

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA BİLİM DALI**

**SODYUM İYON PİLLERDE KATOT AKTİF MADDE
OLARAK KULLANILAN TABAKALI YAPIDAKİ P₂-
[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂BİLEŞİĞİNİN
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ**

**Hazırlayan
Umeed Maarroof Ali SHOSHEN**

**Danışman
Prof. Dr. Şaban PATAT**

Yüksek Lisans Tezi

**Şubat 2017
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA BİLİM DALI**

**SODYUM İYON PİLLERDE KATOT AKTİF MADDE
OLARAK KULLANILAN TABAKALI YAPIDAKİ P₂-
[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ BİLEŞİĞİNİN
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Umeed Maarroof Ali SHOSHEN**

**Danışman
Prof. Dr. Şaban PATAT**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından FYL-2016-6636 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Şubat 2017
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

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

Adı-Soyadı: Ummed Maarooof Ali SHOSHEN

İmza:

YÖNERGEYE UYGUNLUK

Sodyum İyon Pillerde Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan Tabakalı Yapıdaki P_2 - $[\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$ Bileşiğinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İyileştirilmesi adlı yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi lisansüstü tez önerisi ve tez yazma yönergesine uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Umeed Maaroof Ali SHOSHEN



Danışman

Prof. Dr. Şaban PATAT



Kimya Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Emin SARIPINAR

KABUL VE ONAY

Prof. Dr. Şaban PATAT danışmanlığında Ümmed Maarroof Ali SHOSHEN tarafından hazırlanan "Sodyum İyon Pillerde Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan Tabakalı Yapıdaki $P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ Bileşiğinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İyileştirilmesi " adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

17.03.2024

JÜRİ:

Danışman: Prof. Dr. Şaban PATAT

Üye: Prof. Dr. Ahmet ÖLGEN

Üye: Doç. Dr. Hakan USTA

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 14.03.2024 tarih ve 2017/5-04 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

17.03.2024
Prof. Dr. Mehmet AKKURT
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bu tezin çalışmasının gerçekleştirilmesinde, iki yıl boyunca değerli bilgilerini bizlerle paylaşan, gerekli bütün yardım, tavsiye ve yönlendirmeleri yapan ve kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Şaban PATAT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışma ve yazma aşamasında gösterdiği yardımlardan dolayı Uzm. Dr. Fatma KILIÇ DOKAN 'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında gösterdikleri sabır ve saygıdan dolayı laboratuvar çalışma arkadaşlarıma ayrı ayrı çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitim süresince hep yanımda olan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli ailem 'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**SODYUM İYON PİLLERDE KATOT AKTİF MADDE OLARAK
KULLANILAN TABAKALI YAPIDAKİ $P_2\text{-[Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{]O}_2$
BİLEŞİĞİNİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

Umeed Maaroo Ali SHOSHEN

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Şubat 2017
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şaban PATAT**

ÖZET

$P_2\text{-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ şarj edilebilir sodyum iyon pillerde katot aktif maddesi olarak kullanılmaktadır. Sodyumun bol bulunması, sodyum iyon pil maliyetini ciddi biçimde düşürebilir, ayrıca sodyum ikinci en hafif ve en küçük alkali elementtir, lityum ile benzer fiziki ve kimyasal özelliklere sahiptir, ucuz, çevre dostu ve üretimi daha kolay olan bir katot aktif maddedir. Ancak $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ şarj/deşarj sırasında kapasite kaybına uğramaktadır.

Bu çalışmada $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ maddesinin sodyum miktarının kapasite kaybına etkisi incelendi. Bunun için $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ ve ağırlıkça %5 ve %10 Na_2CO_3 bileşiğinin aşırısı kullanarak $5\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ ve $10\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ maddeleri sentezlendi.

Sentezlenen maddeler X-ışınları toz kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edildi.

Maddelerin elektrokimyasal özelliklerini ölçmek için sentezlenen $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$, $5\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ ve $10\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ maddelerinin çalışma elektrodu, sodyum metalinin karşıt ve referans elektrot ve 1M NaClO_4 'ın ağırlıkça 1:1 oranında etilen karbonat-dietil karbonat (EC-DEC) karışımındaki çözeltisinin elektrolit olarak kullanıldığı elektrokimyasal hücreler hazırlandı.

Ölçümler 0.05 C ve 0.1C ($1\text{C} = 107 \text{ mA g}^{-1}$) akım yoğunluğu ve 2.5-4.5V voltaj aralığında yapıldı. Elektrokimyasal ölçüm sonuçlarına göre $5\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ maddesinin diğerlerinden daha yüksek kapasiteye (107 mAh.g^{-1}) sahip ve 30 döngü sonunda kapasite kaybının daha az olduğu (%21) bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Sodyum İyon Piller, Tabakalı Yapı, $P_2\text{-[Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{]O}_2$

ENHANCEMENT OF ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF MULTIPLE LAYER OF $P_2\text{-[Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$ AS AN CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR SODIUM ION BATTERIES

Umeed Maarroof Ali SHOSHEN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, February 2017

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Şaban PATAT

ABSTRACT

$P_2\text{-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ have been used as active cathode material in there chargeable sodium ion battery. Because of wide spread availability of sodium ions which can seriously degrade battery production, also sodium is the second smallest and lightest alkali element which is similar to the lithium in the physical and chemical specifications and it is cheap, natural abundant, low-cost and easier to produce, all this make sodium one of the active cathode material. However, during charging / discharging of $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$, loss of capacity is undergoes.

In this study, the effect of $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ materials on sodium losses capacity was investigated. For this, $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ and $10\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ were synthesized by adding 5 % and 10% Na_2CO_3 of this compound to the $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$.

The synthesized compounds are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrical measurement methods.

For measurement the electrochemical properties of the working electrode in the synthesized $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$, $5\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ and $10\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ materials, the electrochemical cells which was as ethylene Carbonate-diethyl carbonate (EC-DEC) mixture were prepared by mixture of sodium metal mixture and the reference electrode and 1M NaClO_4 in 1:1 heavily.

Measurements were made at 0.05 C and 0.1 C ($1\text{C} = 107\text{ mA.g}^{-1}$) current density and 2.5-4.5V a voltage range. According to the electrochemical measurement results, $5\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ having a higher capacitance (107 mA.h.g^{-1}) and capacity loss is lesser (21%) at the end of 30 cycles than the other.

Key Words: Sodium Ion Batteries, Multiple Layer, $P_2\text{-[Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$

İÇİNDEKİLER

SODYUM İYON PİLLERDE KATOT AKTİF MADDE OLARAK KULLANILAN TABAKALI YAPIDAKİ $P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ BİLEŞİĞİNİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
KABUL VE ONAY	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi

BÖLÜM 1

GİRİŞ ve ÇALIŞMANIN AMACI	1
---------------------------------	---

BÖLÜM 2

2.1. PİL Nedir?	3
2.2. PİL Çeşitleri.....	3
2.2.1. Birincil (Primer) Piller	5
2.2.1.1. Çinko Hava Pilleri	5
2.2.1.2. Çinko Karbon Piller	6
2.2.1.3. Alkali Piller.....	6
2.2.1.4. Gümüş Oksit Piller	6
2.2.1.5. Cıva Oksit Piller.....	6
2.2.1.6. Birincil Lityum Pillerin Özellikleri	7
2.2.2. İkincil Piller (Şarj Edilebilen Piller).....	7

2.2.2.1. Nikel Kadmiyum (NiCd)	9
2.2.2.2. Nikel Metalhidrit (NiMH)	10
2.2.2.3. Lityum iyon (Li-iyon)	10
2.2.2.4. Lityum Polimer (Li-polymer)	11
2.2.3. Yakıt pilleri	12
2.3. Sodyum-iyon bataryalar	13
2.3.1. Kompozitler ve sodyum iyon bataryaların çalışma prensibi.....	14
2.3.2. Sodyum-iyon pillerde katot aktif maddeler	15
2.3.2.1. Tabakalı oksitler	15
2.3.2.2. Polianion bileşenler.....	17
2.3.2.3. Diğer katot aktif maddeler.....	18
2.3.2.4. Tabakalı O3-tipi $\text{NaTi}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	20
2.3.2.5. Tünel yapılı $\text{Na}_{0.6}\text{Ti}_{0.48}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$	20
2.3.3. Sodyum-iyon pillerde anot aktif maddeler.....	21
2.3.3.1. Karbon Esaslı Maddeler	21
2.3.3.2. Tabakalı titanyum esaslı oksitler	22
2.3.3.3. Tabakalı $\text{P2-Na}_{0.62}\text{Cr}_{0.63}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_2$ ve $\text{P3-Na}_{0.62}\text{Cr}_{0.63}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_2$ anot aktif maddeleri.....	24
2.3.3.4. Diğer nanot aktif maddeler.....	25

3. BÖLÜM

DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Tabakalı $\text{P2-[Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$ katot aktif maddesinin sentezi.....	27
3.2. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu	28
3.2.1. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD).....	28
3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri	28
3.2.3. İletkenlik Ölçümü.....	28
3.3. Elektrokimyasal Çalışmalar.....	28
3.3.1 Elektrolitin Hazırlanması	28

3.3.2. Anot ve Katodun Hazırlanması.....	29
3.3.2.1. Anotun Hazırlanması	29
3.3.2.2. Katotun Hazırlanması.....	29
3.3.3. Kronopotansiyometrik Ölçümler.....	32

4.BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Tabakalı $P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ katot aktif maddesi.....	34
--	-----------

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

5.1. Sodyum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanılan tabakalı yapıdaki $P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ katot aktif maddesi	42
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ.....	48

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1	Pil Çeşitleri ve Özellikleri.....	5
Tablo 2.2.	Şarj Edilebilir Pillerin Özellikleri	11
Tablo 2.3.	sodyum ve Lityum'un özelliklerinin karşılaştırılması	13
Tablo 4.1.	P_2 -[Na _{2/3} Ni _{1/3} Mn _{1/2} Ti _{1/6}]O ₂ , 5P ₂ -[Na _{2/3} Ni _{1/3} Mn _{1/2} Ti _{1/6}]O ₂ ve 10P ₂ -[Na _{2/3} Ni _{1/3} Mn _{1/2} Ti _{1/6}]O ₂ maddelerinin birim hücre parametreleri	33
Tablo 4.2.	P_2 -[Na _{2/3} Ni _{1/3} Mn _{1/2} Ti _{1/6}]O ₂ , 5P ₂ -[Na _{2/3} Ni _{1/3} Mn _{1/2} Ti _{1/6}]O ₂ ve 10P ₂ -[Na _{2/3} Ni _{1/3} Mn _{1/2} Ti _{1/6}]O ₂ maddelerinin kristal boyutu, tanecik boyutu ve iletkenlik değerleri	35
Tablo 4.3.	a) Na/1M LiClO ₄ , EC-DEC (1:1 v/v)/P ₂ -[Na _{2/3} Ni _{1/3} Mn _{1/2} Ti _{1/6}]O ₂ b) Na/1M LiClO ₄ , EC-DEC (1:1 v/v)/5P ₂ -[Na _{2/3} Ni _{1/3} Mn _{1/2} Ti _{1/6}]O ₂ ve c) Na/1M LiClO ₄ , EC-DEC (1:1 v/v)/10P ₂ -[Na _{2/3} Ni _{1/3} Mn _{1/2} Ti _{1/6}]O ₂ yarı hücrelerin 0.05C (1C=107 mAh.g ⁻¹) akım yoğunluğu ve 3.5-4.5 V voltaj aralığında 1.döngü ve 2. döngü deşarj kapasitesi ve 30 döngüde kapasite kayıp değerleri	41

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Sodyum iyon pillerin şematik gösterimi	15
Şekil 2.2.	Tabakalı Na_xMeO_2 maddelerinin kristal yapıları : (a) P2-tipi yapı (b) O3-tipi yapı ve (c) P3-tipi yapı	16
Şekil 2.3.	O-tipi (O2 ve O3) ve P-tipi (P2 ve P3) yapılarda sodyum iyonlarının difüzyon yolu. Mavi ve sarı top sırasıyla sodyum ve oksijen atomlarını, temsil etmektedir, gölgeli alanlar iki bölge arasında arayüzeyi gösterir	17
Şekil 2.4.	Polianyon bileşiklerinin kristal yapısı : (a) $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ve (b) NaFePO_4 (Na:yeşil, V/Fe:mavi, O:kırmızı).....	18
Şekil 2.5.	Tabakalı bimesite NaMn_3O_5 katot aktif maddesinin a)şarj/deşarj voltaj profili b)dQ/dV diferansiyel kapasite spektrumu c)0.1C oranında şarj ve farklı oranlardadeşarj voltaj profilleri d)0.1C oranında şarj/deşarj kapasiteleri	19
Şekil 2.6.	(a)Havada kurutulan b)vakumda kurutulan $\text{Na}_{2-\delta}\text{MnHFC}$ katot aktif maddenin 0.1C(15 mA.g-1) akım yoğunluğunda 2-4V aralığında şarj/deşarj eğrileri. Kristal yapılar yerleştirme olarak verilmiştir.....	20
Şekil 2.7.	Sert karbon/Na yarı hücresinin tipik şarj/deşarj	22
Şekil 2.8.	$\text{Na/P2-Na}_{0.66}\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_2$ yarı hücresinin a) 0.4-2.5 V aralığında C/10 akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri b)kapasitenin akım yoğunluğu ile değişimi c)2C akım yoğunluğunda döngü performansı d) $\text{Na/P2-Na}_{0.66}\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_2/\text{C}$ tam hücresinin çeşitli akım yoğunluklarındadeşarj eğrileri ve 1C akım yoğunluğunda döngü performansı.....	23
Şekil 2.9.	$\text{Na/P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ yarı hücresinin (a)değişik voltaj aralığında 0.2C akım yoğunluğu şsrj/deşarj eğrileri b)kapasitenin akım yoğunluğu ile değişimi ve farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj eğrileri c)farklı döngü sayılarında şarj/deşarj eğrileri ve dQ/dV eğrilerinin 200 döngüde değişimi d) 2C ve 5C akım yoğunluklarında kapasitenin döngü sayısı ile değişimi	24
Şekil 2.10.	Tabakalı Na_xMO_2 yapılar.....	25
Şekil 3.1.	1 M NaClO_4 elektrolitinin elektrokimyasal kararlılık penceresi	29
Şekil 3.2.	Argon Gaz Kabini (Glove box)	30

Şekil 3.3.	Pil yapım basamakları.....	31
Şekil 3.4.	Pil düzeneği.....	32
Şekil 4.1.	a) $P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ b) $5P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ ve c) $10P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ maddelerinin XRD toz desenleri	34
Şekil 4.2.	a) $P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ b) $5P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ ve c) $10P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ maddelerinin SEM görüntüleri	36
Şekil 4.3.	a) Na/1M LiClO ₄ , EC-DEC (1:1 v/v)/ $P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ b) Na/1M LiClO ₄ , EC-DEC (1:1 v/v)/ $5P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ ve c) Na/1M LiClO ₄ , EC-DEC (1:1 v/v)/ $10P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ yarı hücrelerin 0.05C (107 mAh.g ⁻¹) akım yoğunluğu ve 3.5-4.5 V voltaj aralığında şarj/deşarj eğrileri	38
Şekil 4.4.	a) Na/1M LiClO ₄ , EC-DEC (1:1 v/v)/ $P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ b) Na/1M LiClO ₄ , EC-DEC (1:1 v/v)/ $5P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ ve c) Na/1M LiClO ₄ , EC-DEC (1:1 v/v)/ $10P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ yarı hücrelerin 0.05C (107 mAh.g ⁻¹) akım yoğunluğu ve 3.5-4.5 V voltaj aralığındadeşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi	39
Şekil 4.5.	a) Na/1M LiClO ₄ , EC-DEC (1:1 v/v)/ $P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ b) Na/1M LiClO ₄ , EC-DEC (1:1 v/v)/ $5P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ ve c) Na/1M LiClO ₄ , EC-DEC (1:1 v/v)/ $10P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ yarı hücrelerin 0.1C (1C=107 mAh.g ⁻¹) akım yoğunluğu ve 3.5-4.5 V voltaj aralığındadeşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi	40

BÖLÜM 1

GİRİŞ ve ÇALIŞMANIN AMACI

Küresel ısınma, toplumun her kesiminden son günlerde en çok konuşulan konulardan biridir. Kışların eskiye oranla daha az soğuk ve yağışsız, yazların ise çok sıcak, nemli ve kurak geçmesinin nedenin küresel ısınmadan kaynaklı olduğu artık herkes tarafından bilinmektedir. Küresel ısınmanın yerküreye verdiği etkiler hepimizin bildiği gibi yerküremizin ısınması, buzulların kalınlıklarının azalması, deniz seviyesindeki artış, şiddetli yağış ve kuraklıkların meydana gelmesidir. Bu etkiler sonunda dünyanın bazı bölgelerinde su baskınları olup yerleşim yerlerinin sular altında kalacağı, bazı bölgelerde ise kuraklıktan dolayı insanlar arasında su savaşlarının çıkacağı belirtilmektedir. Fosil yakıt tüketiminin aynı hızla sürmesi sonucunda, önümüzdeki 50 yıl içinde dünyamızın sıcaklığının 5 derece artacağı ve bunun da büyük felaketlere yol açacağı beklenmektedir [1]. Enerji ihtiyacının büyük bölümünü karşılayan fosil yakıtlar gün geçtikçe azalmaktadır. Dünyanın sahip olduğu petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtların özellikle 20. yüzyılda yoğun bir şekilde kullanılması ile ozon tabakası delinmesi, asit yağmurları, küresel ısınma gibi etkileri, dünyayı belki de geriye dönüşü zor bir çevre kirliliği ile karşı karşıya bırakmıştır. Ayrıca fosil yakıtların sonlu bir rezerve sahip olması nedeni ile önümüzdeki yıllarda bu yakıtların tamamen tükeneceği de bilinmektedir [1].

Fosil yakıtların kullanımını azaltmanın yolu yeni enerji kaynakları bulmaktır. Bu yüzden günümüzde yenilenebilir enerji kaynağı kavramı ortaya çıkmıştır.

Yenilenebilir enerji kaynakları, sürekliliği nedeni ile sürdürülebilir olmasının yanında dünyanın her ülkesinde bulunabilmesi ile de büyük önem taşımaktadır. Ayrıca çevresel etkileri, yenilenemeyen enerji kaynaklarına oranla çok azdır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, mevcut teknik ve ekonomik sorunların çözülmesi halinde 21. yüzyılda en önemli enerji kaynağı olacağı kabul edilmektedir [1].

Artan enerji talebi, küresel ısınma çevre kirliliği gibi faktörler enerji depolama ve yenilenebilir enerjinin dönüşümü ile ilgili araştırmaları artırmıştır. Güneş, rüzgar, deniz dalgası ve su gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının zaman, yer ve mevsime göre değişkenlik göstermesi bunlardan üretilen enerjinin depolanmasını zorunlu kılmaktadır. En verimli enerji depolama dönüşüm sistemleri, elektrokimyasal enerji depolama sistemleri olan piller, yakıt hücreleri ve süperkapasitörlerdir. Piller yüksek enerji ve düşük güç yoğunluğuna, süperkapasitörler ise düşük enerji ve yüksek güç yoğunluğuna sahiptir. Ticari pillerden enerji yoğunluğu en yüksek olan lityum iyon pillerdir ($150-200 \text{ Wh.kg}^{-1}$)[2]. Bu yüzden cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmakta; elektrikli araç, hibrit elektrikli araç ve güç santralleri gibi yüksek spesifik enerji gerektiren uygulamalarda yaygın olarak kullanılması ile ilgili yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Ancak lityum iyon pilleri yüksek spesifik enerjiye sahip olmasına rağmen yüksek üretim maliyeti ve yetersiz lityum rezervi nedeniyle son yıllarda üretim maliyeti düşük ve rezervi yüksek olan sodyum pilleri ile ilgili çalışmalar artmıştır.

Sodyum pillerin enerji ve güç yoğunluğu, spesifik enerjisi ve gücü, üretim maliyeti, raf ömrü, şarj/deşarj döngü kapasite kaybı ve güvenliği kullanılan maddelere bağlıdır. Pillerin üretim maliyeti ve performansını, en çok etkileyen katot aktif maddedir. Yüksek spesifik enerjiye sahip sodyum piller için yüksek kapasite ve elektrot potansiyeline sahip katot aktif maddelere ihtiyaç duyulmaktadır[2].

Sodyum iyon piller ciddi avantajlar sağlar çünkü sodyumun yaygın olarak bulunması pil maliyetini ciddi biçimde düşürebilir ve ayrıca sodyum ikinci derecede en hafif ve en küçük alkali elementtir; lityum ile benzer fiziki ve kimyasal özelliklere sahiptir; ucuz, çevre dostu ve üretimi daha kolaydır. $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ sodyum iyon pillerde kullanılan katot aktif maddedir, ancak şarj/deşarj sırasında kapasite kaybına uğramaktadır. Bu çalışmada $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ maddesinde sodyum oranının kapasite kaybını olan etkisi incelenmiştir.

BÖLÜM 2

2.1. Pil Nedir?

Piller “taşınabilen güç kaynaklarıdır”, “kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklerdir”, “dış devre kapandığında enerji akışını sağlayabilmek için enerji depolayan elektrokimyasal sistemlerdir”. Günümüzde çok kullandığımız pillerin avantajı elektrik enerjisini taşınır kılımlarıdır.

Pillerin enerji üretebilmesi için elektrokimyasal olarak aktif ve farklı bileşime sahip olan iki maddeye ihtiyaç duyulur. Bu maddelerden biri anot diğeri katot elektrot olarak kullanılır. İki elektrot arasında iyonik iletkenliği sağlayan elektrolit yer alır. Elektrotlardan birinde çinko, lityum veya sodyum gibi bir metal kullanılır. Elektrokimyasal sisteme bağlı olarak hücrelerin voltajı 2.5 V ile 4.5 V arasında değişebilmektedir [3].

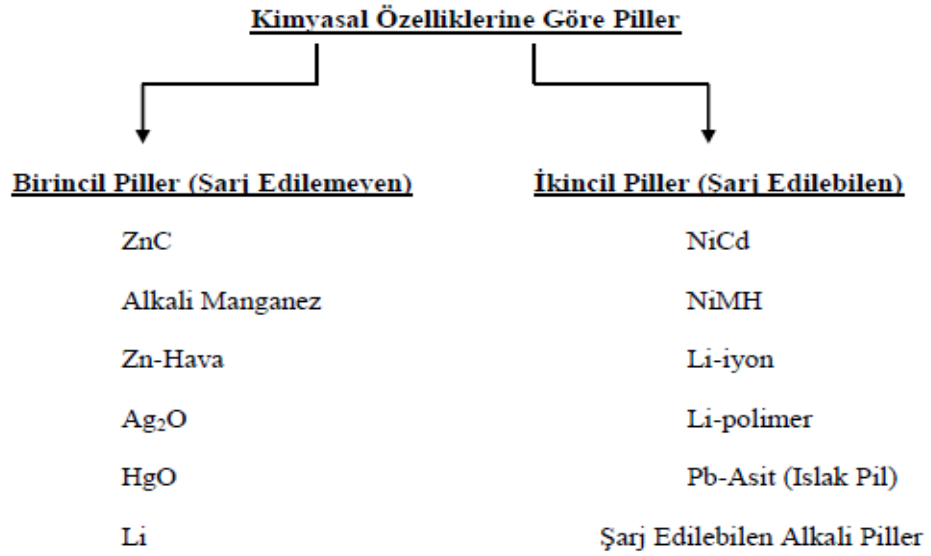
2.2. Pil Çeşitleri

Her pil farklı voltaj ve güç seviyesinde çalışır. Piller 5 farklı şekilde sınıflandırılabilir.

1. Yapısal özelliklerine göre: Yakıt pili, atom pili, fotovoltaiik piller veya güneş pilleri, sıvı piller, gazlı piller ve kuru piller.

2. Şekillerine göre: Düğme piller, prizmatik piller, kese tipi piller ve silindirik piller.

3. Kimyasal özelliklerine göre:



4. Kullanım amaçlarına göre: küçük sızdırmaz tüketici pilleri, ateşleme amacıyla kullanılan piller ve endüstriyel amaçla kullanılan piller.

5. Boyutlarına göre: Piller IEC (Uluslararası Elektroteknik Komisyonu) tarafından açık bir şekilde ve uluslararası alanda geçerli olan işaretlerle standardize edilmiştir. Ancak bu işaretlerin kullanılması isteğe bağlıdır. Dolayısıyla bu işaretler bütün pillerde bulunmayabilir [3].

Birincil (şarj edilemeyen) ve ikincil (şarj edilebilen) pillerin voltajları, türleri ve kullanım alanları Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Pil Çeşitleri ve Özellikleri

	PİL TÜRÜ	TIPIK VOLTAJ	GENEL KULLANIM ALANLARI	DEĞERLENDİRME
TIPIK PİLLER	Çinko-Karbon	1,5 V	El fenerleri, ikaz ışıkları, oyuncaklar, saatler	- Satın alma maliyeti düşük - Kesikli kullanım - En uzun zamandır kullanılan pil
	Alkali Manganez	1,5 V	Radyolar, el fenerleri, kaset çalarlar, kameralar, oyuncaklar	- Satın alma maliyeti orta - Kesikli veya sürekli kullanım
DÜĞME PİLLER	Gümüş Oksit	1,5 V	Kameralar ve cep hesap makineleri	- Satın alma maliyeti diğerlerine göre daha fazla - Kesikli veya sürekli kullanım - Tam deşarj
	Çinko Hava	1,4 V	İşitme cihazları	- Kesikli veya sürekli kullanım - Tam deşarj
	Lityum Manganez	3 V	Cep hesap makineleri	- Satın alma maliyeti diğerlerine göre daha fazla - Kesikli veya sürekli kullanım - Tam deşarj
ŞARJLI PİLLER	Nikel Kadmiyum	1,2 V	Güç aletleri, acil durum aydınlatmaları ve diğer ağır iş gören motorların kullanıldığı aletler	- İlk satın alma maliyeti yüksektir ancak yüzlerce kez şarj edilebilir - Genellikle batarya şeklinde üretilir ve araç gereçle birlikte satılır
	Nikel Metalhidrit	1,2 V	Cep telefonları, çim biçme makineleri, diz üstü bilgisayarlar	- İlk satın alma maliyeti yüksektir ancak yüzlerce kez şarj edilebilir - Genellikle batarya şeklinde üretilir ve araç gereçle birlikte satılır - Enerji yoğunluğu arttırıldığı için tekrar şarj edilene kadar daha uzun bir kullanım ömrü sağlar
	Lityum İyon	3,6 V	Cep telefonları, çim biçme makineleri, diz üstü bilgisayarlar	- İlk satın alma maliyeti yüksektir ancak yüzlerce kez şarj edilebilir - Genellikle batarya şeklinde üretilir ve araç gereçle birlikte satılır - Yüksek enerji içeriği ve uzun döngü süresi toplamda enerji maliyetinin düşük olmasını sağlar

2.2.1. Birincil (Şarj Edilemeyen) Piller

2.2.1.1. Çinko Hava Pilleri

Katot olarak havadan elde edilen oksijen gazı kullanılır. Elektrolit, %20 – 40 oranında potasyum hidroksit çözeltisi içerir. Potasyum hidroksit'i elektrolit çözeltisi olarak kullanmakta büyük problem var. Havanın oksijeni kullanılırken havada bulunan karbondioksit potasyum hidroksitle reaksiyona girerek potasyum karbonat oluşur. Dolayısıyla bu reaksiyonlar pillerin kullanım ömrünü kısaltır. Bu sebepten dolayı bu tür piller genelde işitme cihazlarında kullanılır[4].

2.2.1.2. Çinko Karbon Piller

1870-90'lı yıllarda ilk geliştirilen kuru pildir. Elektrolit, sulu amonyum klorür veya çinko klorürdür. Elektrolite ineert bir metal oksit ilave edilerek pelteleşmesi sağlanır. Çinko karbon pillerin ömrü alkali pillerden daha kısa ve daha düşük güce sahiptir. Çinko karbon pillerde sızıntı sıkça görülür. Anodun yapısından dolayı çinko-karbon piller alkali pillerden daha az cıva içerir. Korozyon kontrolü ve hidrojen gazının serbest hale geçmesini önlemek için cıvaya ilaveten çinko karbon pilleri, kurşun, kadmiyum, arsenik, krom, bakır, demir, mangan, nikel, çinko ve kalay gibi metaller içerir. Çinko-karbon pillerde %0.01'in altında cıva bulunmalıdır [5].

2.2.1.3. Alkali Piller

Alkali pillerin anodunda yüksek-yüzey alanlı çinko tozu, katodunda ise mangan dioksit (MnO_2) bulunmaktadır. Elektroliti pelteleştirmek için bir selüloz türevi kullanılır. Elektrolit, potasyum hidroksittir. Alkali pillerde, katot aktif maddesi olarak cıva oksit (HgO) veya gümüş oksit (Ag_2O) gibi maddeler de kullanılır. Alkali pillerde 1985 yılında pilin ağırlığının %1'i oranında cıva bulunurken bugün bu değer %0.025-0.0001 oranına düşürülmüştür. Alkali pillerde 25 mg'dan fazla cıva olması istenmez. Cıvaya ilaveten alkali piller kurşun, kadmiyum, arsenik, krom, bakır, indiyum, demir, nikel, kalay, çinko ve magnezyum gibi metalleri de içermektedir. Kullanılmayan alkali piller kuru ve soğuk yerde depolanmalıdır. Alkali pil kullanılan Cihaz 30 günden fazla çalıştırılmıyorsa pili cihazda tutup deşarj olmasına neden olunmamalıdır [4].

2.2.1.4. Gümüş Oksit Piller

Gümüş oksit piller çok az miktarda kullanılır. Bu piller düğme şeklinde çeşitli boyutlarda üretilir. Alkali veya çinko-karbon düğme pillerden daha fazla sabit voltaja sahiptirler. işitme cihazlarında ve saatlerde kullanılmaktadır [4].

2.2.1.5. Cıva Oksit Piller

Bu pillerin üretimi bazı ülkelerde durdurulmuştur. Genelde düğme tipinde üretilip kullanılmaktadır. Cıva oksit piller; çinko/cıva oksit ve kadmiyum/cıva oksit olmak üzere ikigruba ayrılır. cıva oksit piller yerine, teknoloji geliştikçe daha az cıva içeren gümüş oksit ve çinko hava düğme piller kullanılmaktadır. Bu pillerin kullanımı sürekli

azalmaktadır. Düğme pil şeklinde üretilmektedir. Ağırlığının 3/2'si (%20-40) cıva oksittir. Kullanılmış cıva oksit piller tehlikeli atıklar sınıfına girer. Bir düğme cıva oksit pili 800.000 litre içme suyunu kirletir. Yani 800.000 litre içme suyunu cıva kirleticisi bakımından standartların üzerine çıkartır. Çöp depolama alanlarındaki cıva kaynağının %88'ni piller oluşturmaktadır [6].

2.2.1.6. Birincil Lityum Pillerin Özellikleri

Hızla gelişen elektronik ürünlerin (hesap makineleri, elektrikli saatler, video oyunları, uzaktan kumanda cihazları gibi) yüksek kapasite, yüksek güç ve enerjiyle çalışan ve taşınabilir sistemler olması nedeniyle pillere olan talebi arttırmıştır [6].

Lityumun piller için iki önemli özelliği vardır. Birincisi, lityumun çok düşük bir elektrokimyasal indirgenme potansiyelinin bulunmasıdır. İkincisi ise 6,94 gramlık atomik ağırlığı ile periyodik tabloda yer alan en hafif metal olmasıdır. Bu özelliklerin birleşmesi sonucunda ortaya yüksek spesifik enerjiye sahip olan lityum pil ortaya çıkar [7]. Lityumun suya karşı fazla reaktif olması en büyük problem sayılmaktadır. Bu nedenle sulu elektrolitli sistemlerde kullanılamamaktadır. Lityum pillerde kullanılabilecek 5 çeşit susuz elektrolit vardır.

- A.** İyonik iletken seramikler
- B.** Erimiş lityum tuzları
- C.** Polar inorganik sıvılarda çözünmüş lityum tuzları
- D.** Polar organik sıvılarda çözünmüş lityum tuzları
- E.** İyonik olarak iletken polimerler

Lityum pillerin çoğunda elektrolit çözücüsü olarak polar organik sıvılar kullanılmakta ve bazılarında polar inorganik çözücüler kullanılmakta, yüksek sıcaklıkta çalışan askeri bataryalarda ise erimiş lityum tuzlarının kullanımı tercih edilir (daha sonraları lityum iyonlarını iletebilen polimerler geliştirilmiş ve lityum polimer pillerin yapılabilmesine imkan verilmiştir).

Lityum tuzunun çözünebilirliğinin çözeltinin iletkenlik özelliğini belirlediği göz önünde tutulursa, en iyi çözücü lityum tuzunu en iyi çözendir. Çözücünün dikkate alınması gereken diğer özellikleri; erime ve kaynama noktaları, yoğunluğu, viskozitesi ve pozitif elektrotla kimyasal uygunluğudur. Bu günümüze kadar keşfedilen lityum tuzları; LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiAlCl_4 , LiBF_4 , ve $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 'dir. Bunların içinde en fazla kullanılan tuzlar LiAsF_6 ve LiPF_6 ; çözücü olarak ise etilen karbonat, dietilkarbonat, dimetil karbonat ve dimetoksietan olmuştur [6].

Elektrolitin anotta indirgenmesi sonucu oluşan katı-elektrolit ara yüz (SEI) filmi iyonik olarak iletken ve elektronik olarak yalıtkan olup elektrolitin doğrudan anot ile temasını engelleyerek daha fazla indirgenmesi ve kapasite kaybını önlemektedir [4].

Birincil lityum pillerin elektriksel karakteristik özellikleri:

- 1. Yüksek Voltaj:** Lityum pillerin voltajları genellikle 3-4 V arasındadır.
- 2. Sabit Deşarj Voltajı:** lityum pillerin deşarjı sırasında indirgenme ve yükseltgenme formlarında aktivitesi değişmez.
- 3. Uzun Raf Ömür:** Oluşan SEI tabakası pilin kendiliğinden deşarj olmasını engellemektedir. Birçok pilin raf ömrü oda sıcaklığında 5 ila 10 yıldır.
- 4. Geniş Sıcaklık Aralığında Çalışma:** Sulu olmayan çözücülerin donma noktaları düşük olduğu için lityum pilleri -40 - 60°C sıcaklık aralığında iyi bir performans gösterebilirler.

Lityum pilleri diğer birincil pillere oranla iki kat enerji yoğunluğuna sahip olup 250 Wh/kg'dır. Çinko-hava pillerin enerji yoğunluğu bu değere yaklaşabilir ya da bunu geçebilir olmasına rağmen çeşitli kısıtlamalara sahiptir[7].

Lityum pillerde kullanılan katot aktif maddeler fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılabilirler:

Katılar: Elektrolitte ihmal edilebilecek kadar düşük çözünürlüğü olan bileşiklerdir. (Örnek: $(\text{CF}_x)_n$, CuO , MnO_2 , FeS)

Çözünebilen gazlar: Tek önemli örnek kükürt dioksittir (SO_2)

Sıvılar: Pilin çalıştığı sıcaklıkta sıvı halde olan türlerdir. (Örnek: tityonil klorür (SOCl_2) ve sülfonil klorür (SO_2Cl_2))

2.2.2. İkincil Piller (Şarj Edilebilen Piller)

İkincil piller bazan “şarj edilebilen piller” olarak da adlandırılırlar, çünkü bu pillerin gücü ikincil bir kaynaktan gelmektedir. Şarj edilebilen piller 3 farklı tipde üretilirler.

i)Yarı açık ya da yarı kapalı bataryalar: Bu tip bataryalarda kullanılan elektrolitler jel türünde olup gaz çıkışı meydana gelir.

ii)Açık tip bataryalar: Otomobillerde kullanılan ve akü adıyla bilinen bu bataryalar kullanım sırasında atmosfere hidrojen gazı verirler ve bu yüzden su azaldığı için suya ihtiyaç duyarlar. Bakım istemeyen bataryalarda sadece elektrolit fazladır. Bu yüzden servis ömürleri boyunca bakım istemezler.

iii)Kapalı tip sızdırmaz bataryalar: Kapalı tip bataryalar normal olarak çıkan gazı atmosfere vermezler.

Şarj edilebilen piller; cep telefonlarında, ev aletlerinde, güç kaynaklarında, acil aydınlatma sistemlerinde, profesyonel kullanıcılar için destek sistemlerinde ve diğer alanlarda kullanılmaktadır.

Bu pillerin bir diğer özelliği uzun süre dayanmamalarına karşın birçok kez şarj avantajıyla toplamda daha uzun ömürlü olmalarıdır. Şarj edilebilen piller, kullanılmaya başlar başlamaz voltajları düşen primer pillerin aksine ömürleri boyunca sabit voltaja sahiptirler.

2.2.2.1. Nikel Kadmiyum (NiCd)

Nikel ve kadmiyumdan oluşan pillerdir. Bu piller hafızalı piller olarak da adlandırılır [5]. Kısa sürede yüksek enerji yoğunluğu sağlarlar, genellikle telsiz telefonları telsiz ve küçük ev aletlerini çalıştırmak için kullanılmaktadır. Şarj/deşarj sırasında elektrotların üzerindeki aktif madde yükseltgenir/indirgenir. Elektrottaki aktif maddeler alkali elektrolitlerde çözünmezler. Kimyasal tepkime sırasında azalan ya da kaybolan aktif madde olmadığı için bu tür piller uzun ömürlüdür[8].

Cep telefonlarının ilk çıkışında kullanılan NiCd pilleri, günümüzde artık cep telefonlarında kullanılmamaktadır.

2.2.2.2. Nikel Metalhidrür (NiMH)

Taşınabilir enerji kaynakları giderek, yüksek teknoloji ürünü cihazların ana parçası haline gelmektedir. Diz üstü bilgisayarlar, cep telefonları ve kameralar gibi tüketici elektroniği cihazlarındaki son gelişme bu tür cihazları şarj edilebilir taşınabilen pillere çok bağımlı hale getirmektedir. Cihazların şarj edilmiş bir pil ile daha uzun süre çalışabilme ihtiyacı, pil teknolojilerinin geliştirilmesini gerekli kılmıştır. İdeal bir pilde uzun ömür, hafiflik, küçük boyut, emniyet, güvenlik, çevreye uyumluluk gibi özellikler bulunmalıdır [9].

yapılan çalışmaların sonucunda NiCd pillerden daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan NiMH pilleri geliştirilmiştir. Yani nikel-kadmiyum pillerden sonra piyasaya çıkan bu piller nikel-kadmiyum pillere göre daha yüksek kapasiteye sahiptir.

Şarj edilmeleri aynı nikel-kadmiyum piller gibidir. İki pilin de farklı iç direnci vardır, nikel-kadmiyum pillerin iç direnci daha yüksek olduğu için kendiliğinden boşalma süresi daha uzundur. NiMH piller daha kısa sürede boşalırlar [10].

NiMH pillerinin mekanik ve elektriksel özellikleri NiCd pillerinkine çok benzemektedir. Pil içerisinde kullanılan aktif maddenin yapısından kaynaklanan küçük farklılıklar mevcuttur. NiMH pillerinin en önemli özelliği, bünyesinde ağırlığının % 20'si oranında kadmiyum bulunduran NiCd pilleri ile kıyaslandığında, kadmiyum içermemeleri bakımından çevre açısından daha kabul edilebilir olmalarıdır [9].

2.2.2.3. Lityum iyon (Li-iyon)

lityum-iyon pilleri, şarj edilebilir pil sistemleri kapsamında en yüksek enerji yoğunluğuna (en fazla elektrokimyasal potansiyele) sahiptirler [7]. Belirli bir ağırlık veya hacimi diğer pillere göre daha yüksek enerji depolayabilirler. Bu durum pil sistemlerinin karşılaştırıldığı Tablo 2.2'de görülmektedir [9]. Lityum iyon pillerde anot olarak grafit, katot olarak lityum metal oksit ve elektrot olarak lityum tuzlarının (LiPF_6 vb.) organik alkil karbonatlardaki çözeltisi kullanılmaktadır [11].

Lityum iyon pillerde şarj sırasında lityum iyonları katottan ayrılarak anoda doğru göç eder ve anotta elektron ile birleşerek grafit tabakaları arasına yerleşir; deşarj sırasında ise tersi gerçekleşir [11].

Tablo 2.2.Şarj Edilebilir Pillerin Özellikleri

ÖZELLİK	SİSTEM			
	NiCd	NiMH	Li-iyon	Pd-Asit
Enerji yoğunluğu (hacim)	-	+	++	-
Enerji yoğunluğu	-	+	++	--
Tekrar kullanılabilme performansı	++	++	++	-
Kendi kendine deşarj	+	+	++	+
Hızlı şarj edebilme	++	+	+	-
Yüksek akım ile deşarj edebilme	++	+	+	-
Güvenilirlik	+	+	.*	++
Fiyat	+	-	--	++
Gerilm uyumluluğu	++	++	--	-
Deşarjda gerilim stabilitesi	++	+	+	-
++= Mükemmel, += iyi, -=Uygulamaların çoğu için yeterli, --=Dezavantajlı, *=Kontrol devreleri gerekli				

Lityum-iyon pilleri silindirik ve prizmatik tipte üretmek mümkündür. Prizmatik piller, şekilleri itibarıyla batarya blokları içerisine yerleştirmede silindirik tiplere göre daha uygundur. Lityum-iyon pilinin nominal gerilimi 3.6 V'dır. Prizmatik piller 6-8 mm kalınlıkta üretilebildiklerinden, cep telefonu gibi haberleşme cihazlarında, “slimline” olarak bilinen bataryaların içerisinde, yaygın olarak kullanılırlar [9].

Ayrıca yüksek enerji yoğunluğuna sahip ve hafif olduğu için lityum-iyon pilleri cep telefonu ve diz üstü bilgisayarlar gibi taşınabilir cihazlar için de idealdir ve tamamen deşarj olmadan sıkça şarj edilebilirler. Bu pillerin kendi kendiliğinden boşalmaları yavaştır ve NiCd piller gibi kısa sürede kendiliğinden boşalmazlar [12].

Li-iyon piller, diğer pillerden daha yüksek yüksek enerji yoğunluğuna (300-400 KWh/m³, 130 KWh/ton), yüksek verime (yaklaşık % 100) ve uzun döngü ömrüne sahip olmasına karşın NiMH ve NiCd pillerinden daha pahalıdır [11].

2.2.2.4. Lityum Polimer (Li-polymer)

1970'lı yıllarda hızla geliştirilen katı elektrolitler, elektronik olarak yalıtkan ve iyonik olarak iletkenlerdir. Kükürt ve oksijen gibi heteroatom içeren polimerlerin diğer polimerlerden daha yüksek dielektrik sabitine sahip ve lityum tuzlarını daha yüksek derişimlerde çözdükleri bilinmektedir.

Lityum polimer piller çok ince boyutta (100-200 μm kalınlığında) üretilebilir; metalik bir akım toplayıcı üzerine sırasıyla metalik lityum folyo (negatif elektrot), polimer elektrolit filmi ve ince metal oksit (pozitif elektrot) tabakası dizilerek hazırlanırlar. Sistemin katı haldeki bir pil gibi çalışabilmesi için polimer elektrolit tabakasını geçen lityum iyonlarının, metal oksit partikülleriyle çok yakın temas içinde olmaları gerekir.

Li-polimer pillerin en büyük dezavantajı 80 ile 120 $^{\circ}\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda çalıştırılmayı gerektirmeleridir. Bu durum, lityum polimer pillerin kullanım alanlarını ciddi şekilde kısıtlamaktadır. Diğer taraftan yüksek sıcaklıklarda çalışan ve ömürleri kısa olan piller yerine lityum polimer gibi bir orta sıcaklık pili kullanılabilir.

Sıcaklığın polimer pillerin kullanımını sınırladığı durumlarda polimer ile organik sıvı elektrolitten hazırlanan jel şeklindeki elektrolitlerin kullanıldığı lityum jel polimer piller kullanılabilir.

Son zamanlardaki birçok araştırmalar sayesinde, “gelionic” denilen şekilsiz bir elektrolit yapmak için organik sıvı elektroliti polimer kalıpla birleştirerek, sıcaklığın li-polimer pillerin kullanımını sınırlamasının büyük ölçüde önüne geçilmiştir. Jel elektrolit çoğunlukla PVDF (poliviniliden florid) polimer temelli olup bir katı polimer filmin mekanik özelliklerinin büyük kısmını taşır, kurudur, lityum iyonlarını çok iyi iletir ve çeşitli sıcaklıklarda kullanılması mümkündür [10].

2.2.3. Yakıt pilleri

Yakıt pilleri, yakıt ile oksijenin elektro-kimyasal reaksiyonu sonucunda enerji üreten bir tür pildir. Yakıt pilinde hidrojen zengin herhangi bir madde potansiyel bir yakıt kaynağı olabilir. Bunlar; doğal gaz, petrol türevleri, sıvı propan ve gazlaştırılmış kömür gibi fosil kökenli yakıtlar veya etanol, metanol ya da hidrojen gibi yenilenebilir yakıtlar olabilir.

Oksijen ile hidrojenin tepkime ürününün su olması nedeniyle tepkimeyle kirletici ürün çıkışı söz konusu değildir [13].

2.3. Sodyum-iyon bataryalar

Yenilenebilir enerji kaynaklarının etkin şekilde kullanılması için enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. En verimli enerji depolama ve dönüşüm sistemleri, elektrokimyasal enerji depolama sistemleri olan piller, yakıt hücreleri ve süperkapasitörlerdir. Piller yüksek enerji ve düşük güç yoğunluğuna, süperkapasitörler ise düşük enerji ve yüksek güç yoğunluğuna sahiptir. Ticari pillerden enerji yoğunluğu en yüksek olan lityum iyon pillerdir ($150\text{-}200\text{ Wh.kg}^{-1}$)[2]. Bu yüzden cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmakta; elektrikli araç, hibrit elektrikli araç ve güç santralleri gibi yüksek spesifik enerji gerektiren uygulamalarda yaygın olarak kullanılması ile ilgili yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Ancak lityum iyon piller yüksek spesifik enerjiye sahip olmasına rağmen yüksek üretim maliyeti ve yetersiz lityum rezervi nedeniyle son yıllarda üretim maliyeti düşük ve rezervi yüksek olan sodyum pilleri ile ilgili çalışmalar artmıştır..

Güç elektroniği alanında yaşanan başarılar nedeni ile lityum iyon pillerin (LIB) de elektrik santrallerinde enerji depolanmasında kullanılması düşünülmektedir[14,15]. Ancak, büyük çaplı uygulamalar ile birlikte dünya çapında lityum kaynaklarına olan talep çok hızlı bir şekilde artabilir; kısıtlı rezerv (lityum rezervinin %70 kadarı Güney Amerika'dadır) ve artan maliyetler büyük çaplı uygulamalara engel oluşturmaktadır.

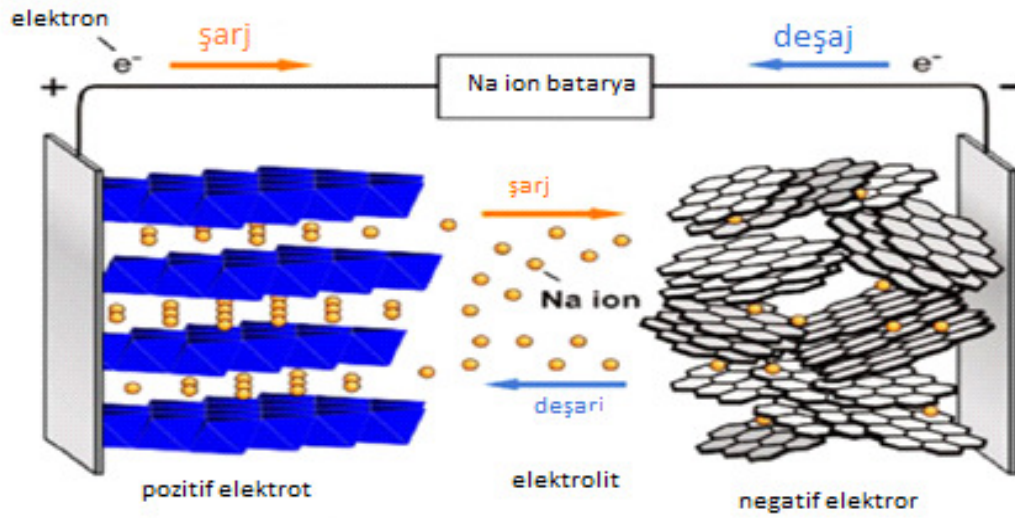
Tablo 2.3. sodyum ve Lityum'un özelliklerinin karşılaştırılması

	Na	Li
katyon yarıçapı	97 pm	68 pm
atom ağırlığı	23 g mol^{-1}	6.9 g mol^{-1}
E_0 vs. SHE	-2.7 v	-3.04 v
A-O Koordinasyon	Oktahedral veya prizmatik	Oktahedral veya teteahedral
Erime noktası	$97.7\text{ }^{\circ}\text{C}$	$180.5\text{ }^{\circ}\text{C}$
Bolluk	$23.6 \times 10^3\text{ mg kg}^{-1}$	20 mg kg^{-1}
Dağılım	Heryerde	70% güney amerika
Fiyatları	1kg ~25 yen	1kg ~800 yen

Tablo 2.3’de lityum bolluğunun sadece 20 ppm olduğu görülmektedir. Buna karşın, sodyum kaynakları her yere dağılmıştır, çünkü sodyum yeryüzünde en çok bulunan dördüncü elementtir. Büyük sodyum kaynakları okyanusta da bulunmaktadır. Sodyum ayrıca, lityumdan sonra ikinci en hafif ve ikinci en küçük alkali metaldir. Çok miktarda bulunması, dağılımı ve karbonat fiyatı göz önüne alınırsa, sodyum kimyasalları büyük çaplı uygulamalarda lityumun en ideal alternatifidir. Sodyumun çok miktarda ve düşük maliyet ile elde edilebilmesi nedeniyle, oda sıcaklığı sodyum-iyon bataryalar büyük çaplı şebeke elektriği depolama ihtiyacını karşılama potansiyeline sahiptir.[16,17]

2.3.1. Kompozitler ve sodyum iyon bataryaların çalışma prensibi

Aslında sodyum-iyon piller 1970-1980 arası dönemde lityum-iyon piller ile beraber incelenmiştir[18,19]. LIB’den elde edilen ticari başarı nedeni ile SIB incelemeleri kesintiye uğramıştır[19,20]. Günümüzde sodyumun çok miktarda ve düşük maliyet ile elde edilebilmesi nedeniyle ortam sıcaklığında kullanılan SIB üzerine araştırmalar yeniden hız kazanmıştır. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi oda sıcaklığı sodyum-iyon pillerin çalışma prensibi LIB ile benzerdir[21]. SIB yapıları, bileşenleri ve şarj-deşarj mekanizmaları hemen hemen aynıdır, tek fark sodyum iyonlarının lityum iyonların yerini almasıdır[22]. SIB’lerin her iki elektrodu da sodyum içermesi bileşiğinden oluşur ve elektrotlar arasında elektrolit olarak sodyum tuzunun (NaClO_4) susuz çözücündeki çözeltisi bulunur. Sodyum iyon tam hücrelerinde negatif elektrot olarak metalik sodyum yerine sert karbon veya metal oksit bileşikleri kullanılır. Sodyum iyon pillerde en büyük engel uygun anot malzemesinin geliştirilememesidir. Yarıçapının büyük olması nedeniyle sodyum grafit ile içermesi bileşiği oluşturamamaktadır. Bu yüzden grafit negatif elektrot olarak kullanılamaz. Pratik kullanıma uygun, güvenli, ucuz ve uzun ömürlü anot maddesinin bulunması halen büyük bir sorundur.



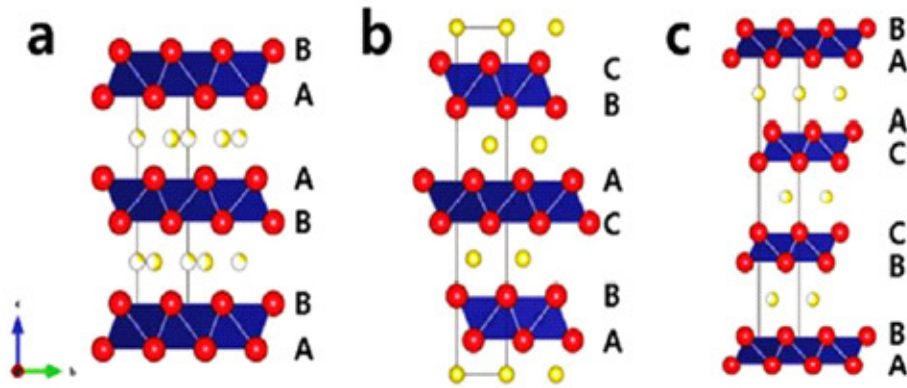
Şekil 2.1 Sodyum iyon pillerin şematik gösterimi[24].

2.3.2. Sodyum-iyon pillerde katot aktif maddeler

2.3.2.1. Tabakalı oksitler

İki boyutlu tabakalı oksitler yüksek enerjili ticari LIB'lerde katot aktif madde olarak kullanılan en önemli aktif madde sınıfıdır. Hiç kuşku yok ki SIB araştırmalarında en fazla araştırılan konu tabakalı sodyum metal oksitlerdir. 1980'li yılların başlarında Delmas ve arkadaşları tabakalı sodyum metal oksitlerin geliştirilmesinde (Na_xMO_2 M=3d geçiş metalleri) büyük katkılar sağlamışlardır[23,24]. SIB'lerde tabakalı yapıların elektrokimyasal davranışı, LIB'lerde bulunan lityum karşılıklarının davranışına göre genellikle daha farklıdır. Tabakalı LiFeO_2 aktif değildir ve tabakalı LiCrO_2 ise lityum çıkarılmasından sonra istenmeyen ve geri dönüşü olmayan faz dönüşümüne uğrar. Buna karşın sodyum karşılıklarında ise sodyum tabakalar arasına yerleşerek yüksek oranda aktive edilebilir[25,26].

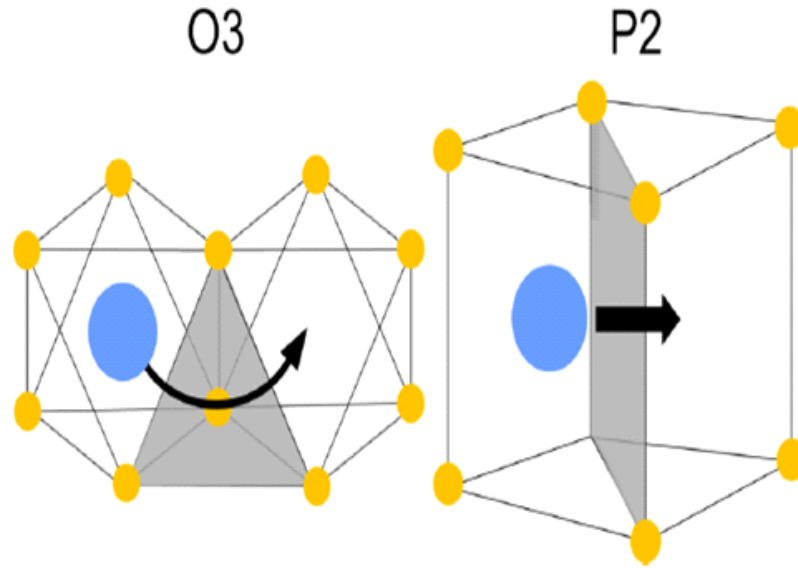
O3, P2 ve P3 yapısına sahip birçok Na_xMO_2 sodyum tipi metal oksit katı hal yöntemi ile sentezlenebilir. Delmas tarafından önerilen adlandırmaya göre, O veya P sembolleri sodyumun sekiz yüzeyli veya prizmatik konumunu ifade ederken, 2 veya 3 sembolleri ise tekrar eden hücre biriminde bulunan minimum geçiş metal tabaka sayısını belirtir[27]. Şekil 2.2'de sırası ile tabakalı P2, O3 ve P3'e olmak üzere üç temel tipik kristal yapı görülmektedir.



Şekil 2.2. Tabakalı Na_xMeO_2 maddelerinin kristal yapıları : (a) P2-tipi yapı (b) O3-tipi yapı ve (c) P3-tipi yapı [27].

Şekil 2.3’de görüldüğü gibi O3 ve P2 tipi yapılar farklı sodyum difüzyon yoluna sahiptir [28]. O3 yapısında sodyum iyonu sekiz yüzlülerin oluşturduğu ara yüzeyden difüzlenir. Yüksek enerjili difüzyon engeli nedeniyle sodyum iyonunun yapıya giriş çıkışı sırasında karmaşık faz dönüşümü gerçekleşmektedir. P2 yapısında sodyum iyonu iki üçgen prizmanın ortak yüzeyinden kolayca difüzlenir. Düşük difüzyon enerjisi nedeniyle P2 yapısında difüzyon hızlıdır ve sodyum iyonunun giriş-çıkışı nedeniyle faz dönüşümü gerçekleşmez [29].

O3 fazı yeterli miktarda sodyum bulunduğunda (genel olarak $x=1$, Na_xMO_2) kararlı olduğu bilinmektedir ve büyük bir teorik kapasiteye sahiptir. P2-tipi tabakalı maddeler sodyumsuz olduğunda (Na_xMO_2 , genel olarak $x=0.7$.) termodinamik olarak kararlıdır ancak yüksek kapasiteye ulaşmak için eksik olan sodyum miktarının karşılanması gerekmektedir [30].

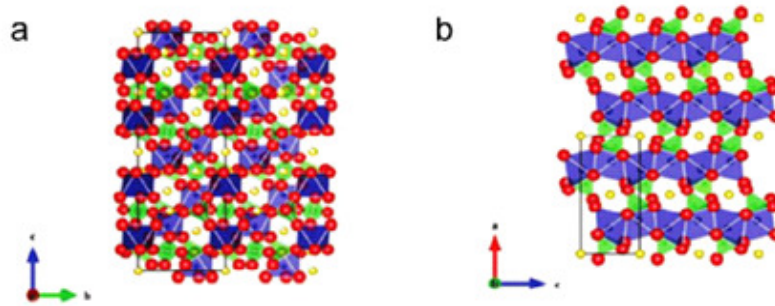


Şekil 2.3. O-tipi (O2 ve O3) ve P-tipi (P2 ve P3) yapılarında sodyum iyonlarının difüzyon yolu. Mavi ve sarı top sırasıyla sodyum ve oksijen atomlarını, temsil etmektedir, gölgeli alanlar iki bölge arasında arayüzeyi gösterir[28].

Yüksek enerji yoğunluğu ve uzun kullanım ömrüne sahip bir sodyum-iyon pili için tabakalı P2 ve O3 kompozitinin kullanımı önerilmiştir[28]. Tabakalı P2+O3 kompozit içerisindeki iki fazlı sinerji elektrokimyasal reaksiyon esnasında doğru bir biçimde gerçekleşir. Bu tabakalı kompozit, yüksek tersinir kapasiteye (640 mAh g^{-1}) sahiptir ve 150 döngüye kadar kapasite koruma performansı gösterir.

2.3.2.2. Polianion bileşenler

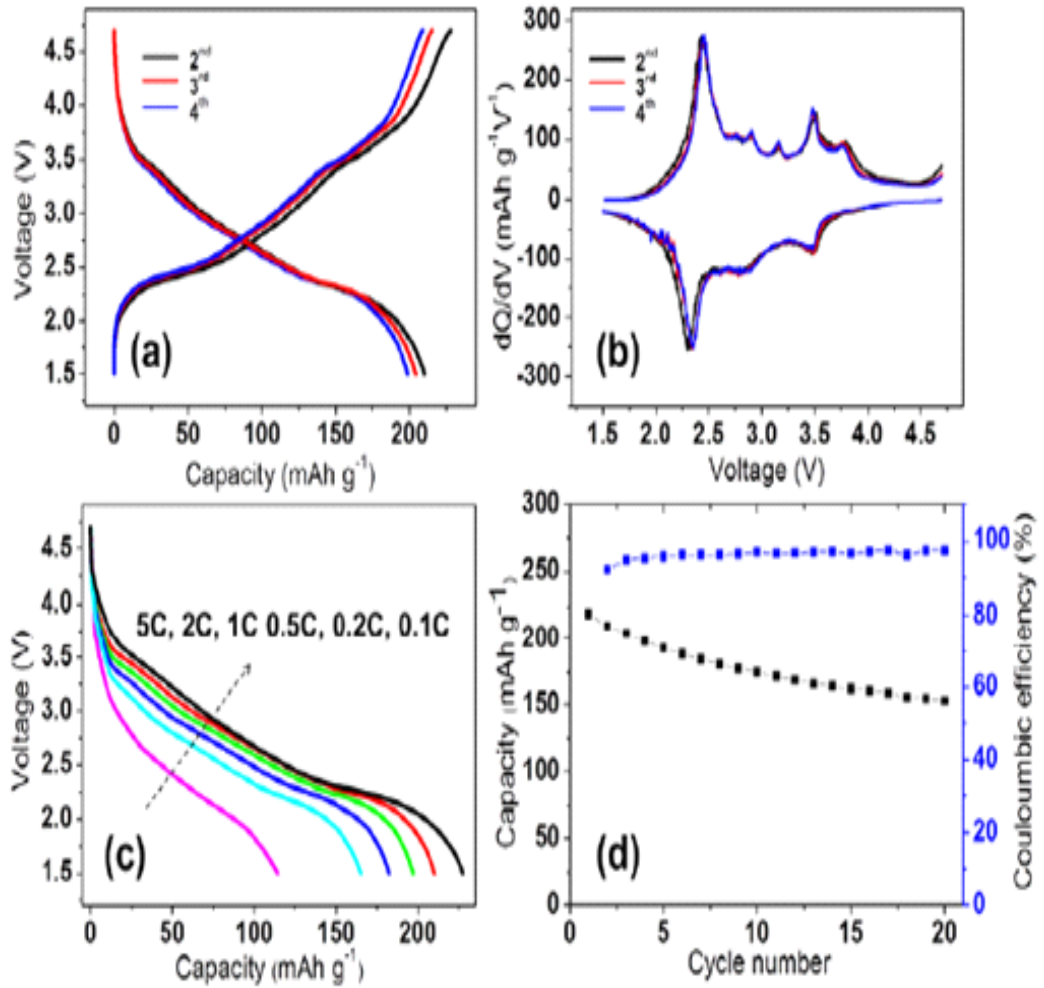
Polianyon bileşikler bir diğer ilgi çekici elektropozitif madde olup yüksek potansiyel platosu ve açıkkanallı yapıya sahiptir. Karbon kaplı $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ SIB elektrot maddesi yüksek döngü performansına sahiptir ve kristal yapısı Şekil 2.4a'da gösterilmiştir[31]. 1.63 V ve 3.40 V civarında iki deşarj platosuna sahiptir ve bunlar sırası ile $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ ve $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ redoks çiftlerine karşılık gelmektedir. 93 mAh g^{-1} ve 59 mAh g^{-1} tersinir kapasite değerleri sırası ile $2.7\text{-}3.8 \text{ V}$ ve $1.0\text{-}3.0 \text{ V}$ gerilim aralıklarına karşılık gelmektedir. Yarı kararlı olivin NaFePO_4 fazı olivin LiFePO_4 fazından sentezlenebilir[32]. Olivin NaFePO_4 fazının kristal yapısı Şekil 2.4b'de verilmiştir. Yaklaşık 0.9 mol Na iyonu ortalama 2.92 V gerilimde tersinir olarak yapıya giriş/çıkış yapabilmektedir [33].



Şekil 2.4 Polianyon bileşiklerinin kristal yapısı : (a) $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ve (b) NaFePO_4 (Na:yeşil, V/Fe:mavi, O:kırmızı)[27].

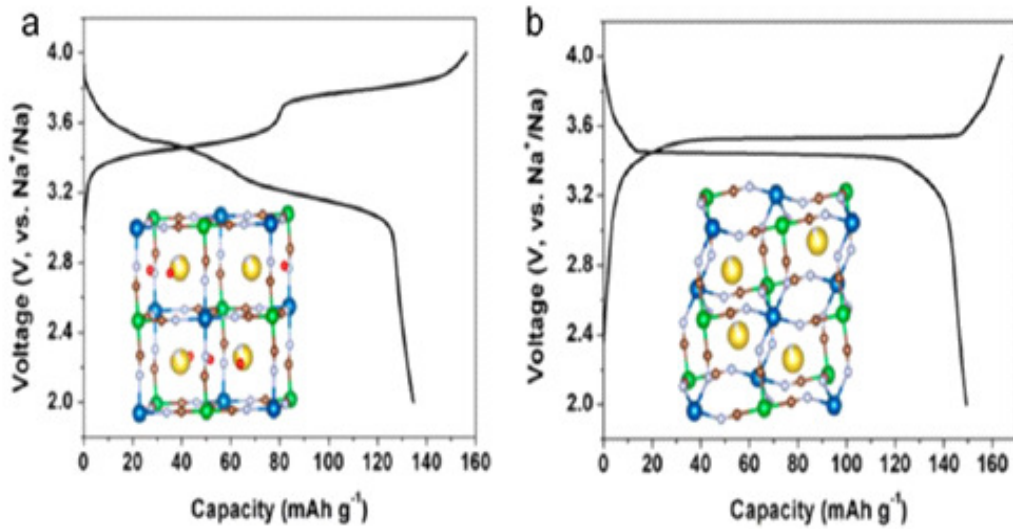
2.3.2.3. Diğer katot aktif maddeler

Mangan, demir ve vanadyum gibi bazı geçiş metal oksitlerinin sodyum iyon pillerde pozitif elektrot olarak tersinir şarj/deşarj çevrimi verdikleri bulunmuştur [34]. Tabakalı bimesite NaMn_3O_5 yapısında tabakalar arasında bulunan 0.72 nm değerindeki büyük bir mesafe sodyum göçü için açık bir yapı oluşturmaktadır. Şekil 2.5’de görüldüğü gibi yapılan bir çalışmada tabakalı yapıya sahip bimesite NaMn_3O_5 katot aktif maddesinin 1.5-4.7 V (Na/Na^+) voltaj aralığında 219 mAh.g^{-1} gibi yüksek birdeşarj kapasitesi verdiği bulunmuştur [35]. Ortalama voltaj değeri 2.75 V (Na/Na^+) alındığında 602 Wh kg^{-1} yüksek bir enerji yoğunluğu elde edilir. Bu değer rapor edilen diğer sodyum-iyon pil katot maddelerinden çok daha yüksektir. Tabakalı NaMn_3O_5 katot aktif maddesi aynı zamanda yüksek akımda şarj/deşar olabilir. 0.1 C’de şarj edildikten sonra 5Cdeşarj akım yoğunluğunda 115 mAh g^{-1} kapasite göstermektedir.



Şekil 2.5 Tabakalı bimessite NaMn₃O₅ katot aktif maddesinin a) şarj/deşarj voltaj profili b) dQ/dV diferansiyel kapasite spektrumu c) 0.1C oranında şarj ve farklı oranlardadeşarj voltaj profilleri d) 0.1C oranında şarj/deşarj kapasiteleri[35].

Açık yapıya sahip olan Prusya mavisi de SIB için ilginç bir alternatif pozitif elektrot maddesidir. Goodenough ve arkadaşları susuz/suda çözülmeyen KMFe(CN)₆ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) bileşiklerini arştırmışlardır [36]. Bu grubun Na₂MnFe(CN)₆.zH₂O (Na₂-sMnHFC) bileşiğinin suyunu uzaklaştırarak geliştirdikleri katot aktif maddenin yarım hücre kapasitesi 3.5V (Na/Na⁺) votaj değerinde 150 mAh g⁻¹ ve sert karbon anoda karşı tam hücre kapasitesi 140 mAh g⁻¹, 20C akım yoğunluğunda yarım hücre kapasitesi 120 mAh.g⁻¹ ve 0.7 C akım yoğunluğunda 500 döngü sonrası %25 kapasite kaybı gösterdiği bulunmuştur (Şekil.2.6).



Şekil 2.6 (a)Havada kurutululan b)vakumda kurutululan $\text{Na}_{2-\delta}\text{MnHFC}$ katot aktif maddenin 0.1C(15 mA.g-1) akım yoğunluğunda 2-4V aralığında şarj/deşarj eğrileri. Kristal yapılar yerleştirme olarak verilmiştir [37.]

2.3.2.4. Tabakalı O3-tipi $\text{NaTi}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$

Son zamanlarda SIB için $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, NaCoO_2 , NaNiO_2 , $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, ve NaMnO_2 gibi bir çok katot maddesi geliştirilmiştir[38,39]. Bunlar arasında tabakalı geçiş-metal oksitlerin (NaMO_2 , $M = 3d$ geçiş metali) yüksek kapasiteye sahip olmalarına karşın deşar/deşarj sırasında tersinmez faz dönüşümüne uğradıkları bilinmektedir[40]. Bu katot aktif maddelerin elektrokimyasal performansını ve yapısal kararlılığını geliştirmek için NaFeO_2 , NaNiO_2 ve NaMnO_2 maddelerinin katı çözeltilisinde bulunan O3- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, O3- $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ve P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ katot aktif maddelerin yapısı ve elektrokimyasal performansı Komaba ve Delmas tarafından incelenmiştir [41,42,43]. O3- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ katot aktif maddesinin 2.2-4.5V aralığında 185 mAh.g^{-1} tersinir deşarj kapasitesine sahip olduğu; şarj sırasında $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+3}$ redoks çiftinin aktif iken Mn^{+4} iyonunun elektrokimyasal olarak pasif kaldığı ve yapıya kararlılık kazandırıcı bulunmuştur. Bir diğer umut verici madde 0.2C akım yoğunluğunda 3.4 ortalama deşarj voltajına (Na/Na^+) ve 121 mAh.g^{-1} tersinir kapasiteye sahip $\text{NaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ katot aktif maddesidir [41].

2.3.2.5. Tünel yapılı $\text{Na}_{0.6}\text{Ti}_{0.48}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$

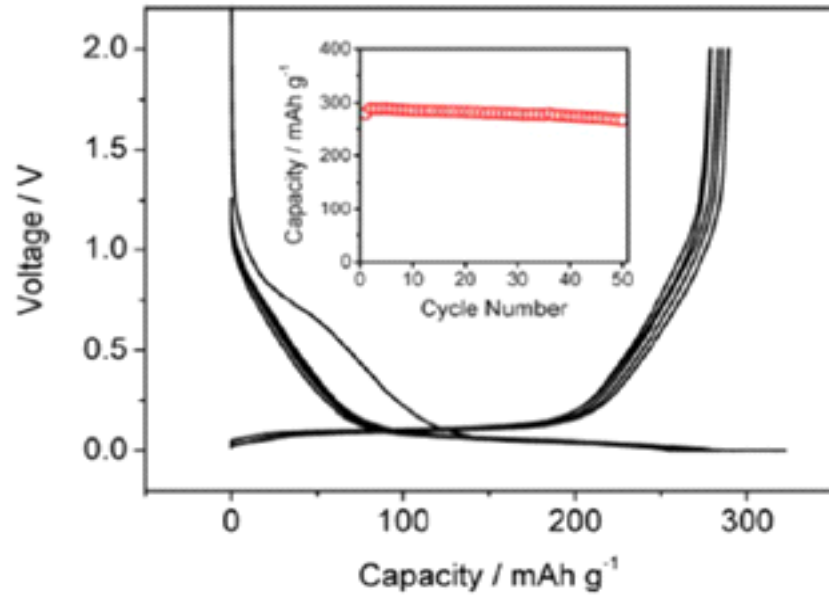
Titanyum esaslı maddeler yüksek kapasiteye sahiptir. $\text{O}_3\text{-NaTi}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ yaklaşık 100 mAh.g^{-1} oranında uygun bir kapasiteye, uzun kullanım ömrüne ve yüksek akım yoğunluğuna sahiptir[44]. $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ sisteminde yer alan $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ maddesi 127 mAh.g^{-1} tersinir kapasite ve 3.7 V değerinde ortalama deşarj gerilimine sahiptir[45]. Ayrıca, $\text{P2-Na}_{0.66}\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_2$ maddesi 0.4-2.5V aralığında 0.1C akım yoğunluğunda ortalama 0.7 V(Na/Na^+) deşarj voltajına ve 100 mAh.g^{-1} kapasiteye sahiptir[46].

$\text{Na}_{0.61}\text{Ti}_{0.48}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ maddesi 2.9 V (Na/Na^+) ve 0.2C akım yoğunluğunda 86 mAh.g^{-1} 5C akım yoğunluğunda 31 mAh.g^{-1} tersinir kapasiteye sahiptir.

2.3.3. Sodyum-iyon pillerde anot aktif maddeler

2.3.3.1. Karbon Esaslı Maddeler

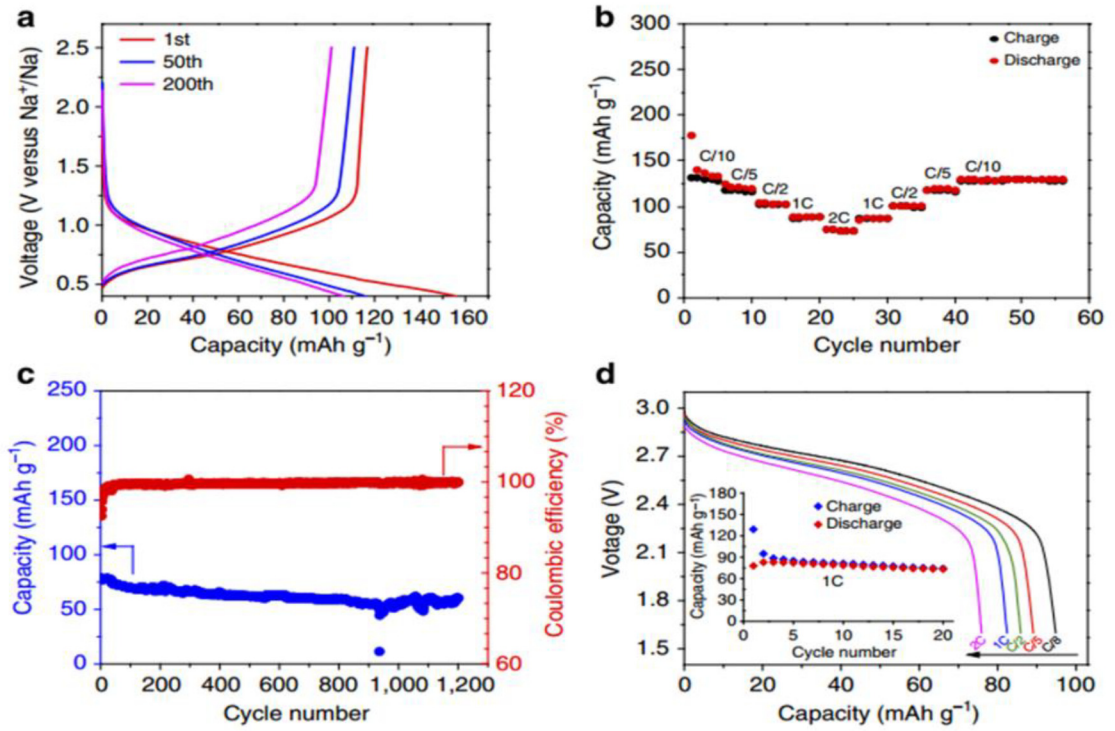
Grafit LIB’de en çok kullanılan negatif elektrott olmasına karşın sodyum iyonlarının tabakalar arasına sığmaması nedeniyle sodyum iyon piller için uygun değildir. Yaklaşık 1000°C civarında yüksek ısılarda sentezlenen sert karbonlar SIB piller için yaygın olarak araştırılmaktadır. Sert karbonlu bir Na yarı hücre için deşarj/şarj profilleri Şekil 2.7’de verilmiştir[47]. 0.8V civarında gözlenen plato elektrolitin anot yüzeyinde indirgendiği tersinmez kapasite kaybına karşılık gelmektedir. Sert karbon takip eden döngülerde 0V (Na/Na^+) civarın 200 mAh.g^{-1} olmak üzere toplamda 300 mAh.g^{-1} değerine ulaşan tersinir kapasite göstermektedir. Elektrolit katkı maddesi olarak fluoroetilen karbonat (FEC) kullanıldığında sert karbonun kapasite kaybının önemli miktarda azaldığı bilinmektedir. Karbon esaslı maddelerin deşarj voltaj değerleri sodyum birikme voltaj değerine yakın olup yaklaşık 0.1V (Na/Na^+) civarındadır. Bu nedenle uygun negatif elektrot maddesinin bulunması büyük bir zorluk teşkil etmektedir.



Şekil 2.7 Sert karbon/Na yarı hücresinin tipik şarj/deşarj eğrisi [47].

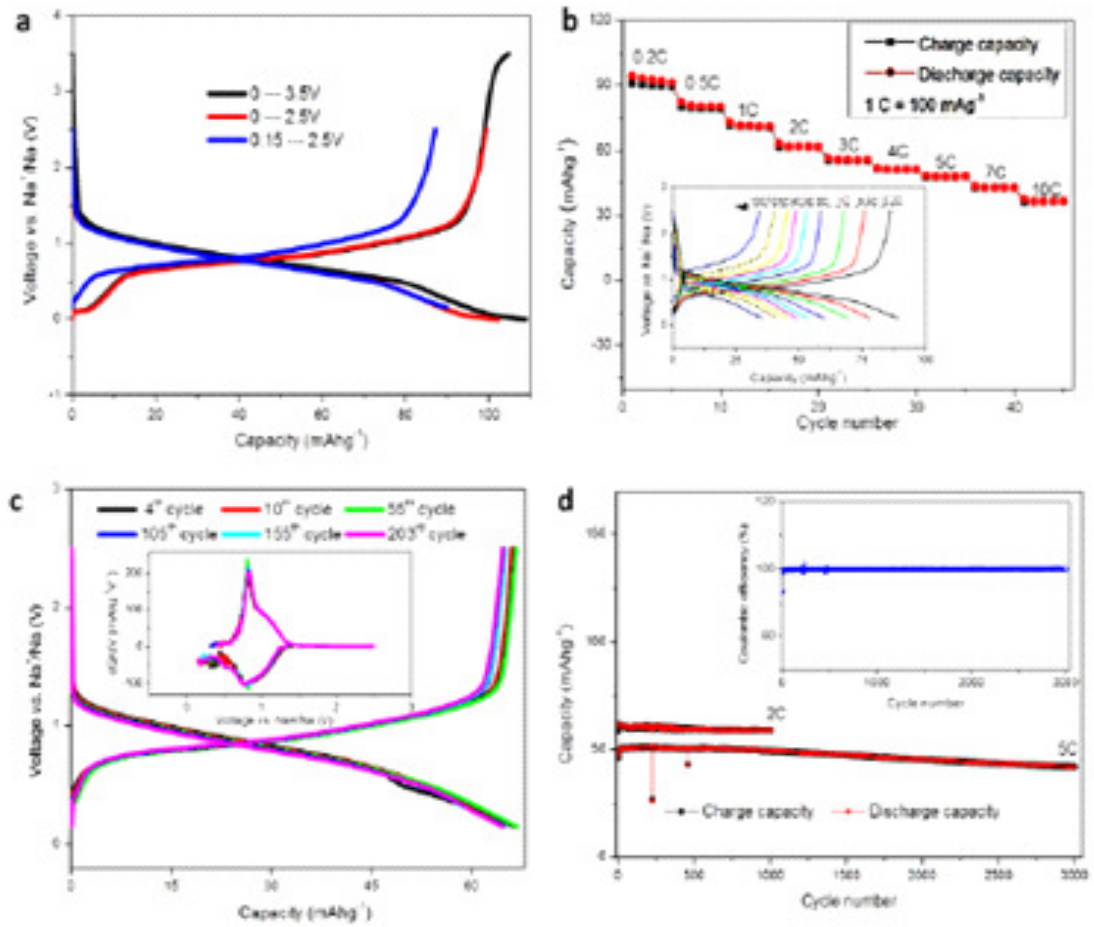
2.3.3.2. Tabakalı titanyum esaslı oksitler

Tabakalı sodyum titanyum esaslı oksitler uygun potansiyel platosu ve yüksek yapısal kararlılıkları nedeni ile ilgi çekmektedirler. Şekil 2.8’de görüldüğü gibi tabakalı $\text{P2-Na}_{0.66}\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_2$ anot aktif maddesinin 0.4-2.5 V aralığında C/10 akım yoğunluğunda ortalama 0.75 Vdeşarj voltaj değerine ve 116 mAh.g^{-1} tersinir kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur[46]. Bu maddenin 1200 döngü sonrası kapasitesinin %76 oranında koruduğu ve döngü sırasında yapısal gerilimin sıfıra yakın olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.8 Na/P2-Na_{0.66}Li_{0.22}Ti_{0.78}O₂ yarı hücresinin a) 0.4-2.5 V aralığında C/10 akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri b) kapasitenin akım yoğunluğu ile değişimi c) 2C akım yoğunluğunda döngü performansı d) Na/P2-Na_{0.66}Li_{0.22}Ti_{0.78}O₂/C tam hücresinin çeşitli akım yoğunluklarındadeşarj eğrileri ve 1C akım yoğunluğunda döngü performansı[46].

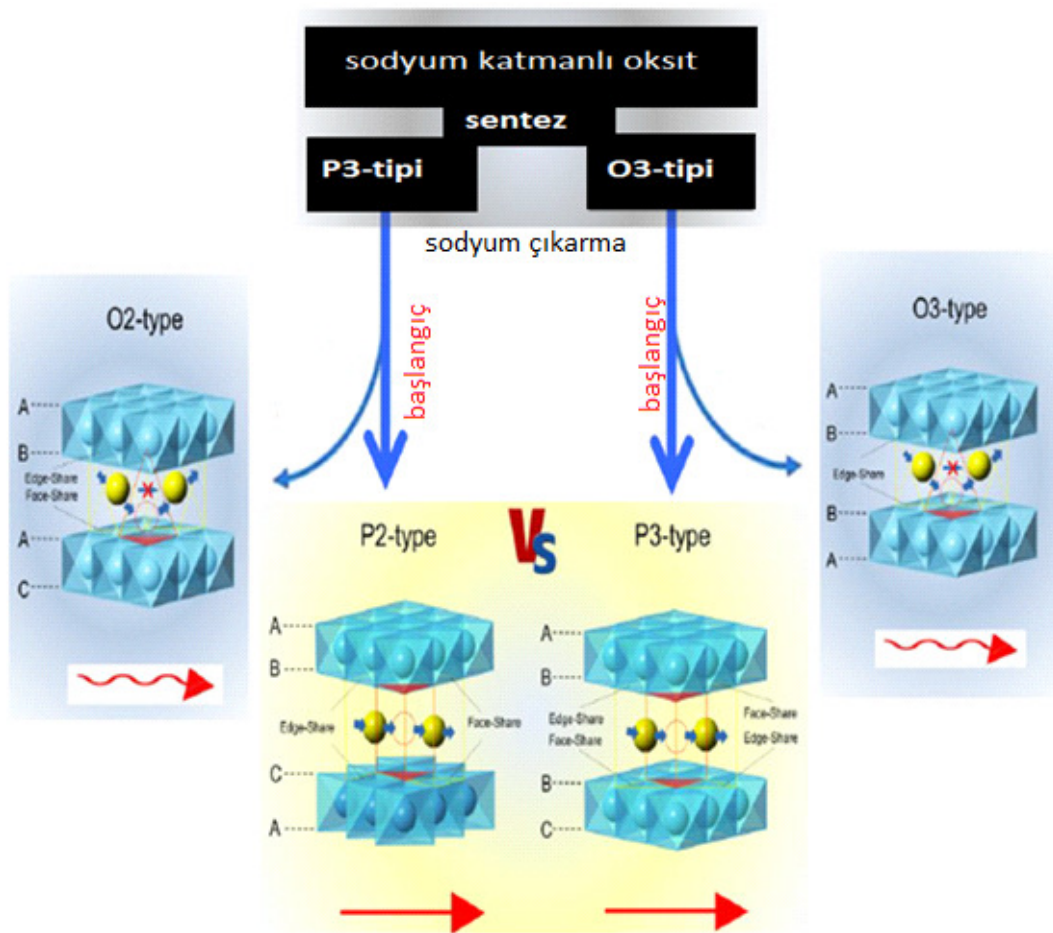
Katı hal yöntemi ile sentezlanan tabakalı P2-Na_{2/3}Co_{1/3}Ti_{2/3}O₂ maddesinin 500 şarj/deşarj döngüsü sonunda bile mükemmel bir yapısal kararlılık gösterdiği ve 3000 döngü sonunda bile kapasite koruma oranının %84 olduğu bulunmuştur (Şekil 2.9.) [48].



Şekil 2.9 Na/P2-Na_{2/3}Co_{1/3}Ti_{2/3}O₂ yarı hücresinin (a)değişik voltaj aralığında 0.2C akım yoğunluğu şsırj/deşarj eğrileri b)kapasitenin akım yoğunluğu ile değişimi ve farklı akım yoğunluklarında şarj/deşarj eğrileri c)farklı döngü sayılarında şarj/deşarj eğrileri ve d)Q/dV eğrilerinin 200 döngüde değişimi d) 2C ve 5C akım yoğunluklarında kapasitenin döngü sayısı ile değişimi [48].

2.3.3.3. Tabakalı P2-Na_{0.62}Cr_{0.63}Ti_{0.37}O₂ ve P3-Na_{0.62}Cr_{0.63}Ti_{0.37}O₂ anot aktif maddeleri

Katı hal metodu ile sentezlenen tabakalı yapıdaki Na_xMO₂ (M=3d geçiş metali) maddeleri temel olarak P2 ve O3 (Şekil 2.10) olmak üzere iki farklı yapıya sahiptir ve bunlardan bazıları SIB elektrot maddesi olarak detaylı şekilde araştırılmıştır [27].



Şekil 2.10. Tabakalı Na_xMO_2 yapılar.

P2 fazları açık yapılı olması nedeniyle sodyum uzaklaştırılması sırasında yapılarını korumaları beklenir [29,49,50]. Ancak şarj/deşarj sırasında P2-O2 faz dönüşümünün olduğu bulunmuştur[44,51]. Sekizyüzlüler arasında bulunan dörtyüzlü bölgeler nedeni ile MO_2 düzlemlerinin kayması sonucu O3-P3 faz dönüşümünün olduğu bilinmektedir (Şekil 2.10)[19].

P3 fazı elektrokimyasal olarak kolaylıkla sentezlenmesine karşın katı hal yöntemi ile doğrudan sentezlenmesi zordur[42,53]. Faz dönüşümü ve elektrokimyasal özellikler ağırlıklı olarak sodyum içeriğine bağlıdır[54,55].

Tabakalı $\text{P2-Na}_{0.62}\text{Cr}_{0.63}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_2$ ve $\text{P3-Na}_{0.63}\text{Cr}_{0.63}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_2$ yüksek yapısal kararlılığa sahiptir. Elektrokimyasal ölçümler 0.2C akım yoğunluğunda P2 fazının 0.73 V civarında P3 fazından daha düşük bir voltaj platosuna sahip olduğu ve tersinir kapasitesinin P3

fazından daha büyük 110 mAh.g^{-1} olduğunu göstermiştir. P2 fazı 10C akım yoğunluğunda 66 mAh.g^{-1} kapasiteye sahip olduğu ve 5C akım yoğunluğunda 1000 döngü sonunda kapasite tutma oranının %77.5 olduğu bulunmuştur [26,56,57]. $\text{P2-Na}_{0.62}\text{Cr}_{0.63}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_2$ anot aktif maddesinin kabul edilebilir bir deşarj kapasitesine, güvenli ortalama voltaj değerine, yüksek akım yoğunluğuna ve döngü kararlılığına sahip olması uzun ömürlü ve döngüsel kararlılığa sahip sodyum iyon piller için umut vericidir.

2.3.3.4. Diğer nanot aktif maddeler

Bazı maddeler sert karbon ve titanyum bazlı oksitlerden daha yüksek bir kapasiteye sahiptirler. Kalay ortalama 0.3 V (Na/Na^+) gerilim değeri ve 790 mAh.g^{-1} teorik kapasiteye sahiptir[58]. Kalay şarj/deşarj döngüsü sırasında %420 oranında bir hacim değişimine uğramasına karşın poliakrilat bağlayıcı kullanıldığında 20 döngü sonunda 500 mAh.g^{-1} kapasite değerini koruduğu bulunmuştur. Mikro kristal antimonun C/10 akım yoğunluğunda 160 döngü sonunda 0.8 V ortalama voltaj ve 600 mAh.g^{-1} kapasiteye ve 4C akım yoğunluğunda ise 500 mAh.g^{-1} tersinir kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur. Amorf fosforun C/10 akım yoğunluğunda başlangıç döngülerde ortalama 0.6 V (Na/Na^+) voltaj ve 1500 mAh.g^{-1} ve 80 döngü sonunda 1000 mAh.g^{-1} kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur.

3. BÖLÜM

DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Tabakalı $P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ katot aktif maddesinin sentezi

Bu tür pillerde kullanılan elektro aktif maddelerin tek fazlı olması nedeniyle, tanecik boyutlarının küçük, tanecik boyutu dağılmanın homojen ve yüzey alanının büyük olması, kısa sürede ve düşük sıcaklıklarda sentezin gerçekleşmesi istenir.

Günümüzde kullanılan sentez metotları arasında glisin-nitrat yakma yönteminin; ısı işlem sıcaklığının düşük,, sentez süresinin kısa, tanecik boyutunun küçük ve tanecik boyutu dağılımının homojen olması nedeniyle daha avantajlı olduğu gözlenmiştir [58]. Bu çalışmada Tabakalı $P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ katot aktif maddesinin sentezi için glisin nitrat metodu kullanıldı.

Stokiyometrik oranda analitik saflıkta Na_2CO_3 (Merck), $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck) ve TiO_2 (Aldrich) maddelerinin saf suda (40 ml) doygun çözeltisi hazırlandı. Oluşan çözeltiye mol sayıları nitrat anyonları ile aynı olacak şekilde derişik nitrik asit ve nitat anyonlarının 3/4 kadar olan glisin eklendi. Burada glisin hem yakıt olarak görev yapmakta hem de metal katyonlarını kompleks şeklinde bağlayarak çökmelerine engel olmaktadır. Nitrat iyonları ise, glisinin yanması sırasında oksijen sağlamaktadır. Elde edilen çözelti, çözücünün fazlası uzaklaşıp kendiliğinden yanarak küle dönüşene kadar manyetik karıştırıcı ısıtıcı ile karıştırıldı. Oluşan katı madde aralıklarla öğütölüp kül fırınında $900^\circ C$ 'da 10 saat süre ile ısıtıldı.[85]. Aşırı sodyum içeren $P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ sentezlemek için sentez sırasında stokiyometrik Na_2CO_3 miktarının ağırlıkça %5 ve %10 fazlası kullanıldı. Kolyalık olması bakımından %5 ve %10 Na_2CO_3 aşırısı kullanılarak sentezlenen tabakalı $P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ katot aktif maddeleri bundan böyle sırasıyla $5P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ ve $10P_2-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ şeklinde gösterilecektir.

3.2. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

3.2.1. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)

Sentezlenen bileşiklerin saflığını kontrol etmek ve birim hücre parametrelerini bulmak için Bruker marka AXS D8 model X-ışınları toz difraktometresi cihazı ile X-ışınları toz kırınım (XRD) deseni ölçüldü. Ölçümlerde bakır X-ışınları tüpü, NaI tipi sintilasyon sayıcı dedektörü ve grafit monokromator kullanıldı. XRD toz deseni ölçümleri $0,02^{\circ}$ adım açışı kullanılarak $2\theta = 10-90^{\circ}$ açı aralığında, 40 kV ve 40 mA değerlerinde yapıldı. DiffracPlus ve Win-Metric programları ile bileşiklerin XRD toz deseni indislenip birim hücre parametreleri hesaplandı.

3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri

Bileşiklerin tanecik boyutu, boyut dağılımı ve yüzey morfolojisini incelemek için 25 kV gerilim değerinde çalışan Zeiss EVO LS 10 markalı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Numuneler, ölçüm yapmadan önce karbon bant üzerine yayıp yüksek vakum altında Au ile birkaç dakikada yüzey kaplandı.

3.2.3. İletkenlik Ölçümü

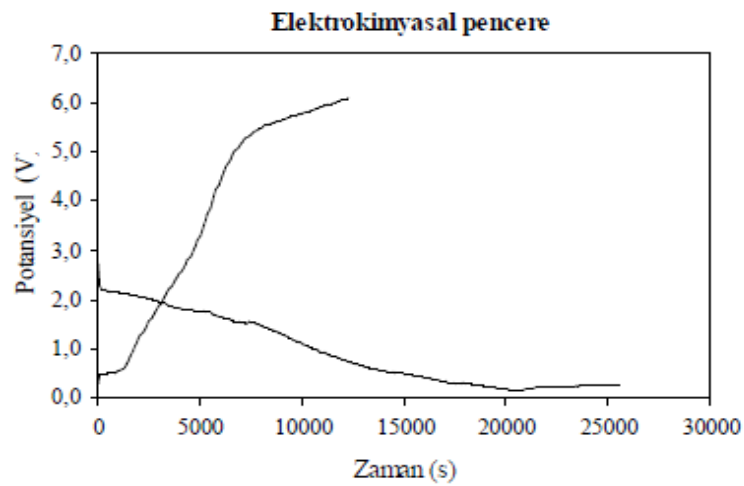
Katkılamanın iletkenliğe olan etkisini incelemek için doğrusal taramalı voltametri yöntemi ile bileşiklerin iletkenlikleri oda sıcaklığında ölçüldü. Ölçüm için toz halindeki maddeler yaklaşık 9 ton basınç altında 13 mm çapında disk haline getirildi. Hazırlanan diskler Şekil 3.4 'de görülen iki elektrotlu hücreye yerleştirilerek AMETEK Princeton Applied Research marka VersaSTAT MC model çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile 5 mV.s^{-1} tarama hızında 0-100 mV potansiyel aralığında potansiyele karşı akım değerleri ölçüldü.

3.3. Elektrokimyasal Çalışmalar

3.3.1 Elektrolitin Hazırlanması

Hazırlanan elektrolitin elektrokimyasal kararlılık penceresini bulmak için elektrolit kullanarak hazırlanmış olan bir pil 0.05 mA/cm^2 akım yoğunluğunda doldurulup boşaltıldı.

Pilde anot olarak metalik sodyum, katot olarak elektro aktif madde dışında diğer bileşenleri içeren karışımdan (13 mm çapında alüminyum folyo üzerine kaplanan aktif madde + asetilen siyahı + polivinilidenflorür karışımı) hazırlanmış olan madde ve ayıraç olarak da elektrolit cam mambran kağıdı üzerine damlatarak kullanıldı. Elektrolit çözeltisi olarak NaClO_4 (Alfa aesar) tuzunun etilen karbonat (EC) ve dietil karbonatın (DEC) hacimce 1:1 karışımdaki 1 M çözeltisi kullanıldı.



Şekil 3.1. 1 M NaClO_4 elektrolitinin elektrokimyasal kararlılık penceresi.

3.3.2. Anot ve Katodun Hazırlanması

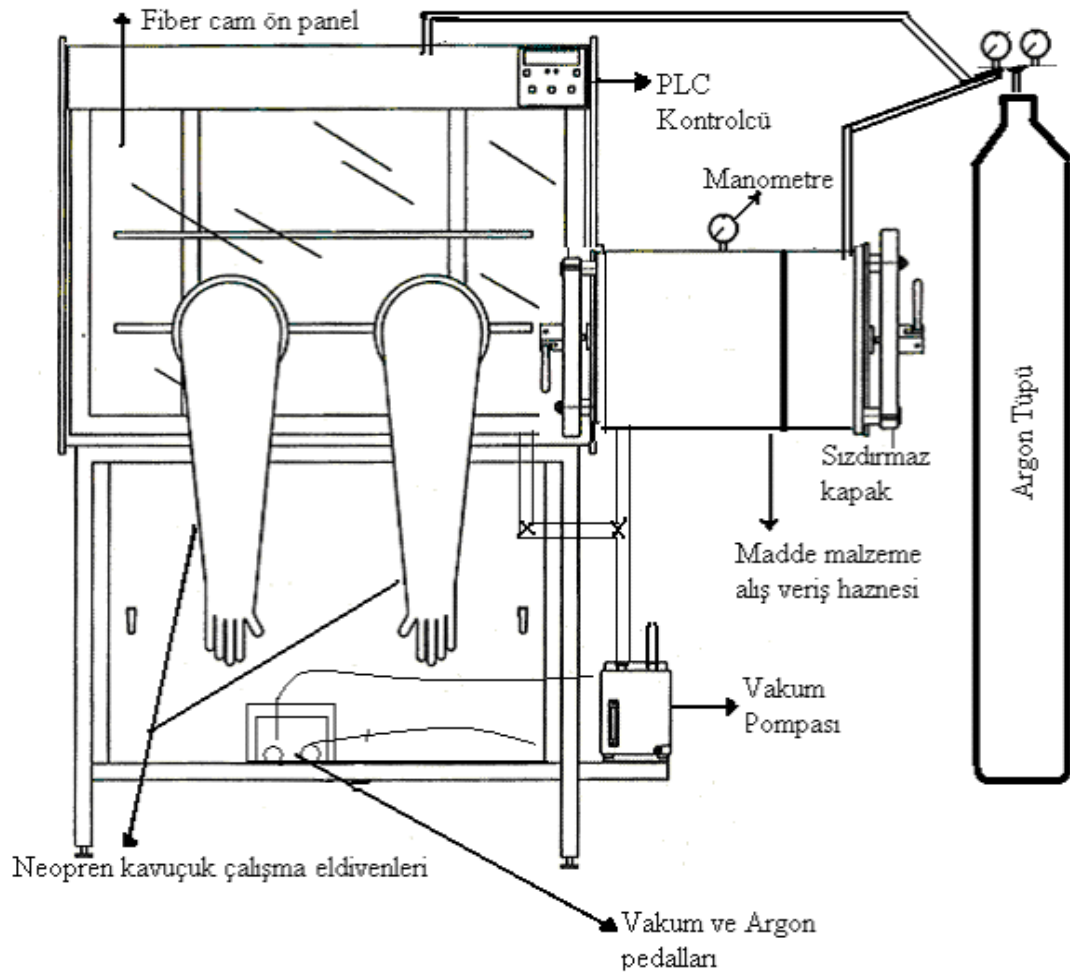
3.3.2.1. Anotun Hazırlanması

Anot olarak 10 mm çapındaki sodyum çubuktan (Merck) kesilerek hazırlanmış olan 13 mm çapındaki sodyum disk kullanıldı. Anot hazırlama işlemi argon kabinde gerçekleştirildi.

3.3.2.2. Katotun Hazırlanması

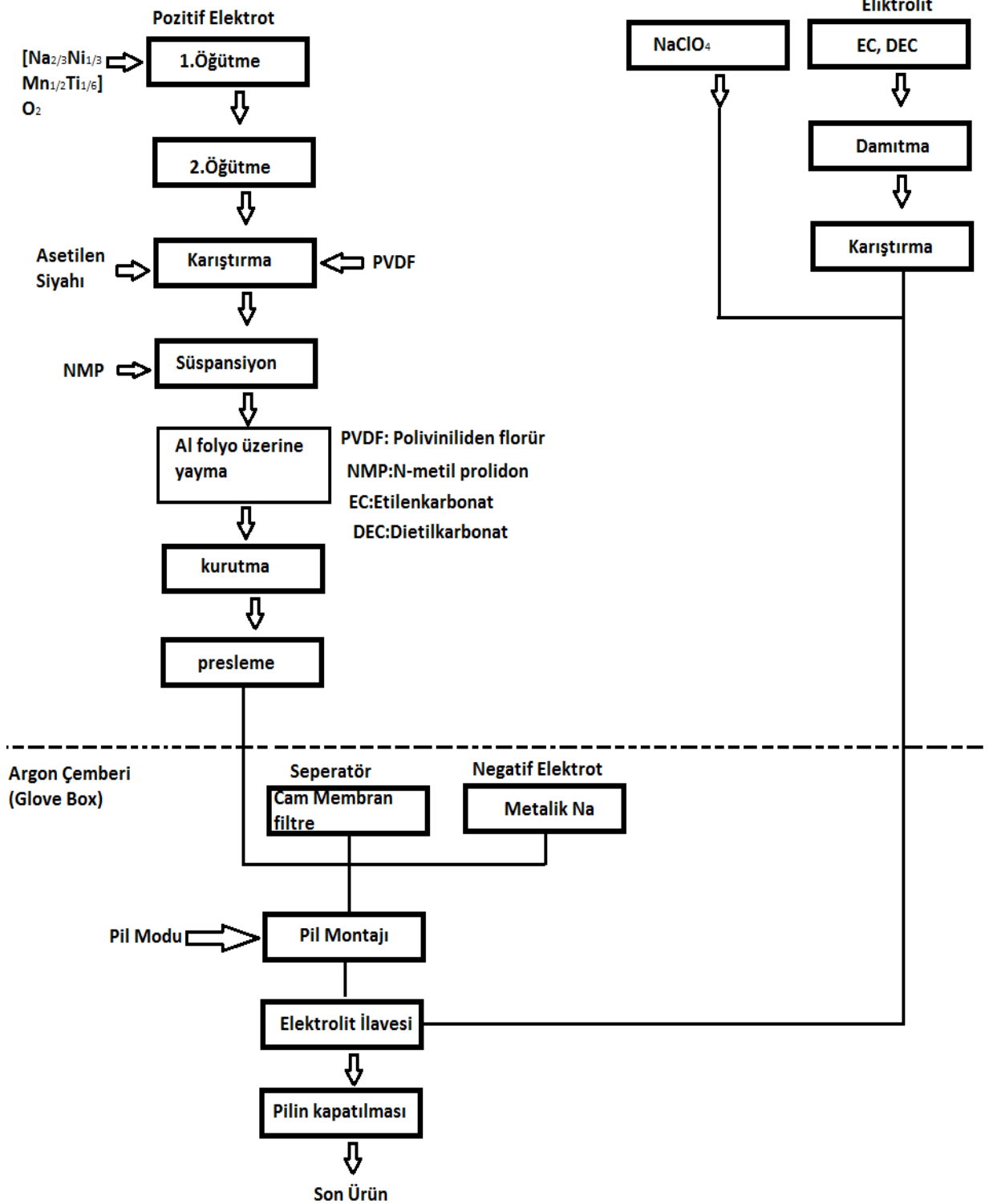
Katot hazırlamada %75 elektro aktif madde ($\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ bileşeni), %15 asetilen siyahı ve %10 polivinilidenflorür (PVDF)'den oluşan karışım agat havanda öğütüldükten sonra üzerine 0.6g N-metil-2-pirrolidon (NMP) eklenerek süspansiyon haline getirilir. Burada asetilen siyahı elektronik iletken, PVDF bağlayıcı ve NMP ise çözücü olarak kullanıldı. Elde edilen süspansiyon (doktor blade) tekniği kullanarak 25 μm kalınlığında alüminyum folyo üzerine kaplanarak çözücüyü (NMP) uzaklaştırmak

için vakumlu etüvde bir gece 120⁰C’de bekletildi ve 2 ton basınç altında preslendi. Hazırlanan elektrot nem ve havadan korumak için şekil 3.2’de görülen argon kabinine (glove box) alındı. PİL yapımının bütün basamakları şekil 3.3’de görülmektedir.



Şekil 3.2 Argon Gaz Kabini (Glove box)

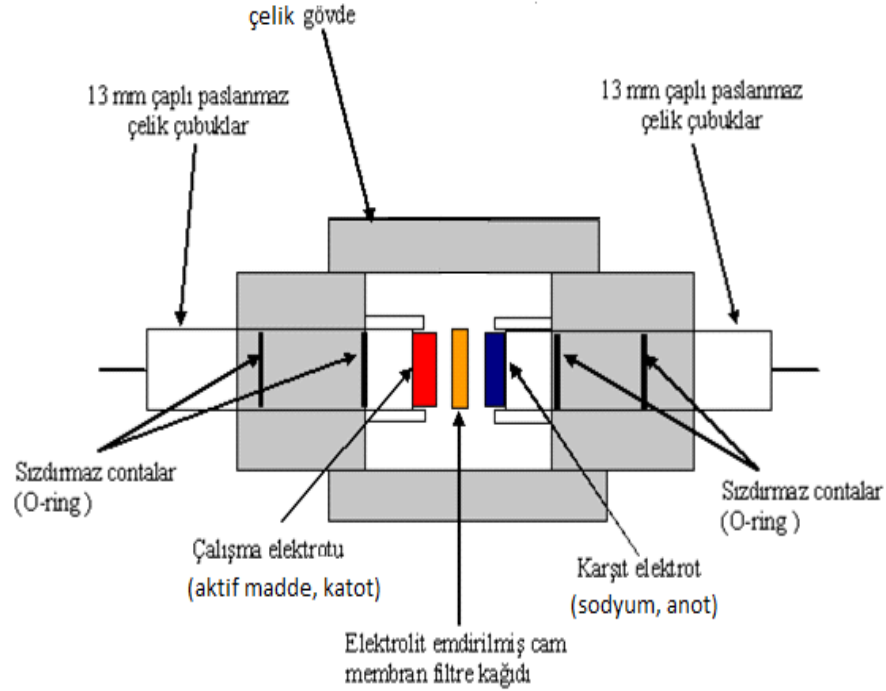
oda Şartlarında



Şekil 3.3. Pil yapım basamakları

3.3.3. Kronopotansiyometrik Ölçümler

Pilin yapımı argon kabininde gerçekleştirildi. Kronopotansiyometrik ölçümler için şekil 3.4’de görülen ve içinde akım taşıyıcı olarak 13 mm çapında paslanmaz çelikten yapılmış vidalı çubuk bulunan çelik gövdeli iki elektrotlu pil düzeneği kullanıldı.



Şekil 3.4. Pil düzeneği.

Anot ve katotdun temasını engellemek için elektrolit emdirilmiş 13 mm çapında gözenek çapı 125 μm olan VWR European cat No:516-0879 marka cam membran kağıdı yerleştirildi. Anot, katot ve elektrolitin yerleştirilmesinden sonra pilin dengeye ulaşması için 3 saat bekletildi. Dengeye gelmiş olan pil, MTI Corporation marka BST8-MA model çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile Na^+/Na elektroda karşı 2.5 - 4.5V potansiyel aralığında 0.05 C (= 107 mA g⁻¹) akım yoğunluğunda doldurulup-boşaltıldı. Pilin kapasitesinin, dolma-boşalma çevrim sayısı ile değişimini bulmak için bu işlem 30 kez tekrarlandı. Elde edilen verilerden kapasite/voltaj grafiği ve şarj/deşarj döngü sayısına karşı kapasite grafikleri çizildi. Bu grafiklerden yararlanarak elektrokimyasal tepkime mekanizması, faz değişimi, kapasite kaybı ve bu kaybın türü (tersinir veya tersinmez) incelendi.

4. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

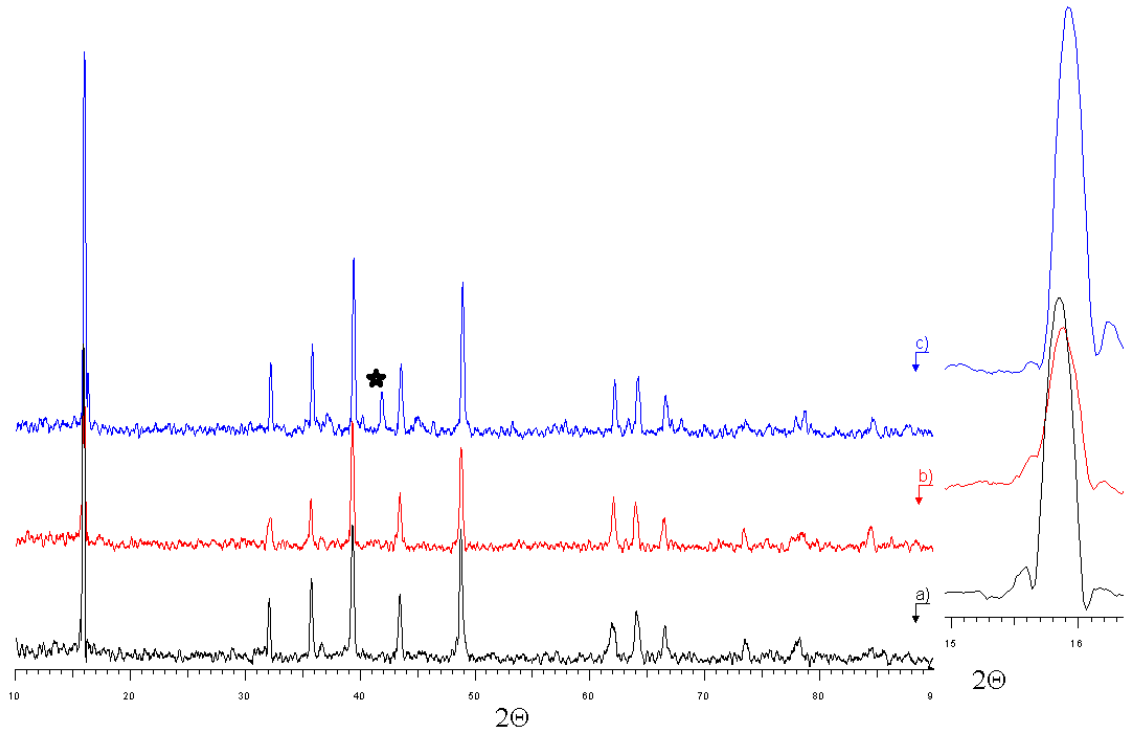
4.1. Tabakalı P_2 -[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ katot aktif maddesi

Sodyum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanılan tabakalı yapıdaki P_2 -[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂, $5P_2$ -[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ ve $10P_2$ -[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ maddelerin XRD toz desenleri şekil 4.1’de verilmiştir.

XRD toz desenlerine göre P_2 -[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ ve %5 Na₂CO₃ aşırısı kullanılarak sentezlenen $5P_2$ -[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ maddelerinin safsızlık piki içermediği %10 Na₂CO₃ aşırısı kullanılarak sentezlenen $10P_2$ -[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ maddesinin safsızlık piki (Na₂CO₃) içerdiği görülmektedir. Bileşiklerin XRD toz verileri ile Win-Metric paket programı kullanılarak yapılan indisleme sonucunda P_2 tip tabakalı yapıya sahip oldukları ve uzay grubunun $P6_3/mmc$ olduğu bulunmuştur. XRD toz verilerinden hesaplanan birim hücre parametreleri tablo 4.1’de verilmiştir. Tablo 4.1’de görüldüğü gibi P_2 -[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ ve $5P_2$ -[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ maddelerinin birim hücre parametreleri benzer olmasına karşın $10Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.5}Ti_{0.17}O_2$ maddesinin birim hücre parametreleri oldukça farklıdır.

Tablo 4.1. P_2 -[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂, $5P_2$ -[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ ve $10P_2$ -[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ maddelerinin birim hücre parametreleri.

Bileşik ismi	Birim hücre parametreleri(Å)	
	a	c
Na _{0.67} Ni _{0.33} Mn _{0.5} Ti _{0.17} O ₂ saf	2.9001	11.1666
Na _{0.67} Ni _{0.33} Mn _{0.5} Ti _{0.17} O ₂ Na %5	2.9028	11.1271
Na _{0.67} Ni _{0.33} Mn _{0.5} Ti _{0.17} O ₂ Na %10	12.8575	10.0243



Şekil 4.1. a) P_2 -[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ b) $5P_2$ -[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ ve c) $10P_2$ -[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ maddelerinin XRD toz desenleri.

Maddelerin kristal boyutu, tanecik boyutu ve iletkenlik değerleri tablo 4.2’de verilmiştir. Kristal boyutu, Scherer formülü kullanılarak hesaplandı.

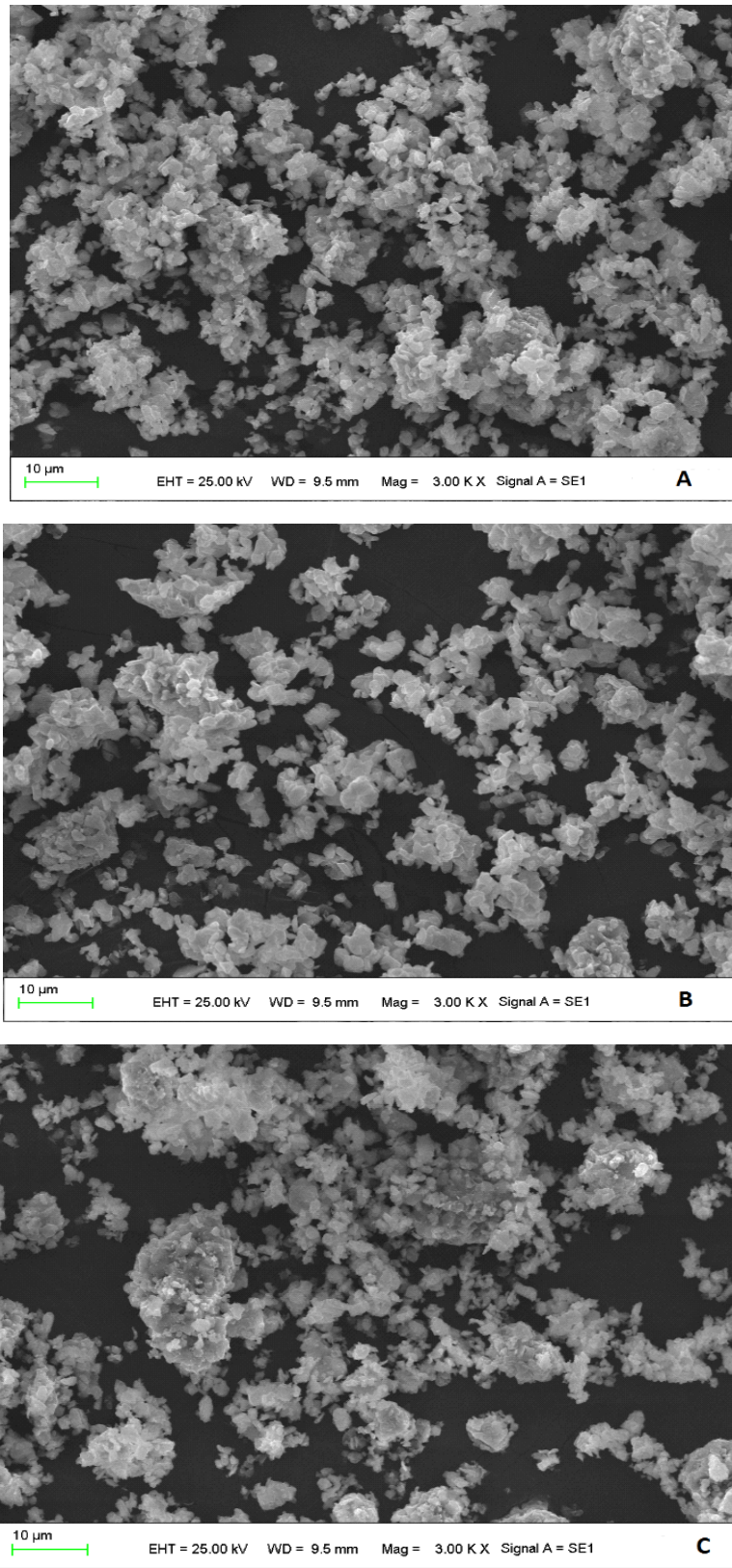
$$d = \frac{0.94\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Burada λ x-ışınının dalga boyu (Å), β yarı pik şiddeti genişliği ve θ ise pikin oluştuğu kırınım açısıdır. Yarı pik şiddeti genişliği değeri, β , XRD deseninden Topas programı yardımı ile hesaplandı. Tanecik boyutu değerleri SEM görüntüleri kullanılarak Image Plus programı ile hesaplandı. Tablo 4.2’de bütün maddelerin iletkenlik değerlerinin benzer; $5P_2$ -[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ maddesinin kristal boyutu ve tanecik boyutu değerlerinin diğerlerinden daha küçük olduğu görülmektedir.

Tablo 4.2. P_2 - $[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$, $5P_2$ - $[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ ve $10P_2$ - $[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ maddelerinin kristal boyutu, tanecik boyutu ve iletkenlik değerleri.

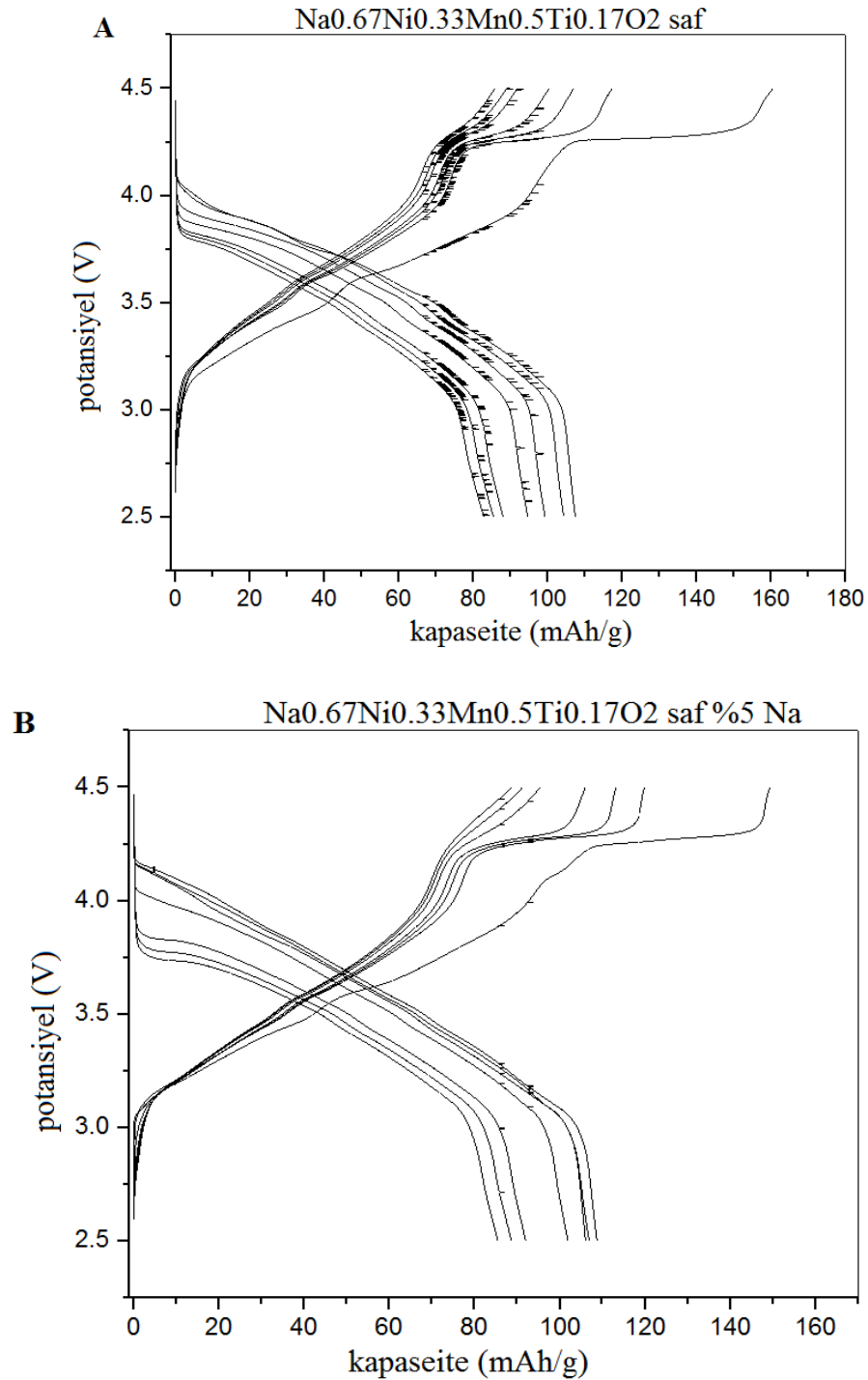
Bileşim	DC iletkenlik değerleri ($S\ cm^{-1}$)	Kristal boyutu (nm)	Tanecik Boyutu (nm)
$Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.5}Ti_{0.17}O_2$ saf	5.04×10^{-4}	115	100-250
$Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.5}Ti_{0.17}O_2$ Na %5	6.6×10^{-4}	68	90-200
$Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.5}Ti_{0.17}O_2$ Na %10	1.8×10^{-4}	97	120-290

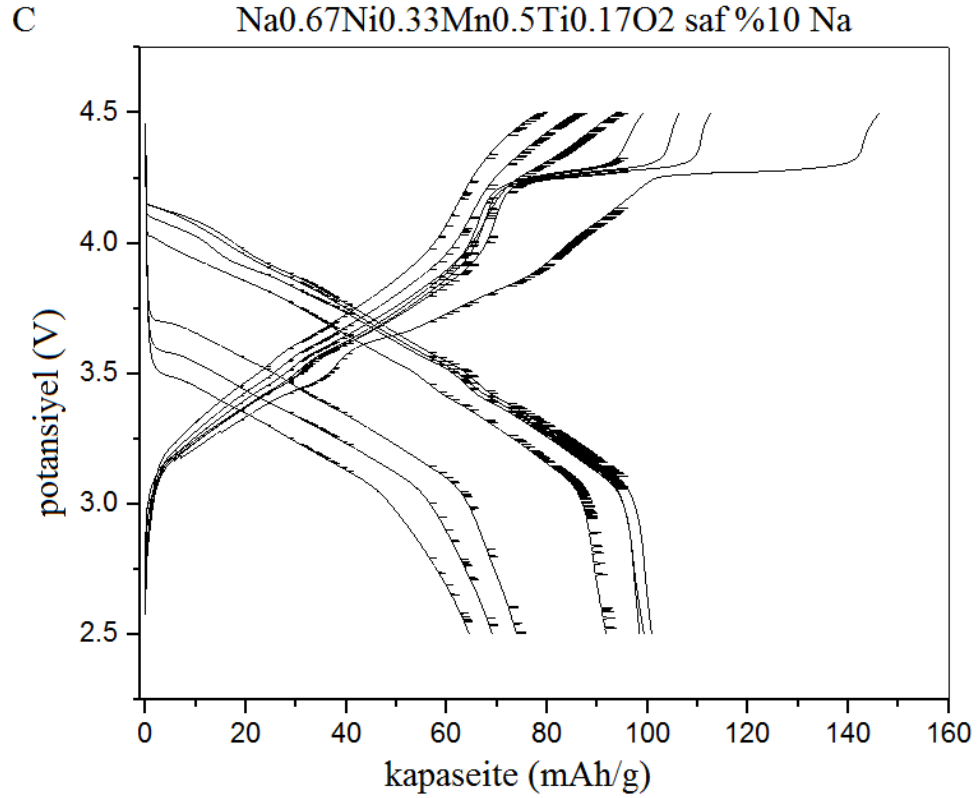
P_2 - $[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$, $5P_2$ - $[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ ve $10P_2$ - $[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ maddelerinin SEM görüntüleri şekil 4.2’de görölmektedir. Şekil 4.2’de P_2 - $[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$, $5P_2$ - $[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ maddelerinin SEM görüntülerinin birbirine benzer ve yığışmanın az olduğu buna karşın $10P_2$ - $[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ maddesinde taneciklerin yığıştığı görölmektedir.



Şekil 4.2. **a)** $\text{P}_2\text{-}[\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$ **b)** $5\text{P}_2\text{-}[\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$ ve **c)** $10\text{P}_2\text{-}[\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$ maddelerinin SEM görüntüleri.

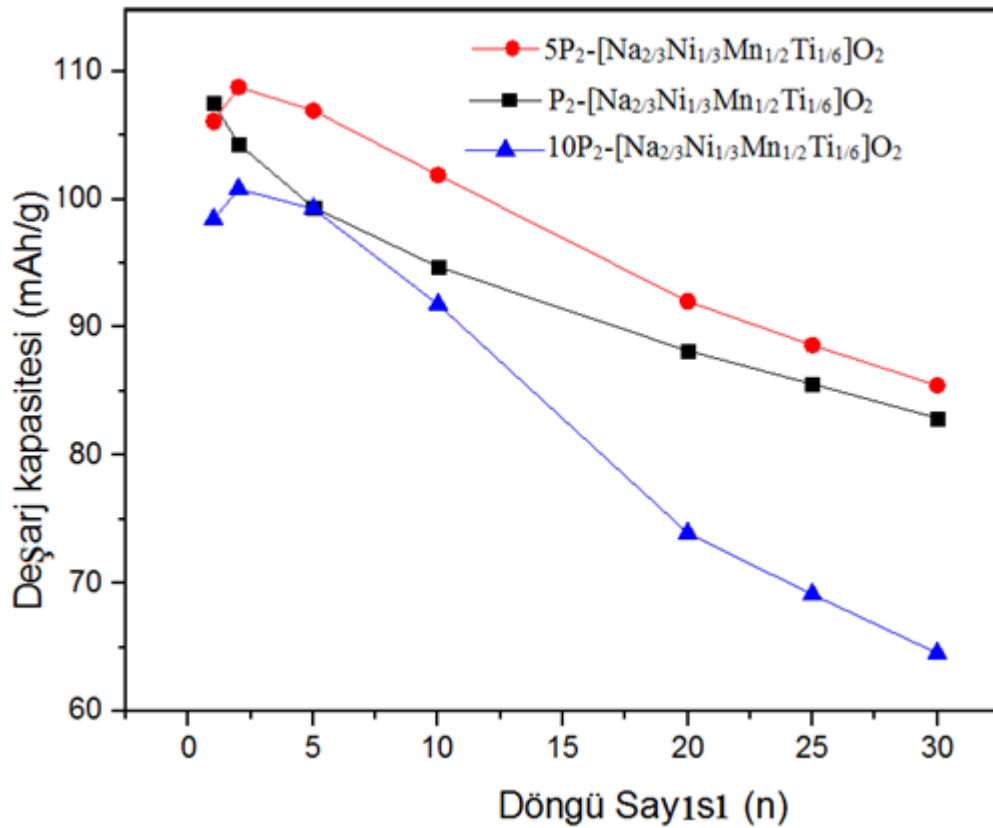
Şekil 4.3’de P_2 - $[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$, $5P_2$ - $[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ ve $10P_2$ - $[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ katot aktif maddelerin $0.05C$ (107 mAh.g^{-1}) akım yoğunluğu ve $3.5\text{-}4.5 \text{ V}$ (Na/Na^+) voltaj aralığında şarj/deşarj eğrileri verilmiştir. P_2 - $[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$, $5P_2$ - $[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ ve $10P_2$ - $[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ katot aktif maddelerin başlangıçdeşarj kapasiteleri sırası ile 107 , 108 ve 98 mAh.g^{-1} bulunmuştur.





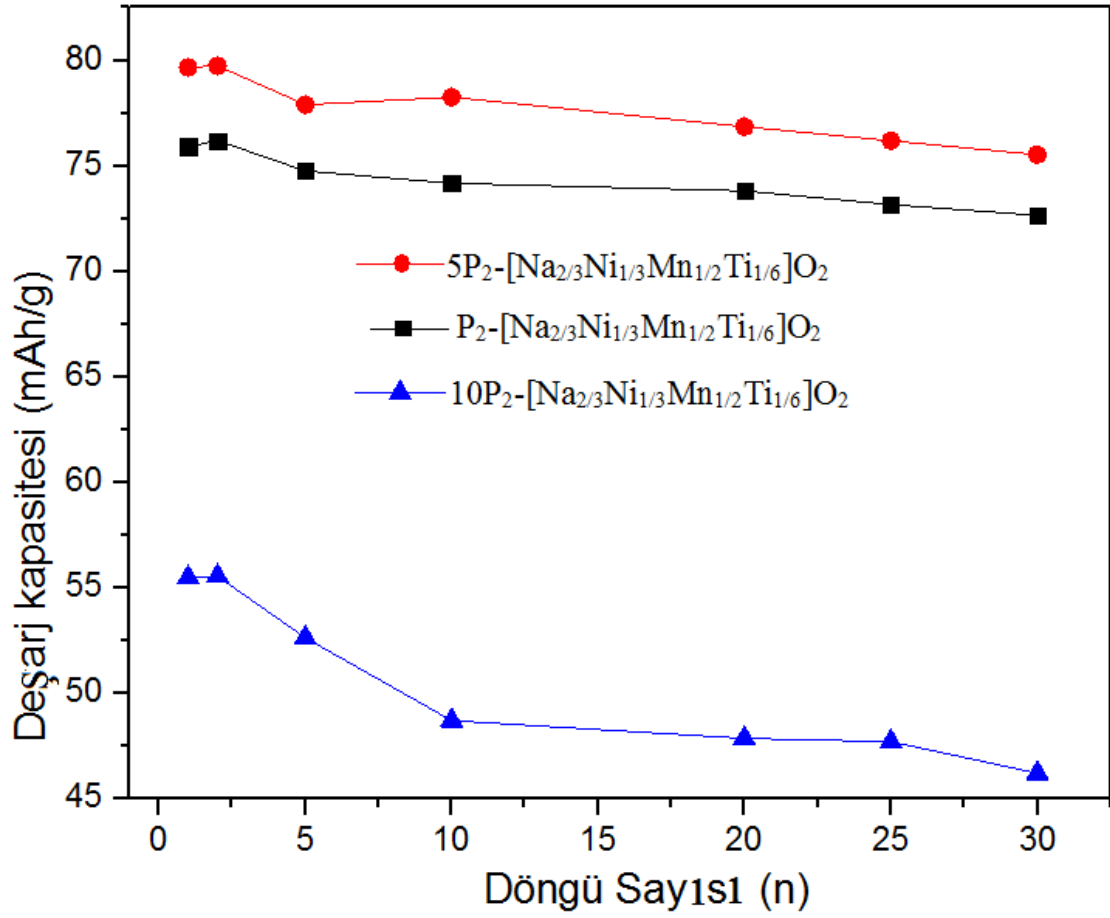
Şekil 4.3. a) $\text{Na}/1\text{M LiClO}_4$, EC-DEC (1:1 v/v)/ $\text{P}_2\text{-}[\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$ b) $\text{Na}/1\text{M LiClO}_4$, EC-DEC (1:1 v/v)/ $5\text{P}_2\text{-}[\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$ ve c) $\text{Na}/1\text{M LiClO}_4$, EC-DEC (1:1 v/v)/ $10\text{P}_2\text{-}[\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$ yarı hücrelerin 0.05C (107 mAh.g^{-1}) akım yoğunluğu ve $3.5\text{-}4.5 \text{ V}$ voltaj aralığında şarj/deşarj eğrileri.

$\text{P}_2\text{-}[\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$, $5\text{P}_2\text{-}[\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$ ve $10\text{P}_2\text{-}[\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$ katot aktif maddelerin 0.05C ($1\text{C}=107 \text{ mAh.g}^{-1}$) akım yoğunluğu ve $3.5\text{-}4.5 \text{ V}$ (Na/Na^+) voltaj aralığındadeşarj kapasitlerinin döngü sayısı ile değişimi şekil 4.4’de verilmiştir. Şekil 4.4’de görüldüğü gibi $\text{P}_2\text{-}[\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$, $5\text{P}_2\text{-}[\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$ ve $10\text{P}_2\text{-}[\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$ katot aktif maddelerin 30 döngü sonundadeşarj kapasiteleri sırası ile 82, 85 ve 64 mAh.g^{-1} bulunmuştur. %5 Na_2CO_3 aşırısının kullanıldığı $5\text{P}_2\text{-}[\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$ katot aktif maddesinin kapasite kaybının diğerlerinden daha düşük olması ilgili maddenin kristal boyutunun daha küçük ve yığılmanın daha az olması ile açıklanabilir.



Şekil 4.4 . a)Na/1M LiClO₄, EC-DEC (1:1 v/v)/P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ b)Na/1M LiClO₄, EC-DEC (1:1 v/v)/5P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ ve c)Na/1M LiClO₄, EC-DEC (1:1 v/v)/10P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ yarı hücrelerin 0.05C (107 mAh.g⁻¹) akım yoğunluğu ve 3.5-4.5 V voltaj aralığında deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi.

P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂, 5P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ ve 10P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ katot aktif maddelerin 0.1C (1C=107 mAh.g⁻¹) akım yoğunluğu ve 3.5-4.5 V (Na/Na⁺) voltaj aralığında deşarj kapasitelerinin döngü sayısı ile değişimi şekil 4.5’de verilmiştir. Şekil 4.5’de görüldüğü gibi %5 Na₂CO₃ aşırısının kullanıldığı 5P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ katot aktif maddesinin kapasite kaybının diğerlerinden daha düşüktür. 5P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ maddesinin kapasite kaybının diğerlerinden düşük olması olması kristal boyutunun daha küçük ve yığılmanın daha olması ile açıklanabilir.



Şekil 4.5. a)Na/1M LiClO₄, EC-DEC (1:1 v/v)/P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ b)Na/1M LiClO₄, EC-DEC (1:1 v/v)/5P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ ve c)Na/1M LiClO₄, EC-DEC (1:1 v/v)/10P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ yarı hücrelerin 0.1C (1C=107 mAh.g⁻¹) akım yoğunluğu ve 3.5-4.5 V voltaj aralığında deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi.

P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂, 5P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ ve 10P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ katot aktif maddelerin 0.05C (1C=107 mAh.g⁻¹) akım yoğunluğu ve 3.5-4.5 V (Na/Na⁺) voltaj aralığında 1. döngü ve 2. döngü deşarj kapasitesi ve 30 döngüde kapasite kayıp değerleri tablo 4.3'de verilmiştir. Tablo 4.3'de 5P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ katot aktif maddesinin 30 döngü sonunda kapasite kaybının diğerlerinden daha az olduğu görülmektedir.

Tablo 4.3. **a)**Na/1M LiClO₄, EC-DEC (1:1 v/v)/P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ **b)**Na/1M LiClO₄, EC-DEC (1:1 v/v)/5P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ ve **c)**Na/1M LiClO₄, EC-DEC (1:1 v/v)/10P₂-[Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O₂ yarı hücrelerin 0.05C (1C=107 mAh.g⁻¹) akım yoğunluğu ve 3.5-4.5 V voltaj aralığında 1.döngü ve 2. döngü deşarj kapasitesi ve 30 döngüde kapasite kayıp değerleri.

Madde	1.döngü deşarj kapasitesi (mAh g ⁻¹)	2.döngü deşarj kapasitesi (mAh g ⁻¹)	30 döngü sonunda 2.döngüye göre deşarj kapasite kaybı (%)
Na _{0.67} Ni _{0.33} Mn _{0.5} Ti _{0.17} O ₂ saf	104	107	24
Na _{0.67} Ni _{0.33} Mn _{0.5} Ti _{0.17} O ₂ Na %5	106	108	23
Na _{0.67} Ni _{0.33} Mn _{0.5} Ti _{0.17} O ₂ Na %10	98	100	36

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

5.1. Sodyum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanılan tabakalı yapıdaki P2- $[\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$ katot aktif maddesi

Bu çalışmada tabakalı yapıdaki P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$, 5P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ ve 10P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ maddeleri glisin nitrat yakma yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlendi. Sentezlenen maddeler XRD, SEM, ve iletkenlik ölçümleri ile tanımlandı.

P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ ve 5P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ maddelerinin XRD toz desenlerinde safsızlık piki içermediği buna karşın 10P- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ maddesinin safsızlık piki içerdiği bulunmuştur.

P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ ve 5P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ maddelerinin birim hücre parametrelerinin benzer olmasına karşın 10P- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ maddesinin oldukça farklı olduğu bulunmuştur.

5P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ kristal boyutunun P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ ve 10P- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ maddelerinden daha küçük olduğu bulunmuştur.

SEM görüntülerine göre 10P- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ madde taneciklerinin yığıldığı bulunmuştur.

5P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ katot aktif maddesinin 0.1C akım yoğunluğu ($1\text{C}=107\text{ mA.g}^{-1}$) ve 2.5-4.5 V voltaj aralığında 30 şarj/deşarj döngü sonunda kapasite kaybının P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ ve 10P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ maddelerinden daha az olduğu bulunmuştur.

KAYNAKLAR

1. Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, D. H., Avcı, E. D. (2005). Türkiye’de Geleneksel ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Potansiyeli ve Çevresel Etkilerinin Karşılaştırılması. *III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, Bildiriler.
2. Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., & Komaba, S. (2014). Research development on sodium-ion batteries. **Chemical reviews**, **114**(23): 11636-11682.
3. **www.bbma.co.uk** (Erişim Tarihi: 16 Ekim 2016)
4. Vest, H. (2002). Fundamentals of the recycling of lead-acid batteries. Infogate/Deutschen Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH, 27.
5. Adam A.P., Amos C.K., (1993). ‘Batteries’, The McGraw-Hill Recycling Handbook’ Herbert F. Lund.
6. Öztürk, M., (2004). “Pil/Akü Kullanımı ve Atık Piller ile Akülerin Zararları” (**www.cevreorman.gov.tr/belgeler/piller.pdf**) (Erişim Tarihi: 16 Ekim 2016)
7. Colin, A.V. and Scrosati, B., (1997). “Modern Batteries – An Introduction To Electrochemical Power Sources, Second Edition”, New York.
8. Okur, H., (2004). “Piller ve Bataryalar, NiCd Piller Hakkında Genel Bilgiler”. **www.trac.org.tr/modules.php?name=News&file=article&sid=153** (Erişim Tarihi: 26 Ekim 2016)
9. **www.aspilsan.com.tr** (Erişim Tarihi: 16 Ekim 2016)
10. Dell R.M. and Rand D.A.J., (2001). “Understanding Batteries”, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
11. **www.energystorage.org** (Erişim Tarihi: 16 Ekim 2016)
12. Güven, S., 2000. “Teorik ve Pratik Elektronik – 8, Piller ve Akümülatörler”,
13. **http://selimcetinkaya.tripod.com/guncel/yakit_pili.htm** (Erişim Tarihi: 16 Ekim 2016)
14. Tarascon, J.M., & Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature**, **414**(6861):359-367.

15. Goodenough, J. B., & Kim, Y. (2009). Challenges for rechargeable Li batteries. **Chemistry of Materials**, **22**(3):587-603.
16. Kim, S. W., Seo, D. H., Ma, X., Ceder, G., & Kang, K. (2012). Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries. **Advanced Energy Materials**, **2**(7):710-721.
17. Pan, H., Hu, Y. S., & Chen, L. (2013). Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. **Energy & Environmental Science**, **6**(8):2338-2360.
18. Braconnier, J. J., Delmas, C., & Hagemuller, P. (1982). Etude par desintercalation electrochimique des systemes Na_xCrO_2 et Na_xNiO_2 . **Materials Research Bulletin**, **17**(8): 993-1000.
19. Fouassier, C., Delmas, C., & Hagemuller, P. (1975). Evolution structurale et proprietes physiques des phases AXMO_2 ($\text{A} = \text{Na, K}$; $\text{M} = \text{Cr, Mn, Co}$) ($x \leq 1$). **Materials Research Bulletin**, **10**(6): 443-449.
20. Armand, M., & Tarascon, J. M. (2008). Building better batteries. **Nature**, **451**(7179):652-657.
21. Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., & Komaba, S. (2014). Research development on sodium-ion batteries. **Chemical reviews**, **114**(23):11636-11682.
22. Kundu, D., Talaie, E., Duffort, V., & Nazar, L. F. (2015). The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage. **Angewandte Chemie International Edition**, **54**(11):3431-3448.
23. Guignard, M., Didier, C., Darriet, J., Bordet, P., Elkaïm, E., & Delmas, C. (2013). $\text{P2-Na}_x\text{VO}_2$ system as electrodes for batteries and electron-correlated materials. **Nature materials**, **12**(1):74-80.
24. Saadoune, I., Maazaz, A., Ménétrier, M., & Delmas, C. (1996). On the $\text{Na}_x\text{NiO} \cdot 6\text{CoO} \cdot 4\text{O}_2$ System: Physical and Electrochemical Studies. **Journal of Solid State Chemistry**, **122**(1):111-117.
25. Ding, J. J., Zhou, Y. N., Sun, Q., & Fu, Z. W. (2012). Cycle performance improvement of NaCrO_2 cathode by carbon coating for sodium ion batteries. **Electrochemistry Communications**, **22**: 85-88.

26. Sun, Y., Zhao, L., Pan, H., Lu, X., Gu, L., Hu, Y. S., ... & Huang, X. (2013). Direct atomic-scale confirmation of three-phase storage mechanism in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes for room-temperature sodium-ion batteries. **Nature communications**, **4**:1870.
27. Delmas, C., Fouassier, C., & Hagenmuller, P. (1980). Structural classification and properties of the layered oxides. **Physica B+ C**, **99**(1-4):81-85.
28. Guo, S., Liu, P., Yu, H., Zhu, Y., Chen, M., Ishida, M., & Zhou, H. (2015). A Layered P2-and O3-Type Composite as a High-Energy Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. **Angewandte Chemie**, **127**(20):5992-5997.
29. Mu, L., Ben, L., Hu, Y. S., Li, H., Chen, L., & Huang, X. (2016). Novel 1.5 V anode materials, ATiOPO_4 ($A = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Na}$), for room-temperature sodium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, **4**(19):7141-7147.
30. Yabuuchi, N., Hara, R., Kajiyama, M., Kubota, K., Ishigaki, T., Hoshikawa, A., & Komaba, S. (2014). New O2/P2-type Li-Excess Layered Manganese Oxides as Promising Multi-Functional Electrode Materials for Rechargeable Li/Na Batteries. **Advanced Energy Materials**, **4**(13):1301453.
31. Jian, Z., Han, W., Lu, X., Yang, H., Hu, Y. S., Zhou, J., ... & Chen, L. (2013). Superior Electrochemical Performance and Storage Mechanism of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Cathode for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**, **3**(2):156-160.
32. Oh, S. M., Myung, S. T., Hassoun, J., Scrosati, B., & Sun, Y. K. (2012). Reversible NaFePO_4 electrode for sodium secondary batteries. **Electrochemistry Communications**, **22**:149-152.
33. A. William (2015). III, Energy & Environmental Science,.
34. Slater, M. D., Kim, D., Lee, E., & Johnson, C. S. (2013). Sodium-ion batteries. **Advanced Functional Materials**, **23**(8), 947-958.
35. Guo, S., Yu, H., Liu, P., Liu, X., Chen, M., Ishida, M., & Zhou, H. (2014). Surface coating of lithium–manganese-rich layered oxides with delaminated MnO_2 nanosheets as cathode materials for Li-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, **2**(12): 4422-4428.

36. Lu, Y., Wang, L., Cheng, J., & Goodenough, J. B. (2012). Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries. **Chemical communications**, **48**(52):6544-6546.
37. Song, J., Wang, L., Lu, Y., Liu, J., Guo, B., Xiao, P., ... & Goodenough, J. B. (2015). Removal of interstitial H₂O in hexacyanometallates for a superior cathode of a sodium-ion battery. **Journal of the American Chemical Society**, **137**(7):2658-2664.
38. Qian, J., Wu, X., Cao, Y., Ai, X., & Yang, H. (2013). High capacity and rate capability of amorphous phosphorus for sodium ion batteries. **Angewandte Chemie**, **125**(17):4731-4734.
39. Chen, Z., Zhou, M., Cao, Y., Ai, X., Yang, H., & Liu, J. (2012). In Situ Generation of Few-Layer Graphene Coatings on SnO₂-SiC Core-Shell Nanoparticles for High-Performance Lithium-Ion Storage. **Advanced Energy Materials**, **2**(1):95-102.
40. Zhu, C., Song, K., van Aken, P. A., Maier, J., & Yu, Y. (2014). Carbon-coated Na₃V₂(PO₄)₃ embedded in porous carbon matrix: an ultrafast Na-storage cathode with the potential of outperforming Li cathodes. **Nano letters**, **14**(4): 2175-2180.
41. de Boisse, B. M., Carlier, D., Guignard, M., & Delmas, C. (2013). Structural and electrochemical characterizations of P2 and New O₃-Na_xMn_{1-y}FeyO₂ Phases prepared by auto-combustion synthesis for Na-ion batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, **160**(4):A569-A574.
42. Komaba, S., Yabuuchi, N., Nakayama, T., Ogata, A., Ishikawa, T., & Nakai, I. (2012). Study on the Reversible Electrode Reaction of Na_{1-x}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O₂ for a Rechargeable Sodium-Ion Battery. **Inorganic chemistry**, **51**(11):6211-6220.
43. Yabuuchi, N., Kajiyama, M., Iwatate, J., Nishikawa, H., Hitomi, S., Okuyama, R., ... & Komaba, S. (2012). P2-type Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries. **Nature materials**, **11**(6):512-517.

44. Yu, H., Guo, S., Zhu, Y., Ishida, M., & Zhou, H. (2014). Novel titanium-based O3-type $\text{NaTi}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ as a cathode material for sodium ion batteries. **Chemical Communications**, **50**(4):457-459.
45. Yoshida, H., Yabuuchi, N., Kubota, K., Ikeuchi, I., Garsuch, A., Schulz-Dobrick, M., & Komaba, S. (2014). P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ as a new positive electrode for higher energy Na-ion batteries. **Chemical Communications**, **50**(28):3677-3680.
46. Wang, Y., Yu, X., Xu, S., Bai, J., Xiao, R., Hu, Y. S., ... & Huang, X. (2013). A zero-strain layered metal oxide as the negative electrode for long-life sodium-ion batteries. **Nature communications**, **4**:2858-2863.
47. Komaba, S., Murata, W., Ishikawa, T., Yabuuchi, N., Ozeki, T., Nakayama, T., ... & Fujiwara, K. (2011). Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-Ion batteries. **Advanced Functional Materials**, **21**(20):3859-3867.
48. Wang, Y., Yu, X., Xu, S., Bai, J., Xiao, R., Hu, Y. S., ... & Huang, X. (2013). A zero-strain layered metal oxide as the negative electrode for long-life sodium-ion batteries. **Nature communications**, **4**:2858.
49. Kim, D., Kang, S. H., Slater, M., Rood, S., Vaughey, J. T., Karan, N., ... & Johnson, C. S. (2011). Enabling Sodium Batteries Using Lithium-Substituted Sodium Layered Transition Metal Oxide Cathodes. **Advanced Energy Materials**, **1**(3):333-336.
50. Yabuuchi, N., Hara, R., Kajiyama, M., Kubota, K., Ishigaki, T., Hoshikawa, A., & Komaba, S. (2014). New O2/P2-type Li-Excess Layered Manganese Oxides as Promising Multi-Functional Electrode Materials for Rechargeable Li/Na Batteries. **Advanced Energy Materials**, **4**(13).
51. Jung, Y. H., Christiansen, A. S., Johnsen, R. E., Norby, P., & Kim, D. K. (2015). In Situ X-Ray Diffraction Studies on Structural Changes of a P2 Layered Material during Electrochemical Desodiation/Sodiation. **Advanced Functional Materials**, **25**(21):3227-3237.

52. Guo, S., Yu, H., Liu, P., Ren, Y., Zhang, T., Chen, M., ... & Zhou, H. (2015). High-performance symmetric sodium-ion batteries using a new, bipolar O3-type material, Na_{0.8}Ni_{0.4}Ti_{0.6}O₂. **Energy & Environmental Science**, **8**(4): 1237-1244.
53. Berthelot, R., Carlier, D., & Delmas, C. (2011). Electrochemical investigation of the P2-Na_xCoO₂ phase diagram. **Nature materials**, **10**(1):74-80.
54. Guignard, M., Didier, C., Darriet, J., Bordet, P., Elkaïm, E., & Delmas, C. (2013). P2-Na_xVO₂ system as electrodes for batteries and electron-correlated materials. **Nature materials**, **12**(1):74-80.
55. Wang Y.S., Yu X.Q., Xu S.Y., Bai J.M., and et al. (2013). Evaluation of Electrochemical and Safety Performance of Na-Ion Pouch Cells, **Nature Communications**, **4**.
56. Shirpour, M., Cabana, J., & Doeff, M. (2013). New materials based on a layered sodium titanate for dual electrochemical Na and Li intercalation systems. **Energy & Environmental Science**, **6**(8): 2538-2547.
57. Xu, Y., Zhu, Y., Liu, Y., & Wang, C. (2013). Electrochemical performance of porous carbon/tin composite anodes for sodium-ion and lithium-ion batteries. **Advanced Energy Materials**, **3**(1):128-133.
58. Chick, L. A., Pederson, L. R., Maupin, G. D., Bates, J. L., Thomas, L. E., & Exarhos, G. J. (1990). Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. **Materials Letters**, **10**(1-2):6-12.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Umeed Maaroo Ali SHOSHEN

Uyruğu: IRAK

Doğum Tarihi ve Yeri: 05 OCAK 1992, KERKÜK

Medeni Durumu: Bekâr

Tel: +90 537 026 7515

Fax: -

email: umitmaarooof@yahoo.com

Yazışma Adresi: IRAK /KERKÜK

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı	-
Lisans	Tikrit Üniversitesi, IRAK	2013
Lise	ÖZEL KERKÜK Lisesi, KERKÜK	2009

YABANCI DİL

ARAPÇA