

Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ Katot Malzemelerinin Üretimi, Yapısal ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Sebahat-ALTUNDAĞ^{1*}, Serdar ALTIN², Abdurrahman YOLUN³, Canan AKSU CANBAY⁴

^{1,2,3} Fizik, Fen-Edebiyat Fakültesi, İnönü Üniversite, Malatya, Türkiye

⁴ Fizik, Fen Fakültesi, Fırat Üniversite, Elazığ, Türkiye

*¹ sebahat.altundag@inonu.edu.tr, ² serdar.altin@inonu.edu.tr, ³ abdurrahmanyolun@gmail.com, ⁴ caksu@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 30/06/2020;

Kabul/Accepted: 20/08/2020)

Öz: Sodyum tabakalı geçiş metalli piller, yüksek kapasiteleri ve düşük maliyetlerinden dolayı Li-iyon pillere alternatif olarak yakın gelecekte ümit vadetmektedirler. Bu çalışmada katı hal reaksiyon yöntemiyle Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ katot malzemesi farklı sıcaklık ve sürelerde hazırlanmıştır. Hazırlanan bu malzemelerin yapısal özellikleri XRD, SEM ve FTIR analizleri ile yapılmıştır. Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ katodunun elektrokimyasal özelliklerini ve pil performansını araştırmak için bu katotlar Cr2032 pil formunda kullanılarak CV, EIS ve döngü performansları incelenmiştir. Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ katodu 1.5-4 V aralığında 100 döngülük kapasitesi ölçülmüş ve katodunun ilk deşarj kapasitesi 121 mAh/g iken 100. döngüden sonraki deşarj kapasitesi 72 mAh/g olarak gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Elektronik, Na-iyon pil, Mn, Fe

Production of Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ Cathode Materials, Investigation of Structural and Electrochemical Properties

Abstract: Sodium layered transition metal batteries are promising batteries alternative to Li-ion batteries due to their high capacity and low cost. In this study, Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ cathode was prepared by solid state reaction method with different heat treatment conditions. Structural properties of these materials were made by XRD, SEM and FTIR analysis. To investigate the electrochemical properties and battery performance of Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ cathode, these cathodes were used in Cr2032 battery form and their CV, EIS and loop performances were examined. The Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ cathode was measured in a range of 100 cycles in the range of 1.5-4 V and the discharge capacity of the cathode was 121 mAh / g, and the discharge capacity after the 100th cycle was observed as 72 mAh / g.

Key words: Na-ion battery, Mn, Fe

1. Giriş

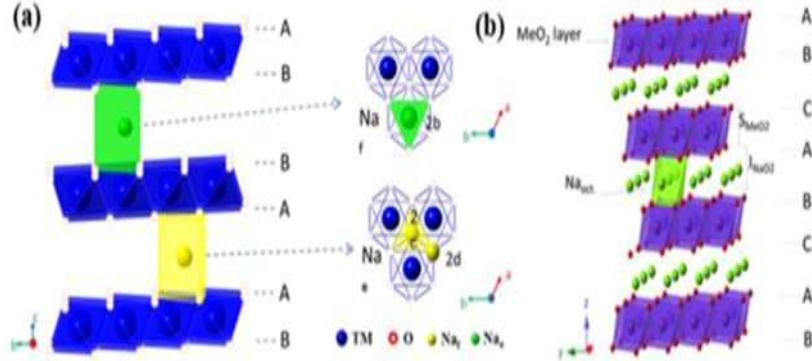
Enerji depolaması ve enerji dönüşümü, günlük hayatımızla ilgili temel problemin yanı sıra temel ihtiyaç haline gelmiştir. Fosil yakıtların tükenmesi ile ilgili artan endişe ile yenilenebilir ve daha temiz enerji kaynakları; güneş ışınımı, rüzgar ve dalgalar gibi enerji depolama cihazları modern şebeke için geliştirilmiştir. Varyasyonlarını, kararlılığını, güvenilirliğini ve verimliliğini arttırmak için, az maliyetli etkin elektrik enerjisi depolama cihazları tüm dünyada her zaman asıl amaç haline gelmiştir [1,2].

1991 yılında Li-ion pillerin (LIB) satışından bu yana, cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir cihazlarda enerji depolamada muazzam başarılar elde edilmiştir [3]. LIB'lerin teknolojik gelişimiyle birlikte Lityumun doğada az bulunması ve maliyetinin fazla olması gibi sorunlar ortaya çıkmıştır. LIB'lere alternatif olarak sodyum iyon piller (NIB) ler kullanılmaya ve yaygınlaşmaya başlamıştır [5].

1980'lerin başında NIB'ler için katmanlı geçiş metali oksitlerden bazılarının pil performans özelliği gösterebileceği öngörülmüş ve yapılan çalışmalarda elektrokimyasal aktivite gösteren kompozisyonların kristal yapı açısından başlıca üç farklı şekilde sınıflandırılabilir olduğu görülmüştür, bunlar O3, P2 ve P3 tipi yapılarıdır [2]. 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 [5].

* Sorumlu yazar: sebahat.altundag@inonu.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0002-4777-8376, ² 0000-0002-4590-907X, ³ 0000-0001-5938-3534, ⁴ 0000-0002-5151-4576

İkinci tip pillerde (SIB) uygun katot materyallerini geliştirmek için çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Şekil 1.'de olduğu gibi daha çok tabakalı sodyum geçiş metali oksitlerinin Na_xMO₂ (M = Mn, Co, Cr, Fe ve V) ve Na_x[M₁xM₂(1-x)] O₂ (M1 ve M2) 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 [5].



Şekil 1. P2 ve O3 tipi katmanlı malzemelerin yapısal şematik diyagramı a). P2 tipi katmanlı yapı; b). O3 tipi katmanlı yapı [2].

Na_xMO₂ şeklindeki sodyum katmanlı oksitler (burada M geçiş metali veya geçiş metallerinin bir birleşimidir), yüksek spesifik kapasiteleri, sentez kolaylığı ve çeşitli metal bileşenlerinin seçimi nedeniyle üzerinde en çok çalışılan katotlardan biridir. Mn ve / veya Fe (Na_xFe_{1-y}Mn_yO, x ≤ 1 ve 0 ≤ y ≤ 1) temelli olanlar yoğun olarak araştırılmaktadır, çünkü bu elementler doğada bol miktarda bulunabilmekte ve toksik değildirler [6].

NIB'ler, LIB'lere kıyasla güvenliği, ucuzluğu ve doğadaki bolluğu nedeniyle önemlidir ve yakın gelecekte büyük ölçekli enerji depolama cihazları için kullanılabileceği düşünülmektedir. NIB'ler için keşfedilen elektrot malzemeleri incelendiğinde, bu malzemelerin çoğu Li-elektrot malzemeleri ile benzer olduğu görülmektedir. Bu malzemeler arasında NaFeO₂ [7] ve NaMnO₂ [8] gibi düşük maliyetli ve çevre dostu ayrıca dikkat çekmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda NIB'lerde geçiş metali oksitleri içeren kompozisyonlarda elektrokimyasal performans parametrelerinin daha da iyileştirildiği görülmektedir. 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.

Sodyum bazlı katot malzemeleri arasında Na-Fe-Mn-O içeren kompozisyonlar ayrı bir öneme sahiptir. Çünkü hem Fe ve Mn iyonlarının doğada bol bulunması hem de maliyetlerinin diğer geçiş elementlerine göre daha az olması ticari açıdan önemlidir.

Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ ile ilgili literatürde farklı yöntemlerle yapılan çalışmalar incelenmiştir. İlk olarak J. Chen vd tarafından yapılan çalışma baktığımızda Na₂CO₃, C₆H₅O₇Fe-xH₂O ve C₄H₆MnO₄-4H₂O giriş malzemeleriyle ve katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan malzeme 0.1C'de ilk deşarj kapasitesi 230 mAh/g olarak ölçülmüştür [9]. M. Guan vd tarafından yapılan çalışmada P2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ örneği manyetik destekli elektro spinning yöntemi ile hazırlanmış ve 0.1C'de ilk deşarj kapasitesi 211.7 mAh/g olarak ölçülmüştür [10]. M. H. Han tarafından yapılan çalışmada P2 fazındaki Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ örnek 25 °C'de birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu malzeme 4-2 V aralığında 25 döngülük şarj-deşarjın kapasitesi incelenmiştir. P2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ örneğinde 25 döngüye kadar kademeli olarak kapasite kaybının olduğu görülmüştür. 25 döngü sonunda % 82.02 kapasite tutma oranı göstermiştir [11]. Y. Sui vd tarafından yapılan çalışmada P2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ örneğini hazırlamak için sprey kurutma yöntemi kullanılmıştır. 700 °C'de Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ örneğinin 0.1 C hızında kapasitesi 217.9 mAh/g şeklinde ölçülmüştür [12].

Literatüre bakıldığında Na-Mn-Fe bazlı katotların oldukça iyi pil performansları gösterdikleri görülmektedir. Bu çalışmamızın amacı ise katı hal reaksiyon yöntemi kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde üretilen Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ katodunun yapısal, elektrokimyasal ve pil performanslarının incelenmesidir.

2. Deneysel Metot

$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ örneği katı hal reaksiyon yöntemine göre hazırlanmıştır. $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ örneğinin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri x-ışını kırınım analizi (XRD), taramalı elektron mikroskobu analizi(SEM), FTIR spektroskopisi ölçümleri alınmıştır. Ayrıca üretilen saf ve katkılı malzemelerden jeton pil yapılarak pilin şarj-deşarj ve kapasite ölçümleri alınarak pil performansları incelenmiştir. Üretim, karakterizasyon ve pil performans ölçümlerinin detayları ilerleyen kısımlarda verilecektir.

2.1. Malzemeler ve hazırlama teknikleri

Na_2O_2 , MnO_2 ve Fe_2O_3 kimyasal bileşikler stokiometrik oranlarda hassas terazide ayrı ayrı tartılarak agant havanda yaklaşık yarım saat karıştırılmıştır. Bu karışım 70 bar basınç altında pelet haline getirilmiş ve farklı sıcaklık ve sürelerde hava ortamında ısıl işleme uygulanmıştır. Uygulanan ısıl işlem sonucunda sıvı azot kullanılarak ani soğutma yapılmıştır.

Isıl işlem uygulanmış olan malzemelerin karakterizasyon analizleri yapılması her birinden bir miktar alınarak bu örneklerin XRD, FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır.

Elde edilen katot malzemeleri Cr2032 hücresi kullanılarak pil üretmek için glove-box içerisine alındıktan sonra Şekil 2'deki gibi sırasıyla pil bileşenleri yerleştirilmiş ve özel olarak üretilen hidrolik pres yardımıyla yaklaşık 1000 psi basınç uygulanarak pil haline getirilmiştir.



Şekil 2. Pil bileşenleri ve pil basımında izlenen sıra.

Anot malzemesi olarak Na-metal kullanılmış ve membran için ise $1.0 \mu\text{m}$ gözenek genişliğine sahip 1 mm kalınlıklı GF/B membran ve elektrolit olarak ise 1M EC/PC çözeltisi pil üretiminde kullanılmıştır.

2.2. Malzemelerin karakterizasyonu

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 $2\theta=2-800$ aralığında 30/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.

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.

Üretilen ham tozların DTA analizleri Fırat Üniversitesi Fen fakültesinde var olan $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar oksijen atmosferinde SHIMADZU DTG-60AH ile incelenmiştir..

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

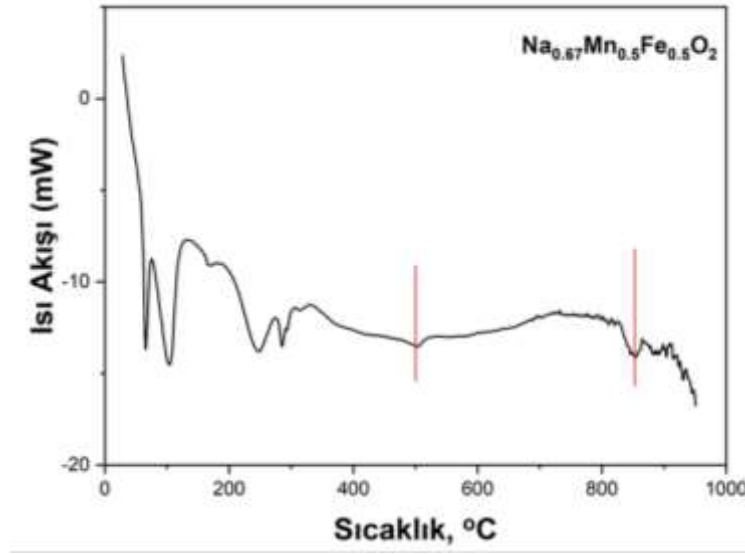
XVP modunda 4.5 nm ayırma gücü, 0.2-30 kV hızlandırma voltaj aralığı ve 7 ila 1.000.000 defa büyütme kapasitesine sahip elektron mikroskopuyla alınmıştır.

Voltametri ölçümleri İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde var olan Zive marka SP1 model cihaz ile 1.5-4,0 V potansiyel aralığının da 0.1 mV/s tarama hızında yapılmıştır.

Pillerin şarj-deşarj döngüleri, İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde Fizik Bölümü Enerji Sistemleri Araştırma laboratuvarında MTI-BST8 marka pil analiz cihazı ile test edilmiştir. Test sırasında 4.0 -1.5 V voltaj aralığında şarj vedeşarj işlemleri 100 kez tekrarlanmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Öncelikle stokiyometrik oranlarda Na₂O₂, MnO₂ ve Fe₂O₃ malzemeleri tartılarak bir agat havanda yarım saat boyunca homojen olarak karıştırılmıştır. P2- Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneğinin hangi sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmasına karar vermek için elde edilen homojen karışımdan bir miktar alınarak DTA ölçümü alınmıştır.



Şekil 3. Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂'nin DTA grafiği.

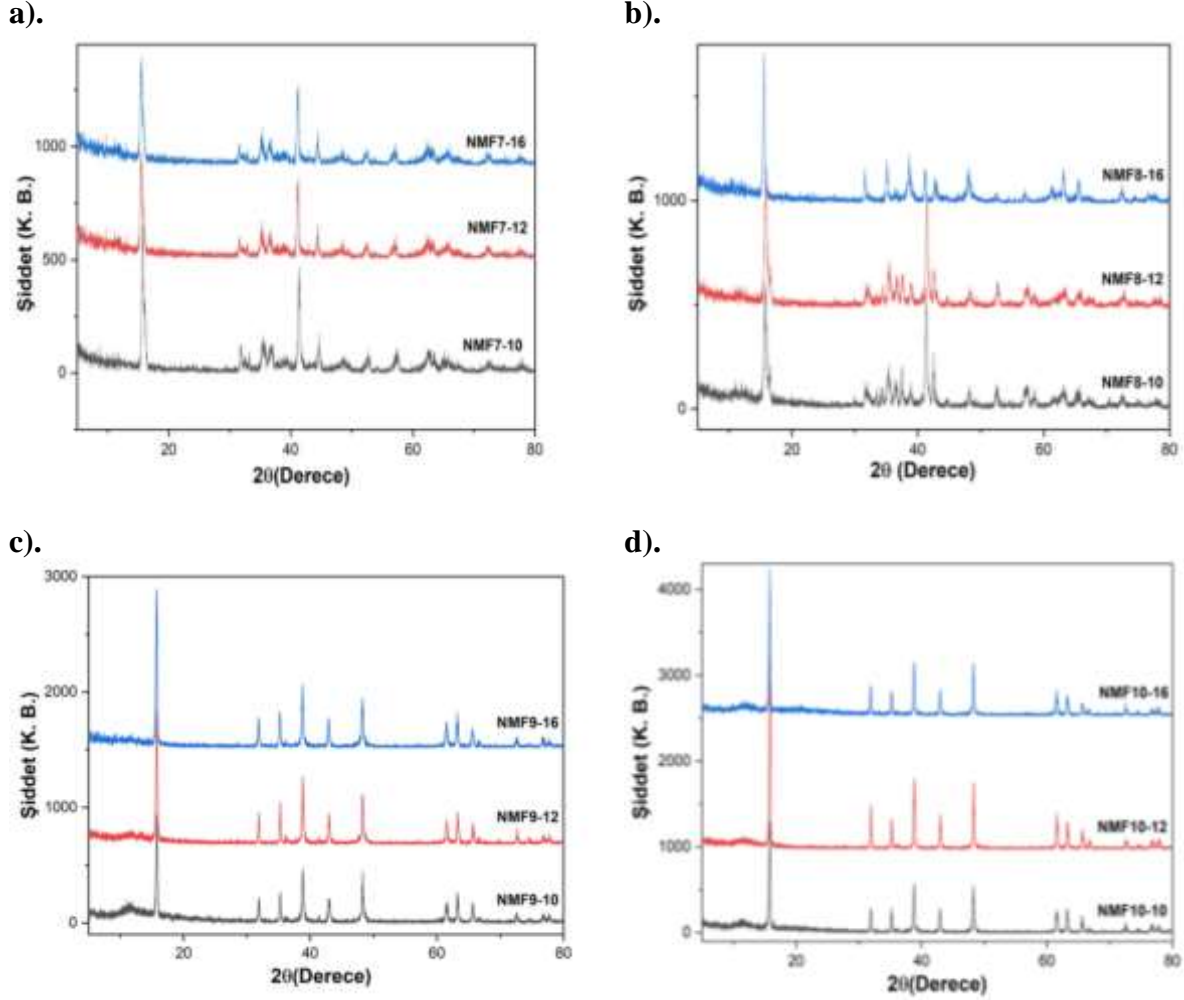
Şekil 3.'teki DTA sonuçlarına göre düşük sıcaklıklardaki tepkimeler ham tozların bozunumu ve nemin uzaklaşması ile ilgilidir. Benzer şekilde 500 °C ve 850 °C civarında endotermik reaksiyonlar gözlemlenmiştir. 850 °C'den sonraki sıcaklıklarda herhangi bir tepkime gözlemlenmemiştir. 500 °C'deki reaksiyon stokiyometrik olmayan Na-Mn-Fe-O fazının oluşumu ile alakalı olduğu düşünülmektedir.

Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ malzemesinin optimum üretim koşullarının belirlenmesi için Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ 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 analizi yapılmıştır.

700, 800, 900, 1000 °C'de ve sırasıyla 10, 12, 16 saat ısıl işlem görmüş Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneğinin XRD analiz sonuçları Şekil 4.'te verilmektedir.

700, 800, 900, 1000 °C'deki Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneğinin XRD verileri karşılaştırıldığında 700 ve 800 °C'deki Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneklerin XRD grafiğinde safsızlık piklerin olduğu ve örneklerin istenilen fazda oluşmadığı görülmektedir. 900 ve 1000 °C'deki Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneklerinde ise herhangi bir safsızlığın olmadığı ve istenilen fazda oluştuğu görülmektedir. Fakat bu iki sıcaklıktaki örnekleri karşılaştırdığımızda ise en iyi kristaliteyi 900 ve 1000 °C'deki örnekler göstermektedir.

900 ve 1000 °C'deki Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneklerin 10, 12 ve 16 saatlik ısıl işlemi sonundaki sıcaklıktaki örgü parametreleri ise Tablo 1.'de verilmektedir. Bu verilere göre örgü parametrelerinde çok az bir değişimin olduğu görülmektedir.



Şekil 4. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin 10, 12, 16 saatte a). 700 °C, b). 800 °C, c). 900 °C, d). 1000 °C'de ısıtılmış örneklerin XRD sonuçları.

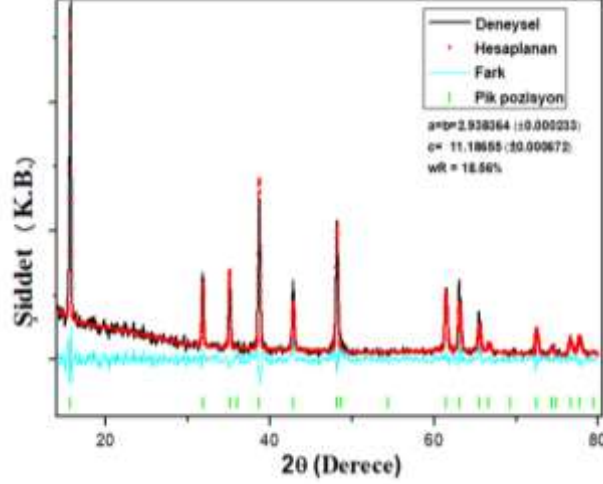
Yapılan çalışmada 900 ve 1000 °C'de örneklerin ısıtılmış örneklerin istenilen kristal oluşumunu sağladığı fakat özellikle 1000 °C de ısıtılmış örneklerde ısıtılmış örneklerin kısa olmasının özellikle Na iyonlarının buharlaşma riskinden dolayı tercih sebebi olarak görülmektedir. Fakat 1000 °C'de kaç saat ısıtılmış uygulanacağına karar vermek için farklı saatlerdeki XRD'leri incelendiğinde her hangi bir değişiklik görülmediğinden zamandan ve enerjiden tasarruf etmek için 5 saat ısıtılmış uygulanmıştır. Şekil 5'te 1000 °C'de 5 saat ısıtılmış $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinin XRD grafiği verilmiştir. Bu örneğin sonucu da diğer örnekler ile arasında herhangi bir fark görülmemiştir.

Tablo1. Üretilen örneklerin örgü parametreleri

Numune Adı	a=b (Å)	c (Å)	Hacim	wR%
NMF-900-10	2.936087(± 0.000620)	11.206976 (± 0.001957)	83.668 (±0.030)	49.09
NMF-900-12	2.934764 (±0.000568)	11.211303 (±0.001877)	83.624 (±0.029)	52.94
NMF-900-16	2.937192 (±0.000397)	11.204817 (±0.001145)	83.714 (±0.014)	52.32
NMF-1000-10	2.938474 (±0.000341)	11.199665 (±0.001041)	83.749 (±0.012)	47.55
NMF-1000-12	2.938454 (±0.000388)	11.201226 (±0.001199)	83.760 (±0.018)	47.91
NMF-1000-16	2.937348 (±0.000422)	11.204615 (±0.001533)	83.722 (±0.022)	43.13

Katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmış $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 'nin örneklerin toz formda x-ışınımı kırınımı ölçümleri alınarak faz analizleri ve örgü parametreleri hesaplanmıştır. Üretilen örneklerin birim hücre

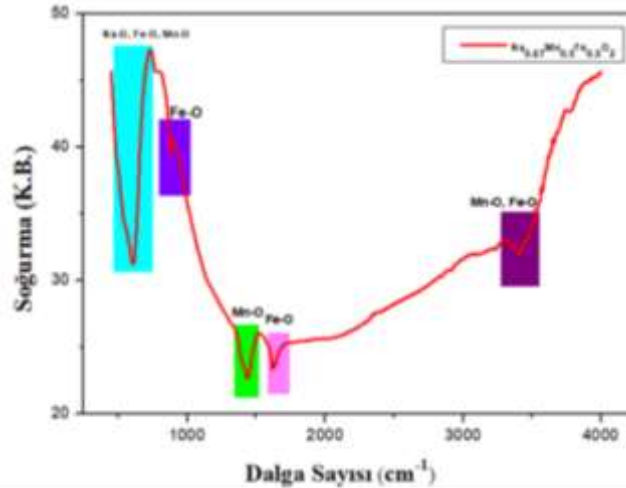
parametreleri GSAS-II açık kaynak kodlu program yardımı ile Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂'nin parametreleri [13] kullanılarak Rietvelt-refinement yöntemine göre hesaplanmıştır ve Şekil 4'te Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂'nin deneysel, teorik hesaplanan ve deneysel ve teorik hesaplama arasındaki fark grafikleri gösterilmektedir. Deneysel ve teorik hesaplama arasındaki farkın az olması hata payının az olduğunu gösterir.



Şekil 5. Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ için Rietvelt-refinement yöntemi ile GSAS-II programından elde edilen teorik, deneysel ve deney- teori arasındaki fark grafikleri.

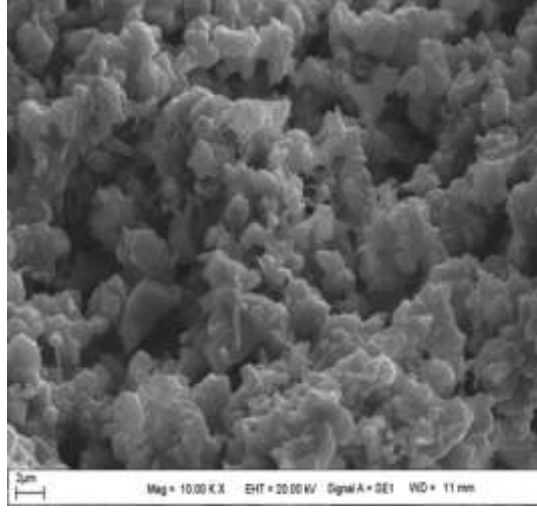
Üretilen katkısız Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneğinin XRD kırınım deseninin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [8]. Elde edilen P2- Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ fazının uzay grubu P63/mmc ve a=b= 2.938364 Å, c=11.18655 Å'dur.

Katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneğin bağ yapıları hakkında bilgi edinmek için örnekler standart KBR (%5) ile karıştırılarak saydam renkte tabletler üretilmiştir ve FTIR ölçümü yapılmıştır ve bu ölçüm Şekil 6'da verilmektedir. Bu sonuçlara göre 450-700 cm⁻¹ bandındaki geniş pikin görüldüğü ve bu piklerin Na-O [14], Fe-O [15,16] ve Mn-O [17] titreşimlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. 860 cm⁻¹ Fe₂O₃'ten kaynaklandığı [18], 1430 cm⁻¹ deki bandın Mn-O ve 1628 cm⁻¹'deki bandın Fe-O'dan kaynaklandığı [19] bilinmektedir. Son olarak 3420 cm⁻¹'deki bandın Mn-O [20] ve Fe-O'dan [21] kaynaklandığı bilinmektedir.



Şekil 5. Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂'nin FTIR spektrumları sonuçları.

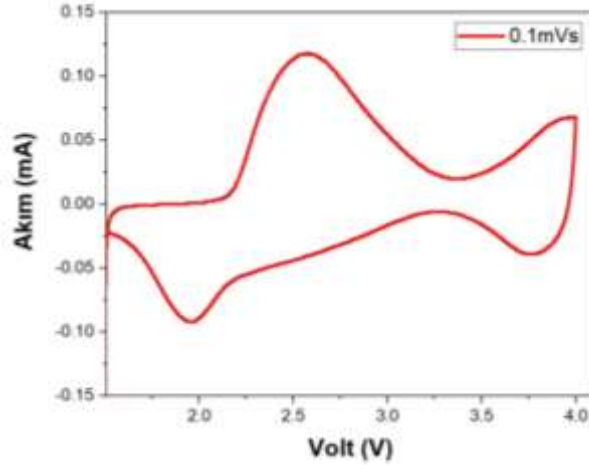
Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₂ örneğinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Bu örneğin yüzey oluşumları 10 00 kx büyütmedeki SEM ile incelenmiştir.



Şekil 7. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinin 10.00 kx büyüklüğünde SEM görüntüsü.

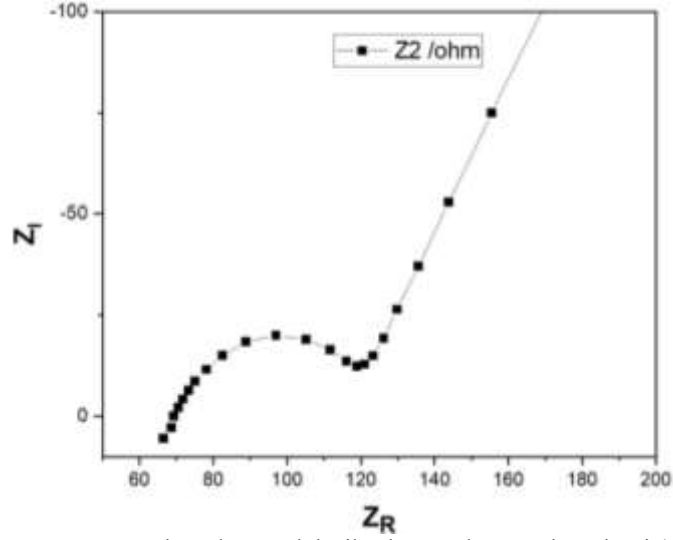
Şekil 7’de verilen $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinin SEM görüntüsü literatür ile uyumlu olduğu [8] ve tane boyutunun $1\ \mu\text{m}$ altında olduğu ölçülmüştür. Tane boyutlarının küçük olması ve yapının boşluklu bir yapıda olması difüzyon hızı üzerinde pozitif etkisi vardır ve $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ malzemesinin iyi bir pil performansı göstermesi beklenmektedir. M. Guan vd tarafından elektro spinning yöntemi kullanılarak yapılan malzemenin nano tellerin ortalama çapı yaklaşık $200\text{-}400\ \text{nm}$ ’dir. Tane boyutunun bu kadar küçük olması $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ malzemesinin kapasitesini oldukça arttırmıştır [10].

Hazırlanan $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ malzemelerinin katotları kullanarak CR2032 pilleri üretilmiştir. Bu pillerin şarj edilebilir olup olmadığını anlamak için CV ölçümü alınmıştır. Şekil 8’de $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinin $0.1\ \text{mVs}$ tarama hızındaki CV grafiği verilmektedir. Bu redoks reaksiyonuna göre bir anodik ve iki katodik pik oluşmuştur. Bu veriler literatürle uyumlu olup [22] $2.5\ \text{V}$ ’ta anodik pik, 1.95 ve $3.8\ \text{V}$ ’ta ise katodik pik çıkmıştır. Bu pikler Na^+ iyonun yapı içerisine giriş/çıkışını ve Na ikamesini gösterir.



Şekil 8. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katodunun farklı tarama hızlarında CV grafiği.

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katodu için uygun bir model yardımıyla elektriksel empedans spektroskopisi (EIS) ölçümü yapılmıştır. Şekil 9’da bu katodun EIS ölçüm sonucu verilmiştir. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katodunun literatürde olduğu [22] gibi yüksek frekanslarda pil bileşenlerinin arasındaki difüzyon hızının dikkate değer bir şekilde iyi olduğu görülmüştür.

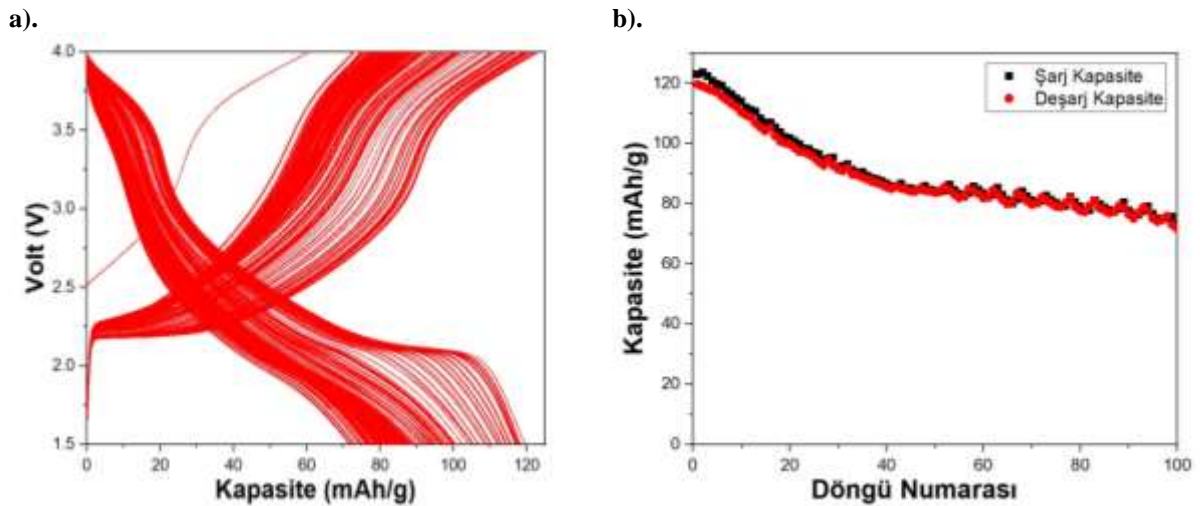


Şekil 9. Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ katodunun elektriksel empedans spektroskopisi (EIS) ölçümü.

Katı hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanan Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ 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 10.a ve b’de verilmektedir. Bu sonuçların bakıldığında literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir [23]. Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ 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.

Şekil 10.a incelendiğinde elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan voltaj değişim bölgelerinin yüksek döngülerde yavaş yavaş belirginliğini kaybettiği gözlemlenmektedir. Bu durum sodyumun katottan ayrılması ve geri gelmesi sırasında beklenen elektrokimyasal reaksiyonlar istenilen verimde gerçekleşmediği düşünülmektedir. Bu durum ise Şekil 1.b de görüldüğü gibi 40. döngüden sonra stabil bir trend göstermiştir.

Ticari olarak önemli olan Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ katodu Şekil 10’da görüldüğü gibi yüksek bir kapasite göstermesine rağmen % 40.5 gibi yüksek bir kapasite kaybı vardır. Literatürde yapılan çalışmalarda ki gibi farklı elementler eklenerek kapasite kaybı azaltılabilir. Örneğin S. Altın vd yaptığı çalışmada Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ yapısına Al elementi ekleyerek kapasite kaybı oldukça azaltılmıştır [24].



Şekil 10. Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ örneğinin a). 1.5-4.0 V aralığında C/3 tarama hızında 100 döngülük voltaj - deşarj kapasitesi, b). Bu pillere ait kapasite-döngü sayısı grafiğini göstermektedir.

4. Sonuçlar

Katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneği P2 fazında elde edebilmek için hangi sıcaklıkta ve kaç saatte ısıtma işlemi uygulanmasına karar vermek için DTA analizi yapılmış ve istenilen en iyi fazın 5 saatlik $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de olduğuna karar verilmiştir. Bu örneğin XRD, FTIR ve SEM analizi incelenmiş ve literatürle uyumlu olduğu görülmüştür.

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ örneğinin katodunu kullanarak CR2032 pilleri elde edilmiş ve bu pillerin elektrokimyasal pil performanslarını incelemek için EİS, CV ve 100 döngülük kapasite şarj-deşarj ölçümleri alınmıştır. 1.5-4.0 V aralığında C/3 tarama hızında 100 döngülük kapasite değerlerine bakıldığında oldukça yüksek olan 121 mAh/g'lik başlangıç kapasitesinin olduğu fakat 100 döngü sonunda kapasite stabilitesinin çok iyi olmadığı görülmektedir. Doğada bol bulunan Fe ve Mn göz önüne alındığında $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ katodunun ticari olarak uygun olduğundan farklı çalışmalarla bu örneğin elektrokimyasal pil performansı artırılabilir.

Teşekkür

Bu çalışma TUBİTAK-119M169 numaralı proje kapsamında yapılmış olup, projenin maddi imkanları kullanılmıştır. Projemize maddi olarak destekte bulunan TÜBİTAK 'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Kubota K, Komaba S. Review—Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (14) A2538-A2550 (2015)
- [2] Su H, Jaffera S, Yu H. Transition metal oxides for sodium-ion batteries, *Energy Storage Materials* 5 (2016) 116–131
- [3] Zhang R, Cui Y, Fan W, He G, Liu X. Ambient stable $\text{Na}_{0.76}\text{Mn}_{0.48}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_2$ as anode for Na-ion battery, *Electrochimica Acta* 295 (2019) 181e186
- [4] Pontiroli D, Scaravonati S, Sidoli M. Magnani G, Fornasini L, Milanese C, Riccò M, Fullerene mixtures as negative electrodes in innovative Na-ion batteries, *Chemical Physics Letters* 731 (2019) 136607
- [5] Nayak D, Sarkar T, Chaudhary NVP, Bharadwaj MD, Ghosh S, Adyam V. 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* December 2017
- [6] Dose WM, Sharma N, Pramudita JC, Brand HEA, Gonzalo E. Teofilo Rojo. 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.* 2017, 29, 7416–7423
- [7] Blesa MC, Moran E, Leon C, Santamaria J, Torner JD. Menendez N. α -NaFeO: ionic conductivity and sodium extraction, *Solid State Ionics* 126 (1999) 81–87
- [8] Ma X, Chen H, Ceder G. Electrochemical Properties of Monoclinic NaMnO_2 , *J. Electrochem. Soc.* 2011 158(12): A1307-A1312
- [9] Chen J, Zhong S, Zhang X, Liu J, Shi S, Hu Y, Wu L. 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 (2017) 21–24
- [10] Guan M, Chen J, Zhang X, Yang L, Wang B, Zhong S. 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 (2019) 24–27
- [11] Han M.-H, Acebedo B, Gonzalo E, Fontecoba P.-S, Clarke S, Saurel D, Rojo T. 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 (2015) 1029–1036
- [12] Sui Y, Hao Y, Zhang X, Zhong S, Chen J, Li J, Wu L. 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 (2020) 190–197
- [13] Duffort V, Talaie E, Black R, Nazar LF. 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.* 2015, 27, 2515-2524
- [14] Nigam B, Mittal S, Prakash A, Satsangi S, Mahto PK, Swain BP. Synthesis and characterization of Fe_3O_4 nanoparticles for nanofluid applications—a review. *Mater. Sci. Eng.* 377, 012187 (2018)
- [15] Le VT, Pham TM, Doan VD, Lebedeva OE, Nguyen HT. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using a novel composite adsorbent of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVA}/\text{spent coffee grounds}$, 019 Taylor & Francis Group, LLC 2019.1565770
- [16] Ribeiro VGP, Barreto ACH, Denardin JC, Mele G, Carbone L, Mazzetto SE, Sousa EMB, Fecine PBA. Magnetic nanoparticles coated with anacardic acid derived from cashew nut shell liquid, *J Mater Sci* (2013) 48:7875–7882
- [17] Julien CM, Massot M, 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
- [18] Liang J, Wei D, Cheng Q, Zhu Y, Li X, Fan L, Zhang J, Qian Y. Cycling of Fe_2O_3 Nanorice as an Anode through Electrochemical Porousness and the Solid–Electrolyte Interphase Thermolysis Approach, *ChemPlusChem* 2014, 79, 143 – 150143

- [19] Ren L, Qiu H, Qin W, Zhang M, Li Y, Wei P. Inhibition mechanism of Ca²⁺, Mg²⁺ and Fe³⁺ in fine cassiterite flotation using octanoic acid, *R. Soc. open sci.* 5:180158
- [20] Yuan A, Wang X, Wang Y, Hu J. Textural and capacitive characteristics of MnO₂ nanocrystals derived from a novel solid-reaction route, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1021–1026
- [21] Ahangaran F, Hassanzadeh A, Nouri S. Surface modification of Fe₃O₄@SiO₂ microsphere by silane coupling agent, *Ahangaran et al. International Nano Letters* 2013, 3:23
- [22] Kong W, Wang H, Sun L., Su C., Liu X. Understanding the synergistic roles of MgO coating on the cycling and rate performance of Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ cathode, *Applied Surface Science* 497 (2019) 143814
- [23] 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, *Inorg. Chem.* 2018, 57, 5249–5257
- [24] Altin S, Altundağ S, Altin E, 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*, 2020, s10854-020-04042-x