

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

**SODYUM BAZLI JETON PİL ÜRETİMİ VE PERFORMANS ANALİZLERİNİN
İNCELENMESİ**



YÜKSEK LİSANS

Ersin ALTUNDAĞ

Enerji Bilimi ve Teknolojileri Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serdar ALTIN

NİSAN 2021

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

**SODYUM BAZLI JETON PİL ÜRETİMİ VE PERFORMANS ANALİZLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ErsinALTUNDAĞ
(36193628015)**

Enerji Bilimi ve Teknolojileri Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serdar ALTIN

NİSAN 2021

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemedi beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr.Serdar ALTIN'na,

Çalışmalarında ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalışmalarım süresince de benden her türlü desteklerini aileme,

Bu Tez çalışması TÜBİTAK-119M169 nolu ve İnönü Üniversitesi BAP birimine FYL-2020-2094 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

teşekkür ederim.



ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “SODYUM BAZLI JETON PİL ÜRETİMİ VE PERFORMANS ANALİZLERİNİN İNCELENMESİ” 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.

Ersin ALTUNDAĞ



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Pil Nedir?.....	3
1.2 Pillerin Çalışma Prensipleri	4
1.3 Pilin Tarihsel Gelişimi.....	5
13.1 Şarj Edilebilir Pillerin keşfi	7
1.4 Sodyum Piller için Katot malzemeleri	8
1.4.1 Na Katmanlı Oksitler.....	9
1.4.2 $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$ ve Türevleri.....	10
1.4.3 $\text{Na}_{1-x}\text{CoO}_2$ ve Türevleri.....	12
1.4.4 $\text{Na}_{1-x}\text{NiO}_2$ ve Türevleri.....	14
1.4.5 $\text{Na}_{1-x}[\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$ ($x \leq 0.3$) ve Türevleri.....	17
1.4.6 İki veya üç katman geçiş metal oksitler.....	20
1.5 Anot Materyalleri	21
1.5.1 Karbon bazlı anot malzemeleri.....	21
1.5.2 Metaller / alaşımlar	23
1.6 Elektrolitler	23
1.6.1 Organik Elektrolitler.....	23
1.7 Sulu Elektrolitler	26
1.8 Tezin Amacı	26
2. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM.....	28
2.1. $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Si}$) ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) Örneklerinin Hazırlanması	28
2.2 $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Si}$) ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) Örneklerinin Analizleri	29
2.2.1 DTA ve TG analizleri	29
2.2.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi	30
2.2.3 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi.....	30
2.2.4 FTIR Spektroskopisi Ölçümleri	31
2.3 Jeton Pil Hazırlanması	31
2.3.1 $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Si}$) ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) Örneklerinin Katot Haline Getirilmesi.....	31
2.3.2 Pil Bileşenlerinin Bir Araya Getirilmesi	33
2.3.3 Döngüsel Voltmetri (CV) Analizi	34
2.3.4 Çevrim Performansı Analizi.....	34

2.3.5 Sıcaklığa bağlı Çevrim performans ölçümleri	35
3. ANALİZ SONUÇLARI	37
3.1 DTA – TGA Sonuçları	37
3.2 XRD Sonucu	40
3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları	43
3.4 FTIR Sonuçları.....	50
3.5 Döngüsel Voltametri (CV) Analiz Sonuçları	52
3.6 Çevrim Performansı Analiz Sonuçları	55
4. SONUÇ VE YORUM.....	67
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	75



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin a , c , c/a ve V parametreleri.	42
--	----

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Zaman içinde konuya göre yayın sayısı, veriler (Li, Na ve K)	2
Şekil 1.2: Pil ve pil paketinin şematik gösterimi.	3
Şekil 1.3: Li-iyon pillerin şematik diagramı	4
Şekil 1.4: Bağdat pilli	6
Şekil 1.5: Galvani'nin kurbağa bacağıyla yaptığı deney	6
Şekil 1.6: Volta'nın yığını.	7
Şekil 1.7: a). P2 tipi, b). O2 tipi, c). O3 tipi ve d). P3 tipi için katmanlı Na oksitleri (Na_xTMO_2) için kristal yapılarının şematik gösterimi. Mavi ve sarı toplar, sırasıyla geçiş metalini ve Na iyonlarını temsil eder	9
Şekil 1.8: a). O3- $\text{Na}[\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{O}_2$ 'nin şarj ve deşarj eğrileri . b). $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Na}[\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}]\text{O}_2$ döngü performansı.....	11
Şekil 1.9: NaCoO_2 ve LiCoO_2 'nin kristal yapısı (uzay grubu $R\bar{3}m$).....	12
Şekil 1.10: NaCoO_2 'nin a) Farklı C oranlarında kapasite oranları. b) 0.1 C'de şarj-deşarj kapasitesi.....	13
Şekil 1.11: a). Na hücrelerinde 12mA g^{-1} oranında NaFeO_2 , $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ ve NaCoO_2 'nin şarj/deşarj eğrileri. b). 50 döngü için deşarj kapasitelerindeki değişiklikler gösterilmiştir	14
Şekil 1.12: Monoklinik- NaNiO_2 'nin kristal yapısı (uzay grubu $C/2m$)	15
Şekil 1.13: NaNiO_2 'nin C/10'da 20 döngülük kapasite değerleri a). 1,25–3,75 V b). 2,0– 4,5 V aralığında	16
Şekil 1.14: Al katkılı örneklerin kapasite grafikleri	19
Şekil 1.15: a) $x=0.07$ Ti katkılı için şarj-deşarj grafiği, b) Ti katkılı örneklerin 100 döngülük kapasite grafikleri, c) Ti katkılı örneklerinin 100 döngüde kapasite değişimleri ve kapasite kayıp oranları	20
Şekil 1.16: LIB'ler ve NIB'lerde grafit elektrotların kapasite değerleri.....	22
Şekil 1.17: Sert karbon'un Na metaline karşı kapasite grafiği	22
Şekil 1. 18: Çeşitli çözücüler içinde PC ve NaClO_4 ile çeşitli tuzların elektrokimyasal potansiyel kararlılığı	25
Şekil 2.1: Yüksek dereceli ısıtma işlem fırını.....	29
Şekil 2.2: Steper motor kontrollü serme cihazı.....	32
Şekil 2.3: a). Kurutma işlemlerinin yapıldığı etüv b). Katot kesme aleti.	32

Şekil 2.4: Pil bileşenlerinin bir araya getirilmesi için gerekli ortamı sağlayan Glove-box.	33
Şekil 2.5: a) Cr2032 Pil bileşenleri ve b) dizimi.	34
Şekil 2.6: Döngü performansı için kullanılan sistem.	35
Şekil 2.7: Sıcaklığa bağlı Çevrim performans ölçümleri için kullanılan cihaz.	36
Şekil 3.1: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ 'nin DTA grafiği.	37
Şekil 3.2: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ 'nin TGA grafiği.	38
Şekil 3.3: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Si) (x= 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10) örneklerinin DTA grafiği.	39
Şekil 3.4: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Si) (x= 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10) örneklerinin TGA grafiği.	39
Şekil 3.5: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ için Rietvelt-refinement yöntemi ile GSAS-II programından elde edilen teorik, deneysel ve deney- teori arasındaki fark grafikleri.	40
Şekil 3.6: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ (x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50) örneklerinin XRD kırınım deseni.	41
Şekil 3.7: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin a ve c parametrelerinin fit eğrisi.	43
Şekil 3.8: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ örneğinin a). 10.00 kx büyüklüğünde SEM görüntüsü, b). SEM görüntüsü kullanılarak hesaplanan ortalama tanecik boyutu grafiği.	44
Şekil 3.9: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,49}\text{Si}_{0,01}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.	44
Şekil 3.10: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,48}\text{Si}_{0,02}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.	44
Şekil 3.11: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,47}\text{Si}_{0,03}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.	45
Şekil 3.12: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,46}\text{Si}_{0,04}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.	45
Şekil 3.13: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,45}\text{Si}_{0,05}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.	45
Şekil 3.14: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,44}\text{Si}_{0,06}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.	46
Şekil 3.15: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,43}\text{Si}_{0,07}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.	46
Şekil 3.16: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,42}\text{Si}_{0,08}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.	46

Şekil 3.17: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,41}\text{Si}_{0,09}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.	47
Şekil 3.18: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,40}\text{Si}_{0,10}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.	47
Şekil 3.19: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,35}\text{Si}_{0,15}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.	47
Şekil 3.20: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,25}\text{Si}_{0,25}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.	48
Şekil 3.21: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}_{0,5}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.	48
Şekil 3.22: Üretilen $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Si) a) x= 0.01, b) x=0.02, c) x=0.03, d) x=0.04, e) x=0.05, f) x=0.06, g) x=0.07, h) x=0.08, ı) x=0.09, k) x=0.10) örneklerinin tanecik boyutu grafiği.	50
Şekil 3.23: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ 'nin FTIR spektrumlar sonuçları.	51
Şekil 3.24: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Si) (x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50) FTIR grafiği.	51
Şekil 3.25: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ (x= 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50) örneklerinin CV analiz grafiği.	54
Şekil 3.26: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ örneğinin deşarj kapasitesi grafiği.	55
Şekil 3.27: Sırası ile a), c), d), f), h), i), l), n), p), s), u), v) ve y) $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50) örneklerinin 1.5-4.0 V aralığında C/3 tarama hızında 100 döngülük voltaj- deşarj kapasiteleri ve b), ç), e), g), ı), k), m), o), r), t), w), x) ve z) grafikleri bu pillere ait kapasite-döngü sayısı grafiklerini göstermektedir.	59
Şekil 3.28: Oda sıcaklığındaki $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50) örneklerinin 100 döngülük kapasite grafikleri.	60
Şekil 3.29: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50) örneklerinin farklı C'lerde kapasite değerleri.	61
Şekil 3.30: a). $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,49}\text{Si}_{0,01}\text{O}_2$, b). $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,47}\text{Si}_{0,03}\text{O}_2$, c). $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,45}\text{Si}_{0,05}\text{O}_2$ d). $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,43}\text{Si}_{0,07}\text{O}_2$, e). $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,40}\text{Si}_{0,10}\text{O}_2$ örneklerinin 10^0C 'de 1.5-4.0 V aralığında C/2 tarama hızında 100 döngülük voltaj - deşarj kapasiteleri.	62

Şekil 3.31: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$) örneklerinin $C/2$ ve 10^0 C' 'de Si katkılmasına göre kapasite grafikleri.	63
Şekil 3.32: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$) örneklerinin $10^0 C'$ 'de ilk kapasite ve 100 döngü sonundaki kapasite değerleri ve kapasite kayıp oranları.	63
Şekil 3.33: a). $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$, b). $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Si}_{0.03}\text{O}_2$, c). $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, d). $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Si}_{0.07}\text{O}_2$ e). $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Si}_{0.10}\text{O}_2$ örneklerinin $50^0 C'$ 'de 1.5-4.0 V aralığında $C/2$ tarama hızında 100 döngülük voltaj- deşarj kapasiteleri	64
Şekil 3.34: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$) örneklerinin $C/2$ ve $50^0 C'$ 'de Si kapasite grafikleri.	65
Şekil 3.35: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$) örneklerinin $50^0 C'$ 'de ilk kapasite ve 100 döngü sonundaki kapasite değerleri ve kapasite kayıp oranları.	66

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

Q	: Kapasite
n	: Elektron Sayısı
F	: Faraday Sabiti
M	: Elektroaktif Bileşenin Hücredeki Kütlesi
X	: Mol Miktarı
E	: Potansiyel
R	: Elektriksel Direnç
T	: Sıcaklık (K)
e	: Elektron yükü
m	: Kütle
SIB	: Sodyum iyon piller
LIB	: Lityum iyon piller
HEV	: Hibrit elektrikli araçlar
PHEV	: Takılabilir hibrit elektrikli araçlar
EV	: Elektrikli araçlar
Ah	: Amper-saat
mAh	: Mili amper-saat
Wh	: Waat-saat
kWh	: Killowaat-saat
BEV	: Bataryalı Elektrikli Taşıtlar
XRD	: X-ışınımı Kırınımı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	: Kızıl Ötesi Spektroskopisi
Cv	: Döngüsel Voltmetri
PVDF	: Polivinilidin Florür

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SODYUM BAZLI JETON PİL ÜRETİMİ VE PERFORMANS ANALİZLERİNİN İNCELENMESİ

Ersin ALTUNDAĞ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Enerji Bilimi ve Teknolojileri Anabilim Dalı

75+XIIsayfa

2021

Danışman: Prof. Dr. Serdar ALTIN

Si katkılı $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örnekleri başarılı bir şekilde üretildi ve yapısal özellikleri için x-ışını kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ölçümleri yapılmıştır. XRD analizinde amorf bir yapı ve Si katkısıyla safsızlık pikleri gözlenmiştir. Ek olarak hücre parametreleri Si katkısıyla neredeyse hiç değişmemiştir. Si katkılı piller, katkısız pillerin CV'si ile benzer döngüsel voltametri (CV) grafikleri göstermiştir. Oda sıcaklığında sabit akım için şarj / deşarj döngüsü ölçümlerine göre, en az kapasite kaybı $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.48}\text{Si}_{0.02}\text{O}_2$ örneğinde elde edilmiştir. Döngü ölçümleri de 50 ° C'de incelenmiş ve elektrokimyasal özelliklerin sıcaklıkla değiştiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, Si-modifikasyonu

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THE PRODUCTION SODIUM-BASED COIN CELL BATTERY AND PERFORMANCE ANALYSIS

Ersin ALTUNDAĞ

Inonu University
Institute of Science
Department of Energy Science and Technologies

75+XII sayfa

2021

Supervisor: Prof. Dr.Serdar ALTIN

Si-modified $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ samples were successfully produced, and their structural properties were examined by x-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) measurements. The XRD analysis showed an amorphous structure, and peaks representing impurities were observed due to Si modification. Furthermore, the lattice parameters were almost unchanged with the addition of Si. The Si-modified cells show similar cycling voltammetry (CV) graphs with the CV of the undoped cells. According to charge/discharge cycling measurements for constant current at room temperature, the lowest capacity fade was obtained for $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.48}\text{Si}_{0.02}\text{O}_2$. The cycling measurements were also investigated at 50°C, and it was observed that the electrochemical properties was changed with temperature.

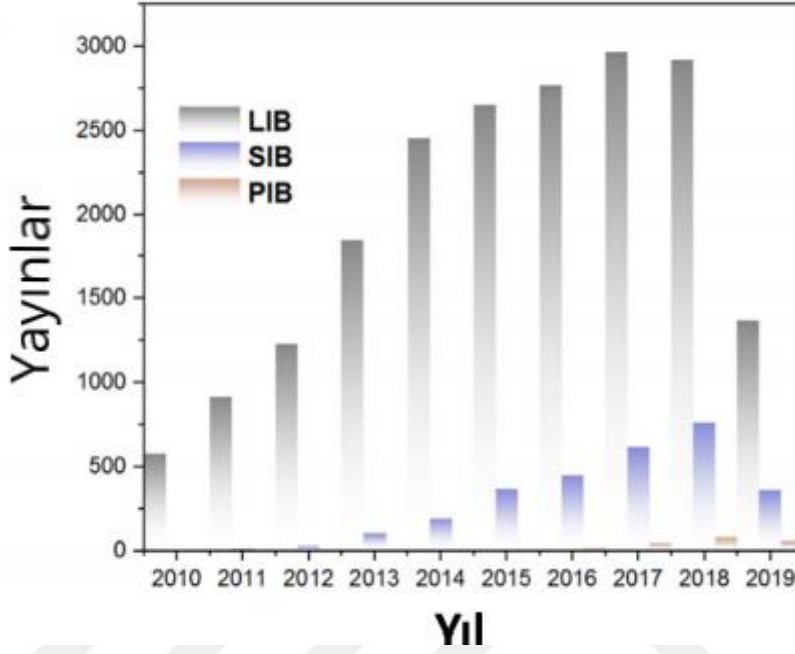
Keywords: $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, Si-modification

1.GİRİŞ

Fosil yakıtlar, dünya çapında en yaygın kullanılan enerji kaynağıdır. Fosil yakıt üretimi ile ilgili kaynakların tükenmesi, çevre kirliliği ve siyasi sorunlarla ilgili riskler, rüzgar, güneş ve su gibi çeşitli aralıklı yenilenebilir ve daha temiz enerji kaynaklarının hızla ortaya çıkmasına neden olmuştur [1]. Enerji depolama, artan enerji talebinin bir sonucu olarak, rafine fosil yakıtların fiyatındaki büyük artışlar ve bunların kullanımının çevresel sonuçlarıyla birlikte, son on yılda büyüyen küresel bir endişe haline gelmiştir. Bu durum hem enerji üretimi hem de depolama için çevreye duyarlı alternatif kaynaklara yönelik adımları artırmıştır. Rüzgar ve güneş enerjisiyle üretilen elektrik birçok sanayileşmiş ülkede giderek daha popüler hale gelse de, bu kaynaklar sürekli enerji sağlayamazlar; dolayısıyla enerji depolama sistemleri, yük seviyelendirme için, yani elektrik şebekesi tarafından ihtiyaç duyulana kadar enerjinin depolanması için gereklidir. Bununla birlikte Hibrit elektrikli araçların (HEV'ler), takılabilir hibrit elektrikli araçların (PHEV'ler) ve tamamen elektrikli araçların (EV'ler) pratik kullanımını gerçekleştiren taşınabilir enerji çözümleri, fosil yakıtlara bağımlılığı daha da azaltacaktır [2].

Li-ion pillerin uzun vadede dünyanın taşınabilir enerji depolama ihtiyaçlarını karşılayamayacağı ile ilgili bir çok öngörü vardır. Bazı uygulamalar için (nakliye ve şebeke gibi) Li-ion pillerin şu anda maliyetleri oldukça yüksektir ve Li-ion pillerde kullanılan bazı geçiş metallerinin rezervlerinin sınırlı olması ilerki yıllarda sorun haline gelebilir [3]. Sodyum, yer kabuğundaki lityumdan çok daha fazla bir bolluğa sahiptir (23600 ppm ve 20 ppm). Sodyum ve potasyumun lityumun üstünlükleri dikkate alındığında, yenilenebilir enerji depolaması için lityuma göre düşük maliyetli sodyum iyon pillerin (SIB) ve potasyum iyon pillerinin geliştirilmesi için büyük bir potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir. Sodyum, potasyumdan daha küçük bir atom yarıçapına sahiptir, bu da uygun Na barındıran katotları ve SIB için anotların geliştirilmesine olanak sağlar. Ticari bir perspektiften bakıldığında, LIB'lerdeki anot malzemelerinin vazgeçilmez bakır akım toplayıcısı SIB'de çok daha ucuz alüminyum ile değiştirilebilir, çünkü sodyum alüminyum ile alaşım yapmaz. SIB ve LIB arasındaki benzer kimya ve üretim teknolojileri göz önüne alındığında SIB, mevcut altyapıların ve gelişmiş LIB üretim teknolojilerinin avantajlarından yararlanabilir. $\text{Na} / \text{Na}^+ (-2.71 \text{ V})$ redoks çiftinin potansiyeli Li / Li^+ 'dan (-3.04 V) sadece 330 mV daha yüksektir ve bu da yüksek voltajlı SIB'nin geliştirilmesini mümkün kılar. Bununla birlikte, Na'nın (1.02 Å) iyonik yarıçapı Li'ninkinden (0.76 Å) çok

daha büyüktür ve Na^+ için yeterli kapasiteye ve iyi döngüye sahip uygun kristalli konak materyal bulmayı zorlaştırabilir. Bu konu hakkında son zamanlarda oldukça fazla bilimsel yayın yapılmıştır. LIB yayınları SIB'den çok daha fazla olsada, SIB ile ilgili yayınlar son yıllarda önemli ölçüde artmıştır (Şekil 1.1) [4].



Şekil 1.1: Zaman içinde konuya göre yayın sayısı, veriler (Li, Na ve K) [4].

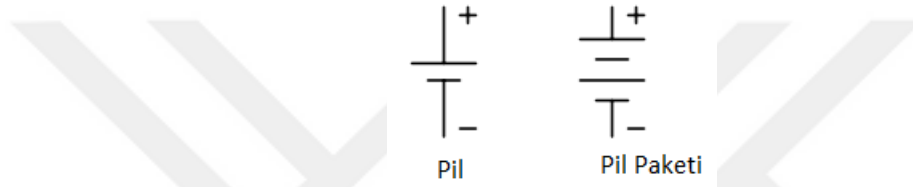
SIB'lerin maliyet ve neredeyse sınırsız kaynaklar açısından LIB'lere göre benzersiz avantajları nedeniyle, SIB'lere olan ilgi son birkaç yılda önemli ölçüde artmıştır. Bu, SIB'ler hakkındaki yayınların sayısındaki hızlı artışta yansıtılmaktadır. Yalnızca 2012-2014'te yayınlanmış sekiz inceleme makalesi olduğunu görülmektedir. Bu incelemeler, yalnızca elektrot malzemeleri veya elektrot malzemeleri artı elektrolitler üzerine odaklanmıştır. Bununla birlikte, bağlayıcılar, katkı maddeleri ve katı elektrolit arayüz (SEI) tabakası oluşumundaki gelişmeler ve zorluklar henüz bilimsel çalışmalar açısından yeterli seviyeye ulaşmamıştır. Yakın gelecekte dayanıklı ve yüksek performanslı SIB'lerin rasyonel tasarımında yeterince ilerlenerek güllük hayatımızda yerini almasını ümit ediyoruz [5].

Organik elektrolitler daha yüksek hücre voltajları sağlayabildiğinden SIB'lerde de kullanı araştırılmaktadır. Bununla birlikte, üretim maliyetlerini azaltacağı için SIB'ler için sulu bir elektrolit çalışmaları da yapılmaktadır. Sulu bir sistemin yanmazlığı daha yüksek

güvenlik sağlayabilir ve sonuç olarak pilin iç direncini azaltacak olan sulu çözeltilerin yüksek iletkenliği nedeniyle genel performans geliştirilebilir [6].

1.1 Pil Nedir?

Piller, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen en küçük elektrokimyasal birimlerdir ve pilleri yapmak için seçilen kimyasalların ve bileşiklerin kombinasyonuna bağlı bir voltaj sağlarlar. Piller iki gruba ayrılırlar. Tek kullanımlık pillere birincil piller ve şarj edilebilir pillere ikincil piller denir. Piller veya pil paketleri, hücre gruplarından oluşurlar. Elektronik açıdan pil ve pil paketi için şematik semboller Şekil 1.2'de gösterilmektedir.



Şekil 1.2: Pil ve pil paketinin şematik gösterimi.

Piller, bir yük devresine güç sağlamak için elektrik yükünü depolar ve iletebilirler. Pillerin nominal şarj kapasitesi, bir pilin tutabileceği amper-saat (Ah) veya mili amper-saat (mAh) cinsinden şarj miktarını belirtir [7].

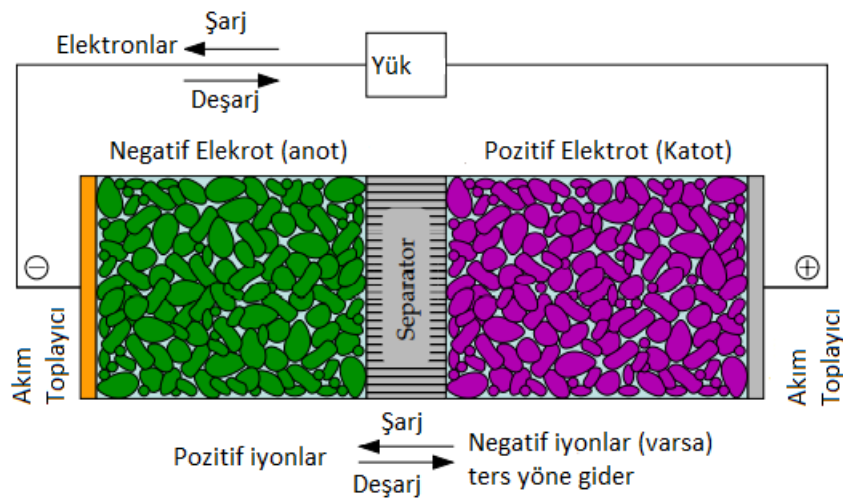
Pilin şarj kapasitesi ile ilgili olarak, C-hızı pilin şarj ve deşarj sırasında uygulanan akımının göreceli bir ölçüsüdür. Pilin 1 saat boyunca dayanabildiği sabit akım şarjı veya deşarj hızıdır. Basitçe pilin nominal amper-saat değerinin 1 h^{-1} ile çarpımıdır. Örneğin, tamamen şarj edilmiş bir 20 Ah pil, pil tamamen boşalmadan önce yaklaşık 20 saat boyunca 1 amper (1C) veya 10 saat boyunca 2 amper (C/2) verebilmelidir. Öncelikle pil hücresinin iç direnci ve pil yüksek hızlarda çalıştırıldığında aktif malzemelerin eksik kullanımı nedeniyle C hızı ve deşarj süresi arasındaki ilişkinin kesin olarak doğrusal olmadığını bilmeliyiz. Gerçekte, 10C hızında boşaltılan bir pil, 6 dakika geçmeden minimum bir çalışma voltajına ulaşacaktır, ancak C/10 oranında boşaltılan bir pil, minimum voltaja ulaşmadan 10 saatten biraz daha uzun bir süre önce çalıştırılabilir [8].

Pilin nominal enerji kapasitesi, pilin enerjisini tutmak için derecelendirildiği watt-saat (Wh) veya kilowatt saat (kWh) cinsinden elektrik enerjisi ve pilin nominal voltajının nominal şarj kapasitesiyle çarpımı olarak hesaplanır. Güç, enerjinin serbest bırakıldığı

anlık hızdır. Güç, watt (W) veya kilowatt (kW) cinsinden ölçülür. Bir pilin sağlayabileceği maksimum güç, pilin iç direnci ile sınırlıdır ve ölçülmesi kolay bir değer değildir. Güç, genellikle pil terminal voltajında minimum ve maksimum sınırlar uygulanarak düzenlenir [9].

1.2 Pillerin Çalışma Prensibi

Piller, bir dizi temel bileşenden oluşurlar. Bunlar bir negatif elektrot, bir pozitif elektrot, elektrolit ve bir ayırıcı şeklindedir. Bazı pil türlerinde ayrıca elektrotlardan farklı akım toplayıcılar bulunur. Şekil 1.3'te bir lityum iyon pilinin şemasını göstermektedir.



Şekil 1.3: Li-iyon pillerin şematik diagramı [10].

Deşarj sırasında, negatif elektrot, elektrotun oksitlendiği bir işlem olan dış devreye elektron verir: Şarj sırasında negatif elektrot, dış devreden elektronları alır: bir türün indirgenmesi, elektronların kazanılmasını veya eşdeğer olarak oksidasyon durumunda bir düşüşü gösterir. Bu nedenle, bir elektrokimyasal hücrede meydana gelen kimyasal süreçler bazen indirgeme-oksidasyon veya redoks reaksiyonları olarak adlandırılır [10].

Deşarj Süreci: Negatif elektrottaki elektrokimyasal potansiyel enerji, elektronları dış devreye ve pozitif yüklü iyonları elektrolite bırakacak kimyasal bir işlem yapar. Ayrıca, pozitif elektrottaki elektrokimyasal potansiyel enerji, dış devreden elektronları ve elektrolitten pozitif yüklü iyonları alacak kimyasal bir işlem yapar. Ortaya çıkan elektriksel basınç veya hücre terminalleri arasındaki potansiyel fark, hücre voltajı veya elektromotor kuvveti (EMF) olarak adlandırılır. Depolanan bu potansiyel enerji, yalnızca elektronların ve pozitif yüklü iyonların negatif elektrottan pozitif elektrota gitmesi için yollar mevcut

olduğunda serbest bırakılabilir. Elektrolit, pozitif iyon hareketi için her zaman mevcut bir ortam sağlar, ancak ayırıcı hücre içindeki elektron hareketini önler (dolayısıyla dahili bir kısa devreyi önler). Elektronların hareket edebilmesi için, negatif ve pozitif elektrotları elektronik olarak birbirine bağlayan harici bir elektrik devresinin tamamlanması gerekir. Bir devre tamamlandığında, hücre enerjisini devre veya yük yoluyla boşaltır ve depolanan kimyasal potansiyel enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürür [11].

Şarj/deşarj Süreci: Birincil pillerde bu elektrokimyasal reaksiyon geri döndürülemez. Deşarj sırasında, kimyasal bileşikler kalıcı olarak değiştirilir ve orijinal bileşikler tamamen tükenene kadar elektrik enerjisi açığa çıkar. Birincil piller yalnızca bir kez kullanılabilir.

İkincil veya şarj edilebilir pillerde, elektrokimyasal reaksiyon tersine çevrilebilir. Orijinal kimyasal bileşikler, elektrotlar boyunca hücrenin kendi elektrik potansiyelinden daha yüksek bir elektrik potansiyelinin uygulanmasıyla yeniden oluşturulabilir. Bu, hücreye enerji enjekte ederek elektronların ve pozitif iyonların pozitif elektrottan negatif elektrota geri hareket etmesine neden olarak yükü depolar.

İkincil piller birçok kez boşaltılabilir ve yeniden şarj olabilir. Şarj sırasında, katyonlar elektrolit yoluyla pozitif elektrottan negatif elektrota, elektronlar ise dış devre yoluyla pozitiften negatif elektrota geçer. Hücreye verilen enerji, aktif kimyasalları orijinal hallerine dönüştürür [12].

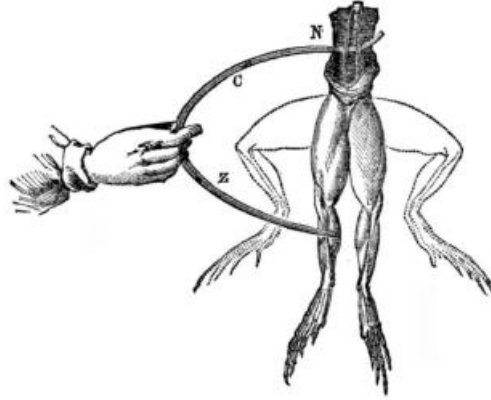
1.3 Pilin Tarihsel Gelişimi

Irak'ın başkenti Bağdat'ın eteklerinde bir köy olan Khu jut Rabu'nun kalıntılarında "Bağdat Bataryası" - seramik çanak batarya ve dünyanın en eski "seramik çanak bataryası" keşfedilmiştir. Bu pil 2.000 yıldan daha eskidir. Elektrik üretmek için pil yerine metal kaplama için kullanıldığı düşünülmüştür. Voltajı yaklaşık 1.5-2 volt olduğu tahmin edilmektedir. Elektrolit çözeltisinin tam olarak ne olduğu bilinmemektedir, ancak sirke veya şarap kullanmış olabileceklerini tahmin edilmektedir.



Şekil 1.4: Bağdat pilli

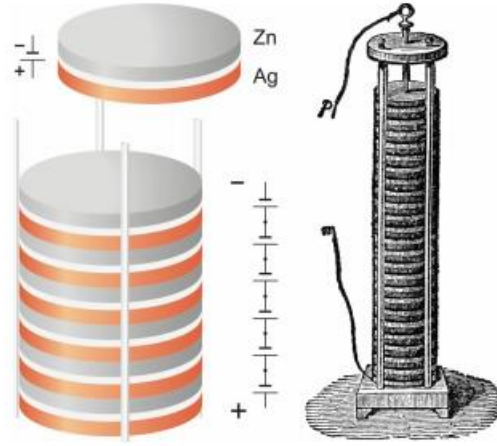
1780'de Luigi Galvani adında bir İtalyan biyolog, iki farklı metal türü ölü bir kurbağanın bacağına temas ettiğinde, aralarında bir elektrik akımının aktığını ve bacağın seğirmesine neden olduğunu keşfetmiştir. Bunun, elektrotlar arkasındaki iletkenliğin ilk keşfi olduğu söylenmektedir [13].



Şekil 1.5: Galvani'nin kurbağa bacağıyla yaptığı deney [14].

Galvani'nin rakibi, İtalyan fizikçi ve kimyager Alessandro Volta, hayvan elektriği hakkındaki teorisine karşı çıkmış ve deneylerini tekrarlamıştır. Birçok farklı metal kullanmaya çalışmış ve bacakların seğirmesinin nedeninin iki farklı metalin teması olduğunu bulmuştur. Çeşitli metallerin elektriksel etkileri arasındaki farkı incelemiş ve bunları elektromotor kuvvetine göre sıralamıştır. Elektrot potansiyelleri hakkındaki bu bilgi daha sonra pil elektrotlarını seçmek için gerekli olduğu görülmüştür. Sürekli elektrik enerjisi akışı sağlamak için sadece kurbağa bacağı değil, tuzlu su veya seyreltik asitler gibi

bazı sıvıların da kullanılabileceğini keşfetmiştir. İki farklı metal ve elektrolit olarak tuzlu su kullanan bu buluş, şimdi galvanik hücre olarak adlandırılmaktadır. Bu deney Galvani'nin hayvan elektriği teorisini çürütmüştür ve Volta, 1799'da bugün "Voltaik yığın" olarak adlandırılan ilk pili tasarlanmıştır. Tuzlu su ile ayrılmış çinko ve bakır disklerle batırılmış kâğıttan yapılmış elektrolit kullanılarak istenilen voltaja ulaşmak için bu disk çiftlerinin birçok katmanını yığma eklemiştir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6: Volta'nın yığını.

Volta'nın yığın yapısı ideal değildir ve disklerin önemli bir miktarı kağıdı sıkıştırarak kısa devrelere neden olmuştur. Bu yüzden 1800 yılında İskoç kimyager William Cruickshank, bir sütuna dikey olarak yerleştirmek yerine, yan yana disk ekleyerek yığını geliştirmiştir. Bu yatay pil, "çukur pil" olarak adlandırıldı. 1802'de, seyreltik asit veya tuzlu su elektrolitli çinko ve bakır plakalardan oluşan seri üretim için ilk bataryayı yapılmıştır. Her şey kapalı ahşap kutuya yerleştirilmiş ve daha sonra piller ya araştırmada deney olarak ya da elektrikli cihazların bir parçası olarak kullanılmıştır [14].

13.1 Şarj Edilebilir Pillerin keşfi

1836'da İngiliz kimyager John F. Daniell, elektrik enerjisini depolamak için önceki girişimlerden daha istikrarlı bir akım üreten gelişmiş bir pil geliştirmiştir. 1859'da Fransız doktor Gaston Planté, bugün hala kullanılan bir sistem olan kurşun asit bazlı ilk şarj edilebilir pili icat etmiştir. O zamana kadar tüm piller birincil, yani yeniden şarj edilebilir değildir.

1899'da İsveç'ten Waldmar Jungner, pozitif elektrot (katot) olarak nikeli ve negatif (anot) olarak kadmiyum kullanan nikel-kadmiyum (NiCd) pili icat etmiştir. Kurşuna göre

yüksek malzeme maliyetleri, bu tip pillerin kullanımını sınırlandırmıştır. İki yıl sonra Thomas Edison kadmiyumu demir ile değiştirmiş ve bu bataryaya nikel-demir adı verildi (NiFe). Düşük özgül enerji, düşük sıcaklıkta zayıf performans ve yüksek oranda kendi kendine deşarj, nikel-demir pilin başarısını sınırlamıştır. 1932 yılına kadar Schlecht ve Ackermann daha yüksek kapasiteye sahip olan pilleri elde etmiştir ve sinterlenmiş kutup plakasını icat ederek NiCd'nin ömrünü uzatmıştır. 1947'de Georg Neumann ise pil hücrelerini kapatma işlemini başarmıştır.

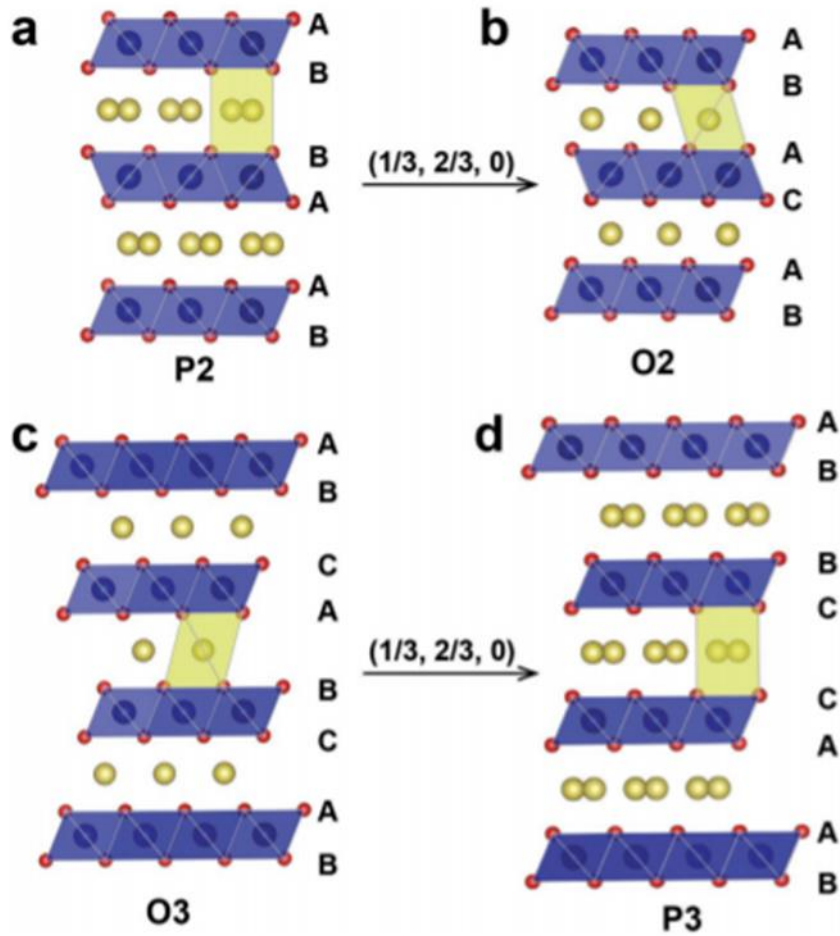
Uzun yıllar boyunca NiCd, taşınabilir uygulamalar için şarj edilebilir tek pil türü olarak kalmıştır. 1990'larda, Avrupa'daki çevreciler, NiCd'nin dikkatsizce imha edilmesiyle ortaya çıkan zarardan endişe duymaya başlamış ve. 2006/66 / EC sayılı Pil Direktifi ile artık Avrupa Birliği'nde NiCd pillerin satışı kısıtlanmıştır. Alternatif olarak nikel-metal hidrit piller (NiMH) geliştirilmiş ve NiCd'ye benzeyen daha çevre dostu bir yapıda olduğu görülmüştür. Günümüzde çoğu araştırma faaliyeti, ilk olarak 1991 yılında Sony tarafından ticarileştirilen lityum bazlı sistemlerin iyileştirilmesi etrafında dönmektedir. Li-ion piller, cep telefonlarına, dizüstü bilgisayarlara, dijital kameralara, elektrikli aletlere ve tıbbi cihazlara güç sağlamanın yanı sıra elektrikli araçlar ve uydular için de kullanılmaktadır. Pillerin en önemli özellikleri yüksek özgül enerjisi, basit şarj ve çevreye zarar vermeyen yapıda olmalarıdır [15].

1.4 Sodyum Piller için Katot malzemeleri

LIB'lere benzer şekilde, SIB'ler için de redoks reaksiyonları gerçekleşebilen katot materyallerine ihtiyaç vardır. Bu elektrot malzemeleri oksitler, fosfatlar, pirofosfatlar, florosülfatlar, oksiklorürler gibi polianyonlar ve NASICON (Na süper iyonik iletken) türleri ve organik bileşikler olarak kategorize edilir. Bununla birlikte, Li (0.76 Å) iyonlarına göre Na (1.02 Å) iyonlarının daha büyük olması nedeniyle, lityum elektrot malzemelerinde görülen performansın sağlanmasında bir problem olarak görülmektedir. Aynı zamanda, sodyum bazlı geçiş metalleri, hava ile kısa süre maruz kalsa bile oldukça higroskopiktir ve yüzeyde hidrasyondan kaçınmak için dikkatli olmak gerekmektedir, bu durum yalıtkanlık problemine yol açmakta ve elektrot performansını düşüren NaOH oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Sonuç olarak sodyum pillerin hazırlanması titiz bir süreç ve nemsiz bir ortam gerektirmektedir [16].

1.4.1 Na Katmanlı Oksitler

Na_xMO_2 'nin (M=geçiş metali) tipik bir katmanlı yapısı, MO_6 oktahedral katmanların ve Na iyon katmanlarının dönüşümlü olarak istiflenmesinden oluşmaktadır. Sodyum bazlı tabakalı malzemeler iki ana gruba ayrılır: Na iyonlarının etrafını çevreleyen oksijen iyon sayısına göre O_3 ve P_2 şeklinde isimlendirilir. Burada "P" ve "O" sembolü sırasıyla, Na iyonlarının prizmatik ve oktahedral koordinasyon ortamını temsil eder. "2" ve "3" ise tek bir hücre biriminde farklı O istifleme türlerine sahip geçiş metal katmanlarının sayısını belirtmektedir [17,18].



Şekil 1.7: a). P2 tipi, b). O2 tipi, c). O3 tipi ve d). P3 tipi için katmanlı Na oksitleri (Na_xTMO_2) için kristal yapılarının şematik gösterimi. Mavi ve sarı toplar, sırasıyla geçiş metalini ve Na iyonlarını temsil eder [18].

P_2 ve O_3 fazlarının kristal yapılarının şematik bir gösterimi Şekil 1.7'de gösterilmektedir. P_2 -tipi Na_xMO_2 , tüm Na^+ 'nın trigonal "prizmatik" (P) bölgelerinde yer aldığı iki tür MO_2 katmanından (AB ve BA katmanları) oluşur. Na^+ , iki farklı tipte

trigonal prizmatik bölgeyi işgal edebilir: Na_f (Na_1), yüzey boyunca bitişik plakaların iki MO_6 oktahedrası ile temas ederken, Na_e (Na_2), kenarları boyunca çevreleyen altı MO_6 oktahedra ile temas eder. Bu bitişik Na_f ve Na_e iyonları elektrostatik itme iel karşı karşıya kalır[19].

P_2 tipi Na_xMO_2 ayrıca P_{63}/mmc uzay grubu ile 2H fazı olarak sınıflandırılır. O_3 tipi Na_xMO_2 'de, üç değerlikli ($<0,7 \text{ \AA}$) 3d geçiş metal iyonlarına kıyasla daha büyük bir Na iyonu yarıçapı ($1.02 \text{ \AA}$) nedeniyle, Na^+ ve 3d geçiş metal iyonları, bir kübik ile farklı oktahedral bölgelerde barındırılır.

O_3 tipi Na_xMO_2 'de, üç değerlikli bir duruma ($<0,7 \text{ \AA}$) sahip 3d geçiş metal iyonlarına kıyasla daha büyük bir Na iyonu yarıçapı ($1.02 \text{ \AA}$) nedeniyle, Na^+ ve 3d geçiş metal iyonları farklı oktahedral bölgelere yerleşir. Na_xMO_2 birim hücrede katmanlar AB, CA ve BC TMO_2 şeklinde dizilir ve Na iyonları MO_2 arasındaki "oktahedral" (O) alanlarında bulunur. Yapı, uzay grubu R3m olan bir 3R fazı olarak da adlandırılır [20].

1.4.2 $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$ ve Türevleri

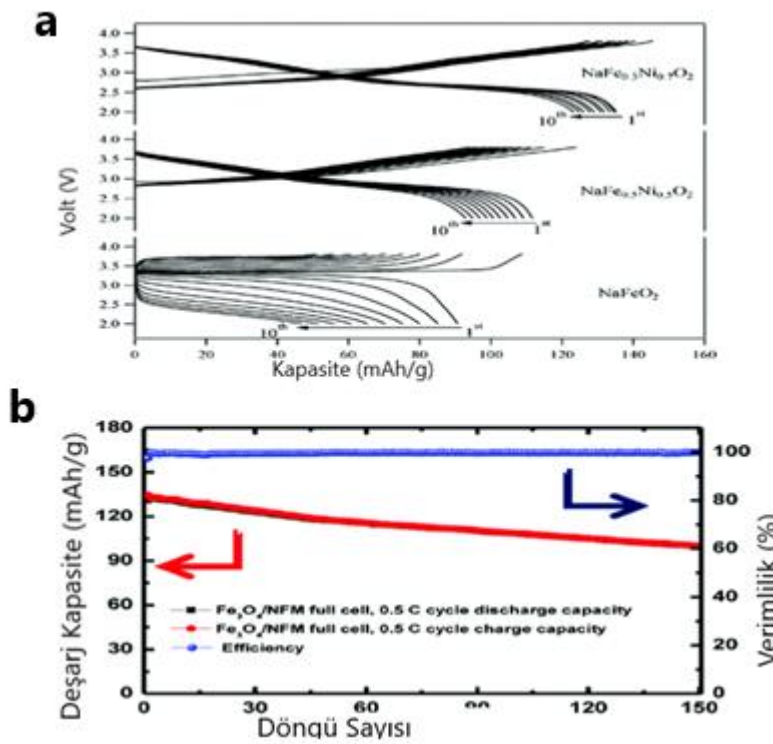
Demir oksitler; kataliz, sensörler, pigmentler, manyetik rezonans görüntüleme, ilaç, foto-kataliz, foto-elektrokimyasal hücreler ve enerji depolama cihazlarındaki potansiyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Alfa-sodyum demir oksit ($\alpha\text{-NaFeO}_2$) ve AMO_2 genel formülüne sahip benzer metal oksitler ($\text{A} = \text{Li, Na; M} = \text{V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) ile MO_2 tabakaları ve A ara tabakası ile oluşan bir yapıdır. İyon değişimi, interkalasyon / de-interkalasyon ve elektriksel özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. AMO_2 'nin ($\text{M} = \text{Mn, Co, Ni}$), doğrudan kalsinasyonlarla, kimyasal ve/veya elektrokimyasal de-interkalasyon yoluyla M^{3+} ve M^{4+} karışık değerlikli oksitten oluşan A_xMO_2 'ye kolayca dönüştürülebildiği bilinmektedir [21].

Na'nın $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 'den de-interkalasyonunun zor olduğu bilinse de $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$ 'de $x = 0\text{--}0.45$ 'lik sınırlı bir bileşimde, Na çevrilebilirliğinde iyi bir ilerleme olmuştur. Demir, ucuz ve toksik olmadığı için teknolojik gelişme açısından büyük avantaj sağlayan geçiş metali elementlerinden biridir. Bu nedenle, özellikle elektrikli araç gibi büyük ölçekli piller için gelişmiş lityum iyon ve/veya sodyum iyon piller için elektrot malzemeleri olarak demir oksit bazlı bileşikler tercih sebebi olarak görülmektedir [22].

Ticari olarak önemli olan $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$ 'in performansını arttırmak için Na oranı değiştirilmiş veya farklı geçiş metalleri eklenerek incelenmiştir. Örnek olarak Takeda

vd.'lerinin yaptığı çalışmada P3 fazlı $\text{Na}_{0.5}\text{FeO}_2$ katodunu kapasitesinin yaklaşık 125 mAh/g olduğu görülmüştür [23].

NaFeO_2 kapasitesi iyi olsa da kapasite kaybı arttan çevrim sayısı ile birlikte artmıştır. Bu malzemenin pil performansını arttırmak için çeşitli oranlarda farklı geçiş metalleri eklenmiştir. Bunlarda bir tanesi de Şekil 1. 8 a'da görülen Ni katkılı NaFeO_2 malzemesidir. Buradan da görüldüğü gibi Ni katkılmasıyla hem kapasite artmış hem de kapasite kaybı azalmıştır. Fe miktarı azaltılmış $\text{NaFe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ katodunun kapasitesi ise 135 mAh/g ve 30 döngüden sonra %74 kapasite kararlılığı gözlenmiştir [24].

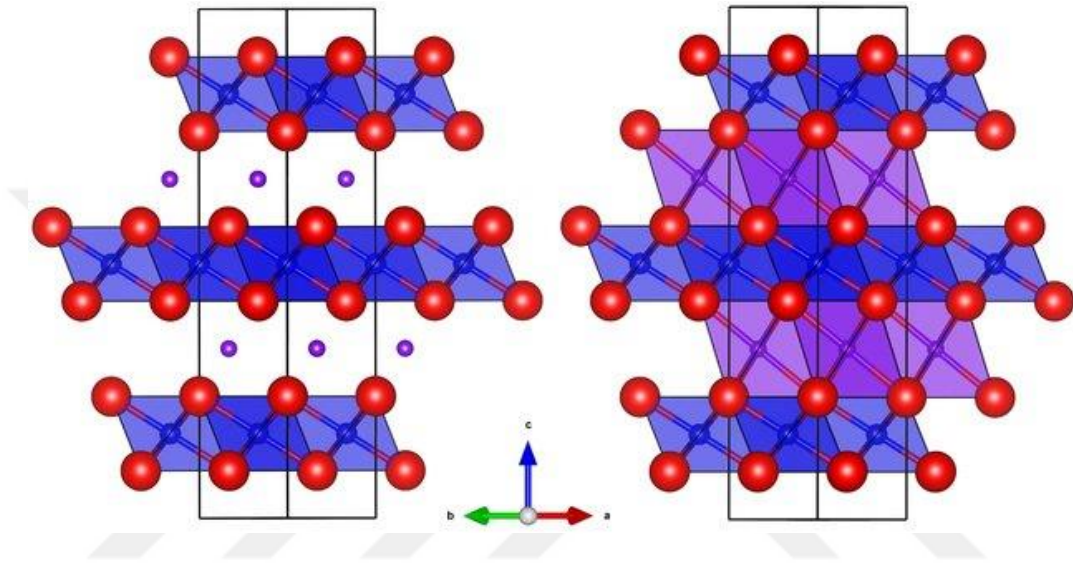


Şekil 1.8: a). $\text{O}_3\text{-Na[Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{]O}_2$ 'nin şarj ve deşarj eğrileri . b). $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Na[Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{]O}_2$ döngü performansı [24].

Bir başaka çalışmada Ni geçiş metalinin yanı sıra Mn elementi yapıya eklenmiş ve pil performansı incelenmiştir (Şekil 1.8. b). O_2 tipi $\text{Na[Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{]O}_2$ 'nin 140 mAh/g deşarj kapasitesi sergilediği görülmüştür. Fakat 3,9 V voltaj sınırlaması, şarj sırasında demirin taşınmasını önlediği bulunmuştur. Oh ve ark. daha yüksek bir kapasite gösteren $\text{Na[Li}_{0.05}(\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.5})_{0.95}\text{]O}_2$ bileşiğini üretmişlerdir. Bu katot malzemesinde $\text{Ni}^{2+/4+}$, $\text{Fe}^{3+/4+}$ ve $\text{Mn}^{3+/4+}$ redox reaksiyonuna dayalı sistem 0.1C hızında 180 mAh/g kapasite gösterdiği keşfedilmiştir [25-26].

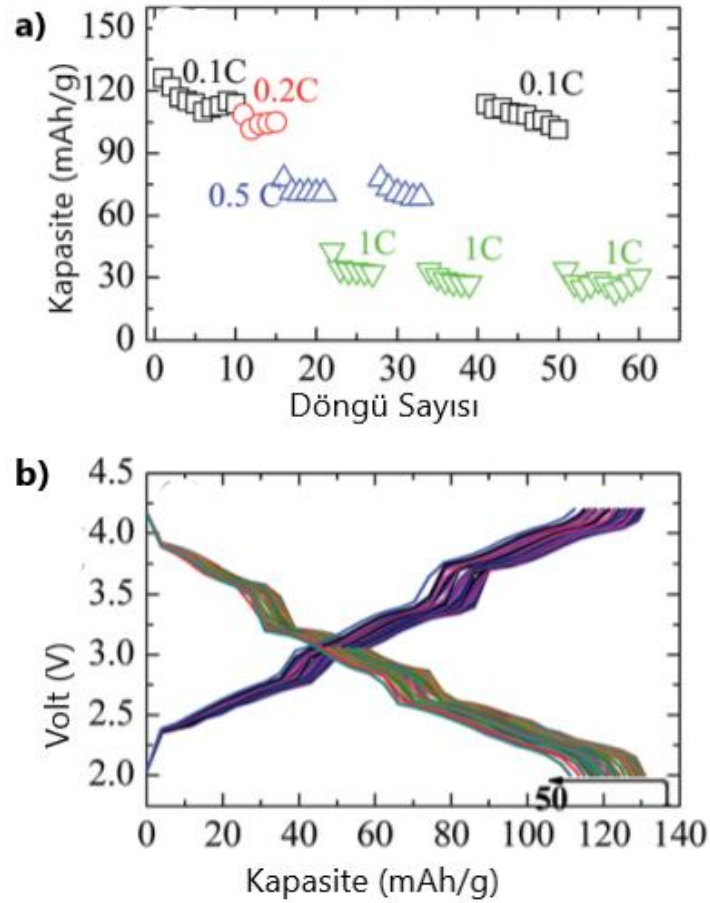
1.4.3 Na_{1-x}CoO₂ ve Türevleri

Alkali metal kobalt oksitler Na_xCoO₂ ve Li_xCoO₂, alkali metal içeriği x'e göre çeşitli elektronik ve manyetik özellikler gösteren geniş çapta incelenmiş materyallerdir. NaCoO₂ ve LiCoO₂ R⁻3m uzay grubunda ve katmanlı trigonal kristal yapıda olan A_xCoO₂ fazlardandır. Birim hücre, CoO₆ kenar paylaşımlı oktahedradan oluşan üç katmandan oluşur ve alkali metal atomları, katman arası boşlukta oktahedral ara konumlarda bulunur (Şekil 1.9) [27].



Şekil 1.9: NaCoO₂ ve LiCoO₂'nin kristal yapısı (uzay grubu R⁻3m) [27].

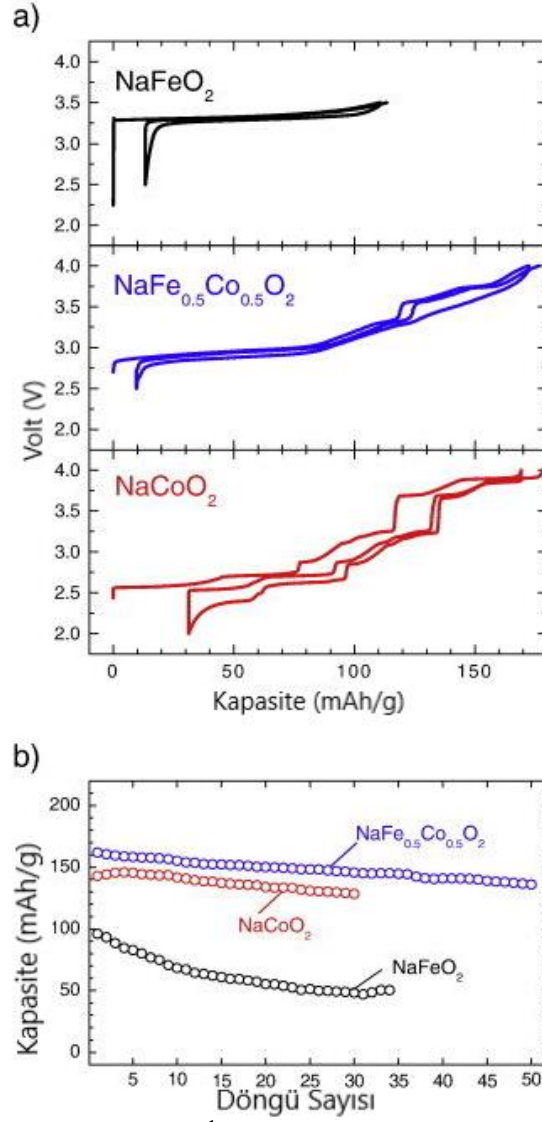
NaCoO₂ malzemesi Şekil 1.10 'da da görüldüğü 140 mAh/g gibi yüksek bir kapasiteye sahip olsa da döngü sayısı arttıkça kapasite kaybı hızlı bir şekilde azalmıştır. Ayrıca Şekil 1.10 a'da görüldüğü gibi yüksek akımlarda düşük kapasiteler sergilemiştir. NaCoO₂ malzemesinin kapasitesini arttırmak için yapıya çeşitli elementler eklenmiştir [27].



Şekil 1.10: NaCoO₂'nin a) Farklı C oranlarında kapasite oranları. b) 0.1 C'de şarj-deşarj kapasitesi [28].

Şekil 1.11'de NaFeO₂, NaFe_{0.5}Co_{0.5}O₂ ve NaCoO₂ örneklerinin kapasiteleri karşılaştırılmıştır. NaFeO₂ 2.3 - 3.3 V aralığında 100 mAh/g kapasite gösterirken NaCoO₂ 2.5 - 4 V arasında 140 mAh/g göstermiştir. NaFeO₂ ve NaCoO₂ kıyasla NaFe_{0.5}Co_{0.5}O₂ 2.5 - 4 V aralığında 160 mAh/g gibi yüksek bir kapasite sergilemiştir [29].

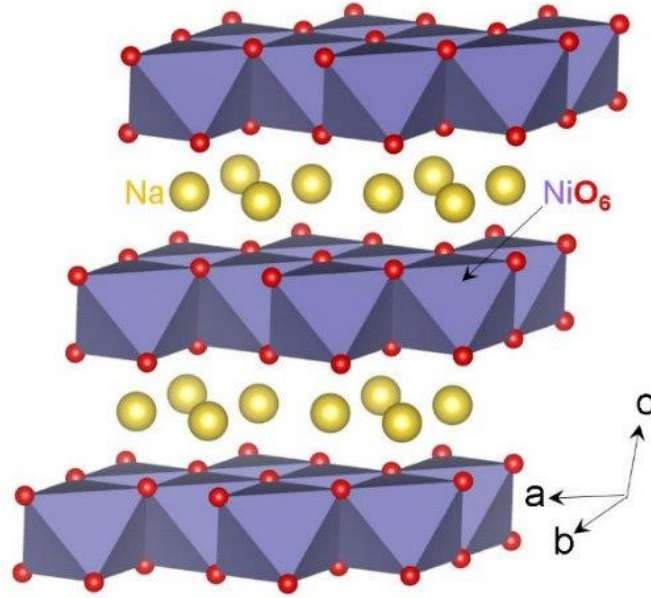
NaCoO₂ malzemesinin kapasitesini arttırmak için yapılan çalışmalardan biri de P2 / P3-Na_{2/3}[Co_{0.5}Mn_{0.5}]O₂ bileşiğidir. P2 / P3-Na_{2/3}[Co_{0.5}Mn_{0.5}]O₂ katodunun kapasitesi 1.5-4.3 V aralığında 0.1C oranında 180 mAh/g gibi yüksek bir kapasite göstermiştir [29].



Şekil 1.11: a). Na hücrelerinde 12mA g^{-1} oranında NaFeO₂, NaFe_{0.5}Co_{0.5}O₂ ve NaCoO₂'nin şarj/deşarj eğrileri. b). 50 döngü içindeşarj kapasitelerindeki değişiklikler gösterilmiştir [29].

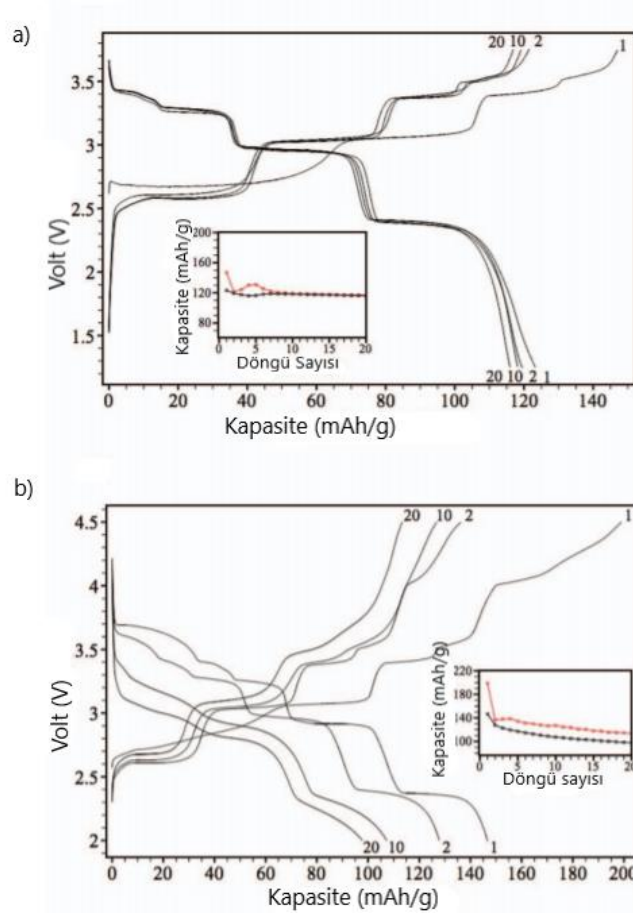
1.4.4 Na_{1-x}NiO₂ ve Türevleri

İlk olarak Miyazaki vd. monoklinik NaNiO₂ sentezini yapmış ve bu bileşiği bir katot materyali olarak test etmişlerdir. NaNiO₂ yapısı, $a = 5.3222 \text{ Å}$, $b = 2.8458 \text{ Å}$, $c = 5.5832 \text{ Å}$, kafes parametrelerine sahip olan monoklinik C2 / m uzay grubunda kristalleşir. Şekil 1.12'de NaNiO₂'nin kristal yapısını gösterilmektedir [30].



Şekil 1.12: Monoklinik- NaNiO_2 'nin kristal yapısı (uzay grubu $C / 2m$) [30].

Miyazaki vd. çalışmalarından sonra Vassilaras ve ark. Tarafından yapılan çalışmada açık devre voltajında daha iyi performans gösterdiğini ve Na miktarlarının sırasıyla 0.85 ve 0.62 olan ve bunlara karşılık gelen deşarj kapasitelerinin 147 mAh/g ve 199 mAh/g olduğu görülmüştür [31].



Şekil 1.13: NaNiO_2 'nin C/10'da 20 döngülük kapasite değerleri a). 1,25–3,75 V b). 2,0–4,5 V aralığında [32].

1.25–3.75 V aralığında NaNiO_2 'nin şarj-deşarj kapasiteleri Şekil 1.13. a'da gösterildiği gibi birinci, ikinci, onuncu ve yirminci döngüde sırasıyla 147/123 mAh/g, 121/119 mAh/g, 119/118 mAh/g ve 117/116 mAh/g göstermiştir. Aynı deney bir daha yüksek voltaj aralığında (2–4,5 V, Şekil 1.13 b) birinci, ikinci, onuncu ve yirminci sırasıyla şarj/deşarj kapasiteleri 199/147 mAh/g, 136/128 mAh/g, 127/107 mAh/g, 113/98 mAh/g göstermiştir. Bu çalışmada yüksek voltaj aralığında kapasitenin hızlı bir şekilde düştüğü görülmektedir [32].

Diğer katot malzemelerinde olduğu gibi NaNiO_2 katodunun pil performansını geliştirmek için farklı geçiş metalleri eklenmiştir. Komaba vd. $\text{Na}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ bileşiğini araştırmış ve 2.5–4.5 V aralığında 185 mAh/g kadar yüksek birdeşarj kapasitesi gözlemlemişlerdir. Bir başka çalışmada ise $\text{Na}[\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.36}]\text{O}_2$ bileşiği incelenmiş ve 150 mAh/g'lık birdeşarj kapasitesi ve 300 döngü sonunda %80 kapasite tutma oranıyla 125 mAh/g'lık bir kapasite göstermiştir [33].

1.4.5 $\text{Na}_{1-x}[\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$ ($x \leq 0.3$) ve Türevleri

$\text{Na}_{0.7}\text{FeO}_2$, P2 tipi tabakalı bileşiklerde yapısal olarak kararlı değildir. Yabuuchi ve Komaba 190 mAh/g döngülenebilir kapasite sağlayan bir $\text{P2-Na}_x[\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ tabakası bileşimini üretmişlerdir. Mn ve Fe elementinin doğada bol bulunması ve yüksek kapasitesinden dolayı bu bileşik üzerinde oldukça çalışılmıştır. Bu çalışmanın bir kısmı aşağıda verilmektedir;

J. Chen vd tarafından yapılan çalışma katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmıştır. 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 [34].

M. Guan vd tarafından yapılan çalışmada $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ örneği manyetik destekli elektrospinning yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. 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 örneğin 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 [35].

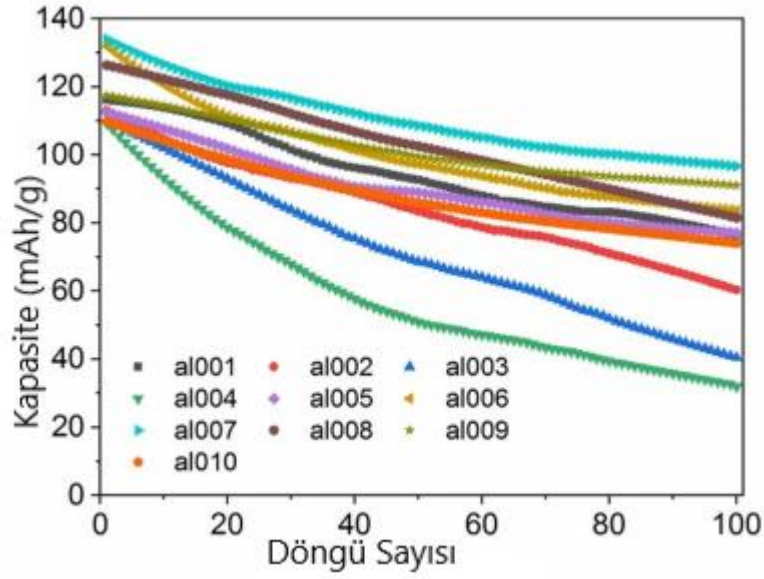
M. H. Han tarafından yapılan çalışmada P2 fazındaki $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ örnek 25 °C’de birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır. 4-2 V aralığında 25 döngülük şarj-deşarjın kapasitesi incelenmiştir. $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ örneğinde 25 döngüye kadar kademeli olarak kapasite kaybının olduğu görülmüştür. 25 döngü sonunda % 82.02 kapasite tutma oranı göstermiştir [36].

S. Chu vd yaptığı çalışmada $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ 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. 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 [37].

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 hazırlanmıştır. 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 [38].

Joon-ki Park vd 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. Bu çalışma katı hal reaksiyon yöntemiyle yapılmıştır. 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, $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 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 [39].

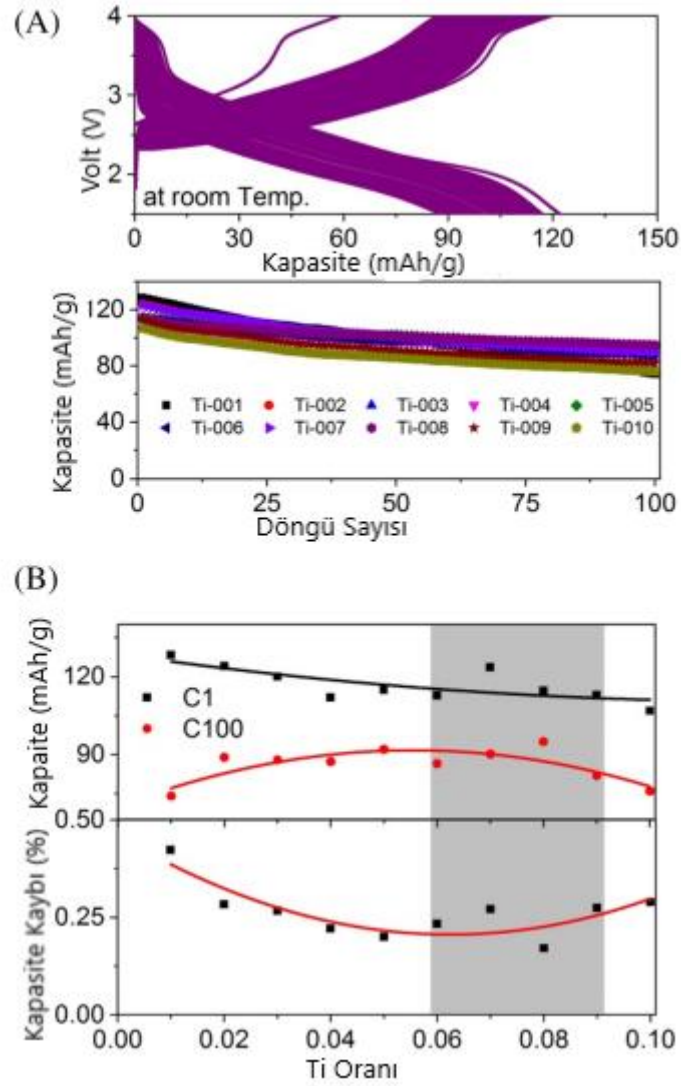
S. Altın vd. tarafından yapılan çalışmada katıhal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ örneğinin performansını arttırmak için $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Al}$) sisteminde çeşitli oranlarda ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$) Al katılması yapılarak incelenmiştir. Şekil 1.14’te görüldüğü gibi $x=0.06-0.08$ oranlardaki katkılamların hem kapasitesinin arttığı hem de kapasite kararlılığının arttığı görülmüştür [40].



Şekil 1.14: Al katkılı örneklerin kapasite grafikleri [40].

S. Altın vd. tarafından yapılan bir başka çalışmada ise $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}$) farklı oranlarda ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$) Fe elementi yerine Ti elementi ekleyerek pil performansları incelenmiştir. Şekil 1.15'te görüldüğü gibi Ti katkılmasıyla kapasite kayıp oranları azalmıştır. En iyi pil performansını ise $x=0.07$ Ti katkılı malzeme olmuştur. Ayrıca sıcaklığa bağlı kapasite değerleride incelenmiştir. 50 ve 10 °C'de incelenen örneklerin kapasitelerinin oldukça iyi ve kararlı olduğu görülmüştür [41].

Bütün bu çalışmalarda görüldüğü gibi $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ sistemine eklenen düşük miktardaki geçiş metallerinin hem kapasiteyi hem de kapasite stabilitesini arttırmıştır.



Şekil 1.15: a) $x=0.07$ Ti katkılı için şarj-deşarj grafiği, b) Ti katkılı örneklerin 100 döngülük kapasite grafikleri, c) Ti katkılı örneklerinin 100 döngüde kapasite değişimleri ve kapasite kaybı oranları [41].

1.4.6 İki veya üç katman geçiş metal oksitler

Az miktarda Na bazlı geçiş metal oksitleri, tersine çevrilebilir Na^+ eklenmesi ve ekstraksiyonu nedeniyle ilginç özelliklere sahiptir. Bu bileşikler genellikle Na^+ iyonlarının kristal yapılarına girmesine izin veren bir özelliğe sahiptir. Na^+ iyonları özellikle üç boyutlu yapılarda x, y ve z yönlerinde yayılabilir; iki boyutlu yapılara göre hızlı Na^+ geçişi mümkündür. Bu bileşiklerin çoğu düşük sıcaklıklarda sentezlenir, öyle ki küçük partiküllerle geniş yüzey alanları beklenmedik yüksek oranlı performansa katkıda bulunur. Na^+ 'nın iyonik yarıçapı Li^+ 'ninkinden daha büyük olduğu için yapı içerisine girmesi zorlaşacağından yapıya daha rahat girip çıkması için yapının büyük bir tünel boyutuna sahip olması gerekmektedir. Aksi takdirde, kristal yapı tekrarlayan Na^+ girişi ve çıkışı

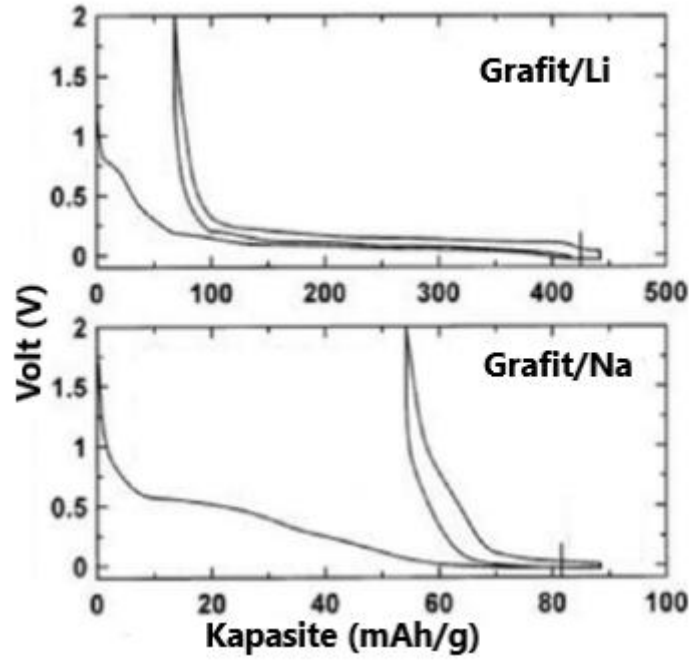
sırasında bozunabilir. Bu elektrotlar Na metaline göre aktiftir; bununla birlikte asıl problem, tam bir pil hücresi oluşturmak için yüksek kapasiteli bir anoda ihtiyaç duyulmaktadır. Son araştırmalar düşük voltajla çalışan $P2\text{-Na}_{0.62}[\text{Ti}_{0.37}\text{Cr}_{0.63}]\text{O}_2$ anot malzemelerini üretmişlerdir. Bu geçiş metal oksitleri ve bu anot malzemeleri kullanılarak tam hücrelerin geliştirilmesine ilişkin pek çok olasılık mevcuttur [42].

1.5 Anot Materyalleri

1.5.1 Karbon bazlı anot malzemeleri

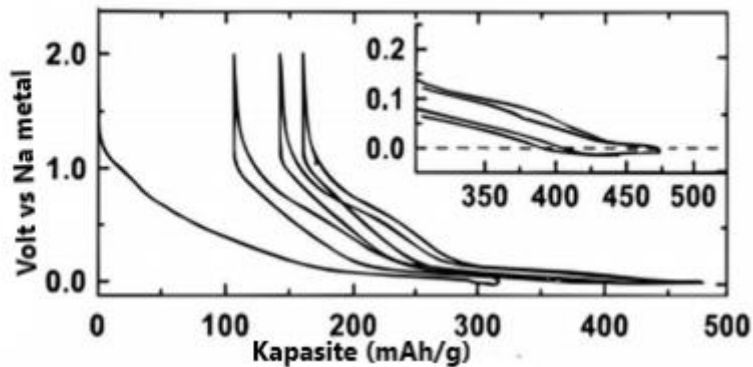
Karbon bazlı anotlar, düşük potansiyelleri, yüksek kapasiteleri, doğadaki bollukları ve düşük maliyetleri nedeniyle LIB'ler için önemli anot malzemeleridir. Aynı nedenlerden dolayı, karbon anotlar NIB'ler içinde en umut verici seçenekler arasındadır. Li iyonların grafitte karşı 372 mAh/g kapasite sergilediği fakat Na iyonlarına karşı oldukça düşük bir kapasite gösterdiği görülmüştür (Şekil 1.16). Bu sınırlı kapasite, grafit interkalasyon bileşiklerini (GIC'ler) oluşturmadan önce karbon yüzeyinde Na kaplama ile ilişkilendirilen termodinamik bir perspektiften açıklanabilir. Örneğin, Grande ve ark. Yatpıkları DFT çalışmasına göre Li, Na, K ve grafen tabakaları arasındaki bağlanma enerjisini hesaplamıştır ve NaC_6 'nın enerjik olarak elverişli olmayan tek interkalasyon bileşiği olduğunu göstermişlerdir [43].

Komaba vd. sulu elektrolit çözeltileriyle Na hareketinin özelliklerini araştırmak için grafit ve sert karbonu incelemişlerdir. Grafit, sodyum iyon pilleri için uygun bir anot olmadığı ve bu nedenle sert karbon, tam hücre konfigürasyonunda test edilmiştir. Test çalışma elektrotları, sert karbon ve $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin olan bir elektrokimyasal bir pil yapılmıştır. Sert karbon testinde ilk olarak bir NaClO_4 EC: DMC elektrolitinde test edilmiş ve ilk kapasitesi 220 mAh/g ancak galvanostatik döngü devam ettikçe azalmıştır.



Şekil 1.16: LIB'ler ve NIB'lerde grafit elektrotların kapasite değerleri [43].

Şeker pirolizi, literatürde şimdiye kadar bildirilen en yüksek tersinir kapasiteye sahip sert karbonu (HC) hazırlamak için kullanılmaktadır (C/10 saatte 120 döngü hızında 300 mAh/g). Bu çalışmada, bilyeli öğütme sert karbonunun yanı sıra elektrot işleme atmosferinin (hava veya Ar) etkisine odaklanmıştır. Elektrot hazırlarken hava veya Ar kullanımı pilin performansı üzerinde genel bir etkiye sahip görünmediği ve bu durumun elektrolit ayrışması ve SEI oluşumu üzerinde önemli bir etki olmadığını, aynı zamanda malzemenin yüzey kimyasının değişmediği görülmüştür.



Şekil 1.17: Sert karbon'un Na meteline karşı kapasite grafiği [44].

Sert karbon, anot olarak kullanılmak üzere avantajlı bir malzemedir. Bu malzemeler, yapısal stabiliteye sahip nano boyutlu levhalar, teller veya N-katkılı fiberlerdir

ve hacim genişlemesi ve iyi iletken bağlantı imkanı sunan birbirine bağlı ağlardır [45]. Stevens ve Dahn, Na^+ iyonlarına karşı sert karbonu araştırmıştır. Bu araştırmada sert karbonun 300 mAh/g kadar bir kapasite sergilediği bulunmuştur (Şekil 1. 17) [44].

1.5.2 Metaller / alaşımlar

Saf metaller veya metal alaşımları, yüksek teorik kapasiteleri nedeniyle ilgi çekmektedir, ancak temel dezavantajı toz haline getirilememesidir. Na'nın daha büyük iyonik yarıçapı, anotta geri dönüşü olmayan yapısal değişikliklere neden olmasında dolayı hacim genişlemesine neden olmakta ve bu da pil performansını olumsuz etkilemektedir. Döngü sayısı arttıkça, Na bölgesinin yapısını bozabilmektedir ve hızlı kapasite kaybına neden olmaktadır. Bazı metaller (Sn ve Sb), sodyum ile ikili alaşımlar oluştururlar ve elektrotta izole edilerek daha büyük partiküller halinde bir araya gelip alaşım yaptıkları ve malzemenin bütünlüğünü daha da bozduğu bilinmektedir. Topaklaşmanın azaltılmasına ve ayrıca sodyum ile döngü üzerine tampon hacim genişlemesine yardımcı olan spesifik yapısal özelliklere sahip Sn veya Sb bazlı anotlar eklemeler yapılmıştır [46].

1.6 Elektrolitler

Elektrolit ve elektrot yüzeyleri arasındaki ara yüzey reaksiyonları, sodyum iyon pillerinin döngü sırasında SEI tabakası oluşumunu ve yük transfer kinetiğini anlamada anahtar faktördür. SIB'lerde kullanılmak üzere farklı elektrolitlerin araştırılması, pil malzemelerinin gelişmiş elektrokimyasal performansı için optimum elektrolit bileşimini belirlemek için gereklidir. Şimdiye kadar incelenen elektrolitler genel olarak üç kategoriye ayrılabilir: organik elektrolitler, sulu elektrolitler ve iyonik sıvı bazlı elektrolitler. Bu sistemlerde kaydedilen ilerleme aşağıda özetlenmiştir [47].

1.6.1 Organik Elektrolitler

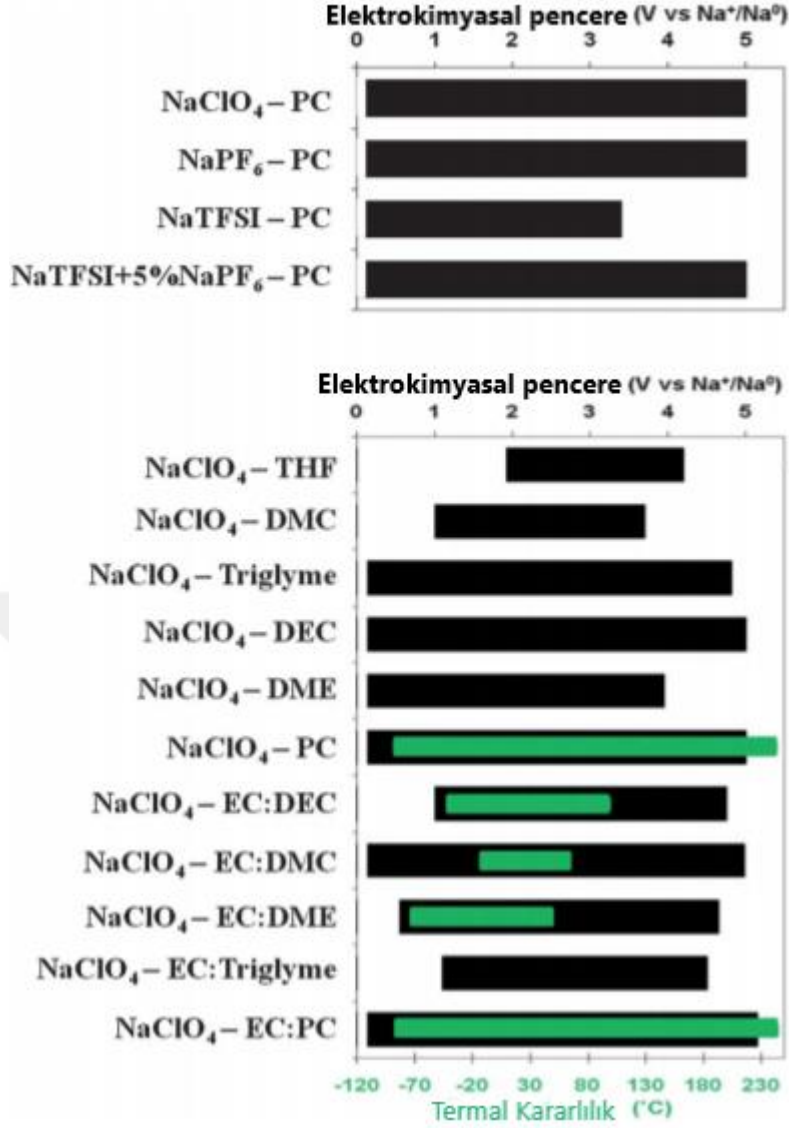
Elektrolit, katot ve anot arasında Li^+ veya Na^+ hareketi için bir ortam görevi görür. Temel olarak, elektrolitler, lityum veya sodyum tuzları ve bir çözücünden oluşmaktadır. Etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), dietil karbonat (DEC), dimetil karbonat (DMC), etil metil karbonat (EMC), dimethoxyetha (DME), 1,3-dioxolan (DOL), vb. LiClO_4 , LiPF_6 , NaPF_6 , NaClO_4 vb. elektrolitlerde lityum veya sodyum kaynağı olarak kullanılabilirler. Optimize edilmiş elektrokimyasal performans elde etmek için elektrolitin rasyonel seçimi gereklidir. Örneğin, karbon ester bazlı elektrolitler, polisülfidlerle yan

reaksiyonlara sahip olacak ve bu da ciddi kapasite azalmasına neden olacaktır. Bir elektrolitin kullanımı için şunlara dikkat edilmesi gerekmektedir;

- Yüksek iyonik iletkenlik
- Düşük viskozite
- Çözücünün yüksek dielektrik sabiti (> 20),
- Elektrotları ve membranı ısıatabilecek
- Düşük erime noktası ($T < -20^{\circ} \text{C}$) ve yüksek kaynama noktası ($T > 180^{\circ} \text{C}$),
- Düşük maliyet (bugün EC / DMC + LiPF_6 elektrolitinin maliyeti LiB'lerin toplam maliyetinin % 3'ü kadardır),
- Çevre dostu,

olmalıdır [48].

Jang vd. SIB'ler için elektrolit olarak ikili çözücülerle karıştırılmış sodyum perklorat (NaClO_4) tuzunu araştırmışlardır. Bu elektrolitler, etilen karbonat (EC)/dietilen karbonat (DEC), (EC / DEC / 1 M NaClO_4) veya etilen karbonat (EC) / propilen (PC) çözücü karışımı içinde 1 M NaClO_4 çözölmüş (EC / PC / 1 M NaClO_4) elektrolitleri araştırmışlardır. Bir SIB'nin bir $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ katodu ile galvanostatik çevrimi, C/20 ve C/10 oranında 1.7 ve 4.2 V arasında analiz edilmiştir. PC bazlı elektrolitin 0.5 M'den daha büyük NaClO_4 konsantrasyonlarında DEC'den daha yüksek bir dielektrik sabitine, daha yüksek iyonik iletkenlik gösterdiği bulunmuş ve Na/Na^+ 'ya göre 4.7 V'a kadar potansiyellerde stabil olduğu, buna karşın DEC bazlı elektrolit, bu test parametresi için kullanılan paslanmaz çelik elektrotta 3,6 V'ta oksitlenmeye başladığı görölmüştür [49].



Şekil 1.18: Çeşitli çözücüler içinde PC ve NaClO₄ ile çeşitli tuzların elektrokimyasal potansiyel kararlılığı [50].

Tek çözücü bazlı elektrolitlerden daha düşük viskozite değerlerine sahip karıştırılmış çözücülerin geliştirilmiş iyonik iletkenliğinin olduğu bulunmuştur. Ek olarak, iyonik iletkenliğin, artan viskoziteleri nedeniyle iyonik iletkenliği azaltan PC ve Triglyme haricinde EC yardımcı çözücünün dielektrik sabiti ile orantılı olduğu bulunmuştur. Bu nedenle bir ortak çözücünün kullanılması, bir tuzun ayrışmasına neden olur ve iyonik iletkenliği artırır. Tek çözücülerin, ikili çözücülerin ve tuzların termal stabilitesi, DSC deneyleri kullanılarak test edilmiştir. Tuzlar arasında NaClO₄'ün en kararlı olduğu ispatlanmıştır ve onu NaPF₆ ve NaTFSI takip etmektedir. Tekli çözücülerin termal kararlılığı eğilimi PC> EC> DEC> DMC> DME'dir. EC: PC'nin termal olarak en kararlı

ikili çözücü olduğu bulundu. PC'deki her bir tuzun elektrokimyasal potansiyel pencereleri ve farklı tekli çözücüler ve ikili çözücülerdeki NaClO_4 test edilmiş ve sonuçlar Şekil 1. 12'de gösterilmiştir [51].

1.7 Sulu Elektrolitler

Sulu elektrolitli pillerle ilgili çeşitli çalışmalar arasında, deiyonize suda Na_2SO_4 popüler bir elektrolittir, ancak diğer Na bazlı tuzlar NaCl ve NaNO_3 gibi ayrıca kullanılmaktadır. Kim ve ark., $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ ile sulu bir elektrolit kullanımının, susuz elektrolitlere kıyasla daha iyi hız kapasitesi ve kinetik davranış sağladığını bulmuştur. Bunun nedeni, görünen difüzyon katsayısındaki farklılıktan kaynaklanıyor olmasıdır.

Üç elektrotlu bir sistemdeki $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP), 1 M Na_2SO_4 'te standart kalomel elektrota (SCE) karşı 0 ile 0.9 V arasında test edilmiştir. (1) H_2O 'nun istenmeyen oksidasyonu (2) elektrot materyalinin sulu elektrolit içinde çözünmesi ve (3) de/interkalasyon sırasında aktif materyalin yapı varyasyonu gibi, sulu SIB'lerin performansının azalmasına neden olabilen çeşitli faktörler tanımlanmıştır [52].

Sulu bir SIB'nin kullanılması, çok miktarda Na kaynağından dolayı, düşük maliyet ve güvenlik nedeniyle çok avantajlı olacaktır; fakat dezavantajları da vardır. Kapasiteyi stabilize etmek için yapısal istikrarın artırılması gerekmektedir. Sulu pil kullanımıyla ortaya çıkan komplikasyonlar, (1) elektrolitte kalan O_2 'nin ortadan kaldırılması, (2) H_3O^+ birlikte elektroda karışmanın inhibisyonu ve (3) katot ve anottan üretilen O_2 ve H_2 'nin sistemli bir şekilde yok edilmesidir. Kapalı bir sulu pil sisteminde aşırı şarj edildiğinde veya aşırı deşarj edildiğinde veya yanlış çalıştırıldığında yanmalar görülebilir. Sulu bir pil sisteminin pratik uygulaması için bunların hepsinin ele alınması ve üstesinden gelinmesi gerekir [52].

1.8 Tezin Amacı

Son yıllarda LIB'lere alternatif olarak gösterilen NIB'lerin araştırılması oldukça artmıştır. Fakat NIB'ler hala bataryaların performansı istenilen düzeyde değildir. Fe ve Mn elementinin düşük maliyetinden dolayı $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katodu ticari olarak önemli bir yere sahiptir. Bu tez kapsamında Na-iyon pillerde katot malzemesi olarak kullanılan $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katodunun pil performansının geliştirilmesi amacıyla araştırmalar yapılmıştır.

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katodu oldukça yüksek bir pil kapasitesine sahip olsa da yüksek döngülerde hızlı kapasite kayıpları görülmüştür. Bu malzemenin pil performansını arttırmak için $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ sisteminde (M=Si) belli oranlarda (x=0, 0.01, 0.02,0.03,0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09,0.10, 0.15, 0.25, 0.50) Fe elementi yerine Si elementi eklenmiş ve pil performansının artırılması amaçlanmıştır.



2. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM

Tez çalışması kapsamında Na-iyon pillerde katot malzemesi olan $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ bileşiğinde Fe elementi yerine belli oranlarda Si elementi eklenmiştir. $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ kompozisyonunda $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25$ ve 0.50 örnekleri katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Üretilen bu örneklerin yapısal karakterizasyonları için x-ışını kırınım analizi (XRD), taramalı elektron mikroskopu analizi (SEM), fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FTIR) spektrokopisi ölçümleri alınmıştır. Ayrıca örneklerin üretimde aşamasında hangi sıcaklıkta üretileceğini belirlemek için DTA (Diferansiyel Termal Analizi) ve TGA (Termagravimetrik) analizi yapılmıştır. Elektrokimyasal özellikleri ve pil performansları için ise döngüsel voltametri (CV), kapasite ölçümleri ve C-rate ölçümleri yapılmıştır.

2.1. $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Si) ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) Örneklerinin Hazırlanması

$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Si) ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) örneklerinin üretimi için Na_2O_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 ve SiO kimyasal bileşikleri stokiometrik oranlarda hassas tartıda tartıldıktan sonra bütün birleşikler bir agat havanda yaklaşık bir yarım saat homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Homojen hale gelen bu karışımlar 10 bar basınç altında pelet haline getirilmiştir. 1 cm çapındaki peletler 1000 °C'de 5 saat hava ortamında ısıtıl işlem uygulanmıştır. 5 saat sonunda sıvı azot yardımıyla ani soğutma yapılarak malzeme alınmıştır. Ayrıca bu malzemelerin hangi sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanmasına karar vermek için DTA ve TGA analizi yapılmıştır.



Şekil 2.1: Yüksek dereceli ısıtma fırını.

Isıl işlem yapılan malzemelerden bir miktar alınarak yapısal karakterizasyonu için XRD, FTIR ve SEM analizi yapılmıştır.

2.2 $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Si) (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50) Örneklerinin Analizleri

2.2.1 DTA ve TG analizleri

Diferansiyel termal analiz (DTA), diferansiyel tarama kalorimetrisine benzer bir termoanalitik tekniktir. DTA'da, analizleri yapılan materyal ve inert bir referans, materyal ve referans arasındaki herhangi bir sıcaklık farkını kaydederken aynı termal döngülerden (yani aynı soğutma veya ısıtma programından) geçmesi için yapılır. Bu diferansiyel sıcaklık daha sonra zamana veya sıcaklığa (DTA eğrisi veya termogram) karşı çizilir. Numunedeki ekzotermik veya endotermik değişiklikler, inert referansa göre tespit edilebilir. Bundan dolayı bir DTA grafiği, cam geçişleri, kristalleşme, erime ve süblimasyon gibi meydana gelen dönüşümler hakkında bilgi verir.

Termogravimetrik analiz veya termal gravimetrik analiz, bir numunenin kütlesinin sıcaklık değişikçe zaman içinde ölçüldüğü bir termal analiz yöntemidir.

Tez kapsamındaki malzemelerin DTA ve TG analizleri için SHIMADZU DTG-60AH cihazı kullanılmıştır.

2.2.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

X-ışını toz kırınımı (XRD), bir kristalin atomik ve moleküler yapısını belirlemek için kullanılan hızlı bir analitik tekniktir. Burada kristal yapı, gelen X-ışınlarının birçok özel yöne kırılmasına neden olur. Bir kristalograf, kırılan bu ışınların açılarını ve yoğunluklarını ölçerek, kristal içindeki elektronların yoğunluğunun üç boyutlu bir resmini oluşturabilir. Bu elektron yoğunluğundan, kristaldeki atomların ortalama pozisyonlarının yanı sıra kimyasal bağları, kristalografik bozuklukları ve çeşitli diğer bilgiler belirlenebilir.

Yapılan malzemelerin XRD analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezi (İBTAM) kapsamında bulunan Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü x-ışını difraktometresi ile $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak analizleri yapılmıştır. Bu analizler $2\theta=2-80^\circ$ aralığında $3^\circ/\text{dk}$ sabit tarama hızında yapılmıştır. Malzemelerin kristal parametreleri MDI Jade 6.0 Crystal Refinement programı ve referans PDF kartları (pattern diffraction file) ile karşılaştırılarak belirlenmiştir. Kristal yapı parametreleri ise açık kaynak kodlu GSAS-II programı ile hesaplanmıştır.

2.2.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzeyi odaklanmış bir elektron ışınıyla tarayarak bir materyalin görüntülerini oluşturan bir tür elektron mikroskobudur. Elektronlar, malzemedeki atomlarla etkileşime girerek malzemenin yüzey topografyası ve bileşimi hakkında bilgi veren çeşitli sinyaller üretirler. Elektron ışını, bir tarama modelinde taranır ve ışının konumu, bir görüntü oluşturmak için algılanan sinyalin yoğunluğu ile birleştirilir. En yaygın SEM modunda, elektron ışını tarafından uyarılan atomlar tarafından yayılan ikincil elektronlar, ikincil bir elektron detektörü (Everhart-Thornley detektörü) yardımıyla tespit edilir. Tespit edilebilen ikincil elektronların sayısı ve dolayısıyla sinyal yoğunluğu, diğer şeylerin yanı sıra numune topografyasına bağlıdır.

Hazırlanan malzemelerin SEM görüntüleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM) kapsamında bulunan LEO marka, EVO 40 XVP model, 30 kV hızlandırma voltajında SE (Secondary Electron) ve XVP modunda 4.5 nm

ayırma gücü, 0.2-30 kV hızlandırma voltaj aralığı ve 7 ila 1.000.000 defa büyütme kapasitesine sahip elektron mikroskobuyla alınmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi yapılan örneklerin ortalama tane boyutlarını belirlemek ise açık kaynak kodlu ImageJ programı kullanılarak istatistiksel olarak belirlenmiştir.

2.2.4 FTIR Spektroskopisi Ölçümleri

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR) katı, sıvı veya gazların absorpsiyon veya emisyon spektrumunu elde etmek için kullanılan bir tekniktir. Bir FTIR spektrometre, geniş bir spektral aralıkta aynı anda yüksek çözünürlüklü spektral verileri toplar. Bu, bir seferde dar bir dalga boyu aralığı üzerindeki yoğunluğu ölçen dağıtıcı bir spektrometreye göre önemli bir avantaj sağlar.

Hazırlanan malzemelerin FTIR ölçümleri alınmadan önce daha güvenilir sonuçlar elde etmek için malzemeler potasyum bromür (KBr) ile karıştırılıp pelet haline getirilmiştir. Pelet haline getirilen malzemelerin ölçümleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde bulunan Perkin Elmer marka Spectrum One model FTIR cihazı ile 400-2000 cm^{-1} aralığında yapılmıştır.

2.3 Jeton Pil Hazırlanması

2.3.1 $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Si) (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50) Örneklerinin Katot Haline Getirilmesi

Isıl işlem görmüş malzemeler katot haline getirilmesi için öncelikle hassas tartıda %70 oranında aktif malzeme (ısıl işlem uygulanmış malzeme), %20 oranında “Carbon Black” ve %10 oranında PVDF (Polivinilidin Florür) ayarlanarak tartılmıştır. Burada “Carbon Black” iletkenliği arttırmak için kullanılırken PVDF ise bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Bu malzemeler tartıldıktan sonra çözücü olarak kullanılan NMP (n-metil pirolidin)’den bir miktar alınarak PVDF malzemesi ile yarım saat karıştırılmıştır. NMP ve PVDF karışırken bir yanda da aktif malzeme ve “Carbon Black” bir agat havanda homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Homojen olarak karışan katı ve sıvı malzemeler birleştirilmiştir. Bütün malzemenin iyice karışsın diye yaklaşık 15 saat karıştırılmıştır.



Şekil 2.2: Steper motor kontrollü serme cihazı.

Jel haline gelen malzeme alüminyum folyo üzerine eşit bir şekilde yaymak için Şekil 2.2’de görülen serme makinası üzerini kapatacak şekilde bir folyo kesilir ve makinanın yüzeyi kaplanır. Daha sonra 100 μm ayarlanan “Doctor Blade” yardımıyla kalın bir film elde edilmiştir.



Şekil 2.3: a). Kurutma işlemlerinin yapıldığı etüv b). Katot kesme aleti.

Üzeri kaplanmış malzemeye kaplanmış olan folyo ön kurutma yapıldıktan sonra 110 $^{\circ}\text{C}$ ’deki vakumlu etüvde 24 saat kurutulmuştur (Şekil 2. 3. a). Kurutulan film 1 cm

apında Şekil 2. 3. b’de görüldüğü gibi diskler halinde getirilmiŐ ve pil yapımında kullanılmaya hazır hale getirilmiştir.

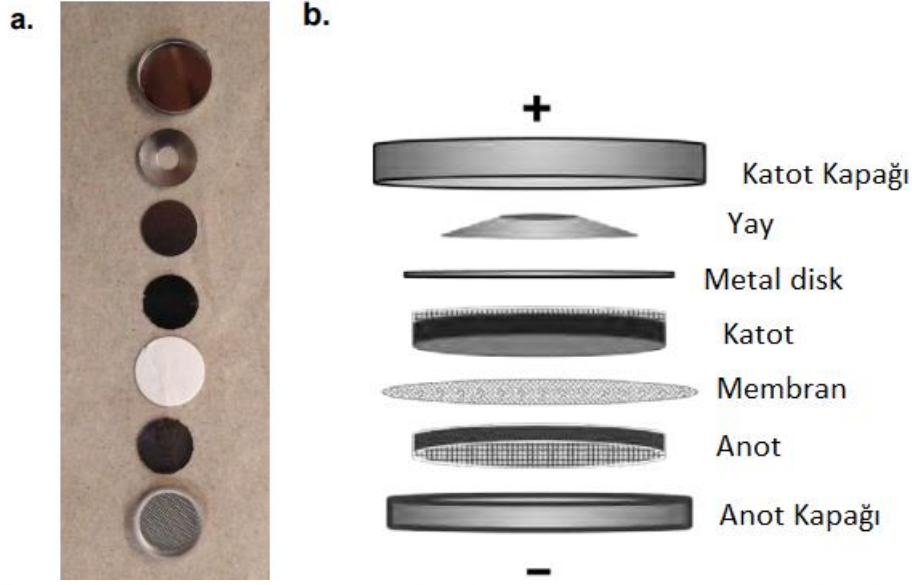
2.3.2 Pil Bileşenlerinin Bir Araya Getirilmesi

1 cm çapında kesilen disk halindeki katot malzemeleri pil haline getirilmesi için içerisi argon gazı dolu Şekil 2. 4’teki glove-box içerisine konulmuŐtur.



Şekil 2.4: Pil bileşenlerinin bir araya getirilmesi için gerekli ortamı sağlayan Glove-box.

Pil yapımında anot malzemesi olarak Na-ip malzemesi, membran için $1.0\ \mu\text{m}$ gözenek geniŐliėine sahip 1 mm kalınlıklı whatman GF/B membran ve elektrolit olarak ise 1M NaClO_4 PC/EC zltisi elektrolit olarak pil yapımında kullanılmıştır. Pil bileŐen leri Şekil 2.5’teki gibi belli sıraya göre bir araya getirildikten sonra 1000 psi basıncı uygulanarak pil haline getirilmiştir.



Şekil 2.5: a) Cr2032 Pil bileşenleri ve b) dizimi.

2.3.3 Döngüsel Voltmetri (CV) Analizi

CV analizi, katot malzemeleri için temel bir elektrokimyasal analizdir. Burada seçilen sınırlar arasında potansiyel ileri ve geri (pozitiften negatife ve negatiften pozitif) ilerleyerek akım kaydedilir. CV'den elde edilen bilgiler, malzemenin elektrokimyasal davranışı hakkında bilgi edinmek için kullanılabilir. Döngüsel bir voltamogramın grafik analizi, elektrotun kapasitif davranışını gösterir. Malzemenin indirgeme ve yükseltgenme pikleri olan redoks piklerini verir. Dolayısıyla, malzemenin yükseltgendiği ve indirgendiği potansiyel bulunabilir.

Hazırlanan pillerin voltametri ölçümleri İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde mevcut olan İvuim marka Octostat model cihaz ile 1.5-4 V potansiyel aralığının da 0.01 mV/s tarama hızında yapılmıştır.

2.3.4 Çevrim Performansı Analizi

Hazırlanan Cr2032 pilleri şarj-deşarj kapasitelerini belirlemek için CV ölçümünde belirlenen voltaj değerleri aralığında ve sabit akım altında ölçümleri alınmıştır. Ayrıca farklı akımlar altında pillerin kapasite ölçümü incelenmiştir.

Pillerin çevrim performansı analizi, İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde ki Uygulama ve Araştırma Laboratuvarı bünyesinde bulunan, MTI-BST8 marka (Şekil 3.7)

pil analiz cihazı ile test edilmiştir. Bu analizlerde piller 4- 1.5 V voltaj aralığında şarj ve deşarj işlemleri 100 kez tekrarlanarak incelenmiştir.



Şekil 2.6: Döngü performansı için kullanılan sistem.

2.3.5 Sıcaklığa bağlı Çevrim performans ölçümleri

Pillerin performansının sıcaklığa bağlı nasıl değiştiğini belirlemek için farklı sıcaklık değerlerinde belli döngülerde şarj-deşarj kapasiteleri incelenmiştir.

Sıcaklığa bağlı kapasite değişimini gözlemlemek için NUVE ES120 inkübatör ile - 10 -60 °C sıcaklık aralığına ortam sıcaklığı ayarlanarak Keithley 2401 ile galvanostatik şarj/deşarj ölçümleri yapılmıştır (Şekil 2.7).



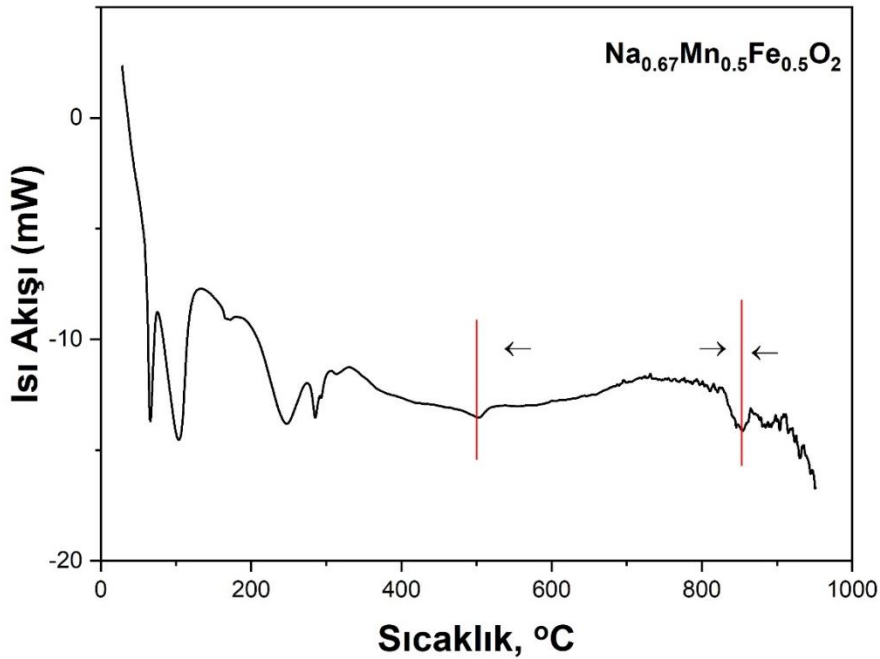
Şekil 2.7: Sıcaklığa bağlı Çevrim performans ölçümleri için kullanılan cihaz.

3. ANALİZ SONUÇLARI

3.1 DTA – TGA Sonuçları

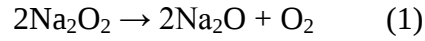
P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğini istenilen fazda elde etmek amacıyla uygun ısı işlemi belirlemek için DTA ve TGA analizi yapılmıştır. Bu analizleri yapmak için öncelikle stikiyometrik oranlarda Na_2O_2 , MnO_2 ve Fe_2O_3 tartılan malzemeler, agat havanda yarım saat homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Homojen karışımdan bir miktar alınarak DTA ve TGA analizi yapılmıştır. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğini DTA ve TGA sonuçları sırasıyla Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de verilmiştir.

Şekil 3.1.’de verilen P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinin DTA sonuçları incelendiğinde 400 °C’nin altında endotermik reaksiyonlar oluşmuştur. Bu reaksiyonlar sodyum oksit, demir oksit ve mangan oksidin bozunumundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca 500 °C ve 850 °C civarında endotermik tepkimelerin sodyum mangan ve demir oksitlerin oluşum reaksiyonları ile ilgilidir. Bu reaksiyonlar sonucu oluşan fazlar XRD analizleri ile incelenerek belirlenmiştir.

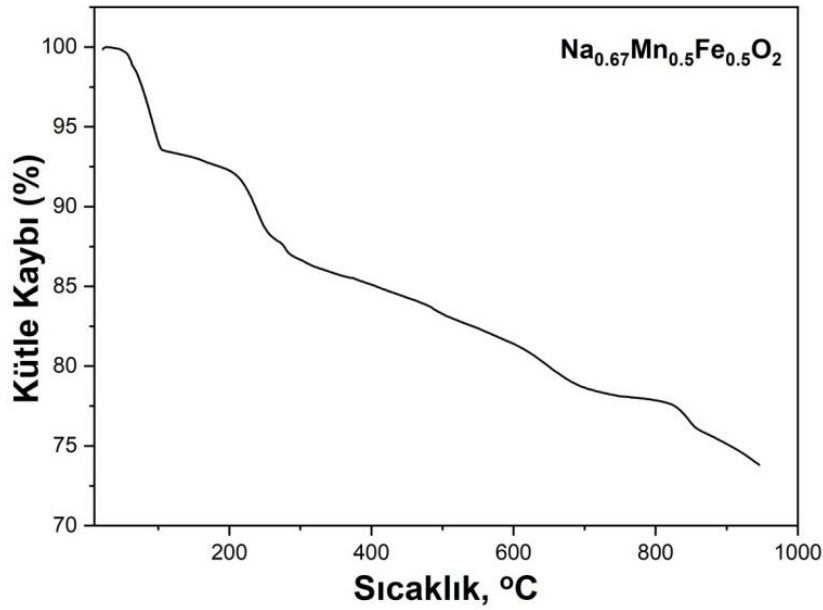


Şekil 3.1: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ ’nin DTA grafiği.

Şekil 4.2.’deki $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinin TGA sonuçlarına göre 65 °C – 105 °C arasında %7’lik bir kütle kaybı olmuştur. Bu kütle kaybının

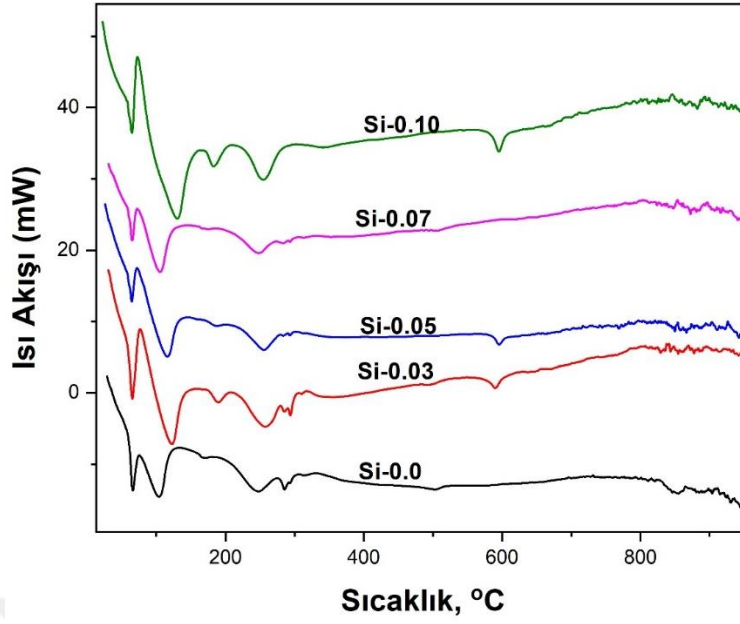


denklemindeki gibi oksijen kaybından kaynaklanmaktadır [53]. 105 °C ve 220 °C arasındaki kütle azalması ise oksijene duyarlı yapıdaki sodyumdan ve Fe₂O₃'ün içindeki nemden kaynaklanmaktadır [54]. 270 °C'den sonraki büyük kütle kaybının aşağıda belirtilen MnO₂'nin oksitlenmesi ile ilgili olduğu düşünülmektedir [55].

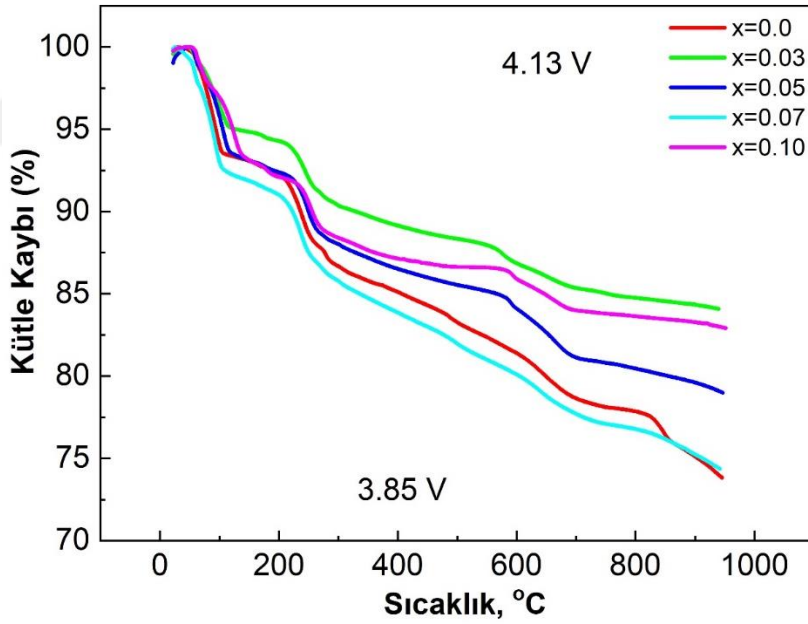


Şekil 3.2: Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂'nin TGA grafiği.

Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5-x}Si_xO₂ (x= 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10) örneklerinin uygulanacağı ısıtma işleminin katkısız Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ örnekten farklı olarak oluşabilecek endotermik veya ekzotermik reaksiyonları öğrenmek için bu örneklerinde DTA ve TGA analizi yapılmıştır. Bu örneklerin DTA ve TGA analiz sonuçları aşağıdaki gibi sırasıyla Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.3: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Si}$) ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$) örneklerinin DTA grafiği.



Şekil 3.4: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Si}$) ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$) örneklerinin TGA grafiği.

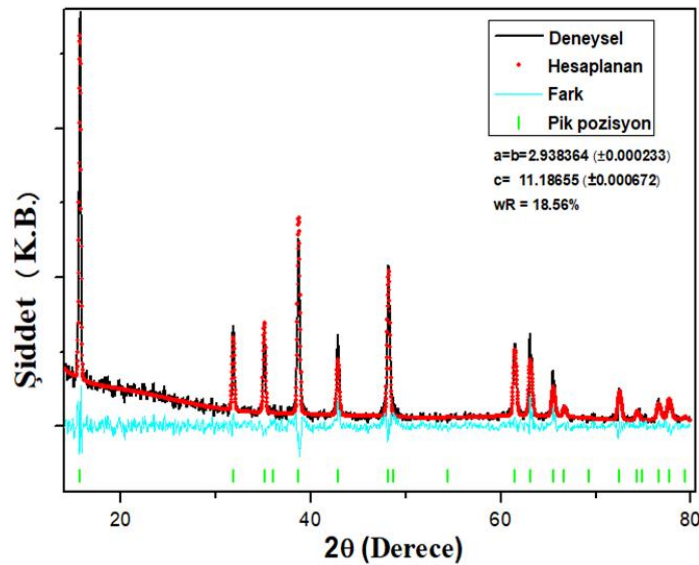
Tez kapsamında ölçülen DTA ve TG analizleri 950 °C'ye kadar alınabilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde bu fazın 1000 °C ye kadar üretimlerinin var olduğu bilinmektedir. Bu durumda özellikle bu sıcaklıklarda meydana gelebilecek kimyasal reaksiyonların belirlenmesinde tez kapsamında kullanılan sistem yeterli

olamamaktadır. Bu amaçla örneklerin 700-1000 °C sıcaklık aralıklarında üretimleri gerçekleştirilerek DTA pikinde var olan 500 ve 850 °C civarındaki ve 950 °C üstündeki kimyasal reaksiyonların ve oluşan fazın belirlenmesi XRD analizi yardımı ile gerçekleştirilmiştir.

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ malzemesinin hangi sıcaklıkta ısıtılmalı ve kaç saat ısıtılmalı sorusuna cevap vermek için $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğini 700, 800, 900, 1000 °C 'lerde ve her biri için 10, 12, 16 saat ısıtılmalı uygulanmıştır. Bu ısıtılma işlemleri sonucunda her bir numunenin XRD ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

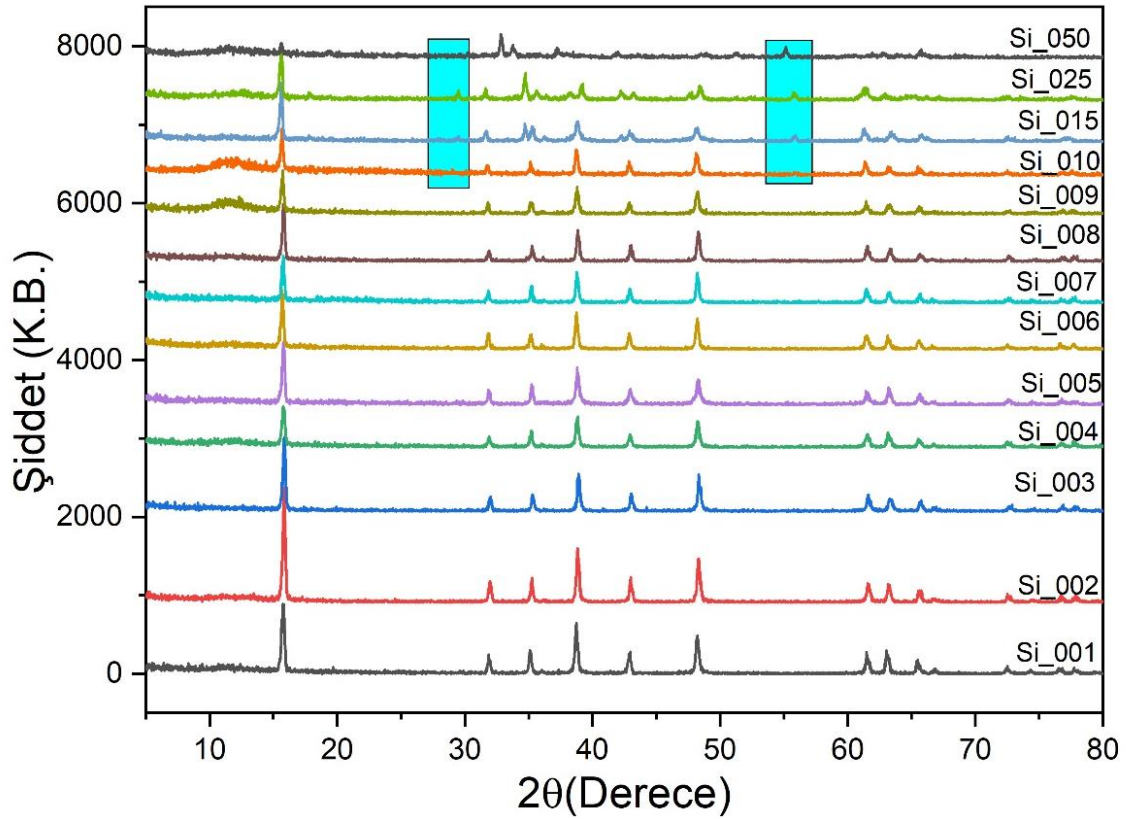
3.2 XRD Sonucu

Tez kapsamında üretilmesi hedeflenen örnekler katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Ti ve x= 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50) örneklerin XRD analizi yapılarak faz analizleri ve örgü parametreleri hesaplanmıştır. Üretilen örneklerin birim hücre parametreleri GSAS-II [56] açık kaynak kodlu program yardımı ile Rietvelt-refinement yöntemine göre hesaplanmıştır. Şekil 3.5'te $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin Gsas-II programıyla hesaplanmış birim parametreleri verilmiştir. Ayrıca deneysel ve teorik hesaplama arasındaki farkın az olması hesaplanan ve deneysel elde edilen XRD verilerinin birbirleri ile ne kadar uyumlu olduğunu ve örgü parametrelerindeki hata payının ne kadar az olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.5: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ için Rietvelt-refinement yöntemi ile GSAS-II programından elde edilen teorik, deneysel ve deney- teori arasındaki fark grafikleri.

Katkısız $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ örneğinin XRD kırınım deseni incelendiğinde literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [57]. Üretilen P2- $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ fazının uzay grubu P63/mmc ve $a=b= 2.938364 \text{ \AA}$, $c=11.18655 \text{ \AA}$ 'dur. $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ sisteminde belli oranlarda Fe elementi yerine Si elementi eklenmiştir. Si katkılı bu örneklerin XRD kırınım desenleri ve örgü parametrelerinin nasıl değiştiği incelenmiştir.



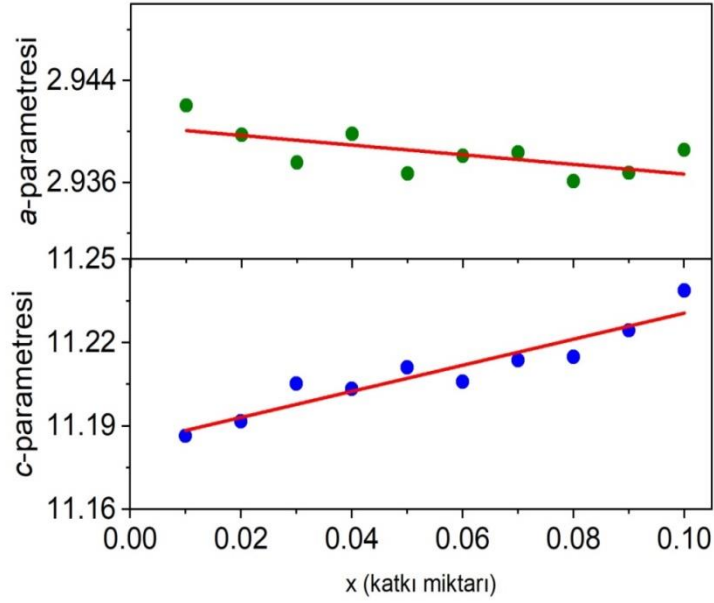
Şekil 3.6: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) örneklerinin XRD kırınım deseni.

Si katkılı $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ örneklerin xrd kırınım desenleri Şekil 3.6'da verilmiştir. Si katkılanmasıyla $x=0.10$ 'a kadar herhangi bir safsızlık görünmezken $x=0.10$ 'da itibaren katkılı örneklerde 30 ve 55 °'de safsızlık pikleri görülmektedir. $x=0.50$ 'de ise yapı değişmiş ve ikinci bir faz görülmüştür. $x=0.09$ 'dan itibaren yayvan bir pik görülmüştür. Ayrıca Si katkılanmasıyla kristalide azalmıştır. Bu her iki durumda amorf SiO_2 'den kaynaklanmaktadır.

Çizelge 3.1: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin a , c , c/a ve V parametreleri.

Örnek	$a=b$ (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$	2.942041 $\pm 0.348 \times 10^{-3}$	11.186415 $\pm 0.102 \times 10^{-2}$	3.802263	83.853 $\pm 0.11 \times 10^{-1}$
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.48}\text{Si}_{0.02}\text{O}_2$	2.939736 $\pm 0.312 \times 10^{-3}$	11.191619 $\pm 0.945 \times 10^{-3}$	3.807015	83.761 $\pm 0.13 \times 10^{-1}$
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Si}_{0.03}\text{O}_2$	2.935799 $\pm 0.406 \times 10^{-3}$	11.205292 $\pm 0.111 \times 10^{-2}$	3.816777	83.639 $\pm 0.13 \times 10^{-1}$
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.46}\text{Si}_{0.04}\text{O}_2$	2.939813 $\pm 0.677 \times 10^{-3}$	11.203338 $\pm 0.195 \times 10^{-2}$	3.810990	83.853 $\pm 0.32 \times 10^{-1}$
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$	2.936704 $\pm 0.727 \times 10^{-3}$	11.211012 $\pm 0.235 \times 10^{-3}$	3.817549	83.733 $\pm 0.35 \times 10^{-1}$
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.44}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$	2.938086 $\pm 0.524 \times 10^{-3}$	11.205923 $\pm 0.16 \times 10^{-2}$	3.814021	83.774 $\pm 0.25 \times 10^{-1}$
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Si}_{0.07}\text{O}_2$	2.938337 $\pm 0.608 \times 10^{-3}$	11.213715 $\pm 0.175 \times 10^{-2}$	3.819223	83.846 $\pm 0.28 \times 10^{-1}$
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.42}\text{Si}_{0.08}\text{O}_2$	2.936114 $\pm 0.574 \times 10^{-3}$	11.214778 $\pm 0.169 \times 10^{-2}$	3.819599	83.727 $\pm 0.27 \times 10^{-1}$
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.41}\text{Si}_{0.09}\text{O}_2$	2.936763 $\pm 0.804 \times 10^{-3}$	11.224398 $\pm 0.244 \times 10^{-2}$	3.822030	83.836 $\pm 0.38 \times 10^{-1}$
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Si}_{0.1}\text{O}_2$	2.934376 $\pm 0.906 \times 10^{-3}$	11.221766 $\pm 0.276 \times 10^{-2}$	3.824243	83.680 $\pm 0.42 \times 10^{-1}$

Si katkılı $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örnekleri GSAS-II programıyla hesaplanan parametreleri Çizelge 3.1’de ve Şekil 3.7.’de ayrıntılı olarak verilmektedir. Genel olarak Si katkılanmasının artmasıyla a parametresinin azaldığı c parametresinin ise arttığı görülmektedir. Fe^{+3} ‘ün iyonik yarıçapı 0.645 Å iken Fe elementi yerine katkılanan Si^{+4} ‘ün iyonik yarıçap 0.4 Å ‘dur. V değerinin kısmen azalması Si elementinin iyonik yarıçapının Fe elementinden küçük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca c -parametresindeki artış kısmen Si iyonlarının örgüde tabakalar arasına yerleşmesi durumundan kaynaklanabilir. $x=0.15$ itibaren Si katkılı örneklerin wR değerinin yüksek olmasından dolayı örgü parametreleri hesaplanamıştır.

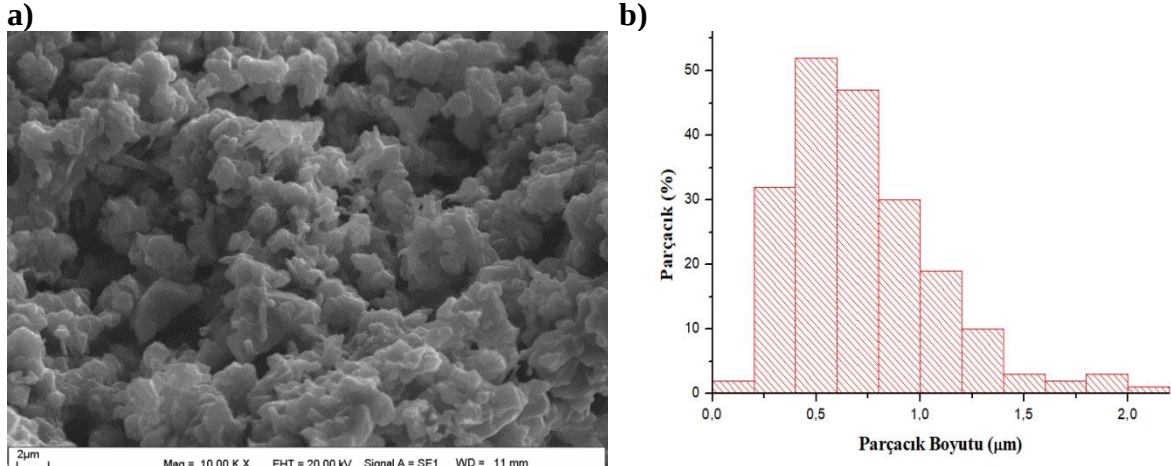


Şekil 3.7: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin a ve c parametrelerinin fit eğrisi.

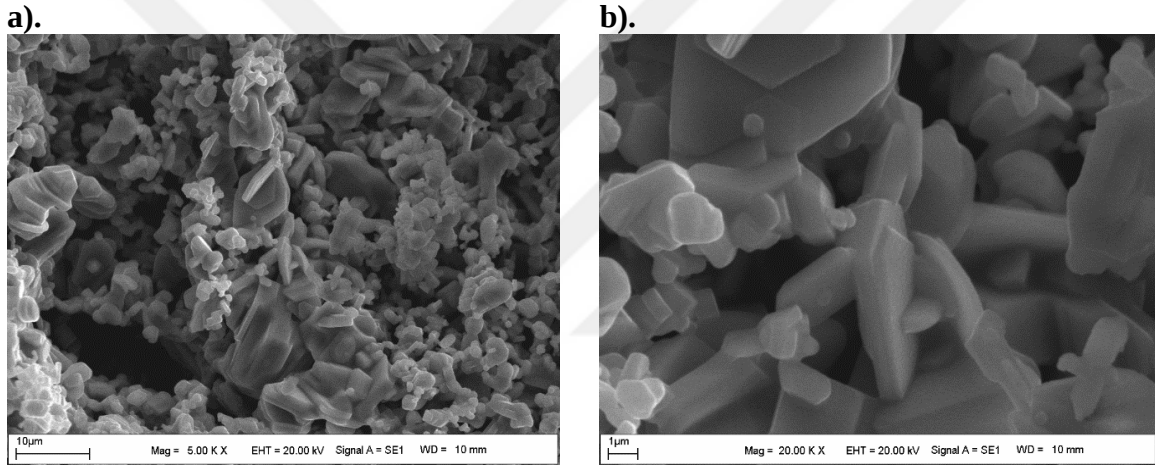
3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

Tez kapsamında üretimleri yapılan $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Si}$) ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) örneklerinin yüzey oluşumları ve tane boyutlarının belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır. Bu örneklerin yüzey incelemeleri 1- 40 kx büyütmelerde incelenmiştir.

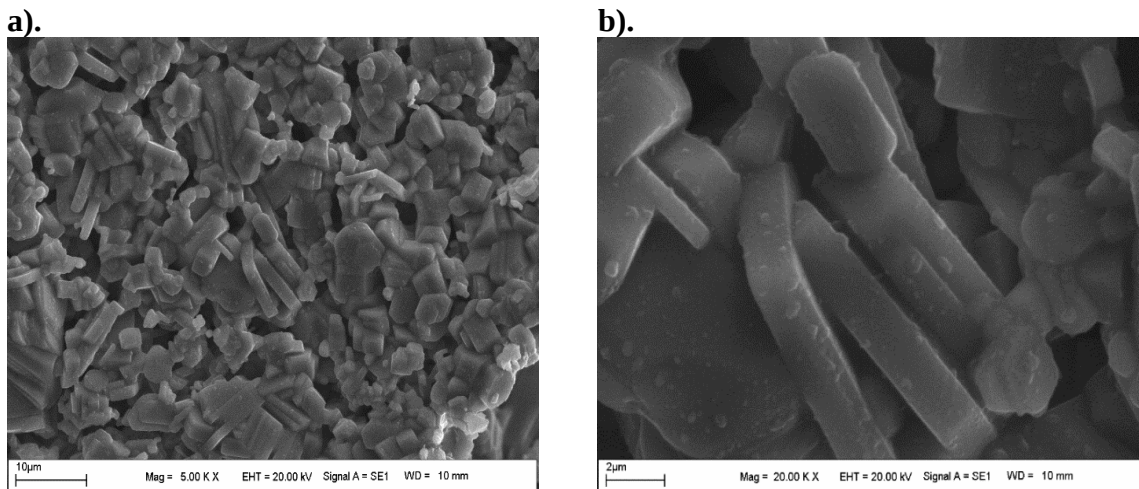
Şekil 3.8. a'de katkısız $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ örneğinin 10 kx büyütmedeki görüntüsü verilmektedir. SEM resmi incelendiğinde tane oluşumlarının rastgele ve kısmi kümelenmelerin olduğu görülmektedir. Bu durum literatürde var olan çalışmalar ile uyumludur [57]. $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ 'nin tanecik boyutu açık kaynak kodlu Image-J programıyla ve 10.00 kx büyüklükteki SEM görüntüsü kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 3.8 b). $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ örneğinin tane oluşumlarında yoğunluğun 0.25-1.5 mm aralığında değiştiği ve ortalama tanecik boyutu $0.723 \pm 0.35 \mu\text{m}$ olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.8: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ örneğinin a). 10.00 kx büyüklüğünde SEM görüntüsü, b). SEM görüntüsü kullanılarak hesaplanan ortalama tanecik boyutu grafiği.

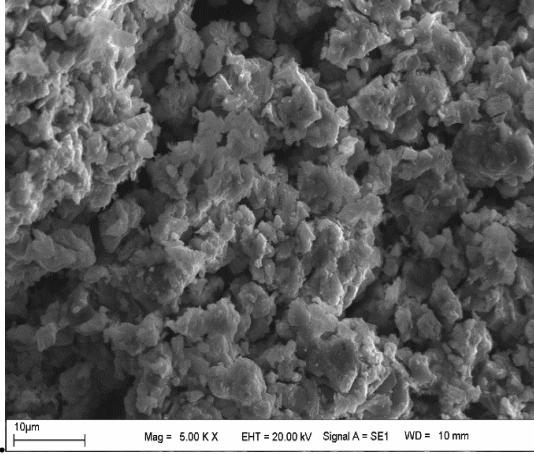


Şekil 3.9: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,49}\text{Si}_{0,01}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.

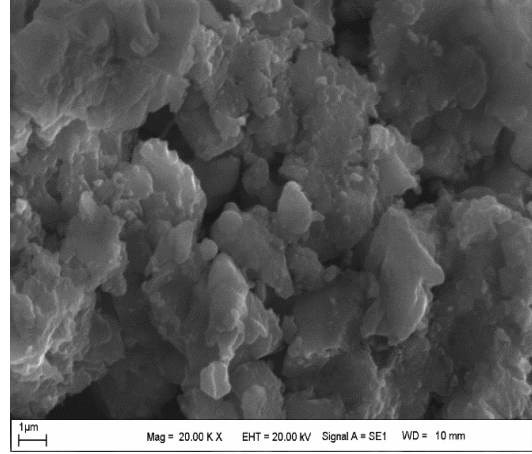


Şekil 3.10: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,48}\text{Si}_{0,02}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.

a).

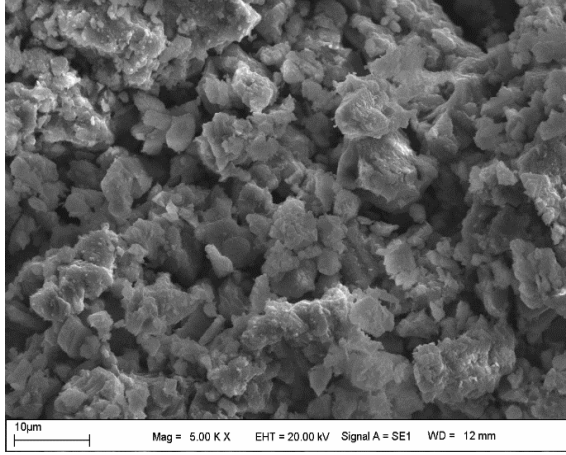


b).

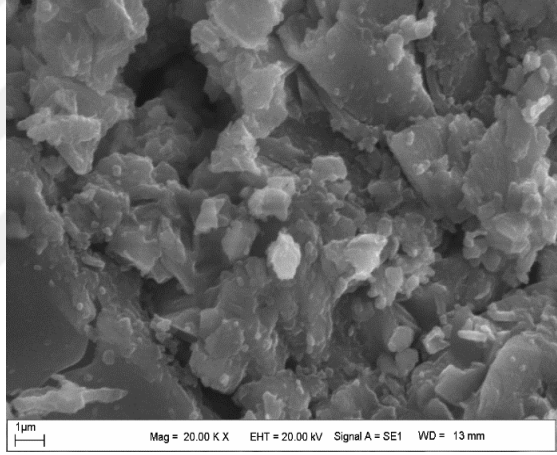


Şekil 3.11: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,47}\text{Si}_{0,03}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.

a).

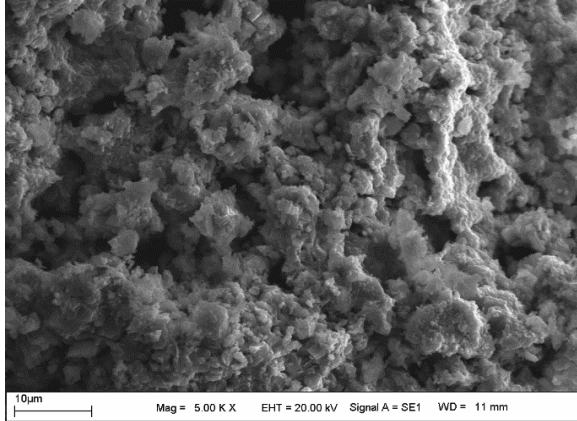


b).

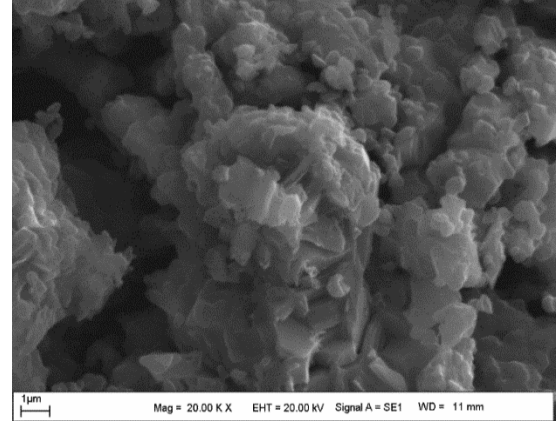


Şekil 3.12: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,46}\text{Si}_{0,04}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.

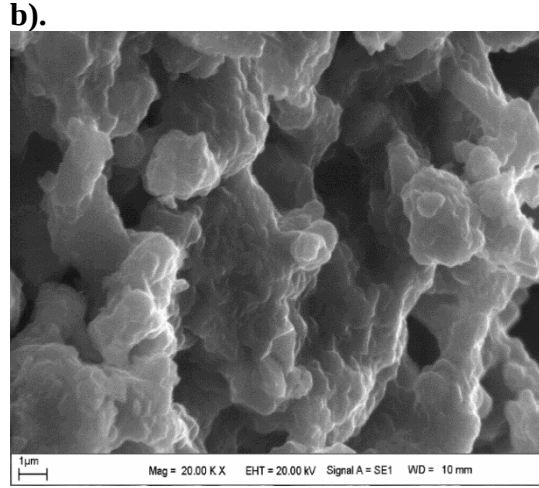
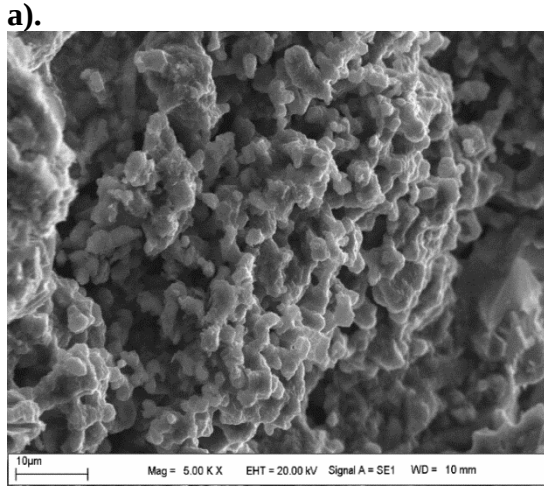
a).



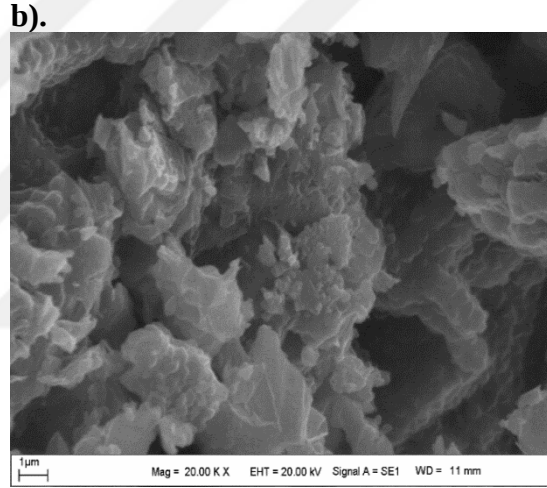
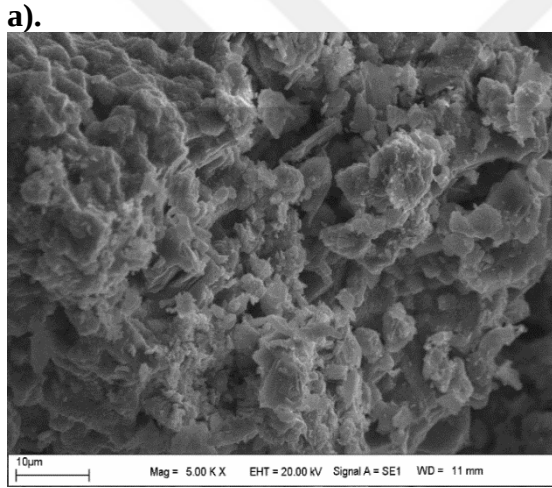
b).



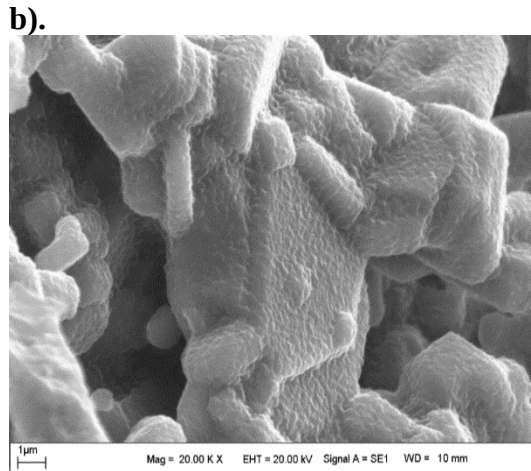
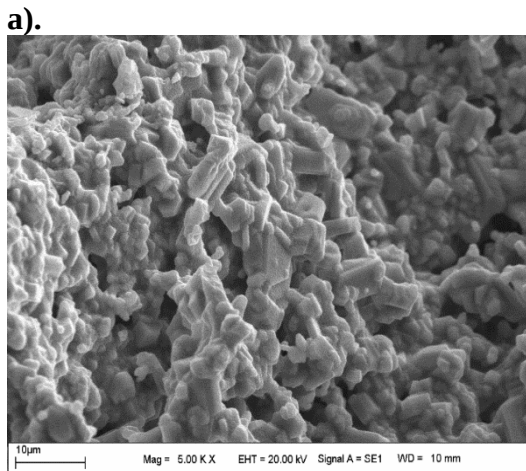
Şekil 3.13: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,45}\text{Si}_{0,05}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.



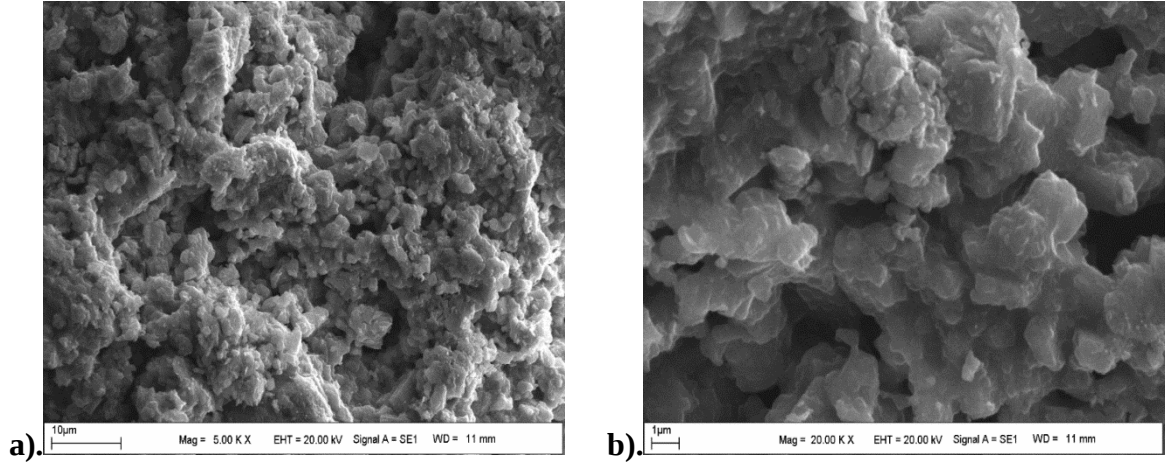
Şekil 3.14: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,44}\text{Si}_{0,06}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.



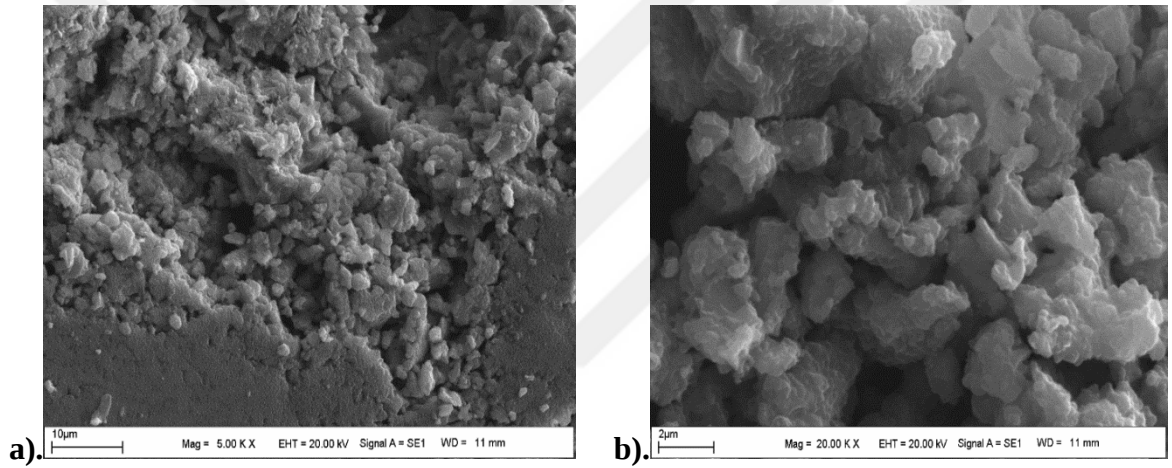
Şekil 3.15: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,43}\text{Si}_{0,07}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.



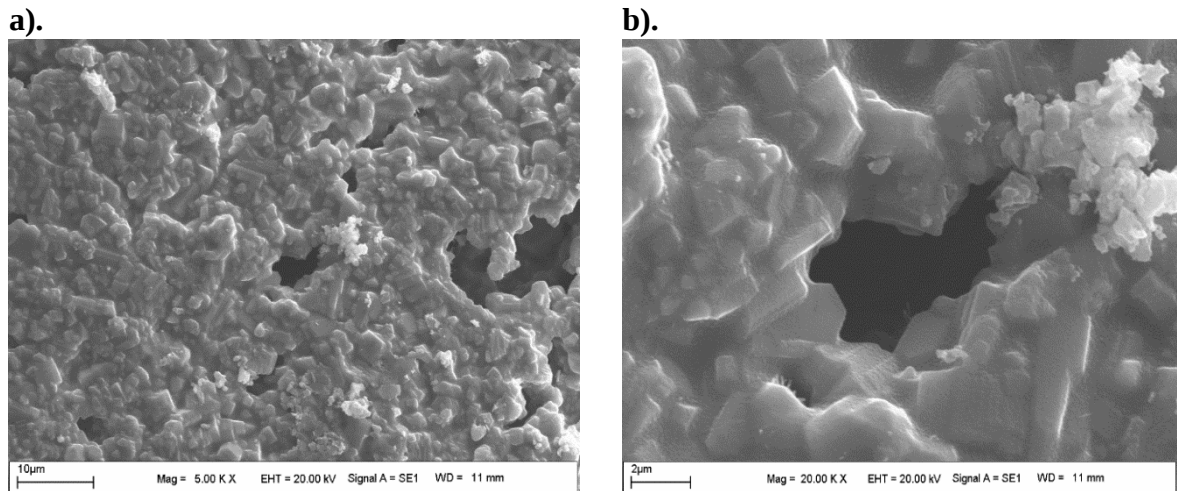
Şekil 3.16: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,42}\text{Si}_{0,08}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.



Şekil 3.17: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,41}\text{Si}_{0,09}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.

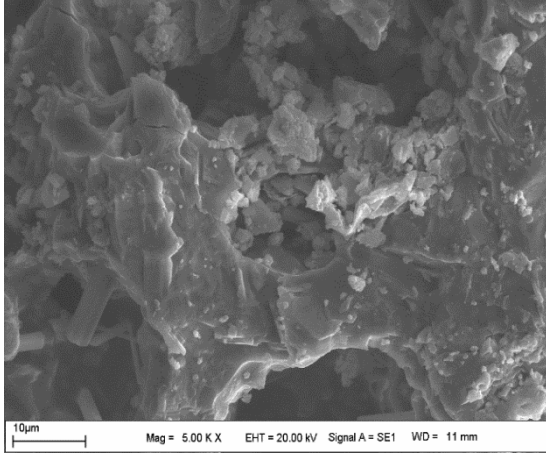


Şekil 3.18: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,40}\text{Si}_{0,10}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.

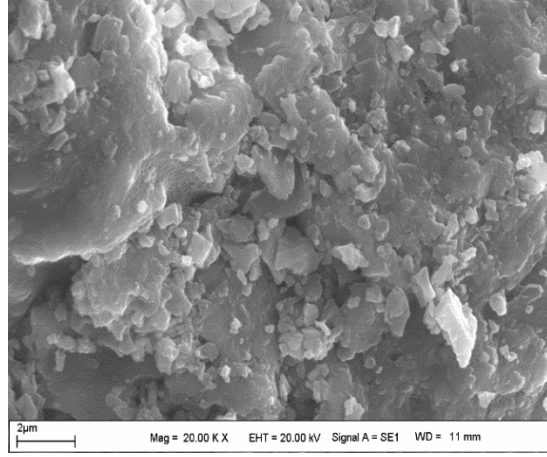


Şekil 3.19: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,35}\text{Si}_{0,15}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.

a).

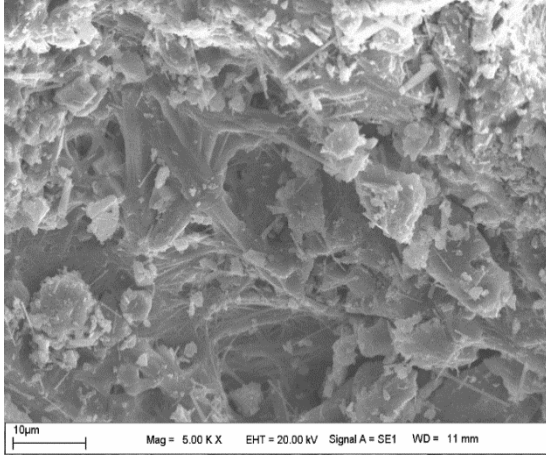


b).

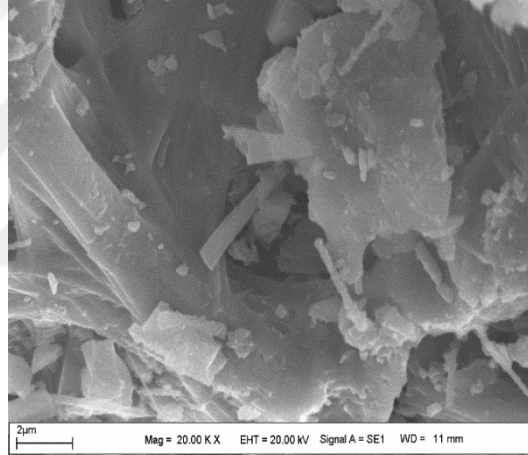


Şekil 3.20: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,25}\text{Si}_{0,25}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.

a).



b).

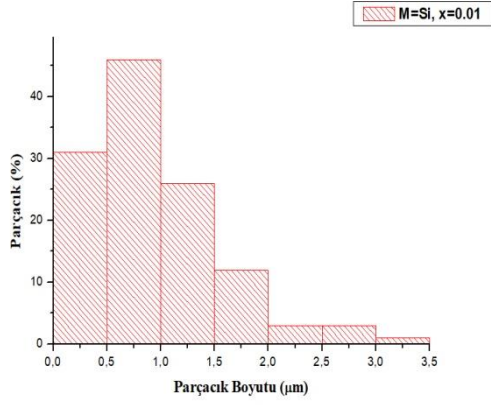


Şekil 3.21: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}_{0,5}\text{O}_2$ örneğinin a). 5.00 kx büyüklüğünde b). 20.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüsü.

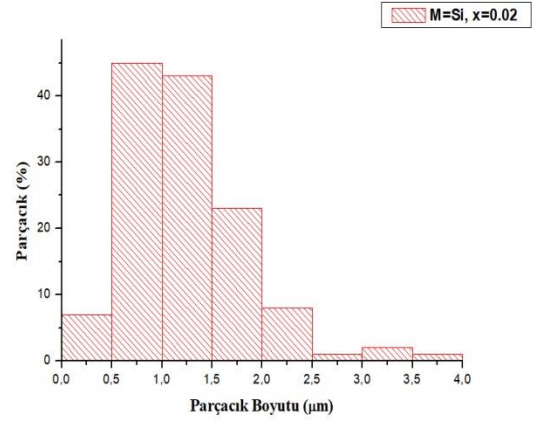
Şekil 3.19’de üretilen $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Si}$) ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$) örneklerinin 10.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüleri ve Image-J programı kullanılarak tanecik boyutu hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi tanecik boyut dağılımı diğer örneklerde olduğundan farklı olarak sistematik bir değişim elde edilememiştir. $x=0.01$ katkılı örnekte tane boyutu $0.95071 \pm 0.59729 \mu\text{m}$ elde edilirken 0.02 katkılı örnekte bu değer $1.23146 \pm 0.58387 \mu\text{m}$ değerine ulaşılmış ve $x=0.05$ katkılı örnekte bu değer $0.65088 \pm 0.34388 \mu\text{m}$ değerine düşmüş ve katkılamaya bağlı olarak değişken bir trend göstermiştir. Bu durum Si katkılamasıyla ortaya çıkan amorf yapıdan ve Si iyonlarının yapı içerisinde tam çözünmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca

$x=0.15$ 'ten itibaren yapıdaki Si oranının artmasıyla tanecikler eriğik hale gelmiştir. Bu yapıların tanecik boyutunun güvenilir bir sonuç vermeyeceğinden dolayı hesaplanmamıştır.

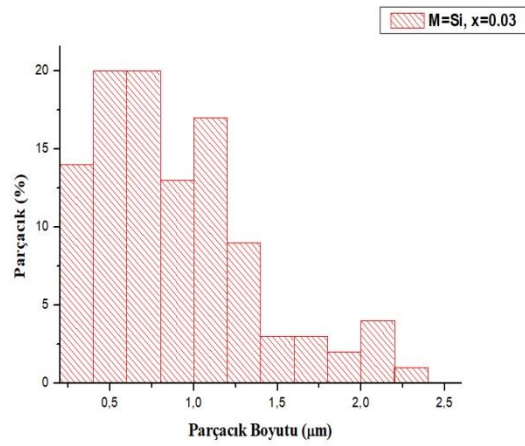
a)



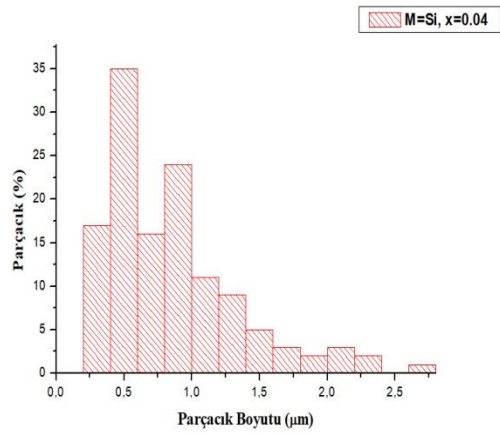
b)



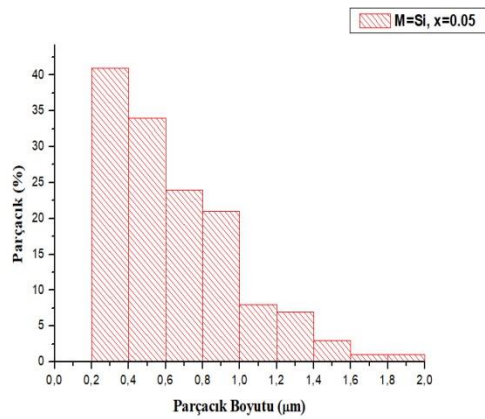
c)



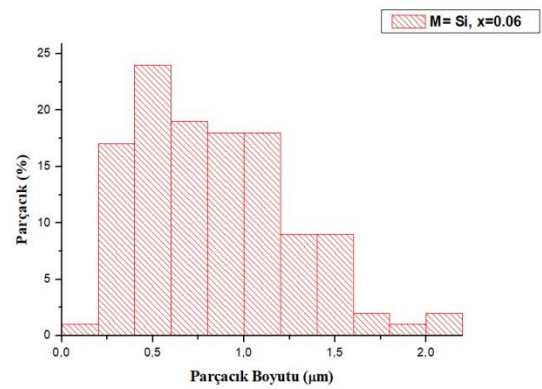
d)



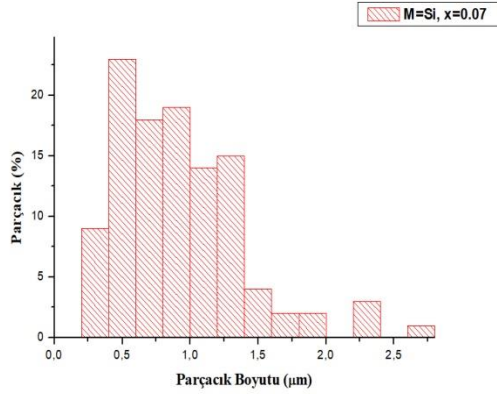
e)



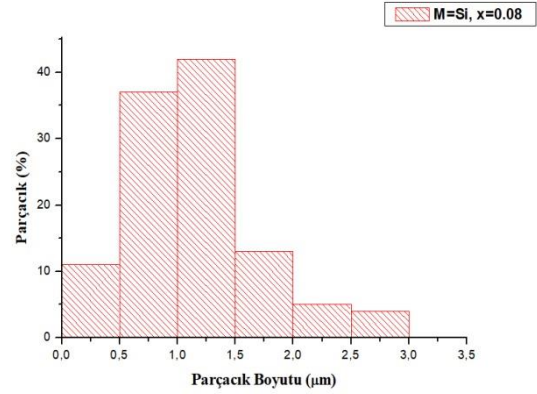
f)



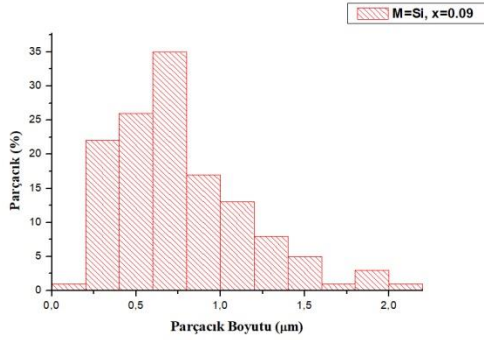
g)



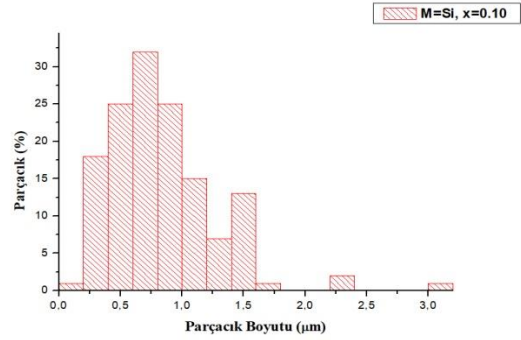
h)



ı)



k)



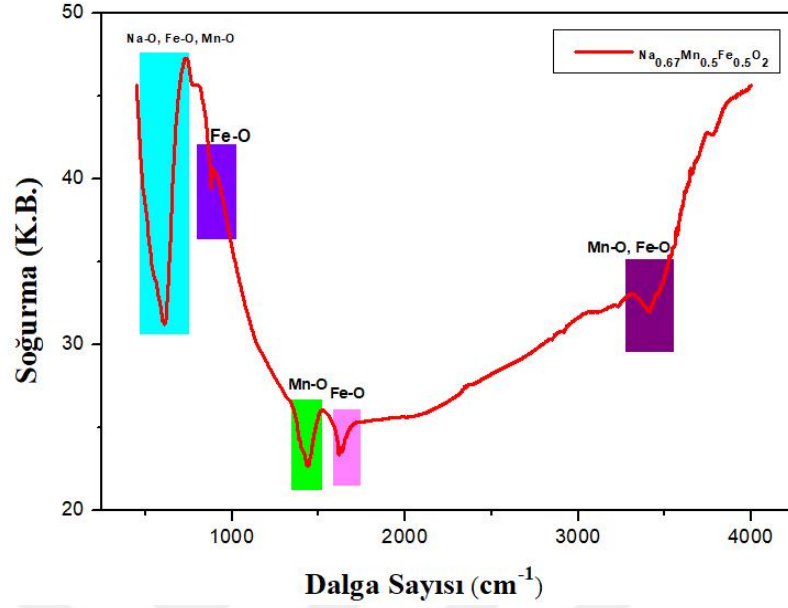
Şekil 3.22: Üretilen $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Si}$) a) $x = 0.01$, b) $x = 0.02$, c) $x = 0.03$, d) $x = 0.04$, e) $x = 0.05$, f) $x = 0.06$, g) $x = 0.07$, h) $x = 0.08$, ı) $x = 0.09$, k) $x = 0.10$ örneklerinin tanecik boyutu grafiği.

3.4 FTIR Sonuçları

Üretilen $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Si}$) ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$) örneklerin bağ yapıları hakkında bilgi edinmek için FTIR analizleri yapılmıştır. Ölçümler için üretilen tozlar standart KBR (%2 oranında) ile karıştırılarak saydam renkte tabletler üretilmiştir.

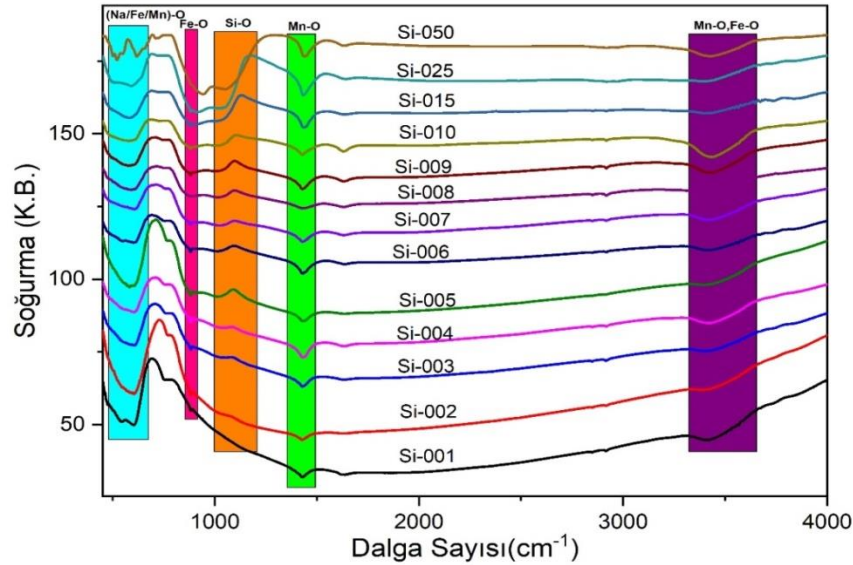
Katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinin FTIR spektrumları Şekil 5.8’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre $450\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ bandındaki geniş pikin görüldüğü ve bu piklerin Na-O [58], Fe-O [59] ve Mn-O [60] titreşimlerinden kaynaklandığı bulunmuştur. Benzer şekilde 860 cm^{-1} civarındaki bandın Fe_2O_3 ’ten kaynaklandığı [61], 1430 cm^{-1} deki bandın Mn-O ve 1628 cm^{-1} ’deki bandın Fe-O’dan

kaynaklandığı [62] gözlenmiştir. Son olarak 3420 cm^{-1} 'deki bandın Mn-O [63] ve Fe-O'dan [64] kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.23: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin FTIR spektrumlar sonuçları.

Si Katkılı $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneklerinin FTIR spektrum sonuçları Şekil 5.11.'de verilmektedir. Si katkılı örneklerin FTIR spektrumlar sonuçları katkısız $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneklerinin FTIR spektrum sonuçları aynı bantlarda pik gösterse de $x=0.02$ 'den Si katkılı örnekten itibaren 1090 cm^{-1} 'de Si-O titreşimiyle [65] kendini göstermiştir.



Şekil 3.24: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Si}$) ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) FTIR grafiği.

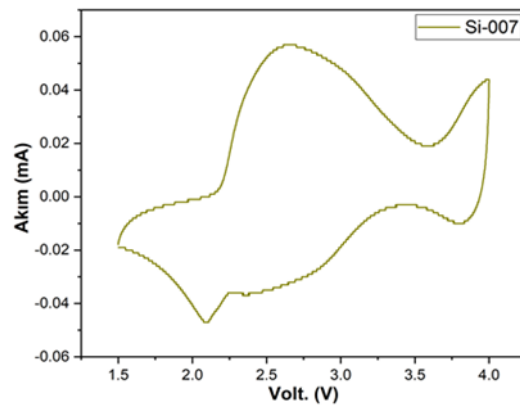
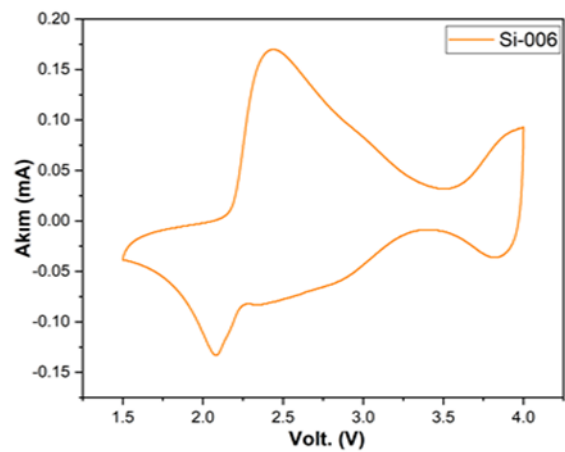
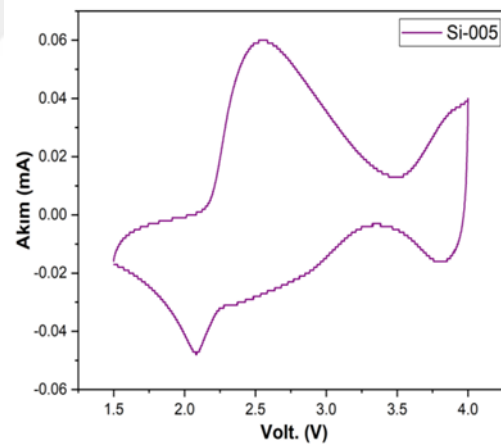
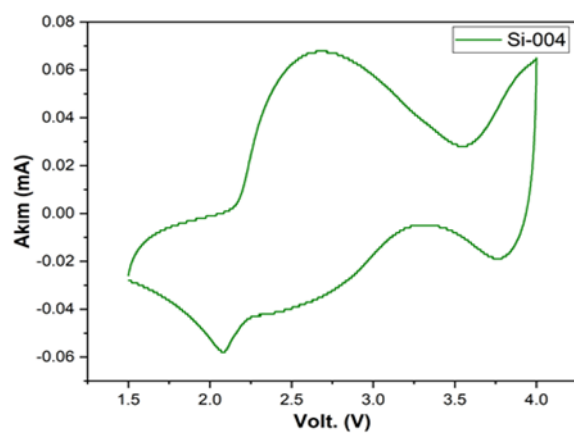
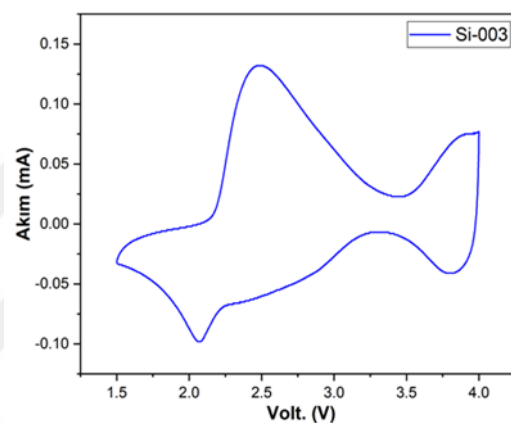
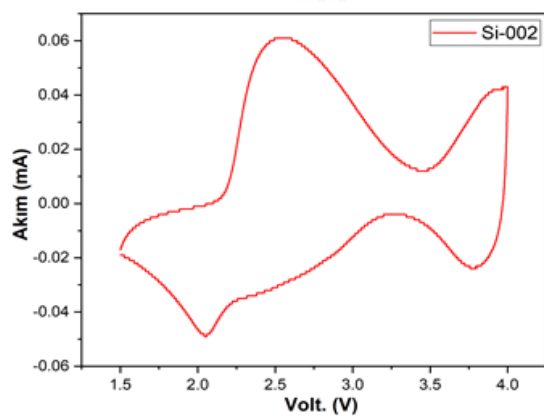
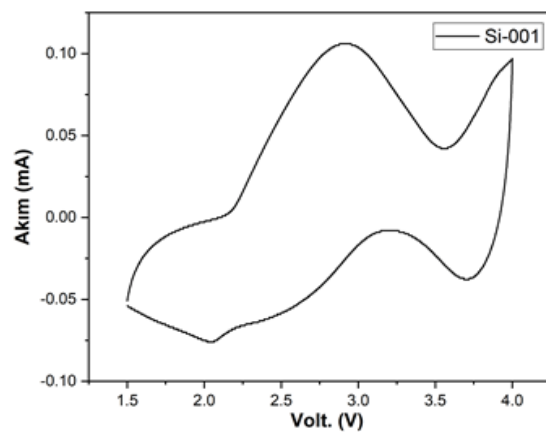
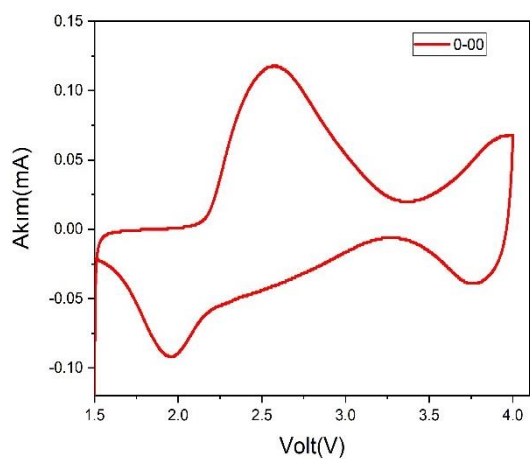
3.5 Döngüsel Voltametri (CV) Analiz Sonuçları

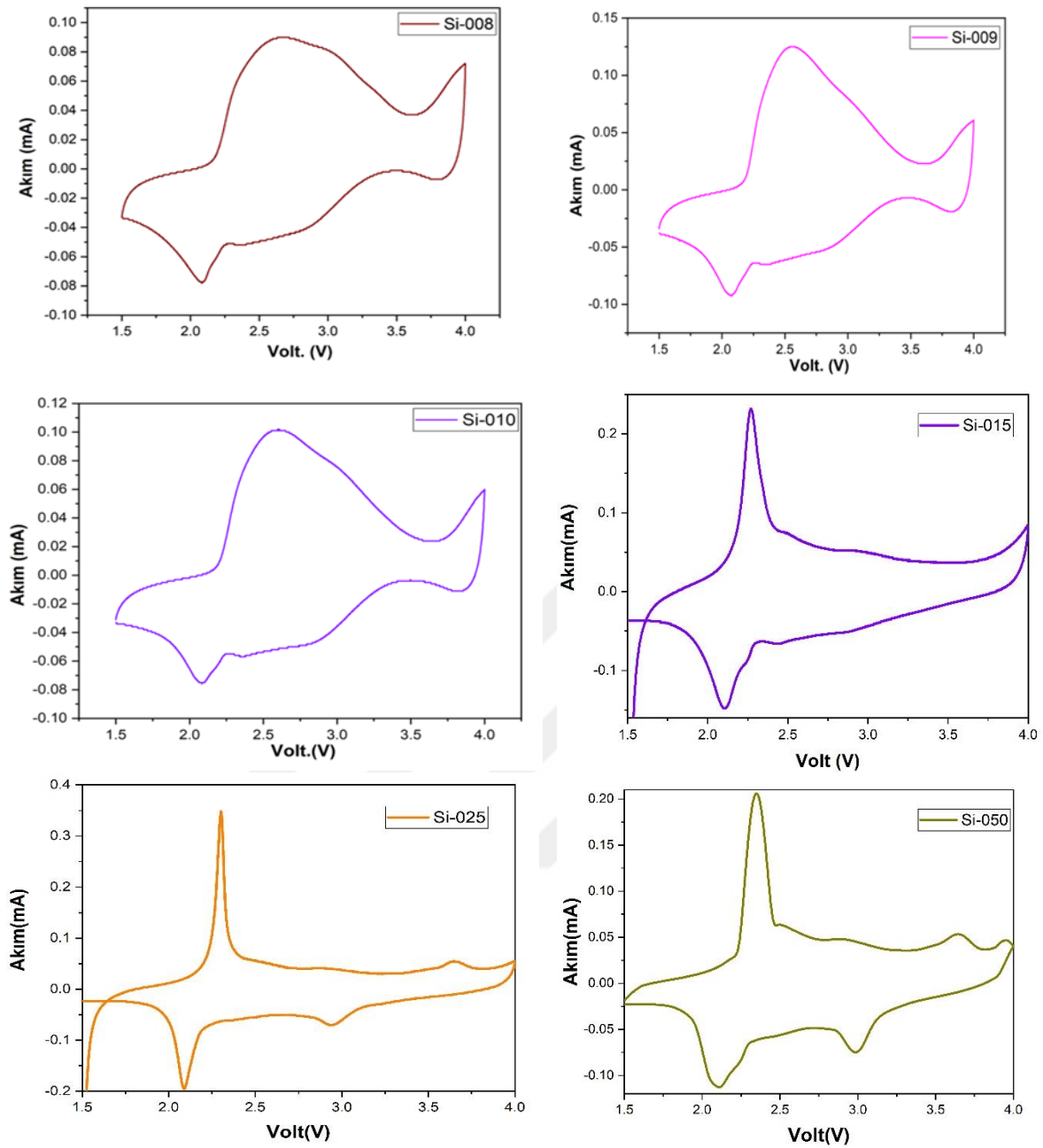
CV, malzemeler için temel elektrokimyasal bir testtir. Burada, seçilen sınırlar arasında potansiyeli (pozitiften negatife ve negatiftan pozitif) ileri geri süpürerek akım kaydedilir. CV'den elde edilen bilgiler, malzemenin elektrokimyasal davranışı hakkında bilgi edinmek için kullanılabilir. Döngüsel bir voltamogramın grafik analizi, elektrotun kapasitif davranışını tahmin eden, malzemenin indirgeme ve oksidasyon pikleri olan redoks piklerini verir. Dolayısıyla, malzemenin oksitlendiği ve indirgendığı potansiyel bulunabilir.

Üretilen $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Si}$) ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) malzemelerinden üretilen katotlar kullanarak CR2032 pilleri üretilmiştir. Bu pillerin şarj edilebilir olup olmadığı ve çalışma voltaj aralığını anlamak için CV ölçümü alınmıştır.

Şekil 3.25. a'da saf $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katodunun 0.1 mV tarama hızında CV grafiği verilmektedir. Bu redoks reaksiyonuna göre bir anodik ve iki katodik pik göstermiştir. Bu verilerin literatür ile uyumlu olduğu [66] ve 2.5 V'ta anodik pik, 1.95 ve 3.8 V'ta ise katodik pik görülmüştür. Bu pikler Na^+ iyonun yapı içerisine giriş/çıkışını ve Na ikamesini gösterir.

Si katkılı olarak üretilen $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x= 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) örneklerinin CV grafikleri Şekil 3.25'te gösterilmektedir. Si katkılı örneklerde CV grafikleri saf örnek ile benzer sonuçlar göstermektedir. Bu durum pil performans ölçümleri açısından istenen bir sonuçtur.



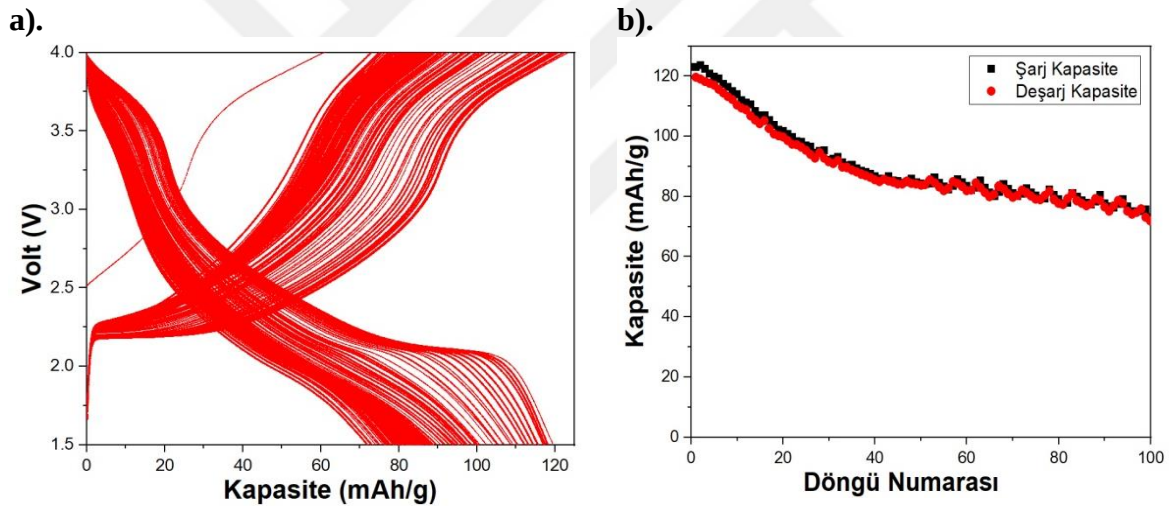


Şekil 3.25: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) örneklerinin CV analiz grafiği.

CV analizlerinde $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ kompozisyonu için Fe elementi yerine belli oranlarda ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) Si katkılanması yapıldığında herhangi bir değişimin olmadığı görülmüştür. Dolayısı ile yapılan katkılanmaların kristal yapı içerisinde Na iyonlarının giriş/çıkışını engellemediği görülmektedir. CV sonuçlarının XRD sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Xrd sonuçlarına göre $x=0.15$ 'ten itibaren safsızlık pikleri görülürken CV grafiğinde de redoks reaksiyon piklerinde değişiklik görülmüştür.

3.6 Çevrim Performansı Analiz Sonuçları

Katı hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanan $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katotlar kullanılarak Cr2032 pil hücreleri hazırlanmış ve çevrim performansı analizi C/3 tarama hızında incelenmiştir. Saf örneğe ait voltaj-kapasite ve kapasite çevrim sayısı analiz sonuçları Şekil 3.26.a ve b'de verilmektedir. Bu sonuçların bakıldığında literatür ile uyumlu olduğu görülmekte [66]. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katodunun ilk deşarj kapasitesi 121 mAh/g iken 100. döngüden sonraki deşarj kapasitesi 72 mAh/g olarak gözlemlenmiştir. 100 döngülük şarj-deşarjdan sonra kapasitede %40.5 bir kapasite kaybı görülmüştür. Bu kısa döngü aralığında bu kadar kapasite kaybının olması istenmeyen bir durumdur. Bu tez kapsamında $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinin pil performansını arttırmak amacıyla $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ sisteminde Fe elementi yerine sistematik olarak ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) M = Si elementleri eklenmiş ve pil performansları incelenmiştir.

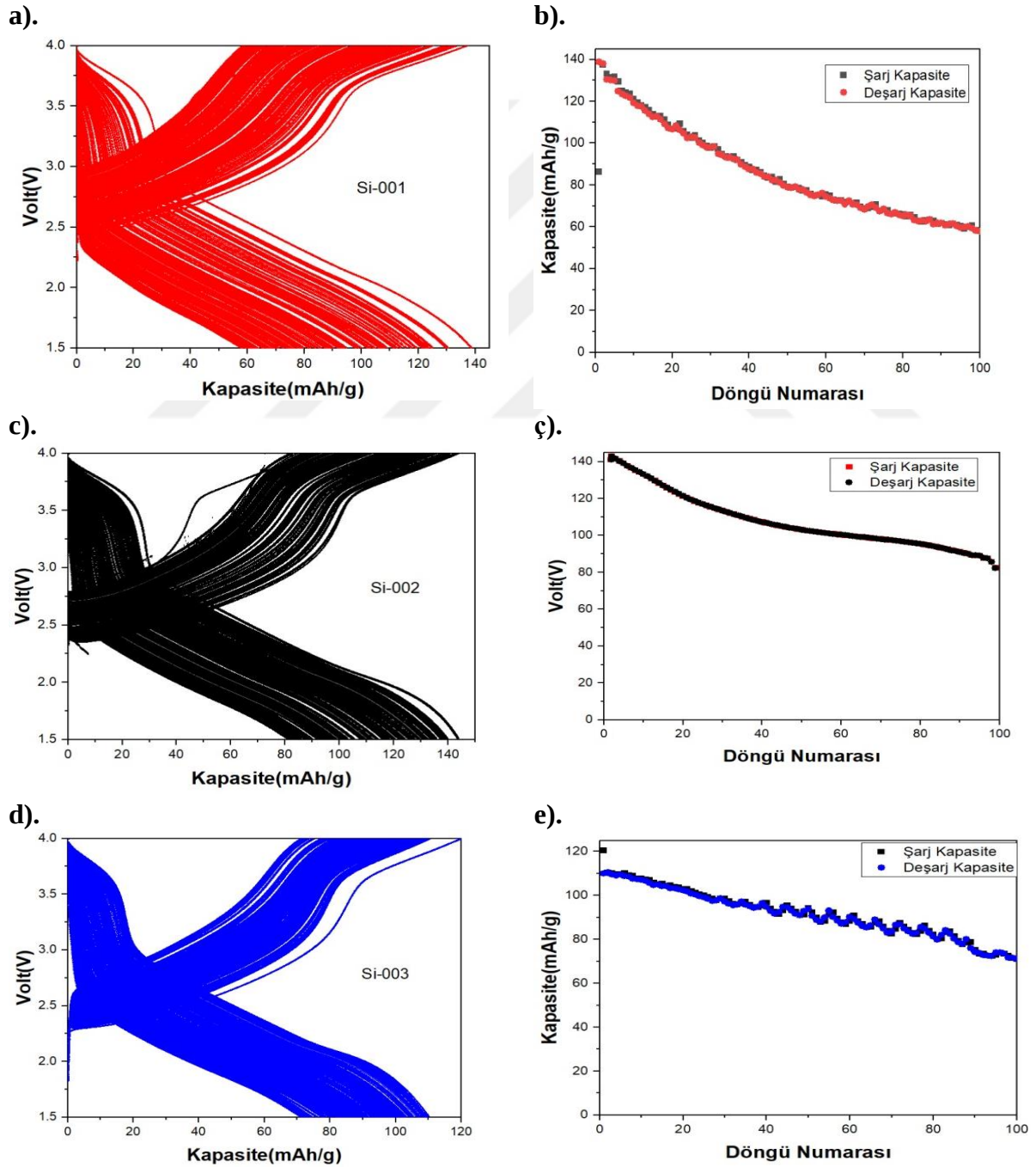


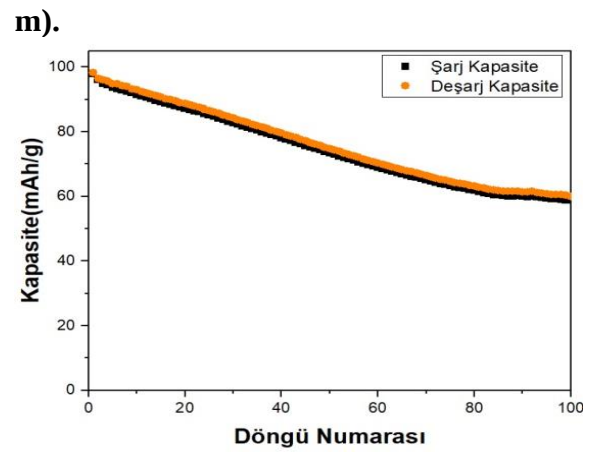
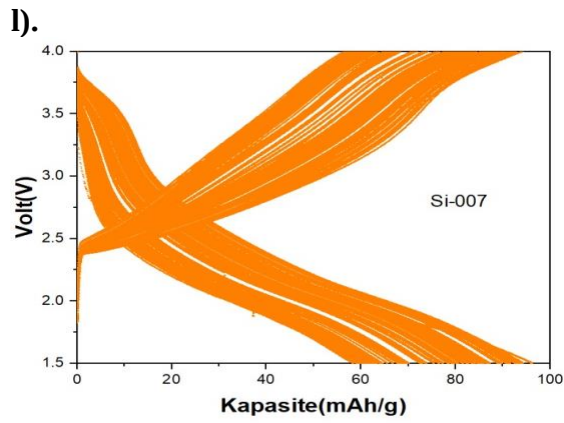
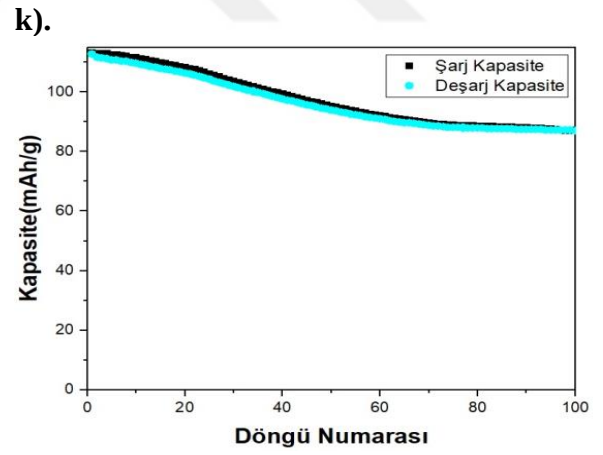
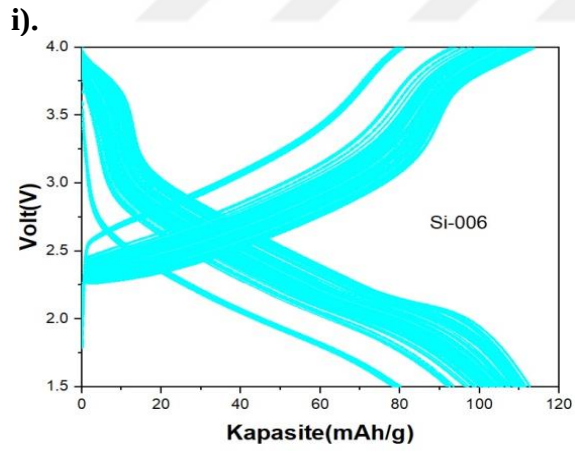
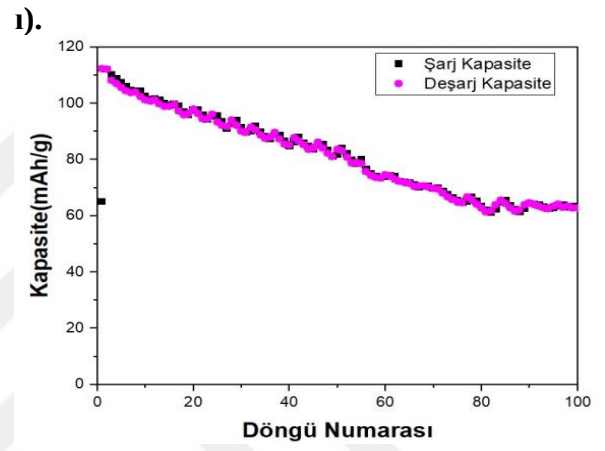
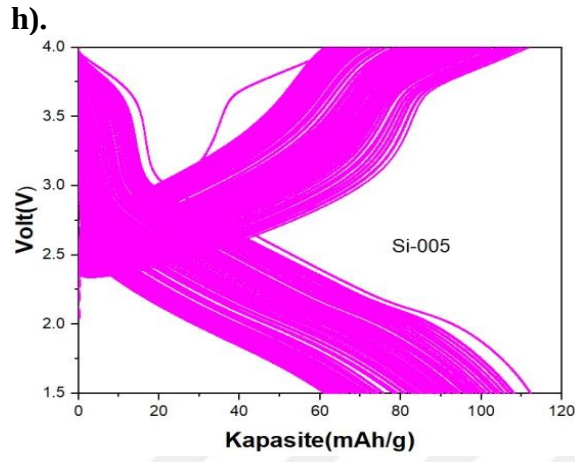
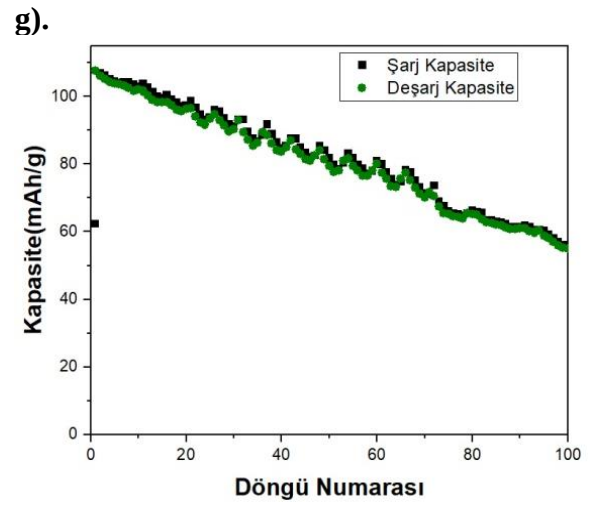
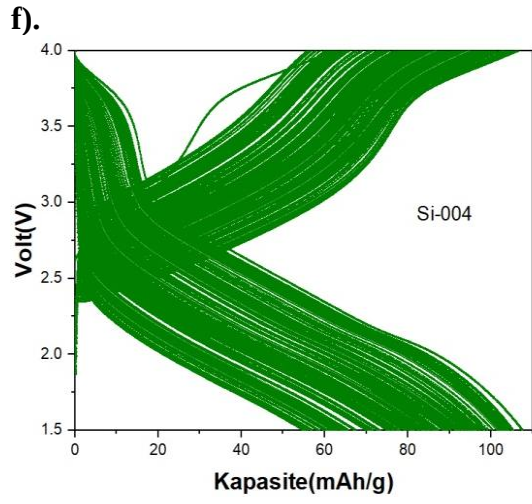
Şekil 3.26: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinin deşarj kapasitesi grafiği.

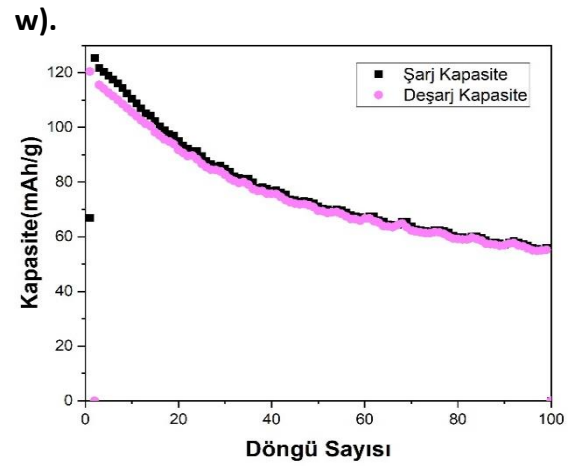
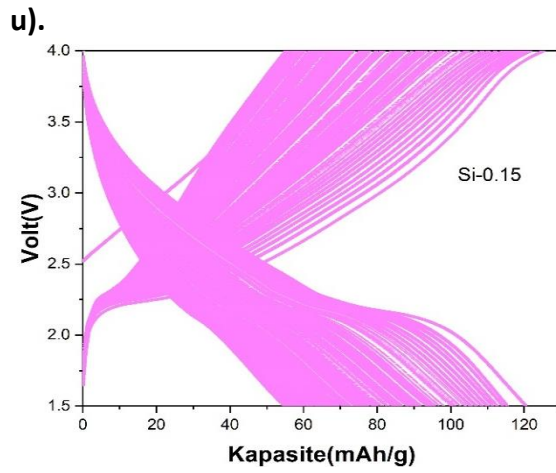
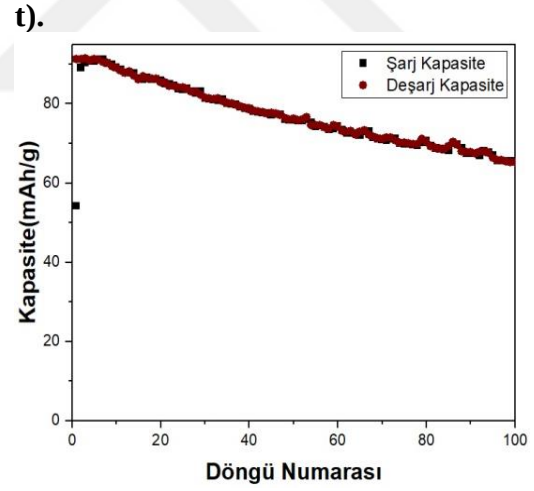
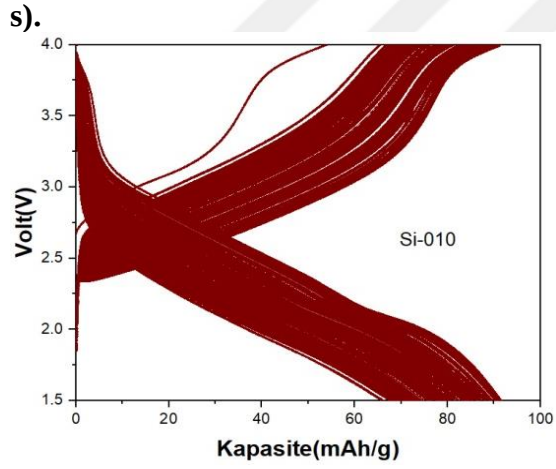
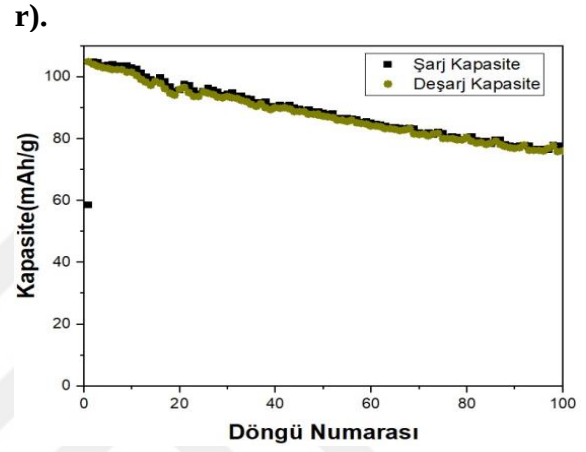
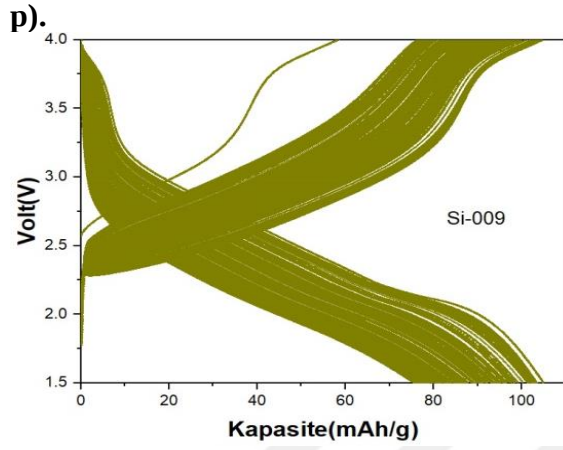
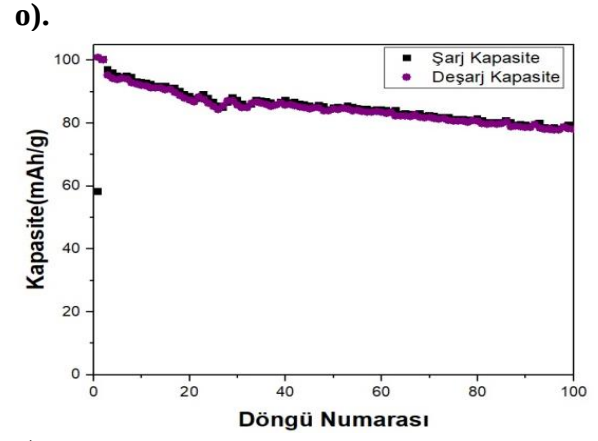
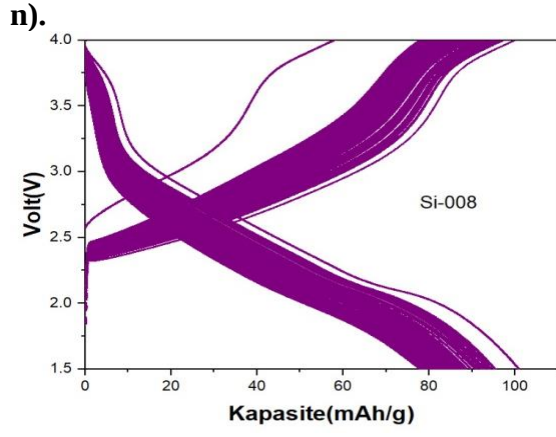
Şekil 3.26.a incelendiğinde elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan voltaj değişim bölgelerinin yüksek döngülerde yavaş yavaş belirginliğini kaybettiği gözlenmektedir. Bu durum sodyumun katottan ayrılması ve geri gelmesi sırasında beklenen elektrokimyasal reaksiyonlar istenilen verimde gerçekleşmediği düşünülmektedir. Bu durum ise Şekil 3.26.b de görüldüğü gibi 40. döngüden sonra stabil bir durum göstermiştir.

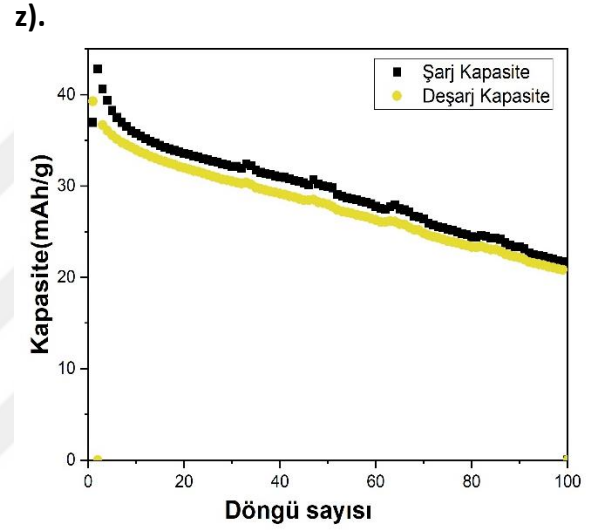
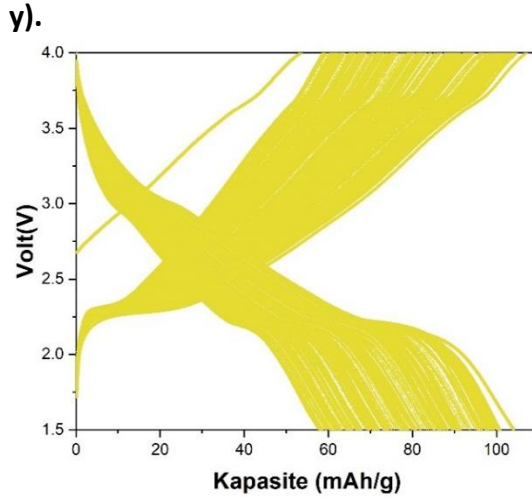
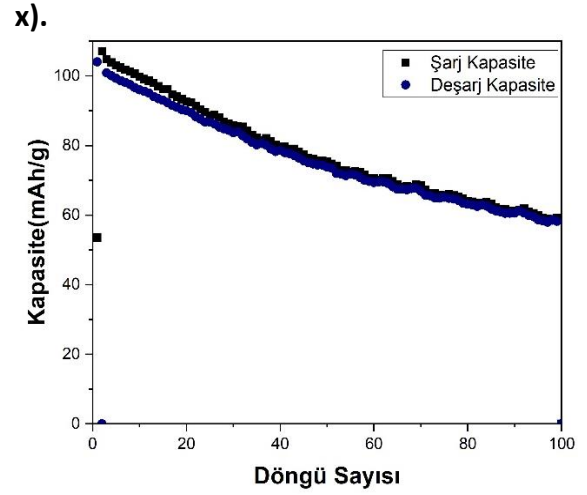
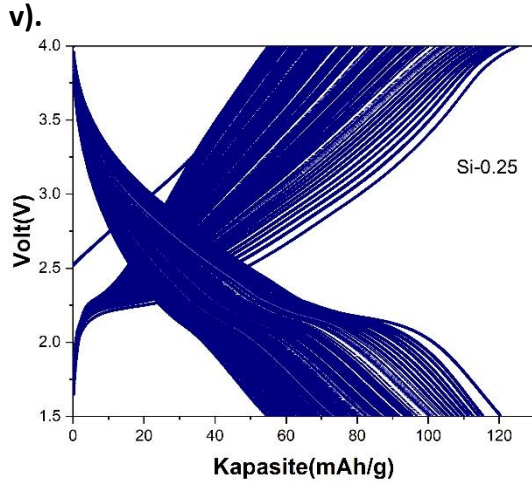
Tez kapsamında Si elementi yapı içerisine sistematik olarak düşük oranlarda katılarak pil performansı araştırılmıştır. Ayrıca ortam sıcaklık değişimine bağlı olarak performans analizleri de gerçekleştirilerek ortam sıcaklığının etkisi de araştırılmıştır.

Cr2032 pil hücresi haline getirilen Si katkılı $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) örneklerin pil performansları incelenmiştir. Si katkılı olarak üretilen katotlar kullanılarak üretilen pil hücrelerinin C/3- hızında 100 döngülük şarj-deşarj kapasiteleri Şekil 3.27’de verilmektedir.





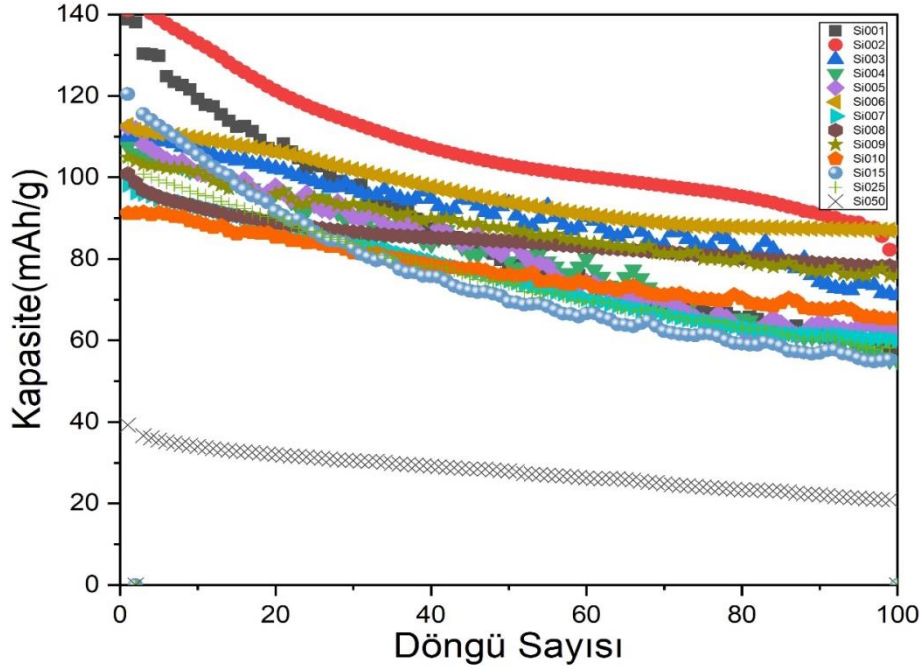




Şekil 3.27: Sırası ile a), c), d), f), h), i), l), n), p), s), u), v) ve y) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) örneklerinin 1.5-4.0 V aralığında C/3 tarama hızında 100 döngülük voltaj- deşarj kapasiteleri ve b), ç), e), g), ı), k), m), o), r), t), w), x) ve z) grafikleri bu pillere ait kapasite-döngü sayısı grafiklerini göstermektedir.

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$) örneklerinin oda sıcaklığında 100 döngülük pil performansları incelenmiş ve bu sonuçlara göre en yüksek ilk deşarj kapasitesi 140 mAh/g ile $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.48}\text{Si}_{0.02}\text{O}_2$ olur iken en düşük deşarj kapasitesiyle 39 mAh/g ile $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_2$ örneği olmuştur. Fakat en iyi pil performansını 113 mAh/g gibi yüksek bir kapasite ve %78 kapasite tutma oranı ile $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.44}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$ örneği göstermiştir. Şekil 3.26'da da görüldüğü gibi Si katkılmasıyla kapasite stabilite katkısız $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğine göre daha fazladır. Bunun nedeni ise Si katkısı arttıkça degradasyon (ayrışma) oranı da arttığından

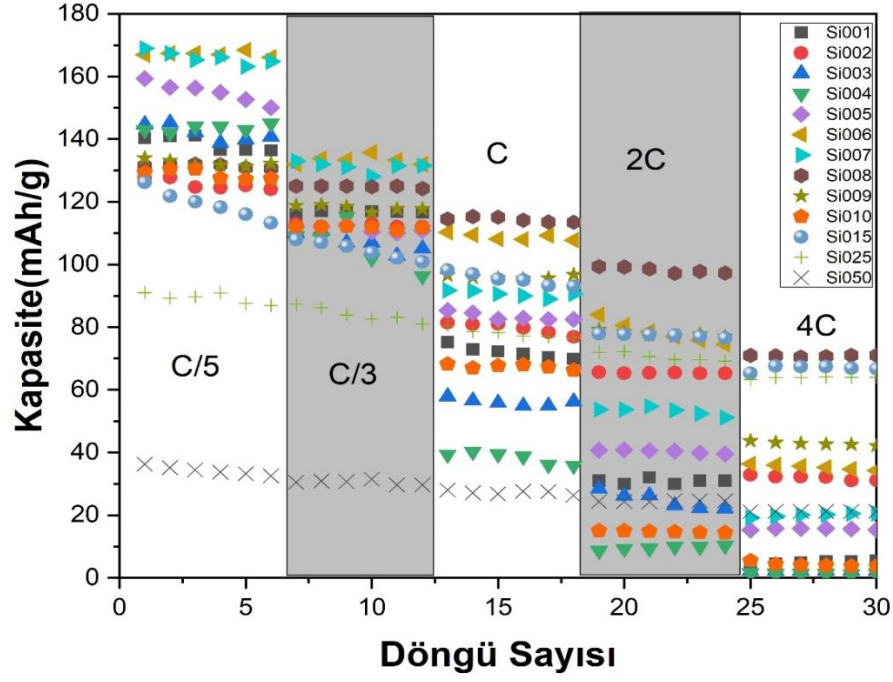
[67] kapasitelerde bir düşüş ve stabilite görülmektedir. Yapısal inceleme çalışmalarında Si iyonların tanecikler arasında kaldığı bulunmuştur. Dolayısı ile aslında Si iyonlarının iletkenliği artırıcı bir role sahip olma durumu söz konusudur. Bu durumda stabilitenin artışı olarak karşımıza çıkabilmektedir.



Şekil 3.28: Oda sıcaklığındaki $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) örneklerinin 100 döngülük kapasite grafikleri.

Katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) örneklerinin ilk deşarj kapasiteleri, 100 döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıp oranları Şekil 3.28’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Kapasite kayıp oranı Si katkılanması arttıkça azaldığı görülmektedir. Fakat en az kapasite kayıp oranı $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.44}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$ örneğinde görülmüştür.

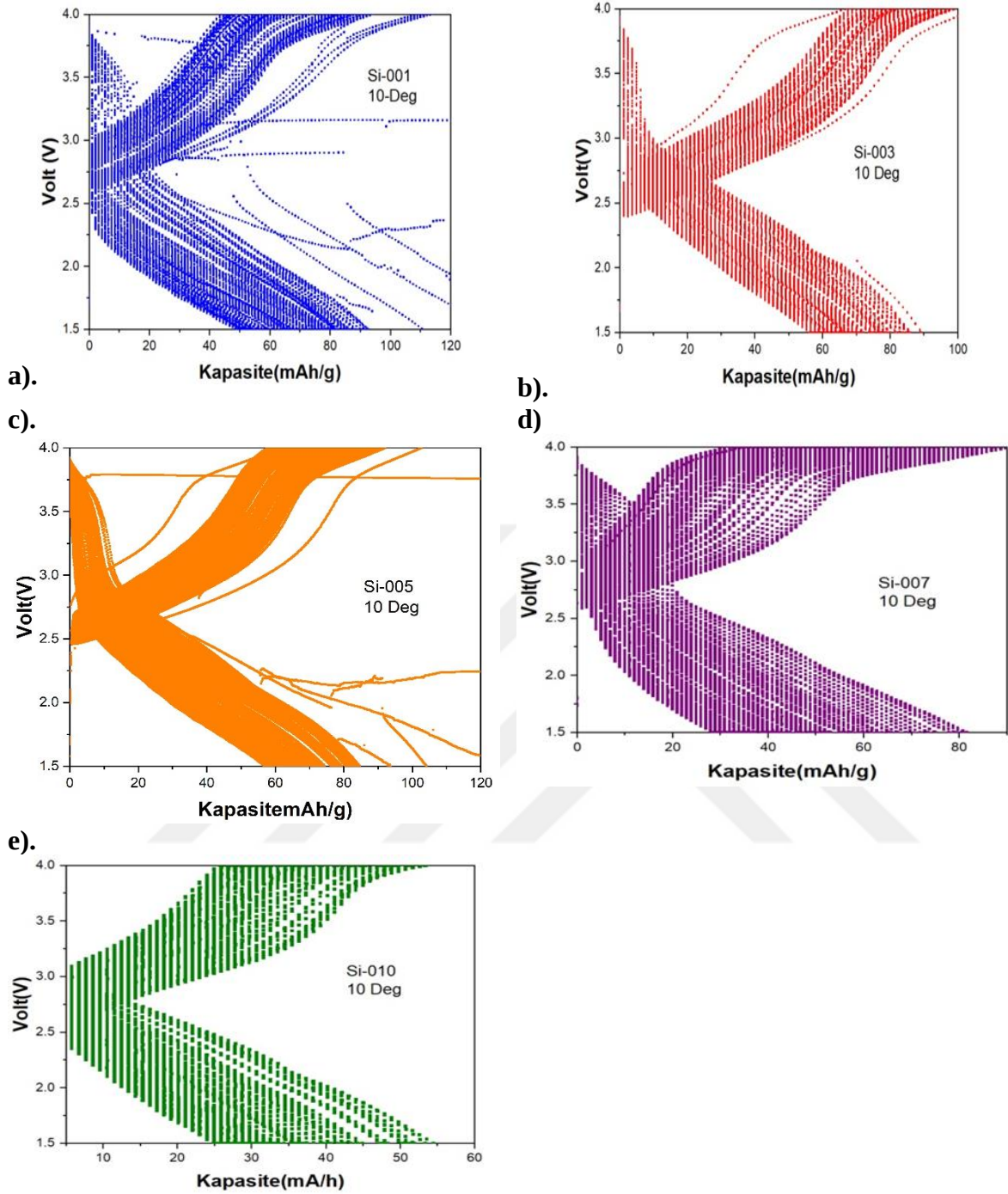
Şekil 3.29’da $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$) örneklerinin C/5, C/3, C, 2C ve 4C tarama hızlarındaki kapasite değerleri verilmiştir. Düşük tarama hızlarında $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.44}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Si}_{0.07}\text{O}_2$ örnekleri oldukça yüksek kapasite değerleri göstermişlerdir. Fakat tarama hızı yükseldikçe bütün örneklerin kapasite değerleri azalmasına rağmen $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.42}\text{Si}_{0.08}\text{O}_2$ kapasitesinde oldukça az bir düşüşle çok iyi bir kapasite değeri göstermiştir.



Şekil 3.29: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) örneklerinin farklı C'lerde kapasite değerleri.

Ticari olarak pillerin farklı sıcaklıklardaki kapasiteleri önemli olduğundan Si katkılı örneklerinde 10 °C ve 50 °C'deki kapasite değerleri incelenmiştir.

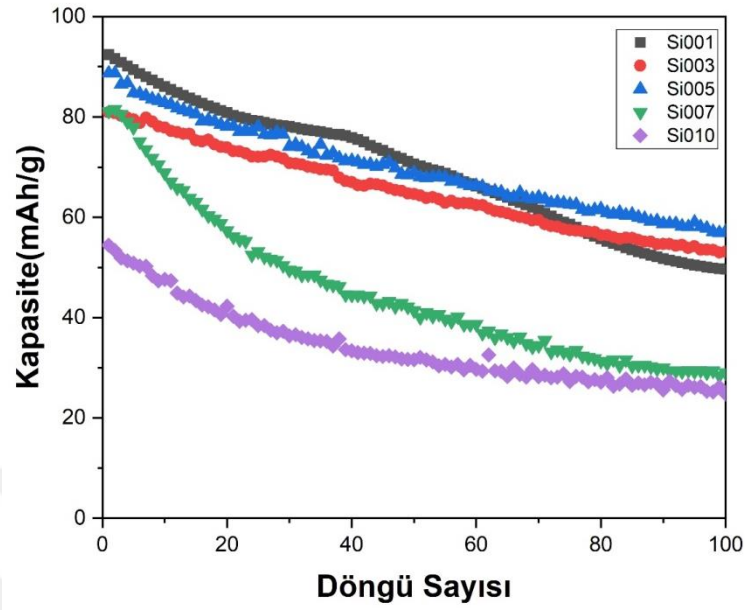
Şekil 3.30'da $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Si}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Si}_{0.07}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Si}_{0.10}\text{O}_2$ örneklerinin 10 °C'de C/2'de 100 döngülük şarj-deşarj kapasite değerleri verilirken Şekil 3.31'de 10 °C'de ölçümü alınan bütün bu örneklerindeşarj kapasiteleri karşılaştırılmıştır. 10 °C'de kapasite ölçümü alınan Si katkılı bütün örneklerin kapasitelerinde oda sıcaklığındaki ölçüme göre bir düşüş görülmüştür.



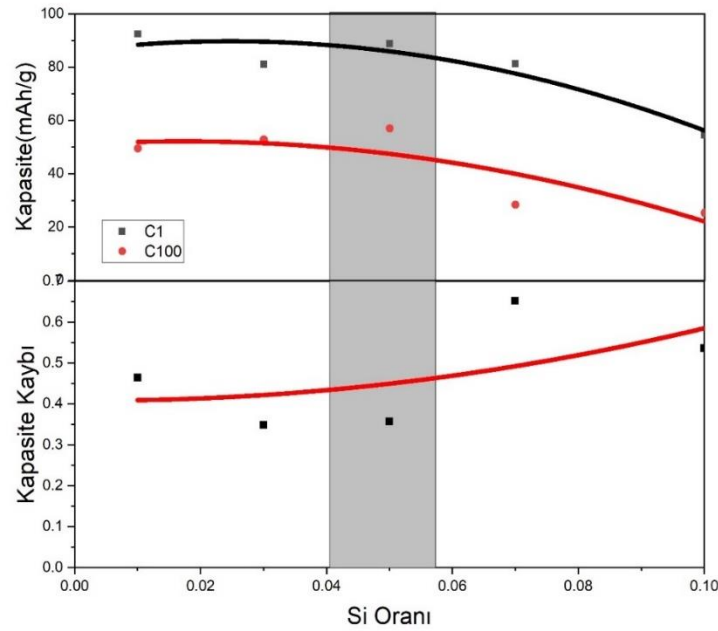
Şekil 3.30: a). $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$, b). $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Si}_{0.03}\text{O}_2$, c). $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ d). $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Si}_{0.07}\text{O}_2$, e). $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Si}_{0.10}\text{O}_2$ örneklerinin 10⁰ C’de 1.5-4.0 V aralığında C/2 tarama hızında 100 döngülük voltaj - deşarj kapasiteleri.

Sıcaklığın azalması kimyasal reaksiyon hızını da azalttığından örneklerin pil kapasiteleri düşüş görülmüştür. Şekil 3.32’de ise 10 °C’deki $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ (x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10) örneklerin ilk deşarj kapasitesi, 100 döngü sonundaki deşarj kapasitesi ve kapasite kaybı oranları karşılaştırılmıştır. Buradan da görüldüğü gibi

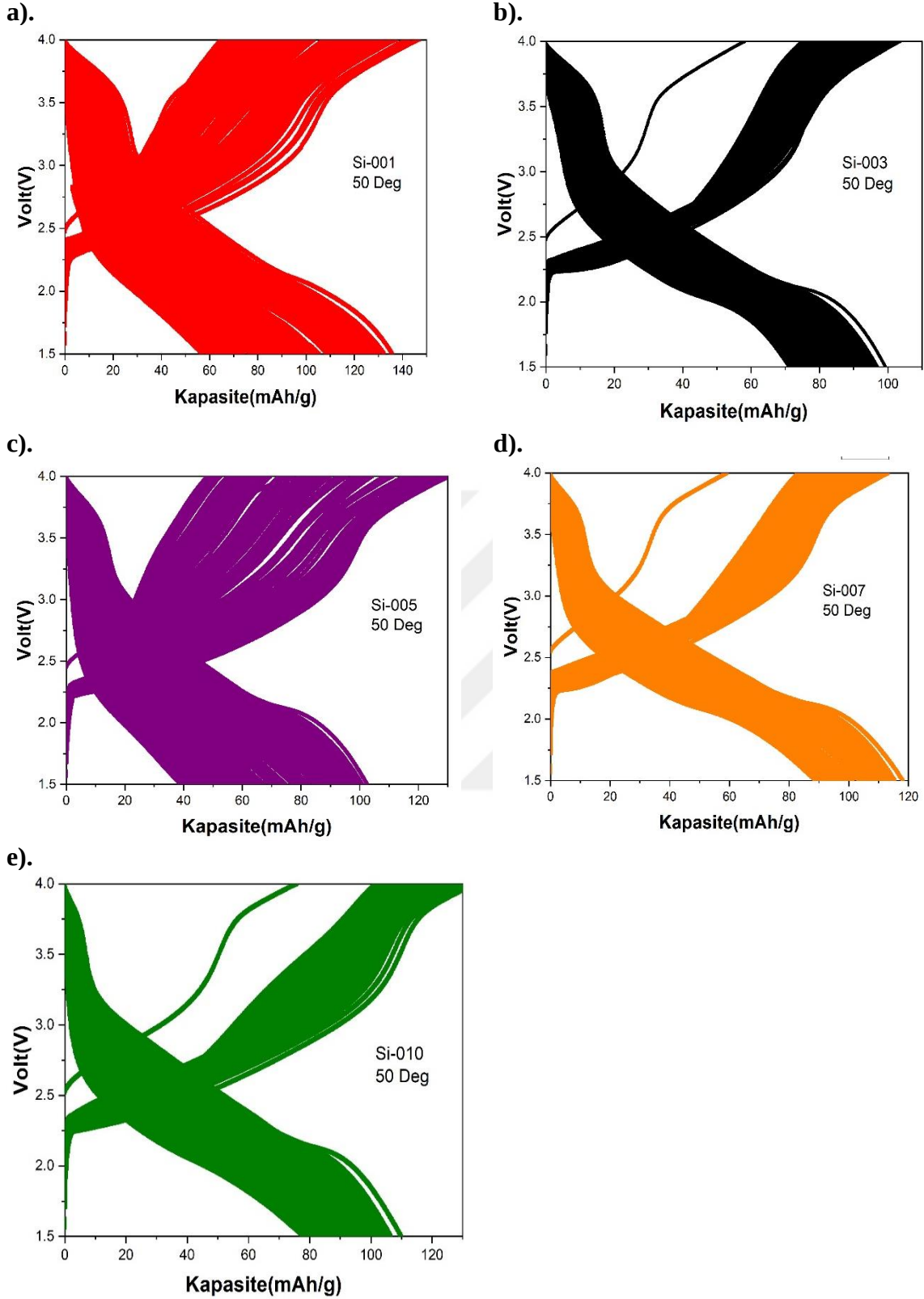
en iyi pil performansını yüksek kapasitesi ve kapasite tutma oranı ile $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneği olmuştur.



Şekil 3.31: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$) örneklerinin $C/2$ ve 10^0 C'de Si katkılmasına göre kapasite grafikleri.

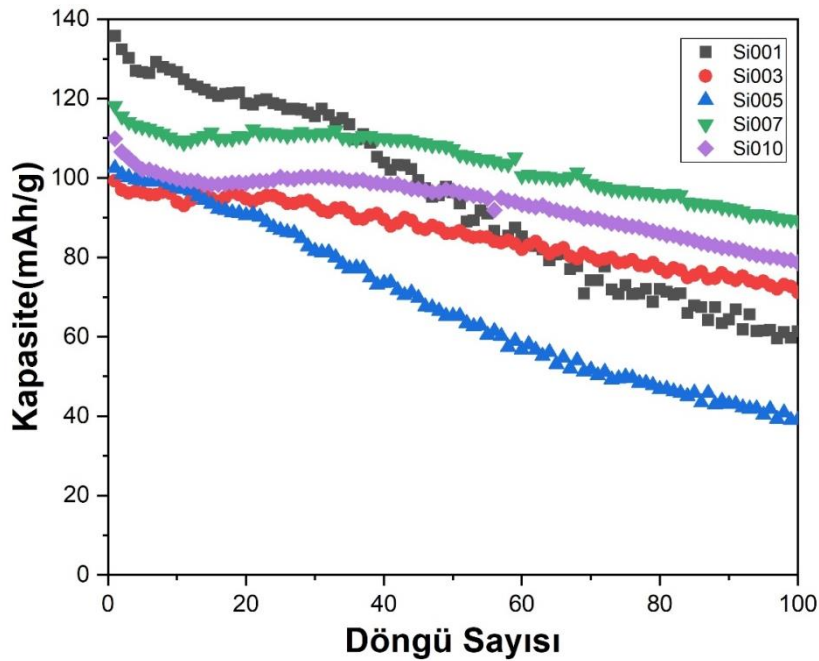


Şekil 3.32: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$) örneklerinin 10^0 C'de ilk kapasite ve 100 döngü sonundaki kapasite değerleri ve kapasite kayıp oranları.

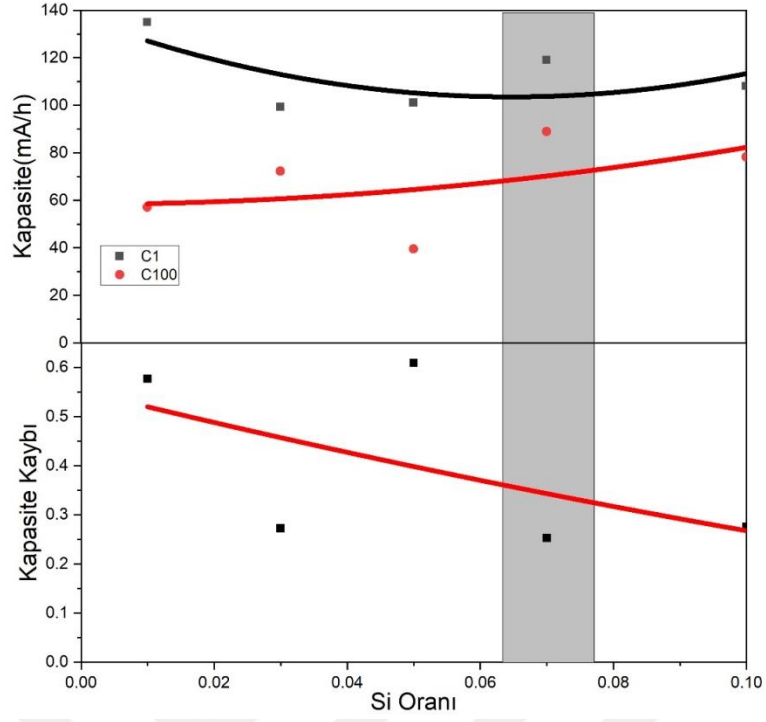


Şekil 3.33: a). $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$, b). $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Si}_{0.03}\text{O}_2$, c). $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, d). $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Si}_{0.07}\text{O}_2$ e). $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Si}_{0.10}\text{O}_2$ örneklerinin 50°C 'de 1.5-4.0 V aralığında C/2 tarama hızında 100 döngülik voltaj- deşarj kapasiteleri

Son olarak $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$) örneklerin 50°C 'de $\text{C}/2$ 'de 100 döngüden sonra pil performansları incelenmiştir. Şekil 3.33'te $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Si}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Si}_{0.07}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Si}_{0.10}\text{O}_2$ örneklerin şarj-deşarj grafikleri verilirken Şekil 3.34 ve Şekil 3.35'te bu örneklerindeşarj kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Bütün örneklerin ilk kapasiteleri oda sıcaklığındaki kapasitelerinde daha yüksektir. Bunun nedeni sıcaklığın artmasıyla kimyasal reaksiyonun hızının artmasından kaynaklanıyor. Fakat bu sıcaklığa maruz kaldıkça istenmeyen reaksiyonların artmasıyla da pil kapasitelerinde hızlı bir düşüş görülmüştür.



Şekil 3.34: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$) örneklerinin $\text{C}/2$ ve 50°C 'de Si kapasite grafikleri.



Şekil 3.35: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$) örneklerinin 50°C 'de ilk kapasite ve 100 döngü sonundaki kapasite değerleri ve kapasite kayıp oranları.

4. SONUÇ VE YORUM

Bu tez kapsamında $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katotunun pil performansı artırılması amacıyla Fe elementi yerine belli oranlar da Si elementi eklenmiştir. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$) katotları katı hal reaksiyon yöntemiyle başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretimi yapılmadan önce DTA ve TGA analizleri yapılarak üretim şartları belirlenmiştir. Üretilen katot malzemelerinin yapısal analizleri ve elektrokimyasal analizleri yapılmıştır.

Si katkılı örneklerin xrd $x=0.10$ katkılanmasına kadar herhangi bir safsızlık fazı görülmezken $x=0.15$ 'ten itibaren safsızlık pikleri görülmüş ve $x=0.50$ fazı tamamen değişmiştir. Ayrıca Si katkılı örneklerde XRD kırınım deseninde 30° civarında yayvan bir yapının gözlenmesi amorf bir yapının oluşması ihtimalini ortaya çıkarmaktadır. Dolayısı ile Si iyonlarında hem yer değiştirme ihtimali hem de yapı içerisinde farklı amorf faz bölgelerinin oluşma durumunu ortaya çıkarmaktadır.

Örneklerin FTIR analizlerinde $x=0.25$ katkılanmasına kadar herhangi bir bağ yapısında değişimin olmadığı ve oluşabilecek mümkün bağ yapılarının da var olan pikler ile üst üste bindiği ortaya çıkarılmıştır. Bu durum iyon yer değiştirmesi işleminin başarılı bir şekilde oluştuğunu gösteren diğer bir deneysel sonuçtur. Fakat $x=0.50$ katkılı malzemede ise bağ yapılarının tamamen değiştiği görülmektedir.

Tez kapsamında yapılan örneklerin yüzey oluşumlarını incelemek için SEM analizi yapılmış ve bu SEM fotoğrafları kullanılarak tane boyutları hesaplanmıştır. Si katkılanmasıyla örneklerin tane boyutlarında bir artış olmuştur.

Hazırlanan örneklerin elektrokimyasal analizleri için katot haline getirilen örnekler pil bileşenleriyle bir araya getirildikten sonra CV analizi yapılmıştır. 1.5-4 V arasında incelenmiş ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. CV grafikleri incelendiğinde $x=0.10$ 'a kadar Si katkılı örneklerin katkısız $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğine benzer tepkiler gösterdiği görülürken $x=0.15, 0.25$ ve 0.50 örnkelerinin faz değişiminden dolayı CV grafiğinde de farklılık görülmektedir.

Pil performansı için hazırlanan bütün örnekler oda sıcaklığında 1.5-4 V aralığında C/3'te 100 döngüde şarj-deşarj edilerek incelenmiştir. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.48}\text{Si}_{0.02}\text{O}_2$ 140 mAh/g'lık bir kapasiteyle yüksek bir kapasite ve yüksek kapasite tutma oranıyla iyi pil performansları göstermişlerdir. Ayrıca farklı akım

değerlerinde incelenen pil performansları incelendiğinde yüksek akımlarda $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.48}\text{Si}_{0.02}\text{O}_2$ örneğinin oldukça iyibir performans gösterdiği görülmüştür. Sıcaklığa bağlı ölçümlerde ise $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Si}_{0.07}\text{O}_2$ pillerinin yüksek kapasite ve kapasite kararlılığı göstermişlerdir.



KAYNAKLAR

- [1] **Jang-Yeon, H. & Myung -Seung T. & Yang K. S.** (2017). Sodium-ion batteries: present and future, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, 3529
- [2] **Brian L. & Linda, E. & Nazar, F.** (2012). Sodium and sodium-ion energy storage batteries, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 16 (2012) 168–177
- [3] **Nitta, N. & Wu, F. & Tae, J. & Yushin, L. G.** (2015). Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today* Volume 18, Number 5 June
- [4] **Zhang, W. & Zhang, F. & Ming, F. & Alshareef, H. N.** (2019). Sodium-ion battery anodes: Status and future trends, *Published by Elsevier Ltd.*
- [5] **Bui, K. M. & Dinh, V. A. & Okada, S. & Ohno, T.** (2015). Hybrid functional study of the NASICON-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: crystal and electronic structures, and polaron-Na vacancy complex diffusion. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 30433–30439.
- [6] **Chen, M. & Liu, Q. & Zhang, Y. & Xing, G. & Chou, S. & Tang, Y.** (2020). Emerging polyanionic and organic compounds for high energy density, non-aqueous potassium-ion batteries. *J Mater. Chem. A*. doi: 10.1039/C9TA11221A
- [7] <https://depts.washington.edu/matseed/batteries/MSE/battery.html>
- [8] **Aguirre, K. & Eisenhardt, L. & Lim, C. & Nelson, B. & Norring, A., & Slowik, P. & Tu, N.** 2012. Lifecycle Analysis Comparison of a Battery Electric Vehicle and a Conventional Gasoline Vehicle, *California Air Resources Board*
- [9] **Wang, E. & Xiang, W. & Rajagopalan, R. & Wu, Z. & Yang, J. & Chen, M.** (2017). Construction of 3D pomegranate-like $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /conducting carbon composites for high-power sodium-ion batteries. *J Mater. Chem. A* 5, 9833–9841.
- [10] **Palacin M. R.** (2009). Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2565–2575 | 2565
- [11] **Abdul Aziz N. A. & Abdullah T. K. & Mohamad A. A.** (2016). Synthesis of LiCoO_2 Prepared by Sol–gel Method, *Procedia Chemistry* 19, 861 – 864
- [12] **Reid G. & Julve J.** (2016). Second Life-Batteries As Flexible Storage For RenewablesEnergies, *Engelplatz 4 D-07743 Jena*
- [13] <https://www.upsbatterycenter.com/blog/the-first-rechargeable-batteries-were-lead/>
- [14] <https://www.science.org.au/curious/technology-future/batteries>
- [15] **Pinna E. G. & Ruiz M. C. & Ojeda M. W. & Rodriguez M. H.** (2017). Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors, *Hydrometallurgy* 167, 66–71

- [16] **Jang, Y. H. & Seung-Taek, M. & Yang-Kook, S.** (2017). Sodium-ion batteries: present and future, *Chemical Society*, Issue 12,
- [17] **Claude, D.** (2018). Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research, 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, *Adv. Energy Mater.* 8, 1703137
- [18] **Wang, P.-F. & You, Y. & Yin, Y.-X. & Guo, Y.-G.** (2017). Layered Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries: Phase Transition, Air Stability, and Performance, *Adv. Energy Mater.* 1701912
- [19] **Yabuuchi, N. & Kubota, K. & Dahbi, M. & Komaba, S.** (2014). Research Development on Sodium-Ion Batteries, *Chem. Rev.* 114, 11636–11682
- [20] **Botte, G. G. & Subramanian, V. R. & White, R. E.** (1999). Mathematical modeling of secondary lithium batteries, *Electrochimica Acta* 45 2595–2609
- [21] **Monyoncho, E. & Bissessur, R.** (2013). Unique properties of α -NaFeO₂: De-intercalation of sodium via hydrolysis and the intercalation of guest molecules into the extract solution, *Materials Research Bulletin* 48 2678–2686
- [22] **Senguttuvan, P. & Rouse, G. & Seznec, V. & Tarascon, J.-M. & Palacín, M. R.** (2011). Na₂Ti₃O₇: Lowest Voltage Ever Reported Oxide Insertion Electrode for Sodium Ion Batteries. *Chem. Mater.* 23, 4109–4141.
- [23] **Zhang, W. & Zhang, F. & Ming, F. & Alshareef, H. N.** 2019. Sodium-ion Battery Anodes: Status and Future Trends. *EnergyChem.* 2019, 1,100012.
- [24] **Lee, E. & Brown, D. E. & Alp, E. E. & Ren, Y. & Lu, J. & Woo, J.-J. & Johnson, C. S.** (2015). New Insights into the Performance Degradation of Fe-Based Layered Oxides in Sodium-Ion Batteries: Instability of Fe³⁺/Fe⁴⁺ Redox in α -NaFeO₂, *Chem. Mater.* 27, 6755–6764
- [25] **Yabuuchi, N. & Kubota, K. & Dahbi, M. & Komaba, S.** 2014. Development on Sodium-Ion Batteries. *Chem. Rev.* 114, 11636–11682.
- [26] **Wong, L. L. & Chen, H. & Adams, S.** (2017). Design of fast ion conducting cathode materials for grid-scale sodium-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 7506–7523.
- [27] **Mattila, N. & Karttunen, A. J.** (2020). Lattice thermal conductivity of NaCoO₂ and LiCoO₂ intercalation materials studied by hybrid density functional theory, *AUTHOR SUBMITTED MANUSCRIPT- MRX-121300.R2*
- [28] **Reddy, B. V. R. & Ravikumar, R. & Nithyab C. & Gopukumar, S.** (2015). High performance Na_xCoO₂ as a cathode material for rechargeable sodium batteries, *J. Mater. Chem. A*, 3, 18059–18063
- [29] **Yoshida, H. & Yabuuchi, N. & Komaba, S.** (2013). NaFe_{0.5}Co_{0.5}O₂ as high energy and power positive electrode for Na-ion batteries, *Electrochemistry Communications* 34, 60–63

- [30] **Kaushalya, R. & Iyngaran, P. & Kuganathan, N. & Chroneos, A.** (2019). Defect, Diffusion and Dopant Properties of NaNiO_2 : Atomistic Simulation Study, *Energies*, 12, 3094
- [31] **Vaalma, C. & Buchholz, D. & Weil, M. & Passerini, S.** (2018). A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. *Nat. Rev. Mater.* 3:18013.
- [32] **Vassilaras, P. & Ma, X. & Li, X. & Ceder, G.** (2013). Electrochemical Properties of Monoclinic NaNiO_2 , *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (2) A207-A211
- [33] **Zhang, Y. & Malyi, O. I. & Tang, Y. & Wei, J. & Zhu, Z. & Xia, H.** (2017). Reducing the charge carrier transport barrier in functionally layer-graded electrodes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 14847–14852.
- [34] **Chen, J. & Zhong, S. & Zhang, X. & Liu, J. & Shi, S. & Hu, Y. & Wu, L.** (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
- [35] **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
- [36] **Han, M. H. & Acebedo, B. & Gonzalo, E. & Fontecoba, P. S. & Clarke, S. & Saurel, D. & Rojo, 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* 182 1029–1036
- [37] **Chu, S. & Chen, Y. & Wang, J. & Dai, J. & Liao, K. & Zhou, W. & Shao, Z.** (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
- [38] **Wang, H. & Gao, R. & Li, Z. & Sun, L. & Hu, Z. & Liu, X.** (2018). Different Effects of Al Substitution for Mn or Fe on the Structure and Electrochemical Properties of $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ as a Sodium Ion Battery Cathode Material, *Inorg. Chem.* 57, 5249–5257
- [39] **Park, J. & Park, G. & Kwak, H. H. & Hong, S.-T. & Lee, J.-W.** (2018). Enhanced Rate Capability and Cycle Performance of Titanium Substituted P2-Type $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ as a Cathode for Sodium-Ion Batteries, *ACS Omega* 3, 361–368
- [40] **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*
- [41] **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.* 1–13

- [42] Farbod, B. & Cui, K. & Kalisvaart, W. P. & Kupsta, M. & Zahiri, B. & Kohandehghan, A. & Lotfabad, E. M. & Li, Z. & Lubner, E. J. & Mitlin, D. (2014). Anodes for sodium ion batteries based on tin–germanium–antimony alloys. *ACS Nano*, 8, 4415–4429.
- [43] Luo, W. & Shen, F. & Bommier, C. & Zhu, H. & Ji, X. & Hu, L. (2016). Na-Ion Battery Anodes: *Materials and Electrochemistry*, *Acc. Chem. Res.* 49, 231–240
- [44] Stevens, D. A. & Dahn, J. R. (2000). High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (4) 1271-1273
- [45] Bommier, C. & Surta, T. W. & Dolgos, M. & Ji, X. (2015). New mechanistic insights on Na-ion storage in nongraphitizable carbon. *Nano Lett.* 15, 5888–5892.
- [46] Wang, H. G. & Wu, Z. & Meng, F. L. & Ma, D. L. & Huang, X. L. & Wang, L. M. & Zhang, X. B. (2013). Nitrogen-doped porous carbon nanosheets as lowcost, high-performance anode material for sodium-ion batteries. *ChemSusChem* 2013, 6, 56–60.
- [47] Hu, Z. & Wang, L. & Zhang, K. & Wang, J. & Cheng, F. & Tao, Z. & Chen, J. (2014). MoS nanoflowers with expanded interlayers as high-performance anodes for sodium-ion batteries. *Angew. Chem.* 2014, 126, 13008– 13012.
- [48] Flamme, B. & Garcia, G. R. & Weil, M. & Haddad, M. & Phansavath, P. (2017). Virginie Ratovelomanana-Vidal and Alexandre Chagnes, Guidelines to design organic electrolytes for lithium-ion batteries: environmental impact, physicochemical and electrochemical properties, *Green Chem.*, 19, 1828–1849
- [49] Hu, Q. & Yu, M. & Liao, J. & Wen, Z. & Chen, C. (2018). Porous carbon-coated $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ with superior rate and low-temperature properties. *J Mater. Chem. A*. 6, 2365–2370.
- [50] Ponrouch, A. & Marchante, E. & Courty, M. & Tarascon, J.-M. & Palacin, M. R. (2012). In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 5, 8572
- [51] Fang, Y. & Liu, Q. & Xiao, L. & Rong, Y. & Liu, Y. & Chen, Z., et al. (2018). A fully sodiated NaVOPO_4 with layered structure for high-voltage and longlifespan sodium-ion batteries. *Chem* 4, 1167–1180.
- [52] Li, X. & Huang, Y. & Wang, J. & Miao, L. & Li, Y. & Liu, Y. (2018). High valence Mo-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ as a high rate and stable cycle-life cathode for sodium battery. *J. Mater. Chem. A*. 6, 1390–1396.
- [53] Wu, S.-H. & Chou, H.-C. & Pan, R.-N. & Huang, Y.-H. & Horng, J.-J. & Chi, J.-H. & Shu, C.-M. (2012). Thermal hazard analyses of organic peroxides and inorganic peroxides by calorimetric approaches, *J Therm Anal Calorim* 109:355–364

- [54] **Guo, Z. & Shin, K. & Karki, A. B. & Young, D. P. & Kaner, R. B. & Hahn, H. T.** (2009). Fabrication and characterization of iron oxide nanoparticles filled polypyrrole nanocomposites, *J Nanopart Res* 11:1441–1452
- [55] **Naderi, H. R. & Ganjali, M. R. & Norouzi, P.** (2016). The Study of Supercapacitive Stability of $\text{MnO}_2/\text{MWCNT}$ Nanocomposite Electrodes by Fast Fourier Transformation Continues Cyclic Voltammetry, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 4267 – 4282
- [56] **Duffort, V. & Talaie, E. & Black, R. & Nazar, L. F.** (2015). Uptake of 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
- [57] **Nayak, D. & Sarkar, T. & Chaudhary, N. V. P. & Bharadwaj, M. D. & Ghosh, S. & Adyam, V.** (2018). Electrochemical properties and first-principle analysis of $\text{Na}_x[\text{M}_y\text{Mn}_{1-y}]\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Fe, Ni}$) cathode, *Journal of Solid State Electrochemistry* 22:1079–1089
- [58] **Nigam, B. & Mittal, S. & Prakash, A. & Satsangi, S. & Mahto, P. K. & Swain, B. P.** (2018). Synthesis and characterization of Fe_3O_4 nanoparticles for nanofluid applications-a review, *Mater. Sci. Eng.* 377, 012187
- [59] **Le, V. T. & Pham, T. M. & Doan, V. D. & Lebedeva, O.E. & Nguyen, H. T.** (2019). Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using a novel composite adsorbent of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVA}/\text{spent coffee grounds}$, *Taylor & Francis Group, LLC* 2019.1565770
- [60] **Julien, C. M. & Massot, M.** (2004). VIBRATIONAL SPECTROSCOPY OF ELECTRODE MATERIALS FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES III. OXIDE FRAMEWORKS, *Proceedings of the International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing"* 4 – 9 Sept. 2004, Sofia, Bulgaria
- [61] **Liang, J. & Wei, D. & Cheng, Q. & Zhu, Y. & Li, X. & Fan, L. & Zhang, J. & Qian, Y.** (2014). Cycling of Fe_2O_3 Nanorice as an Anode through Electrochemical Porousness and the Solid–Electrolyte Interphase Thermolysis Approach, *ChemPlusChem*, 79, 143 – 150143

- [62] **Ren, L. & Qiu, H. & Qin, W. & Zhang, M. & Li, Y. & Wei, P.** (2018). Inhibition mechanism of Ca^{2+} , Mg^{2+} and Fe^{3+} in fine cassiterite flotation using octanohydroxamic acid, *R. Soc. open sci.* 5:180158
- [63] **Yuan, A. & Wang, X. & Wang, Y. & Hu, J.** (2009). Textural and capacitive characteristics of MnO_2 nanocrystals derived from a novel solid-reaction route, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1021–1026
- [64] **Ahangaran, F. & Hassanzadeh, A. & Nouri, S.** (2013). Surface modification of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ microsphere by silane coupling agent, *Ahangaran et al. International Nano Letters* 2013, 3:23
- [65] **Wei, K. & Kim, B.-S. & Kim, I.-S.** (2011). Fabrication and Biocompatibility of Electrospun Silk Biocomposites, *Membranes*, 1, 275-298
- [66] **Wang, H. & Gao, R. & Li, Z. & Sun, L. & Hu, Z. & Liu, X.** (2018). Different Effects of Al Substitution for Mn or Fe on the Structure and Electrochemical Properties of $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ as a Sodium Ion Battery Cathode Material, *Inorg. Chem.* 57, 5249–5257
- [67] **Bini, M. & Boni, P. & Mustarelli, P. & Quinzeni, I. & Bruni, G. & Capsoni, D.** (2018). Silicon-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as a high-voltage cathode for Li-ion batteries, *Solid State Ionics* 320 1–62

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad :Ersin Altundağ

E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, Giresun Üniversite, Mühendislik Fakülte, Enerji Sistemleri Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2021, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri, Enerji Bilimi ve Teknolojileri