

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

**SODYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN O₃-
NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}O₂ KATOT AKTİF MADDESİNİN
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ**

**Hazırlayan
Nazlı ÖZDEMİR**

**Danışman
Prof. Dr. Şaban PATAT**

Yüksek Lisans Tezi

**Eylül 2017
KAYSERİ**

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

**SODYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN O3-
NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}O₂ KATOT AKTİF MADDESİNİN
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Nazlı ÖZDEMİR**

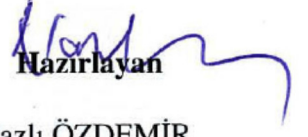
**Danışman
Prof. Dr. Şaban PATAT**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından FYL-2016-6635 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Eylül 2017
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

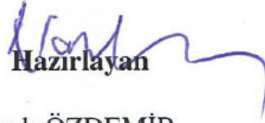
Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Ayrıca bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın öztünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.


Nazırlayan

Nazlı ÖZDEMİR

YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI

“Sodyum İyon Pillerde Kullanılan $\text{O}_3\text{-NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ Katot Aktif Maddesinin Elektrokimyasal Özelliğinin İyileştirilmesi” adlı,yüksek lisans tezi, Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.


Hazırlayan

Nazlı ÖZDEMİR


Danışman

Prof. Dr. Şaban PATAT


Kimya Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Emin SARIPINAR

Prof. Dr. Şaban PATAT danışmanlığında **Nazlı ÖZDEMİR** tarafından hazırlanan
“**Sodyum İyon Pillerde Kullanılan $O_3\text{-NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ Katot Aktif Maddesinin
Elektrokimyasal Özelliğinin İyileştirilmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından
Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalı **Yüksek Lisans** tezi
olarak kabul edilmiştir.

11./09/2017

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Şaban PATAT

Üye: Prof.Dr.Orhan TÜRKOĞLU

Üye: Doç.Dr.Hakan USTA

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 14/09/2017 tarih ve 2013/39-18 sayılı
kararı ile onaylanmıştır.

14./09/2017

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

Enstitü Müdür

TEŞEKKÜR

Bu tezin çalışmasının gerçekleştirilmesinde, iki yıl boyunca değerli bilgilerini bizlerle paylaşan 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 Süleyman YILDIZ, Cafer CAYMAZ, Umeed Maarooof SHOSHEN'e çok teşekkür ederim.

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

Nazlı ÖZDEMİR

Kayseri, Eylül 2017

SODYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN O₃- NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ KATOT AKTİF MADDESİNİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Nazlı ÖZDEMİR

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans
Tezi, Eylül 2017**

Danışman: Prof. Dr. Şaban PATAT

ÖZET

Tabakalı yapıdaki O₃-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂, şarj edilebilir sodyum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanılmaktadır. O₃-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ ucuz, çevre dostu ve üretimi kolay olmasına karşın şarj/deşarj sırasında kapasite kaybına uğramakta ve güç yoğunluğu düşüktür. Kapasite kaybını azaltmak ve güç yoğunluğunu artırmak için elementlerden birini başka bir element ile yer değiştirme, karbon gibi iletken bir madde ile kaplama ve tanecik boyutunu küçültme gibi yöntemler uygulanmaktadır.

Bu çalışmada O₃-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ yapısındaki bir kısım Mn iyonunun Ca ve Ti gibi elementler ile yer değiştirmesinin kapasite kaybı ve spesifik güç yoğunluğuna olan etkisi incelendi. Bu amaçla O₃-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{0.29}Ca_{0.02}Ti_{0.02}O₂ maddesi sentezlendi. Sentezlenen maddeler X-ışınları toz kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edildi.

Elektrokimyasal özellikleri ölçmek için O₃-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ ve NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{0.29}Ca_{0.02}Ti_{0.02}O₂ maddelerinin çalışma elektrodu, sodyum metalinin karşıt ve referans elektrot ve 1M NaClO₄'ın ağırlıkça 1:1 oranında etilen karbonat-dietil karbonat karışımındaki çözeltisinin elektrolit olarak kullanıldığı elektrokimyasal hücreler hazırlandı. Hazırlanan elektrokimyasal hücreler 0.05 C, 0.1C, 0.5C, 2C ve 3C 1C (1C= 241 mAh g⁻¹) akım yoğunluğu ve 1.5-4.1V voltaj aralığında şarj/deşarj edildi.

Elektrokimyasal ölçüm sonuçlarına göre NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{0.29}Ca_{0.02}Ti_{0.02}O₂ maddesinin spesifik kapasitesi ve güç yoğunluğunun NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ maddesinden daha büyük (140 mAh/g) ve 30 döngü sonunda kapasite kaybının daha az olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Sodyum-iyon piller, katot aktif maddeler, O₃-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂

ENHANCEMENT OF ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF O3-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ AS CATHODE MATERIAL FOR SODIUM ION BATTERIES

Nazlı Özdemir

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, September 2017

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Şaban PATAT

ABSTRACT

The layered O3-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ have been used as cathode active material in rechargeable sodium ion battery. Although O3-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ is cheap, natural abundant, low-cost and easier to produce, its capacity retention on charge-discharge cycling and power density is low. In order to decrease capacity decay and increase the power density of electrode materials, some methods such as metal ion doping, carbon coating and size reduction have been applied.

In the present work, a small amount of Mn ions O3-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ is substituted by Ca and Ti ions in order to improve the cycling performance and increase power density. For this purpose, O3-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ and metal ion doped insertion compounds O3-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{0.29}Ca_{0.02}Ti_{0.02}O₂ are prepared. The synthesized compounds are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and conductivity measurements.

For the electrochemical measurements, Swagelok type electrochemical cells were assembled inside the argon-filled glove box using a sodium metal disc as the counter and the reference electrode, polypropylene as the separator, the as synthesized NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{0.29}Ca_{0.02}Ti_{0.02}O₂ as the cathode and 1 M NaClO₄ in EC/DMC (1:1, weight ratio) as the electrolyte. The measurements were made at 0.05, 0.1 C, 0.5C, 1C, 2C and 3C (1C = 242 mA g⁻¹) current densities and 1.5-4.1 V voltage range.

According to the electrochemical measurement results, NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{0.29}Ca_{0.02}Ti_{0.02}O₂ has higher capacitance (140 mAh.g⁻¹) and power density and better capacity retention at the end of 30 cycles than the pristine O3-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ material.

Key Words: Sodium ion batteries, cathode active materials, O3-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂

İÇİNDEKİLER

SODYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN O3- NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}O₂ KATOT AKTİF MADDESİNİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI	ii
KABUL VE ONAY	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x

1.BÖLÜM

GİRİŞ.....	1
------------	---

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1.PİLLER.....	4
2.2 Sodyum İyon Piller.....	5
2.2.1 Anot Aktif Maddeler.....	7
2.2.1.1 Karbon Esaslı Maddeler.....	9
2.2.1.2 Alaşımlar.....	14
2.2.1.3 Oksitler.....	15
2.2.1.4 Organik Bileşikler.....	15
2.2.2 Elektrolitler.....	16
2.2.3 Katot Aktif Maddeler.....	23
2.2.3.1 Tabakalı Sodyum Metal Oksitler.....	24
2.2.3.2 Polianyonik Bileşikler.....	38
2.2.3.3 Prusya Mavisi.....	40
2.2.4 Tabakalı O ₃ Tipi Na[Ni _{1/3} Fe _{1/3} Mn _{1/3}]O ₂ Maddesi	

3. BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

3.1. Katot Aktif Maddelerin Sentezi.....	42
3.2. O ₃ -Na[Ni _{1/3} Fe _{1/3} Mn _{1/3}]O ₂ ve O ₃ -Na[Ni _{1/3} Fe _{1/3} Mn _{0.29} Ca _{0.02} Ti _{0.02}]O ₂ Katot Aktif Maddelerin Sentezi.....	42
3.3. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu.....	43

3.3.1. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD).....	43
3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri(SEM).....	43
3.3.3. İletkenlik Ölçümü.....	43
3.3.4. Adsorpsiyon-Desorpsiyon ölçümleri (BET).....	44
3.3.4.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	45
3.4. Elektrokimyasal Çalışmalar.....	47
3.4.1 Elektrolit, Anot, Katot ve Separatörün Hazırlanması.....	47
3.4.2 Kronopotansiyometrik Ölçümler.....	49

4.BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. XRD Toz Desenleri	50
4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri.....	52
4.3 İletkenlik Ölçümü.....	52
4.4 N ₂ Adsorpsiyon Desorpsiyon Ölçümü.....	52
4.5 Elektrokimyasal Ölçümler.....	53

5.BÖLÜM

TARTIŞMA VE GENEL DEĞERLENDİRME

Sodyum İyon Pillerde Kullanılan O ₃ -NaNi _{1/3} Mn _{1/3} Fe _{1/3} O ₂ Katot Aktif Maddesinin Elektrokimyasal Özelliğinin İyileştirilmesi.....	56
KAYNAKLAR.....	57

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1 Sodyum, lityum, potasyum ve magnezyum elementlerinin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması	6
Tablo 2.2 Karbon başlangıç maddelerinin ücreti, karbon verimi, kapasitesi ve ücret/performans oranı.....	13

Tablo 4.1 O ₃ -Na[Ni _{1/3} Fe _{1/3} Mn _{1/3}]O ₂ ve O ₃ -Na[Ni _{1/3} Fe _{1/3} Mn _{0.29} Ca _{0.02} Ti _{0.02}]O ₂ maddelerinin birim hücre boyutu, kristal boyutu, tanecik boyutu, iletkenliği ve BET yüzey alanı değerleri.....	51
---	----

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Bir sodyum iyon pilin çalışma prensibi	6
Şekil 2.2 Anot aktif maddelerin kapasite ile potansiyel arasındaki ilişki.....	8
Şekil 2.3 anot aktif maddelerin spesifik kapasiteye (mAh/g) karşı ortalama voltaj(V) ve enerji yoğunluğu (Wh/kg) değerleri.....	8
Şekil 2.4 a) grafit esaslı maddelerde sodyum depolanması b) Na//PG, GO, EG-1 ve EG-5h hücrelerinin şarj/deşarj döngü kararlılığı c) Na/1M NaOTf, diglyme/grafit hücrelerinin şarj/deşarj özelliği.....	9
Şekil 2.5 a) Na//sert karbon hücrelerinin şarj/deşarj eğrileri b) sert karbonun ilkdeşarj sırasında alınan XRD toz desenleri c) sodyumun sert karbondaki kart-ev modeli depolanması d) yeni sodyum depolama mekanizması.....	10
Şekil 2.6 a) zift ve ligninden amorf karbon üretim şeması b) ziftten üretilen amorf karbonun şarj/deşarj eğrisi c) antrasitten türetilen yumşak karbonun şarj/deşarj eğrisi d) kese tipi pilin şarj/deşarj eğrisi e) 0.1C-1.0C arası akım yoğunluğunda antrasitten elde edilen karbon anot içeren kese tipi pilin şarj/deşarj eğrisi.....	12
Şekil 2.7 Alaşım anotların faz diyagramlarından hesaplanan teorik kapasitesi.....	14
Şekil 2.8 Na//sert karbon hücrelerinin 25 mA/g akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri a) reaktif saflıkta 1M NaPF ₆ PC b) batarya saflıkta 1M NaPF ₆ PC c) polarizasyon ve şarj/deşarj eğrilerinin karşılaştırılması d) deşarj kapasitesinin şarj/deşarj döngü sayısı ile değişimi.....	17
Şekil 2.9 a) beher tipi Na/1M NaClO ₄ , değişik çözücüler/sert karbon hücre kapasitelerinin şarj/deşarj döngü sayısı ile değişimi b) düğme ve beher tipi Na/1M NaClO ₄ PC/sert karbon hücrelerinin 25 mAh/g akım yoğunluğundadeşarj kapasitelerinin döngü sayısı ile değişimi c) katkı maddesiz ve FEC katkı maddesi eklenmiş düğme tipi Na/1M NaClO ₄ PC/sert karbon hücrelerinin 25 mAh/g akım yoğunluğundadeşarj kapasitelerinin döngü sayısı ile değişimi.....	19

Şekil 2.10 Metalik sodyumun karşıt ve referans elektrot, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ maddesinin çalışma elektrotu ve a) 1M NaClO_4 EC:PC ve b) 1M NaClO_4 PC çözeltilerinin elektrolit elektrolit olarak kullanıldığı üç elektrotlu hücrenin 5C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri	20
Şakıl 2.11 a) CMC, PANa ve PVdF bağlayıcılarının kullanıldığı Na/1M NaPF_6 PC/sert karbon yarım hücrelerinin döngü performansı. b) şarj/deşarj döngü öncesi ve ilk döngü sonrası Na/ NaClO_4 PC/sert karbon ve Li/ LiClO_4 PC/sert karbon hücrelerindeki sert karbonun X-ışını fotoemisyon spektrumu.....	21
Şekil 2.12 1M NaPF_6 PC, 1M $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ PC ve 1M NaClO_4 PC elektolitlerinin kullanıldığı Na/sert karbon yarım hücrelerin döngü performansı.....	22
Şekil 2.13 Sodyum iyon pillerde kullanılan bazı katot aktif maddelerin spesifik kapasitesine karşı potansiyeli ve enerji yoğunluğu.....	23
Şekil 2.14 Yer kabuğunda bulunan elementlerin bolluğu.....	24
Şekil 2.15 Tabakalı NaMeO_2 maddelerin yapıları ve faz dönüşümleri.....	25
Şekil 2.16 a) Na/ NaFeO_2 hücresinin şarj/deşarj eğrileri b) Na^+ ayrılması sırasında Fe^{3+} iyonunun önerilen göç mekanizması.....	27
Şekil 2.17 Değişik yapıdaki tabakalı NaMeO_2 maddelerin şarj/deşarj eğrileri.....	29
Şekil 2.18 Değişik yapılarda Na^+ iyonunun göç yolu.....	30
Şekil 2.19 a) Na/O3- NaFeO_2 b) Na/P2- $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ c) Na/P2- $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ ve d) Na/O3- $\text{Na}[\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}]\text{O}_2$ hücrelerinin değik akım değerlerinde şarj/deşarj eğrileri.....	31
Şekil 2.20 a) Na/O3, P3 ve P2 tipi Na_xCoO_2 ve b) Li/ Li_xCoO_2 ve Na/ Na_xCoO_2 hücrelerinin şarj/deşarj eğrileri	33
Şekil 2.21 Na/ $\text{Na}_{1-x}\text{CrO}_2$ hücrelerinin C/20 akım yoğunluğu, $0.0 < x < 0.5$ (3.7 V), $0.0 < x < 0.7$ (3.8V) ve $0.0 < x < 0.94$ (4.5V) aralığında şarj/deşarj eğrileri.....	34.
Şekil 2.22 O3- $\text{Na}_{1-x}\text{CrO}_2$ maddesinin şarj işlemi sırasında Cr^{n+} iyonunun önerilen göç mekanizması.....	34

Şekil 2.23 a) $\text{O}_3\text{-Na}_x\text{VO}_2$ ve b) $\text{P2-Na}_{0.7}\text{VO}_2$ maddelerinin şarj/deşarj eğrisi.....	35
Şekil 2.24 Tabakalı yapıdaki değişik NaMeO_2 maddelerinin şarj/deşarj eğrileri.....	37
Şekil 2.25 $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ti}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}]\text{O}_2$ maddesinin 2-4 V potansiyel aralığı ve 0.2C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi.....	37
Şekil 2.26 $\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}]\text{O}_2$ maddesinin a) 10 mA/g akım yoğunluğu ve 2.5-4.05 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrisi b) 10 mA/g akım yoğunluğunda enerji verimi, Coulombic verim ve döngü performansı c) kapasitenin akım yoğunluğu ile değişimi (1C=100 mA/g).....	38
Şekil 2.27 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ maddesinin a) kristal yapısı ve b) şarj/deşarj eğrisi.....	39
Şekil 2.28 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ maddesinin a) kristal yapısı ve b) şarj/deşarj eğrisi.....	40
Şekil 2.29 a) $\text{A}_x\text{MM}'(\text{CN})_6$ (A=Na, K; M ve M'=Fe, Co, Mn, Ni) Prusya mavisinin kristal yapısı b) $\text{Na}_{1.72}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ maddesinin değişik akımlarda şarj/deşarj eğrisi c) $\text{R-Na}_{1.92}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ maddesinin şarj/deşarj eğrisi.....	40
Şekil 2.30 C(sert karbon)/ $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ tam hücrelerinin değişik akım yoğunluğu ve 1.5-4.0V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri.....	41
Şekil 3.1 Swagelok tipi iki elektrotlu hücre düzeneği.....	44
Şekil 3.2 0-100 mV gerilim aralığında potansiyel-akım grafiği.....	44
Şekil 3.3 IUPAC tarafından belirlenen adsorpsiyon izotermi.....	46
Şekil 3.4 pil yapım basamakları.....	49
Şekil 4.1 a) $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}]\text{O}_2$ ve b) $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{0.29}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}]\text{O}_2$ maddelerinin XRD toz deseni.....	51
Şekil 4.2 a) $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ve b) $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{0.29}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}]\text{O}_2$ maddelerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.....	52
Şekil.4.3 $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}]\text{O}_2$ maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi....	53
Şekil.4.4 $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{0.29}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}]\text{O}_2$ maddesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi.....	53
Şekil 4.5 a) Na/1 M NaClO_4 (EC/DEC 1:1)/ $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}]\text{O}_2$ ve b) Na/1 M NaClO_4 (EC/DEC 1:1)/ $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{0.29}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}]\text{O}_2$ hücrelerinin 1.5-4.1 V potansiyel aralığında ve değişik akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri (1C=242 mAh/g).....	54

Şekil 4.6 a) Na/1 M NaClO₄ (EC/DEC 1:1)/O₃-Na[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}]O₂ ve **b)**Na/1 M NaClO₄ (EC/DEC 1:1)/O₃-Na[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{0.29}Ca_{0.02}Ti_{0.02}]O₂ hücrelerinin kapasitesinin 1.5-4.1 V potansiyel aralığında akım yoğunluğu ile değişimi (1C=242 mAh/g).....54

Şekil 4.7 Na/1M NaClO₄ (EC/DEC 1:1)/O₃-Na[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}]O₂ ve Na/1M NaClO₄ (EC/DEC 1:1)/O₃-Na[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{0.29}Ca_{0.02}Ti_{0.02}]O₂ hücrelerinin 1.5-4.1 V potansiyel aralığında spesifik kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi.....55

1.BÖLÜM

GİRİŞ

Isı ve ışık kaynağımız Güneş, saniyede 3.86×10^{26} joule enerji sağlar. Bu enerjinin küçük bir yüzdesi toprak tarafından tutulur ve fosil yakıtlar şeklinde yenilenemez enerji kaynağı olarak depolanır. Fosil yakıtların oluşmasını beklemek için milyarlarca yıl geçmesi gerekir. Dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmını kömür, benzin ve doğalgaz gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtlar; endüstri, güç üretimi ve otomobillerde olmak üzere üç ana alanda tüketilmektedir. Bu üç alanın fosil yakıt tüketim oranı birbiriyle hemen hemen aynıdır.

Fosil yakıtlar; enerji dönüşüm verimi düşük, çevre kirliliği oluşturan ve rezervi azalmakta olan enerji kaynağıdır. Fosil yakıtlar kullanarak yapılan enerji üretiminde toplam enerjinin yaklaşık %30'ı elektrik enerjisine dönüşmekte, kalan %70'ı ısıya dönüşerek çevre sıcaklığını artmakta ve CO/CO₂ emisyonu ile çevre kirliliği oluşmaktadır.

Dünyadaki insan nüfusu ile enerji yakından ilişkili olup nüfus artışının enerji talebini gelecekte parabolik olarak artırması beklenmektedir. Artan enerji talebi ve fosil yakıtların neden olduğu çevre kirliliği; su, deniz dalgası, güneş, rüzgâr ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini artırmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları; dünyanın her ülkesinde bulunabilmesi ve tükenmez olması bakımından 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. 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 ($150-250 \text{ Wh.kg}^{-1}$). 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, üretim maliyeti, raf ömrü, şarj/deşarj döngü kapasite kaybı ve güvenilirliği 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. Sodyum iyon pillerde katot aktif madde olarak tabakalı yapıya sahip sodyum metal oksitler, NaMO_2 (M=Ni, Fe, Co, Mn ve Cr gibi) kullanılmaktadır. Tabakalı NaMO_2 , kenarları ortak olan MO_6 sekizyüzlülerin oluşturduğu tabakaların arasında sodyum iyonlarının yer aldığı yapılardır ve sodyumun konumuna göre O3 ve P2 olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır [1]. Sodyum iyonlarının oksijenin oluşturduğu sekizyüzlü konumda bulunduğu yapılar O3 ve prizmatik konumda bulunduğu yapılar ise P2 tipi yapılar olarak adlandırılmaktadır. Tabakalı metal oksitler, düşük iletkenliğe sahiptir ve şarj/deşarj sırasında $\text{O3} \rightarrow \text{P3} \rightarrow \text{O}'3 \rightarrow \text{P}'3$ ve $\text{P2} \rightarrow \text{O2}$ şeklinde faz dönüşümüne uğramaktadırlar. Şarj/deşarj sırasında gerçekleşen faz dönüşümü kapasite kaybına ve düşük iletkenlik ise spesifik güç yoğunluğunun düşük olmasına neden olmaktadır. Tabakalı metal oksitlerden $\text{O3-NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, yüksek teorik spesifik kapasiteye sahip (242 mAh/g) katot aktif madde olmasına karşın şarj/deşarj sırasında kapasite kaybına uğramakta ve spesifik güç yoğunluğu düşüktür. Kapasite kaybını azaltmak ve güç yoğunluğunu artırmak için elementlerden birini başka bir element ile yer değiştirme, karbon gibi iletken bir madde ile kaplama ve tanecik boyutunu küçültme gibi yöntemler uygulanmaktadır. Bu çalışmada $\text{O3-NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ yapısındaki bir miktar Mn iyonunun yerine Ca, Ti gibi elementler ile yer değiştirmesinin kapasite kaybı ve spesifik güç yoğunluğuna olan etkisi incelenecektir.

Bu çalışmada; **i)** kapasite kaybı ve spesifik güç yoğunluğunu artırmak için bir miktar Mn iyonunun Ca, Ti gibi elementler ile yer değiştirmesi ile $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{0.29}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$ maddesinin sentezlenmesi **ii)** sentezlenen maddelerin X-ışınları toz kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmesi ve **iii)** sabit akımda şarj/deşarj ölçümleri ile elektrokimyasal performansının belirlenmesi hedeflenmiştir.

2.BÖLÜM

2.1.PİLLER

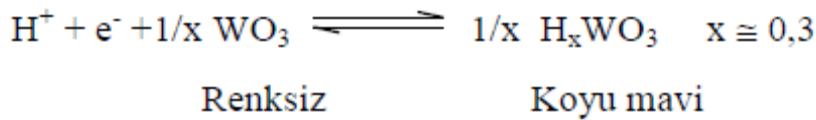
Piller, kimyasal enerjiyi depolayan ve ihtiyaç duyulduğunda elektrik enerjisine dönüştüren araçlardır. Piller elektrokimyasal tepkimenin tersinir olup olmamasına göre doldurulamaz (birincil) ve doldurulabilir (ikincil) piller olmak üzere iki gruba ayrılır. Elektrokimyasal tepkimenin tersinmez olduğu pillere doldurulamaz pil, tersinir olduğu pillere de doldurulabilir pil denir. Doldurulamaz piller düşük maliyete, uzun raf ömrüne, yüksek enerji yoğunluğuna ve kullanım kolaylığına sahiptir ve bu yüzden çeşitli elektronik ve elektrikli cihazlarda kullanılmaktadır. Bu pillerin şarj edilmesi elektrokimyasal yan reaksiyonlara yol açabilir ve pilin patlamasına neden olabilir. Doldurulabilir piller ise en az ortalama 1000 defa şarj edilerek yeniden kullanılabilir olması nedeniyle çevre açısından avantajlıdır. Yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle lityum iyon ve lityum iyon polimer pillere olan talep giderek hızla artmaktadır. Doldurulabilir piller arasında spesifik enerji (200 Wh.kg^{-1}) ve enerji yoğunluğu (400 Wh.L^{-1}) en yüksek olan lityum iyon pillerdir. 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.

Bir pil anot, katot ve elektrolitten oluşur. Anot elektrokimyasal tepkime sırasında yükseltgenerek dış devreye elektron veren negatif bir elektrot, katot indirgenerek elektron alan pozitif elektrot ve elektrolit ise anot ve katot arasında iyon transferini sağlayan bir ortamdır. Katı veya sıvı şeklinde olabilen elektrolitin, iyonik bakımdan iletken ve elektronik bakımdan yalıtkan olması istenir. Elektrokimyasal sisteme bağlı olarak pillerin voltajı 2.5 V ile 4.5 V arasında değişebilmektedir.

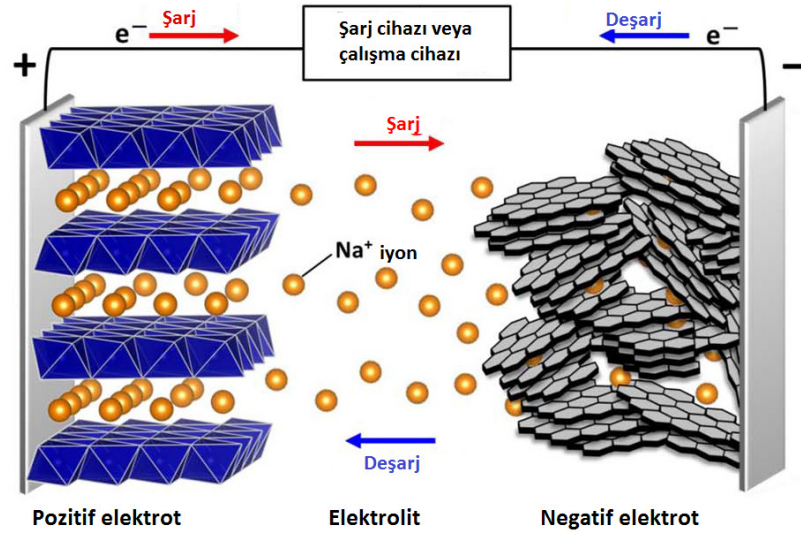
2.2 Sodyum İyon Piller

Aslında sodyum-iyon (SIB) ile ilgili araştırmalar, lityum-iyon piller (LIB) ile aynı döneme (1970-1980) rastlamaktadır[2]. Ancak LIB'den elde edilen ticari başarı nedeni ile SIB çalışmaları kesintiye uğramıştır[3]. Günümüzde sodyumun çok miktarda ve düşük maliyet ile elde edilebilmesi nedeniyle oda sıcaklığında kullanılan SIB üzerine araştırmalar yeniden hız kazanmıştır. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi oda sıcaklığı sodyum-iyon pillerin çalışma prensibi LIB ile benzerdir. SIB yapısı, bileşenleri ve şarj-deşarj mekanizmaları LIB ile hemen hemen aynıdır, tek fark sodyum iyonlarının lityum iyonların yerini almasıdır. SIB'lerin her iki elektrodu da sodyum içermesi bileşiminden

oluşur ve elektrotlar arasında elektrolit olarak NaClO₄ veya NaPF₆ sodyum tuzunun etilen karbonat (EC)-dietil karbonat (DEC) karışımı veya etilen karbonat- propilen karbonat (PC) karışımı susuz çözücülerdeki çözeltisi kullanılmaktadır. Sodyum iyon tam hücrelerinde negatif elektrot olarak metalik sodyum yerine sert karbon veya metal oksit bileşikleri kullanılmaktadır. Sodyum iyon pillerde en büyük engel uygun anot malzemesinin geliştirilememesidir. Yarıçapının büyük olması nedeniyle sodyum grafit ile içirme bileşiği oluşturmamaktadır. 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.'de görüldüğü gibi şarj ve deşarj sırasında bir sodyum iyon pilde meydana gelen elektrokimyasal tepkime gösterilmektedir. Sodyum iyon pillerde dolma/boşalma sırasında gerçekleşen tepkime türüne içirme (insertion) tepkimesi ve tepkimenin gerçekleştiği anot ve katot aktif maddelere de içirme bileşikleri (konak-konuk) denmektedir. İçirme bileşikleri, konak adı verilen bir kristalin örgü boşluğuna konuk adı verilen uygun büyüklükteki bir atom ya da atom grubunun yerleşmesiyle oluşan bileşiklerdir. Konuk atom veya atom grubunun konak türün kristal örgü boşluğuna yerleşmesi sonucunda konak türün elektronik özelliklerinde önemli değişiklik olurken kristal yapısında çok az değişiklik meydana gelmektedir. Dolma sırasında sodyum iyonları örneğin NaMO₂ (burada M=Ni, Fe, Co ve Mn) gibi katot aktif maddenin kristal örgü boşluklarından ayrılarak elektrolit içinden geçtikten sonra anot aktif maddenin (sert karbon gibi) kristal örgüsüne katılanırken, deşarj sırasında bunun tam tersi olmaktadır. Dış devreden ise dolma ve boşalma sırasında sodyum iyon akışını karşılayacak miktarda akım geçmektedir. Kristal yapının çok az değişmesi tepkimenin tersinir olmasına neden olmaktadır. Örneğin;



Tepkimesi tersinir bir tepkime olup renksiz olan WO₃'den aynı kristal yapıya sahip koyu mavi renkli H_xWO₃ içirme bileşiği oluşmaktadır. İçirme bileşikleri, tersinir indirgenme/yükseltgenme tepkimesi vermeleri nedeniyle doldurulabilir pillerde anot veya katot aktif madde olarak kullanılmaktadır. [4]



Şekil 2.1 Bir sodyum iyon pilin çalışma prensibi [5].

Sodyum iyon pillerin maliyeti düşük olmasına karşın sodyumun atom ağırlığı ve standart potansiyeli pilin gerilimini, kapasitesini ve enerji yoğunluğunu düşürmektedir. Sodyum, lityum, potasyum ve magnezyum elementlerinin fiziksel özellikleri tablo 2.1’de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi geçiş metal oksidi ACoO_2 ($\text{A}=\text{Li}$, Na , K ve Mg) pozitif elektrot olarak kullanıldığında Li/LiCoO_2 hücresi Na/NaCoO_2 hücresinden daha yüksek gerilim, kapasite ve enerji yoğunluğuna sahiptir.

Tablo 2.1 Sodyum, lityum, potasyum ve magnezyum elementlerinin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması [6]

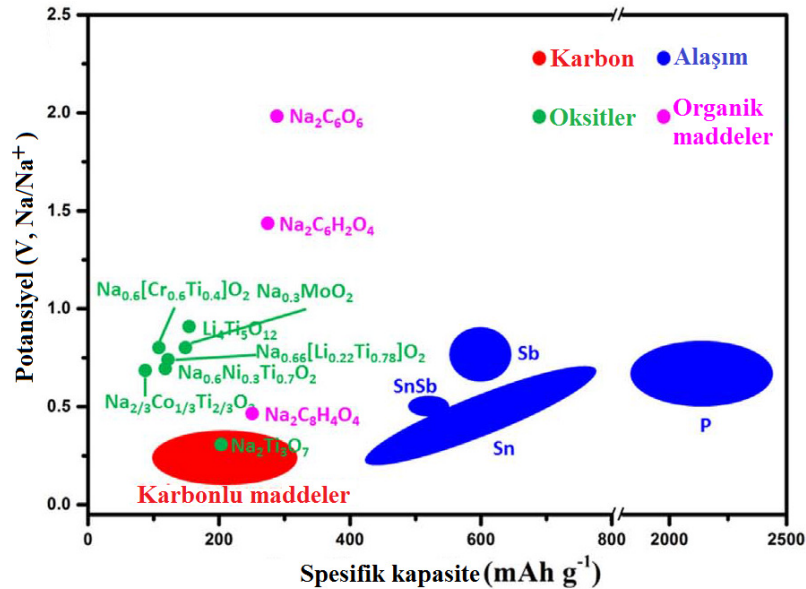
	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}
bağıl atomik kütle	6.94	23.0	39.1	24.31
kütle/elektron oranı	6.94	23.0	39.1	12.16
Shannon iyonik yarıçap ($\text{\AA}$)	0.76	1.02	1.38	0.72
E° (V, SHE)	-3.04	-2.71	-2.93	-1.55
ACoO_2 ile hücre gerilimi/V	4.0	3.5		<3.0
erime noktası/ $^\circ\text{C}$	180.5	97.7	63.4	650.0
metal elektrotların teorik kapasitesi/ mAh g^{-1}	3861	1166	685	2205
metal elektrotların teorik kapasitesi/ mAh cm^{-3}	2062	1131	591	3837
ACoO_2 elektrotların teorik kapasitesi/ mAh g^{-1}	274	235	206	260 ($\text{Mg}_{0.5}\text{CoO}_2$)
ACoO_2 elektrotların teorik kapasitesi/ mAh cm^{-3}	1378	1193		
AClO_4/PC çözeltisinin molar iletkenliği/ $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	6.54	7.16		
PC ’da çözünme enerjisi/ kJ mol^{-1}	218.0	157.3		572.3

Koordinasyon küresi	sekizyüzlü veya dörtyüzlü	Sekizyüzlü veya prizmatik		sekizyüzlü veya dörtyüzlü
bolluk	20 mg kg ⁻¹	23.600 mg kg ⁻¹		
dağılım	%70 Güney amerika	Her yerde		
fiyatı	1kg~25 TL	1kg ~ 0.80 TL		

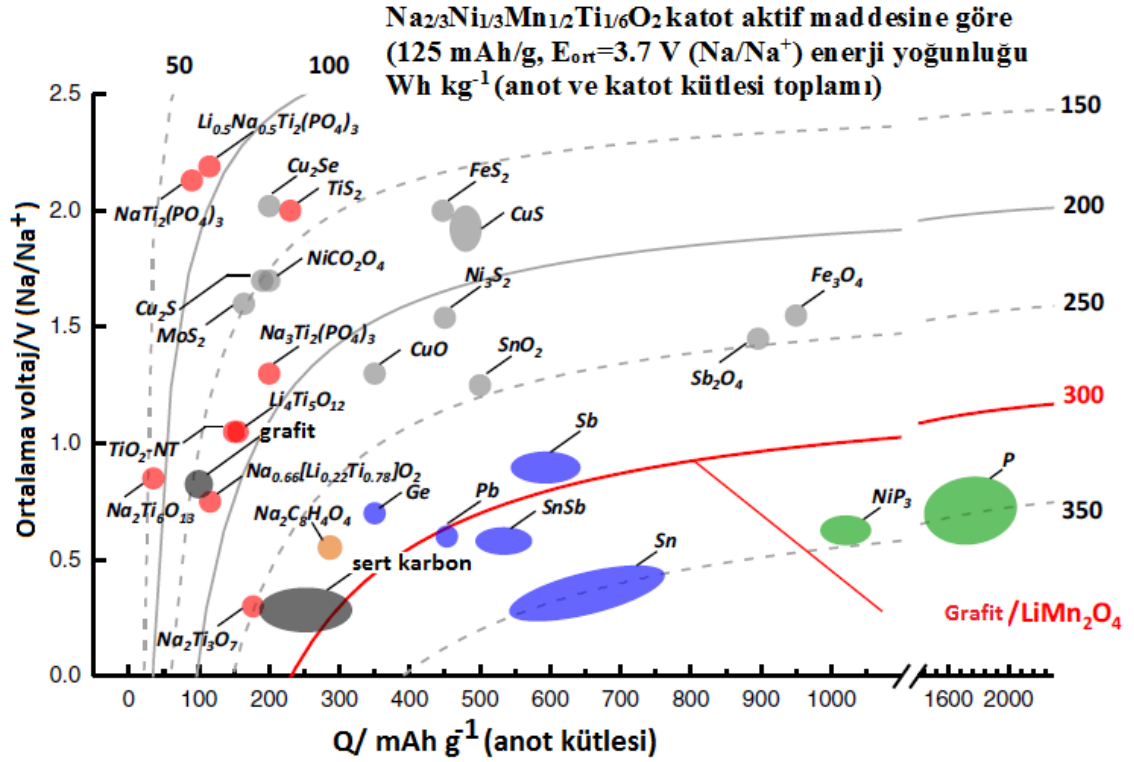
Sodyum iyon piller genel olarak anot, katot, elektrolit ve ayıraçtan oluşmaktadır.

2.2.1 Anot Aktif Maddeler

Metalik sodyum yüksek spesifik kapasiteye (1166 mAhg⁻¹) ve düşük elektrot potansiyeline (standart hidrojen elektroda karşı -2.71 V) sahip olmasına rağmen anot aktif madde olarak kullanıldığı pillerde uzun süreli doldurma/boşalma işlemi, dallı büyümeye ve kısa devreye neden olmaktadır. Kısa devre ile oluşan yüksek akım, aşırı ısınma ve yüksek basınç; patlama ve yangına neden olmaktadır [7]. Diğer taraftan grafit, lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılmasına rağmen sodyumun zayıf bağ oluşturması ve tabakalar arası mesafenin küçük olması nedeniyle sodyum iyon pillerde anot olarak kullanılamamaktadır. Sodyum iyon piller için uygun potansiyel, yüksek tersinir kapasite, yüksek yapısal kararlılık ve düşük maliyetli bir anot aktif maddeye ihtiyaç duyulmaktadır. Şekiller 2.2 ve 2.3’de görüldüğü gibi sodyum iyon pillerde anot aktif madde olarak karbon esaslı maddeler, alaşımlar, oksitler ve organik bileşikler incelenmektedir.



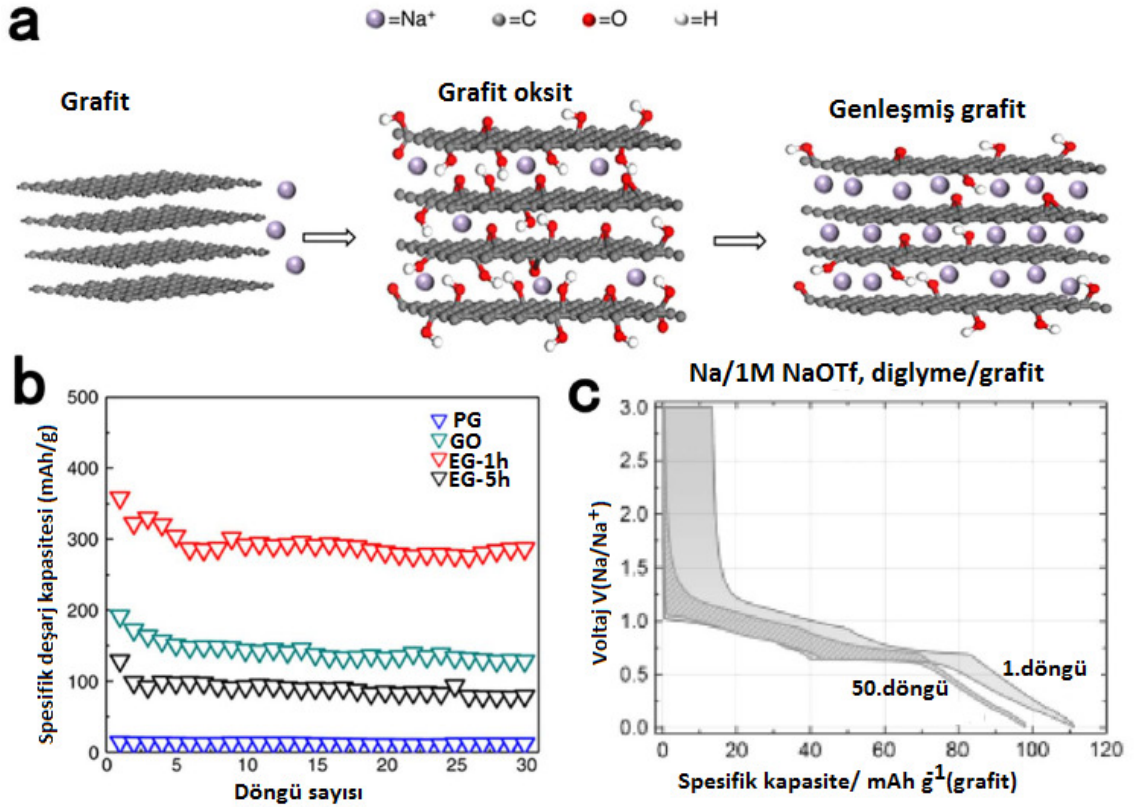
Şekil 2.2 Anot aktif maddelerin kapasite ile potansiyel arasındaki ilişki [7].



Şekil 2.3 anot aktif maddelerin spesifik kapasiteye (mAh/g) karşı ortalama voltaj(V) ve enerji yoğunluğu (Wh/kg) değerleri: siyah daireler karbon içermeye bileşiklerini, kırmızı daireler oksit içermeye bileşiklerini, mavi daireler alaşımları, yeşil daireler fosfor ve fosfürleri ve gri daireler dönüşüm tepkimesi veren oksit ve sülfürleri göstermektedir. Enerji yoğunluğu anot ve katodun toplam kütlesi ve tersinir kapasitesine göre hesaplanmıştır. Hesaplama pozitif elektrot olarak Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}O₂ maddesi kullanılmıştır.

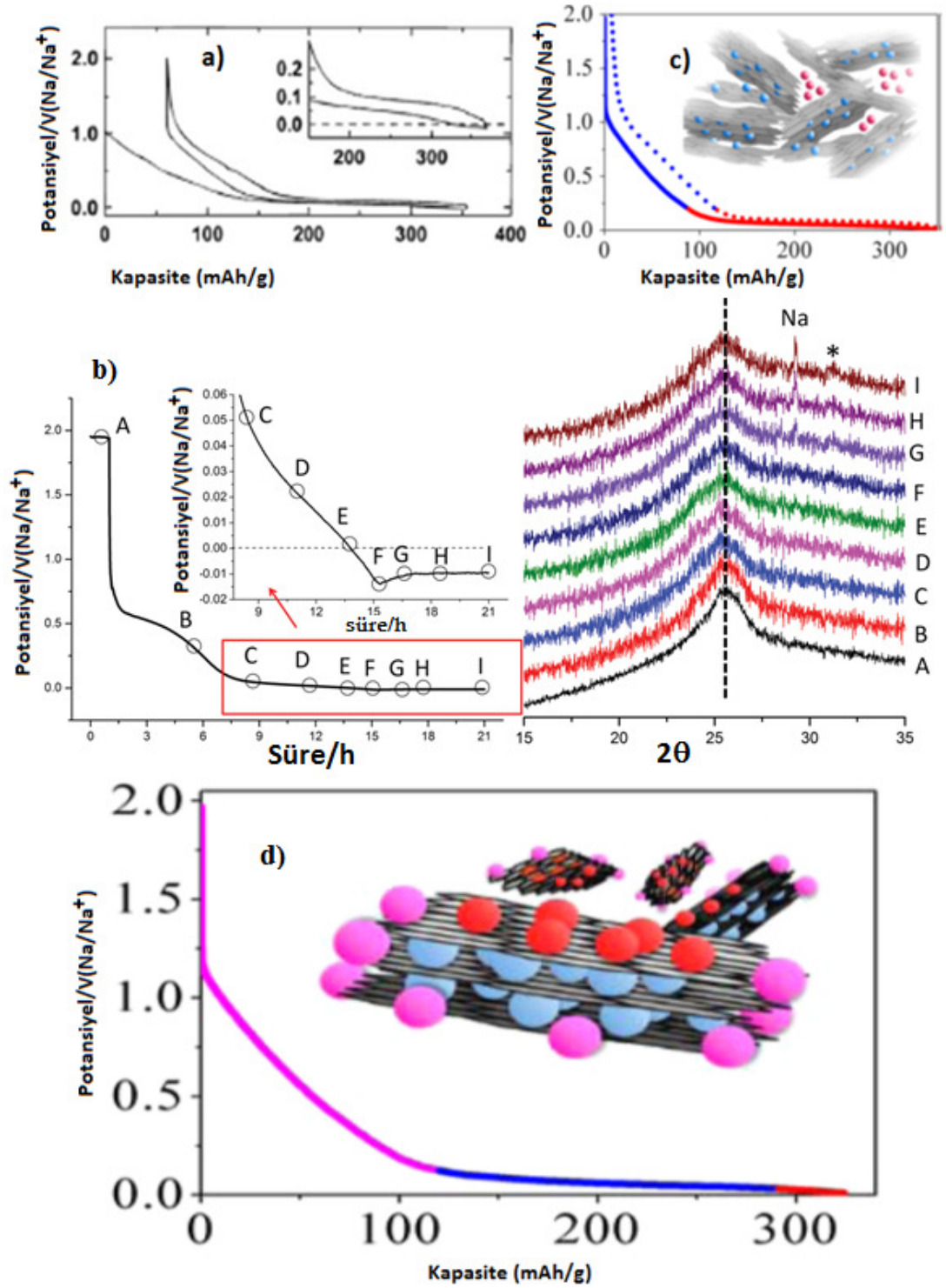
2.2.1.1 Karbon Esaslı Maddeler

Grafitin kapasitesi tabakalar arası mesafeye bağlıdır. Şekil 2.4 b’de görüldüğü gibi yapılan bir çalışmada tabakalar arası mesafesi büyük olan genişletilmiş grafitin kapasitesinin 20 mA g⁻¹ akımda 280 mAh g⁻¹ bulunmuştur [8-9]. Şekil 2.4 c’de görüldüğü gibi uygun bir elektrolit sistemi kullanarak Na⁺ iyonu ve çözücünün birlikte doğal grafit ile içermeye tepkimesi verdiği bulunmuştur [10]. Doğal grafit; eter ve diglyme esaslı elektrolitler ile sırasıyla 150 ve 100 mAh g⁻¹ kapasite değerlerine ulaşmıştır.



Şekil 2.4 a) grafit esaslı maddelerde sodyum depolanması b) Na//PG, GO, EG-1 ve EG-5h hücrelerinin şarj/deşarj döngü kararlılığı c) Na/1M NaOTf, diglyme/grafite hücresinin şarj/deşarj özelliği.

Şekerin pirolizi ile elde edilen sert karbonun potansiyel profilinin yüksek voltajda eğimli ve düşük voltajda plato olmak üzere iki bölgeden oluştuğu ve kapasitesinin 300 mAh g⁻¹ olduğu bulunmuştur (şekil 2.5a) [11].



Şekil 2.5 a)Na//sert karbon hücresinin şarj/deşarj eğrileri b) sert karbonun ilkdeşarj sırasında alınan XRD toz desenleri c)sodyumun sert karbonda kart-ev modeli depolanması d)yeni sodyum depolama mekanizması

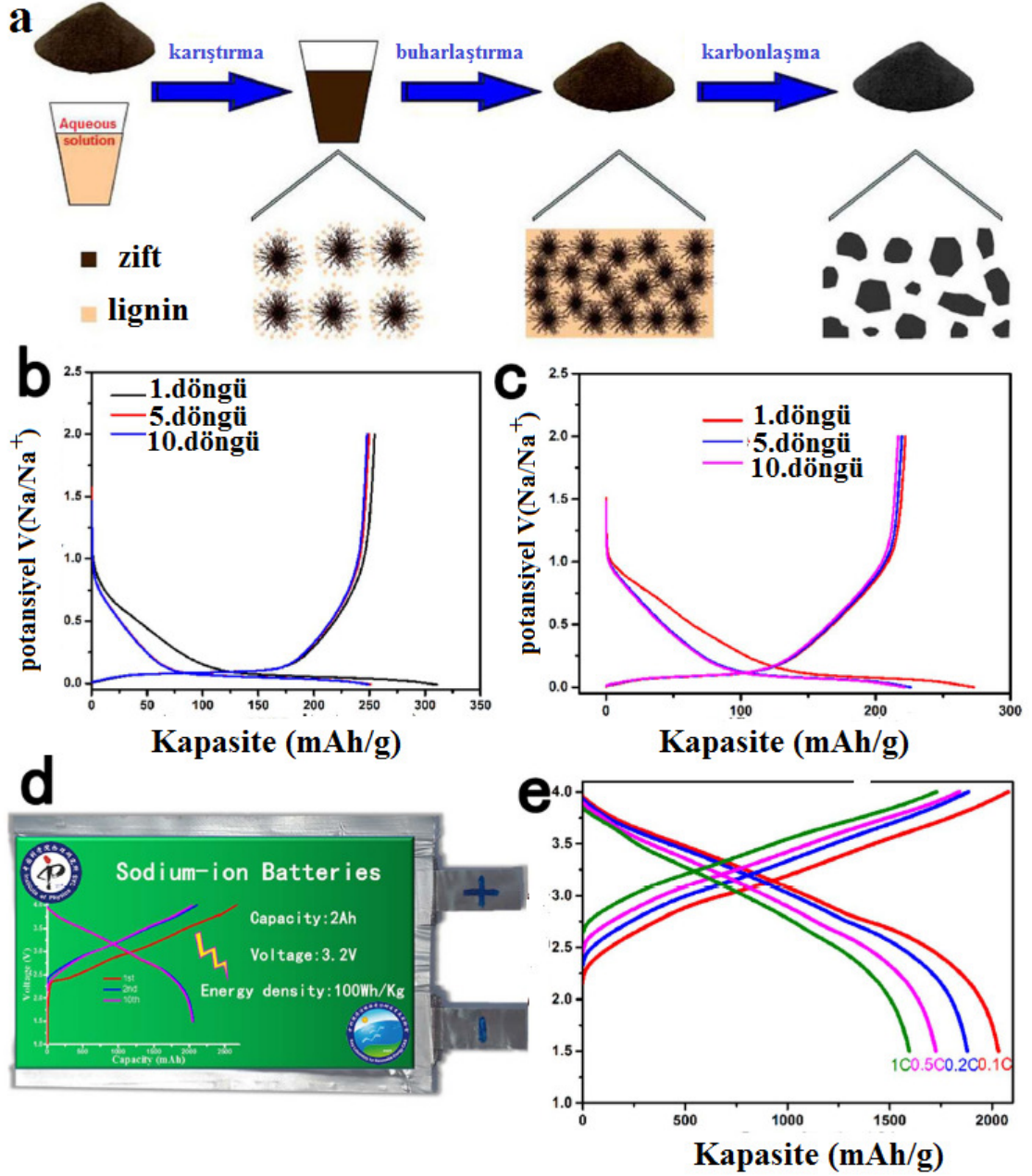
Sert karbon yüksek tersinir kapasite ve düşük voltaj nedeniyle sodyum iyon pillerde en çok araştırılan anot maddesi olmuştur. Aşamalı gözenekli karbon [12], oyuk karbon

nanoküre[13], nanotel[14], N katkılı gözenekli karbon nanoyaprak [15] ve kükürt katkılı karbonun[16] yüksek kapasite ve hızlı kinetiğe sahip olmasına karşın nanoyapıdan kaynaklanan yan tepkimeler nedeniyle düşük Coulombik verim ve şarj/deşarj döngüsü ile kapasite kaybına uğradığı bulunmuştur. Komaba grubu elektroliti optimize ederek döngü performansını önemli oranda artırmıştır [17]. Ağırlıkça 1:1 oranındaki etilen karbonat (EC) ve dietilen karbonat (DEC) çözücü karışımındaki 1M NaClO₄ elektroliti kullanıldığında 240 mAh g⁻¹ tersinir kapasite ve 100 şarj/deşarj döngüsü sonunda düşük kapasite kaybı elde edilmiştir. Hu ve ark. karbonlaşma sıcaklığının şekerden elde edilen sert karbon kürenin mikroyapısı ve elektrokimyasal performansına olan etkisini sistematik olarak incelediğinde; karbonlaşma sıcaklığı ile düşük potansiyeldeki plato kapasitesinin arttığı ve kapalı nanoboşluklara sodyum iyonunun girmesi ile de sert karbonun güç yoğunluğunun azaldığını bulmuşlardır [18].

Son zamanlarda değişik biyokütlelerden elde edilen sert karbon anot maddelerinin yüksek tersinir kapasite, yüksek döngü kararlılığı ve yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu bulunmuştur[19-20-21-22-23-24-25]. Ancak bu biyokütleler düşük karbon içeriği ve toplamadaki güçlük nedeniyle endüstriyel ölçekte sert karbon üretimi için uygun değildir. Sert karbonun endüstriyel üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılan reçineler düşük karbon verimi ve yüksek üretim maliyeti nedeniyle uygun değildir. Sert karbonun maliyeti, büyük ölçekli enerji depolamada düşük maliyetli sodyum pil üretimi için önemli bir engeldir. Yang ve ark. ticari karbon moleküler eleğin başlangıç Coulombic veriminin %73.2 ve kapasitesinin 300 mAh g⁻¹ olduğunu bulmuştur[26]. Karbon moleküler eleğin büyük ölçekte ticari olarak bulunması, sodyum iyon pillerin ticarileşmesinde büyük potansiyel oluşturmaktadır.

Yumşak karbon ve sentetik grafit üretiminde yaygın olarak kullanılan zift, yüksek karbon verimi ve düşük maliyeti nedeniyle önemli bir karbon kaynağıdır. Ziftten üretilen karbonun düşük kapasite ve düşük Coulombic verime sahip olduğu bulunmuştur. Hu ve ark., sert ve yumşak karbon kaynakları karışımından elde edilen karbonun yüksek kapasite, yüksek döngü kararlılığı ve yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğunu bulmuşlardır. Örneğin kütlece 3/7 oranında zift ve fenolik reçine karışımından elde edilen karbonun 284 mAh g⁻¹ kapasite, yüksek döngü kararlılığı, %88 başlangıç Coulombic verime ve yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu bulunmuştur [27].

Başlangıç maddesi olarak ucuz ve bol bulunan lignin ile zift karışımı kullanıldığında daha ucuz olan sert karbon üretilebilir (şekil 2.6 a ve b)[28].



Şekil 2.6 a) zift ve ligninden amorf karbon üretim şeması b) ziftten üretilen amorf karbonun şarj/deşarj eğrisi c) antrasitten türetilen yumşak karbonun şarj/deşarj eğrisi d) kese tipi pilin şarj/deşarj eğrisi e) 0.1C-1.0C arası akım yoğunluğunda antrasitten elde edilen karbon anot içeren kese tipi pilin şarj/deşarj eğrisi

En önemli enerji kaynaklarından biri olan kömür; ucuz, bol ve yaygın olarak bulunmaktadır. Antrasitten türetilen karbon anot kullanılarak yapılan kese tipi bir sodyum iyon pilinin yüksek döngü kararlılığı, yüksek güç yoğunluğu, 100 Wh kg⁻¹ enerji yoğunluğu ve karbon anotlar arasında en iyi performans/maliyet oranına (tablo 2.2) sahip olduğu bulunmuştur (şekil 2.6 c-e) [29]. Hazırlanan kese tipi pil üzerinde yapılan çivi,

kısa devre ve aşırı şarj testleri pilin güvenli olduğunu göstermiştir. Ayrıca antrasitin karbon içeriği yüksek ve safsızlığının düşük olması nedeniyle çevreye olan etkisi azdır.

Tablo 2.2 Karbon başlangıç maddelerinin ücreti, karbon verimi, kapasitesi ve ücret/performans oranı

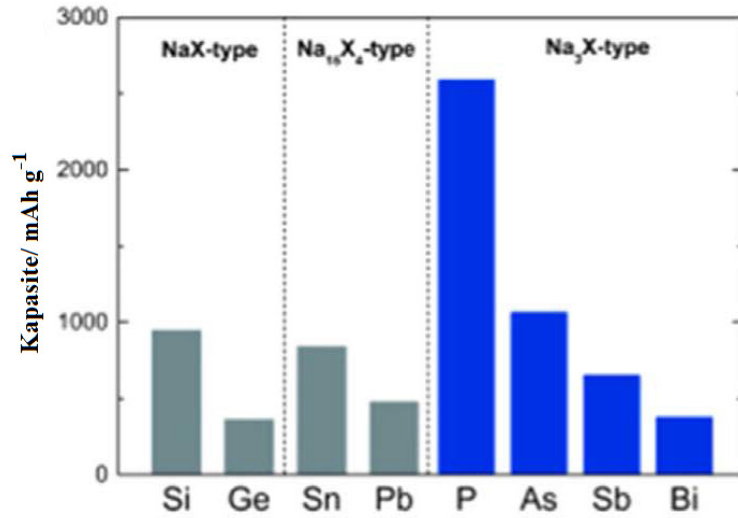
başlangıç maddesi	hidrokarbonlar	reçine	zift	grafit	antrasit
ücret (\$/ton)	300	2000	300	500-2000	50-200
karbon verimi (%)	10	40	60	100	90
karbon ücreti(\$/ton)	3000	5000	500	500-2000	55-222
Kapasite (mAh g ⁻¹)	300	300	85	350 (Li için)	222
Ücret/performans oranı (10 ⁻³ \$/Ah)	10	16.7	5.9	1.4-5.7	0.2-1.0

Sert karbonun sodyum depolama mekanizması belli değildir ve bu konuda bazı zıt görüşler bulunmaktadır. Dahn ve ark. ortam içi küçük açı X-ışını saçılma (SAXS) tekniği kullanarak sodyum depolama mekanizmasını incelediklerinde voltaj profilindeki eğimli ve plato bölgelerinin sodyumun sırasıyla sert karbonun tabakalar arasına yerleşmesi ve nanogözeneklerde adsorpsiyon/desorpsiyonuna karşılık geldiği sonucuna ulaşmışlardır. Raman spektroskopisi ile yapılan araştırmada karbonun G bandının eğimli voltaj bölgesinde kaydığı ve plato bölgesinde değişmediği bulunmuştur. G bandının kayması sodyumun tabakalar arasına giriş/çıkış yaptığını ve G bandının kaymaması ise sodyumun nanogözeneklerde nano boyutlu külçeler oluşturduğunu göstermektedir [30]. Kang ve ark. sodyum depolama mekanizmasının amorf karbon yapısına bağlı olarak kemisorpsiyon/fizyosorpsiyon ve içerme tepkimesi ile nanoküme oluşumu arasında değiştiğini ve tam deşarj yapıldığında sodyum nanokümelerin varlığını gözlemlemişlerdir [31]. Sonraları Tarascon ve ark. (şekil 2.5b) sodyum depolama mekanizmasını üç kısma ayırmışlardır: i)heteroatomların (O'nin yüksek potansiyel oluşturması nedeniyle genelde N) oluşturduğu kusurlu konumlara Na⁺ iyonunun yerleşmesi ii)0.1-1.0V arasında eğimli voltaj bölgesinin oluşmasına karşılık gelen düzensiz izole grafen üzerine Na⁺ iyonunun adsorpsiyonu ve iii)0.1V civarında mezogözeneklerin dolması[32]. Ji ve ark. (şekil 2.5d) voltaj profilinin yüksek voltajlı eğimli bölgesinin kusurlu konumlara sodyumun birikmesi ve düşük voltajlı plato bölgesinin ise büyük oranda içerme tepkimesi ve küçük oranda sodyumun gözenek yüzeyine adsorpsiyonu ile ilişkili olduğunu açıklamışlardır [33]. Yapılan yorumlardan voltaj profilinin 0.1V üzerindeki bölgede düzensiz grafen tabakalarının kenar ve kusurlarında sodyum adsorpsiyonunun olduğu ve 0.1V altındaki

plato bölgesinde ise sodyumun nano boşluklara tek katmanlı olarak biriktiği sonucu çıkarılabilir.

2.2.1.2 Alaşımlar

Alaşımlar; düşük potansiyel ve yüksek teorik kapasite nedeniyle lityum iyon ve sodyum iyon piller için ilgi çeken anot maddeleridir (Şekil 2.7). Çevre dostu ve bol bulunan silisyum; 3580 mAh g^{-1} kapasite ile lityum iyon pillerde grafit anot yerine geçebilecek olan en cazip anot maddesidir [34]. Silisyum ve germanyum sodyum iyon piller için elektrokimyasal olarak aktif değildir. Kurşun ve bizmut; sodyum ile alaşım oluşturarak teorik kapasiteye yaklaşmasına karşın 2.50 ve 3.65 kat hacim genleşmesi nedeniyle kapasite kaybına uğramaktadır [35- 36]. Yaygın olarak çalışılan alaşımlar Sn, Sb ve P alaşımlarıdır.



Şekil 2.7 Alaşım anotların faz diyagramlarından hesaplanan teorik kapasitesi[37]

Komaba ve ark., poliakrilat (PAA) bağlayıcı ile Sn anodun kapasitesini düşük akım yoğunluğu ve 20 döngüde 500 mAh g^{-1} olarak bulmuşlardır. [38]. Elektrolite küçük miktar flor etilen karbonat (FEC) eklendiğinde PAA bağlayıcılı Sn elektrodun performansının arttığı bulunmuştur [39]. Chen ve ark., gözenekli nanokafes/Sn kompozit anodun 40 mA g^{-1} akım yoğunluğunda 828 mAh g^{-1} kapasite, yüksek güç yoğunluğu ve düşük kapasite kaybına sahip olduğunu bulmuşlardır [40].

Bilyalı değirmen ile hazırlanan Sb/C kompozit anodun 610 mAh g^{-1} kapasiteye sahip olduğu ve elektrolite %5 oranında FEC eklendiğinde ise kapasite kaybının azaldığı bulunmuştur [41]. Başka bir çalışmada mikrokristal Sb anodun C/10 akım yoğunluğunda 600 mAh g^{-1} ve 4C akım yoğunluğunda 500 mAh g^{-1} kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur [42].

Fosfor; anod maddeleri arasında 2600 mAh g^{-1} ile en yüksek teorik kapasiteye sahiptir ve kapasite kaybı yüksektir [43-44]. PAA bağlayıcılı P/C kompozitinin 1890 mAh g^{-1} tersinir kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur [45].

Alaşım anotlarda temel problem; şarj/deşarj sırasında gerçekleşen hacim değişiminin kompozit elektrodun çatlaması, tozlaşma, elektrik temassızlık ve kapasite kaybına neden olmasıdır.

2.2.1.3 Oksitler

Metal oksitler; uygun potasiyel, güvenli ve yüksek volumetrik kapasitesi nedeniyle ilgi çeken anot maddeler sınıfıdır. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ anot maddesinin 200 mAh g^{-1} kapasite, 0.3 V potansiyel, düşük başlangıç Coulombic verime ve zayıf döngü performansına sahip olduğu bulunmuştur [46]. Bilyalı değirmen ile hazırlanan $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ /karbon siyahı kompozitinin kapasite ve kapasite korunması bakımından daha iyi olduğu bulunmuştur [47]. Termodinamik ve kinetik çalışmalar; $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ anot maddesinin özelliklerinin tanecik boyutu ile ilişkili olduğu ve nanoboyutlu $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ maddesinin yüksek kapasiteye ve zayıf döngü performansına sahip olduğu bulunmuştur.

P2 tipi tabakalı metal oksitlerden $\text{Na}_{0.66}[\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}]\text{O}_2$ maddesinin ortalama 0.75 V potansiyel, 116 mAh g^{-1} kapasiteye, yüksek döngü performansına ve şarjdeşarj sırasında %0.77 hacim değişimine sahip olduğu bulunmuştur [48].

2.2.1.4 Organik Bileşikler

Organik maddeler; geniş bir redoks potansiyel aralığına sahip olması, çok elektronlu tepkimeler vermesi, zengin biyokütle kaynağından elde edilmesi ve geri dönüşümün kolay olması nedeniyle ilgi çeken anot maddeler grubunda yer almaktadır. $\text{C}=\text{O}$ bağları içeren organik anot maddelerde Na (veya Li) ile $\text{C}=\text{O}$ bağı arasındaki tepkime ile nenrjinin depolanması gerçekleşmektedir. Hu ve ark. disodyum tereftalatın ($\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$) ortalama 0.45 V , 250 mAh g^{-1} kapasite ve yüksek döngü performansı gösterdiği bulunmuştur [49]. Al_2O_3 ile kaplandığında $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ maddesinin Coulombik verim, güç yoğunluğu ve döngü performansının arttığı bulunmuştur.

Hong ve ark., benzen karboksilat grubuna değişik fonksiyonel gruplar ekleyerek hazırladıkları disodyum tereftalat türevlerinin ortalama potansiyel, kinetik ve termodinamik özellikler bakımından farklı olduğunu bulmuşlardır [50]. $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6/\text{C}$ kompozitinin $1\text{-}2.9 \text{ V}$ voltaj aralığında 270 mAh g^{-1} kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur [51]. Hu ve ark., $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ nanokompozitinin 259 mAh g^{-1} kapasite, %88 başlangıç Coulombik verim ve yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu bulmuşlardır [52].

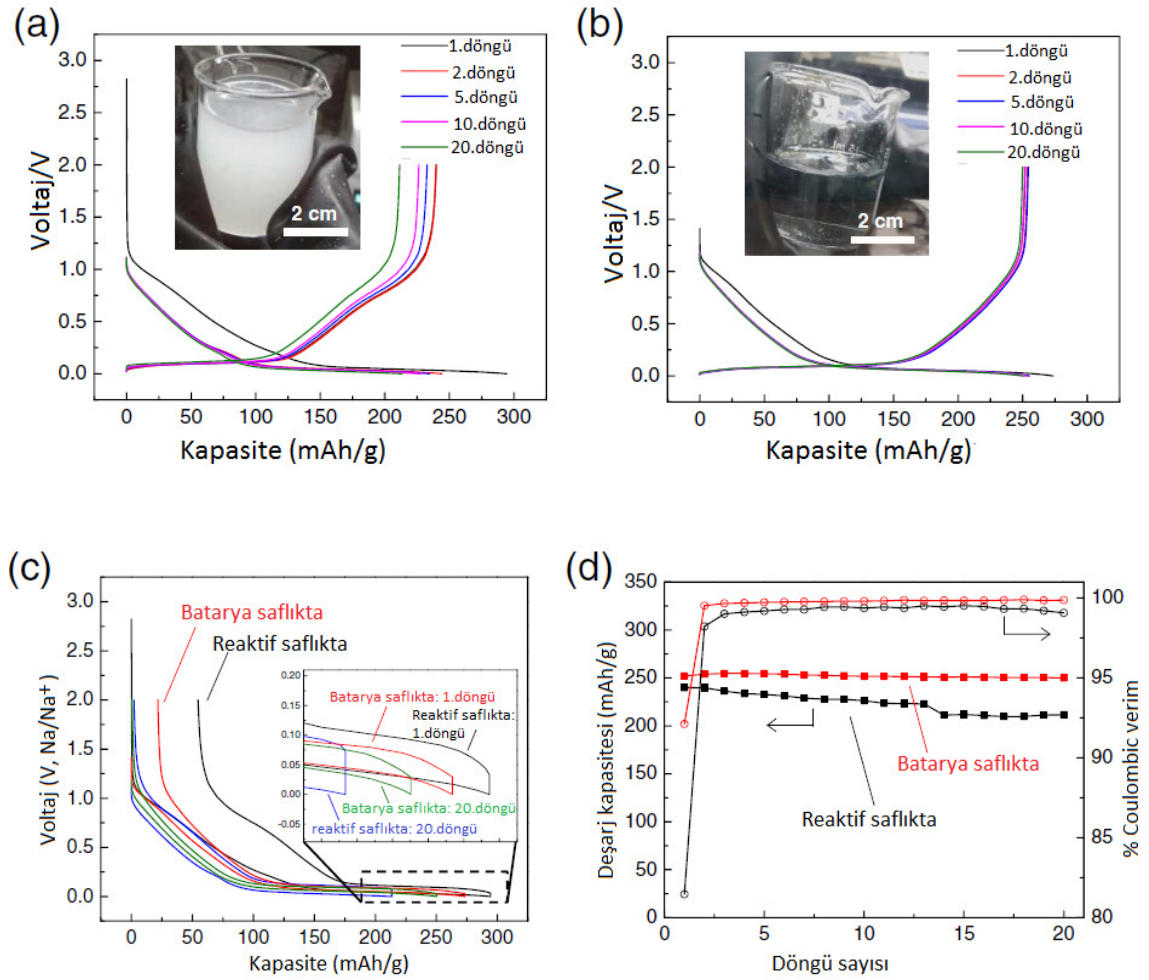
Bu nanokompozit sahip olduğu yüksek voltaj (1.4 V) nedeniyle katı elektrolit ara yüz filmi oluşturmaz, güvenli, yüksek ilk Coulombik verim ve güç yoğunluğuna sahiptir.

2.2.2 Elektrolitler

Sodyum iyon pillerin döngü performansı yüksek saflıkta elektrolit kullanarak artırılabilir. Grafitin lityum iyon pillerde kullanılabilmesi katı-elektrolit ara yüz (SEI) pasivasyon filminin oluşmasına bağlıdır. Pil performansı SEI filminin kalitesi ve SEI film kalitesi de çözücü, lityum tuzu ve katkı maddesinden oluşan yüksek saflıktaki elektrolit ile ilişkilidir [53]. Günümüzde çalışma sıcaklığı, gerilim sınırları, güç yoğunluğu, alaşım elektrotlar, LiMn_2O_4 ve mangan çözünmesinin önlenmesi gibi istenen performans, uygulama ve kullanılan elektrot maddeleri için müşteri talebine uygun lityum iyon pil elektroliti geliştirilmektedir. Lityum iyon pillerde kullanılan ticari elektrolitler çok sayıda katkı maddesi içeren bir karışımdır.

Sodyum iyon pillerde kullanılan ilk elektrolit Na/TiS_2 hücresi için 1.1M NaI PC ve 0.86M NaPF_6 PC çözeltileri [54] ve $\text{Na}/\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ hücresi için 1M NaClO_4 PC çözeltisidir [55]. Poli(p-fenilen)- Na_xPb kompozit/ $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ ve $\text{Na}_x\text{Pb}/\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ piller için 1M NaPF_6 dimetil eter çözeltisi kullanıldı [56-57]. Alcantra ve ark. elektrolit tuzlarının karbon esaslı anot maddelerin elektrokimyasal özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir [58]. Na/NaClO_4 , EC:DMC (hacimce 1:1)/yumşak karbon hücrelerinin Na/NaPF_6 , EC:DMC (hacimce 1:1)/yumşak karbon hücrelerinden daha büyük tersinir kapasite gösterdiği rapor edilmiştir. Ponrouch ve ark., 1M NaClO_4 EC:PC (ağırlıkça 1:1) elektrolitinin 1M NaPF_6 EC:PC elektrolitine kıyasla daha büyük tersinir kapasite, daha küçük başlangıç tersinmez kapasite ve daha küçük polarizasyon oluşturduğunu bulmuşlardır [59]. Başka bir çalışma grubu bunun tersine düğme tipi pil ile yaptığı ölçümlerde 1M NaPF_6 PC ve $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ PC çözeltilerinin 1M NaClO_4 PC çözeltisine göre daha büyük tersinir kapasite ve daha iyi döngü performansı verdiğini bulmuşlardır [60-61]. Ölçüm sonuçlarının farklı olmasının nedeni araştırma gruplarının kullandığı ineert gaz kabinin kirlilik düzeyi ve elektrolit saflığının farklı olmasından kaynaklanabilir. Genelde elektrolit tuzu saflığının lityum iyon pil ve sodyum iyon pil performansını önemli derecede etkilediği bilinmektedir. LiPF_6 tuzunda bulunan su, HF üreterek lityum iyon pilin performansını düşürmektedir. Yapılan bir araştırmada şekil 2.8’de görüldüğü gibi Sigma-Aldrich marka ve %98 saflıktaki NaPF_6 tuzundan kurutmadan hazırlanan 1M NaPF_6 PC (%99.5) çözeltisinin bulanık ve batarya saflıktaki 1M NaPF_6 PC çözeltisinin (Kishida Chemical) ise berrak olduğı gözlemlenmiştir.

Bulanık elektrolit kullanan Na//sert karbon pilinin berrak elektrolit kullanan Na//sert karbon pile göre tersinir kapasite, başlangıç Coulombic verim ve döngü performansının daha düşük ve polarizasyonunun daha büyük olduğu bulunmuştur (şekil 8c ve d). Her iki elektrolit için bağlayıcı olarak sodyum poliakrilat (PANa) kullanılmıştır [62]. Sodyum poliakrilatın sert karbonun yüzeyini kaplayarak poly(vinylidene fluoride) (PVdF) bağlayıcısına göre daha iyi pasivasyon oluşturduğu bulunmuştur [63]. Elektrolit çözeltisi hem negatif hem de pozitif elektrot ve sodyum metal karşıt elektrodun performansına etki etmektedir. Sonuç olarak patlayıcı özellik gösteren NaClO_4 yerine yüksek saflıkta NaPF_6 tuzu kullanılmalıdır. Yüksek saflıkta tuz kullanarak 2M ve daha yüksek derişimde elektrolit çözeltisi hazırlamak mümkündür.



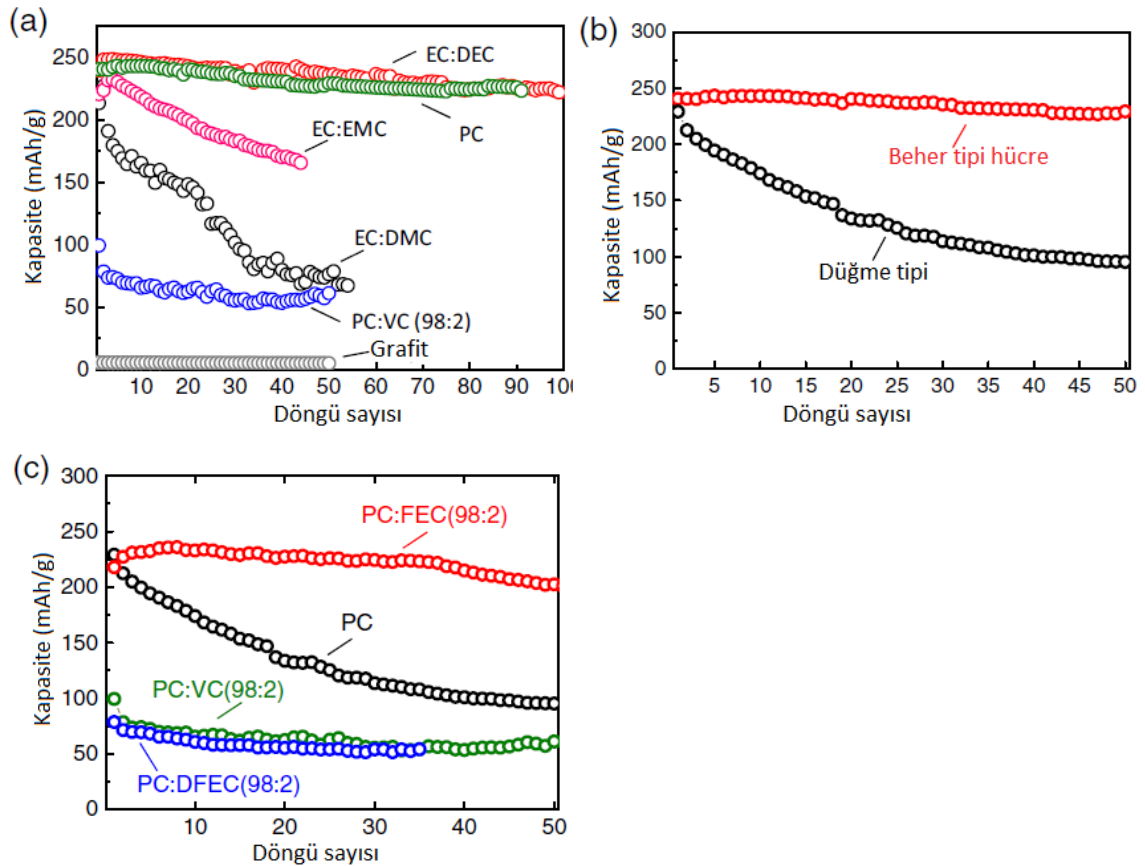
Şekil 2.8 Na//sert karbon hücrelerinin 25 mA/g akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri **a)**reaktif saflıkta 1M NaPF_6 PC **b)**batarya saflıkta 1M NaPF_6 PC **c)**polarizasyon ve şarj/deşarj eğrilerinin karşılaştırılması **d)**deşarj kapasitesinin şarj/deşarj döngü sayısı ile değişimi. a ve b grafiklerine elektrolit çözeltilerinin fotoğrafları yerleştirilmiştir.

Elektrolit çözücülerinin de sodyum iyon pillerin elektrokimyasal performansına etki ettiği bilinmektedir. Bu amaçla EC:DMC, DME, tetrahydrofuran (THF) ve EC:THF çözücülerini kullanarak hazırlanan 1M NaClO₄ çözeltilerinin kullanıldığı Na//sert karbon pilinin elektrokimyasal özellikleri araştırıldığında THF esaslı elektrolitin en büyük tersinir kapasite ve döngü performansı gösterdiği bulunmuştur [64]. Ancak 1M NaClO₄ THF çözeltisi ile PC, DMC, DEC, DME ve triglyme çözücülerinden hazırlanan 1M NaClO₄ çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları karşılaştırıldığında 1M NaClO₄ THF çözeltisinin 4.26 V potansiyel değerinin üzerinde yüksek yükseltgenme akımı verdiği gözlenmiştir. Bu durum 1M NaClO₄ THF çözeltisinin yükseltgenmeye karşı kararsız olduğunu göstermektedir [65]. Şekil 2.9a'da görüldüğü gibi başka bir çalışmada PC, EC:DEC (hacimce 1:1), EC:EMC (hacimce 1:1), EC:DMC (hacimce 1:1) ve PC:VC (hacimce 98:2) çözücülerini kullanarak hazırlanmış 1M NaClO₄ çözeltilerinin elektrolit olarak kullanıldığı beher tipi Na//sert karbon pillerinin elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde PC ve EC:DEC çözeltilerinin kullanıldığı pillerin döngü performansının diğerlerinden daha iyi olduğu bulunmuştur [66-67]. Bu durum pasivasyonun kararlılığı ile ilişkilidir. Ponrouch ve ark., NaClO₄ ve değişik çözücüler ile hazırlanan çözeltilerin viskozite ve iyonik iletkenliği ile bunların kullanıldığı Swagelok tipi Na//sert karbon hücrelerinin elektrokimyasal özelliklerini incelediklerinde, 1M NaClO₄/EC:PC:DMC (ağırlıkça 45:45:10) çözeltisinin kullanıldığı Na//sert karbon hücrelerinin PC, EC_{0.5}:PC_{0.5}, EC_{0.5}:DME_{0.5}, EC_{0.5}:DMC_{0.5}, EC_{0.5}:DEC_{0.5}, EC_{0.4}:PC_{0.4}:DEC_{0.2}, EC_{0.4}:PC_{0.4}:DEC_{0.2}, EC_{0.4}:PC_{0.4}:DMC_{0.2} ve EC_{0.45}:PC_{0.45}:DMC_{0.1} çözücülerinden hazırlanmış 1M NaClO₄ çözeltilerinin kullanıldığı Na//sert karbon hücrelerinden daha yüksek tersinir kapasite ve güç yoğunluğuna sahip olduğunu bulmuşlardır [68-69]. Ancak NaClO₄ tuzunun patlayıcı özelliği nedeniyle NaClO₄ esaslı elektrolitler, ticari pillerde kullanılamaz. Sert karbon/1M NaPF₆ (%98, Aldrich) EC_{0.45}:PC_{0.45}:DMC_{0.1}/Na₃V₂(PO₄)₂F₃ hücresinin sert karbon/1M NaClO₄ (%98, Aldrich) EC_{0.45}:PC_{0.45}:DMC_{0.1}/Na₃V₂(PO₄)₂F₃ hücresine göre daha fazla polarizasyon gösterdiği bulunmuştur. Yüksek polarizasyonun NaPF₆ tuzunun safsızlığından kaynaklanmış olduğu düşünülmektedir.

Şekil 2.9b'de görüldüğü gibi yüksek saflıkta elektrolit kullanarak yapılan bir çalışmada beher tipi Na/1M NaClO₄ PC/sert karbon hücresinin döngü performansının düğme tipi Na/1M NaClO₄ PC/sert karbon hücresinden daha iyi olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni elektrolitin şarj/deşarj döngüsü sırasında bozulması ve düğme tipi pildeki elektrolit miktarının (0.2 mL) bozulan elektroliti karşılamada yetersiz ve beher tipi pildeki elektrolit

miktarının (10 mL) ise yeterli olmasıdır [70]. Bu durum elektrolit miktarının önemli olduğunu göstermektedir.

Şekil 2.9’de görüldüğü gibi pil performansına etki eden diğer önemli bir bileşen ise elektrolit katkı maddesidir. Yapılan bir araştırmada 1M NaClO₄ PC elektrolitine hacimce %2 oranında katılan floroetilen karbonat (FEC), transdifloroetilen karbonat (DFEC) ve vinilen karbonat (VC) katkı maddelerinin düğme tipi Na/sert karbon hücresinin elektrokimyasal özelliklerine olan etkisi incelendiğinde; FEC katkı maddesinin döngü performansını önemli derecede iyileştirirken diğer katkı maddelerinin önemli bir etkisinin olmadığı bulunmuştur [70]. 1M NaClO₄ EC:DEC ve 1M NaPF₆ EC:DEC ve NaClO₄ PC çözeltilerine FEC katkı maddesi eklendiğinde Sn₄P₃ alaşımı [71], Sb/C kompozit [72] ve fosfor [73] anot maddelerinin döngü performansının arttığı bulunmuştur. Alaşımların şarj deşarj sırasında büyük hacim değişimine uğradıkları bilinmektedir. Elektrolit katkı maddesinin yüzey pasivasyon filmini kararlı hale getirdiği düşünülmektedir.

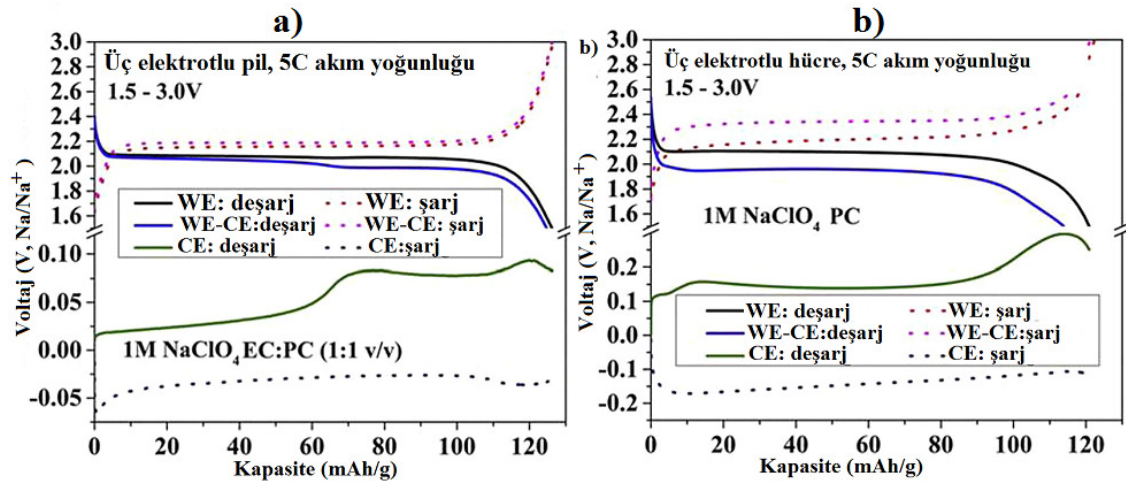


Şakıl 2.9 a)beher tipi Na/1M NaClO₄, değişik çözücüler/sert karbon hücre kapasitelerinin şarj/deşarj döngü sayısı ile değişimi b)düğme ve beher tipi Na/1M NaClO₄ PC/sert karbon hücrelerin 25 mAh/g akım yoğunluğunda deşarj kapasitelerinin döngü sayısı ile değişimi c)katkı maddesiz ve FEC katkı maddesi eklenmiş düğme tipi Na/1M

NaClO₄ PC/sert karbon hücrelerin 25 mAh/g akım yoğunluğunda deşarj kapasitelerinin döngü sayısı ile değişimi

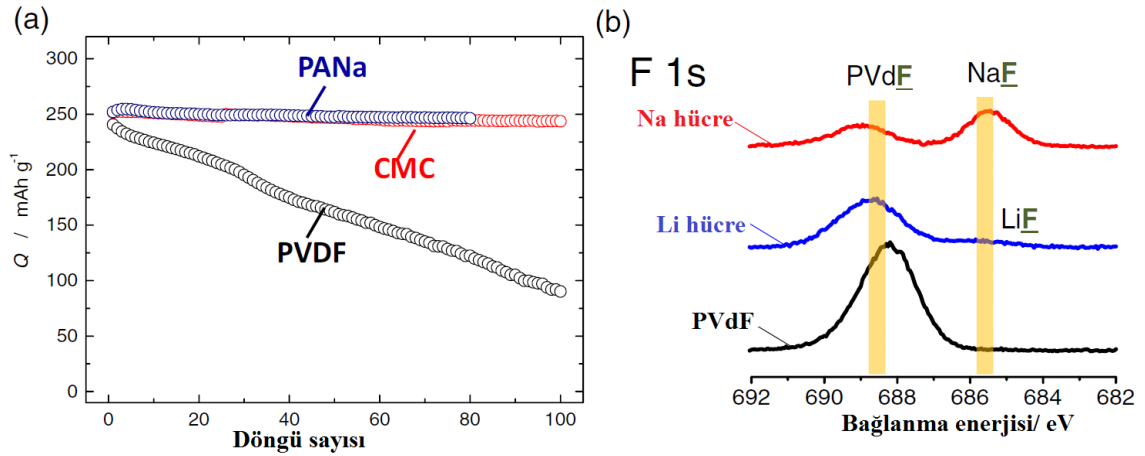
NaPF₆ PC çözeltisine ağırlıkça %2 oranında eklenen FEC veya VC katkı maddesinin Na//O₃-Na_{0.82}Mn_{1/3}Fe_{2/3}O₂ hücresinin döngü performansını önemli derecede artırdığı bulunmuştur [74]. Katkı maddesinin döngü performansına olan etkisi gözlenmesine rağmen pil performansının değerlendirilmesinde tuzun (özellikle NaPF₆) saflığı ve katkı maddesinin metalik sodyuma olan etkisinin de dikkate alınması gerekmektedir.

Elektrolit çözeltisinin kalitesi, yarım hücrelerde Na metal karışt elektrodun elektrokimyasal özelliğine etki etmektedir. Na/1M NaClO₄ EC:PC (hacimce 1:1)/NaTi₂(PO₄)₃ yarım hücresi 5C akım yoğunluğunda şarj/deşarj edildiğinde Na karışt elektrodun polarizasyonundaki artış nedeniyle 65 mAh g⁻¹ civarında voltaj polarizasyon basamağı gözlenirken; 1M NaClO₄ PC elektroliti durumunda polarizasyon basamağının olmadığı gözlenmiştir (şekil 2.10 a ve b) [75]. PC ve EC:PC elektrolitleri durumunda; 5C akım yoğunluğunda Na metal karışt elektrodu önemli derecede voltaj polarizasyonu göstermektedir. Yüksek akım yoğunluğu ve sert karbon gibi 0V (Na/Na⁺) düşük potansiyele sahip maddeler durumunda elektrokimyasal özellikler dikkatli şekilde değerlendirilmelidir [76].



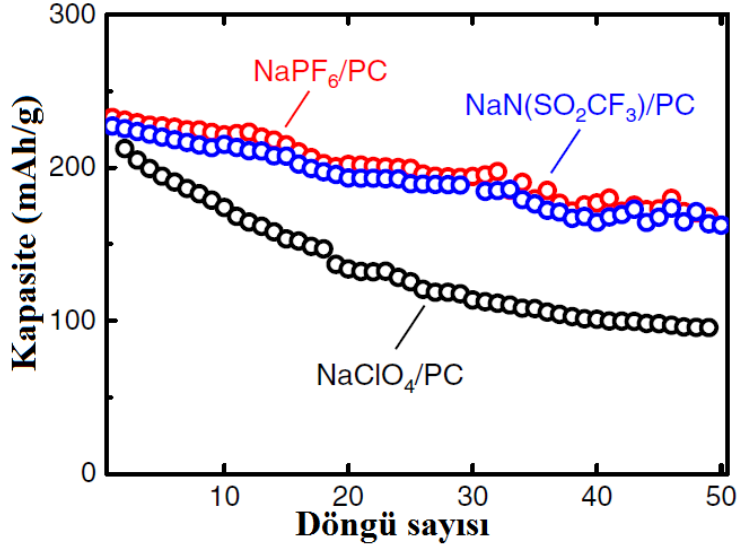
Şekil 2.10 Metalik sodyumun karışt ve referans elektrot, NaTi₂(PO₄)₃ maddesinin çalışma elektrotu ve a) 1M NaClO₄ EC:PC ve b) 1M NaClO₄ PC çözeltilerinin elektrolit elektrolit olarak kullanıldığı üç elektrotlu hücrenin 5C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri [77]. Elektrokimyasal performansı etkileyen bir başka bileşen elektroaktif maddeler için kullanılan bağlayıcılardır. Na iyon pillerin şarj/deşarjı sırasında sert karbon elektrotlar için kullanılan PVdF bağlayıcısından flor ayrılarak NaF ve sert karbon oluşumu ile birlikte kapasite kaybı gerçekleşmektedir. Şekil 2.11 a 'de görüldüğü gibi Na/1M NaPF₆ PC/sert

karbon yarım hücresinin döngü performansı kullanılan bağlayıcıya göre değişmektedir. FEC katkı maddesinin kullanılmadığı PVdF bağlayıcısı durumunda şarj/deşarj sırasında önemli derecede kapasite kaybı gerçekleşmektedir. Sodyum karboksimetil selüloz (CMC) ve sodyum poliakrilat (PANA) bağlayıcılar kullanıldığında ise yarım hücrenin döngü performansı ve Coulombic verimin yüksek olduğu bulunmuştur. Florsuz 1M NaClO₄ PC elektrolit çözeltisinin kullanıldığı Na/sert karbon hücresinde PVdF'den florun ayrıldığı ve NaF oluştuğu şekil 2.11 b'deki X-ışını fotoemisyon spektrumundan görülmektedir. Aynı spektrumdan florsuz 1M LiClO₄ PC elektrolit çözeltisinin kullanıldığı Li/sert karbon hücresinden florun ayrılarak LiF tuzunun oluşmadığı anlaşılmaktadır. Li/sert karbon hücresinden florun ayrılarak LiF tuzunun oluşmamasının nedeni negatif Li içerme elektrodu yüzeyinde kararlı SEI filminin oluşmasıdır [78].



Şakil 2.11 a)CMC, PANA ve PVdF bağlayıcılarının kullanıldığı Na/1M NaPF₆ PC/sert karbon yarım hücrelerinin döngü performansı. b)şarj/deşarj döngü öncesi ve ilk döngü sonrası Na/NaClO₄ PC/sert karbon ve Li/LiClO₄ PC/sert karbon hücrelerindeki sert karbonun X-ışını fotoemisyon spektrumu [79]

NaPF₆ and NaN(SO₂CF₃)₂ gibi flor içeren elektrolitlerin döngü performansının florsuz elektrolitlerden daha iyi olması, PVdF bağlayıcı yerine flor içeren tuzların bozularak iyi bir pasivasyon film oluşturmamasından kaynaklanmaktadır (şekil 2.12).



Şekil 2.12 1M NaPF₆ PC, 1M NaN(SO₂CF₃) PC ve 1M NaClO₄ PC elektrolitlerinin kullanıldığı Na/sert karbon yarım hücrelerin döngü performansı [80]

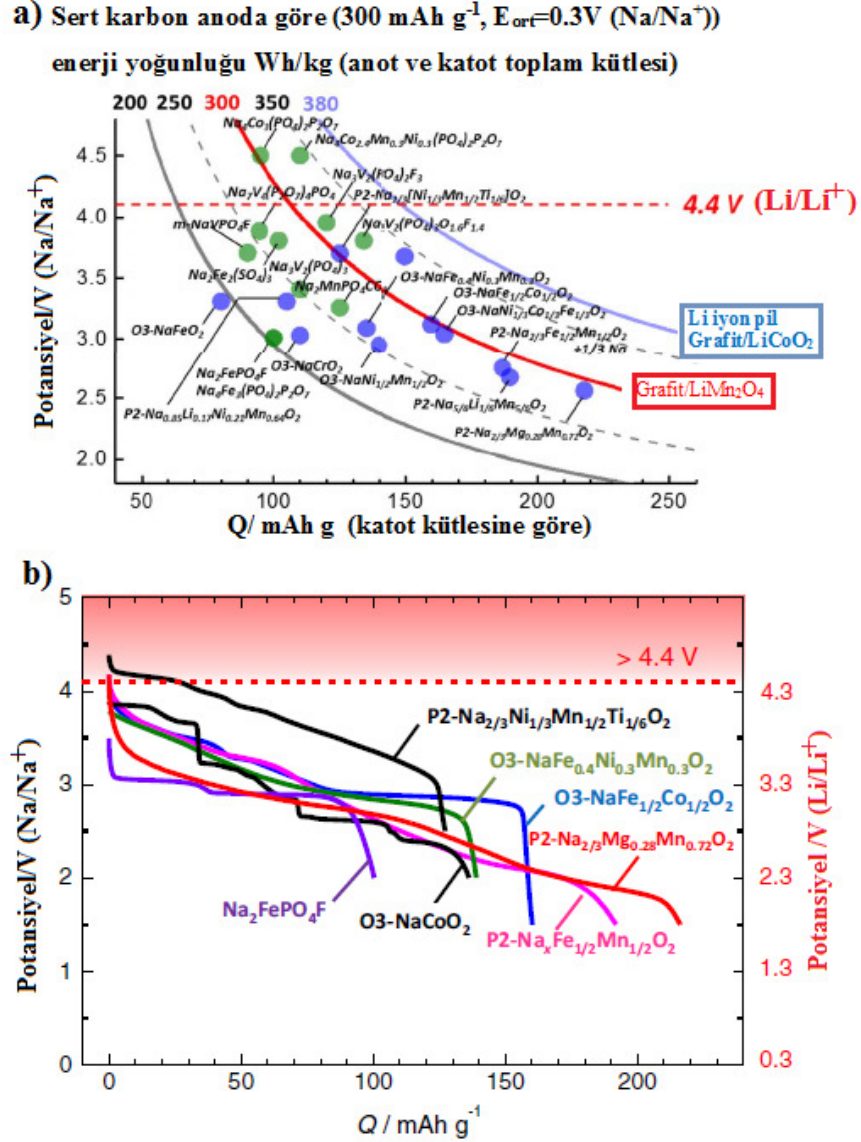
Elektriksel olarak yalıtkan olan PVdF bağlayıcının elektrokimyasal olarak bozulması için sert karbondan elektron ve elektrolitten iyon transferinin olması gerekmektedir. Bu durum sert karbon/PVdF/elektrolit faz ara yüzeylerinin PVdF'den elektrokimyasal olarak flor ayrılmasını ve sert karbon yüzeyindeki SEI oluşumunun ise sert karbon/PVdF ara yüzdeki bağlantıyı etkilediği anlamına gelmektedir.

Elektrolit tuzları, çözücüler, katkı maddeleri ve bağlayıcılar ile ilgili yapılan çalışmalar, genelde sert karbon kullanılarak yapılmaktadır. Bu bileşenlerin en uygun bileşimi elektrod maddesi ve test şartlarına bağlıdır. Örneğin bazı geçiş metal oksitleri elektrokatalizör özellik göstermekte ve elektrot yüzeyinde elektrolit bozulmasını hızlandırmaktadır. Elektrolitin bozulmasını önlemek için elektrod yüzeyinde iyi bir SEI filmi oluşturan uygun bir bağlayıcı ve katkı maddesinin kullanılması gerekmektedir. Sodyum iyon pilin performansını artırmak için yüzey tepkimesi, elektrolit bozulması ve SEI oluşumunun kontrol edilmesi gerekmektedir.

İyonik sıvılar da elektrolit çözücüsü olarak kullanılmaktadır. İyonik sıvılar genelde yanmaz, düşük buhar basıncı, yüksek termal ve elektrokimyasal kararlılığa sahiptir. Son zamanlarda iyonik sıvıların kullanıldığı ve oda sıcaklığında çalışan sodyum iyon pil çalışmaları yapılmıştır [81]. İyonik sıvılar döngü kararlılığı yüksek ve göreceli olarak güvenli olmasına karşın pratik olarak kullanılabilmesi için maliyetinin düşürülmesi, enerji yoğunluğunun artırılması ve daha fazla güvenlik testlerinin yapılması gerekmektedir.

2.2.3 Katot Aktif Maddeler

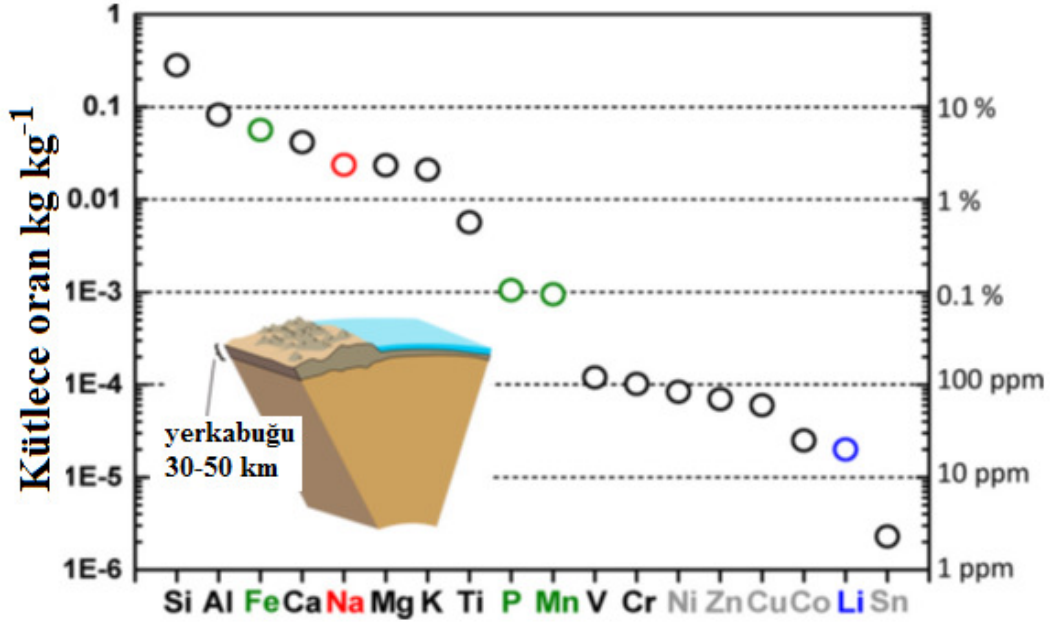
Sodyum iyon pillerde katot aktif madde olarak polianyon bileşikler, Prusya mavisi ve geçiş metal oksitleri kullanılmaktadır. Sodyum iyon pillerde kullanılan bazı katot aktif maddelerin spesifik kapasitesine karşı potansiyeli ve enerji yoğunluğu değerleri şekil 2.13'de görülmektedir.



Şekil 2.13 Sodyum iyon pillerde kullanılan bazı katot aktif maddelerin spesifik kapasitesine karşı potansiyeli ve enerji yoğunluğu. Enerji yoğunluğu sert karbon anoda göre (300 mAh g^{-1} , $E_{\text{ort}}=0.3 \text{ V (Na/Na}^+)$) hesaplanmıştır [82].

Elektrik enerjisi depolama gibi büyük ölçekli uygulamalarda kullanılan pilin ucuz olması en önemli özelliğdir. Pilin maliyetini etkileyen en önemli bileşen elektro aktif maddelerin maliyeti ve bolluğudur. Sodyum iyon pillerde ticari katot aktif madde olarak kullanılma

potansiyeli bulunan sodyum, demir ve mangan elementleri ucuz ve bol bulunan elementlerdir. Bazı elementlerin yer kabuğundaki bolluğu şekil 4.14’de verilmiştir [83]



Şekil 2.14 Yer kabuğunda bulunan elementlerin bolluğu

2.2.3.1 Tabakalı Sodyum Metal Oksitler

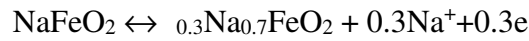
Sodyum iyon piller için en çok çalışılan katot aktif maddeler genel formülü NaMeO_2 (NaCoO_2 , NaMnO_2 , NaFeO_2 ve NaNiO_2 katı çözeltisi) olan tabakalı metal oksitlerdir. NaMeO_2 tipi sodyum geçiş metal (3d) oksitleri; sodyum iyon yarıçapının ($1.02\text{\AA}$) +3 değerlikli geçiş metal iyonundan ($<0.7\text{\AA}$) oldukça farklı olması nedeniyle tabakalı yapıda kristallenirler. Tabakalı metal oksitler; kenarları ortak olan MeO_6 sekizyüzlülerin oluşturduğu MeO_2 tabakaları ve bunlar arasına yerleşmiş olan Na^+ iyonlarından oluşmaktadır. MeO_2 tabakalarının c eksenine doğrultusunda farklı yönde istiflenmesi ile değişik yapılar oluşmaktadır. Şekil 2.15’de görüldüğü gibi sodyumun konumuna ve birim hücrenin c eksenine doğrultusundaki MeO_2 tabakalarının sayısına göre tabakalı yapılar O_3 , P_3 , P_2 ve O_2 olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır [84]. Sodyum iyonlarının oksijenin oluşturduğu sekizyüzlü konumda bulunduğu yapılar O , prizmatik konumda bulunduğu yapılar P ve birim hücrenin c eksenine doğrultusundaki MeO_2 tabakalarının sayısı ise 2 ve 3 sayıları ile gösterilmektedir. MeO_2 tabakaları; oksijen tabakalarının AB , AC , BA , BC ve CA olmak üzere farklı şekilde istiflenmesi ile oluşmaktadır. Birim hücrenin c eksenine doğrultusunda AB , CA ve BC olmak üzere üç tane MeO_2 tabakası ve bunlar arasında Na^+ iyonlarının bulunduğu yapılar O_3 , AB , BC ve CA olmak üzere üç tane MeO_2 tabakası ve

kırılmaksızın MeO_2 tabakalarının kayması ile gerçekleşmektedir. P3 tipi fazları, NaMeO_2 yapılarından Na^+ iyonunun bir kısmını elektrokimyasal olarak uzaklaştırma veya katı hal yöntemi ile doğrudan sentezlenebilir; örneğin düşük sıcaklık P3 ve yüksek sıcaklık P2 tipi $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ fazları mevcuttur[85]. O3/P3-P2 tipi faz dönüşümü için Me-O bağlarının kopması ve bunun için yüksek sıcaklığın gerekli olması nedeniyle oda sıcaklığında O3/P3-P2 tipi faz dönüşümü mümkün değildir.

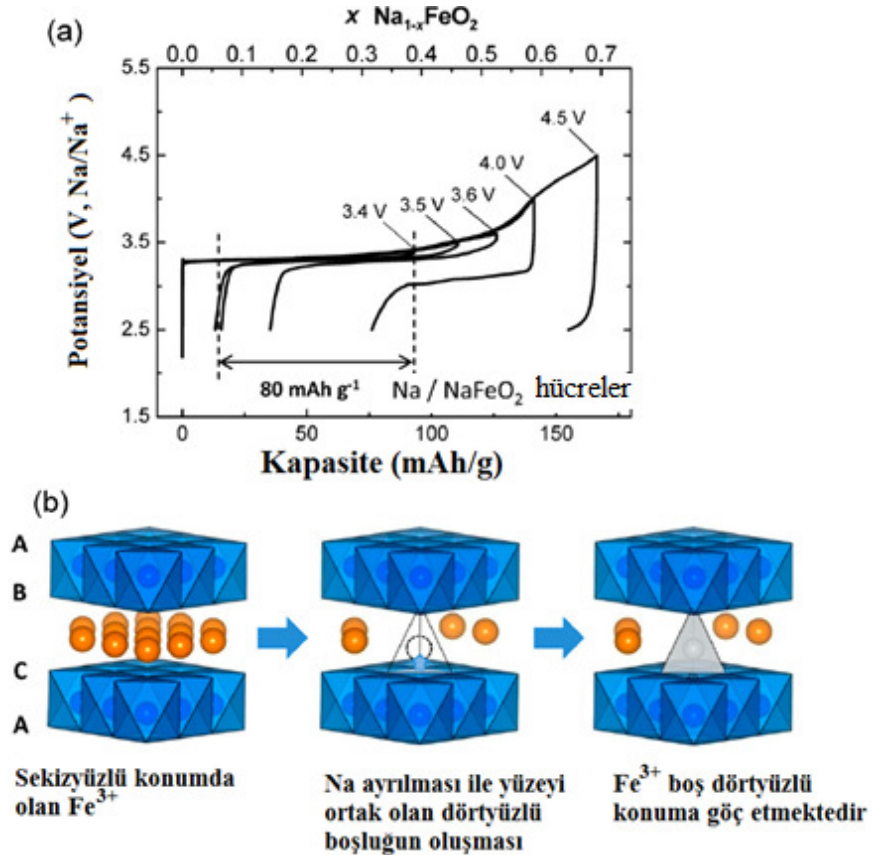
P2-O2 faz dönüşümünde P2 tipi yapıdan Na^+ iyonlarının bir kısmı ayrıldığında, kalan Na^+ iyonları oluşan sekizyüzlü boşluğa yerleşerek O2 tipi yapı oluşmaktadır. P2-O2 faz dönüşümünde sekizyüzlü konumların oluşumu, MeO_2 tabakalarının kayması ile gerçekleşmektedir. P2-O2 faz dönüşümünde Me-O bağlarının kopması ve MeO_6 sekizyüzlülerin $\pi/3$ kadar dönmesi gerektiği için P2 fazı yapısal olarak O3 fazından daha kararlıdır. P2 tipi yapılarda Na^+ difüzyon aktivasyon enerjisi O3 tipi yapılardan daha küçük olduğu için P2 tipi yapıların Na^+ iyonik iletkenliği O3 tipi yapılardan daha büyüktür. O3 tipi yapılar sodyum miktarı nedeniyle yüksek kapasiteye sahip olmasına rağmen P2 tipi yapılar yapısal kararlılık ve yüksek iyonik iletkenlik nedeniyle daha yüksek döngü performansı ve güç yoğunluğuna sahiptir. Ayrıca sodyum miktarının az olması nedeniyle P2 tipi yapılar O3 tipi yapılara göre daha yüksek potansiyele sahiptir.

O3 tipi $\text{Na}_{1-x}\text{MeO}_2$ tabakalı yapısının enerji yoğunluğunun yüksek olabilmesi için tersinir kapasite ve potansiyelin yüksek olması gerekmektedir. Yüksek tersinir kapasite için tersinir olarak ekstrakte edilebilen Na miktarının (x) büyük ve elektrolitin yüksek potansiyel değerinde yükseltgenmeye karşı kararlı olması gerekmektedir. Tabakalı O3- $\text{Na}_{1-x}\text{MeO}_2$ yapılarında tersinir olarak ekstrakte edilebilen Na miktarı (x değeri) genelde 0.5 mol civarındadır ve $x > 0.5$ değerlerinde büyük oranda tersinmez kapasite elde edilmektedir. Tersinmez kapasite, MeO_2 tabakasında bulunan demir, krom ve titanyum gibi geçiş metalinin önce tabakalar arasındaki dörtyüzlü ve arkasından sekizyüzlü konuma geçmesi ile birlikte gerçekleşen tersinmez faz değişiminden kaynaklanmaktadır. O3 tipi $\alpha\text{-NaFeO}_2$ tabakalı yapısı katı hal yöntemi ile kolayca sentezlenebilir. $\alpha\text{-NaFeO}_2$ tabakalı yapısının şarj/deşarj eğrileri ve şarj sırasında gerçekleşen demir göç mekanizması şekil 2.16'da görülmektedir [86]. Şekil 2.16 a'da görüldüğü gibi ekstrakte edilen Na^+ miktarı ve kesim voltajı arttıkça şarj kapasitesi artmasına rağmen 3.5 V değerinden yüksek olan potansiyel değerlerinde tersinir kapasite azalmaktadır. Kesim potansiyeli 3.4 V olduğunda küçük polarizasyon ve 0.3 mol Na^+ miktarına karşılık gelen 80 mAh/g tersinir kapasite değeri elde edilmiştir. Şekil 2.16 b'de görüldüğü gibi 3.5 V değerinden

yüksek olan potansiyel değerlerinde tersinir kapasitenin azalmasının nedeni tersinmez faz dönüşümünden kaynaklanmaktadır [87]. Şarj işleminde sodyum iyonlarının yapıdan ayrılması sırasında sekizyüzlü FeO_6 ile ortak yüzeye sahip dörtyüzlü boşluklar oluşmaktadır. Dörtyüzlü konumlarda kararlı hale gelmesi nedeniyle Fe^{3+} iyonları dörtyüzlü boşluklara göç etmektedir. Fe^{3+} iyonlarının tabakalar arasına göç etmesi Na^+ iyonu difüzyonunu engellemekte ve elektrokimyasal performansı düşürmektedir. Sonuç olarak $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$ tabakalı yapısının tersinirliği dar bir aralık ile sınırlıdır. $\text{Na} / \text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$ hücresi için tersinir süreç şu şekilde tanımlanabilir;

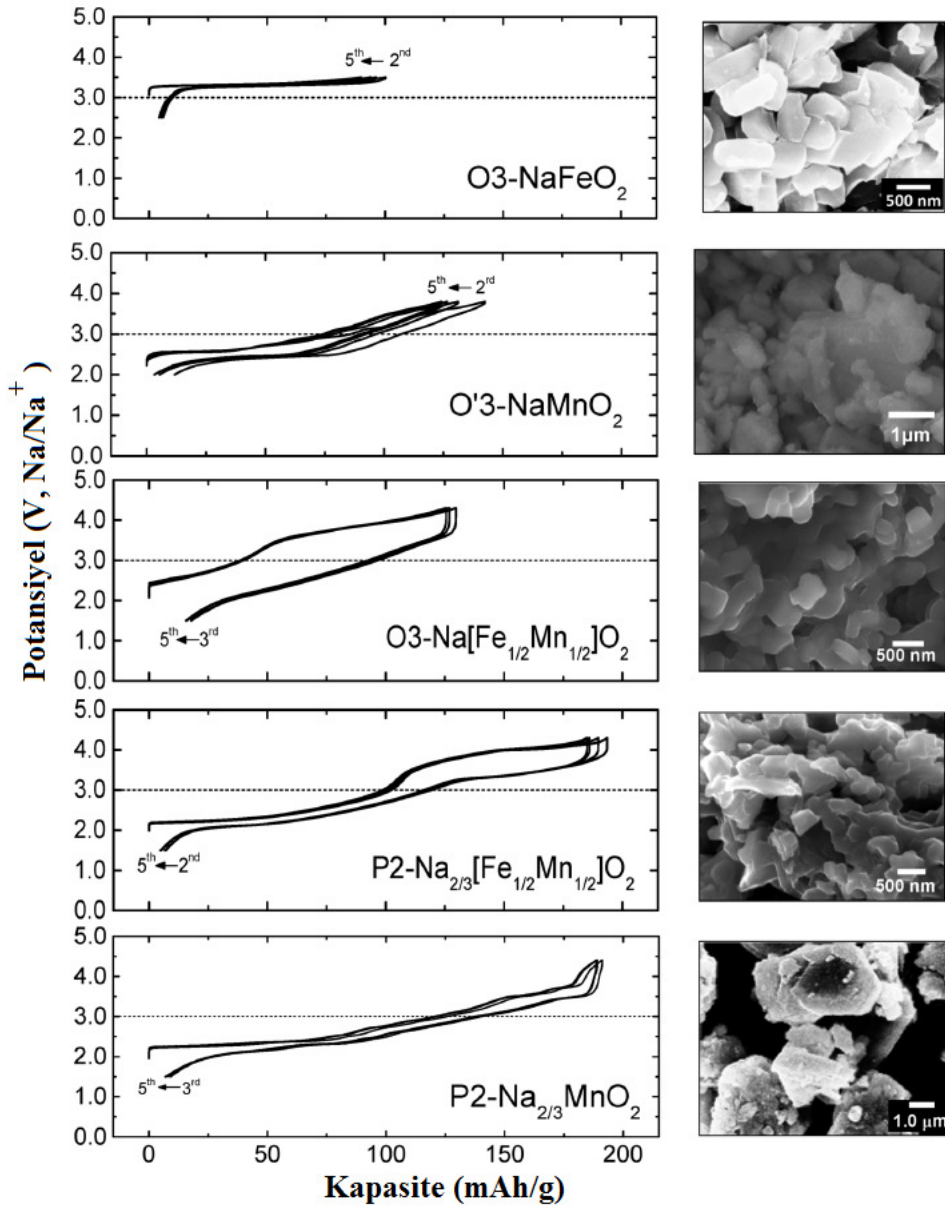


Buradaki kare, yapıdaki boş konumları göstermektedir. Tabakalı NaFeO_2 maddesi su ile temas ettiğinde Na^+/H^+ iyon değişimi sonucu FeOOH ve NaOH bileşikleri ve NaOH ise CO_2 ile NaHCO_3 ve Na_2CO_3 bileşiklerine dönüşmektedir. Bu tip Na^+/H^+ iyon değişimi genelde O3 tipi NaMeO_2 tabakalı yapılarda gözlenmektedir.



Şekil 2.16 a) Na/NaFeO_2 hücresinin şarj/deşarj eğrileri b) Na^+ ayrılması sırasında Fe^{3+} iyonunun önerilen göç mekanizması

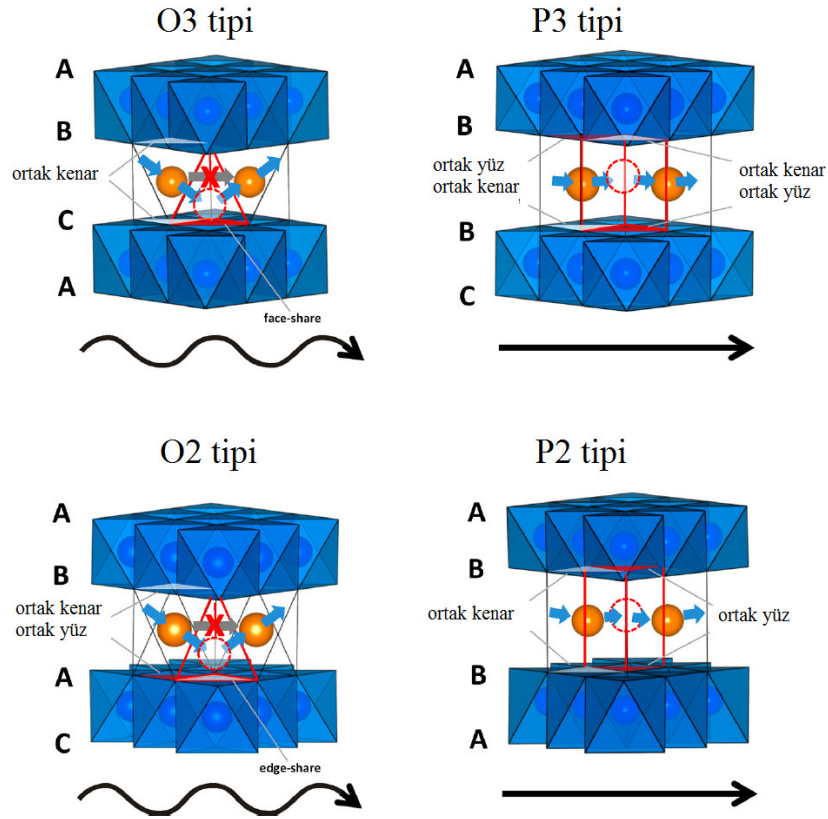
Ortorombik C2/m uzay grubuna sahip olan O'3 tipi NaMnO_2 ve P'2 tipi $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ tabakalı yapıların termodinamik olarak kararlı olduğu ve hekzagonal P6₃/mmc uzay grubuna sahip olan P2- $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ tabakalı yapının ise şartlar ayarlanarak sentezlenebildiği bulunmuştur [88]. O'3 tipi $\text{Na}_{1-x}\text{MnO}_2$ tabakalı oksidin tersinirlik aralığı ($x < 0.8$) $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$ tabakalı oksitten büyük olmasına karşın döngü performansı daha düşüktür. Şekil 2.17'de görüldüğü gibi $x=0.5$ mol ile sınırlandırıldığında Na/O'3- $\text{Na}_{1-x}\text{MnO}_2$ hücresinin 120-130 mAh/g kapasite ve küçük potansiyel polarizasyonuna sahip olmasına karşın potansiyeli Na/O3- NaFeO_2 hücresinden düşüktür [89]. Şekil 2.17'de görüldüğü gibi 190 mAh/g tersinir kapasite ve yüksek döngü performansına sahip olan P2- $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ maddesinin elektrokimyasal özellikleri O'3- $\text{Na}_{1-x}\text{MnO}_2$ maddesinden daha iyidir.



Şekil 2.17 Değişik yapıdaki tabakalı NaMeO₂ maddelerin şarj/deşarj eğrileri

MnO₂ tabakasındaki düzlem içi elektron/boşluk iletkenliğinin aynı olmasına karşın farklılık Na⁺ iyonunun MnO₂ tabakaları arasındaki düzlem içi iletkenliklerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır (şekil 2.18). Şekil 2.18’de görüldüğü gibi O3 tipi yapılarda komşu sekizyüzlüler arasındaki geçiş aktivasyon enerjisi büyük olduğu için Na⁺ iyonu MeO₆ sekizyüzlüler ile ortak yüzeye sahip dörtyüzlü konum üzerinden geçmektedir. Yapılan hesaplamalara göre O3 tipi yapılarda Na⁺ iyon difüzyon aktivasyon enerjisi (O3-Na_xCoO₂ için 180 eV) Li⁺ iyon aktivasyon enerjisinden (O3-Li_xCoO₂ için 205 eV) küçüktür [90]. P2 tipi yapılarda dörtyüzlü konumun olmaması ve Na⁺ iyonlarının

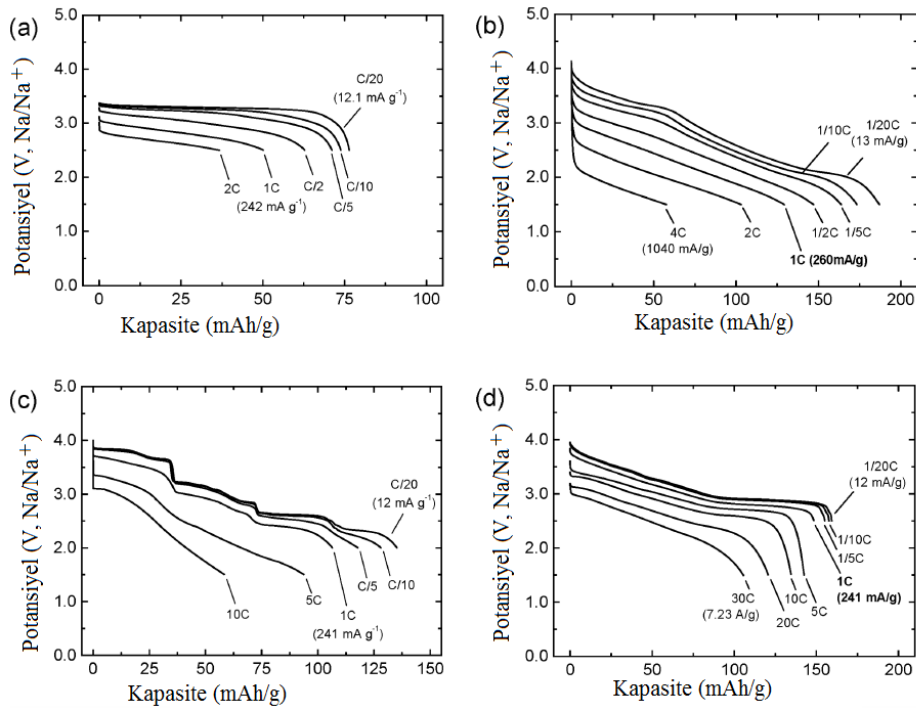
dört oksit iyonunun oluşturduğu kare boşluk yolu ile prizmatik konumlar arasında doğrudan göç edebilmesi nedeniyle difüzyon aktivasyon enerjisinin O3 tipi yapılardaki aktivasyon enerjisinden daha düşük olması beklenmektedir. Benzer Na/boşluk kimyasal bileşimine sahip P2 tipi yapıların iyonik iletkenliğinin O3 tipi yapılardan büyük olduğu bulunmuştur [91]. O3-P3 ve P2-O2 faz dönüşümleri düzlem içi Na^+ difüzyonunu değiştirebilir. Örneğin yapılan bir hesaplamada P2 tipi $\text{Na}_x[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ($2/3 > x > 1/3$) yapısı O2 tipi $\text{Na}_x[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ($1/3 > x > 0$) yapıya dönüştüğünde Na^+ iyon difüzyon aktivasyon enerjisinin arttığı (>100 eV) rapor edilmiştir [92]. Diğer yandan O3-P3 faz dönüşümü sonucu oluşan P3 tipi yapıdaki yüksek iletkenlik nedeniyle Na/O3- $\text{Na}[\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{2/3}]\text{O}_2$ hücresinin güç yoğunluğunun yüksek olduğu sonucuna varılmıştır [93].



Şekil 2.18 Değişik yapılarda Na^+ iyonunun göç yolu

O3- $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$ maddesinin yüksek x değerlerinde $\text{Fe}^{3+/4+}$ iyonunun tabakalar arasında göç etmesi nedeniyle tersinirlik aralığının ($x=0.3$) düşük olmasına karşın $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ redoks çiftine karşılık gelen elektrod potansiyeli (3.2-3.3V) P2- $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ maddesinden daha büyüktür. Elde edilen sonuçlardan yüksek kapasite ve enerji yoğunluğuna sahip olması beklenen P2- $\text{Na}_{2/3}\text{FeO}_2$ yapısı sentezlenememiştir. Bunun yerine P2 tipi yapıyı kararlı hale getirmek için demirin bir kısmı mangan ile yer değiştirerek P2- $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$

maddesi sentezlenmiştir. $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ maddesi Na_2O_2 (veya Na_2CO_3), Fe_2O_3 ve Mn_2O_3 başlangıç maddelerinin stokiometrik karışımı 900°C sıcaklıkta 12 saat ısıtılarak katı hal yöntemi ile sentezlenmiştir [94]. $\text{Na/P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ hücresinin şarj/deşarj eğrileri şekil 2.17 ve 2.19’da verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ maddesinin tersinir kapasitesi $\text{P2-Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ maddesi ile aynı olmasına karşın potansiyeli daha yüksek; tersinir kapasitesi ve güç yoğunluğu ise O3-NaFeO_2 maddesinden oldukça büyüktür [95].

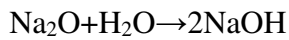
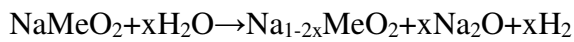
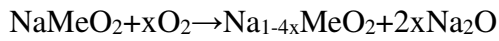
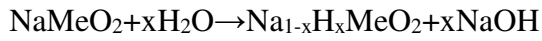


Şekil 2.19 a) Na/O3-NaFeO_2 b) $\text{Na/P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ c) $\text{Na/P2-Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ ve d) $\text{Na/O3-Na}[\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}]\text{O}_2$ hücrelerinin değişik akım değerlerinde şarj/deşarj eğrileri

$\text{Na/O3-NaMn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ hücresinin 1.5-4.2V potansiyel aralığındaki şarj/deşarj eğrileri şekil 2.17’de görülmektedir. Şekil 2.17’de görüldüğü gibi şarj vedeşarj arasında büyük bir potansiyel polarizasyonu ($>1\text{V}$) bulunmaktadır. $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ fazı $\text{O3-NaMn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ fazından daha büyük tersinirlik göstermektedir. Tersinirlik farkı iki fazın tanecik morfolojisinin benzer olması nedeniyle difüzyon uzunluğu ile ilişkili olan kinetik sınırlama ile açıklanamaz.

Yukarıda görüldüğü gibi $\text{Na/P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ hücresinin kapasitesi 190 mAh/g, ortalama potansiyeli 2.75V ve enerji yoğunluğu 520 Wh/kg’dır. $\text{Na/P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ hücresinin enerji yoğunluğu Li/LiFePO_4 hücreesine yakın (530 Wh/kg) ve $\text{Li/LiMn}_2\text{O}_4$ hücrelerinden (450 Wh/kg) büyüktür. Ayrıca P2-

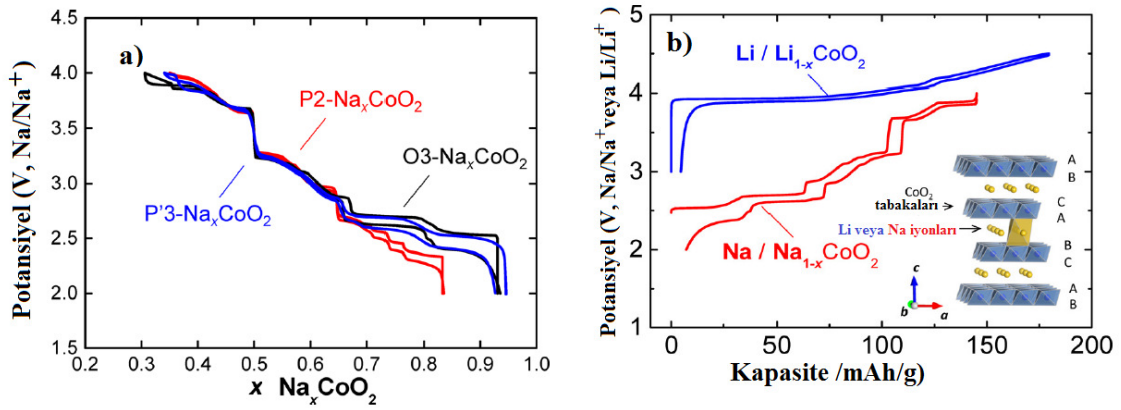
$\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ maddesinin yoğunluğu 4.1 g/cm^3 olup LiFePO_4 maddesinin yoğunluğundan (3.6 g/cm^3) büyüktür ve karbon kaplamasız olan mikronaltı boyuttaki primer tanecikleri elektrokimyasal olarak aktiftir. Bunun dışında $\text{Na}/\text{P2-O}'3\text{-Na}_x\text{MnO}_2$ hücresinin potansiyel eğrisi basamaklı olmasına karşın $\text{Na}/\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ hücresinin potansiyel eğrisi basamaklı değildir. Potansiyel platosunun görünümü düzlem içi $\text{Na}/\text{boşluk}$ düzenlemesi ile yakından ilişkilidir. $\text{Na}/\text{boşluk}$ düzenlemesinin kararlılığı potansiyel platosu bölgesinde iki fazlı tepkimeler (farklı birim hücre hacminin aynı anda tek tanecikte bulunduğu iki faz, diğer bir deyişle birinci mertebe faz dönüşümü) ile sonuçlanmaktadır. İki faz arasındaki sınırın hareket etmesi nedeniyle güç yoğunluğu sınırlıdır. Fe atomunun bir kısmının Mn ile yer değiştirmesi düzlem içi $\text{Na}/\text{boşluk}$ düzenleme eğilimini etkin şekilde azaltmaktadır. Bu durum sodyum iyon pillerde kullanılan elektrotların enerji ve güç yoğunluğunun artmasını sağlamaktadır. $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ maddesi, sodyum iyon piller için yüksek kapasiteli ve yüksek güç yoğunluğuna sahip pozitif elektrod maddesi olmasına karşın bu madde ile ilgili üç temel problem bulunmaktadır; **i)** 4.2V kesim voltajına kadar şarj edildiğinde büyük hacim değişimine ($\%11.2$) uğramaktadır **ii)** su ve oksijen ile tepkime sonucu NaOH oluşturduğu için havada işlenmesi zordur. Genel olarak tabakalı NaMeO_2 maddeleri ile su ve oksijen arasında aşağıdaki tepkimeler gerçekleşmektedir;



NaOH ile bağlayıcı olarak kullanılan PVdF ve akım taşıyıcı olarak kullanılan Al arasında tepkime meydana gelmekte ve tepkime sonucu bağlayıcı ve akım taşıyıcı özelliklerini kaybetmektedir.

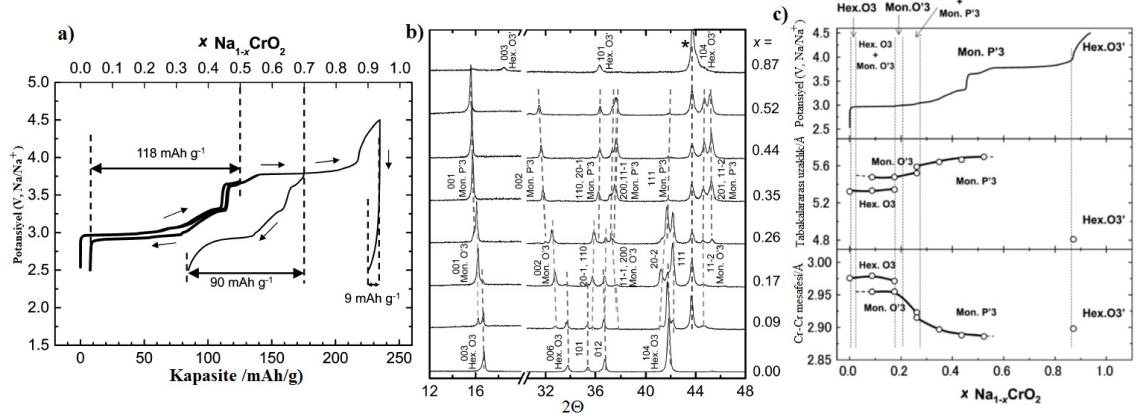
iii) sentezlenen maddenin sodyum eksikliği tam hücrede şarj kapasitesini sınırlamaktadır; tam deşarj olduğunda sodyum miktarı $x=2/3$ mol değerinden daha fazla olup 0.2 mol sodyum aşırısı ile birlikte $\text{P}'2\text{-Na}_{0.86}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ oluşmaktadır [96]. $\text{P}'2\text{-Na}_{0.86}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ maddesi yarı kararlı olduğu için doğrudan sentezlenemez. $\text{O}3$ ve/veya $\text{O}'3$ fazları termodinamik olarak kararlıdır. $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ maddesinin teorik kapasitesinin tamamını kullanmak için eksik olan sodyum miktarının karşılanması gerekmektedir. Eksik olan sodyum $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ maddesinin NaN_3 gibi bir sodyum tuzu ile karıştırılması ile karşılanabilir.

Tabakalı Na_xCoO_2 maddesi sodyum iyon piller için bilinen en eski katot aktif maddedir [97]. Na_xCoO_2 maddesinin O3 ($x=0$), P3($x=0.62$) ve P2($x=2/3$) olmak üzere üç tip fazı da sentezlenmiş olup şarj/deşarj eğrileri şekil 2.20 a'de ve karşılaştırma için Li_xCoO_2 maddesinin şarj/deşarj eğrisi de şekil 2.20 b'de verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi Na_xCoO_2 maddesinin potansiyel eğrileri birbirine benzer ve çok sayıda platodan oluşmakta olup Li_xCoO_2 maddesinin potansiyel eğrisinden oldukça farklıdır. Na_xCoO_2 ve Li_xCoO_2 maddeleri için benzer yük düzenlemesi (elektron-elektron etkileşmesi) beklenmesine rağmen iki fazlı faz dönüşümlerindeki farklılığın nedeni Na^+ iyonlarıdır. Büyük ve iyonik karakteri yüksek olan Na^+ iyonları arasındaki itme Li^+ iyonları arasındaki itmeden daha büyüktür. Şekil 2.20 b'de görüldüğü gibi Na_xCoO_2 maddesinin potansiyeli, spesifik kapasitesi ve enerji yoğunluğu Li_xCoO_2 maddesinden oldukça küçüktür. Enerji yoğunluğunun düşük, yer kabuğunda az bulunması ve pahalı olması nedeniyle Co elementi ticari sodyum iyon pillerde kullanılamaz.



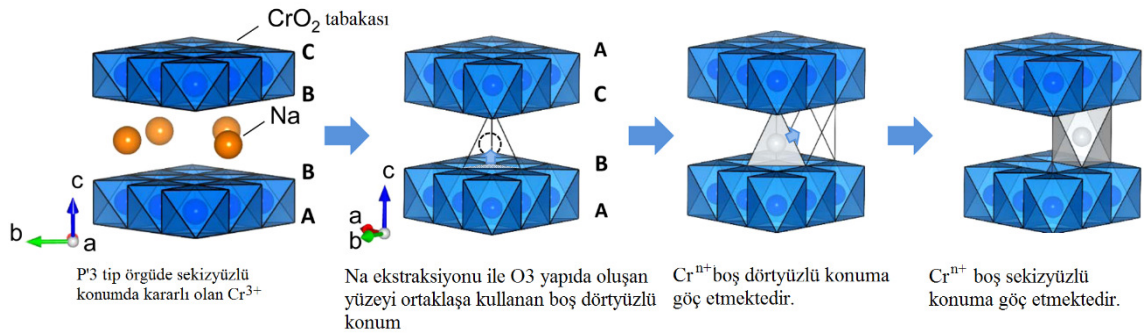
Şekil 2.20 a) Na/O3, P3 ve P2 tipi Na_xCoO_2 ve **b)** Li/Li_xCoO₂ ve Na/Na_xCoO₂ hücrelerinin şarj/deşarj eğrileri

O3-Na_{1-x}CrO₂ maddesinin C/20 akım yoğunluğu ve değişik kesim voltajlarında şarj/deşarj eğrileri, XRD toz deseni ve CrO₂ tabakaları arası mesafe şekil 2.21'de verilmiştir. Şekil 2.21'de görüldüğü gibi kesim voltajı arttıkça tersinir kapasite azalmaktadır. Kesim voltajı 3.7V ($x=0.5$ mol) yapıldığında O3-O'3-P'3 tersinir faz dönüşümü ve 118 mAh/g tersinir kapasite değeri elde edilmiştir. Kesim voltajı >3.8V ($x>0.7$) yapıldığında P'3-O3' tersinmez faz dönüşümü ve çok küçük bir tersinir kapasite elde edilmiştir.



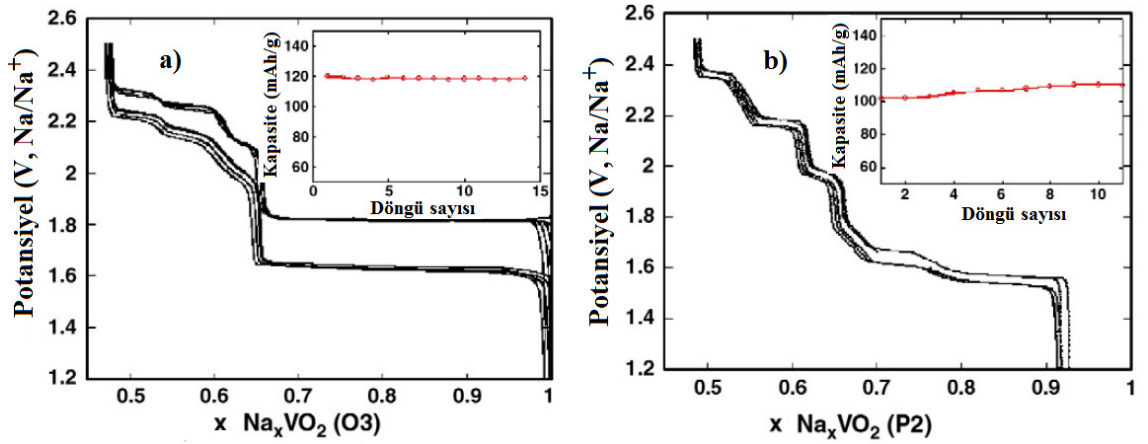
Şekil 2.21 $\text{Na}/\text{Na}_{1-x}\text{CrO}_2$ hücrelerinin C/20 akım yoğunluğu, $0.0 < x < 0.5$ (3.7 V), $0.0 < x < 0.7$ (3.8V) ve $0.0 < x < 0.94$ (4.5V) aralığında şarj/deşarj eğrileri

Tersinmez kapasitenin nedeni Cr^{n+} iyonunun CrO_2 tabakaları arasında geçiş yaparak $\text{P}'3\text{-O}3'$ tersinmez faz dönüşümünün gerçekleşmesidir. Şekil 2.22'de görüldüğü gibi Cr^{n+} iyonu CrO_2 tabakaları arasında geçiş ederek $\text{P}'3\text{-O}3'$ tersinmez faz dönüşümü gerçekleştirmekte ve CrO_2 tabakaları arasında yerleşen Cr^{n+} iyonu Na^+ iyon difüzyonuna engelleyerek tersinmez kapasite kaybına neden olmaktadır. Benzer şekilde $\text{O}3\text{-Na}_{1-x}\text{FO}_2$, $\text{O}3\text{-Na}_{1-x}\text{VO}_2$ ve $\text{O}3\text{-Na}_{1-x}\text{TiO}_2$ maddeleri durumunda da geçiş metalleri MeO_2 tabakaları arasında geçiş ederek tersinmez faz dönüşümü ve kapasite kaybına neden olmaktadır.



Şekil 2.22 $\text{O}3\text{-Na}_{1-x}\text{CrO}_2$ maddesinin şarj işlemi sırasında Cr^{n+} iyonunun önerilen göç mekanizması

Yapılan çalışmalarda $\text{O}3\text{-NaVO}_2$ ve $\text{P}2\text{-Na}_{0.7}\text{VO}_2$ maddelerinin 1.2-2.5V (0.5 mol Na) potansiyel aralığında ve C/20 akım yoğunluğunda sırasıyla 120 ve 100 mAh/g tersinir kapasiteye sahip olduğu ve kesim potansiyeli 3.2V olduğunda V^{n+} iyonlarının VO_2 tabakaları arasında geçiş etmesi nedeniyle tersinmez faz dönüşümü gerçekleştiği bulunmuştur (Şekil 2.23) [98].



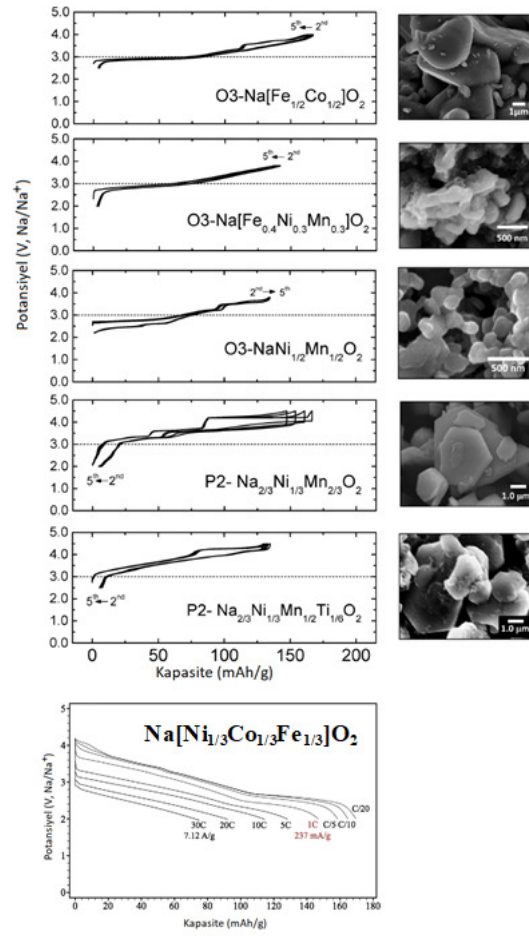
Şekil 2.23 a)O3-Na_xVO₂ ve b)P2-Na_{0.7}VO₂ maddelerinin şarj/deşarj eğrisi

O3-Na_{1-x}TiO₂ maddesinin 0.8-1.6 V ($x=0.3$) potansiyel aralığında 78 mAh/g tersinir kapasiteye sahip olduğu 1.6 V değerinden yüksek kesim potansiyellerde Tiⁿ⁺ iyonunun TiO₂ tabakaları arasına göç etmesi nedeniyle tersinmez faz dönüşümüne uğradığı bulunmuştur [99]

O3-Na_{1-x}NiO₂ maddesinin 1.25-3.75 V ($x=0.5$) potansiyel aralığında 120 mAh/g tersinir kapasiteye sahip olduğu ve daha yüksek potansiyellerde aktif olmayan faz oluşumu nedeniyle kapasite kaybının olduğu bulunmuştur [100]. Yarıçap farkının büyük olması nedeniyle Niⁿ⁺ iyonu Na⁺ iyonunun konumuna yerleşemez.

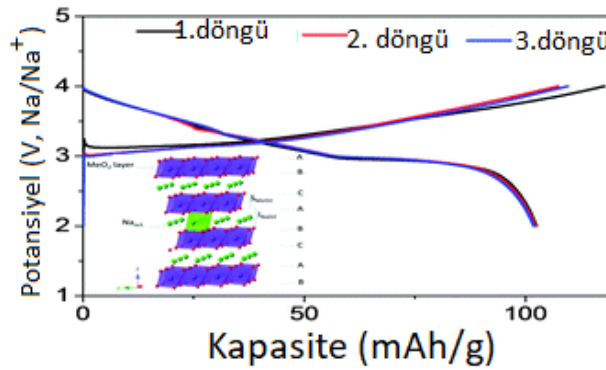
Tabakalı Na_xMeO₂ maddeleri neme karşı duyarlıdır ve Na/boşluk düzenlemesi ve tersinmez faz dönüşümü nedeniyle kapasite kaybına uğramaktadır. Tabakalı Na_xMeO₂ maddelerinin potansiyelini yükseltme, tersinir kapasitesini artırma, faz dönüşümünü engelleme ve neme olan duyarlılığını azaltmak için sentez sırasında geçiş metalinin bir kısmının başka bir element ile yer değiştirilmesi, yüzey kaplama ve elektrot hazırlama aşamasında çamurdaki alkali iyonları absorplayabilen kurban madde ekleme gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan geçiş metalinin bir kısmının başka bir element ile yer değiştirilmesi en çok kullanılan yöntemdir. Potansiyel, tersinir kapasite ve faz dönüşümü; kimyasal bileşime ve geçiş metalinin türüne bağlıdır. Tabakalı Na_xFeO₂ maddesinde şarj/deşarj sırasında O3-P3 tipi faz dönüşümünün olmadığı ve Feⁿ⁺ iyonunun Na⁺ iyonu konumuna göç ederek tersinmez faz dönüşümünün gerçekleştiği bilinmektedir. Tabakalı O3-NaFeO₂ maddesindeki Fe atomlarının bir kısmının Co, Mn ve Ni ile yer değiştirdiğinde tersinir kapasitenin (tersinirlik aralığının) arttığı ve faz dönüşüm özelliğinin değiştiği gözlenmiştir. Tabakalı yapıdaki Na[Fe_{1-x}Me_x]O₂ maddesinin şarj/deşarj sırasında O3-P3 faz dönüşümüne uğradığı ve tersinir faz kapasitesinin O3-

NaFeO_2 maddesinden daha büyük olduğu bulunmuştur. Fe^{n+} iyonunun Na^+ iyonu konumuna göç etmemesi nedeniyle P3 fazının tersinir kapasiteyi artırdığı düşünülmektedir. Şekiller 2.24 ve 2.19’da görüldüğü gibi $\text{Na}[\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}]\text{O}_2$ ve $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}]\text{O}_2$ maddeleri yüksek elektrokimyasal performansa sahiptir [101-102-103-104-105]. Mikrometre boyutta ve yüksek yoğunluğa sahip O3- $\text{Na}[\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}]\text{O}_2$ maddesinin güç yoğunluğunun O3- NaCoO_2 maddesinden oldukça yüksek olduğu bulunmuştur (şekil 2.19). O3- NaCoO_2 maddesinin şarj/deşarj potansiyel eğrisinin basamaklı olması güç yoğunluğunun düşük olduğunun işaretidir. Güç yoğunluğunun düşük olmasının nedeni şarj/deşarj sırasında eğrinin plato bölgesinde faz sınırının hareket etme zorunluluğu ve Na^+ difüzyonunu yavaşlatan Na/boşluk düzenlemesidir. $\text{Na}[\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}]\text{O}_2$ maddesinin şarj/deşarj eğrisinde bazı platolar gözlenmesine rağmen yapılan yapısal analizde iki fazlı bölgenin sadece O3-P3 faz dönüşümünün olduğu şarj işleminin başlangıcında meydana geldiği ortaya çıkmıştır. Şekil 2.24’de görüldüğü gibi $\text{Na}[\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ maddesinin iyi bir elektrokimyasal performansa ve düşük polarizasyona sahip olduğu ve O3-P3 faz dönüşümüne uğradığı bulunmuştur. Ancak $\text{Na}[\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}]\text{O}_2$ maddesinin düzlem içi elektrik iletkenliğinin yüksek olması nedeniyle güç yoğunluğu, $\text{Na}[\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ maddesinden daha yüksektir. Şekil 2.24’de görüldüğü gibi O3- $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ maddesi $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ redoks çifti ile ilişkili olarak 185 mAh/g kapasiteye sahiptir ve O3-P3 faz dönüşümüne uğramaktadır. Kesim potansiyeli 4.5 V yapıldığında tersinmez faz dönüşümü olmaksızın Na^+ iyonunun tamamının yapıdan ayrıldığı ve 3.8 V olduğunda ise çok iyi döngü performansının elde edildiği rapor edilmiştir.



Şekil 2.24 Tabakalı yapıdaki değişik NaMeO₂ maddelerinin şarj/deşarj eğrileri

O3-Na[Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ maddesinin 2.0-3.75 V aralığında 120 mAh/g tersinir kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur [106]. O3-Na[Ti_{1/2}Ni_{1/2}]O₂ maddesinin 2-4 V potansiyel aralığı ve 0.2C akım yoğunluğunda 121 mAh/g tersinir kapasite, yüksek döngü performansı ve iyi derecede güç yoğunluğuna sahip olduğu bulunmuştur (şekil 2.25)[107]

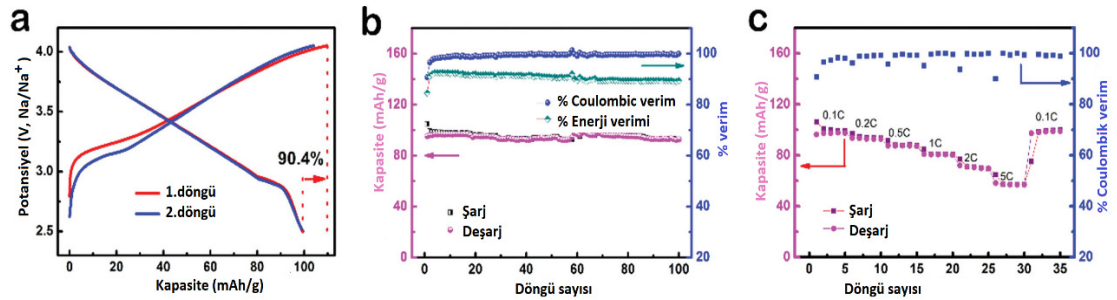


Şekil 2.25 O3-Na[Ti_{1/2}Ni_{1/2}]O₂ maddesiinin 2-4 V potansiyel aralığı ve 0.2C akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi

Şekil 2.24’de görüldüğü gibi $P2-Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ maddesinin 2.0-4.3 V potansiyel aralığında 170 mAh/g tersinir kapasiteye sahip olduğu, $P2-O_2$ faz dönüşümüne uğradığı, 4.2V potansiyel platosunda $P2-Na_{1/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ ve $O_2-[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ fazlarının birlikte bulunduğu ve şarj/deşarj sırasında %20 hacim değişimi nedeniyle kapasite kaybına uğradığı rapor edilmiştir[108]. $P2-Na_{2/3-x}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ maddesi havada kararlı olan bir madde olup $0 < x < 1/3$ aralığında şarj/deşarj edildiğinde $P2-O_2$ faz dönüşümünün olmaması nedeniyle yüksek döngü performansına sahiptir.

Mn iyonlarının bir kısmının Ti iyonları ile yer değiştirmesi, tersinir kapasiteyi düşürmesine karşın $P2-O_2$ faz dönüşümünü engelleyerek şarj/deşarj döngüsü performansını artırmaktadır. Şekil 2.24’de görüldüğü gibi $P2-Na_{2/3-x}[Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}]O_2$ maddesi 3.7V ortalama potansiyelde 127 mAh/g kapasite ve 470 Wh/kg enerji yoğunluğuna sahiptir.

Son zamanlarda sentezlenen $O3-Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O_2$ maddesinin havada kararlı, 100 mAh/g kapasite ve yüksek döngü performansına sahip olduğu bulunmuştur (şekil 2.26)[109]



Şekil 2.26 $O3-Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O_2$ maddesinin **a)** 10 mA/g akım yoğunluğu ve 2.5-4.05 V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrisi **b)** 10 mA/g akım yoğunluğunda enerji verimi, Coulombic verim ve döngü performansı **c)** kapasitenin akım yoğunluğu ile değişimi (1C=100 mA/g)

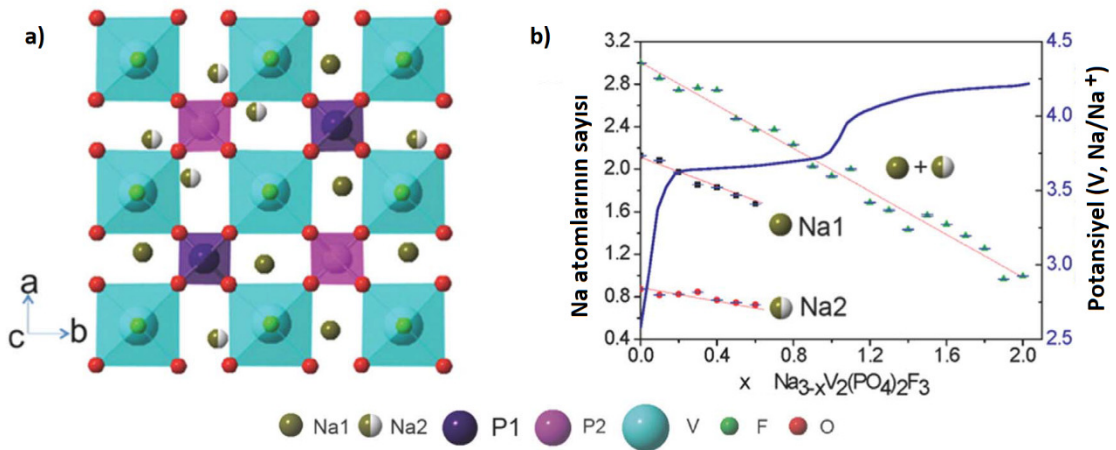
2.2.3.2 Polianyonik Bileşikler

Polianyonik bileşikler yapısal olarak kararlı, değişken yapıya sahip ve redoks çiftinin potansiyeli koordinasyon küresi ile değişebilen önemli katot aktif maddelerden biridir. Ayrıca oksijenin oluşturduğu sağlam kovalent bağ nedeniyle yüksek potansiyellerde yükseltgenmeye karşı ve termal olarak kararlıdırlar. Polianyonik bileşikler fosfatlar, pirofosfatlar, florofosfatlar ve sülfatları kapsamaktadır.

Fosfatlardan olivin tipi yapıya sahip olan $NaFePO_4$ maddesi zayıf elektronik iletkenlik ve bir boyutlu difüzyon kanalı nedeniyle düşük kapasiteye sahip iken maricit yapıya sahip

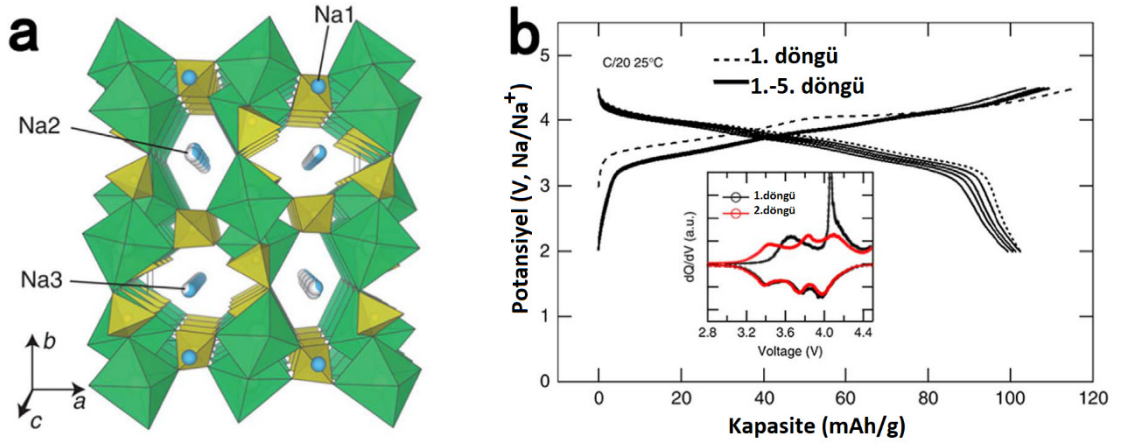
olan NaFePO_4 maddesi elektrokimyasal olarak aktif değildir. Oyuk amorf küresel maricit NaFePO_4 maddesinin 1.5-4.0 V potansiyel aralığında 152 mAh/g ve 200 döngüden sonra 144.3 mAh/g kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur.

Büyük difüzyon kanalları nedeniyle Na^+ iyonik letkenliği yüksek olan NASICON tipi yapıdaki $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ maddesinin 1.2-3.5V potansiyel aralığında 140 mAh/g kapasiteye sahip ve döngü performansının zayıf olduğu bulunmuştur [110]. İletkenliği artırmak için karbon kaplanmış $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ kompozitinin 2.7-3.8 V potansiyel aralığında 107 mAh/g kapasite ve yüksek döngü performansı gösterdiği rapor edilmiştir [111]. Şekil 2.27’de görüldüğü gibi $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ maddesi 120 mAh/g kapasite ve 3.7 ve 4.2 V olmak üzere iki potansiyel platosuna sahiptir [112]



Şekil 2.27 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ maddesinin **a)** kristal yapısı ve **b)** şarj/deşarj eğrisi

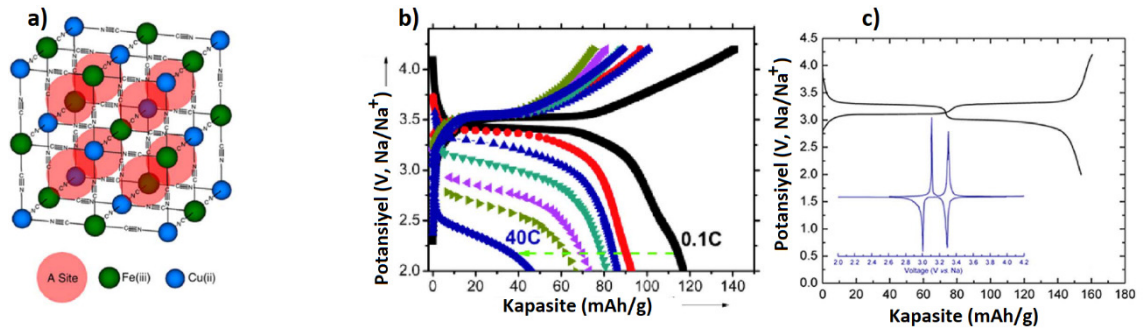
Şekil 2.28’de görüldüğü gibi alluaudite tipi sülfat yapıda olan $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ maddesi 3.8 V ortalama potansiyel ve 100 mAh/g kapasiteye sahip ancak, neme karşı duyarlıdır [113]



Şekil 2.28 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ maddesinin **a)** kristal yapısı ve **b)** şarj/deşarj eğrisi

2.2.3.3 Prusya Mavisi

Genel formülü $\text{A}_x\text{MM}'(\text{CN})_6$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}$; M ve $\text{M}'=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) olan Prusya mavisi açık kübik yapı ve ara atom konumuna sahip olması nedeniyle tersinir içerme tepkimesi vermektedir (şekil 2.29 a). Goodenough ve ark. $\text{A}_x\text{MFe}(\text{CN})_6$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Na}$; $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ve Zn) maddelerinin katot aktif özelliklerini incelemişlerdir [114]. Bunlardan $\text{Na}_{1.72}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ maddesinin 3.2 V ortalama potansiyelde 130 mAh/g kapasite ve yüksek güç yoğunluğuna sahiptir (şekil 2.29 b). Rombohedral Prusya beyazı olarak adlandırılan $\text{R-Na}_{1.92}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ maddesi ise ortalama 3.2 V potansiyelde 160 mAh/g kapasite, yüksek güç ve yüksek döngü performansına sahiptir (şekil 2.29 c)[115]

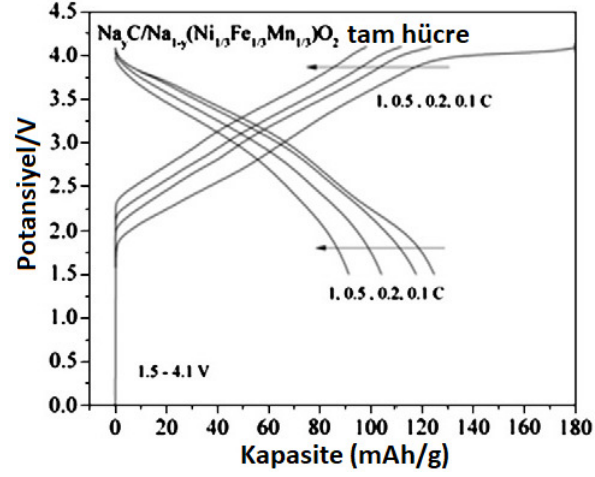


Şekil 2.29 a) $\text{A}_x\text{MM}'(\text{CN})_6$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}$; M ve $\text{M}'=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) Prusya mavisinin kristal yapısı **b)** $\text{Na}_{1.72}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ maddesinin değişik akımlarda şarj/deşarj eğrisi **c)** $\text{R-Na}_{1.92}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ maddesinin şarj/deşarj eğrisi

2.2.4 Tabakalı O3 Tipi $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ Maddesi

$\text{C}(\text{sert karbon})/\text{O3-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ tam hücresinin 0.5C akım yoğunluğu ve 1.5-4.0V potansiyel aralığında 150 döngüde 100 mAh/g kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur

(şekil 2.30) [116]. $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ maddesi yüksek kapasiteye sahip olmasına rağmen güç yoğunluğu düşük ve şarj/deşarj döngüsü ile kapasite kaybına uğramaktadır. Bu çalışmada $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ maddesinin kapasite kaybını azaltmak ve güç yoğunluğunu artırmak için Mn yerine %2 mol Ca ve %2 mol Ti katkılama yapıldı.



Şekil 2.30 C(sert karbon)/ $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ tam hücresinin değişik akım yoğunluğu ve 1.5-4.0V potansiyel aralığında şarj/deşarj eğrileri

3. BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

3.1. Katot Aktif Maddelerin Sentezi

Sodyum iyon pillerde kullanılan elektroaktif maddenin tanecik boyutunu küçük, tanecik boyutu dağılmanın homojen ve yüzey alanının büyük olması, kısa sürede ve düşük sıcaklıklarda sentezlenmesi istenir.

Bu çalışmada tabakalı $O_3-[NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}]O_2$ katot aktif maddesinin sentezi için çözelti/katı hal yöntemi kullanıldı.

3.2. $O_3-Na[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ ve $O_3-Na[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{0.29}Ca_{0.02}Ti_{0.02}]O_2$ Katot Aktif Maddelerin Sentezi

$O_3-Na[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ maddesini sentezlemek için stokiyometrik oranda analitik saflıkta $NaNO_3$ (%99.9 sigma-aldrich), $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (%98.5, Merck), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (%99, Merck) ve $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (%99, Merck) maddeleri 20 mL saf suda çözöldü. Elde edilen çözelti çözöcü uzaklaşana kadar manyetik karıştırmalı ısıtıcıda ısıtıldı. Oluşan katı madde kül fırınında $900^{\circ}C$ 'da 12 saat süre ile ısıtıldı. $O_3-Na[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{0.29}Ca_{0.02}Ti_{0.02}]O_2$ maddesini sentezlemek için stokiyometrik oranda ve analitik saflıkta $NaNO_3$ (%99.9 sigma-aldrich), $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (%98.5, Merck), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (%99, Merck), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (%99, Merck), $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (%99.9, Merck) ve TiO_2 (%99.5, Sigma-Aldrich) maddeleri 20 mL saf suda çözöldü. Elde edilen çözelti çözöcü uzaklaşana kadar manyetik karıştırmalı ısıtıcıda ısıtıldı. Oluşan katı madde kül fırınında $900^{\circ}C$ 'da 12 saat süre ile ısıtıldı.

3.3. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

3.3.1. 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 kullanarak X-ışınları toz kırınım (XRD) deseni ölçöldü. Ölçömlerde bakır X-ışınları tüpü, NaI tipi sintilasyon sayıcı dedektörü ve grafit monokromator kullanıldı. XRD toz deseni ölçömleri 0.02° 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. Bileşiklerin Kristal büyüklüğü, XRD toz deseninden Sherrer formülü ile hesaplandı.

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

Burada λ kullanılan x-ışınının dalga boyu, θ x-ışını kırınım açısı ve β radyan cinsinden yarı pik yüksekliği genişliğidir. Yarı pik yüksekliği genişliği değeri β , Topas programı kullanarak XRD deseninden hesaplandı.

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri(SEM)

Bileşiklerin tanecik boyutu, tanecik boyutu 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-Pd ile birkaç dakikada yüzey kaplandı. Tanecik boyutu değerleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri kullanılarak Image Plus programı ile hesaplandı.

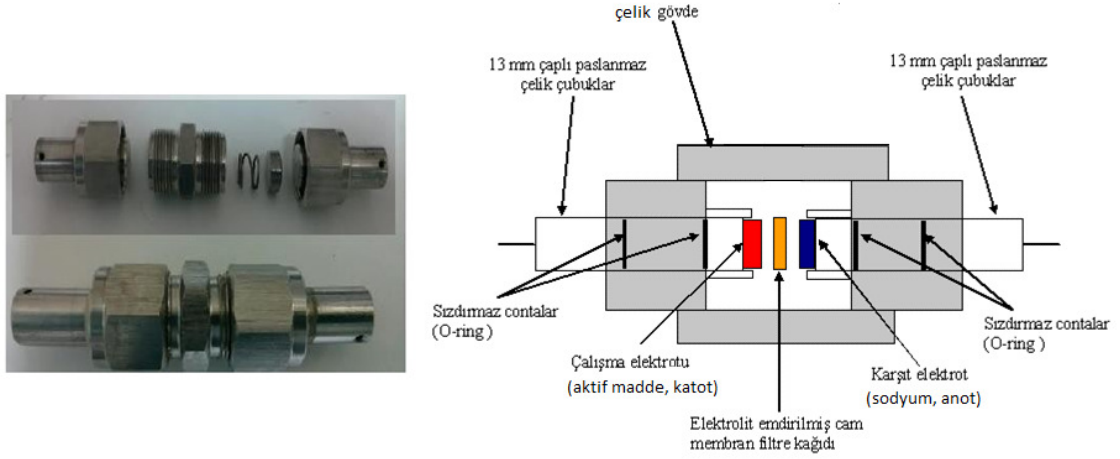
3.3.3. İletkenlik Ölçümü

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 3.1'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.

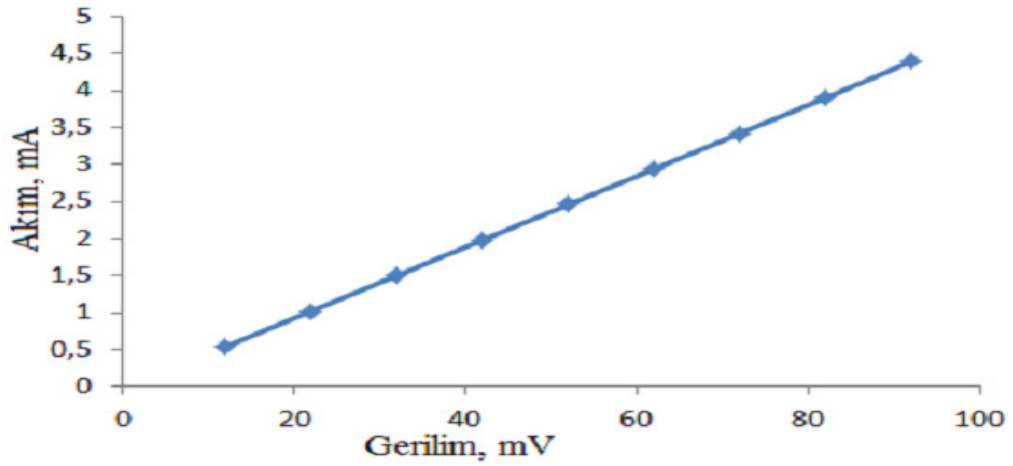
$$\frac{V}{I} = R, \quad \rho = R \cdot \frac{s}{l} \quad \text{ve} \quad \chi = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{sR}$$

Bu eşitlikte, V mV cinsinden gerilim, I mA cinsinden akım, R ohm cinsinden direnç (1/eğim), l cm cinsinden diskin kalınlığı, s cm² cinsinden diskin yüzey alanı ve ρ ohm.cm cinsinden öz dirençtir.

Ölçülen akım değeri potansiyele karşı grafiğe geçirilerek elde edilen akım-potansiyel eğrisinin eğiminden diskin direnci, R, hesaplandı (şekil 3.2).



Şekil 3.1 Swagelok tipi iki elektrotlu hücre düzeneği



Şekil 3.2 0-100 mV gerilim aralığında potansiyel-akım grafiği

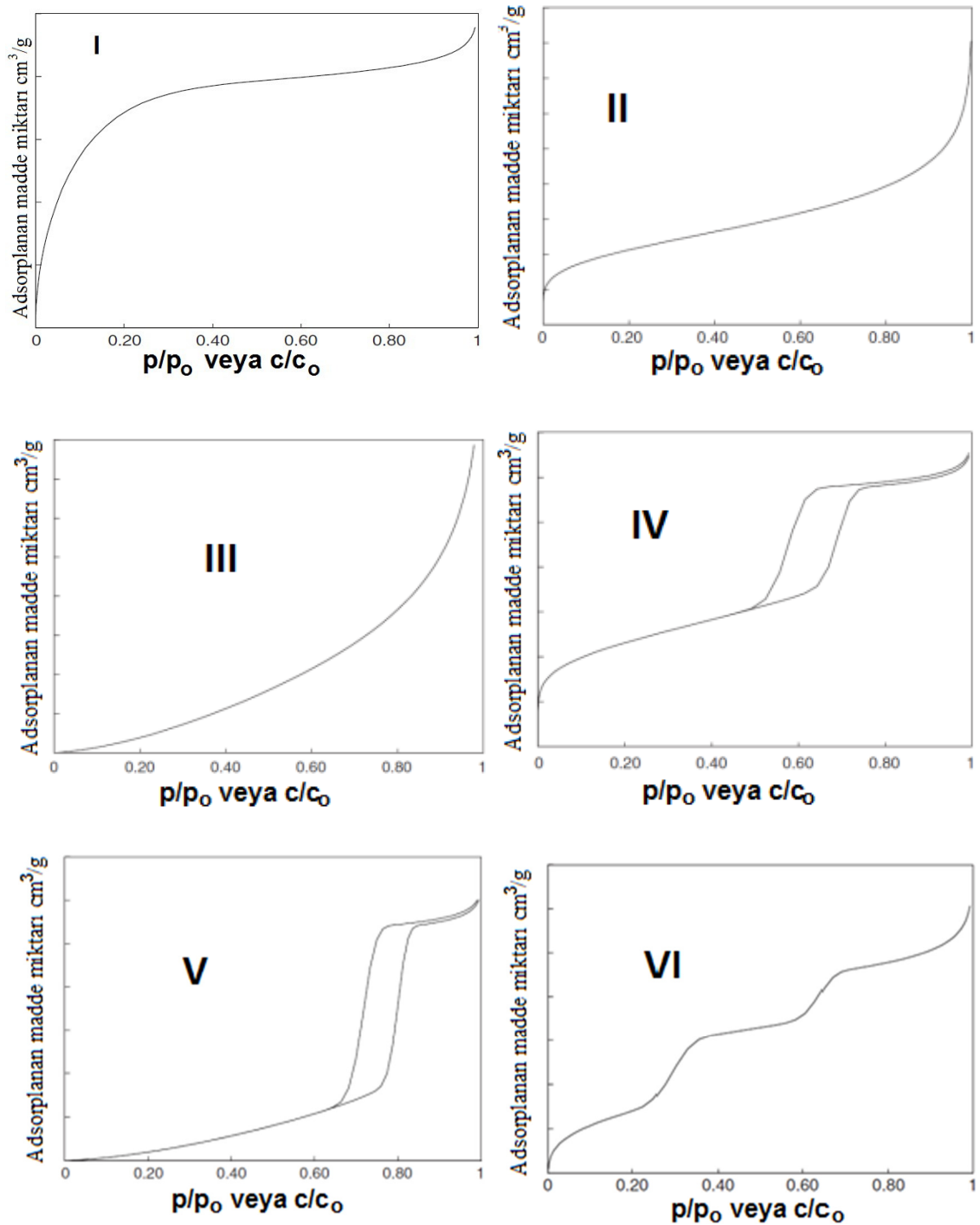
3.3.4. Adsorpsiyon-Desorpsiyon ölçümleri (BET)

Yüzey alanı ölçümleri micromeritic marka N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon cihazı ile yapıldı. Cihaz numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli gaz miktarını tespit etmekte ve Brauer Emmett ve Teller teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır. Kuramsal modeller arasında en çok bilinen BET izotermidir, bu metot gözenekli maddelerdeki adsorpsiyon özelliği kullanılarak yüzey alanının bulunmasına dayanır. Farklı bağıl basınçlarda (0.05-0.9 mm-Hg arası) adsorplanan madde miktarının hesaplanmasıyla BET yüzey alanı değeri bulunur. Numune analizin yapıldığı bölüme koymadan önce içindeki su buharı vb. gazların giderilmesi amacıyla yaklaşık 24 saat boyunca içinden inert gaz geçirme işlemi yapılır, bu işlem yapılırken azot gazı kullanılır.

3.3.4.1. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi

arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi genellikle adsorbanın kapasitesi, adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyonun türü gibi bir takım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar [117].



Şekil 3.3 IUPAC tarafından belirlenen adsorpsiyon izotermi

Denel yoldan bulunan adsorpsiyon izotermi şekil 3.3’de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazındaki adsorpsiyon için çizilen bu izotermi bazıları çözeltideki adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki

p/p_0 bağıl denge basıncını c/c_0 ise bağıl denge derişimin göstermektedir. Buradaki p_0 doygun buhar basıncını c_0 ise doygun çözelti derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izoterm p/p_0 yerine p denge basıncı ve c/c_0 yerine de c denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $p/p_0 = 1$ ya da $c/c_0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi 1 eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak (tek molekül kalınlığında) kaplandığında gözenekler tümüyle dolarak adsorpsiyon tamamlanır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanır. Bu nedenle mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi yükseklik farkı dışında şekil olarak birbirine benzemektedir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından büyük ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi 2 eğrisine benzer. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından küçük ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi 3 eğrisine benzer. Adsorplama gücü çok küçük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi 1. tipe uyar. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından büyük ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi 4 eğrisine benzer. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından küçük ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi 5 eğrisine benzer. Basamaklı olan 6 nolu eğri tipine çok az rastlanmakta olup mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grubu içeren katılarda gözlenen adsorpsiyon izotermi bu tipe benzerler.

3.4. Elektrokimyasal Çalışmalar

3.4.1 Elektrolit, Anot, Katot ve Separatörün Hazırlanması

Elektrolitin Hazırlanması

Elektrolit çözeltisi olarak 1M NaClO_4 (%98 Alfa Aesar) tuzunun etilen karbonat (EC) ve dietil karbonatın (DEC) hacimce 1:1 karışımındaki çözeltisi kullanıldı.

Anot'un Hazırlanması

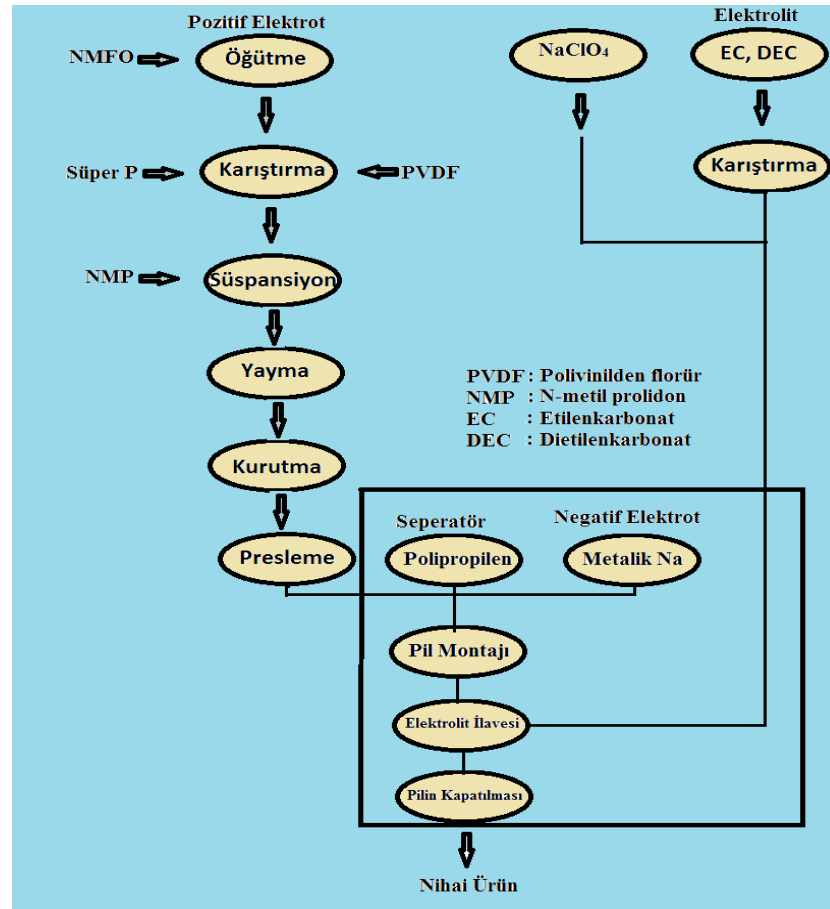
Anot olarak 10 mm çapındaki sodyum çubuktan (Merck) kesilerek hazırlanmış olan 12 mm çapındaki sodyum disk kullanıldı. Anot hazırlama işlemi argon kabiniinde gerçekleştirildi.

Katot'un Hazırlanması

Katot hazırlamak için ağırlıkça %80 aktif madde ($\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ve $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{0.29}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}]\text{O}_2$), %10 polivinilidenflorür (PVDF) ve %10 Super P'den oluşan 0.3 g karışım agat havanda öğütüldükten sonra üzerine N-metil-2-pirrolidon (NMP) eklenerek süspansiyon haline getirildi. Burada Super P elektronik iletken, PVDF bağlayıcı ve NMP ise çözücü olarak kullanıldı. Elde edilen süspansiyon, MTI marka MSK-AFA-III model kaplama cihazı kullanarak Dr Blade ile 12 µm kalınlıkta alüminyum folyo üzerine sıvandıkdan sonra çözücüyü (NMP) uzaklaştırmak için 120°C'de bir gece bekletildi ve kalınlığı %30 azaltılacak şekilde preslendi. Hazırlanan kompozit kaplı alüminyum folyo'dan 12 mm çapında bir disk kesilerek nem ve havayı uzaklaştırmak için vakumlu etüvde 120°C'de 4 saat bekletildi ve hava ile temas ettirmeden argon kabinine (glove box) alındı.

Separatörün Hazırlanması

Anot ve katot arasına birbiriyle doğrudan teması engellemek için 13 mm çapında ve 25 µm kalınlığında Celgard marka polipropilen membran ve gözenek çapı 125 µm olan Glasfaser Rnfilter No:6 marka cam süzgeç kağıdı kullanıldı.



Şekil 3.4 pil yapım basamakları

3.4.2 Kronopotansiyometrik Ölçümler

Kronopotansiyometrik ölçümler için şekil 3.1’de görülen ve akım taşıyıcı olarak 13 mm çapında paslanmaz çelikten yapılmış olan Swagelok tip iki elektrotlu pil düzeneği kullanıldı. Kronopotansiyometrik ölçüm yapılmadan önce anot, katot, separatör ve elektrolitin yerleştirilmesi ile kurulan pilin dengeye ulaşması için 12 saat bekletildi. Dengeye gelmiş olan pil, MTI Corporation marka BST8-MA model çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile Na^+/Na elektroda karşı 1.5-4.1 V potansiyel aralığında 0.05C, 0.5C, 1C (1C=242 mA/g) akım yoğunluğunda doldurulup-boşaltıldı. Pilin kapasitesinin, dolma-boşalma çevrim sayısı ile değişimini bulmak için bu işlem her bir akım yoğunluğunda 5 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.

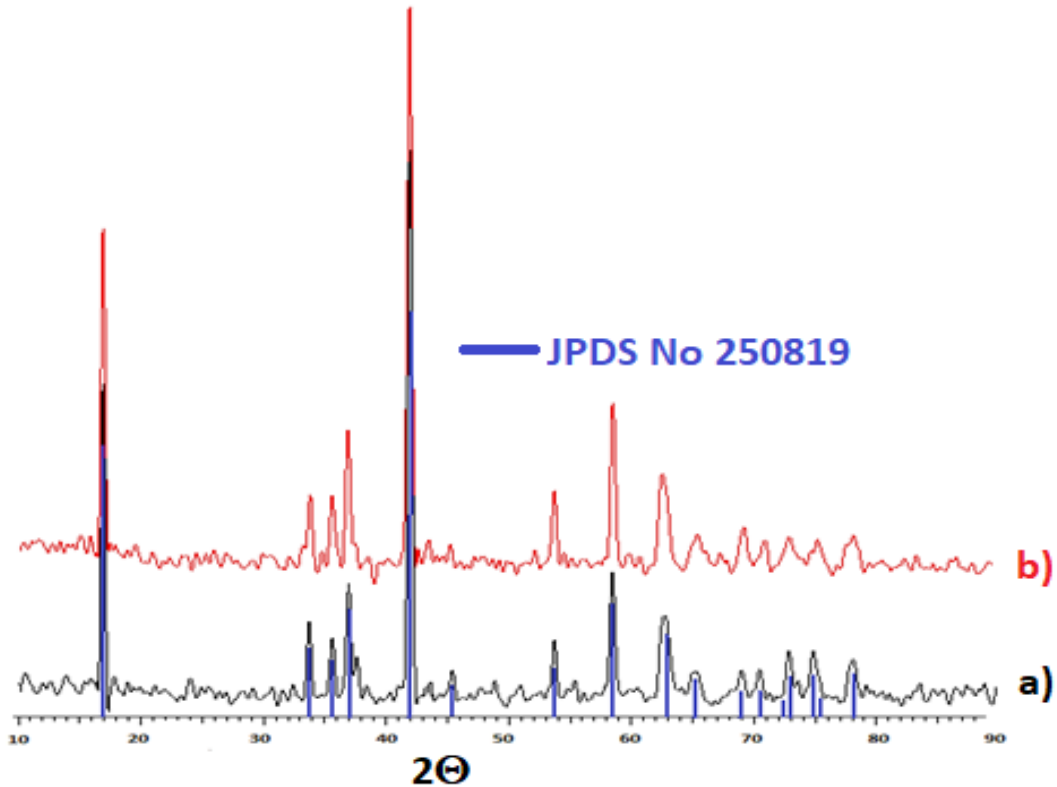
4. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. XRD Toz Desenleri

Sentezlenen $\text{O}_3\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ve $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{0.29}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}]\text{O}_2$ maddelerinin XRD toz deseni şekil 4.1 ve toz desenlerinden hesaplanan birim hücre parametre ve kristal boyutu değerleri tablo 4.1’de verilmiştir. Tablo 4.1’de görüldüğü gibi Ca ve Ti katkıyla $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}]\text{O}_2$ maddesinin hekzagonal birim hücre parametrelerinden a ekseninin değişmediği ve c ekseninin büyüdüğü bulunmuştur. c ekseninin büyümesi, MeO_2 tabakaları arasındaki mesafenin arttığını göstermektedir. MeO_2 tabakaları arasındaki mesafenin artması ise burada bulunan Na^+ iyonunun iyonik iletkenliğini artırdığı düşünülmektedir.

XRD toz desenine göre $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ve $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{0.29}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}]\text{O}_2$ maddelerinin safsızlık piki içermediği ve literatür değeri (JCPDS dosya no. 25-0819) ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Tablo 4.1’de görüldüğü gibi Ca ve Ti katkıyla kristal boyutu küçülmüştür.



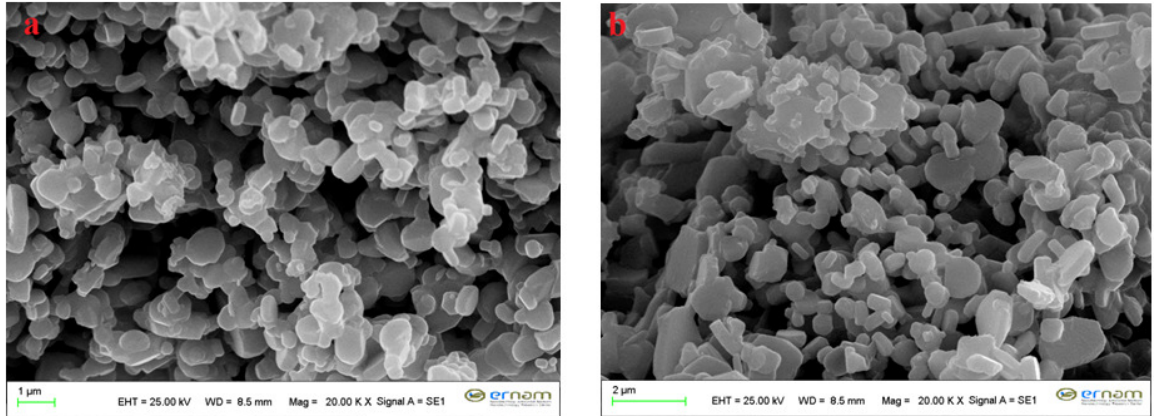
Şekil 4.1 a) $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}]\text{O}_2$ ve b) $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{0.29}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}]\text{O}_2$ maddelerinin XRD toz deseni

Tablo 4.1 $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ve $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{0.29}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}]\text{O}_2$ maddelerinin birim hücre boyutu, kristal boyutu, tanecik boyutu, iletkenliği ve BET yüzey alanı değerleri

Madde	Birim hücre Parametreleri (Å)		Ortalama kristal boyutu/nm	Ortalama tanecik boyutu/nm	İletkenlik S cm^{-1}	BET yüzey alanı (m^2/g)
	a	c				
$\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$	2.9661	15.9737	70	600-700	8.46×10^{-6}	1.097
$\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{0.29}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}]\text{O}_2$	2.9655	15.9766	50	400-500	7.69×10^{-8}	0.781
JCPDS dosya no. 25-0819	2.973	15.96				

4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

$\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ve $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{0.29}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}]\text{O}_2$ maddelerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri şekil 4.2’de ve tanecik boyutu değerleri de tablo 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.2 ve tablo 4.1’de görüldüğü gibi Ca ve Ti katkılama ile $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ maddesinin tanecik boyutu dağılımı heterojen hale gelmiş ve ortalama tanecik boyutu küçülmüştür.



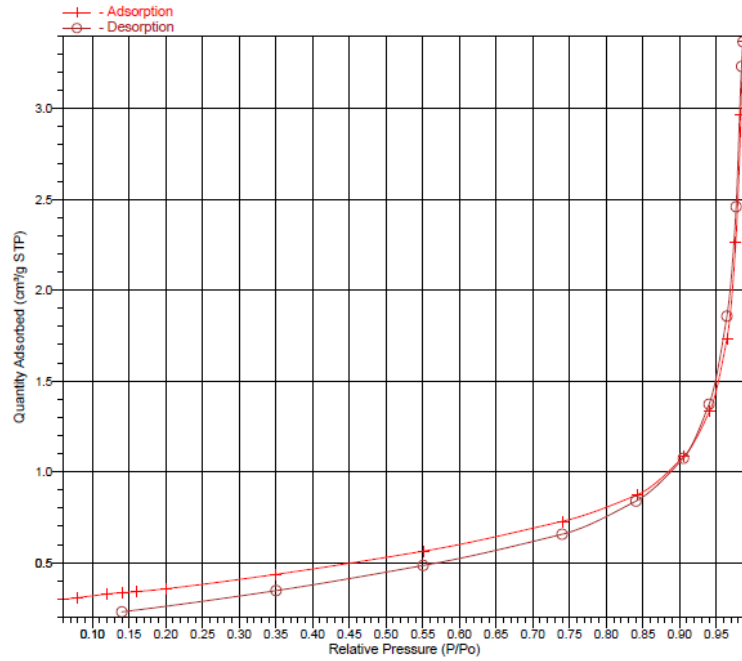
Şekil 4.2 a) $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ve b) $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{0.29}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}]\text{O}_2$ maddelerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

4.3 İletkenlik Ölçümü

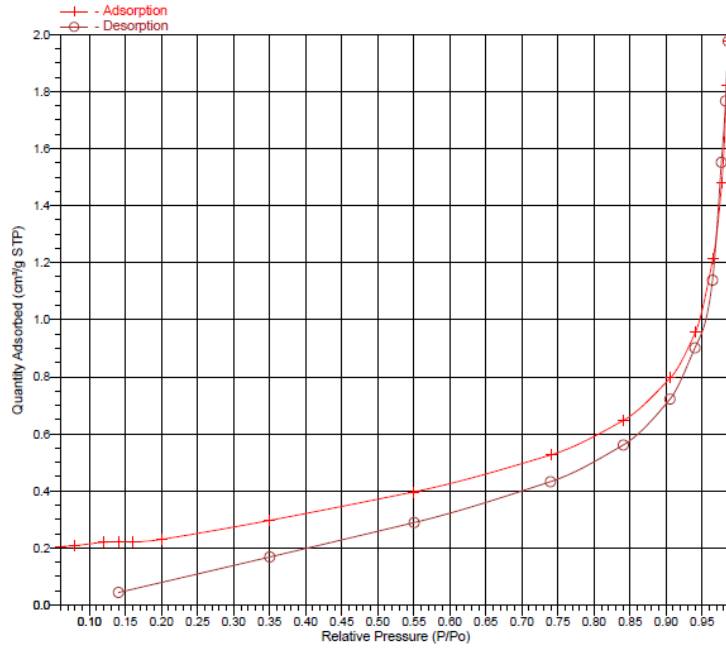
$\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ve $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{0.29}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}]\text{O}_2$ maddelerinin ölçülen DC iletkenlik değerleri tablo 4.1’de verilmiştir. Tablo 4.1’deki değerlere göre Ca ve Ti katkılamanın $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ maddesinin iletkenliğini düşürdüğü anlaşılmaktadır.

4.4 N₂ Adsorpsiyon Desorpsiyon Ölçümü

O₃-Na[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ ve O₃-Na[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{0.29}Ca_{0.02}Ti_{0.02}]O₂ maddelerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümleri sırasıyla şekil 4.3 ve şekil 4.4’de verilmiştir. Eğriler IUPAC tanımında yer alan 3.tip izoterm eğrisine benzemektedir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından küçük ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi 3.tip olarak tanımlanmıştır. Adsorplama gücü çok küçük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. BET (Brunauer–Emmett–Teller) yüzey alan değerleri tablo 4.1’de verilmiştir. Tablo 4.1’de görüldüğü gibi katılama yapmak, BET yüzey alanını düşürmüştür.



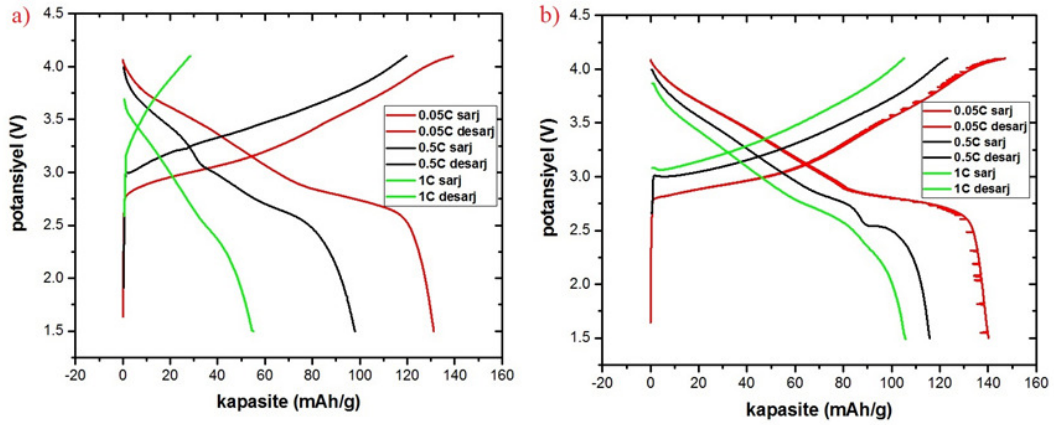
Şekil.4.3 O₃-Na[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}]O₂ maddesinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi



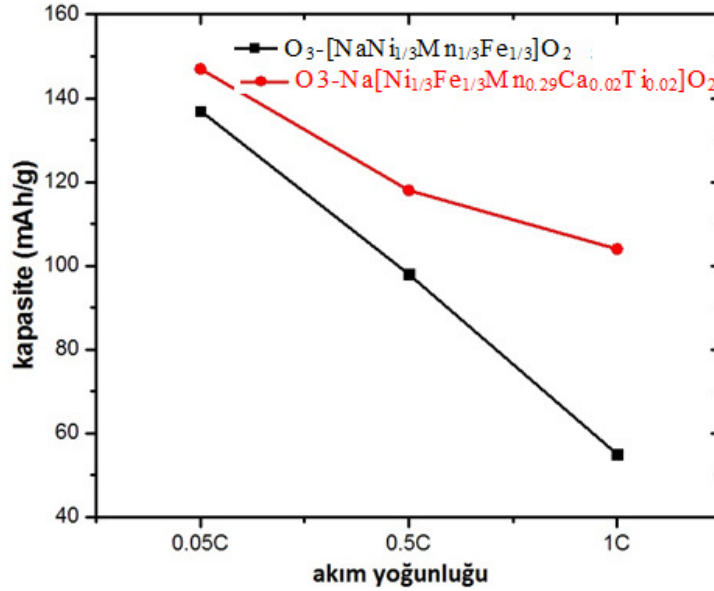
Şekil.4.4 O₃-Na[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{0.29}Ca_{0.02}Ti_{0.02}]O₂ maddesinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon eğrisi

4.5 Elektrokimyasal Ölçümler

Na/1M NaClO₄ (EC/DEC 1:1)/O₃-Na[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}]O₂ ve Na/1M NaClO₄ (EC/DEC 1:1)/O₃-Na[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{0.29}Ca_{0.02}Ti_{0.02}]O₂ hücrelerinin 1.5-4.1 V potansiyel aralığında ve değişik akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri (1C=242 mAh/g) şekil 4.5 ve kapasitenin akım yoğunluğuna göre değişimi şekil 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.5 ve 4.6'da görüldüğü gibi Ca ve Ti katkılama O₃-Na[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}]O₂ maddesinin güç yoğunluğunu artırmaktadır.

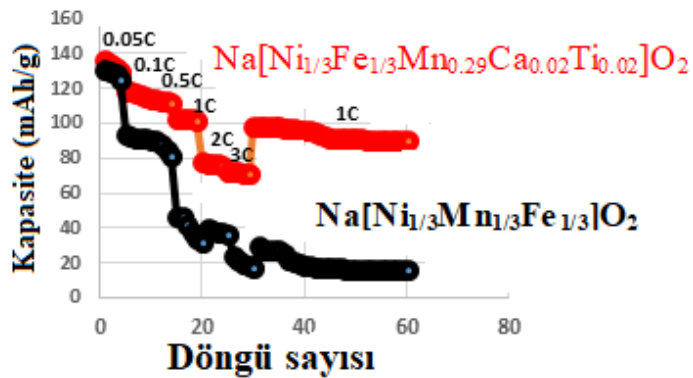


Şekil 4.5 a) Na/1 M NaClO₄ (EC/DEC 1:1)/O₃-[NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}]O₂ ve **b)**Na/1 M NaClO₄ (EC/DEC 1:1)/O₃-Na[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{0.29}Ca_{0.02}Ti_{0.02}]O₂ hücrelerinin 1.5-4.1 V potansiyel aralığında ve değişik akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrileri (1C=242 mAh/g)



Şekil 4.6 a) Na/1 M NaClO₄ (EC/DEC 1:1)/O₃-Na[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}]O₂ ve **b)**Na/1 M NaClO₄ (EC/DEC 1:1)/O₃-Na[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{0.29}Ca_{0.02}Ti_{0.02}]O₂ hücrelerinin kapasitesinin 1.5-4.1 V potansiyel aralığında akım yoğunluğu ile değişimi (1C=242 mAh/g)

Na/1M NaClO₄ (EC/DEC 1:1)/O₃-Na[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}]O₂ ve Na/1M NaClO₄ (EC/DEC 1:1)/O₃-Na[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{0.29}Ca_{0.02}Ti_{0.02}]O₂ hücrelerinin 1.5-4.1 V potansiyel aralığında spesifik kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.7’de verilmiştir. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi Ca ve Ti katkıla O₃-Na[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}]O₂ maddesinin kapasite kaybını düşürmektedir.



Şekil 4.7 Na/1M NaClO₄ (EC/DEC 1:1)/O₃-Na[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}]O₂ ve Na/1M NaClO₄ (EC/DEC 1:1)/O₃-Na[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{0.29}Ca_{0.02}Ti_{0.02}]O₂ hücrelerinin 1.5-4.1 V potansiyel aralığında spesifik kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi

5.BÖLÜM

TARTIŞMA VE GENEL DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada $O_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}]\text{O}_2$ ve $O_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{0.29}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}]\text{O}_2$ maddeleri katı hal yöntemi ile saf olarak sentezlendi. Sentezlenen maddeler XRD, SEM ve iletkenlik ölçümleri ile tanımlandı.

Ca ve Ti katılma ile $O_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}]\text{O}_2$ maddesinin hekzagonal birim hücre parametrelerinden a ekseninin değişmediği ve c ekseninin büyüdüğü bulunmuştur. c ekseninin büyümesi, MeO_2 tabakaları arasındaki mesafenin arttığını göstermektedir. MeO_2 tabakaları arasındaki mesafenin artması ise burada bulunan Na^+ iyonunun iyonik iletkenliğini artırdığı düşünülmektedir.

Ca ve Ti katılma ile $O_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}]\text{O}_2$ maddesinin kristal ve tanecik boyutu küçülmüştür.

Ca ve Ti katılma ile $O_3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}]\text{O}_2$ maddesinin şarj/deşarj kapasitesi, yüksek akım kapasitesi ve döngü performansının arttığı bulunmuştur. Şarj/deşarj kapasitesi, yüksek akım kapasitesi ve döngü performansının artması; kristal ve tanecik boyutunun küçülmesi ve Na^+ iyonunun iyonik iletkenliğinin artması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagemuller, *Physica B+C* 99 (1980) 81–85
2. Naoaki Yabuuchi, Kei Kubota, Mouad Dahbi, Shichi Komaba, “research development on sodium ion batteries”, *Chem. Rev.* 2014, 114, 11636-11682
3. Yunming Li, Yaxiang Lu, Chenglong Zhao, Yong-Sheng Hu, Maria-Magdalena Titirici, Hong Li, Xuejie Huang, Liquan Chen, “Recent advances of electrode materials for low-cost sodium-ion batteries towards practical application for grid energy storage”, *Energy Storage Materials* 7 (2017) 130–151
4. Whittingham, M.S, Jacobson, A.J., “Intercalation Chemistry”, Academic Press, New York 1982
5. Kei Kubota and Shinichi Komaba, “Review—Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries”, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (14) A2538-A2550 (2015)
6. 6 Naoaki Yabuuchi, Kei Kubota, Mouad Dahbi, Shichi Komaba, “research development on sodium ion batteries”, *Chem. Rev.* 2014, 114, 11636-11682
7. Yunming Li, Yaxiang Lu, Chenglong Zhao, Yong-Sheng Hu, Maria-Magdalena Titirici, Hong Li, Xuejie Huang, Liquan Chen, “Recent advances of electrode materials for low-cost sodium-ion batteries towards practical application for grid energy storage”, *Energy Storage Materials* 7 (2017) 130–151
8. Y. Wen, K. He, Y.J. Zhu, F.D. Han, Y.H. Xu, I. Matsuda, Y. Ishii, J. Cumings, C.S. Wang, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4033
9. J. Zhang, W. Lv, Y. Tao, Y.-B. He, D.-W. Wang, C.-H. You, B.H. Li, F.Y. Kang, Q.- H. Yang, *Energy Storage Mater.* 1 (2015) 112–118
10. B. Jache, P. Adelhelm, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 10169–10173
11. .A. Stevens, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1271–1273
12. S. Wenzel, T. Hara, J. Janek, P. Adelhelm, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011)3342–3345
13. 13 K. Tang, L.J. Fu, R.J. White, L.H. Yu, M.M. Titirici, M. Antonietti, J. Maier, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 873–877
14. Y.L. Cao, L.F. Xiao, M.L. Sushko, W. Wang, B. Schwenzer, J. Xiao, Z.M. Nie, L.V. Saraf, Z.G. Yang, J. Liu, *Nano Lett.* 12 (2012) 3783–3787
15. H.-G. Wang, Z. Wu, F.-I. Meng, D.-I Ma, X.-I Huang, L.-M. Wang, X.-B. Zhang, *ChemSusChem* 6 (2013) 56–60
16. L. Qie, W.M. Chen, X.Q. Xiong, C.C. Hu, F. Zou, P. Hu, Y.H. Huang, *Adv. Sci.* (2015) 1500195
17. S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3859–3867.
18. Y.M. Li, S.Y. Xu, X.Y. Wu, J.Z. Yu, Y.S. Wang, Y. -S. Hu, H. Li, L.Q. Chen, X.J. Huang, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 71
19. 1.J. Ding, H. Wang, Z. Li, A. Kohandehghan, K. Cui, Z. Xu, B. Zahiri, X. Tan, E.M. Lotfabad, B.C. Olsen, D. Mitlin, *ACS Nano* 7 (2013) 11004.
20. E.M. Lotfabad, J. Ding, K. Cui, A. Kohandehghan, W.P. Kalisvaart, M. Hazelton, D. Mitlin, *ACS Nano* 8 (2014) 7115.
21. K. Hong, L. Qie, R. Zeng, Z. Yi, W. Zhang, D. Wang, W. Yin, C. Wu, Q.J. Fan, W.X. Zhang, Y.H. Huang, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 12733

22. J. Ding, H. Wang, Z. Li, K. Cui, D. Karpuzov, X. Tan, A. Kohandehghanab, D. Mitlin, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 941.
23. Y.M. Li, Y.-S. Hu, M.-M. Titirici, L.Q. Chen, X.J. Huang, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1600659.
24. P. Liu, Y.M. Li, Y.-S. Hu, H. Li, L.Q. Chen, X.J. Huang, *J. Mater. Chem. A* (2016).
25. <http://dx.doi.org/10.1039/C6TA04877C>
26. S.-W. Zhang, W. Lv, C. Luo, C.-H. You, J. Zhang, Z.-Z. Pan, F.-Y. Kang, Q.-H. Yang, *Energy Storage Mater.* 3 (2016) 18–23
27. Y.M. Li, L.Q. Mu, Y.-S. Hu, H. Li, L.Q. Chen, X.J. Huang, *Energy Storage Mater.* 2 (2016) 139–145
28. Y.M. Li, Y.-S. Hu, H. Li, L.Q. Chen, X.J. Huang, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 96–104
29. Y.M. Li, Y.-S. Hu, X.G. Qi, X.H. Rong, H. Li, X.J. Huang, L.Q. Chen, *Energy Storage Mater.* 5 (2016) 191–197
30. K. Gotoh, T. Ishikawa, S. Shimadzu, N. Yabuuchi, S. Komaba, K. Takeda, A. Goto, K. Deguchi, S. Ohki, K. Hashi, T. Shimizu, H. Ishida, *J. Power Sour.* 225 (2013) 137–140
31. Y.S. Yun, K.Y. Park, B. Lee, S.Y. Cho, Y.U. Park, S.J. Hong, B.H. Kim, H. Gwon, H. Kim, S. Lee, Y.W. Park, H.-J. Jin, K. Kang, *Adv. Mater.* 27 (2015) 6914–6921
32. B. Zhang, C.M. Ghimbeu, C. Laberty, C. Vix-Guterl, J.-M. Tarascon, *Adv. Energy Mater.* (2015) 1501588
33. C. Bommier, T.W. Surta, M. Dolgos, X.L. Ji, *Nano Lett.* 15 (2015) 5888–5892
34. F. Luo, B.N. Liu, J.Y. Zheng, G. Chu, K.F. Zhong, H. Li, X.J. Huang, L.Q. Chen, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2509–A2528
35. S. Komaba, Y. Matsuura, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, S. Kuze, *Electrochem. Commun.* 21 (2012) 65–68.
36. L.D. Ellis, B.N. Wilkes, T.D. Hatchard, M.N. Obrovac, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A416–A421
37. N. Yabuuchi, Y. Matsuura, T. Ishikawa, S. Kuze, J.-Y. Son, Y.-T. Cui, H. Oji, S. Komaba, *Chem Electro Chem* 1 (2014) 580–589
38. S. Komaba, Y. Matsuura, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, S. Kuze, *Electrochem. Commun.* 21 (2012) 65–68
39. J.W. Wang, X.H. Liu, S.X. Mao, J.Y. Huang, *Nano Lett.* 12 (2012) 5897–5902
40. S.Q. Chen, Z.M. Ao, B. Su, X.Q. Xie, G.X. Wang, *Energy Storage Mater.* 5 (2016) 180–190
41. J.F. Qian, Y. Chen, L. Wu, Y.L. Cao, X.P. Ai, H.X. Yang, *Chem. Commun.* 48 (2012) 7070–7072
42. A. Darwiche, C. Marino, M.T. Sougrati, B. Fraisse, L. Stievano, L. Monconduit, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 20805–20811
43. N. Yabuuchi, Y. Matsuura, T. Ishikawa, S. Kuze, J.-Y. Son, Y.-T. Cui, H. Oji, S. Komaba, *ChemElectroChem* 1 (2014) 580–589
44. J. Qian, X. Wu, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 4633–4636

45. Y. Kim, Y. Park, A. Choi, N.-S. Choi, S.M. Oh, K. Lee, *Adv. Mater.* **25** (2013) 3045–3049
46. P. Senguttuvan, G. Rousse, V. Seznec, J.M. Tarascon, M.R. Palacin, *Chem. Mater.* **23** (2011) 4109–4111
47. A. Rudola, K. Saravanan, C.W. Mason, P. Balaya, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 2653–2662
48. Y.S. Wang, X.Q. Yu, S.Y. Xu, J.M. Bai, R.J. Xiao, Y. -S. Hu, H. Li, X.Q. Yang, L.Q. Chen, X.J. Huang, *Nat. Commun.* **4** (2013) 2365
49. L. Zhao, J.M. Zhao, Y.S. Hu, H. Li, Z.B. Zhou, M. Armand, L.Q. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2** (2012) 962–965
50. Y. Park, D.S. Shin, S.H. Woo, N.S. Choi, K.H. Shin, S.M. Oh, K.T. Lee, S.Y. Hong, *Adv. Mater.* **24** (2012) 3562–3567
51. K. Chihara, N. Chujo, A. Kitajou, S. Okada, *Electrochim. Acta* **110** (2013) 240–246
52. X.Y. Wu, J. Ma, Q.D. Ma, S.Y. Xu, Y.-S. Hu, Y. Sun, H. Li, L.Q. Chen, X.J. Huang, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 13193–13197
53. Kang Xu, “Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond”, *Chem. Rev.* **2014**, **114**, 11503–11618
54. G. H. Newman and L. P. Klemann, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2097 (1980)
55. J. J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, and P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 1797 (1980)
56. L. W. Shacklette, J. E. Toth, and R. L. Elsenbaumer, Conjugated polymer as substrate for the plating of alkali metal in a nonaqueous secondary battery, in, Allied Corp., USA (1985).
57. . T. Shishikura and M. Takeuchi, *Secondary batteries*, in, ShowaDenko K. K. Hitachi, Ltd., Japan (1987)].
58. R. Alcantara, J. M. J. Mateos, and J. L. Tirado, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A201 (2002)
59. A. Ponrouch, E. Marchante, M. Courty, J. M. Tarascon, and M. R. Palacin, *Energ Environ. Sci.*, **5**, 8572 (2012)
60. S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, and K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3859 (2011).
61. M. Dahbi, N. Yabuuchi, K. Kubota, K. Tokiwa, and S. Komaba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 15007 (2014)
62. M. Dahbi, N. Yabuuchi, K. Kubota, K. Tokiwa, and S. Komaba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 15007 (2014)
63. M. Dahbi, T. Nakano, N. Yabuuchi, T. Ishikawa, K. Kubota, M. Fukunishi, S. Shibahara, J. Y. Son, Y. T. Cui, H. Oji, and S. Komaba, *Electrochem. Commun.* **44**, 66 (2014)
64. R. Alcantara, P. Lavela, G. F. Ortiz, and J. L. Tirado, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A222 (2005)
65. A. Ponrouch, E. Marchante, M. Courty, J. M. Tarascon, and M. R. Palacin, *Energ Environ. Sci.*, **5**, 8572 (2012)
66. M. Dahbi, N. Yabuuchi, K. Kubota, K. Tokiwa, and S. Komaba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 15007 (2014)
67. X. Xia and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A515 (2012)

68. A. Ponrouch, R. Dedryvere, D. Monti, A. E. Demet, J. M. A. Mba, L. Croguennec, C. Masquelier, P. Johansson, and M. R. Palacin, *Energ Environ. Sci.*, **6**, 2361 (2013)
69. A. Ponrouch, D. Monti, A. Boschini, B. Steen, P. Johansson, and M. R. Palacin, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 22 (2015)
70. S. Komaba, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, A. Ito, and Y. Ohsawa, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 4165 (2011)
71. Y. Kim, Y. Kim, A. Choi, S. Woo, D. Mok, N. S. Choi, Y. S. Jung, J. H. Ryu, S. M. Oh, and K. T. Lee, *Adv. Mater.*, **26**, 4139 (2014).
72. J. F. Qian, Y. Chen, L. Wu, Y. L. Cao, X. P. Ai, and H. X. Yang, *Chem. Commun.*, **48**, 7070 (2012)
73. N. Yabuuchi, Y. Matsuura, T. Ishikawa, S. Kuze, J. Y. Son, Y. T. Cui, H. Oji, and S. Komaba, *Chemelectrochem*, **1**, 580 (2014)
74. B. Mortemard de Boisse, J. H. Cheng, D. Carlier, M. Guignard, C. J. Pan, S. Bord`ere, D. Filimonov, C. Drathen, E. Suard, B. J. Hwang, A. Wattiaux, and C. Delmas, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 10976 (2015)
75. A. Rudola, D. Aurbach, and P. Balaya, *Electrochem. Commun.*, **46**, 56 (2014)
76. S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, and K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3859 (2011)
77. A. Rudola, D. Aurbach, and P. Balaya, *Electrochem. Commun.*, **46**, 56 (2014)
78. M. Dahbi, N. Yabuuchi, K. Kubota, K. Tokiwa, and S. Komaba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 15007 (2014)
79. M. Dahbi, T. Nakano, N. Yabuuchi, T. Ishikawa, K. Kubota, M. Fukunishi, S. Shibahara, J. Y. Son, Y. T. Cui, H. Oji, and S. Komaba, *Electrochem. Commun.*, **44**, 66 (2014)
80. M. Dahbi, N. Yabuuchi, K. Kubota, K. Tokiwa, and S. Komaba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 15007 (2014)
81. C. Ding, T. Nohira, K. Kuroda, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, and S. Inazawa, *J. Power Sources*, **238**, 296 (2013)
82. N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, and S. Komaba, *Chem. Rev.*, **114**, 11636 (2014)
83. N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, and S. Komaba, *Chem. Rev.*, **114**, 11636 (2014)
84. C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *Physica B+C* 99 (1980) 81–85
85. Paulsen, J.M.; Dahn, J.R., *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, 2478
86. Yabuuchi, N.; Yoshida, H.; Komaba, S. *Electrochemistry*, 2012, 80, 716
87. Yabuuchi, N.; Komaba, S. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2014, 15, 043501
88. Stoyanova, R.; Carlier, D.; Sendova-Vassileva, M.; Yoncheva, M.; Zhecheva, E.; Nihtianova, D.; Delmas, C. *J. Solid State Chem.* 2010, 183, 1372
89. N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, and S. Komaba, *Chem. Rev.*, **114**, 11636 (2014)
90. Ong, S.P.; Chevrier, V.L.; Hautier, G.; Jain, A.; Moore, C.; Ki, S.; Ma, X.; Ceder, G. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 3680
91. Delmas, C.; Maaza, A.; Foussier, C.; Reau, J.-M.; Hagenmuller, P. *Mater. Res. Bull.* 1979, 14, 329
92. Lee, D.H.; Xu, J.; Meng, Y.S. *Phys. Chem. Phys.* 2013, 15, 3304

93. Yoshida, H.; Yabuuchi, N.; Komaba, S. *Electrochem. Commun.* 2013, 34, 60
94. Yabuuchi, N.; Kajiyama, M.; Iwatate, J.; Nishikawa, H.; Hitomi, S.; Okuyama, R.; Usui, R.; Yamada, Y.; Komaba, S. *Nat. Mater.* 2012, 11, 512
95. Yoshida, H.; Yabuuchi, N.; Komaba, S. *Electrochem. Commun.* 2013, 34, 60
96. Yabuuchi, N.; Kajiyama, M.; Iwatate, J.; Nishikawa, H.; Hitomi, S.; Okuyama, R.; Usui, R.; Yamada, Y.; Komaba, S. *Nat. Mater.* 2012, 11, 512
97. Delmas, C.; Braconnier, J.-J.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. *Solid State Ionics* 1981, 3-4, 165
98. David Hamani, Mohamed Ati, Jean-Marie Tarascon, Patrick Rozier, "Na_xVO₂ as possible electrode for Na-ion batteries", *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 938–941
99. Maazaz, A.; Delmas, C.; Hagenmuller, P.J. *Inclusion Phenom.* 1983, 1,45
100. P. Vassilaras, X. Ma, X. Li, G. Ceder, J. *Electrochem. Soc.* 160 (2012) A207–A211
101. Vassilaras, P.; Toumar, A.J.; Ceder, G. *Electrochem. Commun.* 2014, 38, 79
102. Yoshida, H.; Yabuuchi, N.; Komaba, S. *Electrochem. Commun.* 2013, 34, 60
103. Yabuuchi, N.; Yano, M.; Yoshida, H.; Kuze, S.; Komaba, S. *J. Electrochem. Soc.* 2013, 160, A3131,
104. Komaba, S.; Yabuuchi, N.; Nakayama, T.; Ogata, A.; Ishikawa, T.; Nakai, I. *Inorg. Chem.* 2012, 51, 6211
105. Buchholz, D.; Chagas, L.G.; Winter, M.; Passerini, S. *Electrochim. Acta* 2013, 110, 208
106. Tarascon, J.M.; Prakash, A.S. *Chem. Mater.* 2012, 24, 1846
107. Haijun Yu, Shaohua Guo, Yanbei Zhu, Masayoshi Ishida ve Haoshen Zhou, *Chem. Commun.* 2014, 50, 457
108. [Zhonghua Lu](#) ve [J. R. Dahn](#) *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, **A1225-A1229**
109. L.Q. Mu, S.Y. Xu, Y.M. Li, Y.-S. Hu, H. Li, L.Q. Chen, X.J. Huang, *Adv. Mater.* 27 (2015) 6928–6933
110. Y. Uebou, T. Kiyabu, S. Okada, J.-I. Yamaki, *Rep. Inst. Adv. Mater. Study* 16 (2002) 1–5
111. Z.L. Jian, W.Z. Han, X. Lu, H.X. Yang, Y.-S. Hu, J. Zhou, Z.B. Zhou, J.Q. Li, W. Chen, D.F. Chen, L.Q. Chen, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 156–160
112. M. Bianchini, F. Fauth, N. Brisset, F. Weill, E. Suard, C. Masquelier, L. Croguennec, *Chem. Mater.* 27 (2015) 3009
113. P. Barpanda, G. Oyama, S. Nishimura, S.C. Chung, A. Yamada, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4358
114. L. Wang, Y.H. Lu, J. Liu, M.W. Xu, J.G. Cheng, D.W. Zhang, J.B. Goodenough, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 1964–1967
115. L. Wang, J. Song, R.M. Qiao, L.A. Wray, M.A. Hossain, Y.-D. Chuang, W.L. Yang, Y.H. Lu, D. Evans, J.-J. Lee, S. Vail, X. Zhao, M. Nishijima, S. Kakimoto, J.B. Goodenough, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 2548–2554
116. D. Kim, E. Lee, M. Slater, W. Lu, S. Rood, C.S. Johnson, *Electrochem. Commun.* 18 (2012) 66–69

117. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials,
Characterization of nanoporous materials 1059 Chemie Ingenieur Technik
Chemie Ingenieur Technik 2010, 82, No. 7 © 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH
& Co. KGaA, Weinheim www.cit-journal.de