



**Şarjedilebilir Piller için Çevre Dostu ve Düşük Maliyetli  
Na,Fe Bazlı Yeni Elektrotların Araştırılması ve Sıcaklığa  
Bağlı Pil Performanslarının Belirlenmesi**

**Program Kodu: 1002**

**Proje No: 119M169**

Proje Yürütücüsü:  
**Prof. Dr. Serdar ALTIN**

Araştırmacı(lar):  
**...Doç. Dr. Canan Aksu CANBAY**

Bursiyer(ler):

Sebahat Altundağ  
Abdurrahman Yolun  
Muhammed Hüseyin Ercan  
Keziban Korkusuz

...

TEMMUZ 2020  
ANKARA



## ÖNSÖZ

Bu projede sunulan “Şarjedilebilir Piller için Çevre Dostu ve Düşük Maliyetli Na,Fe Bazlı Yeni Elektrotların Araştırılması ve Sıcaklığa Bağlı Pil Performanslarının Belirlenmesi” başlıklı çalışma 119M169 nolu TUBİTAK 1002-HIZLI DESTEK projesi kapsamına gerçekleştirilmiştir.

TUBİTAK’a sağladığı maddi destekten dolayı teşekkür ederiz

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>i</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>ii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>iv</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>x</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>xi</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Geçiş Metal Oksitlerinin Yapı Sınıflandırması .....	2
1.2. Tek Katmanlı Geçiş Metali Oksitler .....	5
1.2.1. NaFeO <sub>2</sub> .....	5
1.2.2. NaMnO <sub>2</sub> .....	7
1.2.3. NaTiO <sub>2</sub> .....	8
1.2.4. NaNiO <sub>2</sub> .....	8
1.2.5. NaCrO <sub>2</sub> .....	10
1.2.6. NaCoO <sub>2</sub> .....	11
1.2.7. NaVO <sub>2</sub> .....	12
1.3. Katı Çözelti Katmanlı Geçiş Metal Oksitler .....	13
1.3.1. Mn Bazlı Katmanlı Katı Çözeltiler .....	13
1.3.1.1. NaMnO <sub>2</sub> -NaNiO <sub>2</sub> .....	13
1.3.1.2. NaMnO <sub>2</sub> -NaCoO <sub>2</sub> .....	15
1.3.2. Mn-Fe Bazlı Katmanlı Katı Çözeltiler .....	17
1.3.2.1. Na <sub>2/3</sub> Fe <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> .....	17
1.3.2.2. Na <sub>2/3</sub> Fe <sub>2/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> .....	17
1.3.2.3. Na <sub>2/3</sub> Fe <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub> .....	19
1.3.2.4. Na <sub>2/3</sub> Fe <sub>1/3</sub> Mn <sub>2/3</sub> O <sub>2</sub> .....	21
1.3.2.5. Na <sub>2/3</sub> Fe <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> .....	21
<b>2. LİTERATÜR ÖZETİ</b> .....	<b>24</b>
<b>3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM</b> .....	<b>29</b>
3.1. Na <sub>0,67</sub> Mn <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (M= Al, Ti, Si) (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09,0.10) Örneklerinin Hazırlanması .....	29
3.2. Na <sub>0,67</sub> Mn <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (M= Al, Ti,Si) (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09,0.10) Örneklerinin Analizleri .....	30
3.2.1. DTA ve TG analizleri .....	30

3.2.2.	X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi .....	30
3.2.3.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi .....	31
3.2.4.	FTIR Spektroskopisi Ölçümleri .....	31
3.3.	Jeton Pil Hazırlanması .....	32
3.3.1.	$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Al, Ti, Si) (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09,0.10) Örneklerinin Katot Haline Getirilmesi .....	32
3.3.2.	Pil Bileşenlerinin Bir Araya Getirilmesi .....	33
3.2.4.	Döngüsel Voltmetri (CV) Analizi .....	34
3.2.5.	Çevrim Performansı Analizi .....	35
3.2.6.	Sıcaklığa bağlı Çevrim performans ölçümleri .....	35
<b>4.</b>	<b>ÖN HAZIRLIK ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>37</b>
<b>5.</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>44</b>
5.1.	XRD Sonuçları .....	44
5.2.	FTIR Spektroskopisi Sonuçları .....	53
5.3.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları .....	57
5.4.	Döngüsel Voltmetri (CV) Analiz Sonuçları .....	74
5.5.	Çevrim Performansı Analiz Sonuçları .....	81
5.5.1.	Al Katkılı $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ Pillerin Galvanostatik Performans Analizleri ....	83
5.5.2.	Ti Katkılı $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ Pillerin Galvanostatik Performans Analizleri ....	91
5.5.3.	Si Katkılı $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ Pillerin Galvanostatik Performans Analizleri ....	102
<b>6.</b>	<b>SONUÇ VE YORUM</b> .....	<b>113</b>
<b>7.</b>	<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>117</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

<b>Şekil 1.1.</b>	P2 ve O3 tipi katmanlı malzemelerin yapısal şematik diyagramı a). P2 tipi katmanlı yapı; b). O3 tipi katmanlı yapı .....	2
<b>Şekil 1.2.</b>	$\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub> 'nin yarım iki boyutlu yapısı .....	5
<b>Şekil 1.3.</b>	<b>a).</b> Na // NaFeO <sub>2</sub> pilinin farklı voltaj aralıklarında kapasite eğrileri. <b>b).</b> Sodyum ekstraksiyonunun geçiş metal iyonunun hareketi prosesi için önerilen mekanizma .....	6
<b>Şekil 1.4.</b>	C/10'da 2-3.8 ve 2- 4.2 V aralığında NaMnO <sub>2</sub> 'nin kapasite grafiği .....	7
<b>Şekil 1.5.</b>	NaTiO <sub>2</sub> 'nin elektrokimyasal performansı a). 0.6-1.6 V aralığında 1., 10. ve 30. şarj/deşarj eğrileri b). C/10 60. döngülük şarj/deşarj kapasitesi .....	8
<b>Şekil 1.6.</b>	Na <sub>0,91</sub> NiO <sub>2</sub> katodunun <b>a).</b> XRD parametreleri ve <b>b).</b> Kristal yapısı .....	9
<b>Şekil 1.7.</b>	NaNiO <sub>2</sub> 'nin C/10'da <b>a).</b> 1,25-3,75 V <b>b).</b> 2,0-4,5 V aralığında kapasite ölçümü .....	9
<b>Şekil 1.8.</b>	Ti katkılı NaCrO <sub>2</sub> 'nin kristal yapısı .....	10
<b>Şekil 1.9.</b>	Ti katkılı NaCrO <sub>2</sub> 'nin a). 1C 'de kapasite grafiği b). farklı C oranlarında .....	11
<b>Şekil 1.10.</b>	O3,P2 ve P3 tipi Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> pillerinin sarj/deşarj grafiği .....	12
<b>Şekil 1.11.</b>	1.5-3 V aralığında C/100 hızında Na <sub>x</sub> VO <sub>2</sub> 'nin (x=0.95) elektrokimyasal performansı .....	13
<b>Şekil 1.12.</b>	2-4.5 V aralığında 0.1C hızında P2-Na <sub>2/3</sub> [Ni <sub>1/3</sub> Mn <sub>2/3</sub> ]O <sub>2</sub> katodunun kapasite grafiği .....	14
<b>Şekil 1.13.</b>	P2 fazlı Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> 'nin kristal yapısı .....	15
<b>Şekil 1.14.</b>	Na <sub>2/3</sub> Co <sub>2/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> için gözlemlenen ve hesaplanan xrd verileri .....	16
<b>Şekil 1.15.</b>	0.1C'de Na <sub>2/3</sub> Co <sub>2/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> 'nindeşarj kapasitesi .....	16
<b>Şekil 1.16.</b>	<b>a).</b> P2 ve <b>b).</b> O3 fazlı Na – Fe – Mn – O'nun katmanlı yapıları .....	17
<b>Şekil 1.17.</b>	<b>a).</b> P2 fazındaki ve <b>b).</b> O3 fazındaki Na <sub>2/3</sub> Fe <sub>2/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> 'ün X-ışını kırınım modelleri .....	18
<b>Şekil 1.18.</b>	<b>a).</b> P2 fazındaki ve <b>b).</b> O3 fazındaki Na <sub>2/3</sub> Fe <sub>2/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> 'ün şarj-deşarj kapasite değerleri .....	19
<b>Şekil 1.19.</b>	Na <sub>2/3</sub> Fe <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub> 'nin elektrokimyasal performansı <b>a).</b> C/10 hızında ve 1.5-4.2 V aralığında 1. ,2. ,10. Ve 50. döngü için şarj-deşarj eğrisi. <b>b).</b> 1.5-4.2 V ve 2 – 4 V aralığında 50 döngülük kapasite .....	20
<b>Şekil 1.20.</b>	Na <sub>2/3</sub> Fe <sub>1/3</sub> Mn <sub>2/3</sub> O <sub>2</sub> 'nin 40 döngülük şarj /deşarj verileri .....	21
<b>Şekil 1.21.</b>	<b>a).</b> P2 ve <b>b).</b> O3 fazlı Na – Fe – Mn – O'nun katmanlı yapıları .....	21

<b>Şekil 1.22.</b>	C/10'da <b>a).</b> P2 fazlı $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ için <b>b).</b> O3 fazlı $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ için 15 döngülük kapasite değerleri .....	22
<b>Şekil 1.23.</b>	$\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ve $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin deşarj kapasite verileri .....	22
<b>Şekil 3.1.</b>	<b>a)</b> Tartım yapılan hassas terazi <b>b)</b> Homojen karışım elde etmek için kullanılan agat havan .....	29
<b>Şekil 3.2.</b>	Film üretim işlemi .....	32
<b>Şekil 3.3.</b>	<b>a)</b> Üretilen katot filmlerinde disk kesme işlemi ve <b>b)</b> 10 mm çapında kesilen katotlar .....	33
<b>Şekil 3.4.</b>	Pil bileşenleri ve sırası .....	33
<b>Şekil 3.5.</b>	Pil bileşenlerini bir araya getirirken kullanılan içerisinde argon gazı bulunan glove- box .....	34
<b>Şekil 3.6.</b>	CV ölçümlerinde kullanılan 8 kanallı Ivium marka Octostat model cihaz .....	34
<b>Şekil 3.7.</b>	Laboratuvar kapsamında bulunan 8 kanallı MTI-BST8 marka pil kapasite test sistemi .....	35
<b>Şekil 3.8.</b>	Nuve ES120 model inkübatör ile Keithley 2401 ile kombine çalışan şarj deşarj ölçüm sistemi .....	36
<b>Şekil 4.1.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin DTA grafiği .....	37
<b>Şekil 4.2.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin TGA grafiği .....	38
<b>Şekil 4.3.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Al) (x= 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10) örneklerinin <b>a).</b> DTA grafiği, <b>b).</b> TGA grafiği .....	38
<b>Şekil 4.4.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Ti) (x= 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10) örneklerinin <b>a).</b> DTA grafiği, <b>b).</b> TGA grafiği .....	39
<b>Şekil 4.5.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Si) (x= 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10) örneklerinin <b>a).</b> DTA grafiği, <b>b).</b> TGA grafiği .....	39
<b>Şekil 4.6.</b>	(a) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin 10, 12, 16 saatte 700 °C'deki ısıl işlem görmüş örneklerin ve (b) 10, 12, 16 saatte 800 °C'deki ısıl işlem görmüş örneklerin XRD sonuçları .....	41
<b>Şekil 4.7.</b>	(a) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin 10, 12, 16 saatte 900 °C'deki ısıl işlem görmüş örneklerin ve (b) 10, 12, 16 saatte 1000 °C'deki ısıl işlem görmüş örneklerin XRD sonuçları .....	42
<b>Şekil 4.8.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin 1000 °C'de ve 5 saat ısıl işlem görmüş XRD analiz grafiği .....	43
<b>Şekil 5.1.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ için Rietvelt-refinement yöntemi ile GSAS-II programından elde edilen teorik, deneysel ve deney- teori arasındaki fark grafikleri .....	44

<b>Şekil 5.2.</b>	$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ( $x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin XRD kırınım deseni .....	45
<b>Şekil 5.3.</b>	$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ( $0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin <i>a</i> ve <i>c</i> parametrelerinin fit eğrisi .....	46
<b>Şekil 5.4.</b>	$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ( $x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin XRD kırınım deseni .....	48
<b>Şekil 5.5.</b>	$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ( $0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin <i>a</i> ve <i>c</i> parametrelerinin fit eğrisi .....	50
<b>Şekil 5.6.</b>	$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ( $x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin XRD kırınım deseni .....	51
<b>Şekil 5.7.</b>	$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ( $0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin <i>a</i> ve <i>c</i> parametrelerinin fit eğrisi .....	53
<b>Şekil 5.8.</b>	$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ 'nin FTIR spektrumlar sonuçları .....	54
<b>Şekil 5.9.</b>	$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ( $M = \text{Al}$ ) ( $x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) FTIR grafiği .....	55
<b>Şekil 5.10.</b>	$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ( $M = \text{Ti}$ ) ( $x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) FTIR grafiği .....	56
<b>Şekil 5.11.</b>	$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ( $M = \text{Si}$ ) ( $x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) FTIR grafiği .....	57
<b>Şekil 5.12.</b>	$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ örneğinin <b>a).</b> 10.00 kx büyüklüğünde SEM görüntüsü, <b>b).</b> SEM görüntüsü kullanılarak hesaplanan ortalama tanecik boyutu grafiği .....	58
<b>Şekil 5.13.</b>	Üretilen $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ( $M= \text{Al}$ ) <b>a)</b> $x= 0.01$ , <b>b)</b> $x=0.02$ , <b>c)</b> $x=0.03$ , <b>d)</b> $x=0.04$ , <b>e)</b> $x=0.05$ , <b>f)</b> $x=0.06$ , <b>g)</b> $x=0.07$ , <b>h)</b> $x=0.08$ , <b>ı)</b> $x=0.09$ , <b>k)</b> $x=0.10$ ) örneklerinin 10.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüleri .....	61
<b>Şekil 5.14.</b>	Üretilen $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ( $M= \text{Ti}$ ) <b>a)</b> $x= 0.01$ , <b>b)</b> $x=0.02$ , <b>c)</b> $x=0.03$ , <b>d)</b> $x=0.04$ , <b>e)</b> $x=0.05$ , <b>f)</b> $x=0.06$ , <b>g)</b> $x=0.07$ , <b>h)</b> $x=0.08$ , <b>ı)</b> $x=0.09$ , <b>k)</b> $x=0.10$ ) örneklerinin 10.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüleri .....	64
<b>Şekil 5.15.</b>	Üretilen $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ( $M= \text{Si}$ ) <b>a)</b> $x= 0.01$ , <b>b)</b> $x=0.02$ , <b>c)</b> $x=0.03$ , <b>d)</b> $x=0.04$ , <b>e)</b> $x=0.05$ , <b>f)</b> $x=0.06$ , <b>g)</b> $x=0.07$ , <b>h)</b> $x=0.08$ , <b>ı)</b> $x=0.09$ , <b>k)</b> $x=0.10$ ) örneklerinin 10.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüleri .....	67
<b>Şekil 5.16</b>	Üretilen $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ( $M= \text{Al}$ ) <b>a)</b> $x= 0.01$ , <b>b)</b> $x=0.02$ , <b>c)</b> $x=0.03$ , <b>d)</b> $x=0.04$ , <b>e)</b> $x=0.05$ , <b>f)</b> $x=0.06$ , <b>g)</b> $x=0.07$ , <b>h)</b> $x=0.08$ , <b>ı)</b>	

	x=0.09, <b>k</b> ) x=0.10) örneklerinin tanecik boyutu grafiği .....	69
<b>Şekil 5.17.</b>	Üretilen $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Ti ) <b>a</b> ) x= 0.01, <b>b</b> ) x=0.02, <b>c</b> ) x=0.03, <b>d</b> ) x=0.04, <b>e</b> ) x=0.05, <b>f</b> ) x=0.06, <b>g</b> ) x=0.07, <b>h</b> ) x=0.08, <b>i</b> ) x=0.09, <b>k</b> ) x=0.10) örneklerinin tanecik boyutu grafiği .....	71
<b>Şekil 5.18</b>	Üretilen $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Si ) <b>a</b> ) x= 0.01, <b>b</b> ) x=0.02, <b>c</b> ) x=0.03, <b>d</b> ) x=0.04, <b>e</b> ) x=0.05, <b>f</b> ) x=0.06, <b>g</b> ) x=0.07, <b>h</b> ) x=0.08, <b>i</b> ) x=0.09, <b>k</b> ) x=0.10) örneklerinin tanecik boyutu grafiği .....	74
<b>Şekil 5.19.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katodunun farklı tarama hızlarında CV grafiği .....	75
<b>Şekil 5.20.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ (x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin CV analiz grafiği .....	78
<b>Şekil 5.21.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ (x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin CV analiz grafiği .....	80
<b>Şekil 5.22.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ (x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin CV analiz grafiği .....	82
<b>Şekil 5.23.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinin deşarj kapasitesi grafiği .....	83
<b>Şekil 5.24.</b>	Sırası ile a), c), e), g), i), l), n), p), s) ve u) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin 1.5-4.0 V aralığında C/3 tarama hızında 100 döngülük voltaj - deşarj kapasiteleri ve b), d), f), h), k), m), o), n), t) ve v) grafikleri bu pillere ait kapasite-döngü sayısı grafiklerini göstermektedir .....	86
<b>Şekil 5.25.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin <b>a</b> ) ilk deşarj kapasite ve <b>b</b> ) Kapasite kayıp oranları .....	87
<b>Şekil 5.26.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin farklı tarama hızlarında kapasite değişimleri .....	88
<b>Şekil 5.27.</b>	<b>a).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ , <b>b).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , <b>c).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ , <b>d).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ örneklerinin $10^0$ C'de 1.5-4.0 V aralığında C/2 tarama hızında 100 döngülük voltaj - deşarj kapasiteleri .....	89
<b>Şekil 5.28.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ (x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10) örneklerinin $10^0$ C'de 100 döngülük kapasite değerleri .....	90
<b>Şekil 5.29.</b>	<b>a).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ , <b>b).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , <b>c).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ , <b>d).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ örneklerinin $50^0$ C'de 1.5-4.0 V aralığında C/2 tarama hızında 100 döngülük voltaj -	



	deşarj kapasiteleri .....	91
<b>Şekil 5.30.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin $50^\circ\text{C}$ 'de 100 döngülük kapasite değerleri .....	92
<b>Şekil 5.31.</b>	Sırası ile a), c), e), g), i), l), n), p), s) ve u) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin 1.5-4.0 V aralığında C/3 tarama hızında 100 döngülük voltaj -deşarj kapasiteleri ve b), d), f), h), k), m), o), n), t) ve v) grafikleri bu pillere ait kapasite-döngü sayısı grafiklerini göstermektedir .....	95
<b>Şekil 5.32.</b>	Oda sıcaklığındaki $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin 100 döngülük kapasite grafikleri .....	96
<b>Şekil 5.33.</b>	Oda sıcaklığındaki $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin Ti katkılmasına göre kapasite ve kapasite kayıp oranları .....	97
<b>Şekil 5.34.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin farklı tarama hızlarındaki kapasite değerleri .....	97
<b>Şekil 5.35.</b>	<b>a).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ , <b>b).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ , <b>c).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ , <b>d).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ örneklerinin $10^\circ\text{C}$ 'de 1.5-4.0 V aralığında C/2 tarama hızında 100 döngülük voltaj -deşarj kapasiteleri .....	98
<b>Şekil 5.36.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin C/2 ve $10^\circ\text{C}$ 'de Ti katkılmasına göre kapasite grafikleri .....	99
<b>Şekil 5.37.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin $10^\circ\text{C}$ 'de ilk kapasite ve 100 döngü sonundaki kapasite değerleri ve kapasite kayıp oranları .....	100
<b>Şekil 5.38.</b>	<b>a).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ , <b>b).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ , <b>c).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ , <b>d).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ örneklerinin $50^\circ\text{C}$ 'de 1.5-4.0 V aralığında C/2 tarama hızında 100 döngülük voltaj -deşarj kapasiteleri .....	101
<b>Şekil 5.39.</b>	<b>a).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ örneğinin C/2 ve $50^\circ\text{C}$ 'de 100 döngülük kapasitesi. <b>b).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin C/2 ve $50^\circ\text{C}$ 'de Ti kapasite grafikleri .....	102
<b>Şekil 5.40.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin $50^\circ\text{C}$ 'de ilk kapasite ve 100 döngü sonundaki kapasite değerleri ve kapasite	

	kayıp oranları .....	102
<b>Şekil 5.41.</b>	Sırası ile a), c), e), g), i), l), n), p), s) ve u) $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin 1.5-4.0 V aralığında C/3 tarama hızında 100 döngülük voltaj - deşarj kapasiteleri ve b), d), f), h), k), m), o), n), t) ve v) grafikleri bu pillere ait kapasite-döngü sayısı grafiklerini göstermektedir .....	106
<b>Şekil 5.42.</b>	Oda sıcaklığındaki $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin 100 döngülük kapasite grafikleri .....	107
<b>Şekil 5.43.</b>	Oda sıcaklığındaki $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin Si katkılmasına göre kapasite ve kapasite kayıp oranları .....	107
<b>Şekil 5.44.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin farklı tarama hızlarındaki kapasite değerleri .....	108
<b>Şekil 5.45.</b>	<b>a).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$ , <b>b).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Si}_{0.03}\text{O}_2$ , <b>c).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Si}_{0.07}\text{O}_2$ , <b>d).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Si}_{0.10}\text{O}_2$ örneklerinin 10 <sup>0</sup> C'de 1.5-4.0 V aralığında C/2 tarama hızında 100 döngülük voltaj - deşarj kapasiteleri .....	109
<b>Şekil 5.46.</b>	<b>a).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ örneğinin C/2 ve 10 °C'de 100 döngülük kapasitesi. <b>b).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin C/2 ve 10 <sup>0</sup> C'de Si katkılmasına göre kapasite grafikleri .....	110
<b>Şekil 5.47.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin 10 <sup>0</sup> C'de ilk kapasite ve 100 döngü sonundaki kapasite değerleri ve kapasite kayıp oranları .....	110
<b>Şekil 5.48.</b>	<b>a).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$ , <b>b).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Si}_{0.03}\text{O}_2$ , <b>c).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ , <b>d).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Si}_{0.10}\text{O}_2$ örneklerinin 50 <sup>0</sup> C'de 1.5-4.0 V aralığında C/2 tarama hızında 100 döngülük voltaj - deşarj kapasiteleri .....	111
<b>Şekil 5.49.</b>	<b>a).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Si}_{0.07}\text{O}_2$ örneğinin C/2 ve 50 °C'de 100 döngülük kapasitesi. <b>b).</b> $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin C/2 ve 50 <sup>0</sup> C'de Si kapasite grafikleri .....	112
<b>Şekil 5.50.</b>	$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin 50 <sup>0</sup> C'de ilk kapasite ve 100 döngü sonundaki kapasite değerleri ve kapasite kayıp oranları .....	113



## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 1.1.</b>	NiB'ler için bazı geçiş metali oksitlerinin elektrokimyasal performansı ....	3
<b>Tablo 2.1.</b>	$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ ile ilgili yapılan çalışmaların pil performansları .....	28
<b>Tablo 5.1.</b>	$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin <i>a</i> , <i>c</i> , <i>c/a</i> ve <i>V</i> parametreleri .....	47
<b>Tablo 5.2.</b>	$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin <i>a</i> , <i>c</i> , <i>c/a</i> ve <i>V</i> parametreleri .....	49
<b>Tablo 5.3.</b>	$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin <i>a</i> , <i>c</i> , <i>c/a</i> ve <i>V</i> parametreleri .....	52
<b>Tablo 5.4.</b>	$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ örneğinin farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik değerleri .....	75



## ÖZET

Proje çalışmasında  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  sisteminde Fe elementi yerine belli oranlarda ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ )  $M= \text{Al, Ti ve Si}$  elementleri ayrı ayrı katkılanmıştır. Örneklerin üretimleri katı hal reaksiyon yöntemi modifiye edilerek  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ani soğutma işlemi ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Üretilen örneklerin yapısal özellikleri XRD, FTIR ve SEM analizleri yapılarak incelenmiştir. Üretilen örneklerin kristal örgü parametreleri ise GSAS-II programı kullanılarak hesaplanmıştır.

Başarılı bir şekilde üretilen  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Al, Ti, Si}$ ) ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) katotları kullanılarak CR2032 pil hücreleri üretilmiştir. Bu pillerin elektrokimyasal pil performansları için CV, kapasite ölçümleri ve C-rate ölçümleri alınmıştır. Üretilen örneklerin kapasite ölçümleri  $1.5\text{-}4\text{ V}$  aralığında C/3 hızında 100 döngülük şarj/deşarj ölçümleri alınmıştır. Ayrıca CR2032 hücrelerin sıcaklığa bağlı performans ölçümleri pillerin optimum çalışma aralığı olan  $10\text{ ve }50^\circ\text{C}$  sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilmiştir.

Yapılan pil performans analizlerinde Al, Ti ve Si katkılmasıyla üç farklı sistemde incelenen bu örneklerin her birinin katkısız malzemeye göre ayrı avantajları olduğu görülmüştür. Al katkılması yapılan örneklerde en iyi kapasite ölçümü  $134.3\text{ mAh/g}$  ile  $x=0.07$  katkılı örneği  $10\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de oldukça iyi bir pil performansı olduğu bulunmuştur. Ti katkılı örneklerde en iyi pil performansını  $128\text{ mAh/g}$  ile  $x=0.01$  katkılı örnek olurken en iyi kapasite stabilitesini % 82 kapasite tutma oranıyla  $x=0.08$  katkılı örnek olmuştur. Si katkılması yapılan örneklerde ise oda sıcaklığındaki en iyi kapasiteyi  $140\text{ mAh/g}$  ile  $x=0.02$  olurken  $10\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $x=0.05$ ,  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ise  $x=0.07$  olmuştur. Genel olarak baktığımızda Al, Ti ve Si katkılmasıyla katkısız örneğe göre pil performanslarının arttığı bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Na-iyon,  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ , Al-katkılama, Ti-katkılama, Si-katkılama



## ABSTRACT

In the project study, it was separately doped M= Al, Ti and Si for Fe ions in  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  system where  $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ . The productions of the samples were successfully performed by modifying of solid-state reaction technique by quenching at  $1000^\circ\text{C}$ . The structural properties of the samples were investigated by XRD, FTIR, and SEM analysis. The lattice parameters of the samples fabricated were calculated by GSAS-II open source program.

CR2032 coin cells were produced by successfully fabricated  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = Al, Ti, Si) ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) cathodes. CV, Capacity, and C-rate measurements of the cells were performed for electrochemical battery performances. The capacity measurements of the samples fabricated were performed in the range of 1.5-4V at C/3-rate for 100 cycles. Besides, the temperature dependence of the battery performance of Cr2032 cells was measured between 10 and  $50^\circ\text{C}$  which are the optimum working temperature of the battery cells.

According to battery performance analysis, the samples which investigated 3 different system by doping of Al, Ti, and Si shows better advantage when compared to undoped material. In the samples fabricated by Al doping, the best capacity measurement was found as 134.3 mAh/g for  $x=0.07$  doped samples at room temperature and also found pretty good performance at  $10^\circ\text{C}$  and  $50^\circ\text{C}$ . In the Ti-doped samples, the best performance was obtained as 128 mAh/g for  $x=0.01$  and the best capacity fade was observed as % 82 for  $x=0.08$  doped samples. In the Si-doped samples, the best performance at room temperature was obtained as 140 mAh/g for  $x=0.02$ , and temperature dependence measurement showed that the best performance at  $10^\circ\text{C}$  and  $50^\circ\text{C}$  was observed as  $x=0.05$  and  $x=0.07$  respectively. In conclusion, the Al, Ti, and Si doped samples show better battery performance than that of the undoped sample.

**Keywords:** Na-ion,  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ , Al-doping, Ti-doping, Si-doping



## 1. GİRİŞ

Enerji depolaması ve enerji dönüşümü, günlük hayatımızla ilgili temel problemin yanı sıra temel ihtiyaç haline gelmiştir. Fosil yakıtların tükenmesi ile ilgili artan endişe ile yenilenebilir ve daha temiz enerji kaynakları; güneş, rüzgar ve dalgalar gibi enerji üretiminde kullanılan yöntemlerin önemi daha da artmıştır. Enerji üretmek için kullanılan yöntemlerin çeşitliliğinin artırılması ve bu sistemlerin kararlılığını, güvenilirliğini ve verimliliğini arttırmak için, az maliyetli etkin elektrik enerjisi üreten sistemler bu alanda çalışan bilim adamları ve teknoloji firmaları tarafından tüm dünyada her zaman asıl amaç olarak görülmektedir (Kubota ve Komaba, 2015; Su vd., 2016 ).

1991 yılında ticari olarak Li-ion pillerin (LIB) satışından bu yana, cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir cihazlarda enerji depolamada muazzam başarılar elde edilmiştir (Zhang vd., 2019). LIB'lerin teknolojik gelişimiyle birlikte Lityumun doğada az bulunması ve maliyetinin fazla olması gibi sorunlar ortaya çıkmıştır. LIB'lere alternatif olarak hareket eden iyon olarak Na, K, oksijen gibi düşük maliyetli ve kararlı farklı pil teknolojileri geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Özellikle Na iyonlarının doğada bol olması ve elektrokimyasal olarak aktif bileşiklerinin bulunması sodyum içeren pillerin ticarileştirilmesi düşüncesinin ortaya çıkarmıştır. Dolayısı ile Lityum iyonlarının sodyum ile yer değiştirilmesi güncel teknolojiye alternatif bir durum ortaya çıkarır. Sodyum ve lityum alkali metalleri kimyasal olarak birbirlerine benzerliğinden dolayı yeni sodyum iyon pillerin (SIB) geliştirilmesi için lityum iyon pil teknolojisindeki bilgi birikiminin kullanılarak geliştirilmesine olanak sağlar; Aslında, Li bazlı piller incelendiğinde katot malzemeleriyle ilgili olarak, birkaç katmanlı yapıda geçiş metali oksidi ve florofosfatın ticari kullanıma uygun olduğu tespit edilmiştir (Pontiroli vd., 2019). Öte yandan, Na-iyon bataryanın güvenliği genellikle Li-iyon bataryanın çoğundan daha iyidir ve son yıllarda yapılan çalışmalar ile birlikte Na üretim teknolojisi oldukça ilerlemiştir (Wang vd., 2019).

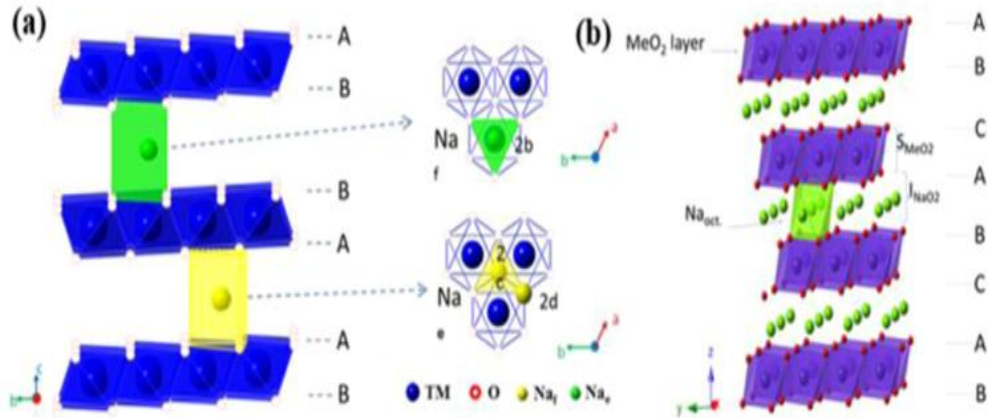
Her ne kadar Na-iyon piller enerji depolama cihazlarında iyi bir aday olsa da, yüksek performanslı anot malzemelerinin eksikliği gibi birçok bilimsel zorluğun üstesinden gelinmesi gerekir. Na atomu Li iyonlarına göre daha büyük bir iyonik yarıçapa sahiptir ve bu nedenle difüzyon hızı genellikle Li'den daha yavaştır, bundan dolayı grafit gibi bazı mükemmel Li-ion pil anot malzemeleri Na bazlı piller ile uyum sağlamaz (Su vd., 2016).

Sodyum iyon piller için katot materyalleri olarak Li pillerde var olan lityum-metal oksit yapıları bu pillere adopte edilmeye çalışılmaktadır. Özellikle Fe, Mn, Co, vb geçiş elementi içeren katot malzemeleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bunlara ek olarak özellikle ikili, üçlü hibrit geçiş elementi içeren yapılar da elde edilen sonuçlar dikkat çekicidir.

Bunlara ek olarak şarj deşarj işlemi boyunca ortaya çıkan kapasite kayıplarını azaltmak için düşük oranlarda kararlılığı artıracı katkılamalarda pil çalışmalarında önemli bir yer tutmaktadır (Essehlıb, 2020). Proje kapsamında  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  katot malzemesine düşük oranlarda Al, Si ve Ti iyonları eklenerek pil performanslarına etkisi araştırılmıştır.

### 1.1. Geçiş Metal Oksitlerinin Yapı Sınıflandırması

Pil çalışmalarında katmanlı geçiş metali oksit yapılar büyük bir öneme sahiptir ve başlıca iki farklı yapı türü vardır, bunlar O3, P2 isimlendirilen yapılar ve P3 tipi olarak sınıflandırılan yapılardır (Su vd., 2016). Şekil 1. de P2 ve O3 tipi tabakalı yapılar gösterilmiştir. O3 oktahedral bölgelerde sodyum içeren üç katmanlı yapıyı, P2 (iki katmanlı) ve P3'ü (üç katmanlı) prizmatik bölgelerde sodyum içeren yapıları belirtir. Tabakalı sodyum geçiş metal oksitleri için P2 tipinin genellikle O3 tipi yapılardan daha fazla kapasite gösterdiği görülmüştür (Nayak vd., 2017).



**Şekil 1.1.** P2 ve O3 tipi katmanlı malzemelerin yapısal şematik diyagramı a). P2 tipi katmanlı yapı; b). O3 tipi katmanlı yapı (Su vd., 2016).

Şarj edilebilir piller ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde Şekil 1.1'de olduğu gibi daha çok tabakalı sodyum geçiş metali oksitlerinin  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}$  ve  $\text{V}$ ) ve  $\text{Na}[\text{M}_1\text{xM}_2(1-x)]\text{O}_2$  ( $M_1$  ve  $M_2$  farklı metalleri göstermektedir.) gibi katotların elektrokimyasal performanslarını incelemek için genellikle geçiş metalleri üzerinde durulmuştur. Ayrıca, geçiş metallerinin yeryüzünde bolca bulunması, bu katot malzemelerinin maliyetini düşürdüğü için daha çok tercih edilmesini sağlamıştır (Nayak vd., 2017). Bu çalışmaların bir kısmı Tablo 1.1 'de gösterilmektedir.

**Tablo 1.1.** NIB'ler için bazı geçiş metali oksitlerinin elektrokimyasal performansı (Su vd., 2016).

Sınıflandırma	Örnek	Kapasite	Kapsite kaybı	Oran
<b>Tek tabakalı Geçiş Metal Oksidi</b>	O3-NaFeO <sub>2</sub>	80 mAh/g <sup>3</sup> (2.5 - 3.4 V)	-	-
	O3-NaMnO <sub>2</sub>	185 mAh/g <sup>3</sup> (2 - 3.8 V)	71% (20.)	-
	P2-Na <sub>x</sub> MnO <sub>2</sub>	190 mAh/g <sup>3</sup> (2 - 3.8 V)	70%(100.)	142 mAh/g (20C)
	NaMn <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	219 mAh/g(C/10) <sup>1</sup> (1.5-4.75 V)	70%(20.)	115 mAh/g (5C)
	O3-NaTiO <sub>2</sub>	152 mAh/g <sup>3</sup> (0.8 -1.6 V)	-	-
	O3-NaNiO <sub>2</sub>	123 mAh/g <sup>3</sup> (1.3-3.8 V)	-	-
	O3-NaCrO <sub>2</sub>	112 mAh/g <sup>3</sup> (2.0-3.6 V)	90 (50.)	100 mAh/g (50 mA/g)
	P3-NaxCoO <sub>2</sub>	140 mAh/g <sup>3</sup> (2 - 4 V)	-	-
	O3-NaCoO <sub>2</sub>	130 mAh/g <sup>3</sup> (2 - 4 V)	-	-
	P2-NaCoO <sub>2</sub>	120 mAh/g <sup>3</sup> (2 - 4 V)	-	-
O3-NaVO <sub>2</sub>	126 mAh/g <sup>3</sup> (1.2 – 2.5 V)	-	-	
P2-Na <sub>0.7</sub> VO <sub>2</sub>	100 mAh/g <sup>3</sup> (1.2-2.5 V)	-	-	
	Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	200 mAh/g(C/10) <sup>3</sup> (0-2.5 V)	98 mAh/g (90.)	98 mAh/g (90.)
<b>Mn Bazlı Katı Çözeltiler</b>	P2-Na <sub>0.67</sub> [Ni <sub>0.33</sub> Mn <sub>0.67</sub> ]O <sub>2</sub>	145 mA h/g <sup>3</sup> (2–4.5 V)	-	-
	O3-NaFe <sub>x</sub> (Ni <sub>1/2</sub> Mn <sub>1/2</sub> ) <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	140 mAh/g (C/20) <sup>2</sup> (2–4 V)	130 mA h/g (50.)	110 mAh/g (4 C)



	O3- Na(Ni <sub>1/3</sub> Fe <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> )O <sub>2</sub>	150 mAh/g <sup>2</sup> (1.5–3.8 V)	100 mA h/g (150.)	94 mAh/g (1 C)
	P2- Na <sub>0.67</sub> [Fe <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> ]O <sub>2</sub>	190 mA h/g (12 mA/g) <sup>1</sup> (1.5–4.3 V)	155 mAh/g (30.)	70 mAh/g (4C)
	O3- Na[Fe <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> ]O <sub>2</sub>	115 mA h/g (12 mA/g) <sup>2</sup> (1.5–4.3 V)	96 mAh/g (30.)	-
	O3- Na <sub>0.9</sub> [Cu <sub>0.22</sub> Fe <sub>0.30</sub> Mn <sub>0.48</sub> ]O <sub>2</sub>	100 mAh/g (C/10) <sup>1</sup> (2.5–4 V)	-	-
	P2- Na <sub>0.67</sub> Mn <sub>0.95</sub> Mg <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	175 mA h/g (12 mA/g) <sup>1</sup> (1.5–4 V)	125 mAh/g (200.)	-
	0.5Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> ----- 0.5LiMn <sub>0.42</sub> Ni <sub>0.42</sub> Co <sub>0.16</sub> O <sub>2</sub>	234 mA h/g (5 mA/g) 1 (1.7–4.5 V)	-	-
<b>Mn-Fe Bazlı Katı Çözeltiler</b>	P2- Na <sub>2/3</sub> Fe <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	191 mAh/g (1.5–4.3 V)	153 mAh/g (40.)	-
	O3- NaFe <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	125 mAh/g (2–4 V)	%66 (10.)	-
	P2- Na <sub>2/3</sub> Fe <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub>	189.81 mAh/g (C/10) <sup>3</sup> (1.5–4.2 V)	160 mAh/g (20.)	71% (C/10) (50.)
	P2-O3- Na <sub>2/3</sub> Fe <sub>2/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	85 mAh/g (C/5) <sup>3</sup> (1.5–4 V)	81% (100.)	31 mAh/g (5 C)
	P2- Na <sub>2/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Ti <sub>2/3</sub> O <sub>2</sub>	90 mAh/g (C/5) <sup>3</sup> (0.15–2.5 V)	84.84% (300.)	84.84% (5C, 300.)
	Tünel- Na <sub>0.61</sub> [Mn <sub>0.27</sub> Fe <sub>0.34</sub> Ti <sub>0.39</sub> ]O <sub>2</sub>	97 mAh/g (C/10) <sup>3</sup> (2.6–4.2 V)	-	43 mAh/g (1C)
	P2- Na <sub>0.67</sub> Mn <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.1</sub> Ti <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	134 mAh/g de C/10 <sup>3</sup> (2–4 V)	95.09% (50.)	87% (1C, 300th)

Tablo 1.1'de görüldüğü gibi geçiş metali temelli pillerin pil kapasitelerinin ve kapasite stabiliteilerinin oldukça iyi olduğu görülmektedir. Mn ve Fe elementini bir arada olduğu katotların pil performansının ise genelinde çok daha iyi olduğu görülmektedir.

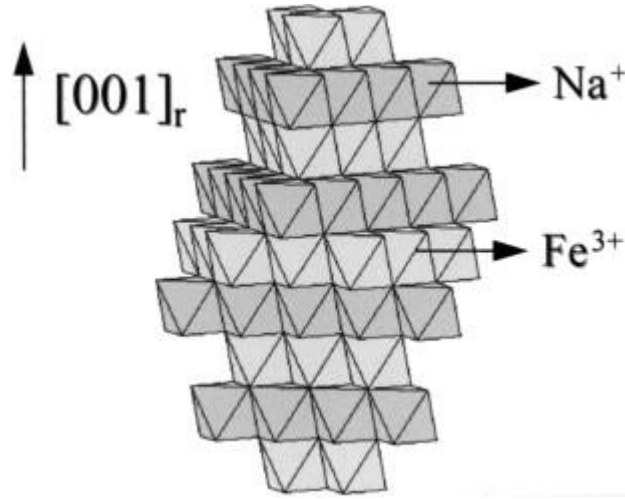
## 1.2. Tek Katmanlı Geçiş Metali Oksitler

Tek katmanlı geçiş metali oksitler, LIB'lerde yüksek teorik olarak geri dönüşlü kapasiteleri ve mükemmel elektrokimyasal performansları nedeniyle en eski ve gelecek vaat

eden malzemeler olarak kabul edilir. Bilim adamları, LIB'lerdeki başarısı nedeniyle NIB'ler için katmanlı kristal yapıya sahip metal oksitlerin taşınması konusunda birçok araştırmalar yapmaktadır. Bununla birlikte, Na iyonlarının iyonik yarıçapının büyük olmasından dolayı Li pillerde elde edilen performans, hala Na pillerde elde edilememiştir (Su vd., 2016).

### 1.2.1. NaFeO<sub>2</sub>

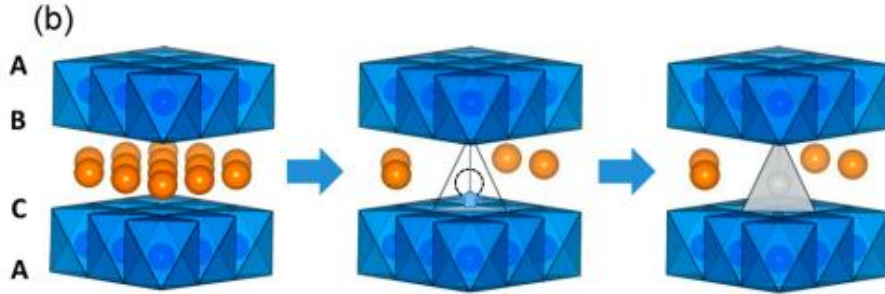
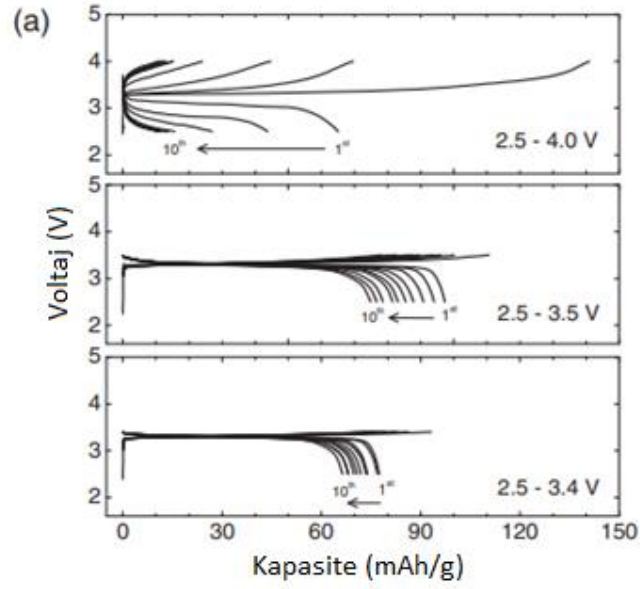
İlk olarak Rousseau ve Bernheim tarafından sentezi gerçekleştirilen  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> maddesi 1888 yılında beri bilinmektedir. Kristal yapısı, hem demir hem de sodyum iyonlarının dönüşümlü olarak kübik bir kapalı dolgulu oksijen anyonları dizisinin oktahedral boşluklarına yerleştirildiği iki katlı bir üst yapı olarak tanımlanabilir (Şekil 1.2) (Blesa vd., 1999).



**Şekil 1.2.**  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>'nin yarım iki boyutlu yapısı (Blesa vd., 1999).

NIB (sodyum iyon pil)'ler için NaFeO<sub>2</sub>'nin elektrot malzemesi olarak kullanılması, NIB'lerin tarihinde büyük bir dönüm noktasıdır. 2010'dan önce NIB'ler için çok az araştırma yapılmıştır çünkü NIB'lerin enerji yoğunluğu LIB'lerinkilerden daha düşüktür (Nayak vd., 2017). NaFeO<sub>2</sub> katı hal reaksiyon yöntemi ile sentezlenebilir ve bu malzeme ucuz, toksik olmayan ve çevre dostudur. Demir elementi nedeniyle bu uygun maliyetli malzemeyi gelecekteki pil sistemlerinde kullanabileceği tahmin edilmektedir (Lin-Qin vd., 2015).

$\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> kimyasalının elektrot performansı, ilk olarak Okada ve arkadaşları tarafından şarj edilebilir sodyum piller için kullanılmıştır.  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> ayrıca Delmas'ın önerisine takiben "O3 tipi" katmanlı yapı olarak da sınıflandırılmıştır. Şaşırtıcı bir şekilde, O3 tipi NaFeO<sub>2</sub> bir sodyum hücresinde elektrokimyasal olarak aktiftir, oysa lityuma benzer, O3 tipi LiFeO<sub>2</sub>'nin bir lityum hücre içinde elektrokimyasal olarak aktif olmadığı bilinmektedir (Yabuuchi vd., 2012).



**Şekil 1.3. a).** Na // NaFeO<sub>2</sub> pilinin farklı voltaj aralıklarında kapasite eğrileri. **b).** Sodyum ekstraksiyonunun geçiş metal iyonunun hareketi prosesi için önerilen mekanizma (Kubota ve Komaba, 2015).

$\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, O3 tipi katmanlı yapının tipik bir örneği olarak bilinir ve geleneksel katı-hal reaksiyonu ile hazırlanabilir. Uzay grubu R3m ve hegzagonal olan NaFeO<sub>2</sub>'nin parametreleri  $a = 3.025(1)$  ve  $c = 16.112(3)$  Å şeklindedir (Yabuuchi vd., 2012).

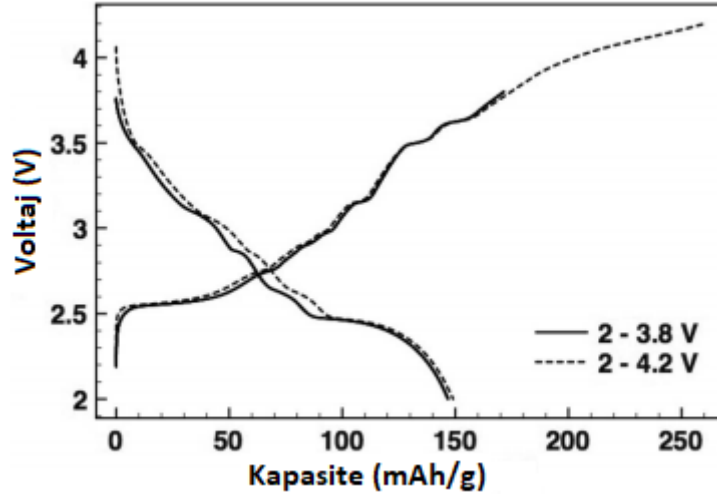
Teorik kapasitesi 241.82 mAh/g (Kuze vd., 2013) olan NaFeO<sub>2</sub>'nin deneysel deşarj kapasitesi 80 mAh/g olarak ölçülmüştür.

O3 tipi NaFeO<sub>2</sub>, Şekil 1.3. a'da da görüldüğü gibi 3.4 V'ta çalışma voltajında yaklaşık 80 mAh/g geri dönüşümlü kapasite sağlayabilmektedir. Voltaj aralığı arttıkça kapasitenin azaldığı görülmektedir (Kubota ve Komaba, 2015). Şekil 1.3.b de ise bu pillerin çalışma mekanizması önerilmiştir. Yüksek kapasite kayıplarının nedeni olarak Na iyonlarının yapı içerisinde hareketi sırasında katot kısmında bir deformasyona neden olmasıdır.

### 1.2.2. NaMnO<sub>2</sub>

O3- ve P2 fazları oluşturabilen NaMnO<sub>2</sub>, NIB'ler için umut verici tabakalı bir yapılandıdır. O3 fazındaki NaMnO<sub>2</sub> ilk olarak Delmas ve arkadaşları tarafından, 1984 yılında keşfedilmiştir (Mendiboure vd., 1985). O3 tabakalı yapıya sahip olan NaMnO<sub>2</sub> örneğinin kristal parametreleri a = 5.672 Å, b = 2.856 Å, c = 5.807 Å şeklindedir (Ma vd., 2011).

Günümüzde MnO<sub>2</sub> kararlı yapısından dolayı NaMnO<sub>2</sub>, NaMn<sub>3</sub>O<sub>5</sub> ve Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> gibi katmanlı metal oksitleri ticari şarj edilebilir pillerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Katmanlı NaMnO<sub>2</sub>, NaMn<sub>3</sub>O<sub>5</sub> ve Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> katotları, pil sistemlerinde iyi derecede elektrokimyasal performans sergilerler. Şekil 1.4'te de görüldüğü gibi katmanlı NaMnO<sub>2</sub> yüksek kapasitesi (140 mAhg<sup>-1</sup> üzerinde) ve SIB'lerde üstün çevrim performansı özellikleri gösterir. NaMn<sub>3</sub>O<sub>5</sub> katodu yüksek kapasite (219 mAhg<sup>-1</sup>) ve 20. döngüden sonra %70 kapasite stabilitesi sergilemektedir. Tabakalı Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> katodunun kapasitesi ise 160 mAhg<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür (Zhang vd., 2018).



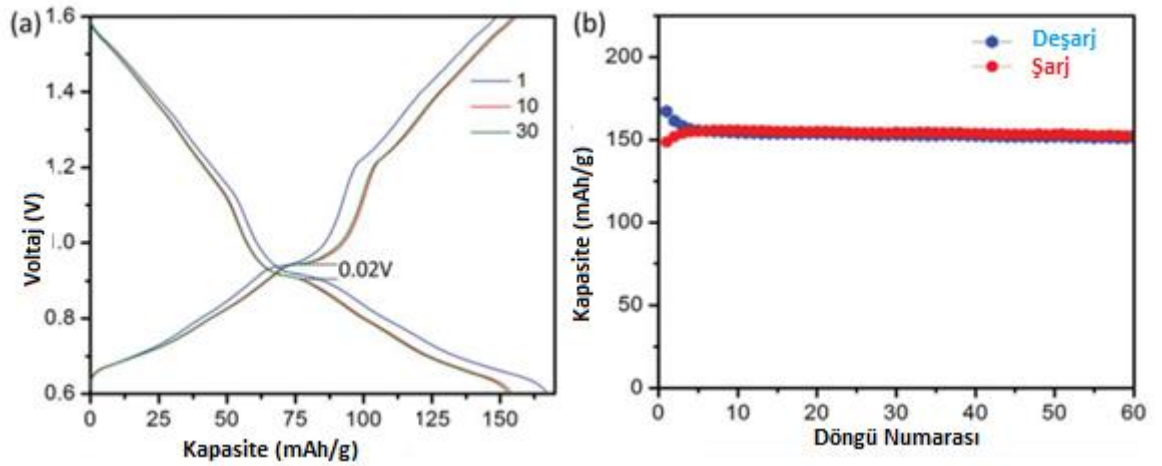
**Şekil 1.4.** C/10'da 2-3.8 ve 2- 4.2 V aralığında NaMnO<sub>2</sub>'nin kapasite grafiği (Zhang vd., 2018).

Üç çeşit katot malzemesi de farklı elektrokimyasal davranışlar sergilemiştir. Bu da şarj ve deşarj üzerindeki yapısal değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, monoklinik katmanlı metal oksitlerden Na-iyonlarının ayrılma sırasında yapısal değişiklikler anlaşılması, elektrokimyasal performansını düzenleyen ve kontrol eden faktörlerin ne olduğunu anlamaya

yardımcı olacaktır (Zhang vd., 2018). Bu konudaki çalışmalar hala tam mekanizmaları konusunda net bir model ortaya koyamamıştır.

### 1.2.3. NaTiO<sub>2</sub>

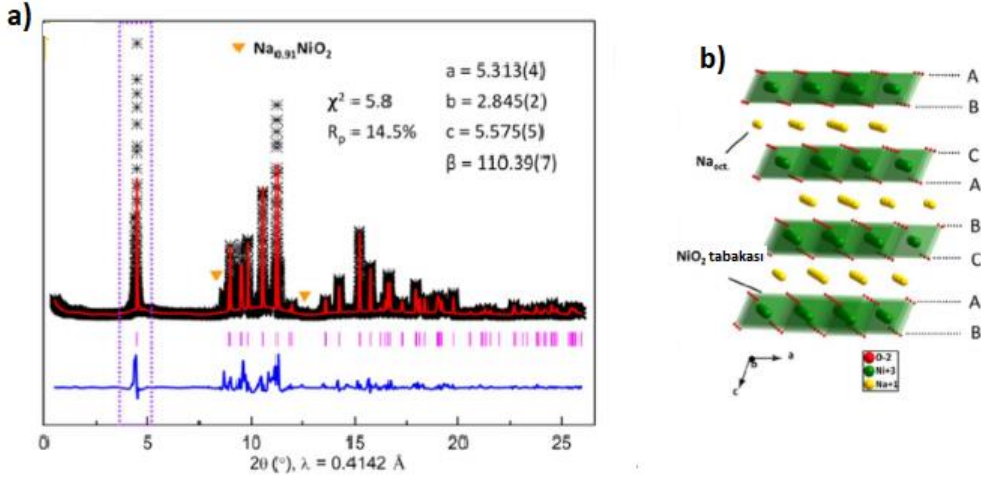
Katmanlı NaTiO<sub>2</sub>, literatürlerde az çalışılmış bir malzemedir, çünkü +3 değerlikli titanyum iyonları katmanlı yapı içerisinde stabil durumda kalması zor bir durum olarak görülmektedir. (Maazaz vd., 1983). 1980'lerde Mazzaz ve arkadaşları, NaTiO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal performansını potansiyel bir anot malzemesi olarak incelemişlerdir ve daha sonra farklı elektrolitlerin geliştirilmesiyle tekrar dikkat çeken bir elektrot malzemesi olarak görülmeye başlanmıştır (Wu vd., 2015). R-3m ve O3-Tipi faza sahip olan NaTiO<sub>2</sub>'nin kristal parametreleri  $a = b = 3.037(1) \text{ \AA}$  ve  $c = 16.260(2) \text{ \AA}$  şeklindedir (Wu vd., 2015). Şekil 1.5 de görüldüğü gibi 0.8 -1.6 V aralığında 152 mAh/g kapasite oranıyla ve % 98 kapasite stabilitesiyle iyi bir performans göstermektedir (Wu vd., 2015).



**Şekil 1.5.** NaTiO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal performansı a). 0.6-1.6 V aralığında 1., 10. ve 30. şarj/deşarj eğrileri b). C/10 60. döngülük şarj/deşarj kapasitesi (Wu vd., 2015).

### 1.2.4. NaNiO<sub>2</sub>

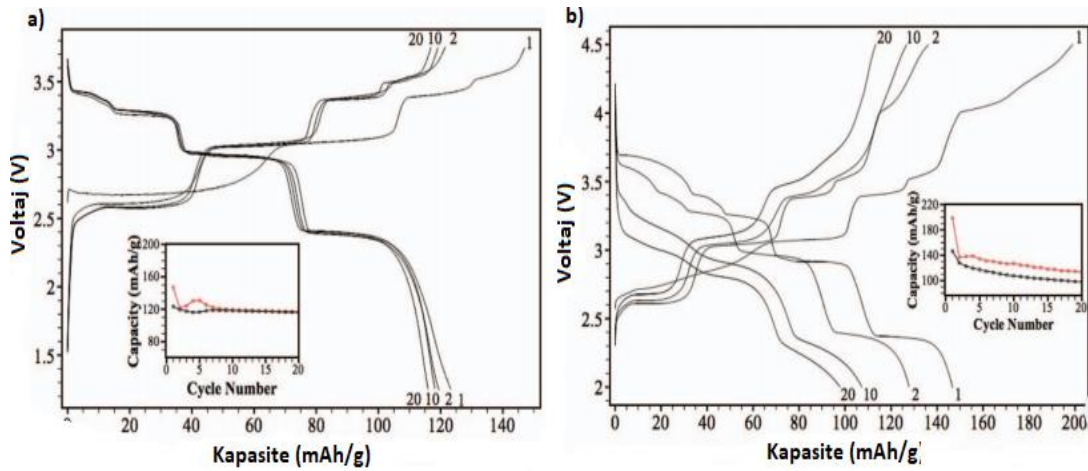
NaNiO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal ve yapısal araştırması ilk olarak 1982'de Braconnier ve ark. tarafından yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sodyum miktarındaki değişimin hem yapısal anlamda hemde pil performansı açısından etkili olduğu görülmüştür. Na<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> sisteminde  $x=0,2$  olması durumunda yaklaşık 3,7 V'ye kadar meydana gelen çok geçişli yapısal değişim gözlemlenmiştir.



**Şekil 1.6.**  $\text{Na}_{0,91}\text{NiO}_2$  katodunun **a).** XRD parametreleri ve **b).** Kristal yapısı (Vassilaras vd., 2013).

Ancak son zamanlarda yapılan çalışmalarda  $x=0.85$  için  $199 \text{ mAhg}^{-1}$  kapasitesi elde edildiği ve  $0.62$  sodyum iyonunun  $147 \text{ mAhg}^{-1}$   $4.5$  ve  $2.0$  V voltaj aralığında döngülenebilir olduğu bulunmuştur. Şekil 1.6.a ve b 'de görüldüğü gibi katmanlı yapıdaki  $\text{Na}_{0,91}\text{NiO}_2$  katodunun kristal yapısı ve parametreleri  $a= 5.3313\text{Å}$ ,  $b= 2.845\text{Å}$ ,  $c= 5.575\text{Å}$  olarak elde edilmiştir.

Şekil 1.7. a'da gösterildiği gibi  $1,25\text{-}3,75$  V aralığında  $\text{NaNiO}_2$ 'nin ilk şarj/deşarj kapasitesi  $147/ 123 \text{ mAh/g}$  ölçülürken  $20.$  döngüden sonraki kapasitesi  $117/ 116 \text{ mAh/g}$  olarak ölçülmüş ve Şekil 1.7 b'de ise  $2,0\text{-}4,5$  V aralığındaki  $\text{NaNiO}_2$ 'nin ilk şarj/deşarj kapasitesi  $199/147 \text{ mAh/g}$  olarak ölçülürken  $20.$  döngüden sonra  $113 / 98 \text{ mAh/g}$  olarak bulunmuştur (Vassilaras vd., 2013).

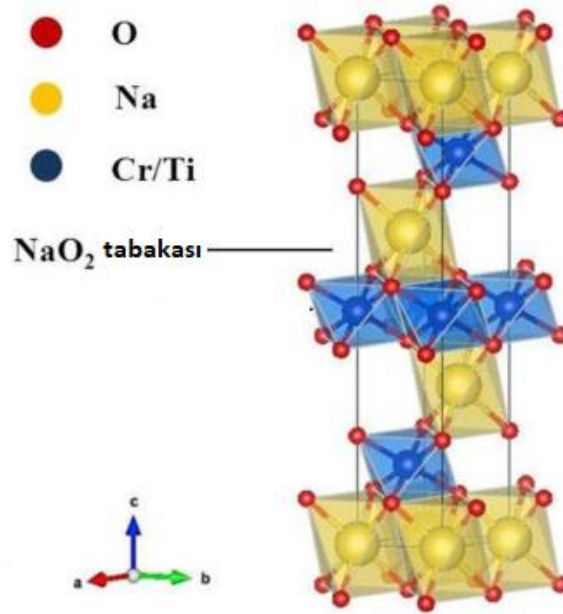


**Şekil 1.7.**  $\text{NaNiO}_2$ 'nin C/10'da **a).**  $1,25\text{-}3,75$  V **b).**  $2,0\text{-}4,5$  V aralığında kapasite ölçümü (Vassilaras vd., 2013).

### 1.2.5. NaCrO<sub>2</sub>

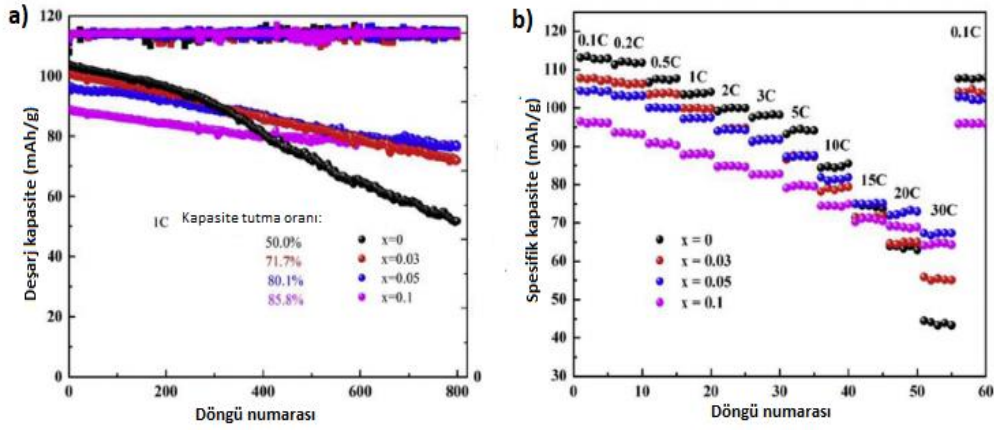
Na<sup>-</sup>ion pillerde kullanılmak üzere ümit vaat eden katot materyallerinden biri de NaCrO<sub>2</sub> katodudur. NaCrO<sub>2</sub> bazlı pillerin önemli bir avantajı, yüksek termal stabilitesidir ve güvenli bir elektrot malzeme olmasıdır. Çünkü LiCoO<sub>2</sub> ve LiFePO<sub>4</sub>'ten daha stabildir. NaCrO<sub>2</sub>, argonda 1200 °C'ye kadar stabildir, ancak oksijen ortamında ~ 350 °C'de oksitlenme problemi vardır. Kalorimetri deneylerine göre NaCrO<sub>2</sub>'nin akülerdeki etilen karbonat / dietil karbonat (EC / DEC) çözücüsü ile temas ettiğinde, çok az ısı salınımı ile 250 °C'ye kadar ekzotermik reaksiyonlar göstermediğini bulunmuştur. Ayrıca, termogravimetrik analiz (TGA) analizlerinde oksijen salınımı nedeniyle çok küçük kütle değişimi gözlenmiştir (Jian vd., 2013).

Şekil 1.8'de NaCrO<sub>2</sub>'nin kristal yapısı verilmiştir ve kristal parametreleri  $a = 2,97429 \text{ \AA}$   $c = 15,97655 \text{ \AA}$   $V(a^3) = 122,4$  şeklindedir. Cr<sup>3+</sup> / 4<sup>+</sup> redoks aktivitesine dayanan NaCrO<sub>2</sub>, 2.0 ila 3.6 V arasında 120 mAh g<sup>-1</sup>'lik bir kapasiteye sahiptir.



Şekil 1.8. Ti katkılı NaCrO<sub>2</sub>'nin kristal yapısı (Li vd., 2019).

Bu malzemeler üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde örnek olarak Şekil 1.9 a.'da Ti katkılı NaCrO<sub>2</sub>'nin deşarj kapasiteleri ve kapasite tutma oranları (kapasite kararlılığı) verilmiştir. En yüksek kapasite katkısız NaCrO<sub>2</sub>'ye aitken en düşük kapasite stabilitesine sahiptir. Şekil 1.9. b'de ise farklı C oranlarında kapasitelerine bakılmıştır. En yüksek kapasitenin katkısız NaCrO<sub>2</sub>'ye ait olduğu ve C oranları arttıkça kapasitenin düştüğü görülmektedir.



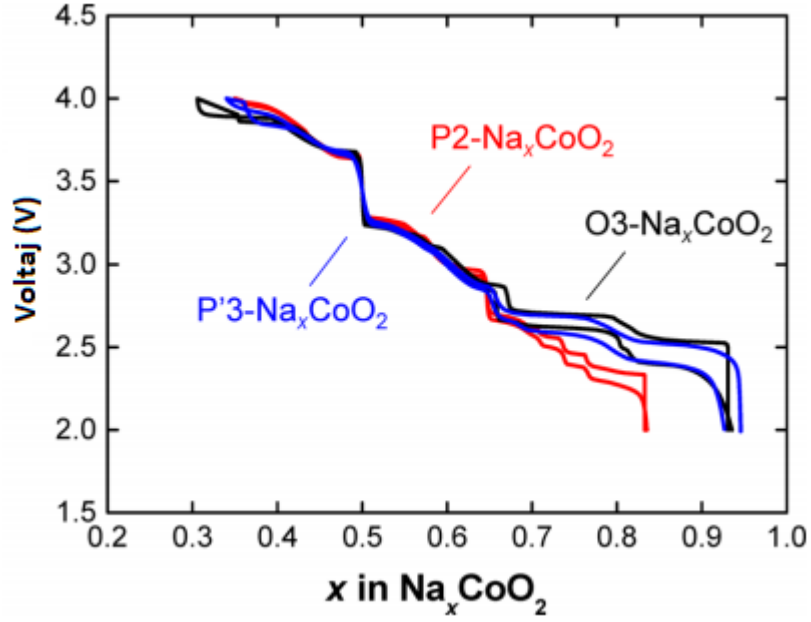
**Şekil 1.9.** Ti katkılı NaCrO<sub>2</sub>'nin a). 1C 'de kapasite grafiği b). farklı C oranlarında (Li vd., 2019).

### 1.2.6. NaCoO<sub>2</sub>

Katmanlı AMO<sub>2</sub> (A: Alkali, M: Metal) yapısına sahip geçiş metal oksitler pillerde yaygın bir yapıdır (Kikkawa vd., 1986). Bu yapıdaki malzemelerde biri olan LiCoO<sub>2</sub> endüstriyel olarak lityum-iyon şarj edilebilir piller için bir katot materyali olarak kullanılmaktadır. NaCoO<sub>2</sub>'nin kristal yapısı ilk olarak Fouassier ve arkadaşları ve Jansen ve arkadaşları tarafından belirlenmiştir (Takahashi vd., 2003). Stoikiometrik Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> bileşiklerinin metalik özellik gösterirken stoikiometrik NaCoO<sub>2</sub> ise yarı iletken olduğunu bulunmuştur (Fouassier vd., 1973). Daha sonra Terasaki ve ark. NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tek kristalinin, büyük termoelektrik güç ve düşük direnç nedeniyle potansiyel bir termoelektrik malzeme olduğunu keşfetti (Takahashi vd., 2003). Bununla birlikte aynı zamanda şarj edilebilir pillerde katot malzemesi olarak da kullanılmıştır.

NaCoO<sub>2</sub>, manganez gibi hem O3 hem de P2 tipi katmanlı fazlar kolayca hazırlanabilen bir malzemedir ve her iki kristal yapı içinde pil özelliği gösterebileceği bulunmuştur. Şekil 1.10'da O3, P2 ve P3 için Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>'nin şarj/deşarj eğrileri karşılaştırılmıştır. Bu verilere göre O3 140 mAh/g, P3 130 mAh/g, ve P2 fazı için 120 mAh/g olarak ölçülmüştür (Yabuuchi vd. 2014).





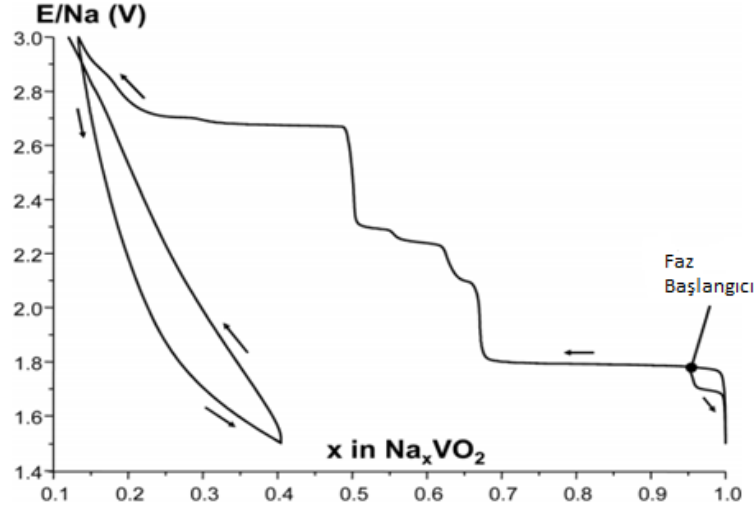
**Şekil 1.10.** O3,P2 ve P3 tipi  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  pillerinin sarj/deşarj grafiği (Yabuuchi vd. 2014).

### 1.2.7. $\text{NaVO}_2$

$\alpha\text{-NaFeO}_2$  yapı tipinde kristalize olan  $\text{NaVO}_2$  fazı, önce Barker ve arkadaşları (Barker ve Hooper, 1973) daha sonra Chamberland ve arkadaşları tarafından aynı zamanda üretilmiştir (Chamberland ve Porter, 1988). Ancak ilk çalışmalarda üretilen malzemeler de safsızlık fazı problemi çözülememiştir. Daha sonra yapılan çalışmalarda saf olarak O3- $\text{NaVO}_2$  ve yeni bir P2- $\text{Na}_{0.70}\text{VO}_2$  fazları elde edilmiştir (Didier vd., 2011).

1.5-3 V aralığında C/100 oranında  $\text{Na}_x\text{VO}_2$ 'nin ( $x=0.95$ ) elektrokimyasal performansı incelenmiş ve şekil 1.11'de görüldüğü gibi ilk döngüden sonra sodyum iyonlarının büyük bir kısmının katot malzemesine geri gelmediği tespit edilmiştir (Didier vd., 2011).

(1.2 – 2.5 V) aralığında kapasite ölçümü alınmış ve 126 mAh/g olarak ölçülmüştür.  $\text{NaVO}_2$ 'den sodyumun elektrokimyasal deinterkalasyonunun mümkün olduğunu ve  $\text{NaVO}_2$  molü başına en az 0.5 mol  $\text{Na}^+$  'ya kadar geri dönüşümlü olduğunu göstermiştir. Bu, 126.4 mAh/g aktif madde kapasitesine tekabül eder. Döngü sırasındaki büyük voltaj değişimi ve malzemenin oksijen hassasiyeti, uygulama için uygun bir aday olmadığını göstermektedir (Didier vd., 2011).



**Şekil 1.11.** 1.5-3 V aralığında C/100 hızında  $\text{Na}_x\text{VO}_2$ 'nin ( $x=0.95$ ) elektrokimyasal performansı (Didier vd., 2011).

### 1.3. Katı Çözelti Katmanlı Geçiş Metal Oksitler

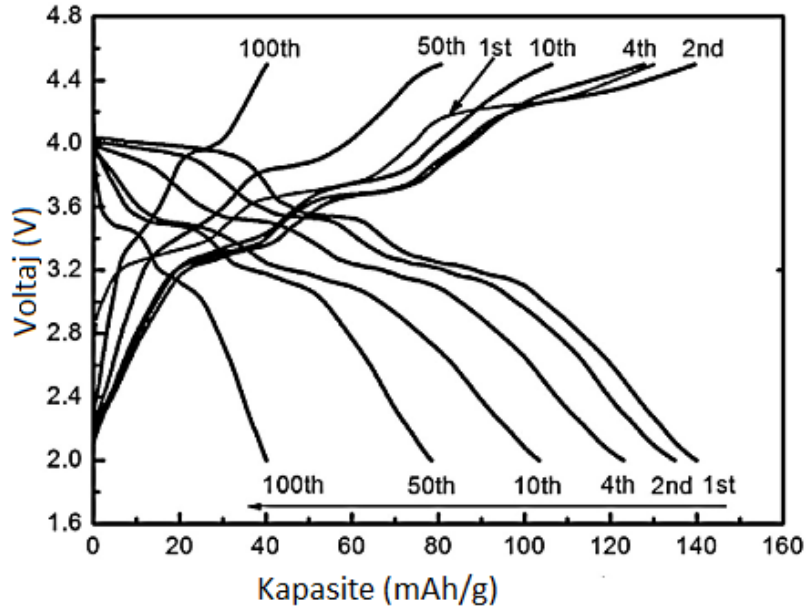
Katmanlı metal oksitler, katmanlar içindeki kovalent bağı kırılmadan, düşük sıcaklıktaki kimyasal dönüşümlere uygun malzemelerdir. Bu bileşikler elektriksel olarak nötr metal oksit tabakalarından oluşur ve genelde katyonlar veya anyonları birleştirilen yüklü katmanlar veya bunların metal oksit tabakaları kovalent olarak bağlanmış ara tabakalardan meydana gelmektedir (Uppuluri vd., 2018).

Yapılan çalışmalarda sodyum piller için birçok tek katmanlı geçiş metal oksidi bulunmuştur. Bununla birlikte bu geçiş metal oksitleri NIB'lerin ticarileştirilmesi için elektrot malzemeleri olarak şu anki bilgi birikimine göre kullanılma ihtimali düşüktür (Su vd., 2016).

#### 1.3.1. Mn Bazlı Katmanlı Katı Çözeltiler

##### 1.3.1.1. $\text{NaMnO}_2$ - $\text{NaNiO}_2$

Mn bazlı materyaller  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  ( $x = 0.44, 0.6, 0.7, 1$ ) yapılan çalışmalarda şarj edilebilir piller için umut verici pozitif materyaller olarak yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

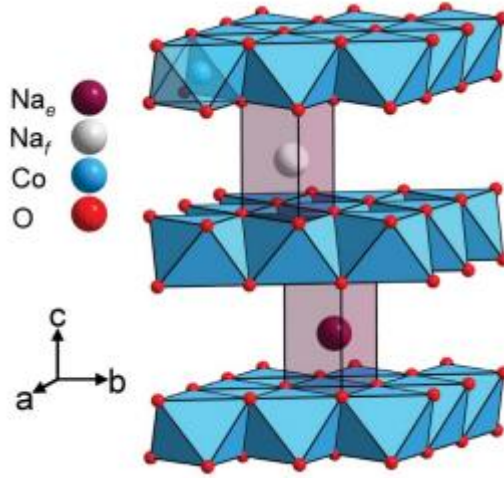


**Şekil 1.12.** 2-4.5 V aralığında 0.1C hızında P2-Na<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub> katodunun kapasite grafiği (Wang vd., 2013).

Katı çözeltili olarak iki farklı katot malzemesi olan NaMnO<sub>2</sub> ve NaNiO<sub>2</sub> bileşiklerini NaMnO<sub>2</sub>-NaNiO<sub>2</sub> malzemesi olarak Na<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub> şeklinde üretilmektedir. P2 tipi Na<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub> sprey kurutma yöntemi ve iki aşamalı bir katı hal işlemi kullanılarak hazırlanabilmektedir. Yapılan çalışmalarda P2-Na<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub> katodunun döngü performansının, şarj / deşarj voltaj aralıklarına büyük ölçüde bağlı olduğunu görülmüştür. P2-Na<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub> katodunun başlangıç kapasitesi 2,0 V ve 4,5 V arasında 0,1 C hızında 142 mAhg<sup>-1</sup> değerine kadar ulaşmaktadır. Bununla birlikte kapasite değeri sadece birkaç devirde hızlı bir şekilde azalmaktadır. Bu durumu açıklamak için pilin şarj deşarj işlemi boyunca XRD analizleri yapılmış ve P2-Na<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>'nin kristal yapısının, 4.0-4.5 V şarj işlemi sırasında Na<sup>+</sup> 'nın aşırı ekstraksiyonu nedeniyle geri dönüşümsüz olarak hasar gördüğünü bulunmuştur. Öte yandan, malzeme, yaklaşık 86 mAhg<sup>-1</sup> (0.1C) ve 77 mAhg<sup>-1</sup> (1C) tersinir kapasitede 2.0 V ile 4.0 V arasında çevrilen mükemmel geri dönüşüm kabiliyeti göstermektedir. P2-Na<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>'nin P2 faz kristal yapısı, 2.0 - 4.0 V'da uzun süreli döngüden sonra iyi bir şekilde muhafaza edilebilir. Na | Na<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub> hücre olduğu zaman 1,6 V ile 3,8 V arasında değişen ilk deşarj kapasitesi, sırasıyla% 67 (0,1 C) ve% 60 (1C) kapasite tutma özelliğiyle sırasıyla 135 mAg<sup>-1</sup> (0,1C) ve 108 mAg<sup>-1</sup> (1C) değerlerine yükselmiştir (Wang vd., 2013).

### 1.3.1.2. NaMnO<sub>2</sub>-NaCoO<sub>2</sub>

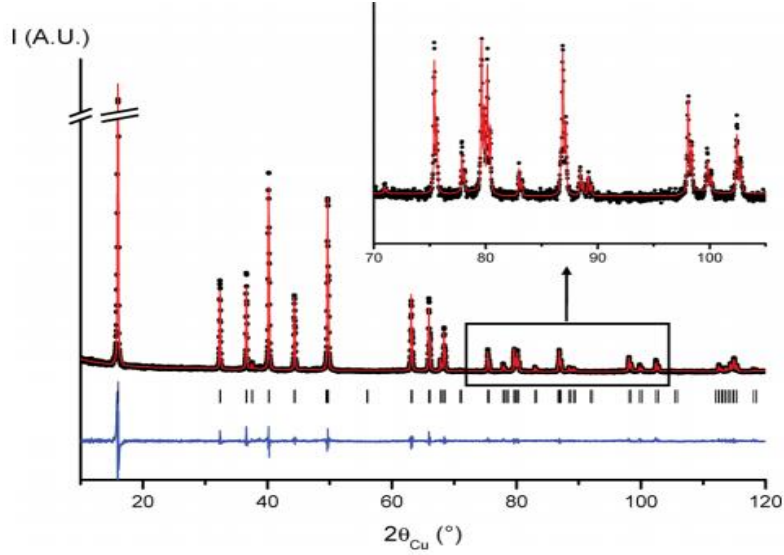
Şekil 1.13'te de görüldüğü gibi Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> tipi malzemelerin yapısı, kenarları CoO<sub>6</sub>-oktahedradan yapılmış CoO<sub>2</sub> levhalarından oluşur.



**Şekil 1.13.** P2 fazlı Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>'nin kristal yapısı (Carlier vd., 2011).

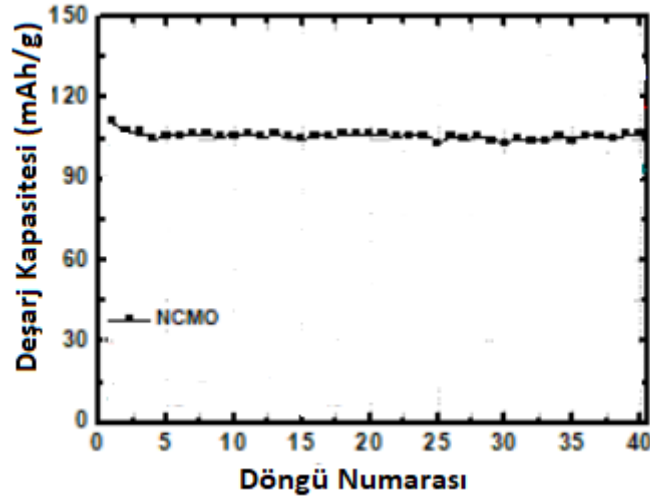
Termoelektrik ve elektrokimyasal özelliklere sahip farklı Co yapılı malzemelere elde etmek amacıyla Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> yapısına Mn eklemesi yapılmıştır. Na<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.75, 0.85) için P2 fazda olduğu görülmüştür. Co iyonlarının az miktarda Mn<sup>4+</sup> iyonu (y = 0.03'e kadar) ile değiştirildiği gösterilmiştir. Li-ion pil malzemeleri kapsamında, Mn katkılı sodyum kobalt oksit fazları, Li metastabil fazlarının sentezinde öncü olarak çalışılmıştır (Carlier vd., 2011).

Saf P2 fazlı Na<sub>2/3</sub>Co<sub>2/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>'nin birlikte çökeltme yöntemiyle başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Uzay grubu P6<sub>3</sub>/mmc a = = 2.8286(2) Å ve c = 11.0398(5) Å olan Na<sub>2/3</sub>Co<sub>2/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>'nin xrd verileri Şekil 1.14'te verilmektedir.



**Şekil 1.14.**  $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  için gözlemlenen ve hesaplanan xrd verileri (Ni'mah vd., 2018).

Şekil 1.15'te görüldüğü gibi  $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  örneğinin ilk deşarj kapasitesi 110 mAh/g olarak ölçülmüş ve 40 döngüye kadar pilin kararlı olduğu görülmektedir. Bu malzemelerde de hala ticarileşecek kadar bir sonuç elde edilmemiştir.



**Şekil 1.15.** 0.1C'de  $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 'nin deşarj kapasitesi (Ni'mah vd., 2018).

### 1.3.2. Mn-Fe Bazlı Katmanlı Katı Çözeltiler

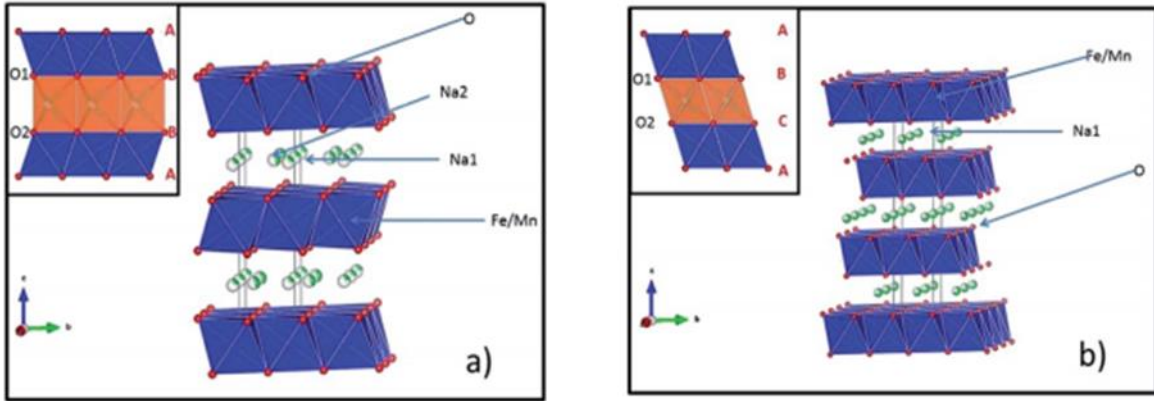
$\text{Na}_x\text{MO}_2$  şeklindeki sodyum katmanlı oksitler (burada M geçiş metali veya geçiş metallerinin bir birleşimidir), büyük spesifik kapasiteleri, sentez kolaylığı ve çeşitli metal bileşenlerinin seçimi nedeniyle üzerinde en çok çalışılan katotlardan biridir. Mn ve / veya Fe

( $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ,  $x \leq 1$  ve  $0 \leq y \leq 1$ ) temelli bileşikler yoğun ilgi görmektedir çünkü bu elementler doğada bol miktarda bulunmakta ve toksik değildirler (Dose vd. 2017).

### 1.3.2.1. $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

Na-iyon piller için en umut verici katot malzemeleri arasında görülen ve yüksek kapasiteleri ve yapısal basitlikleri nedeniyle  $\text{NaMO}_2$  katmanlı oksitlerdir (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni ve 2–3 geçiş metallerinin karışımları). Katmanlı oksitler için tipik yapısal fazları P2 ve O3'tür.

Şekil 1.16'da verildiği gibi P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  fazlı hekzagonal uzay grubu P63 / mmc olan katodun kristal parametreleri  $a = 2.9445 \text{ \AA}$  ve  $c = 11.1778 \text{ \AA}$  şeklindedir. O3 fazlı  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  ise Rhombohedral R3m uzay grubunda ve parametreleri  $a = 2.9905 \text{ \AA}$  ve  $c = 16.2602 \text{ \AA}$  şeklindedir.



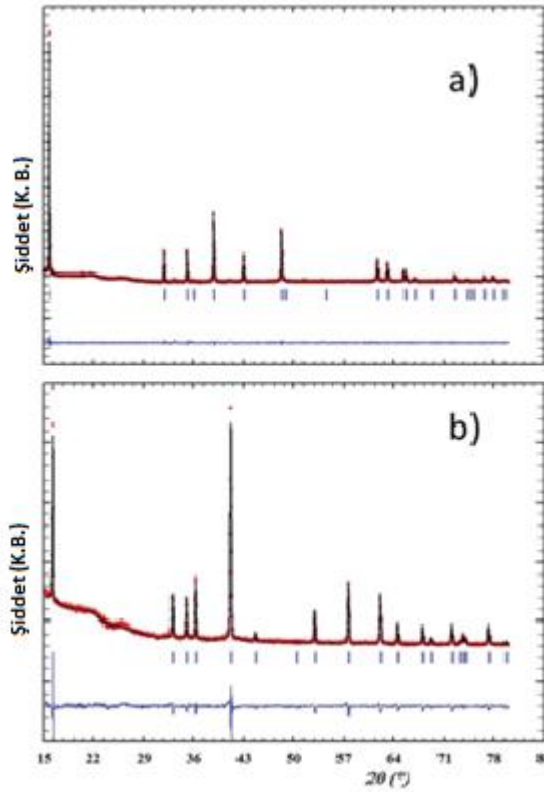
**Şekil 1.16.** a). P2 ve b). O3 fazlı Na – Fe – Mn – O'nun katmanlı yapıları (Gonzalo vd., 2014).

P2 fazının yapısal stabilite nedeniyle daha iyi genel elektrokimyasal performans sergilediği görülmüştür. P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  fazı, Na-iyon katot materyali 4.3-1.5 V aralığında 190 mAh/g geri dönüşümlü kapasite sergilemiştir (Gonzalo vd., 2014).

### 1.3.2.2. $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

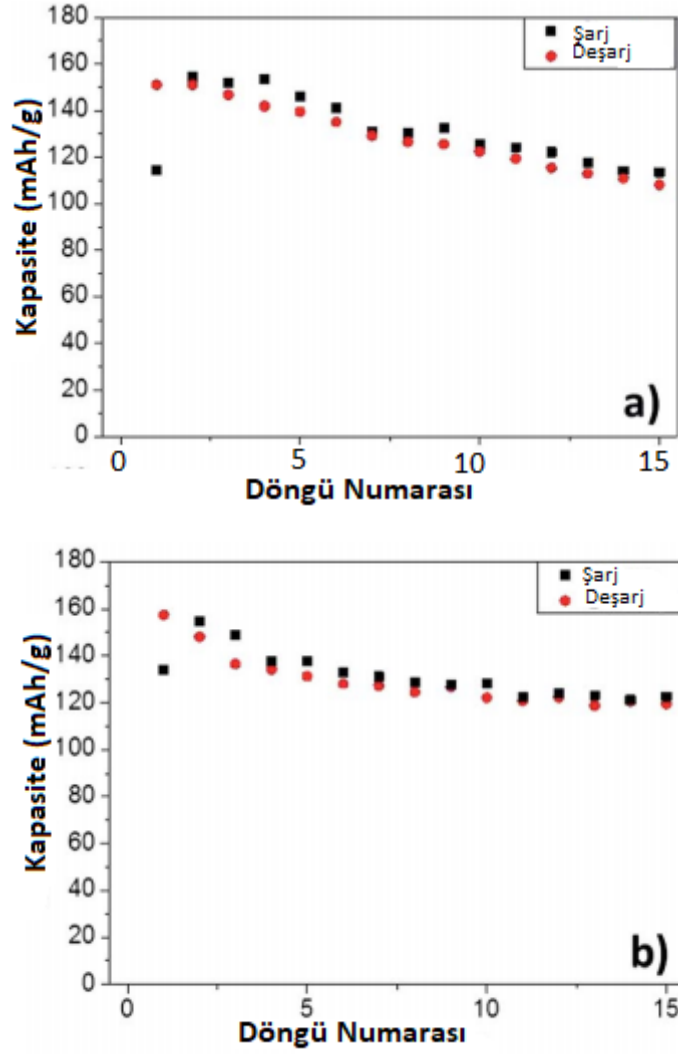
P2-fazının yapısal stabilitesi nedeniyle daha iyi elektrokimyasal performans gösterdiğine bilinmektedir. Aslında, P2 -  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  fazı, bir Na-iyon katot materyali tarafından elde edilen en yüksek şarj-deşarj 4.3-1.5 V aralığında ve sodyum yarı hücrede geri dönüşümlü kapasitesi 190 mAh/g'dır.

Katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenen P2 ve O3-  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  fazlarındaki örneklerinin elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Şekil 1.17. a ve b, sırasıyla P2 ve O3- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 'nin X-ışını kırınım modellerini göstermektedir. P2 fazının X ışını kırınım modeli, altıgen P63 / mmc uzay grubuna ( $a = 2.9445(5) \text{ \AA}$ ;  $c = 11.1778 (3) \text{ \AA}$ ) tamamen indekslenebilir, oysa O3 rhombohedral R3m uzay grubu ( $a = 2.9905 \text{ \AA}$ ;  $c = 16.2602 \text{ \AA}$ ) endekslenir. Her iki faz için de parametreler birbirine benzer çünkü oksit katmanları aynı bileşime sahip analog geçiş metallere oluşur (Gonzalo vd., 2014).



**Şekil 1.17. a).** P2 fazındaki ve **b).** O3 fazındaki  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 'ün X-ışını kırınım modelleri (Gonzalo vd., 2014).

P2 ve O3'ün kapasite değerleri Şekil 18a ve b'de verilmiştir. Birinci döngüden sonra, ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla 151.09 mAh/g ve 157.47 mAh/g'dir, 10. döngü için 122.83 ve 122.24 mAh/g'e kadar bir kapasite kaybı gözlenmektedir. P2 ve O3 için kapasite değerleri 15. döngüye kadar benzer değerlerde olduğu görülmektedir. Bu sonuç, farklı oksijen istiflerinin ve katyonların yapısal dağılımlarının, çevrim performansı sürerken elektrokimyasal davranışlarında anahtar faktörler olmadığını ortaya koymaktadır. Kapasite değerindeki fark, daha önce bildirildiği gibi kinetiği kolaylaştıracak farklı parçacık boyutlarına bağlanabilir. Her iki bileşik için kademeli olarak kapasite kaybı, elektrolitin yüksek voltajda degradasyonuna (ayrışma) bağlanır (Gonzalo vd., 2014).

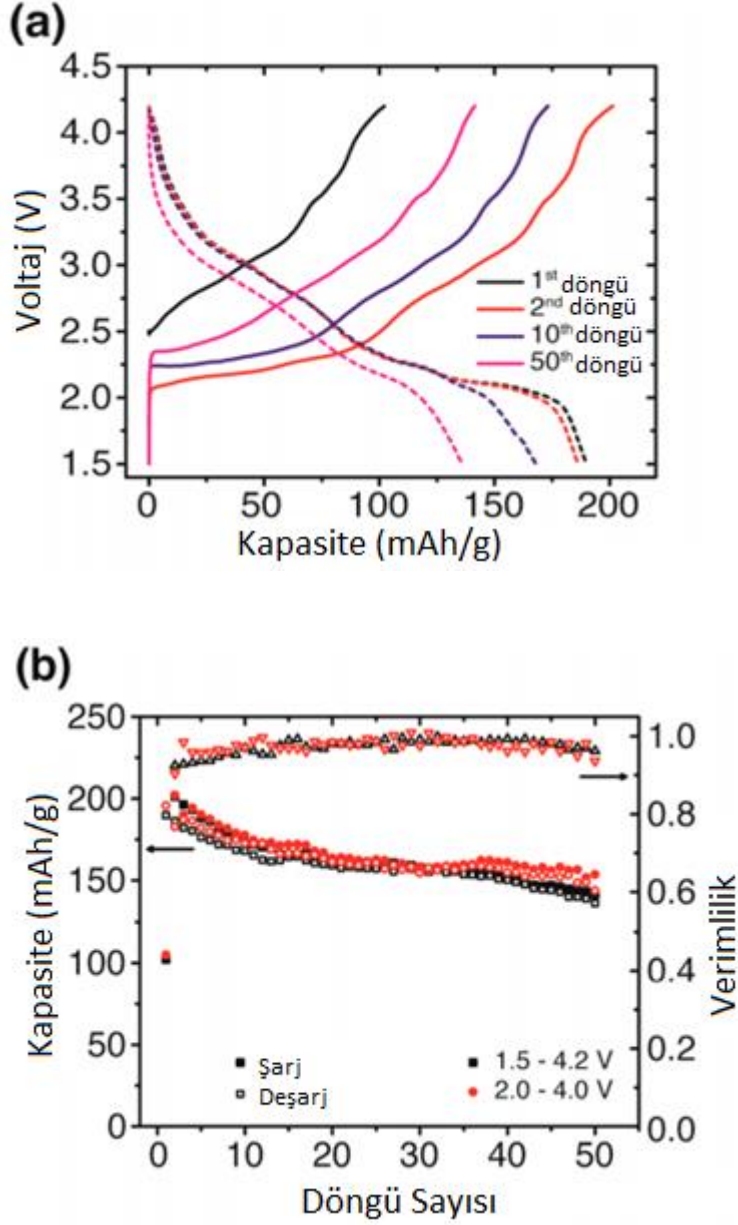


**Şekil 1.18.** a). P2 fazındaki ve b). O3 fazındaki  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 'ün şarj-deşarj kapasite değerleri (Gonzalo vd., 2014).

### 1.3.2.3. $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$

P2 fazlı  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  de yüksek kapasitesi nedeniyle dikkate değer bir ilgi görmüştür, Mn içeriğinin (Fe / Mn oranı) yapısal ve elektrokimyasal özellikler incelemek için Fe / Mn çeşitli oranlarda incelenmiştir. Bu çalışmalardan biri de  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$  örneğidir. Hekzagonal ve uzay grubu P63 / mmc olan  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$  örneğin parametreleri  $a = 2.9070 (1) \text{ \AA}$  ve  $c = 11.2042 (1) \text{ \AA}$  şeklindedir.



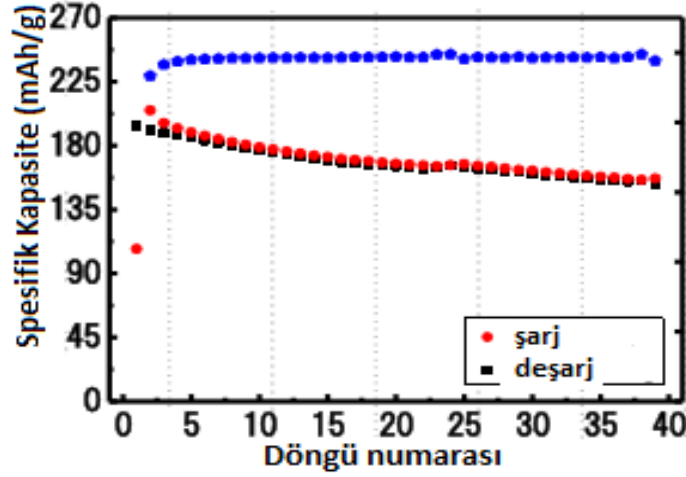


**Şekil 1.19.**  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ 'nin elektrokimyasal performansı **a)** C/10 hızında ve 1.5-4.2 V aralığında 1. ,2. ,10. Ve 50. döngü için şarj-deşarj eğrisi. **b)** 1.5-4.2 V ve 2 – 4 V aralığında 50 döngülük kapasite (Dose vd., 2017).

P2 fazlı  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$  katodu için birinci ve 50. döngüdeki kapasitesi şekil 1.19. b'de verilmektedir. Bu verilere göre ilk şarj /deşarj kapasitesi 102.19 / 189.81 mAh/g'dır. 50. Döngüden sonra ise şarj /deşarj kapasitesi 141.34 / 136.02 mAh/g göstermiştir. Bu da iyi bir kapasite tutma oranı olduğunu göstermektedir (Dose vd., 2017).

### 1.3.2.4. $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$

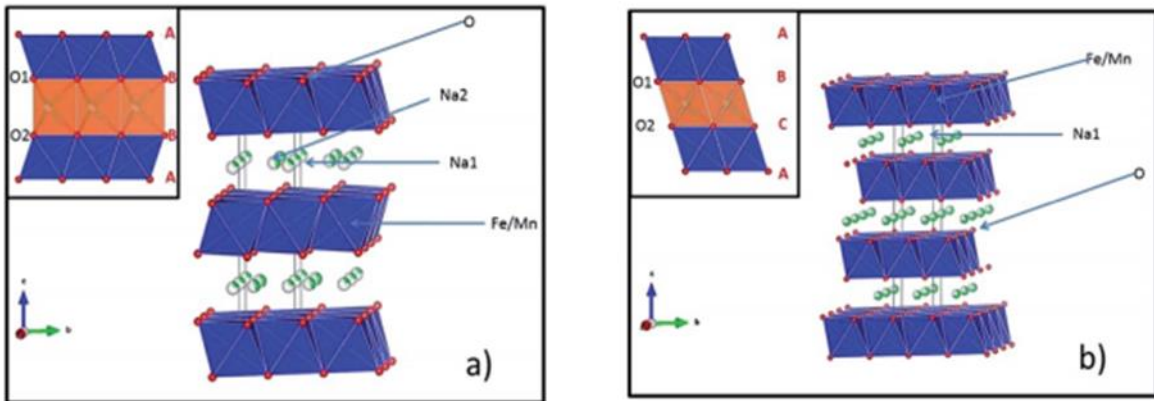
$\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 'nin parametreleri  $a = b = 2.913 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.269 \text{ \AA}$  ve P63/mmc uzay grubunda olduğu bilinmektedir. Şekil 1.20. 'de  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  katodunun 40 döngülük şarj / deşarj kapasitesi verilmiştir. Bu verilere göre 1.5- 4.3 V aralığında  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 'nin ilk şarj / deşarj kapasitesi 204 mAh/g ve 191 mAh/g olarak ölçülmüştür. 40 döngüden sonra ise deşarj kapasitesinin 153 mAh/g olduğu görülmektedir (Zhao vd. 2014).



Şekil 1.20.  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 'nin 40 döngülük şarj / deşarj verileri (Zhao vd. 2014).

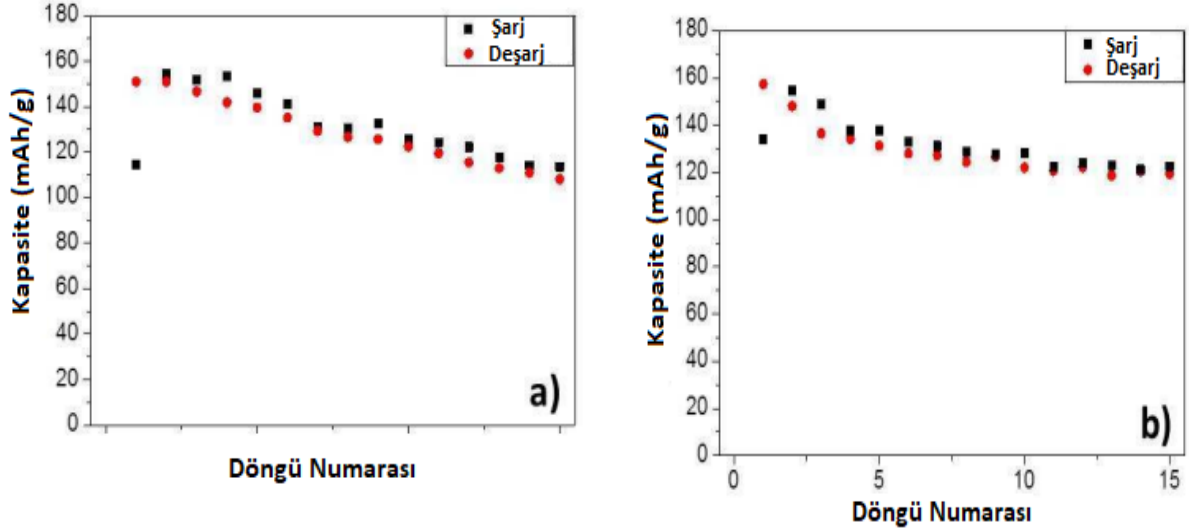
### 1.3.2.5. $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$

Na-iyon piller için en umut verici katot malzemeleri olan yüksek kapasiteleri ve yapısal basitlikleri nedeniyle  $\text{NaMO}_2$  katmanlı oksitlerdir (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni ve 2-3 geçiş metallerinin karışımları). Katmanlı oksitler için tipik yapısal fazları P2 ve O3'tür (Nayak vd., 2018).

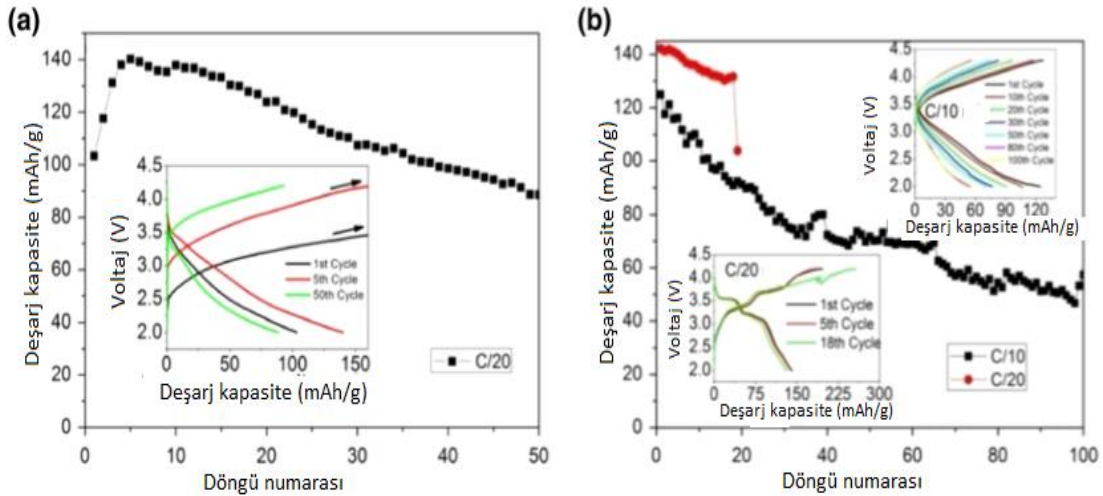


Şekil 1.21. a). P2 ve b). O3 fazlı Na – Fe – Mn – O'nun katmanlı yapıları (Nayak vd., 2018).

$\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  örneği P63 / mmc uzay grubuna ait ve parametreleri  $a = 2.4244 \text{ \AA}$  ve  $c = 11.2818 \text{ \AA}$  şeklindedir.  $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  numunesi ise R3m uzay grubunda olup parametreleri  $a = 2.4610 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.7139 \text{ \AA}$  şeklindedir. Şekil 22. 'de de görüldüğü gibi  $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  ve  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  katotlarının 0,05 C ( C/20)'de ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla yaklaşık 156 mAh/g ve 182 mAh/g'dir (Nayak vd., 2018).



**Şekil 1.22.** C/10'da a). P2 fazlı  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  için b). O3 fazlı  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  için 15 döngülük kapasite değerleri (Nayak vd., 2018).



**Şekil 1.23.**  $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  ve  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin deşarj kapasite verileri (Nayak vd., 2018).

Geliştirilmiş katot malzemeleri arasında, katmanlı bir geçiş metali oksit malzemesi olan  $P2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ , yüksek kapasitesi (260 mAh/g) ve çevre dostu özelliği nedeniyle dikkate değer bir ilgi çekmiştir.  $P2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$  katodunu hazırlamak için pek çok yöntem kullanılmıştır. Örnek olarak, Bai ve ark. sol-jel yöntemi ile  $Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$  sentezlenmiş ve yapıdaki voltaj aralıklarını,  $Na^+$  depolama davranışını incelemiştir. Viswanatha ve arkadaşları bir çözelti yanma işlemi ile (a solution combustion process)  $1000^\circ C$ 'de ısıtma işlemi uygulayarak yüksek deşarj kapasitesi (210 mAh/g) elde etmiştir.  $Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$  ayrıca Yabuuchi ve arkadaşları tarafından  $900^\circ C$ 'de katı hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan örnek geri dönüşümlü performans ile dikkate değer bir başlangıç deşarj kapasitesi (190 mAh/g) sergilemiştir. Bu örneklerin hazırlama yöntemlerinin çoğu yüksek bir kalsinasyon sıcaklığı gerektirir ( $800-1000^\circ C$ ). Bu nedenle, yüksek deşarj kapasitelerine sahip  $P2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$  malzemesi için kolay, düşük maliyetli ve verimli hazırlama prosedürünün geliştirilmesi gerekmektedir (Sui vd., 2020).

NIB'ler, LIB'lere kıyasla güvenliği, ucuzluğu ve doğadaki bolluğu nedeniyle önemlidir ve potansiyel olarak büyük ölçekli enerji depolama cihazı için kullanılabilir. NIB'ler için önerilen tüm malzemeler arasında en eski malzemelerden olan geçiş metali oksitleri ve katı çözelti bileşikleri olmak üzere bu çalışmada gözden geçirilmiştir. Bu malzemelerin çoğu Li benzer tasarlanmıştır.  $NaFeO_2$  ve  $NaMnO_2$  gibi düşük maliyetli ve çevre dostu malzemeler üzerinde oldukça durulmuştur. NIB'lerde geçiş metali oksitlerinin elektrokimyasal performansı son yıllarda iyi bir artış göstermiştir. En son teknoloji ürünü LIB'lerle rekabet eden yüksek elektrokimyasal özellikli NIB'lere ulaşmak kolay olmasa da, NIB'ler için bu mükemmel çalışmalar gelecekteki pil sistemlerinde kullanılmasını daha da mümkün kılmaktadır. NIB'lerin yakın gelecekte enerji depolama cihazlarında ve günlük yaşamımızda önemli bir rol oynayacağına inanılmaktadır.

Literatüre bakıldığında Na-Mn-Fe bazlı katotların oldukça iyi pil performansları gösterdikleri görülmektedir. Bu çalışmamızın amacı ise katı hal reaksiyon yöntemi kullanılarak  $Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O_2$ 'de Fe elementi yerine belli oranlarda Al, Ti ve Si elementi ekleyerek  $Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O_2$  örneğinin spesifik kapasitesini arttırmak ve belli bir döngüden sonra düşen kapasitesini stabilize etmektir. Üretilen pil hücrelerinin ortam sıcaklığına bağlı olarak pil performans testlerinin yapılarak ortaya çıkarılarak optimize edilmesi hedeflenmiştir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Na-iyon pillerde kullanılan katot malzemeleri arasında yüksek pil performansı ve içerisinde Fe ve Mn iyonlarını içermesinden dolayı düşük maliyetli bir katot malzemesi olan  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  şarj edilebilir piller açısından ümit vadeden bir bileşiktir.  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  katodu farklı yöntemler ile hazırlanmış ve bu malzemenin pil performansını arttırmak için çalışmalar yapılmıştır. Sınırlı sayıdaki bu çalışmalar aşağıda belirtilmiştir.

İlk olarak J. Chen vd tarafından yapılan çalışma incelenmiştir. Bu çalışmada P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  örneği katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Stokiyometrik oranlarda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Fe-xH}_2\text{O}$  ve  $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  malzemeleri tartılarak etanol içerisinde bilyeli karıştırıcı ile 300 rpm'de 8 saat karıştırılmıştır. Homojen haline getirilen malzeme 80 °C'de kurutulmuş ve daha sonra 800 °C'de 8 saat hava ortamında kalsine edilmiştir. P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  fazındaki örneğin SEM görüntüleri incelendiğinde oldukça homojen ve altıgen yapıda olan malzemenin büyüklüğü ve kalınlığı sırasıyla 1-4  $\mu\text{m}$  ve 200-700 nm aralığındadır. Hazırlanan malzemenin 0.1 C'de 10 döngülük kapasite değerleri incelenmiştir. İlk deşarj kapasitesi 230 mAh/g olarak ölçülmüştür. 0.2, 0.5, 1 ve 2C oranlarında kapasite değerleri incelenmiş ve sırasıyla 212.8, 190.4, 129.1 ve 111.4 mAh/g olarak belirlenmiştir. 0.2 C'de ilk 10 döngü alındıktan sonra diğer C oranlarında 30'ar döngü alınmıştır. Toplam 130 döngüden sonra tekrar 0.2 C'de kapasite değeri incelenmiş ve malzeme hala 220 mAh/g kapasite değeri göstermiştir (Chen vd., 2017).

M. Guan vd tarafından yapılan çalışmada P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  örneği manyetik destekli elektrospinning yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu örneğin üretiminde kullanılan başlangıç malzemeleri 0.2 mol  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 0.15 mol  $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve 0.15 mol  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  şeklindedir. Homojen haline getirilen malzeme 8 saat 800 °C'de hava ortamında kalsine edilmiştir. P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  örneğinin örgü parametreleri,  $a = b = 2.915 \text{ \AA}$  ve  $c = 11.226 \text{ \AA}$  şeklindedir. SEM görüntüleri incelenen örneğin nano tellerden oluşan iplik yumağı şeklindeki parçacıklarından oluştuğu görülmüştür. İplik yumaklarının ortalama çapı yaklaşık 10–50  $\mu\text{m}$ 'dir ve nano tellerin ortalama çapı ise yaklaşık 200-400 nm'dir. Katot halindeki P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  örneğin 0.1C'de 3 döngülük şarj-deşarj kapasitesi incelenmiştir. İlk deşarj kapasitesi 211.7 mAh/g olan örneğinin kapasitesi oldukça yüksektir. Elektrospinning yöntemiyle hazırlanan bu örneğin oldukça iyi bir pil performansı göstermesinin nedeni aktif malzeme ve elektrolit arasındaki teması arttıran aktif malzemenin nano tel yapısında olmasından kaynaklanmaktadır (Guan vd., 2019)

M. H. Han tarafından yapılan çalışmada P2 fazındaki  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  örnek 25 °C'de birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır. İlk olarak  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (8.08 g) ve  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (5.74 g)

malzemelerini 100 ml damıtılmış su içinde çok hızlı bir karıştırma ile hazırlanmıştır. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan malzeme 900 °C'de 6 saat hava ortamında kalsine edilmiştir. P2-Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> 63/mmc uzay grubunda olan örneğin örgü parametreleri a = 2.9309(2) Å ve c = 11.219(2) Å şeklindedir. SEM görüntüleri incelendiğinde ise ortalama tanecik boyutunun 1-3 µm arasında olduğu gözlenmiştir. 4-2 V aralığında 25 döngülük şarj-deşarjın kapasitesi incelenmiştir. P2-Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> örneğinde 25 döngüye kadar kademeli olarak kapasite kaybının olduğu görülmüştür. 25 döngü sonunda % 82.02 kapasite tutma oranı göstermiştir (Han vd., 2015)

Y. Sui vd tarafından yapılan çalışmada P2-Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> örneğini hazırlamak için başlangıç malzemeleri olarak CH<sub>3</sub>COONa, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O ve C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>MnO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O kullanılmıştır. Bu malzeme spreyci kurutma yöntemiyle ve 650-800 °C'de 8 saat ısıtma işlemi uygulanarak hazırlanmıştır. 650, 700, 750 ve 800 °C'de ısıtma işlemi uygulanan Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> örneğinin XRD grafiği incelendiğinde 650 °C'de kalsine edilen malzemenin istenilen fazda olmadığını diğer örneklerin ise sıcaklığın artmasıyla kristalitenin arttığı görülmektedir. Farklı sıcaklıktaki Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> örneklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde ise 650 °C'deki örneğin eriyik halde olduğu ve parçacıkların arasında boşlukların çok az olduğu gözlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla parçacıkların düzenli geçişi ve parçacıklar arasındaki boşluğun arttığı görülmüştür. 650-800 °C'de sıcaklık aralığında hazırlanan Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> örneklerinin pil performansları incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla kapasitenin önce arttığı sonra azaldığı görülmüştür. 700 °C'de Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> örneğinin 0.1 C hızında kapasitesi 217.9 mAh/g şeklinde ölçülmüştür (Sui vd. 2020).

W. Konga vd tarafından yapılan çalışmada Saf Na<sub>0.67</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> malzemesi sol-jel yöntemiyle hazırlanmış ve 12 saat boyunca 900 °C'de ısıtma işlemi uygulanmıştır. MgO kaplı örnek için Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tuzu 20 ml etanol içinde çözdürüldü. MgO/MF'nin kütle oranı % 1.5'e ayarlandıktan sonra çözelti Na<sub>0.67</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> tozu ile karıştırılarak 5 saat 600 °C'de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Saf Na<sub>0.67</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> örgü parametresi a= 2.9322 (3) Å c= 11.2205 (4) Å ve MgO kaplı örneğin örgü parametresi a= 2.9237 (4) Å c= 11.2354 (5) Å şeklindedir. Ayrıca MgO kaplı malzemenin XRD grafiğinde herhangi bir safsızlık fazı görülmemiştir. Her iki malzemenin de 0.1C ve 1C'de kapasite ölçümü alınmıştır. 0.1C'de 50 döngülük kapasite ölçümü sonunda saf ve MgO kaplı malzemenin kapasite tutma oranları sırasıyla % 67 ve % 72'dir. 1C'de ise 100 döngü sonunda kapasite tutma oranları sırasıyla % 20 ve % 72'dir. Saf ve MgO kaplı malzeme 1.5-4.2 V'ta ve farklı akım değerlerinde kapasite ölçümleri alınmıştır. Saf malzeme 10, 20, 40, 100, 200, 400 ve 1000 mA/g akım değerlerinde alınan ölçüm sonuçları sırasıyla 179, 134, 104, 63, 26, 5 ve 1 mAh/g iken MgO kaplı malzeme aynı akım değerlerinde sırasıyla 187, 166, 151, 120, 87, 61 ve 15 mAh/g olarak ölçülmüştür. MgO

kaplaması ile  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğinin hem kapasitesi artmış hem de kapasite stabilitesi artmıştır (Konga vd. 2019).

S. Chu vd yaptığı çalışmada  $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  ve  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/8}\text{Ni}_{1/8}\text{O}_2$  malzemeleri katı hal reaksiyon yöntemine göre hazırlanmıştır. Başlangıç malzemesi olarak  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve  $\text{NiO}$  kullanılmıştır. Homojen haline getirilen malzeme  $950^\circ\text{C}$ 'de 12 saat boyunca ısıl işlem uygulanmıştır. Her iki örneğin P2 fazında ve 63/mmc uzay grubunda olduğu gözlenmiştir. XRD verileri incelendiğinde  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/8}\text{Ni}_{1/8}\text{O}_2$  örneğinin  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  örneğine göre kristalitesinin arttığı görülmüştür.  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  ve  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/8}\text{Ni}_{1/8}\text{O}_2$  örneklerin örgü parametreleri sırasıyla  $a = b = 2.9198$  (1) Å,  $c = 11.2351$  (8) Å ve  $a = b = 2.8937$  (8) Å,  $c = 11.1697$  (6) Å şeklindedir. Üretilen  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  ve  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/8}\text{Ni}_{1/8}\text{O}_2$  örnekler 2- 4.2 V aralığında 100 döngülük kapasiteleri incelenmiştir. Bu örneklerin ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla 130 ve 121.7 mAh/g olarak gözlemlenmiştir. 100 döngü sonunda kapasiteleri sırasıyla 67 ve 106.4 mAh/g olmuştur. Bu durumda  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  örneğinin kapasite tutma oranı % 51.5 iken  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/8}\text{Ni}_{1/8}\text{O}_2$  örneğinin kapasite tutma oranı % 87.4 olmuştur (Chu vd. 2019).

H. Wang vd yaptığı çalışmada  $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  sisteminde hem Mn hem de Fe elementi yerine ayrı ayrı Al eklenerek  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  ve  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  örnekleri elde edilmiştir. Bu örnekler sol-jel yöntemiyle önce 5 saat  $500^\circ\text{C}$ 'de daha sonra 12 saat  $900^\circ\text{C}$ 'de hava ortamında ısıl işlem uygulanmıştır.  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  ve  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  örneklerinin XRD verileri incelendiğinde bu örneklerin P2 fazında ve hiçbirinde herhangi safsızlık fazı görülmemiştir. 63/mmc uzay grubunda olan örneklerin örgü parametreleri şu şekildedir.  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  için  $a = 2.9247$ (3) Å,  $c = 11.2720$ (4) Å ve  $V = 83.50$ (2) Å<sup>3</sup>;  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  için  $a = 2.9237$ (1) Å,  $c = 11.2521$  (2) Å ve  $V = 83.29$ (3) Å<sup>3</sup>;  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  için  $a = 2.9189$ (4) Å,  $c = 11.2683$ (5) Å ve  $V = 83.14$ (6) Å<sup>3</sup> şeklindedir. Al katkılı örneklerin hem c parametresinin azalması hem de V değerinin azalması  $\text{Al}^{3+}$  (0.535 Å) elementinin iyonik yarıçapının  $\text{Fe}^{3+}$  (0.654 Å) elementin iyonik yarıçapından küçük olması ve  $\text{Mn}^{4+}$  (0.53 Å) elementi ile yakın olmasından kaynaklanmaktadır. Üretilen üç malzeme için farklı akım değerlerinde kapasite ölçümleri alınmıştır.  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  için 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 ve 2 C'de kapasite ölçümleri alınmış ve her C için sırasıyla 167, 130, 115, 80, 34, ve 19 mAh/g olarak ölçülmüştür.  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  ve  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  için 0.05, 0.1, 0.2 ve 0.5 C'de kapasite değerleri sırasıyla 170, 137, 121 ve 99 mAh/g; 192, 165, 148 ve 125 mAh/g ölçülmüştür. Bu örnekler 1.5- 4.2 V aralığında 0.1 C'de 50 döngülük kapasiteleri incelenmiştir.  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  ve  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  örnekleri için kapasite tutma oranları sırasıyla % 66.2, %74.7 ve %76.3 şeklinde gözlenmiştir (Wang vd.,2018).

Joon-ki Park vd yaptığı çalışmada  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  sisteminde Mn ve Fe elementi yerine belli oranlarda Ti elementi eklenmiştir. Başlangıç malzemesi olarak  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ve  $\text{TiO}_2$  malzemeleri kullanılarak katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan malzemeler önce 6 saat 450 °C'de daha sonra 15 saat 900 °C'de ısıtım uygulanmıştır. Saf ve Ti katkılı örnekler P2 fazında ve 63/mmc uzay grubundadır. Bu örneklerin örgü parametreleri sırasıyla  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  için;  $a = 2.9270(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.2493(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 83.47(1) \text{ \AA}^3$ ,  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$  için  $a = 2.9325(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.2359(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 83.68(1) \text{ \AA}^3$ ,  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.50}\text{Mn}_{0.40}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$  için  $a = 2.9367(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.2279(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 83.86(1) \text{ \AA}^3$ ,  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.45}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$  için  $a = 2.9292(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.2374(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 83.50(1) \text{ \AA}^3$ ,  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$  için  $a = 2.9293(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.2323(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 83.47(1) \text{ \AA}^3$  şeklindedir. Bu verilere bakıldığında Ti katkılmasıyla a parametresinin arttığı c parametresinin azaldığı görülmektedir. Bu da  $\text{Ti}^{4+}$  (0.605 Å) iyonik yarıçapının  $\text{Fe}^{3+}$  (0.645 Å) ve  $\text{Mn}^{3+}$  (0.645 Å) iyonik yarıçaplarından küçük olmasından kaynaklanıyor. 0.5 C'de saf ve Ti katkılı örneklerin 45 döngülük kapasite değerleri incelenmiştir. Bu örneklerin ilk deşarj kapasiteleri  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  132 mAh/g,  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$  130 mAh/g,  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.50}\text{Mn}_{0.40}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$  120 mAh/g,  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.45}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$  130 mAh/g,  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$  111 mAh/g yaklaşık olarak ölçülmüştür. 45 döngü sonunda kapasite kayıp oranları sırasıyla %37, %42, %43, %48 ve %64 şeklindedir (Park vd., 2018).

E. Talaie vd tarafından yapılan çalışmada  $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.5+y}\text{Ni}_y\text{Fe}_{0.5-2y}]\text{O}_2$  ( $y=0.1, 0.15$ ) örnekleri katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Başlangıç malzemesi olarak  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  materyalleri kullanılmıştır. Homojen hale getirilen malzemeler önce 4 saat 750 °C'de daha sonra 6 saat 900 °C'de ısıtım kalsine edilmiştir.  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_2$  ve  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_2$  her iki örnekte P2 fazında kristalleşir. 63/mmc uzay grubunda olan  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğin örgü parametreleri  $a = 2.9429(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.1881(3) \text{ \AA}$  şeklindedir. Ni katkılmasıyla  $\text{Ni}^{2+}$  iyonları  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları ile kısmen de  $\text{Mn}^{4+}$  iyonları ile yer değiştirir.  $\text{Ni}^{2+}$ 'nin iyonik yarıçapı 0.69 Å iken  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Mn}^{4+}$ 'ün iyonik yarıçapı sırasıyla 0.65 Å ve 0.53 Å şeklindedir.  $\text{Ni}^{2+}$ 'nin iyonik yarıçapı  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Mn}^{4+}$ 'ün iyonik yarıçapında büyük olduğu için örgü parametreleri kısmen değişecektir. Katkısız ve  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_2$  örnekleri farklı voltaj aralıklarında 30 döngüde spesifik enerjileri oranları incelenmiştir. 30 döngü sonunda en iyi enerji tutma oranı 2.1-4.0 V aralığında olmuştur.  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneği 30 döngü sonunda % 93 iken  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_2$  örneğinin enerji tutma oranı % 92 olarak görülmüş fakat  $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.15}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_2$ 'nin spesifik enerjisi  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğinden daha fazladır (Talaie vd., 2015).

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  malzemesi ile ilgili yapılan çalışmaların pil performansları Tablo 2.1'de karşılaştırılmıştır. Tablo'dan da görüleceği gibi pil performanslarında hem ölçüm voltaj aralığı



hemde uygulanan şarj/deşarj akımı çok etkilidir. Özellikle ilk kapasite değerleri C-hızına çok bağlı olduğu bilinen bir durumdur. Yapılan çalışmalarda en yüksek ilk kapasite değeri C/20 değerinde 200 mAh/g olarak elde edilmiştir (Duffort vd., 2015). Aslında kapasite kayıpları açısından pil performansını değerlendirmek daha doğru olacaktır. Tablo 2.1 incelendiğinde en iyi pil performansının Bai Y. vd tarafından yapılan çalışmanın olduğu görülmektedir. Buradaki malzeme 1.5-4 V aralığında 130 mA/g akım altında ölçüm alınmış ve ilkdeşarj kapasitesinin 119.9 mAh/g olduğu kapasite kaybının  $(= (C_1 - C_n) / C_1)$  ise 40 döngü sonunda yaklaşık 0.17 oranında olduğu görülmüştür. Lakin yüksek döngülerdeki kapasite kaybı pil performansı açısından daha doğru bilgi verecektir. Bu açıdan tablo incelendiğinde kapasite kaybını C/10-hızda 130 döngüde 0.107 olarak bulmuştur (Guan vd., 2019). Burada belirtmek gerekir ki nano yapıli katot malzemelerinin yüzey alanı yüksek olduğundan pil performansının yüksek olması beklenen bir durumdur.

**Tablo 2.1.** Na<sub>0.67</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> ile ilgili yapılan çalışmaların pil performansları.

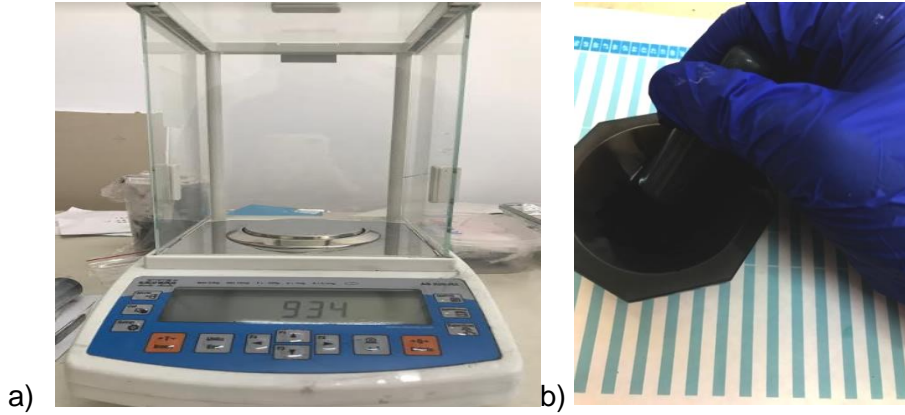
İlk Kapasite	Uygulanan Akım	Voltaj Aralığı	Kapasite Kaybı	Ref.
~143	-	1.5-3.8	-	Mortemard de Boisse vd., 2013
110	13 mA/g	1.5-4	50 döngüde 0.182 (13mA/g)	Xu vd., 2014
~160	C/10 (1C=200)	1.5-4	50 döngüde 0.125	Wang vd. 2018
119.9	130mA/g	1.5-4	40 döngüde ~0.17	Bai vd., 2016
175	C/5	1.5-4	-	Moez vd., 2019
120	C/2	1.5-4	-	Kong vd., 2019
171.3	C/2	1.5-4.2	-	Sui vd., 2020
129.1	1C	1.5-4.2	-	Chen vd., 2017
~125	C/5	1.5-4.2	50 döngüde (c/10) ~0.59	Viswanatha vd., 2018
~131.9	1C	1.5-4.2	130 döngüde (C/10) 0.107 Nanofiber	Guan vd., 2019
~550 wh/kg	C/20	1.5-4.3	30 döngüde ~0.27	Talaie vd. 2015
200	C/20	1.5-4.3	50 döngüde (C/20) 0.35	Duffort vd., 2015
119	C/10	2-4	25 döngüde (C/10) 0.18	Han vd., 2015
130	130mAh/g	2-4.2	100 döngüde 0.485	Chu vd., 2019
~135	100 mA/g	2-4.3	200 döngüde ~0.72 İyonik elektrolit	Ding vd., 2017
190	C/20	1.5-4.2	100 döngüde 0.23 Ti-içerikli	Park vd., 2017

### 3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM

Proje kapsamında  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$  bileşiğinde Fe elementi yerine Al, Ti ve Si iyonları belli oranlarda  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  kompozisyonunda  $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09$  ve  $0.10$  oranlarında katkılama yapılmıştır. Bu örnekler katı hal reaksiyon yönteminin modifiye edilmesi yöntemine göre hazırlanmıştır. Hazırlanan örneklerin termal özellikleri, reaksiyon kinetikleri ve gravometrik özellikleri DTA ve TG analiz yöntemleri ile incelenmiştir. Al, Ti ve Si katkılanması yapılan  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$  örneklerin yapısal özellikleri x-ışını kırınım analizi (XRD), X-ışınları absorpsiyon spektroskopisi (XAS), taramalı elektron mikroskopu analizi (SEM), fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FTIR) spektroskopisi ölçümleri ile incelenmiştir. Ayrıca üretilen saf ve katkılı malzemelerden jeton pil yapılarak pilin şarj-deşarj ve kapasite ölçümleri alınarak pil performansları incelenmiştir. Ayrıca çevre sıcaklıklarına bağlı olarak kapasite özellikleri de incelenmiştir. Üretim, karakterizasyon ve pil performans ölçümlerinin detayları ilerleyen kısımlarda verilecektir.

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

Sodyum iyon pillerde katot malzemesi olarak  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M= Al, Ti, Si) ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örnekleri hazırlanmıştır. Üretilen örnekler katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmıştır.



**Şekil 3.1. a)** Tartım yapılan hassas terazi **b)** Homojen karışım elde etmek için kullanılan agat havan.

$\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$  ve  $\text{SiO}$  kimyasal bileşikleri stikiyometrik oranlarda hassas terazide (Şekil 3.1.a ve b) ayrı ayrı tartılarak agant havanda yaklaşık yarım saat karıştırılmıştır. Bu karışım 50 bar basınç altında pelet haline getirilmiş ve  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saatte

hava ortamında ısıtma işlemi uygulanmıştır. 5 saat sonunda sıvı azot kullanılarak ani soğutma yapılmıştır. Malzemelerin üretiminde seçilen sıcaklıklar ve saatler ön hazırlık aşamasından sonra belirlenmiştir.

Isıtma işlemi uygulanmış olan malzemelerin karakterizasyon analizleri yapılması her birinden bir miktar alınarak analizleri yapılmıştır. Bu örneklerin XRD, FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır.

### **3.2. $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Al, Ti,Si) (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09,0.10) Örneklerinin Analizleri**

#### **3.2.1. DTA ve TG analizleri**

Diferansiyel termal analizinde farklı ısıtma hızlarına göre numune ile referans malzeme arasındaki sıcaklık farkı ölçülmektedir. Örneklerde meydana gelen endotermik veya ekzotermik reaksiyonlar sırasında absorblanan ya da dışarıya salınan enerjiden dolayı referans malzemeye göre sıcaklık farkları oluşarak bu veriler bilgisayar yardımı ile kaydedilir.

Benzer şekilde TG analizlerinde bir mikro terazi ile ısıtmaya bağlı olarak örneklerdeki kütle değişimi ölçülür ve bilgisayar yardımı ile veriler kaydedilir.

Proje kapsamında DTA ve TG analizleri için SHIMADZU DTG-60AH cihazı kullanılmıştır.

#### **3.2.2. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi**

X ışını kristalografisi bir kristalin atomik ve moleküler yapısını incelemek için kullanılan ve kristalleşmiş atomların bir X-ışını demetindeki ışınların kristale özel çeşitli açılarda kırınımı olayına dayanan, bir yöntemdir.

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

### 3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarla toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Üretilen örneklerin yüzey görüntüleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) bulunan LEO marka, EVO 40 XVP model, 30 kV hızlandırma voltajında SE (Secondary Electron) ve XVP modunda 4.5 nm ayırma gücü, 0.2-30 kV hızlandırma voltaj aralığı ve 7 ila 1.000.000 defa büyütme kapasitesine sahip elektron mikroskobuyla alınmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi yapılan numunelerdeki tanecik boyutları ise açık kaynak kodlu ImageJ programı yardımıyla istatistiksel olarak belirlenmiş ve ortalama boyutlar hesaplanmıştır.

### 3.2.4. FTIR Spektroskopisi Ölçümleri

Kızılötesi (IR) Spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanır. Soğurulma, moleküldeki bağların titreşimi ve dönüşleri için gerekli miktarda dalga enerjisinin, cihaz tarafından elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinden gönderilmesiyle gerçekleşir.

Üretilen numunelerin FTIR ölçümleri alınmadan önce sonuçların daha güvenilir olması için toz halindeki numuneler potasyum bromür (KBr) ile karıştırılmıştır. Karışımdaki numune miktarının %5'i geçmemesine dikkat edilmiştir. Karışım homojen şekilde karıştırıldıktan sonra 4 ton basınç altında 1 cm çapında peletler hazırlanmıştır. Ölçümler İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde Perkin Elmer marka Spectrum One model FTIR cihazı ile 400-2000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında yapılmıştır.

### 3.3. Jeton PİL Hazırlanması

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

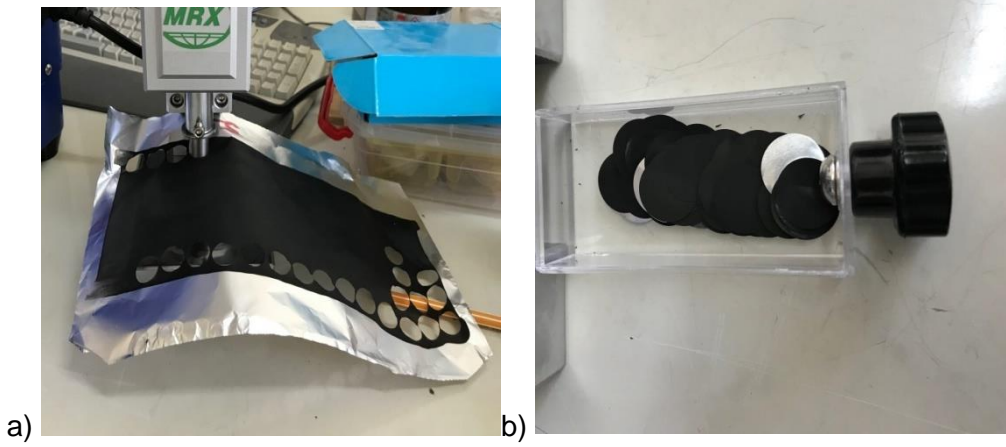
Isıl işlem uyguladığımız  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M= Al, Ti,Si) (x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09,0.10) örnekleri için % 70 oranında aktif maddemiz, iletkenliğini arttırmak için % 20 oranında “Carbon Black” ve bağlayıcı olarak % 10 oranında PVDF ayarlanarak tartılmıştır. Katot yapımı için ilk olarak PVDF ve çözücü olarak kullandığımız NMP (n-metil pirolidin) yaklaşık bir saat karıştırılmıştır. Bu malzemeler karışırken % 70 oranındaki aktif malzememiz ve % 10 oranındaki “Carbon Black” bir agat havanda homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Toz halindeki bu karışım PVDF ve NMP sıvı karışımının içine eklenerek 3-4 saat karıştırılarak bir çamur elde edilir.

Elde ettiğimiz çamuru bir alüminyum folyo üzerine eşit kalınlıkta yaymak için “doctor blade” kullanılarak 100  $\mu\text{m}$  kalınlık ayarı seçilmiş ve doktor blade sabit hızlı stepper motor kontrollü Şekil 3.2’de verilen laboratuvarımızdaki kaplama cihazının üzerine Al folyo yerleştirip kalın film elde edilmiştir.



**Şekil 3.2.** Film üretim işlemi

Üzeri kaplanmış katot malzememizle kaplanmış olan bu folyoyu bir gece boyunca vakumlu etüvde 110 C<sup>0</sup> sıcaklıkta bağlayıcıların uzaklaştırılması için kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen filmler 1 cm çapında kesilerek disk formuna getirilmiştir ( Şekil 3.3). Bu şekilde Cr2032 pil hücresi için katot üretimleri tamamlanmıştır.



**Şekil 3.3.** a) Üretilen katot filmlerinde disk kesme işlemi ve b) 10 mm çapında kesilen katotlar

### 3.3.2. Pil Bileşenlerinin Bir Araya Getirilmesi

Elde edilen katot malzemeleri Cr2032 hücresi kullanılarak pil üretmek için glove-box içerisine alındıktan sonra Şekil 3.4'teki gibi sırasıyla pil bileşenleri yerleştirilmiş ve özel olarak üretilen hidrolik pres yardımıyla yaklaşık 1000 psi basınç uygulanarak pil haline getirilmiştir.



**Şekil 3.4.** Pil bileşenleri ve sırası

Anot malzemesi olarak Na-Çip kullanılmış ve membrane için ise 1.0  $\mu\text{m}$  gözenek genişliğine sahip 1 mm kalınlıklı whatman GF/B membran ve elektrolit olarak ise 1M NaClO<sub>4</sub> PC/EC çözeltisi elektrolit olarak pil üretiminde kullanılmıştır. Bu işlemler laboratuvarında bulunan Şekil 3.5'deki glove box sistemi ile gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.5.** Pil bileşenlerini bir araya getirirken kullanılan içerisinde argon gazı bulunan glove-box.

#### **3.2.4. Döngüsel Voltmetri (CV) Analizi**

Dönüşümlü voltmetri tekniği elektrokimyasal teknikler arasında en çok kullanılan tekniklerden biridir. Bu tekniğe göre potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zaman ile değişmesine tarama hızı denir. Doğrusal taramalı voltmetride olduğu gibi potansiyel taraması ileri yönde bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde terse çevrilirse bu yöntem dönüşümlü voltmetri olur.

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi voltmetri ölçümleri İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde var olan İvuim marka Octostat model cihaz ile 1.5-4 V potansiyel aralığında da 0.01 mV/s tarama hızında yapılmıştır.

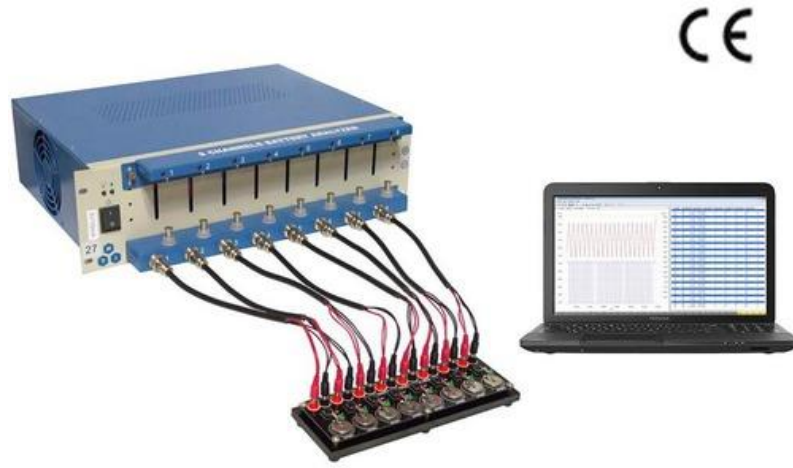


**Şekil 3.6.** CV ölçümlerinde kullanılan 8 kanallı İvuim marka Octostat30 model cihaz.

### 3.2.5. Çevrim Performansı Analizi

Üretilen Cr2032 pillerin döngü ömürleri sabit akım altında CV ölçümü ile belirlediğimiz voltaj değeri aralığında şarj ve deşarj olarak belirli bir sayıda tekrarlanması ile elde edilmektedir. Pilin şarj deşarj işlemlerinde farklı akımlarda süreler göre voltaj değişimleri incelenmiş ve C-oranları (C-rate) belirlenmiştir.

Pillerin şarj-deşarj döngüleri, İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde ki Uygulama ve Araştırma Laboratuvarı bünyesinde, MTI-BST8 marka (Şekil 3.7) pil analiz cihazı ile test edilmiştir. Test sırasında 4 - 1.5 V voltaj aralığında şarj ve deşarj işlemleri 100 kez tekrarlanmıştır.



**Şekil 3.7.** Laboratuvar kapsamında bulunan 8 kanallı MTI-BST8 marka pil kapasite test sistemi.

### 3.2.6. Sıcaklığa bağlı Çevrim performans ölçümleri

Ayrıca Sıcaklığa bağlı kapasite değişimini gözlemlemek için NUVE ES120 inkübatör ile -10-60 oC sıcaklık aralığına ortam sıcaklığı ayarlanarak Keithley 2401 ile galvanostatik şarj/deşarj ölçümleri yapılmıştır (Şekil 3.8).



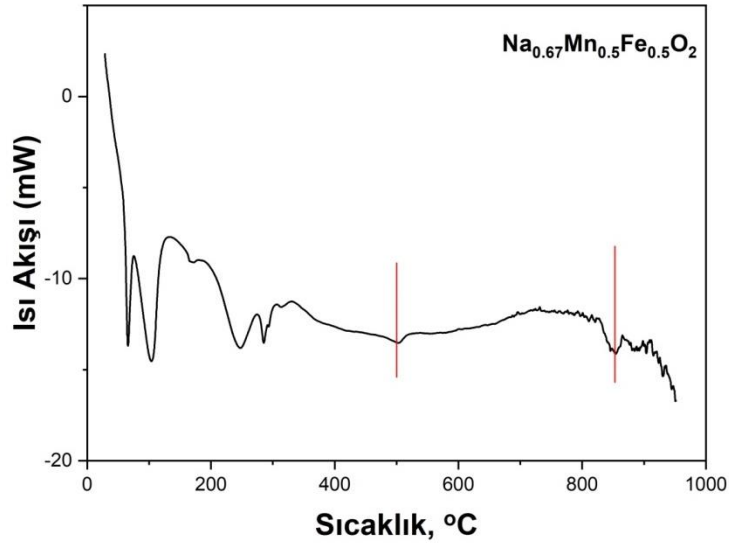


**Şekil 3.8.** Nuve ES120 model inkübatör ile Keithley 2401 ile kombine çalışan şarj deşarj ölçüm sistemi.

#### 4. ÖN HAZIRLIK ÇALIŞMALARI

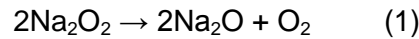
P2 fazlı  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğini uygun şartlarda üretebilmek için ön hazırlık çalışmaları yapılmıştır. Öncelikle stikiyometrik oranlarda  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  malzemeleri tartılarak bir agat havanda yarım saat boyunca homojen olarak karıştırılmıştır. P2 fazlı  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğinin hangi sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmasına karar vermek için elde edilen homojen karışımdan bir miktar alınarak DTA ve TGA ölçümleri alınmıştır. Bu sonuçlar Şekil 4.1.'de ve Şekil 4.2.'de sırasıyla verilmektedir.

Şekil 4.1.'deki DTA grafiği incelendiğinde 400 °C'nin altında oluşan endotermik reaksiyonlar sodyum oksit, demir oksit ve mangan oksidin bozunumu ile ilgilidir. Bunlara ek olarak 500 °C ve 850 °C civarında endotermik tepkimelerin sodyum mangan ve demir oksitlerin oluşum reaksiyonları ile ilgilidir. Bu endotermik reaksiyonlar sonucu oluşan fazlar XRD analizleri ile incelenerek belirlenmiştir.

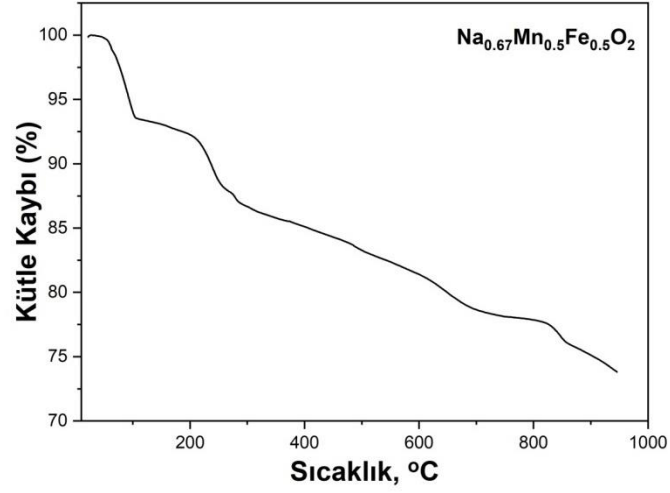
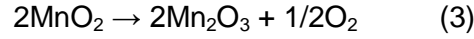
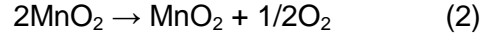


Şekil 4.1.  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin DTA grafiği.

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



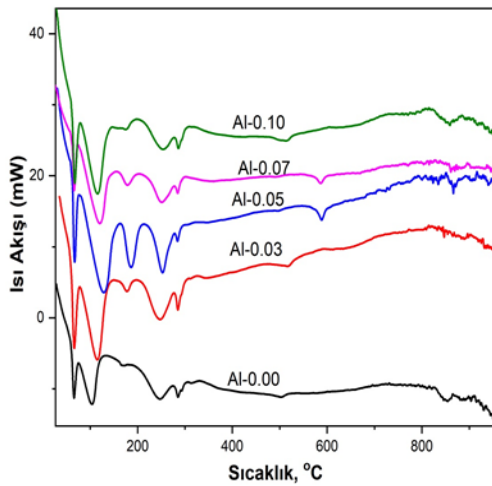
denklemindeki gibi oksijen kaybından kaynaklanmaktadır (Wu vd., 2012). 105 °C ve 220 °C arasındaki kütle azalması ise oksijene duyarlı yapıdaki sodyumdan ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'ün içindeki nemden kaynaklanmaktadır (Guo vd., 2009). 270 °C'den sonraki büyük kütle kaybının aşağıda belirtilen  $\text{MnO}_2$ 'nin oksitlenmesi ile ilgili olduğu düşünülmektedir (Naderi vd., 2016).



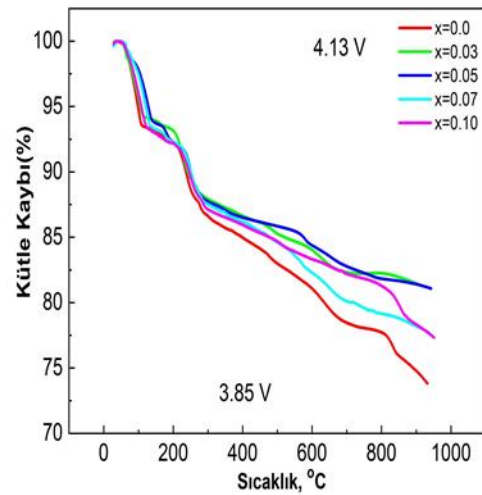
Şekil 4.2. Na<sub>0.67</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>'nin TGA grafiği.

Na<sub>0.67</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Al, Ti, Si) (x= 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10) örneklerinin uygulanacağı ısıtma işlemi katkısız Na<sub>0.67</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> örnekten farklı olarak oluşabilecek endotermik veya ekzotermik reaksiyonları öğrenmek için bu örneklerinde DTA ve TGA analizi yapılmıştır. Bu örneklerin DTA ve TGA analiz sonuçları aşağıdaki gibi sırasıyla Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 de verilmiştir.

a).

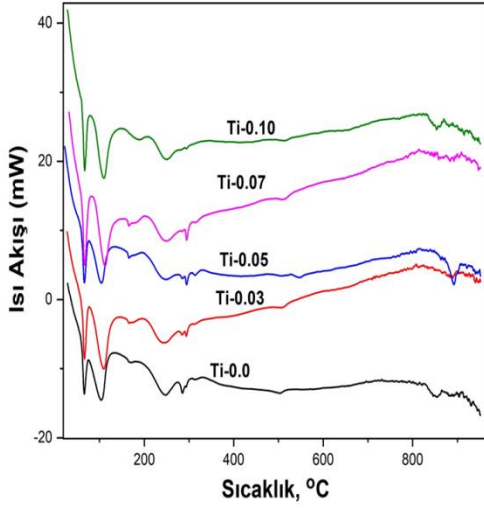


b).

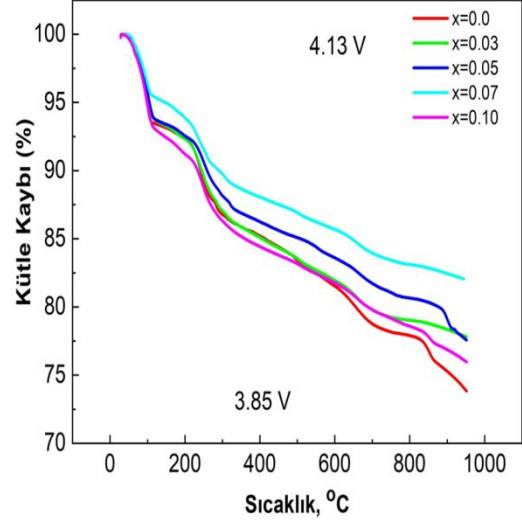


Şekil 4.3. Na<sub>0.67</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Al) (x= 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10) örneklerinin a). DTA grafiği, b). TGA grafiği.

a).



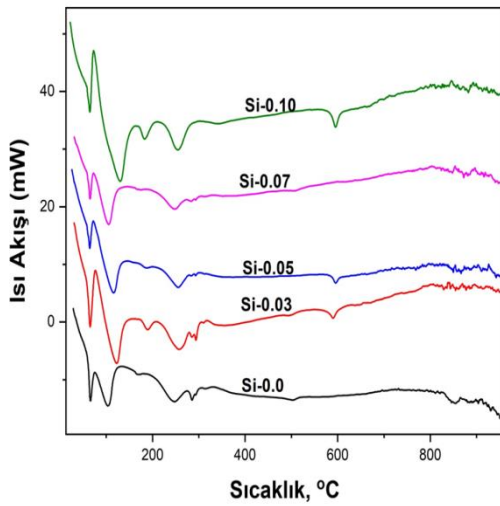
b).



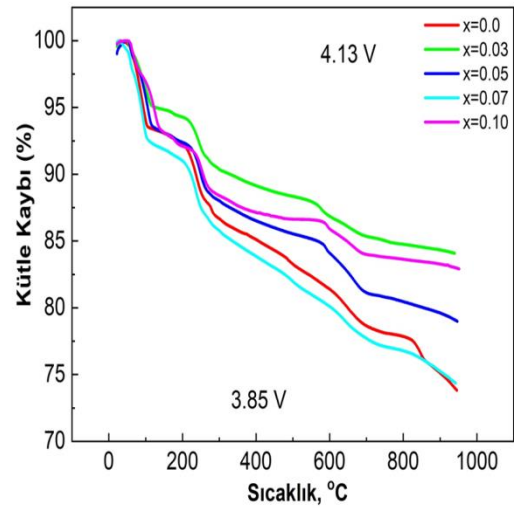
**Şekil 4.4.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}$ ) ( $x = 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin **a).** DTA grafiği, **b).** TGA grafiği.

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğine Al, Ti ve Si katkılmasıyla DTA ve TGA analizlerinde herhangi bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Yani Al, Ti ve Si katkılı bu örnekler için de katkısız  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğiyle aynı ısıl işlem uygulanmasının uygun olduğu ve bu katkılar ile birlikte yeni kimyasal reaksiyonların oluşmadığı gözlenmiştir. Bu durum proje kapsamında beklenen bir sonuçtur.

a).



b).



**Şekil 4.5.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Si}$ ) ( $x = 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin **a).** DTA grafiği, **b).** TGA grafiği.

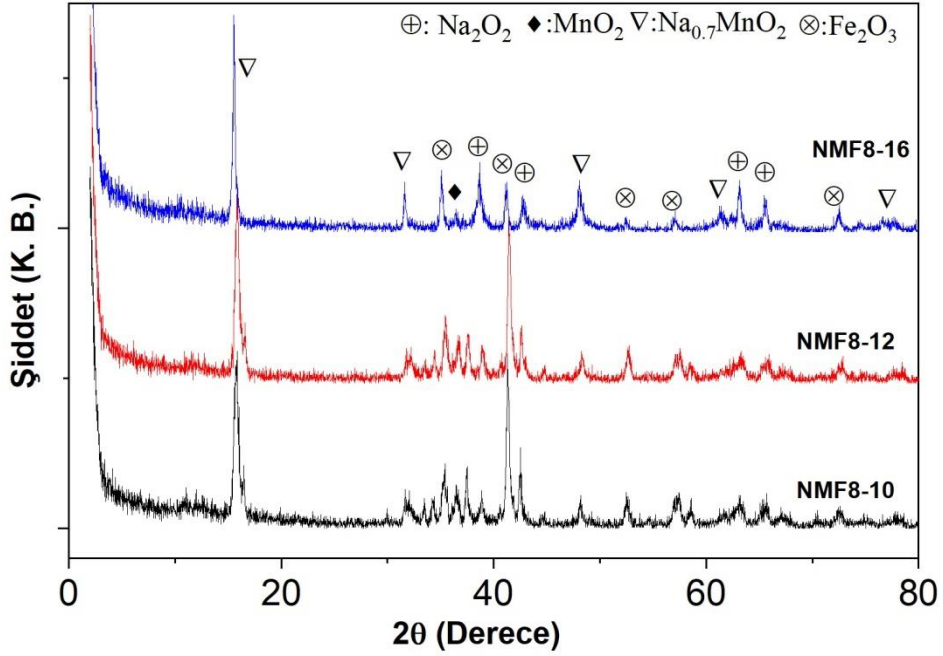
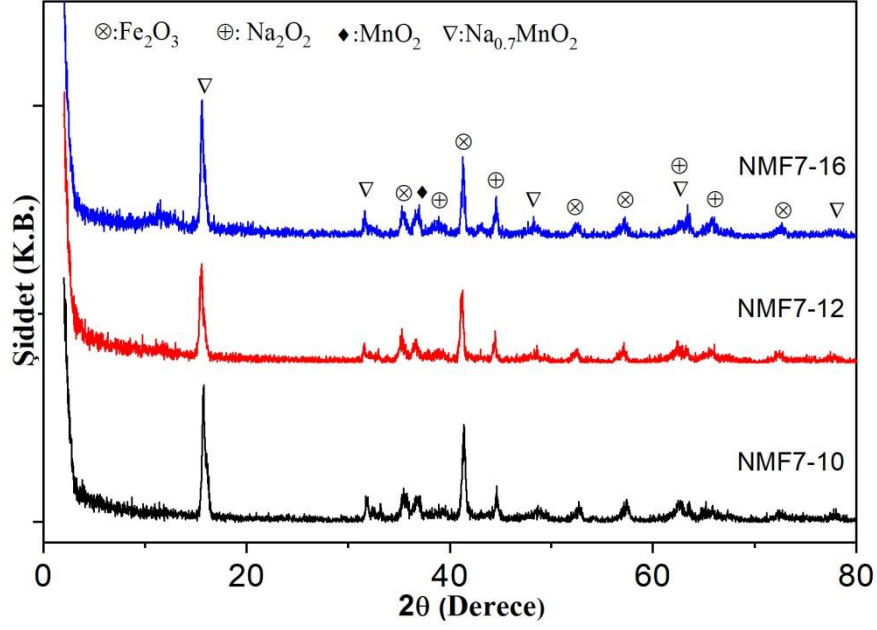
Proje kapsamında ölçülen DTA ve TG analizleri 950 °C'ye kadar alına bilinmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde bu fazın 1000 °C ye kadar üretimlerinin var olduğu bilinmektedir. Bu durumda özellikle bu sıcaklıklarda meydana gelebilecek kimyasal reaksiyonların belirlenmesinde proje kapsamında kullanılan sistem yeterli olamamaktadır. Bu amaçla örneklerin 700-1000 °C sıcaklık aralıklarında üretimleri gerçekleştirilerek DTA pikinde var olan 500 ve 850 °C civarındaki ve 950 °C üstündeki kimyasal reaksiyonların ve oluşan fazın belirlenmesi XRD analizi yardımı ile gerçekleştirilmiştir.

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  malzemesinin hangi sıcaklıkta ısıl işlem uygulanacağı ve kaç saat ısıl işlem göreceğinin öğrenmek için  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğini 700, 800, 900, 1000 °C 'lerde ve her biri için 10, 12, 16 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Bu ısıl işlemler sonucunda her bir numunenin XRD ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

700 ve 800 °C'de ve sırasıyla 10, 12, 16 saat ısıl işlem görmüş  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğinin XRD analizi ve oluşan faz sonuçları Şekil 4.6'da verilmektedir. Görüldüğü gibi DTA ölçümlerinde gözlemlenen 500 °C civarındaki endotermik reaksiyon  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$  fazının oluşumu ile ilgili olduğu ve 850 °C altındaki ısıl işlemlerde bu faz ve safsızlık fazı olarak  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  fazlarına ait piklerin varlığı gözlenmektedir. Oluşan safsızlık fazlarının başlangıç materyalleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

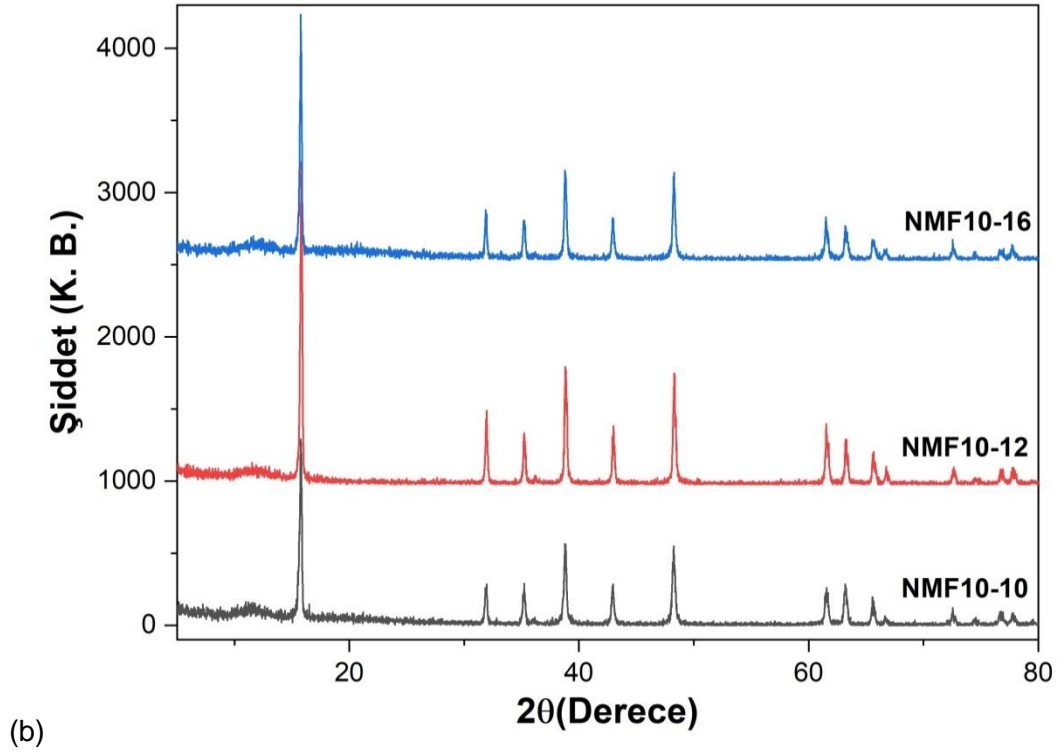
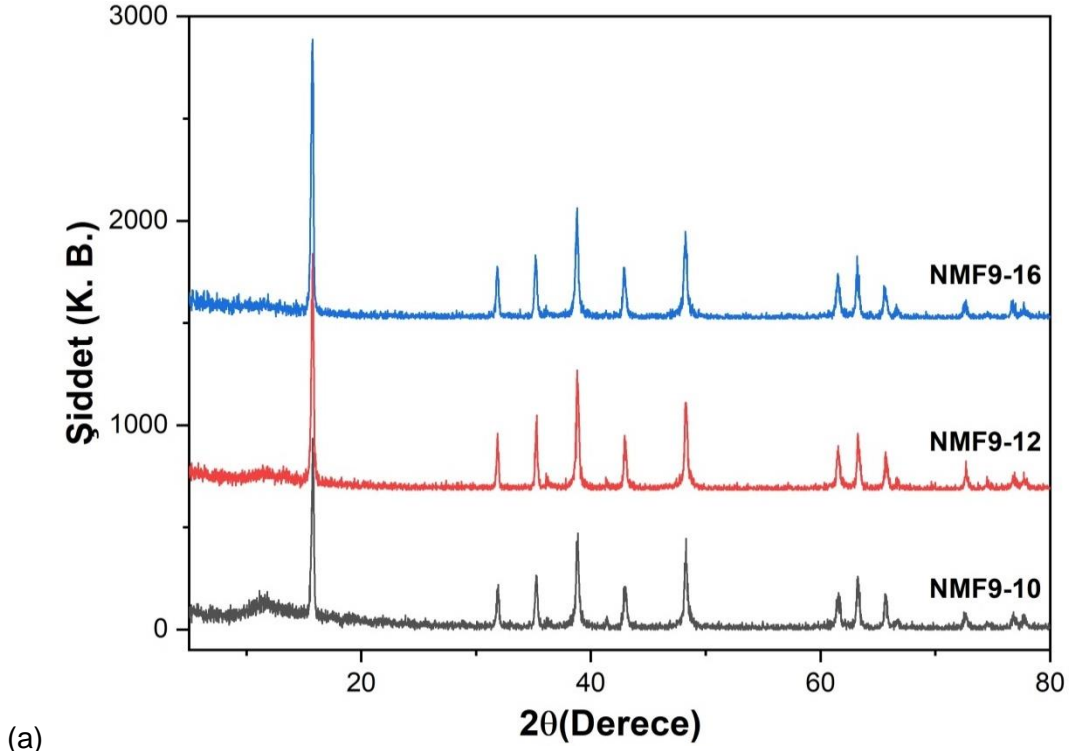
900 ve 1000 °C sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş örneklere ait XRD kırınım desenleri Şekil 4.7'de verilmiştir. DTA analizlerinde gözlemlenen 850 °C endotermik reaksiyonun belirlenmesi için yapılan ısıl işlemlerde bu pikin  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  fazının oluşumu ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bu durum 900 ve 1000 °C'de ısıl işlem görmüş örneklerde saf olarak  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  elde edilmesi ile desteklenmiştir. 900 ve 1000 °C'de yapılan ısıl işlemlerde XRD deseninde oluşan piklerin keskinliği ve şiddeti göz önünde alındığında 1000 °C'de ısıl işlem yapmanın daha iyi olacağı öngörülmektedir. Özellikle bu sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemlerde süre uzatılmasına bağlı olarak kristallenmenin çok değişmedi ve üretim enerji maliyetleri açısından 1000 °C de düşük sürelerde ısıl işlem yapılması ayrıca araştırılmıştır.

(a)



(b)

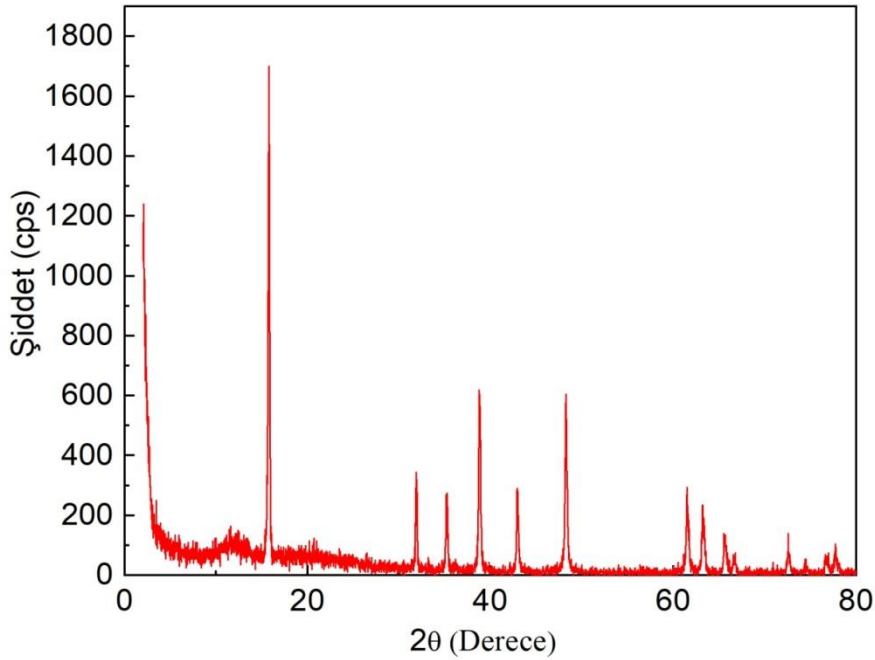
**Şekil 4.6.** (a)  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin 10, 12, 16 saatte 700 °C'deki ısıl işlem görmüş örneklerin ve (b) 10, 12, 16 saatte 800 °C'deki ısıl işlem görmüş örneklerin XRD sonuçları.



**Şekil 4.7.** (a)  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin 10, 12, 16 saatte 900 °C'deki ısıl işlem görmüş örneklerin ve (b) 10, 12, 16 saatte 1000 °C'deki ısıl işlem görmüş örneklerin XRD sonuçları.

Sonuç olarak 1000 °C'de örneklerin ısıl işlem görmelerine karar verilmiştir. Fakat 1000 °C'de kaç saat ısıl işlem uygulanacağına karar vermek için farklı saatlerdeki XRD'leri incelendiğinde her hangi değişiklik görülmediğinden zamandan ve enerjiden tasarruf etmek için 5 saat ısıl işlem uygulanmıştır.

Şekil 4.8'de 1000 °C'de 5 saat ısıl işlem görmüş  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğinin XRD grafiği verilmiştir. Bu örneğin sonucu da diğerleri ile arasında herhangi bir fark görülmemiştir ve üretim deneylerinde 1000 °C'de 5 saat ısıl işlem yapılmasına karar verilmiştir.



**Şekil 4.8.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin 1000 °C'de ve 5 saat ısıl işlem görmüş XRD analiz grafiği.

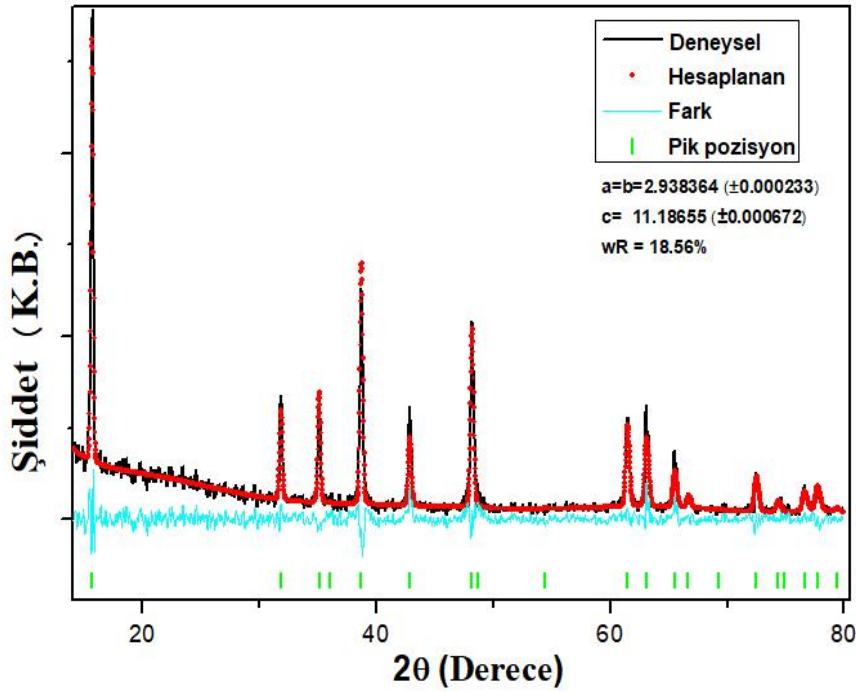
Sonuç olarak bu proje kapsamında  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = Al, Ti, Si) (x= 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örnekleri için 1000 °C'de ve 5 saat ısıl işlem uygulanması uygun görülmüştür.



## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. XRD Sonuçları

Proje kapsamında üretilmesi hedeflenen kompozisyonlar katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Üretilen  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M=Al, Si ve Ti ve x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerin toz formda x-ışınımı kırınımı ölçümleri alınarak faz analizleri ve örgü parametreleri hesaplanmıştır. Üretilen örneklerin birim hücre parametreleri GSAS-II (Duffort vd., 2015) açık kaynak kodlu program yardımı ile Rietvelt-refinement yöntemine göre hesaplanmıştır ve Şekil 5.1'de  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ 'nin deneysel, teorik hesaplanan ve deneysel ve teorik hesaplama arasındaki fark grafikleri gösterilmektedir. Deneysel ve teorik hesaplama arasındaki farkın az olması hesaplanan ve deneysel elde edilen XRD verilerinin birbirleri ile ne kadar uyumlu olduğunu ve örgü parametrelerindeki hata payının ne kadar az olduğunu gösterir.

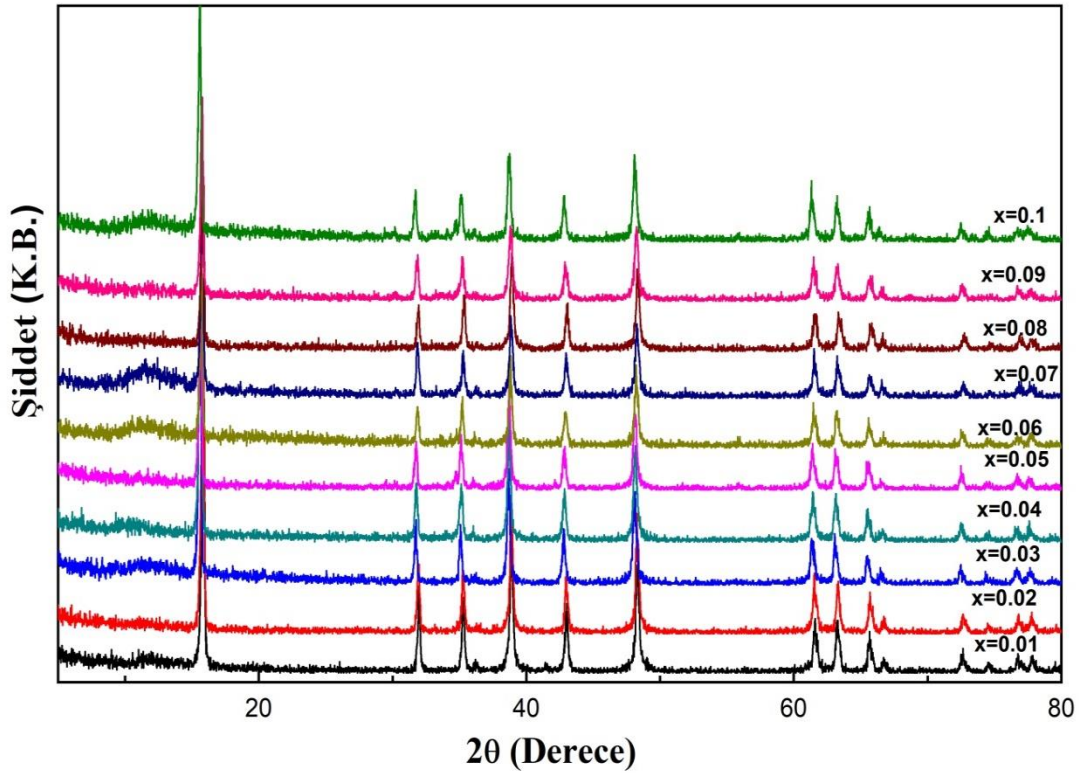


**Şekil 5.1.**  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$  için Rietvelt-refinement yöntemi ile GSAS-II programından elde edilen teorik, deneysel ve deney- teori arasındaki fark grafikleri.

Üretilen katkısız  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$  örneğinin XRD kırınım deseninin literatürle yapılan çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmektedir (Nayak vd. 2018). Üretilen P2-  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$  fazının uzay grubu P63/mmc ve  $a=b= 2.938364 \text{ \AA}$ ,  $c=11.18655 \text{ \AA}$ 'dur.  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$

örneğine sırasıyla Fe elementi yerine belli oranlarda M=Al, Ti ve Si elementleri eklenmiştir. Bu elementlerin eklenmesiyle hem XRD kırınım deseni hem de örgü parametrelerinin nasıl değiştiği sistematik olarak incelenmiştir.

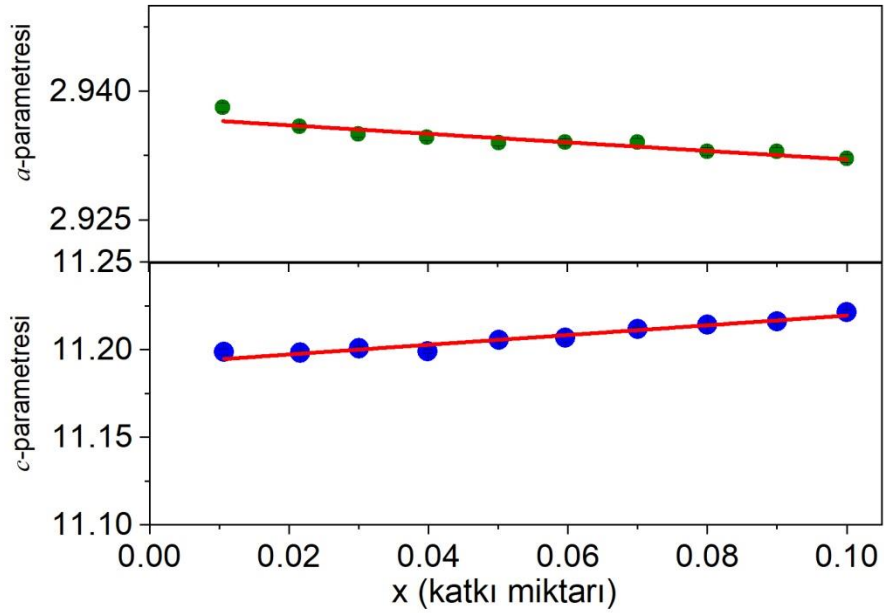
İlk olarak  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  örneğinde Fe elementi yerine Al elementi katkılanmış ve katkılama oranı değiştirilerek XRD kırınım deseni ve kristal parametrelerine etkisi incelenmiştir. Şekil 5.2'deki Al katkılı  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$  örneklerin xrd kırınım desenlerine bakıldığında yapı içerisinde Al katkılanmasına bağlı olarak herhangi bir safsızlık fazına ait bir pik görülmemektedir. Bu durum Al katkılanmasının Fe iyonları ile başarılı bir şekilde birim hücrede yer değiştirdiği ve  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$  örneğinin birim hücre simetrisinin değişmediğini göstermektedir.



**Şekil 5.2.**  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin XRD kırınım deseni.

Al katkılı olarak üretilen örneklerin birim hücre parametreleri GSAS-II programıyla hesaplanmış ve elde edilen örgü parametreleri Tablo 5.1'de ve Şekil 5.3'de verilmektedir. Genel olarak Al katkılanmasıyla  $a$  parametresinde bir azalma gözlemlenirken  $c$  parametresinde ise bir artış olduğu görülmektedir. Bu durumu açıklamak için katkılanan element ile katkı elementinin iyonik çapları göz önüne alınmalıdır.  $\text{Fe}^{+3}$  iyonik yarıçapı 0.645 Å iken  $\text{Al}^{+3}$ 'ün iyonik yarıçapı 0.535 Å'dur (Shannon, 1976). Fe iyonları ile Al iyonları yer

değiştirdiğinde yarıçap farkından dolayı örgü parametrelerinde bir azalmanın olması beklenmektedir. Elde edilen örgü parametrelerinde a-parametreleri azalırken, c-parametresinin arttığı görülmektedir. Bu durumu anlamak için katkısız örneğin birim hücrelerini dikkate almak gerekir. Tablo 5.1'de görüldüğü gibi aslında birim hücre hacminde bir azalma ortaya çıkmaktadır ve bu iyonik yarıçaplar açısından beklenen bir durumdur. Fakat c-ekseni boyunca eksensel genişlemenin sebebi katılan Al iyonları ile en yakın komşuluğundaki Na iyonlarının birbirlerini elektrostatik olarak daha kuvvetli itmeleri olarak görülebilir. Bunun yanında a-(b-) eksenini boyunca birim hücre parametrelerinin azalmasıdaki temel neden ise Al iyonları ile oksijen iyonlarının daha kuvvetli birbirlerini çekmeleri ile açıklanabilir. Bu eksensel farklılıklar birim hücrenin anizotropik doğası gereği moleküler simetriye bağlı olarak son yörüngedeki elektronları izinli olan uzaysal dağılımı ile ilişkilendirilebilir.

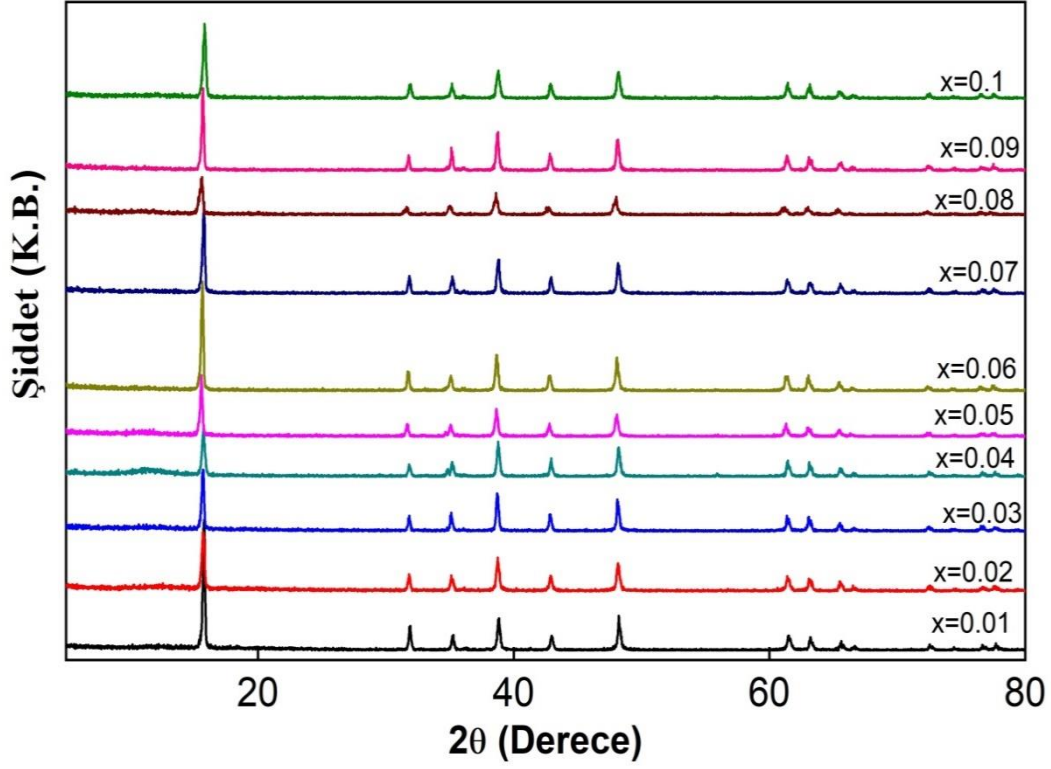


**Şekil 5.3.**  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin a ve c parametrelerinin fit eğrisi.

**Tablo 5.1.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin  $a$ ,  $c$ ,  $c/a$  ve  $V$  parametreleri.

Örnek	$a=b$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.938254 (±0.502E-3)	11.20311 (±0.176E-2)	3.812846	83.761 (±0.26E-1)
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.48}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	2.935894 (±0.354E-3)	11.208290 (±0.100E-2)	3.817675	83.666 (±0.12E-1)
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	2.935001 (±0.378E-3)	11.200692 (±0.107E-2)	3.816248	83.559 (±0.13E-1)
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.46}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$	2.934659 (±0.416E-3)	11.196067 (±0.110E-2)	3.818117	83.505 (±0.13E-1)
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.933714 (±0.365E-3)	11.205452 (±0.102E-2)	3.819545	83.521 (±0.12E-1)
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.44}\text{Al}_{0.06}\text{O}_2$	2.935357 (±0.675E-2)	11.197817 (±0.220E-2)	3.814806	83.558 (±0.32E-2)
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$	2.934072 (±0.458E-3)	11.211611 (±0.121E-2)	3.821178	83.587 (±0.15E-1)
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.42}\text{Al}_{0.08}\text{O}_2$	2.932985 (±0.452E-3)	11.214183 (±0.120E-2)	3.823471	83.545 (±0.14E-1)
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.41}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$	2.935657 (±0.486E-3)	11.216099 (±0.126E-2)	3.820643	83.711 (±0.15E-1)
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	2.932153 (±0.443E-3)	11.221394 (±0.136E-2)	3.827015	83.551 (±0.15E-1)

Ti katkılı  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneklerin xrd grafikleri Şekil 5.4'de verilmiştir. Ti katkılanmasıyla birlikte her hangi bir safsızlık fazına ait bir pik gözlenmemiştir. Ayrıca üretilen örneklerin örgü simetrisinin katkısız örnek ile aynı olduğu görülmektedir. Sonuç olarak  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  sistemine Ti katkılanmasıyla XRD kırınım deseninin saf örnek ile benzer özellik göstermesi Ti iyonlarının Fe iyonları ile başarılı bir şekilde yer değiştirdiğini göstermektedir.

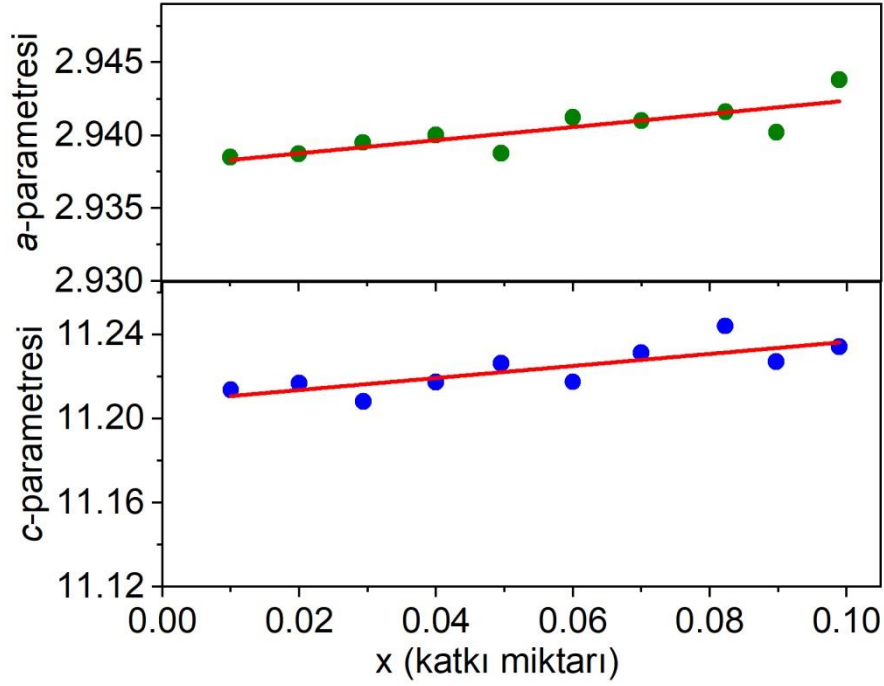


**Şekil 5.4.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin XRD kırınım deseni.

Ti katkılı  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneklerin örgü parametreleri GSAS-II programıyla hesaplanmıştır ve elde edilen değerler Tablo 5.2'de ve Şekil 5.5'te verilmektedir. Bu verilere göre  $a$ - ve  $c$ - parametrelerinin katkılama ile arttığı görülmektedir. Dolayısı ile birim hücrenin hacminde de artış ortay çıkmaktadır. Birim hücredeki artışın sebebi Ti ve Fe iyonlarının iyonik çapları ile ilişkilidir.  $\text{Ti}^{+3}$  iyonik yarıçapı 0.67 Å ve  $\text{Fe}^{+3}$  iyonik yarıçapı 0.645 Å'dur. Ti katkılamasıyla  $V$  değerinin artması  $\text{Fe}^{+3}$  elementi yerine eklenen  $\text{Ti}^{+3}$  elementinin iyonik yarıçapından büyük olmasından kaynaklanmaktadır.

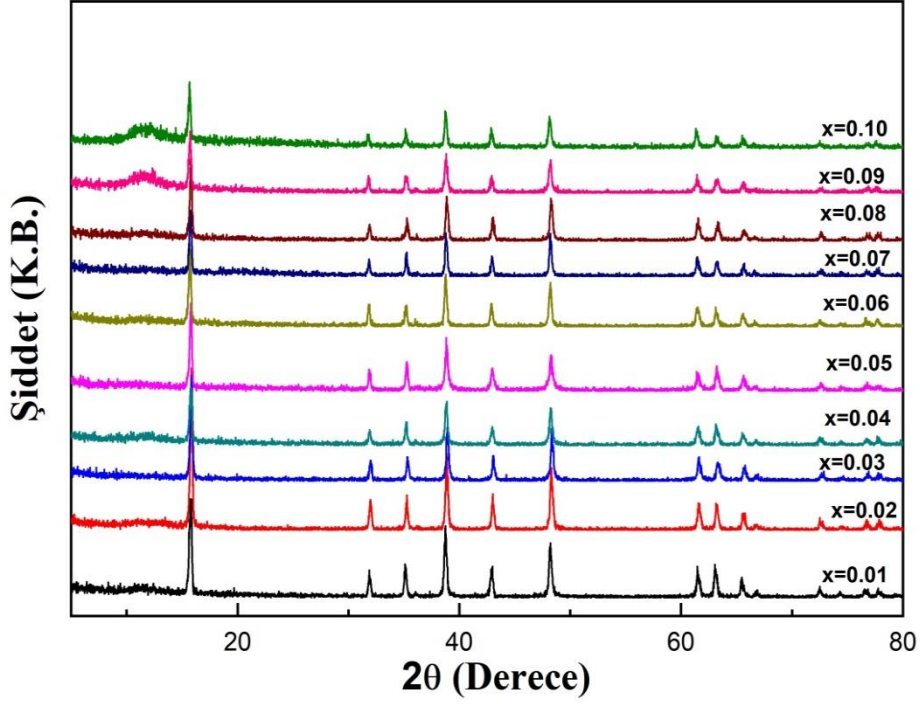
**Tablo 5.2.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin  $a$ ,  $c$ ,  $c/a$  ve  $V$  parametreleri.

Örnek	$a=b$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$	2.938492 ( $\pm 0.498\text{E}-3$ )	11.213709 ( $\pm 0.1665\text{E}-2$ )	3.816144	83.855 ( $\pm 0.26\text{E}-1$ )
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.48}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$	2.938738 ( $\pm 0.508\text{E}-3$ )	11.216901 ( $\pm 0.1595\text{E}-1$ )	3.816911	83.893 ( $\pm 0.24\text{E}-1$ )
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$	2.939501 ( $\pm 0.281\text{E}-3$ )	11.203568 ( $\pm 0.85\text{E}-3$ )	3.811384	83.837 ( $\pm 0.9\text{E}-2$ )
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.46}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$	2.940028 ( $\pm 0.336\text{E}-3$ )	11.217404 ( $\pm 0.974\text{E}-3$ )	3.815407	83.970 ( $\pm 0.11\text{E}-1$ )
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	2.937431 ( $\pm 0.882\text{E}-3$ )	11.226267 ( $\pm 0.114\text{E}-2$ )	3.821797	83.888 ( $\pm 0.13\text{E}-1$ )
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.44}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_2$	2.941225 ( $\pm 0.33\text{E}-3$ )	11.217484 ( $\pm 0.803\text{E}-3$ )	3.813881	84.039 ( $\pm 0.10\text{E}-1$ )
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$	2.941006 ( $\pm 0.308\text{E}-3$ )	11.231305 ( $\pm 0.871\text{E}-3$ )	3.818865	84.130 ( $\pm 0.10\text{E}-1$ )
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.42}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_2$	2.941620 ( $\pm 0.61\text{E}-3$ )	11.258484 ( $\pm 0.162\text{E}-2$ )	3.827307	84.369 ( $\pm 0.19\text{E}-1$ )
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.41}\text{Ti}_{0.09}\text{O}_2$	2.939742 ( $\pm 0.404\text{E}-3$ )	11.227037 ( $\pm 0.1265\text{E}-2$ )	3.819055	84.026 ( $\pm 0.19\text{E}-1$ )
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$	2.947443 ( $\pm 0.345\text{E}-3$ )	11.234130 ( $\pm 0.1035\text{E}-3$ )	2.811483	84.520 ( $\pm 0.11\text{E}-1$ )



**Şekil 5.5.**  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin a ve c parametrelerinin fit eğrisi.

Son olarak Si katkılı  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$  örneklerin xrd kırınım desenleri Şekil 5.6'da verilmektedir. Si katkılanması ile birlikte kırınım desenlerinde herhangi bir safsızlık fazının oluşmadığı fakat yüksek katkılanmış örneklerde XRD kırınım deseninin düşük açılarında amorf özellikten kaynaklanan bir geniş pik varlığı görülmektedir. Bu durum bir kısım  $\text{SiO}_2$  fazının amorf olarak malzeme içinde kalması olarak yorumlanabilir. Bu durum SEM yüzey oluşumları incelemelerinde de görülebilir.



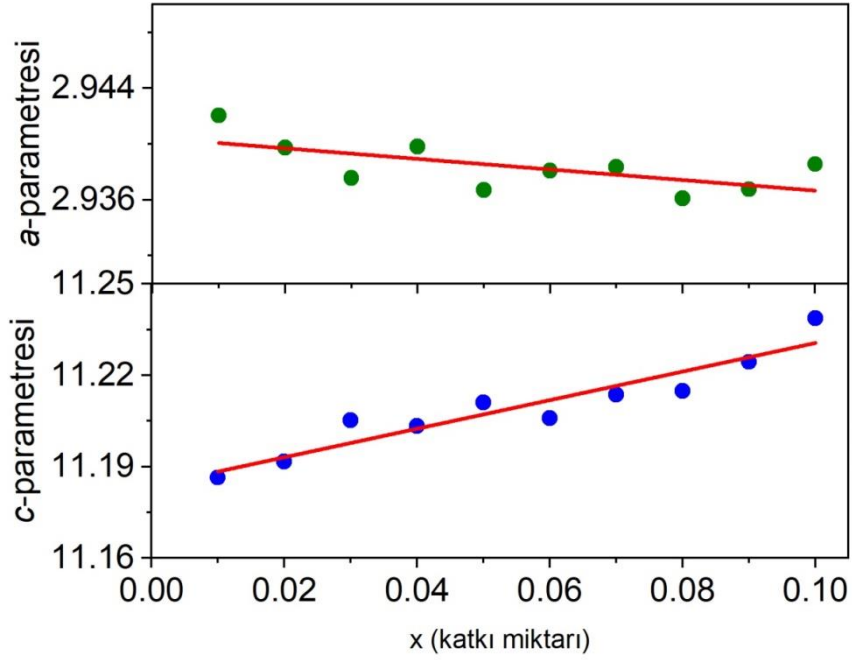
**Şekil 5.6.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin XRD kırınım deseni.

Si katkılı  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğin GSAS-II programıyla hesaplanan parametreleri Tablo 5.3'de ve Şekil 5.7.'de ayrıntılı olarak verilmektedir. Genel olarak Si katkılmasının artmasıyla  $a$  parametresinin azaldığı  $c$  parametresinin ise arttığı görülmektedir.  $\text{Fe}^{+3}$  'ün iyonik yarıçapı  $0.645 \text{ \AA}$  iken Fe elementi yerine katkılanan  $\text{Si}^{+4}$ 'ün iyonik yarıçap  $0.4 \text{ \AA}$  'dur.  $V$  değerinin kısmen azalması Si elementinin iyonik yarıçapının Fe elementinden küçük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca  $c$ -parametresindeki artış kısmen Si iyonlarının örgüde tabakalar arasına yerleşmesi durumundan kaynaklanabilir.



**Tablo 5.3.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin  $a$ ,  $c$ ,  $c/a$  ve  $V$  parametreleri.

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



**Şekil 5.7.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10) örneklerinin a ve c parametrelerinin fit eğrisi.

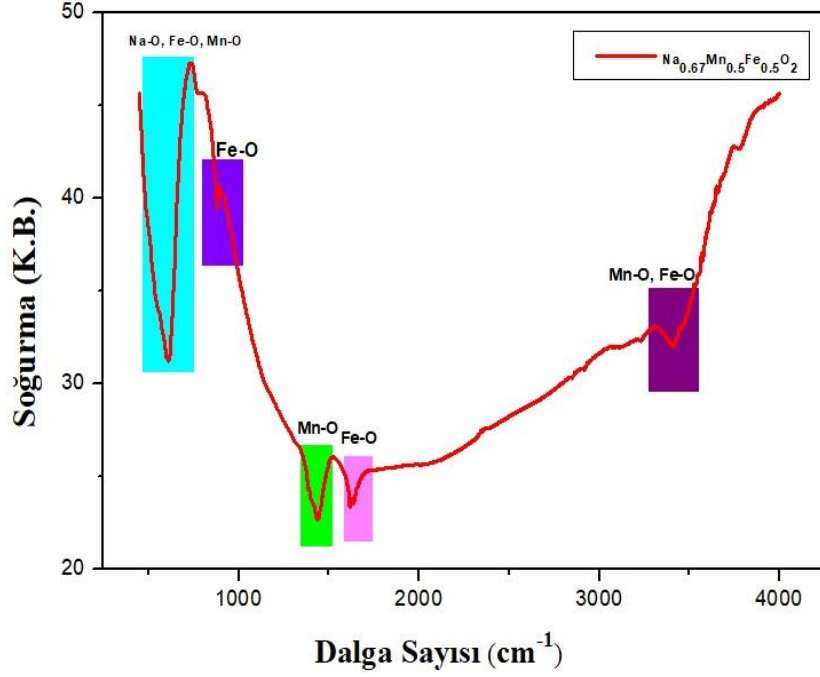
Sonuç olarak Al, Ti ve Si katkılı  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneklerin yapısında herhangi bir safsızlık fazının görülmemesi Al, Ti ve Si katkılanmasının  $x=0.1$  değerine kadar birim hücrenin yapısını bozulmadığı ve yapı içinde çözündüğünü anlamına gelmektedir. Proje önerisinde temel olarak katkılanma çalışmasında katkı elementinin yapı içerisinde çözünmesi ve bir safsızlık fazı oluşturmaması istenmektedir. XRD analiz çalışmasında projede istenen öngörüye ulaşıldığı görülmektedir. Özellikle elde edilen örgü parametrelerinin katkılanma elementine bağlı olarak değişik davranışlar göstermesi pil performansı incelemelerinde örgünün uzaysal parametrelerinin simetriye bağlı değişimi arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmak için önemlidir.

## 5.2. FTIR Spektroskopisi Sonuçları

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

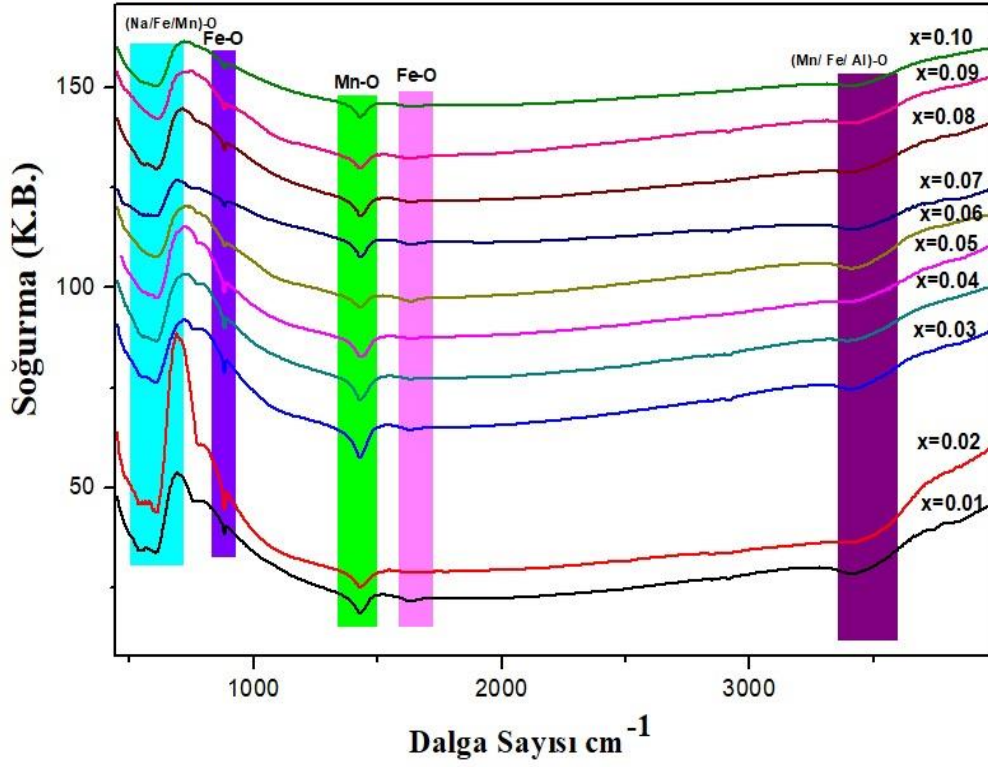
Katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğinin FTIR spektrumları Şekil 5.8'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre  $450-700\text{ cm}^{-1}$  bandındaki geniş pikin görüldüğü ve bu piklerin Na-O (Nigam vd., 2018), Fe-O (Le vd., 2019; Ribeiro vd., 2013) ve Mn-O (Julien ve Massot 2004) titreşimlerinden kaynaklandığı bulunmuştur. Benzer şekilde  $860\text{ cm}^{-1}$

civarındaki bandın  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'ten kaynaklandığı (Liang vd., 2014),  $1430 \text{ cm}^{-1}$  deki bandın Mn-O ve  $1628 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bandın Fe-O'dan kaynaklandığı (Ren vd., 2018) gözlenmiştir.. Son olarak  $3420 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bandın Mn-O (Yuan vd., 2019) ve Fe-O'dan (Ahangaran vd., 2013) kaynaklanmaktadır.



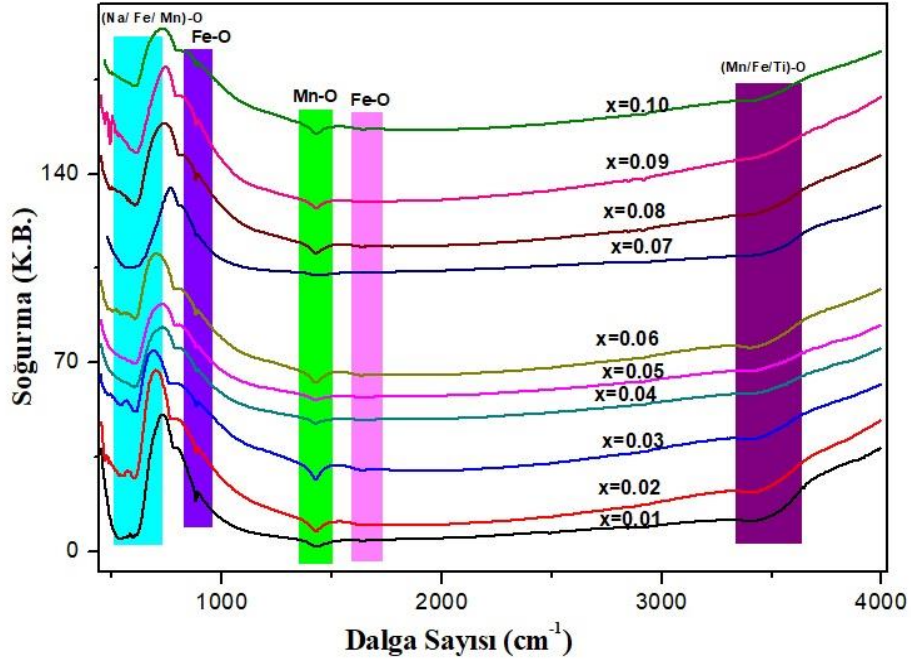
**Şekil 5.8.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin FTIR spektrumlar sonuçları.

Al katkılanmış  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneklere ait FTIR ölçümleri Şekil 5.9'da verilmiştir.  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin FTIR spektrum sonuçları katkısız  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin FTIR spektrumlarındaki bantlar ile aynıdır. Ayrıca Al katkılamasından dolayı  $3450 \text{ cm}^{-1}$  Al-O bandı (Liu vd., 2012) Mn-O ve Fe-O bantları ile üst üste binerek geniş bir pik haline gelmiştir. Al katkılmasıyla bu pikin genişliği artmıştır. Sonuç olarak Al katkılı örneklerin bağ yapısında bir değişiklik olmadığı bulunmuştur.



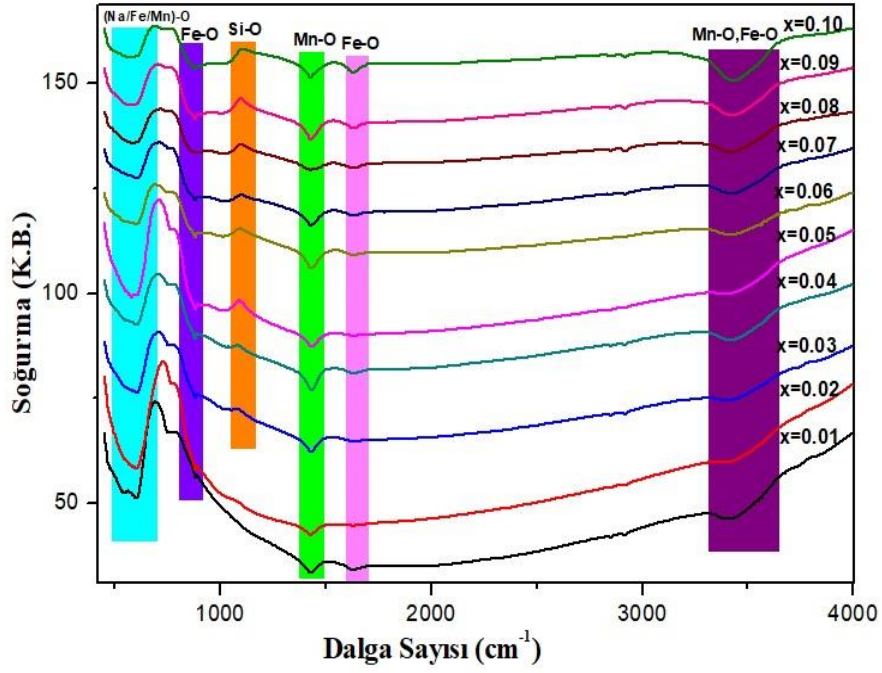
**Şekil 5.9.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Al}$ ) ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) FTIR grafiği.

Ti katkılı  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneklerinin FTIR spektrum sonuçları Şekil 5.10.'da verilmektedir. Bu sonuçlara göre saf  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğinin FTIR spektrumundaki gibi benzer bir bağ yapısı elde edilmiş ve  $3454 \text{ cm}^{-1}$ 'de Ti-O bandı (Al-Amin vd., 2016) görülmesiyle Al katkılı örneklerde olduğu gibi bant genişliğinde bir artış gözlenmiştir. Bu durum şekil de de görüldüğü gibi 3 farklı bağa ait piklerin üst üste binmesi ile açıklanabilir.



**Şekil 5.10.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}$ ) ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) FTIR grafiği.

Si katkılı  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneklerinin FTIR spektrum sonuçları Şekil 5.11.'de verilmektedir. Si katkılı örneklerin FTIR spektrumları sonuçları katkısız  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneklerinin FTIR spektrum sonuçları aynı bantlarda pik gösterse de  $x=0.02$ 'den Si katkılı örnekten itibaren  $1090\text{ cm}^{-1}$ 'de Si-O titreşimiyle (Wei vd., 2011) kendini göstermiştir.



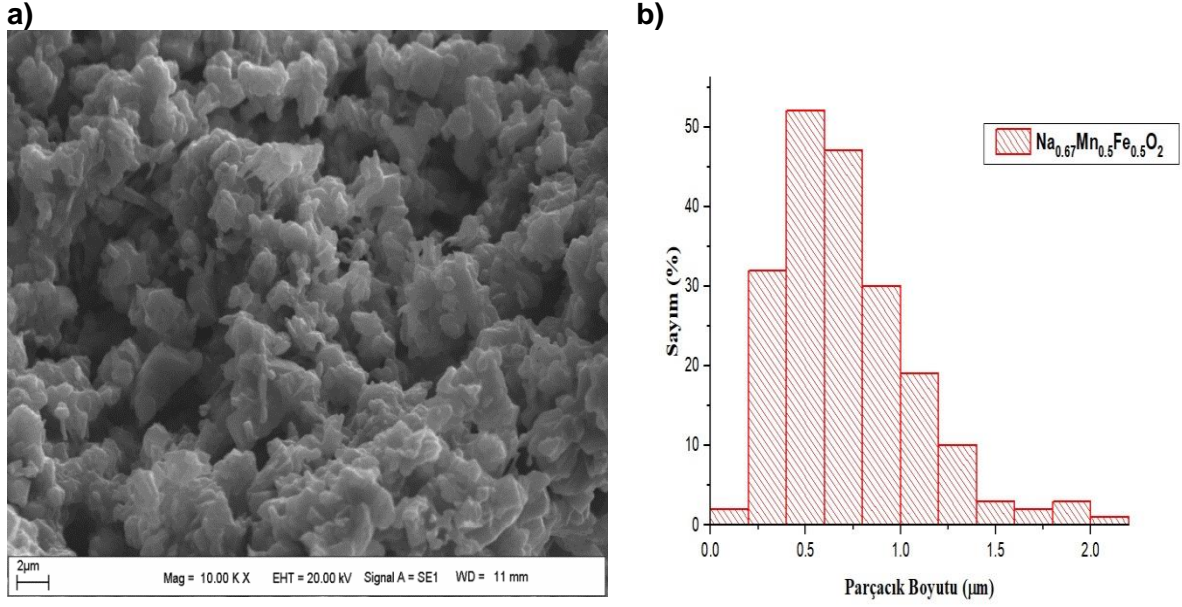
**Şekil 5.11.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Si}$ ) ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) FTIR grafiği.

Genel olarak üretilen  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Al, Ti, Si}$ ) ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerin bağ yapıları bakıldığında Fe elementi yerine katılan Al, Ti, Si elementlerin katkılarının artmasıyla  $450 - 700 \text{ cm}^{-1}$  bant aralığındaki Fe-O bandındaki pikin şiddetinin azalmıştır.

### 5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

Proje kapsamında üretimleri yapılan  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Al, Ti, Si}$ ) ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin yüzey oluşumları ve tane boyutlarının belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır. Bu örneklerin yüzey incelemeleri 1- 40kx büyütmelerde tamamlanmıştır.

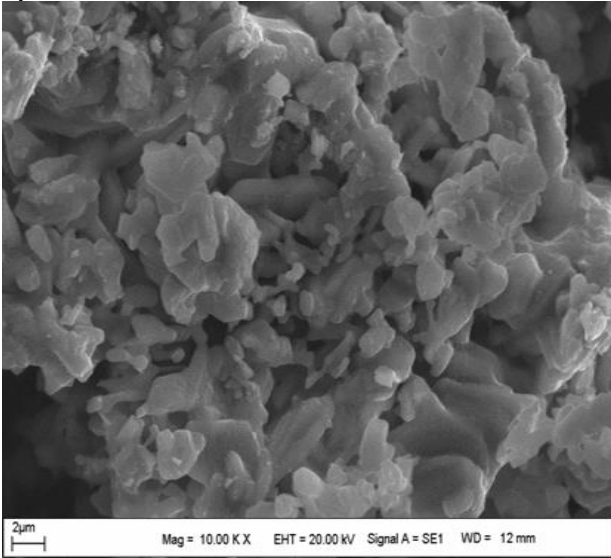
Şekil 5.12. a'da katkı yapılmamış  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğinin 10 kx büyütmedeki görüntüsü verilmektedir. SEM resmi incelendiğinde tane oluşumlarının rastgele ve kısmi kümelenmelerin olduğu görülmektedir. Bu durum literatürde var olan çalışmalar ile uyumludur (Nayak vd.,2018).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin tanecik boyutu açık kaynak kodlu Image-J programıyla ve 10.00 kx büyüklükteki SEM görüntüsü kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 5.12 b).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğinin tane oluşumlarında yoğunluğun  $0.25-1.5 \text{ mm}$  aralığında değiştiği ve ortalama tanecik boyutu  $0.723 \pm 0.35 \mu\text{m}$  olduğu bulunmuştur.



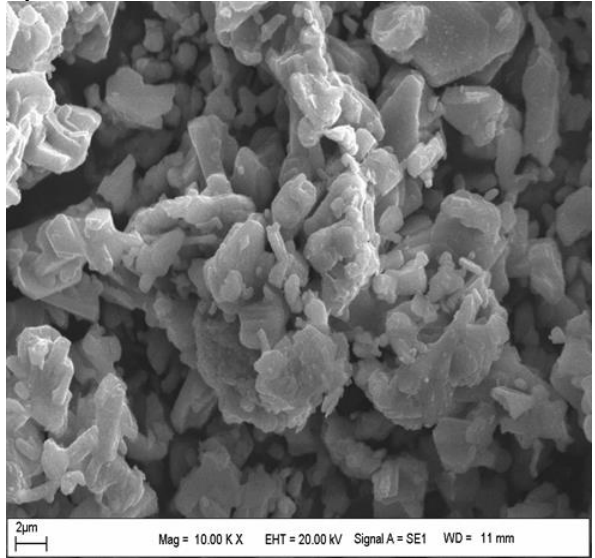
**Şekil 5.12.**  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$  örneğinin **a).** 10.00 kx büyüklüğünde SEM görüntüsü, **b).** SEM görüntüsü kullanılarak hesaplanan ortalama tanecik boyutu grafiği.

Katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Al}$ ) ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin 10.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüleri Şekil 4.13'de verilmektedir. Al katkılı bu örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde katkısız  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$  örneğinin SEM görüntüsüyle oluşum mekanizması olarak benzediği görülmektedir. Al oranının artmasıyla da SEM görüntülerinde gözle görülen herhangi bir değişimin olmadığı ve katkısız  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$  örneği gibi tane oluşumlarının düzensiz bir yapıda olduğu bulunmuştur.

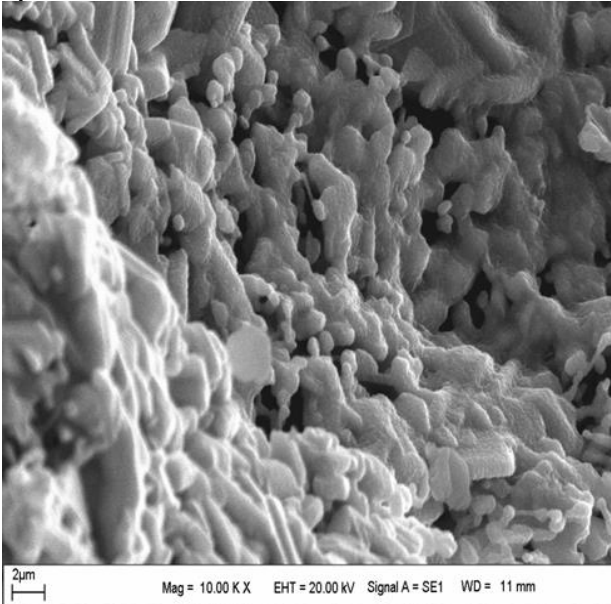
a)



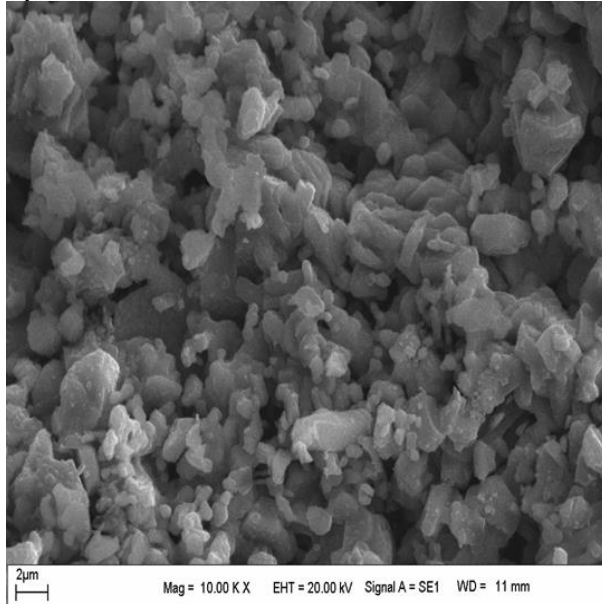
b)



c)



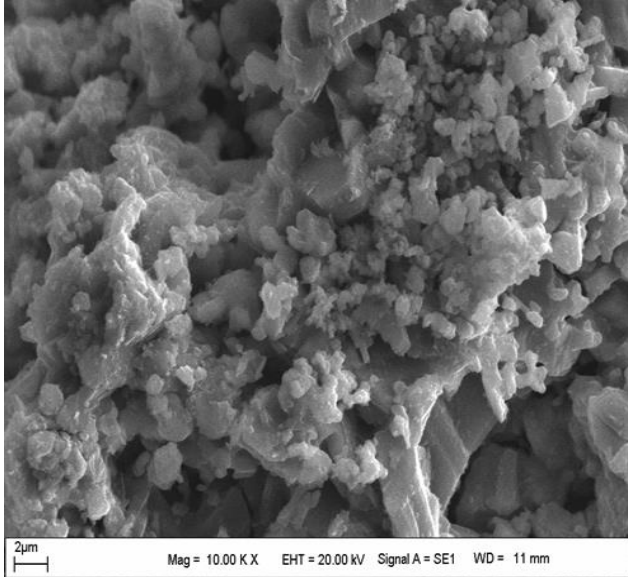
d)



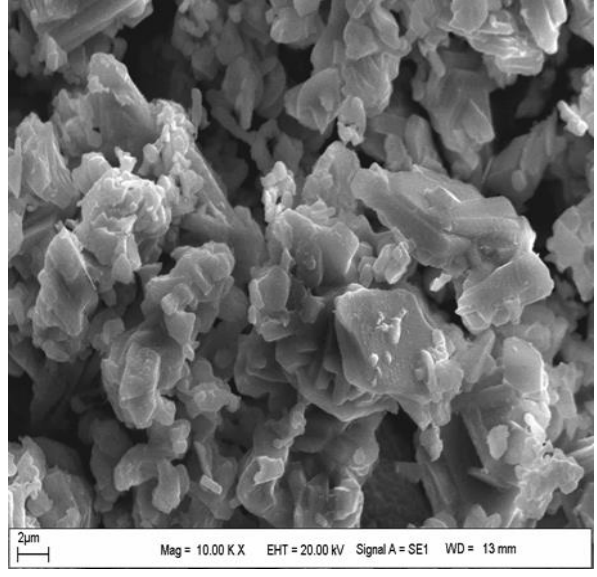
e)

f)

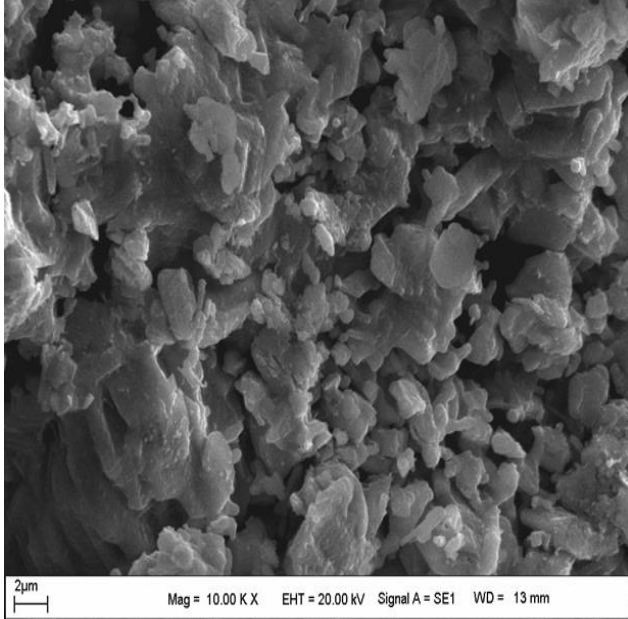




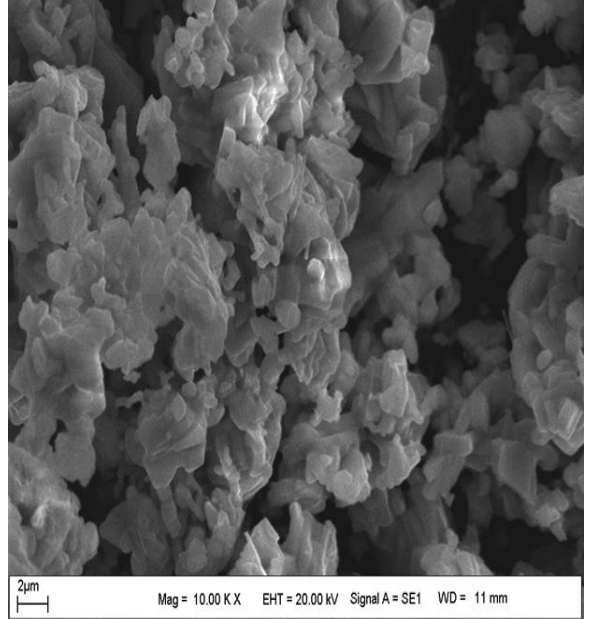
**g)**



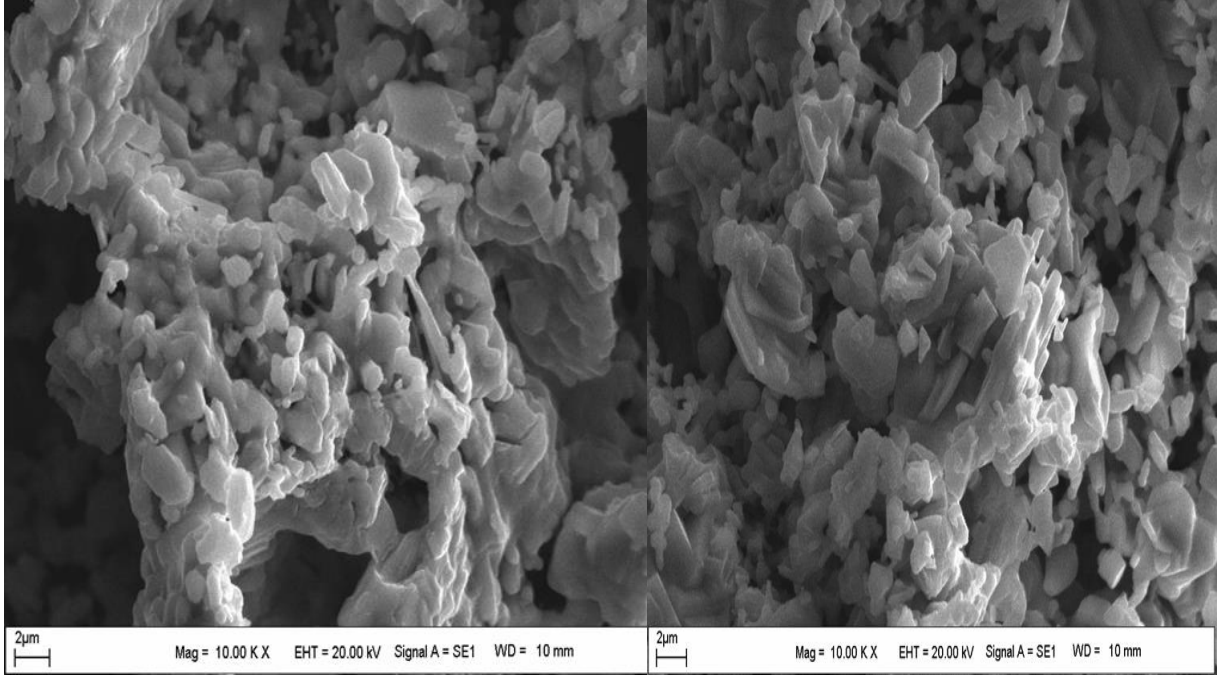
**h)**



**i)**



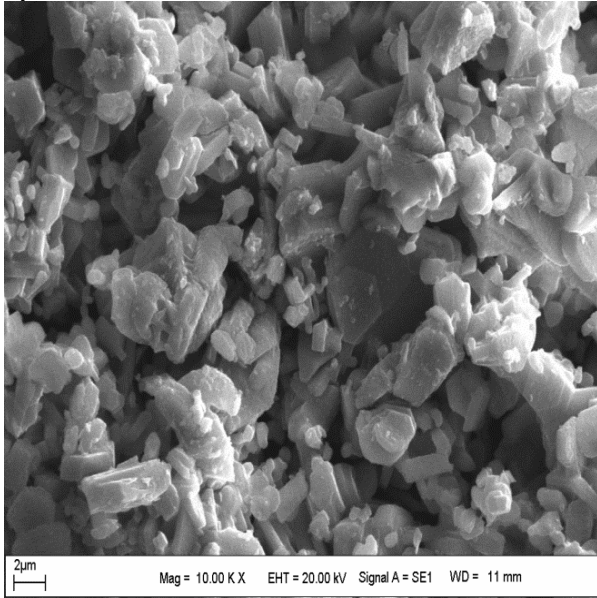
**k)**



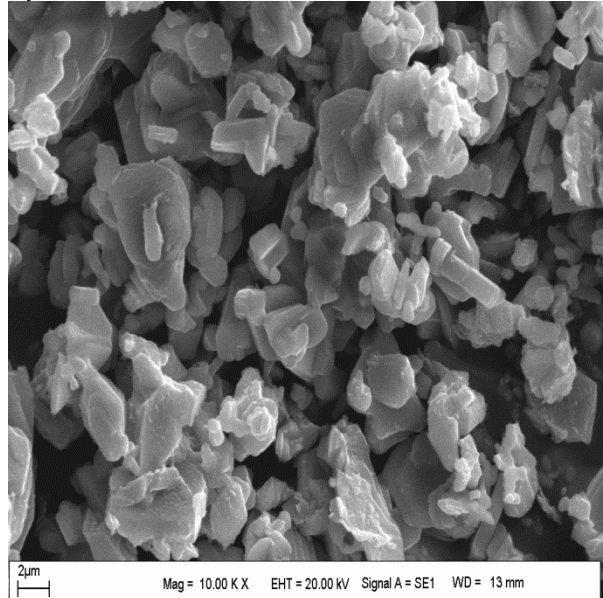
**Şekil 5.13.** Üretilen  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M= Al) **a)**  $x= 0.01$ , **b)**  $x=0.02$ , **c)**  $x=0.03$ , **d)**  $x=0.04$ , **e)**  $x=0.05$ , **f)**  $x=0.06$ , **g)**  $x=0.07$ , **h)**  $x=0.08$ , **ı)**  $x=0.09$ , **k)**  $x=0.10$  örneklerinin 10.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüleri.

Şekil 5.14'te üretilen  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M= Ti ) ( $x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin 10.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüleri verilmektedir. Ti katkılı  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$  örneklerinin SEM görüntüleri Ti katkısıyla daha düzenli bir hale gelmiştir ve katkısız  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$  örneğine göre tanecik boyutlarının arttığı görülmektedir. Yapılan çalışmada Ti iyonlarının tane oluşumlarını etkileyerek daha büyük tane oluşumunu sağladığı düşünülmektedir.

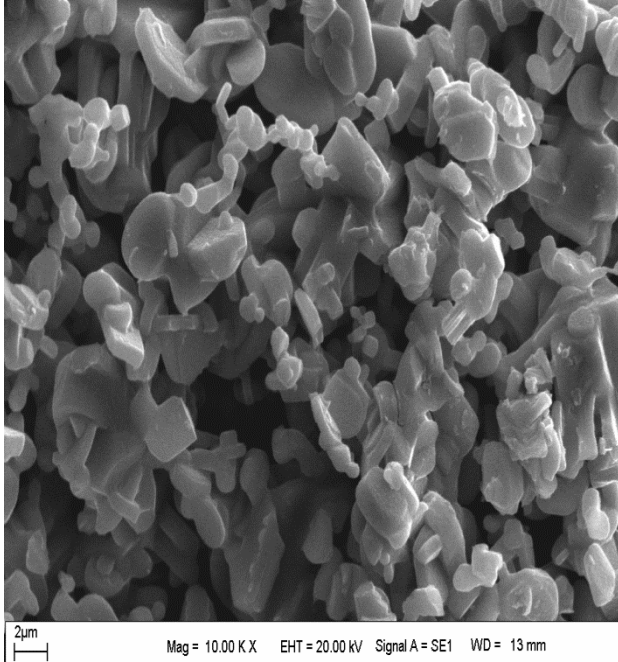
a)



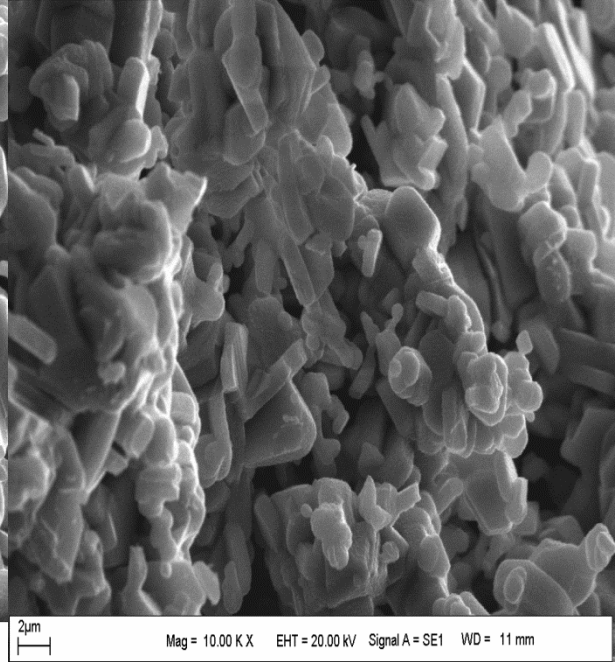
b)



c)

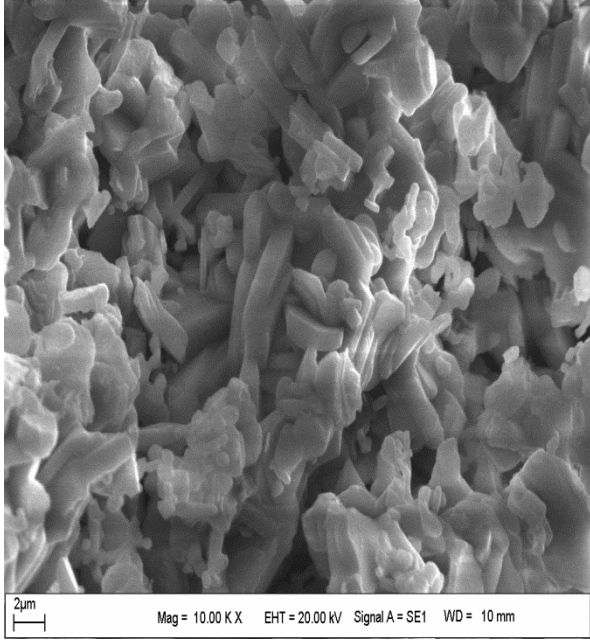


d)

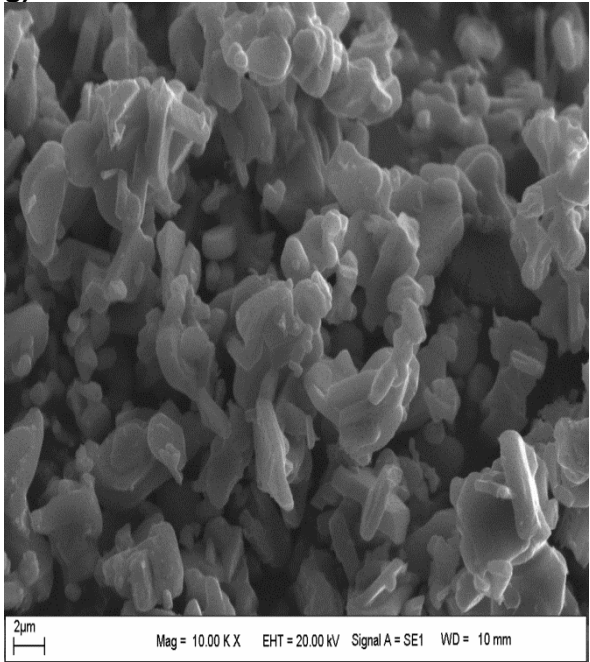


e)

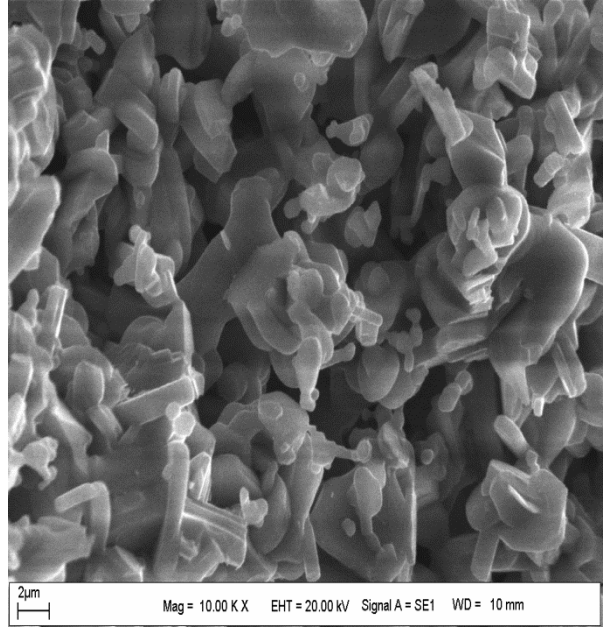
f)



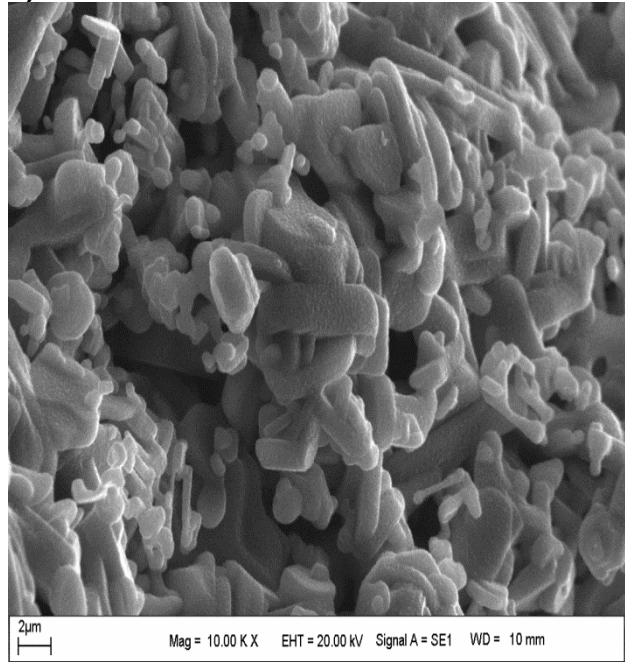
**g)**



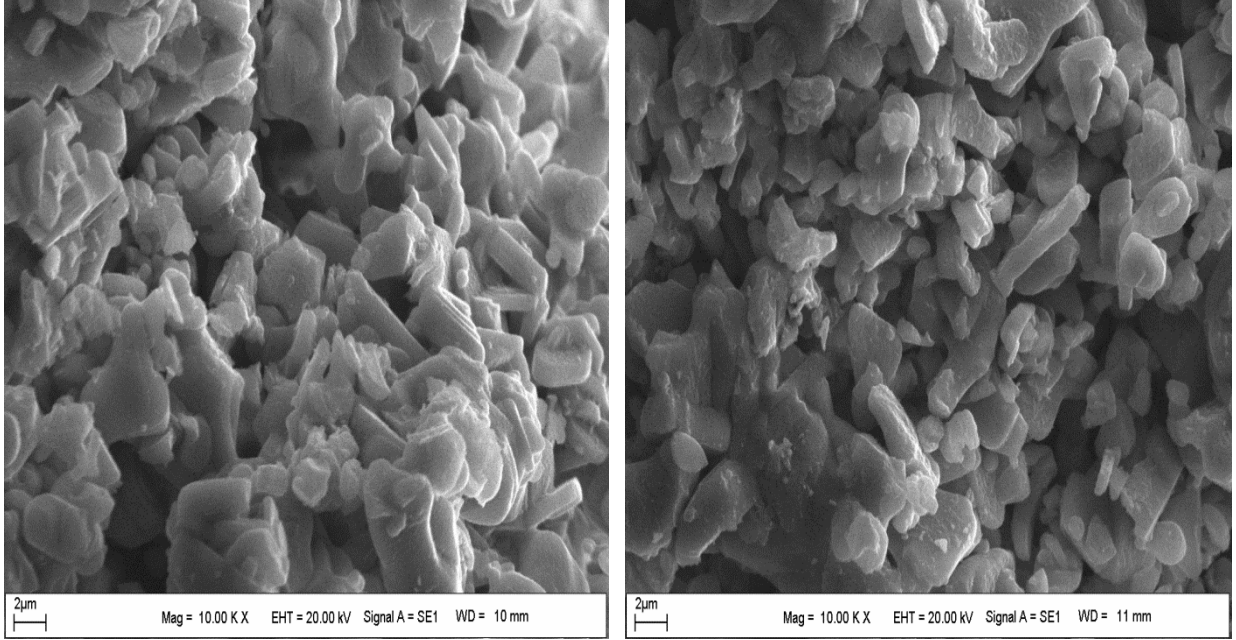
**i)**



**h)**



**k)**



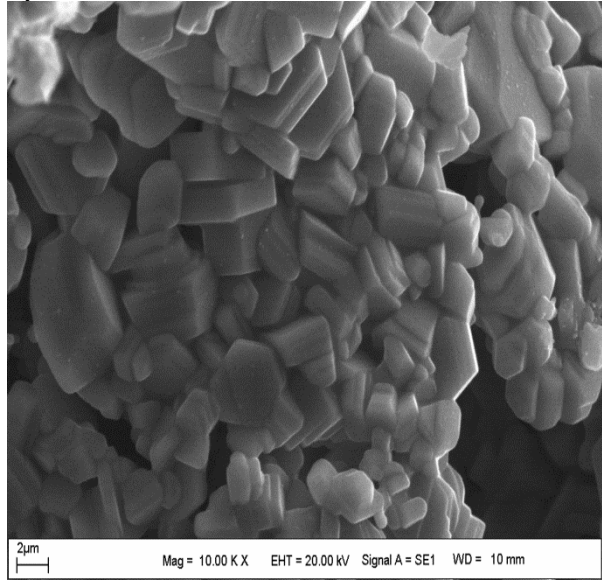
**Şekil 5.14.** Üretilen  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M= Ti ) **a)**  $x=0.01$ , **b)**  $x=0.02$ , **c)**  $x=0.03$ , **d)**  $x=0.04$ , **e)**  $x=0.05$ , **f)**  $x=0.06$ , **g)**  $x=0.07$ , **h)**  $x=0.08$ , **ı)**  $x=0.09$ , **k)**  $x=0.10$  örneklerinin 10.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüleri.

Şekil 5.15.'te üretilen  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M= Si ) ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin 10.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüleri verilmektedir. Bu sonuçlara göre  $x=0.01-0.03$  oranında Si katkılı örneklerin SEM görüntülerinin katkısız  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$  örneğine göre daha düzenli bir yapıda olduğu görülmektedir.  $x=0.04$  oranındaki katkılamadan itibaren tanecik yapısında düzensizlik başlamış ve yüzeyde kısmi erimişi bölgelerin oluştuğu görülmüştür. Bu durum aynı zamanda Si katkılı örneklerin XRD kırınım deseninde gözlemlenen  $20^\circ$  civarındaki camsı özelliğe ait pik durumunu da desteklemektedir. Yaptığımız çalışmada amorf bölgelerin yapı içerisinde çözünmeyen  $\text{SiO}_2$ 'den kaynaklandığını düşünmekteyiz. Ayrıca Si katkılanması ile birlikte tane oluşum mekanizması da değişerek kümeleşme yerine tabaka büyüyen kristaller gözlenmiştir. Artan Si katkılanması ile oluşan tanelerin üzerinde daha küçük kristallenmeler olduğu gözlenmektedir. Bu durumun pil performansına etkisi ilerleyen bölümlerde tartışılacaktır.

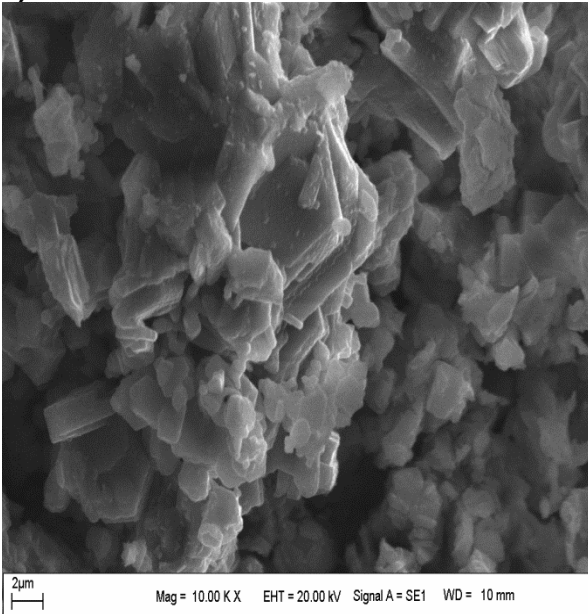
a)



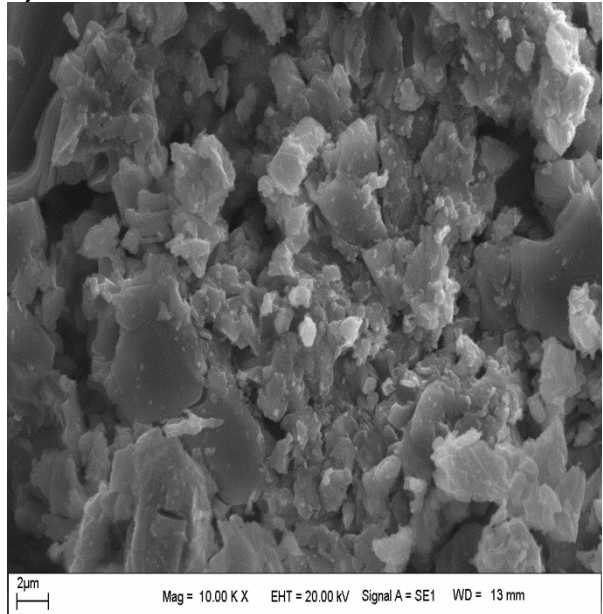
b)



c)

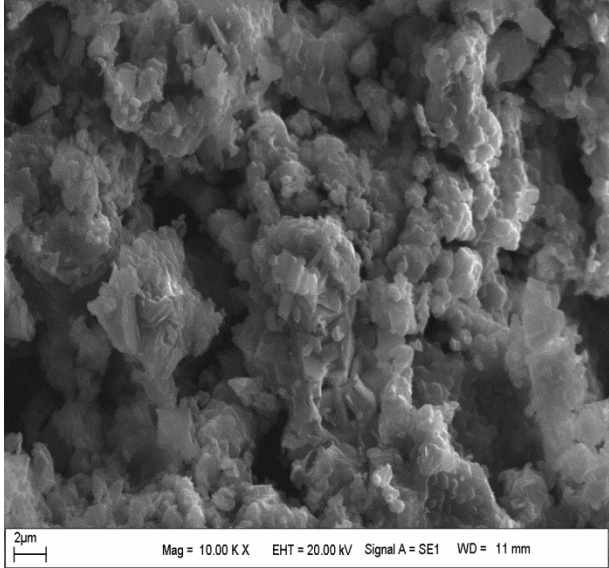


d)

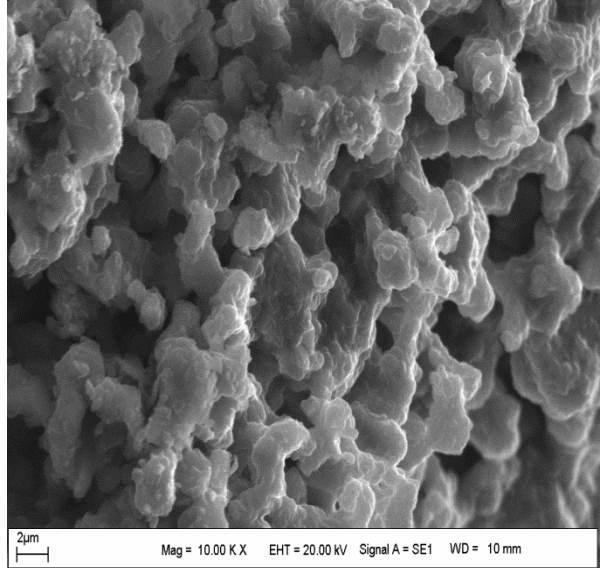


e)

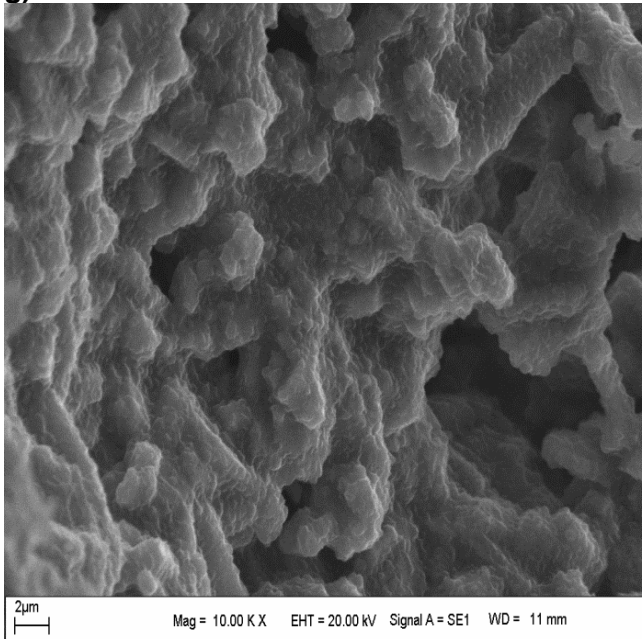
f)



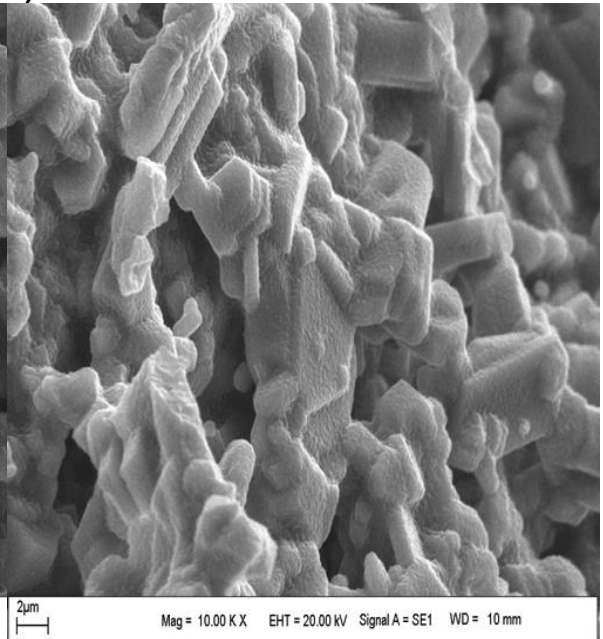
**g)**



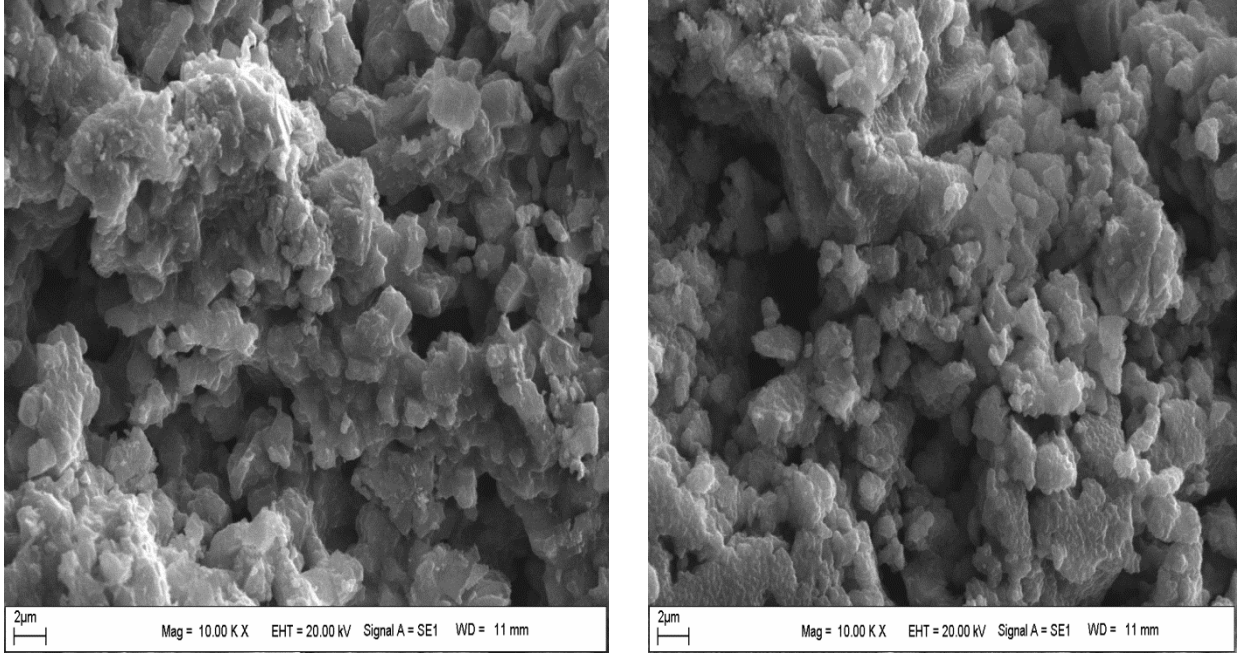
**h)**



**i)**



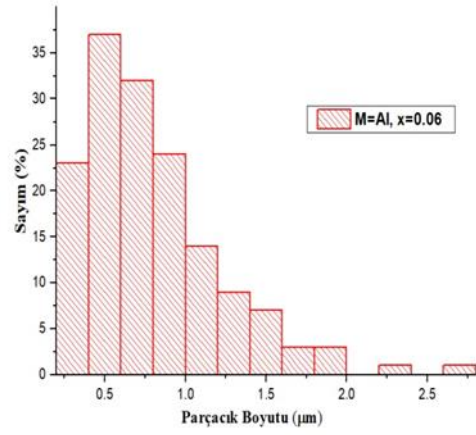
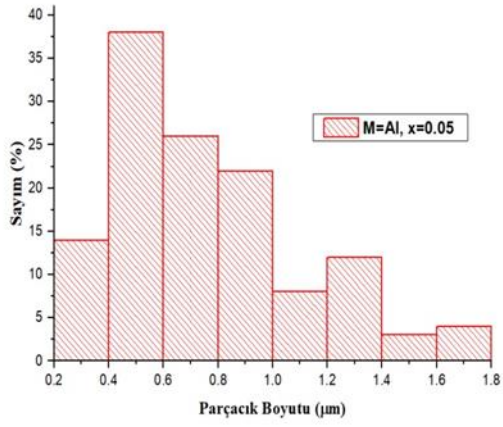
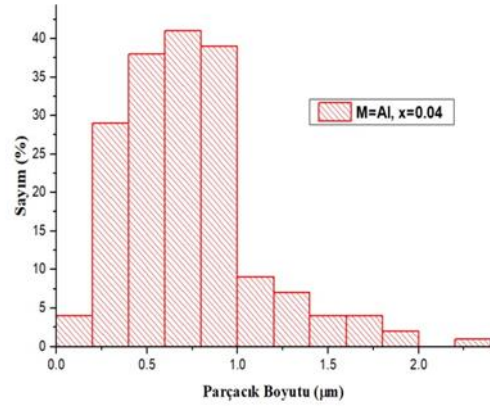
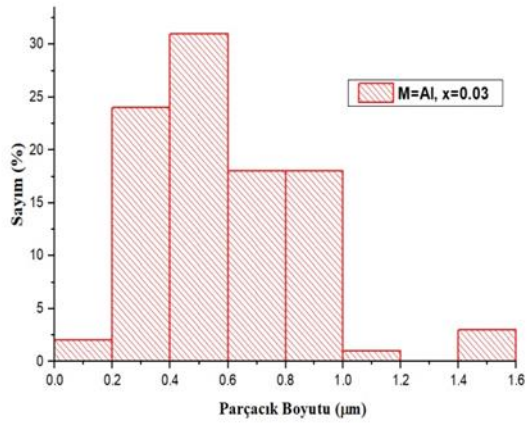
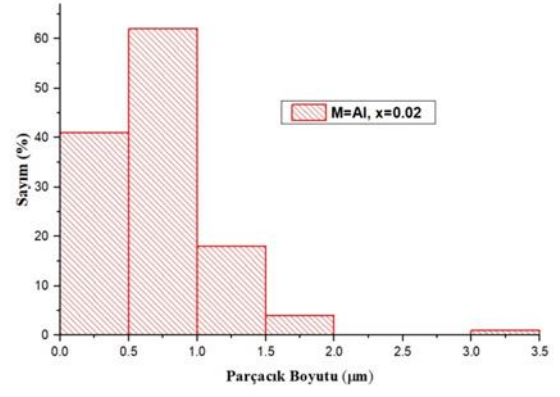
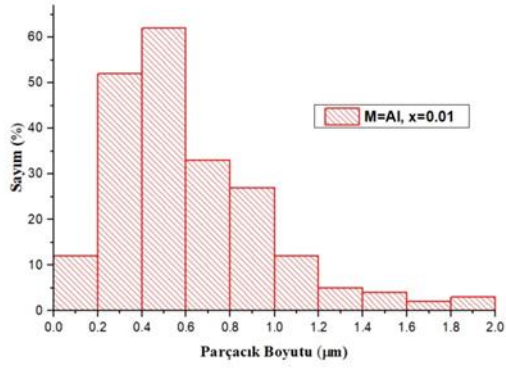
**k)**

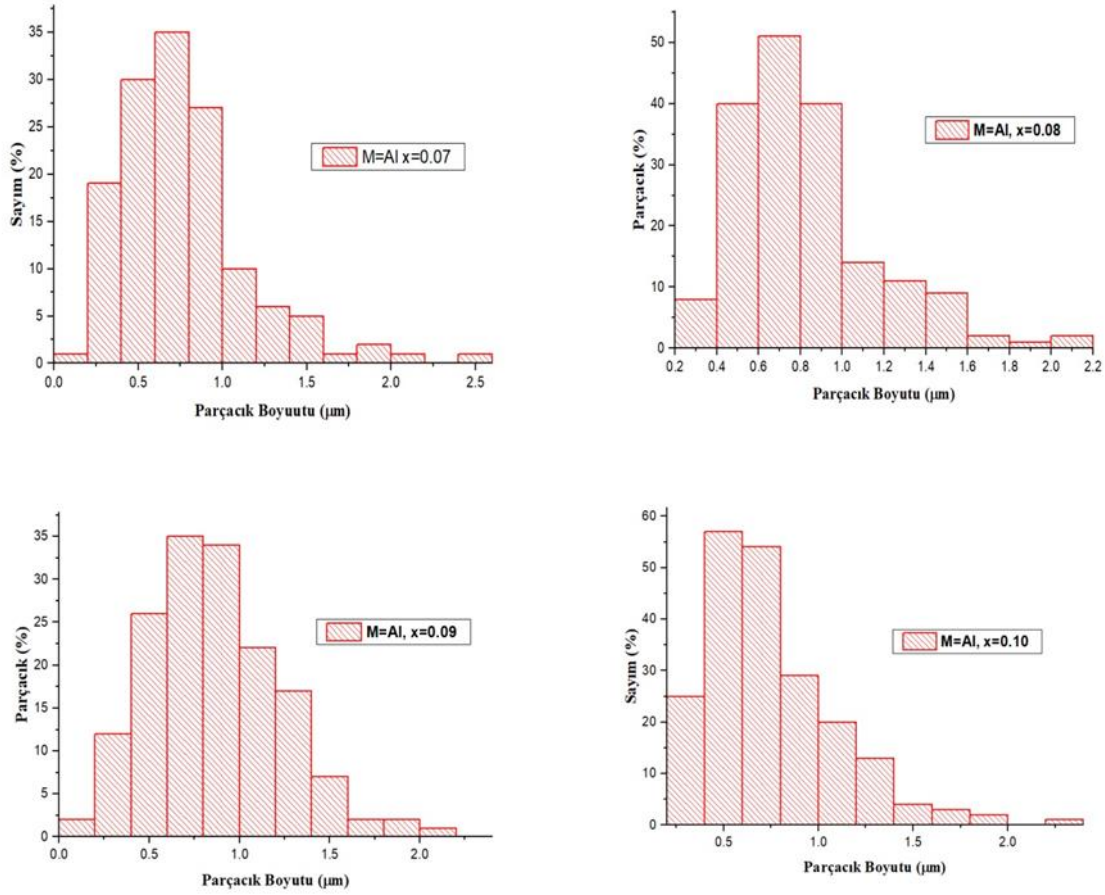


**Şekil 5.15.** Üretilen  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M= Si ) **a)**  $x= 0.01$ , **b)**  $x=0.02$ , **c)**  $x=0.03$ , **d)**  $x=0.04$ , **e)**  $x=0.05$ , **f)**  $x=0.06$ , **g)**  $x=0.07$ , **h)**  $x=0.08$ , **ı)**  $x=0.09$ , **k)**  $x=0.10$  örneklerinin 10.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüleri.

10.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüleri incelenen Al katkılı  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$  örneklerin tanecik boyutu Image-J programı ile hesaplanmıştır (Şekil 5.16). Hesaplanan bu tanecik boyutlarına göre Al katkılı örneklerin ortalama tane boyutlarının katkısız  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$  örneği ile benzer olduğu bulunmuştur. Yapılan istatistiksel hesaplamada tane boyutları  $x=0.01$  katkılama için  $0.6112\pm 0.3534$   $\mu\text{m}$  bulunmuş ve en yüksek katkılı örneklerde ise  $0.8582\pm 0.3528$   $\mu\text{m}$  değerine kadar artmıştır.





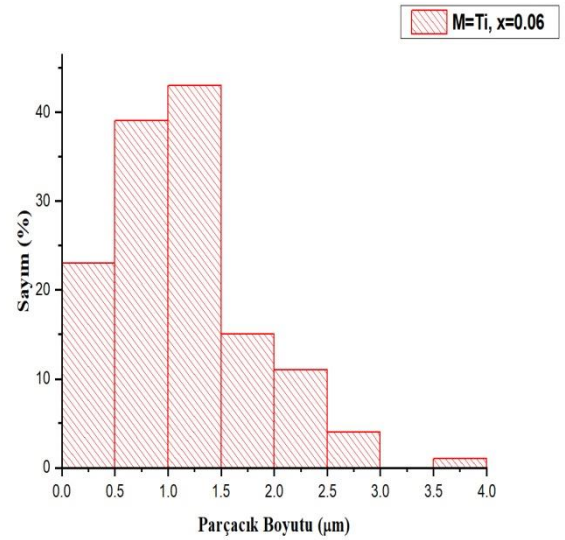
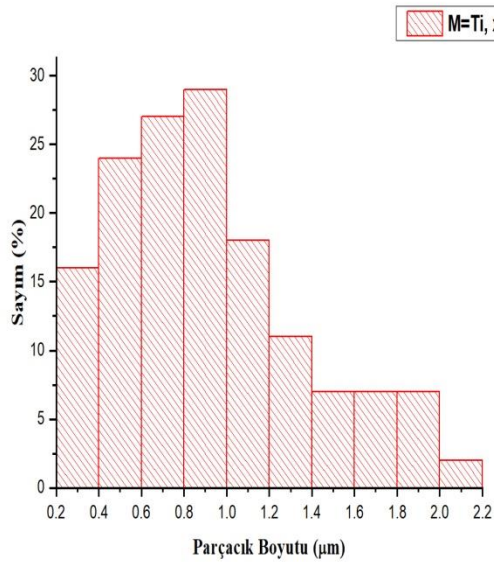
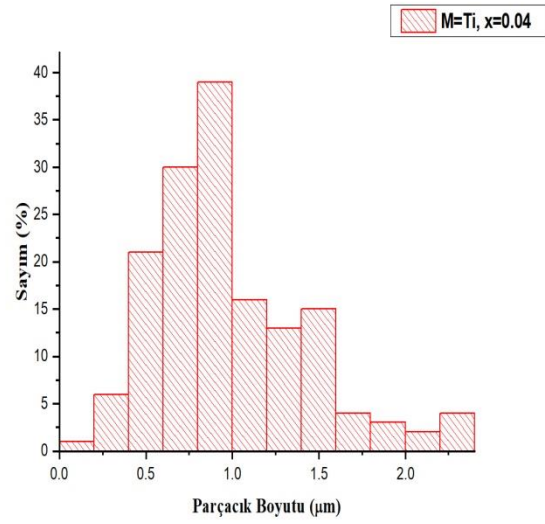
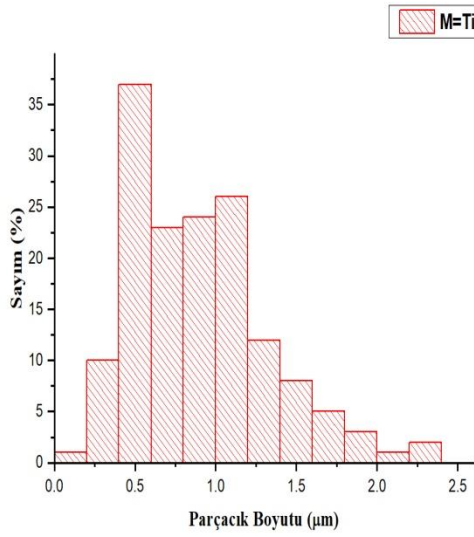
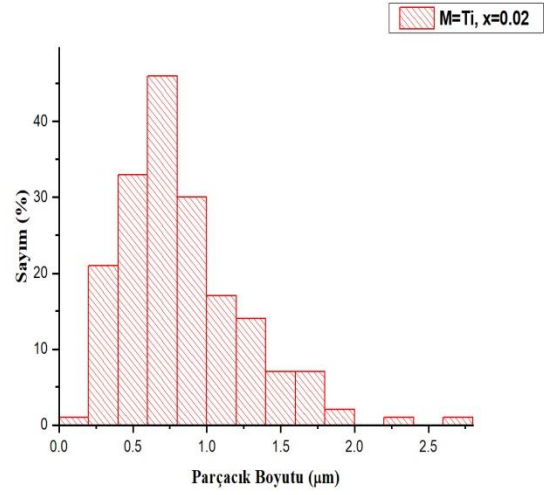
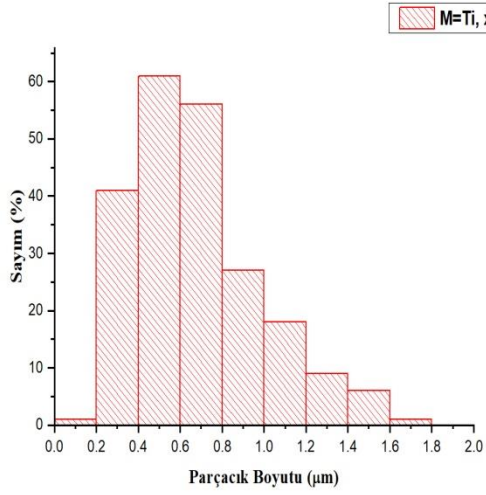


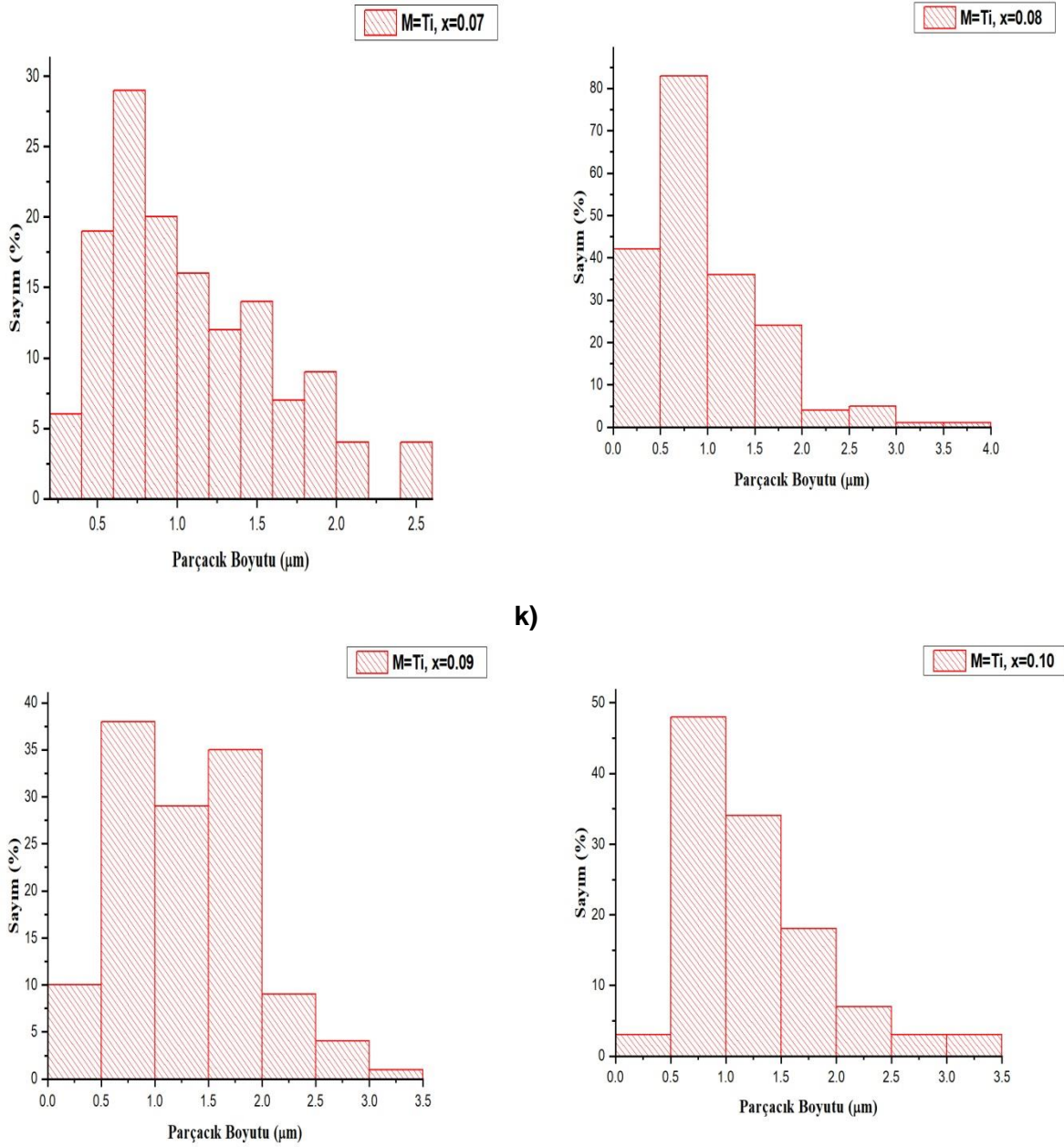
**Şekil 5.16** Üretilen  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M= Al ) **a)**  $x= 0.01$ , **b)**  $x=0.02$ , **c)**  $x=0.03$ , **d)**  $x=0.04$ , **e)**  $x=0.05$ , **f)**  $x=0.06$ , **g)**  $x=0.07$ , **h)**  $x=0.08$ , **i)**  $x=0.09$ , **k)**  $x=0.10$ ) örneklerinin tanecik boyutu grafiği.

Şekil 5.17’de üretilen  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M= Ti ) ( $x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin 10.00 kx büyütmedeki SEM görüntüsü ve Image-J programı kullanılarak tanecik boyutu hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre  $x=0.01$  ve  $x=0.02$  Ti katkılı örneklerin ortalama tanecik boyutunun katkısız  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$  örneğine göre benzediği görülmektedir. Tane boyutu katkılama ile birlikte kısmen bir artış göstermektedir.  $x=0.01$  örneğinin ortalama tane boyutu  $0.67821 \pm 0.31756 \mu\text{m}$  ve katkılama miktarının artışı ile bu değer  $1.2606 \pm 0.61144 \mu\text{m}$ 'ye kadar çıkmaktadır.

**a)**

**b)**



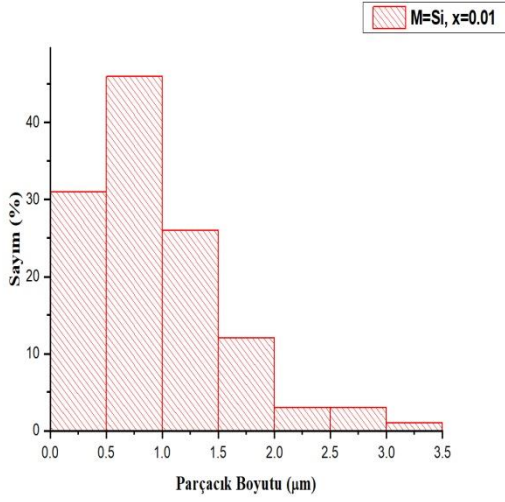


**Şekil 5.17.** Üretilen  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M= Ti ) **a)**  $x= 0.01$ , **b)**  $x=0.02$ , **c)**  $x=0.03$ , **d)**  $x=0.04$ , **e)**  $x=0.05$ , **f)**  $x=0.06$ , **g)**  $x=0.07$ , **h)**  $x=0.08$ , **ı)**  $x=0.09$ , **k)**  $x=0.10$ ) örneklerinin tanecik boyutu grafiği.

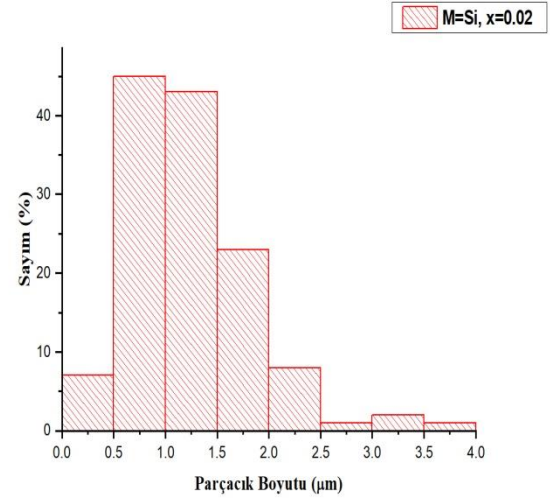
Şekil 5.18’de üretilen  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M= Si ) ( $x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin 10.00 kx büyüklüğündeki SEM görüntüleri ve Image-J programı kullanılarak tanecik boyutu hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi tanecik boyut dağılımı diğer örneklerde olduğundan farklı olarak sistematik bir değişim elde edilememiştir.  $x=0.01$  katkılı örnekte tane boyutu  $0.95071\pm 0.59729 \mu\text{m}$  elde edilirken 0.02 katkılı örnekte bu değer

1.23146±0.58387  $\mu\text{m}$  değerine ulaşılmış ve  $x=0.05$  katkılı örnekte bu değer 0.65088±0.34388  $\mu\text{m}$  değerine düşmüş ve katkılamaya bağlı olarak değişken bir trend göstermiştir. Bu durum Si katkılamasıyla ortaya çıkan amorf yapıdan ve Si iyonlarının yapı içerisinde tam çözünmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

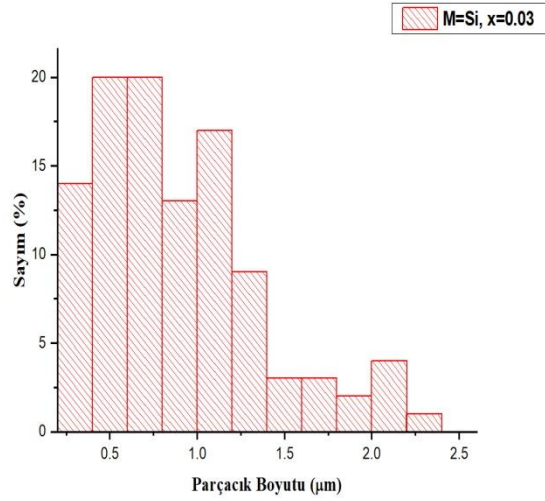
a)



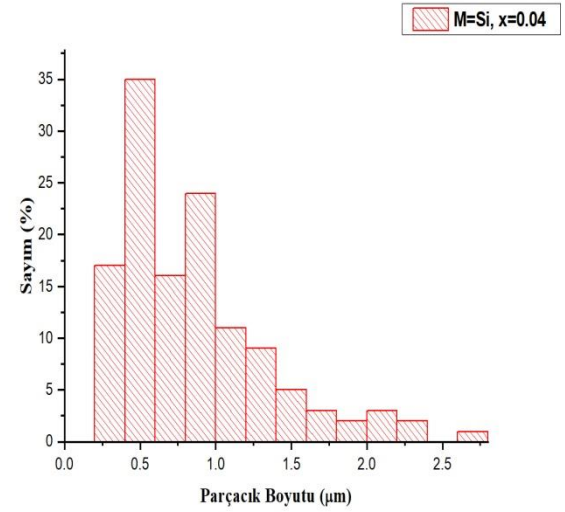
b)



c)

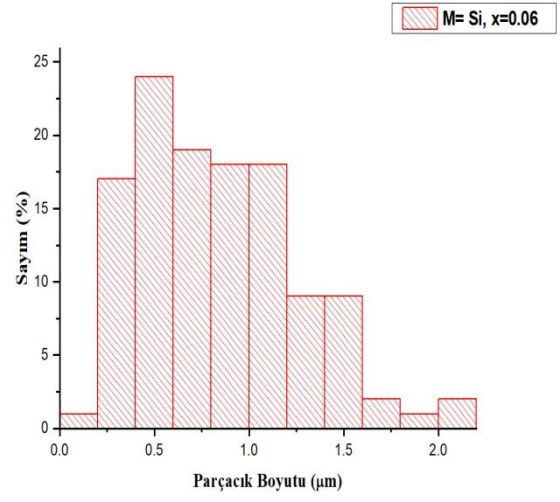
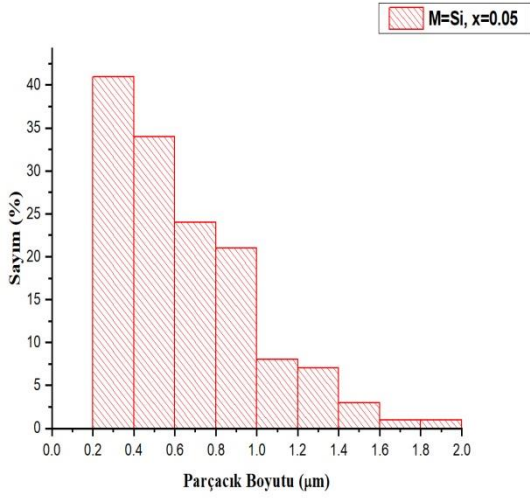


d)



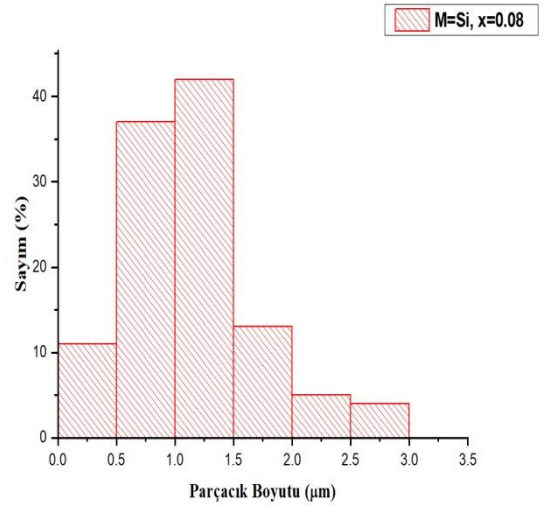
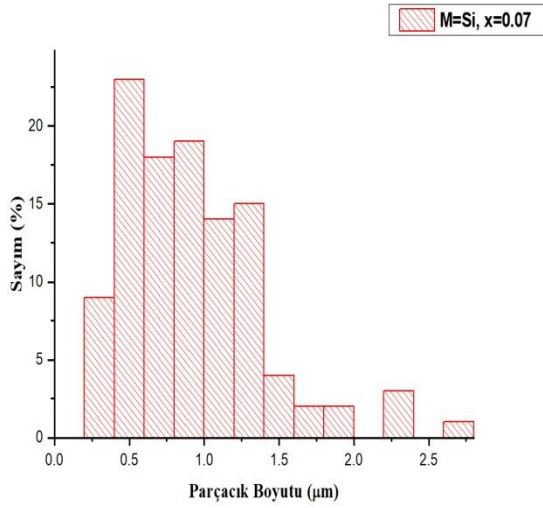
e)

f)



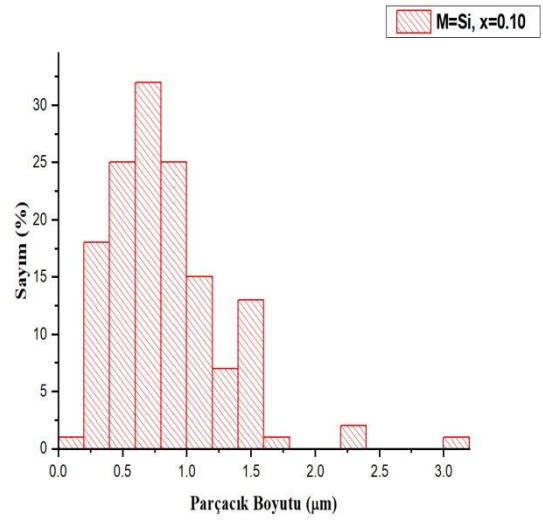
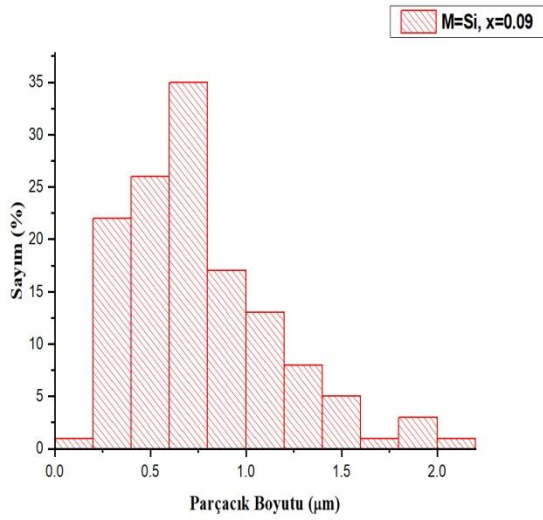
g)

h)



i)

k)



**Şekil 5.18** Üretilen  $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M= Si ) a)  $x= 0.01$ , b)  $x=0.02$ , c)  $x=0.03$ , d)  $x=0.04$ , e)  $x=0.05$ , f)  $x=0.06$ , g)  $x=0.07$ , h)  $x=0.08$ , i)  $x=0.09$ , k)  $x=0.10$ ) örneklerinin tanecik boyutu grafiği.

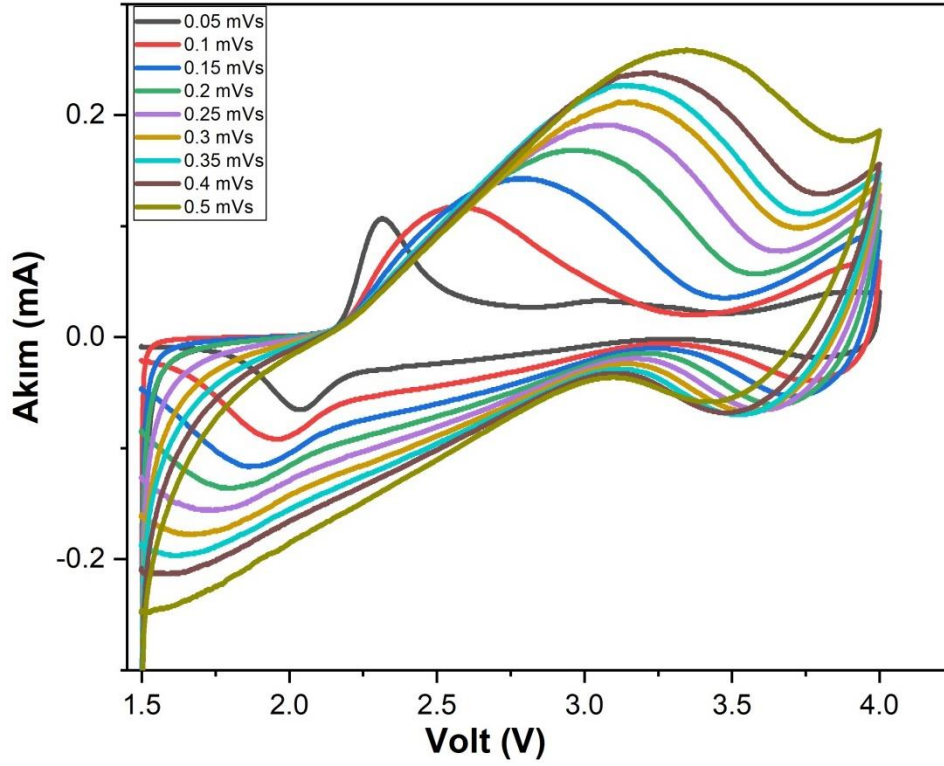
#### 5.4. Döngüsel Voltametri (CV) Analiz Sonuçları

Döngüsel voltametri elektrokimyasal teknikler arasında en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Bu tekniğe göre sabit tarama hızında uygulanan voltaj lineer olarak artırılırken sistemden geçen akım ölçülür. Ölçüm hücresinde meydana gelen iyon hareketine bağlı olarak kritik enerji değerine gelindiğinde oluşan akım artarak redoks ve oksidasyon reaksiyonları belirlenir. Pillerde ise CV ölçümlerindeki pikler Li/Na iyonlarının elektrottan ayrılması/bağlanması için gerekli enerjinin belirlenmesinde, üretilen pillerin şarj edilebilir olup olmadığı, vb. bilgiler edinilir.

Üretilen  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = Al, Ti, Si) ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) malzemelerinden üretilen katotlar kullanarak CR2032 pilleri üretilmiştir. Bu pillerin şarj edilebilir olup olmadığı ve çalışma voltaj aralığını anlamak için CV ölçümü alınmıştır.

Şekil 5.19.'da katkısız  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğinin farklı tarama hızlarında (0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.5 mVs) CV grafiği verilmektedir. Bu redoks reaksiyonuna göre bir anodik ve iki katodik pik oluşmuştur. Bu veriler literatürle uyumlu olup (Wang vd., 2018) 0.1 mVs tarama hızında 2.5 V'ta anodik pik, 1.95 ve 3.8 V'ta ise katodik pik çıkmıştır. Bu pikler  $\text{Na}^+$  iyonun yapı içerisine giriş/çıkışını ve Na ikamesini gösterir. Tarama hızının artmasıyla akım değerleri artmış ve potansiyel değerleri değişmiştir. Bu durum Na iyonlarının difüzyon hızı ile ilişkilidir. Özellikle yüksek tarama hızlarında piklerin ortadan kalkması yüksek hızlarda bu iyonların katottan ayrılmadığı veya eski yerine tam bağlanamadığı anlamına gelmektedir. Dolayısı ile yüksek tarama hızlarında kapasitif davranışın ortaya çıktığı görülmektedir.

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğinin farklı tarama hızlarındaki anodik ve katodik piklerin nasıl değiştiği ayrıntılı olarak Tablo 5.4.'te verilmektedir. Burada tarama hızının artmasıyla bazı katodik piklerin oluşmadığı görülmektedir. Bu durum piklerin üst üste binerek birleşmesi anlamına gelmektedir. Benzer şekilde yüksek hızdaki kapasitif davranıştan dolayı pikler ayırt edilememektedir.



**Şekil 5.19.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  katodunun farklı tarama hızlarında CV grafiği.

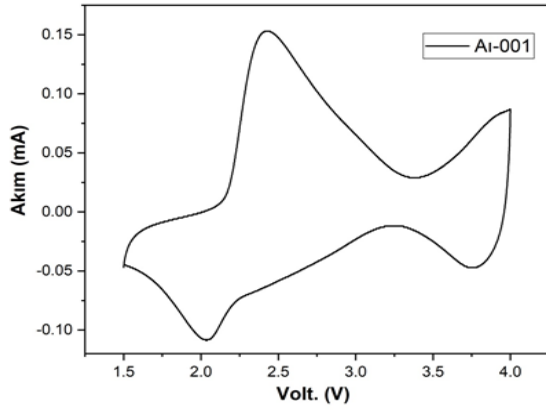
**Tablo 5.4.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğinin farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik değerleri.

Tarama Hızı (mV/s)	Anodik Pik (V)	Katodik Pik (V)	
0.05	2.3	2.03	-
0.1	2.55	1.95	3.77
0.15	2.76	1.86	3.72
0.2	2.94	1.78	3.65
0.25	3.1	1.73	3.6
0.3	3.16	1.65	3.56
0.35	3.19	-	3.54
0.4	3.22	-	3.5
0.5	3.34	-	3.45

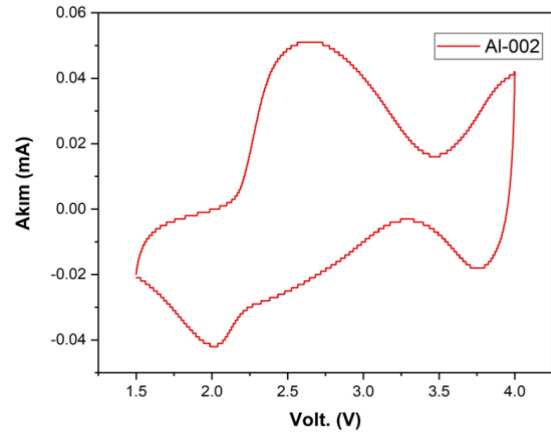


Hazırlanan  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin CV ölçümleri alınmış ve bu ölçümler Şekil 5.20'de verilmektedir. Al katkılı örneklerin CV grafikleri katkısız  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneği ile benzer bir değişim vermiştir. Al katkılama oranının düşük olması özellikle Na iyonlarının kristal yapıdan ayrılması ve geri yerine girmesi sırasında kaydedilebilir bir değişime neden olmadığı görülmektedir. Bu durum aslında beklenen bir sonuçtur. Proje kapsamında yapılan katkılama oranının özellikle yapısal kararlılığı artırarak Na iyon hareketi sırasında kristal yapıda deformasyonun azaltılması hedeflenmiştir ve bu sonuç beklentimizi desteklemektedir.

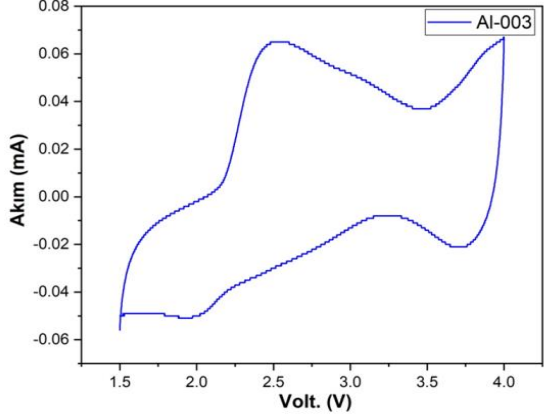
a).



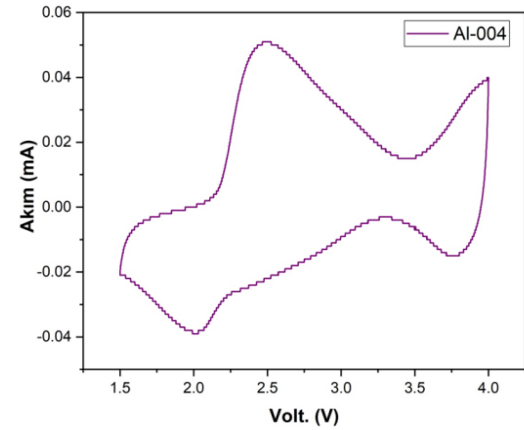
b).



c).

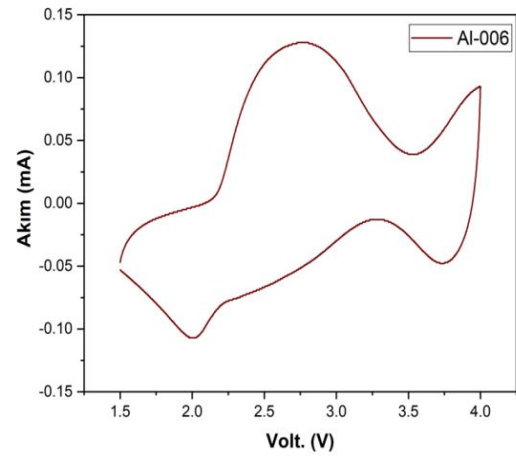
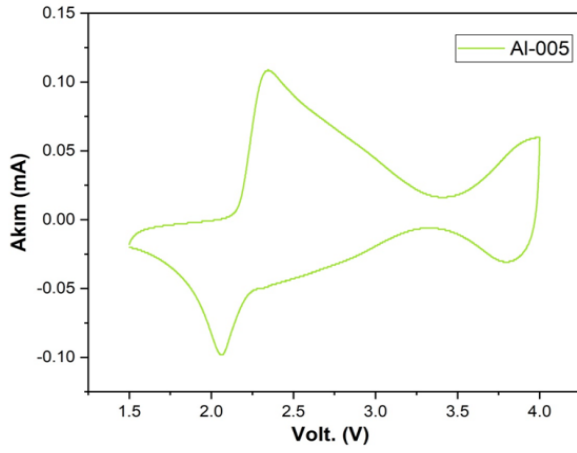


d).

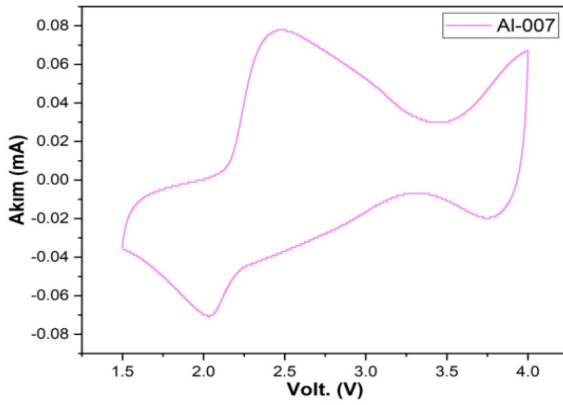


e).

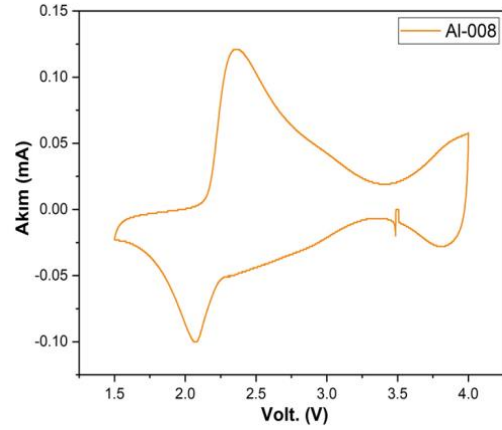
f).



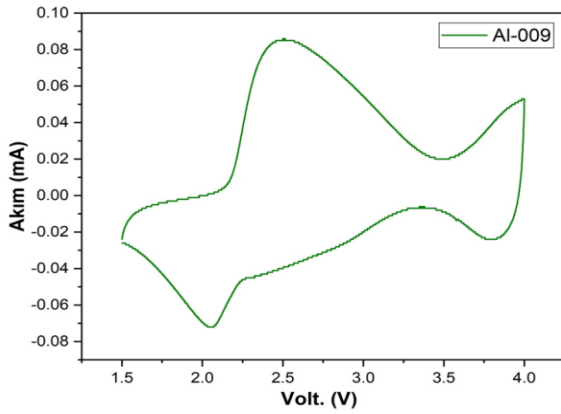
g).



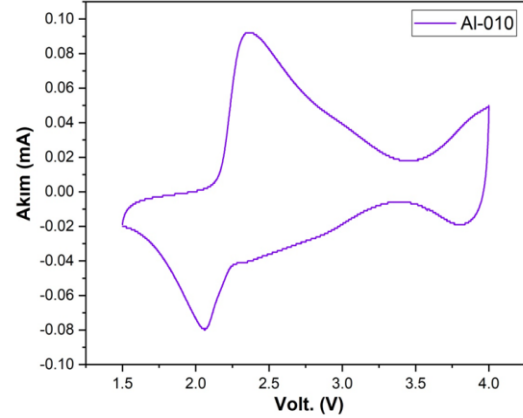
h).



i).



k).

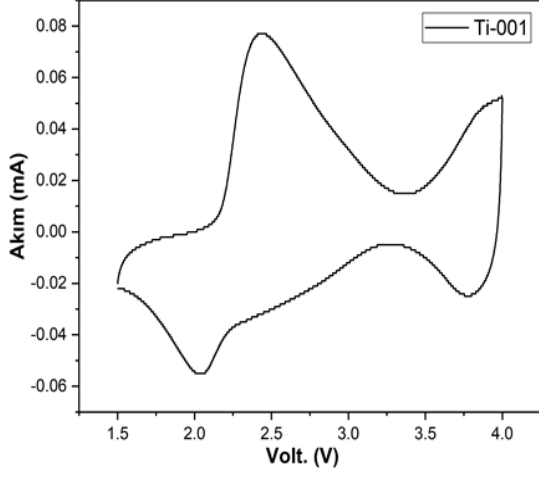


**Şekil 5.20.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin CV analiz grafiği.

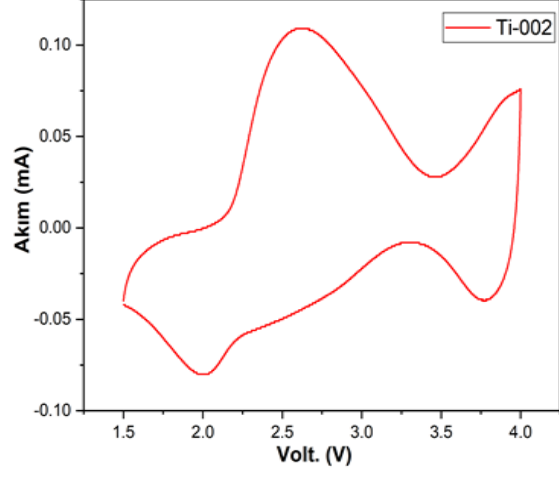
Üretilen  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin CV grafikleri Şekil 5.21'de verilmiştir. CV grafikleri incelendiğinde saf örneğin CV grafiğine benzer sonuçlar elde edildiği ve Ti katkılmasının herhangi bir değişime sebebiyet vermediği görülmektedir. Bu durum Ti iyonlarının Fe iyonları ile yer değiştirmesi ile

birlikte Na iyonlarının yapıdan ayrılması ve geri yapıdaki yerine geri girmesi durumu için ekstra bir etki oluşturmadığı bulunmuştur.

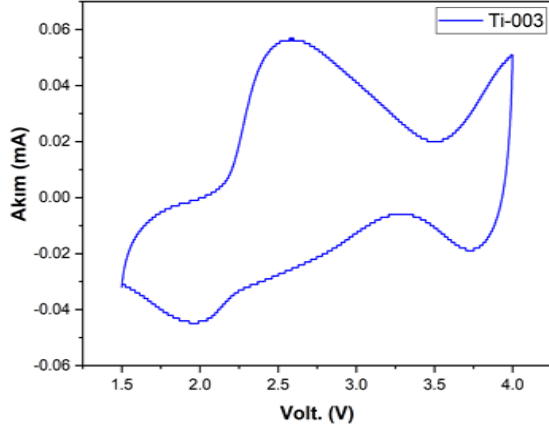
a).



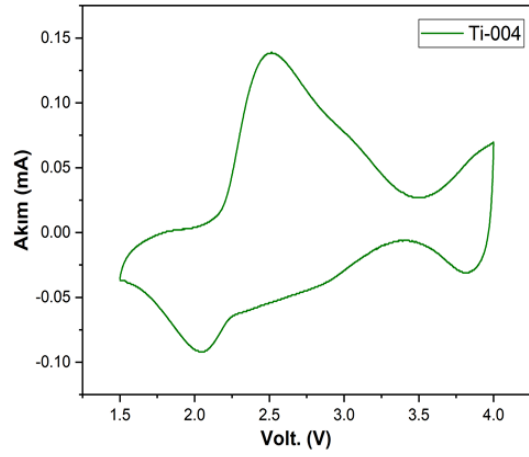
b).



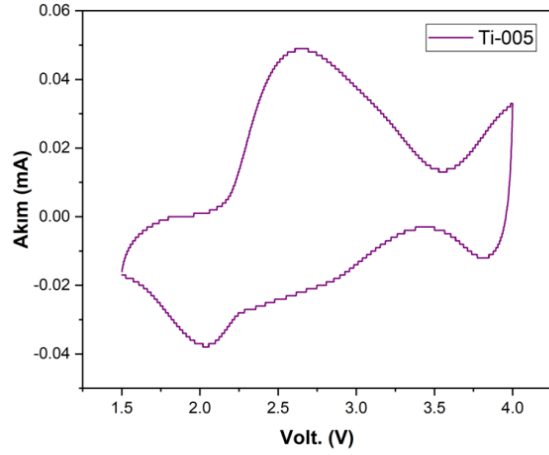
c).



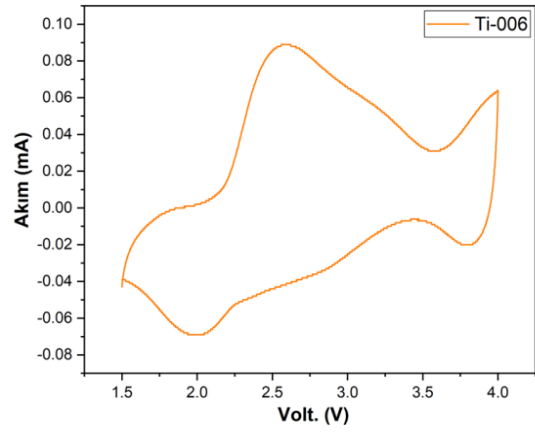
d).



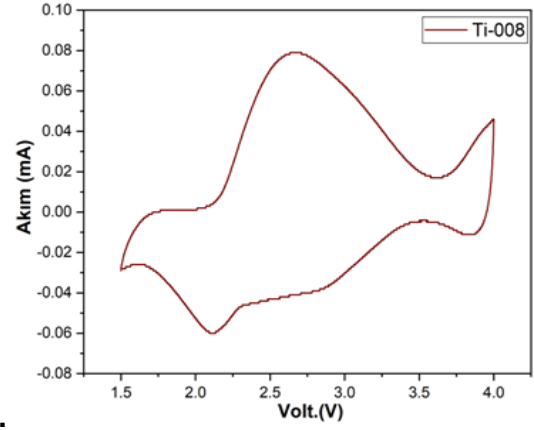
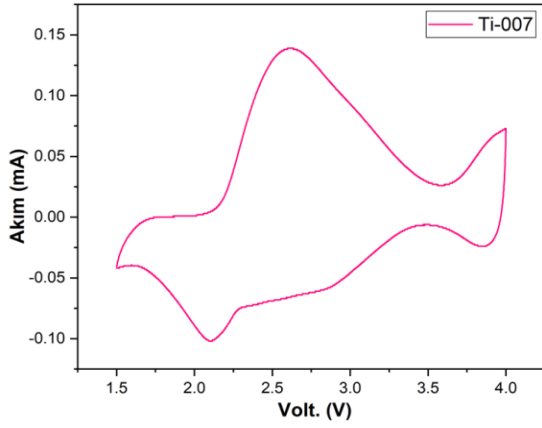
e).



f).

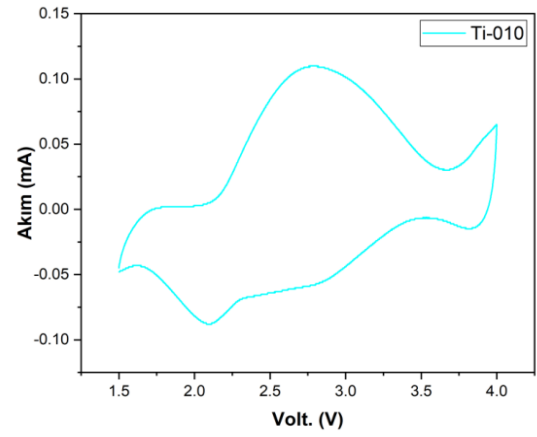
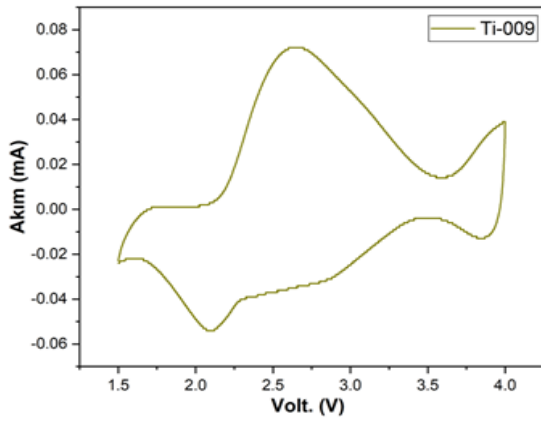


g).



h).

i).

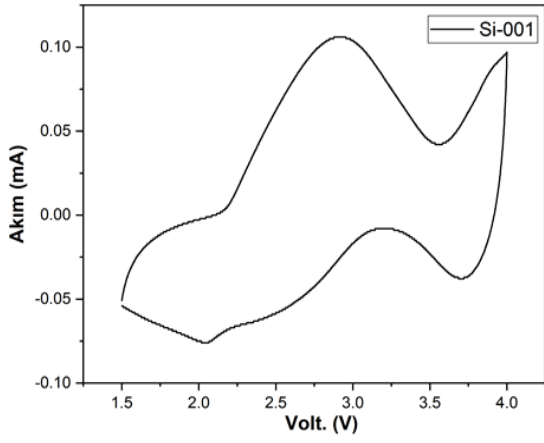


k).

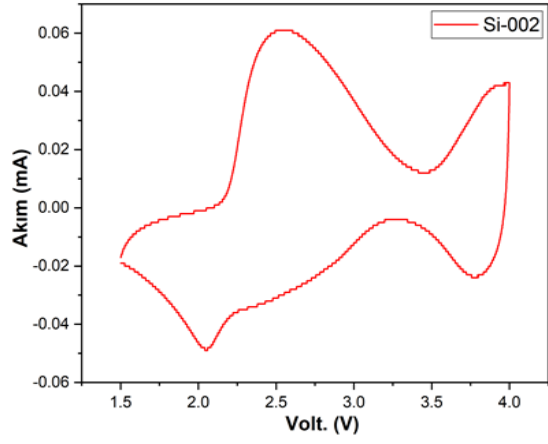
**Şekil 5.21.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin CV analiz grafiği.

Si katkılı olarak üretilen  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin CV grafikleri Şekil 5.22'de gösterilmektedir. Diğer örneklerde olduğu gibi Si katkılı örneklerde de CV grafikleri saf örnek ile benzer sonuçlar göstermektedir. Bu durum pil ölçümleri açısından istenen bir sonuçtur.

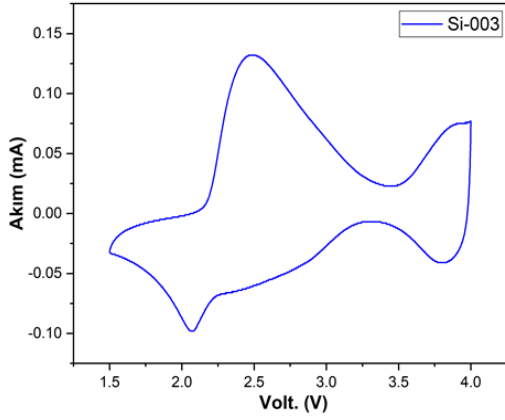
a).



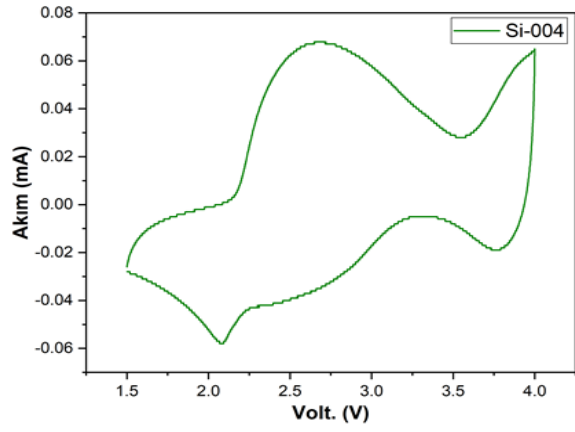
b).



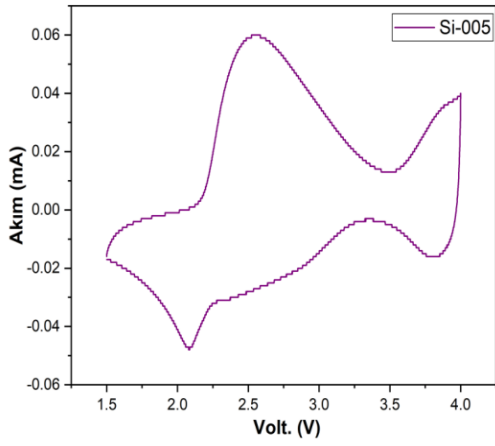
c).



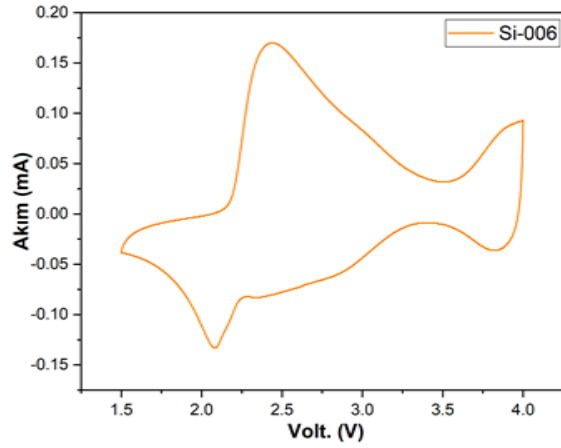
d).



e).

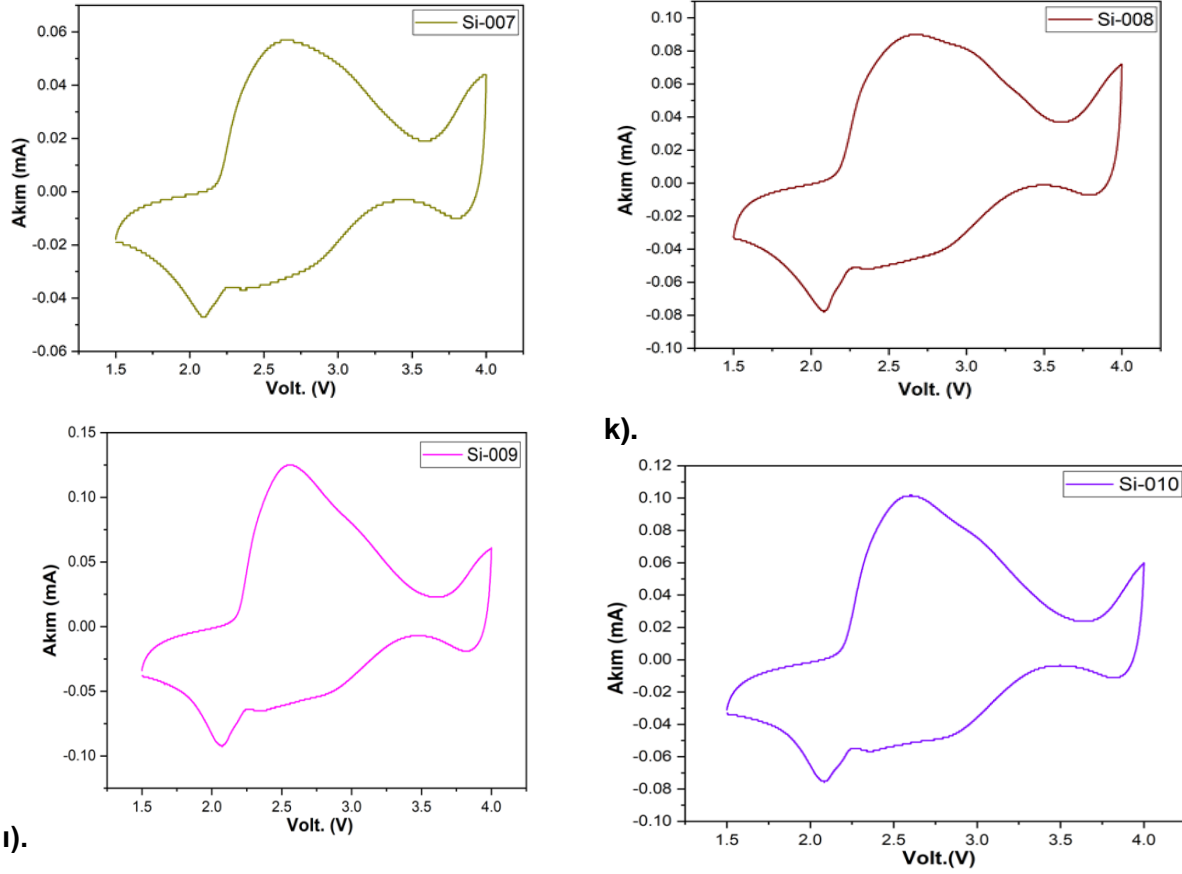


f).



g).

h).



i).

k).

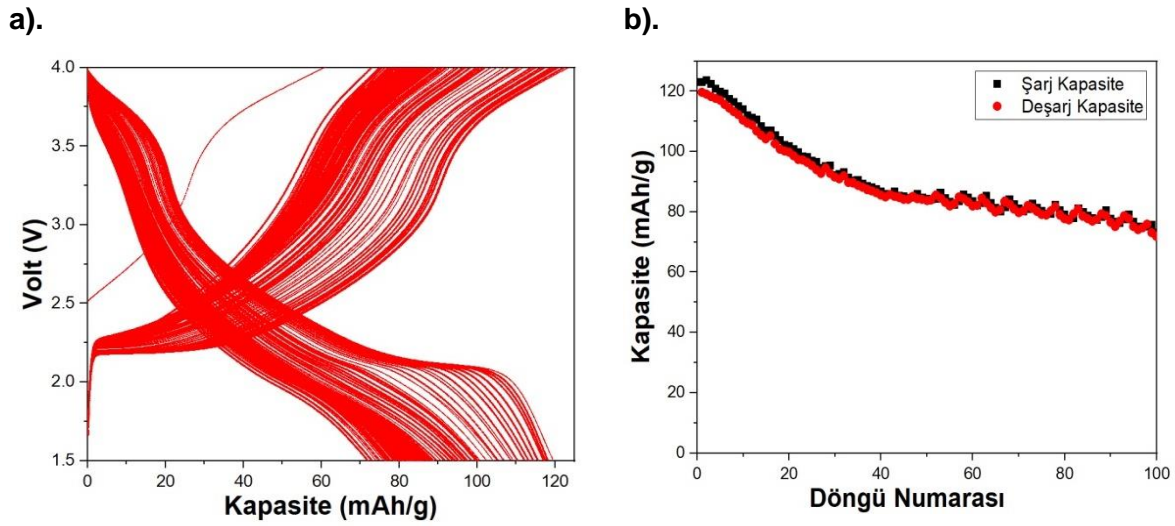
**Şekil 5.22.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin CV analiz grafiği.

CV analizlerinde  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  kompozisyonu için Fe elementi yerine  $M = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Si}$  belli oranlarda ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) katkılama yapıldığında herhangi bir değişimin olmadığı görülmüştür. Dolayısı ile yapılan katkılamaların kristal yapı içerisinde Na iyonlarının giriş/çıkışını engellemediği görülmektedir. XRD ölçümlerinde katkılama ile birlikte herhangi bir safsızlık fazının oluşmaması CV analizlerindeki sonuçlar ile birlikte düşünüldüğünde beklenen bir sonuç olarak görülmektedir.

### 5.5. Çevrim Performansı Analiz Sonuçları

Katı hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanan  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  katotlar kullanılarak Cr2032 pil hücreleri hazırlanmış ve çevrim performansı analizi C/3 tarama hızında incelenmiştir. Saf örneğe ait voltaj-kapasite ve kapasite çevrim sayısı analiz sonuçları Şekil 5.23.a ve b'de verilmektedir. Bu sonuçların bakıldığında literatür ile uyumlu olduğu görülmekte (Wang vd., 2018).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  katodunun ilk deşarj kapasitesi 121 mAh/g iken 100. döngüden sonraki deşarj kapasitesi 72 mAh/g olarak gözlemlenmiştir. 100

döngülük şarj-deşarjdan sonra kapasitede % 40.5 bir kapasite kaybı görülmüştür. Bu kısa döngü aralığında bu kadar kapasite kaybının olması istenmeyen bir durumdur. Bu proje kapsamında  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğinin pil performansını arttırmak amacıyla  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_2$  sisteminde Fe elementi yerine sistematik olarak ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ )  $M = \text{Al}, \text{Ti}$  ve  $\text{Si}$  elementleri eklenmiş ve pil performansları incelenmiştir.



**Şekil 5.23.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğinin deşarj kapasitesi grafiği.

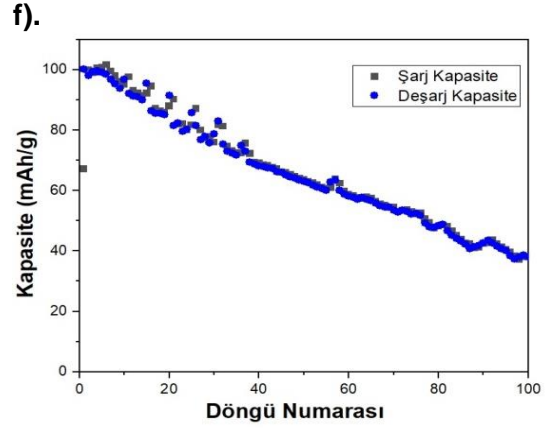
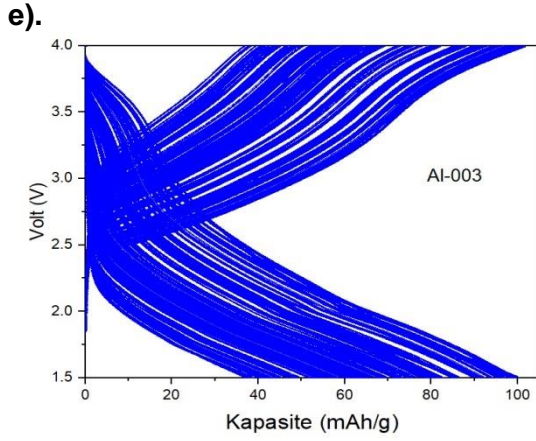
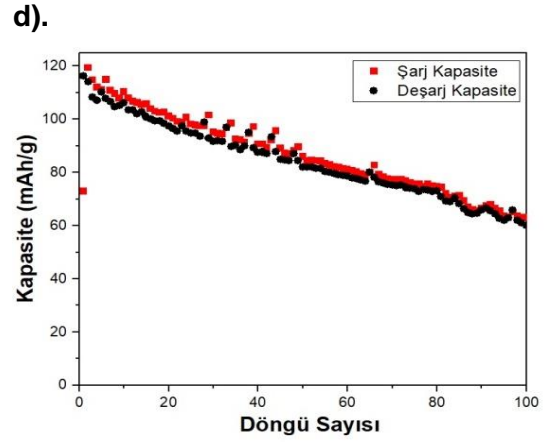
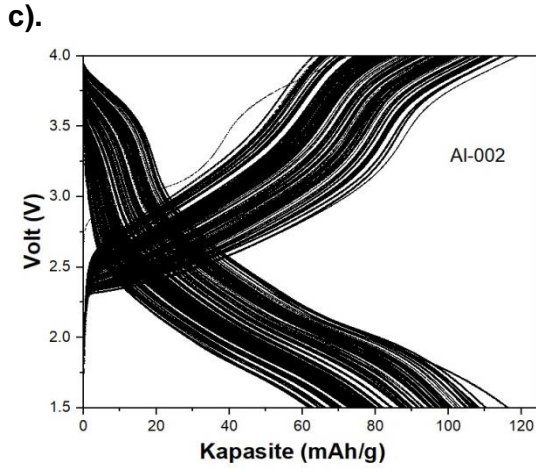
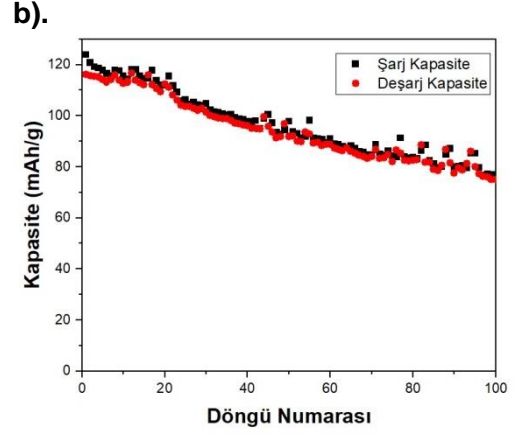
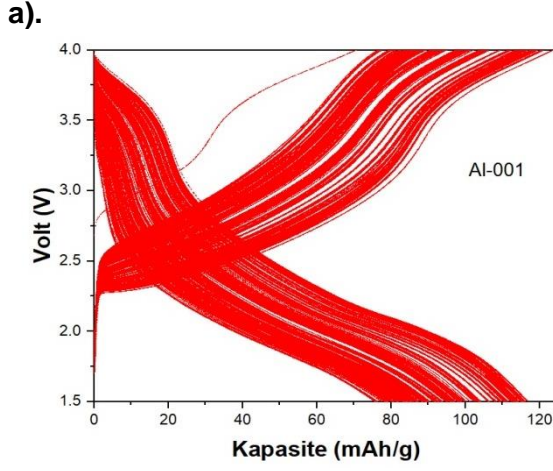
Şekil 5.23.a incelendiğinde elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan voltaj değişim bölgelerinin yüksek döngülerde yavaş yavaş belirginliğini kaybettiği gözlenmektedir. Bu durum sodyumun katottan ayrılması ve geri gelmesi sırasında beklenen elektrokimyasal reaksiyonlar istenilen verimde gerçekleşmediği düşünülmektedir. Bu durum ise Şekil 5.23.b de görüldüğü gibi 40. döngüden sonra stabil bir trend göstermiştir.

Proje kapsamında Al, Si ve Ti elementleri yapı içerisine sistematik olarak düşük oranlarda katılarak kapasite kayıplarının azalması ve kısmen kapasite artışına etkisi araştırılmıştır. Ayrıca çevre sıcaklık değişimine bağlı olarak performans analizleri de gerçekleştirilerek ortam etkisi de araştırılmıştır.

### 5.5.1. Al Katkılı $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ Pillerin Galvanostatik Performans Analizleri

Katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örnekler kullanılarak Cr2032 pil hücreleri üretilmiş ve C/3

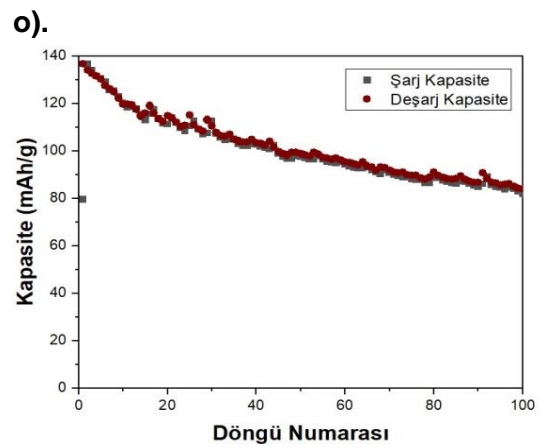
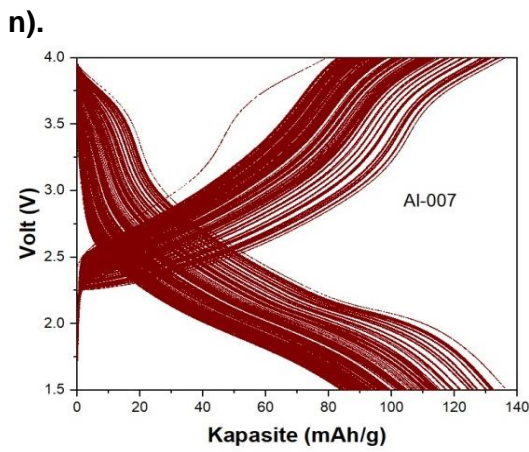
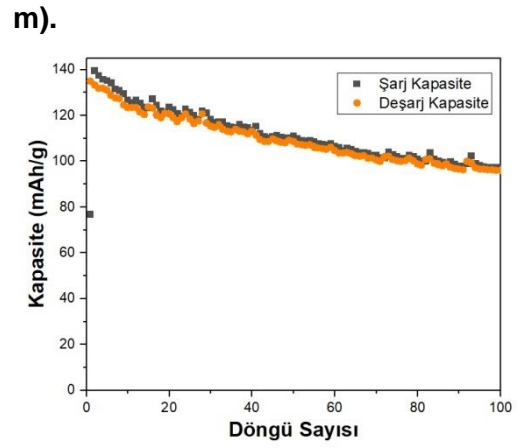
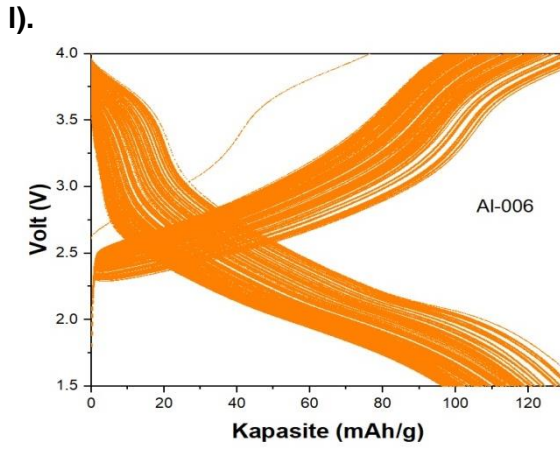
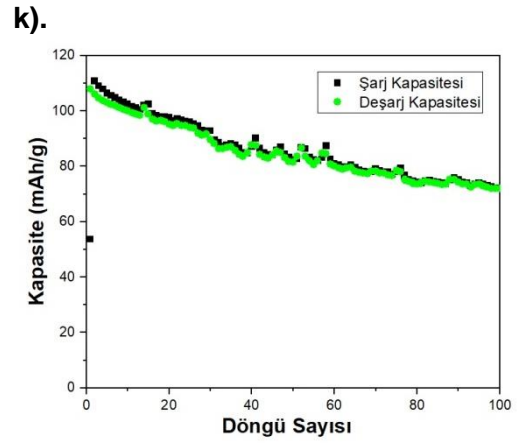
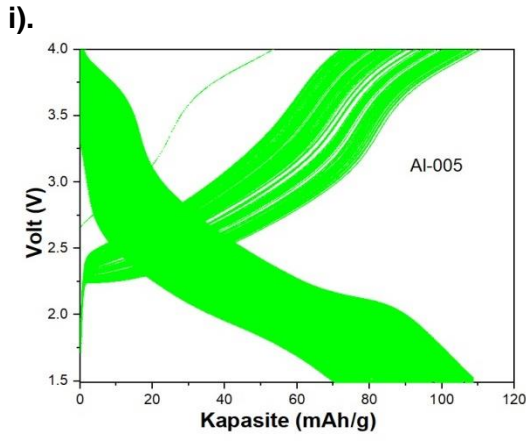
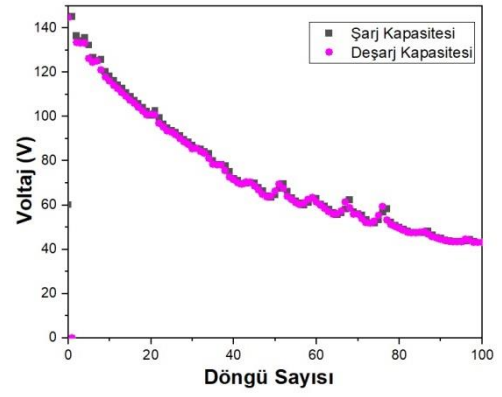
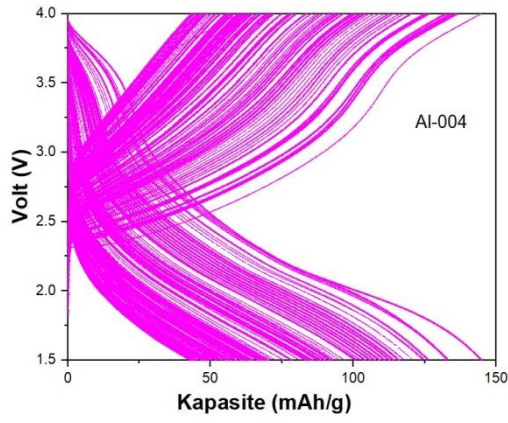
tarama hızında 100 döngülük kapasite ölçümleri alınmıştır. Her bir katot için 100 döngülük kapasite ve şarj-deşarj grafikleri Şekil 5.24.'de verilmiştir.

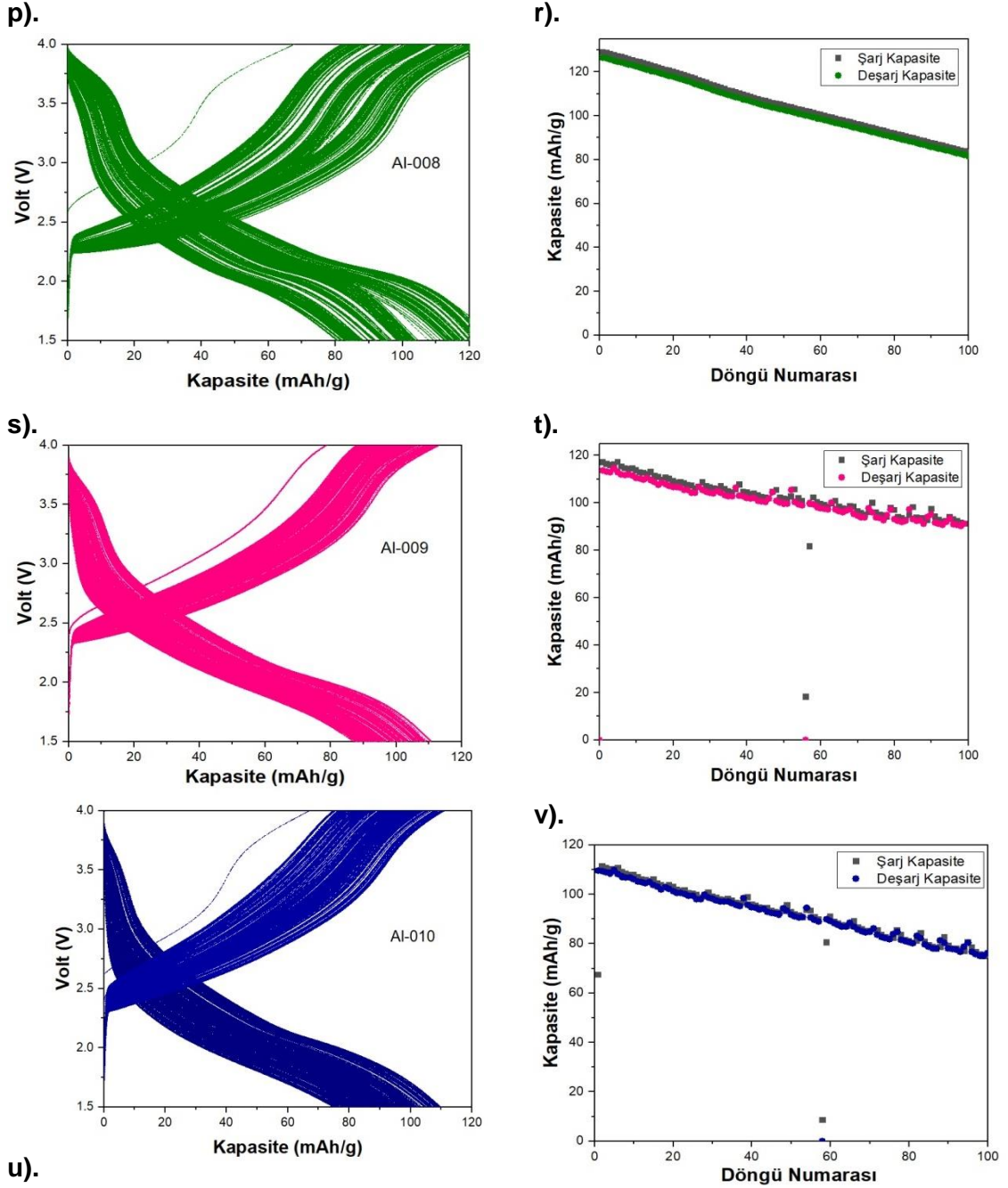


g).

h).



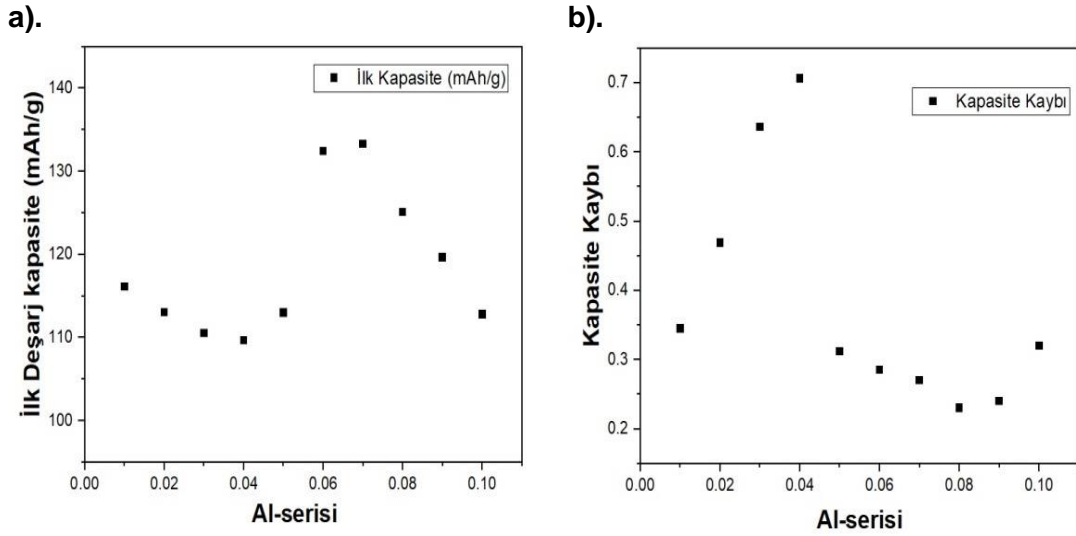




**Şekil 5.24.** sırası ile a), c), e), g), i), l), n), p), s) ve u)  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin 1.5-4.0 V aralığında C/3 tarama hızında 100 döngülük voltaj - deşarj kapasiteleri ve b), d), f), h), k), m), o), n), t) ve v) grafikleri bu pillere ait kapasite-döngü sayısı grafiklerini göstermektedir.

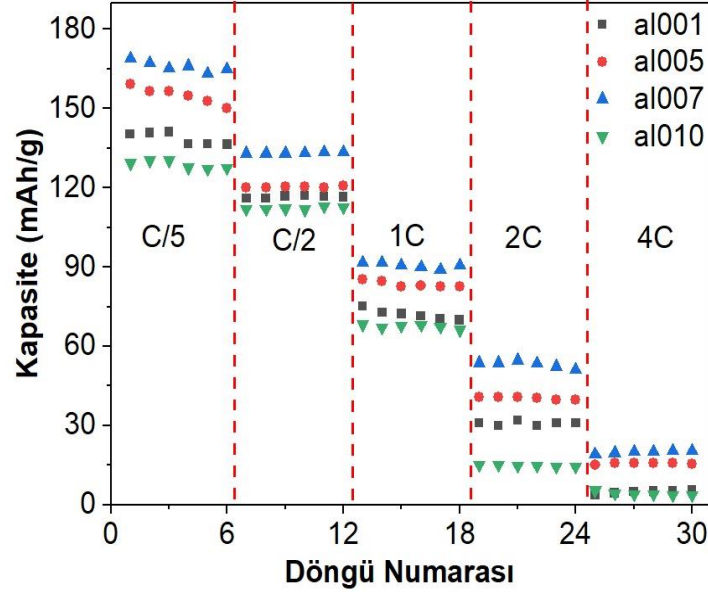
Şekil 5.24 incelendiğinde Al katkılanmasına bağlı olarak hem ilk kapasite değerlerinde hem de 100 döngü sonrası ve kapasite kayıplarında değişimler söz konusudur.  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin C/3'te ilk deşarj kapasiteleri ve 100 döngüde kapasite kayıp oranları Şekil 5.25.a ve b 'de karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmada en yüksek başlangıç deşarj kapasitesini 133

mAh/g ve 134 mAh/g sırasıyla  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.44}\text{Al}_{0.06}\text{O}_2$  ve  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$  pillerine ait olduğu görülmüştür. Şekil 5.25. b'ye göre en yüksek kapasite kayıp yüzdesini %71 oranla  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.46}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$  örneği gösterirken en az kapasite kayıp oranını ise  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.42}\text{Al}_{0.08}\text{O}_2$  örneği göstermiştir. Daha önce de incelenen  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  katodunun ilk deşarj kapasitesinin 121 mAh/g olduğu ve Al katkısıyla kapasitenin  $x=0.05$ 'e kadar azaldığı,  $x=0.06$ 'dan sonra ise ilk deşarj kapasitesinin arttığı görülmektedir. Al katkısıyla kapasitenin ve kapasite stabilitesinin artması  $\text{Al}^{3+}$ 'ün iyonik yarıçapının (53 pm)  $\text{Fe}^{3+}$ 'ün iyonik yarıçapından (63 pm) daha küçük olmasından dolayı difüzyon hızını arttırdığını göstermiştir. Dolayısı ile ilk kapasite ve kapasite kayıp grafikleri birlikte düşünüldüğünde  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  sisteminde  $x=0.06-0.08$  arası katkılarının en yüksek pil performansı verdiği bulunmuştur.



**Şekil 5.25.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin **a)** ilk deşarj kapasite ve **b)** Kapasite kayıp oranları ( $= (C_1 - C_{100}) / C_1$ ).

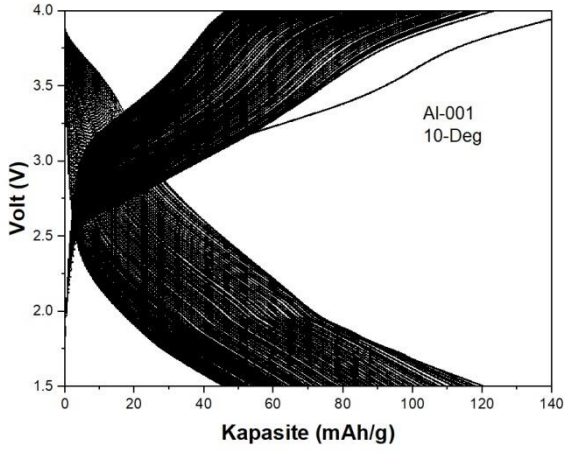
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin farklı C-hızlarında kapasite değişim grafiği Şekil 5.26'da verilmektedir. Tarama hızı arttıkça bütün örneklerde kapasite azalması görülmektedir. Tarama hızının artmasıyla iyonların hareket kabiliyeti değişeceğinden yüksek akımlarda kapasite düşmesi beklenen bir durumdur. Yapılan çalışmada bütün tarama hızlarında en yüksek kapasiteyi  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$  örneği verirken en düşük kapasite performansını  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$  örneği kullanılarak üretilen pillerde elde edilmiştir.



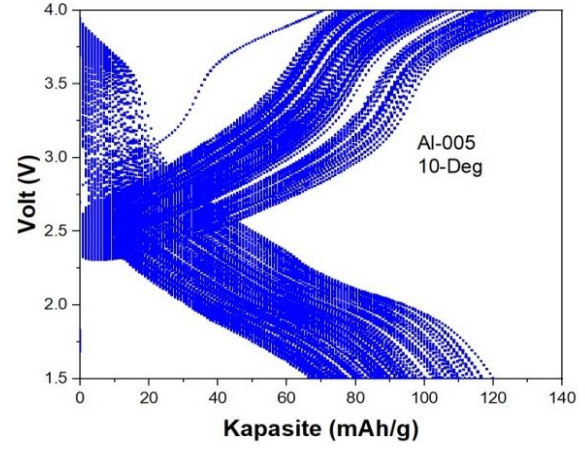
**Şekil 5.26.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin farklı tarama hızlarında kapasite değişimleri.

Pil performanslarını etkileyen etkenlerden biri de ortamın sıcaklığıdır. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki ortam sıcaklığı bazı pillerde performansını artırırken bazı çalışmalarda ise negatif sonuçlar ortaya koymuştur. Genel olarak 20-40 °C sıcaklık aralığı pillerin çalışması için ideal sıcaklık aralığı olarak görülmektedir. Fakat her zaman bu şartlar sağlanamadığından pillerin farklı sıcaklıklardaki kapasite performanslarının belirlenmesi de önemlidir. Bunu gözlemlemek için  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin için 10<sup>0</sup> C'de ve 50<sup>0</sup> C'de C/2'de 100 döngülük kapasite analizleri incelenmiştir, Şekil 5.27.

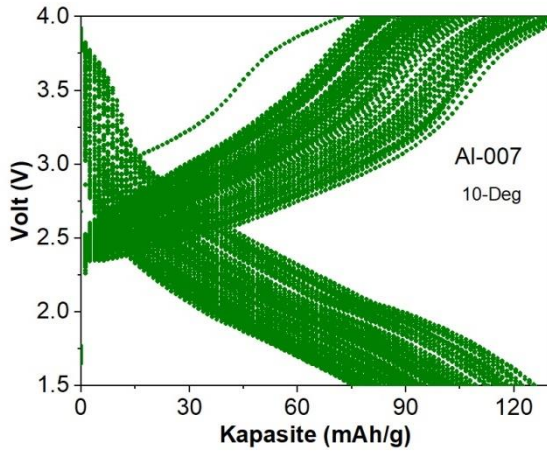
a).



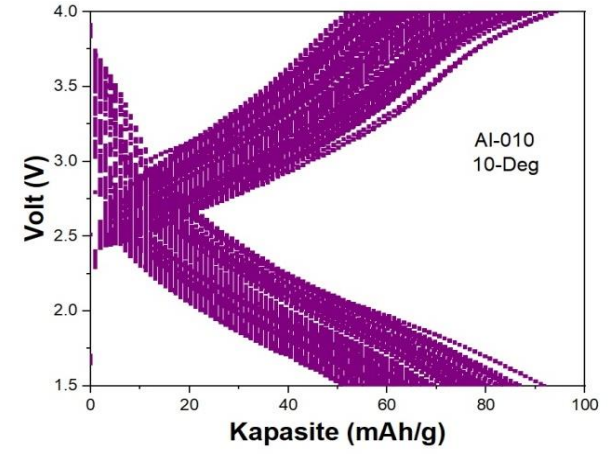
b).



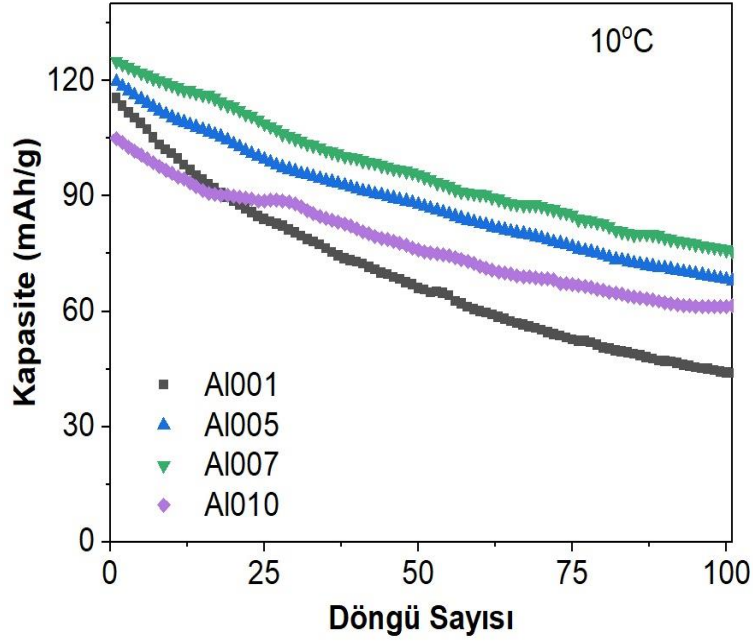
c).



d).



**Şekil 5.27.** a).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ , b).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , c).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ , d).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$  örneklerinin  $10^0$  C'de 1.5-4.0 V aralığında C/2 tarama hızında 100 döngülük voltaj - deşarj kapasiteleri.



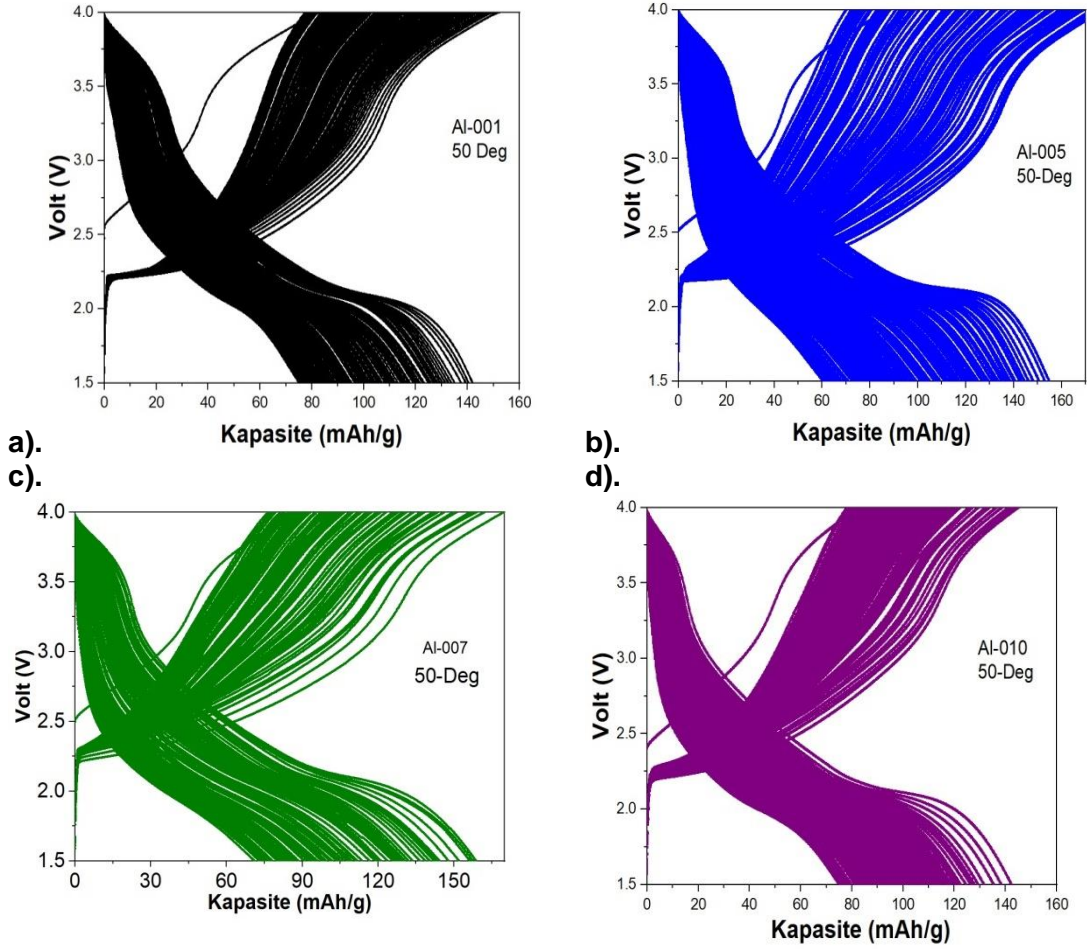
**Şekil 5.28.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin  $10^\circ\text{C}$ 'de 100 döngülük kapasite değerleri.

Şekil 5.28'de  $C/2$  hızında  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin  $10^\circ\text{C}$ 'de ve 100 döngüye kadar kapasite değerlerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Bu veriler en iyi pil performansını  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$  katodunun gösterdiği görülmüştür ve bu katodun ilk deşarj kapasitesi 125 mAh/g ve 100. döngüde ki kapasitesi ise 75 mAh/g'dır. Bu sonuçların oda sıcaklığındaki kapasite değerlerinden biraz daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum sıcaklık düşmesi ile birlikte iyon mobilitelerinin azalması ile ilişkilendirilebilir.

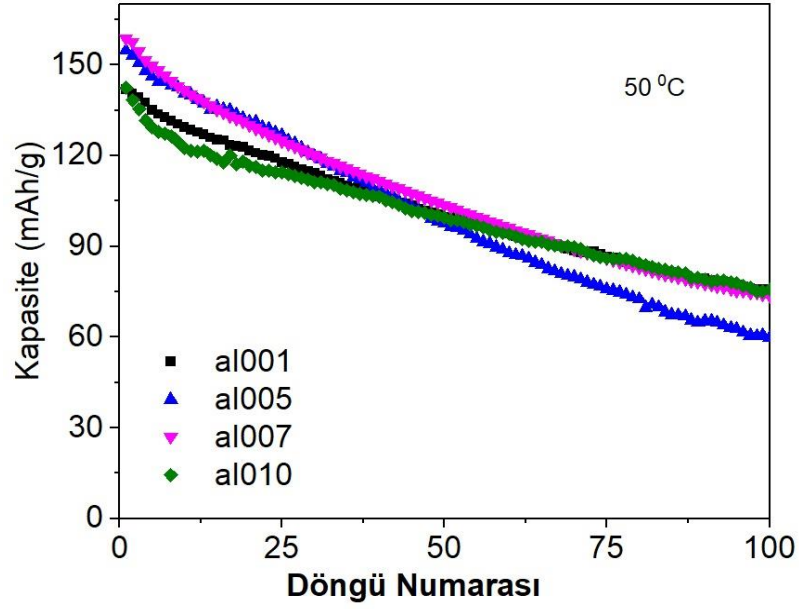
Şekil 5.29'de farklı katkılar için  $50^\circ\text{C}$  ortam sıcaklığında ölçülen voltaj-kapasite grafikleri verilmektedir. Benzer şekilde  $C/2$  hızında Üretilen  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) pillerin  $50^\circ\text{C}$ 'de 100 döngülük kapasite değerleri Şekil 5.30'da verilmiştir.  $50^\circ\text{C}$ 'de oda sıcaklığına göre bütün katotların ilk kapasiteleri yükselmiştir. Bu durum iyon mobiliteleri ile ilişkilendirilebilir. Fakat döngü sayısının artışı ile birlikte kapasitenin hızlı düşüşüne neden olmuştur.  $50^\circ\text{C}$ 'de en yüksek kapasiteyi 160 mAh/g ile  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$  örneği iken kapasite kaybı ise % 51.6 ile en az  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$  örneği kullanılarak üretilen pillerde görülmüştür.

Al katkı örneklerinin katkısız  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'e göre pil performanslarının iyi olması bu projenin hedeflerinden birisi olmuş ve bu durum deneysel olarak gözlenmiştir. Özellikle  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$  katodunun yüksek kapasitesi, düşük kapasite kaybı, farklı tarama

hızlarındaki performansı ve farklı sıcaklıklarda gösterdiği pil performansından dolayı Na-iyon piller için umut verici bir gelişme olarak görülmektedir.



**Şekil 5.29.** a).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ , b).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , c).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ , d).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$  örneklerinin  $50^\circ\text{C}$ 'de 1.5-4.0 V aralığında C/2 tarama hızında 100 döngülük voltaj - deşarj kapasiteleri.

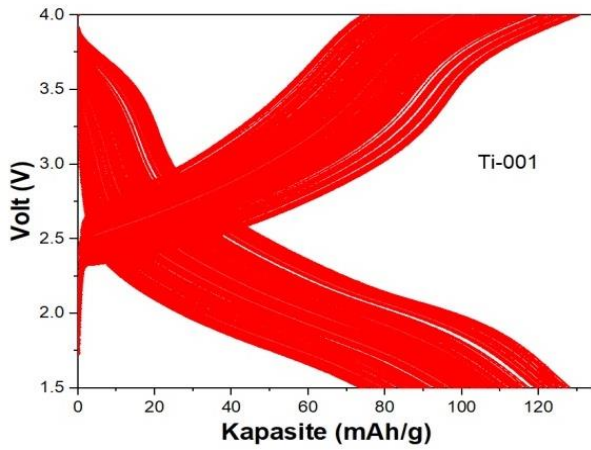


**Şekil 5.30.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin  $50^\circ\text{C}$ 'de 100 döngülük kapasite değerleri.

### 5.5.2. Ti Katkılı $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ Pillerin Galvanostatik Performans Analizleri

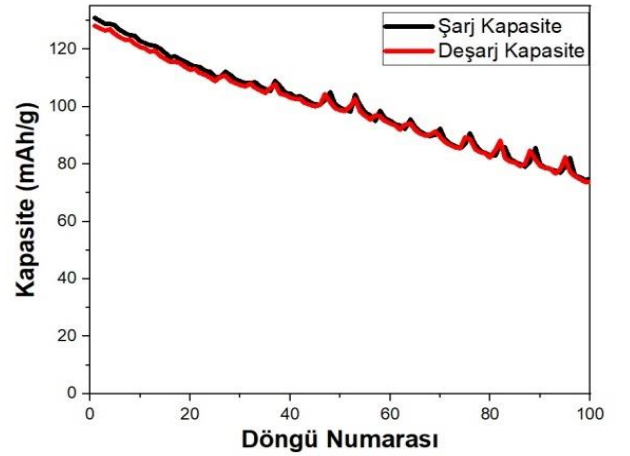
Katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen Ti katkılı  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerin katotları kullanılarak Cr2032 pil hücreleri elde edilmiş ve C/3 tarama hızında 100 döngülük kapasite ölçümleri alınmıştır. Her bir katot için 100 döngülük kapasite ve şarj-deşarj grafikleri Şekil 5.31'de verilmiştir.

a).



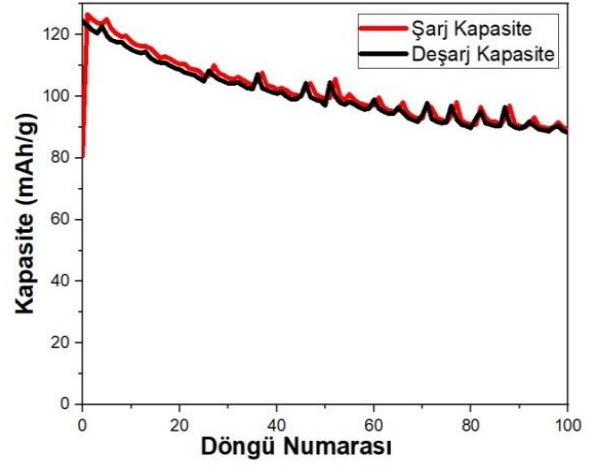
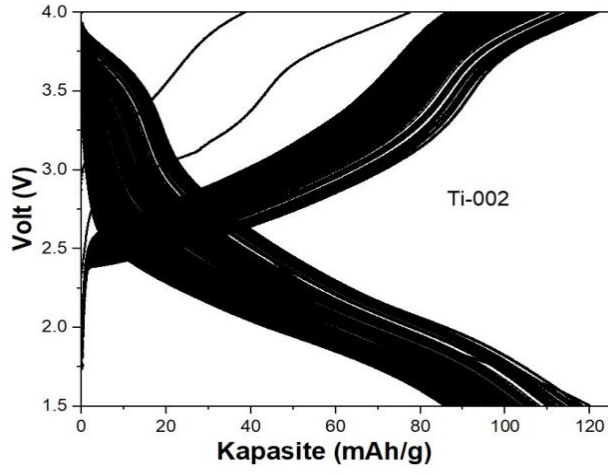
c).

b).

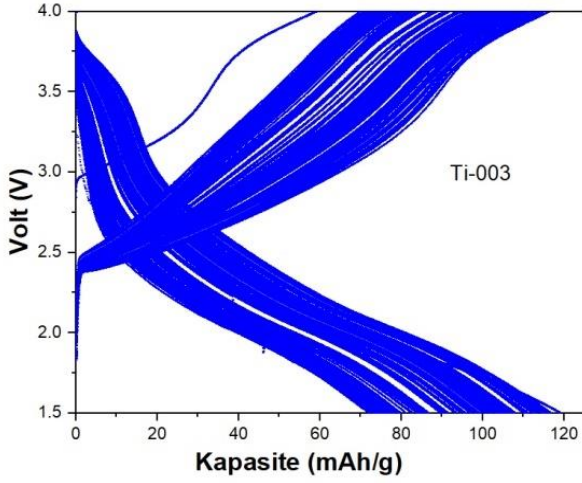


d).

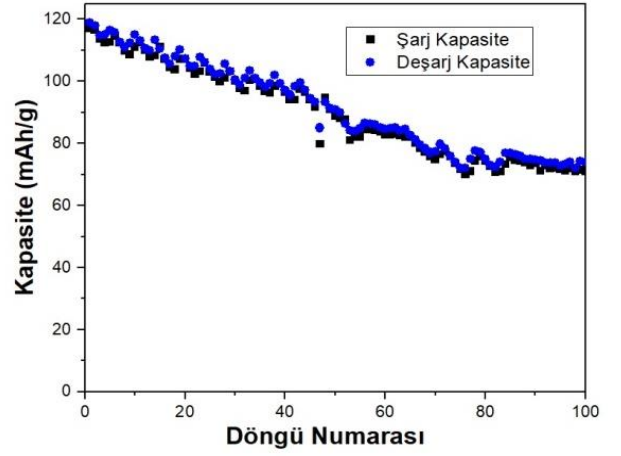




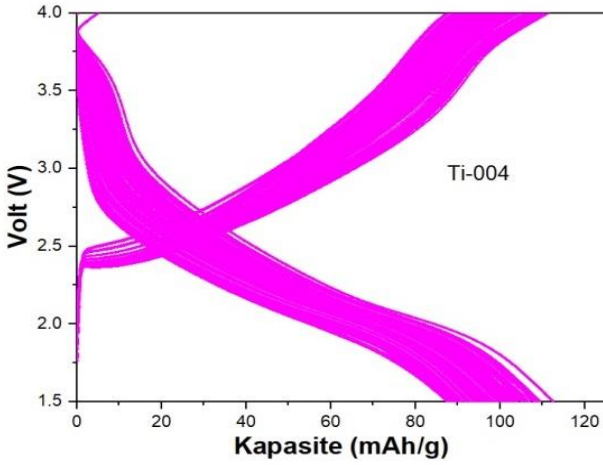
e).



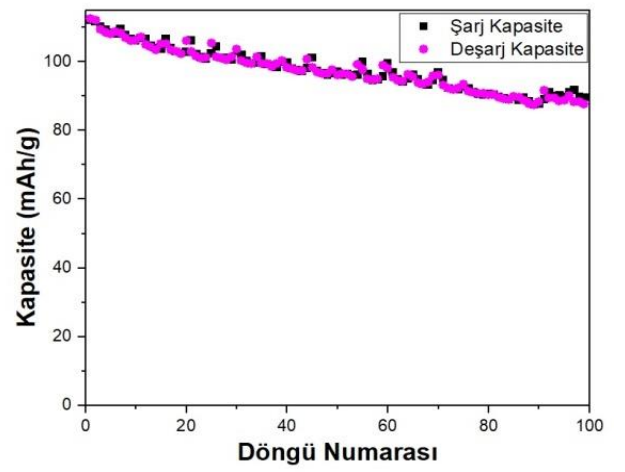
f).



g).

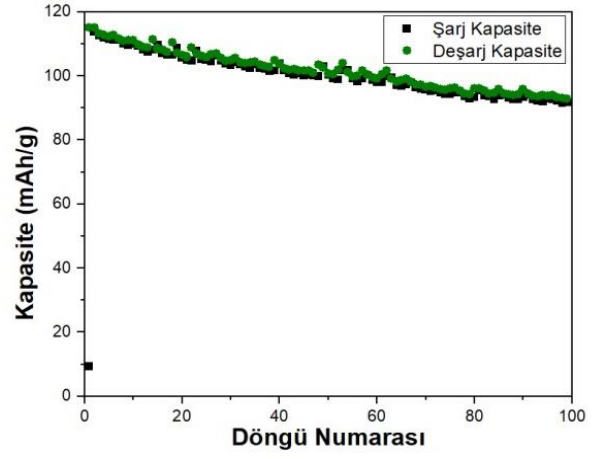
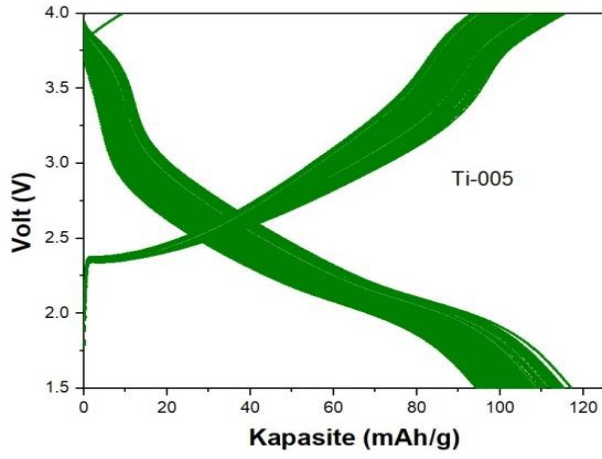


h).

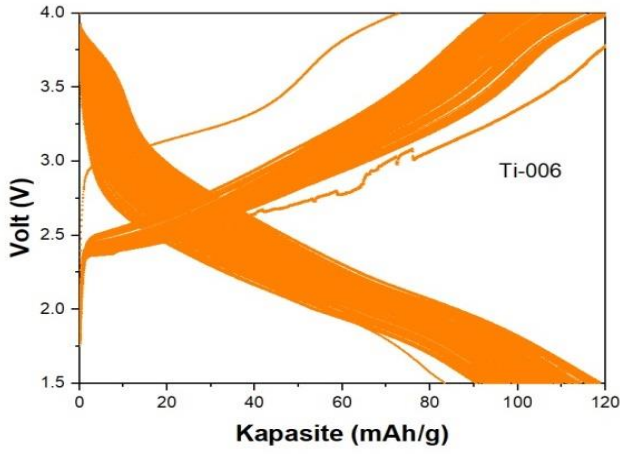


i).

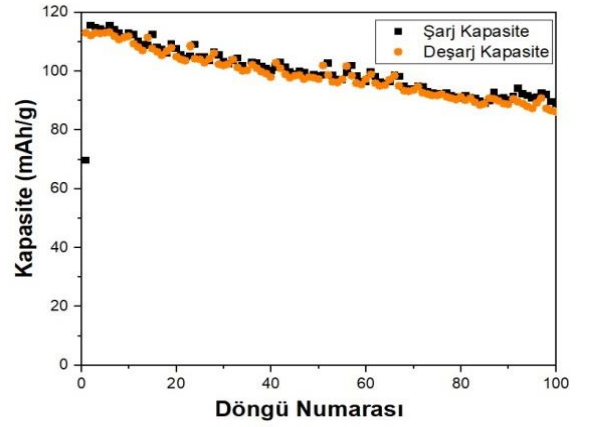
k).



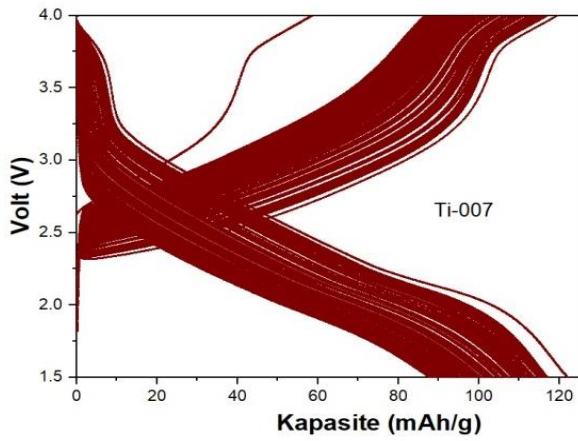
l).



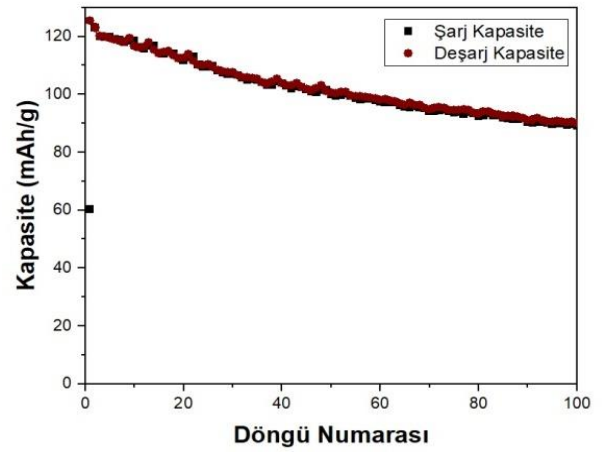
m).



n).

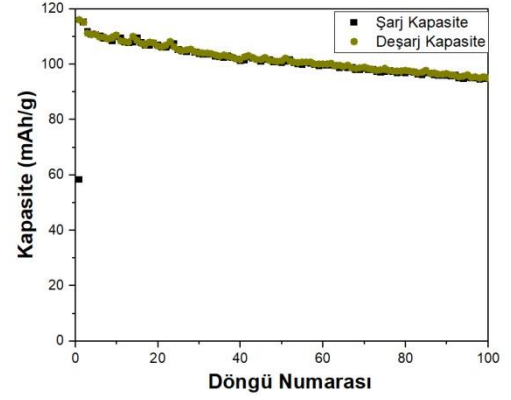
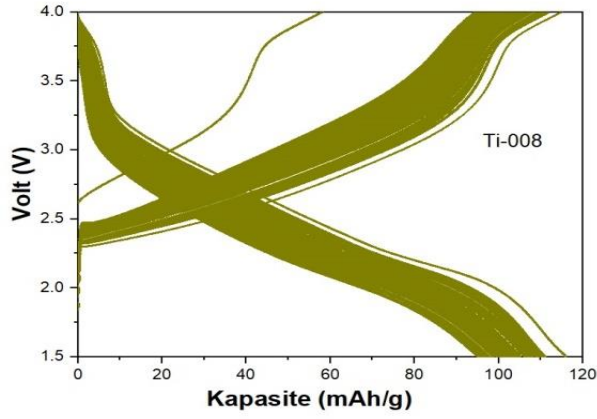


o).

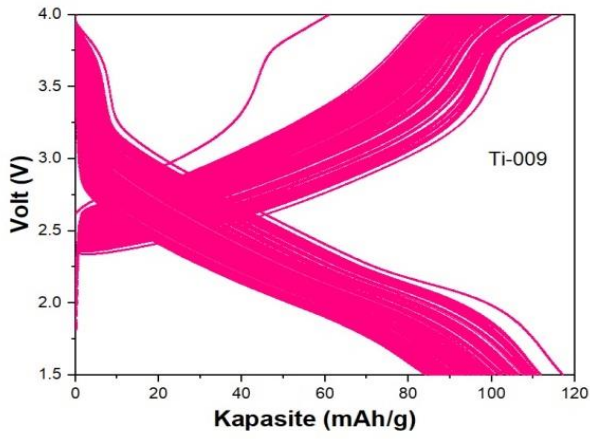


p).

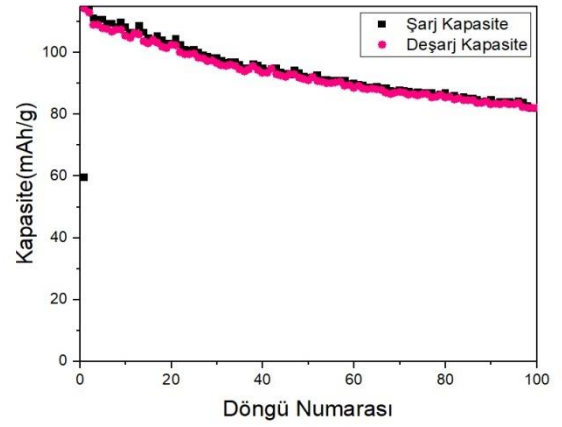
r).



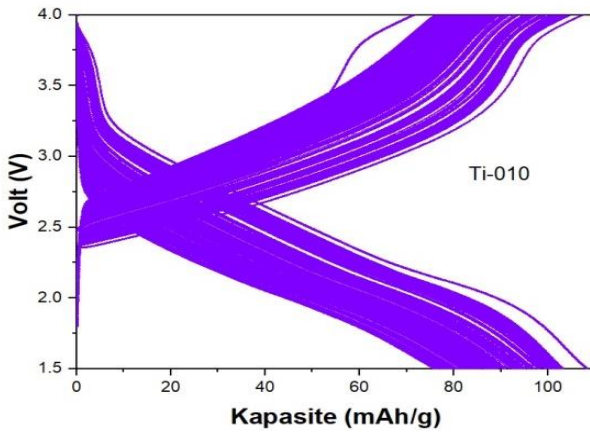
s).



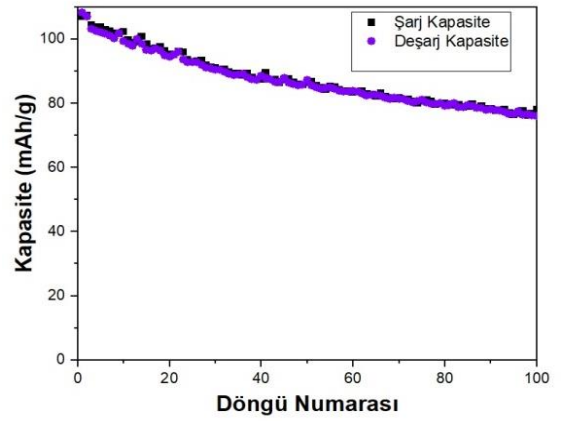
t).



u).

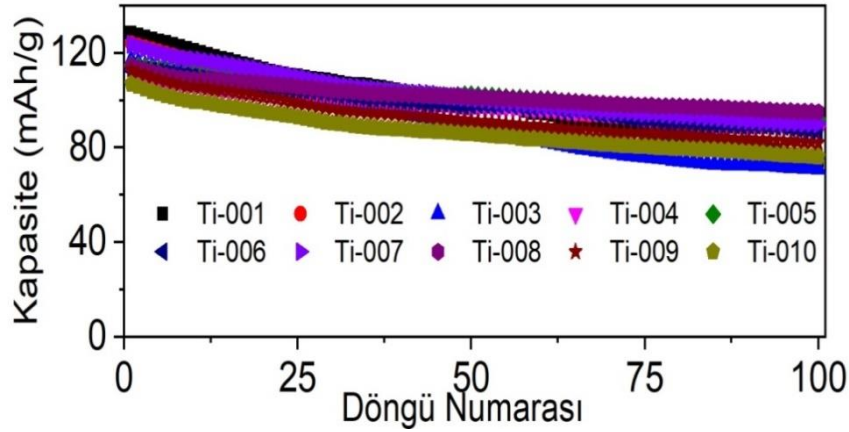


v).



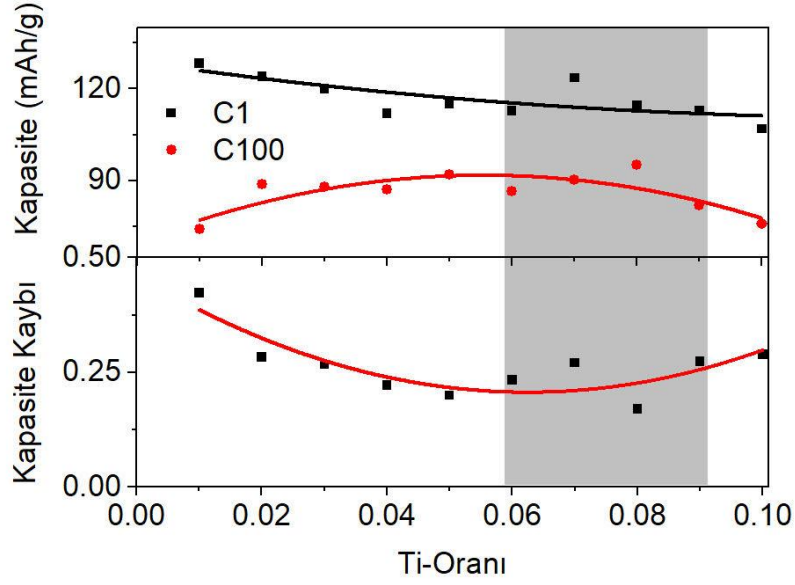
**Şekil 5.31.** Sırası ile a), c), e), g), i), l), n), p), s) ve u)  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin 1.5-4.0 V aralığında C/3 tarama hızında 100 döngülük voltaj - deşarj kapasiteleri ve b), d), f), h), k), m), o), n), t) ve v) grafikleri bu pillere ait kapasite-döngü sayısı grafiklerini göstermektedir.

Ti katkılı katotlardan üretilen Galvanostatik şarj/deşarj grafikleri incelendiğinde en yüksek ilkdeşarj kapasitesini 128 mAh/g ile  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$  iken en düşük ilkdeşarj kapasitesi ise 106 mAh/g ile  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$  katodu olmuştur. Şekil 5.32’de Ti katkılı örneklerin 100 döngülükdeşarj kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Bu örnekleri katkısız  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneği ile karşılaştırdığımızda Ti katkılmasıyla kapasite stabilitesinin arttığı görülmektedir. En iyi pil performansının yaklaşık % 82 kapasite tutma oranı ile  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.42}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_2$  örneği olurken en fazla kapasite kaybı ise % 38 ile  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$  örneği göstermiştir. Dolayısı ile Ti-katkılı örneklerde  $x=0.06-0.09$  aralığında yapılan katkılamların pil performansı açısından katkısız örneğe göre daha iyi sonuç verdiği bulunmuştur.

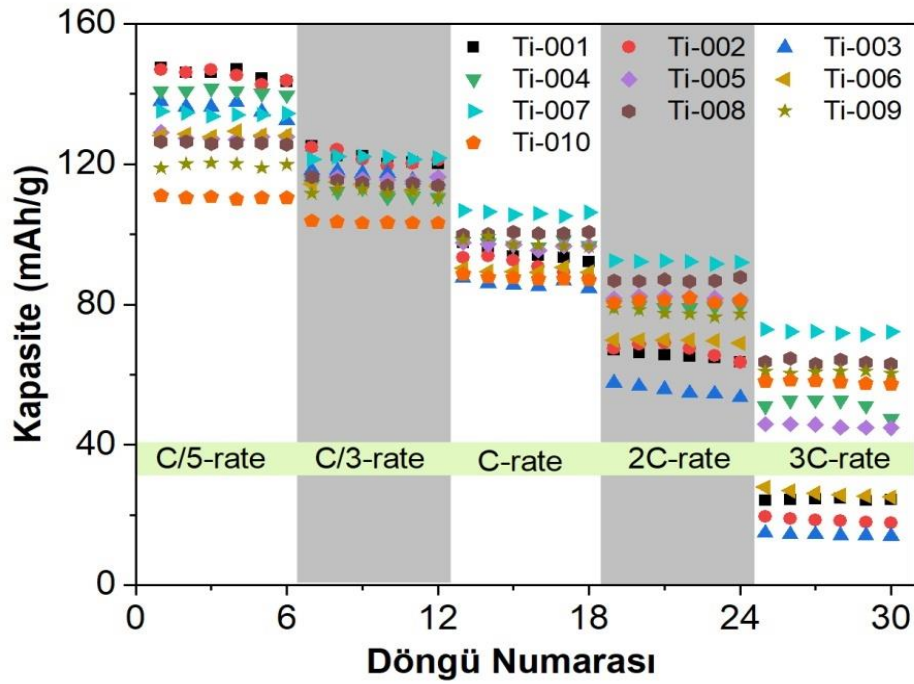


**Şekil 5.32.** Oda sıcaklığındaki  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin 100 döngülük kapasite grafikleri.

Şekil 5.33’de Oda sıcaklığındaki  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin Ti katkılmasıyla ilk kapasitelerinin ve kapasite kaybının nasıl değiştiğini göstermektedir. Ti katkılmasıyla katotların ilk kapasitesi katkısız  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  katoduna göre kısmen artmıştır. Kapasite stabilitesinin ise Ti katkılmasıyla katkısız  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  katoduna göre arttığı görülmektedir. Ti katkılı örneklerin kapasitelerindeki artış ve kapasite stabilitesinin nedeni  $\text{Fe}^{+3}$ ’ün (63 pm) iyonik yarıçapının  $\text{Ti}^{+3}$ ’ün (67 pm) iyonik yarıçapına yakın olması ve literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında Ti’nin bağlama enerjisinden (Park vd., 2018) kaynaklandığı söylenebilir.



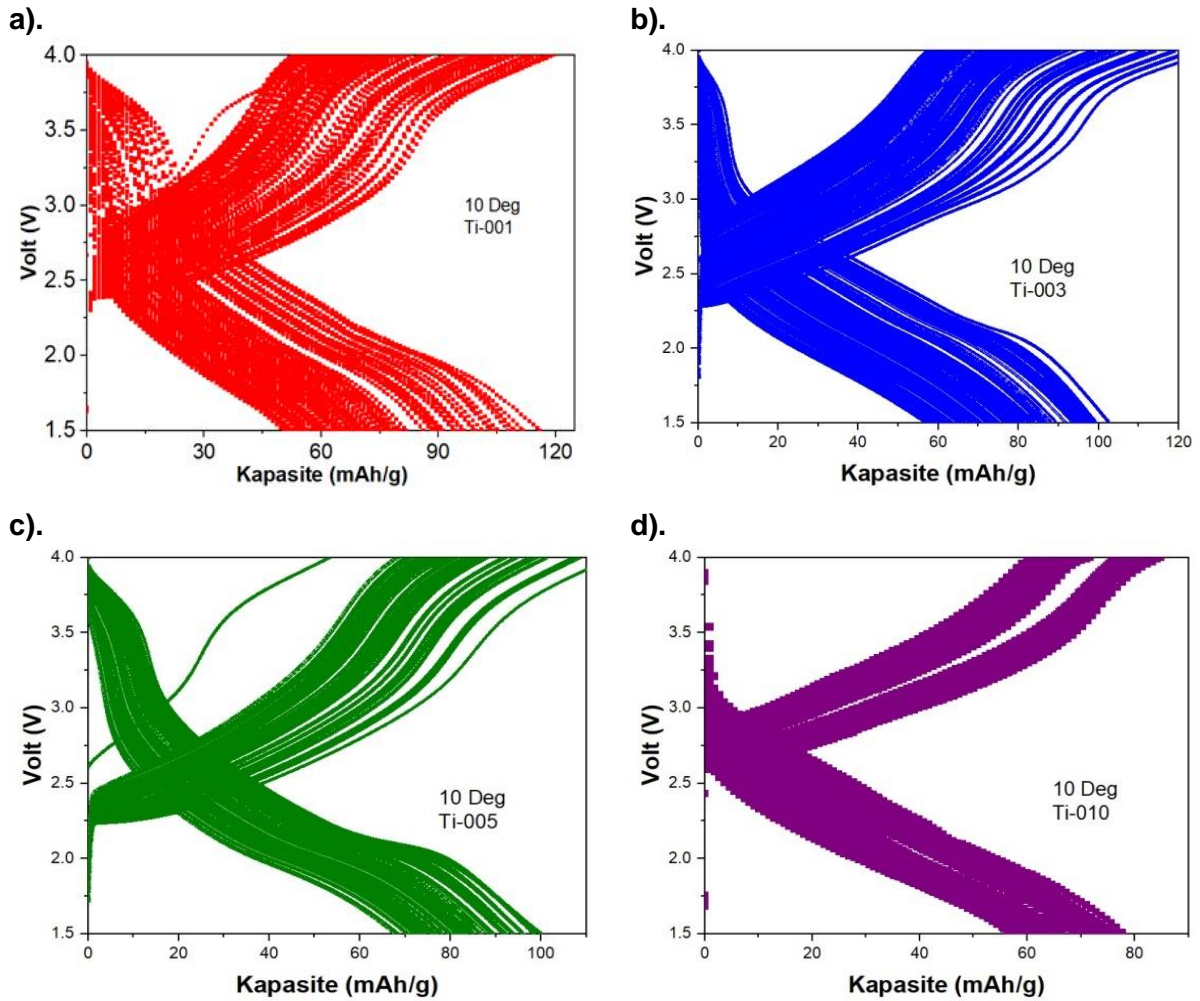
**Şekil 5.33.** Oda sıcaklığındaki  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin Ti katkılanmasına göre kapasite ve kapasite kaybı oranları.



**Şekil 5.34.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin farklı tarama hızlarındaki kapasite değerleri.

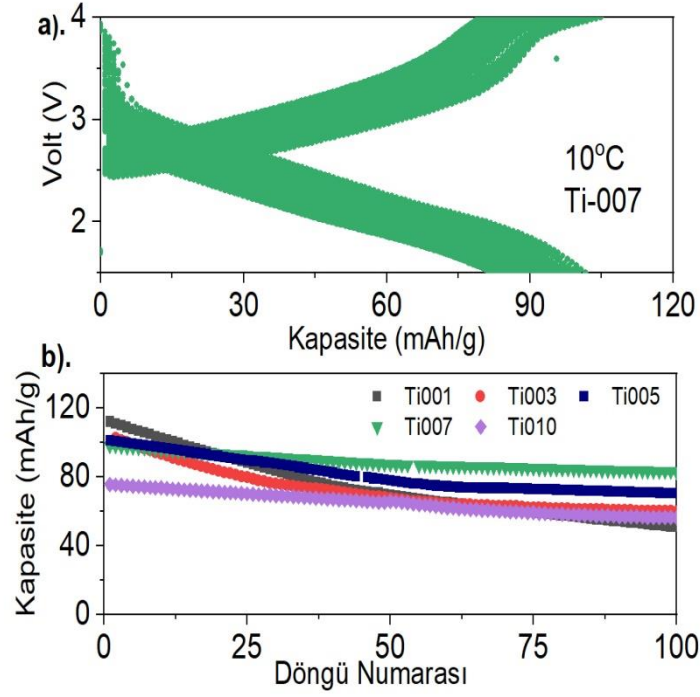
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin C/5, C/3, C, 2C, 3C tarama hızındaki kapasite değerleri Şekil 5.34'te verilmektedir. Tarama hızı arttıkça bütün katotların kapasitelerinde biraz azalma görülmektedir. Yapılan çalışmada bütün tarama hızlarında en iyi kapasiteyi  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$  örneği göstermektedir. Ti oranı artan örneklerin Ti oranı az olan katkılı örneklere göre tarama hızının artmasıyla kapasitede azalma daha azdır.

Oda sıcaklığında elektrokimyasal olarak oldukça iyi performans gösteren Ti katkılı örneklerin 10 ve 50 °C'de pil performansları incelenmiştir. C/2 ve 10 °C'deki  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.05, 0.10$ ) örneklerinin şarj-deşarj grafikleri Şekil 5.35'te verilmektedir. Bu sonuçlara göre ilk kapasite değerleri yüksek olsalar da her döngüden sonra kapasite biraz daha azalmıştır. 10°C'deki bu ölçümlerde en iyi performansı %76.5 kapasite tutma oranı ile  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$  örneği göstermiştir.

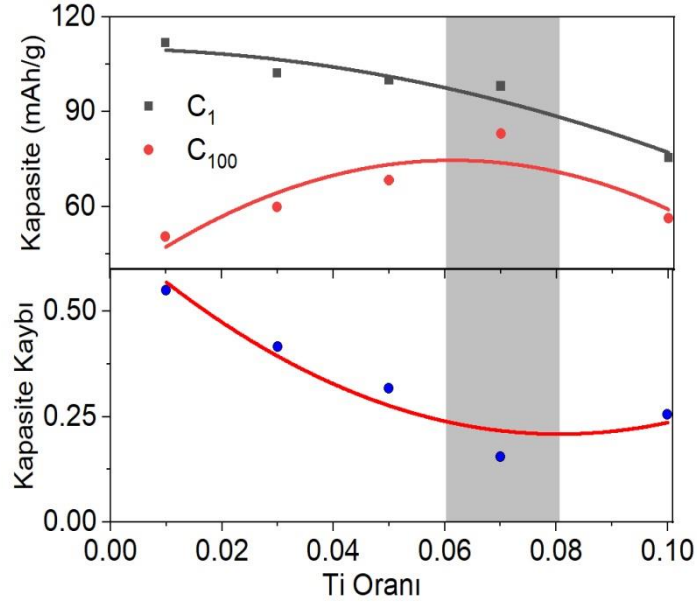


**Şekil 5.35.** a).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ , b).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ , c).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ , d).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$  örneklerinin 10<sup>0</sup> C'de 1.5-4.0 V aralığında C/2 tarama hızında 100 döngü voltaj - deşarj kapasiteleri.

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin C/2 ve  $10^0$  C'de kapasite grafikleri Şekil 5.36' da karşılaştırılmıştır. Bu verilere bakıldığında Katkılama oranı arttıkça kapasite stabilitesi de artmıştır. Fakat hem yüksek kapasitesinden hem de kapasite stabilitesinden dolayı en iyi performansı  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$  örneği göstermiştir.



**Şekil 5.36. a).**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  örneğinin C/2 ve  $10^0$  C'de 100 döngülük kapasitesi **b).**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin C/2 ve  $10^0$  C'de Ti katkılmasına göre kapasite grafikleri.



**Şekil 5.37.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin  $10^0$  C'de ilk kapasite ve 100 döngü sonundaki kapasite değerleri ve kapasite kayıp oranları.

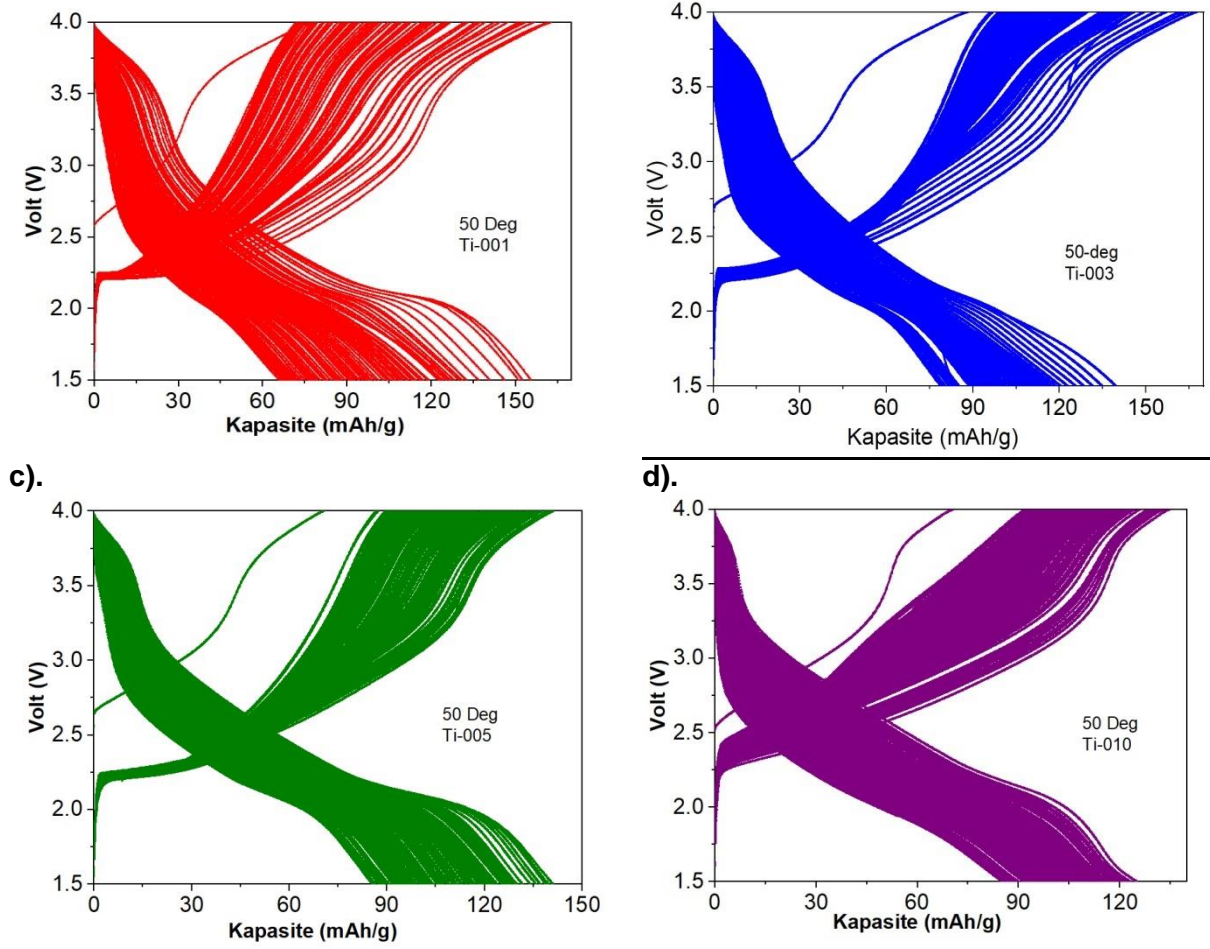
Şekil 5.37'de ise  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerin ilk-son kapasite değerleri ve kapasite kayıp değerleri karşılaştırılmıştır. Ti katkılmasıyla ilk kapasite değerleri azalsa da kapasite stabilitesi Ti oranının artmasıyla artmıştır. Oda sıcaklığında olduğu gibi kapasite stabilitesinin artması Ti elementinin yapısal kararlılığı artırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 5.38'de C/2 ve  $50^\circ\text{C}$ 'deki  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.05, 0.10$ ) örneklerinin şarj-deşarj grafikleri verilmektedir. Bu grafiğe göre örneklerin ilk kapasite değerleri oda sıcaklığındaki kapasite değerine göre oldukça yüksektir. Fakat her döngüden sonra kapasiteleri hızlı bir şekilde azalmaktadır. Bu nedeni ise sıcaklık arttıkça kimyasal reaksiyon hızı artıyor ve pilin ömrü hızlı bir şekilde azalmaktadır.

a).

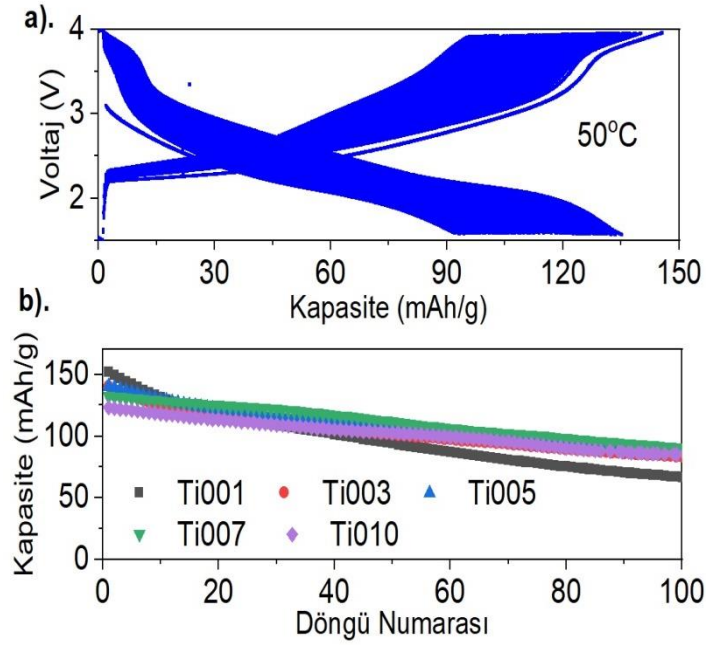
b).





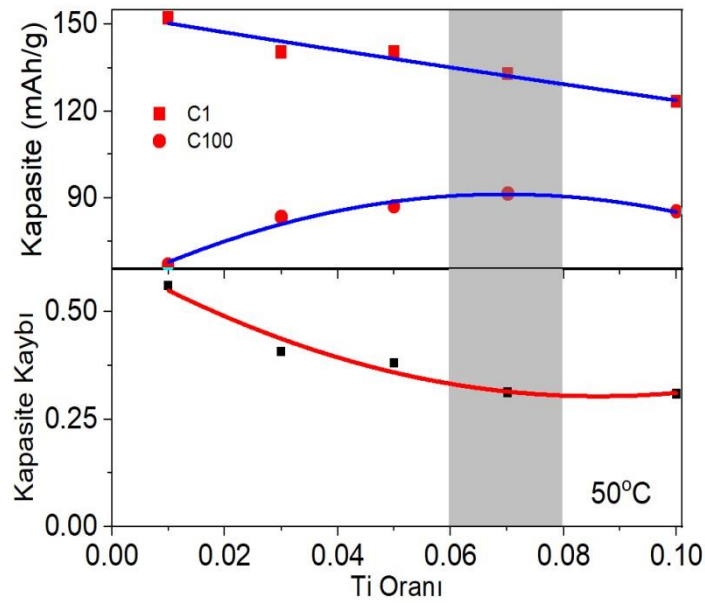
**Şekil 5.38.** a).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ , b).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ , c).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ , d).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$  örneklerinin  $50^\circ\text{C}$ 'de 1.5-4.0 V aralığında C/2 tarama hızında 100 döngülük voltaj - deşarj kapasiteleri.

Şekil 5.39'de  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin C/2 ve  $50^\circ\text{C}$ 'de kapasite değerleri karşılaştırılmıştır. En yüksek ilk kapasite değeri 155.5 mAh/g ile  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$  örneğidir. Şekil 5.39 'de da görüldüğü gibi 133,7 mAh/g ile ve 100. döngü sonunda 67.3 kapasite tutma oranı ile en iyi kapasite stabilitesini göstermiştir.



**Şekil 5.39. a).**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$  örneğinin C/2 ve  $50^\circ\text{C}$ 'de 100 döngülük kapasitesi. **b).**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin C/2 ve  $50^\circ\text{C}$ 'de Ti kapasite grafikleri.

Son olarak  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerin  $50^\circ\text{C}$ 'deki ilk-son kapasite değerleri ve kapasite kayıp değerleri Şekil 5.40'ta karşılaştırılmıştır. En iyi pil performansını diğer sıcaklıklarda olduğu gibi  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$  örneği olmuştur.

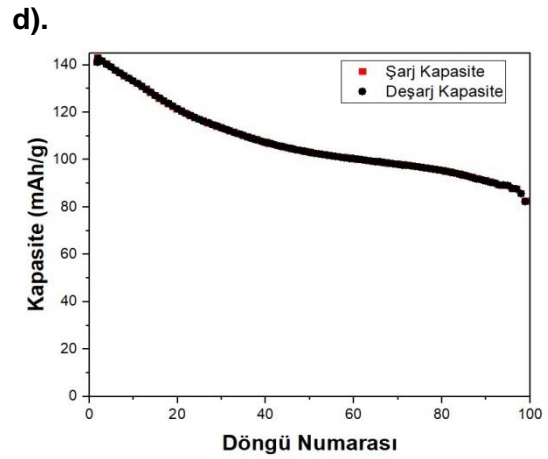
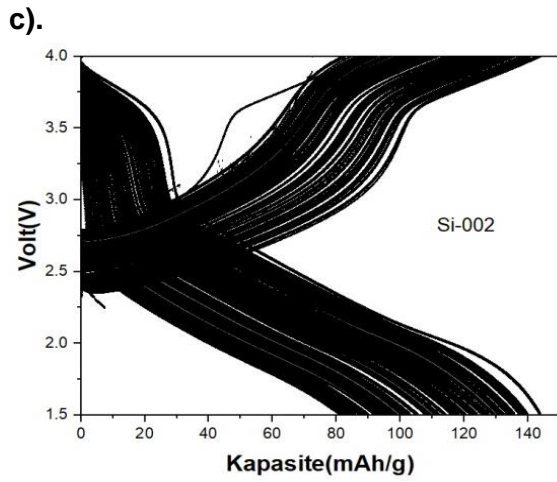
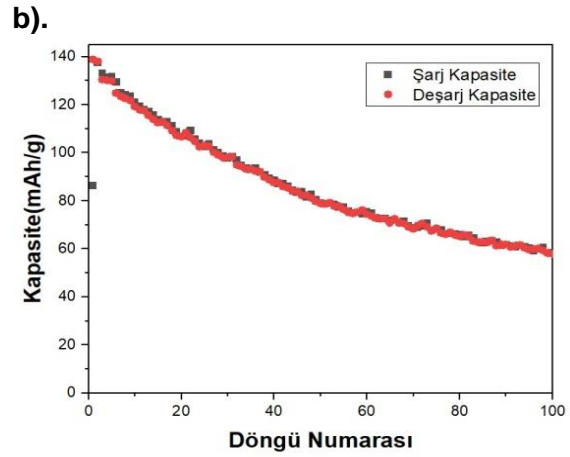
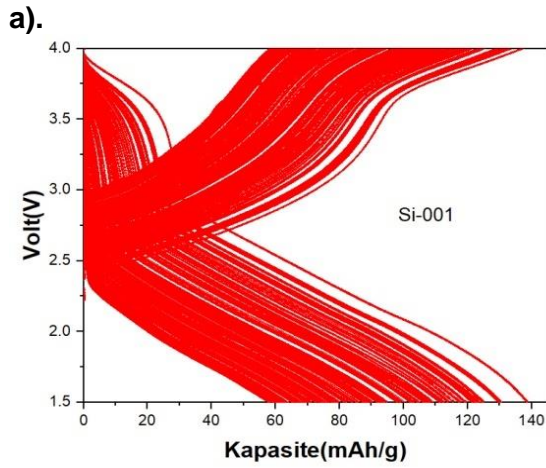


**Şekil 5.40.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin  $50^\circ\text{C}$ 'de ilk kapasite ve 100 döngü sonundaki kapasite değerleri ve kapasite kayıp oranları.

Ti-katkılı  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örnekler incelendiğinde saf örneğe Ti katkılmasıyla katotların hem kapasitelerinin yükseldiği hem de kapasitelerinin oldukça iyi bir düzeyde stabile olduğu görülmektedir. Özellikle  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$  örneğinin bu malzemede kapasiteyi artıran bir role sahip olduğu bulunmuştur.

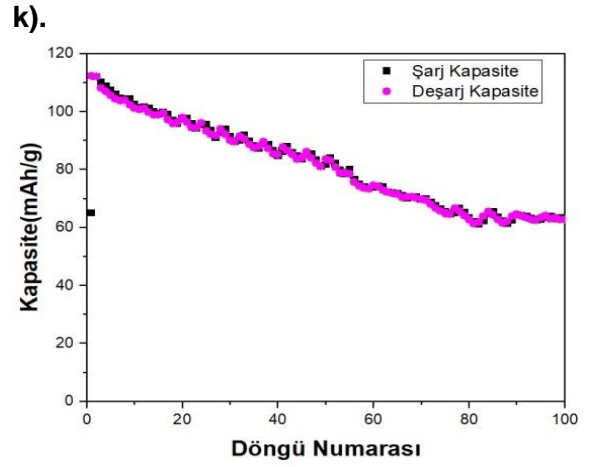
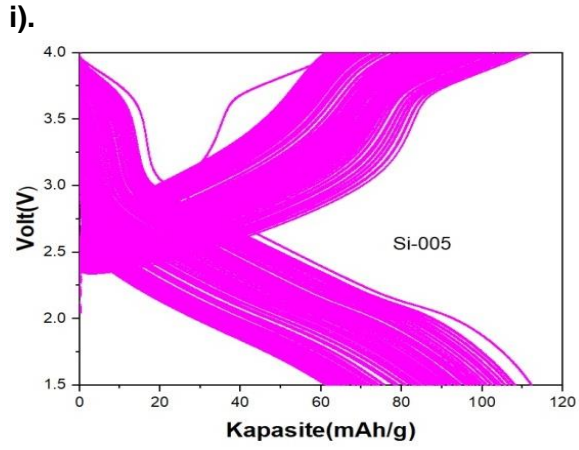
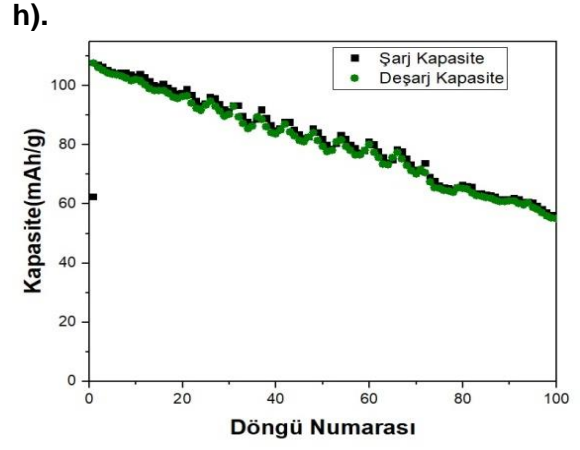
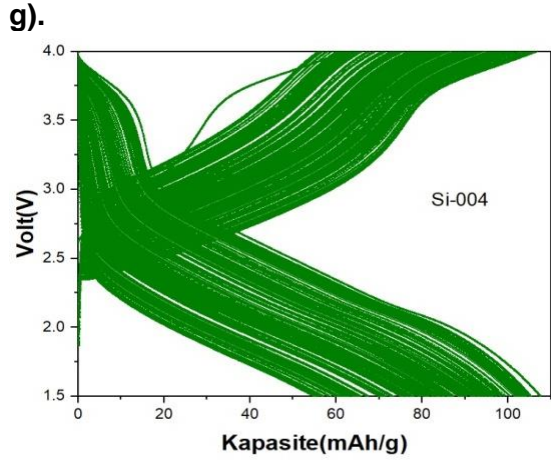
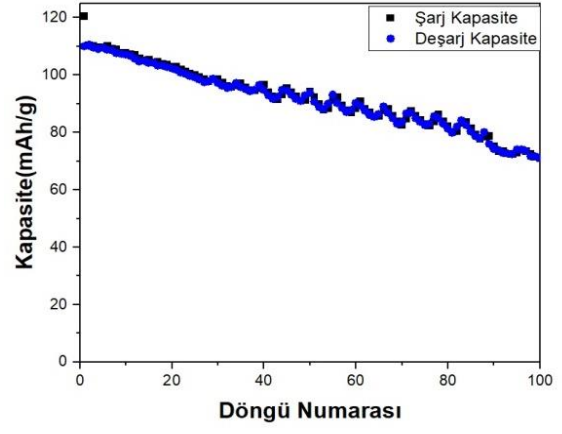
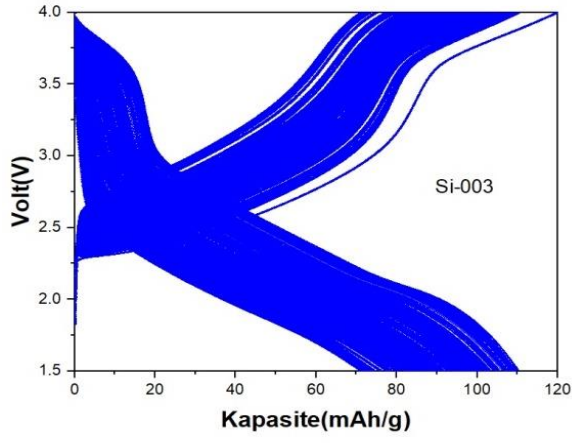
### 5.5.3. Si Katkılı $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ Pillerin Galvanostatik Performans Analizleri

Cr2032 pil hücresi haline getirilen Si katkılı  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerin pil performansları incelenmiştir. Si katkılı olarak üretilen katotlar kullanılarak üretilen pil hücrelerinin C/3-hızında 100 döngülük şarj-deşarj kapasiteleri Şekil 5.41'de verilmektedir.



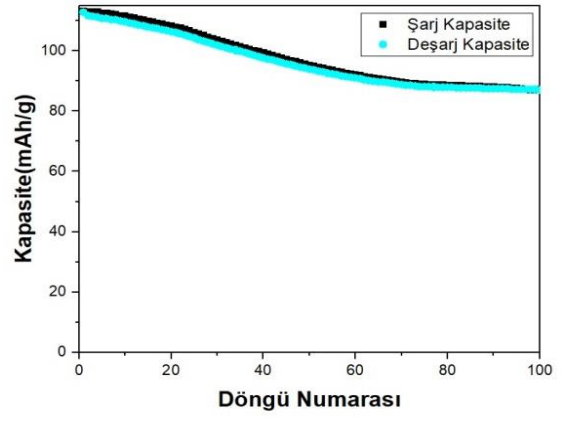
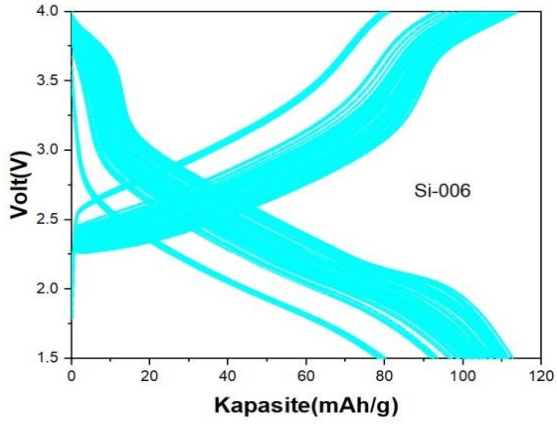
e).

f).

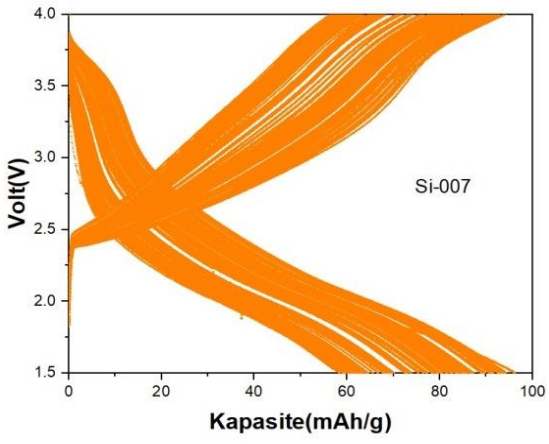


l).

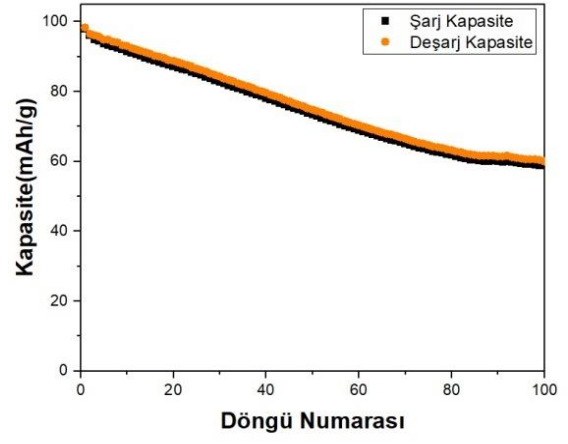
m).



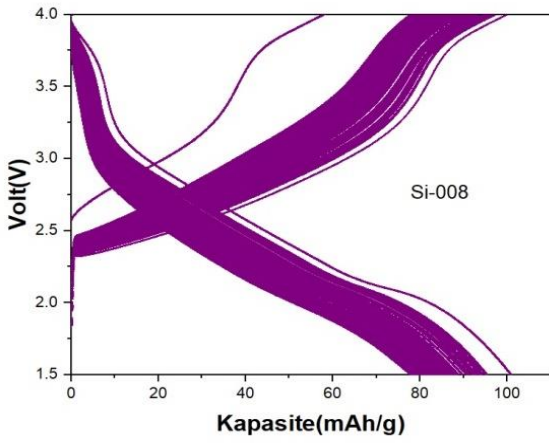
n).



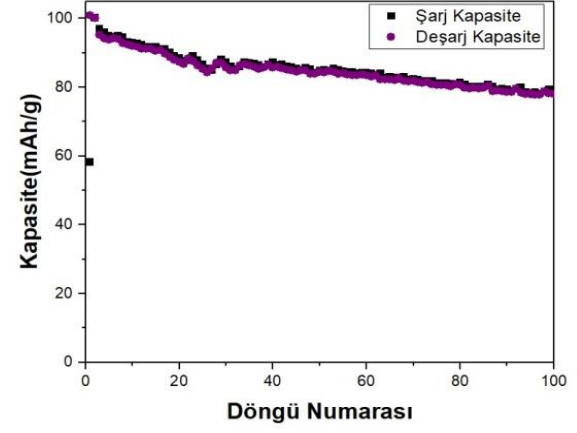
o).



p).

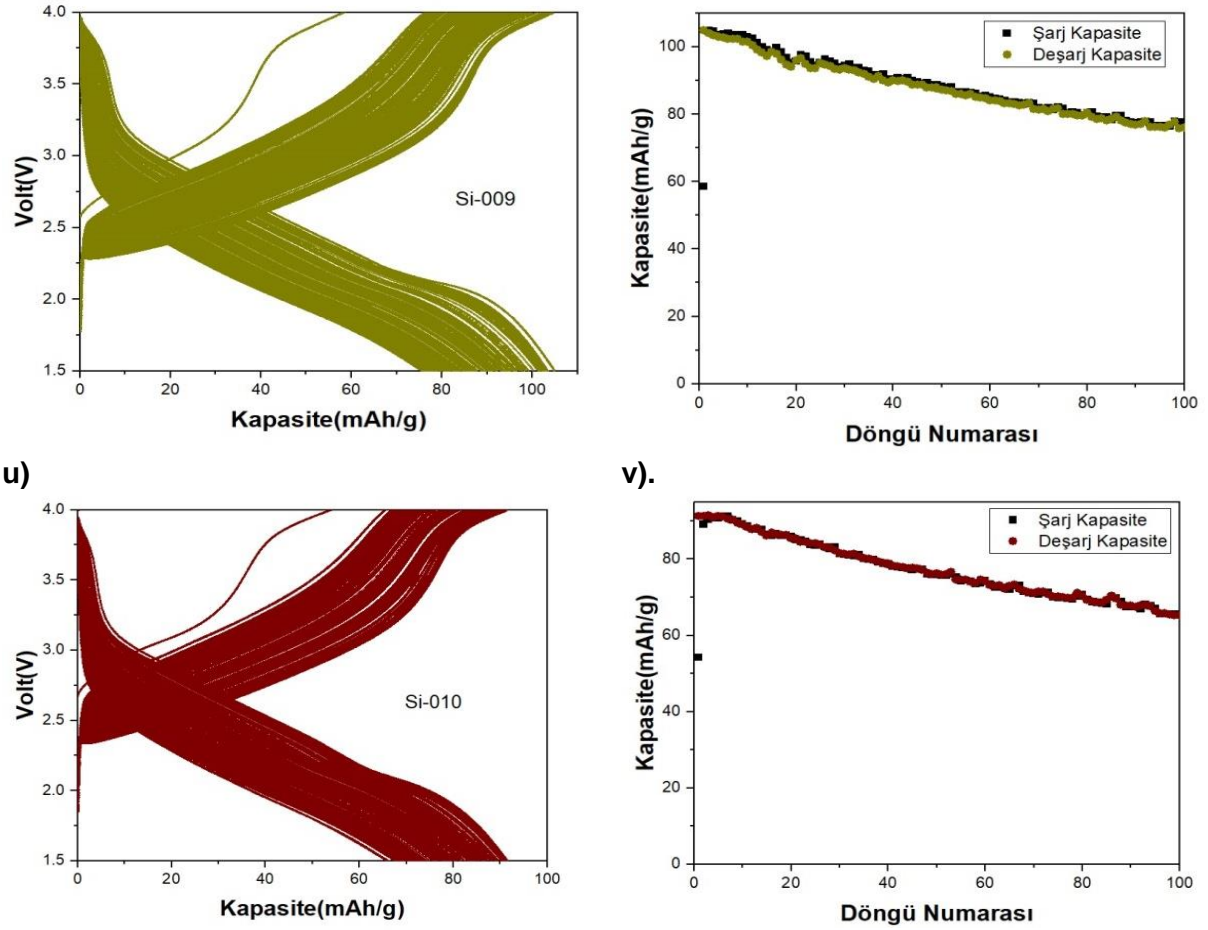


r).



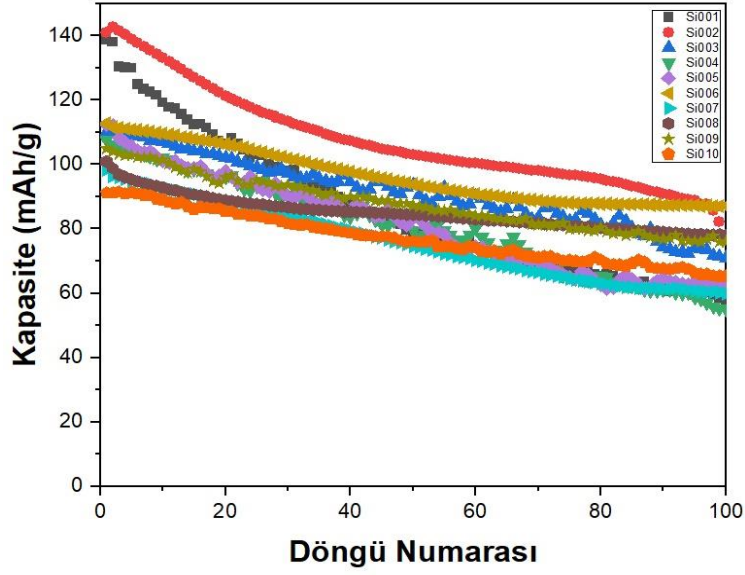
s).

t).

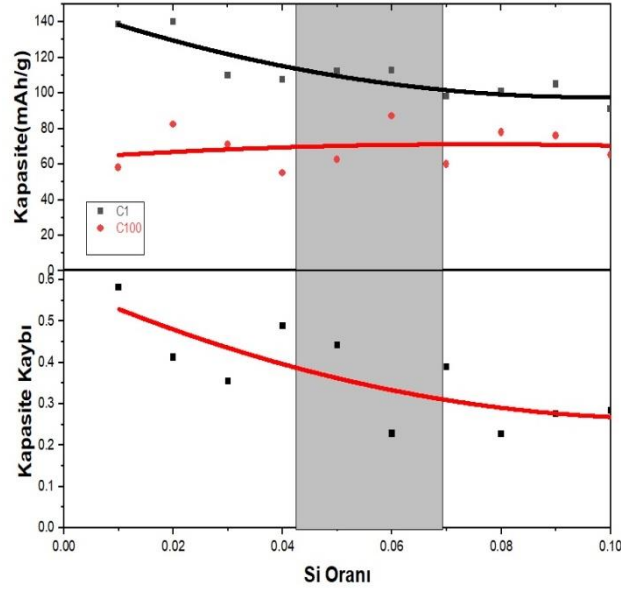


**Şekil 5.41.** sırası ile a), c), e), g), i), l), n), p), s) ve u)  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin 1.5-4.0 V aralığında C/3 tarama hızında 100 döngülük voltaj - deşarj kapasiteleri ve b), d), f), h), k), m), o), n), t) ve v) grafikleri bu pillere ait kapasite-döngü sayısı grafiklerini göstermektedir.

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin oda sıcaklığında 100 döngülük pil performansları incelenmiş ve bu sonuçlara göre en yüksek ilk deşarj kapasitesi 140 mAh/g ile  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.48}\text{Si}_{0.02}\text{O}_2$  olur iken en düşük deşarj kapasitesiyle 92 mAh/g ile  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}\text{Si}_{0.10}\text{O}_2$  örneği olmuştur. Fakat en iyi pil performansını 113 mAh/g gibi yüksek bir kapasite ve %78 kapasite tutma oranı ile  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.44}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$  örneği göstermiştir. Şekil 5.42'de de görüldüğü gibi Si katkılmasıyla kapasite stabilite katkısız  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğine göre daha fazladır. Bunun nedeni ise Si katkısı arttıkça degradasyon (ayrışma) oranı da arttığından (Bini vd., 2018) kapasitelerde bir düşüş ve stabilite görülmektedir. Yapısal inceleme çalışmalarında Si iyonların grainler arasında kaldığı bulunmuştur. Dolayısı ile aslında Si iyonlarının iletkenliği artırıcı bir role sahip olma durumu söz konusudur. Bu durumda stabilitenin artışı olarak karşımıza çıkabilmektedir.



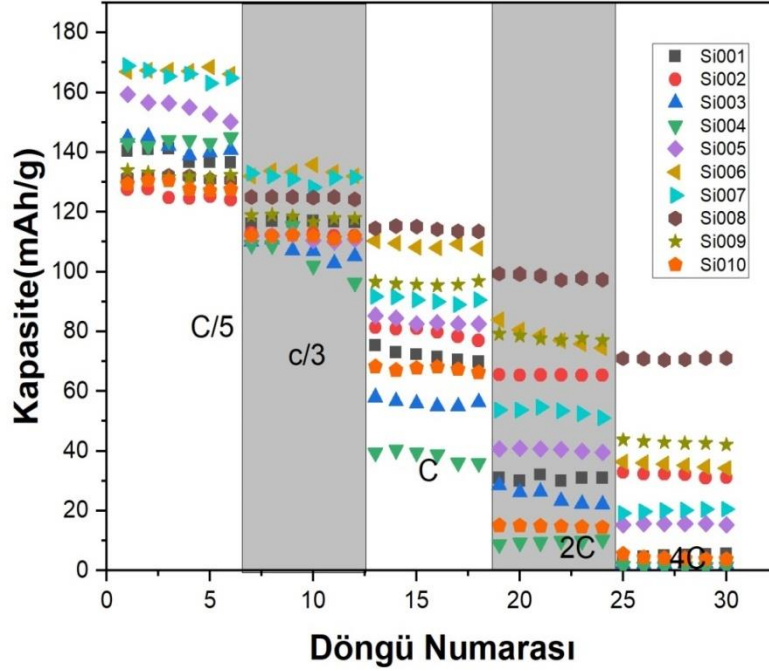
**Şekil 5.42.** Oda sıcaklığındaki  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin 100 döngülük kapasite grafikleri.



**Şekil 5.43.** Oda sıcaklığındaki  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin Si katkılmasına göre kapasite ve kapasite kayıp oranları.

Katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin ilk deşarj kapasiteleri, 100 döngü sonundaki kapasiteleri ve kapasite kayıp oranları Şekil 5.43'te ayrıntılı olarak verilmiştir. Kapasite kayıp oranı Si katkılması arttıkça azaldığı görülmektedir. Fakat en az kapasite kayıp oranı  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.44}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$  örneğinde görülmüştür.

Şekil 5.44'te  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin C/5, C/3, C, 2C ve 4C tarama hızlarındaki kapasite değerleri verilmiştir. Düşük tarama hızlarında  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.44}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$  ve  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Si}_{0.07}\text{O}_2$  örnekleri oldukça yüksek kapasite değerleri göstermişlerdir. Fakat tarama hızı yükseldikçe bütün örneklerin kapasite değerleri azalmasına rağmen  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.42}\text{Si}_{0.08}\text{O}_2$  kapasitesinde oldukça az bir düşüşle çok iyi bir kapasite değeri göstermiştir.



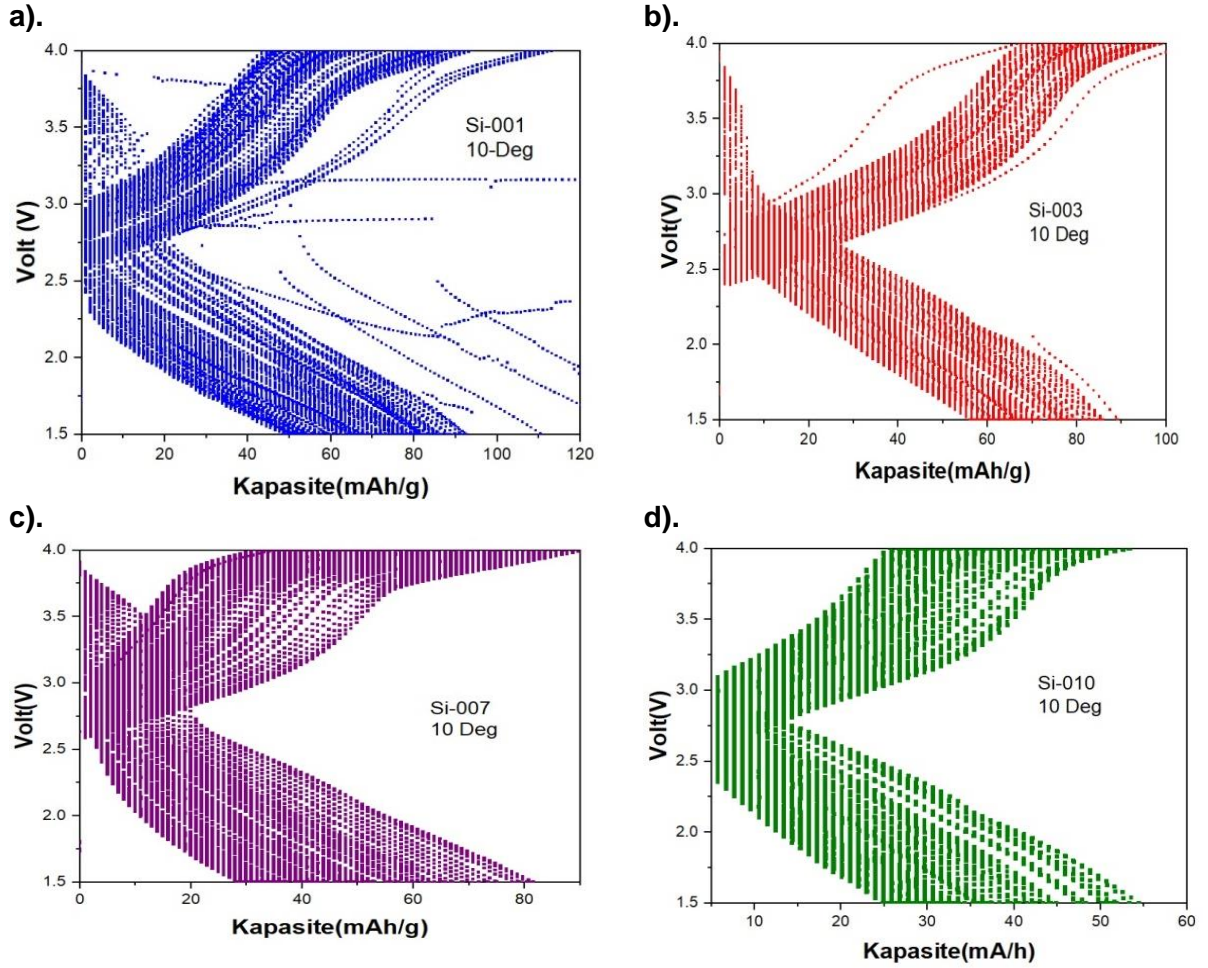
**Şekil 5.44.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin farklı tarama hızlarındaki kapasite değerleri.

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

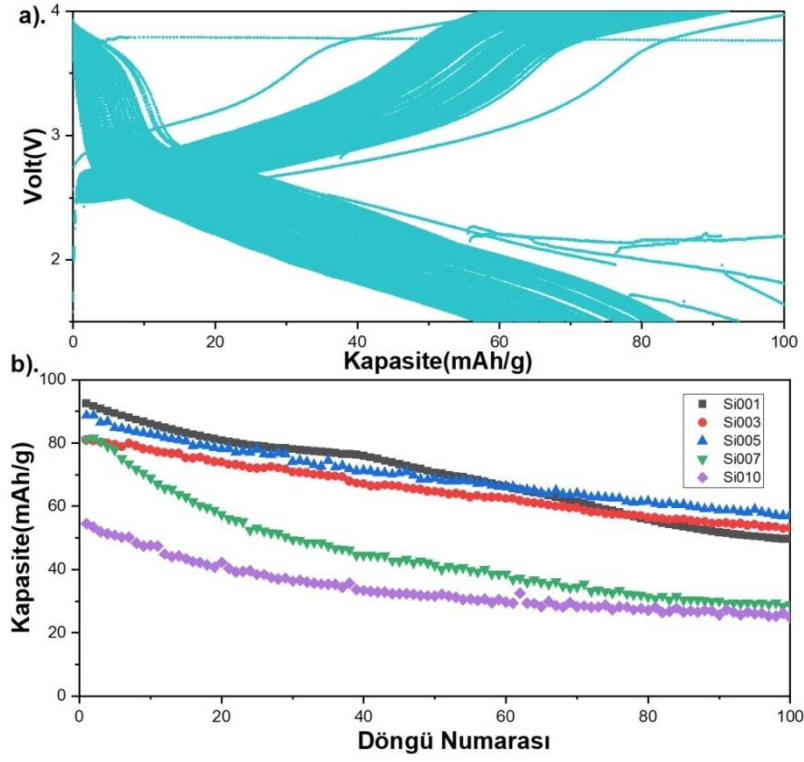
Şekil 5.45'te  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Si}_{0.03}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Si}_{0.07}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Si}_{0.10}\text{O}_2$  ve Şekil 4.46 a'da  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$  örneklerinin 10 °C'de C/2'de 100 döngülük şarj-deşarj kapasite değerleri verilirken Şekil 5.46. b'de 10 °C'de ölçümü alınan bütün bu örneklerindeşarj kapasiteleri karşılaştırılmıştır. 10 °C'de kapasite ölçümü alınan Si katkılı bütün örneklerin kapasitelerinde oda sıcaklığındaki ölçüme göre bir düşüş görülmüştür. Sıcaklığın azalması kimyasal reaksiyon hızını da azalttığından örneklerin pil kapasiteleri düşüş görülmüştür. Şekil 5.47'de ise 10 °C'deki  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerin ilkdeşarj kapasitesi, 100 döngü sonundakideşarj kapasitesi ve kapasite kayıp oranları karşılaştırılmıştır. Buradan da



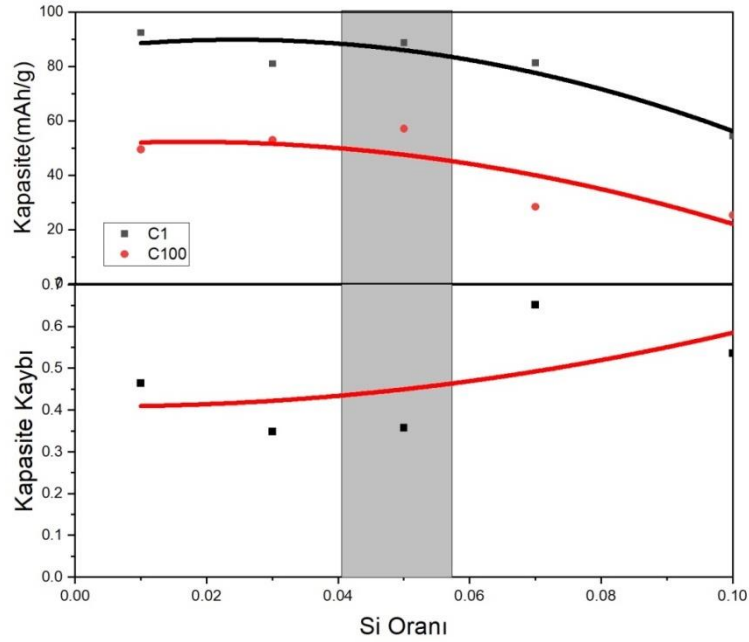
görüldüğü gibi en iyi pil performansını yüksek kapasitesi ve kapasite tutma oranı ile  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$  örneği olmuştur.



**Şekil 5.45.** a).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$ , b).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Si}_{0.03}\text{O}_2$ , c).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Si}_{0.07}\text{O}_2$ , d).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Si}_{0.10}\text{O}_2$  örneklerinin  $10^0$  C'de 1.5-4.0 V aralığında C/2 tarama hızında 100 döngülük voltaj - deşarj kapasiteleri.

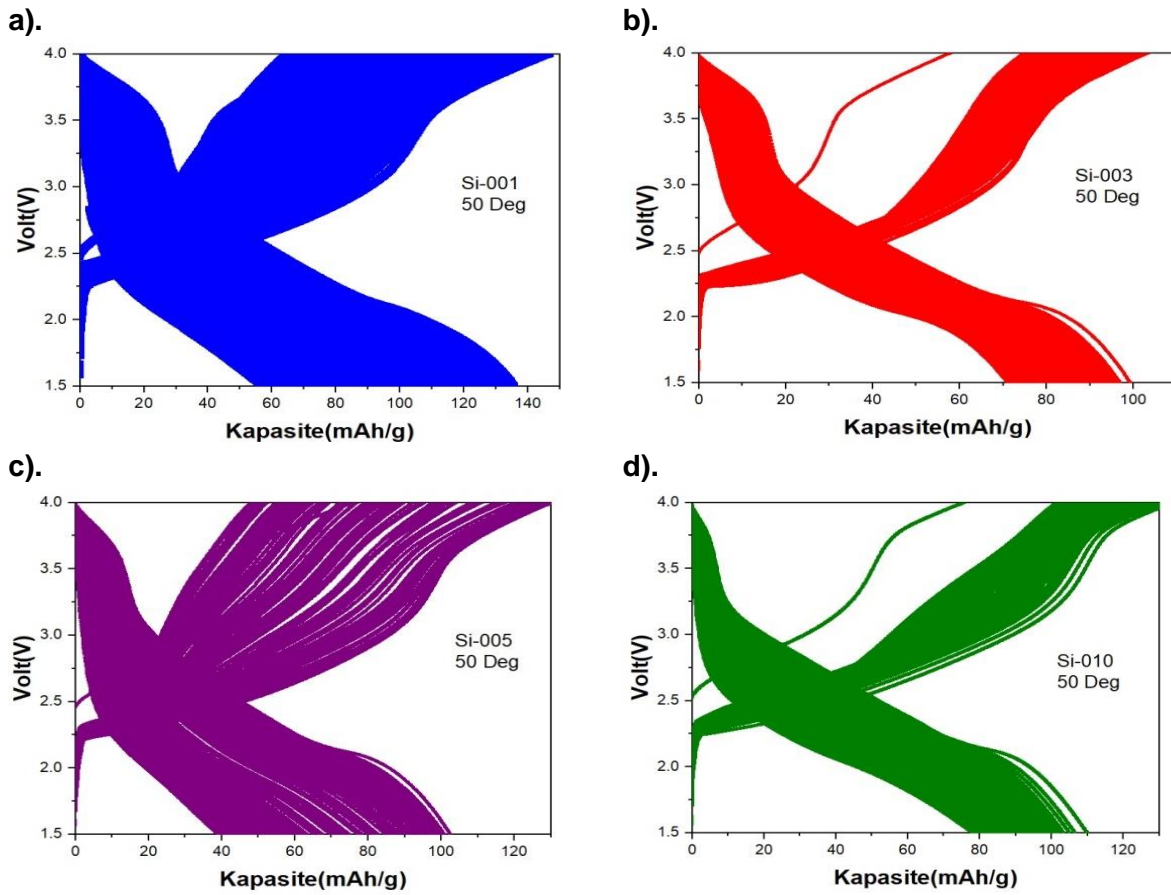


**Şekil 5.46. a).**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$  örneğinin C/2 ve  $10^\circ\text{C}$ 'de 100 döngülük kapasitesi.  
**b).**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin C/2 ve  $10^\circ\text{C}$ 'de Si katkılmasına göre kapasite grafikleri.

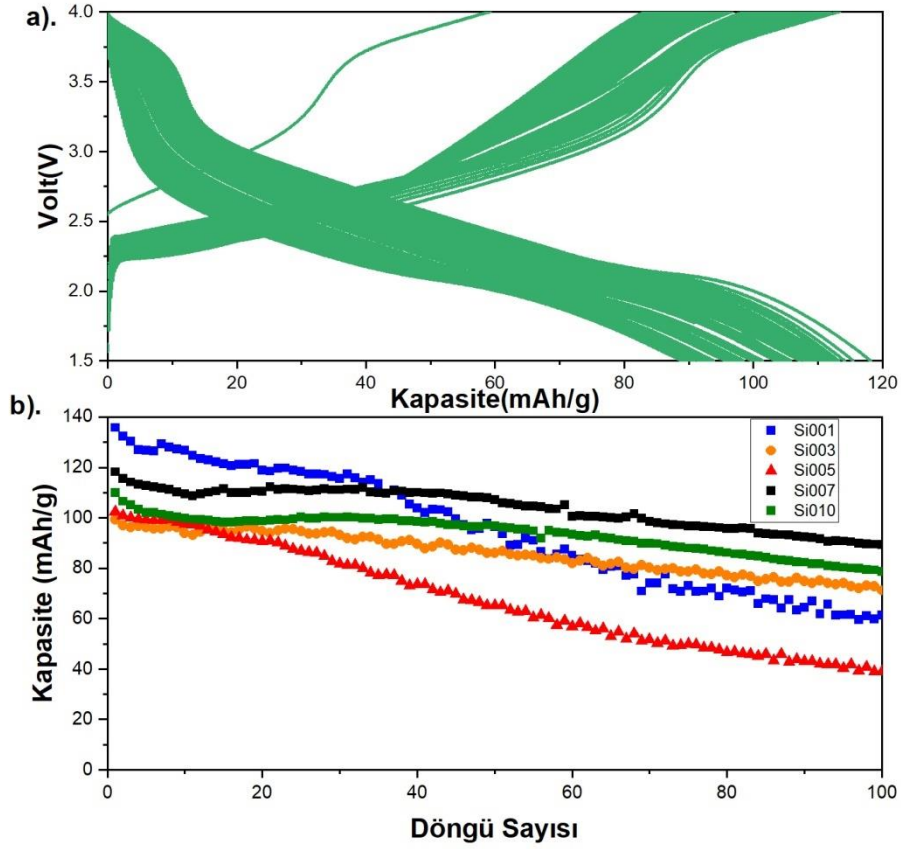


**Şekil 5.47.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin  $10^\circ\text{C}$ 'de ilk kapasite ve 100 döngü sonundaki kapasite değerleri ve kapasite kaybı oranları.

Son olarak  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerin  $50^\circ\text{C}$ 'de  $\text{C}/2$ 'de 100 döngüden sonra pil performansları incelenmiştir. Şekil 5.48'de  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Si}_{0.03}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Si}_{0.10}\text{O}_2$  örneklerin şarj-deşarj grafikleri verilirken Şekil 4.49. a'da  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Si}_{0.07}\text{O}_2$  örneğinin şarj-deşarj grafiğini ve Şekil 5.49. b'de bu örneklerindeşarj kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Bütün örneklerin ilk kapasiteleri oda sıcaklığındaki kapasitelerinde daha yüksektir. Bunun nedeni sıcaklığın artmasıyla kimyasal reaksiyonun hızının artmasından kaynaklanıyor. Fakat bu sıcaklığa maruz kaldıkça istenmeyen reaksiyonların artmasıyla da pil kapasitelerinde hızlı bir düşüş görülmüştür.

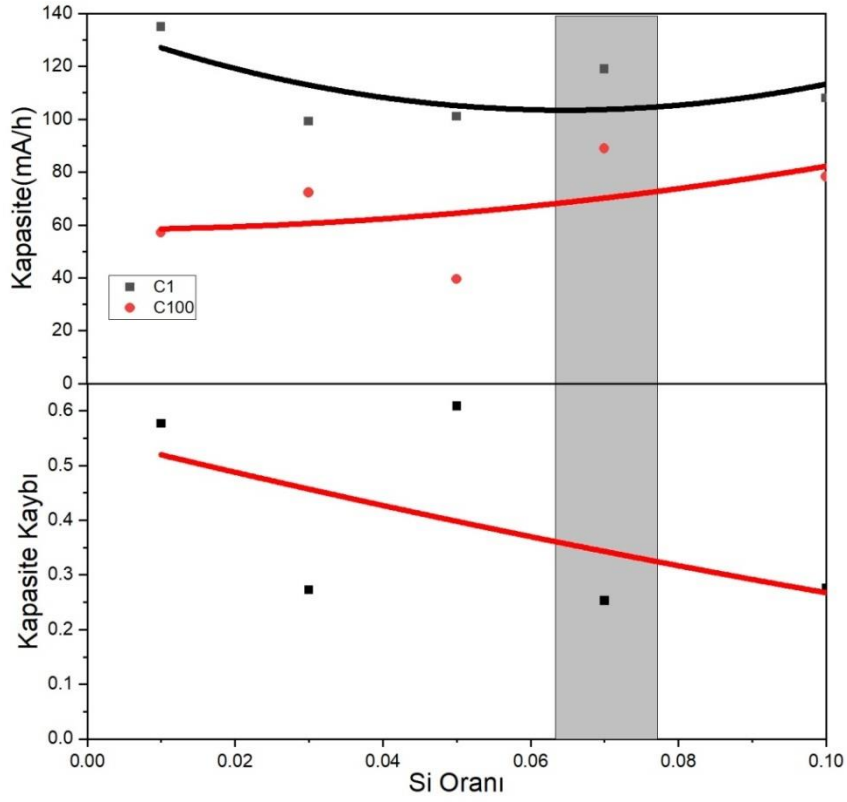


**Şekil 5.48.** a).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.49}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$ , b).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Si}_{0.03}\text{O}_2$ , c).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$ , d).  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.40}\text{Si}_{0.10}\text{O}_2$  örneklerinin  $50^\circ\text{C}$ 'de 1.5-4.0 V aralığında  $\text{C}/2$  tarama hızında 100 döngü voltaj -deşarj kapasiteleri.



**Şekil 5.49. a).**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Si}_{0.07}\text{O}_2$  örneğinin C/2 ve 50 °C'de 100 döngülük kapasitesi.  
**b).**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin C/2 ve 50 °C'de Si kapasite grafikleri.

Şekil 5.50'de  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin 50 °C'deki ilk deşarj kapasiteleri, 100 döngü sonundaki deşarj kapasiteleri ve kapasite kayıp oranları karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlara göre hem yüksek kapasitesiyle hem de 100 döngü sonundaki yüksek kapasite tutma oranıyla en iyi performansı  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_2$  örneği göstermiştir.



**Şekil 5.50.**  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$ ) örneklerinin  $50^\circ\text{C}$ 'de ilk kapasite ve 100 döngü sonundaki kapasite değerleri ve kapasite kaybı oranları.

Katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan Si katkılı  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ ) örneklerinin pil performansları incelenmiştir. Sonuç olarak en iyi pil performansını yüksek kapasitesi ve kapasite stabilitesi ile  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.44}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$  örneği göstermiştir. Bu çalışmanın amacı olan  $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  örneğinin kapasitesindeki hızlı düşüşün azaltılmasıydı. Si katkılmasıyla kapasite stabilitesi sağlanmıştır.

## 6. SONUÇ VE YORUM

Önerilen Proje kapsamında  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  katot malzemesinin Al, Ti ve Si iyonları ile Fe iyonlarının yer değiştirme etkisi hem yapısal özellikler açısından hem de elektrokimyasal özellikler açısından incelenmiştir. Sodyum bazlı elektrot malzemelerinin geliştirilmesi özellikle yakın gelecek için enerji depolama çalışmaları açısından büyük önem taşımaktadır. Bu açıdan çalışmada elde edilen sonuçların Na-iyon piller ile ilgili bilgi birikimi için önemli görülmektedir.

Proje kapsamında ilk olarak  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  elektrot malzemesinin üretim koşullarının optimizasyon çalışması yapılmıştır. Literatürde var olan çalışmalarda hem kullanılan yöntemin farklı olması hem de başlangıç materyallerinin farklılığı üretim koşulları üzerine ciddi etkileri olduğu görülmektedir. Proje kapsamında  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  kimyasalları başlangıç malzemesi olarak seçilmiş ve bu malzemeler stokiometrik olarak karıştırılarak ısıtılma işlemi yapılmadan önce DTA ve TG analizleri ile termal ve termogravimetrik özellikleri incelenmiştir. Bu ölçümler  $950^\circ\text{C}$  sıcaklığa kadar incelenmiştir. Literatür incelemesinde ise  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  malzemesinin üretim sıcaklığı  $900-1000^\circ\text{C}$  bandında olduğu görülmektedir. DTA analizlerinde ise  $900^\circ\text{C}$  civarındaki reaksiyonun  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  malzemesinin oluşumu için başlangıç sıcaklığı olduğu ortaya çıkarılmıştır. Proje kapsamında  $700$ ,  $800$ ,  $900$  ve  $1000^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda ve farklı sürelerde ısıtılma işlemi sıcaklıkları denenmiş ve  $1000^\circ\text{C}$  de 5 saat ısıtılma sonrası ani soğutma (kuenç işlemi) ile istenilen faz üretimlerinin optimum sıcaklık olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Üretilmesi hedeflenen saf malzemenin üretim optimizasyonundan sonra Fe iyonları ile Al, Ti ve Si iyonlarının yer değiştirme öngörüsü ile gerekli yapısal modifikasyonlar yapılarak katkı miktarı  $x=0.01-0.1$  arasında  $0.01$  adımlar ile her bir iyon değişimi için 10 farklı örnek olmak üzere toplamda saf kompozisyon ile birlikte 31 adet farklı kimyasal malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Proje önerisinde de öngörüldüğü gibi düşük miktarda iyonik değişimlerin elektrot malzemesinde Na-iyon hareketi (şarj/deşarj işlemi boyunca) sırasında kalan iskelet yapıda deformasyonun minimuma indirgenerek yüksek döngülerde yapısal kararlılığın artırılması üzerinedir. İyon yer değiştirme çalışmasında bütün katkı iyonları için  $x=0.1$  en yüksek katkı değerine kadar herhangi bir safsızlık gözlenmemiştir. Bu durum iyon yer değiştirmesinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Bununla birlikte özellikle Si katkılı örneklerde XRD kırınım deseninde  $30^\circ$  civarında yayvan bir yapının gözlenmesi yapı içerisinde amorf bir oluşması ihtimalini ortaya çıkarmaktadır. Dolayısı ile Si iyonlarında hem yer değiştirme ihtimali hem de yapı içerisinde farklı amorf faz bölgelerinin oluşma durumunu ortaya çıkarmaktadır.

Örneklerin FTIR analizlerinde katkı ile birlikte herhangi bir bağ yapısında değişimin olmadığı ve oluşabilecek mümkün bağ yapılarının da var olan pikler ile üst üste bindiği ortaya çıkarılmıştır. Bu durum iyon yer değiştirmesi işleminin başarılı bir şekilde oluştuğunu gösteren diğer bir deneysel sonuçtur.

Proje kapsamında üretilen örneklerin yüzeysel oluşumları SEM ile incelenmiş ve elde edilen SEM fotoğrafları ile hem tane oluşumları hem de tane boyutu analizleri yapılmıştır. Al ve Ti katkılı örneklerde tane boyutlarında çok az bir artış gözlenmiştir. Si katkılı örneklerde ise normal grain oluşumlarının yanında farklı faz bölgeleri gözlenmiştir. Bu durum XRD analizlerindeki amorf yapının kaynağı olarak öngörülmüştür. Yapılan çalışmada  $\text{SiO}_2$ 'nin bir kısmının yapı içerisinde amorf forma dönerek kaldığı sonucuna ulaşılmıştır.

Üretilen malzemelerin yapısal karakterizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra pil hücresi üretimleri gerçekleştirilmiştir. Proje kapsamında üretilen malzemeler Al-folyo üzerine kaplanarak elektrot haline getirilmiş ve CR2032 pil hücresi standartlarında hazırlanmıştır. Anot malzemesi olarak ise Na-metal kullanılmıştır. İlk olarak katkısız  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  pillerin CV ölçümleri 1.5-4 V arasında incelenmiş ve elde edilen CV eğrisinin literatürde var olan çalışmalarla örtüştüğü bulunmuştur. Daha sonra Al-katkılı pillerin CV ölçümleri incelendiğinde Saf  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  kullanılarak üretilen piller ile yaklaşık aynı grafikler elde edilmiştir. Bu durum hem Ti hem de Si katkılı pillerde de aynı şekildedir. Bu durum düşük oranda katılan iyonların kristal yapıda Na-iyonlarının etrafındaki kristal alanı çok etkilemeyerek Na-iyonlarının yapıdan çıkması ve tekrar yapıya dönmesi için gerekli enerjinin değişmediğini göstermektedir. Dolayısı ile aslında yapılan katkılamada yer değiştirme işleminin de başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Projenin başlangıç öngörüsünde de yapılan katkılama ile temel özelliklerin değiştirilmeden yerine getirilerek yapısal kararlılığın korunması olarak ortaya atılmıştı. CV ölçümleri bu durumu destekleyen bir sonuç vermiştir. Bilindiği üzere  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  P63mmc simetrisinde kristallenmektedir ve yapı içerisinde iki farklı Na iyon bölgesi bulunmaktadır. Temel beklenti olarak CV ölçümlerinde anodik ve katodik durumun her ikisi içinde iki farklı pik gözlenmesi gerekir. Lakin bu durum TM iyon yerinin yapı içerisinde aynı konumları kullanmasından dolayı farklı değerlerdeki Mn ve Fe iyonlarının +3 ve +4 değerlik almasından dolayı bir konumda 4 farklı olasılık oluşmasına neden olur bu durum ise Na iyonları etrafındaki kristal alanı direkt etkilediğinden Na iyonlarının buldukları konumdan ayrılmaları için gerekli enerjinin istatistiksel olarak değişmesine neden olmakta ve bu durumun CV ölçümlerinde geniş bir pik oluşturmasına neden olduğunu düşünmekteyiz. Benzer şekilde yapılan katkı elementinin değerlik ve iyonik hacim farkı da direkt olarak kristal

alanı etkileyeceğinden CV ölçümlerinde benzer bir sonucun elde edilmesi olası beklenti dâhilindedir.

Proje kapsamında Si, Ti ve Al katkılı üretilen katot malzemeleri kullanılarak oluşturulan Cr2032 pil hücreleri C/3-oranında şarj ve deşarj ölçümleri 100 döngü boyunca yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar her bir katkı dâhilinde ayrı incelenmiştir.

İlk olarak Al katkılı örnekler incelendiğinde en yüksek kapasite değeri  $x = 0.07$  katkılı pil için 134.3 mAh/g olarak elde edilmiştir. Kapasite kayıp değeri ise 0.23 olarak bulunmuştur. Fakat  $0.08 \geq x \geq 0.06$  Al katkısı için elde edilen değerler bir birlerine yakın olduğu için bu aralık Al katkılanması için uygun olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklığa bağlı performans analizleri ise C/2-hızında 10 ve 50°C de alınmıştır. Bu sıcaklık değerleri standart bir pilin nominal çalışma aralığının limitleri olduğu için seçilmiştir. Sıcaklığa bağlı performans analizlerindedeki en iyi sonuç  $x=0.07$  katkılı pillerde elde edilmiştir. 50°C de ölçülen pil performansının 10°C de ölçülen pil performansına göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu durum yüksek sıcaklıkta Na-iyonlarının difüzyon hızının artışı ile ilişkilidir. Bununla birlikte kapasite kaybı yüksek sıcaklıkta daha fazladır. Bu durum sıcaklık artışının pil performansını etkileyen bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır.

Ti-katkılı piller incelendiğinde oda sıcaklığındaki pil performans analizlerinde Al-katkılı pillerdeki gibi  $x=0.07$  katkı değerinde en iyi sonuç elde edilmiştir. Bununla birlikte  $x= 0.06-0.09$  aralığındaki performans değerleri benzer sonuçlar içerdiği için bu aralık Ti-katkılanması için idealdir. C/3-oranında en yüksek performans  $x=0.07$  için değeri 123.4 mAh/g olarak elde edilmiştir. Kapasite kaybı değeri ise 0.17 olarak bulunmuştur. Sıcaklığa bağlı ölçümlerde ise Al-katkılı örnekler ile benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Si katkılı örneklerde oda sıcaklığında en iyi performans değeri  $x=0.02$  değeri için elde edilmiştir. Bununla birlikte kapasite kaybının ortalama eğrisi Si katkısı ile azalmaktadır. Bu iki parametre birlikte düşünüldüğünde  $x= 0.05-0.07$  aralığı en iyi performans elde edilen aralık olarak bulunmuştur. Sıcaklığa bağlı ölçümler incelendiğinde 10°C'de  $x=0.05$  katkılı pil en iyi sonuçları verirken 50°C de ise  $x=0.07$  katkılı pilin en iyi sonucu verdiği bulunmuştur.

Üretilen pillerin C-hızı ölçümleri incelendiğinde Al- ve Si- katkılı pillerde C-oranı arttığında pil kapasite değer azalırken Ti-katkılı pillerde ise bu durum farklılık göstererek Ti katkılı örneklerde C-oranı düşük hızlarda ve yüksek hızlarda değişmiştir. Literatürde de bu duruma benzer sonuçlar mevcut olup Ti katkılanmasının yüksek akım uygulamalarında daha uygun olduğu bulunmuştur.





Sonuç olarak proje kapsamında yapılan çalışmada  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  katot malzemesinin performans sonuçları incelendiğinde Al ve Ti katkılamasının ümit vaat edici olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Na-iyon piller açısından incelendiğinde ümit vaat edici olarak görülmektedir. Elde edilen sonuçların daha da geliştirilerek bu tip pillerin ticarileşmesinde önemli bir mihenk taşı olarak görülmektedir. Projede elde edilen sonuçlar yeni çalışmalara ışık tutacağına inanılmaktadır.



## 7. KAYNAK

- Ahangaran F., Hassanzadeh A., Nouri S., 2013. "Surface modification of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  microsphere by silane coupling agent" *Ahangaran et al. International Nano Letters* 2013,3:23
- Al-Amin M., Dey S. C., Rashid T. U., Ashaduzzaman M., Shamsuddin S. M., 2016. "Solar Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Azo Dyes in Presence of Anatase Titanium Dioxide" *International Journal of Latest Research in Engineering and Technology (IJLRET)* ISSN: 2454-5031
- Bai Y., Zhao L., Wu C., Li H., Y. Li, Wu F., 2016. "Enhanced Sodium Ion Storage Behavior of P2-Type  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  Synthesized via a Chelating Agent Assisted Route" *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8: 2857–2865
- Barker M. G., Hooper A. J., 1973. "Preparation and X-ray powder diffraction patterns of the sodium vanadates  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ , and  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ " *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1513-1517
- Bini M., Boni P., Mustarelli P., Quinzeni I., Bruni G., Capsoni D., 2018. "Silicon-doped  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  as a high-voltage cathode for Li-ion batteries" *Solid State Ionics* 320 1–62
- Blesa M. C., Moran E., Leon C., Santamaria J., Torner J. D., Menendez N. 1999. " $\alpha$ - $\text{NaFeO}$ : ionic conductivity and sodium extraction" *Solid State Ionics* 126 81–87
- Carlier D., Cheng J. H., Berthelot R., Guignard M., Yoncheva M., Stoyanova R., Hwang B. J., Delmas C., 2011. "The P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  phase: structure, physical properties and electrochemical behavior as positive electrode in sodium battery" *Dalton Trans.*, 40, 9306
- Chamberland B. L., Porter S. K., 1988. "A Study on the Preparation and Physical Property Determination of  $\text{NaVO}_2$ " *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY* 73, 398-404
- Chen J., Zhong S., Zhang X., Liu J., Shi S., Hu Y., Wu L., 2017. "High performance of hexagonal plates P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  cathode material synthesized by an improved solid-state method" *Materials Letters* 202 21–24
- Chu S., Chen Y., Wang J., Dai J., Liao K., Zhou W., Shao Z. 2019. "A cobalt and nickel co-modified layered P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  with excellent cycle stability for high-energy density sodium-ion batteries" *Journal of Alloys and Compounds* 775 (2019) 383e392



Didier C., Guignardz M., Denage C., Szajwaj O., Ito S., Saadoune I., Darriet J. and Delmas C., 2011. “Electrochemical Na-Deintercalation from  $\text{NaVO}_2$ ” *Electrochemical and Solid-State Letters*,14(5) A75-A78

Ding C., Nohira T., Hagiwara R., 2017. “Charge-discharge performance of  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  positive electrode in an ionic liquid electrolyte at 90 °C for sodium secondary batteries” *Electrochim. Acta*. 231: 412-416

Dose W. M., Sharma N., Pramudita J. C., Brand H. E. A., Gonzalo E., Rojo T., 2017. “Structure–Electrochemical Evolution of a Mn-Rich P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$  Na-Ion Battery Cathode” *Chem. Mater.* 29, 7416–7423

Duffort V., Talaie E., Black R., Nazar L. F., 2015. “Uptake of in Layered P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ : Insertion of Carbonate Anions” *Chem. Mater.* 27, 2515-2524

Essehlil R., Yahiaa H. B., Aminb R., El-Mellouhia F., Belharouak I. 2020. “Selective sodium-ion diffusion channels in  $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$  positive electrode for Na-ion batteries” *Energy Storage Materials* 24 343–350

Fouassier C., Matejka G., Reau J.-M., Hagenmuller P., 1973. “Sur de Nouveaux Bronzes Oxygenes de Formule  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x < 1$ ). Le Systeme Cobalt-Oxygene-Sodium” *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY* 6, 532-537

Gonzalo E., Han M. H., Lopez del Amo J. M., Acebedo B., Casas-Cabanasa M., Rojo T., 2014. “Synthesis and characterization of pure P2- and O3- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as cathode materials for Na ion batteries” *J. Mater. Chem. A*, 2, 18523

Guan M., Chen J., Zhang X., Yang L., Wang B., Zhong S. (2019). “Yarn-ball-shaped P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  nanofibers prepared by magnetic-assisted electrospinning method as high-performance cathode material for Na-ion batteries” *Materials Letters* 254 24–27

Guo Z., Shin K., Karki A. B., Young D. P., Kaner R. B., Hahn H. T., 2009. “Fabrication and characterization of iron oxide nanoparticles filled polypyrrole nanocomposites” *J Nanopart Res* 11:1441–1452

Han M. H., Acebedo B., Gonzalo E., Fontecoba P. S., Clarke S., Saurel D., Rojo T. 2015 “Synthesis and Electrochemistry Study of P2- and O3-phase  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ ” *Electrochimica Acta* 182 1029–1036)



Jian Z., Yu H., Zhou H., 2013. “Designing high-capacity cathode materials for sodium-ion batteries” *Electrochemistry Communications* 34 215–218

Julien C. M., Massot M., 2004. “VIBRATIONAL SPECTROSCOPY OF ELECTRODE MATERIALS FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES III. OXIDE FRAMEWORKS” *Proceedings of the International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing"* 4 – 9 Sept. 2004, Sofia, Bulgaria

Kikkawa S., Miyazaki S., Koizumi M., 1986. “Deintercalated NaCoO<sub>2</sub> and LiCoO<sub>2</sub>” Copyright 6 1986 by Academic Press, Inc. 0022-4596/8

Kong W., Wang H., Sun L., Su C., Liu X., 2019. “Understanding the synergic roles of MgO coating on the cycling and rate performance of Na<sub>0.67</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> cathode” *Appl. Surf. Sci.* 2019; 497: 143814.

Konga W., Wang H., Sun L., Sua C., Liu X. 2019. “Under standing the synergic roles of MgO coating on the cycling and rate performance of Na<sub>0.67</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> cathode” *Applied Surface Science* 497 143814)

Kubota K., Komaba S., 2015. “Review—Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries” *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (14) A2538-A2550

Kuze S., Kageura J., Matsumoto S., Nakayama T., Makidera M., Saka M., Yamaguchi T., Yamamoto T., Nakane K., 2013. “Development of a Sodium Ion Secondary Battery” SUMITOMO KAGAKU 2013

Le V. T., Pham T. M., Doan V. D., Lebedeva O.E., Nguyen H. T., 2019. “Removal of Pb(ii) ions from aqueous solution using a novel composite adsorbent of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA/spentcoffee grounds” Taylor & Francis Group, LLC 2019.1565770

Li W., Wang Y., Hu G., Peng Z., Cao Y., Zeng Y., Du K., 2019. “Ti-doped NaCrO<sub>2</sub> as cathode materials for sodium-ion batteries with excellent long cycle life” *Journal of Alloys and Compounds* 779 147e155148

Liang J., Wei D., Cheng Q, Zhu Y., Li X., Fan L., Zhang J., Qian Y., 2014. “Cycling of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorice as an Anode through Electrochemical Porousness and the Solid–Electrolyte Interphase Thermolysis Approach” *ChemPlusChem* 2014, 79, 143 – 150143

- Lin-Qin M., Yong-Sheng H., Li-Quan C., 2015. “New layered metal oxides as positive electrode materials for room-temperature sodium-ion batteries” *Chin. Phys. B* Vol. 24, No. 3 038202
- Liu C., Shih K., Gao Y., Li F., Wei L., 2012. “Dechlorinating transformation of propachlor through nucleophilic substitution by dithionite on the surface of alumina” *J Soils Sediments* 12:724–733
- Ma X., Chen H., Ceder G., 2011. “Electrochemical Properties of Monoclinic  $\text{NaMnO}_2$ ” *J. Electrochem. Soc.* 158(12): A1307-A1312
- Maazaz A., Delmas C., Hagemuller P., 1983. “A study of the  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$  system by electrochemical deintercalation” . *Incl. Phenom.*, 1 (1), pp. 45-51
- Mendiboure A., Delmas C., Hagemuller P., 1985. “Electrochemical intercalation and deintercalation of  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  bronzes” *J. Solid State Chem.*, 57 (3), pp. 323-331
- Moez I., Jung H.G., Lim H.D., Chung K.Y., 2019. “Presodiation Strategies and Their Effect on Electrode-Electrolyte Interphases for High-Performance Electrodes for Sodium-Ion Batteries” *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11: 41394–41401.
- Mortemard de Boisse B., Carlier D., Guignard M., Delmas C., 2013. “Structural and Electrochemical Characterizations of P2 and New O3- $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$  Phases Prepared by Auto-Combustion Synthesis for Na-Ion Batteries” *J. Electrochem. Soc.* 160: A569.
- Nayak D., Sarkar T., Chaudhary N. V. P., Bharadwaj M. D., Ghosh S., Adyam V., 2017. “Electrochemical properties and first-principle analysis of  $\text{Na}_x[\text{M}_y\text{Mn}_{1-y}]\text{O}_2$  (M=Fe, Ni) cathode” *J Solid State Electrochem* 10008-017-3850-6
- Nayak D., Sarkar T., Chaudhary N. V. P., Bharadwaj M. D., Ghosh S., Adyam V., 2018. “Electrochemical properties and first-principle analysis of  $\text{Na}_x[\text{M}_y\text{Mn}_{1-y}]\text{O}_2$  (M = Fe, Ni) cathode” *Journal of Solid State Electrochemistry* 22:1079–1089
- Naderi H. R., Ganjali M R., Norouzi P., 2016. “The Study of Supercapacitive Stability of  $\text{MnO}_2/\text{MWCNT}$  Nanocomposite Electrodes by Fast Fourier Transformation Continues Cyclic Voltammetry” *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 4267 – 4282



Nigam B., Mittal S., Prakash A., Satsangi S., Mahto P. K., Swain B. P., 2018. “Synthesis and characterization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for nanofluid applications-a review” *Mater. Sci. Eng.* 377, 012187

Ni'mah Y. L., Cheng J.-H., Cheng M.-Y., Su W.-N., and Hwang B.-J., 2018. “Improvement of Cycling Performance of  $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Cathode by PEDOT/PSS Surface Coating for Na Ion Batteries” *Indones. J. Chem.*, 18 (1), 127 – 136

Ren L., Qiu H., Qin W., Zhang M., Li Y., Wei P., 2018. “Inhibition mechanism of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in fine cassiterite flotation using octanohydroxamic acid” *R. Soc. open sci.* 5:180158

Ribeiro V. G. P., Barreto A. C. H., Denardin J. C., Mele G., Carbone L., Mazzetto S.E., Sousa E. M. B., Fechine P. B. A., 2013. “Magnetic nanoparticles coated with anacardic acid derived from cashew nut shell liquid” *J Mater Sci* 48:7875–7882

Park J., Park G., Kwak H. H., Hong S.-T., Lee J.-W., 2018. “Enhanced Rate Capability and Cycle Performance of Titanium Substituted P2-Type  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  as a Cathode for Sodium-Ion Batteries” *ACS Omega* 3, 361–368

Pontiroli D., Scaravonati S., Sidoli M., Magnani G., Fornasini L., Milanese C., Riccò M., 2019. “Fullerene mixtures as negative electrodes in innovative Na-ion batteries” *Chemical Physics Letters* 731 136607

Shannon R. D., 1976. “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”. *Acta Crystallogr A.* 32 (5): 751–767.

Su H., Jaffera S., Yu H., 2016. “Transition metal oxides for sodium-ion batteries” *Energy Storage Materials* 5 116–131

Sui Y., Hao Y., Zhang X., Zhong S., Chen J., Li J., Wu L., 2020. “Spray-drying synthesis of P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  with improved electrochemical properties” *Advanced Powder Technology* 31 190–197

Takahashi Y., Gotoh Y., Akimoto J., 2003. “Single-crystal growth, crystal and electronic structure of  $\text{NaCoO}_2$ ” *Journal of Solid State Chemistry* 172 22–26



- Talaie E., Duffort V, Smith H. L., Fultz B., Nazar L. F., 2015 “Structure of the high voltage phase of layered P2-Na<sub>2/3</sub>Z[Mn<sub>1/2</sub>Fe<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub> and the positive effect of Ni substitution on its stability” *Energy Environ. Sci.*, 8, 2512—2523)
- Uppuluri R., Gupta A. S., Rosasa A. S., Mallouk T. E., 2018. “Soft chemistry of ion-exchangeable layered metal oxides” *Chem. Soc. Rev.*, 47, 2401
- Vassilaras P., Ma X., Li X. and Ceder G., 2013. “Electrochemical Properties of Monoclinic NaNiO<sub>2</sub>” *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (2) A207-A211
- Viswanatha R., Kishore B., Bharath U., Munichandraiah N., 2018. “Communication— Electrochemical Investigation of Plate-Like Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> for Sodium Ion Cathode” *J. Electrochem. Soc.* 165: A263–A265
- Wang H., Yang B., Liao X.-Z., Xu J., Yang D., He Y.-S., Ma Z.-F., 2013. “Electrochemical properties of P2-Na<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub> cathode material for sodium ion batteries when cycled indifferent voltage ranges” *Electrochimica Acta* 113 200–204
- Wang H., Gao R., Li Z., Sun L., Hu Z., Liu X., 2018. “Different Effects of Al Substitution for Mn or Fe on the Structure and Electrochemical Properties of Na<sub>0.67</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> as a Sodium Ion Battery Cathode Material” *Inorg. Chem.* 57, 5249–5257
- Wang Y., Zhang K., Ren S., Li C., Huang X., Yang Z., 2019. “Net-Y as a high performance electrode material for Na-ion battery” *Chemical Physics Letters* 734 136733
- Wei K., Kim B.-S., Kim I.-S., 2011. “Fabrication and Biocompatibility of Electrospun Silk Biocomposites” *Membranes*, 1, 275-298
- Wu S.-H., Chou H.-C., Pan R.-N., Huang Y.-H., Horng J.-J., Chi J.-H., Shu C.-M., 2012. “Thermal hazard analyses of organic peroxides and inorganic peroxides by calorimetric approaches” *J Therm Anal Calorim* 109:355–364
- Wu D., Li X., Xu B., Twu N., Liub L., Ceder G., 2015. “NaTiO<sub>2</sub>: a layered anode material for sodium-ion batteries” *Energy Environ. Sci.*, 8, 195–202 | 195
- Yabuuchi N., Yoshida H., Komaba S., 2012. “Crystal Structures and Electrode Performance of Alpha-NaFeO<sub>2</sub> for Rechargeable Sodium Batteries, *Electrochemistry*” 80(10), 716-719



Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S., 2014. “Research Development on Sodium-Ion Batteries” *Chem. Rev.* 114, 11636–11682

Yuan A., Wang X., Wang Y., Hu J., 2009. “Textural and capacitive characteristics of MnO<sub>2</sub> nanocrystals derived from a novel solid-reaction route” *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1021–1026

Xu J., Chou S.L., Wang J.L., Liu H.K., Dou S.X., 2014. “Layered P2-Na<sub>0.66</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material for Rechargeable Sodium-Ion Batteries” *ChemElectroChem.* 1: 371-374

Zhao J., Xu J., Lee D. H., Dimov N., Meng Y. S., Okada S., 2014. “Electrochemical and thermal properties of P2-type Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub> for Na-ion batteries” *Journal of Power Sources* 264 235e239

Zhang R., Lu Z., Yang Y., Shi W., 2018. “First-principles investigation of the monoclinic NaMnO<sub>2</sub> cathode material for rechargeable Na-ion batteries” *Current Applied Physics* 18 1431-1435

Zhang R., Cui Y., Fan W., He G., Liu X., 2019. “Ambient stable Na<sub>0.76</sub>Mn<sub>0.48</sub>Ti<sub>0.44</sub>O<sub>2</sub> as anode for Na-ion battery” *Electrochimica Acta* 295 181e186



**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. SERDAR ALTIN
Proje No:	119M169
Proje Başlığı:	Şarj edilebilir Piller için Çevre Dostu ve Düşük Maliyetli Na,Fe Bazlı Yeni Elektrotların Araştırılması ve Sıcaklığa Bağlı Pil Performanslarının Belirlenmesi
Proje Türü:	1002 - Hızlı Destek
Proje Süresi:	12
Araştırmacılar:	CANAN AKSU CANBAY
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İNÖNÜ Ü. FEN-EDEBİYAT F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/09/2019 - 01/09/2020
Onaylanan Bütçe:	45000.0
Harcanan Bütçe:	43448.32
Öz:	<p>Proje çalışmasında <math>\text{Na}_0.67\text{Mn}_0.5\text{Fe}_0.5\text{-xMxO}_2</math> sisteminde Fe elementi yerine belli oranlarda (<math>x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10</math>) <math>M= \text{Al, Ti ve Si}</math> elementleri ayrı ayrı katkılanmıştır. Örneklerin üretimleri katı hal reaksiyon yöntemi modifiye edilerek 1000 <math>^{\circ}\text{C}</math>'de ani soğutma işlemi ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Üretilen örneklerin yapısal özellikleri XRD, FTIR ve SEM analizleri yapılarak incelenmiştir. Üretilen örneklerin kristal örgü parametreleri ise GSAS-II programı kullanılarak hesaplanmıştır.</p> <p>Başarılı bir şekilde üretilen <math>\text{Na}_0.67\text{Mn}_0.5\text{Fe}_0.5\text{-xMxO}_2</math> (<math>M = \text{Al, Ti, Si}</math>) (<math>x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10</math>) katotları kullanılarak Cr2032 pil hücreleri üretilmiştir. Bu pillerin elektrokimyasal pil performansları için CV, kapasite ölçümleri ve C-rate ölçümleri alınmıştır. Üretilen örneklerin kapasite ölçümleri 1.5-4 V aralığında C/3 hızında 100 döngülük şarj/deşarj ölçümleri alınmıştır. Ayrıca CR2032 hücrelerin sıcaklığa bağlı performans ölçümleri pillerin optimum çalışma aralığı olan 10 ve 50<math>^{\circ}\text{C}</math> sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilmiştir.</p> <p>Yapılan pil performans analizlerinde Al, Ti ve Si katkılmasıyla üç farklı sistemde incelenen bu örneklerin her birinin katkısız malzemeye göre ayrı avantajları olduğu görülmüştür. Al katkılması yapılan örneklerde en iyi kapasite ölçümü 134.3 mAh/g ile <math>x=0.07</math> katkılı örneği 10 <math>^{\circ}\text{C}</math>'de ve 50 <math>^{\circ}\text{C}</math>'de oldukça iyi bir pil performansı olduğu bulunmuştur. Ti katkılı örneklerde en iyi pil performansını 128 mAh/g ile <math>x=0.01</math> katkılı örnek olurken en iyi kapasite stabilitesini % 82 kapasite tutma oranıyla <math>x=0.08</math> katkılı örnek olmuştur. Si katkılması yapılan örneklerde ise oda sıcaklığındaki en iyi kapasiteyi 140 mAh/g ile <math>x=0.02</math> olurken 10 <math>^{\circ}\text{C}</math>'de <math>x=0.05</math>, 50 <math>^{\circ}\text{C}</math>'de ise <math>x=0.07</math> olmuştur. Genel olarak baktığımızda Al, Ti ve Si katkılmasıyla katkısız örneğe göre pil performanslarının arttığı bulunmuştur.</p>
Anahtar Kelimeler:	Na-iyon, $\text{Na}_0.67\text{Mn}_0.5\text{Fe}_0.5\text{O}_2$ , Al-katkılama, Ti-katkılama, Si-katkılama
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- An investigation of the improvement in energy storage performance of $\text{Na}_{(2/3)}\text{Mn}_{(1/2)}\text{Fe}_{(1/2)}\text{O}_{(2)}$ by systematic Al-substitution (Makale - Diğer Hakemli Makale),