

Araştırma Makalesi / Research Article

Sodyum-iyon Pillerde Kullanılan MnFe-Bazlı Katotlarda Ni Etkisinin Araştırılması

Burcu KALYONCUOĞLU^{1*}, Serdar ALTIN², Metin ÖZGÜL^{3,4}

^{1*} Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye,
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3758-7111>, bkalyoncuoglu@aku.edu.tr

² İnönü Üniversitesi, Fen-Edabiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Malatya, Türkiye,
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4590-907X>, serdar.altin@inonu.edu.tr

³ Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye,
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4273-5868>, metinozgul@aku.edu.tr

⁴ Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM), Afyonkarahisar, Türkiye,
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4273-5868>, metinozgul@aku.edu.tr

Geliş/ Received: 26.06.2024;

Revize/Revised: 02.11.2024

Kabul / Accepted: 14.12.2024

ÖZET: P2-NaMnO₂ tabakalı metal oksit katot malzemeleri şarj edilebilir piller için yüksek kapasiteli ve ucuz bir pil malzemesi olarak bilinmektedir. Ancak Na⁺ iyonlarının interkalasyonu sırasında oluşan “Jahn-Teller bozulması” uygulamalarda kısıtlamalara neden olmaktadır. Yapılan çeşitli katkılama ile bu bozulmaların baskılandığına dair çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada, x=0-0.5 mol% aralığında değişen oranlarda Ni katkı ile katı hal sentezi yöntemi ile Na_{0.67}Mn_{0.5-x}Ni_xFe_{0.43}Al_{0.07}O₂ kompozisyonlarında katot malzemesi tozları üretildi. Üretilen örneklerin mikro yapı incelemeleri için SEM, kristal yapı tayini için XRD ve bağ türlerinin tespiti için FTIR analizleri ile yapısal karakterizasyonları gerçekleştirildi. İncelenen örnekler arasında en düşük BET yüzey alanı katkısız kompozisyonda gözlemlenmiştir. Üretilen katotların elektrokimyasal analizleri için Na_{0.67}Mn_{0.5-x}Ni_xFe_{0.43}Al_{0.07}O₂/sodyum metali ile hazırlanan CR2032 düğme pil hücreleri kullanıldı. Oluşturulan hücrelerin CV, EIS ve kapasite ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Hücrelerin en yüksek kapasitesi katkısız örneklerde C/3 ve C/20 hızlarında sırasıyla 172 mAh/g ve 203 mAh/g olarak bulundu. Ni'in Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.43}Al_{0.07}O₂ içindeki içeriğinin artmasıyla Na tabakaları arasındaki mesafenin azaldığı görülmüştür. Bu durumun kristal yapıdaki Mn ve onunla yer değiştiren Ni iyonlarının iyonik yarıçaplarındaki farklılıktan kaynaklandığı söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Yeni nesil piller, Sodyum-iyon piller, MnFe-bazlı katotlar, Ni katkı, Na_{0.67}Mn_{0.5-x}Ni_xFe_{0.43}Al_{0.07}O₂

Sorumlu yazar / Corresponding author: bkalyoncuoglu@aku.edu.tr

Bu makaleye atıf yapmak için /To cite this article

Kalyoncuoğlu, B., Altın, S., Özgül, M. (2024). Sodyum-iyon Pillerde Kullanılan MnFe-Bazlı Katotlarda Ni Etkisinin Araştırılması. Journal of Materials and Mechatronics: A (JournalMM), 5(2), 383-397.

Investigation of the Effect of Ni in MnFe-Based Cathodes Used in Sodium-Ion Batteries

ABSTRACT: P2-NaMnO₂ layered metal oxide cathode materials are known as high-capacity and cost-effective battery materials for rechargeable batteries. However, applications are restricted due to Jahn-Teller distortion occurring during the intercalation of Na⁺ ions. Numerous studies have been conducted, suggesting that these distortions can be suppressed with various modifications. In this study, cathode material powders were produced via solid-state synthesis using varying ratios of Ni doping in the Na_{0.67}Mn_{0.5-x}Ni_xFe_{0.43}Al_{0.07}O₂ (x=0-0.5 mol%) compositions. Structural characterizations were performed by SEM for microstructural study, XRD for crystal structure determination, and FTIR analyses for detecting bond types. The lowest BET surface area was observed in the undoped composition among the investigated samples. CR2032 coin cells prepared with Na_{0.67}Mn_{0.5-x}Ni_xFe_{0.43}Al_{0.07}O₂/sodium metal were used for electrochemical analyses of the produced cathodes. CV, EIS, and capacity measurements of the cells were performed at room temperature. The highest capacity of the cells was found to be 172 mAh/g and 203 mAh/g at C/3 and C/20 rates, respectively, for the undoped samples. It was observed that with the increase in Ni content in Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.43}Al_{0.07}O₂, the distance between Na layers decreased. This can be attributed to the differences in the ionic radii of Mn and Ni ions replacing it in the crystal structure.

Keywords: Next-generation batteries, Sodium-ion batteries, MnFe-based cathodes, Ni doping, Na_{0.67}Mn_{0.5-x}Ni_xFe_{0.43}Al_{0.07}O₂

1. GİRİŞ

Karbon salınımının en az indirilmesi için sürdürülebilir kaynaklar kullanılarak yeşil enerji sistemlerinin yaygınlaştırılması kritik bir gerekliliktir. Bu çevreci sistemlerin sürekliliği ve ulaşılabilirliği için şarj edilebilir enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesi üzerine ciddi çalışmalar yapılmaktadır. Bunlar arasında kuşkusuz en ciddi öneme sahip olan şarj edilebilir pil teknolojilerinin ARGE çalışmaları gelmektedir. Özellikle de iyon piller (örn., Li-iyon piller; LIB'ler) hacimsel enerji yoğunluğu, güvenlik ve hafiflik gibi ticari gereksinimleri karşılamalarından dolayı çok önemli bir yer teşkil etmektedir. Fakat doğadaki lityum kaynaklarının sınırlı olması ile birlikte artan enerji talebi LIB'lerde kullanılan başta lityum olmak üzere Ni ve Co gibi kaynakların da tükenme problemlerini beraberinde getirmektedir. Yeni pil kimyaları ile Li, Ni ve Co'a olan bağımlılığın en aza indirilmesine yönelik çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Bu doğrultuda yapılan çalışmalar sodyum iyon pillerinin (SIB'ler) en önemli alternatif olarak öne çıktığını ortaya koymaktadır. Özellikle Na bileşikleri, lityum tuzlarından çok daha bol bulunduğundan fiyatları lityumdan 10 ila 50 kat daha ucuzdur (Palomares ve ark., 2012). Bu nedenle Na iyon pilleri (SIB'ler) yeni nesil şarj edilebilir piller olarak beklenmektedir. SIB'lerin gelişim süreçlerindeki ilerlemeler bakımından güvenilir katot malzemelerinin incelenmesi üzerine yapılan çalışmalar kritik bir önem taşımaktadır (Ellis ve Nazar, 2012). Gerçekleştirilmiş olan araştırmalarda SIB'ler için en umut vaat eden katot malzemesi tabakalı sodyum manganez oksitleri olarak değerlendirilmektedir (Cao ve ark., 2023; Liu ve ark., 2020; Mortemard de Boisse ve ark., 2014). Çeşitli yapılarda mangan oksitleri arasında P2 fazı Na_xMnO₂ (0 ≤ x ≤ 1), 215 mAh/g kapasite ve 2.0–3.5 V voltaj penceresi ile önemli ölçüde daha yüksek bir kapasite sergilemektedir. Ancak, örnekler arasında interkalasyon ve deinterkalasyon sırasında Jahn-Teller bozulmasından kaynaklanan faz dönüşümleri görülmüştür (Caballero ve ark., 2002; Kumakura ve ark., 2016).

Tabakalı P2-NaMnO₂ yapıları katot malzemeleri üzerinde gerçekleştirilen mevcut araştırmaların büyük bir çoğunluğu malzemenin döngüsel kullanımı sırasında yapısal bozulma ile ilgili elektrokimyasal davranışları iyileştirmeye odaklanmıştır. Bu amaçla en yaygın kullanılan yöntem ise, Mn bölgelerine farklı oranlarda çeşitli geçiş metallerinin katılmasına ile oluşturulan Na_xMn_{1-y}M_yO₂ (M=Geçiş metali, 0 ≤ x ≤ 1) yapılarıdır. Mg, Ti, Co, Ni, Cu ve Zn geçiş metallerinin katılmasına ile elde edilen Na_xMn_{1-y}M_yO₂ yapılarında ana malzemenin bozulma derecesi ve elektrokimyasal özellikleri üzerinde katılmanın etkileri rapor edilmiştir (Kumakura ve ark., 2017). Yapılan araştırmalarda metal katılmanın örgü parametresini ve geçiş metali tabakalar arası mesafesini değiştirerek geri dönüşü olmayan faz geçişlerini bastırabileceğini, döngü ve hız performansını iyileştirebileceğini, daha iyi malzemeler için bir referans sağlayabileceğini göstermektedir. Ayrıca geçiş metali katılma oksijen redoks reaksiyonlarını tetikler ve yüksek enerji yoğunluğuna katkıda bulunur. Hatta farklı elementler seçilerek yapılan çok elementli katılmanın, tek element katılmadan daha iyi elektrokimyasal özelliklerin elde edilmesinde oldukça etkili olduğu literatürde rapor edilmiştir (Jiang ve ark., 2023; Zhou ve ark., 2022). Çoklu katılma sarj/deşarj sırasında meydana gelen P2-OP4 ve P2-P2' faz geçişlerini büyük ölçüde azalttığı bilinmektedir (Huang ve ark., 2021). Benzer sonuçlar Cu²⁺/Ni²⁺/Ti⁴⁺, Mg²⁺/Ni²⁺ çoklu katılmalarda da görülmüştür (Ma ve ark., 2020; Zhang ve ark., 2020). Fe³⁺ ve Ni²⁺ çoklu katılma P2-OP4 ve P2-P2' faz geçişlerini kısmen baskılamış, Mn³⁺ içeriğini azaltmış, Jahn-Teller etkisini bastırılmış ve malzemenin kararlılığını artırmıştır (Hwang ve ark., 2019).

Genel olarak geçiş metalleri ile katılmanın elektrokimyasal davranışları iyileştirip, örgü bozulma derecesini azalttığı ortaya konulmuştur. Al katılmanın Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂'nin yapısı ve elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri incelendiğinde, Al'un Mn veya Fe yerine geçmesinin "a" ve "c" örgü parametrelerini azalttığı ancak, "d" aralığını büyütüp, Na-O bağlarını uzatarak özellikle Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.47}Al_{0.03}O₂ için Na⁺ difüzyonunu ve hız kapasitesini artırdığı görülmüştür (Altın ve ark., 2020). Ayrıca Al katılmanın Mn³⁺ ve Jahn-Teller distorsiyonunu azalttığı ve katmanlı yapının stabilitesini artırarak döngü performansını yükselttiği raporlanmıştır (Wang ve ark., 2018). Yapılan çalışmalarda dörtlü sistemli katılmanın üçlü katılmadan daha kararlı olduğu ve çevrim sırasında oluşan geçiş metali çözünmesini önleyerek pil performansını artırdığı da görülmüştür (Hwang ve ark., 2018; Mullaliu ve ark., 2020). Mevcut literatür incelendiğinde, Ni²⁺ ve Al³⁺/Fe³⁺ katılmanın zayıf ve istenmeyen P2'-P2 faz geçişini bastırıldığı ve yapısal kararlılığı artırdığı görülmektedir. Ancak yine de şarj sırasında P2'-OP4 faz geçişinin gerçekleştiği belirtilmektedir (Choi ve ark., 2019; Liu ve ark., 2020). P2-Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂ yüksek enerji yoğunluğu, yüksek çalışma voltajı (3.8 V), yüksek spesifik kapasite, kolay sentez ve iyi hava stabilitesi nedeniyle pratik SIB uygulamaları için umut verici bir katot malzemesi olarak değerlendirilmektedir (Zhang ve ark., 2019). Ancak yüksek voltajda (Na⁺/Na karşısında 4.2 V) P2-O2 faz geçişi, geri dönüşü olmayan oksijen kaybı meydana gelmesi ile metal oksit tabakasının kaymasına ve çevrim sırasında hızlı kapasite bozulmasına neden olması gibi bazı dezavantajlara sahiptir (Wu ve ark., 2016; Feng ve ark., 2022). Yapılan yoğun çalışmalar sonucunda önemli ilerlemeler kaydedilmesine rağmen Mn tabanlı katot malzemelerin pil performansları hala ideal seviyede değildir. Performansı arttırmaya yönelik olarak gerçekleştirilen birbirinden farklı birçok çalışmalardan rapor edilen olumlu sonuçlara rağmen henüz ticarileşme aşamasına geçilememiştir.

Bu çalışmada, P2-Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.43}Al_{0.07}O₂ yapısında Mn latis pozisyonlarına Ni katılma yapıları tabakalı yapıların örgü bozulmalarına çözüm sunulması ve performansın artırılması amaçlanmıştır. SIB'ler için katot malzemesi olarak kullanılmak üzere Na_{0.67}Mn_{0.5-x}Ni_xFe_{0.43}Al_{0.07}O₂ (x=0-0.5) kompozisyonunda tozların katı hal sentezi tekniği ile yüksek sıcaklıklarda üretimi

gerçekleştirilmiştir. Tozların yapısal özelliklerinin karakterizasyonu için XRD, FTIR, Raman, SEM ve BET analizleri yapılmıştır. Elektrokimyasal analizler için anot malzemesi olarak saf sodyum metali kullanılarak CV, EIS ve kapasite ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirilerek pil hücreleri incelenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçların yakın gelecekte Li-iyon pillere alternatif olarak Na-iyon pillerin ticarileşmesi ve yaygınlaşması sürecine olumlu katkılar yapması beklenmektedir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

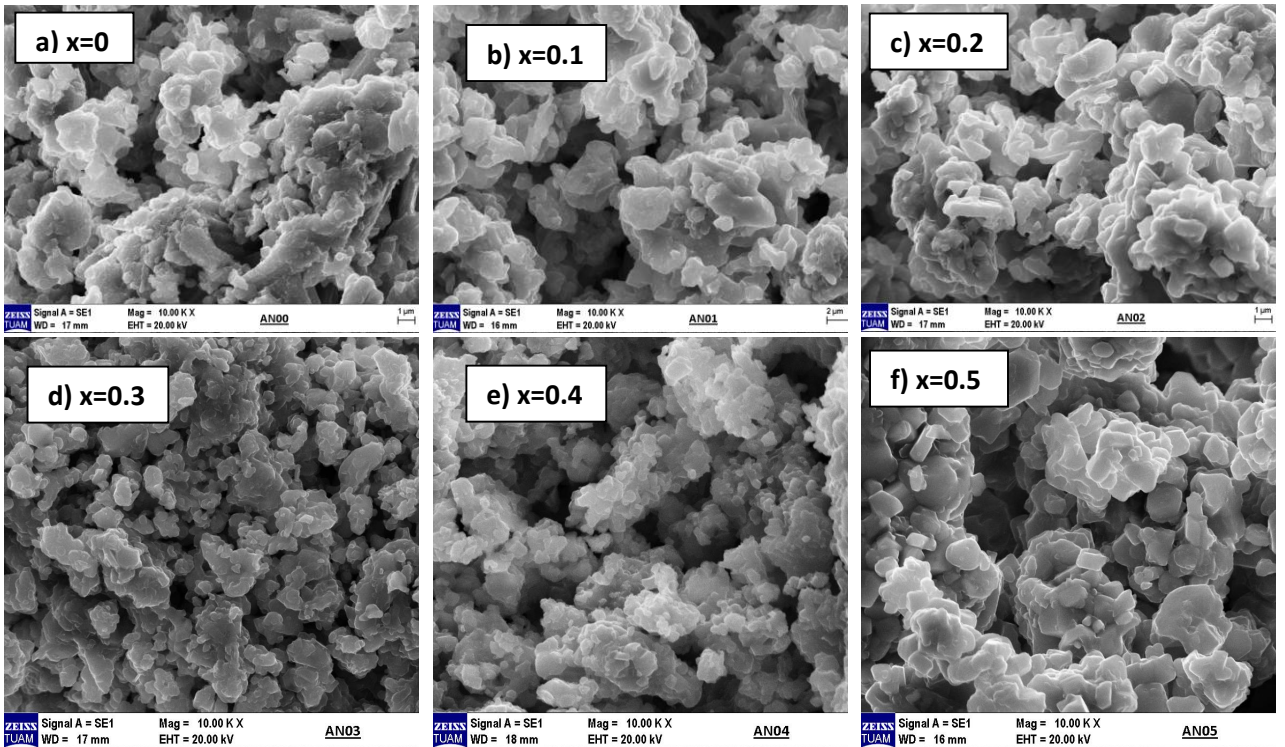
Çalışma kapsamında SIB hücrelerinde kullanılacak $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ katot tozları $x=0-0.5$ olarak yüksek saflıkta Na_2O_2 (%99.9, Alfa Aesar), Mn_2O_3 (%99.9, Sigma Aldrich), Fe_2O_3 (%99.8, Alfa Aesar), Al_2O_3 (%99.9, Sigma Aldrich) ve NiO (%99 Alfa Aesar) başlangıç toz bileşenleri kullanılarak üretilmiştir. Bu çalışmada Ni^{+2} katkısı ve oranlarının seçimi, literatürde bulunan önceki araştırmalar ışığında gerçekleştirilmiştir (Zhao ve ark., 2021; Li ve ark., 2022). Başlangıç toz bileşenleri hassas terazi yardımıyla stokiyometrik reçeteye göre tartılarak bir agat havanda yaklaşık 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Sentezlenen tozlardan hidrolik pres yardımı ile 5 ton altında peletler oluşturulduktan sonra 900°C 'de 6 saat boyunca ısı işlem uygulanmıştır. Ardından yapısal karakterizasyonlar için hazırlanan örneklerin XRD, SEM ve BET ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Farklı kompozisyonlarda ($x=0-0.5$) Ni içeriğine sahip numunelerde faz oluşumları ve kristal yapı incelemeleri X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemiyle $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda\text{K}\alpha=1.5405 \text{ \AA}$) kullanılarak Bruker D 8 Advance model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerin FTIR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum One spektrofotometre ile ölçülmüştür. Mikroyapı görüntüleri LEO 1430 VP model SEM cihazı ile elde edilmiştir. Üretilen tozların yüzey alanları, Gemini VII 2390t model cihaz kullanılarak Brunauer-Elmet-Teller (BET) tekniği ile araştırılmıştır. Farklı kompozisyonlardan seçilen örneklerin Raman spektrumları, 532 nm lazer kullanılarak Konfokal Raman Mikroskobu (JASCO, NRS-4500 NMDS) ile elde edilmiştir.

Elektrokimyasal ölçümler için CR2032 düğme pil hücreleri kullanıldı. Hücrelerin katotlarını hazırlamak için sırasıyla 70:15:15 ağırlık oranlarında aktif katot tozu, süper karbon ve PVDF karıştırılarak *N*-methylpyrrolidone (NMP) içinde bir manyetik karıştırıcıda bir gece boyunca karıştırılmış ve bir doktor bıçağı kullanılarak 100 μm kalınlığında alüminyum folyo üzerine serilmiştir. Ardından vakumlu etüvde 110°C 'de 24 saat boyunca kurutma yapılmış ve silindirik hadde cihazıyla haddeleme işlemi uygulanmıştır. CR2032 pil hücrelerine uygun 15 mm çapında bir diskler halinde kesildikten sonra yüksek saflıkta Ar gazı içeren koruyucu atmosfere alınmıştır. Pil hücrelerinin birleştirme işleminde katot olarak hazırlanan $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0-0.5$) diskleri, anot olarak saf sodyum metali, elektrolit olarak 1M NaClO_4 (PC/EC=50/50) ve membran olarak Whatman GF/B kullanılmıştır. Redoks reaksiyonların belirlenmesi 1.5 V – 4.3 V aralığında 0.1 mVs^{-1} tarama hızıyla Döngüsel Voltametri (CV) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. CV ölçümleri Ivium Octostat30 potansiyostat/galvanostat cihazında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik şarj/deşarj ölçümleri ise Neware BTS4000 ile, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları ise 0.1 mHz'den 200 kHz'e kadar 10mV AC gerilim kullanılarak ZIVE SP1 potansiyostat/galvanostat ile yapılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

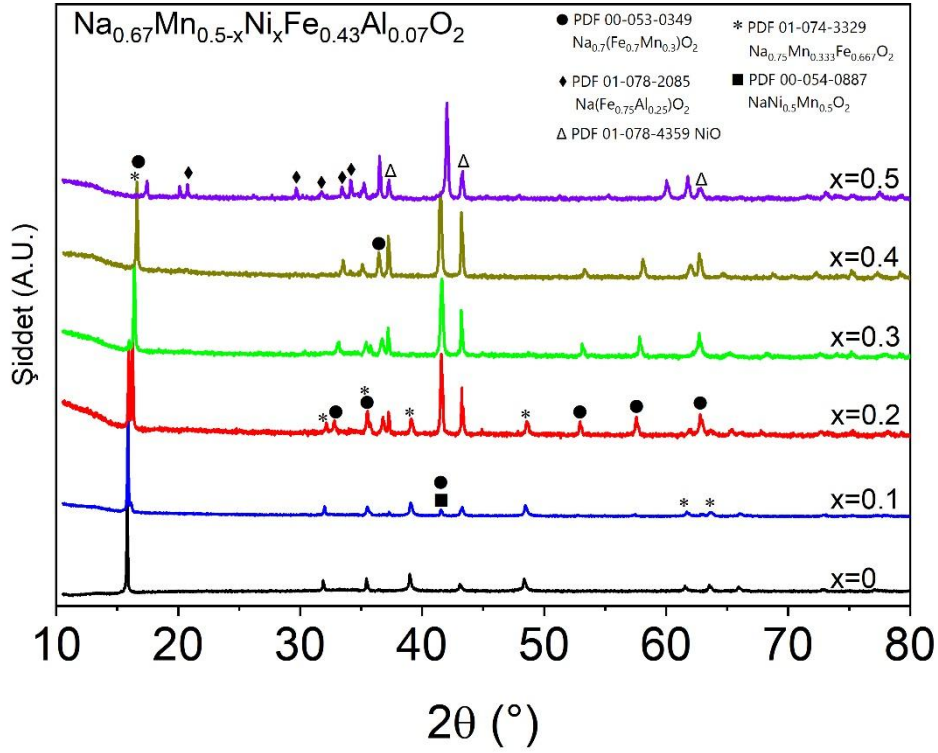
3.1 Yapısal Özellikler

Sentezlenen $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0-0.5$) örneklerine ait örneklerin 10 kX büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 1’de verilmiştir. Mikroyapı görüntülerinde farklı Ni içeriğine sahip örneklerde benzer morfoloji ve boyutlarda tane oluşumları gözlemlenmiştir. Ayrıca tanelerin tabakalı yapı oluşumlarını işaret eden plakacık formunda olduğu dikkat çekmektedir. Yine tüm örneklerde belirli oranda bir porozite görülmekle beraber $x=0.3$ Ni içeren kompozisyonda görece daha yoğun ve homojen yapı oluşumu görülmektedir. Sonuç olarak SEM ile gerçekleştirilen mikroyapı incelemeleri farklı oranlarda Ni katkısının tane oluşumuna boyut ve morfoloji olarak belirgin bir etkisinin olmadığını ortaya koymaktadır. Mevcut literatür incelendiğinde P2 tipi katotlar için bu çalışmadaki sonuçlara benzer tane oluşumlarının gözlemlendiği görülmektedir (Yabuuchi ve ark., 2014; Ramasamy ve ark., 2017; Kanwade ve ark., 2022).



Şekil 1. 900°C’de 6 saat ısıtıl işlem görmüş $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0-0.5$) numunelerine ait 10000x büyütmede SEM görüntüleri

Katkısız ve değişen oranlarda Ni katkısı içeren örneklerden elde edilen XRD desenleri indekslenerek Şekil 2’de verilmiştir. XRD desenlerinde değişen Ni içeriğine bağlı olarak farklı pik oluşumları ve/veya pik şiddeti değişimleri gözlemlenmektedir. Bu durum farklı faz oluşumlarını işaret etmekle birlikte tüm kompozisyonlarda kristal yapının P2-tipi ve P63/mmc simetrisi (No. 194) ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Yuan ve ark., 2014). Katkı olarak kullanılan Ni iyonlarının kristal yapıda çözüldüğü ve Ni’in Mn iyon bölgelerine başarılı bir şekilde yerleştiği ve oluşması beklenen fazın oluştuğunu görülmektedir. P63/mmc simetrisine sahip kristallerin 0,0,0 pozisyonunda iki farklı Na iyon bölgesi bulunduğu ve geçiş metallerinin kristal örgü içinde 0,0,0 pozisyonuna yerleşmekte olduğu, dolayısıyla bu çalışmada üretilen kompozisyonlarda Ni iyonlarının Mn iyonları ile başarılı bir şekilde yer değiştirdiği mevcut literatür ışığında söylenebilir (Wang ve ark, 2018).

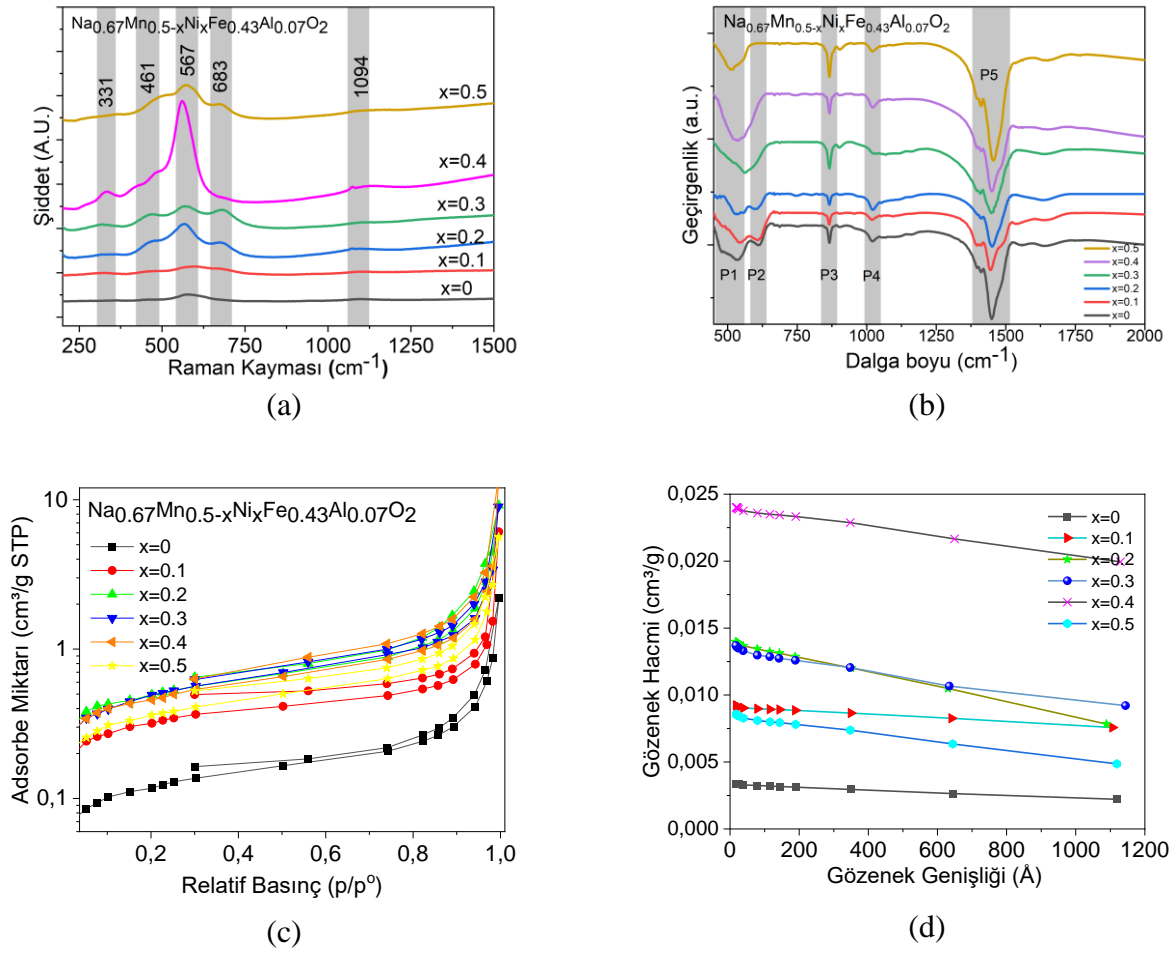


Şekil 2. 900°C'de 6 saat ısıtılmış $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ numunelerine ait XRD desenleri

Bu çalışmada, katkı olarak seçilen Ni iyonlarının yapı içerisinde Mn iyonları ile yer değiştirmesi amaçlanmıştır. Kristal yapıda bulunan mangan katyonlarının Mn^{3+} , Mn^{4+} gibi farklı değerliklerde bulunabildiği ve atomik olarak Ni elementinin elektron konfigürasyonunun $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ olarak yazıldığı bilinmektedir. Ni^{2+} iyonları, $[\text{Ar}]3d^8$ ile kararlı bir yapıya sahip olsa da yapı içinde Ni^{2+} ve Ni^{3+} 'ün varlığına dair rapor edilen çalışmalar bulunmaktadır. Bu durumda, Ni iyonlarının Ni^{2+} ve Ni^{3+} olarak Mn^{3+} veya Mn^{4+} ile değerlik durumları ve yarı çaplarına göre yer değiştirmesi mümkün olabilir. Bu iyonların yarıçapları dikkate alındığında, Ni^{3+} ile Mn^{3+} yer değişiminin kristal kafes hacminde bir azalmaya neden olduğu ancak Ni^{2+} ile Mn^{3+} ve Mn^{4+} yer değişiminin kristal yapının hacminde tam tersine bir artışa neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, Mn iyonlarının değerlik durumunun Ni^{2+} ile yapı içinde yer değiştirmesiyle Mn^{3+} 'ten Mn^{4+} 'e dönüşmesi ile açıklanabilir (Wang ve ark., 2019; Kalyoncuoglu ve ark., 2024).

Şekil 3.a'da üretilen katkısız ve Ni katkılı $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ tozlarının FTIR spektrumları verilmiştir. Elde edilen FTIR bantları yapıda beklendiği gibi Fe-O, Mn-O, Na-O ve Ni-O piklerinin bulunduğunu ortaya koymuştur. 481 cm^{-1} 'de görülen (P1) karakteristik Fe-O, Ni-O bağları ile ilişkilidir (Yuliantika ve ark., 2019). 541 cm^{-1} 'deki ve 615 cm^{-1} 'deki bantlar (P2 ve P3), Mn-O ve Mn-O-Mn Fe-O-Fe'den kaynaklanırken 868 cm^{-1} 'deki P4 Na-O kaynaklıdır (Zheng ve ark., 2013; Rahmawati ve ark., 2020). 1019 ve 1450 cm^{-1} 'de görülen P5 piklerinin, Ni-O ve 1450 'deki pikinin de Fe-O ve Ni-O'dan kaynaklanmakta olduğunu belirtmişlerdir (Adekunle ve ark., 2014; Yuan ve ark., 2009). Son olarak FTIR spektrumlarındaki 1559 cm^{-1} 'deki bantlar, havadan gelen nemden kaynaklanan su molekülleri ile ilişkilendirilmektedir (Adekunle ve ark., 2014).

Şekli 3.b'de verilen örneklerde 5 farklı Raman kayması gözlemlenmiştir. Literatürde rapor edilen çalışmalarda da benzer sonuçlar gözlemlenmiş olup 200 cm^{-1} ile 700 cm^{-1} arasındaki Raman kaymalarının P2-tipi yapıların A_{1g} , E_{1g} ve E_{2g} modları ile açıklanabileceği ifade edilmiştir (Zhao ve ark., 2014). 1094 cm^{-1} 'deki pikin de yapıdaki Na_2CO_3 'e ait olduğu belirtilmektedir (You ve ark.,



Şekil 3. 900°C 'de 6 saat ısıtılmış $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ numunelerine ait a) FTIR spektrumları, b) RAMAN spektrumları, c) Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermal eğrileri, d) BJH gözenek boyutu dağılım eğrileri

Çizelge 1. 900°C 'de 6 saat ısıtılmış $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ tozlarına ait yüzey alanları

Katkı oranı	NaMnNiFeAlO_2 Yüzey Alanı (m^2/g)
$x=0.0$	0.4216
$x=0.1$	1.1536
$x=0.2$	1.7543
$x=0.3$	1.8020
$x=0.4$	1.6480
$x=0.5$	1.2950

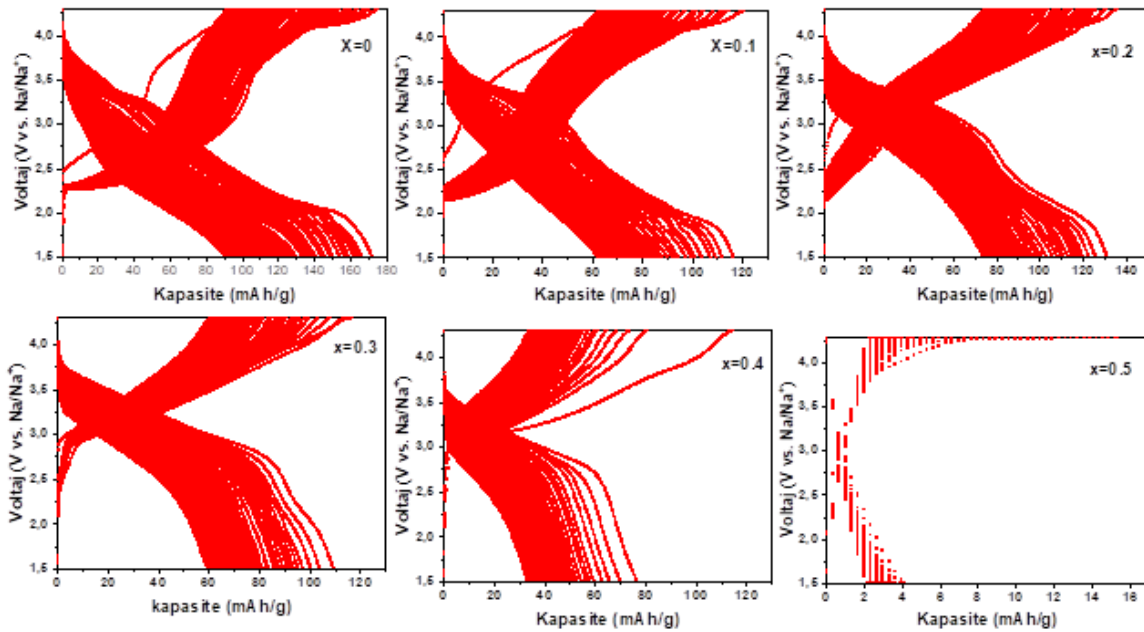
2018). MnO_x Raman spektrumu genellikle $450\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ ve $550\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ arasında iki farklı belirgin marker moduyla karakterize edilebilmektedir (Xia ve ark., 2013).

900°C 'de ısıtılmış örneklerin yüzey ve gözenek boyutu analizleri azot adsorpsiyon-desorpsiyon tekniği ile gerçekleştirilmiş olup Şekil 3.c ve 3.d'de izotermal eğrileri ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) gözenek boyutu dağılımı eğrileri gösterilmektedir. Belirgin bir histeresis döngüsü olmayan azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermal eğrileri, örneklerin gözeneksiz doğasını göstermektedir. BJH gözenek boyutu dağılım eğrilerinden hesaplanan gözenek hacmi ihmal edilebilir düzeydedir. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ tozlarına ait BET yöntemine dayalı izoterm tabanlı

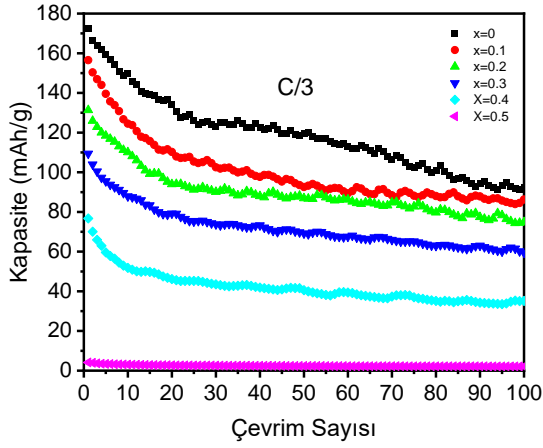
hesaplanan özgül yüzey alanları Çizelge 1’de verilmiştir. Sonuçlar irdelendiğinde azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermal eğrileri, BJH gözenek boyutu dağılım eğrileri ve BET özgül yüzey alanı değerlerinin Ni katkılama ile önemli ölçüde arttığı ve özellikle $x=0.3$ ve 0.4 oranlarında en yüksek değerlere ulaşıldığı söylenebilir.

3.2 Elektrokimyasal Ölçümler

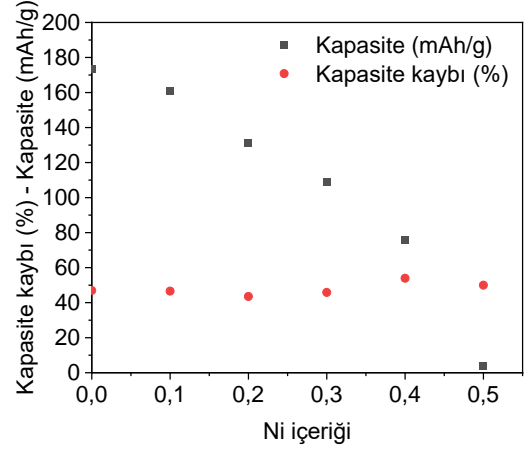
Elektrokimyasal özellikleri test etmek için CR2032 düğme pil hücreleri ile örnek elektrotların sodyum metale karşı galvanostatik şarj/deşarj ölçümleri gerçekleştirildi. C/3 akım hızında 100 çevrim gerçekleştirilen ölçümlerin voltaj-kapasite grafikleri Şekil 4’te verilmiştir. Deşarj kapasiteleri ve kapasite kaybı değerleri Çizelge 2’de, kapasite eğrileri ise Şekil 5.a’da verilmektedir. Ni katkısız örnek, 172 mAh/g ile en yüksek başlangıç deşarj kapasitesini göstermiştir ancak 100 döngü sonrasında sadece %54’lük bir kapasite tutma oranı ile bu değer 92 mAh/g’a düştüğü gözlemlenmiştir. Öte yandan Ni katkılamanın kapasite değerlerinde ciddi düşmelere yol açtığı ancak kapasite tutma performansının $x=0.3$ katkı oranına kadar çok büyük ölçüde düşüş göstermediği tespit edilmiştir. En iyi kapasite tutma oranı yaklaşık %57 değeri ile $x=0.2$ katkı oranında elde edilmiştir. Kapasite kayıp oranlarını gösteren grafik Şekli 5.b’de verilmiştir. C/20 akım hızında 50 çevrim gerçekleştirilen galvanostatik şarj/deşarj ölçüm grafiği de Şekil 5.c’de görülmektedir. Bu koşullarda ölçülen en yüksek deşarj kapasitesi yine 203 mAh/g başlangıç ve 50 çevrim sonrasında 131 mAh/g ve %64 kapasite tutma oranı ile katkısız örneğe aittir. Artan Ni içeriğinin hücre kapasitesinde sistematik olarak azalmaya neden olduğu da belirgin olarak görülmüştür. Benzer çalışmalar incelendiğinde, farklı oranlara sahip yapılarda da belirli oranların üzerinde katkı elementinin artışı tersinir olmayan faz geçişleri sergileyerek yapısal kararsızlığa ve bununda kapasite kayıplarına neden olduğu görülmüştür (Wang ve ark., 2016; Luo ve ark., 2017, Liang ve ark., 2024).



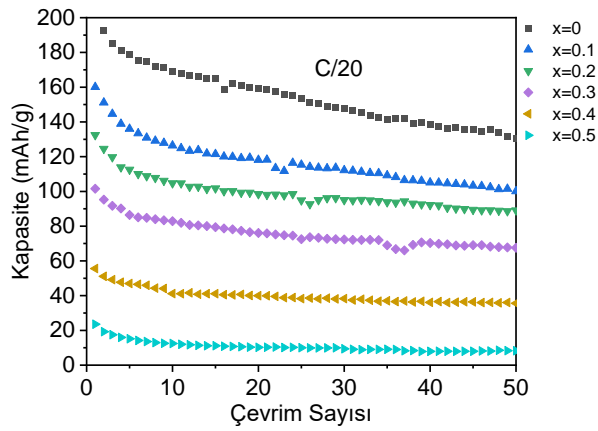
Şekil 4. C/3 akım hızlarında 100 çevrim gerçekleştirilen $x=0-0.5$ aralığında $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ örneklerine ait galvanostatik deşarj grafikleri



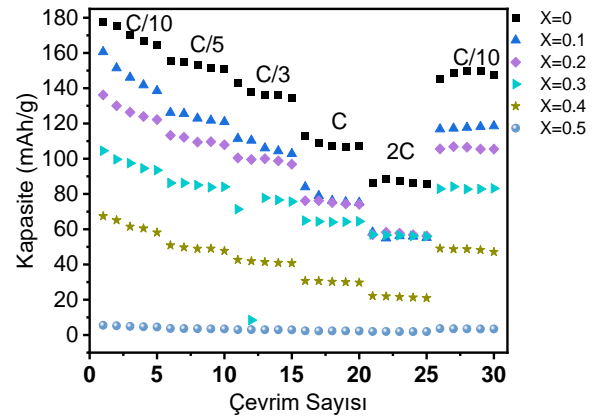
(a)



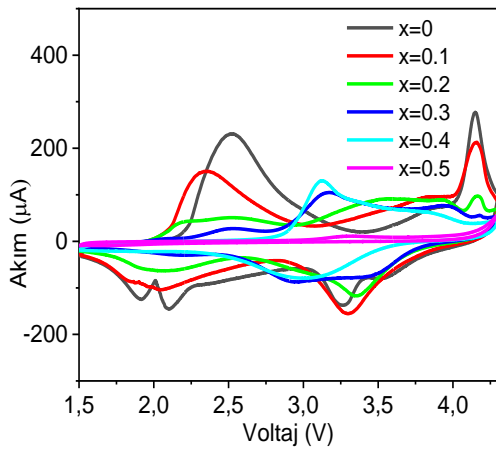
(b)



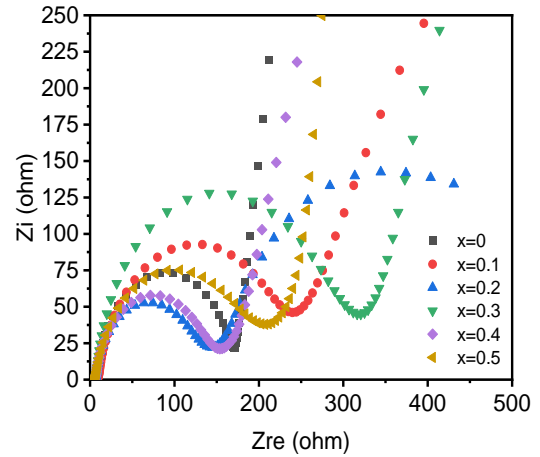
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 5. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0-0.5$) numunelerine ait a) C/3 akım hızında galvanostatik deşarj çevrim sayısına bağlı kapasite, b) Ni oranı ile kapasite kaybı ilişkisi, c) C/20 akım hızında galvanostatik deşarj çevrim sayısına bağlı kapasite, d) farklı akım hızlarında deşarj çevrim sayısına bağlı kapasite, e) 1.5-4.3 V aralığında akım-voltaj (CV) ve f) EIS eğrileri

Çizelge 2. 900°C’de 6 saat ısıl işlem görmüş $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0-0.5$) Ni katkılı numunelere ait C/3’de farklı çevrim sayılarında ölçülen mAh/g olarak kapasite değerleri ve 100 çevrim sonunda kapasite kayıp/tutma oranları

Ni (%mol)	1. Çevrim	10. Çevrim	25. Çevrim	50. Çevrim	75. Çevrim	100. Çevrim	Kapasite Tutma Oranı (%)
x=0.0	172	149	125	119	102	92	54
x=0.1	156	124	105	92	88	86	55
x=0.2	131	110	91	86	82	74	57
x=0.3	109	87	75	69	65	59	54
x=0.4	76	51	54	40	37	35	46
x=0.5	4	3	2	2	2	2	50

Şekil 5.d’de 5 çevrim olarak gerçekleştirilen örneklere ait C/10, C/5, C/3, C ve 2C akım hızlarına ait farklı akım hızlarında deşarj çevrim sayısına bağlı kapasite değişimleri görülmektedir. Artan Ni içeriğinin hücre kapasitesinde azalmaya neden olduğu görülmektedir. Ni katkısız örneğin farklı akım oranları için yüksek kapasite değerlerini gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu durum $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ katoduna 0.1-0.5 oranlarında Ni katkılamanın katman içine Na yerleştirme/çıkarma mekanizmasını olumsuz etkilediğini göstermektedir. $0.1 \leq x$ gibi yüksek oranlarda Ni katkılamanın sonucu olarak farklı C hızlarında da düşük kapasiteler elde edilmiştir. Yüksek akım yoğunluklarına çıkıldığında belirli oranda tersinir kapasitenin korunduğu görülmüştür. Meydana gelen kapasite kayıpları Mn^{3+} kaynaklı Jahn-Teller distorsiyonu ve büyük Na iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyon nedeniyle meydana gelen hacim değişikliklerinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir (Li ve ark., 2017).

Örneklerin CV (Döngüsel Voltmetri) ölçümleri 0.1 mV/s taramada hızında ve 1.5–4.3V aralığında Ivium marka Octostat30 potansiyostat-galvanostat cihazında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin geniş bir elektrokimyasal pencereyi desteklediği görülmüştür. Hem Ni hem de Fe elektrokimyasal olarak aktif olduğu ve şarj voltaj aralığında (4.0-4.3V) mevcut olduğu yapılan benzer çalışmalarla da benzerlik gösterdiği görülmüştür (Xie ve ark., 2016; Jeong ve ark., 2019). Şekil 5.e’de görüldüğü üzere en yüksek redoks pikleri katkısız örneğe aittir. $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ piki olan ilk pik yaklaşık 2.5 V, ikinci pik $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ redoks piki yaklaşık 4.2 V dolaylarında örneklere ait CV grafiklerinde görüldüğü üzere 0.2 ve sonrasında Mn yerine konulan Ni’in pik şiddetlerini değiştirdiği ve yapıda bozulmaların olduğu görülmektedir. 3.5 V civarında görülen bu bozulmaların hücrelerdeki Jahn Teller distorsiyon (JTD) etkileri ile ilişkili olduğu bilinmektedir (Zhang ve ark., 2021). Ni katkı oranının artırılmasının Na giriş-çıkışının olumsuz etkilediği, bunun da kapasitelere yansıdığı galvanostatik şarj-deşarj sonuçlarıyla desteklenmiştir.

Örnek elektrotlarının Nyquist grafiklerindeki EIS (Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi) Şekil 5.f’de gösterilmiştir. Örneklerin yüksek frekansta bir yarı çemberle ile birleşen doğrusal bir çizgi gösterdiği görülmektedir. Tipik olarak, yarı çember bölgesi elektrot/elektrolit arayüzündeki şarj taşıma direncini temsil etmektedir (Choi ve ark., 2020). Örneklerden $x=0.2$ elektrodunun, en küçük yarı çaplı yarı çemberi göstererek en küçük şarj taşıma direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Yapı içerisinde farklı faz/faz geçişlerinin meydana gelmesi Nyquist eğrilerinin oluşumuyla bilinmektedir (Chaali ve ark., 2023). Bu çalışmada elde edilen bulgular yapı içerisinde faz geçişlerinin olduğunu destekler niteliktedir.

4. SONUÇ

Bu çalışmada, doğadaki lityum kaynaklarının sınırlı olması ile birlikte artan enerji talebi ve maliyet nedeniyle Li-iyon pillere (LIB) alternatif olarak son yıllarda yeni nesil şarj edilebilir piller olarak üzerine yoğun araştırmaların yürütülmekte olduğu Na iyon piller (SIB) için en umut vaat eden katot malzemesi olarak öne çıkan tabakalı sodyum manganez oksitleri arasında P2 faz yapılı $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0-0.5$) elektrotları, yüksek sıcaklıklarda hızlı soğutma ile katı hal reaksiyon yöntemi kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen başlıca sonuçlar şöyle özetlenebilir:

- XRD analizleri, tüm örneklerin P2 tipi bir kristal yapı sergilediğini ortaya koymaktadır.
- FTIR ve Raman ölçümleri, XRD sonuçları ile uyumludur ve Ni, Fe ve Mn iyonlarının çoklu değerlik durumlarının varlığını kanıtlamaktadır.
- BET ölçümleri de $x=0.2$ kompozisyonunun $1.7543 \text{ m}^2/\text{g}$ değeriyle katkısız ($0.4216 \text{ m}^2/\text{g}$) oranla yaklaşık dört katı daha fazla spesifik yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir.
- Elektrokimyasal özellikler kapsamında en iyi kapasite tutma oranı yaklaşık %57 değeri ile $x=0.2$ Ni katkı oranında elde edilmiştir.
- Örneklerden $x=0.2$ elektrodunun, en küçük yarı çaplı yarı çemberi göstererek en küçük şarj taşıma direncine sahip olduğu belirlenmiştir.
- CV profillerinde Mn/Ni ve Fe iyonlarından kaynaklanan iki belirgin redoks piki tespit edilmiştir.
- CV ölçümleri Ni katkı oranının $x=0.2$ ve sonrasında piki şiddetlerinde belirgin olarak değişime akım-voltaj karakteristiklerinde bozulmaların olduğunu ortaya koymuştur. Görülen bu bozulmaların hücrelerdeki John Teller distorsiyon (JTD) etkileri ile ilişkili olduğu literatürde rapor edilmiştir.
- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ için $x=0$ ile 0.5 aralığında Ni katkılamının Na iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyon sürecinde kısıtlamalara yol açtığı görülmüştür.
- Na iyonunun stokiometriği değişen Ni-katkılı örneklerde difüzyon davranışının yapı ve elektrokimyasal özellikleri arasındaki korelasyonlara ilişkin ipuçlarının elde edilmiş olduğu görülen bu çalışmanın bulguları, Na-iyon piller için yeni katot malzemesi geliştirilmesi çalışmalarına ışık tutucu niteliktedir. Gelecek çalışmalar kapsamında katkısız ve Ni katkılı numunelerde iyonik iletkenlik ölçümlerinin sonuçları bu çalışmada elde edilen bulguların teyidi açısından değerli olacaktır.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından 220N335 başvuru numaralı proje ve Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından “21.FEN. BİL.40” kodlu proje ile desteklenmiştir.

6. ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazarlar, bilinen herhangi bir çıkar çatışması veya herhangi bir kurum/kuruluş ya da kişi ile ortak çıkar bulunmadığını onaylamaktadırlar.

7. YAZAR KATKISI

Burcu Kalyoncuoğlu veri toplama ve veri analizi, Metin Özgül denetim ve doğrulama, Serdar Altın sonuçların irdelenmesi ve bilimsel literatür ışığında değerlendirilmesi süreçlerinde katkıda bulunmuşlardır.

8. KAYNAKLAR

- Adekunle A. S., Oyekunle J. A. O., Oluwafemi O. S., Joshua A. O., Makinde W. O., Ogunfowokan A. O., Eleruja M. A., Ebenso E. E., Comparative Catalytic Properties of Ni(OH)₂ and NiO Nanoparticles Towards the Degradation of Nitrite (NO₂⁻) and Nitric Oxide (NO), *International Journal of Electrochemical Science* 9(6), 3008-3021, 2014.
- Altın S. E., Altundağ S., Altın E. M., Harfouche M., Bayri A., An investigation of the improvement in energy storage performance of Na_{2/3}Mn_{1/2}Fe_{1/2}O₂ by systematic Al-substitution. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31, 14784-14794, 2020.
- Chaali Y., Dahbi M., Sabbar E., Zakaria D., Comparative study of Na_{0.67}Ni_{0.25}Co_{0.17}Mn_{0.58}O₂ P-Type cathode materials for sodium-ion batteries: Combustion synthesis and combined analysis of structural, electrical, and dielectric properties. *Ceramics International* 49(21), 33607-33617, 2023.
- Caballero A., Hernan L., Morales J., Sanchez L., Pena J. S., Aranda M. A., Synthesis and characterization of high-temperature hexagonal P2-Na_{0.6}MnO₂ and its electrochemical behaviour as cathode in sodium cells. *Journal of Materials Chemistry* 12(4), 1142-1147, 2002.
- Calzaferri G., Gallagher S. H., Bruehwiler D., Multiple equilibria describe the complete adsorption isotherms of nonporous, microporous, and mesoporous adsorbents. *Microporous and Mesoporous Materials* 330, 111563, 2022.
- Cao Y., Xiao M., Sun X., Dong W., Huang F., Recent Advances on High-Capacity Sodium Manganese-Based Oxide Cathodes for Sodium-ion Batteries. *Chemistry—A European Journal*. 29(12), e202202997, 2023.
- Choi J. U., Yoon C. S., Zhang Q., Kaghazchi P., Jung Y. H., Lee K. S., Ahn D. C., Sun Y. K. Myung S. T., Understanding on the structural and electrochemical performance of orthorhombic sodium manganese oxides. *Journal of Materials Chemistry A* 7(1), 202-211, 2019.
- Choi W, Shin H. C., Kim J. M., Choi J.Y., Yoon W. S., Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for lithium-ion batteries. *Journal of Electrochemical Science and Technology* 11(1), 1-13, 2020.
- Ellis B. L, Nazar L. F, Sodium and sodium-ion energy storage batteries, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 16(4), 168-177, 2012.
- Feng J., Luo S., Cai K., Yan S., Wang Q., Zhang Y., Liu X., Research progress of tunnel-type sodium manganese oxide cathodes for SIBs. *Chinese Chemical Letters* 33(5), 2316-2326, 2022.
- Huang X., Li D., Huang H., Jiang X., Yang Z., Zhang W., Fast and highly reversible Na⁺ intercalation/extraction in Zn/Mg dual-doped P2-Na_{0.67}MnO₂ cathode material for high-performance Na-ion batteries. *Nano Research* 14, 3531-3537, 2021.
- Hwang J. Y., Myung S. T., Sun Y. K., Quaternary transition metal oxide layered framework: O3-type Na [Ni_{0.32}Fe_{0.13}Co_{0.15}Mn_{0.40}]O₂ cathode material for high-performance sodium-ion batteries. *Journal of Physical Chemistry C* 122(25), 13500-13507, 2018.

- Hwang J. Y., Du H. L., Yun B. N., Jeong M. G., Kim J. S., Kim H., Jung H. G., Sun Y. K., Carbon-free TiO₂ microspheres as anode materials for sodium ion batteries. *ACS Energy Letters* 4(2), 494-501, 2019.
- Jeong M., Lee, H., Yoon, J. and Yoon, W.S., O₃-type NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ layered cathode for Na-ion batteries: Structural evolution and redox mechanism upon Na (de) intercalation. *Journal of Power Sources* 439, 227064, 2019.
- Jiang H., Qian G., Liu R., Liu W. D., Chen Y., Hu W., Effects of elemental doping on phase transitions of manganese-based layered oxides for sodium-ion batteries. *Science China Materials* 66(12), 4542-4549, 2023.
- Kalyoncuoglu B., Ozgul M., Altundag S., Bulut F., Oz E., Sahinbay S., Altin S., High-performance Na-ion full-cells with P2-type Na_{0.67}Mn_{0.5-x}NixFe_{0.43}Al_{0.07}O₂ cathodes: Cost analysis for stationary battery storage systems. *Journal of Energy Storage* 79, 110203, 2024.
- Kanwade A., Gupta S., Kankane A., Tiwari M. K., Srivastava A., Satrughna J. A., Yadav S. C., Shirage P. M., Transition metal oxides as a cathode for indispensable Na-ion batteries. *RSC advances* 12(36), 23284-23310, 2022.
- Kumakura S, Tahara Y, Kubota K, Chihara K, Komaba S. Sodium and manganese stoichiometry of P2-type Na_{2/3}MnO₂. *Angewandte Chemie International Edition*. 4;55(41):12760-3, 2016.
- Kumakura S., Tahara Y., Sato S., Kubota K., Komaba S., P²-Na_{2/3}Mn_{0.9}Me_{0.1}O₂ (Me= Mg, Ti, Co, Ni, Cu, and Zn): correlation between orthorhombic distortion and electrochemical property. *Chemistry of Materials* 29(21), 8958-8962, 2017.
- Li J. Y., Lü H. Y., Zhang X. H., Xing Y. M., Wang G., Guan H. Y., Wu X. L., P2-type Na_{0.53}MnO₂ nanorods with superior rate capabilities as advanced cathode material for sodium ion batteries. *Chemical Engineering Journal* 316, 499-505, 2017.
- Li S., Sun Y., Pang Y., Xia S., Chen T., Sun H., Zheng S., Yuan T., Recent developments of layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries toward desired high performance. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 17(4), e2762, 2022.
- Liang Y., Liu W., Wu H., Tang Z., Xu L., Developing high-performance sodium-ion battery cathode materials through regulating the Ni/Fe ratio in Na_{0.67}NixFe_{0.52-x}Mn_{0.48}O₂. *Journal of Power Sources* 617, 235159, 2024.
- Liu Z., Xu X., Ji S., Zeng L., Zhang D., Liu J., Recent progress of P2-type layered transition-metal oxide cathodes for sodium-ion batteries. *Chemistry—A European Journal*, 26(35), 7747-7766, 2020.
- Liu X., Zhong G., Xiao Z., Zheng B., Zuo W., Zhou K., Liu H., Liang Z., Xiang Y., Chen Z., Ortiz G. F., Al and Fe-containing Mn-based layered cathode with controlled vacancies for high-rate sodium ion batteries. *Nano Energy* 76, 104997, 2020.
- Luo C., Langrock A., Fan X., Liang Y., Wang C., P2-type transition metal oxides for high performance Na-ion battery cathodes. *Journal of Materials Chemistry A* 5(34), 18214-18220, 2017.
- Ma P., Kang W., Wang Y., Cao D., Fan L., Sun D., Binary metal co-substituted P2-type Na_{0.67}Mn_{0.7}Cu_{0.15}Ni_{0.15}O₂ microspheres as robust cathode for high-power sodium ion battery. *Applied Surface Science*, 529, 147105, 2020.
- Mortemard de Boisse B., Carlier D., Guignard M., Bourgeois L., Delmas C., P2-Na_xMn_{1/2}Fe_{1/2}O₂ phase used as positive electrode in Na batteries: Structural changes induced by the electrochemical (de) intercalation process. *Inorganic chemistry* 53(20), 11197-11205, 2014.

- Mullaliu A., Kuroki K., Keller M., Kubota K., Buchholz D., Komaba S., Passerini S., Structural investigation of quaternary layered oxides upon Na-ion deinsertion. *Inorganic Chemistry*. 59(11), 7408-7414, 2020.
- Palomares V., Serras P., Villaluenga I., Hueso K. B., Carretero-González J., Rojo T., Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy & Environmental Science* 5(3), 5884-5901, 2012.
- Rahmawati F., Kusumaningtyas A. A., Saraswati T. E., Prasetyo A., Suendo V., Mn-doped NaFeO₂ from a low purity-Fe precursor and its performance as cathode for Sodium-Ion Battery. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* 51(3), 383-390, 2020.
- Ramasamy H.V., Kaliyappan K., Thangavel R., Seong W. M., Kang K., Chen Z., Lee Y. S., Efficient method of designing stable layered cathode material for sodium ion batteries using aluminum doping. *Journal of Physical Chemistry Letters* 8(20), 5021-5030, 2017.
- Wang H., Liao X. Z., Yang Y., Yan X., He Y. S., Ma Z. F., Large-scale synthesis of NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ as high performance cathode materials for sodium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 163(3), A565, 2016.
- Wang H., Gao R., Li Z., Sun L., Hu Z., Liu X., Different effects of Al substitution for Mn or Fe on the structure and electrochemical properties of Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ as a sodium ion battery cathode material. *Inorganic chemistry* 57(9), 5249-5257, 2018.
- Wang Y., Wang X., Li X., Yu R., Chen M., Tang K., Zhang X., The novel P3-type layered Na_{0.65}Mn_{0.75}Ni_{0.25}O₂ oxides doped by non-metallic elements for high performance sodium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal* 360, 139-147, 2019.
- Wu X., Xu G. L., Zhong G., Gong Z., McDonald M. J., Zheng S., Fu R., Chen Z., Amine K., Yang Y., Insights into the effects of zinc doping on structural phase transition of P2-type sodium nickel manganese oxide cathodes for high-energy sodium ion batteries. *ACS applied materials & interfaces* 8(34), 22227-22237, 2016.
- Xie Y., Wang H., Xu G., Wang J., Sheng H., Chen Z., Ren Y., Sun C. J., Wen J., Wang J., Miller D. J., In operando XRD and TXM study on the metastable structure change of NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ under electrochemical sodium-ion intercalation. *Advanced Energy Materials* 6(24), 1601306, 2016.
- Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S., Research development on sodium-ion batteries. *Chemical reviews* 114(23), 11636-11682, 2014.
- You Y., Dolocan A., Li W., Manthiram A., Understanding the air-exposure degradation chemistry at a nanoscale of layered oxide cathodes for sodium-ion batteries. *Nano letters* 19(1), 182-188, 2018.
- Yuan D., Hu X., Qian J., Pei F., Wu F., Mao R., Ai X., Yang H., Cao Y., P2-type Na_{0.67}Mn_{0.65}Fe_{0.2}Ni_{0.15}O₂ cathode material with high-capacity for sodium-ion battery. *Electrochimica Acta* 116, 300-305, 2014.
- Zhang L., Wang C., Liu Y., Ren M., Du J., Chen A., Li F., Suppressing interlayer-gliding and Jahn-Teller effect in P2-type layered manganese oxide cathode via Mo doping for sodium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 426, 130813, 2021.
- Zhao W., Kirie H., Tanaka A., Unno M., Yamamoto S., Noguchi H., Synthesis of metal ion substituted P2-Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂ cathode material with enhanced performance for Na ion batteries. *Materials Letters* 135, 131-134, 2014.
- Zhao Y., Li L., Wu Y., Fang Y., Xie, H., Progress of the Elements Doped NaFeO₂ Cathode Materials for High Performance Sodium-ion Batteries. *Chemistry Select* 6(36), 9701-9708, 2021.

- Zhang X., Qiu F., Jiang K., He P., Han M., Guo S., Zhou H., Improving the structural and cyclic stabilities of P2-type Na_{0.67}MnO₂ cathode material via Cu and Ti co-substitution for sodium ion batteries. *Chemical Communications* 56(46), 6293-6296, 2020.
- Zheng M., Zhang H., Gong X., Xu R., Xiao Y., Dong H., Liu X., Liu Y., A simple additive-free approach for the synthesis of uniform manganese monoxide nanorods with large specific surface area, *Nanoscale Research Letters* 8, 1-7, 2013.
- Zhou D., Zeng C., Xiang J., Wang T., Gao Z., An C., Huang W., Review on Mn-based and Fe-based layered cathode materials for sodium-ion batteries. *Ionics* 28(5), 2029-2040, 2022.