

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM İYON BATARYALAR İÇİN KOBALT-MANGANEZ-DEMİR OKSİT
KATOTLARIN ÜRETİMİ VE BATARYA PERFORMANSININ İNCELENMESİ

ÖMER FARUK TOY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serdar ALTIN

NİSAN 2024

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM İYON BATARYALAR İÇİN KOBALT-MANGANEZ-DEMİR OKSİT
KATOTLARIN ÜRETİMİ VE BATARYA PERFORMANSININ İNCELENMESİ

ÖMER FARUK TOY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serdar ALTIN

NİSAN 2024

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu çalışma TUBITAK 220N335 nolu proje ile İnönü Üniversitesi BAP birimi FYL-2022-3106 çalışma kapsamında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca TUBITAK-BİDEP Deprem-BİÇABA programı kapsamında verdiği maddi destekten dolayı TUBİTAK'a ve İnönü Üniversitesi BAP birimine;

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemedi beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Serdar Altın'a,

Ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalışmalarım süresince de bana her türlü desteğini gösteren aileme,

Tezin uygulama aşamasında bana her konuda yardımcı olan laboratuvar arkadaşlarıma vermiş oldukları manevi destekten dolayı,

Teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Sodyum İyon Bataryalar İçin Kobalt-Manganez-Demir Oksit Katotların Üretimi ve Batarya Performansının İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Enerji Depolama Sistemleri	2
1.1.1 Mekanik enerji depolama sistemleri.....	2
1.1.1.1 Pompaj hidroelektrik enerji depolama sistemleri	2
1.1.1.2 Termal enerji depolama sistemleri (TES).....	3
1.1.1.3 Basınçlı hava enerji depolama sistemleri (BHED).....	5
1.1.1.4 Volan enerji depolama sistemleri	6
1.1.2 Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri.....	7
1.1.3 Kimyasal enerji depolama sistemleri.....	9
1.2 Birincil (Şarj Edilemeyen) Bataryalar:	13
1.3 İkincil (Şarj Edilebilen) Bataryalar	14
2-MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEMLER.....	25
2.1 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi	32
2.2 FTIR Spektroskopisi Ölçümleri	32
2.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	32
2.4 Enerji Dağılımı X-Işını (EDX) Analizi	33
3.ANALİZ SONUÇLARI.....	34
3.1 X-Işını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları	34
3.2 FTIR Spektroskopisi Sonuçları	38
3.3 Raman Analiz Sonuçları.....	39
3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları.....	40
3.5 EDX Analiz Sonuçları	42
3.6 BET Analiz Sonuçları.....	45
3.7 EİS Analiz Sonuçları	46
3.8 CV Analiz Sonuçları.....	46
3.9 Galvanostatik Çevrim Performans Ölçüm Sonuçları	48
4.SONUÇ VE YORUM.....	52
5.KAYNAKLAR.....	53
6. ÖZGEÇMİŞ	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1: Bataryaların genel özellikleri.....	12
Çizelge 1.2: Katot malzemeleri genel bakış.....	17
Çizelge 1.3: Li, Na, Mg ve Al bataryalarının karşılaştırılması	19
Çizelge 3.4: Üretilen Co katkılı örneklerin GSAS-II programı ile elde edilen örgü parametreleri.....	34
Çizelge 3.5: FTIR bantları ve bunlara karşılık gelen titreşim modları	38
Çizelge 3.6: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ Raman pik değerleri	39
Çizelge 3.7: Kobalt Katkılı Örneklerin BET Analiz Sonuçları	45
Çizelge 3.8: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ örneklerinin ilk kapasite ve kapasite kayıp oranları	51



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Pompaj hidroelektrik santrali	3
Şekil 1.2: Sıvı metal alıcılı sistemler ve güç bloklı sistemler	4
Şekil 1.3: BHED temel çalışma prensibi.....	6
Şekil 1.4: Volan enerji depolama sistemi.....	7
Şekil 1.5: Elektrokimyasal enerji sistemlerinin şebekeye bağılı işletme kapasitesi (MW). ..	7
Şekil 1.6: Elektrokimyasal çift katmanlı (DL) kapasitörler	8
Şekil 1.7: Rejeneratif yakıt hücresi (RFC).....	10
Şekil 1.8: Kimyasal özelliklerine göre bataryalar	11
Şekil 1.9: Değişik elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde güç yoğunluğunun enerji yoğunluğuna göre dağılımı	14
Şekil 1.10: Sodyum iyon bataryanın çalışma prensibi.....	18
Şekil 1.11: İkincil Li-iyon batarya çalışma mekanizması.....	18
Şekil 1.12: Na iyon bataryanın çalışma prensibinin şematik gösterimi	20
Şekil 1.13: Na-iyon bataryalarda kullanılan elektrot malzemeleri.....	22
Şekil 1.14. Tabakalı oksitler için şematik görüntü a) O3-Tipi b) P2-Tip	22
Şekil 1.15: Tünel tipi oksit yapılarında sodyum iyonunun araya yerleşmesi.....	23
Şekil 1.16: (Na ₂ FeP ₂ O ₇ , b) Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ (NASICON), c) Na ₂ FePO ₄ F, d) Na ₄ Fe _{1.3} (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇) tipi katot malzemelerin yapısı	24
Şekil 2.17: Başlangıç tozlarının tartılması, agat havan	25
Şekil 2.18: Tozların pres haline getirilmesi, numunelerin ısıtılma alınması	26
Şekil 2.19: Numunelerin eldivenli kabinde hazırlanması	27
Şekil 2.20: NMP+PVDF+Carbon Black ve Aktif malzemenin manyetik karıştırıcıda hazırlanması, tozların bulamaç haline gelmesi	28
Şekil 2.21: Bulamaç haline getirilen malzemelerin Al-folyo üzerine serilmesi işlemi.....	29
Şekil 2.22: Kaplanmış Al-folyoların etüvde kurutma işlemi	29
Şekil 2.23: Kaplanmış Al-Folyoların geçirildiği press makinası	30
Şekil 2.24: Disk kesme cihazı	31
Şekil 2.25: Üretimi gerçekleştirilen bataryalar	31
Şekil 3.26: Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Co _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0 ve x=0.02-0.08) XRD analizi.....	35
Şekil 3.27: Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Co _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0.1) XRD analizi.....	35
Şekil 3.28: Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Co _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0.2) XRD analizi	36
Şekil 3.29: Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Co _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0.3) XRD analizi	36
Şekil 3.30: Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Co _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0.4) XRD analizi	37
Şekil 3.31: Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Co _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0.5) XRD analizi	37
Şekil 3.32: Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Co _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0 ve x=0.1-0.5) FTIR analizi	38
Şekil 3.33: Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Co _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0 ve x=0.1-0.5) RAMAN analiz sonuçları ..	39
Şekil 3.34: Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Co _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0.1) 5.00KX-20.00KX SEM görüntüleri	40
Şekil 3.35: Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Co _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0.1) 5.00KX-20.00KX SEM görüntüleri ...	40
Şekil 3.36: Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Co _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0.1) 5.00KX-20.00KX SEM görüntüleri ..	41
Şekil 3.37: Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Co _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0.1) 5.00KX-20.00KX SEM görüntüleri ..	41
Şekil 3.38: Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Co _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0.1) 5.00KX-20.00KX SEM görüntüleri ...	41
Şekil 3.39: Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Co _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0.2) EDX Analizleri.....	42
Şekil 3.40: Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Co _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0.3) EDX Analizleri.....	43
Şekil 3.41: Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Co _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0.4) EDX Analizleri.....	43
Şekil 3.42: Na _{0,67} Mn _{0,5-x} Co _x Fe _{0,43} Ti _{0,07} O ₂ (x=0.4) EDX Analizleri.....	44

Şekil 3.43: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.5$) EDX Analizleri.....	44
Şekil 3.44: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0, x=0.1-0.5$) BET analizi	45
Şekil 3.45: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ve 0.5) EIS analiz sonuçları	46
Şekil 3.46: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ve 0.5) örneklerinin 1.5-4.3 V aralığında CV grafikleri.....	47
Şekil 3.47: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ örneğin C/3 hızında 100 döngülük şarj-deşarj grafiği.....	48
Şekil 3.48: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ örneğin C/3 hızında 100 döngülük şarj-deşarj grafiği.....	49
Şekil 3.49: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ örneğin C/3 hızında 100 döngülük şarj-deşarj grafiği.....	49
Şekil 3.50: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ örneğin C/3 hızında 100 döngülük şarj-deşarj grafiği.....	50
Şekil 3.51: $\text{Na}_{0.67}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ örneğinin C/3 hızında 100 döngülük şarj-deşarj grafiği	50
Şekil 3.52: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ve 0.5) örneklerinin 100 döngülük kapasite grafikleri	51

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

Q	: Kapasitans
m	: Kütle
C_p	: Özgül Isı Kapasitesi
T	: Sıcaklık
V₀C	: Elektriksel Potansiyel
t	: Zaman
R	: Direnç
I	: Akım
n	: İyon Sayısı (Mol)
z	: Valans Elektronu
F	: Faraday SABİTİ
ρ	: Yoğunluk
mAh/g	: Teorik Spesifik Kapasite
M	: Aktif Maddenin Molar Kütlesi
Q_c	: Şarj Gücü
Q_d	: Deşarj Gücü
LIB	: Lityum İyon Bataryalar
NIB	: Sodyum İyon Bataryalar
CV	: Çevrimsel Voltametri
PVDF	: Poliviniliden Florür
NMP	: N-Metil-2-Pirolidon
XRD	: X-Işını Kırınımı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	: Enerji Dağılımı X-Işını
EİS	: Empedans Spektroskopisi

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SODYUM İYON BATARYALAR İÇİN KOBALT-MANGANEZ-DEMİR OKSİT KATOTLARIN ÜRETİMİ VE BATARYA PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Ömer Faruk TOY

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

59+ix

2024

Danışman: Prof. Dr. Serdar Altın

Bu tez çalışmasında $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0,43}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_2$ bileşiğini üretimleri gerçekleştirilmiş ve bu yapıya sırasıyla $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ve 0.5 oranında Co elementi katkılanarak 2 gr'lık katot toz malzemeleri geleneksel katı-hal reaksiyon yöntemine göre üretilmiştir. Üretilen örnekleri yapısal analizleri sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı X-Işını (EDX) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan malzemelere Na-iyon bataryalarda katot aktif malzemelerinin üretiminde kullanılmış ve buton tipi CR2032 hücreler kullanılarak batarya özellikleri incelenmiştir. Üretilen bataryala hücreleri ile elektrokimyasal analizler gerçekleştirerek bataryaların performansları araştırılmıştır. Tez çalışması kapsamında Na metali kullanılarak yarım hücre testleri için Döngüsel Voltametri (CV), Empedans Spektroskopisi (EİS), çevrim performans ölçümleri ve Şarj/Deşarj oranı (C-Rate) ölçümleri alınmıştır. Elde edilen batarya test sonuçları değerlendirildiğinde Co katkılanması ile birlikte elektrokimyasal özelliklerin ciddi bir şekilde değiştiği ve kapasitenin azaldığı bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Sodyum iyon pil, Co katkılı pil, batarya

ABSTRACT

Master Thesis

PRODUCTION OF COBALT-MANGANESE-IRON OXIDE CATHODES FOR SODIUM ION BATTERIES AND INVESTIGATION OF BATTERY PERFORMANCE

Ömer Faruk TOY

Inonu University

Graduate School of Nature and Applied Sciences

Department of Physics

59+ix

2024

Supervisor: Prof. Dr. Serdar Altın

In this thesis study, the $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5) compound was produced by doping of the Co element in the structure. The 2 g cathode powder materials were prepared according to the traditional solid-state reaction method. Structural analyzes 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 materials were used in the production of cathode active materials in Na-ion batteries and battery properties were investigated by using button type CR2032 cells. The performances of the batteries were investigated by electrochemical analyzes with the produced battery cells. Within the scope of the thesis study, Cyclic Voltammetry (CV), Impedance Spectroscopy (EIS), cycle performance measurements and Charge/Discharge rate (C-Rate) measurements were taken for half-cell tests using Na metal. When the battery test results obtained were evaluated, it was found that the electrochemical properties changed significantly and the capacity decreased with Co doping. While the best capacity was obtained for $x=0.1$ Co doped cells, the best capacity fade was seen for $x=0.2$ Co doped cells.

Keywords: Sodium ion battery, Co- doped battery, battery

1.GİRİŞ

İş yapabilme yeteneği olarak tanımlanan enerji, toplumların gelişme sürecinde insan hayatının neredeyse tüm alanlarında kullanılmaktadır. Bu kadar büyük öneme sahip olmasından dolayı enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır [1]. Günümüzde enerji ihtiyacının karşılanması ve enerji kaynaklarımızdan daha verimli yararlanılması, üzerinde durulması gereken konulardır. Nitekim, sanayileşme ve nüfusun artması sebebiyle ülkemizde enerji ihtiyacı tam olarak karşılanamamakta ve enerji tüketiminin, enerji üretiminden çok daha fazla olduğu görülmektedir [2]. Bunun sonucu olarak ortaya çıkan çevre kirliliği problemlerinin aşılması için çevrenin dolayısı ile enerji depolama yöntemlerinin geliştirilmesi ve uygun şekilde kullanılması enerji kaynaklarının etkin kullanımını sağlamakta ve enerji tüketiminin daha kontrollü bir şekilde yapılmasını sağlamaktadır [3]. Enerji depolama teknolojilerinin beş alt başlık altında incelenmesi mümkündür.

- **Mekanik Enerji**

Mekanik bir sistemin bileşenlerinde bulunan kinetik ve potansiyel enerjinin toplamı mekanik enerjiyi tanımlamaktadır. Bir cismin hareketi veya konumuna kadar olan her şey mekanik enerjiyle ilgilidir [4]. Enerji santrallerinde su çarpan türbinler mekanik enerjiye dönüştürülür. Telleri pense ile keserken veya vidaları bir tornavidayla sıkarken mekanik enerji üretilmektedir. Üretilen mekanik enerji ile elektrik enerjisi elde edilebilir ve her türlü iş yapabilmektedir [5].

- **Isı Enerjisi**

Isı enerjisi, taşkömürü, linyit, petrol ve doğal gaz gibi yakıtların yakılmasıyla üretilmektedir. Elde edilen ısı enerjisi ilk olarak türbinler tarafından mekanik enerjiye ardından jeneratör eşliğinde elektrik enerjisine dönüştürülür. Evlerde ısı enerjisini genellikle kışın ısıtmak, mutfak ve banyolarda su ısıtmak ve yemek pişirmek için kullanılmaktadır [5].

- **Kimyasal Enerji**

Kimyasal enerji, moleküllerdeki atomların birbirleri ile tepkimeye girmesi sonucu meydana gelen bir enerji türüdür ve farklı maddelerin etkileşimleri ile ortaya çıkan kimyasal reaksiyondan kaynaklanmaktadır. Bir kimyasal tepkime sırasında bir sistemin kimyasal enerjisi azaldığında, enerji farkı ısı ve ışık şeklinde ortama salınmaktayken bir sistemin kimyasal enerjisi arttıkça ortam ısı veya ışık şeklinde farklılık sağlar [4]. Burada sadece ısı, ışık şeklinde düşünmemek gerekir ve süreç içerisinde elektron ve iyon hareketide söz konusu olabilmektedir. Bu durum batarya teknolojilerinin gelişmesini sağlamıştır.

- **Nükleer Enerji**

Nükleer enerji, uranyum gibi nükleer özellik gösteren elementlerin nükleer yakıtın fisyonu kanalıyla elektrik üretimi sağlar ve bu nedenle havaya zarar veren gazlarla çevreyi kirletmez. Nükleer fisyon, çoğu zaman gama ışınları gibi kendi başına hareket eden nötronlar ve fotonlar ürettiği ve büyük oranda enerji salmış olduğu, atomun çekirdeğinin daha küçük parçalara bölündüğü bir nükleer tepkimedir. Bu durumun birçok kömür, gaz ve petrolle çalışan elektrik sanayisine benzemesiyle birlikte bu santrallerde elektrik elde etmek amacıyla türbinlerdeki buharı üretmek için kullanılmaktadır [4]. Burada belirtmek gerekir ki nükleer santraller enerji üretimi açısından tercih edilmekle beraber yüksek teknoloji ve güvenlik riskinden dolayı sayılı ülkelerde kullanılmaktadır.

- **Elektrik Enerjisi**

Elektrik devresi tarafından emilen ve yayılan enerjiyi belirten elektrik enerjisi, elektrik potansiyel enerjiden üretilmektedir. Bu enerji devre içerisinde türetilen akım ve potansiyelin bileşenlerinden oluşmaktadır [4].

1.1 Enerji Depolama Sistemleri

Enerji depolama sistemleri farklı kaynaklardan üretilen enerjinin potansiyel veya kimyasal enerji olarak depolanması ve daha sonra kullanılması olarak tarif edilebilir. Fosil yakıtlar benzeri enerji kaynakları, isteğe bağlı bir şekilde enerji sağlamak için kullanılmakta ve ihtiyacın olmadığı durumlarda basitçe depolanabilmektedir. Fakat yenilenebilir enerji kaynaklarında her zaman enerji üretmek mümkün değildir. Yani güneş ve rüzgâr enerjisi benzeri yenilenebilir enerji kaynaklarının aktif olduğu durumlarda kullanılmayan enerjinin fazlası depolanmalı ve ihtiyaç olana kadar saklanılmalıdır. Farklı şekillerde sınıflandırılacak birçok enerji depolama sistemi türü vardır.

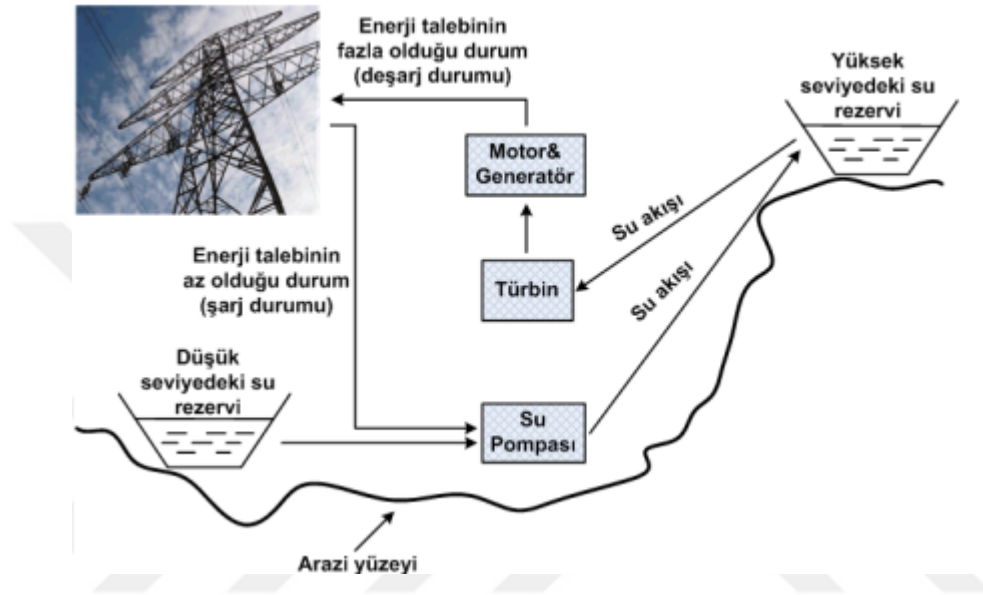
1.1.1 Mekanik enerji depolama sistemleri

1.1.1.1 Pompaj hidroelektrik enerji depolama sistemleri

Bu teknolojinin en büyük avantajı kolay ulaşılabilir olmasıdır. Yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak suyun gücünü kullanmaktadır. Şekil 1’de bir pompaj hidroelektrik santral için örnek bir sistem tasarımı gösterilmektedir. 1999 yılında, Japonya’da 30 MW’lık pompalı bir hidroelektrik santral inşa edilmiştir. Bugün dünya çapında kullanımda olan 90 GW pompajlı hidroelektrik sistemi bulunmaktadır. Bu da dünya elektrik üretim kapasitesinin yüzde üçüne tekabül etmektedir. Hidroelektrik depolamanın en olumsuz yönü, dünya üzerinde coğrafi olarak

depolama yerinin çok az olmasıdır. Ayrıca kurulum ve maliyetlerinin yüksek olduğu söylenebilir.

Birçok santralde depolama sistemi olarak pompaj su santrali kullanılmaktadır. Günümüzde pompajlı hidroelektrik santralının verimi %8'dir. Uygun bir motor ve deflektör sistemi ile titreşim azaltılıp çalışma süreleri uzatılarak verimleri artırılabilir [5].



Bu tür bir santral için çalışma prensibi incelendiğinde elektrik kullanımı azaldığında su seviyesi alçaktan yükseğe doğru yükselir ve enerji pompalarda depolanır ve gerekirse tekrar elektrik üretiminde kullanılır. Yapılan çalışmalarda şebekeye pompalanan hidroelektrik sistemler yaklaşık %80'lik bir dönüşüm verimliliği sağlamaktadır. Ayrıca belirtmek gerekir ki depolama kapasitesi sistemin kurulduğu rakıma ve rezervuarda bulunan su miktarına bağlı olarak değişmektedir [6].

1.1.1.2 Termal enerji depolama sistemleri (TES)

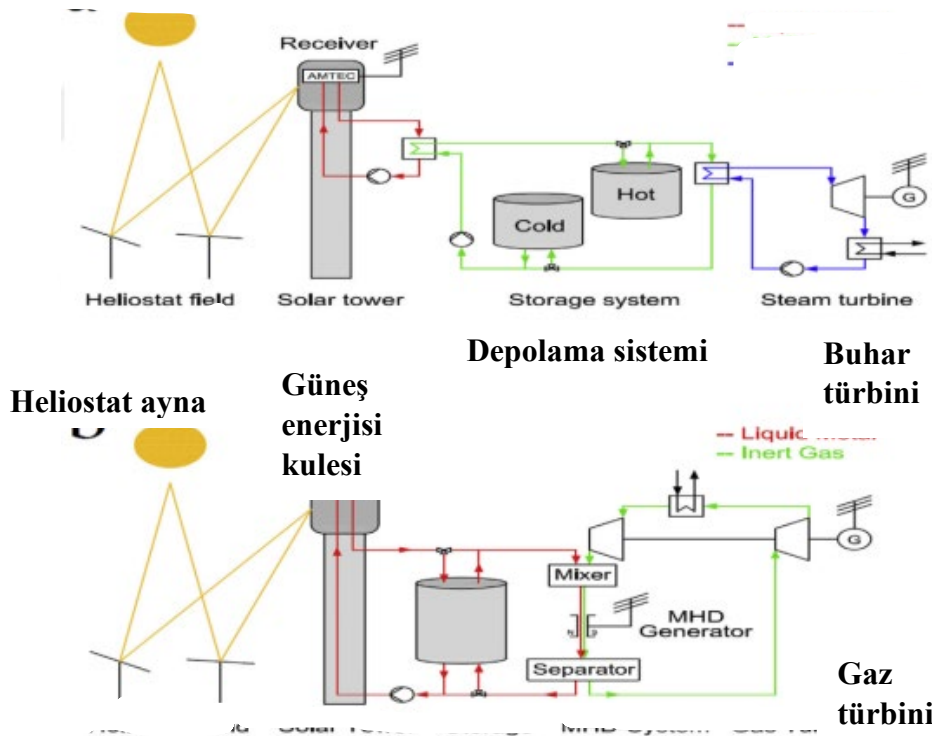
Termal enerji depolama sistemleri, faz değişimi olmadan sıcaklığı değiştirilen bir sıvının iç enerjisinin değişimini baz alan sistemlerdir. Sistem içerisinde ısıtılan veya soğutulan sıvıda oluşan enerji değişimini depolayarak daha sonra bu enerjiyi kullanmak üzere geliştirilmiştir. Geliştirilen malzemede var olan gizli ısı parametresini kullanarak kullanmadıklarına bağlı olarak iki tür TES sistemi vardır. Depolama için farklı malzemeler kullanılmakla birlikte bu malzemelerin termofiziksel özelliklere sahip olması beklenmektedir. Bu malzemeler yüksek özgül ısı, yüksek gizli ısı, yüksek erime noktası ve yüksek termal

iletkenlik gibi özelliklere sahip olmalıdır. Termal enerji depolama malzemelerinin diğer arzu edilen özellikleri arasında düşük aşırı soğutma, kolay bulunabilirlik, düşük maliyet, termal kararlılık, düşük toksisite, kimyasal kararlılık, küçük hacim değişimi, buhar basıncı, düşük yanıcılık, uygun erime kabiliyeti vb. yer alır [7].

Termal enerji ısı depolama sistemlerinde termal depolama sistemlerinin kapasitesi (Q); kullanılan malzemenin özgül ısı kapasitesi (Cp), sıcaklık değişimi (ΔT) ve kütlesine (m) bağlıdır.

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (1)$$

Isı enerjisinin soğutulması sürecinde, sıcaklıkla faz değişimi yükselmektedir ve sıcak depolama malzemeleri; su, erimiş tuzlar, termal yağlar, sıvı metaller, beton bloklar, toprak malzemelerdir [4]. Sıvı metal alıcılı sistemlerin çalışma mekanizması şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 1.2: Sıvı metal alıcılı sistemler [7]

Gizli ısı depolama sistemlerinde, faz değiştiren malzemeler kullanılır. Belirli sıcaklıklarda erime, buharlaşma veya diğer faz değişimleri, depolama malzemesinin depolamaya uygun sıcaklık aralığındaki faz değişiminin gizli ısını tarif etmek için kullanılır [5]. Bu depolama malzemelerinde sıcaklık, faz değişiklikleri sırasında gizli ısı olarak depolanır ve katı-sıvı faz değişim özelliği sıklıkla kullanılır. Aynı zamanda katı-katı faz geçişleri de bu özelliklerden faydalanır. Sıvı-gaz faz dönüşümü, en büyük gizli faz değişimi özelliği olan bir

avantaj olarak görülebilir. Gizli ısı olarak depolanan termal enerji (Q), maddenin kütlesine (m) ve özgül ısısına (L) bağlıdır.

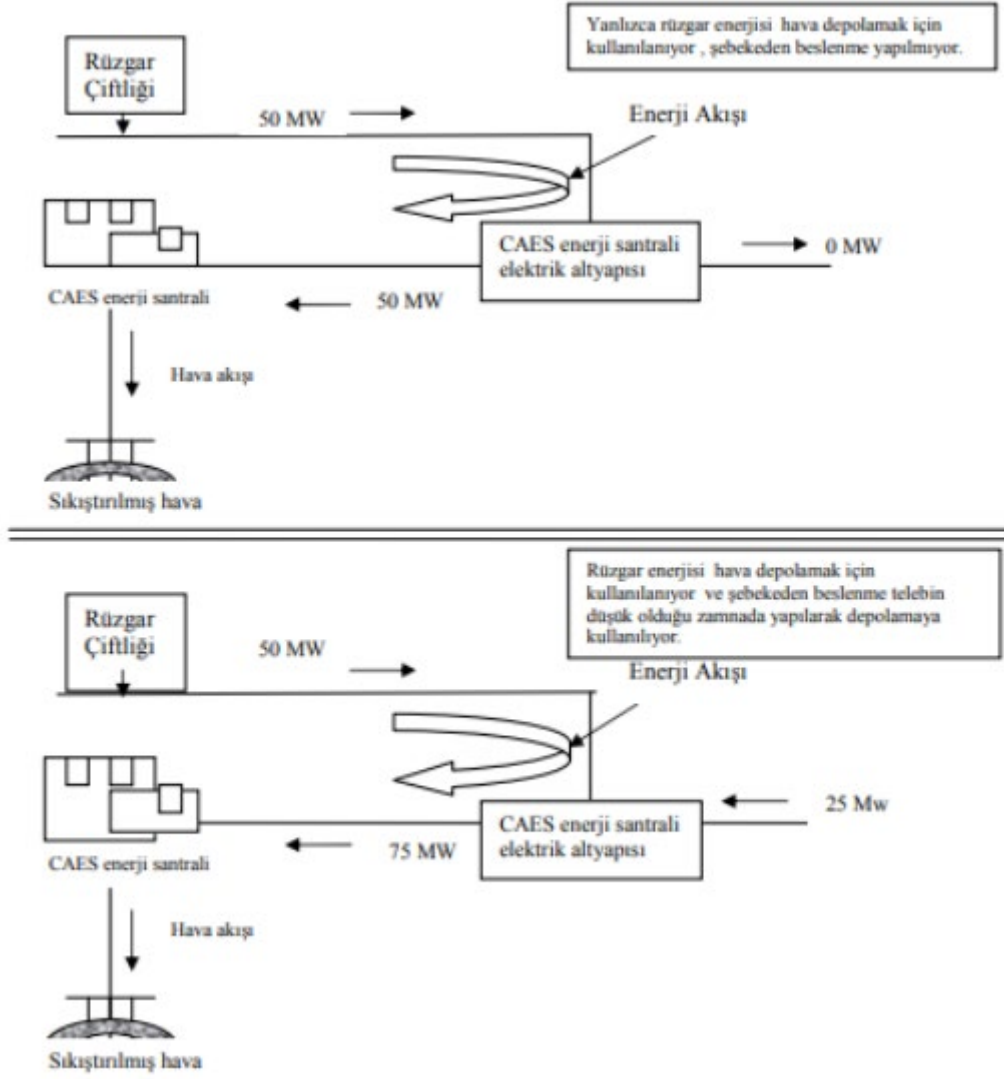
$$Q=m.L \quad (2)$$

Gizli ısı enerjisi depolama malzemesi olarak inorganik, organik, metaller ve metal alaşımları kullanılır [7].

1.1.1.3 Basınçlı hava enerji depolama sistemleri (BHED)

Hava gücü, 19. yüzyıldan beri madenlerde ve lokomotiflerde kullanılmaktadır. Bazen savaş gemilerinin torpidoları için ana destek ünitesinde de kullanılmaktadır. Basınçlı hava enerji depolama yöntemi, değişken ve aralıklı yenilenebilir enerji kaynaklarının daha verimli kullanımını sağlamaktadır. BHED, mevcut gaz türbini teknolojilerinin geliştirilmesi ile üretilmiştir. Bu yöntemde rüzgâr enerjisi ile oluşan hava akımını kullanabilirler ve bu hava yer altı depolama sistemlerinde kullanılabilir. Depolanan havanın tekrar kullanılması durumunda, hava ısıtılır ve elektrik üretmek için doğal gaz ve basınçlı hava karışımı bir gaz ile türbinine gönderilerek enerji üretilir. Bu tür bir tesisin kapasitesinin yaklaşık 2/3'ü hava sıkıştırma için kullanılması durumunda, maliyetler açısından bu enerji fiili üretime yansımaz. Bu sistem ilk olarak Almanya'da inşa edilmiştir ve 20 yılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır. Basınçlı hava enerji depolaması planlanırken oluşan termal enerji istenmeyen bir durumdur. Basınçlı hava enerji depolama sistemleri maliyet açısından pahalı olarak görülse de enerji depolama sistemlerine bir alternatif olarak görülmektedir.

Basınçlı hava sistemlerinde kullanılan pompa, hidrolik depolama sistemlerine çok benzemektedir. Bu durum depolama sisteminin var olduğu tesis alanında uygun jeolojik yapının var olmasını gerektirmektedir. BHED tesisleri ile depolanan enerjinin toplam verimliliği yaklaşık %54'tür ve bu verim değeri kullanılan hava tankları, depolama termodinamiği için kullanılan şartlara ve teknolojiye bağlıdır [8]. Basınçlı hava enerji depolama sistemlerinin çalışma prensibini gösteren bir mekanizma aşağıdaki şekil 3'te verilmiştir.

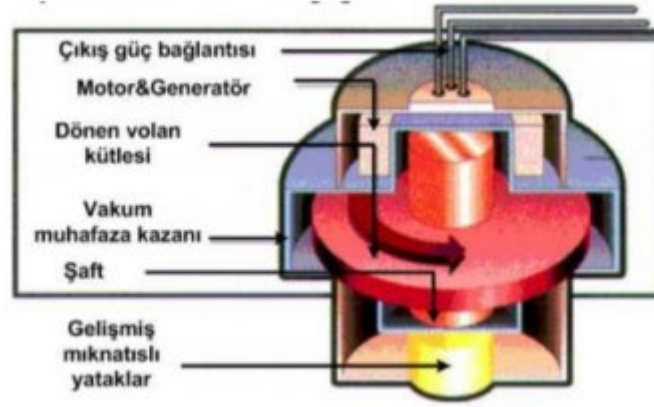


Şekil 1.3: BHED temel çalışma prensibi [8]

Üretilen sistemlerde var olan sınırlamalar nedeniyle, BHED tesisinin net depolama verimliliği, sıkıştırma sıcaklığından daha yüksektir. BHED tesislerinde, egzoz havası olarak yanma veya malzemelerin kırılma hale gelmesine neden olan çok düşük sıcaklıklarda donma olmadan enerji tasarrufu verimliliğinden yararlanılamaz.

1.1.1.4 Volan enerji depolama sistemleri

Volan enerji depolama sistemleri yüksek hızda bir eksen etrafında dönen cisimler kullanılarak enerji depolayabilen sistemlerdir. İlk olarak 1961 yılında uzay çalışmalarında kullanılmıştır ve mekanik bir batarya olarak düşünülebilir. Bir volan enerji depolama sisteminin dönme hızı dakikada 20.000 ila 50.000 devirdir. Tipik bir volan sistemi Şekil 4'te gösterilmiştir. Enerji, volandaki bir transformatör tarafından sağlanır. Dönüştürmeden sonra, depolanan enerji ihtiyaç duyulduğunda kullanılır [9, 10].

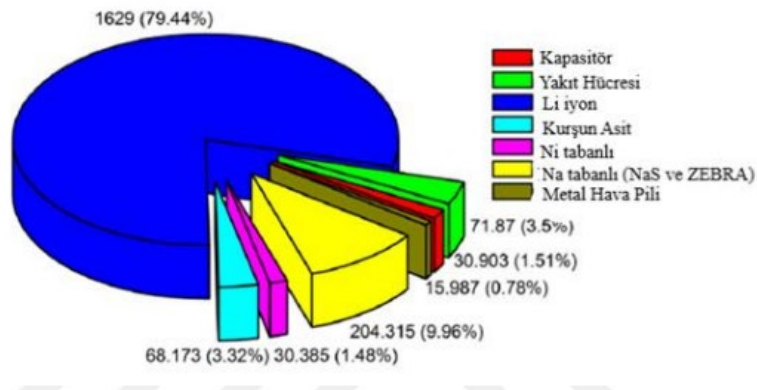


Şekil 1.3: Volan enerji depolama sistemi [11]

Volan sistemlerinin ana avantajları, mükemmel çevrim stabilitesi, düşük bakım maliyetleri, uzun şarj-deşarj çevrim ömrü, yüksek güç yoğunluğu ve yüksek verimlilik sunmalarıdır [12].

1.1.2 Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri

Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren sistemler elektrokimyasal enerji depolama sistemleri olarak adlandırılır. Bataryalar ve kapasitörler elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin en temel cihazlarıdır. Elektrokimyasal enerji sistemleri farklı türlerde hayatımızda yer almaktadır ve Şekil 5'te bu enerji dönüşüm sistemlerinin türleri ve yüzde dağılımları verilmektedir.



Şekil 1.4: Elektrokimyasal enerji sistemlerinin şebekeye bağlı işletme kapasitesi (MW) [9]

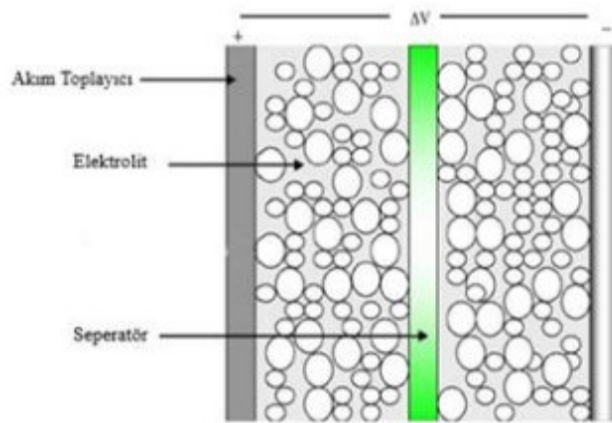
Bu bölümde kimyasal enerji depolama sistemlerinden yakıt hücreleri, süperkapasitörler ve süperiletken flywheel sistemlerinden genel olarak bahsedilecek ve bir sonraki başlıkta batarya sistemleri detaylı olarak incelenecektir.

Yakıt hücreleri batarya hücreleri gibi iki farklı elektrottan oluşmaktadır ve hidrojen gazından su oluşum reaksiyonu ile oluşan elektrik enerjisinin kullanılması mantığı ile

çalışmaktadır. Diğer bir bakış açısı ile, yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren ve hidrojen, oksijen gibi kimyasal maddelerin birleşmesiyle elektrik üreten sistemlerdir. Yakıt hücrelerinin diğer enerji depolayan sistemler ile karşılaştırıldığında en büyük avantajlarından biri, oluşan reaksiyonlar sonucu atık olarak su oluşması ve çevreye zarar vermeyen bir özellikte olmasıdır. Bununla birlikte yakıt hücrelerinin en temel problemleri ise yanıcı ve patlayıcı olan hidrojen gazını kullanma gerekçesi ve yüksek basınçlı hidrojen tüplerinin yüksek basınçlı bir şekilde depolanması olarak görülebilir [9].

Diğer bir önemli enerji depolama sistemleri ise süper kapasitörlerdir. Yüksek yüzey alanlı ve iletken yeni malzemelerin keşfedilmesi, süperkapasitör cihazların ortaya çıkmasına olanak sağlamıştır. Geleneksel kapasitörlerde depolanan enerji mikro farad değerinde iken süper kapasitörlerde aynı hacimde 100 farad ve üzeri değerlere çıkabilmektedir. Süper kapasitörler, elektrokimyasal çift katmanlı (DL) kapasitörler, psedu kapasitörler ve hibrit kapasitörler olmak üzere üçe ayrılır.

DL kapasitörler, bir elektrolit içine karbon elektrotlardan oluşmakta ve hem anot hem de katot aynı elektrottan oluşmaktadır ve Şekil 6'da şematik olarak bir süperkapasitör sistemi gösterilmektedir. Burada iki elektrot arasında elektriksel olarak yalıtkan bir membran kullanılmaktadır. Son yıllarda farklı karbon türevleri elektrot malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Örnek olarak karbon aerogeller ve karbon nanotüpler kullanılarak üretilen süperkapasitör cihazlarda kapasite değerleri 100 F/g değerinin üstüne kolaylıkla çıkabilmektedir. Genel olarak süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitler su bazlı ve organik çözücülü olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Su bazlı elektrolit kullanılan süperkapasitörlerin nominal voltajı 1 V değerinden daha düşük iken organik bazlı elektrolitlerde ise 3 V'a kadar çıkabilmektedir.



Şekil 1.5: Elektrokimyasal çift katmanlı (DL) kapasitörler [9]

Psödokapasitör sistemlerde ise DL'den farklı olarak kapasitör içerisinde bir redoks reaksiyonu gerçekleşmektedir. Yani yük taşımaya katkı hem elektrostatik kutuplanmadan hem de kimyasal reaksiyonlardan oluşmaktadır. Süper kapasitörlerin enerji depolama uygulamalarında kullanımı günümüzde oldukça yaygındır [9].

Süperiletken flywheel sistemleri diğer bir enerji depolama sistemlerine örnektir ve süperiletken bobinler kullanılarak süperiletken meisner etkisi ile havada dönen bir mekanik sistemden oluşmaktadır. Bununla birlikte, süper iletken bobin sıcaklık değişimlerine karşı çok hassastır ve sürekli soğutulmalıdır [12].

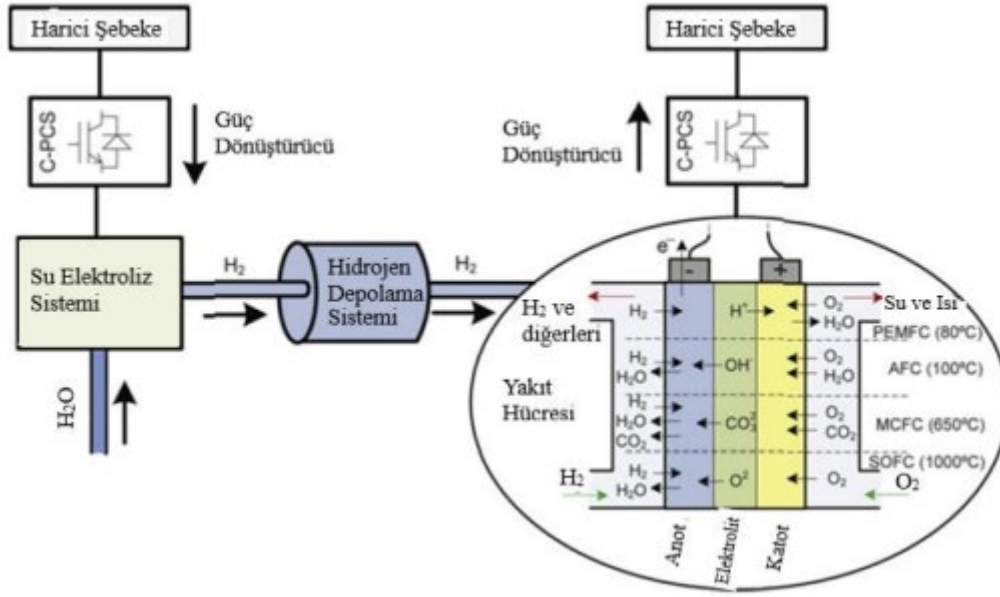
1.1.3 Kimyasal enerji depolama sistemleri

Kimyasal bir tepkime ile ortaya çıkan enerji kimyasal enerji olarak adlandırılabilir. Bu tür bir enerji genelde batarya sistemlerinde kullanılan temel mantığı oluşturur. Kimyasal enerji dönüşüm sistemlerinde tek taraflı veya çift yönlü redoks reaksiyonlarında ortaya çıkan elektron transferi ile elektrik enerjisi üretilebilmektedir [9]. Burada belirtmek gerekir ki reaksiyonda proton (hidrojen) yada elektronvürün olarak ortaya çıkmasına bağlı olarak oluşturulacak batarya sisteminin temel mekanizması değişmektedir [5].

Hidrojen üretmek için su elektrolizi veya güneş enerjisi kullanılır. Hidrojen gaz, sıvı ve hidrit olarak depolanmaktadır. Hidrojenin depolanmasından sonra kullanılan teknoloji, rejeneratif yakıt hücresi olarak bilinmektedir [13].

Hidrojen depolamanın en iyi bilinen yöntemi gaz basınçlı kaplardır. Hidrojen genellikle 50 litrelik silindirik tanklarda 200-250 bar basınçta depolanır ve depolama tankları, hidrojen ayırma verimini azaltan yüksek basınç nedeniyle çok ağırdır. Örneğin, basınçlı malzeme çelik ise, depolanan hidrojen geminin toplam kütesine eşittir. Depolanan hidrojenin tankın toplam ağırlığına oranı daha da artmaktadır. Sıvı hidrojenin kaynama noktası düşüktür. Sıvı nitrojen veya sıvı helyum soğutma sistemi gerektirmektedir. Koruma çok yüksek basınç altında çalışmayı gerektirdiğinden maliyetler çok yüksektir. Her gün sıvı hidrojenin yaklaşık %3'ü buharlaşarak kaybolmakta ve bir ay sonra bu oran sıfıra kadar düşebilmektedir [9].

Diğer bir depolama yöntemi olarak hidrojen, metallerde, metal alaşımlarında ve ara metallerde kimyasal olarak kullanılmaktadır. Ara metallerde hidritler olarak depolanabilir [9]. Şekil 7'de rejeneratif yakıt hücresinin şeması verilmiştir.

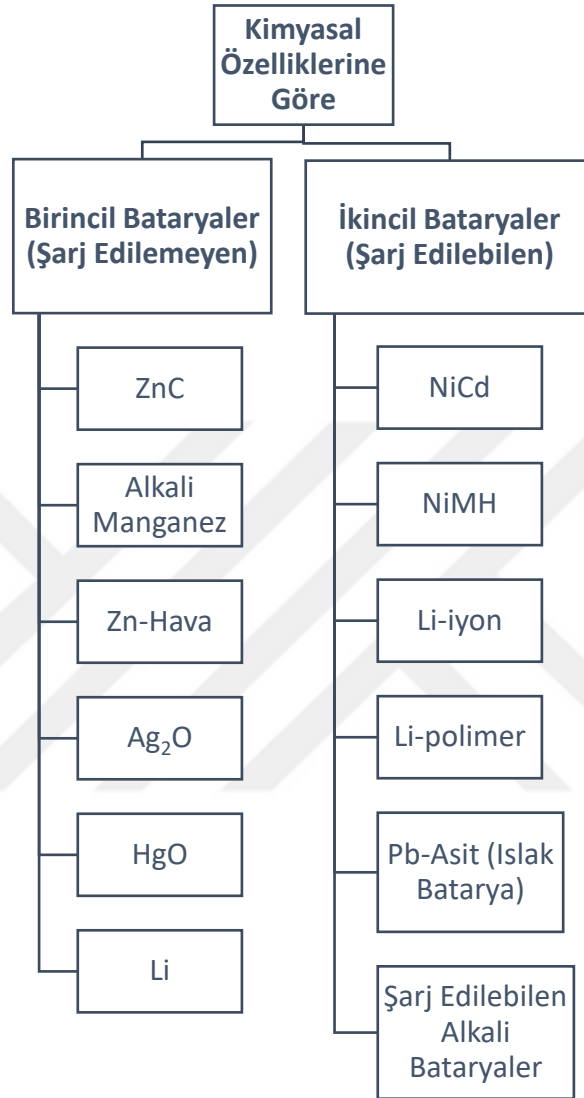


Şekil 1.6: Rejeneratif yakıt hücresi (RFC) [13]

Bataryalar taşınabilir enerji kaynakları, elektrik enerjisini kimyasal enerjiden çeviren ve devre kapandığı anda enerji akmasını sağlayan sistemlerdir. Elektrik enerjisini taşımak için günümüzde yaygın olarak kullanılan bataryaları kullanan elektrokimyasal sistemlerdir. Bataryaların enerji üretebilmeleri için katot ve anot elektrotlar olarak adlandırılan iki farklı malzemeden oluşmaktadır. Katot ve anot elektrotlar arasında iyonik iletkenliği oluşturan bir elektrolit kullanılmaktadır. Elektrokimyasal sisteme bağlı olarak yarım hücre testlerinde çinko, lityum veya sodyum gibi metal kullanılması durumunda açık devre voltajı organik elektrolitler için 2,5 V ve 4,5 V arasında farklılık göstermektedir [14]. Kullanılan bataryaların temel olarak birkaç farklı sınıflandırmaların yapılması mümkündür:

1. Kimyasal özelliklerine göre: yakıt batarya, fotovoltaiik bataryalar, atom batarya, güneş bataryaları, sıvı bataryalar, gazlı bataryalar ve kuru bataryalar.
2. Şekillerine göre: prizmatik bataryalar, düğme bataryalar, silindirik bataryalar ve kese tipi bataryalar.
3. Kullanım durumlarına göre: ateşleme amacıyla kullanılan bataryalar, küçük tüketici bataryaları ve endüstriyel amaçla kullanılan bataryalar.
4. Boyutlarına göre: IEC (Uluslararası Elektroteknik Komisyonu) bataryalar açıkça ve standartlaştırılmış uluslararası geçerliliğe sahiptir [14].

Günlük hayatımızda kullandığımız bataryalar aslında iki farklı sınıfa ayrılmaktadır bunlar Şekil 8’de de görüldüğü gibi tek kullanımlık (primer) ve şarj edilebilir (sekonder) bataryalar olarak isimlendirilirler.



Şekil 1.7: Kimyasal özelliklerine göre bataryalar [14]

Birincil (şarj edilemeyen) ve ikincil (şarj edilebilen) bataryaların genel özellikleri tablo 1’de verilmiştir [14].

Çizelge 1.1: Bataryaların genel özellikleri [14]

Batarya Türü		Tipik Voltaj	Genel Kullanım Alanları	Değerlendirme
Tipik Bataryalar	Çinko-Karbon	1.5 V	*El fenerleri, uyarı ışıklandırmaları, saatler, oyuncaklar	*Maliyeti düşük *Kesikli kullanım
Tipik Bataryalar	Alkali Mangan	1.5 V	*Radyolar, kasetler, kameralar, oyuncaklar, el fenerleri *Kameralar ve cep hesap makineleri	*Maliyeti orta Kesikli veya sürekli kullanım *Kesikli veya sürekli kullanım *Maliyeti diğerlerine göre daha fazla
Düğme Bataryalar	Gümüş Oksit	1.5 V		
Düğme Bataryalar	Çinko-Hava	1.4 V	İşitme cihazları	*Kesikli veya sürekli kullanım *Maliyeti diğerlerine göre daha fazla
Düğme Bataryalar	Lityum-Mangan	3 V	*Cep hesap makineleri, acil durum ışıklandırmaları, ağır iş gören motorların kullanıldığı aletler *Güç aletleri, acil durum ışıklandırmaları	*Kesikli veya sürekli kullanım *Maliyeti yüksek ancak yüzlerce şarj edilebilir *Genellikle batarya şeklinde üretilir *Maliyeti yüksek ancak yüzlerce şarj edilebilir
Şarjlı Bataryalar	Nikel-Kadmiyum	1.2 V		
Şarjlı Bataryalar	Nikel Metal hidrür	1.2 V	*Cep telefonları, çim biçme makineleri, diz üstü bilgisayarlar	*Genellikle batarya şeklinde üretilir
Şarjlı Bataryalar	Lityum-İyon	3.6 V	*Cep telefonları, çim biçme makineleri, diz üstü bilgisayarlar	*Genellikle batarya şeklinde üretilir *Maliyeti yüksek ancak yüzlerce defa şarj edilebilir

1.2 Birincil (Şarj Edilemeyen) Bataryalar

Birincil piller, tek kullanımlık, şarj edilemeyen piller olması nedeniyle piller arasında önemli bir yer tutar. Tek çevrimli piller olan primer piller, enerjisi bittikten sonra tekrar şarj edilemezler. Endüstriyel uygulamalarda veya sayaç pilleri olarak kullanılan birincil pil paketleri, tamamen boşaldıktan sonra çevre koşulları dikkate alınarak imha edilmelidir.

Hızla gelişen elektronik ürünler (hesap makineleri, video oyunları elektrikli saatler, yüksek güçlü, verimli ve etkili uzaktan kumandalar) taşınabilir sistemler nedeniyle bataryaya olan talebi artırmıştır.

Çinko hava bataryalarını (ZnO_2) göz önüne aldığımızda havadaki oksijen katot olarak kullanılmaktadır. Potasyum hidroksit çözeltisi içerir. Oksijen olmadan kullanıldığında, karbon dioksit, potasyum karbonat oluşturmak için potasyum hidroksit ile reaksiyona girmektedir. Bu nedenle bu reaksiyonlar bataryaların ömrünü kısaltır ve işletme cihazlarında bataryalar sıklıkla kullanılmaktadır [15].

Çinko karbon bataryalar (ZnC) 1870'lerde geliştirilen ilk kuru bataryadır. Amonyum klorür suyu veya çinko klorür içeren elektrolittir. İnert metal oksitler elektrolite eklenir ve jelleştirilir. Çinko-karbon bataryaların ömrü ve kapasitesi alkalın bataryalara göre daha kısadır. Çinko-karbon bataryalardan sızıntı yaygındır. Anodun yapısı nedeniyle çinko-karbon bataryalar, alkalın bataryalara göre daha az cıva içerir. Korozyonu ve hidrojen gazı salınımını önler. Çinko-karbon bataryalar kurşun, manganez, kadmiyum, demir, arsenik, krom, çinko, bakır, nikel, ve kalay gibi metallerin yanı sıra cıva içerir [16].

Leclanché veya çinko-karbon kuru hücre, 100 yılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır. Nispeten iyi performansı ve uygun bir fiyata bulunabilirliği nedeniyle en yaygın kullanılan birincil element olarak bilinir. Bataryalar ve akümülatörler farklı boyutlarda ve farklı işlevler için kullanılmaktadır [17].

Alkalın bataryalarda anotta yoğun çinko tozu ve katotta manganez dioksit bulunmaktadır. Selüloz türevleri elektroliti jelleştirmek için kullanılır. Elektrolit olarak potasyum hidroksit kullanılır ve bazı durumlarda gümüş oksit gibi katkı maddeleri kullanılarak batarya performansları artırılabilir [15].

Son yıllarda geleneksel batarya pazarının çoğu $Zn/Alkalın/MnO_2$ bileşimlerinin kullanılmasını daha yaygın hale getirmiştir ve en önemli avantajları yüksek akımlarda ve düşük sıcaklıklarda yüksek performans sergilemeleridir [15]. Gümüş oksit bataryalar ise alkalın

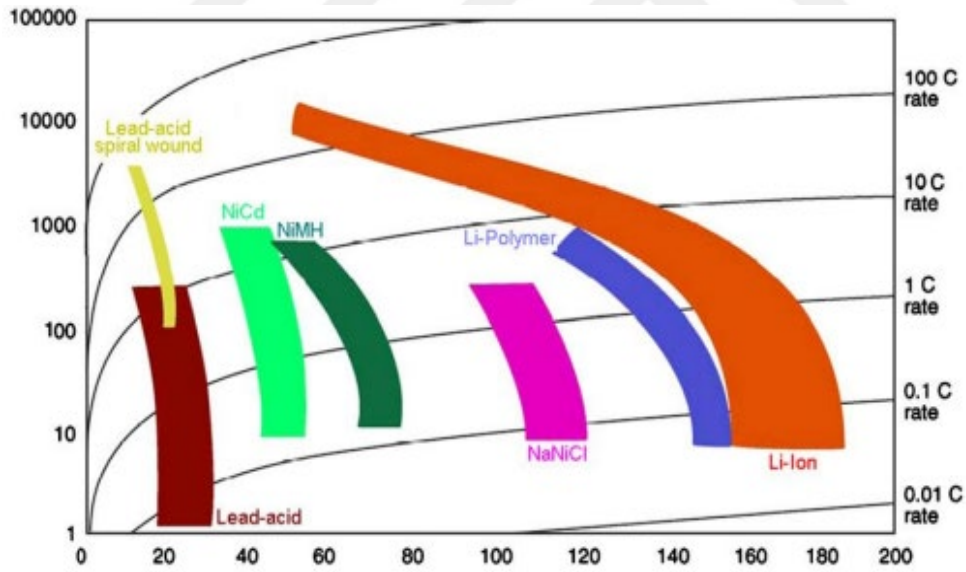
bataryalar ya da çinko-karbon düğme bataryalar gibi stabil voltaja sahip işitme cihazlarında ve saatlerde kullanılmaktadır [15, 17].

Cıva oksit bataryalar ise HgO ile çinko kullanılarak elde edilen batarya sistemleridir ve yaklaşık 1.35 V değerinde voltaj üretir. Zehirli bileşenlerinden dolayı kullanımları hızla yasaklanmıştır [17].

1.3 İkincil (Şarj Edilebilen) Bataryalar

İkincil bataryalar olarak isimlendirilen batarya sistemleri hücre içerisinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonların tersinir bir şekilde meydana gelmesi ile oluşur. Batarya hücresinde ters reaksiyon gerçekleşmesi nedeniyle şarj ve deşarj işlemlerini yerine getirebilir [18]. Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin tipik uygulamaları, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, kablosuz elektrikli aletler gibi taşınabilir sistemlerdir.

Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde güç yoğunluğunun enerji yoğunluğuna göre dağılımı şekil 9'da verilmiştir. Görüldüğü gibi en yüksek enerji yoğunluğu Li-iyon bataryalarda gözlenmektedir.



Şekil 1.8: Değişik elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde güç yoğunluğunun enerji yoğunluğuna göre dağılımı [3]

Jungner, 1899'da nikel-kadmiyum bataryayı icat etmiştir ve Nikel Kadmiyum (NiCd) batarya sistemleri Nikel ve kadmiyum bileşenlerinde oluşturulan bataryalardır. Bu bataryalar hafızalı bataryalar olarak da adlandırılabilir [16]. Küçük ev aletleri için güç kaynağı olarak kullanılmaktadır. Kısa bir süre için yüksek enerji yoğunluğu sağlarlar ve elektrotun aktif

bileşenleri alkali metallerdir. Bir nikel-kadmiyum batarya, nikel hidroksit ve kadmiyumdan yapılmış pozitif bir elektrotu sahiptir ve reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir:



Bataryanın pozitif elektrotu olarak nikel hidroksit ve negatif elektrot olarak bir kadmiyum hidroksit ve bir alkalın elektrolit çözeltisi kullanılmıştır [18]. Nikel-kadmiyum bataryalar, Cd'nin toksisitesi ve plaka-deşarj eğrisinin negatif sıcaklık katsayısı nedeniyle kısa ömürlere, düşük enerji yoğunluğuna ve voltaj kontrollü şarja sahiptir.

Nikel metalhidrür (NiMH) bataryalar ilk olarak 1989 yılında ticarileşmiş ve katot olarak nikel hidroksit ve negatif elektrot olarak hidrojen absorplama özelliğine sahip metal hidrit malzemelerden oluşmaktadır. Bir hücrenin nominal voltajı 1.2V civarındadır [19]. Yapılan çalışmalarda enerji yoğunluğunun NiCd bataryalara göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Nikel-kadmiyum bataryalardan sonra NiMH bataryaları nikel-kadmiyum bataryalara kıyasla daha yüksek kapasiteye sahiptir. Burada belirtmek gerekir ki nikel-kadmiyum bataryaların iç direnci daha yüksektir, bu nedenle kendi kendine deşarj süresi daha uzundur [20].

Nikel-MH bataryalar, nikel-kadmiyum bataryalar benzer bir pozitif elektrotu sahiptir. Nikel elektrot ve negatif elektrot için hidrojen soğuran bir metal alaşımı denklem 4'te verilen reaksiyon mekanizması ile çalışmaktadır [18].



NiMH bataryaların mekanik ve elektriksel özellikleri NiCd bataryalara çok benzerlerdir. NiMH bataryaların temel özelliği, kütlelerinin %5'ini oluşturmalarıdır. Kadmiyum içermezler ve kadmiyum içeren NiCd bataryalara göre daha çevrecidirler [19].

Lityum iyon bataryalar günümüzde neredeyse tüm elektronik cihazlarda kullanılmaktadır. Lityum-iyon bataryaların otomotiv sanayisinde kullanılabilmesi enerji yoğunluğunun ve enerji kalitesinin önemli olduğu dağıtım sistemleriyle ilgilidir. Lityum iyon batarya sistemlerinde ilk defa şarj edilme özelliği 1990 yılında SONY tarafından keşfedilmiş ve katot malzemesi olarak LiCoO_2 kullanılmıştır. Bu batarya için reaksiyon mekanizması aşağıda verilmiştir [8].



Tipik olarak, mevcut lityum iyon bataryaların katodu olarak katmanlı bir yapıya sahip olan LiTMO_2 (Burada TM geçiş metalleridir) ve anot olarak grafit kullanılır. Son yıllarda

çeşitli araştırma grupları tarafından lityum iyon bataryalar için farklı elektrot malzemelerinin geliştirilmesi için yoğun çalışmalar yapılmaktadır [21]. Burada belirtmek gerekir ki lityum-iyon bataryalar yüksek enerji yoğunluğuna, yüksek verimliliğe ve uzun şarj ve deşarj döngülerine sahiptir [22].

Lityum bataryaların iki önemli özelliği vardır. İlk olarak, lityum çok zayıf bir elektrokimyasal indirgeme potansiyeline sahiptir ve ikincisi, atom ağırlığı 6.94 gram ve atom ağırlığına göre periyodik tablodaki en hafif metaldir [23].

Birçok lityum batarya, elektrolit çözeltileri bakımından organik polar sıvılar kullanmakta ve yüksek sıcaklıklı askeri bataryalarda erimiş lityum tuzunun kullanımı için bazı polar inorganik çözücüler önerilmektedir. Güncel çalışmalarda elektrolit tuzu olarak en yaygın olanları sıralayacak olursak, LiPF_6 , LiAF_6 , LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiAlCl_4 örnek verilebilir. Bu tuzların çözücüsü olan etilen karbonat, dietil karbonat, dimetoksietan ve dimetil karbonat tercih edilmektedir.

Anotta elektrolitin indirgenmesiyle oluşan katı elektrolit arayüz filmi iyoniktir. Elektroliti anot ile doğrudan temas halindeyken elektriksel olarak iletkenidir [15]. Lityum bataryaların elektriksel yapısal özellikleri:

1. Yüksek voltajlı lityum bataryalar çoğunlukla 3-4 V arasındadır.
2. Sabit deşarj voltajlı lityum bataryaların deşarjı esnasında yükseltgenme ve indirgenme durumlarında değişiklik göstermez.
3. Uzun raf ömürlü lityum bataryalar oluşan SEI tabakası bataryanın kendi kendine deşarj olmasını sorun teşkil etmektedir. Oda sıcaklığında birçok bataryanın raf ömrü 5-10 yıldır.
4. Geniş sıcaklık aralığında çalışma özelliğine sahip donma noktaları düşük olan lityum bataryaları 10-50°C sıcaklık aralığında güçlü bir etki verebilirler.

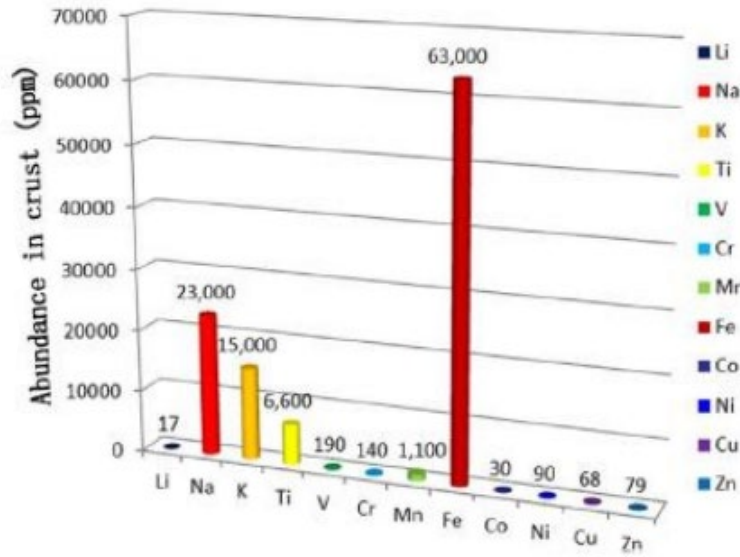
Tablo 2'de Katot malzemelerinin temel özellikleri sunulmaktadır [24, 25]

Çizelge 1.2: Katot malzemeleri genel bakış [26]

Katot Malzemesi	Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	Maliyet	Ömür
LiCoO ₂ (LCO)	546	Orta	Orta
LiMnO ₄ (LMO)	410-492	Düşük	Düşük
LiNiMnCoO ₂ (NMC)	610-650	Yüksek	Yüksek
LiFePO ₄ (LFP)	518-587	Orta	Yüksek
LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ (NCA)	680-760	Yüksek	Orta

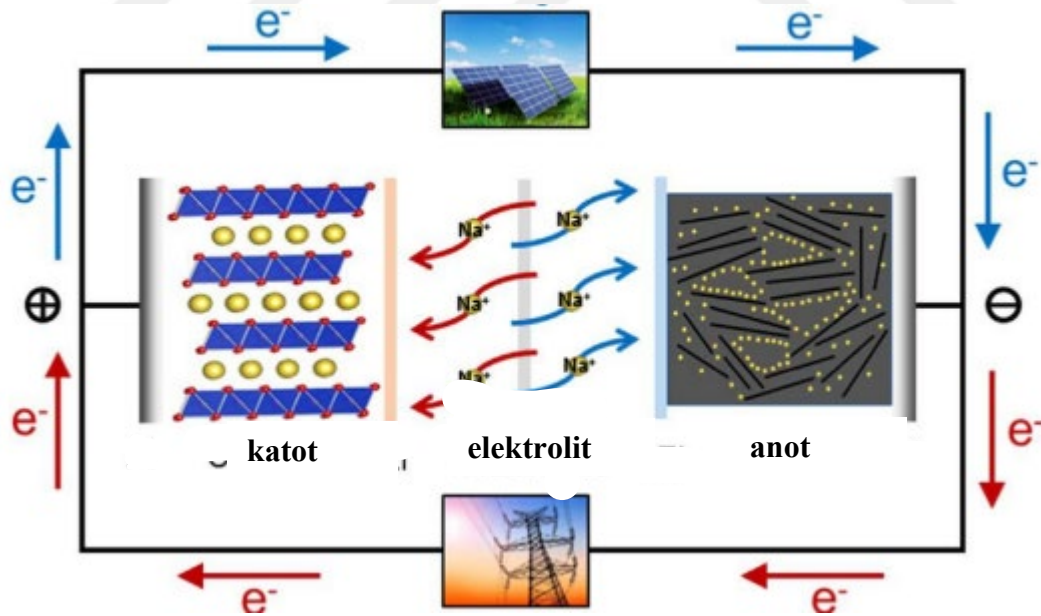
Modern katot malzemeleri arasında lityum metal oksitler [LiCoO₂, LiMn₂O₄ ve Li(Ni_xMn_yCo_z)O₂], olivinler (örn. LiFePO₄) vanadyum oksitler, ve şarj edilebilir lityum oksitler bulunmaktadır [26,34].

Sodyum iyon bataryalar, lityum iyon bataryalara alternatif olarak en önemli enerji kaynağı olarak görülmektedir [27]. Şekil 12’de elementlerin yeryüzündeki dağılım grafiği verilmiştir. Sodyum iyon bataryalar ilgili ilk araştırmalar 1980’li yıllara dayansa da, son 10 yılda araştırmalar hızla artmış ve günümüze kadar önemini devam ettirmiştir. Lityum-ion bataryalarla sodyum-iyon bataryalar kıyaslandığında, sodyum-iyon batarya için birçok elektrot adayı döngü verimliliği, özgül güç ve hız kapasitesi gibi önemli özellikler açısından tatmin edici değildir. Bunun ana nedeni sodyum-iyon yarıçapının (0,98 Å), lityum iyonlarınınkinden (0,76 Å) daha büyük olmasıdır, dolayısıyla sodyum iyonlarının kinetik difüzyon hızı düşüktür. Çok yüksek bir iyon ışınlı, elektrokimyasal işlemlerde sodyum iyonu difüzyon kinetiğinde önemli bir düşüşe neden olmaktadır. Günümüz sodyum batarya teknolojilerinde önemli araştırma konuları olarak ortaya çıkmıştır. Bu çabalarla elde edilen elektrot malzemelerinin elektrokimyasal özellikleri de büyük ölçüde iyileştirilmiştir [28, 29].



Şekil 1.9: Elementlerin yerkabuğundaki dağılımı [30]

Sodyum iyon bataryaların çalışma prensibi, lityum iyon bataryalara benzer bir elektrokimyasal depolama mekanizmasına sahiptir [30]. Şekil 11'de gösterildiği gibi, sodyum iyon bataryalarda, genel olarak katodik olarak sodyum metal oksitler, anot olarak sert karbon bazlı malzemeler ve NaPF_6 ve NaClO_4 gibi tuzlar farklı organik malzemeler içinde çözülerek elektrolitler elde edilmektedir.



Şekil 1.11: Sodyum iyon bataryanın çalışma prensibi [30]

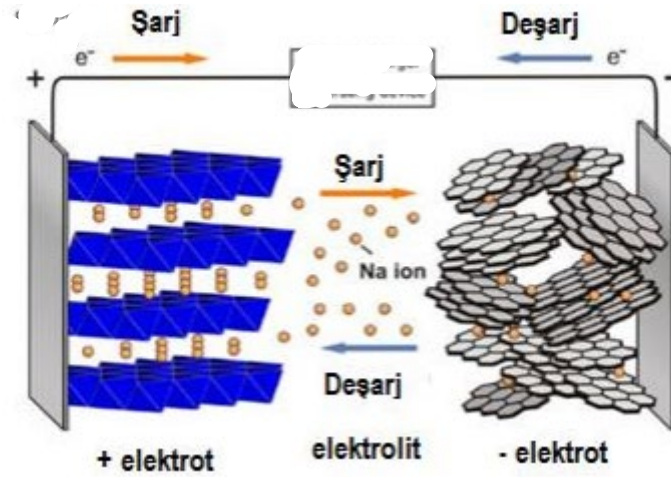
Lityum iyon bataryaların negatif elektrotu için bir bakır akım toplayıcı kullanmak yerine, sodyum iyon bataryaların düşük maliyetli alüminyum akım toplayıcı kullanılabilir ve bu üretim maliyetlerini ciddi anlamda düşürmektedir [31]. Li, Na, Mg ve Al bataryaların özelliklerini karşılaştırılıp sonra pozitif elektrot olarak geçiş metali oksit ACoO_2

kullanıldığında, lityum iyon bataryaların en yüksek çalışma voltajına ve aynı tip anot kullanan tüm bataryaların en büyüğüne sahip olduğu görülmektedir. Sodyum iyon bataryaların çalışma voltajı lityum bataryalardan kısmen daha düşüktür. Ayrıca örnek olarak NaCoO₂ malzemesi ile LiCoO₂ karşılaştırıldığında sodyumlu yapının daha ağır olduğu görülmektedir. Ayrıca C₆//LiCoO₂ ve C₆//NaCoO₂ hücre ile karşılaştırıldığında, toplam ağırlık farkı sadece %9'dur ve sodyum iyon bataryalar için bu fark, tam hücreler için daha da az olduğunu göstermektedir. Sodyum iyon bataryaların performansları lityum iyon bataryalara göre daha düşük olmasına rağmen çevreci olması ve dünyadaki sodyum bolluğu bu malzemeleri daha cazip hale getirmektedir [31]. Tablo 3'de Li, Na, Mg ve Al bataryalarının karşılaştırılması verilmiştir [31].

Çizelge 1.3: Li, Na, Mg ve Al bataryalarının karşılaştırılması [31]

	Mol kütlesi/elektron sayısı oranı	Teorik kapasite ACoO₂/mAhg⁻¹	Batarya voltajı	Li⁺/Li
3 Li	6.941	274	4 V	0.000 V
11 Na	22.99	235	3.5 V	0.331 V
12 Mg	12.15(=24.31/2)	Mg _{1/2} CoO ₂ de 260	<3 V	0.689 V
13 Al	8.99(=26.98/3)	Al _{1/3} CoO ₂ de 268	<2.5 V	1.369 V

Sodyum iyon bataryaların çalışma prensibi lityum iyon bataryalara benzemektedir. Bu bataryalarda anot ve katot elektrotları, iyon difüzyonunu sağlayan elektrolit ve elektrotlar arasında kısa devre oluşmasını önleyen ayırıcı bulunmaktadır. Şarj edilebilir bataryaların çalışma prensibi Şekil 12'de gösterilmektedir. Deşarjı esnasında, elektronlar anottan ayrılarak ve oksidasyon bir kimsayal tepkimeye neden olup ve dış bir devre ile indirgeyici kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği katoda hareket etmektedir [32].



Şekil 1.10: Na iyon bataryanın çalışma prensibinin şematik gösterimi [33]

Sodyum iyon bataryalarda kullanılmakta olan önemli ifadeler ise aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir.

a) Hücreden geçen akım olmadığında açık devre potansiyeli (OCV veya V_{oc}), bataryanın anot ve katodun arasındaki elektriksel potansiyel farkıdır.

b) Devrede devamlı bir akım olduğu andaki çalışma potansiyeli, ölçülen elektrik potansiyelindeki farktır ve denklem 6 ile gösterilmiştir.

$$V = V_{oc} - R I \quad (6)$$

R =batarya hücresinin iç direnci, I =devredeki akım miktarıdır.

c) Spesifik kapasite, yoğunluğa veya birim alana göre aktif maddenin birim kütlesi başına hesaplanan kapasitedir. Bu nedenle, gravimetrik özgül kapasite her kilogram için amper-saat ($Ah\ g^{-1}$), hacimsel özgül kapasite her litre için amper-saat ($Ah\ l^{-1}$) ve yüzey özgül kapasite metrekaaredir.

d) Aktarılan yük miktarı, spesifik şarj veya deşarj kapasitesi (Q_c veya Q_d , mAh/g^{-1}) olarak adlandırılır ve şarj veya deşarj işlemi esnasında aktif maddenin birim kütlesine göre hesaplanır.

e) Tersinmez kapasite, her döngüden sonra şarj gücü (Q_c) ile deşarj gücü (Q_d) arasındaki farktır ve her döngü sırasında kaybedilen gücü tahmin etmek için kullanılmaktadır.

$$\text{Tersinir olmayan kapasite} = Q_d - Q_c \quad (11)$$

$$\text{Tersinir olmayan kapasite} = Q_c - Q_d \quad (12)$$

f) Batarya verimliliği, bir sonraki döngünün şarj veya deşarj gücünün bir önceki döngüye oranıdır. Boşaltma, ikincil bir bataryanın elektrik enerjisini harici bir yüke aktarma işlemidir. Yük, ikincil hücrenin elektrik akımıdır.

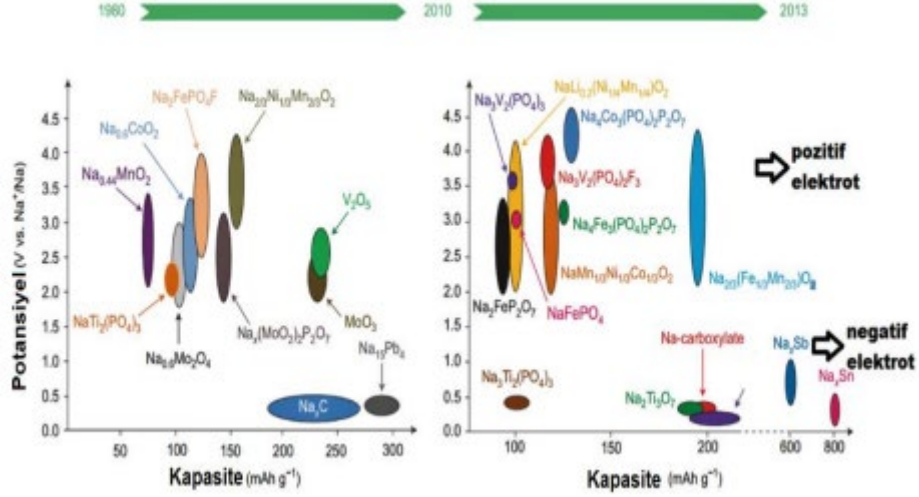
g) C oranı olarak da adlandırılan hız testi, bataryanın şarj edilmesi veya boşaltılması sırasında alkalın iyonların aktarım seviyesini değerlendirmek için kullanılır. 1C, bataryanın 1 saat boyunca tamamen şarj olduğu veya boşaldığı anlamına gelir. 5C, bataryanın 0,2 saat boyunca şarj edildiği veya boşaldığı anlamına gelmektedir.

h) Önemli parametrelerden biri de yük transfer direnci (R_{tt}), elektrottaki elektrokimyasal reaksiyon hızını nicel olarak analiz edebilmek için kullanılmaktadır. Genel olarak, yük transfer direnci ne kadar yüksek olursa, elektrokimyasal reaksiyon o kadar yavaş olmaktadır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak yük transfer direnci hesaplanmaktadır.

k) Kütle (m, kg) veya hacim (V, L) birimi başına bir sistemde depolanan enerji miktarı spesifik enerji yoğunluğu (SEM) olarak adlandırılır.

İ) Bir bataryanın güç yeteneğini tanımlamak için kullanılan enerji miktarı spesifik güç yoğunluğu (SGY) olarak adlandırılır.

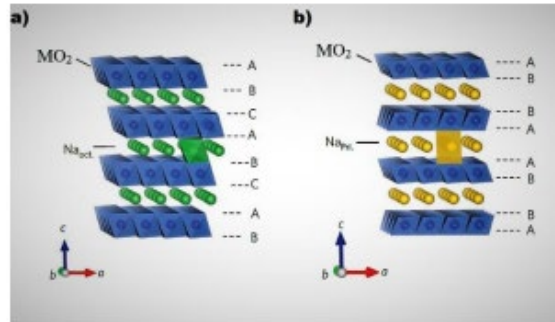
Tam hücre sodyum iyon batarya için katot elektrotları hem elektrokimyasal performans hem de maliyet açısından önemli bileşenlerdir. Tüm hücrenin enerji yoğunluğu ve hız kapasitesi, büyük ölçüde mevcut sodyum iyon batarya teknolojisindeki katot malzemesinin teorik kapasitesi ve termodinamiği tarafından belirlenmektedir. Ayrıca katot ve anot elektrotları, akım toplayıcıları, elektrolit ve konektörleri içeren tipik bir sodyum iyon batarya hücresinde, katot malzemelerinin maliyetinin, toplam maliyetin yaklaşık %2'si (anotun iki katından fazla) olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, mevcut sodyum iyon batarya teknolojisi için gelecek vaat eden katot malzemelerinin geliştirilmesi çok önemlidir. Sodyum iyon bataryalarda kullanılan pozitif ve negatif elektrotlar Şekil 13'te gösterilmiştir [34].



Şekil 1.11: Na-iyon bataryalarda kullanılan elektrot malzemeleri [34]

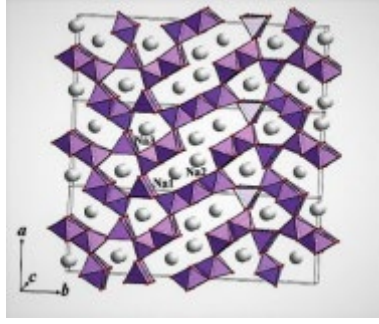
Sodyum iyon bataryalar için katot malzemeleri arasında katman ve tünel oksitler, fosfatlar, pirofosfatlar ve karışık polianyonlar, florürler, sülfatlar, organik bileşikler, hekzasiyanoferratlar bulunur.

Son yıllarda, sodyum iyon bataryalar için anot ve katot malzemeleri üretmek amacıyla yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu elektrot malzemeleri arasında, katmanlı oksitler, kolay sentezleri, yüksek enerji yoğunluğu, iyi çevrim performansı ve hızları dolayısıyla sodyum-iyon bataryalarında pozitif elektrot malzemeleri olarak ilgi çekmektedir. Aynı zamanda, LiMO_2 'den farklı olarak, Na_xMO_2 şarj-deşarj işlemi sırasında bir çok faz dönüşümü gözlemlenir [35, 36]. O3- ve P2-tipi tabakalı oksit yapıların şematik görüntüsü ise Şekil 14'te verilmiştir.



Şekil 1.12: Tabakalı oksitler için şematik görüntü a) O3-Tipi b) P2-Tip [37]

Ortorombik bir yapıya sahip olan Tüneli Geçiş Metali Oksitleri Tünel tipi oksitler oktahedral (MO_6) ve kare piramidal (MO_5) yapılardan oluşur. Kenar bağlantılı MO_5 alanları, köşelerde üçlü ve iki çift oktahedral zincir tarafından bağlanır [38]. Bu tünel yapısı esas olarak sodyum iyonlarından oluşur. Şekil 15'te tünel tipi yapı için c eksenı boyunca kristal yapı verilmiştir ve NaFePO_4 tipi katot malzemeleri bu tür bir oluşum gösterir [39].

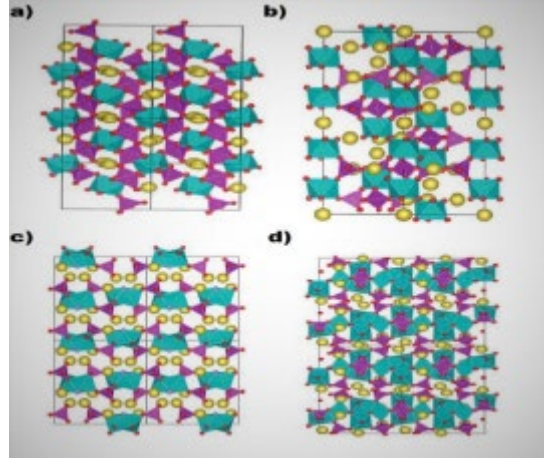


Şekil 1.13: Tünel tipi oksit yapılarında sodyum iyonunun araya yerleşmesi [39]

Katmanlı geçiş metal oksitlerine göre tünel tipi geçiş metal oksitleri hava ortamında daha kararlıdır. Örnek olarak $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ katot malzemesinin tünel tipi kristal yapıya sahip olduğu bilinmektedir [39].

Dört ana grupta incelenebilen fosfatlar temel olarak tek fosfat grubu (NaMPO_4 , M: geçiş metali), pirofosfatlar, sodyum süperiyonik iletkenler (NASICON tipi $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$), ve karışık polianyonlar ($\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ ve $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$) içermeleri nedeniyle ikiye ayrılırlar.

NaMPO_4 tipi fosfatlar incelendiğinde lityum-iyon bataryalar için katot malzemesi olarak LiFePO_4 'ün, sodyum iyon bataryalar ve sodyum/lityum karışık bataryalar için katot malzemesi olarak NaFePO_4 malzemesinin benzer özellik göstereceği algısını ortaya çıkarmıştır. NaFePO_4 'ün bir diğer önemli avantajı da düşük maliyetli ve kolay sentezlenmesidir [40]. $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON) tipi fosfatlar göz önüne alındığında üç boyutlu (3D) ve yüksek Na iyonu iletkenlikleri nedeniyle batarya malzemesi olarak düşünülebilir. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, anodik ve katodik elektrokimyasal özelliklerinden dolayı NASICON tipi bir elektrot malzemesi için örnek olarak verilebilir [41]. $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ (M=Fe, Mn, Co) tipindeki fosfat malzemeleri, yüksek sodyum iyonu iletkenlikleri ve kararlı yapılarından dolayı ilgi çekmektedir. $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$, triklinik, ortorombik ve dörtgen yapılar dahil geçiş metalinin cinsine ve üretim koşullarına göre farklı yapılara dönüşebilmektedir. Triklinik faz olan $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ve $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ için termodinamik olarak en kararlı yapı iken, $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ için en basit faz ortorombik yapıdır [41, 42]. Florofosfatlar, sodyum iyon bataryalar için başka bir fosfat katot türüdür. Bu grup, kimyasal formülü $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ve $\text{Na}_3(\text{VO}_x)_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ olan iki ana yapıdan oluşur. Bu alanda en çok çalışılan katodik malzemeler arasında $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ve $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ malzemeleri öne çıkmaktadır ve kapasite değerinin 114.3 mAh g^{-1} olduğu görülmüştür. Pirofosfatların ve karışık polianyonların kristal yapılarının şematik gösterimleri Şekil 16'da gösterilmektedir [43].



Şekil 1.14: a) $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, b) $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, c) (NASICON), $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, d) $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ tipi katot malzemelerin yapısı [44]

Sülfatlar sodyum iyon bataryalarda $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ olmak üzere iki türde bulunmaktadır. Son yıllarda florürlü katot malzemeleri, kararlı bataryaları, teorik kapasiteleri, maliyetlerinin düşük, güvenliklerinin yüksek ve oksisitelerinin düşük olması nedeniyle lityum iyon ve sodyum iyon bataryalar alanında daha fazla ilgi çekmektedir. Florürler yüksek elektronegatifliğe sahiptir ve florin küçük elektrokimyasal eşdeğerleri nedeniyle yüksek elektrokimyasal enerji üretme kabiliyetine sahiptir. Sodyum iyon bataryalarda FeF_3 ve NaFeF_3 olan iki tür florür bulunmaktadır [44]. Prusya mavisi olarak adlandırılan $\text{KFeFe}(\text{CN})_6$, bir tür hekzasiyano ferrattır. Son yıllarda, bu tür malzemeler şarj edilebilir bataryalar için bir elektrot malzemesi olarak çalışılmaktadır. Elektrokimyasal bataryalarda Na ve K iyonları $\text{K}_x\text{CuFe}(\text{CN})_6$ ve $\text{K}_x\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ekleme/çıkarmanın mükemmel elektrokimyasal özellikleri bulunmuştur [44]. C=O bağlarına sahip mevcut çoğu organik anot malzemesinin, alkali iyonları ve C=O bağları arasındaki reaksiyon yoluyla lityum veya sodyumu kabul etmesi önerilmiştir. Sodyum iyon batarya katotları için önerilen organik malzeme disodyum tereftalardır ($\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$) [44].

2. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEMLER

Tez çalışması kapsamında sodyum iyon bataryalarda katot malzemesi olarak $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ kompozisyonlarında sistematik olarak $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ve 0.5 Co katkılanması yapılmıştır. Başlangıç tozları olarak Na_2O_2 , MnO_2 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , TiO_2 bileşikleri stoksyometrik olarak hazırlanmış ve katı hal reaksiyon yöntemine göre hazırlanmıştır. Üretilen $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ katot malzemelerinin yapısal özellikleri x-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) analiz ölçümleri ile yapılmıştır. Daha sonra bu katot malzemeleri jeton batarya haline getirilerek elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsama EIS, CV, kapasite ölçümleri ve C-hızı ölçümleri yapılmıştır.

Sodyum iyon bataryalarda katot malzemesi olan $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ bileşiği için her biri 2 gr olacak şekilde hesaplanan oranlarda Na_2O_2 , MnO_2 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , TiO_2 başlangıç tozları seçilerek hassas terazide tartıldıktan sonra katı hal reaksiyonuna göre sentezlenerek üretimler gerçekleştirilmiştir. (Şekil 17 (a) ve (b)).



Şekil 2.15: Başlangıç tozlarının tartılması



Agat havan

Hazırlanan bileşikler agat havanda üstü streçlenerek (saçılımı önlemek için) homojen dağılımı sağlamak amacıyla yaklaşık 30 dakika öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütme işleminden sonra hidrolik preslemeyi gerçekleştirilmiş ve tozlar tablet formuna getirilmiştir.

Daha sonra dakikada $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ısıtma hızında 5 saat 900°C sabit ısıl işleme tabi tutulduktan sonra sıvı azot içerisinde ani soğutma ile kuenç yapılmıştır (Şekil 18 (a-b)). Daha sonra örneklerin hava duyarlı olmasından dolayı eldivenli kabin içinde saklanmıştır (Şekil 19).



Şekil 2.16: Tozların press haline getirilmesi



Numunelerin ısıl işleme alınması



Şekil 2.17: Numunelerin eldivenli kabin’de hazırlanması

Hazırlanmış olan toz malzemeler kullanılarak katot malzemesi olarak kullanılması için sırasıyla %70 oranında aktif madde, %15 oranında bağlayıcı (PVDF) ve iletkenliği artırmak amacıyla %15 oranında karbon siyahı kullanılarak elektrot çamuru hazırlanmıştır. Öncelikli olarak %15 oranında PVDF ile yaklaşık olarak 3 ml çözücü madde olarak kullanılan N-Methyl-2-pyrrolidone yani NMP ile manyetik karıştırıcıda yaklaşık olarak 30 dk boyunca PVDF maddesi çözünmeye bırakılmıştır. Ardından aktif madde ve carbon black karışımı agat havanda tekrar öğütülmüş, bu çözeltinin içerisine koyularak yaklaşık 24 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı içerisinde bekletilmiş, tozların batarya oluşturulmasında kullanılması için istenen bulamaç haline getirilmiştir (Şekil 20 (a-b)).

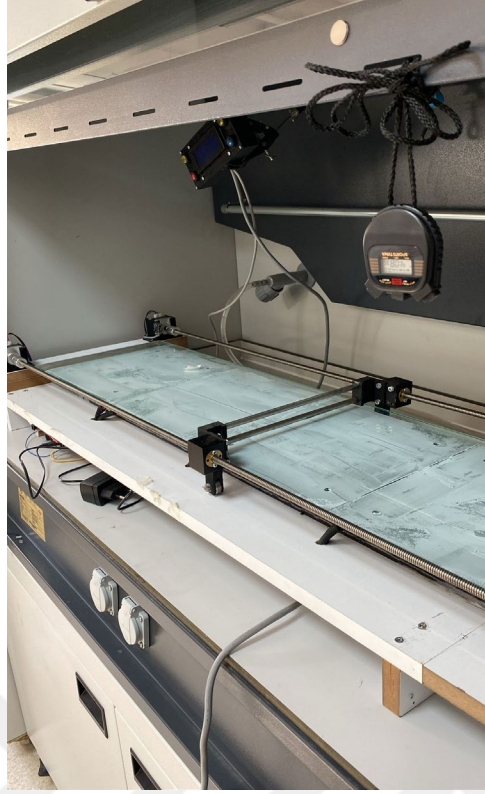


Şekil 2.18: NMP+PVDF+Carbon Black ve Aktif malzemenin manyetik karıştırıcıda hazırlanması



Tozların bulamaç haline gelmesi.

Çamur haline getirilen tüm numuneler özel olarak satın alınan kalın yapıdaki Alüminyum folyo üzerine “doctor blade” aleti yardımıyla yaklaşık olarak 150 μ m kalınlık ayarında serimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 21).



Şekil 2.19: Bulamaç haline getirilen malzemelerin Al-folyo üzerine serilmesi işlemi

Kaplanmış olan her bir Al-folyo yaklaşık 24 saat vakumlu EV 018 model etüvde 110 °C sıcaklıkta bekletilerek kurutma işlemine tabi tutulmuştur (amaç bağlayıcıları aktif maddeden uzaklaştırmaktır) Şekil 22’de kaplanmış Al-folyoların etüvde kurutma işlemi gösterilmektedir.



Şekil 2.20: Kaplanmış Al-folyoların etüvde kurutma işlemi

Kurutma işlemi gerçekleştirilen alüminyum folyolar öncelikle press makinesinden geçirilmiştir (Şekil 29). Böylelikle baskı ile kaplanmış olan alüminyum folyo yüzeyinin daha düz hale getirilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 2.21: Kaplanmış Al-Folyoların geçirildiği press makinası

Yaklaşık olarak 1 cm çapında disk kesme makinası yardımı ile yüzeyleri daha da düz hale getirilen kaplanmış alüminyum folyolar CR2032 pil hücresine uyumlu olan katot malzemeleri üretilmiştir (Şekil 24).



Şekil 2.22: Disk kesme cihazı

CR2032 tipi batarya yapımında anot materyali; Na metalidir. Na metalini jeton pil içerisine uygun boyutlarda hazırlayarak yerleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Membran olarak 0.68 mm kalınlığında, 1.0µm gözenek ebatında, Whatman glass mikrofiber filtre ve Grade GF/B membran ile elektrolit çözelti olarak 1M NaClO₄ (EC/PC) çözeltisi kullanılmıştır. Batarya bileşenleri olarak, sodyum anot, seperatör, anot kapağı, katot kapağı, metal iletken yay ve üretilen katod numuneleri kullanılmıştır [55]. CR2032 tipi pil birleştirme işlemi eldivenli kabin içerisinde gerçekleştirilerek hazırlanmıştır.



Şekil 2.23: Üretimi gerçekleştirilen bataryalar

Her bir numuneye ait olarak verilen kodlar ve hazırlanan numunelerin kütlece ağırlıkları aşağıda sırasıyla verilmiştir.

2.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

X-ışını kırınım yöntemi (XRD), malzemelerin kristal yapısının analizinde kullanılan temel yöntemlerden biridir ve tek dalga boyundaki bir X-ışınının yüzeyine düşürülmesiyle Bragg kırınım koşulunun elde edilmesi ilkesine dayanmaktadır.

Hazırlanan örneklerin X-ışını analizleri İnönü Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) bulunan Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresinde CuK α radyasyonu ($\lambda=1.5405$ Å) ile yapılmıştır. Ölçümler 30/dakika 2 θ =2-800 standart tarama hızıyla yapılmıştır. Numunelerin kristal parametreleri, MDI-Jade 6.0 programı ile karşılaştırılarak belirlenmiştir.

2.2. FTIR Spektroskopisi Ölçümleri

FTIR (Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi), farklı dalga boylarındaki kızılötesi radyasyon emilimini ölçerek organik ve inorganik bileşiklerdeki fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılan aletli bir tekniktir. Bu yöntem, kızılötesi radyasyonun dalga boyuna karşı örnek bir malzeme tarafından emilmesini ölçmektedir. Kızılötesi soğurma bantları moleküler bileşenleri ve yapıları tanımlamaktadır.

Bir malzeme kızılötesi radyasyonla ışılandığında, emilen IR radyasyonu genellikle molekülleri daha yüksek bir titreşim durumuna ayarlar. Belirli bir molekül tarafından emilen ışığın dalga boyu, sabit ve uyarılmış titreşim durumları arasındaki enerji farkının bir fonksiyonudur. Bir numune tarafından emilen dalga boyları, onun moleküler yapısının karakteristiğidir.

Üretilen numuneler üzerinde FTIR ölçümleri yapıdan önce sonuçların daha güvenilir olduğu görülmüştür. Toz haline getirilmiş numuneler hazırlamak için potasyum bromit (KBr) ile karıştırılmıştır. Karışımın numune miktarının %5'inden fazlasını içermemesine dikkat edilmiştir. Homojen karıştırma sonrasında 4 ton basınç altında 1 cm çapında peletler üretilmiştir. İnönü Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezi'nde Perkin Elmer ölçümleri Spettrum One model FTIR aparatı ile 400-2000 cm⁻¹ seri olarak üretilmiştir.

2.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektron ışınıyla bir numunenin yüzeyini tarayarak görüntü elde eden elektron mikroskobik bir cihazdır. Elektronlar numune

atomlarıyla etkileşime girer ve numunenin yüzeyi hakkında bilgi sağlamaktadır. Üretilen örneklerin yüzey görüntüleri LEO marka, EVO 40 XVP modeli, 30 kV ivmelenme gerilimi SE (ikincil elektron) ve XVP modunda 4.5 nm çözünürlük, 0,2-30 kV ivmelenme gerilim aralığındadır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizinde, parçacık boyutları açık kaynaklı ImageJ programı kullanılarak istatistiksel olarak belirlenmiş ve ortalama boyutlar hesaplanmıştır.

2.4 Enerji Dağılımı X-Işını (EDX) Analizi

EDX analizi her analiz noktasında gerçekleştirilmektedir ve mevcut durumlarda hem nitelik hem nicelik olarak ölçülmektedir. Ölçülen her numunenin ağırlık oranı spektrumda bulunan element ile belirlenmiştir. EDX filtreler spektrumunda elde edilmiştir. Ayrı ayrı EDX spektrumlarında kompozisyon değerlendirmeleri manuel olarak yapılmaktadır [45].

3. ANALİZ SONUÇLARI

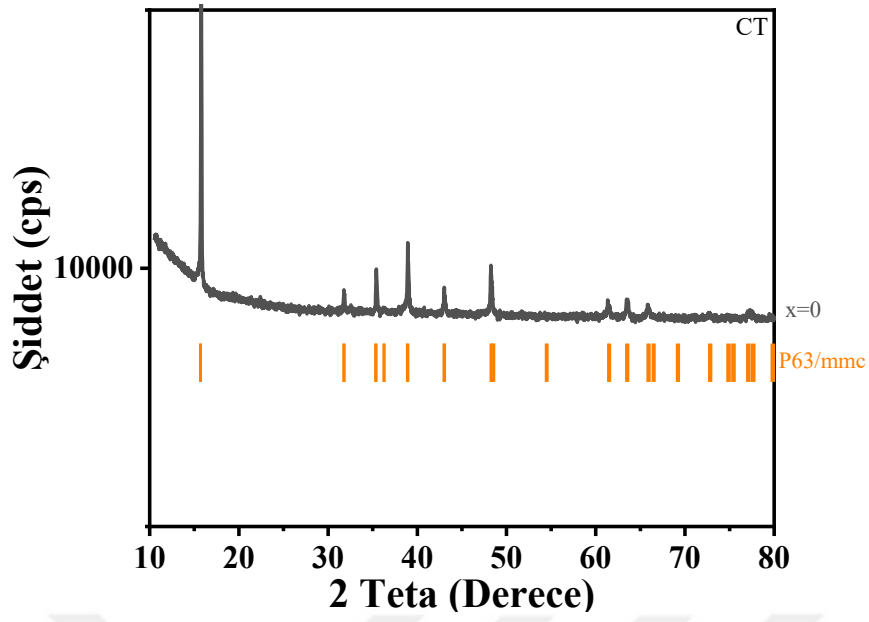
3.1. XRD Analiz Sonuçları

Üretilen örneklerin XRD analizleri bakır k-alfa radyasyonu kullanılarak 3-80° arasında alınmıştır. Her bir seri malzeme ye ait XRD desenleri safsızlık fazlarına göre gruplandırılmış ve ilk olarak faz analizleri gerçekleştirilmiştir.

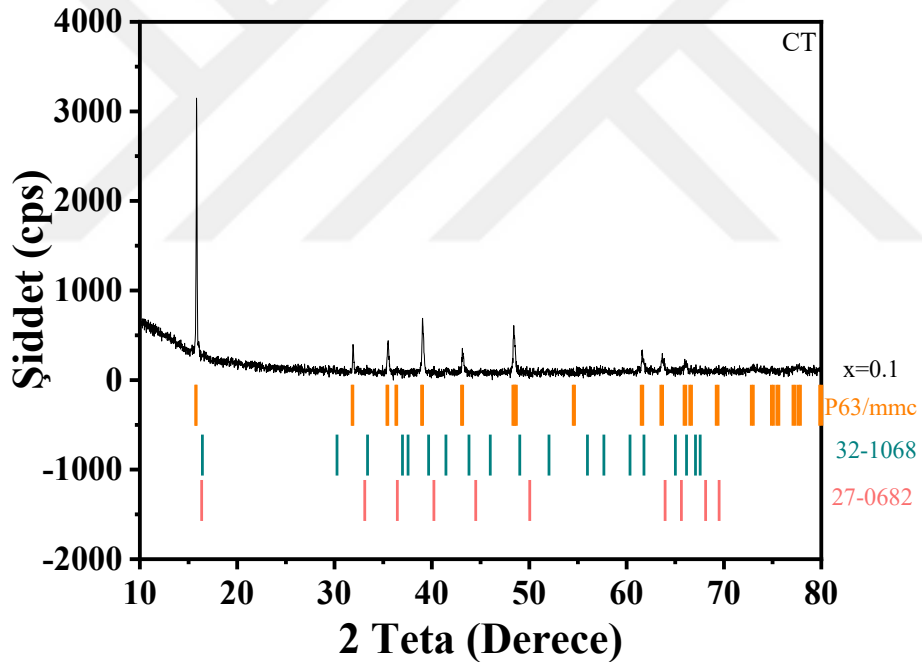
$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0,43}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_2$ ($x=0-0.5$) örneklerinin XRD analiz sonuçları Şekil 26-30'da verilmiştir. $x=0$ örneğinde kristal simetrisini P63/mmc yapısında olduğu ve herhangi bir safsızlık fazına ait pik gözlenmemiştir. Katkılama miktarı artırıldığında yapı içerisinde farklı safsızlık fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Şekil 27 incelendiğinde $x=0.1$ örneğine ait XRD grafiği incelendiğinde P63/mmc ana yapısı ile $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$ (PDF321068), NaCo_2O_4 (PDF270682) fazlarına ait piklerin varlığı tespit edilmiştir. $x=0.2$ kodlu örnekte ise $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_{2,05}$ (PDF270751) ve Fe_2O_3 (PDF391346) fazlarına ait pikler Şekil 28'de gözlenmiştir. Şekil 29'da görüldüğü gibi $x=0.3$ katkılı örnekler incelendiğinde ise ana faz olan P63/mmc yapısının yanında NaCoO_2 (PDF270882), $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$ (PDF321068), Fe_2O_3 (PDF391346), $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_{2,05}$ (PDF270751), MnO_2 (PDF120141), Al_2O_3 (PDF100173) ve Na_2O_2 (PDF090075) minör fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte $x=0.4$ ve $x=0.5$ kodlu örneklerde (Şekil 30) ise Na_5FeO_4 (PDF360874), NaCo_2O_4 (PDF270682), $\text{Na}_{10}\text{Fe}_{16}\text{O}_{29}$ (PDF160271) ve FeO (PDF060615) fazlarının varlığı tespit edilmiştir.

Çizelge 3.4: Üretilen Co katkılı örneklerin GSAS-II programı ile elde edilen örgü parametreleri

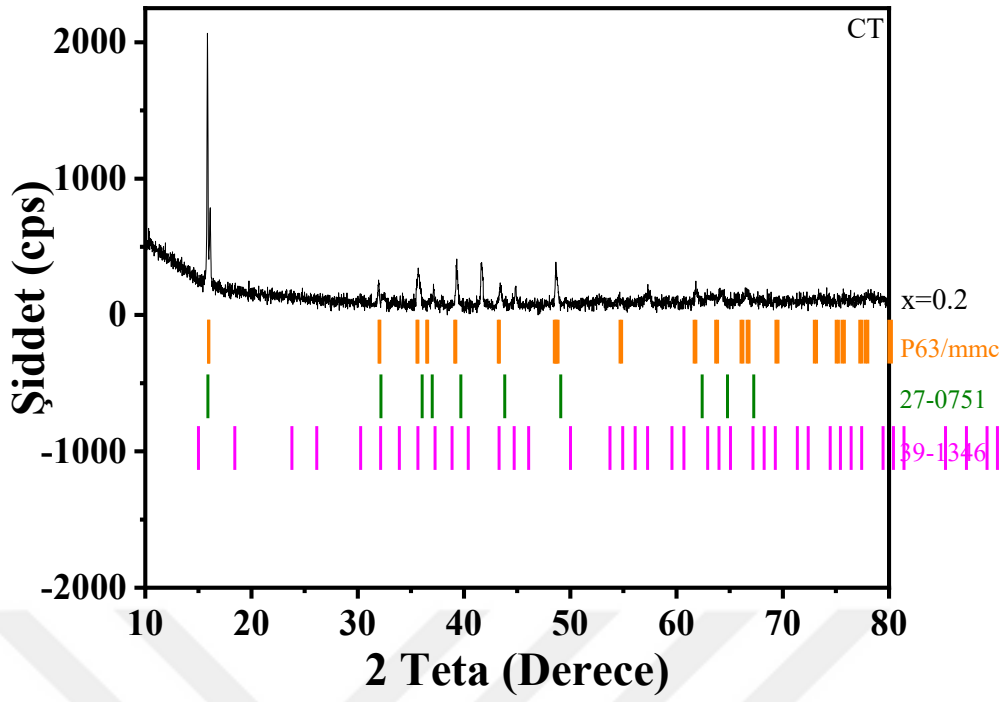
	a (Å)	b (Å)	V (Å) ³	wR
TTi-00	2.923830 (±0.000455)	11.236217 (±0.002181)	83.187 (±0.027)	16.47



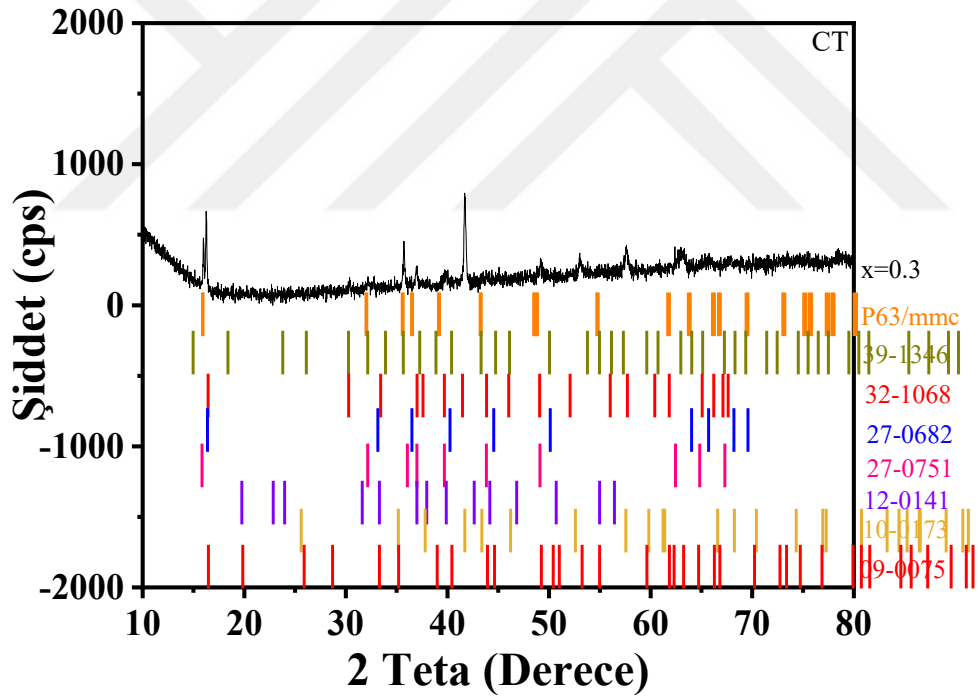
Şekil 3.24: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0,43}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_2$ ($x=0$) XRD analizi



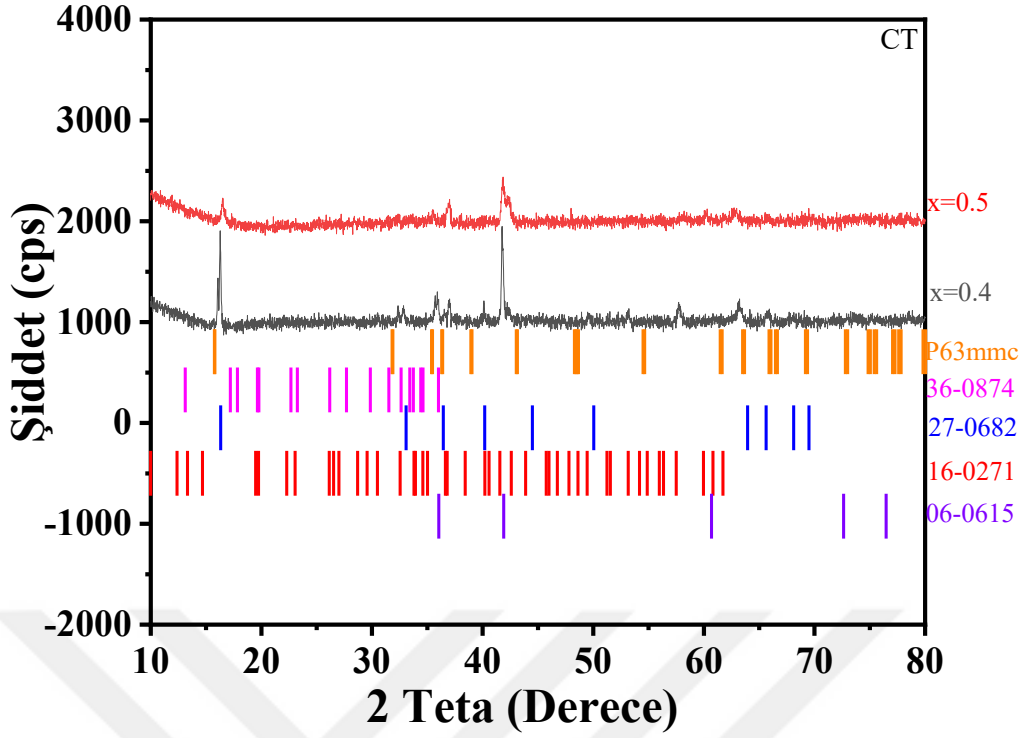
Şekil 3.25: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0,43}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_2$ ($x=0.1$) XRD analizi



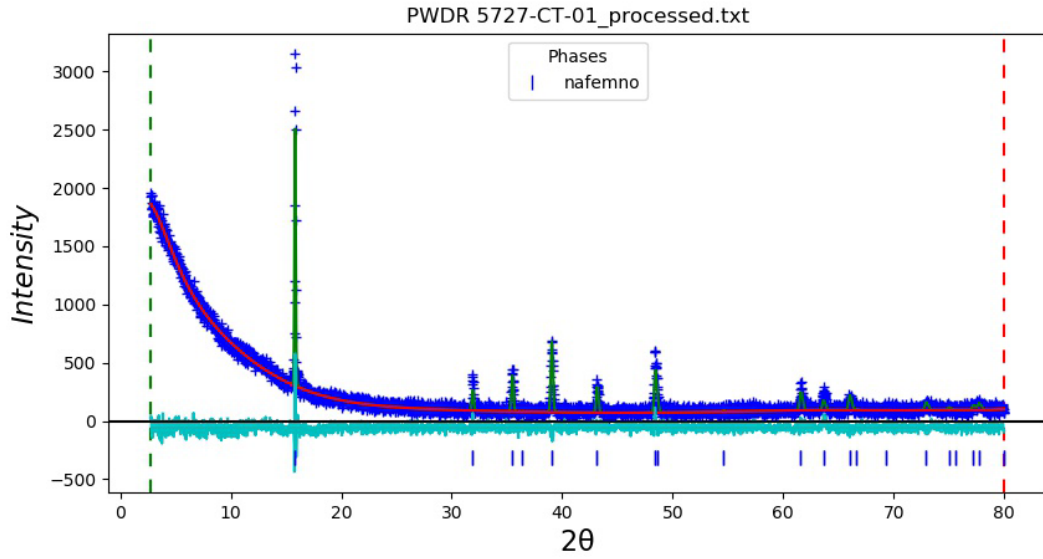
Şekil 3.26: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.2$) XRD analizi



Şekil 3.27: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.3$) XRD analizi



Şekil 3.28: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0,43}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_2$ ($x=0.4-0.5$) XRD analizi



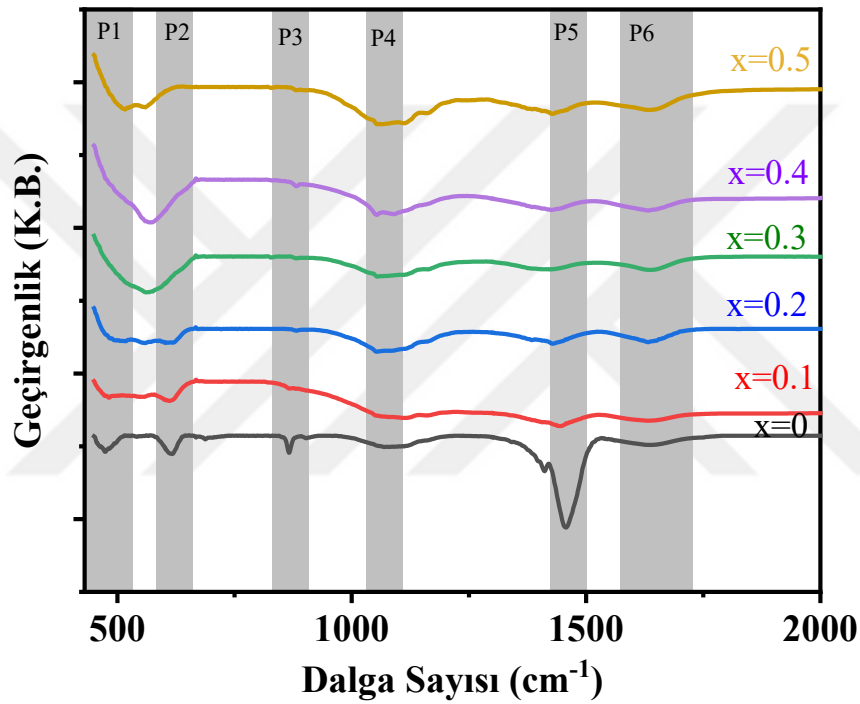
Şekil 3.29: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0,43}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_2$ ($x=0.1$) örneklere ait XRD ölçümlerini Rietvelt Refinement sonuçları

Co katkılı örneklerin XRD analiz sonuçları incelendiğinde her iki kompozisyon için Co iyonlarının çözünürlüğü $x < 0.1$ olarak bulunmuştur. Yüksek katkılmalarda ise yapı farklılaşarak birçok safsızlık fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Burada belirtmek gerekir ki oluşan safsızlık fazlarının çoğunluğu elektrokimyasal olarak aktif katot malzemesi özelliğine sahiptir.

3.2. FTIR Analiz Sonuçları

$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0,43}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_2$ örnekleri FTIR örnekleri için düşük katkılama oranları ve yüksek katkılama oranlarına bağlı olarak şekil 32’de verilmiştir. Toplam 6 farklı FTIR bant oluşumu gözlenmiştir. Elde edilen FTIR bantları ve bunlara karşılık gelen titreşim modları Tablo 5’te verilmiştir. Co katkılması ile FTIR bantlarındaki farklılaşma $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0,43}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_2$ örneklerinde gözlemlendiği gibi benzer özellik göstermiştir.

Sonuç olarak her iki kompozisyon içinde Co katkılması ile bağ yapılarında değişimler gözlenmiştir. Bu durum XRD sonuçlarını desteklemektedir.



Şekil 3.30: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0,43}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_2$ ($x=0$ ve $x=0.1-0.5$) FTIR analizi

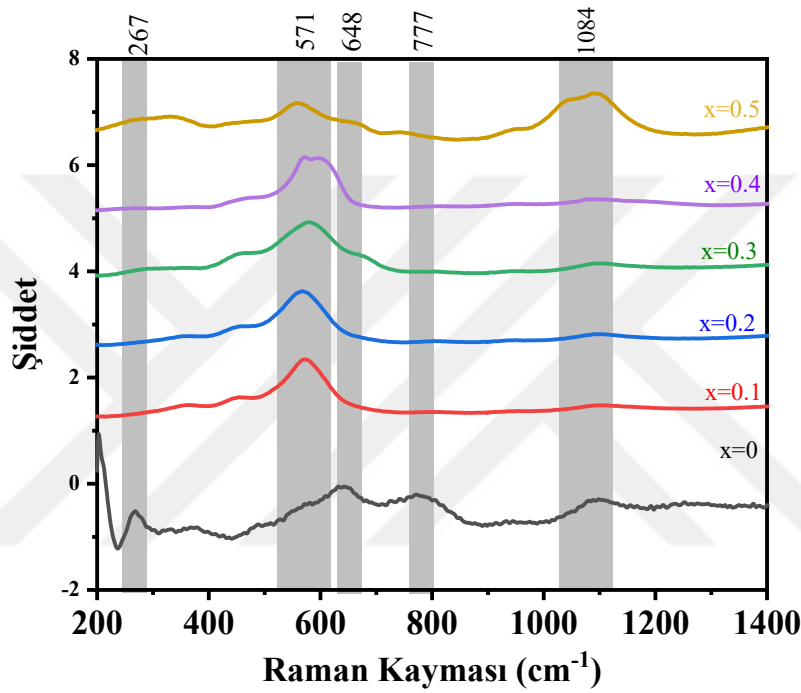
Çizelge 3.5: FTIR bantları ve bunlara karşılık gelen titreşim modları

$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5-x}$	P1	483	Fe-O
$\text{Co}_x\text{Fe}_{0,43}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_2$	P2	615	Mn-O ve Mn-O-Mn, Co=O
	P3	868	Na-O
	P4	1106	M(Co,Mn,Fe)-O-M(Co,Mn,Fe)
			bonding
	P5	1458	Fe-O
	P6	1645	CoO

3.3. Raman Analiz Sonuçları

$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ kompozisyonuna ait örneklerin Raman analiz sonuçları şekil 33’te verilmiştir. Katkısız örnekte 5 farklı Raman modu gözlenmiştir. Co katkılanması ile yeni Raman modları gözlenmemiştir. Tablo 6’da bu modlar ve açıklamaları verilmiştir.

Sonuç olarak Raman analizlerinde yapılan katkılamaya bağlı olarak farklı Raman pikleri ortaya çıkmış ve bunlara ait olduğu düşünülen yapılar P63/mmc simetrisine ait olduğu belirlenmiştir.



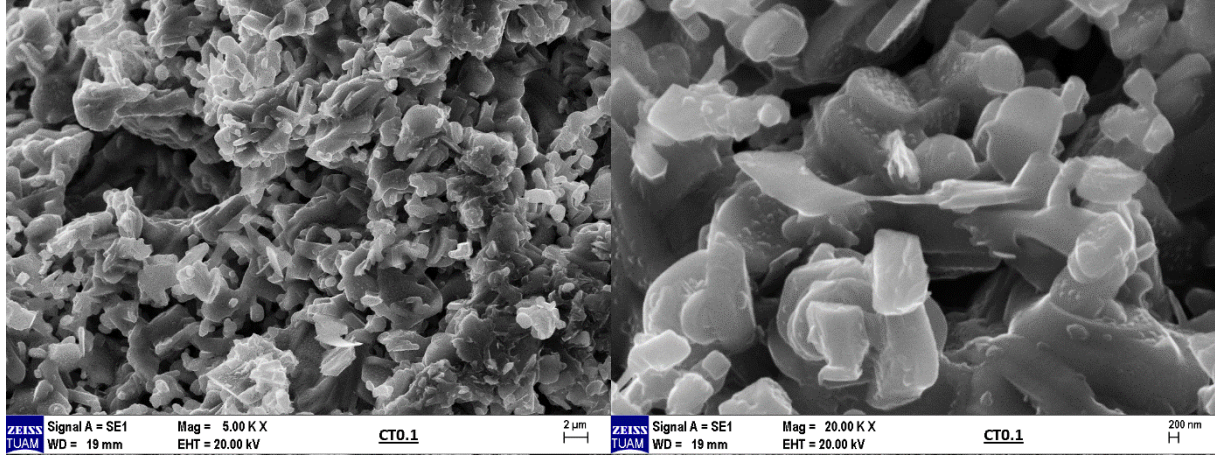
Şekil 3.31: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0$ ve $x=0.1-0.5$) RAMAN analiz sonuçları

Çizelge 3.6: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ Raman pik değerleri

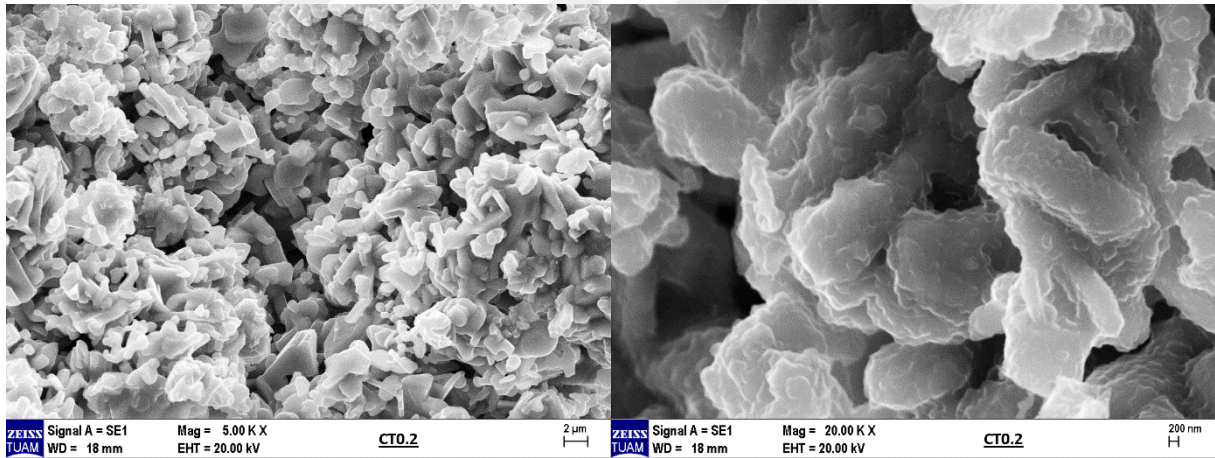
Örnek	Dalga sayısı	Yapı
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$	267	TiO
	571	Na-O, CoO
	648	TiO ₂
	777	MnO
	1084	Na ₂ CO ₃

3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

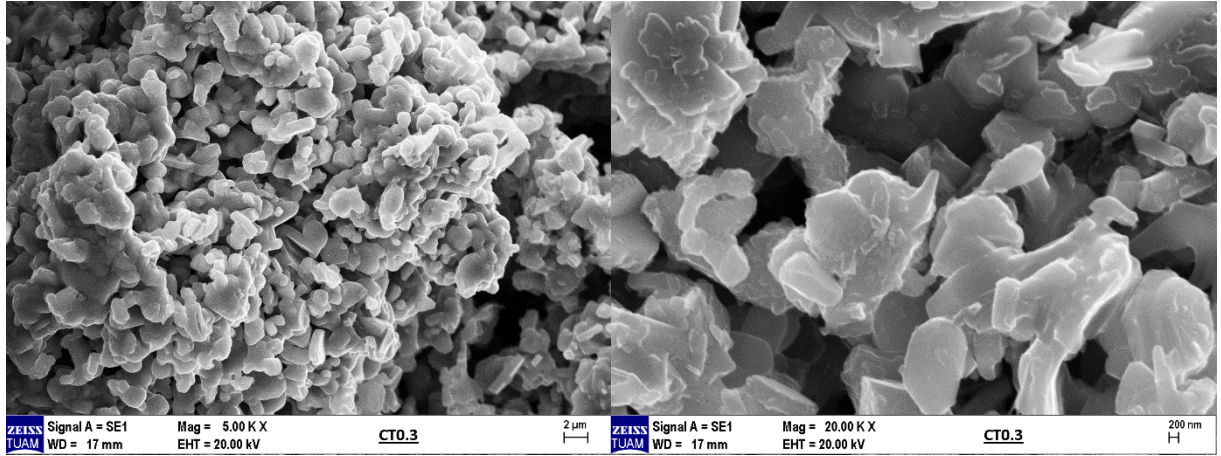
$\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ örneklerine ait EDX analiz grafikleri ve genel yüzey topografisine ait element oran değerleri Şekil 34-38'te verilmiştir. Yapılan katkılama ile örneklerin tane oluşum formlarında genel olarak bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Katkılı örneklerde tane boyutunun $1\ \mu\text{m}$ üzerinde olduğu açık bir şekilde görülmektedir.



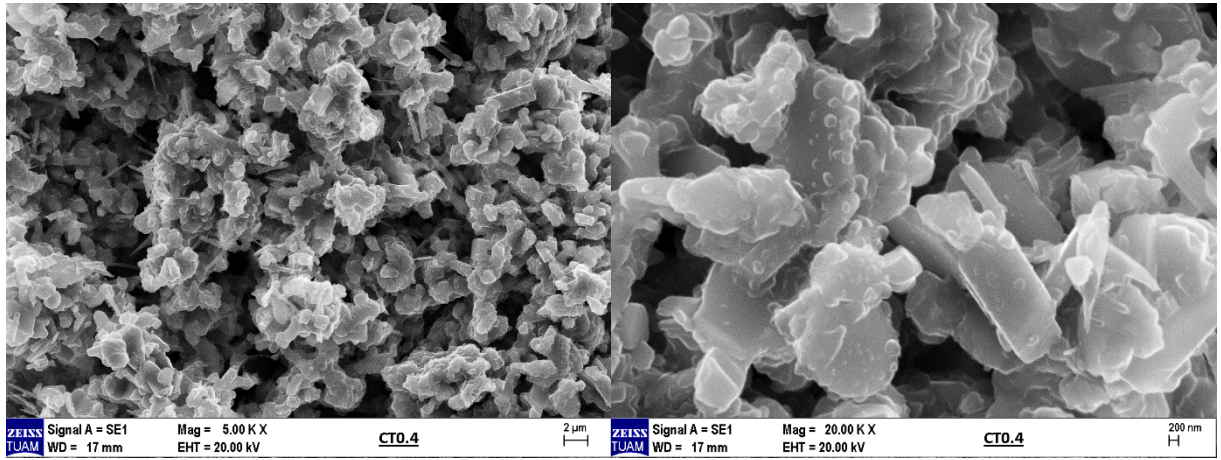
Şekil 3.32: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ (x=0.1) 5.00KX-20.00KX SEM görüntüleri



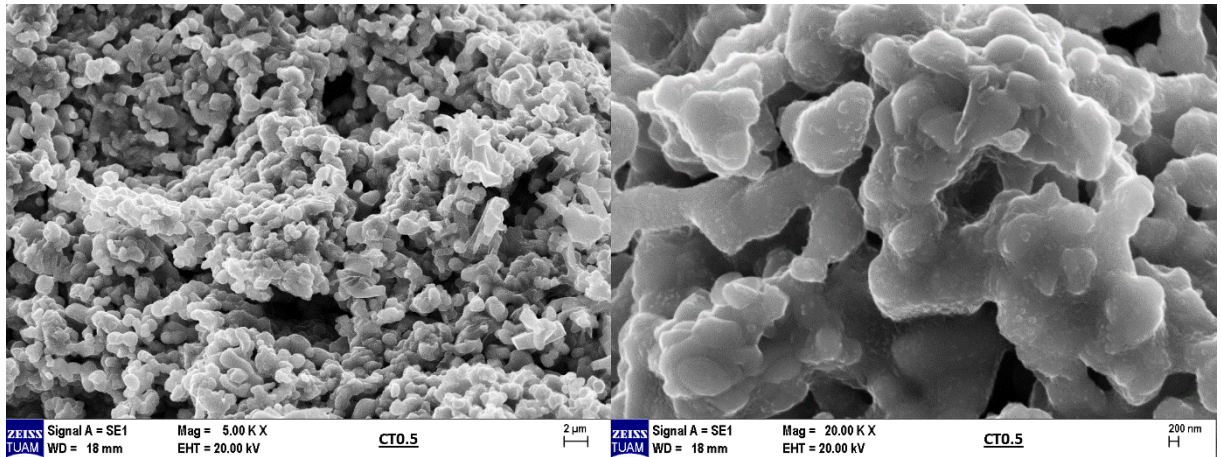
Şekil 3.33: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ (x=0.2) 5.00KX-20.00KX SEM görüntüleri



Şekil 3.34: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.3$) 5.00KX-20.00KX SEM görüntüleri



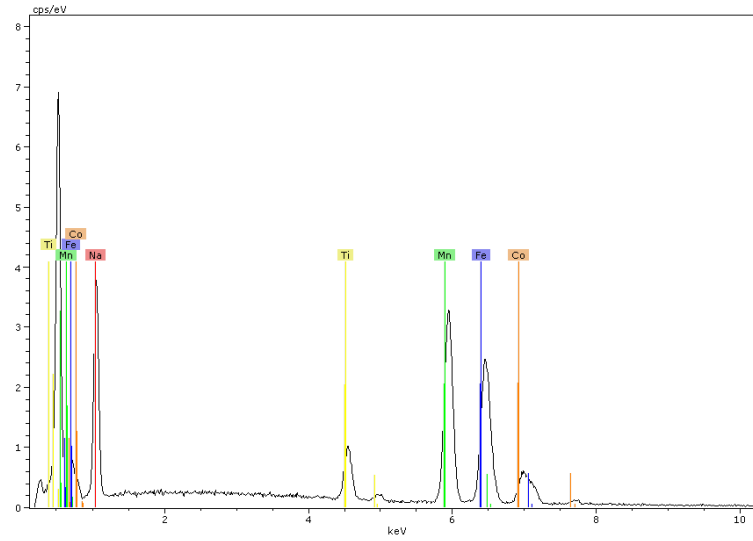
Şekil 3.35: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.4$) 5.00KX-20.00KX SEM görüntüleri



Şekil 3.36: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.5$) 5.00KX-20.00KX SEM görüntüleri

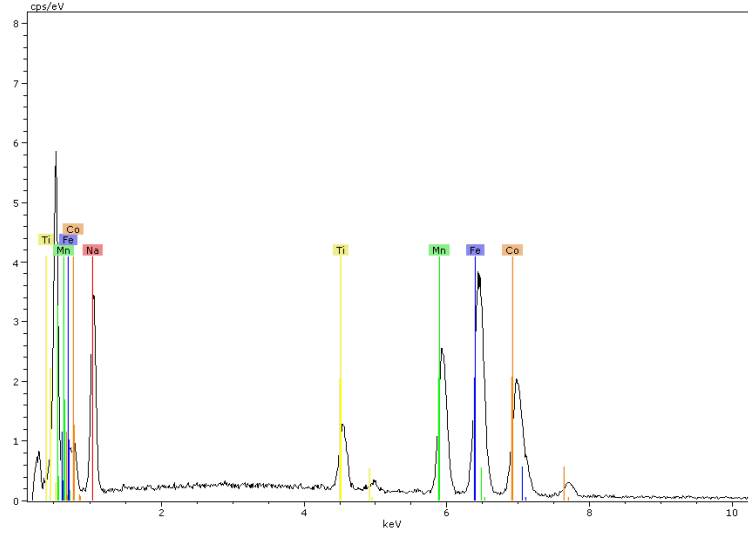
3.5. EDX Analiz Sonuçları

Üretilen $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ örneklerin yüzey analizleri ile yapı içerisindeki elementel analizleri EDX sistemi ile incelenmiştir. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ örneklerine ait EDX analiz grafikleri ve genel yüzey topografisine ait element oran değerleri Şekil 39-42’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Co katkılanması ile grainler içerisindeki Co oranının arttığı gözlenmiştir. Bu durum da beklenen bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır.



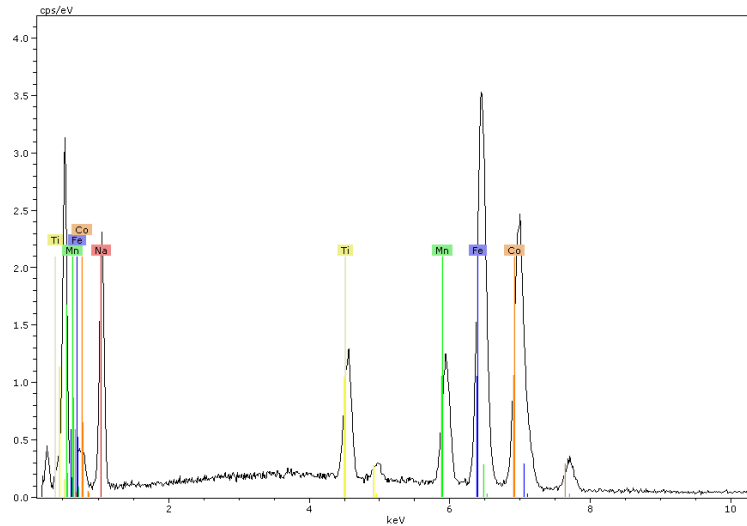
Element	Seri	Net unn. [küt.-%]	C norm. [küt.-%]	C atom. [at.-%]	C
Sodyum	K Serisi	22736	19.07	25.12	44.55
Titanyum	K Serisi	8699	3.31	4.36	3.71
Mangan	K Serisi	43352	29.57	38.96	28.92
Demir	K Serisi	24195	19.58	25.79	18.83
Kobalt	K Serisi	4343	4.38	5.77	3.99
Toplam			75.9 %		

Şekil 3.37: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.1$) EDX Analizleri



Element	Seri	Net unn. [küt.-%]	C norm. [küt.-%]	C atom. [at.-%]	C
Sodyum	K Serisi	10687	22.19	27.29	47.66
Titanyum	K Serisi	5772	3.33	4.09	3.43
Mangan	K Serisi	16572	15.68	19.29	14.10
Demir	K Serisi	22142	26.19	32.22	23.16
Kobalt	K Serisi	9682	13.91	17.11	11.65
Toplam			81.3 %		

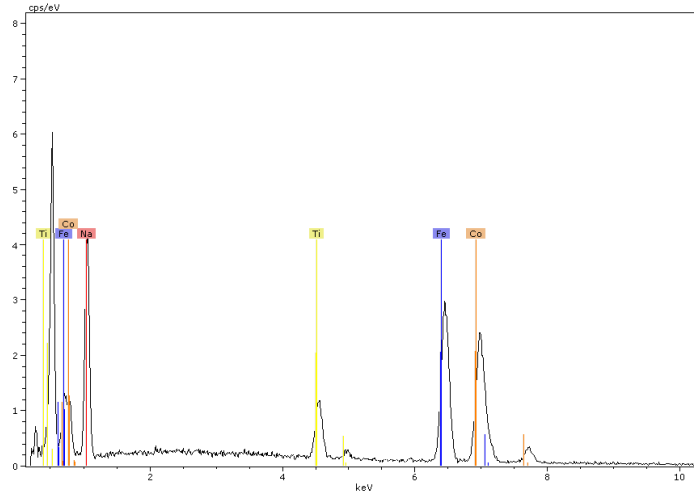
Şekil 3.38: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.2$) EDX Analizleri



Şekil 3.39: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.3$) EDX Analizleri

Element	Seri	Net unn. [küt.-%]	C norm. [küt.-%]	C atom. [at.-%]	C
Sodyum	K Serisi	10340	29.18	33.45	55.05
Titanyum	K Serisi	8620	3.74	4.28	3.39
Mangan	K Serisi	12112	7.72	8.85	6.10
Demir	K Serisi	33531	28.64	32.83	22.25
Kobalt	K Serisi	17130	17.96	20.58	13.22
Toplam			87.2 %		

Şekil 3.40: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.3$) EDX Analizleri

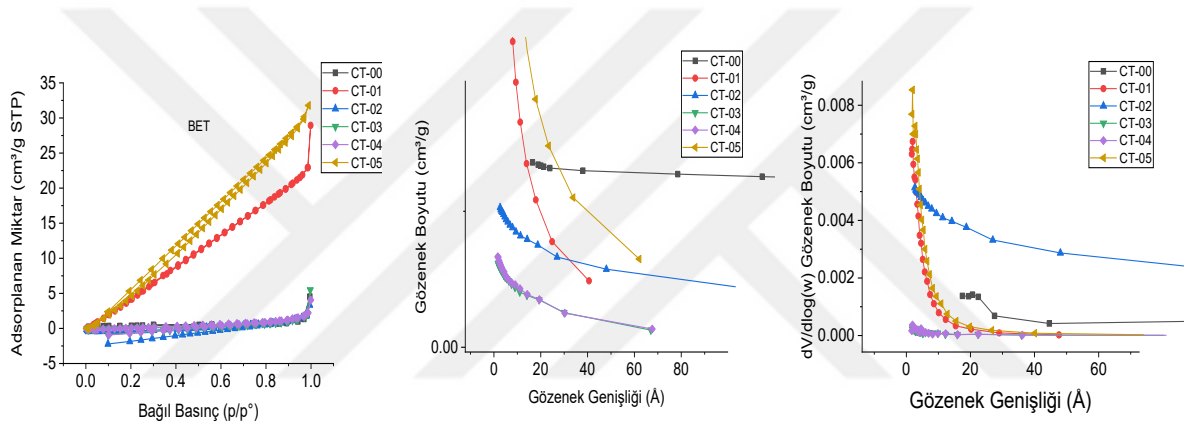


Element	Seri	Net unn. [küt.-%]	C norm. [küt.-%]	C atom. [at.-%]	C
Sodyum	K Serisi	10815	21.75	27.49	48.10
Titanyum	K Serisi	4993	4.42	5.59	4.70
Mangan	K Serisi				
Demir	K Serisi	17700	31.87	40.27	29.01
Kobalt	K Serisi	9943	21.09	26.66	18.20
Toplam			79.1 %		

Şekil 3.41: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.4-0.5$) EDX Analizleri

3.6. BET Analiz Sonuçları

Şekil 43'teki $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0, x=0.1-0.5$) örneklerinin N_2 izoterm eğrileri incelendiğinde bu malzemelerde yine Type III izoterm eğrilerine sahip olduğu görülmektedir. Bu tür izotermiler genellikle gözeneksiz (porsuz) yapıdaki malzemelerden elde edildiğinden dolayı yüzey alanları oldukça düşüktür (Tablo 7). Bağıl basınç (P/P_0) ile adsorplanan gaz miktarı diyagramları incelendiğinde TT-01 ile TT-05 kodlu malzemelerin diğer malzemelere göre düşük basınçlarda daha yüksek adsorplama yaptığı ve diğer malzemelerin düşük basınçlarda ($0-1 P/P_0$) çok düşük oranda adsorplama yaptığı görülmektedir. Bu verilerden malzemelerin çok düşük veya az miktarda por içerdiği sonucunu vermektedir.



Şekil 3.42: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0, x=0.1-0.5$) BET analizi

Çizelge 3.7: Kobalt Katkılı Örneklerin BET Analiz Sonuçları

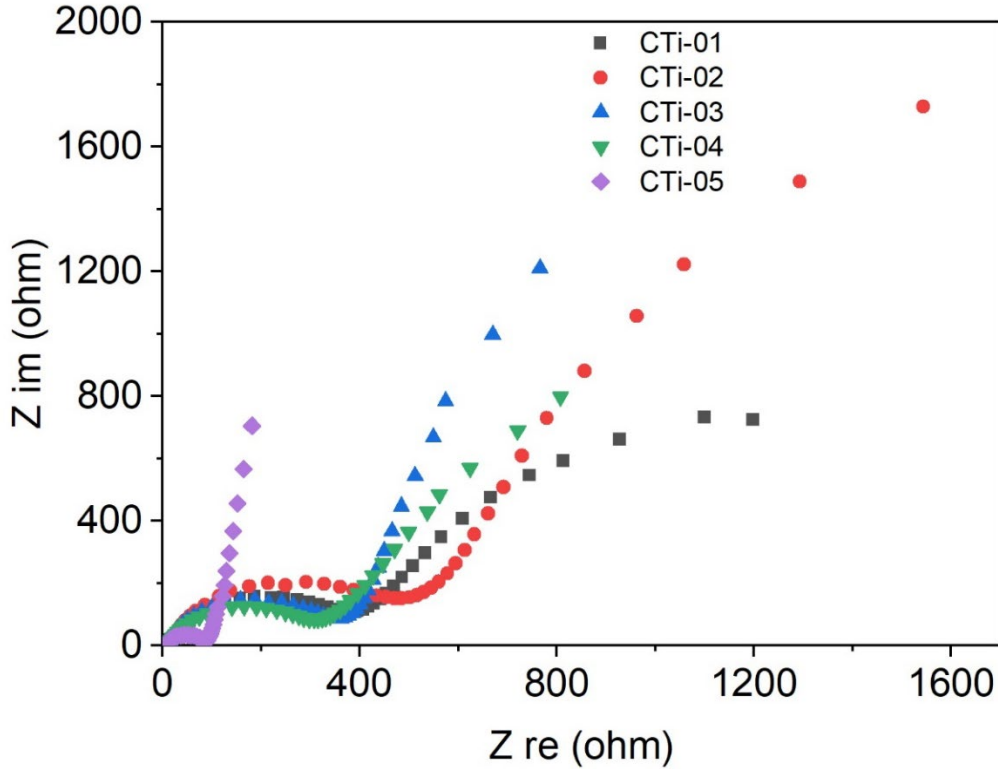
SAMPLE	BET SURFACE AREA (m^2/g)	SAMPLE	BET SURFACE AREA (m^2/g)
CA-0.0	0.4330	TT-0.0	1.3248
CA-0.1	0,0672	TT-0.1	52,2013
CA-0.2	0,3076	TT-0.2	0,8434
CA-0.3	0,1001	TT-0.3	0,0608
CA-0.4	0,3937	TT-0.4	0,1667
CA-0.5	33,4417	TT-0.5	129,9447

Bununla beraber malzemelerin sahip olduğu gözenek genişliklerinin de çok küçük olduğu yine ilgili BJH diyagramlarından görülmektedir. Bu büyüklüklere bağlı olarak malzemelerin por genişliklerine bağlı adsorplayabileceği gaz miktarı grafikler incelendiğinde malzemelerin artan gözenek genişliğine bağlı olarak düzenli sabit kalan (TT-04) veya azalan bir gaz adsorplama kapasitesine sahip (TT-01, TT-02, TT-03 ve TT-05) olduğu görülmüştür.

Bu malzemeler arasında en yüksek adsorplama kapasitesi TT-05 kodlu malzemede görülmüştür. Bu malzemelerde gözenek genişliği yüksek olan por miktarı oldukça azdır.

3.7. EIS Analiz Sonuçları

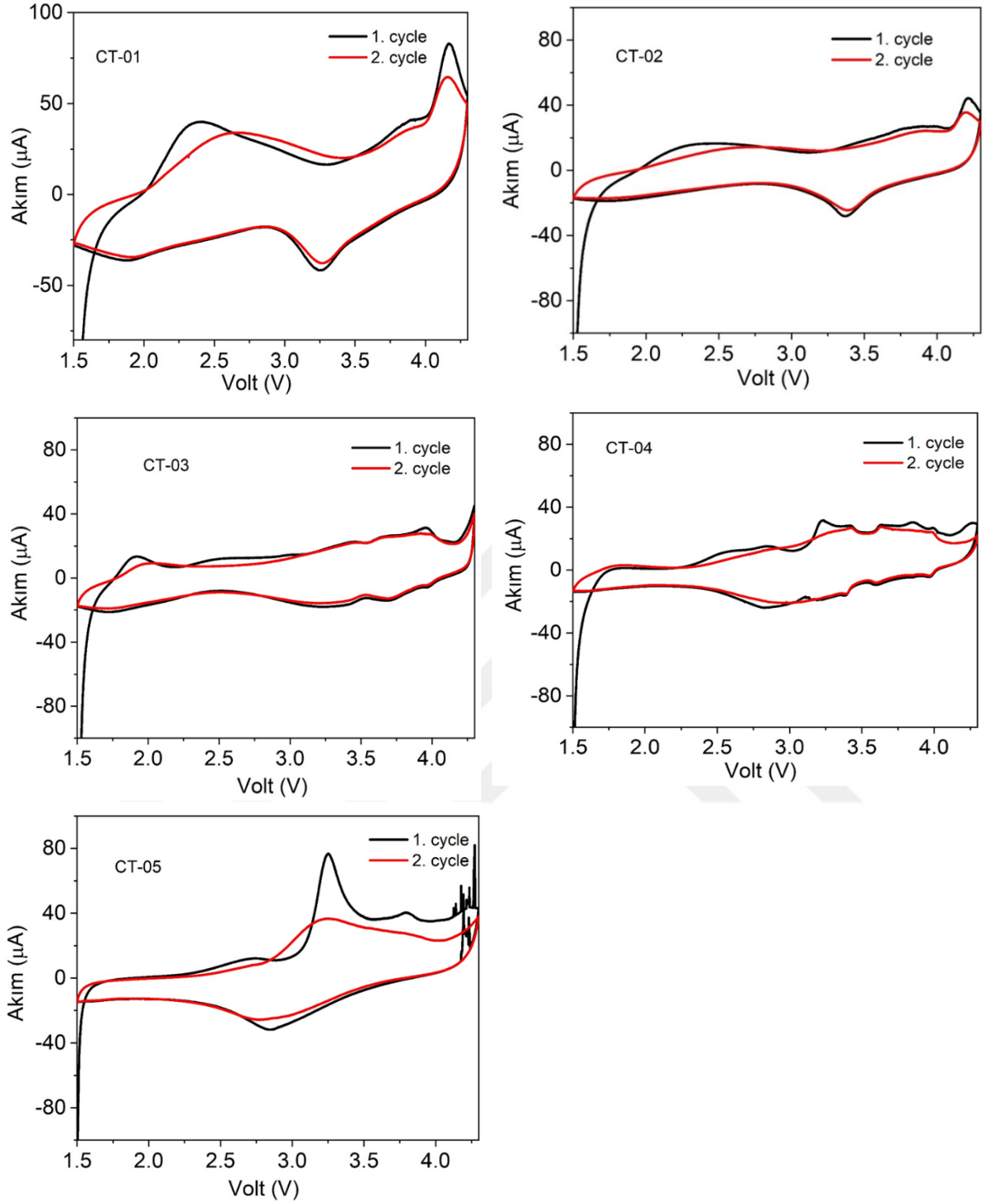
Co elementi katkılı $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ve 0.5) örneklerin EIS analiz sonuçları Şekil 44'de verilmiştir. Co elementi katkılı bu örneklerin difüzyon dirençlerinin oldukça düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 3.43: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ve 0.5) EIS analiz sonuçları

3.8. CV Analiz Sonuçları

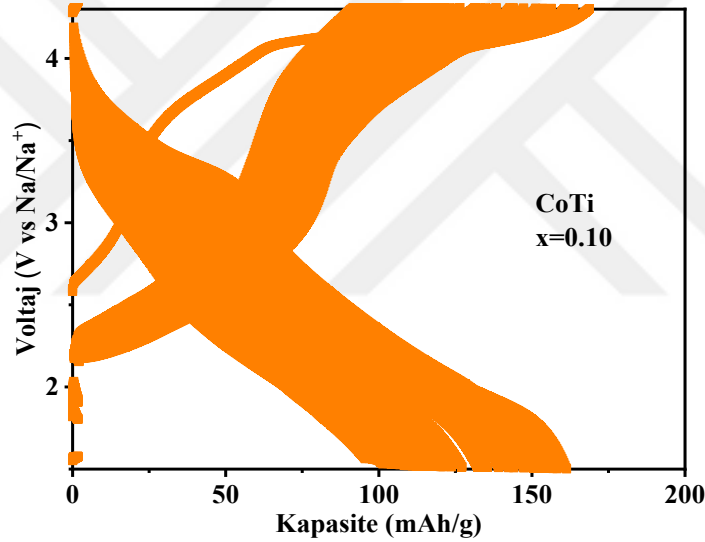
CR2032 pil haline getirilen Katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ve 0.5) malzemelerin CV analizleri 1.5-4.3 V aralığında 0.1 mVs'de ölçülmüştür. Katkısız örneğinin CV grafiği Şekil 45'de verilmiştir. İki anodik iki katodik ana piki vardır. Elde edilen grafikler incelendiğinde Co katkılanması ile birlikte redoks reaksiyon pik şiddetlerinin azaldığı ve yapısının değiştiği görülmektedir. Bu durum geçiş kristal yapıdaki geçiş metalinin değeri ve kristal alanın değişmesi ile ilgilidir.



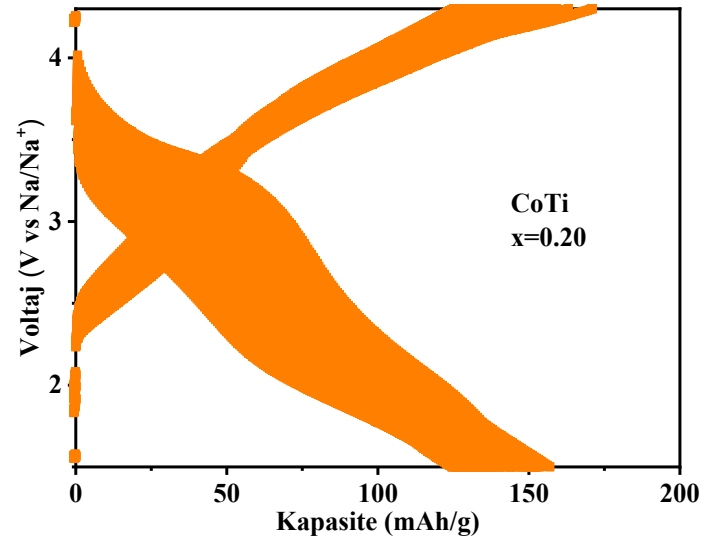
Şekil 3.44: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ve 0.5) örneklerinin 1.5-4.3 V aralığında CV grafikleri

3.9. Galvanostatik Çevrim Performans Ölçüm Sonuçları

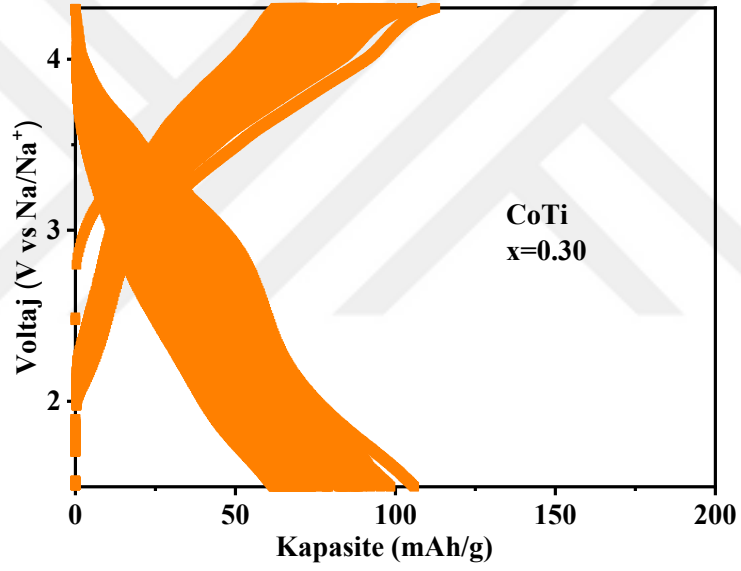
Toz malzemeler kullanılarak üretilen CR2032 pil hücrelerinin sabit akım yoğunluğunda çevrim performans ölçümleri 100 kez tekrarlanarak elde edilmiştir. Ölçümler için C/3 hız oranı tercih edilmiştir ve voltaj aralığı 1.5-4.3 V olarak belirlenmiştir. Şekil 46-50 incelendiğinde $x=0.1-0.5$ katkıl örneklerine ait voltaj-kapasite grafikleri verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde elde edilen performans parametreleri tablo 8’de verilmiştir. İlk kapasite değerleri incelendiğinde $x=0.1$ katkılı örneğin en yüksek performansa sahip olduğu ve katkılama ile birlikte kapasitenin azaldığı gözlenmektedir. Şekil 51’de bu ölçümlere ait kapasite-çevrim sayısı grafikleri verilmiştir ve 100. Çevrimden sonra kapasitedelerdeki azalma oranı Tablo 8 de sunulmaktadır. Bu değerler kullanılarak elde edilen kapasite tutma oranları da Tablo 8 de sunulmaktadır. En yüksek kapasite tutma oranı ise $x=0.2$ katkılı örneğe ait olduğu görülmektedir.



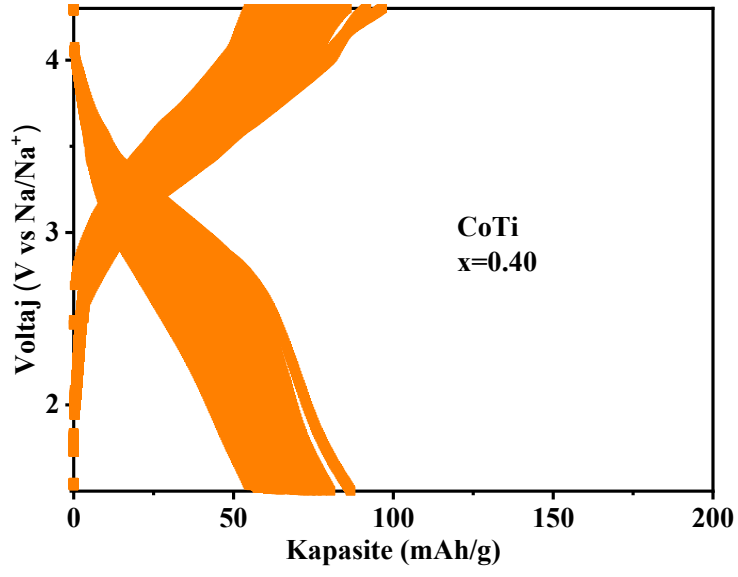
Şekil 3.45: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ örneğinin C/3 hızında 100 döngülük şarj-deşarj grafiği



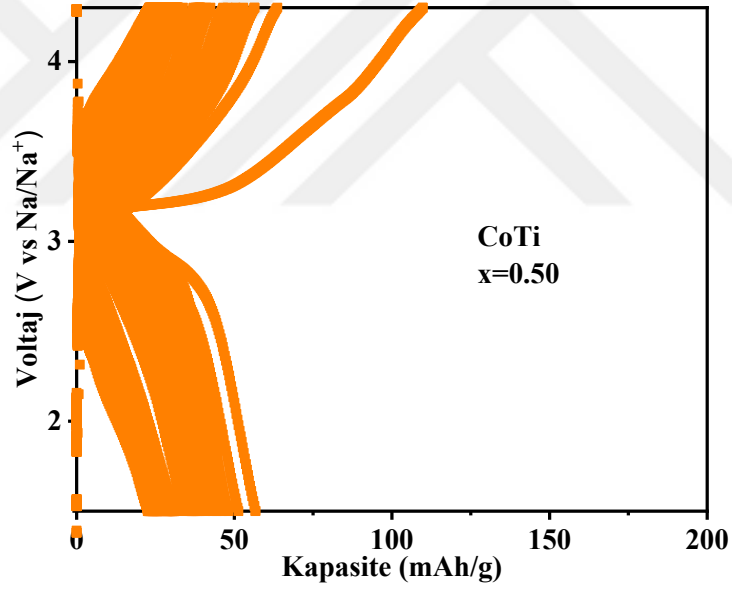
Şekil 3.46: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ örneğinin C/3 hızında 100 döngülük şarj-deşarj grafiği.



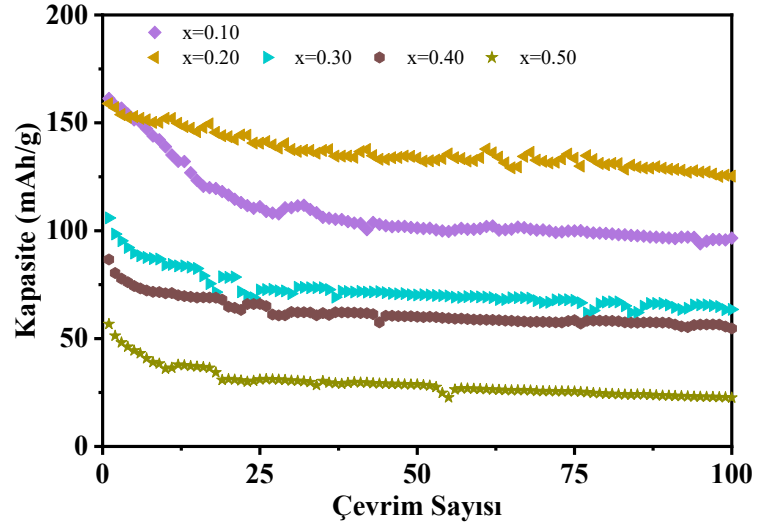
Şekil 3.47: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ örneğinin C/3 hızında 100 döngülük şarj-deşarj grafiği.



Şekil 3.48: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ örneğinin C/3 hızında 100 döngülük şarj-deşarj grafiği



Şekil 3.49: $\text{Na}_{0.67}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ örneğinin C/3 hızında 100 döngülük şarj-deşarj grafiği



Şekil 3.50: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ve 0.5) örneklerinin 100 döngülük kapasite grafikleri

Çizelge 3.2: $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ örneklerinin ilk kapasite ve kapasite kayıp oranları

Katkı elementi	x	C1 (mAh/g)	Kapasite kaybı % (C1-C100/C1)
	0.10	161.3	40.1
	0.20	155.0	16.7
	0.30	105.9	40.0
	0.40	86.7	36.9
	0.50	56.7	60.2

4. SONUÇ VE YORUM

Bu tez çalışması kapsamında sodyum iyon bataryalarda kullanılmak üzere $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0,43}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_2$ katot malzemelerinin üretimleri ve beraberinde yapısal analizleri ve elektrokimyasal performansları incelenmiştir. İlk olarak katıhal reaksiyon yöntemine göre tozlar pres yapılarak yüksek sıcaklıkta ısıtılma işleminden sonra ani soğutma prosesi ile örnek üretimleri tamamlanmıştır.

Üretilen örneklerin yapısal analizleri incelendiğinde Co katkılanması ile safsızlık fazlarının oluşmaya başladığı görülmüştür. Bu durum aynı zamanda FTIR analizleriyle de desteklenmiştir. Üretilen örneklerin RAMAN analizleri ile de oluşan yapının P63/mmc simetrisine uygun şekilde raman bantları gösterdiği tespit edilmiştir. BET analizleri ile örneklerin por dağılımları incelenerek aslında üretilen örneklerin yüzey alanlarının bu tür malzemelerde olduğu gibi yüksek olmadığı anlaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar SEM analizleri ile de desteklenmiştir. Özellikle tane boyutlarının 1 μm değerinden büyük olması ve katkılanmış tane oluşumun gözlenmesi beklenen bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Üretilen örneklerin Co katkılanması ısıtılma işlem sonucuna bağlı olarak elementel dağılımları incelenmiş ve başlangıç miktarındaki Co artışı ile tanelerin homojen formda oluştuğu ve Co elementel analiz değerinin de arttığı gözlemlenmiştir.

Üretilen tozların elektrokimyasal analizleri CR2032 tipi batarya hücreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak üretilen malzemeler kullanılarak elektrot çamuru üretilmiş ve Al folyo üzerine homojen kaplanmaları sağlanmaktadır. Sodyum metali karşı elektrot olarak kullanılmış ve hücre üretimleri eldivenli kabin içerisinde gerçekleştirilmiştir. Üretilen pil hücrelerinin frekansa bağlı empedans ölçümleri ile yüzey direnci, yük transfer direnci gibi parametrelerin değişimleri incelenmiştir. Daha sonra hücrelerin şarj edilebilir özellikte olup olmadıklarına göre CV ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Co katkılanması ile redox reaksiyon mekanizmalarının değiştiği ve pik akımlarının azaldığı açık bir şekilde gözlenmiştir. Bu durum galvanostatik çevrim performans ölçümleri ile de desteklenmiştir. En yüksek batarya performansı $x=0.1$ katkılı örnekte; en iyi kapasite tutma özelliği ise $x=0.2$ katkılı örnekte gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak Na-iyon bataryaların ticarileşmesi için yeni katot malzemelerinin geliştirilmesi ve bu malzemelerin batarya performanslarının araştırılması yakın gelecekte daha da yaygınlaşacak olan Na-iyon bataryaların teknolojiye aktarılmasında önemli bir role sahip olacaktır.

5. KAYNAKLAR

1. Erdem, K. and K. Kadir, *ENERJİ KAYNAKLARI-YENİLENEBİLİR ENERJİ DURUMU*. Mühendis ve Makina, 2015. **56**(668): p. 36-47.
2. Şahin, A., *Lityum kükürt pillerde h-bn/rgo/s katot uygulamaları= H-bn/rgo/s cathode applications in lithium sulfur batteries*. 2022.
3. Mert, M.S., S. Merve, and H.H. MERT, *ISIL ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN ORGANİK FAZ DEĞİŞTİREN MADDELERİN MEVCUT DURUMU ÜZERİNE BİR İNCELEME*. Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 2018. **6**(1): p. 161-174.
4. Demirel, Y., *Energy: production, conversion, storage, conservation, and coupling*. 2012: Springer Science & Business Media.
5. Kozak, M. and Ş. Kozak, *Enerji depolama yöntemleri*. Uluslararası Teknolojik Bilimler Dergisi, 2012. **4**(2): p. 17-29.
6. Ibrahim, H., A. Ilincă, and J. Perron, *Energy storage systems—Characteristics and comparisons*. Renewable and sustainable energy reviews, 2008. **12**(5): p. 1221-1250.
7. Alva, G., Y. Lin, and G. Fang, *An overview of thermal energy storage systems*. Energy, 2018. **144**: p. 341-378.
8. Yağcıtekin, B., *Rüzgar enerjisi üretiminde depolama tekniği ve tahmin sistemleri kullanılarak enerji yönetim sisteminin geliştirilmesi*. 2008, Enerji Enstitüsü.
9. Khan, N., et al., *Review of energy storage and transportation of energy*. Energy Storage, 2019. **1**(3): p. e49.
10. Liming, H., E. Haque, and S. Barg, *Public policy discourse, planning and measures toward sustainable energy strategies in Canada*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. **12**(1): p. 91-115.
11. Erdiñç, O., M. Uzunoğlu, and B. Vural, *Hibrit Alternatif Enerji Sistemlerinde Kullanılan Enerji Depolama Üniteleri*, in *Elektrik-Elektronik ve Bilgisayar Sempozyumu*. 2011.
12. Zhao, H., et al., *Review of energy storage system for wind power integration support*. Applied energy, 2015. **137**: p. 545-553.
13. Díaz-González, F., et al., *A review of energy storage technologies for wind power applications*. Renewable and sustainable energy reviews, 2012. **16**(4): p. 2154-2171.
14. Stevens, D. and J. Dahn, *High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 2000. **147**(4): p. 1271.
15. Vest, H., *Fundamentals of the Recycling of Lead-Acid Batteries*. Gate Information Service, 2002: p. 1-2.

16. Lund, H.F., *The McGraw-hill recycling handbook*. 1992.
17. Reddy, T.B., *Linden's handbook of baTTeriEs*. 2011: McGraw-Hill Education.
18. Daniel, C., J. Besenhard, and K. Ozawa, *Lithium Ion Rechargeable BaTTeriEs*.
19. Dell, R. and D.A.J. Rand, *Understanding baTTeriEs*. 2001: Royal society of chemistry.
20. Vazquez, S., et al., *Energy storage systems for transport and grid applications*. IEEE Transactions on industrial electronics, 2010. **57**(12): p. 3881-3895.
21. Trum, C., *Energy storage and the future of the electric market*. Energy LJ, 2021. **42**: p. 299.
22. Song, J., et al., *Interphases in sodium-ion baTTeriEs*. Advanced Energy Materials, 2018. **8**(17): p. 1703082.
23. Scrosati, B., *Modern baTTeriEs: an introduction to elettrochemical power sources*. 1997: Arnold.
24. Liu, C., Z.G. Neale, and G. Cao, *Understanding elettrochemical potentials of cathode materials in rechargeable baTTeriEs*. Materials Today, 2016. **19**(2): p. 109-123.
25. Monroe, C. and J. Newman, *The impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces*. Journal of The Elettrochemical Society, 2005. **152**(2): p. A396.
26. Julien, C.M., et al., *Comparative issues of cathode materials for Li-ion baTTeriEs*. Inorganics, 2014. **2**(1): p. 132-154.
27. Li, Y., et al., *Recent advances of elettrode materials for low-cost sodium-ion baTTeriEs towards prattical application for grid energy storage*. Energy Storage Materials, 2017. **7**: p. 130-151.
28. Slater, M.D., et al., *Sodium-ion baTTeriEs*. Advanced Funttional Materials, 2013. **23**(8): p. 947-958.
29. Ellis, B.L. and L.F. Nazar, *Sodium and sodium-ion energy storage baTTeriEs*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2012. **16**(4): p. 168-177.
30. Kubota, K. and S. Komaba, *prattical issues and future perspettive for Na-ion baTTeriEs*. Journal of The Elettrochemical Society, 2015. **162**(14): p. A2538.
31. Wang, X., et al., *Recent advances of elettroplating additives enabling lithium metal anodes to applicable baTTery techniques*. Energy & Environmental Materials, 2021. **4**(3): p. 284-292.
32. Yabuuchi, N., et al., *Research development on sodium-ion baTTeriEs*. Chemical reviews, 2014. **114**(23): p. 11636-11682.

33. Zhang, S.S., *A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries*. Journal of power sources, 2007. **164**(1): p. 351-364.
34. Qi, X., et al., *Sodium-Deficient $\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}[\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{0.6-x}]\text{O}_2$ Layered-Oxide Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries*. Particle & Particle Systems Characterization, 2016. **33**(8): p. 538-544.
35. Fang, Y., X.Y. Yu, and X.W. Lou, *A practical high-energy cathode for sodium-ion batteries based on uniform $\text{P}_2\text{-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ microspheres*. Angewandte Chemie International Edition, 2017. **56**(21): p. 5801-5805.
36. Yabuuchi, N., et al., *P_2 -type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries*. Nature materials, 2012. **11**(6): p. 512-517.
37. Fu, B., X. Zhou, and Y. Wang, *High-rate performance electrospun $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ nanofibers as cathode material for sodium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2016. **310**: p. 102-108.
38. Sauvage, F., et al., *Study of the insertion/deinsertion mechanism of sodium into $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$* . Inorganic chemistry, 2007. **46**(8): p. 3289-3294.
39. Sun, A., et al., *Synthesis, characterization, and electrochemical studies of chemically synthesized NaFePO_4* . Materials Science and Engineering: B, 2012. **177**(20): p. 1729-1733.
40. Chen, X., et al., *In-situ carbon-coated $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ anchored in three-dimensional reduced graphene oxide framework as a durable and high-rate sodium-ion battery cathode*. Journal of Power Sources, 2017. **357**: p. 164-172.
41. Wu, X., G. Zhong, and Y. Yang, *Sol-gel synthesis of $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$ nanocomposite for sodium ion batteries and new insights into microstructural evolution during sodium extraction*. Journal of Power Sources, 2016. **327**: p. 666-674.
42. Ling, R., et al., *Synthesis of carbon coated $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ as cathode materials for high-performance sodium ion batteries*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **704**: p. 631-640.
43. Pan, H., Y.-S. Hu, and L. Chen, *Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(8): p. 2338-2360.
44. Stansby, J.H., et al., *Structural evolution and electrochemistry of the Mn-Rich $\text{P}_2\text{-Na}_{2/3}\text{Mn}_{0.9}\text{Ti}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ positive electrode material*. Electrochimica Acta, 2020. **341**: p. 135978.

45. Zadora, G. and Z. Brożek-Mucha, *SEM–EDX—a useful tool for forensic examinations*. Materials chemistry and physics, 2003. **81**(2-3): p. 345-348.
46. Pereira, A.P.d.S., et al., *Processing and charatterization of PET composites reinforced with geopolymer concrete waste*. Materials Research, 2017. **20**: p. 411-420.
47. D. Yuliantika, A. Taufiq, A. Hidayat, Sunaryono, N. Hidayat, S. Soontaranon, Exploring Struttural Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles from Natural Sand, P Conf. Series: Materials Science and Engineering 515 (2019) 012047
48. M. Zheng, H. Zhang, X. Gong, R. Xu, Y. Xiao, H. Dong, X. Liu and Y. Liu, A simple additive-free approach for the synthesis of uniform manganese monoxide nanorods with large specific surface area, Zheng et al. Nanoscale Research Letters 2013, 8:166
49. M. Wang, Z. Cui, Y. Xue, and R. Zhang / Template-free Synthesis and Crystal Transition of Ring-like VO₂ (M) / Cryst. Growth Des. 2018, 18, 4220–4225
50. S. Music, I. Nowik, M. Ristic, Z. Orehovec, S. Popovic / The Effett of Bicarbonate/Carbonate Ions on the Formation of Iron Rust / CROATICA CHEMICA ATTA CCACAA 77 (1–2) 141-151 (2004)
51. J. Liang, D. Wei, Q. Cheng, Y. Zhu, X. Li, L. Fan, J. Zhang, Y. Qian / Stable Cycling of Fe₂O₃ Nanorice as an Anode through Elettrochemical Porousness and the Solid–Elettrolyte Interphase Thermolysis Approach / Chempluschem 2014, 79, 143-150.
52. G. Bodurova, T. Ivanovaa, M. Abrashev, Z. Nenovaa, K. Geshevaa / Thin film optical coatings of Vanadium Oxide and mixed Tungsten/Vanadium Oxide deposited by APCVD employing precursors of Vanadyl Acetylacetonate and a mixture with tungsten hexacarbonyl / Physics Procedia 46(2013) 127–136
53. E. Monyoncho, R. Bissessur, Unique properties of α -NaFeO₂: De-intercalation of sodium via hydrolysis and the intercalation of guest molecules into the extratt solution, Materials Research Bulletin, 48, 7, (2013) 2678-2686
54. X. Tong, B. Zhai, X. Gao / Multiple dielectric resonance behaviors and microwave attenuation in vanadium nitride/vanadium sesquioxide nanowires / Journal of Alloys and Compounds 846 (2020) 156393

55. A. Yuan, X. Wang, Y. Wang, J. Hu / Textural and capacitive characteristics of MnO₂ nanocrystals derived from a novel solid-reaction route / *Elettrochimica Acta* 54 (2009) 1021–1026
56. Eslam A. A. Aboelazm, Gomaa A. M. Ali, Kwok Feng Chong, Cobalt Oxide Supercapacitor Electrode Recovered from Spent Lithium-Ion Battery, *Chemistry of Advanced Materials* 3(4) (2018) 67-74
57. R. Varadhaseshan, S. Meenakshi Sundar, and C. Prema / On the preparation, structural and magnetic properties of ZnO:Co nanoparticles / *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* (2014) 66: 10602
58. A. S. Adekunle, J. A. O. Oyekunle, O. S. Oluwafemi Abiodun O. Joshua, Wasiu. O. Makinde, Aderemi O. Ogunfowokan, Marcus. A. Eleruja⁴, and Eno E. Ebenso / Comparative Catalytic Properties of Ni (OH)₂ and NiO Nanoparticles Towards the Degradation of Nitrite (NO₂⁻) and Nitric Oxide (NO) / *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 3008- 3021
59. R Bharathi, R. Naorem and A. M. Umarji / Metal–insulator transition characteristics of vanadium dioxide thin films synthesized by ultrasonic nebulized spray pyrolysis of an aqueous combustion mixture / *Journal of Physics D: Applied Physics* . 48 (2015) 305103 (7pp).
60. M. Sendova-Vassileva, R. Stoyanova, D. Carlier, M. Yoncheva, E. Zhecheva, and C. Delmas / Raman Spectroscopy Study on Na_{2/3}Mn_{1-x}Fe_xO₂ Oxides / *Advances in Science and Technology* Vol. 74 (2010) pp 60-65
61. B. Ilahi, M. Abdel-Rahman, Z. Zaaboub, M. F. Zia, M. Alduraibi, and H. Maaref / Thermal annealing induced multiple phase in V/V₂O₅ alternating multilayer structure / *International Journal of Modern Physics B* Vol. 30 (2016) 1650210 (8 pages).
62. M. Nuti, D. Spada, I. Quinzeni, S. Capelli, B. Albini, P. Galinetto, M. Bini, From tunnel NMO to layered polymorphs oxides for sodium ion batteries, *SN Applied Sciences* 2 (2020) 1893
63. J. Xu, D. Wang, H. Yao, K. Bu, J. Pan, J. He, F. Xu, Z. Hong, X. Chen, and F. Huang / Nano Titanium Monoxide Crystals and Unusual Superconductivity at 11 K / *Adv. Mater.* 2018, 1706240 (2 of 6).

64. G. Singh, J. M. Lopez del Amo, M. Galceran, S. Perez-Villar and T. Rojo / Structural evolution during sodium deintercalation / intercalation in $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$, Journal of Materials Chemistry A, 3(13), 6954–6961.
65. Y. Luo, D. Kong, J. Luo, S. Chen, D. Zhang, K. Qiu, X. Qi, H. Zhang, C. M. Li and T. Yu / Hierarchical TiO_2 nanobelts@ MnO_2 ultrathin nanoflakes core-shell array electrode materials for supercapacitors / The Royal Society of Chemistry 2013, 3, 14413–14422.
66. Beatriz Rivas-Murias and Verónica Salgueiriño / Thermodynamic $\text{CoO-Co}_3\text{O}_4$ crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals / Journal of Raman Spectroscopy, (2017) , 48(6) , 837-841.
67. J. He, T. Tao, F. Yang , Z. Sun, H. Huang, Phase-manipulated hierarchically core-shell $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) @ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ and its synergistic effect with conformally wrapped reduced graphene oxide framework towards high-performance cathode for sodium-ion batteries, Materials Today Physics 27 (2022) 100813
68. J. McGrady, F. Sceninia, J. Duffa, N. Stevens, S. Cassinera, M. Curionia, A. Bank / Investigation into the effect of water chemistry on corrosion product formation in areas of accelerated flow / J. McGrady et al. / Journal of Nuclear Materials 493 (2017) 271e279

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : **Ömer Faruk TOY**

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** :2021, İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü
- **Yüksek Lisans** :2024, İnönü Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı

