

Co Katkılı $Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,43}Ti_{0,07}O_2$ Katot Malzemelerinin Üretimi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Ömer Faruk TOY¹, Murat BULDU², Serdar ALTIN³, Canan Aksu CANBAY^{4*}

^{1,2,3} Fizik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, İnönü Üniversitesi, 44280, Malatya, Türkiye

⁴ Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

*⁴ caksu@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 10/06/2024;

Kabul/Accepted: 18/12/2024)

Öz: Bu çalışmada $Na_{0,67}(Mn_{0,5-x}Co_xFe_{0,43}Ti_{0,07})O_2$ bileşiğinin üretimleri $x=0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ ve $0,5$ oranında Co elementi katılarak geleneksel katihal reaksiyon yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Üretilen örneklerin yapısal analizleri sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX) yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan toz malzemeler Na-iyon bataryalarda katot aktif malzemelerinin üretiminde kullanılmış ve buton tipi CR2032 hücreler üretilerek elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında Na metali kullanılarak yarım hücre testleri için Döngüsel Voltametri (CV), Empedans Spektroskopisi (EİS), çevrim performans ölçümleri alınmıştır. Elde edilen batarya test sonuçları değerlendirildiğinde Co katılanması ile birlikte elektrokimyasal özelliklerin ciddi bir şekilde değiştiği ve $x=0,2$ katkılı örneklerde kapasite kayıplarının %16,7 değeri ile diğerlerine göre daha az olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Na-iyon, Sodyum iyon katot, batarya.

Production of Co Doped $Na_{0,67}Mn_{0,5}Fe_{0,43}Ti_{0,07}O_2$ Cathode Materials and Examination of Electrochemical Properties

Abstract: In this study, the production of compound $Na_{0,67}(Mn_{0,5-x}Co_xFe_{0,43}Ti_{0,07})O_2$ was carried out according to the traditional solid-state reaction method by adding Co element at the ratio of $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5 . Structural analysis of the produced samples were performed by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersive X-Ray (EDX) analyses, respectively. The prepared powder materials were used in the production of cathode active materials in Na-ion batteries and button type CR2032 cells were produced and battery properties were examined. The performances of the batteries were investigated by performing electrochemical analyzes with the produced battery cells. Within the scope of this study, Cyclic Voltammetry (CV), Impedance Spectroscopy (EIS) and cycle performance measurements were taken for half-cell tests using Na metal. When the battery test results were evaluated, it was determined that the electrochemical properties changed significantly with Co doping, and capacity losses were less in samples with $x = 0.2$ doping.

Key words: Na-ion, Sodium ion cathode, battery.

1. Giriş

Günümüzde artan enerji ihtiyacının karşılanabilmesi için ortaya konulan çözümler farklı varyasyonlarla karşımıza çıkmaktadır. İklim değişiklikleri ve karbon ayak izindeki miktar artışı yenilenebilir enerji kaynaklarının zorunluluğunu ziyadesiyle ortaya koymaktadır. Dünya iklim değişikliklerinin temel etkeni olarak sera gazı emisyonlarındaki artışın raporlanmasıyla ilgili çeşitli çalışmalar günümüzde artarak devam etmektedir [1].

Sanayileşme ve nüfusun artması sebebiyle artan enerji ihtiyacı tam olarak karşılanamakta ve enerji tüketimi, enerji üretiminden çok daha fazla olduğu görülmektedir. Özellikle üretilen enerjinin depolanması üzerine son yıllarda birçok çalışmalar yapılmaktadır. Bu bağlamda Şahin [2] yapmış olduğu çalışmayla bu durumu ele alan çözümler ile ilgili olarak elektrot malzemelerinin geliştirilmesine odaklanılmış ve yapılan çalışmada h-BN/rGO bazlı kompozitler, lityum pillerin elektrokimyasal performansını ve elektron taşımamasını daha da artarak çevre dostu ve metal içermeyen malzemeler olarak geliştirilmiştir. Bu yönde yapılan çalışmalar enerji sistemlerindeki yetersizliğin sonucu olarak ortaya çıkan çevre kirliliği problemlerinin aşılması için enerji depolama yöntemlerinin geliştirilerek uygun şekilde kullanılmasını ve enerji tüketiminin daha kontrollü hale gelmesi gerektiğini

* Sorumlu yazar: caksu@firat.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ <https://orcid.org/0000-0001-8638-8453>, ² <https://orcid.org/0009-0004-8005-1007>, ³ <https://orcid.org/0000-0002-4590-907X>, ⁴ <https://orcid.org/0000-0002-5151-4576>

göstermektedir [3]. Burada belirtmek gerekir ki h-BN/rGO bir anot malzemesidir ve bataryalarda katot malzemeleri genel olarak geçiş metal oksitlerini içerir. Sodyum iyon bataryalar lityum içermediği için ve sodyumun doğaya zararlı olmayan bir yapıda olması bu batarya sistemlerinin çevre dostu olarak değerlendirilmelerini sağlamaktadır.

Enerji depolama teknolojilerini ele aldığımızda genel olarak beş alt başlığa indirgenerek incelenebilir. Buna göre; mekanik enerji, elektrik enerjisi, ısı enerjisi, kimyasal enerji ve nükleer enerji bu alt başlıkları oluşturmaktadır. Bu alt başlıklar içerisinde enerjinin depolanma yöntemleri sürekli olarak değişimler göstererek gelişmektedir.

Günümüzde artan enerji ihtiyacının karşılanabilmesi de fosil yakıtlar halen en önemli faktörlerden biridir. Buna göre 2021 yılı verilerine göre AB ülkeleri birincil enerji tüketiminin %2,6'sı katı yakıtlardan, %34,8'si petrol ve petrol ürünlerinden, %23'ü doğalgazdan, %22,8 elektrik enerjiden, %11,8'i yenilenebilir enerjiden ve 5,0%'sı diğer kaynaklardan karşılandığı tespit edilmiştir [4].

Ayrıca son yıllarda yapılan araştırmalar ulaşım sektörünün sera gazlarının artmasındaki rolü açık bir şekilde ortaya konulmuştur. Buna örnek olarak 2021 yılında Kanada'da yapılan çalışmaya göre ulaşım sektörünün sera gazı emisyonunda %24 oranında sorumlu olduğu ortaya çıkarılmıştır [5]. Bu nedenlerden dolayı çeşitli otomotiv üreticileri ve hükümetler araçlardaki sera gazı emisyonunu azaltmaya yönelik çalışmalarda bulunmaktadır [6]. Fosil yakıtların hem bu yönlü sera gazı etkilerinin çevre zararı etkileri hem de tükenen kaynakların bu yakıtlar üzerinde yarattığı birim fiyat artışları ulaşım sektörünü, dolayısıyla otomotiv alanını farklı arayışlara yönlendirmiştir [7]. Bu yönde yapılan önemli istatistiklerden birisi Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığının yayınladığı veriler ışığında yayınlanmıştır [8].

Sera gazlarının emisyon oranının düşürülmesi, karbon ayak izinin azaltılması ve yeşil enerji teknolojilerinin geliştirilmesi ve yeni batarya sistemlerinin ortaya çıkarılması gerekmektedir. Bu sebepten dolayı günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarının gelişimini gösteren çalışmaların sayısı hızla artmaktadır [9-11]. Yenilenebilir enerji kaynaklarının günlük kullandığımız oranın az olmasının temel sebebi depolama sorunlarıdır. Yapılan çalışmalarda enerji depolama sistemlerinde daha yüksek performanslarda bataryalara ihtiyaç olduğu açıkça ortaya konulmaktadır. Bataryalarda çevrim sayısındaki uzun ömür, kendiliğinden deşarj olma durumunun düşüklüğü, hafifliği, hızlı şarj yetenekleri ve geniş sıcaklık çalışma aralığı gibi yapısal özelliklerin batarya performansını direkt etkilediği görülmektedir [12,15]. Günümüz itibarıyla yapılan çalışmalardan da gözleneceği üzere kimyasal enerji depolama sistemleri için lityum iyon bataryalar pazarda önemli bir aktör durumundadır [16].

Lityum iyon pillerinin (LIB) pazara hakim olmalarına rağmen lityum hammaddesinin Pazar fiyatının yüksek oluşu, lityumun bataryalarda mümkün kazalardaki ortaya çıkardığı zararlar gibi olumsuz durumlar söz konusudur. Yapılan çalışmalarda bataryada şarj ve deşarj esnasındaki lityum iyonlarının ekzotermik reaksiyonlar olan termal kaçakları tetiklediğini ortaya konulmuştur [17,21].

Son yıllarda LIB sistemlerinin performansına ve ekonomik başarısına sahip yeni katot malzemeleri için ucuz, bol miktarda bulunan ve çevreye zarar vermeyen alternatif, ölçeklenebilir bir pil teknolojisi için araştırmalar yapılmaktadır. Burada Li elementine alternatif olarak periyodik cetvelde Lityuma göre bir alt sırada yer alan ve dünyada ve ülkemizde bolluğu dolayısıyla dikkat çeken sodyum elementi hem tedariki hem de işlenmesi nispeten daha ucuz ve çevreci olması ile dikkat çekmektedir [22].

Sodyum iyon batarya (SIB) sistemlerinin, elektrokimyasal çalışma prensipleri incelendiğinde LIB sistemlerine büyük ölçüde benzediği görülür ve hali hazırda Li-iyon bataryalar ile ilgili olarak önemli miktarda bilgi mevcut olduğundan Na-iyon batarya sistemlerinin hızlı bir şekilde geliştirildiği öngörülmektedir. Ayrıca Lityum değerinden yalnızca 330 mV daha yüksek olan Na'nın düşük elektrokimyasal potansiyeli (standart hidrojen elektroduna karşı -2,71 V) göz önüne alındığında, Sodyum bazlı şarj edilebilir piller, büyük ölçekli enerji depolama sistemlerinin taleplerini karşılama konusunda büyük ümit vaad ettiği görülmektedir [23].

Li-iyon bataryalara alternatif olarak görülen Na-iyon bataryalarda özellikle Lityum katot malzemeleri ile sodyum katot malzemelerinin benzerliği Na-iyon bataryaların geliştirilmesini diğer batarya tiplerine göre daha kolay kılmaktadır. Lityum katot malzemeleri kristal yapı açısından da incelendiğinde tabakalı ve tünel tipi olarak iki farklı simetride gruplamak mümkündür. Tabakalı tip kristal yapılar, Li-iyonlarının elektrod malzemesinde şarj deşarj sırasında hareketi için daha iyi performans sergilediği bilinmektedir. LiCoO_2 ve bunların türevleri (NMC tipi elektrotlar) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sodyum iyon bataryalarda da tabakalı yapıdaki elektrot malzemeleri ön plana çıkmaktadır. Özellikle P2-tipi $\text{Na}_{0,67}\text{MnO}_2$ yapısı yüksek kapasite (teorik olarak 155 mAh/g) değeri ile dikkat çekmektedir. Son yıllarda Mn iyonu yerine farklı oranlarda diğer geçiş elementlerinin katkılanması hem kapasite değeri hemde kapasite kayıp oranları artırılmıştır. Bilindiği üzere Co içeren katot malzemeleri yüksek stabilite sergilese de üretim maliyetlerinin artışı nedeni ile genel olarak düşük oranlarda katkılama yapılarak fiyat-performans dengesi sağlanmaya çalışılmaktadır. Bu duruma en güzel örnek ise NMC-811 ($\text{LiMn}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$) katot malzemesi verilebilir.

Bu çalışmada $Na_{0,67}(Mn_{0,5-x}Co_xFe_{0,43}Ti_{0,07})O_2$ katot malzemesi farklı oranlarda Co eklenmesi ile katihal reaksiyon yöntemine göre üretimleri, yapısal özelliklerinin incelenmesi ve elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması üzerine hazırlanmıştır. Katihal reaksiyon yöntemi başlangıç katı tozların agad havanda belirli bir süre karıştırılarak tablet haline getirilmesi ve yüksek sıcaklık ısıtma işlemi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada Co miktarının optimum bir değerinde daha iyi performans sergilediği belirlenmiştir.

2. 2. Materyal ve Deneysel Yöntemler

Yapılan çalışma kapsamında katot malzemesi olarak $Na_{0,67}(Mn_{0,5-x}Co_xFe_{0,43}Ti_{0,07})O_2$ ana yapısı içerisinde sistematik olarak $x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ ve $0,5$ Co katkı işlemleri yapılmıştır. Başlangıç tozları olarak Na_2O_2 , MnO_2 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 ve TiO_2 bileşikleri her bir kompozisyon 2 gram olacak şekilde stokiometrik hesabı yapılmış ve ilk olarak agad havdanda 30 dakika kadar karıştırılmıştır. Daha sonra ise 1,5 cm çapında 1 ton basınç altında tablet formuna getirilmiştir. Katihal reaksiyon yöntemine göre hazırlanan tabletler $900^\circ C$ sıcaklıkta 4 saat ısıtma işlemine tabi tutularak daha sonra sıvı azot içerisinde kuenç işlemine tabi tutulmuştur.

Üretilen örneklerin X-ışını analizleri İnönü Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) bulunan Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile $CuK\alpha$ radyasyonu ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) kullanılarak yapılmıştır.

İnönü Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezi'nde Perkin Elmer ölçümleri Spectrum One model FTIR aparatı ile $400-2000 \text{ cm}^{-1}$ seri olarak üretilmiştir. Üretilen örneklerin yüzey görüntüleri LEO marka, EVO 40 XVP modeli ile yüzey analizleri yapılmıştır. Daha sonra bu katot malzemeleri buton tipi batarya haline getirilerek elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda EİS, CV, kapasite ölçümleri ve C-hızı ölçümleri yapılmıştır. EIS analizlerinde 1 mHz ile 200 kHz aralığında ve 10mV ac genlik kullanılarak ölçümler alınmıştır.

3. Analiz Sonuçları

3.1. Yapısal Analiz Sonuçları

Üretilen örneklerin XRD analizleri $CuK\alpha$ radyasyonu kullanılarak $3^\circ - 80^\circ$ arasında alınmıştır. Her bir seri malzeme ye ait XRD desenleri safsızlık fazlarına göre gruplandırılmış ve ilk olarak faz analizleri gerçekleştirilmiştir.

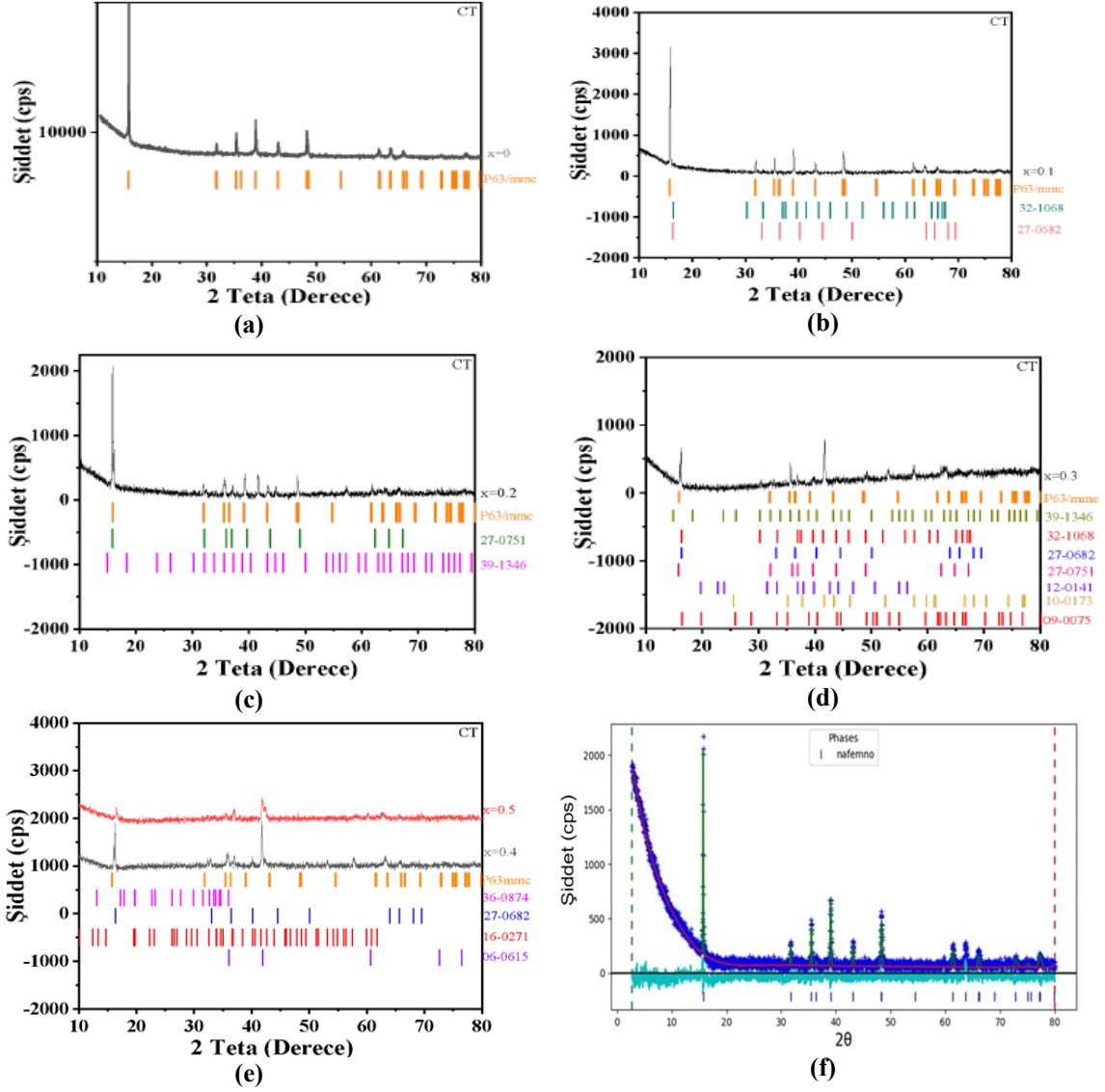
$Na_{0,67}(Mn_{0,5-x}Co_xFe_{0,43}Ti_{0,07})O_2$ ($x = 0 - 0,5$) örneklerinin XRD analiz sonuçları Şekil 1e'de verilmektedir. İlk olarak Co katkısız örneğe ait XRD kırınım deseni incelendiğinde kristal simetrisini $P63/mmc$ yapısında olduğu ve herhangi bir safsızlık fazına ait pik olmadığı görülmüştür. Katkılama miktarı artırıldığında yapı içerisinde farklı safsızlık fazlarının varlığı tespit edilmiştir ve bu safsızlık fazları şekil üzerinde belirtilmiştir. $x = 0,1$ örneğine ait XRD grafiği incelendiğinde $P63/mmc$ ana yapısı ile $Na_{0,75}CoO_2$ (PDF321068), $NaCo_2O_4$ (PDF270682) fazlarına ait pikler ve $x = 0,2$ kodlu örnekte ise $Na_{0,7}MnO_{2,05}$ (PDF270751) ve Fe_2O_3 (PDF391346) fazlarına ait pikler gözlenmiştir. $x = 0,3$ katkılı örnekler incelendiğinde ise ana faz olan $P63/mmc$ yapısının yanında $NaCoO_2$ (PDF270882), $Na_{0,75}CoO_2$ (PDF321068), Fe_2O_3 (PDF391346), $Na_{0,7}MnO_{2,05}$ (PDF270751), MnO_2 (PDF120141), Al_2O_3 (PDF100173) ve Na_2O_2 (PDF090075) minör fazları tespit edilmiştir. Benzer şekilde $x = 0,4$ ve $x = 0,5$ kodlu örneklerde (Şekil 1.e) ise Na_5FeO_4 (PDF360874), $NaCo_2O_4$ (PDF270682), $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$ (PDF160271) ve FeO (PDF060615) fazlarının varlığı tespit edilmiştir.

Üretilen örneklerde safsızlık fazları fazla olduğu için yapı analiz sadece katkısız örneğe GSAS-II programı kullanılarak yapılmıştır ve Şekil 1.f'de Rietvelt-Refinement işlemi sonucu elde edilen sonuç sunulmuştur. Bu analiz sonucunda yapı parametreleri ise Tablo 1'de verilmiştir. Elde edilen sonuç literatür ile uyum içerisindedir.

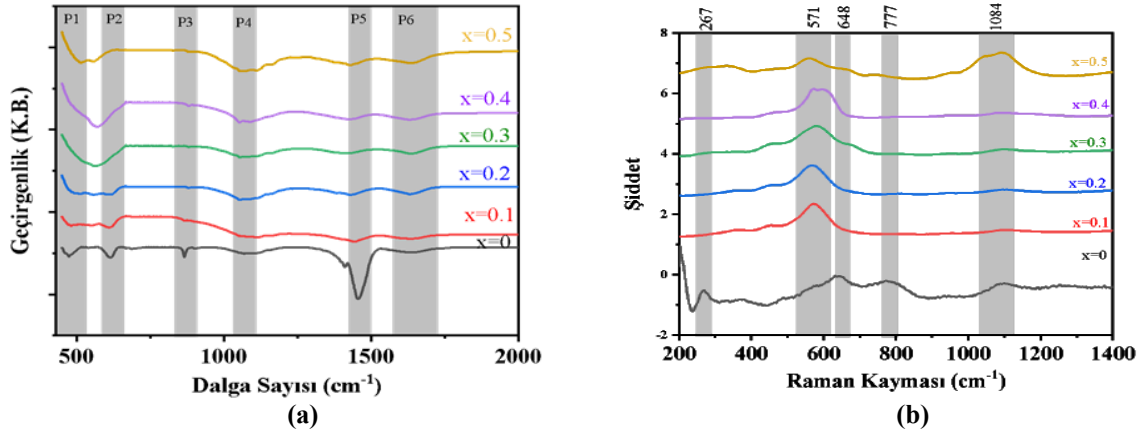
Tablo 1. Üretilen Co katkılı örneklerin GSAS-II programı ile elde edilen örgü parametreleri.

	a (Å)	b (Å)	V (Å) ³	wR
TTi-00	2,923830 (±0,000455)	11,236217 (±0,002181)	83,187 (±0,027)	16,47

İncelemiş olduğumuz $Na_{0,67}(Mn_{0,5-x}Co_xFe_{0,43}Ti_{0,07})O_2$ kompozisyonlarının FTIR analizleri katkılama oranlarına bağlı olarak Şekil 2.a'da verilmiştir. Toplam 6 farklı FTIR bant oluşumu gözlenmiştir ve bunlara karşılık gelen titreşim modları Tablo 2'de verilmiştir. Co katkılması ile FTIR spektrumunda Co-O titreşimine ait değişimler gözlenmiştir. Bu durum XRD analizinde belirlenen fazları desteklemektedir.



Şekil 1. $Na_{0,67}(Mn_{0,5-x}Co_xFe_{0,43}Ti_{0,07})O_2$ $x=$ (a) 0,0, (b) 0,1, (c) 0,2, (d) 0,3, (e) 0,4 ve 0,5 örneklerin XRD analizi ve (f) $x=0,0$ örneğe ait Rietvelt-refinement analiz sonucu.



Şekil 2. $Na_{0,67}(Mn_{0,5-x}Co_xFe_{0,43}Ti_{0,07})O_2$ ($x = 0$ ve $x = 0,1 - 0,5$) örneklerin (a) FTIR ve (b) Raman analiz sonuçları.

Burada ele alınan kompozisyonlara ait FTIR bantlarını ve titreşim modlarını Tablo 2 içerisinde inceleyebiliriz.

Tablo 2. FTIR bantları ve bunlara karşılık gelen titreşim modları.

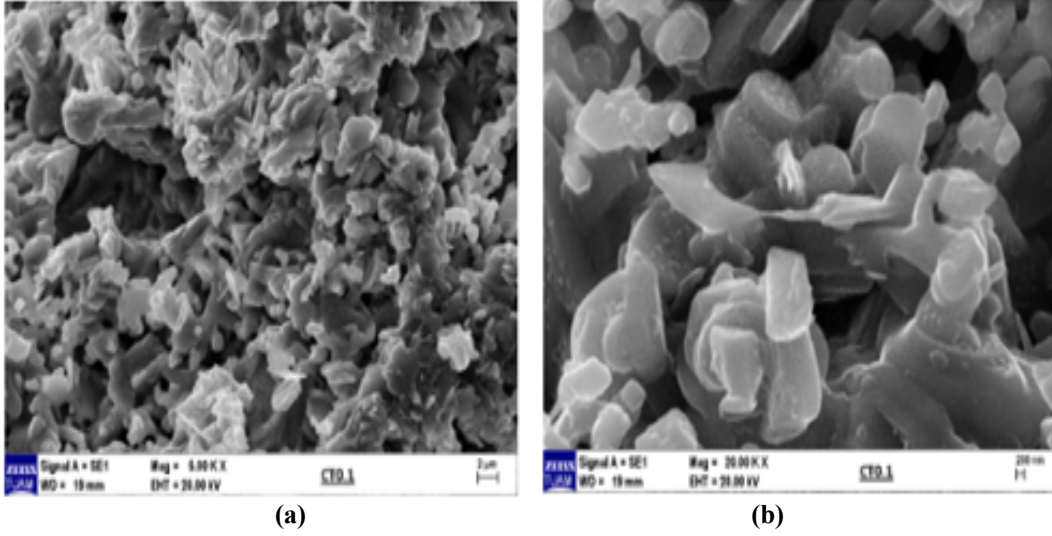
Sembol	Dalgasayısı (cm^{-1})	Band
P1	483	Fe-O
P2	615	Mn-o, Mn-O-Mn, Co=O
P3	868	Na-O
P4	1106	M(Co, Mn, Fe)-O-(Co, Mn, Fe)
P5	1458	Fe-O
P6	1645	Co-O

Numunelerin Raman analiz sonuçları Şekil 2.b'de verilmiştir. Co katkılı üretilen örneklerde 5 farklı Raman moduna ek olarak katkı miktarı artması ile birlikte yeni Raman modları oluşmamıştır. Tablo 3 içerisinde bu modlar ve açıklamaları sunulmuştur. Raman analiz sonuçları incelendiğinde elde edilen modların XRD ölçümlerinde elde edilen fazlar ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablo 3. $Na_{0,67}(Mn_{0,5-x}Co_xFe_{0,43}Ti_{0,07})O_2$ ($x = 0$ ve $x = 0,1 - 0,5$) örnekleri için RAMAN modları.

örnek	Dalga sayısı	yapı	Referans
$Na_{0,67}Mn_{0,5-x}Co_xFe_{0,43}Ti_{0,07}O_2$	267	TiO	24
	571	Na-O, CoO	2,25
	648	TiO ₂	26
	777	MnO	27
	1084	Na ₂ CO ₃	24

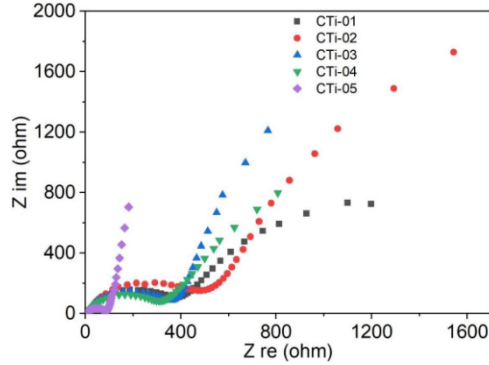
Üretilen örneklerin SEM analiz sonuçları incelenmiş ve örnek olarak $x=0,1$ katkılı numunenin yüzey fotoğrafı şekil 3'de sunulmuştur. Yapılan katkılama ile örneklerin tane oluşum formlarında genel olarak bir değişiklik olmadığı gözlenmiş ve Co katkılı örneklerde tane boyutunun 1 μm civarında olduğu açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 3. $Na_{0,67}Mn_{0,4}Co_{0,1}Fe_{0,43}Ti_{0,07}O_2$ örneğinin (a) 5kX ve (b) 20kXX büyütmedeki SEM görüntüleri.

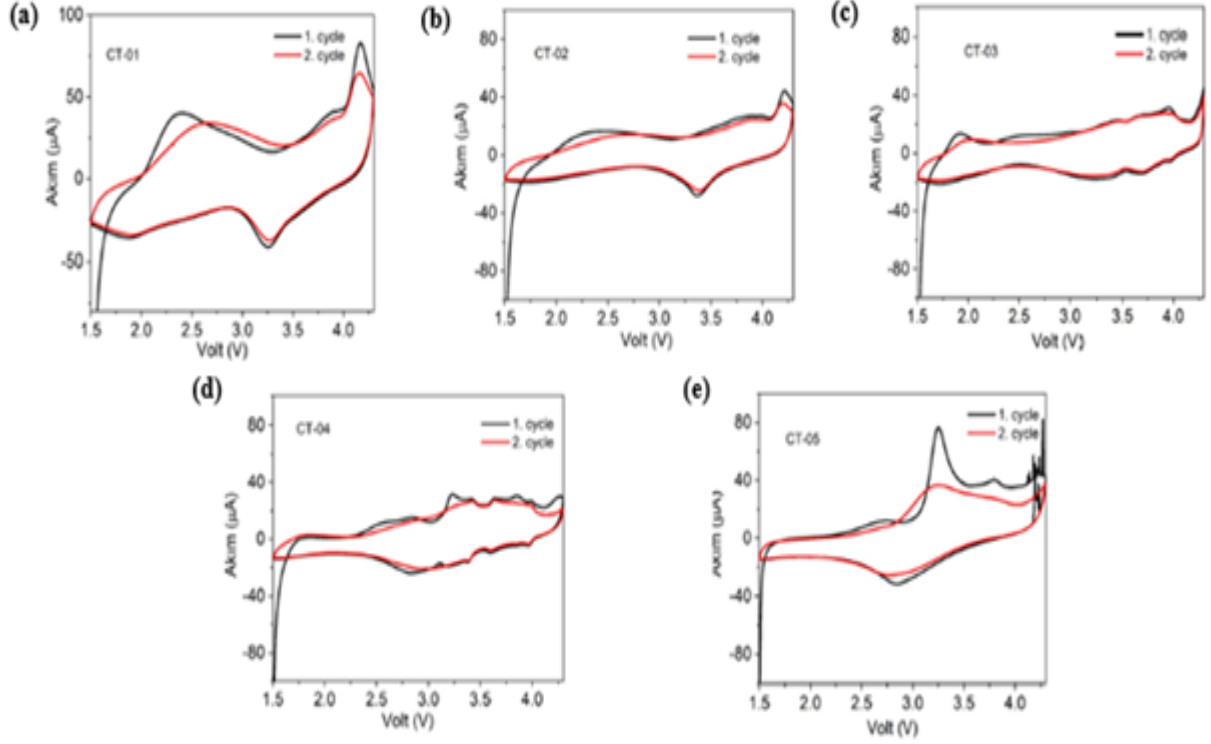
3.2. Batarya Test Sonuçları

Üretilen $Na_{0,67}(Mn_{0,5-x}Co_xFe_{0,43}Ti_{0,07})O_2$ ($x = 0$ ve $x = 0,1 - 0,5$) tozlar katot elektrot üretiminde kullanılarak buton tipi batarya hücreleri üretilmiştir. Bu pillere ait EIS analiz sonuçları Şekil 4’de sunulmuştur. EIS analiz grafikleri incelendiğinde iki farklı yapının olduğu görülmektedir ve bunlar yarım daire ve lineer kısım olarak iki ayrı formda incelenebilir. Yarım daire kısmı batarya hücresinde yük transferi ile ilgili iken lineer kısım ise difüzyon hızını belirlemede kullanılmaktadır. Yük transfer direnci yarım dairenin çapının artması ile artar ve daha düşük yük transferi anlamına gelmektedir. Yapılan çalışmada özellikle yarım daire kısmında katkılama ile yarı çapın azaldığı açıkça görülmektedir. Bu durum yük transferinin artması anlamına gelmektedir.



Şekil 4. $Na_{0,67}(Mn_{0,5-x}Co_xFe_{0,43}Ti_{0,07})O_2$ ($x = 0$ ve $x = 0,1 - 0,5$) örneklerin EIS analiz sonuçları.

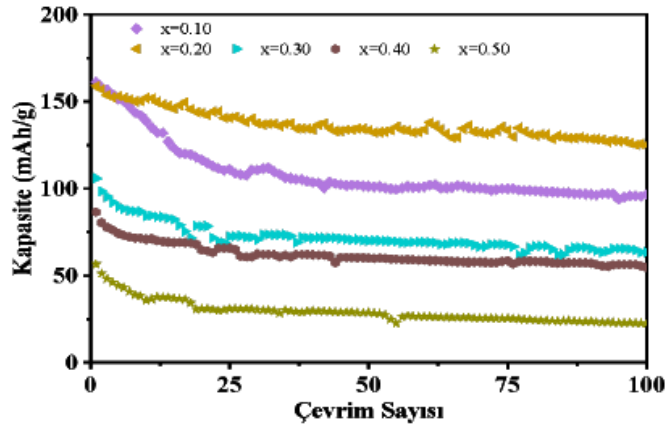
Üretilen batarya hücrelerinin CV analizleri 1,5-4,3 V aralığında 0,1 mVs’de ölçülmüştür. $x=0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ ve 0,5 Co katkılı örneklerin CV grafiği Şekil 5.a-e’de verilmiştir ve iki anodik iki katodik redoks piki gözlenmiştir. Co katkılanması ile birlikte pik şiddetlerinin azaldığı ve yapısının değiştiği görülmektedir. Bu durum oluşan ikincil fazlar ve kristal yapıdaki geçiş metalinin değerliği ve kristal alanının değişmesi ile ilgili olduğu sonucu çıkarılmıştır.



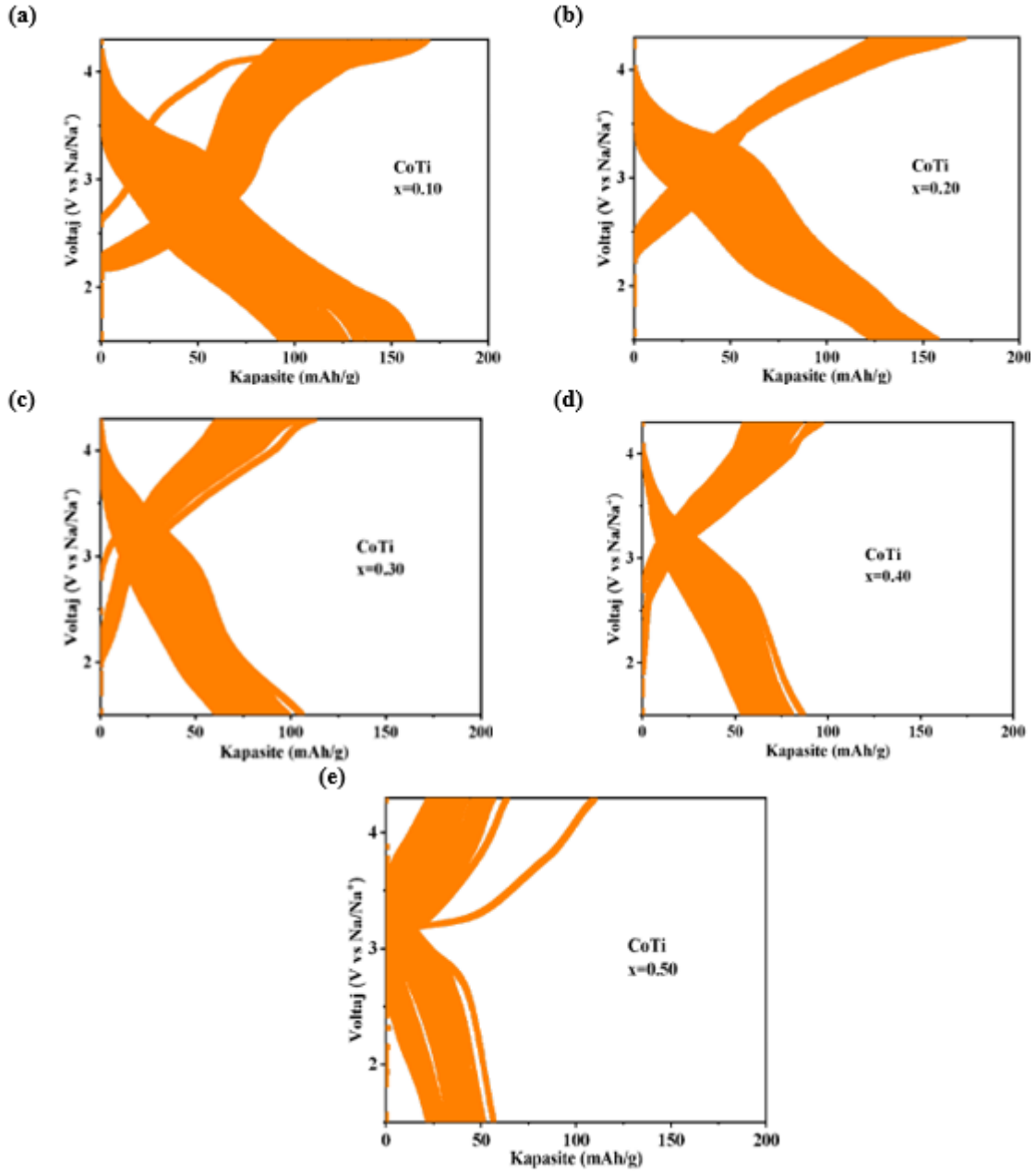
Şekil 5. $x=(a) 0,1, (b) 0,2, (c) 0,3, (d) 0,4$ ve $(e) 0,5$ Co katkıli katotlar kullanılarak üretilen batarya hücrelerinin 1,5-4,3 V aralığında CV grafikleri.

Co katkıli üretilen toz malzemeler kullanılarak üretilen CR2032 pil hücrelerinin sabit akım yoğunluğunda çevrim performans ölçümleri 100 kez tekrarlanarak elde edilmiştir. Ölçümler için $C/3$ oranı ($1C = 121 \text{ mAh/g}$) tercih edilmiştir ve voltaj aralığı 1,5 – 4,3 V olarak belirlenmiştir. Şekil 6a-e’de $x = 0,1 - 0,5$ katkıli örnekler kullanılarak üretilen pil hücrelerinin voltaj-kapasite grafikleri verilmiştir. Elde edilen batarya performans sonuçları Tablo 4’de verilmiştir. İlk kapasite değerleri incelendiğinde $x = 0,1$ katkıli yapının en yüksek performansa sahip olduğu ve katkılama ile birlikte kapasitenin azaldığı gözlenmektedir.

Yüz çevrim için kapasite değişim grafiği Şekil 7 ile verilmektedir ve ayrıca son durumdaki kapasite kaybı oranı Tablo 4’de sunulmaktadır. Bu değerler kullanılarak elde edilen verilerde en yüksek kapasite tutma oranı ise $x = 0,2$ katkıli örneğe ait olduğu görülmektedir.



Şekil 7. $Na_{0,67}(Mn_{0,5-x}Co_xFe_{0,43}Ti_{0,07})O_2$ $x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$ örneklerinin 100 çevrimlik kapasite grafikleri.



Şekil 6. $x=(a) 0,1, (b) 0,2, (c) 0,3, (d) 0,4$ ve $(e) 0,5$ Co katkılı katotlar kullanılarak üretilen batarya hücrelerinin C/3 hızında 100 çevrimlik şarj-deşarj grafiği

Tablo 4. $\text{Na}_{0,67}(\text{Mn}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0,43}\text{Ti}_{0,07})\text{O}_2$ örneklerinin ilk kapasite ve kapasite kaybı oranları.

sample	C_1 (mAh/g)	Kapasite Kaybı $((C_1-C_{100})/C_1)$	Ref.
0,1	161,3	40,1	
0,2	155,0	16,7	
0,3	105,9	40,0	
0,4	86,7	36,9	
0,5	56,7	60,2	
$\text{Na}_{0,85}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_2$	98	68	28
$\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{O}_2$	144	25,2	29
$\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,18}\text{Mg}_{0,15}\text{Mn}_{0,67}\text{O}_2$	123	77,2	30

Literatürde benzer çalışmalar ile ilgili örnekler Tablo 4’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde $x=0,2$ katkılı örneğe ait yapının Na-iyon batarya sistemlerinde iyi bir sonuç olduğu değerlendirilmiştir.

4. Sonuç

$Na_{0,67}(Mn_{0,5-x}Co_xFe_{0,43}Ti_{0,07})O_2$ kompozisyonuna ait $x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ ve $0,5$ fazları katı hal yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen örneklerin yapısal analizleri incelendiğinde Co katkılanması ile safsızlık fazlarının oluşmaya başladığı görülmüştür. Bu durum aynı zamanda FTIR analizleri de desteklenmiştir. Üretilen örneklerin RAMAN analizleri ile de oluşan yapının P63/mmc simetrisine uygun şekilde raman bantları gösterdiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar SEM analizleri ile de desteklenmiştir. Özellikle tane boyutlarının ~ 1 μm değerini olması ve katmanlı tane oluşumunun gözlenmesi beklenen bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır.

Üretilen tozların elektrokimyasal analizleri CR2032 tipi batarya hücreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen pil hücrelerinin frekansa bağlı empedans ölçümleri ile yük transfer direnci değişimleri incelenmiştir. EIS analizinde yarım dairenin çapının azalması yük taşıma direncinin azaldığını göstermektedir. Co katkılanması ile redoks reaksiyon mekanizmalarının değiştiği ve pik akımlarının azaldığı açık bir şekilde gözlenmiştir. Bu durum galvanostatik çevrim performans ölçümleri ile desteklenmektedir. En yüksek batarya performansı $x = 0,1$ katkılı örnekte gözlemlenilerek en iyi kapasite tutma özelliği ise $x=0,2$ katkılı örnek kullanılarak elde edilen hücrelerde elde edilmiştir. Literatürde P2 tipi elektrot malzemelerinde benzer kompozisyonlar incelendiğinde ilk kapasite değerleri incelendiğinde $Na_{0,67}Ni_{0,33}Mn_{0,67}O_2$ kompozisyonu için kapasite değeri 144 mAh/g olarak ve $Na_{0,67}Mn_{0,44}V_{0,06}Fe_{0,43}Ti_{0,07}O_2$ kompozisyonu için ise 144,2 mAh/g olarak elde edilmiştir [31,32]. Bu durum yapılan çalışmada özellikle $x=0,1$ ve $x=0,2$ katkılı örneklerde elde edilen sonuçların bu çalışmalara göre daha iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir.

Teşekkür

Bu çalışma TUBITAK-220N335 nolu ve İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri koordinasyon birimi tarafından FYL-2022-3106 nolu projeler kapsamında gerçekleştirilmiştir. S.A fikir sahibi, Ö.F.T deneyleri gerçekleştirdi S.A., M. B. ve C.A.C sonuçları yorumladı ve yazdı.

Kaynaklar

- [1] Aldhafeeri T, Tran MK, Vrolyk R, Pope M, Fowler M. A Review of Methane Gas Detection Sensors: Recent Developments and Future Perspectives. *Inventions* 2020; 5, 28.
- [2] Şahin A. Lityum kükürt pillerde h-bn/rgo/s katot uygulamaları=H-bn/rgo/s cathode applications in lithium sulfur batteries, MSc thesis, Sakarya University, 2022.
- [3] Mert MS, Merve S, and Mert HH. Isıl Enerji Depolama Sistemleri İçin Organik Faz Değiştiren Maddelerin Mevcut Durumu Üzerine Bir İnceleme. *Mühendis bilim tasar derg* 2018; 6(1): p. 161-174.
- [4] <https://cevresehgostergeler.csb.gov.tr/yakita-gore-birincil-enerji-tuketimi-i-85801>
- [5] Shamsi H, Tran MK, Akbarpour S, Maroufmashat A, & Fowler M. Macro-Level Optimization of Hydrogen Infrastructure and Supply Chain for Zero-emission Vehicles on a Canadian Corridor. *J Clean Prod* 2020; 125163.
- [6] Taefi TT, Kreutzfeldt J, Held T, Fink A. Supporting the adoption of electric vehicles in urban road freight transport—A multi-criteria analysis of policy measures in Germany. *Transp Res Part A Policy Pract* 2016; 91, 61–79.
- [7] Fathabadi H. Utilization of electric vehicles and renewable energy sources used as distributed generators for improving characteristics of electric power distribution systems. *Energy* 2015; 90, 1100–1110.
- [8] <https://cevresehgostergeler.csb.gov.tr/yakita-gore-birincil-enerji-tuketimi-i-85801>
- [9] Ellabban O, Abu-Rub H, & Blaabjerg F. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. *Renew Sustain Energy Rev* 2014; 39, 748-764.
- [10] Koç E, Kaya K. Enerji Kaynakları–Yenilenebilir Enerji Durumu. *Mühendis ve Makine* 2015; cilt 56, sayı 668, s. 36-47
- [11] Bağcı E. Türkiye’de yenilenebilir enerji potansiyeli, üretimi, tüketimi ve cari işlemler dengesi ilişkisi. *R&S-Res Stud Anatolia* 2019; 2.4: 101-117.
- [12] Tran MK, Sherman S, Samadani E, Vrolyk R, Wong D, Lowery M, & Fowler M. Environmental and economic benefits of a battery electric vehicle powertrain with a zinc–air range extender in the transition to electric vehicles. *Vehicles* 2020; 2(3), 398-412.
- [13] Tran MK, Bhatti A, Vrolyk R, Wong D, Panchal S, Fowler M, & Fraser R. A Review of Range Extenders in Battery Electric Vehicles: Current Progress and Future Perspectives. *World Electr Veh J* 2021; 12(2), 54.

- [14] Tran M K, Akinsanya M, Panchal S, Fraser R, & Fowler M. Design of a hybrid electric vehicle powertrain for performance optimization considering various powertrain components and configurations. *Vehicles* 2020; 3(1), 20-32.
- [15] Cunanan C, Tran MK, Lee Y, Kwok S, Leung V, Fowler M. A Review of Heavy-Duty Vehicle Powertrain Technologies: Diesel Engine Vehicles, Battery Electric Vehicles, and Hydrogen Fuel Cell Electric Vehicles. *Clean Technol* 2021; 3, 28.
- [16] Khan N, Dilshad S, Khalid R, Kalair AR, Abas N. Review of energy storage and transportation of energy. *Energy Storage* 2019; 1 (3): p. e49.
- [17] Sun P, Bisschop R, Niu H, Huang X. *A Review of Battery Fires in Electric Vehicles*; Springer: New York, NY, USA, 2020.
- [18] Pfrang A, Kriston A, Ruiz V, Lebedeva N, di Persio F. *Safety of Rechargeable Energy Storage Systems with a Focus on Li-Ion Technology*; Elsevier Inc.: Amsterdam, The Netherlands, 2017.
- [19] Spotnitz R, Franklin J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells. *J Power Sources* 2003; 113, 81–100.
- [20] Bandhauer TM, Garimella S, Fuller TF. A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries. *J Electrochem Soc* 2011; 158, R1–R25.
- [21] Wang Q, Sun J, Yao X, Chen C. Thermal Behavior of Lithiated Graphite with Electrolyte in Lithium-Ion Batteries. *J Electrochem Soc* 2006; 153, A329.
- [22] Forte F, Pietrantonio M, Pucciarmati S, Puzone M, Fontana D. Lithium Iron Phosphate Batteries Recycling: An Assessment of Current Status. *Crit Rev Environ Sci Technol* 2020; 1–28.
- [23] Dogan E, Altundag S, Altin S, Arshad M, Balci E, & Altin E. Production of V-Doped P2-type Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.43}Al_{0.07}O₂ Cathodes and Investigation of Na-Ion Full Cells Performance. *Energy Tech* 2024; 12(1), 2300837.
- [24] Demirel Y. *Production, Conversion, Storage, Conservation, and Coupling*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [25] Alva G, Lin Y, & Fang G. An overview of thermal energy storage systems. *Energy* 2018; 144, 341-378.
- [26] Ibrahim H, Ilinca A, & Perron J. Energy storage systems-Characteristics and comparisons. *Renew Sust Energ Rev* 2008; 12(5), 1221-1250.
- [27] Liming H, Haque E, & Barg S. Public policy discourse, planning and measures toward sustainable energy strategies in Canada. *Renew Sust Energ Rev* 2008; 12(1), 91-115.
- [28] Liu Y, Wang D, Li P, Liu Y, Sun Y, Liu Y, & Guo X. The Relationship between Initial Coulombic Efficiency and Transition Metal Ion Redox in P2-Na_{0.85}[Cu_{0.1}Fe_xMn_{1-x}]O₂ Cathodes. *Ind Eng Chem Res* 2022; 61(31), 11494-11503.
- [29] Feng J, Luo S-h, Wang J, Li P, Yan S, Li J, Hou P-q, Wang Q, Zhang Y, Liu X. Stable electrochemical properties of magnesium-doped co-free layered P2-Type Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂ cathode material for sodium ion batteries. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022; 10(15), 4994-5004.
- [30] Senthilkumar M, Satyavani TVSL, Jagadish K, Sahoo PK, & Kumar AS. Fabrication and testing of sodium-ion full cell with P2-Na_{0.67}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.67}O₂ (Na-NCM) and hard carbon in coin cell and 2 Ah prismatic cell configuration. *Int J Hydrogen Energy* 2022; 47(3), 1790-1803.
- [31] Dogan E, Altundag S, Altin E, Oz E, Altin S. P2-type Na_{0.67}Mn_{0.5-x}V_xFe_{0.43}Ti_{0.07}O₂ powders for Na-ion cathodes: Ex-situ structural analysis and full-cell study. *Electrochim Acta* 2024; 473, 143470.
- [32] Feng J, Luo S-H, Wang J, Li P, Yan S, Li J, Hou P-Q, Wang Q, Zhang Y, Liu X. Stable Electrochemical Properties of Magnesium-Doped Co-Free Layered P2-Type Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂ Cathode Material for Sodium Ion Batteries. *ACS Sustain Chem Eng* 2022; 10(15), 4994–5004.