

**Atf İçin:** Altın S, Yolun A, Öz E, Altundağ S, 2021. Maricite NaFePO<sub>4</sub> Katot Malzemesinin Üretimi ve Elektrokimyasal Özellikleri. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3): 1970-1979.

**To Cite:** Altın S, Yolun A, Öz E, Altundağ S, 2021. Production and Electrochemical Properties of Maricite NaFePO<sub>4</sub> Cathode Material. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(3): 1970-1979.

## Maricite NaFePO<sub>4</sub> Katot Malzemesinin Üretimi ve Elektrokimyasal Özellikleri

Serdar ALTIN<sup>1</sup>, Abdurrahman YOLUN<sup>1</sup>, Erdinç ÖZ<sup>2</sup>, Sebahat ALTUNDAĞ<sup>1</sup>

**ÖZET:** Enerji üretimi ve depolama teknolojilerinin kullanımı son yıllarda büyük bir önem kazanmıştır. Sodyum iyon piller (Na-iyon) alanındaki gelişmelere bakıldığında düşük maliyetlerinden dolayı lityum iyon (Li-iyon) pillere alternatif olarak yakın gelecekte ümit vadetmektedir. Na-iyon pilleri bu kadar cazip hale getiren başlıca nedenler lityum ile benzer kimyasal özelliklere sahip olması ve üretim maliyetlerinin daha düşük olmasıdır. Bu çalışmada NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin üretiminde iki kademeli ısıl işlem ile katı hal reaksiyon yöntemi uygulanmıştır. Üretilen malzemelerin fiziksel karakterizasyonları için XRD, SEM, FTIR kullanılmış, manyetik özellikleri ise  $\chi$ -T analizleri ile incelenmiştir. Pillerin performansını ve elektrokimyasal özelliklerini araştırmak için üretilen katot malzemeleri CR2032 düğme pil haline getirilerek döngüsel voltametri (CV) ve kapasite ölçümleri yapılmıştır. NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin XRD analizlerinde safsızlık fazları gözlenmemiştir. Pil haline getirilmiş katot materyallerinin 1,5-4,0 V aralığında 100 döngülük kapasite değeri ölçülmüş, ilk deşarj kapasitesinin 26,29 mAh g<sup>-1</sup> olduğu ve 100. döngü sonunda kapasite değerinin ilk döngüye oranla %10.99 arttığı gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Şarj edilebilir pil, katot malzemesi, sodyum, NaFePO<sub>4</sub>

### Production and Electrochemical Properties of Maricite NaFePO<sub>4</sub> Cathode Material

**ABSTRACT:** The use of energy generation and storage technologies has gained great importance in recent years. Considering the developments in the field of sodium ion batteries (Na-ion), because of their low cost, these materials will be an alternative to lithium ion (Li-ion) batteries in the near future. The important reasons that make Na-ion batteries so attractive are that they have similar chemical properties with lithium and their production costs are lower. In this study, NaFePO<sub>4</sub> cathode material was produced by applying two-steps heat treatments with solid state reaction method. For the structural characterization of produced materials XRD, SEM, FTIR were used and their magnetic properties were investigated by  $\chi$ -T analyzes. Cyclic voltammetry (CV) and capacity measurements were made to investigate the battery performance and electrochemical properties of cathode materials. There was not observed impurity phases in XRD analysis in the structure of the NaFePO<sub>4</sub> cathode material. The capacity of cathode materials has been measured for 100 cycles in the 1.5-4.0 V range. It was observed that the initial discharge capacity of this battery was 26.29 mAh g<sup>-1</sup> and the capacity value increased %10.99 at the end of the 100<sup>th</sup> cycle.

**Keywords:** Rechargeable battery, cathode material, sodium, NaFePO<sub>4</sub>

<sup>1</sup> Serdar ALTIN ([Orcid ID: 0000-0002-4590-907X](https://orcid.org/0000-0002-4590-907X)), Abdurrahman YOLUN ([Orcid ID: 0000-0001-5938-3534](https://orcid.org/0000-0001-5938-3534)), Sebahat ALTUNDAĞ ([Orcid ID: 0000-0002-4777-8376](https://orcid.org/0000-0002-4777-8376)), İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Malatya, Türkiye

<sup>2</sup> Erdinç ÖZ ([Orcid ID: 0000-0003-4321-8264](https://orcid.org/0000-0003-4321-8264)), Bilkent Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Abdurrahman YOLUN, e-mail: abdurrahmanyolun@gmail.com

Bu çalışma Abdurrahman YOLUN'un Doktora tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Dünya üzerindeki fosil yakıtların tükenmesi ile ilgili artan endişe ve güneş ışınımı, rüzgar ve su dalgaları gibi daha temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilginin artması, enerji depolama cihazları kullanımı ve büyük ölçekli enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesini son derece önemli hale getirmiştir (Mukherjee ve ark., 2019; D. Wang ve ark., 2019). 1991 yılında piyasaya sürülen Li-iyon piller, cep telefonları, oyuncaklar ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir cihazlarda enerji depolamak için kullanılmış ve büyük başarı elde etmiştir (Altundağ ve ark., 2020). Günümüzde lityum iyon piller elektrokimyasal enerji depolama cihazları olarak en yaygın kullanılan kaynaklardan biridir (He ve ark., 2014; Masias ve ark., 2021). Lityum iyon piller, uzun döngü kabiliyetleri ve yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle artık cep telefonları, dizüstü bilgisayar, video ve dijital kameralar ve diğer elektronik cihazlar için en yaygın kullanılan batarya türüdür (Li ve ark., 2015; J. Y. Hwang ve ark., 2017). Ticari olarak temin edilebilen lityum iyon pillerde tabakalı LiCoO<sub>2</sub>, spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve olivin LiFePO<sub>4</sub> katot malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Tang ve ark., 2016). Mevcut lityum kaynaklarının sınırlı olması ve Li-iyon pillerin yüksek maliyeti büyük ölçekli enerji depolama uygulamalarının önündeki en büyük engellerden biridir (He ve ark., 2014; Kim ve ark., 2014). Sodyum iyon pillerin lityum iyon pillerle benzer kimyasal özelliklere sahip oldukları bilinmektedir (Tang ve ark., 2016). Sodyumun dünya kabuğunda bolca bulunması, kolay erişilebilirliği, çevre dostu olması ve çok daha düşük fiyatlar ile üretimi umut verici bir alternatif malzeme olmasını sağlamıştır (Trottier ve ark., 2011; S. M. Oh ve ark., 2012; Zhao ve ark., 2017). Li-iyon piller ile karşılaştırıldığında Na-iyon pillerin ticarileştirilmesinde en büyük engel olarak kapasite ve enerji yoğunluğunun düşük olması gösterilmektedir (Mukherjee ve ark., 2019). Bununla birlikte, sodyum iyon pillerin rekabetçi bir teknoloji ile mücadele edebilmesi için aşılması gereken birtakım zorluklar (sodyumun iyonik yarıçapı, elektrot malzemelerindeki hızlı bozulmalar vb.) vardır. Bu nedenle, Na-iyon pillerin daha verimli ve uygulanabilir olabilmeleri için, yüksek performanslı elektrotların geliştirilmesi gerekmektedir (Saurel ve ark., 2014). Gelecekteki Na-iyon piller için olası katot malzemeleri arasında fosfat bazlı bileşikler, nispeten yüksek voltaj ve iyi termal kararlılık nedeniyle çok ümit verici sonuçlar vermiştir (Heubner ve ark., 2017). Na-iyon pillerinin gelecekte enerji depolama cihazlarında ve günlük yaşamımızda önemli bir rol oynayacağına inanılmaktadır (Rahman ve ark., 2017).

Na-iyon pillerde kullanılan NaFePO<sub>4</sub>, NaVPO<sub>4</sub> gibi fosfat içerikli katot materyalleri yüksek çalışma potansiyeli ve termal dayanıklılığı nedeni ile oldukça ilgi çekicidir. Bunlar arasından NaFePO<sub>4</sub> en yüksek deneysel kapasiteye sahiptir. Bununla birlikte NaFePO<sub>4</sub> olivine ve maricite olmak üzere iki farklı kristal yapıya sahiptir. Olivine yapı 120 mAhg<sup>-1</sup> kapasiteye sahip olmasına rağmen sentezlenmesi oldukça zor ve bu nedenle pratik kullanım için uygun değildir (Oh ve ark., 2012). Buna karşın maricite NaFePO<sub>4</sub> katihal reaksiyon ile sentezlenebilmekle beraber elektrokimyasal olarak aktif değildir ve bu nedenle oldukça düşük kapasite değerlerine sahiptir (Ellis ve ark., 2007; Barpanda ve ark., 2013).

Bu makalede, maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesi, demir elementinin oksitlenmesini engellemek ve tanecik büyümesini baskılamak için karbon kaynağı olarak glikoz eklenerek sentezlenmiş ve bu sayede yüksek kapasite elde edilmesi hedeflenmiştir. Üretilen katot malzemelerinin yapısal karakterizasyonu için X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanılmış ve manyetik özellikleri incelenerek  $\chi$ -T analizi yapılmıştır. CR2032 düğme pil haline getirilen katot malzemelerinin elektrokimyasal performansları incelenmiştir.

## MATERYAL VE METOT

### 1. Malzeme Üretimi

NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin üretimi için katihal reaksiyon yöntemi kullanılarak iki kademeli ısıtma işlemi uygulanmıştır. Katot malzemesinin hazırlanmasında % 99 saflıkta Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ve % 10 glikoz (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) bileşikleri stokiometrik oranlarda hassas terazide tartılarak hazırlanmıştır. Bu malzemelerin tanecik boyutlarının küçülmesi ve homojen olarak çözünmesi için 5 mL aseton ilave edilerek bilyeli değirmen ile 350 devir/dk hızla 5 saat öğütülmüştür. Ardında 60 °C'de bir gün kurutmada bekledikten sonra kuvars tüp içinde % 7 H<sub>2</sub> içeren Ar gazı atmosferinde 350 °C'de 10 saat 5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı uygulanarak birinci ısıtma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra toz halindeki örnekler tekrar aseton ilave edilerek bilyeli değirmende 500 devir/dk hızla 5 saat öğütülmüş ve bir gün etüvde 100 °C sıcaklıkta kurutmaya bırakılmıştır. Son aşamada örnekler ilk ısıtma işlemde kullanılan atmosferde 650 °C sıcaklıkta 12 saat 5 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma ve soğutma hızında ısıtma işlemi uygulanarak üretim süreci tamamlanmıştır.

### 2. Malzeme Karakterizasyonu

Üretimi yapılan NaFePO<sub>4</sub> malzemesinin kristal yapı analizi, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde (İBTAM), CuK<sub>α</sub> (λ=1.5405 Å) radyasyon kaynağına sahip Rigaku marka RadB-DMAX II bilgisayar donatılı X-ışını kırınım (XRD) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Yapılan ölçümler 2θ=2-80° aralığında 3° dk<sup>-1</sup> tarama hızı uygulanarak alınmıştır. Üretilen katot malzemelerinin kristal parametreleri Rietvelt-refinement programı ve referans PDF kartları ile karşılaştırma yapılarak MDI Jade 6.0 programı ile belirlenmiştir. Örgü parametreleri açık kaynak kodlu GSAS-II programı kullanılarak hesaplanmıştır. Üretilen katot malzemelerinin yüzey görüntüleri EVO 40 XVP modeline sahip LEO marka, elektron mikroskobu kullanılarak 20 kV hızlandırma voltajında alınmıştır. FTIR ölçümleri alınma sürecinde toz halindeki numuneler potasyum bromür (KBr) elementi ile karıştırılmıştır. Karışımdaki numune miktarının % 5 değerinden fazla olmamasına özen gösterilmiştir ve malzeme homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra 2 MPa basınç kullanılarak 1 cm çapında pelet haline getirilmiştir. FTIR spektroskopisi ölçümleri Perkin Elmer marka cihaz ile 400-2000 cm<sup>-1</sup> aralığında 2 cm<sup>-1</sup>ms<sup>-1</sup> tarama hızında alınmıştır. Manyetizasyon-sıcaklık (χ-T) ölçümleri VSM ataçmanına sahip Quantum Design ppms cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm için üretilen malzemelerin kütle değerleri hassas bir terazide belirlenmiş ve χ-T ölçümleri emu (mol Oe)<sup>-1</sup>-K cinsinden 5-300 °K sıcaklık aralığında 1000 Oe manyetik alanda alınmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak numunelerdeki etkin manyetik moment (μ<sub>eff</sub>) değeri Curie-Weiss yasasıyla belirlenmiştir.

### 3. Elektrokimyasal Ölçümler

Üretilen NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesi CR2032 jeton pil yapılarak şarj-deşarj ve kapasite ölçümleri alınarak pil performansları incelenmiştir. Anot olarak sodyum metali, membran olarak Whatman GF-B ve elektrolit olarak 1M PC içeren NaClO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Döngüsel Voltametri (CV) ölçümleri Zive marka SP1 model cihaz ile 1,5-4., V potansiyel aralığında 0,1 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında yapılmıştır. Üretimi yapılan pillerin şarj-deşarj döngüleri MTI-BST8 marka pil analiz cihazı ile 100 kez şarj-deşarj işlemi yapılarak test edilmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

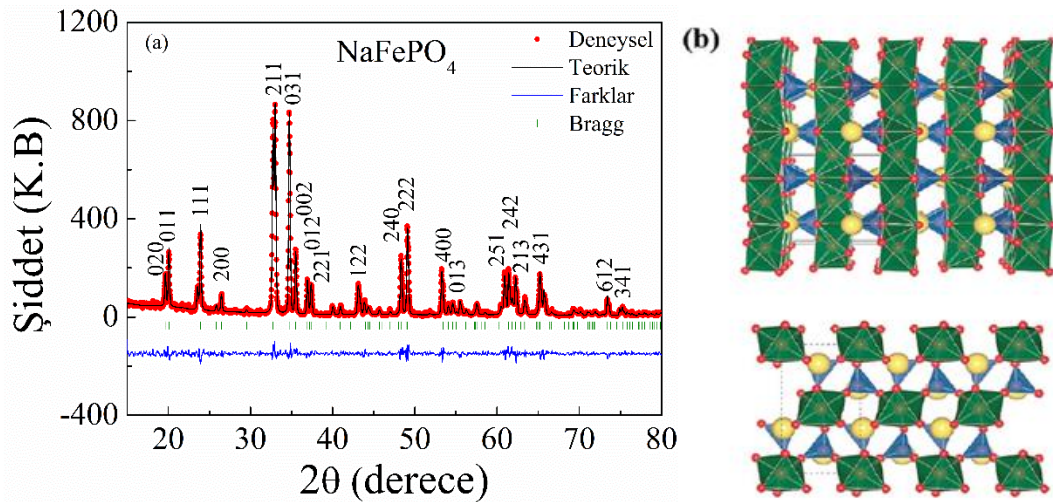
Katihal reaksiyon yöntemiyle üretilen NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesi maricite veya olivin yapısında kristalleşen bir malzemedir (Kosova ve ark., 2014). Maricite NaFePO<sub>4</sub> (uzay grubu Pmnb) içerisinde Na<sup>+</sup> ve Fe<sup>2+</sup> katyonları 4c ve 4a oktahedral bölgeleri işgal ederken PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyonları 4c sahasını işgal eder (Kosova ve ark., 2014; J. Hwang ve ark., 2018). FeO<sub>6</sub> oktahedrali, bir yön boyunca kenar paylaşım

olup bu kristal yapı içerisinde O1, 8d sitelerinde ve O2 ve O3'te 4c bölgelerini işgal etmektedir. Kapalı maricite yapısı, Na<sup>+</sup> iyonlarının taşınması için doğrudan kanalların olmaması ile karakterize edilir (Murugesan ve ark., 2017). Bunun aksine olivin yapılı NaFePO<sub>4</sub>'te (uzay grubu Pnma) Na<sup>+</sup> iyonları 4a oktahedral bölgelerde bulunmakta ve Fe<sup>+2</sup> demir iyonları oktahedral olarak koordine edilerek 4c bölgelerini işgal etmektedir. Olivin fazında, köşeli paylaşımlı FeO<sub>6</sub> birimleri PO<sub>4</sub> ile bağlanır ve b eksenı boyunca tek boyutlu bir sodyum göç tüneli oluşturur ( Kosova ve ark., 2014; Jin ve ark., 2020).

Şekil 1a 'da verilen maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin XRD kırınım deseninde safsızlık piklerin oluşmadığı ve üretilen malzemenin istenilen fazda oluştuğu görülmektedir. (Li ve ark., 2015). Katıhal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmış NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin XRD parametreleri GSAS-II açık kaynak kodlu program yardımı ile Rietvelt refinement yöntemine göre hesaplanmıştır. Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin deneysel, teorik, deneysel ve teorik hesaplama arasındaki fark ile Bragg pik pozisyonları Şekil 1a'da gösterilmiştir. NaFePO<sub>4</sub> malzemesinin Rietvelt-refinement sonuçlarından elde edilen kristal parametreleri Çizelge 1'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar kristal parametreleri ve birim hücre hacim değerinin literatür ile uyumlu göstermektedir (Murugesan ve ark., 2017). Deneysel ve teorik hesaplama arasındaki farkın az olması malzemenin istenilen faza oldukça yakın üretildiğini göstermektedir.

**Çizelge 1.** Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin kristal parametreleri ve birim hücre hacmi.

Malzeme	Kristal parametreleri (Å)	Hacim (Å <sup>3</sup> )
NaFePO <sub>4</sub>	a= 6,8603±0,000205 b= 8,9812±0,000240 c= 5,0397±0,000138	310,516±0,011

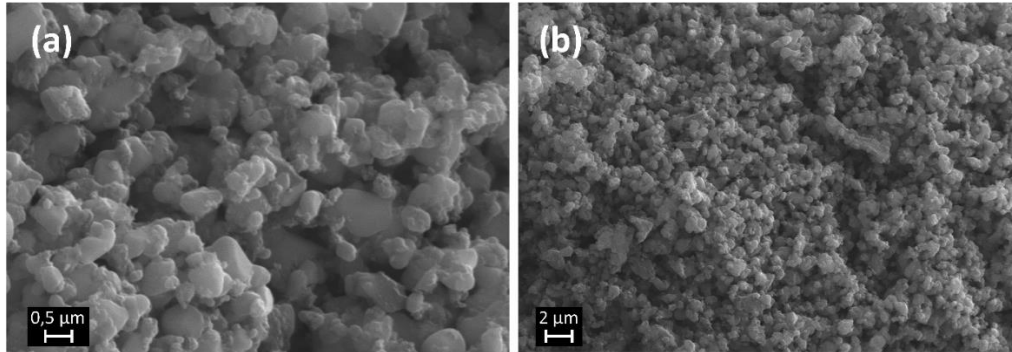


**Şekil 1.** Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin a) XRD desenleri ve Rietvelt refinement yöntemi ile elde edilen deneysel, teorik, deneysel ve teorik arasındaki fark ile Bragg pik pozisyonlarının grafikleri, b) Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin kristal yapısı ( Sun ve ark., 2015; Liu ve ark., 2018).

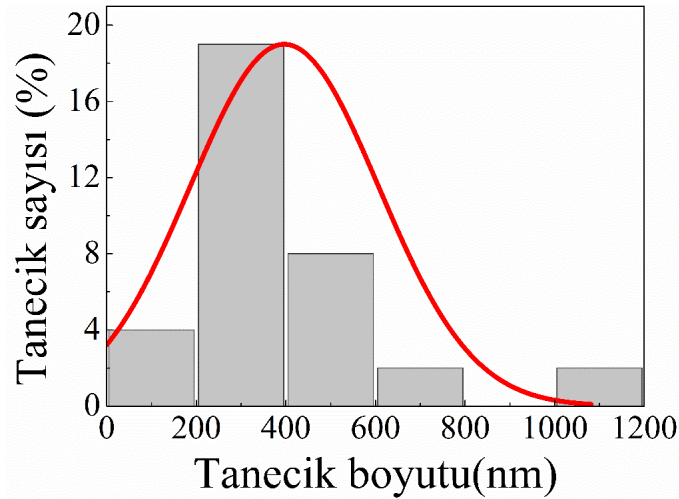
Katıhal reaksiyon yöntemi ile üretilen NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin SEM görüntülerinin literatür ile uyumlu oldukları görülmüştür (Oh ve ark., 2012). Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin SEM görüntüleri incelendiğinde taneciklerin küresel ve çözünmüş yapıda oldukları görülmektedir. Şekil 2'deki taneciklerin küresel ve küçük olması daha büyük yüzey alanı oluşturması sebebiyle pil performansı açısından son derece önemlidir (Priyanka ve ark., 2017). SEM görüntülerinden elde edilen tane boyutu incelendiğinde taneciklerin yaklaşık 300-400 nm civarında olduğu ölçülmüştür (Şekil 3). Tane boyutlarının küçük olması ve yapının boşluklu bir yapıda olması Na<sup>+</sup> iyonlarının difüzyon hızını



arttırmasını sağlayacağı düşünülmektedir. Tanecik boyutlarının bu seviyede kalmasına sentez sırasında eklenen glikozun içerdiği pyrolitik karbonun neden olduğu literatür çalışmalarında tartışılmıştır (Zhao ve ark., 2017).



Şekil 2. Saf NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin SEM görüntüleri

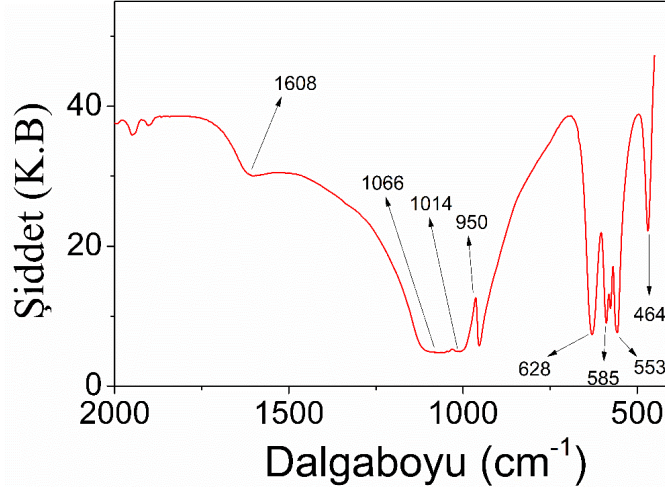


Şekil 3. NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin SEM görüntüsünden elde edilen tanecik boyut dağılımı.

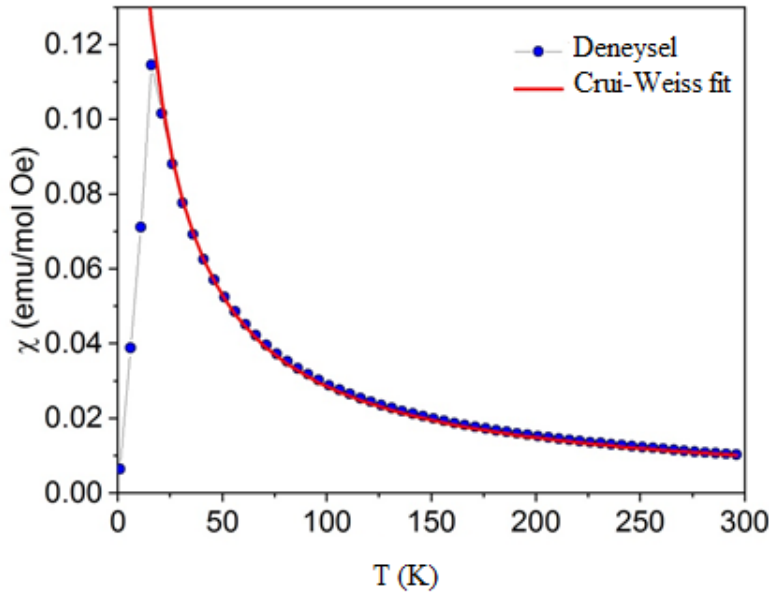
Katihal reaksiyon yöntemiyle üretilen Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin bağ yapıları hakkında bilgi edinmek için FTIR ölçümü yapılmıştır. NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinde FTIR spektrumuna ait pikler 400-2000 cm<sup>-1</sup> değerleri arasında alınmıştır. Şekil 4'e bakıldığında bu piklerin 3 farklı bölgede dağılım gösterdiği görülmektedir. 464 ve 553-628 cm<sup>-1</sup> arasındaki pikler P-O simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin FTIR spektrumları çoğunlukla PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anyon grubunun molekül içi titreşimlerini temsil etmektedir. P-O germe modları 950-1066 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı ikinci bölgede bulunmaktadır (Murugesan ve ark., 2017). Üçüncü bölgede ise 1608 cm<sup>-1</sup> noktasında O-H germe moduna ait pik oluşmuştur (Priyanka ve ark., 2017).

Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin sıcaklığa bağlı manyetizma ölçümleri 5-300 K aralıklarında ölçülerek  $\chi$ -T grafiği sıcaklığa karşı manyetik alınganlık cinsinden hesaplanmıştır (Şekil 5). Bu katot malzemesinin  $\chi$ -T grafiğinde 30-300 K sıcaklık aralığında Curie-Weiss yasası davranışı gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu sıcaklık aralığında malzemenin paramanyetik bir davranış gösterdiği görülmektedir (Şekil 5). Bu grafikteki pik noktasında 15 K sıcaklık değerinin Neel sıcaklığı olduğu ve bu noktada Fe<sup>+2</sup> iyonun spinleri arasında antiferromanyetik etkileşmelerin olduğunu yapılan literatür araştırmalarından anlaşılmıştır (Jana ve ark., 2020). Şekil 5 'te kırmızı ile gösterilen çizgi Curie-Weiss fit eğrisini göstermektedir. Eğrinin fit edilmesi ile etkin manyetik moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) değeri hesaplanmış ve  $\mu_{\text{eff}} = 4.98$  olarak bulunmuştur. Teorik bir hesaplama ile karşılaştırma yapmak için, Fe<sup>+2</sup> etkin manyetik moment değeri  $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{s(s+1)}$  (s, spin durumunu göstermektedir) formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Fe<sup>+2</sup>

'nin son yörüngedeki elektronların dizilişini esas aldığımızda 26 atom numarasına sahip bu elementin son yörüngesinde 6 elektrona sahiptir. Yüksek spin durumunda  $s$  değeri 2'ye eşit olur ve  $\mu_{\text{eff}}$  değeri yaklaşık olarak 4,89 bulunur. Bu değer Curie-weiss eğrisinin fit edilmesi ile elde edilen değere oldukça yakındır ve buna göre malzeme içindeki Fe<sup>+2</sup> iyonlarının yüksek spin durumuna sahiptir.

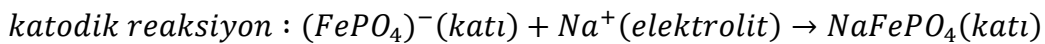
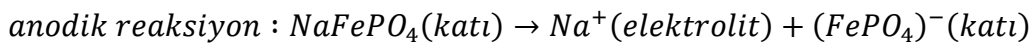


Şekil 4. Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin FTIR spektrum grafiği.



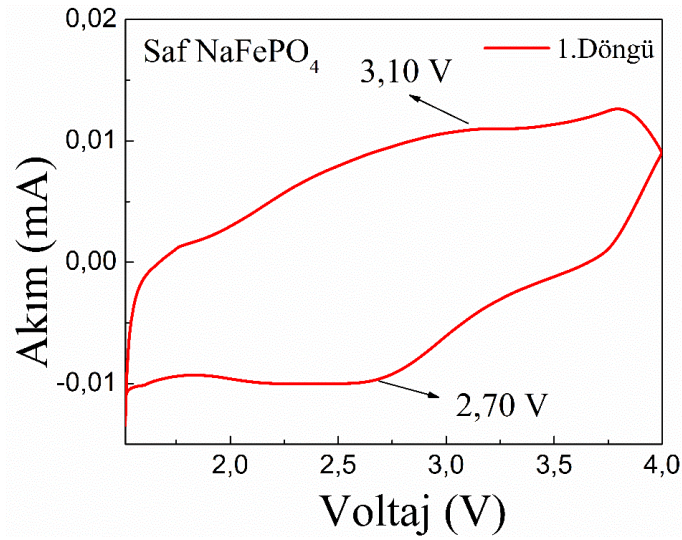
Şekil 5. Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin sıcaklığa karşı manyetizasyon ( $\chi$ -T) grafiği

Üretilen NaFePO<sub>4</sub> katot malzemeleri kullanarak CR2032 pilleri üretilmiştir. Şekil 6 'da NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin 0,1 mV s<sup>-1</sup> tarama hızındaki voltamogram verilmektedir. Bu grafikte küçük de olsa bir anodik ve bir katodik pik oluşmuştur. Anodik ve katodik piklerin akım değerleri oranlarının bir (1) değerine yakın olması ( $I_a/I_c = 1,13$ ) reaksiyonun tersine çevrilebilir olduğunu kanıtlamaktadır (Massot ve ark., 2009). Gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar:



şeklinde ifade edilebilir. Şarj-deşarj grafiği incelendiğinde oluşan bu piklerin maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesi ile oldukça benzerlik gösterdiği yapılan literatür araştırmalarında görülmüştür (D. Wang ve ark., 2019). Elde edilen sonuçlara göre anodik (~2,70 V) ve katodik (~3,10 V) reaksiyonlar keskin pikler

yerine daha geniş platolar şeklinde gözlemlenmiştir. Na<sup>+</sup> iyonlarının iyonik yarıçapının büyük olması ve maricite yapısındaki difüzyon kanallarının küçük olması gibi nedenler yapıya yerleşme/ayrılma reaksiyonlarının gerçekleşmesini zorlaştırdığı için bu geniş platoların olduğu rapor edilmiştir (Zhao ve ark., 2017). Bununla birlikte tanecik boyutunun düşmesi Na<sup>+</sup> iyonlarının difüzyon mekanizmasını olumlu yönde etkilemiş ve Na'un indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının tersinir şekilde oluşmasına katkıda bulunmuştur. Ayrıca bu veriler kapasite ölçümleri kısmında ayrıntılı olarak tartışılmıştır.



**Şekil 6.** Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin voltamogram analiz grafiği

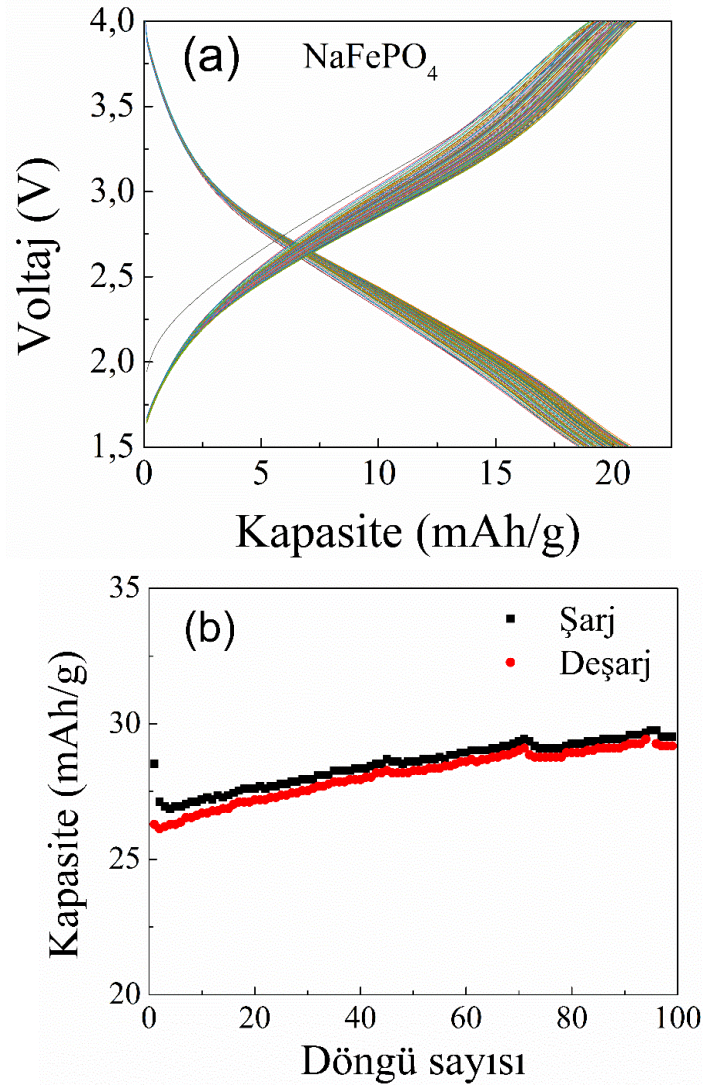
Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot materyaline ait 1,5-4,0 V aralığındaki kapasite değerleri Şekil 7a'da görülmektedir. İlk döngü ile son (100.) döngü kapasite değerleri sırası ile 26,29 mAh ve 29,18 mAh olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuç katot materyalinin 100 döngü sonunda kapasitesinin %10,99 arttığını göstermektedir. Bunun nedeni olarak ilk döngüde maricite yapının kapalı kanallarının açılması ve güçlü P-O bağlarının elektrokimyasal ve yapısal kararlılık sağlaması gösterilmiştir (Zhao ve ark., 2017). Şekil 7b'de 100 döngü boyunca ölçülen şarj ve deşarj kapasiteleri görülmektedir. Sodyum iyonlarının kristal yapıya eklenme/çıkarma reaksiyonlarının verimliliği için coulombic verime bakılabilir: Şarj kapasitesinin şarj kapasitesine oranı olarak tanımlanan coulombic verimin 1 ve ya daha fazla olması verimliliğin bir göstergesidir. Şekil 7b'de gözlemlenen değerler ortalama olarak %95 değerine sahiptir ki bu da oldukça iyi bir verim değeridir.

Literatürde glikoz (şeker) ilavesi yapılmayan maricite yapıdaki NaFePO<sub>4</sub> materyalleri incelendiğinde Matsumoto ve arkadaşları yaklaşık 10 mAh kapasite değeri gözlemlenmişler ve maricite NaFePO<sub>4</sub>'ün aktif olmayan katot materyali sınıfında olduğunu rapor etmişlerdir (Hwang ve ark., 2018). Aynı çalışmada bilyeli değirmen ile öğütülen asetonda çözülmüş maricite NaFePO<sub>4</sub>'ün 23 mAh kapasite değerine sahip olduğu ve bunun kristal yapının küçülmesi ve böylece Na<sup>+</sup> iyonlarının difüzyon kanallarının kısılması ve reaksiyon alanlarının artması nedeni ile olduğu belirtilmiştir.

**Çizelge 2.** Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin döngü sayısına bağlı kapasite değişimleri

Döngü sayısı	Kapasite (mAhg <sup>-1</sup> )	100. Döngüdeki Değişim (%)
1. Döngü	26.29	
25. Döngü	27.36	
50. Döngü	28.27	10,99
100. Döngü	29.18	





**Şekil 7.** Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin a) 1,5-4,0 V aralığındaki kapasite değişim grafiği, b) 100 döngülük kapasite değişim grafikleri

## SONUÇ

Günümüzde sodyum iyon piller düşük maliyet ve sodyum kaynaklarının çevresel bolluğu nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bu amaçtan yola çıkarak şarj edilebilir pillerde maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesi katı hal reaksiyon yöntemi ile iki kademeli ısıl işlem uygulanarak sentezlenmiştir. Maricite NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin XRD desenlerinde safsızlık fazlarının oluşmadığı ve Rietvelt refinement yöntemi elde edilen parametrelerin literatür ile uyumlu oldukları anlaşılmıştır. FTIR analizlerinde NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesinde P-O bağlarına ait pikler gözlenmiştir. SEM görüntülerinden elde edilen tanecik boyutunun ortalama 300-400 nm olduğu hesaplanmıştır. Manyetik ölçümlerde elde edilen  $\chi$ -T grafiğinde saf NaFePO<sub>4</sub> katot malzemesi için Neel sıcaklık değeri  $T_N = 15$  K olarak hesaplanmıştır. Etkin manyetik moment değeri  $\mu_{\text{eff}} = 4,98$  olarak hesaplanmış ve Fe<sup>+2</sup> iyonunun son yörüngesindeki elektronlardan kaynaklandığı anlaşılmıştır. Elektrokimyasal performansları incelenen katot materyalinin 1,5-4,0 V aralığında kapasite değerlerinin 20 mAh g<sup>-1</sup> olduğu görülmüştür. Döngü sayısına bağlı olarak kapasite değeri 1. döngüde 26,29 mAh g<sup>-1</sup> olmasına karşılık 100 döngü sonundaki kapasitenin %10,99 arttığı gözlemlenmiştir. Fe<sup>+2</sup> iyonunun yüksek spin durumunda olmasının ve glikoz benzeri diğer şeker materyallerinin pil performansını nasıl etkilediği sonraki çalışmaların konusu olacaktır.



## TEŞEKKÜR

Bu çalışma İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetimi Birimi (İÜBAP) Proje No: FDK-2019-1718 kapsamında yapılmış ve bu projenin maddi olanakları kullanılmıştır. Projemize maddi olarak destekte bulunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne teşekkür ederiz.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Altundağ S, Altın S, Yolun A, Canbay CA, 2020. Na<sub>0.67</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Katot Malzemelerinin Üretimi, Yapısal ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi. 32(2): 21-30.
- Avdeev M, Mohamed Z, Ling DC, Lu J, Tamaru M, Yamada A, Barpanda P, 2013. Magnetic Structures of NaFePO<sub>4</sub> Maricite and Triphylite Polymorphs for Sodium-Ion Batteries. Inorganic Chemistry, 52(15): 8685-8693.
- Ellis B L, Makahnouk WRM, Makimura Y, Toghil K, Nazar LF, 2007. A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries. Nature Materials, 6: 749-753.
- Fernandez-Ropero AJ, Saurel D, Acebedo B, Rojo T, Casas-Cabanas M, 2014. Electrochemical characterization of NaFePO<sub>4</sub> as positive electrode in aqueous sodium-ion batteries. Journal of Power Sources, 291: 40e45 .
- He M, Kravchyk K, Walter M, Kovalenko M. V, 2014. Monodisperse Antimony Nanocrystals for High-Rate Li-ion and Na-ion Battery Anodes: Nano versus Bulk. Nano Letters, 14: 1255–1262.
- Heubner C, Heiden S, Schneider M, Michaelis A, 2017. Electrochimica Acta In-situ preparation and electrochemical characterization of submicron sized NaFePO<sub>4</sub> cathode material for sodium-ion batteries. Electrochimica Acta, 233:78–84.
- Hwang J, Matsumoto K, Orikasa Y, Katayama M, Inada Y, Nohira T, Hagiwara R, 2018. Crystalline maricite NaFePO<sub>4</sub> as a positive electrode material for sodium secondary batteries operating at intermediate temperature. Journal of Power Sources, 377: 80–86.
- Hwang J Y, Myung S T, Sun Y K, 2017. Sodium-ion batteries: Present and Future. International Chemical Society Reviews, 46(12): 3529–3614..
- Jana S, Lingannan G, Ishtiyak M, Panigrahi G, Sonachalam A, Prakash J, 2020. Syntheses , crystal structures , optical , Raman spectroscopy , and magnetic properties of two polymorphs of NaMnPO<sub>4</sub>. Materials Research Bulletin, 126: 110835
- Jin T, Li H, Zhu K, Wang P. F, Liu P, Jiao L, 2020. Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries. Chemical Society Reviews, 49(8): 2342–2377.
- Kapaev R R, Chekannikov A A, Novikova S A, Kulova T L, Skundin M, Yaroslavtsev A B, 2017. Activation of NaFePO<sub>4</sub> with maricite structure for application as a cathode material in sodium-ion batteries. Italian Oral Surgery, 27(3): 263–264.
- Kim J, Seo D, Kim H, Park I, Yoo J, 2015. Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO<sub>4</sub> as a high-performance electrode for Na-ion batteries, Energy Environmental Science, 8: 540-545.
- Kosova N V, Podugolnikov V R, Devyatkina E T, Slobodyuk A B, 2014. Structure and electrochemistry of NaFePO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F cathode materials prepared via mechanochemical route. Materials Research Bulletin, 60: 849–857.

- Li C, Miao X, Chu W, Wu P, Tong D. G, 2015. Hollow amorphous NaFePO<sub>4</sub> nanospheres as a high-capacity and high-rate cathode for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*, 3: 8265–8271.
- Liu Y, Zhang N, Wang F, Liu X, Jiao L, Fan L, 2018. Approaching the Downsizing Limit of Maricite NaFePO<sub>4</sub> toward High-Performance Cathode for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 28(30): 1801917
- Masias A, Marcicki J, Paxton W A, 2021. Opportunities and Challenges of Lithium Ion Batteries in Automotive Applications. *ACS Energy Letters*, 6(2): 621-630.
- Massot L, Chamelot P, Cassayre L, Taxil P, 2009. Electrochemical study of the Eu(III)/Eu(II) system in molten fluoride media. *Electrochimica Acta*, 54(26): 6361-6366.
- Mukherjee S, Bin Mujib S, Soares D, Singh G, 2019. Electrode Materials for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *Materials*, 12(12): 1952.
- Murugesan C, Lochab S, Senthilkumar B, Barpanda P, 2018. Earth-Abundant Alkali Iron Phosphates ( AFePO<sub>4</sub> ) as Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution, *ChemCatChem* 10: 1122 – 1127.
- Oh S M, Myung S T, Hassoun J, Scrosati B, Sun Y K, 2012. Reversible NaFePO<sub>4</sub> electrode for sodium secondary batteries. *Electrochemistry Communications*, 22(1): 149–152.
- Priyanka V, Subadevi R, Sivakumar M, 2017. Synthesis And Structural Analysis of NaFePO<sub>4</sub> Nanocomposite For Sodium Ion Batteries. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 4(9): 3–6.
- Rahman M, Sultana I, Mateti S, Liu J, Sharma N, Chen Y, 2017. Maricite NaFePO<sub>4</sub>/C/graphene: a novel hybrid cathode for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*, 5: 16616–16621.
- Tang W, Song X, Du Y, Peng C, Lin M, Xi S, Tian B, Zheng J, Wu Y, Pan F, Loh K. P, 2016. High-performance NaFePO<sub>4</sub> formed by aqueous ion-exchange and its mechanism for advanced sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(13): 4882–4892.
- Trottier J, Hovington P, Brochu F, Rodrigues I, Zaghbi K, Mauger A, Julien C. M, 2011. NaFePO<sub>4</sub> Olivine as Electrode Materials for Electrochemical Cells. *ECS Transactions*, 35(34), 123–128.
- Wang D, Wu Y, Lv J, Wang R, Xu S, 2019. Carbon encapsulated maricite NaFePO<sub>4</sub> nanoparticles as cathode material for sodium-ion batteries. *Colloids and Surfaces A*, 583: 123957.
- Wang J, Sun X, 2015. Olivine LiFePO<sub>4</sub>: The remaining challenges for future energy storage. *International Energy and Environmental Science* 8(4): 1110–1138.
- Zhao L, Zhou D, Huang W, Kang X, Shi Q, Deng Z, Yan X, Yu Y, 2017. Electrochemical performances of maricite NaFePO<sub>4</sub>/C as cathode material for sodium-ion and lithium-ion batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(4): 3153–3165.