/4}\text{O}_4$ spinel (LTO) malzemesini anot özelliği keşfedilmiştir. LTO, grafitten daha düşük özgül kapasiteye ve kapasite yoğunluğuna sahip olmasına rağmen, daha uzun çevirim ömrü ve iyi termal stabilite özelliklerine sahiptir. 2005 yılında, negatif elektrot olarak keşfedilen nano yapılı Sn-Co-C alaşımları içeren bataryalar Sony tarafından tanıtılmıştır. Şu anda, Si tabanlı negatif elektrotlar batarya pazarına girme aşamasındadır. Sn ve Si bazlı negatif elektrotlar daha yüksek özgül enerji ve enerji yoğunluğuna sahip Li-ion piller için kullanılma potansiyeli çok yüksektir.

Li-ion pil pazarı yirmi yılda bir Ar-Ge aşamasında ticarileşme aşamasına doğru 4 milyarın üzerindeki satış ile çok büyümüştür. 2015 yılında otomotiv sektöründeki artış pazarın 8 milyar adedin üzerine çıktığı görülmektedir. Bu teknoloji, geniş bir pazar yelpazesinde giderek daha çeşitli ürünlere uygulandıkça hızla standart güç kaynağı haline gelmiştir. Pazar talebini karşılamak için, spiral sargılı silindirik, sargılı prizmatik, düz plakalı veya istiflenmiş prizmatik hücre tipi piller üretilmiştir. Kapasite olarak ise düşük kapasiteli (0.1 Ah) pillerden yüksek kapasiteli pillere (160 Ah) kadar farklı tip hücre tasarımları geliştirilmiştir. Her bir farklı form faktöründe, bir sıvı elektrolit veya bir polimer veya polimer jel elektrolit kullanan hücreler geliştirilmiştir. Telefonlar, dizüstü bilgisayarlar, dijital kameralar, elektrikli araçlar, elektrikli bisikletlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır[18].

Bununla birlikte özellikle elektrikli araçların önem kazanması ile bu tip bataryaların önemi daha da artmıştır. 2009 yılında Tesla Motors, 52 kWsaat Li-ion pille bir elektrik roadster üretmiştir. En çok desteklenen uzun menzilli elektrikli araçlardan veya plug-in hibrit araçlardan biri olan Chevrolet Volt'da 16 KWsaat Li-ion pilerin kullanıldığı görülmektedir.. Nissan Toyota Volkswagen ve BYD Wlr'den Li-ion pillere sahip elektrikli araçlar geliştirilmiştir.

Tablo 1.9 Li-ion pillerin avantajları ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
Kapalı hücreler; bakım gerektirmez	Orta başlangıç maliyeti
Uzun çevirim ömrü	Yüksek sıcaklıkta bozulur
Geniş sıcaklık çalışma aralığı	Koruyucu devre ihtiyacı
Uzun raf ömrü	Kapasite kaybı ve termal kaçak potansiyeli
Düşük kendi kendine deşarj oranı	hızla şarj edilirse güvensiz hale gelebilir.
Hızlı şarj yeteneği	
Yüksek oranlı ve yüksek güç deşarj kabiliyeti	
Yüksek kulombik ve enerji verimliliği	
Yüksek özgül enerji ve enerji yoğunluğu	
Bellek etkisi yok	
Martyr olası kimyaları tasarım esnekliği sunar	
Alüminize plastik kasalarda yapılabilir.	
Kese veya polimer hücreler	

Li-ion hücrelerin diğer hücre tiplerine göre başlıca avantajları ve dezavantajları Tablo 1.9. de özetlenmiştir. Ticari ürünlerin yüksek özgül enerjisi (240 Wh / ke'ye kadar) ve enerji yoğunluğu (640 Wh / L'ye kadar), bunları ağırlık veya hacime duyarlı uygulamalar için çekici kılmaktadır. Li-ion piller, düşük kendi kendine deşarj oranı (yada% 2 ila 8), uzun döngü ömrü (1000 döngüden fazla) ve geniş bir çalışma sıcaklık aralığı sunar[19]. Piyasada bulunan piller 0 ila 45 °C arasında şarj edilebilir ve -40 ila 65 °C arasında boşaltılabilir ve bu durum çok çeşitli uygulamalarda kullanımlarına olanak sağlar. Tek hücreler tipik olarak 2,5 ve 4,3 V arasında çalışır ki bu NiCd ve NiMH hücrelerinin yaklaşık üç katıdır ve bu nedenle belirli bir voltajdaki bir pil paketi için sulu bir elektrolit kullanılan bir hücreye göre daha az hücre gerekir. Li-ion piller ayrıca yüksek oranlı kapasite sunabilir. Üreticilerin, belirli enerji ve enerji yoğunluğunun maksimize edildiği "enerji hücreleri" ve rakip teknolojilerden daha yüksek enerji yoğunluğunu korurken, belirli güç ve güç yoğunluğunun maksimize edildiği "güç hücreleri" sunması yaygındır. Bu niteliklerin uygun maliyetli bir hermetik paket içinde birleştirilmesi, teknolojinin çeşitli uygulamalarını mümkün kılmıştır[20]

1.2.2 Bataryalarda Kullanılan Gösterim ve İşaretler

Uluslararası Elektrokimya Komisyonu (IEC), Li-ion pillerin ve pillerin belirlenmesi, işaretlenmesi, elektrik testi ve güvenlik testi için standartlar geliştirmiştir.

IEC tanımı ve işaretleme sistemi - Li-ion hücrelerde silindirik hücreler için beş sayı, prizmatik hücreler için altı sayı kullanır. Silindirik hücreler için ilk iki değer çapı milimetre cinsinden belirtir ve sonraki üç basamak uzunluğu milimetrenin onda biri cinsinden belirtir. Örneğin, bir 18650 hücre 18 mm çapında ve 65.0 mm uzunluğundadır. Prizmatik hücreler için, ilk iki değer kalınlığı milimetrenin onda biri cinsinden, sonraki ikisi ise milimetre cinsinden genişliği ve son ikisi milimetre cinsinden hücrenin uzunluğunu belirtir. Örneğin, 564656P prizmatik hücre 5.6 mm kalınlık x 46 mm genişlik x 56 mm uzunluğu gösterir. Hücrelerde kimyasal yapıyı açıklayan işaretler de vardır. Ancak bu isimlendirmelerin henüz tam olarak standartlaştırılmadığı açıktır. Elektrot malzemelerinin karışımları da sıklıkla kullanılır. Örneğin, E-One Moli Energy, interkalasyon kimyasına (I) mangan bazlı pozitif elektrot (M) ve yuvarlak (R) olan bir IMR26650 şeklinde isimlendirilir. Bir çin menşeli BAK Pili, LİFEPÖ bazlı pozitif elektroda sahip silindirik bir hücre olan 18650-Fe şeklinde isimlendirir. Benzer şekilde Samsung SDF, ICR18650-30A, tanımlanmamış bir pozitif elektrot (LiCoO olduğu düşünülmektedir) bağlayan 3.0 Ah'lık bir hücredir, ICR18650-26i 1s bir NMC pozitif elektrota sahip 2,6 Ah'lık bir hücre ve ICR18650-20F, bir NMC / LiMn_2O_4 harmanlanmış pozitif elektrotu simgelemektedir[21].

1.2.3 Batarya Kimyası

Li-ion pillerdeki elektrokimyasal olarak aktif elektrot materyali, pozitif elektrot materyali için lityum metal oksit, lityum metal fosfat ve negatif elektrot materyali için tipik olarak lityum ve grafitir. Bu malzemeler bir metal folyo akım toplayıcısına, tipik olarak poliviniliden florür (PVDF), karboksimetilseltoz ve / veya stiren-bütadien kauçuğu ve tipik olarak bir karbon siyahı veya grafit olan iletken bir seyrelticiyle yapıştırılır. Bazı tasarımlarda, iç kısa devre olasılığını azaltarak dengeyi artırmak için Al_2O_3 gibi ince seramik partikül katmanları (yaklaşık 2 nm kalınlığa sahip) bir elektrot yüzeyine kaplanır[22]. Pozitif ve negatif elektrotlar elektriksel olarak iletken ve mikro gözenekli polietilen veya polipropilen ayırıcı film ile izole edilmiştir. Li-ion pillerin 1991'de Sony tarafından ticarileştirilmesinden bu yana bir çok çalışma yapılmıştır. Örneğin, bazı polimer Li-iyon hücrelerinde ayırıcı, ayırıcının elektrotlara bağlanmasına yardımcı olan bir polimer katmanla kaplanmıştır. Alternatif olarak Li-iyon polimer hücreleri elektrolite bir monomer eklenerek ve hücre montajından sonra termal olarak polimerize edilerekde yapılır. Bu tür

polimer kabuklarında pozitif, ayırıcı ve negatif katmanlar polimer tarafından bağlanır ve Şekil 1.13'de gösterildiği gibi, normal olarak ince bir form faktörüne sahip olan bir monolit cihaz oluşturmak için lamine edilir. Bu farklılıklara rağmen, "polimer" hücrelerdeki aktif hücre kimyası, genellikle silindirik veya prizmatik Li-ion pillerdeki ile aynıdır.

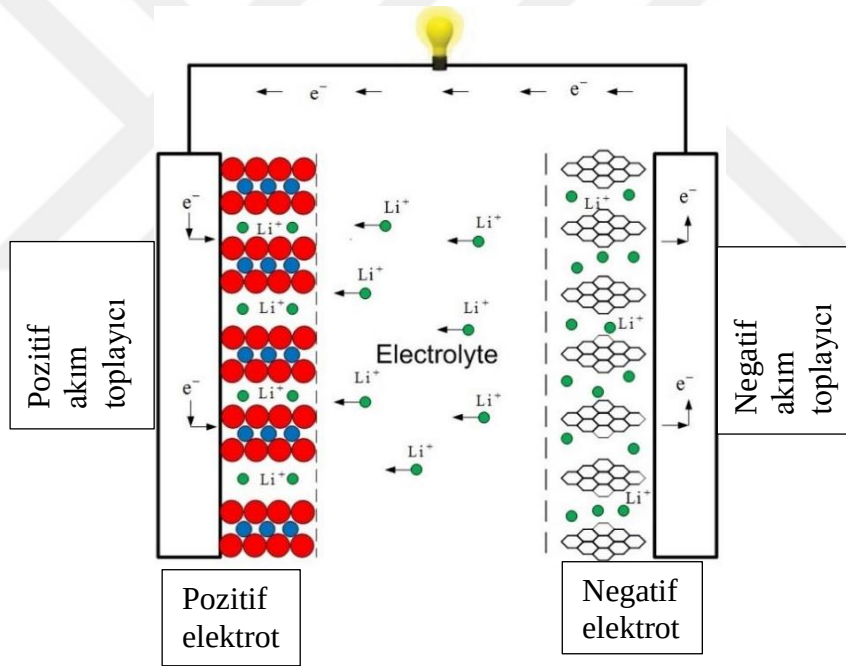
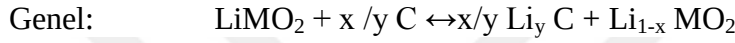
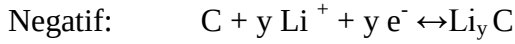
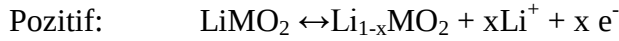
1.2.4 Interkalasyon İşlemleri

Geleneksel Li-iyon hücrelerindeki aktif materyaller, lityumu tersine çevrilebilir bir şekilde bir araya getirme işlemi ile çalışır; bu lityum iyonlarının geri dönüşümlü olarak çıkarıldığı veya konakta önemli bir yapısal değişiklik olmaksızın bir konakçıya yerleştirildiği bir topotaktik reaksiyondur. Bir Li-iyon hücresindeki pozitif malzeme bir metal oksittir ve metal oksit, katmanlı veya tünelli bir yapıya sahiptir. Grafitik karbon negatif malzemeler grafit benzer katmanlı bir yapıya sahiptir. Bu nedenle, metal oksit grafit ve diğer malzemeler, sandviç benzeri yapılar oluşturmak için lityum iyon misafirlerini tersine çevrilerek birleştirerek konakçı görevi görür[23]. İlk olarak 2700 yıl önce Çinliler tarafından keşfedilen interkalasyon malzemeleri, yalnızca son yarım yüzyıldır çağdaş kimyasal araştırmalara konu olmuştur[24]. Bugün interkalasyon bileşikler, süperiletkenlerden katalize kadar çeşitli teknolojilerin temelini oluşturmaktadır[25-26].



Şekil 1.13 Tipik bir polimer Li-iyon hücre bu hücreler geniş boyut yelpazesi ve normalde burada gösterildiği gibi esnek ambalajlara sahiptir[27].

Çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılan interkalasyon malzemeleri arasında grafit, $[Mg_3(OH)_2(Si_4O_{10})]$ [28] gibi 8 katmanlı silikatlar ve TiS_2 gibi geçiş metal dikalkojenidleri bulunur[29] Grafit interkalasyon bileşiklerinin alanı, hem kimya çeşitliliği hem de çalışma derinliği açısından zengindir. Li-ion piller alanına özel ilgi - grafit ve ilgili karbonların alkali metal interkalasyonu üzerine yapılan çalışmalardır.[26,28] Li-ion pil şarj edildiğinde aktif pozitif elektrot materyali oksitlenir ve aktif negatif elektrot materyali indirgenir [30] $Li_x C_6$ ($0 \leq x \leq 1$) [31,32]. Bu işlemde, lityum iyonları pozitif materyalden ayrılır ve Şekil 1.15'de gösterildiği gibi negatif materyale eklenir. Bu şemada $LiMO_2$ metal oksidi temsil eder pozitif malzeme $LiCoO_2$ ve C gibi karbonlu negatif materyali temsil eder, örneğin



Şekil 1.14 Bir Li-iyon hücresindeki elektrokimyasal sürecin şeması[33]

1.2.5 Elektrot Malzemeleri

Ticari olarak temin edilebilen Li-ion pillerdeki pozitif elektrot malzemeleri, aktif malzeme olarak lityum metal oksit veya lityum metal fosfat kullanır. Sony tarafından pazarlanan ilk Li-ion ürünlerinde $LiCoO_2$ kullanılmıştır. Goodenough ve Mizushima bu

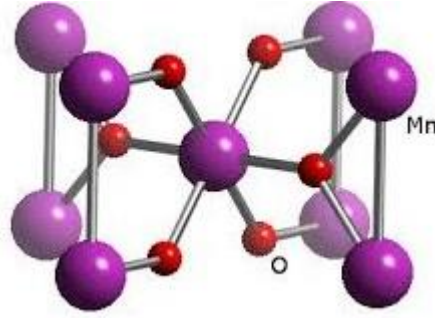
malzemeyi bir dizi patentte açıklandığı gibi geliştirmiştir[34]. Yakın zamanda LiMn_2O_4 (spinél), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC), LiFePO_4 gibi daha az maliyetli malzemeler veya $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA). $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ve $\text{LiNi}_{0,42}\text{Mn}_{0,42}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$, en yaygın olarak ticarileştirilmiş NMC malzeme türleridir. LiNiO_2 ve $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ a olan ticari ilgi, güvenlik sorunlarına katkıda bulunduğu gösterilen NiO ve oksijenin enerjik oluşumunun neden olduğu istikrarsızlıkları nedeniyle azalmıştır. Tablo 1.10'da elektrot malzemelerinin temel gereksinimleri gösterilmektedir[35].

Tablo 1.10 Li-ion Pozitif Elektrot Malzemeleri için Gereksinimler

Yüksek miktarda lityum içerebilir
Yapısal değişiklik olmadan tersine çevrilebilir lityum içerir
Yüksek lityum-ion difüzyon hızı
İyi elektronik iletkenlik
Elektrolit içinde çözünmez
Ucuz malzemelerden hazırlandı
Düşük maliyetle sentezlendi

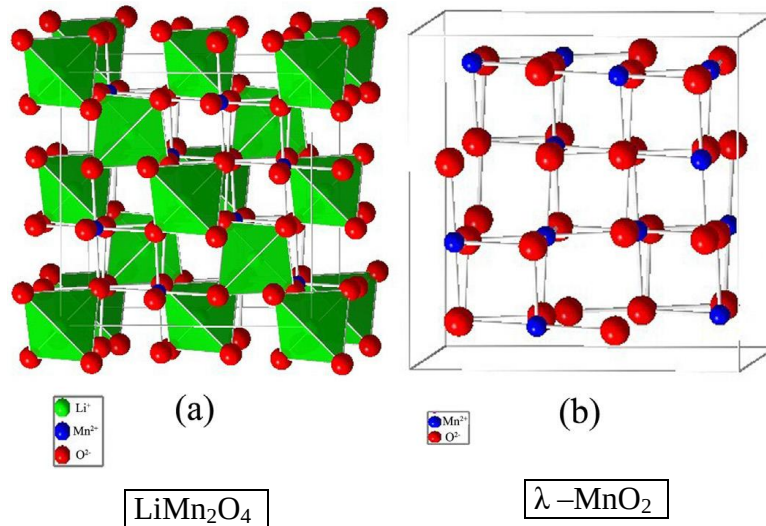
Uygulanabilir pozitif elektrot malzemeleri, Tablo 1.10'da özetlenen gereksinimleri karşılamalıdır. Bu faktörler, malzeme seçimine ve geliştirmeye rehberlik eder. Pozitif elektrot malzemesi, bir lityum iyon hücresindeki tüm aktif lityum iyonlarının kaynağıdır. Bu nedenle yüksek kapasite sağlamak için, bu malzemeler yüksek miktarda lityum içermelidir. Ayrıca uzun çevrim ömrü, yüksek kulombik verimlilik ve yüksek enerji verimliliğine sahip bu malzemeler çok az yapısal değişiklikle tersine çevrilebilir şekilde değiştirmelidir. Yüksek hücre voltajı ve yüksek enerji yoğunluğu elde etmek için, lityum değişim reaksiyonu lityuma göre yüksek bir potansiyelde gerçekleşmelidir. Bir hücre yüklendiğinde veya deşarj edildiğinde, sırasıyla bir elektron pozitif malzemedan çıkarılır veya geri gönderilir. Şarj ve deşarj işlemlerinin yüksek oranda gerçekleşmesi için malzemedeki elektronik iletkenlik ve lityum iyon hareketliliği yüksek olmalıdır. LiFePO_4 bu kuralın bir istisnasıdır. LiFePO_4 'te yeterli lityum iyon taşınması, nanometre parçacık boyutuna sahip elektrot parçacıklarının kullanılmasıyla sağlanır. Pozitif elektrot malzemesi de hücredeki diğer malzemelerle uyumlu olmalıdır. Özellikle pozitif elektrot malzemesi elektrolit içinde çözünmemelidir. Ek olarak pozitif elektrot malzemesinin kabul edilebilir

bir maliyeti olmalıdır. Maliyeti en aza indirmek için düşük maliyetli bir işlem ile ucuz malzemelerden üretilmelidir.



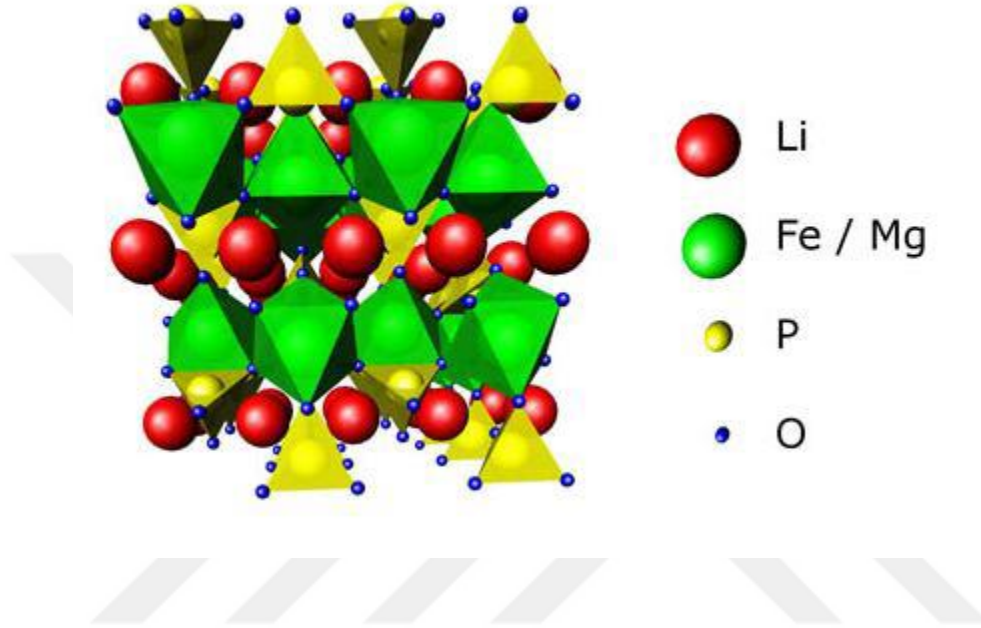
Şekil 1.15 İdealleştirilmiş katman yapısı MnO_2 [36]

Pozitif elektrot malzemeleri üç yapı tipinden birine sahip olabilir: Bunlar Li-iyonunun düzenli bir kaya tuzu tipi, spinel tipi bir yapı veya olivin tipi bir yapı şeklindedir. Kaya tuzu yapısı lityum atomlarının, geçiş metal atomlarının ve oksijen atomlarının oktahedral bölgelerin alternatif tabakalar halinde olduğu katmanlı bir yapıdır. Örnek tabakalı malzemeler arasında LCO, NMC ve NCA bulunur. MnO_2 'nin ideal katmanlı yapısı Şekil 1.15'te gösterilmektedir. Benzer şekilde olivin terimi LiFePO_4 ve LiMnPO_4 gibi malzemeler için kullanılır..



Şekil 1.16 $\lambda\text{-MnO}_2$ ve LiMn_2O_4 spinel'in idealleştirilmiş yapısı[37].

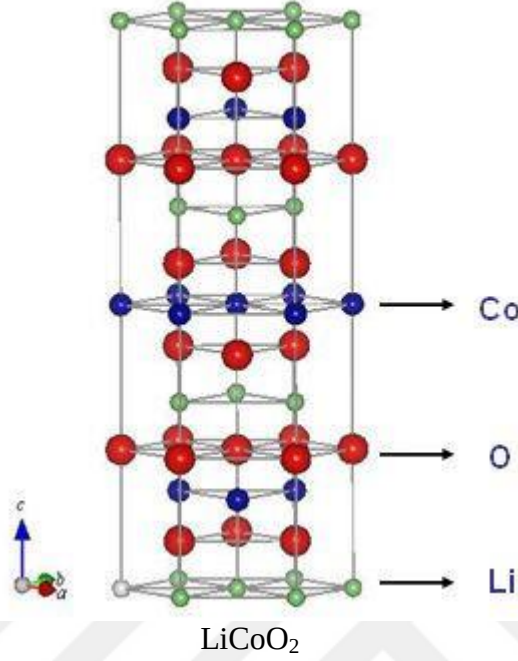
Spinel LiMn_2O_4 'te lityum, $\lambda\text{-MnO}_2$ yapı (şekil 1.16), ve Mn merkezli oksijen oktahedra içindeki tetrahedral bölgelerin sekizde birini doldurur. Olvin yapısına sahip malzemeler şekil 1.17'de gösterildiği gibi PO_4 tetrahedra ve FeO_6 oktahedra'ya dayanan üç boyutlu bir çerçeve yapısına sahiptir. LiFePO_4 'da Li atomları tek boyutlu tüneller boyunca hareket ederler. Bu tünellerdeki kusurların zayıf hız kapasitesine yol açabileceği düşünülmektedir



Şekil 1.17 Olivinden türetilen LiFePO_4 'ün kristal yapısı FeO_6 oktahedra ve PO_4 tetrahedra gösterilir[38].

En yaygın olarak kullanılan pozitif elektrot malzemesi LiCoO_2 (Şekil 1.18), iyi kapasite, 155 mAh / g ve Li'ye karşı 3,9 V yüksek ortalama voltaja sahiptir. NMC malzemeleri de aynı yapıya sahiptir ve LiCoO_2 'ya önemli ölçüde eşdeğer performans sağlar ve daha düşük üretim maliyetleri ve kötü kullanım sırasında iyileştirilmiş termal kararlılık gibi avantajlara sahiptir. [39] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) malzemeleri, LiCoO_2 veya LiMn_2O_4 'dan yaklaşık 0,2 V daha düşük bir voltajda olsa da, 200 mAh / g'ye kadar daha yüksek kapasite sunar. NCA, LiFePO_4 yaklaşık 160 mAh / g özgül kapasiteye ve lityuma göre ortalama 3,45 V gerilime sahiptir. LiFePO_4 en az 350 °C'ye kadar yüklü veya deşarj edilmiş durumda elektrolitler ile neredeyse hiç reaktif değildir. LiFePO_4 'nın bir dezavantajı, hem düşük kapasite yoğunluğuna hem de düşük paketleme verimliliğine sahip olmasıdır ve LiFePO_4 hücrelerinin üretilmesini zorlaştırmasıdır. Son yıllarda $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{2/3-x/3}]$ ($0 \leq x \leq 0.5$)[40] malzemeler için 275 mAh / g'ye kadar kararlı spesifik kapasite göstermektedir. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ gibi

"5V" malzemeler de geliştirilmektedir. Fakat ticarileşme durumları hala mevcut değildir.[41]



Şekil 1.18 İdeal düzenli LiCoO₂'nin tabakalı yapısı[42]

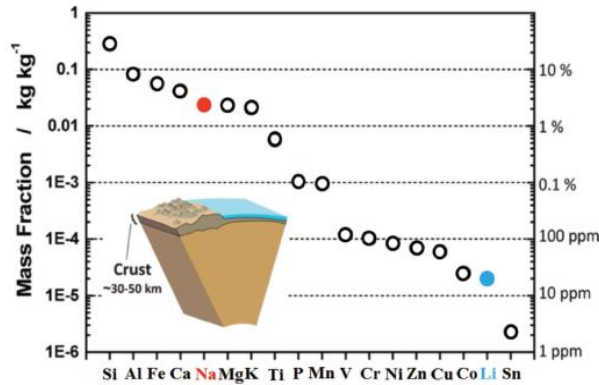
Pozitif Elektrot Malzemelerinin Fiziksel Özellikleri: Pozitif elektrot materyallerinin tanecik boyutu dağılımı, tanecik şekli, spesifik yüzey alanı ve yoğunluğu gibi özellikleri Li-ion pillerin performansının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Partikül boyutu katıhal difüzyon yolunu belirlediğinden elektrotları kaplamak için kullanılan bulamaçların özelliklerini kontrol eder. Lityum geçiş metal oksitler için, spesifik yüzey alanı ayrıca uzunluğun reaktivitesini kontrol eder, tanecik boyutu dağılımı hız kapasitesinin özelliklerini kontrol eder. Ayrıca tanecik büyüklüğünde malzeme elektrolit ile yüksek sıcaklıkta yüklenmiştir. Bunun nedeni etkileşimlerin pozitif elektrot malzeme taneciklerine bağlı olması ve elektrolitin taneciklerin yüzeylerinde meydana gelmesidir. Bu nedenle en güvenli malzemeleri yapmak için yüzey alanı yüksek olmalıdır.

1.3. Sodyum-iyon Pil Malzemeleri ve Elektrokimyasal Özellikleri

Elektrokimyasal enerji depolama teknolojilerine olan talep, yenilenebilir enerji kaynaklarının çoğalması ve gelişmekte olan şebeke ölçeğinde batarya uygulama pazarları

nedeniyle hızla artmaktadır. [43] Pillerin özellikleri, çoğu elektrik enerjisi depolama (EES) ihtiyacı için idealdir, ancak kaynak kısıtlamaları ile karşı karşıya kaldığında, mevcut lityum iyon pillerin (LIB'lerin) bu ezici talebi karşılama yeteneği belirsizdir. Sodyum iyon piller (SIB'ler), LIB'lere benzer performans özelliklerine sahip yeni bir pil sınıfıdır. Toprak elementlerden oluştuğu için daha ucuz ve faydalı ölçekli akü modüllerine uyarlanabilir. LIB teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak, SIB teknolojisinde materyal geliştirmede olağanüstü bir ilerleme gerçekleşmiştir [43].

Sodyum elementinin bolluğu göz önüne alındığında (Şekil 1.19), Na'nın düşük elektrokimyasal potansiyeli (-2.71 V standart hidrojen elektrot ile karşılaştırıldığında) sadece Li'nin 330 mV üzerindedir. Bu sonuçlar sodyum esaslı şarj edilebilir piller ve büyük ölçekli EES taleplerini karşılamak için büyük umut vermektedir [43]. Örneğin, Na/NiCl₂ sistemine dayalı yüksek sıcaklık ZEBRA hücreleri [44] ve sodyum sülfür hücreleri [45], sodyum esaslı elektrokimyasal enerji depolama potansiyeline sahip olduklarını göstermiştir [46-49].



Şekil 1.19. Yerkabuğundaki elementlerin miktarlarını gösteren grafik (Na için kırmızı ve Li için mavi ile vurgulanır) [50]

LIB teknolojisine benzer interkalasyon malzemelerine ve benzer kimyasal yapısı nedeniyle oda sıcaklığında sodyum iyon pillerin (SIB'ler) yeniden canlandırılması umut vaad eden bir strateji olarak ortaya çıkmıştır. LIB'de elektrokimyasal olarak aktif olması, yüksek kapasiteli anot materyalinde grafitin ucuz olarak keşfedilmesi ve grafitte sodyum ilavesinin başarısızlığı nedeniyle SIB uygulaması için katkılı malzemelerdeki araştırmanın neredeyse terk edilmesine neden olmuştur [50]. On yıl sonra, 2000 yılında Stevens ve Dahn [51], sert karbona (HC) sodyumun başarılı elektrokimyasal olarak yerleştirildiğinde grafitte lityumunkine yakın bir kapasitede (≈ 372 mAh/g) bulunduğunu bildirmiştir. Bu keşif, tamamlayıcı bir

teknolojinin LIB'ye artan bir ihtiyacı ile birleştğinde, SIB 'lere tekrar yönelmesinde bir dönüm noktası olmuştur.

Tablo 1.19 Lityum ve sodyumun fiziksel özellikleri [43]

Özellik	Li	Na
Atom kütlesi (g/mol)	6.94	22.99
Elektron konfigürasyonu	[He] 2s ¹	[Ne] 3s ¹
Katyonik yarıçap (Å)	0.76	1.02
Standart elektrot potansiyeli (V)	-3.04	-2.71
Erime noktası (°C)	180.5	97.7
Yoğunluk (g/cm ³)	0.971	0.534
İlk yoğunlaşma enerjisi (kJ/mol)	520,2	495,8
Teorik gravimetrik kapasite (mAh/g)	3861	1165
Teorik hacimsel kapasite (mAh/cm ³)	2062	1131

Bu keşiften sonra SIB'lerde anot ve katot materyalleri ile ilgili olarak giderek daha fazla çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Malzeme geliştirmedeki bu hızlı ilerlemenin çoğu, SIB'ler ve LIB'ler arasındaki benzerliklerden kaynaklanmaktadır. Temel olarak, SIB ve LIB'lerin voltaj aralığı ve çalışma prensipleri aynıdır. Bu benzerlik, LIB'lerde kavramsal anlayış ve gelişim doğrudan transfer edilecek ve böylece SIB teknolojisinde yıllar içinde hızlı bir büyüme sağlanacaktır. LIB hücrelerini üretmek için kullanılan malzeme, sentez yolları ve uygulanan yöntemlerde herhangi bir değişiklik yapılmadan SIB hücrelerini yapmak için kullanılabilir [52]. Faradion (İngiltere) [53] ve Sumitomo (Japonya) [54] gibi birçok şirket SIB'leri ticarileştirme planlarını açıkladı ve daha sonra 2016 yılına kadar seri üretime başlamayı planladılar [55].

SIB'lerin hacimsel ve gravimetrik enerji yoğunluğu, LIB'ler ile rekabet etmesi beklenmemektedir. SIB'lerin hacimsel ve gravimetrik enerji yoğunluğu açısından LIB'lerle rekabet etmeleri beklenmese de, kaynak bolluklarını fiyat rekabeti için kullanmaları ve dolayısıyla büyük ölçekli uygulamalarda LIB'leri tamamlamaları beklenmektedir. Bunun ayrıca Li, Co ve Cu kaynak kısıtlamalarını bastırarak elektrikli araçların kitlesel pazarına girmeleri nedeniyle lityum pilin maliyetlerini dengelemesi beklenmektedir. Bu bağlamda, SIB teknolojisi LIB teknolojisinin ne gerisinde ne de ilerisinde değil tam aksine yanındadır. SIB pillerinin başarısı bu umut verici teknolojiyi uyarlamak ve büyük ölçekli yatırım yapmak için Tesla/Panasonic gibi büyük markalar tarafından üretim tesislerine sahip endüstriyel şirketlere bağlıdır [56]. Bu nedenle, iki

batarya teknolojisinin üretim zincirleri arasındaki uçurumun hızla kapatılması kritik önem taşımaktadır. Çünkü büyük ölçekli EES 'deki SIB'lerin kullanımının artması, LIB'lerde büyük ölçekteki ekonomilerine uyma yeteneğine bağlıdır.

1.3.1. Sodyum ve Lityum Karşılaştırması

SIB teknolojisinin geliştirilmesi esas olarak LIB'lerin başarısı ve iki alkali metal olan Na ve Li arasındaki kimyasal özelliklerin benzerliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu, LIB teknolojisinin yıllarca anlaşılması ve geliştirilmesinin doğrudan SIB'ye aktarılmasına izin vererek hızlı bir büyüme sağlamıştır. EES'in artan taleplerini karşılamak için lityumun maliyet ve kaynak kullanılabilirliğine ilişkin günümüze ait endişeler, araştırmacıların bir zamanlar bu atılan teknolojiyi canlandırmasına neden olması, sodyum ve lityumun fiziksel özelliklerine yapılan bir inceleme, enerji depolama için bu iki yük taşıyıcının neden bir zamanlar eşit olarak kabul edildiğini ortaya koymaktadır. Lityum ve sodyum, periyodik tablonun 1A grubunun iki üyesidir. Alkali metaller olarak adlandırılırlar ve değerlik kabuklarında bir gevşek tutulan elektrona sahiptirler. Bu nedenle alkali metaller çok reaktiftir ve erime noktaları, sertlikleri, iletkenlikleri ve ilk iyonlaşma enerjileri grubu düşürür [57]. Tablo 1.19 'de SIB ve LIB'lerin geliştirilmesi ile ilgili bazı fiziksel özellikleri listelemektedir.

Karşılaştırma için en önemli değerlerden biri, iki alkali elementin redoks potansiyelleridir. Na^+/Na 'nın standart indirgeme potansiyeli -2,71 V olup SHE'ye karşılık Li^+/Li -3.04 ve yaklaşık 330 mV üzerindedir. Bu potansiyel anot için termodinamik minimum limiti oluşturduğundan çoğu durumda, SIB'ler için anodik elektrot potansiyelleri her zaman LIB 'den daha yüksek olacaktır.

Karşılaştırılacak diğer bir önemli fiziksel özellik, her iki metalin erime noktasıdır. Lityumun 180.5 °C 'lik erime noktasına kıyasla, Na elementi 97.7 °C 'lik düşük bir erime noktasına sahip yumuşak bir metaldir. Bu düşük erime noktası, fonksiyonel katıhal elektrolit iletkenliğine sahip olmak için gereken yüksek sıcaklıklar göz önünde bulundurularak katıhal SIB'leri geliştirmek için bir dezavantajdır [43].

1.3.2. Sodyum-İyon Piller için Elektrolitler

Çoğu elektrolit, oda sıcaklığında çözücüler içinde çözülmüş tuzların elektrolitik çözeltilerinden oluşan sıvılardır. Çözücü kararsız H^+ (örneğin su veya etanol) içeriyorsa buna "protik" çözücü denir, tersine "aprotik" çözücü terimi kullanılır. Genellikle pasif bir bileşen olarak düşünülmesine rağmen, elektrolit herhangi bir elektrokimyasal cihazın ayrılmaz bir parçasını oluşturur. Elektrolitin yığın özelliklerinin yanı sıra elektrolit ve iki elektrot arasında oluşan arayüzler genellikle pilin genel performansı için belirleyicidir. Bu nedenle, elektrolitlerin kimyasal doğasını ve elektrolit / elektrot interfazın yapısını ve özelliklerini anlamak SIB'lerin gelişiminde hayati bir adımdır ve gerçekten de modern elektrokimyanın temelini oluşturur [58].

1.3.3. Elektrolitler ve Çözücüler için Genel Gereksinimler

Genel olarak uygun bir elektrolit / çözücü aşağıdaki kriterleri karşılamalıdır: [59].

- a) Elektrokimyasal kararlılık, çalışma voltajı penceresi içindeki her iki elektrotun da yüzeylerinde reaksiyona girmemesini sağlar.
- b) Çözücünün istenen çalışma sıcaklığı aralığında sıvı halde kalmasını sağlayan geniş çalışma sıcaklığı. Daha sonra görüldüğü gibi, sıvı olmayan elektrolitler mevcuttur, ancak sıvı elektrolitlerin kullanılmasında daha fazla avantaj vardır.
- c) İyonik iletkenliği destekleyen düşük bir viskozite.
- d) Çözücünün yüksek bir çözünen madde konsantrasyonunu çözmesini sağlamak için yüksek bir dielektrik geçirgenliği.
- e) Çözücü nihayetinde toksik olmamalı ve düşük maliyetle elde edilebilir olmalıdır.

Açıkçası tek bir çözücünün yukarıdaki tüm gereklilikleri yerine getirmesi imkansız olmasa bile zordur[43]. Aşağıdaki bölümlerde bu özellikler daha ayrıntılı olarak incelenmiştir.

1.3.4. Geniş Çalışma Sıcaklığı Aralığı

İdeal bir elektrolit geniş bir çalışma sıcaklığı aralığında sıvı olarak kalmalıdır. Bunun nedeni bataryalarda sıvı elektrolitlerin kullanılmasının performans avantajlarıdır.

Yüksek bir sıvı aralığı elde etmek için, erime noktası oldukça düşük ve kaynama noktası çalışma sıcaklığından daha yüksek olmalıdır. Ayrıca güvenlik hususları için, kolay tutuşmadığından emin olmak için düşük buhar basıncı ve yüksek parlama noktası sıcaklığı arzu edilir. LIB'lerde ve SIB'lerde kullanılan mevcut organik elektrolitler genellikle geniş bir sıvı aralığına sahiptir.

İyonik sıvılar, polimerler ve jel elektrolitlerin düşük yanıcılık riski vardır ancak sıvı aralıkları daha az arzu edilir [43].

1.3.5. Yüksek Dielektrik Geçirgenlik

Dielektrik geçirgenlik, çözücünün çözünmüş iyonik türlerin taranmasında etkinliğini gösteren bir parametredir. Bir tuzu etkili bir şekilde çözmek için, yakın iyon ayrışmasının oluşması önlenmelidir. Bu nedenle dielektrik geçirgenlik, çözücü moleküllerinin anyon katyon çiftlerini ayırmak için etkinliğini karakterize eder. Bir çözücü içindeki yüksek dielektrik geçirgenliği böylece iyon çiftlerinin belirli bir tuz konsantrasyonu ve sıcaklığında düşük bir olasılığa sahip olmalarını sağlar. Sodyum-iyon ve lityum-iyon tuzları karşılaştırıldığında, DFT hesaplamaları iyon-iyon ayrışmasının katyon olarak Na⁺ ile $\approx$ %80 azaldığını ortaya koymaktadır [60]. Bu, tuz çözünürlüğü sorununun SIB'lerde LIB'lerden daha az şiddetli olduğu ve bu da SIB'lerde daha fazla tuz seçeneği için kapıyı açacağı anlamına gelir.

Bugüne kadar mevcut tek bir pratik çözücü aynı anda yüksek bir dielektrik geçirgenliğe ve düşük bir dinamik viskoziteye sahip değildir[61]. Uygulanan başarılı strateji, optimize edilmiş elektrolitler elde etmek için farklı çözücülerin ikili üçlü ve dördüncül karışımlarını oluşturmaktır. Yüksek dielektrik geçirgenliğe sahip bir çözücü, genellikle etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC) gibi düşük viskoziteli bir başka çözücü karıştırılarak uygun formülasyonlar ile keşfedilmiştir [62-63].

1.3.6. Düşük Maliyet ve Çevre Dostu

Son olarak sürdürülebilirliği sağlamak için elektrolit bileşenlerinin çevre dostu olması gerekmektedir. Tedarik zincirleri iyi kurulduğundan LIB standart elektrolitlerinin belirlenmesinde maliyet faktörleri de belirleyici olmuştur. Bu,

elektrolitlerin performans standartlarını karşılayamaması durumunda yeni ortaya çıkan pil kimyalarına ekonomik bir zorluk getirir.

Birkaç sıvı, jel ve katıhal elektroliti, LIB'lerde ve son zamanlarda da SIB'lerde kullanılmak üzere araştırılmıştır. Aşağıdaki bölümlerde, halihazırda mevcut olan bazı yaygın elektrolitler ve bunların SIB uygulamaları için özellikleri gözden geçirilmektedir [43].

1.3.7. SIB Teknolojik Trend ve Temel Zorlukları

Teknolojik eğilimler genellikle S şeklindeki bir profili takip eder. Bu büyüme yörüngesi i) gelişme (ortaya çıkan), ii) kalkış (büyüme), iii) hızlanma (olgunluk) ve iv) stabilizasyon (doğgunluk) olmak üzere dört ardışık aşamada ilerler. Şekil 36a, yeni bir teknoloji için teknolojik eğilimi göstermektedir[43]. Çığır açan ilerlemeyi gerçekten yansıtan bazı eksikliklere rağmen, patent sayıları teknolojik eğilimleri karşılaştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır [64]. En son olarak Wagner ve ark. [65-66] LIB'ler arasındaki araştırma eğilimlerini ve beklentilerini değerlendirmek için patent tabanlı bir analiz gerçekleştirirken, Golembiewski ve ark. [67] elektrik hareketliliğindeki eğilimleri keşfetmek için aynı analizi uyguladı. SIB teknolojisi söz konusu olduğunda, bu analiz burada ilk kez gerçekleştirilir.

Bu analiz için yıllık patent başvuru numaraları ve kümülatif büyüme paternleri yol gösterici parametreler olarak kullanılmıştır. Yoğun araştırma çabaları genellikle ortaya çıkan aşamada gerçekleştiğinden, patent sayısında yıllık olarak düzenli bir büyüme gerçekleşmektedir. Ancak bu artış eğilimi, bir teknoloji ticarileştirme için olgunlaştıktan sonra azalmaktadır. Bu aşamada, önceki teknolojik kazanımlar ticarileştirme faaliyetleri ile konsolide edilmektedir. Teknoloji olgunluk aşamasına yaklaştıkça, patent dolgularının sayısı önemli ölçüde artmaktadır. Burada yeni şirketler radikal inovasyonların artık mümkün olmadığı bir doğgunluk aşamasına geçmeden önce yeni kurulan teknolojide patent başvurusu yapıyorlar.

Burada tam hücre taleplerinin toplam sayısı artarken, bu taleplerin yıllık yüzdesinin bu dönemde azaldığı görülmektedir. Dolayısıyla bu kategori, hücre kimyaları ve konfigürasyonları açısından radikal değişikliklerin aksine yavaş yavaş artmalar göstermiştir. Bununla birlikte, tam hücre için çeşitli zorluklar bildirilmiştir. Bunlar arasında endüstriyel ölçeklendirme prosedürleri, zayıf siklobilite, zayıf güvenlik

özellikleri, düşük enerji yoğunluğu, istenen kapasite ve hız kapasitesi için anot ve katot kütle oranının optimizasyonu bulunur. Ayrıca SIB'nin ilk (aktivasyon) şarj döngüleri sırasında, hızlı kapasite kayıpları ve gaz evrimleri rapor edilmiştir [68-71]. Anodik voltaj kontrol şarjı ve pasif voltaj kontrolü, hücre seviyesinde izlenen bazı önemli stratejilerdir [72,73]. Bu zorlukları ele almak için spesifik SIB bileşenlerinde ilerlemeler tartışılmaktadır.

Şekil 37'deki verilerden patentleme faaliyetlerinin büyük bir kısmı (bazı yıllarda % 50'nin üzerinde) anot malzemelerine yöneliktir. HC'deki zorluklar ve daha fazla anodik malzeme seçimi ihtiyacı iyi belgelendiğinden cesaret vericidir. Ancak o kadar etkileyici değil ki bu iddiaların çoğu yeni malzemelerle ilgili değil, daha ziyade yeni üretim yöntemlerini, [74-76] yeni öncülleri, [77-79] ve Na'yı anodik kapasite kayıplarını telafi etmek için desteklemektedir[80]. HC'yi değiştirmek için teşvikler, güvenlik özelliklerini geliştirmeye ve anodik akım toplayıcının iç yüzeyinde meydana geldiği bildirilen Na elektrokaplamanın bastırılmasına dayanır[81]. Endüstriyel üretim ölçeğinde, bir bulamaç viskozite sorunu ortaya çıkmıştır[82]. HC bazlı sulu dispersiyonun, diğer kompozit elektrot bileşenleri ile karıştırıldıktan sonra yüksek bir viskoziteye sahip olduğu ve bu da elektrot kaplaması için pratik olmadığı bulunmuştur.

1.3.8. Fe ve Mn İçeren Katot Malzemeleri ve Son Gelişmeler

Pil çalışmalarında katmanlı geçiş metali oksit yapılar büyük bir öneme sahiptir ve başlıca iki farklı yapı türü vardır. Bunlar O_3 , P_2 ile isimlendirilen yapılar ve P_3 tipi olarak sınıflandırılan yapılardır Tabakalı sodyum geçiş metal oksitleri için P_2 tipinin genellikle O_3 tipi yapılardan daha fazla kapasite gösterdiği görülmüştür[83].

Na-iyon pillerde kullanılan katot malzemeleri arasında yüksek pil performansı ve içerisinde Fe ve Mn iyonlarını içermesinden dolayı düşük maliyetli bir katot malzemesi olan $Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ şarj edilebilir piller açısından ümit vaadeden bir bileşiktir. $Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ katodu farklı yöntemler ile hazırlanmış ve bu malzemenin pil performansını arttırmak için çalışmalar yapılmıştır. Sınırlı sayıdaki bu çalışmalar aşağıda belirtilmiştir.

İlk olarak J. Chen vd tarafından yapılan çalışma incelenmiştir. Bu çalışmada P_2 - $Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ örneği katıhal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu malzemenin şimdiye kadar bildirilen pratik kapasiteleri genellikle 180-190 mAh g⁻¹ dir.[84-95]

Stokiyometrik oranlarda Na_2CO_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Fe}_x\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4.4\text{H}_2\text{O}$ malzemeleri tartılarak etanol içerisinde bilyeli karıştırıcı ile 300 rpm'de 8 saat karıştırılmıştır. Homojen hale getirilen malzeme 80°C 'de kurutulmuş ve daha sonra 800°C 'de 8 saat hava ortamında kalsine edilmiştir. $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ fazındaki örneğin SEM görüntüleri incelendiğinde oldukça homojen ve altıgen yapıda olan malzemenin büyüklüğü ve kalınlığı sırasıyla 1-4 μm ve 200-700 nm aralığında belirlenmiştir. Hazırlanan malzemenin 0.1 C'de 10 döngülük kapasite değerleri incelenmiştir. İlk deşarj kapasitesi 230 mAh/g olarak ölçülmüştür. 0.2, 0.5, 1 ve 2C oranlarında kapasite değerleri incelenmiş ve sırasıyla 212.8, 190.4, 129.1 ve 111.4 mAh/g olarak belirlenmiştir. 0.2 C'de ilk 10 döngü alındıktan sonra diğer C oranlarında 30'ar döngü alınmıştır. Toplam 130 döngüden sonra tekrar 0.2 C'de kapasite değeri incelenmiş ve malzeme hala 220 mAh/g kapasite değeri göstermiştir[96].

$\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ örneği manyetik destekli elektrospinning yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu örneğin üretiminde kullanılan başlangıç malzemeleri 0.2 mol CH_3COONa , 0.15 mol $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4.4\text{H}_2\text{O}$ ve 0.15 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Homojen haline getirilen malzeme 8 saat 800°C 'de hava ortamında kalsine edilmiştir. $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ örneğinin örgü parametreleri, $a = b = 2.915 \text{ \AA}$ ve $c = 11.226 \text{ \AA}$ şeklindedir. SEM görüntüleri incelenen örneğin nano tellerden oluşan iplik yumağı şeklindeki parçacıklarından oluştuğu görülmüştür. İplik yumaklarının ortalama çapı yaklaşık 10–50 μm 'dir ve nano tellerin ortalama çapı ise yaklaşık 200-400 nm'dir. Katot halindeki $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ örneğin 0.1C'de 3 döngülük şarj-deşarj kapasitesi incelenmiştir. İlk deşarj kapasitesi 211.7 mAh/g olan örneğinin kapasitesi oldukça yüksektir. Elektrospinning yöntemiyle hazırlanan bu örneğin oldukça iyi bir pil performansı göstermesinin nedeni aktif malzeme ve elektrolit arasındaki teması arttıran aktif malzemenin nano tel yapısında olmasından kaynaklanmaktadır[97].

M. H. Han tarafından yapılan çalışmada P2 fazındaki $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ örnek 25 $^\circ\text{C}$ 'de birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır. İlk olarak $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (8.08 g) ve $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (5.74 g) malzemelerini 100 ml damıtılmış su içinde çok hızlı bir karıştırma ile hazırlanmıştır. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan malzeme 900°C 'de 6 saat hava ortamında kalsine edilmiştir. $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 63/mmc uzay grubunda olan örneğin örgü parametreleri $a = 2.9309(2) \text{ \AA}$ ve $c = 11.219(2) \text{ \AA}$ şeklindedir. SEM görüntüleri incelendiğinde ise ortalama tanecik boyutunun 1-3 μm arasında olduğu gözlenmiştir. 4-2 V aralığında 25 döngülük şarj-deşarjın kapasitesi incelenmiştir. $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ örneğinde 25 döngüye kadar kademeli olarak kapasite kaybının olduğu görülmüştür. 25 döngü sonunda % 82.02 kapasite tutma oranı göstermiştir[98].

Yapılan çalışmada $P2\text{-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ örneğini hazırlamak için başlangıç malzemeleri olarak CH_3COONa , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Bu malzeme spreylendirme yöntemiyle ve 650-800 °C'de 8 saat ısıtılarak işlenilmiştir. 650, 700, 750 ve 800 °C'de ısıtılarak işlenen $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ örneğinin XRD grafiği incelendiğinde 650 °C'de kalsine edilen malzemenin istenilen fazda olmadığını diğer örneklerin ise sıcaklığın artmasıyla kristalitenin arttığı görülmektedir. Farklı sıcaklıktaki $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ örneklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde ise 650 °C'deki örneğin eriyik halde olduğu ve parçacıkların arasında boşlukların çok az olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla parçacıkların düzenli geçişi ve parçacıklar arasındaki boşluğun arttığı görülmüştür. 650-800 °C'de sıcaklık aralığında hazırlanan $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ örneklerinin pil performansları incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla kapasitenin önce arttığı sonra azaldığı görülmüştür. 700 °C'de $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ örneğinin 0.1 C hızında kapasitesi 217.9 mAh/g şeklinde ölçülmüştür[99].

W. Kong tarafından yapılan çalışmada Saf $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ malzemesi sol-jel yöntemiyle hazırlanmış ve 12 saat boyunca 900 °C'de ısıtılarak işlenilmiştir. MgO kaplı örnek için $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ tuzu 20 ml etanol içinde çözündürüldü. MgO/MF'nin kütle oranı % 1.5'e ayarlandıktan sonra çözelti $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ tozu ile karıştırılarak 5 saat 600 °C'de ısıtılarak işlenilmiştir. Saf $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örgü parametresi $a = 2.9322$ (3) Å $c = 11.2205$ (4) Å ve MgO kaplı örneğin örgü parametresi $a = 2.9237$ (4) Å $c = 11.2354$ (5) Å şeklindedir. Ayrıca MgO kaplı malzemenin XRD grafiğinde herhangi bir safsızlık fazı gözlemlenmemiştir. Her iki malzemenin de 0.1C ve 1C'de kapasite ölçümü alınmıştır. 0.1C'de 50 döngülik kapasite ölçümü sonunda saf ve MgO kaplı malzemenin kapasite tutma oranları sırasıyla % 67 ve % 72'dir. 1C'de ise 100 döngü sonunda kapasite tutma oranları sırasıyla % 20 ve % 72'dir. Saf ve MgO kaplı malzeme 1.5-4.2 V'ta ve farklı akım değerlerinde kapasite ölçümleri alınmıştır. Saf malzeme 10, 20, 40, 100, 200, 400 ve 1000 mA/g akım değerlerinde alınan ölçüm sonuçları sırasıyla 179, 134, 104, 63, 26, 5 ve 1 mAh/g iken MgO kaplı malzeme aynı akım değerlerinde sırasıyla 187, 166, 151, 120, 87, 61 ve 15 mAh/g olarak ölçülmüştür. MgO kaplaması ile $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinin hem kapasitesi artmış hem de kapasite kararlılığı artmıştır[100].

Yapılan çalışmada $P2\text{-Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/8}\text{Ni}_{1/8}\text{O}_2$ malzemeleri katı hal reaksiyon yöntemine göre hazırlanmıştır. Başlangıç malzemesi olarak NaCO_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 ve NiO kullanılmıştır. Homojen haline getirilen malzeme 950 °C'de 12 saat boyunca ısıtılarak işlenilmiştir. Her iki örneğin P2 fazında ve 63/mmc uzay grubunda olduğu gözlemlenmiştir. XRD verileri incelendiğinde $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/8}\text{Ni}_{1/8}\text{O}_2$

örneğinin $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ örneğine göre kristalitesinin arttığı görülmüştür. $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/8}\text{Ni}_{1/8}\text{O}_2$ örneklerin örgü parametreleri sırasıyla $a = b = 2.9198$ (1) Å, $c = 11.2351$ (8) Å ve $a = b = 2.8937$ (8) Å, $c = 11.1697$ (6) Å şeklindedir. Üretilen $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/8}\text{Ni}_{1/8}\text{O}_2$ örnekler 2- 4.2 V aralığında 100 döngülük kapasiteleri incelenmiştir. Bu örneklerin ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla 130 ve 121.7 mAh/g olarak gözlemlenmiştir. 100 döngü sonunda kapasiteleri sırasıyla 67 ve 106.4 mAh/g olmuştur. Bu durumda $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ örneğinin kapasite tutma oranı % 51.5 iken $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/8}\text{Ni}_{1/8}\text{O}_2$ örneğinin kapasite tutma oranı % 87.4 olmuştur [101].

H. Wang vd yaptığı çalışmada $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ sisteminde hem Mn hem de Fe elementi yerine ayrı ayrı Al eklenerek $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ örnekleri elde edilmiştir. Bu örnekler sol-jel yöntemiyle önce 5 saat 500 °C’de daha sonra 12 saat 900 °C’de hava ortamında ısıl işlem uygulanmıştır. $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ örneklerinin XRD verileri incelendiğinde bu örneklerin P2 fazında ve hiçbirinde herhangi safsızlık fazı görülmemiştir. 63/mmc uzay grubunda olan örneklerin örgü parametreleri şu şekildedir. $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ için $a = 2.9247(3)$ Å, $c = 11.2720(4)$ Å ve $V = 83.50(2)$ Å³; $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ için $a = 2.9237(1)$ Å, $c = 11.2521$ (2) Å ve $V = 83.29(3)$ Å³; $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ için $a = 2.9189(4)$ Å, $c = 11.2683(5)$ Å ve $V = 83.14(6)$ Å³ şeklindedir. Al katkılı örneklerin hem c parametresinin azalması hem de V değerinin azalması Al^{3+} (0.535 Å) elementinin iyonik yarıçapının Fe^{3+} (0.654 Å) elementin iyonik yarıçapından küçük olması ve Mn^{4+} (0.53 Å) elementi ile yakın olmasından kaynaklanmaktadır. Üretilen üç malzeme için farklı akım değerlerinde kapasite ölçümleri alınmıştır. $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ için 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 ve 2 C’de kapasite ölçümleri alınmış ve her C için sırasıyla 167, 130, 115, 80, 34, ve 19 mAh/g olarak ölçülmüştür. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ için 0.05, 0.1, 0.2 ve 0.5 C’de kapasite değerleri sırasıyla 170, 137, 121 ve 99 mAh/g; 192, 165, 148 ve 125 mAh/g ölçülmüştür. Bu örnekler 1.5- 4.2 V aralığında 0.1 C’de 50 döngülük kapasiteleri incelenmiştir. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ örnekleri için kapasite tutma oranları sırasıyla % 66.2, % 74.7 ve % 76.3 şeklinde gözlenmiştir[102].

Yaptığı çalışmada $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ sisteminde Mn ve Fe elementi yerine belli oranlarda Ti elementi eklenmiştir. Başlangıç malzemesi olarak Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 ve TiO_2 malzemeleri kullanılarak katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan malzemeler önce 6 saat 450 °C’de daha sonra 15 saat 900 °C’de ısıl işlem uygulanmıştır.

Saf ve Ti katkılı örnekler P2 fazında ve 63/mmc uzay grubundadır. Bu örneklerin örgü parametreleri sırasıyla $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ için; $a = 2.9270(1) \text{ \AA}$, $c = 11.2493(3) \text{ \AA}$, $V = 83.47(1) \text{ \AA}^3$, $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ için $a = 2.9325(1) \text{ \AA}$, $c = 11.2359(3) \text{ \AA}$, $V = 83.68(1) \text{ \AA}^3$, $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.50}\text{Mn}_{0.40}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ için $a = 2.9367(1) \text{ \AA}$, $c = 11.2279(3) \text{ \AA}$, $V = 83.86(1) \text{ \AA}^3$, $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.45}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ için $a = 2.9292(1) \text{ \AA}$, $c = 11.2374(3) \text{ \AA}$, $V = 83.50(1) \text{ \AA}^3$, $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ için $a = 2.9293(1) \text{ \AA}$, $c = 11.2323(3) \text{ \AA}$, $V = 83.47(1) \text{ \AA}^3$ şeklindedir. Bu verilere bakıldığında Ti katkılanmasıyla a parametresinin arttığı c parametresinin azaldığı görülmektedir. Bu da Ti^{4+} ($0.605 \text{ \AA}$) iyonik yarıçapının Fe^{3+} ($0.645 \text{ \AA}$) ve Mn^{3+} ($0.645 \text{ \AA}$) iyonik yarıçaplarından küçük olmasından kaynaklanıyor. 0.5 C 'de saf ve Ti katkılı örneklerin 45 döngülük kapasite değerleri incelenmiştir. Bu örneklerin ilk deşarj kapasiteleri $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 132 mAh/g, $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 130 mAh/g, $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.50}\text{Mn}_{0.40}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 120 mAh/g, $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.45}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 130 mAh/g, $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 111 mAh/g yaklaşık olarak ölçülmüştür. 45 döngü sonunda kapasite kayıp oranları sırasıyla %37, %42, %43, %48 ve %64 şeklindedir[103].

Yapılan çalışmada $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.5+y}\text{Ni}_y\text{Fe}_{0.5-2y}]\text{O}_2$ ($y=0.1, 0.15$) örnekleri katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Başlangıç malzemesi olarak Na_2CO_3 , Mn_2O_3 , NiO ve Fe_2O_3 materyalleri kullanılmıştır. Homojen hale getirilen malzemeler önce 4 saat 750°C 'de daha sonra 6 saat 900°C 'de ısıtılma işlemine tabi edilmiştir. $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_2$ her iki örnekte P2 fazında kristalleşir. 63/mmc uzay grubunda olan $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğin örgü parametreleri $a = 2.9429(1) \text{ \AA}$, $c = 11.1881(3) \text{ \AA}$ şeklindedir. Ni katkılanmasıyla Ni^{+2} iyonları Fe^{+3} iyonları ile kısmen de Mn^{+4} iyonları ile yer değiştirir. Ni^{+2} 'nin iyonik yarıçapı $0.69 \text{ \AA}$ iken Fe^{+3} ve Mn^{+4} 'ün iyonik yarıçapı sırasıyla $0.65 \text{ \AA}$ ve $0.53 \text{ \AA}$ şeklindedir. Ni^{+2} 'nin iyonik yarıçapı Fe^{+3} ve Mn^{+4} 'ün iyonik yarıçapından büyük olduğu için örgü parametreleri kısmen değişecektir. Katkısız ve $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_2$ örnekleri farklı voltaj aralıklarında 30 döngüde spesifik enerjileri oranları incelenmiştir. 30 döngü sonunda en iyi enerji tutma oranı 2.1-4.0 V aralığında olmuştur. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneği 30 döngü sonunda % 93 iken $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_2$ örneğinin enerji tutma oranı % 92 olarak görülmüş fakat $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_2$ 'nin spesifik enerjisi $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinden daha fazladır[104].

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ özellikle ilk kapasite değerleri C-hızına çok bağlı olduğu bilinen bir durumdur. Yapılan çalışmalarda en yüksek ilk kapasite değeri C/20 değerinde 200 mAh/g olarak elde edilmiştir [105]. Aslında kapasite kayıpları açısından pil performansını değerlendirmek daha doğru olacaktır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde en iyi pil

performansının Bai Y. vd tarafından yapılan çalışmanın olduğu görülmektedir. Buradaki malzeme 1.5-4 V aralığında 130 mA/g akım altında ölçüm alınmış ve ilk deşarj kapasitesinin 119.9 mAh/g olduğu kapasite kaybının $(= (C1 - Cn)/C1)$ ise 40 döngü sonunda yaklaşık 0.17 oranında olduğu görülmüştür. Lakin yüksek döngülerdeki kapasite kaybı pil performansı açısından daha doğru bilgi verecektir [106]. Burada belirtmek gerekir ki nano yapıli katot malzemelerinin yüzey alanı yüksek olduğundan pil performansının yüksek olması beklenen bir durumdur.

Yang tarafından yapılan çalışmada XRD ölçümü sonucu faz bileşeni ve kristal yapısı incelendi. NNCM, hafif yuvarlak altıgen nanopartiküllere sahiptir. Yaklaşık 1-5 μm çapında ve kalınlığında keskin kenarlar sırasıyla ~ 500 nm. Eş zamanlı olarak katkılama miktarı arttıkça, altıgen parçacıklar daha yuvarlak hale geldi. TM katmanları arasındaki kuvvetler, kristal büyümesini daha da teşvik eder ve $x = 0.15$ numune diğer örneklerdekinden daha fazla ve daha homojen bir partikül dağılımı sergiler. Ancak çok fazla bakır katkısı olabilir. $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.15}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ numunesinin sentezlendiği gibi. Altıgen tabaka benzeri parçacığın pürüzsüz yüzeyi, $x = 0.15$ numunesinin iyi kristallığı örgü saçaklarının bir örgü arlığı ile sıralı olduğunu gösterir.

Nguyen ve arkadaşları Cu katkılı $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ tek aşamalı katı hal reaksiyonu ile hazırlamıştır [107]. Yapılan çalışmada kristal yapının P2 tipi yerine O3 tipi olarak meydana geldiği bulunmuştur. Yarım hücre batarya performansları incelendiğinde ilk kapasite değerinin 130mAh/g değerine ulaştığı bulunmuştur. Sonuç olarak düşük oranda bakır katkılamaının batarya performansı üzerine pozitif etkisi olduğu bulunmuştur.

1.3.9. Tezin Amacı

Demir ve mangan bazlı sodyum katotları ile ilgili sınırlı sayıda çalışma olması ve bu elementlerden dolayı maliyetlerin düşük olması özellikle gelecek teknoloji açısından Na bazlı bataryaların geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Tez kapsamında yapılan çalışma iki farklı açıdan incelenmektedir. Bunlardan ilki Cu ile Fe nin kısmen yerdeğiştirilmesi ile yapısal ve elektrokimyasal özelliklerin değişiminin belirlenmesi ve ikincisi bataryalardaki ısınma probleminin tespiti için yeni bir yöntem geliştirilerek batarya iç dinamikleri açısından bu durumun incelenmesidir.

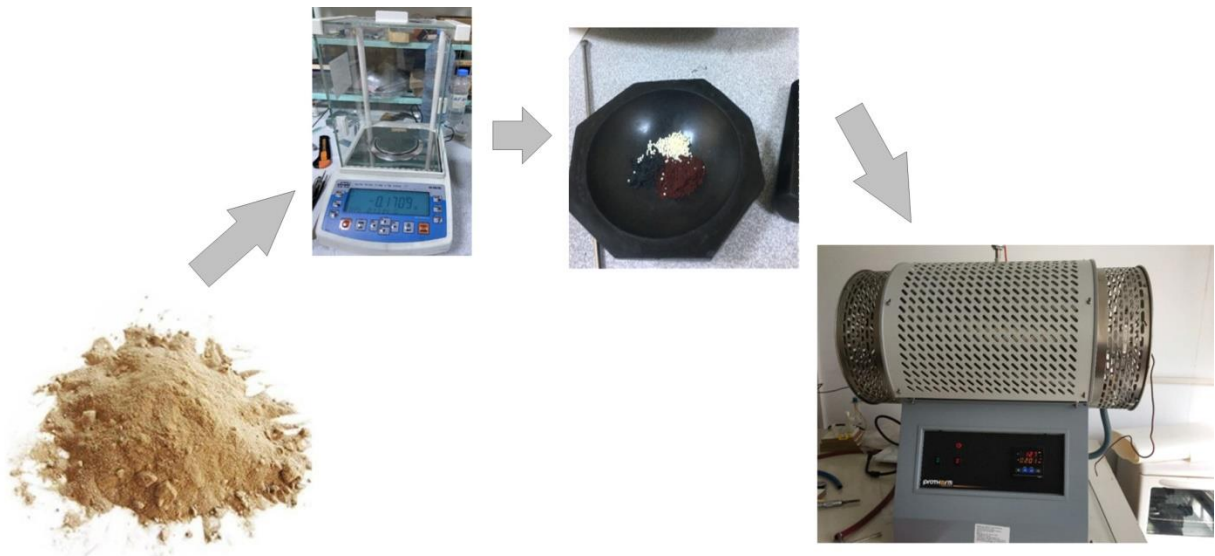
2. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM

Tez çalışması kapsamında sodyum iyon pillerde katot malzemesi olarak kullanılan $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'de geçiş elementi yerine Cu katkılanması yapılarak yeni bir sodyum batarya katot malzemesi üretilmiştir. Bu amaçla $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x=0-0.05-0.1-0.2-0.3$) örnekleri modifiye edilmiş katıhal reaksiyon tekniğine göre hazırlanmıştır. Üretilen Cu eklenmiş $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneklerinin X-ışını kırınım analizi (XRD), taramalı elektron mikroskopu analizi (SEM), FTIR spektroskopisi yapılarak yapısal özellikleri incelenmiştir. Daha sonra üretilen malzemeler katot olarak kullanılmak üzere bir dizi işleme tabi tutulmuş ve CR2032 buton hücrelere uygun şekilde hazırlanmıştır. Üretilen katot malzemeleri kullanılarak Na metialine karşı elektrokimyasal ve batarya özellikleri belirlenmiştir.

2.1. $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x = 0 - 0.05 - 0.1 - 0.2 - 0.3$) Örneklerinin

Hazırlanması

Sodyum iyon pillerde katot malzemesi olarak $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x = 0 - 0.05 - 0.1 - 0.2 - 0.3$) numuneleri hazırlanmıştır. İstenilen kompozisyonların üretilmesi için kullanılan deneysel yöntem şekil 2.1 de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Malzeme üretim şeması

İlk olarak Na_2O_2 , Fe_2O_3 , MnO_2 , CuO kimyasal bileşikleri uygun oranlarda hassas terazide tartıldıktan sonra bir agat havanda öğtürülerek ham tozların tam karışması sağlanmıştır ve bu işlem 2 saat boyunca devam etmiştir. Homojenleşmesi sağlanan başlangıç bileşiklerin istenilen fazların oluşması için yüksek sıcaklık fırınında hava ortamında $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 12 saat ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur. Daha sonra ani olarak sıvı azot içerisine dökülerek ısıtılma işlemleri tamamlanmıştır. Özellikle üretim şartları ve sürelerinin belirlenmesi çalışması daha önce yapılan çalışmalar baz alınarak optimize edilmiştir.

2.2. $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x = 0 - 0.05 - 0.1 - 0.2 - 0.3$) Örneklerinin yapısal Analizleri

X-ışınları toz difraksiyon yöntemi özellikle kristal malzemelerin yapısal analizlerinin belirlenmesinde kullanılan en temel yöntemlerden biridir. Çalışma prensibi olarak tek dalga boylu x-ışını demeti örnek yüzeyine çarptırılarak yansıyan elastik dalgaları kullanılması prensibi ile Bragg yasası kurallarına göre inceleme yapmaktadır. Bu amaçla en çok kullanılan x-ışını dalga boyu CuK_α ($\lambda=1.5405\text{ Å}$) radyasyonu kullanılarak elde edilir. Üretilen örneklerin XRD kırınım desenleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Araştırmalar Merkezi'nde (İBTAM) bulunan Rigaku RIN2000 bilgisayar kontrollü x-ışını difraktometresi kullanılarak elde edilmiştir. İlk olarak faz analizleri ve safsızlık durumları MDI Jade 6.0 programı yardımı ile belirlenmiş ve örgü parametreleri ise açık kaynak kodlu GSAS-II programı yardımı ile hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda kullanılan CIF dosyası $\text{Na}_{0.67}\text{TMO}_2$ (TM=geçiş elementi) örneğine ait P63/mmc simetrisine sahip veriler kullanılarak elde edilmiştir. CIF dosyası açık kaynak kodlu <http://www.crystallography.net/> sitesinden elde edilmiştir.

Üretilen örneklerin yüzey oluşumu ve tane şekillenimleri taramalı elektron mikroskopu kullanılarak (SEM) elde edilmiştir. SEM sistemi XRD'ye benzer olarak kırınım mantığıyla çalışmaktadır fakat burada yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların örnek yüzeyine çarptırılması ve yansıyan elektronların kullanılması ile yüzey fotoğrafının elde edilmesi prensibi ile çalışmaktadır. Elde edilen görüntüleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Araştırmalar Merkezi'nde (İBTAM) bulunan LEO marka, EVO 40 XVP model, 30 Kv hızlandırma voltaj aralığında 1kX-50kX büyütmelemlerde elde edilmiştir. Örneklerin tane büyüklük dağılımları açık kaynak kodlu ImageJ programı kullanılarak elde edilmiştir.

Tez kapsamında üretilen örneklerin bağ yapıları FTIR (Fourier dönüşümü kızıl ötesi spektroskopisi) ile incelenmiştir. Örneklerin FTIR ölçümleri alınmadan önce tozlar daha geçirgen hale gelmesi için potasyum bromür (KBr) ile karıştırılır. Bu amaçla aktif malzeme miktarı %5 olarak ayarlanmıştır. Bu karışım daha sonra 1 cm çapında tablet kalıplar yardımı ile 4 ton basınç altında hazırlanmıştır. Ölçümler İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde Perkin Elmer marka Spectrum One model FTIR cihazı ile 400-4000cm⁻¹ aralığında yapılmıştır.

2.3. Jeton Pil Hazırlanması

2.3.1. Na_{0.67}(Mn_{0.5} Fe_{0.5})_{1-x} Cu_xO₂ (x = 0 – 0.05 – 0.1 – 0.2 – 0.3) Örneklerinin Katot Haline Getirilmesi

Tez çalışması kapsamında üretilen örneklerin yapısal karakterizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra batarya üretim aşamasına geçilmiştir. Bu kapsamda üretilen katot aktif materyalini iyice öğüttükten sonra %70 oranında Na_{0.67}(Mn_{0.5} Fe_{0.5})_{1-x} Cu_xO₂ (Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂, Na_{0.67}Mn_{0.475}Fe_{0.475} Cu_{0.05}O₂, Na_{0.67}Mn_{0.45} Fe_{0.45}Cu_{0.1}O₂, Na_{0.67}Mn_{0.4} Fe_{0.4} Cu_{0.2}O₂, Na_{0.67}Mn_{0.35} Fe_{0.35}Cu_{0.3}O₂), %15 oranında karbon siyahı “Carbon Black” ve %15 PVDF katılarak ilk önce agad havanda belirli bir süre karıştırıldıktan sonra çözücü olarak NMP katılarak 1 gece boyunca 400 rpm de manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu aşamada karbon siyahı katılmasının nedeni daha iyi elektriksel iletkenlik sağlamasıdır benzer bir şekilde PVDF ise bağlayıcı olarak kullanılmaktadır.

Katot hazırlanmasına başlamadan önce belirli bir miktar metil alkol içinde aktif malzeme ile karbon siyahı karıştırılarak şekil 2.2. deki Retsch PM 100 model bilyalı değirmen kullanılarak 16 saat boyunca karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir.



Şekil 2. 2. Soldaki bilyeli değirmen ve sağdaki alkol ve carbon black karışımı

Elde ettiğimiz karışımı 2 saat boyunca vakumlu etüvde 110 °C sıcaklıkta, alkolden uzaklaştırılması için kurutma işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Bolmiling den çıkardığımız malzemenin vakumlu etüvde kurutma

Ardından 2ml NMP (1-Metil-2- pirrolidinon) ve %15 oranında aldığımız PVDF (polyvinylidene difluoride) bir tüp içine alınarak 1 saat karıştırılmıştır. Bir saat sonra karbon karışımı aktif maddeyi de karıştırıcıya koyduktan 12 saat sonra katot çamurları hazırlanmıştır (şekil 2.4).



Şekil 2.4. PVDF ve karbon karışımı aktif maddenin karışması

Katot çamurunu bir alüminyum folyo üzerine yaymak için “doctor blade” kullanılmış, eşit kalınlıkta bir tabaka elde edilmiştir (şekil 2.5.).



Şekil 2.5. Folyo üzerine serdiğimiz çamur karışım

Folyo üzerine serdiğimiz çamur karışım etüvde 110 °C sıcaklıkta, NMP’nin buharlaştırılması için kurutma işlemi yapılmıştır. Kurutulan alüminyum folyo preslendikten sonra 1 cm çapında kesilerek disk formuna getirilmiştir (şekil 2.6 ve 2.7).



Şekil 2.6. Alüminyum folyo üzerindeki katotun preslenmesi



Şekil 2.7. Preslediğimiz malzemenin disk kesme makinesi ile kesilmesi

2.3.2. Pil Bileşenlerinin Bir Araya Getirilmesi

Tez çalışması kapsamında katot formuna getirilen elektrotlar kullanılarak CR2032 hücrelerinin üretimleri yapılmıştır. Bu amaçla üretilen elektrot malzemeleri Inert marka I-Lab model glove-box (şekil 2.8.) içerisine alınıp birleştirme işlemi yapılmıştır. Glove-box içerisinde yapılmasının sebebi, oksijen ve nemin sodyum metali ve elektroliti bozmasını önlemektir. Jeton pil yapımında kullanılan anot malzemesi olarak sodyum metali kullanılmıştır ve membran için de kalınlığı 0.68mm gözenek büyüklüğü 1.0µm ve Whatman glass microfiber filters, Grade GF/B membran ve elektrolit olarak da 1M NaClO₄ (EC/PC=50/50 ağırlık) çözeltisi kullanılmıştır. Malzemeleri birleştirdikten sonra pilin kapatılması için özel olarak üretilmiş hidrolik pres sistemi ile 1000 psi basınç uygulanarak pil kapatma işlemi tamamlanmıştır.



Şekil 2.8. İçerisinde argon gazı bulunan glove-box

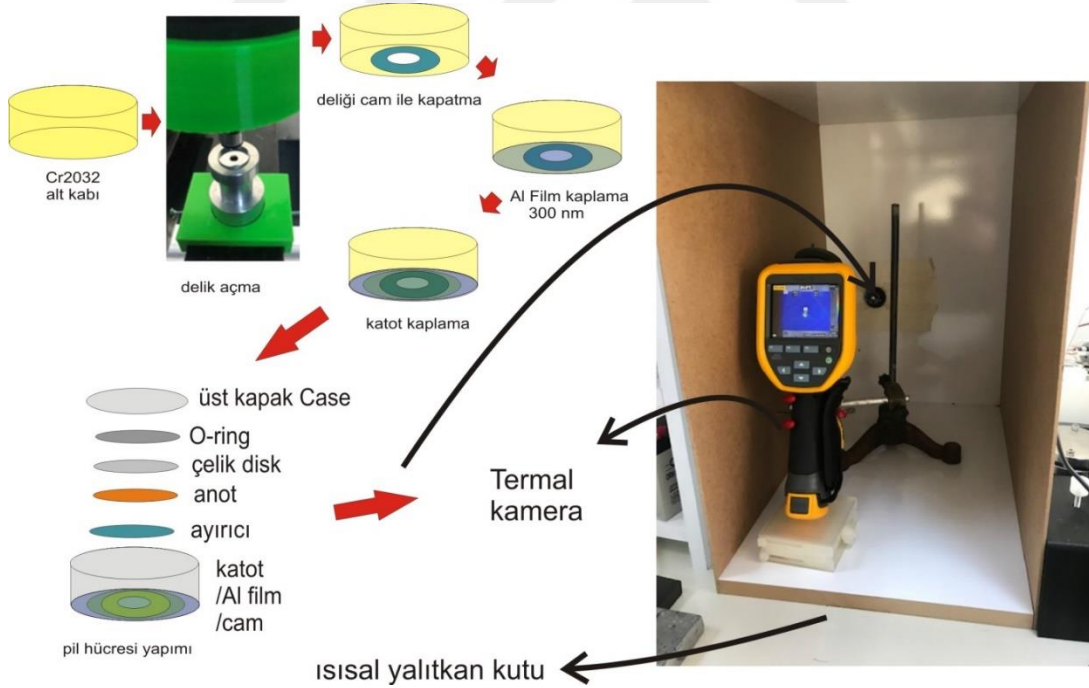
2.3.3. Batarya Performans Analizleri

Üretilen batarya hücrelerinin çalışma voltajlarının ve redoks reaksiyonlarının belirlenmesinde en temel yöntem olarak döngüsel voltametri (CV) ölçümleri yapılmıştır. Tez kaspamında üretilen batarya hücrelerinin CV ölçümleri , İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde var olan Ivium marka Octostat30 model cihaz ile yapılmıştır. Bataryaların CV ölçümleri 1.5-4.3 V aralığında 0.1 mV/s tarama hızında yapılmıştır.

Bataryaların döngü ömürleri sabit C-oranı kullanılarak C/3 seçilmiş ve 100 döngüde karakterizasyonları yapılmıştır. Benzer şekilde üretilen bataryaların C-oranı ölçümleri 5 döngü test sayısı seçilerek tamalanmıştır. Bu ölçümler MTI-BST8 marka pil analiz cihazı ile test edilmiştir.

2.3.4. Infrared Termal Görüntüleme İçin Pil Hücresi Tasarımı ve Analizleri

Tez çalışmasının son kısmında pillerin iç bölgesindeki ısınmayı ortaya çıkarmak için bir sistem geliştirilmiştir. Bu amaçla ilk olarak CR2032 hücrelerin altkapakları özel bir şekilde dizayn edilmiştir. (şekil 2.9.). Bu amaçla ilk olarak CR2032 batarya hücresinin alt kapağına 4 mm çaplı bir delik açılarak daha sonra 10 mm çaplı ve 40 mm çaplı bir cam yapıştırılarak kurutulmuştur. Daha sonra bu kısım 300 nm Al kaplanarak iletken hale getirilmiş ve üzerine aktif malzeme kaplanarak üretim işlemi tamamlanmıştır. Daha sonra glove box içine yerleştirilerek CR2032 pil hücresi haline getirilmiştir. Üretilen pil şekil 2.9’ da verilen sistem içerisine yerleştirilerek CV grafiklerindeki anodik ve katodik pikler baz alınarak pil şarj ve deşarj olurken termal kamera ile görüntüleri alınmıştır. Termal kamera ölçümleri Fluke TIS 60+ cihaz ile alınmıştır.

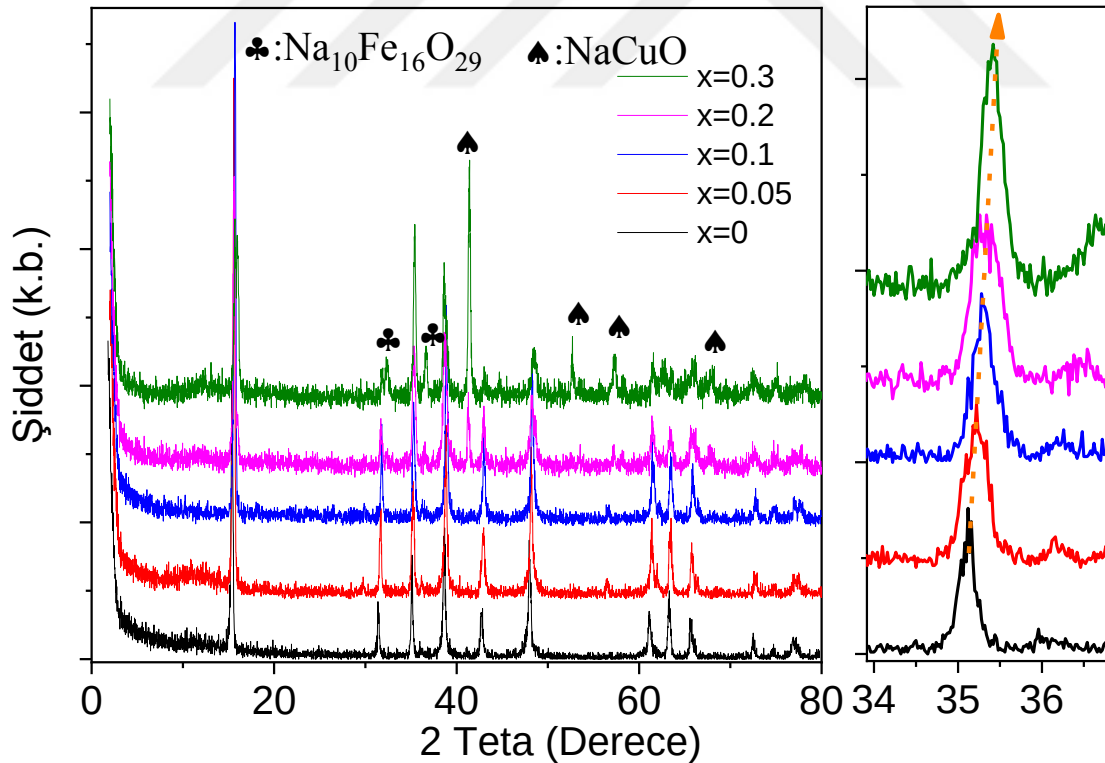


Şekil 2.9. Termal ölçüm için dizayn edilen sistem

3. DENEYSEL BULGULAR

3.1. XRD Sonuçları

Tez çalışması kapsamında üretilen bakır katkılı $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katot malzemesinin ilk olarak XRD kırınım desenleri incelenmiştir. Şekil 3.1’de üretilen örneklerin XRD kırınım desenleri verilmektedir. İlk olarak bakır katkılanmamış örneği incelediğimizde kristal yapının P2 tipi P63/mmc simetrisine sahip olduğu ve $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ fazının XRD deseni ile birebir uyduğu görülmektedir [108-110]. Bununla birlikte katkısız örnekte herhangi bir safsızlık fazı gözlenmemiştir. Örneklerde bakır katkılanması ile birlikte elde edilen XRD kırınım desenlerini incelediğimizde ise $x=0.2$ bakır katkılanmasına kadar herhangi bir safsızlık fazının oluşmadığı görülmektedir. Bununla birlikte $x \geq 0.2$ için yapı içerisinde $\text{Na}_{10}\text{Fe}_{16}\text{O}_{29}$ ve NaCuO safsızlık fazlarının oluştuğu görülmektedir. Bakır miktarının artışı ile birlikte XRD kırınım deseninde var olan piklerdeki değişimi gözlemek için örnek olarak 35.2° deki değişim şekil 3.1. deki sağ panelde verilmektedir.



Şekil 3.1 Üretilen $\text{Na}_{0.67}(\text{MnFe})_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) örneklerinin XRD kırınım deseni.

Bilindiği gibi kristal yapıda var olan bir iyonu daha küçük bir iyon ile yerdeğiştirdiğimizde pikler sağı kayarken daha büyük yarıçaplı bir iyon ile yerdeğiştirme olduğıunda pikler sola kaymaktadır [111-114]. şekil 3.1. sağı panelde verilen piklerin sağı doğru kayması Mn iyonları ile Cu iyonları arasındaki yerdeğiştirme sırasında Cu iyonlarının yarı çapının daha küçük olma durumunu ortaya çıkarmaktadır. Bu durum daha detaylı incelenmelidir. $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ yapısının kimyasal formölde yük denkliğini baz aldığımızda ortalama olarak Mn ve Fe iyonlarının valans değeri 3.33 olmasını bekleriz çünkü oksijen -2 ve Na iyonları +1 valans değeri sahiptir. Dolayısı ile Fe ve Mn iyonlarının her ikisinde de +3 ve +4 değeri olma durumları söz konusudur. Yapı içerisinde metal iyonları oktahedral şekilde oksijen iyonları ile evrildiğı bilinmektedir. Tablo 3.1 de Fe, Mn ve Cu iyonlarının farklı valans ve spin konfigirasyonuna bağı olarak iyonik yarıçap değeri verilmiştir. Burada ilk olarak +3 değeri Mn ve Cu iyonlarını düşünelim; her iki durum için de piklerin sağı kaymasının tek koşulu bu iyonların Cu^{+3} iyonları ile yerdeğiştirmesi ile mümkündür çünkü Cu^{+2} iyonlarının yarıçapı her iki iyonun farklı spin konfigirasyonlarından küçüktür. Dolayısı ile en olası durum +3 değeri Mn ve Fe iyonlarının yine +3 değeri Cu iyonları ile yerdeğiştirmesidir.

Burda belirtmek gerekir ki başlangıçta Cu^{+2} iyonları (CuO) kullanılmasına rağımen yüksek sıcaklıkta faz oluşumu sırasında +2 değeri Cu iyonlarının +3 değeriğe dönüştüğı görölmektedir. Benzer durum +4 değeri Fe ve Mn iyonları için de mümkündür. Tablo 3.1 den de göröldüğü gibi +4 değeri Mn ve Fe iyonları Cu^{+3} iyonları ile yerdeğiştirebilir fakat budurum yük denkliğini bozarak bir kısım +3 değeri Mn ve Fe iyonlarını tekrar +4 değeriğe çıkmasını gerektirir ki daha karmaşık bir reaksiyon mekanizmasını ortaya çıkarır. Burada en olası durum ise ilk açıklanan mekanizma olarak görölmektedir.

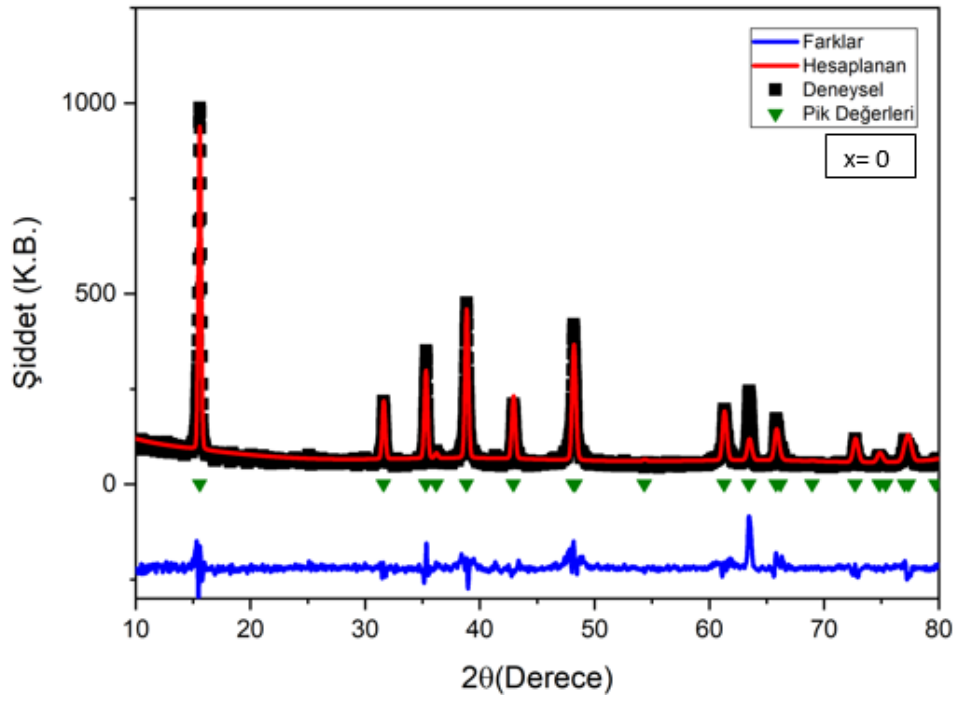
Tablo 3.1. Fe, Mn ve Cu iyonları farklı konfigirasyonları yarıçap değerleri LS ve HS kısaltmaları ile yüksek ve düşük spin konfigirasyonunu göstermektedir.

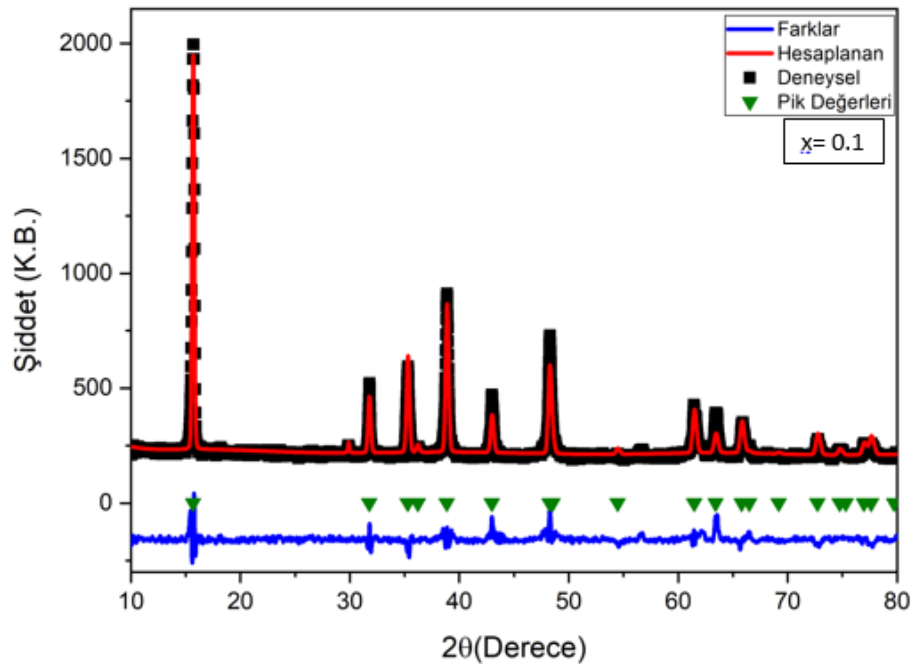
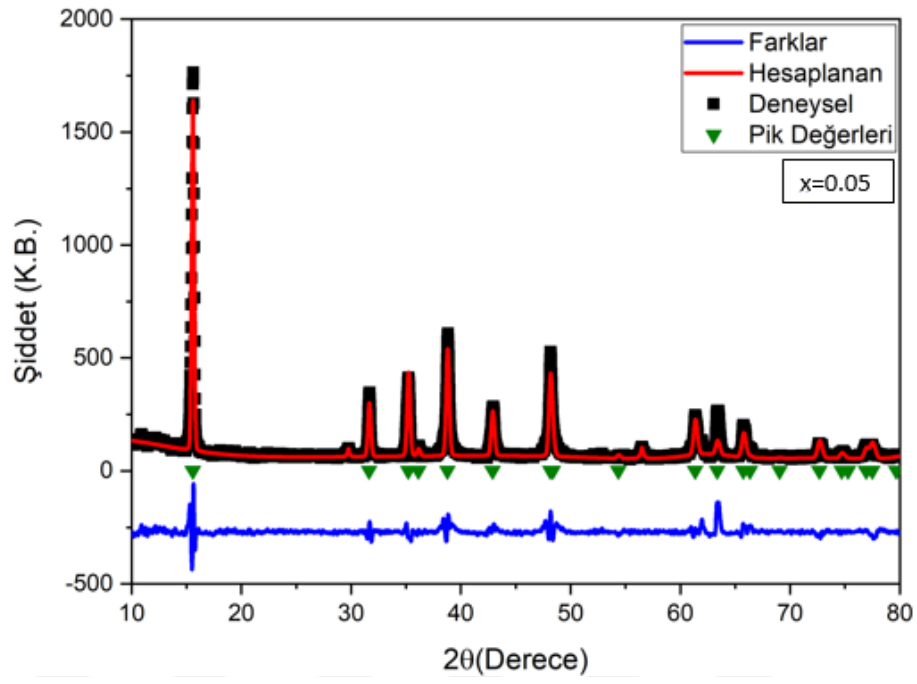
Element	Valans değeri	Spin durumu	Iyonik yarıçapı (pm)
Fe	2	HS	0.75
	2	LS	0.92
	3	HS	0.785
	3	LS	0.69
	4	-	0.725
Mn	2	LS	0.81
	2	HS	0.97
	3	LS	0.72
	3	HS	0.785
	4	-	0.67
Cu	2	-	0.87
	3	-	0.68

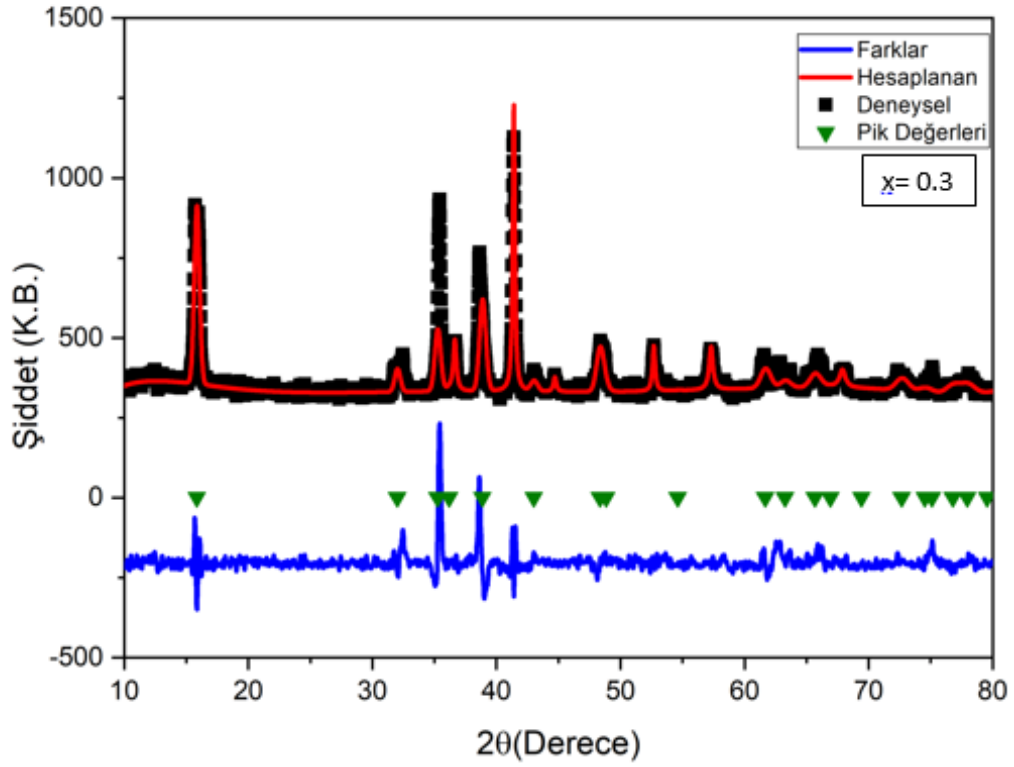
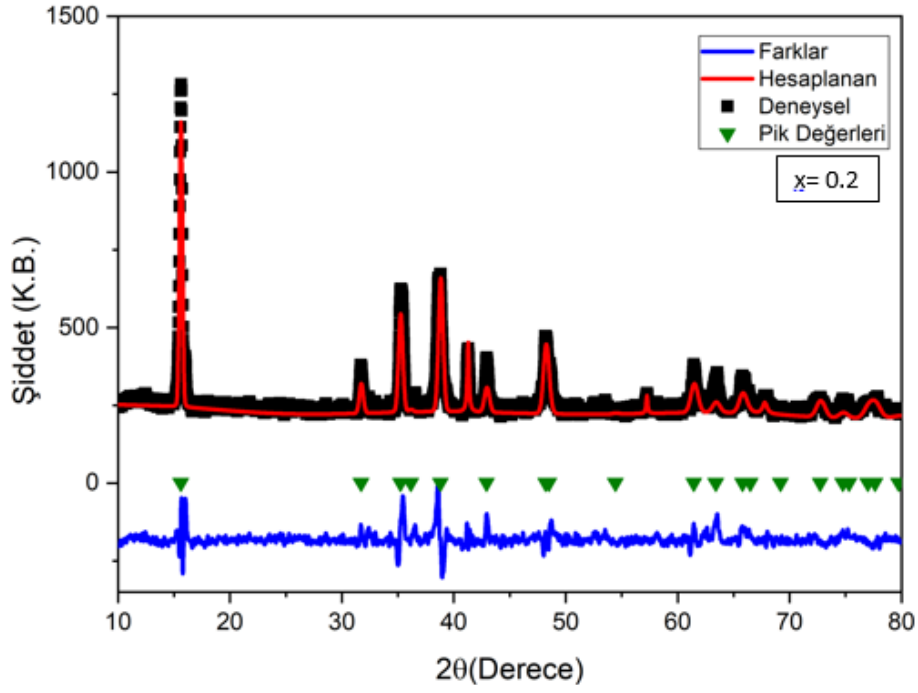
Üretilen örneklerin XRD kırınım desenleri kullanılarak Rietvelt-refinement yöntemine göre kristal örgü parametrelerinin hesaplanması mümkündür. Bu amaçla tez çalışması kapsamında GSAS-II programı kullanılarak örgü parametrelerinin hesaplanması yapılmıştır. Bu amaçla P63mmc simetrisine sahip cif dosyası kullanılmıştır. Şekil 3.2.a-e de her bir örnek için deneysel elde edilen XRD kırınım deseni, teorik olarak Rietvelt refinement yöntemine göre hesaplanan XRD kırınım deseni ve bu ikisi arasındaki farkı gösteren grafikler verilmiştir. Özellikle fark grafikler arasındaki verideki sapma ne kadar düşük olursa elde edilen hesaplamanın güvenilirliğinin o kadar yüksek olduğunu belirtmek gerekir. Ayrıca hesaplamaların güvenilirliğini gösteren wR değerleri de sonuçların değerlendirilmesi açısından çok önemlidir ve yapılan çalışmada elde edilen wR değerlerinin güvenilirlik sınırları içerisinde olduğu görülmektedir. Tablo 3.2’de her bir örnek için hesaplanan örgü parametre değerleri verilmektedir. Saf malzemenin örgü parametre değerleri incelendiğinde daha önceki yapılan çalışmalar ile benzerlik gösterdiği görülmektedir [115-120]. Cu katkılanması ile birlikte kristal örgü hacmindeki azalma daha önceki tartışmamızda piklerin sağa kayma durumunu da desteklemektedir.

Tablo 3.2. Üretilen örneklerin örgü parametreleri, hacimleri ve wR değerleri

Örnekler	a (Å)	c(Å)	Volume(Å ³)	wR (%)
0	2.923986±0.000275	11.264767±0.00081	83.407± 0.009	28.95
0.05	2.926151±0.000264	11.238811±0.000682	83.338± 0.009	23.64
0.1	2.926800±0.000225	11.223630±0.000604	83.263±0.008	20.83
0.2	2.925602±0.000455	11.218109±0.000455	83.154± 0.016	19.82
0.3	2.938795±0.001666	11.190032±0.007469	83.695± 0.098	26.59



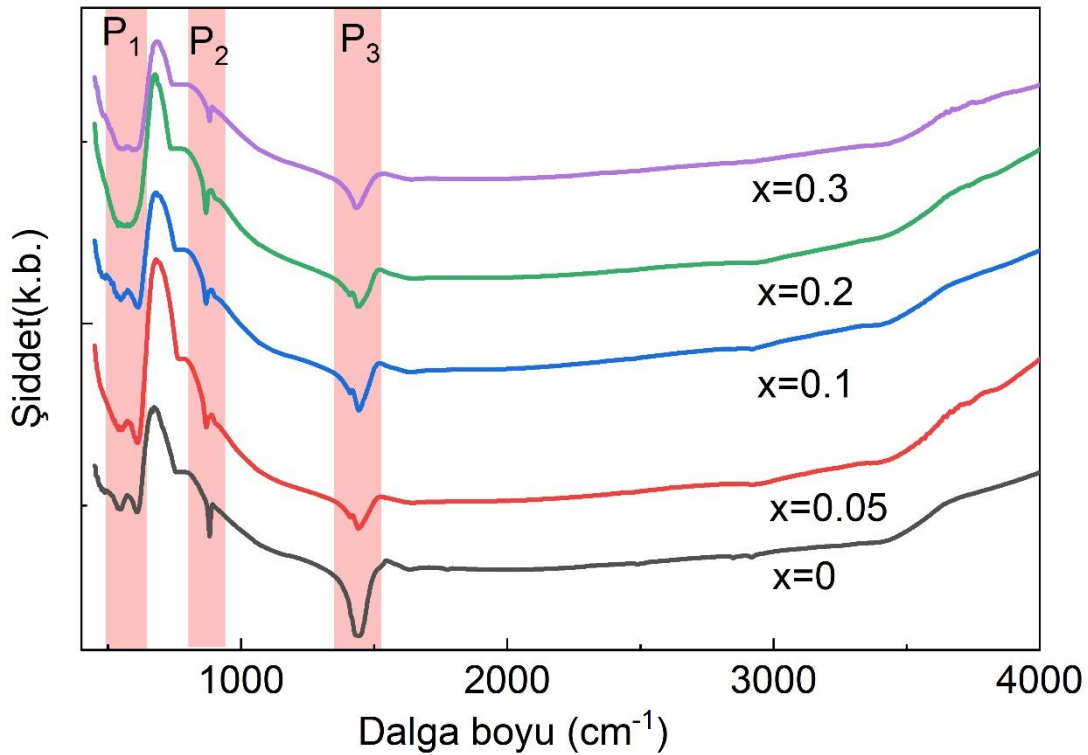




Şekil 3.2 $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn Fe})_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) için Rietvelt-refinement yöntemi ve Fullprof programından elde edilen teorik, deneysel ve deney-teori arasındaki fark grafikleri

3.2. FTIR Spektroskopisi Sonuçları

Tez çalışması kapsamında üretilen örneklerde bağ oluşum mekanizmalarının anlaşılması yapısal özelliklerin ortaya çıkarılması için çok önemlidir. Bu bağlamda Cu katkılı üretilen örneklerin FTIR analizleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar şekil 3.3.de sunulmuştur. Elde edilen absorbans değerleri tablo 3.3’de verilmiştir. Görülüşü gibi 3 farklı FTIR açısından aktif bölge elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde 595-610 cm^{-1} aralığındaki piklerin Fe-O ve Na-O bağlarından kaynaklandığı, 874-879 cm^{-1} arasında gözlemlenen piklerin Fe-O-Fe bağları ile ilişkili olduğu ve 1432-1443 cm^{-1} arasındaki piklerinde Mn-O and Fe-O piklerinden kaynaklandığı görülmektedir [120-121][118-117]. Benzer şekilde CuO bağlarından kaynaklanan pikler incelendiğinde 436, 521, ve 585 cm^{-1} değerlerinde FTIR piki verdiği görülmektedir [123]. Bu durumda CuO bağlarından kaynaklanan piklerin saf malzemede var olan diğer pikler ile üstüste bindiği ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.3 Üretilen $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn Fe})_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) örneklerinin FTIR sonuçları

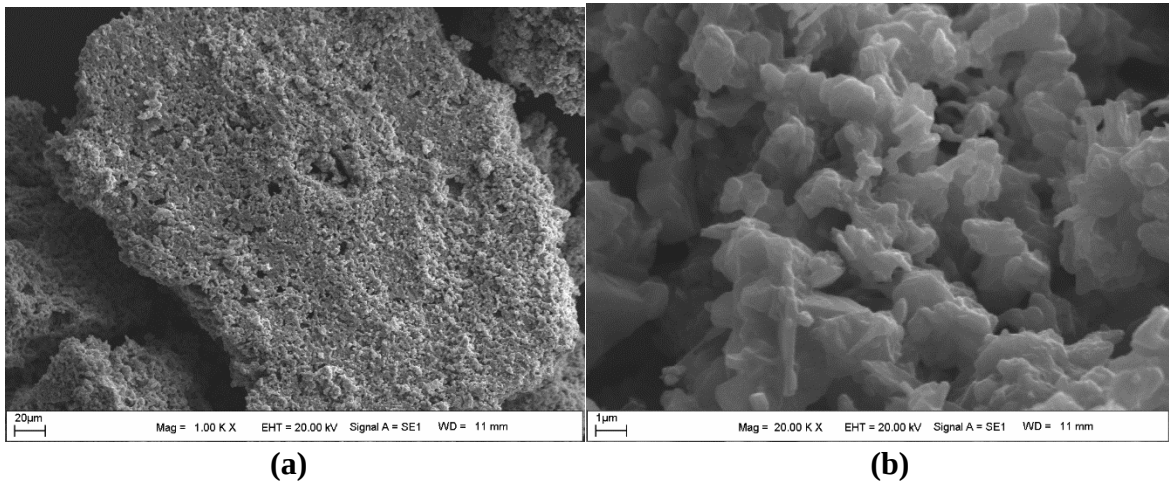
Tablo 3.3. FTIR spektrumunda gözlemlenen pikler

örnek	P1	P2	P3
0	610	879	1438
0.05	615	874	1438
0.1	610	864	1443
0.2	554	858	1443
0.3	595	879	1432

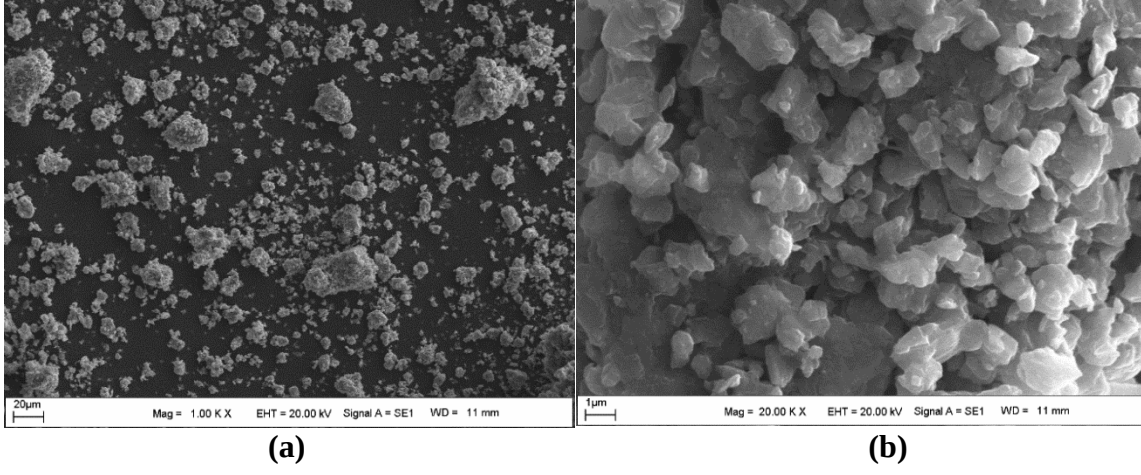
3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

Tez çalışmasında üretilen $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn Fe})_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) toz haldeki numunelerin 1.00 kx – 20.00 kx büyütmesindeki SEM görüntüleri alınmıştır.

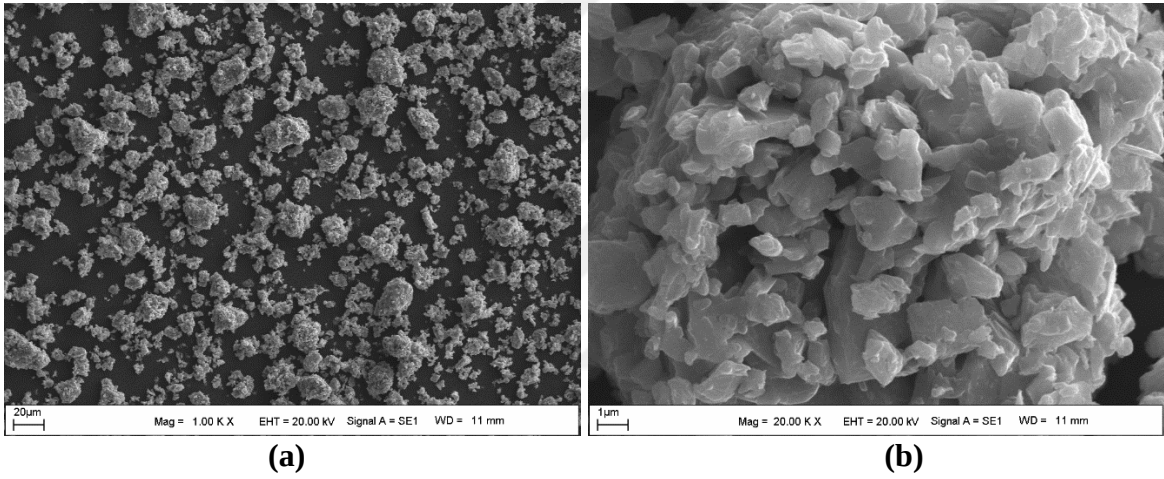
Şekil 3.4 (a) 1.00kx (b) 20.00kx incelendiğinde katkılama yapılmamış $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin plaka şeklinde homojen olarak boyut dağılımı gözlenmiştir. $x = 0.05$ Cu katkılı boyut analizi incelendiğinde katkısız numunenin boyut analizine göre daha boşluklu, büyük boyutlu ve pürüzsüz olduğu gözlemlenmiştir. Katkılama arttıkça birleşmeler görülmüştür.



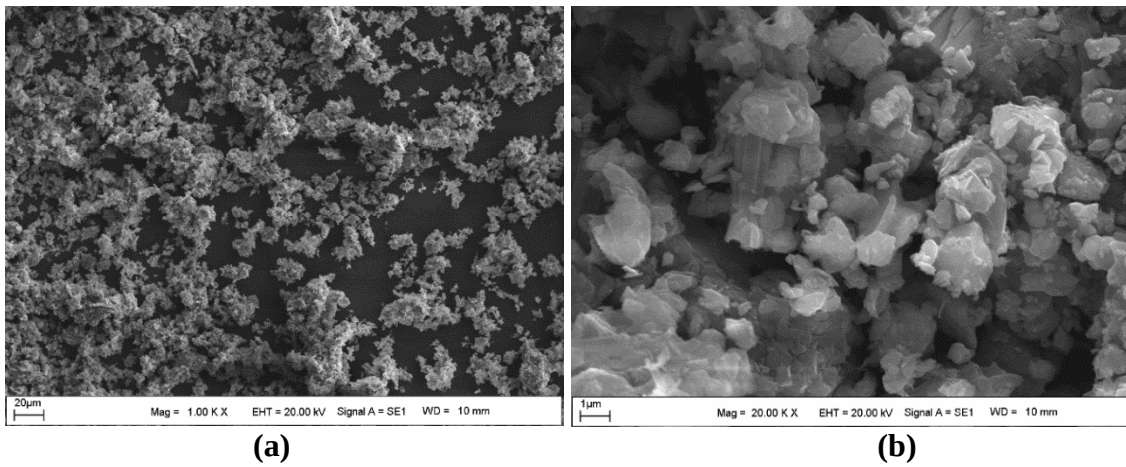
Şekil 3.4 Üretilen örneklerden $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ için (a) 1.00 kx (b) 20.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri



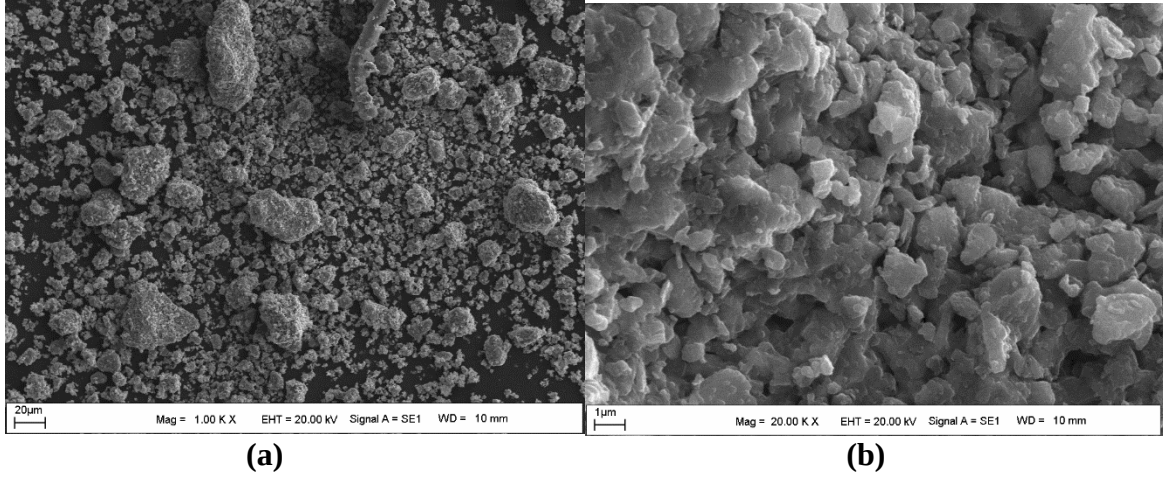
Şekil 3.5 Üretilen örneklerden $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_2$ için (a) 1.00 kx (b) 20.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 3.6 Üretilen örneklerden $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ için (a) 1.00 kx (b) 20.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri

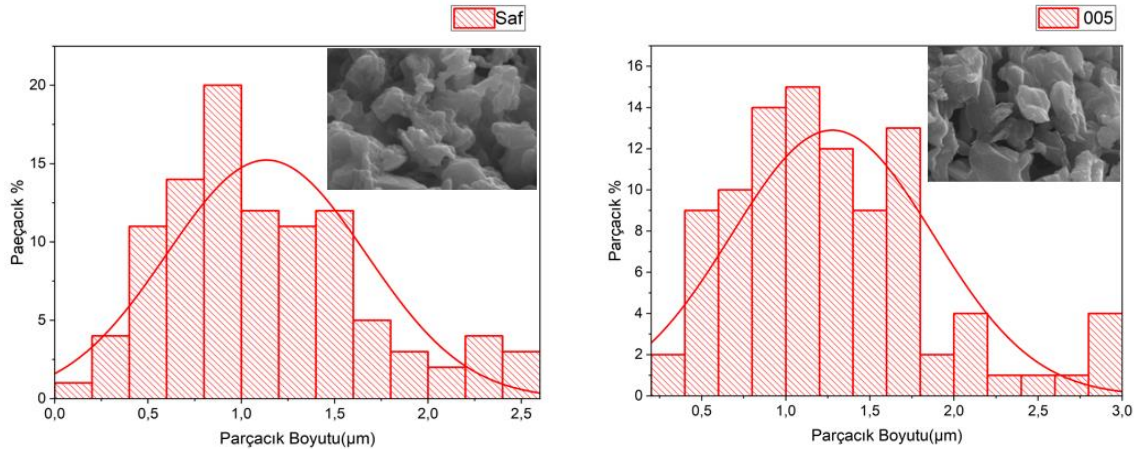


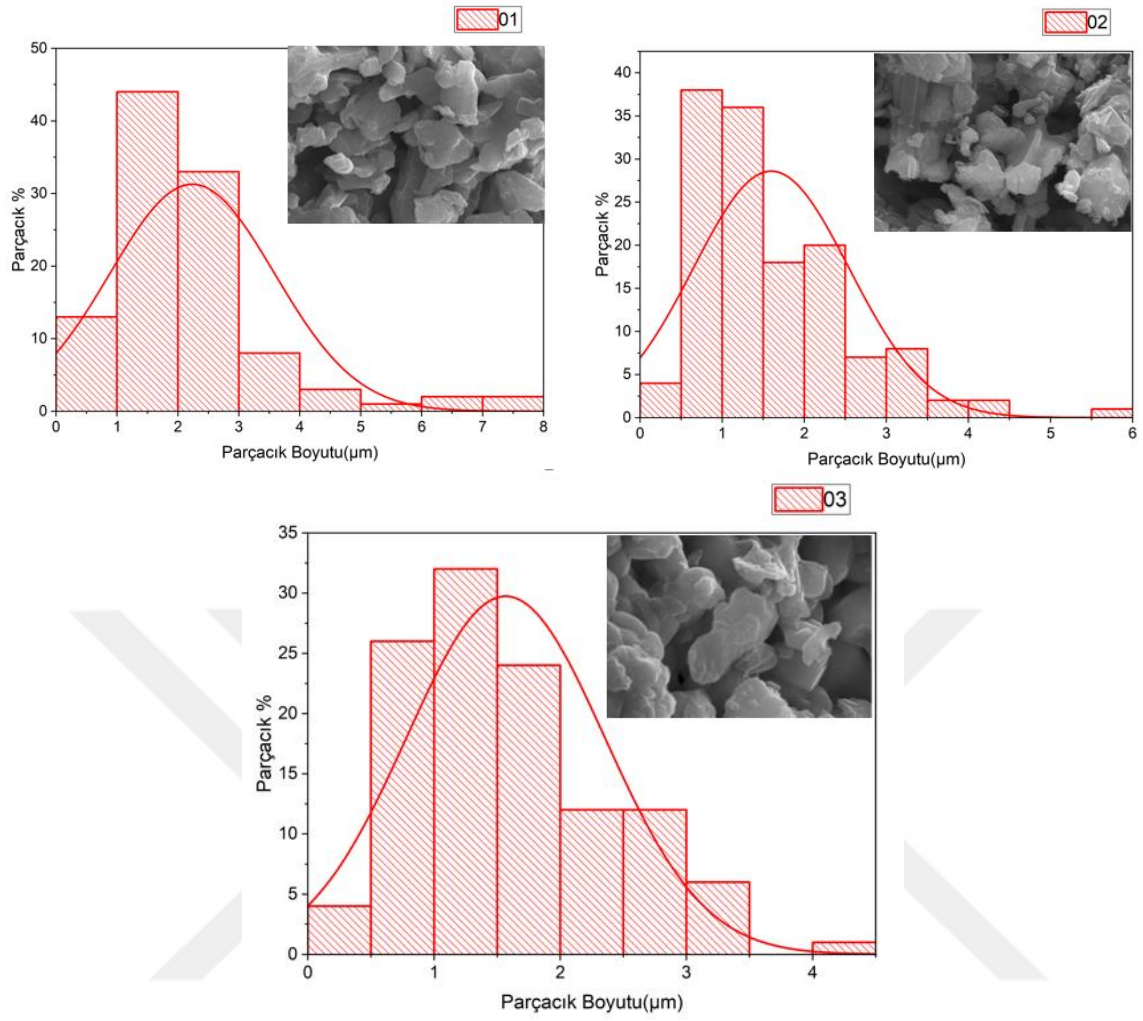
Şekil 3.7 Üretilen örneklerden $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.3}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ için (a) 1.00 kx (b) 20.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 3.8 Üretilen örneklerden $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_2$ için (a) 1.00 kx (b) 20.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri

Katkılı ile üretilen numunelerin SEM ölçümleri Şekil 3.4-3.8de gösterilmiştir. Düşük katkılı oranlarda daha küçük boyutlar gösterirken, yüksek katkılama boyutlarında artış gözlemlenmiştir. Boyut analizindeki değişimi daha detaylı incelemek için açık kaynak kodlu Image-J programı kullanılmıştır. Sonuçları parçacık büyüklükleri grafik üzerinde Şekil 3.9 da gösterilmiştir. Şekil 3.9 da görüldüğü gibi katkılama arttıkça parçacık boyutunda büyüme olmuştur.





Şekil 3.9 SEM görüntülerini kullanarak elde edilen ortalama tanecik boyutları

Tablo 3.4 Üretilen örneklerin SEM ölçümlerinin ortalama ve standart sapma değerleri.

Örnek	Ortalama	Standart sapma
0	1,13467	0,5344
0.05	1,27691	0,60003
0.1	2,23409	1,35251
0.2	1,59665	0,94865
0.3	1,56703	0,78475

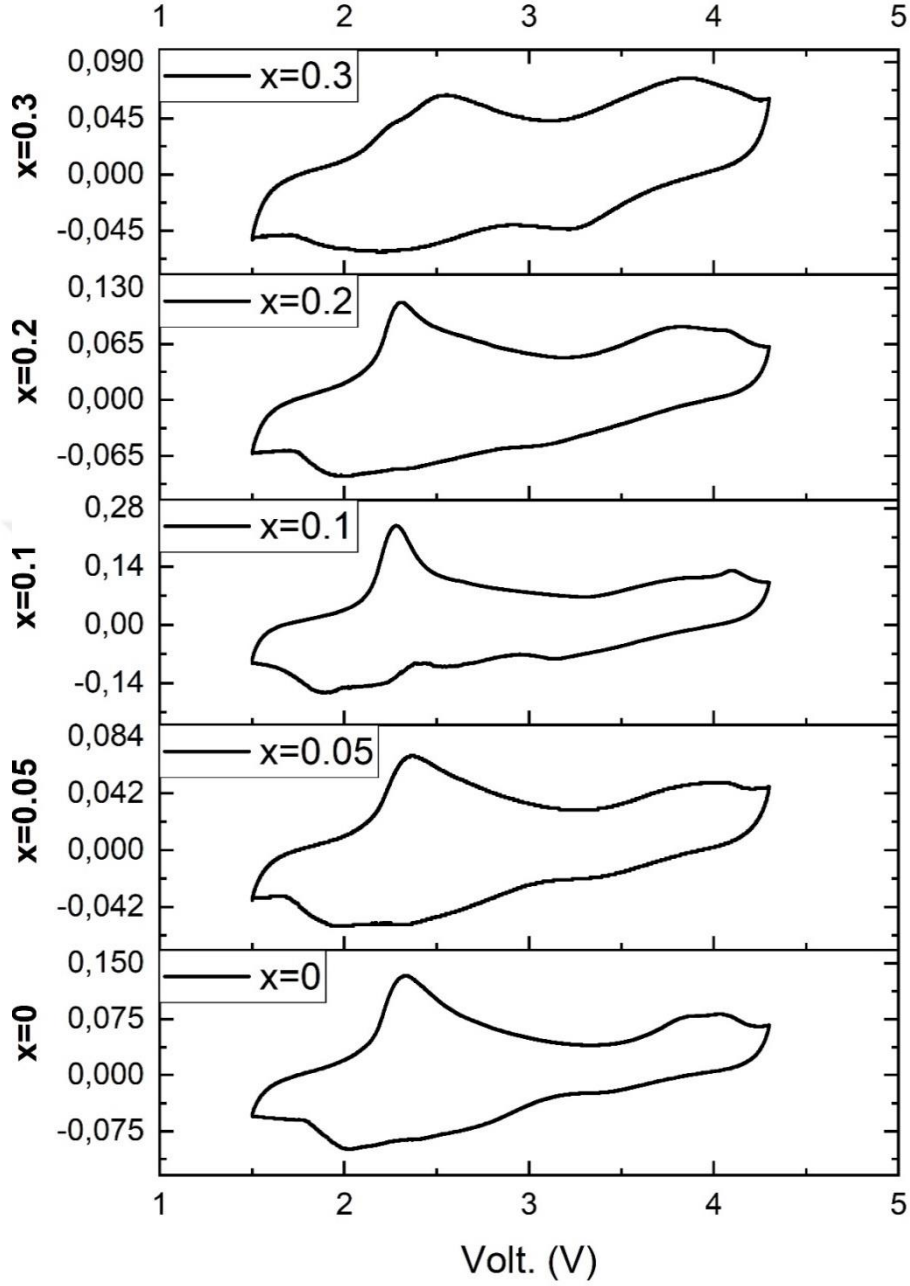
3.4 Döngüsel Voltametri (CV) Analiz Sonuçları

Üretilen örneklerin CV ölçümlerinin yapılabilmesi için ilk önce batarya haline getirilmesi gerekmektedir. Tez kapsamında saf ve bakır katkılı örnekler batarya hücresinde katot malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu amaçla Al folyo üzerine %70 %15 %15 olacak şekilde üretilen malzeme/PVDF bağlayıcı/ süper karbon olacak şekilde film üretilmiştir. Üretilen filmler katot olarak kullanılmış ve Whatman GF/B membran olarak ve Na metali anot olarak kullanılmıştır. 1M NaClO_4 (PC/EC=50/50 ağırlık) elektrolit olarak kullanılmıştır. CR2032 pil hücreleri Ar doldurulmuş glove box içerisinde hazırlanmıştır.

CV ölçümleri için 1.5-4.3V voltaj aralığı kullanılarak ölçümler alınmış ve şekil 3.10'da verilmiştir. İlk olarak katkısız örnek kullanılarak üretilen pile ait CV ölçümü incelendiğinde elde edilen anodik ve katodik pikler tablo 3.5 de verilmektedir. Teorik olarak anodik ve katodik pikler arasında bir fark oluşması beklenmemektedir. Fakat gerçek durumda termal dalgalanmalardan dolayı anodik ve katodik pikler arasında bir fark oluşmaktadır. Bununla birlikte bu farkın olabildiğince az olması beklenmektedir. Bakır katkılanması ile birlikte anodik ve katodik piklerde değişimler gözlenmektedir. Bakır katkılanması ile birlikte saf malzeme ile benzer özellikler gözlenmiş, fakat $x = 0.3$ için ise redox reaksiyonlarının azaldığı ve dolayısı ile piklerin yüksekliklerinin azaldığı görülmüştür. Bu durum XRD ölçümlerinde oluşan safsızlık fazları ile ilişkilidir.

Tablo 3.5. CV ölçümlerinde elde edilen katodik ve anodik pik değerleri. P_1 ve P_2 katodik pikleri ve P_{1*} ve P_{2*} ise anodik pikleri göstermektedir.

Örnek	P_1 (V)	P_{1*} (V)	P_2 (V)	P_{2*} (V)
x= 0	2.323	2	3.954	3.407
x= 0.05	2.374	2.089	3.965	3.396
x= 0.1	2.283	1.896	4.094	3.124
x= 0.2	2.310	1.906	3.822	3.098
x= 0.3	2.529	2.141	3.848	3.254



Şekil 3.10 Cu katkılı olarak üretilen pillerin CV analiz sonuçları

3.5 Çevirim Performansı Analiz Sonuçları

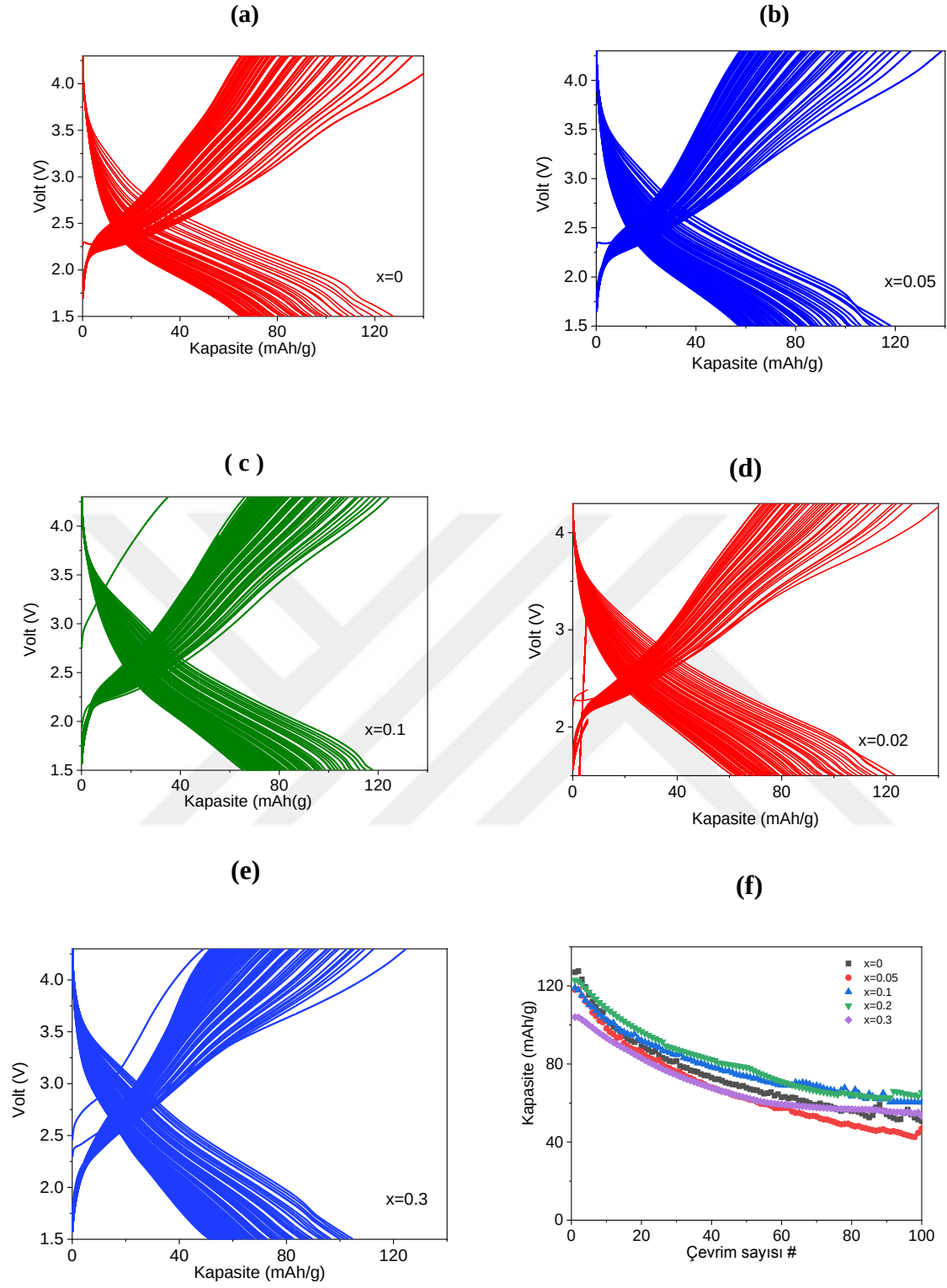
Üretilen örneklerin kapasite ölçümleri C/3 şarj/deşarj oranında 100 döngüye kadar ölçülmüştür. Sabit akımda şarj vedeşarj ölçümleri 4.3V ve 1.5V aralığında alınarak şekil

3.11a-e’de verilmektedir. Katkısız örneğe ait kapasite-volt grafiği incelendiğinde grafikteki değişim var olan çalışmalar ile benzerlik göstermektedir [124]. Cu katkılanması ile birlikte ölçülen kapasite-volt grafikleri incelendiğinde katkısız örnekler kullanılarak üretilen bataryalar ile benzer bir değişim gözlenmiştir. Kapasite-volt grafikleri incelendiğinde elde edilen ilk kapasite, 100. kapasite ve kapasite kayıp oranları tablo 3.6 da verilmiştir. İlk kapasite değerleri incelendiğinde bakır katkılama oranının katkısız örneklerle kıyaslandığında $x = 0.2$ değerine kadar benzer olduğu görülmektedir. 100. döngüdeki kapasite değerleri incelendiğinde ise $x = 0.2$ katkılama oranı için kapasite değeri 62.5mAh/g olarak elde edilmiş ve en yüksek değer olarak kaydedilmiştir. Şekil 3.11.f de bakır katkılanması ile üretilen örnekler kullanılarak pil hücrelerinde döngü sayısına bağlı olarak kapasite ölçümleri verilmiştir. Görüldüğü gibi $x = 0.2$ katkılama oranının en iyi batarya performansına sahip olduğu görülmektedir. Bataryalarda performans analizleri kapasite kayıp oranı ile belirlenmektedir.

Tablo 3.6 Cu-katkılı $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örnekleri kullanılarak üretilen batarya hücrelerinin performans analizleri

x	1.Döngü (mAh/g)	100. Döngü (mAh/g)	Kapasite Azalması (%)
0	128.1	50.2	0.61
0.05	117.6	43.5	0.63
0.1	118.6	60.6	0.49
0.2	123.5	62.5	0.47
0.3	104.6	54.6	0.48

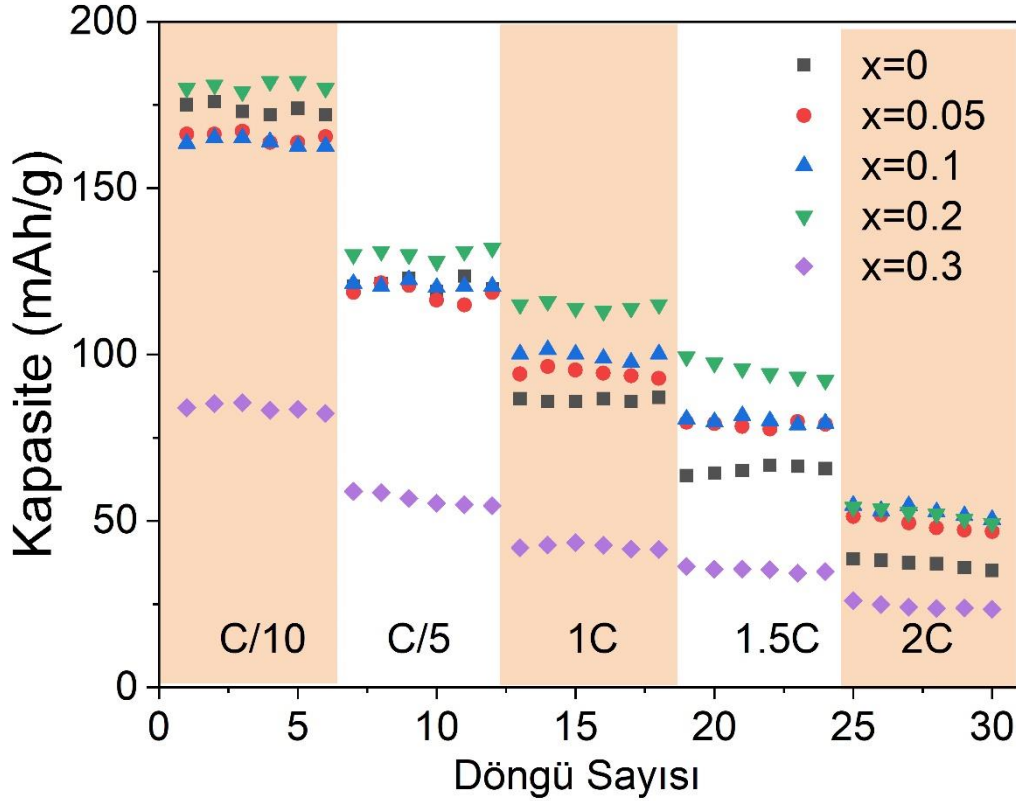
Bu durum ilk kapasite değeri ile herhangi bir döngüdeki kapasite değerinin farkının ilk kapasite değerine bölünmesi ile elde edilmektedir. Hesaplanan kapasite kayıp oranları tablo 3.6’da verilmektedir. Katkısız örneğe ait kapasite kayıp değeri 0.61 olarak bulunmuştur. Bu durum yapılan çalışmalar ile uyum içerisindedir [125-127]. $x = 0.2$ bakır katkılı örnekte ise bu değer 0.47 olarak elde edilmiştir. Tez çalışması kapsamında bakır katkılama çalışmasında $x = 0.2$ değeri batarya performansı açısından en yüksek değer olarak belirlenmiştir. Dolayısı ile bakır iyonlarının $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ katot malzemesinin özelliklerini daha iyi hale getirdiği bulunmuştur.



Şekil 3.11 $\text{Na}_{0.67}(\text{MnFe})_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) örneklerinin 4.3V ve 1.5V aralığında kapasite değişimleri.

Üretilen batarya hücrelerinin şarj/deşarj hızı (C-rate) özellikle farklı teknolojik uygulamalar açısından önem arz etmektedir. Düşük akım gerektiren teknolojik

uygulamalarda, üretilen batarya hücresinin ne kadar süre enerji sağlayacağı ya da yüksek akım gerektiren cihazlarda benzer şekilde ne kadar süre cihazın çalışmasını sağlayacağı gibi soruların cevabının belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için hız oranı ölçümleri çok önemlidir. Şekil 3.12 de farklı şarj/deşarj oranlarıdaki kapasite değişimleri verilmektedir. Yapılan ölçümlerde farklı hız oranı ölçümlerinde en iyi performans $x=0.2$ bakır katkılı pillerde elde edilirken, en kötü performans ise $x=0.3$ katkılı pillerde elde edilmiştir.



Şekil 3.12 $\text{Na}_{0.67} (\text{Mn Fe})_{0.5-x} \text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) örneklerinin farklı akım aralıklarında kapasite değişimi

Burada açıkça görülmektedir ki katkısız örneğe göre bakır katkılmasının hem düşük şarj/deşarj hızlarında performansının daha iyi olduğu ve benzer şekilde yüksek hızlarda da bakır katkılı pillerin daha yüksek performans sergilediği görülmektedir.

3.6 Kızılötesi Termal Ölçümler

Şarj vedeşarj işlemi sırasında ısı dağılımı, şarj edilebilir piller için önemli bir durumdur. Genel olarak bataryalarda ısısal dağılım ile ilgili çalışmalar makroskobik olarak ele alınmış ve bu durumun çözülmesi için bir çok model geliştirilmiştir.

Batarya sistemleri için soğutma sistemlerinin geliştirilmesi son on yılda yoğun olarak çalışılmasına rağmen, mikroskobik özelliklerine dayanarak yeni bir yaklaşım ortaya konulamamıştır. Na / Li'nin difüzyon hareketi boyunca oluşan ısının pil kutusunun tüm ısı ileten kısımlarına yayıldığı ve hücrelerin deşarjı için üretilen gerçek ısının yanlış yorumlanmasına neden olabileceği öngörülmektedir. Bu yüzden hücrelerde katot bölgesinde oluşan ısının belirlenmesi çok önemlidir. Bu amaç için, CR2032 jeton hücrelerde bir delik açılmış ve sızdırma olması için bu bölge bir cam yapıştırılarak izole edilmiştir. Bu ölçüm sistemi ile ilgili detaylar tez çalışmasının materyal ve yöntem kısmında detaylandırılmıştır.

Özel olarak dizayn edilen hücreler CV ölçümlerinde oluşan redox pikleri baz alınarak 2 farklı voltaj bölgesi belirlenmiş ve bu değerler 4.3 V ve 1.5 V olarak seçilmiştir. Burada 4.3 V şarj durumuna karşılık gelirken 1.5V ise deşarj durumuna karşılık gelmektedir. Her iki durum için ölçüm başlatıldığında her 10 dakikada bir termal görüntüler alınarak kaydedilmiştir. Şekil 3.13-3.16 görüntüleri deşarj sırasında her 10 dakikada bir alınan IR termal görüntüleri ve şekil 3.17-3.20'de benzer şekilde şarj sırasında her 10 dakikada bir alınan IR-termal görüntüleri göstermektedir. Özellikle pilin kabının sıcaklığı ve delik bölgesinin sıcaklıkları incelendiğinde ciddi bir farkın olduğu açıktır. Bu durum ise aslında pilin iç bölge sıcaklığının yüzey sıcaklığına göre daha yüksek olduğunu açık bir şekilde göstermektedir.

Pillerde ısısal dağılım mekanizmasının anlaşılması için ısısal dağılım durumunu inceleyelim. Piller için izole bir ortamda ısı aşağıdaki denklem açıklanır[128]:

$$\Delta Q = Q_p - Q_d \quad (3.1)$$

Burada Q_p ve Q_d emilen ve hücrelerde yayılan ısıdır. Aşağıdaki denklemdede olduğu gibi Q_p reaktif ısı, (Q_r) aktif polarizasyon ısısı (Q_a) ve omik ısıdan oluşur (Q_{ohm}), ve Q_d 'nin aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi iletimi (Q_{con}) ve ısı radyasyonu (Q_{rad}) ait bileşenler olduğu bilinmektedir[129].

$$Q_p = Q_r + Q_a + Q_{ohm} \quad (3.2)$$

$$Q_d = Q_{con} + Q_{rad} \quad (3.3)$$

Q_r terimi, hücre içindeki kütle transferinden kaynaklanan katot (veya anot) ve elektrolitteki konsantrasyon farklılıklarını ve Q_a terimi, hücre içindeki elektrokimyasal reaksiyonlarla açıklanır. Q_{ohm} terimi, elektrolitin iyonik direnci ve elektronik direnç, kontak direnci, vb.

ile açıklanabilir. Bu terim voltaj ve akım için ohmik davranışı gösterir. Dolayısıyla, yukarıda belirtildiği gibi çok bileşenli ısı oluşumuna bağlı olarak pil hücrelerinin şarj / deşarj işlemi sırasında sıcaklık değişir. Yang ve arkadaşları pil hücrelerindeki sıcaklık değişiminin, hücrelerdeki Q_a ve Q_{ohm} tarafından ortaya çıktığını belirtmişlerdir[130]. Pil hücrelerinin ısı üretimi aşağıdaki gibi Bernardi denklemi ile hesaplanabilir[131].

$$q = I \left[(V_{oc} - V) - T \frac{dV_{oc}}{dT} \right] \quad (3.4)$$

I , V , T ve V_{oc} sırasıyla akım, voltaj, sıcaklık ve açık devre voltajıdır[131,132]. İlk terim Q_{ohm} ile ilgilidir ve ikinci term, q 'da belirtildiği gibi Q_d 'ye bağlıdır[133].

Şekil 3.21, 4V'de sürekli şarj ve 1.5V'de deşarj için pil hücresinin Q_{ohm} -zaman grafiğini göstermektedir. Her iki koşul için de Q_{ohm} 'un yüksek olduğu ve her iki koşulda da akımın mutlak değerinin azaldığı için artan zamanla neredeyse üssel bir düşüş görülmüştür. Bu nedenle, yüksek akım bölgesi için sıcaklık artışının yüksek olması ve sıcaklık değişim oranının zamanla azaltılması beklenmektedir. Şekil 3.22'de elde edilen grafiğin 3. derece polinom fonksiyonuna uyacağı düşünülmektedir. :

$$\Delta T(t) = B_1 \cdot t + B_2 \cdot t^2 + B_3 \cdot t^3 \quad (3.5)$$

Burada t zaman ve B_1 , B_2 ve B_3 denklemin sabitleridir[134]. Bu denklem deneysel veriler ile fit edilmiş ve fit parametreler tablo3.5 de verilmiştir Özellikle fit işleminin başarılı olduğunu gösteren R-Kare değerleri gayet iyi sonuçlar vermiştir. Bilindiği üzere q aşağıdaki denklemle hesaplanabilmektedir:

$$q = k \frac{dT}{dt} \quad (3.6)$$

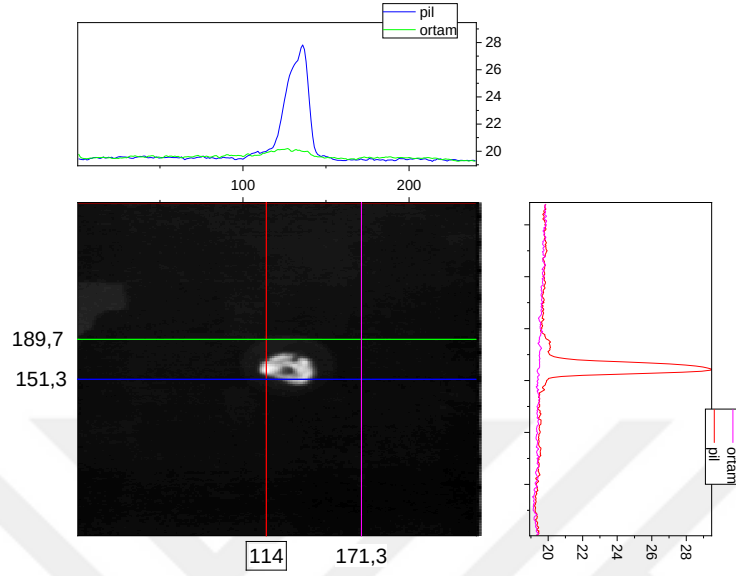
burada k , hücreler için sabittir. Bu durumda, denklem 3.5, denklem 3.6'da yerine yazılırsa:

$$q = k(B_1 + 2B_2 \cdot t^1 + 3B_3 \cdot t^2)$$

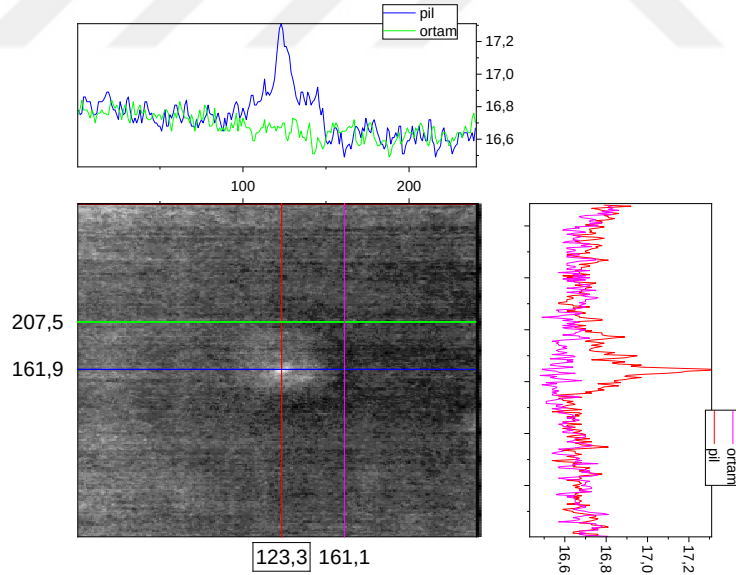
F. He ve arkadaşları, çalışmamıza benzer ikinci dereceden bir forma sahip pil hücrelerinde ısı üretimi için bir model önermişlerdir ve bizim elde ettiğimiz sonuçlar da bu modele çok iyi bir şekilde uymaktadır [135].

$Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_2$ 'nin P63mmc yapısı için birim hücrede iki farklı Na konumu vardır [136]. Yani reaksiyonlar hücrelerde her bir Na konumu için Q_1 ve Q_2 ısı oluşumuna neden olur ve enerjileri yapıdaki sıcaklık artışından kaynaklarıdır. İlk reaksiyondaki Na iyonlarının sayısı ikinci reaksiyonunkinden daha yüksek olduğu için, örgüdeki birinci Na-konumundaki hareket enerjisi, örgüdeki ikinci reaksiyonda elde edilen ikinci Na-konumundan daha düşük olmalıdır[136]. Bu nedenle, ikinci Na bölgesinin, birinci Na-bölgesinden daha fazla ısı üretimi oluşturması beklenir. Böylece pil hücrelerindeki

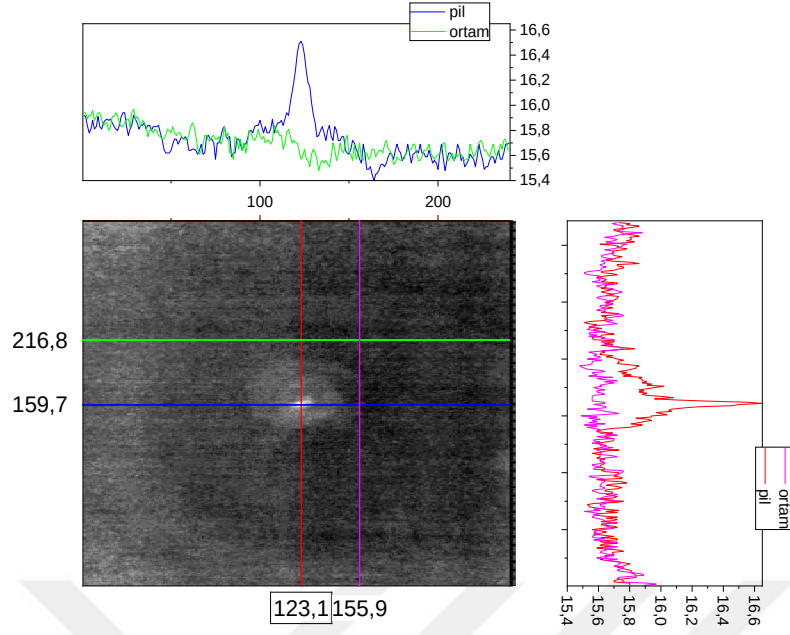
mikroskobik değişiklik, makroskopik sonuçlara neden olduğu ve pil hücrelerinin içinde oluşan ısı, hücrelerin dış kısmındakinden daha yüksek olduğu görölmüştür.



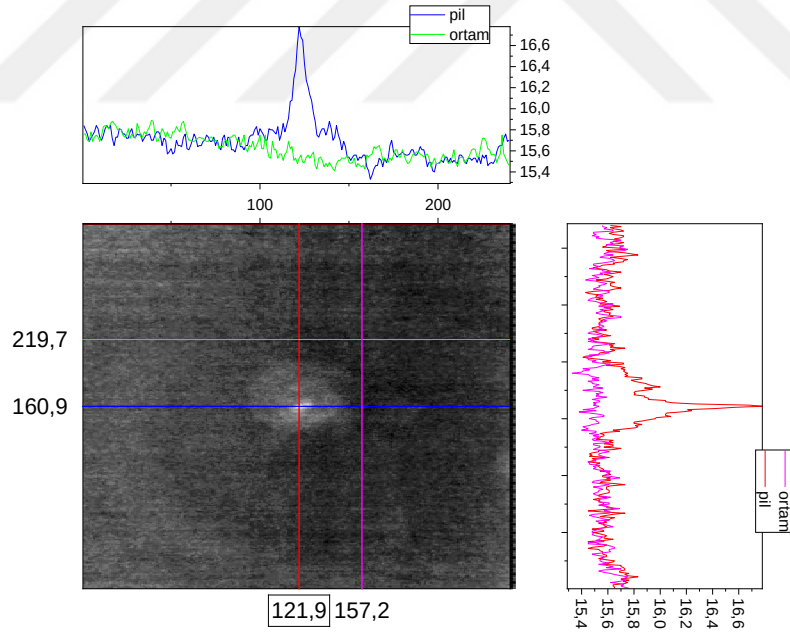
şekil 3.13 Gerilim yükü ve şarjın IR-termal ölçümleri 10 dakika boyunca 1.5V deşarj sırasındaki ölçümü



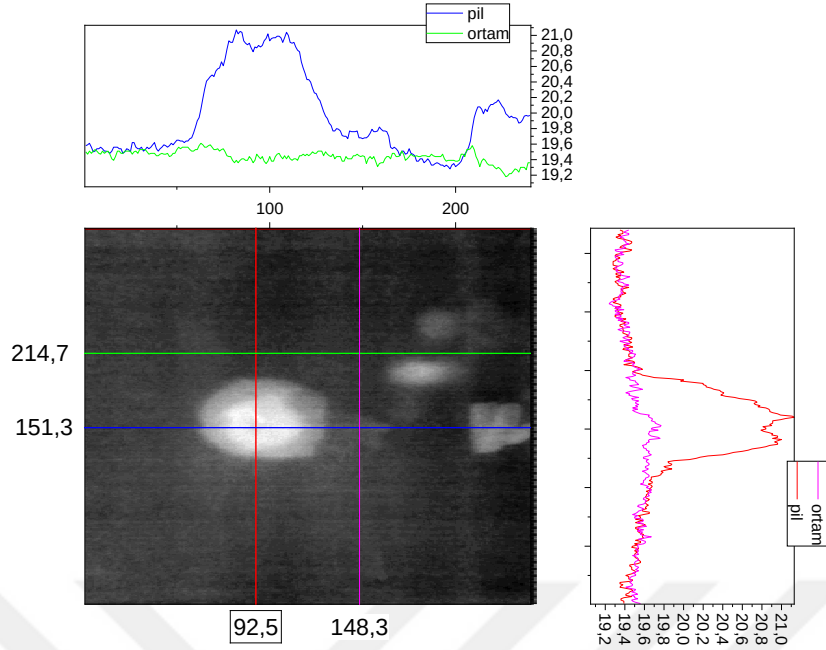
şekil 3.14 Gerilim yükü ve şarjın IR-termal ölçümleri 20 dakika boyunca 1.5V deşarj sırasındaki ölçümü



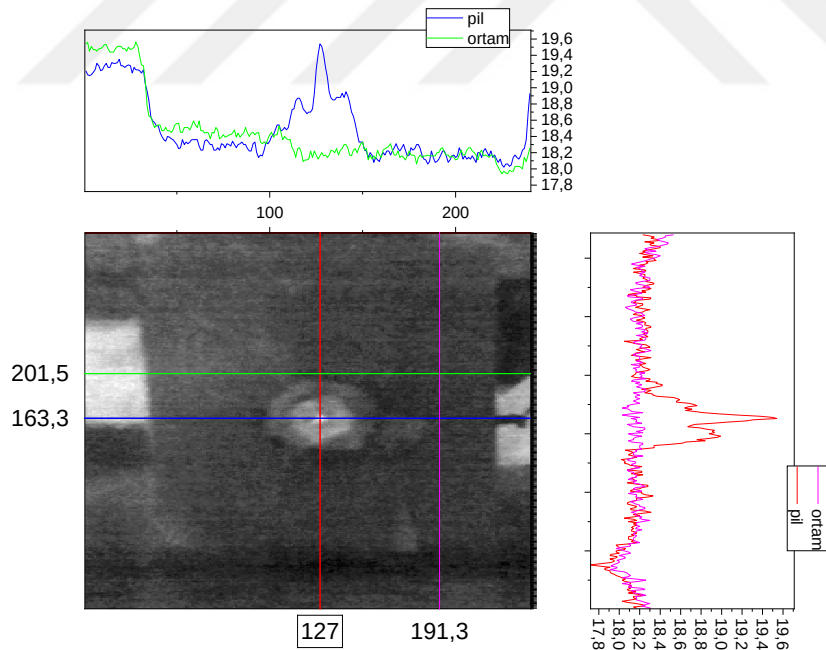
Şekil 3.15 Gerilim yükü ve şarjın IR-termal ölçümleri 40 dakika boyunca 1.5V deşarj sırasındaki ölçümü



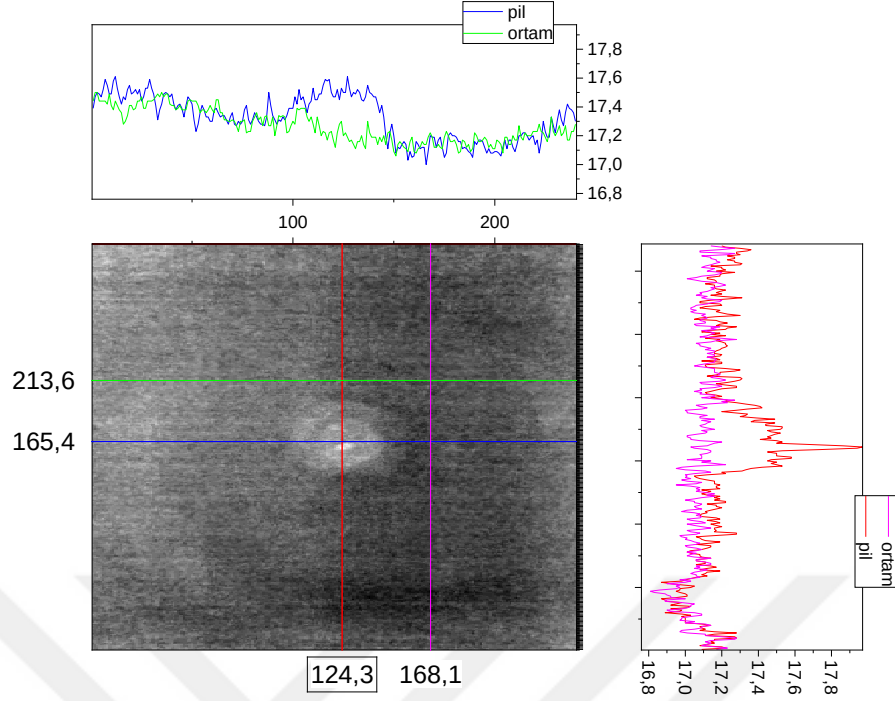
Şekil 3.16 Gerilim yükü ve şarjın IR-termal ölçümleri 60 dakika boyunca 1.5V deşarj sırasındaki ölçümü



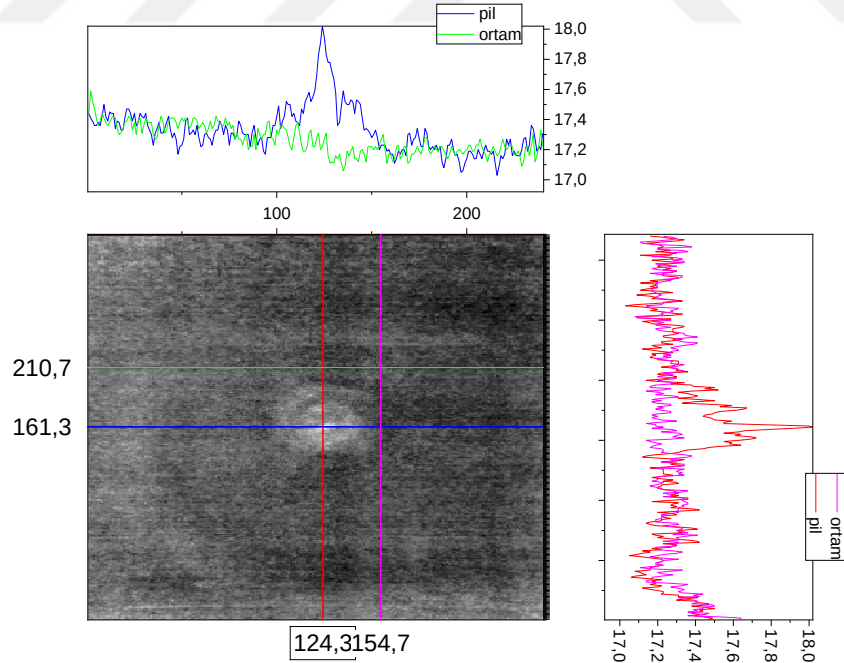
Şekil 3.17 Gerilim yükü ve deşarjın IR-termal ölçümleri 10 dakika boyunca 4V şarj sırasındaki ölçümü



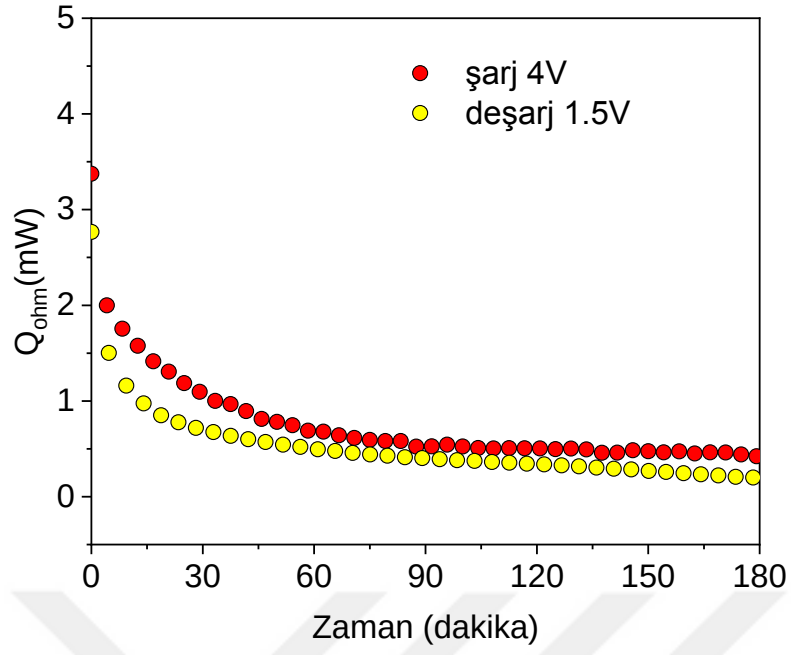
Şekil 3.18 Gerilim yükü ve deşarjın IR-termal ölçümleri 20 dakika boyunca 4V şarj sırasındaki ölçümü



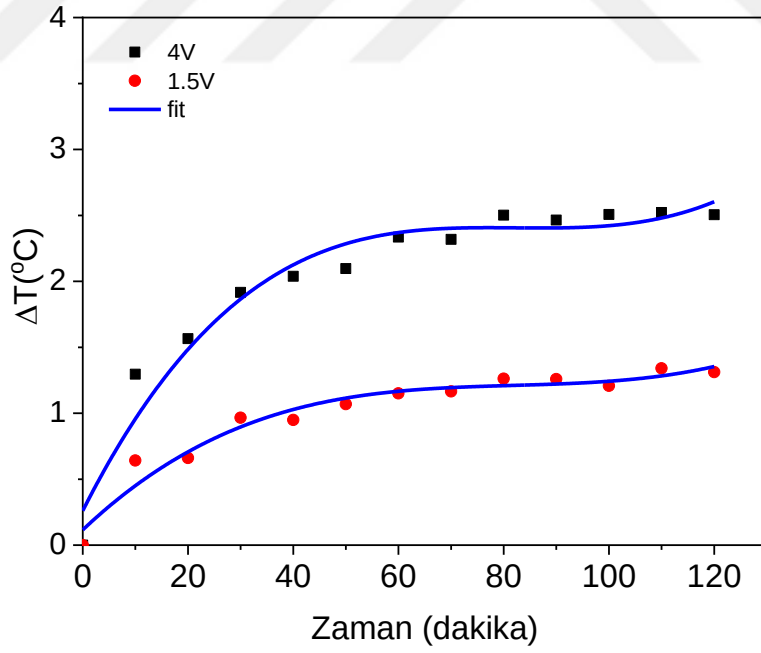
Şekil 3.19 Gerilim yükü ve deşarjın IR-termal ölçümleri 40 dakika boyunca 4V şarj sırasındaki ölçümü



Şekil 3.20 Gerilim yükü ve deşarjın IR-termal ölçümleri 60 dakika boyunca 4V şarj sırasındaki ölçümü



Şekil 3.21 Şarj ve deşarj için Q_{ohm} -Zaman grafiği



Şekil 3.22 $x = 0.2$ hücrelerin şarj ve deşarj için ΔT -t ölçümleri

4. SONUÇ ve YORUM

Tez çalışması kapsamında Na-iyon bataryalarda kullanılan düşük maliyetli ve ucuz olarak elde edilmesi mümkün olan $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ katot malzemesi yüksek sıcaklıkta sıvı azot içerisine ani olarak dökülerek elde edilmiştir. İlk olarak katkısız örneğin üretimi gerçekleştirildikten sonra bu malzemenin batarya özelliklerini iletirmek için Cu katkılanması yapılarak üretimleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen tozların yapısal karakterizasyonu yapılmış ve daha sonra elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir.

$\text{Na}_{0.67}(\text{Mn Fe})_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) malzemesinin XRD kırınım desenleri incelendiğinde bakır katkılanmamış örneğin kristal yapısının P2 tipi P63/mmc simetrisine sahip olduğu ve $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ fazının XRD deseni ile birebir uyduğu görülmektedir. Ancak katkısız örnekde herhangi bir safsızlık fazı görülmemiştir. Bakır katkılanması ile elde edilen XRD kırınım desenlerini incelediğinde ise $x=0.2$ bakır katkılanmasına kadar herhangi bir safsızlık fazının oluşmadığı görülmektedir. $x \geq 0.2$ için yapı içerisinde $\text{Na}_{10}\text{Fe}_{16}\text{O}_{29}$ ve NaCuO safsızlık fazlarının olduğu görülmüştür.

Bakır katkılı üretilen örneklerde bağ oluşum mekanizmalarının anlaşılması için FTIR ölçümleri çok önemlidir. 3 farklı FTIR açısından aktif bölge elde edilmiştir. Çalışmalar incelendiğinde $595\text{-}610\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki piklerin Fe-O ve Na-O bağlarından kaynaklandığı, $874\text{-}879\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlenen piklerin Fe-O-Fe bağları ile ilişkili olduğu ve $1432\text{-}1443\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerinde Mn-O and Fe-O piklerinden kaynaklandığı görülmektedir. CuO bağlarından kaynaklanan pikler incelendiğinde 436, 521, ve 585 cm^{-1} değerlerinde FTIR piki verdiği görülmektedir. CuO bağlarından kaynaklanan piklerin saf malzemede var olan diğer pikler ile üstüste bindiği ortaya çıkmaktadır.

$\text{Na}_{0.67}(\text{Mn Fe})_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) örneklerinin taramalı elektron mikroskopunun (SEM) sonuçları incelendiğinde, katkılama yapılmadan önce taneciklerin küçük olduğu ve katkılama arttıkça boyutlarında büyüme olmuş ve yüzeyler daha pürüzsüzleşmiştir. Katkılama arttıkça birbirine yapışmada dahada artma gözlemlenmiştir. Tane boyutundaki artış yüzey alanı ile alaklı olduğu için pilin performansını etkilemektedir.

Örneklerin CV ölçümleri yapılabilmesi için önce batarya haline getirilmelidir. 1.5-4.3V arasında CV ölçümleri alınmıştır. Katkısız örnek ile üretilen pilin CV ölçümlerinde anodik ve katodik pikler arasında fark oluşmuştur. Teorikte bu farkın oluşmaması gerekmektedir fakat termal dalgalanmaların olmasının bu duruma neden olduğu

düşünülmektedir. Bakır katkılması yapıldığında saf malzeme ile benzer özellikler gözlemlenmiştir. Fakat $x=0.3$ için piklerin yüksekliklerinin azaldığı görülmektedir.

Örneklerin kapasite ölçümleri C/3 şarj/deşarj oranında 100 döngüye kadar ölçülmüştür. Sabit akımda şarj vedeşarj ölçümleri 4.3V ve 1.5V aralığında alınmıştır. Katkısız numuneye ait kapasite-volt grafiğine bakıldığında grafikteki değişim var olan çalışmalar ile benzerlik göstermektedir. Cu katkılması yapılarak alınan ölçüm, katkılama yapılmadan alınan ölçüm ile benzer bir değişim sergilemiştir. Ancak $x = 0.2$ ye kadar benzerlik görülmüştür $x = 0.2$ katkılması ile kapasite değerinin 62.5 mAh/g olarak elde edilmiş ve en yüksek değer olarak kaydedilmiştir. $x = 0.2$ katkılması en iyi batarya performansına sahiptir.

Şarj etme ve boşaltma işlemi sırasında ısı dağılımı, şarj edilebilir piller için önemli bir durumdur. Bu nedenle hücrelerde katot bölgesinde oluşan ısının belirlenmesi geliştirilmelidir. Bu kapsamda 4V ve 1.5V değerlerinde termal görüntüleme ölçümleri alınmıştır ve elde edilen katot materyali ve ortam sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkları ve sıcaklığın arttığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada ilk defa insitu olarak bataryadaki sıcaklık ölçümleri direk katot üzerinden belirlenerek elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında ortaya çıkan ısının hesaplanması yapılmıştır.

Sonuç olarak tez çalışmasında $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katot malzemesine Cu katkılanması yapılması durumunda özellikle kapasite kayıplarının azaldığı gözlenmiştir. Bu durum özellikle bu tür katot malzemelerin ticarileşmesi için iyi bir sonuç vermiştir. Bu konuda daha çok çalışma yapılması, ticarileşme umudunu daha da artırmaktadır. Ayrıca in situ olarak ısısal analizler için bir deneysel düzenek tasarlanmış ve batarya iç sıcaklığı ile etrafındaki sıcaklık farkının farklı olduğu tespit edilmiştir. Özellikle bataryaların ısınma problemlerinin belirlenmesinde yeni bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır ve gelecekte daha yaygın olarak kullanılacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmada kullandığımız elementler doğada bol bulunur bundan dolayı da daha ucuzdur. Aynı zamanda bu elementler doğaya bırakıldıklarında çevreye zarar vermemektedirler. Çevre dostu bu elementler ile yapılan çalışmada hem maliyet düşük, hem de yüksek verim elde edilmiştir

5. KAYNAKLAR

- [1] **J.Y. Hwang & S.T. Myung & Y.K. Sun**, (2017) Sodium-ion batteries: present and future, *Chem. Soc. Rev.* 46 3529–3614.
- [2] **H. Che & S. Chen & Y. Xie & H. Wang & K. Amine & X.-Z. Liao & Z.-F. Ma**, (2017) Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 10 1075–1101.
- [3] **L. Shi & T. Zhao**, (2017) Recent advances in inorganic 2D materials and their applications in lithium and sodium batteries, *J. Mater. Chem. A* 5 3735–3758.
- [4] **S. Guo & J. Yi & Y. Sun & H. Zhou**, (2016) Recent advances in titanium-based electrode materials for stationary sodium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 9 2978–3006.
- [5] **S.P. Ong & V.L. Chevrier & G. Hautier & A. Jain & C. Moore & S. Kim & X. Ma & G. Ceder**, (2011) Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithiumion intercalation materials, *Energy Environ. Sci.* 4 3680–3688.
- [6] **A.K. Shukla & Q.M. Ramasse & C. Ophus & D.M. Kepaptsoglou & F.S. Hage & C. Gammer & C. Bowling & P.A.H. Gallegos, & S. Venkatachalam**, (2018) Effect of composition on the structure of lithium- and manganese-rich transition metal oxides, *Energy Environ. Sci.* 11 830–840.
- [7] **N. Tapia-Ruiz & W.M. Dose & N. Sharma & H. Chen & J. Heath & J.W. Somerville & U. Maitra & M.S. Islam**, (2018) P.G. Bruce, High voltage structural evolution and enhanced Na-ion diffusion in $P2\text{-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{MgxMn}_{2/3}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) cathodes from diffraction, electrochemical and ab initio studies, *Energy Environ. Sci.* 11 1470–1479.
- [8] **N. Yabuuchi & M. Kajiyama & J. Iwatate & H. Nishikawa & S. Hitomi & R. Okuyama**, (2012) et al., *Nat. Mater.* 11 512–517.
- [9] **H. Zhu & K.T. Lee & G.T. Hitz & X. Han & Y. Li & J. Wan**, (2014) et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 4242–4247.
- [10] **K. Park & D. Han & J. Shon & S.G. Doo & S. Lee**, (2014) *RSC Adv.* 5 6340–6344.
- [11] **Katerina E. Aifantis & Stephen A. Hackney & R. Vasant Kumar** (2010) *High Energy Density Lithium Batteries*. ISBN: 978-3-527-32407-1

- [12] **Beaulieu, L.Y. & Eberman, K.W. & Turner, R.L. & Krause, L.J., and Dahn, J.R.** (2001) *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A137.
- [13] **Wolfenstine, J.** (1999) *J. Power Sources*, **79**, 111.
- [14] **Nix, W.D.** (1989) *Metall. Trans.*, **20A**, 2217.
- [15] **A. J. Salkind & D. T. Ferrell, and A. J. Hedges**, “Secondary Batteries 1952–1977,” *J. Electrochem. Soc.* **125**(8), Aug. 1978.
- [16] **V. Sapru.** (2010). *Battery Power*. **14**(4):4–8
- [17] **H. Takeshita**, Proc. 27th Int. Battery Seminar, Fort Lauderdale, FL (March 15–18, 2010).
- [18] **Thomas B. Reddy** *Linden’s Handbook of Fourth edition*
- [19] **J. Chen, C. & Buhrmester, and J. R. Dahn**, (2005). *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, A59
- [20] **J. R. Dahn & J. Jiang & M. D. Fleischauer & C. Buhrmester, and L. J. Krause**, (2005). *J. Electrochem. Soc.* **152**, A1283–A1291
- [21] www.samsungsdi.com/storage/battery/circle/cylindrical-rechargeable-battery.jsp, accessed Dec. 20, 2009.
- [22] www.ubergizmo.com/15/archives/2009/12/panasonic_lithium_ion_battery_enters_production.html, “Panasonic managed to achieve this milestone by relying on its unique Heat Resistance Layer (HRL) technology which forms an insulating metal oxide layer between the positive and negative electrodes, resulting in the battery not overheating should a short circuit occur,” accessed Dec. 20, 2009.
- [23] **M. S. Whittingham & M. B. Dines**, *Surv. Prog. Chem.* **9**, 55 (1980).
- [24] **A. Weiss & Angew. Chem.** **75**, 755–761 (1963).
- [25] **A. Herold**, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 999 (1955).
- [26] **A. Herold**, in *Intercalated Materials*, F. Levy (ed), D. Reidel Publishing, Dordrecht, the Netherlands, 1979, p. 323.
- [27] <http://turkish.lithium-batterypack.com/sale-12271605-original-rechargeable-lithium-ion-battery-3-7v-60ah-63ah-65ah-polymer-battery-cell.html>
- [28] **D. M. Adams**, 1974. *Inorganic Solids*, Wiley, New York,
- [29] **A. R. West & Solid State Chemistry**, Wiley, New York, 1984, pp. 25–29.
- [30] **H. Selig and L. B. Ebert**, (1980). *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* **23**, 281
- [31] **J. R. Dahn & A. K. Sleight & H. Shi & B. M. Way & W. J. Weydanz**, J. N. Reimers, Q. Zhong, and U. von Sacken

- [32] **T. Zheng & J. N. Reimers, and J. R. Dahn, Phys. Rev. B 51, 734–741 (1995).**in “Lithium Batteries—*New Materials, Developments and Perspectives*,” G. Pistoia (ed.) 1994, pp. 1–97.
- [33] file:///C:/Users/Asus/Downloads/PhD_Thesis_kirill_murashko.pdf
- [34] U.S. Patent 4,357,215. U.S. Patent 4,302,518
- [35] **M. R. Palacin & D. Larcher & A. Audemer & N. Sac-Epee & G. G. Amatucci, and J.-M. Tarascon,** (1997). *J. Electrochem.Soc.* **144**, 4226
- [36] https://www.webelements.com/compounds/manganese/manganese_dioxide.html
- [37] **C. Yuan & Y. Zhang & Y. Pan & X. Liu & G. Wang & D. Cao** (2014). Investigation of the intercalation of polyvalent cations (Mg^{2+} , Zn^{2+}) into γ - MnO_2 for rechargeable aqueous battery, *Electrochimica Acta* **116** 404–412
- [38] file:///C:/Users/Asus/Downloads/Synthesis_of_Liion_battery_cathode_materials_via_.pdf
- [39] **Z. Lu & D. D. MacNeil and J. R. Dahn,** (2001) “Layered $Li[Ni_xCo_{1-2x}Mn_x]O_2$ Cathode Materials for Lithium Ion Batteries,” *Electrochemical and Solid State Letters* **4**, A200–A203
- [40] **Z. Lu & D. D. MacNeil, and J. R. Dahn,** (2001). “New Layered Cathode Materials $Li[Ni_xLi_{(1/3-2x/3)}Mn_{(2/3-x/3)}]O_2$ for Lithium Ion Batteries,” *Electrochemical and Solid State Letters* **4**, A191–A194
- [41] **Q. Y. Wang & J. Liu, A. V. Murugan,** (2009). and A. Manthiram, *Journal of Materials Chemistry* **19**, 4965
- [42] https://www.researchgate.net/figure/The-crystal-structure-of-the-layered-form-of-LiCoO2-The-oxygen-ions-form-close-packed_fig2_37996446
- [43] **Kudakwashe Chayambuka & Grietus Mulder & Dmitri L. Danilov, and Peter H. L. Notten** 2018, Sodium-Ion Battery Materials and Electrochemical Properties Reviewed *Adv. Energy Mater.* **8**, 1800079
- [44] **R. J. Bones & D. A. Teagle & S. D. Brooker & F. L. Cullen,** 1989 *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 5.
- [45] **T. Oshima & M. Kajita & A. Okuno,** 2004 *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **1**, 3.
- [46] **C. H. Dustmann,** 2004 *J. Power Sources*, **127**, 2.
- [47] **D. Kundu & E. Talaie & V. Duffort & L. F. Nazar,** 2015, *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 11.
- [48] **L. Marcoux & E. Seo,** 1975.in *New Uses Sulfur* (Ed: J. R. West), American Chemical Society, Washington, DC

- [49] **B. L. Ellis & L. F. Nazar**, 2012, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 16, 4.
- [50] **N. Yabuuchi & K. Kubota & M. Dahbi & S. Komaba**, 2014, *Chem. Rev.* 114, 23.
- [51] **D. A. Stevens & J. R. Dahn**, 2000, *J. Electrochem. Soc.* 147, 4.
- [52] Faradion, Sodium-Ion Technology, <http://www.faradion.co.uk> (accessed: December 2017).
- [53] **J. Barker & R. Heap & N. Roche & C. Tan & R. Sayers**, 2014. Y. Liu, Presented at the 17th International Meeting on Lithium Batteries, IMLB, Como, Italy,
- [54] **S. Kuze & J. Kageura & S. Matsumoto & T. Nakayama & M. Makidera, M. Saka & T. Yamaguchi & T. Yamamoto & K. Nakane**, 2013, *Sumitomo Kagaku* 1.
- [55] Nikkei Asian Review, Sumitomo Electric to Start Supplying Sodium-Ion Batteries, <https://asia.nikkei.com/Business/Companies/Sumitomo-Electric-to-start-supplying-sodiumion-batteries> (accessed: December 2017).
- [56] **B. Nykvist & M. Nilsson**, 2015 *Nat. Clim. Change*, 5, 4.
- [57] **Y. Mido & S. A. Iqbal & M. Satake & M. S. Sethi**, 1994 *Chemistry of S Block Elements*, Discovery Publishing House, New Delhi, India
- [58] **J. Bockris & A. Reddy & M. Gamboa-Aldeco**, 2000. *Modern Electrochemistry, Vol. 2A: Fundamentals of Electrodics*, Plenum Press, New York
- [59] **K. Xu** 2004 *Chem. Rev.*, 104, 4303.
- [60] **E. Jonsson & P. Johansson** 2012, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 10774.
- [61] **K. Xu**, *Chem. Rev.* 2014, 114, 11503.
- [62] **K. Xu**, *Chem. Rev.* 2004, 104, 4303.
- [63] **Y. Matsuda & H. Satake**, 1980 *J. Electrochem. Soc.*, 127, 877.
- [64] **H. Ernst**, *Small Bus. Econ.* 1997, 9, 361.
- [65] **R. Wagner & N. Preschitschek & S. Passerini & J. Leker & M. Winter**, 2013, *J. Appl. Electrochem.* 43, 5.
- [66] **R. Wagner & N. Preschitschek & S. Passerini & J. Leker**, 2014 M. Winter, Presented at the 225th ECS Meeting, Orlando, FL.
- [67] **B. Golembiewski & N. vom Stein & N. Sick & H. D. Wiemhofer**, 2015 *J. Cleaner Prod.*, 87, 800.
- [68] **E. Kendrick & K. L. Smith**, 2017. J. C. Treacher (Sharp Kabushiki Kaisha, Faradion Limited), WO2017073066 (A1),

- [69] **J. C. Treacher & K. L. Smith, E. Kendrick** (Sharp Kabushiki Kaisha, Faradion Limited), WO2017073056 (A1), 2017.
- [70] **Q. Zhou & Q. Meng & J. Yu, J. Ma & S. Qiu** (China Electronic New Energy (Wuhan) Research Institute Co., Ltd.), CN107171021 (A), 2017.
- [71] **Q. Zhou & Q. Meng & S. Qiu & J. Ma & W. Kong** (China Electronic New Energy (Wuhan) Research Institute Co., Ltd.), CN107171020 (A), 2017.
- [72] **K. Nitta & S. Sakai & A. Fukunaga & E. Imazaki & K. Numata** 2017., US2017110756 (A1),
- [73] **H. Nakayama** (Toyota Motor Corp.), 2014. JP2014078351 (A),
- [74] **N. Wang & Z. Bai & Z. Lu & B. Tang** (Univ. Taiyuan Technology) 2017, CN106654268 (A),.
- [75] **H. Wang** (Dongguan Jiaqian New Mat. Tech. Co. Ltd.) 2017. CN106602066 (A),
- [76] **Y. Hu & Y. Li & L. Chen** (Institute of Physics, the Chinese Academy of Sciences), 2017. WO2017070988 (A1),
- [77] **Y. Wang & F. Wang** (Xinyi Zhongnuo New Material Tech Co. Ltd.), 2017. CN107204430 (A),
- [78] **R. Mi & Z. Fu & C. Wang & L. Yuan & M. Liu & M. Zhong & X. Yang, H. Zhao & F. Yang** (Laser Fusion Res. CT China Academy Engineering Physics), 2017. CN106744800 (A),
- [79] **Y. Chen & H. Deng** 2016. (Bsst Tianjin Power Battery Technology Development Co., Ltd), CN105261785 (A),
- [80] **G. Li & C. Chu & Y. Xu & Y. Zhang & M. Wang & R. Liang**, 2017. (Sunwoda Electronics Co. Ltd.), CN106876781 (A),
- [81] **Q. Wang**, 2014. CN104009252 (A),
- [82] **Y. Sumiyama & N. Sakai** 2016. (Sumitomo Bakelite Co.), JP2016136452 (A),
- [83] **D. Nayak & T. Sarkar & N. Vijay Prakash Chaudhary & M. Dixit Bharadwaj & S. Ghosh & V. Adyam** (2017) Electrochemical properties and first-principle analysis of $\text{Na}_x[\text{M}_y\text{Mn}_{1-y}]\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$) cathode *J Solid State Electrochem* 22:1079–1089
- [84] **N. Yabuuchi & M. Kajiyama & J. Iwatate & H. Nishikawa & S. Hitomi & R. Okuyama, et al.**, *Nat. Mater.* 11 (2012) 512–517.
- [85] **H. Zhu & K.T. Lee & G.T. Hitz & X. Han & Y. Li & J. Wan** et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 4242–4247.
- [86] **K. Park & D. Han & J. Shon & S.G. Doo & S. Lee**, *RSC Adv.* 5 (2014) 6340–6344.

- [87] **E. Talaie & V. Duffort & H.L. Smith & B. Fultz & L.F. Nazar**, *Energy Environ. Sci.* 10(2015) 1039–1050.
- [88] **X. Lu & Y. Wang & P. Liu & L. Gu & Y.S. Hu & H. Li**, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16(2014) 21946–21952.
- [89] **G. Singh & J.M. López del Amo & M. Galceran & S. Pérez-Villar & T. Rojo**, *J. Mater.Chem. A* 3 (2015) 6954–6961.
- [90] **S. Kalluri & K.H. Seng & W.K. Pang & Z. Guo & Z. Chen & H.K. Liu**, et al., *ACS Appl. Mater.Interfaces* 6 (2014) 8953–8958.
- [91] **Y. Bai & L. Zhao & C. Wu & H. Li & Y. Li & F. Wu**, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 2857–2865.
- [92] **B. Mortemard de Boisse & D. Carlier & M. Guignard & L. Bourgeois & C. Delmas**, *Inorg.Chem.* 53 (2014) 11197–11205.
- [93] **W.K. Pang & S. Kalluri & V.K. Peterson & N. Sharma & J. Kimpton & B. Johannessen**, et al., *Chem. Mater.* 27 (2015) 3150–3158.
- [94] **C. Delmas & C. Fouassier & P. Hagenmuller**, *Physica B* 99 (1980) 81–85.
- [95] **K. Park & D. Han & H. Kim & W. Chang & B. Choi & B. Anass**, et al., *RSC Adv.* 4 (2014) 22798–22802.
- [96] **J. Chen & S. Zhong & X. Zhang & J. Liu & S. Shi & Y. Hu & L. Wu** (2017) High performance of hexagonal plates $\text{P2-Na}_2/3\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ cathode material synthesized by an improved solid-state method *Materials Letters* 202 21–24
- [97] **M. Guan & J. Chen & X. Zhang & L. Yang & B. Wang & S. Zhong** (2019). Yarn-ball-shaped $\text{P2-Na}_2/3\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ nanofibers prepared by magnetic-assisted electrospinning method as high-performance cathode material for Na-ion batteries, *Materials Letters* 254 , 24–27
- [98] **M. H. Han & B. Acebedo & E. Gonzalo & P. S.Fontecoba & S. Clarke & D. Saurel T. Rojo** (2015) Synthesis and Electrochemistry Study of P2- and O3-phase $\text{Na}_2/3\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ *Electrochimica Acta* 182 1029–1036
- [99] **Y. Sui & Y. Hao & X. Zhang & S. Zhong & J. Chen & J. Li & L. Wu** (2020) Spray-drying synthesis of $\text{P2-Na}_2/3\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ with improved electrochemical properties, *Advanced Powder Technology*, 31 190–197
- [100] **W. Kong & H. Wang & L. Sun & C. Su & X. Liu** (2019) Understanding the synergic roles of MgO coating on the cycling and rate performance of $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ cathode, *Applied Surface Science* ,497 143814

- [101] **S. Chu & Y. Chen & J. Wang & J. Dai & K. Liao & W. Zhou & Z. Shao** (2019) A cobalt and nickel co-modified layered $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ with excellent cycle stability for high-energy density sodium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 775,383e392
- [102] **H. Wang & R. Gao & Z. Li & L. Sun & Z. Hu & X. Liu** (2018). Different Effects of Al Substitution for Mn or Fe on the Structure and Electrochemical Properties of $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ as a Sodium Ion Battery Cathode Material, Cite This: *Inorg. Chem.* , 57, 5249–5257
- [103] **J. Park & G. Park & H. H. Kwak & S. Hong & J. Lee** (2018) Enhanced Rate Capability and Cycle Performance of Titanium- Substituted P2-Type $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ as a Cathode for Sodium-Ion Batteries, *ACS Omega* , 3, 361–368
- [104] **V. Duffort & E. Talaie & R. Black & L. F. Nazar** (2015). Uptake of CO_2 in Layered $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$: Insertion of Carbonate Anions, *Chem. Mater.* 27, 2515–2524
- [105] **E. Talaie & V. Duffort & H. L. Smith & B. Fultz & L. F. Nazar** (2015) Structure of the high voltage phase of layered $\text{P2-Na}_{2/3}\text{[Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}]\text{O}_2$ and the positive effect of Ni substitution on its stability, *Energy Environ. Sci.*, 8, 2512—2523
- [106] **L. Yanga & S. Luob & Y. Wanga & Y. Zhana & Q. Wang & Y. Zhang & X. Liu & W. Mu & F. Teng** (2021). Cu-doped layered P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{xCu}_\text{x}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ cathode electrode material with enhanced electrochemical performance for sodium-ion batteries, *Chemical Engineering Journal* 404 126578
- [107] **V. H. Nguyen & M. L. Nguyen & H. P. Tran & V. M. Tran & Nhan T. Tran & M. L. P. Le** (2020). *J Solid State Electrochem* doi.org/10.1007/s10008-020-04851-4
- [108] **Altin S. & Altundağ S. & Altin E. & Harfouche M. & Bayri A.**, 2020 An investigation of the improvement in energy storage performance of $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ by systematic Al-substitution, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*; 31:14784–14794
- [109] **Guan M. & Chen J. & Zhang X. & Yang L. & Wang B. & Zhong S.**, 2019 Yarn-ball-shaped $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ nanofibers prepared by magnetic-assisted electrospinning method as high-performance cathode material for Na-ion batteries, *Materials Letters*;254:24–27

- [110] **Altin S. & Altundag S. & Altin E. & Oz E. & Harfouche M. & Bayri A.**, 2020 Investigation of Ti-substitution effects on structural and electrochemical properties of $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ battery cells, *Int J Energy Res.*; 44: 11794-11806
- [111] **Xu J. & Chou S.-L. & Wang J.-L. & Liu H.-K. & Dou S.-X.**, 2013 Layered $\text{P2-Na}_{0.66}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ Cathode Material for Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *ChemElectroChem.*;1:371-374
- [112] **Singh G. & López del Amo J. M. & Galceran M. & Pérez-Villar S. & Rojoa T.**, 2015 Structural evolution during sodium deintercalation/intercalation in $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$, *Journal of Materials Chemistry*;3:6954-6961
- [113] **Han M. H. & Acebedo B. & Gonzalo E. & Fontecoba P. S. & Clarke S. & Saurel D. & Rojoa T.**, 2015 Synthesis and Electrochemistry Study of P2- and O3-phase $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, *Electrochimica Acta.*;118:1029-1036
- [114] **Ding C. & Nohira T. & Hagiwara R.**, 2017 Charge-discharge performance of $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ positive electrode in an ionic liquid electrolyte at 90 °C for sodium secondary batteries, *Electrochimica Acta.*;231:412-416
- [115] **Nayak D. & Sarkar T. & Chaudhary N. V. P. & Bharadwaj M. D. & Ghosh S. & Adyam V.**, 2018 Electrochemical properties and first-principle analysis of $\text{Na}_x[\text{MyMn}_{1-y}]\text{O}_2$ (M = Fe, Ni) cathode, *J Solid State Electrochem.*;22:1079–1089
- [116] **Park J.-ki & Park G.-g. & Kwak H. H. & Hong S.-T. & Lee J.-won**, 2018 Enhanced Rate Capability and Cycle Performance of TitaniumSubstituted P2-Type $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ as a Cathode for Sodium-Ion Batteries, *ACS Omega* ;3: 361–368.
- [117] **Sommerfeld M. & Schmalfu S.** 2020 Analysis and optimisation of particle mixing performance in fluid phaseresonance mixers based on Euler/Lagrange calculations, *Advanced Powder Technology.*;31:139–157
- [118] **Santos Pereira A. P. Dos & Silva M. H. P. Da & Júnior É. P. L. & Santos Paula A. Dos & Tommasini F. J.** **Processing** 2017;and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste, *Materials Research* 20:411-420
- [119] **Dimitrakopoulou M. & Huang X. & Krohnert J. & Teschner D. & Praetz S. & Schlesiger C. & Malzer W. & Janke C. & Schwab E. & Rosowski F. & Kaiser H. & Schunk S. & Schlogl R. & Trunschke A.**, 2018 Insights into structure and dynamics of (Mn,Fe) O_x -promoted Rh nanoparticles, *Faraday Discuss.*;208:207-225.
- [120] NIST Standard Reference Database Number 69, DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303>

- [121] **Toby B. H. & EXPGUI**, 2001 a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Cryst.*;34: 210-213
- [122] **Toby B. H. & Von Dreele R. B.**, 2013 GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, *J. Appl. Cryst.*;46: 544–549.
- [123] **Azimirad R. & Safa S. & Akhavan O.**, 2015 Hydrothermally Synthesized CuO Powders for Photocatalytic Inactivation of Bacteria, *Acta Physica Polonica A*;127:1727-1731
- [124] **Zhang Y. & Kim., Feng G. & Wang Y. & Liu L. & Ceder G. & Li X.**, 2018 The interaction between Cu and Fe in P2-type Na_xTMO_2 cathodes for advanced battery performance, *J. Electrochem. Soc.*;165:A1184-A1192
- [125] **Li L. & Wang H. & Han W. & Guo H. & Hoser A. & Chai Y. & Liu X.**, 2018 Understanding oxygen redox in Cu-doped P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials for Na-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*;165:A3854-A3861
- [126] **Nguyen V. H. & Nguyen M. L. & Tran H. P. & Tran V. M. & Tran N. T. & Le M. L. P.**, Cu-doped $\text{NaCu}_{0.05}\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ as promising cathode material for Na-ion batteries: synthesis and Characterization, *Journal of Solid state Electrochemistry*, article in press
- [127] **Yang L. & Luo S-h. & Wang Y. & Zhan Y. & Wang Q. & Zhang Y. & Liu X. & Mu W. & Teng F.**, 2021 *Chemical Engineering Journal*:404;126578
- [128] **Yang Y. & Wang Z. & Jiang J. & Bian H. & Mao N. & Guo L.**, (2019) Effects of different charging and discharging modes on thermal behavior of lithium ion batteries, *Fire and Materials*. 1–10. DOI: 10.1002/fam.2778
- [129] **Sato N.** 2001 Thermal behavior analysis of lithium-ion batteries for electric and hybrid vehicles, *Journal of Power Sources*;99;70-77
- [130] **Christen R. & Rizzo G. & Gadola A. and Stöck M.**, 2017 Test Method for Thermal Characterization of Li-Ion Cells and Verification of Cooling Concepts, *Batteries.*; 3
- [131] **Abdul-Quadir Y. & Laurila T. & Karppinen J. & Jalkanen K. & Vuorilehto K. & Skogström L. and Paulasto-Kröckel M.**, 2014 Heat generation in high power prismatic Li-ion battery cell with LiMnNiCoO_2 cathode material, *Int. J. Energy Res.*;38:1424–1437
- [132] **Liu G. & Ouyang M. & Lu L. & Li J. & Han X.**, 2014 Analysis of the heat generation of lithium-ion battery during charging and discharging considering different influencing factors, *J Therm Anal Calorim.*;116:1001-1010

- [133] **Zhang Y.& Zhang R. and Huang Y.**, 2019 Air-Stable Na_xTMO_2 Cathodes for Sodium Storage. *Front. Chem.*;7:335
- [134] **Chen M.& Zhang Y.& Xing G. and Tang Y.**, 2020 Building High Power Density of Sodium-Ion Batteries: Importance of Multidimensional Diffusion Pathways in Cathode Materials, , *article in press*
- [135] **He F.& Li X.& Ma L.**, 2014 Combined experimental and numerical study of thermal management of battery module consisting of multiple Li-ion cells, *International Journal of Heat and Mass Transfer*;72: 622–629
- [136] **Duffort V.& Talaie E.& Black R., and Nazar L. F.**, 2015 Uptake of CO_2 in Layered $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$: Insertion of Carbonate Anions, *Chem. Mater.*;27: 2515-2524.

6. ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad :Keziban KORKUSUZ

Doğum Tarihi ve Yeri :

e-posta

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, İnönü Üniversite, Fen-Edebiyat Fakülte, Fizik Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2021, İnönü Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı

