

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATI HAL ENERJİ DEPOLAMA CİHAZLARINDA FOSFAT
ESASLI UCUZ ÇÖZÜM YAKLAŞIMLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mücahit DOĞAN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER

Haziran 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI HAL ENERJİ DEPOLAMA CİHAZLARINDA FOSFAT
ESASLI UCUZ ÇÖZÜM YAKLAŞIMLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mücahit DOĞAN

Enstitü Anabilim Dalı

: METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 13/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr.
Mehmet Oğuz GÜLER
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Hatem AKBULUT
Üye



Doç. Dr.
Miraç ALAF
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Mücahit DOĞAN

07.05.2019

TEŞEKKÜR

Beni yetiştiren ve bugünlerime büyük katkısı olan aileme sonsuz sevgilerimle. Her zorlukta arkamda duran ve zor yapımı kabullenen aileme teşekkürlerimi borç bilirim.

Tezimin hazırlanması sırasında bana her türlü imkânı sağlayan danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Hayatıma yön veren, neredeyse beraber büyüdüğümüz sevgili arkadaşlarım, Emre İZER, Erdem ÇOLAKOĞLU ve M. Kenan AKINCI'ya,

Kader arkadaşlarım, çalışmalarına ve fikirlerime desteklerini esirgemeyen Engin ALKAN, Mustafa Mahmut SİNGİL ve Erhan DÜRÜ'ya;

Her sorumu sabırla cevaplayıp, tüm bilgisini benimle paylaşan, yol gösteren güzel insan Abdülkadir KIZILASLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmalarını 315M535 numaralı "Sodyum-Iyon Piller: Enerji Depolama Ve Dönüşüm İçin Ucuz Bir Çözüm (STORENERGY)" proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Tez çalışması sırasında imkanlarından faydalandığım SARGEM'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
SODYUM İYON PİLLER	6
2.1. Giriş	6
2.2. Tarihçe	7
2.3. Sodyum Pillerin Çalışma Prensipleri	9
2.3.1. Genel termodinamik	10
2.3.2. Nerst eşitliği	12
2.4. Batarya Teknolojisiyle İlgili Önemli Terimler	13
2.4.1. Spesifik enerji, spesifik güç ve spesifik kapasite	14
2.4.2. Açık devre potansiyeli (OCV) ve çalışma potansiyeli	16
2.4.3. C-Hızı (Şarj etme hızı)	16
2.5. Katı Hal Sodyum İyon Piller	17
BÖLÜM 3.	
KATI ELEKTROLİT	20

3.1. Organik Polimer Katı Elektrolitler	25
3.1.1. Jel polimer katı elektrolit	25
3.1.2. Çözücü içermeyen polimer katı elektrolit	26
3.2. Kompozit Katı Elektrolitler	27
3.3. İnorganik Katı Elektrolitler	28
3.3.1. Sülfür bazlı inorganic katı elektrolitler	29
3.3.2. Oksit bazlı inorganic katı elektrolitler	30
3.3.2.1. β -Alümina elektrolit	30
3.3.2.2. NASICON elektrolit	31
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
4.1. XRD (X ışınları Difraksiyonu)	34
4.2. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu (FE-SEM)	36
4.3. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS)	36
4.4. Empedans Spektroskopisi	37
4.5. Nasicon Yapılı Katı Elektrolit $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ Bileşiğinin Sentezi	41
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLAR	43
5.1. Faz ve Morfolojik İncelemeler	43
5.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon	47
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	51
6.1. Sonuçlar	51
6.2. Öneriler	52
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	63

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
Å	: Angstrom
C	: Galvanostatik döngü hızı
DMC	: Dimetil Karbonat
EC	: Etilen Karbonat
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
CPE	: Constant-phase-element
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FIC	: Hızlı iyonik iletken
GSE	: Geri saçılan elektronlar
İE	: İkincil elektronlar
ISE	: İnorganik katı elektrolit
LIB	: Lityum iyon bataryalar
mAh g ⁻¹	: Miliamper saat/gram
NASICON	: Na Super İon Conductor
NIB	: Sodyum iyon bataryalar
PEO	: Poly(ethylene oxide)
SEI	: Katı Elektrolit Arayüzeyi (Solid Electrolyte Interface)
S cm ⁻¹	: Siemens/santimetre
SIB	: Sodyum iyon bataryalar
SOC	: Şarj durumunda (state of charge)
SSB	: Katı hal bataryalar
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
V	: Voltaj
2B-3B	: 2 Boyut-3 Boyut

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Dünya genelinde fosil yakıt kaynaklı enerji tüketimi [1].	1
Şekil 1.2.	Katı ve sıvı elektrolitli bataryaların şematik olarak gösterimi.	4
Şekil 2.1.	Yüzyıllar boyunca bataryanın gelişimi [14].	8
Şekil 2.2.	Son 30 yılda enerji depolama sistemlerinde sodyumla ilgili yapılan araştırmalar [18].	9
Şekil 2.3.	Na-iyon bataryaların şematik gösterimi [18].	10
Şekil 3.1.	Katı elektrolitlerin özellikleri [44].	20
Şekil 3.2.	(a) sıvı elektrolit içeren geleneksel pil hücresinin ve (b) katı hal pillerinin şematik diyagramı [47].	21
Şekil 3.3.	Sodyum iyon pillerin, (a) organik sıvı elektrolitler, (b) inorganik katı elektrolitler ve (c) esnek polimer/plastik elektrolitler ile şematik gösterimleri [64].	23
Şekil 3.4.	Sıcaklığa bağlı olarak sodyum katı elektrolitlerinin iyonik iletkenliği [69].	24
Şekil 3.5.	Çözücü içermeyen polimer katı elektrolitte iyon iletiminin şematik gösterimi: (a) düşük tuz konsantrasyonlu ve (b) yüksek tuz konsantrasyonlu [76].	26
Şekil 3.6.	Katı inorganik elektrolit içindeki çeşitli mobil iyon difüzyon tiplerinin şematik gösterimi [83].	28
Şekil 3.7.	(a) Na ⁺ -β-alümina ve (b) Na ⁺ -β'-alümina yapıları [76].	31
Şekil 3.8.	NASICON'un kristal yapısı. (a) Rhombohedral yapı (b) Monoklinik yapı [69].	32
Şekil 4.1.	a) Bragg kırınımı ve b) bir X-ışını difraktometrisinin şematik gösterimi [104].	35
Şekil 4.2.	Devre elemanlarının gösterimi.	39
Şekil 4.3.	Tipik bir empedans spektrumu.	40

Şekil 4.4.	Bilyalı değirmen (Fritsch Pulverisette 7).	41
Şekil 5.1.	Farklı sıcaklarda kalsine edilmiş NZSP katı elektrolitlerinin X- Işınları kırınım desenleri.	44
Şekil 5.2.	(a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C, (d) 1100 °C ve (e) 1150 °C'de sinterlenmiş NZSP katı elektrolitlerin FESEM ve EDS analizleri.	46
Şekil 5.3.	Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş olan NZSP numunelerinin EIS eğrileri ve eşdeğer devre.	48
Şekil 5.4	EIS eğrisinden elde edilmiş gerçek empedans-frekans eğrileri.	49
Şekil 5.5	0,01 mA cm ⁻² akım yoğunluğunda Na/NZSP/Na simetrik hücrelerinin çevrimsel kararlılık testi.	50

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Elementel olarak sodyum ve lityum miktarları [6].	2
Tablo 1.2.	Na ve Li elementlerinin temel özellikleri [9].	3
Tablo 5.1.	Rietvelt yöntemi kullanılarak hesaplanmış latis parametreleri değerleri.	45
Tablo 5.2.	Eşdeğer devreden elde edilmiş olan direnç ve iletkenlik değerleri.....	49

ÖZET

Anahtar kelimeler: Enerji depolama, Sodyum iyon piller, katı elektrolit, iyonik iletkenlik

İnsanlık tarihi boyunca enerji en öncül ihtiyaçlardan birisi olmuştur. Son yüzyılda enerji elde ettiğimiz yöntemler gezegenimizi hızlıca kirletmekte ve geri dönüştürülememektedir. Bu sebeple insanlık yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmiş ve bununla birlikte depolama sistemleri önemli bir hal almıştır. Bunun yanı sıra taşınabilir cihazların her geçen gün hızla artması ve elektrikli araçların hayatımızda yer etmesi enerji depolama sistemlerini daha önemli hale getirmiştir.

Günümüzde taşınabilir cihazlarda ve elektrikli araçlarda Li esaslı batarya sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda pratik uygulamalar için sodyum araştırmaları da son hızıyla devam etmektedir. Sodyumun lityuma elektrokimyasal olarak benzerliği ve bazı avantajları onu gelecek için son derece önemli bir pil malzemesi haline getirmektedir. Yaygın olarak kullandığımız alkali iyon bataryalar sıvı elektrolit içermektedir. Sıvı elektrolitli bataryalar son zamanlarda oldukça güvenilir hale getirilmiş olsalar da, hala güvenlikle ilgili önemli sorunları bulunmaktadır. Özellikle elektrikli otomobiller ve yenilenebilir enerji kaynakları için kullanılan büyük ölçekli batarya sistemleri bu güvenlik sorunlarından oldukça muzdariptir.

Katı elektrolitler, her ne kadar sıvı elektrolitler kadar yüksek iyonik iletkenliklere ulaşmasalar da; sıvı elektrolitlerin oluşturduğu güvenlik açıklarına ve bazı performans sorunlarına önemli bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadırlar. Aynı zamanda katı elektrolit kullanımı batarya paketlenmesini kolaylaştırarak güç yoğunluğunu arttırabilmektedir.

Bu çalışmada oksit esaslı NZSP katı hal reaksiyon yöntemi ile üretilmiş ve beş farklı sıcaklıkta sinterlenmiştir. Üretilen numunelerin karakterizasyonu XRD ile belirlenmiştir. Sinterlenen numunelerin elementel analizi ve mikroyapısı FE-SEM ile analiz edilmiştir. Yapılan EIS analizi sonucunda iyonik iletkenlikleri test edilmiş ve 1150°C’ de sinterlenen numunenin iyonik iletkenliğinin $2,71 \times 10^{-4}$ olduğu ortaya konmuştur. Aynı zamanda yapılan kronoamperometre testleri sonucunda elektrolitin Na ile reaksiyon vermediği ve kararlı olduğu ortaya konmuştur.

PHOSPHATE BASED CHEAP SOLUTION APPROACHES IN SOLID STATE ENERGY STORAGE DEVICES

SUMMARY

Keywords: Energy storage, Sodium ion batteries, Solid electrolytes, Ionic conductivity

Throughout the history of humanity, energy has been one of the foremost needs. The methods we have gained energy in the last century quickly pollute our planet and cannot be recycled. For this reason, humanity has turned to renewable energy sources and storage systems have become important. In addition, the fact that portable devices increase rapidly and electric vehicles take place in our lives have made energy storage systems more important.

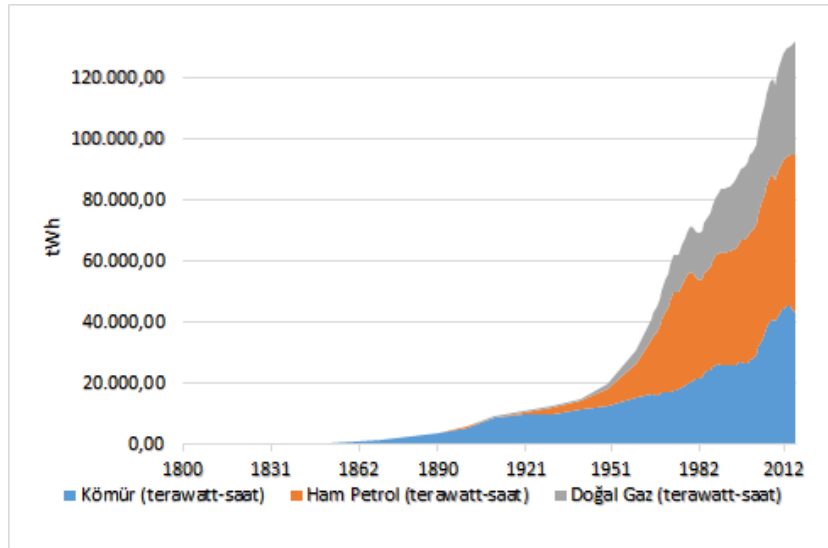
Today, Li-based battery systems are widely used in portable devices and electric vehicles. Meanwhile, researches on sodium based storage systems increasing rapidly. The electrochemically analogous and many advantages of sodium to lithium make it a very important battery materials for the future applications. Lithium ion batteries that we commonly use contain liquid electrolytes. Although liquid electrolyte batteries have been recently made quite reliable, they still have significant safety issues. Especially large-scale battery systems used for electric cars and renewable energy sources suffer from these security problems.

Solid electrolytes do not reach as high ionic conductivity as the liquid additive. They appear as an important alternative to the security vulnerabilities and some performance problems caused by liquid electrolytes. At the same time, the use of solid electrolyte may increase the power density by facilitating battery packings.

In this study, oxide-based NZSP was produced by solid-state reaction method and sintered at five different temperatures. Elemental analysis and microstructure of sintered samples were analyzed by FE-SEM. As a result of the EIS analysis, the ionic conductivity was tested and the ionic conductivity of the sample sintered at 1150 ° C was found to be $2.71 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. At the same time, it was found that the electrolyte did not react with Na and was stable.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Fosil yakıtlar, bitki ve hayvanların organik kalıntılarından yıllar içerisinde oluşmakta olup yüksek oranda karbon ile hidrokarbon içermektedir. Dünyada kullanılan birincil enerji kaynakları, tümü fosil yakıtlar olan petrol, kömür ve doğal gazdır. Enerji ihtiyacı arttıkça, bu fosil yakıtların daha fazla üretimi ve kullanımı çevresel kaygılar ortaya çıkarmaktadır. Yenilenebilir enerji için küresel bir hareket başarılı olana kadar, fosil yakıtın olumsuz etkileri devam edecektir.



Şekil 1.1. Dünya genelinde fosil yakıt kaynaklı enerji tüketimi [1].

Yenilenebilir enerjinin dünya üzerindeki enerji sistemine etkisi, bir bakış açısıyla yaklaşık %100'dür. Dünya sakinlerinin yaşadığı enerji sistemi, güneş enerjisini toplayan ve atmosferde saklayan sera etkisine bağlı çevresel ısının hakimiyeti altındadır. Bu enerji sisteminin sadece %0,02'si şu anda insan toplumu tarafından yönetilebilmektedir [2].

Yenilenebilir enerji, özellikle güneş ve rüzgar enerjisi, yaygın olarak artan petrol tükenmesi, karbon emisyonu ve artan enerji tüketimi talebini ele almak için en etkili ve verimli çözümlerden biri olarak kabul edilmiştir. Güneş ve rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları, aralıklı ve değişken özelliklere sahip hava koşullarına büyük ölçüde bağlıdır. Bu değişkenliklerin filtrelenmesi için, batarya enerji depolama sistemleri, hızlı yanıt verme kabiliyeti, sürdürülebilir güç sağlama ve coğrafi bağımsızlık gibi avantajlarla geniş kapsamlı potansiyel çözümlerden biri olarak kabul edilmektedir [3].

Batarya enerji depolama sistemleri, yenilenebilir enerji için sağladığı avantajların yanında, insanlığın son zamanlarda ihtiyacının arttığı taşınabilir cihazlar ve elektrikli araçlar için umut vadetmektedir. Batarya enerji depolama sistemlerinden biri olan ikincil pillerden en önemlisi Li-iyon pillerdir (LIB). Lityum esaslı elektrokimyasal enerji depolama sistemleri birçok çekici özelliğe sahiptir. Lityumun en hafif metalik element olması ve yüksek voltaj ile yüksek enerji yoğunluğuna imkan veren düşük bir redoks potansiyeline ($E_{Li^+/Li}^0 = -3,04V$) sahip olması bu özelliklerden gösterilebilir. Ayrıca Li^+ , katı difüzyonunu kolaylaştıran düşük iyonik yarıçapa sahiptir. Uzun çevrim ömrü ve hız kapasitesi ile birlikte bu özellikler Li-iyon teknolojisinin taşınabilir elektronik pazarını domine etmesini sağlamıştır. Taşınabilir elektronik cihazlarda ve araçlarda önemli bir güç kaynağı olarak lityum pillere olan talep hızla artmaktadır. Mevcut küresel lityum kaynakları için büyük bir talebin olmasıyla birlikte, lityum eldesine ilişkin maliyet endişesi de ortaya çıkmıştır. Birçok küresel lityum rezervi politik olarak hassas bölgelerde bulunmaktadır [4,5].

Tablo 1.1. Elementel olarak sodyum ve lityum miktarları [6].

Element	Yer Kabuğundaki Miktarı (mg/kg)	Denizlerdeki Miktarı (mg/lt)
Sodyum	$2,36 \times 10^4$	$2,00 \times 10^1$
Lityum	$1,08 \times 10^4$	$1,80 \times 10^{-1}$

Kapsamlı bir geri dönüşüm programı oluşturulmuş olsa bile, lityum kaynağının tükenmesini önlemesi mümkün görünmemektedir. Ayrıca orta ölçekli otomotivlerde

kullanılmaya başlanan pillerle birlikte artan lityum kullanımı, lityum bileşiklerinin fiyatını yükseltmekte ve böylece büyük ölçekli depolamayı engelleyici bir şekilde pahalı hale getirmektedir. Buna ek olarak lityum karbonat üretiminin fizibilite çalışmaları ve çevresel etkisi konusundaki tartışmalar devam etmektedir. Bu durum sonucunda sodyum bazlı bileşikler özellikle yenilenebilir enerji kaynaklarına bağlı büyük ölçekli enerji depolama sistemleri için bir alternatif olarak görülmektedir. Uzun vadeli düşünüldüğünde bataryalar üzerine yapılan araştırmaların kaynak sınırı olmayan düşük maliyetli alternatifler üzerine yönelmesi zorunludur.

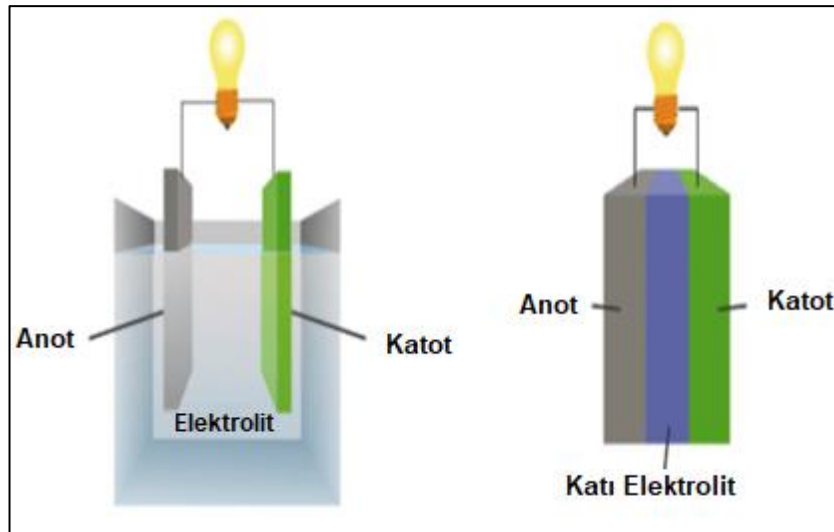
Sodyumun yer kabuğunda yüksek miktarda bulunması, düşük maliyeti ve uygun redoks potansiyeli ($E_{Na^+/Na}^0 = -2,71V$, lityum seviyesinin yalnızca 0.3V altında) sergilemesi, sodyum esaslı şarj edilebilir elektrokimyasal hücreleri için büyük umut vaat etmektedir [7]. Bu alkali element, lityum esaslı batarya teknolojisini tamamlayacak veya bu teknolojiye lityum elementinin yerine geçecek olarak görülmektedir. Tablo 1.1. ve 1.2.'de görülebileceği üzere, sodyumun yer kabuğundaki doğal bolluğu, sodyum kaynaklarının kolay erişilebilir olması ve dolayısıyla daha düşük fiyatlı olması; uygun redoks potansiyeli ve lityuma benzer elektrokimyasal reaksiyonlar sergilemesi, sodyumu enerji depolama sistemlerinin yenilikçi araştırmalarında stratejik hale getirmektedir [8].

Tablo 1.2. Na ve Li elementlerinin temel özellikleri [9].

Karakteristik Özellikleri	Na	Li
Fiyat (karbonatlı bileşik)	0,07-0,37 € kg ⁻¹	4,11-4,49 € kg ⁻¹
Kapasite Yoğunluğu	1,16 A h g ⁻¹	3,86 A h g ⁻¹
Voltaj (SHE'ye karşı)	-2,7 V	-3,0 V
İyonik Yarıçap	0,98 Å	0,69 Å
Erime Noktası	97,7 °C	180,5 °C

Aynı kristal yapıya sahip LiCoO₂ ve NaCoO₂ katmanlı oksitleri için teorik tersinir kapasite karşılaştırıldığında sodyumlu yapının daha düşük olduğu görülmektedir. Fakat bir kobalt iyonunun (Co³⁺/Co⁴⁺) bir elektron redoksunun gerçekleştiği

varsayıldığında, elde edilen teorik kapasitenin LiCoO_2 için 274 mAh g^{-1} ve NaCoO_2 için 235 mAh g^{-1} olduğu hesaplanmıştır. Sonuç olarak, bu malzemeler karşılaştırıldığında tersinir kapasite yalnızca %14 oranında azalmıştır. Benzer şekilde, lityum metalinin hacimsel kapasitesi, sodyum metalinden daha büyüktür (Li atomu için $21,3 \text{ \AA}^3$ ve Na atomu için $39,3 \text{ \AA}^3$; $\Delta V = 18 \text{ \AA}^3$). Bu fark, metaller arasındaki molar hacim farkından kaynaklanmaktadır. Hacimsel kapasitedeki fark, LiCoO_2 ve NaCoO_2 bileşikleri ele alındığında çok daha küçük hale gelmektedir, çünkü LiCoO_2 ve NaCoO_2 bileşikleri arasındaki molar hacim farkı saf hallerine göre daha küçüktür (LiCoO_2 için $32,3 \text{ \AA}^3$ ve NaCoO_2 için $37,3 \text{ \AA}^3$; $\Delta V = 5$). Sonuç olarak iki metal arasındaki bu farkların, bileşikler yoluyla azaltılabileceği görülmektedir. Bu bilgiler eşliğinde gelecekte sodyum iyonlarına bağlı batarya teknolojisinin hayatımızda önemli bir yer kaplayacağı öngörülebilmektedir. Sodyum iyon bataryalar (SIB) ve lityum iyon bataryalar (LIB) bu çerçevede değerlendirildiğinde rekabet içerisinde görülebilmektedir [10].



Şekil 1.2. Katı ve sıvı elektrolitli bataryaların şematik olarak gösterimi.

Bununla birlikte, daha güvenli ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip piller için sürekli araştırma devam etmektedir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalar elektrolit malzemelerin yetersiz kaldığını ortaya koymuştur. Hali hazırda kullanılan organik sıvı elektrolitler, sınırlı bir elektrokimyasal pencereye sahiptir ve bazı önemli güvenlik sorunlarından muzdardır. Katı elektrolitlerin organik sıvı elektrolitlerin yerine kullanılması, yalnızca güvenlik sorunları hafifletmekle kalmaz, aynı zamanda, bataryalarda yüksek

enerji yoğunluğu elde etmek için Na metal anotların ve yüksek voltajlı katotların kullanılmasını da sağlayabilmektedir [11,12]. İnorganik seramikler ve organik katı polimer elektrolitler yaygın olarak kullanılan katı elektrolit malzemeleridir. NASICON gibi inorganik seramikler, yüksek iyonik iletkenlik ($>10^{-4}$ S cm⁻¹), yüksek Na⁺ transfer sayısı ($t \approx 1$), geniş bir elektrokimyasal aralık ($>5V$) ve yüksek termal kararlılık gibi birçok avantaja sahiptir. Bununla birlikte, seramik katı elektrolitleri kullanan katı hal bataryalar, seramik katı elektrolitler ve elektrot malzemeleri arasındaki zayıf ara yüzey iletkenliği nedeniyle her zaman düşük elektrokimyasal performans ve sınırlı çevrim ömrü göstermektedir [13].

Bu çalışmada geleneksel katı hal üretim yöntemiyle NASICON yapılı Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ seramik tozlarının üretimi gerçekleştirilecektir. Üretilen yapı, farklı sıcaklıklarda sinterlenerek elektrolit performansını test etmek amacıyla, çeşitli elektrokimyasal testlere tabi tutulacaktır. Üretilen elektrolit yapıları XRD, FE-SEM ile karakterize edilecektir. Üretilen elektrolitler pelet haline getirilerek empedans testleri yapılacaktır. Empedans ölçümleri sonucunda hangi yapının iyonik iletkenlik açısından daha iyi olduğu belirlenecektir. Belirlenen bu yapı oluşturulan bir hücrede kronoamperometre testlerine tabi tutularak, yapının elektrot ile oluşturduğu arayüzeyin kimyasal kararlılığı ölçülecektir.

BÖLÜM 2. SODYUM İYON PİLLER

2.1. Giriş

Sodyum iyon piller (SIB) ilk olarak 1980'lerden önce elektrokimyasal enerji depolaması için araştırılmıştır. Son on yılda SIB'lar yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Lityum iyon piller için kullanılan pek çok elektrot, sodyum iyon depolanabilmesi üzerine de test edilmiştir, ancak çevrim performansları, spesifik kapasiteleri ve hız kapasiteleri tatmin edici görülmemektedir. Bunun nedeni, sodyumun (0,98 Å) iyonik yarıçapının lityumdan (0,76 Å) daha büyük olmasıdır, bu nedenle sodyumun kinetik difüzyonu ve depolama mekanizması, lityum iyon pillerinkinden (LIB) farklıdır, Na⁺'unun interkalasyonunun, Li⁺'na kıyasla daha zor olması SIB'lar için katot materyalini bulmayı önemli bir problem haline getirmektedir.

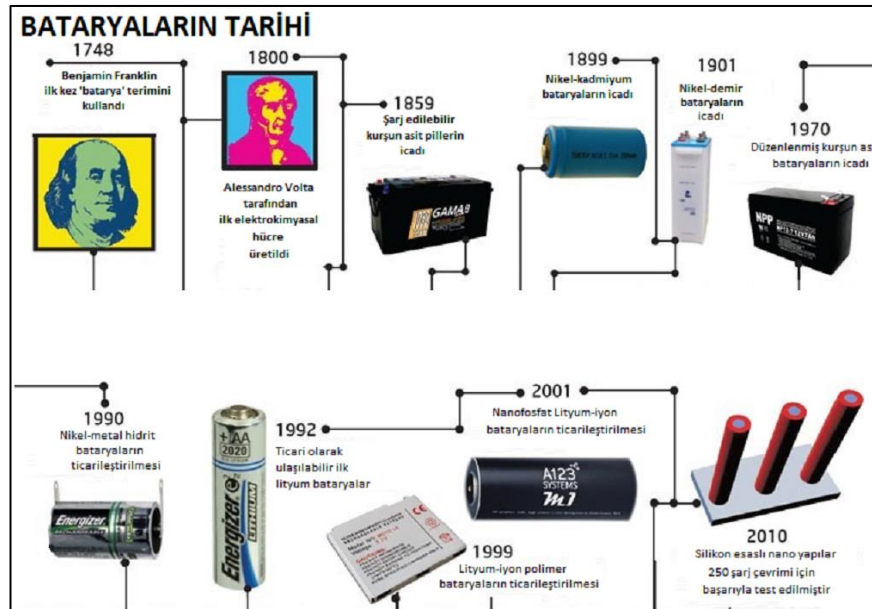
Anot materyalleri açısından değerlendirildiğinde, sodyum iyon bataryalar için sodyumun büyük iyon yarıçapından kaynaklanan iki ana zorluk göz önüne çıkmaktadır. Birincisi, dönüşüm reaksiyonlarının nispeten yüksek potansiyelerde meydana gelmesi, diğeri ise hacim genişlemesinin, lityum bazlı eşdeğerlerinden daha büyük olmasıdır. Genellikle, bunlar anot materyallerinde mekanik bozulmaya neden olmakta ve dolayısıyla kötü çevrim ömrüne sebep olmaktadır. Bu nedenle, SIB'lardan beklenenleri yerine getirebilmek adına yüksek enerji yoğunluğuna sahip yeni elektrot malzemeleri bulunmalıdır. Bulunan malzemelerin parçacık morfolojisini,, yapısını, boyutunu kontrol ederek bunlarla kompozit ve bileşikler oluşturup çeşitli stratejiler dahilinde elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek çok önemlidir. Bununla birlikte, bu kolay bir iş değildir, çünkü sodyum eşdeğeri elektrotların çoğu elektrokimyasal olarak aktif değildir; örneğin, silisyum sodyum depolayamamaktadır [14].

2.2. Tarihçe

Tarihsel olarak bataryaların gelişimi, 1745'te Hollanda'nın Leyden şehrinde, elektrik yükünü depolayabilen Leyden kavanozunun icat edilmesine kadar bağlanabilmektedir. Ewald George von Kleist, yüksek voltaj sağlamak için seri bağlanmış bir dizi Leyden kavanozu kullanmıştır. O andan itibaren, daha sıkı bağlanmış bir dizi benzer cihaz batarya olarak adlandırılmıştır. 1800'de, İtalyan fizik profesörü olan Volta, alternatif çinko ve bakır disklerin kartonla ayrıldığı ve tuzlu suya batırıldığı ilk sıvı elektrolit bataryayı üretti. Bundan sonraki 200 yılda, batarya teknolojisi hızla gelişmiştir. 1859'da, Fransız bir fizikçi olan Gaston Planté, ilk olarak şarj edilebilir kurşun-sülfürik asit pilini geliştirmiştir. 1899'da, Jungner nikel-kadmiyum bataryayı icat etmiş ve daha sonra 1901'de nikel-demir bataryalar ortaya çıkmıştır. Bunu izleyen 60 yıl içerisinde, birçok araştırmacı şarj edilebilir batarya çalışmaları üzerinde çalışmıştır. 1960'larda, Ford Motor Co.'daki araştırmacılar, yüksek sıcaklıkta çalışan Na-S pilleri geliştirdiler. 300 °C'de tutulan elektrotlar, enerji depolanması için iyon taşıma alanına yapılan incelemelere yol açan, seramik elektrolit (β -alümina) ile ayrılan sıvı sodyum ve kükürttür. Daha sonra, iki Japon şirketi olan NGK INSULATORS (NGK) ve Tokyo Electric Power Co. (TEPCO), sodyum sülfür pillerinin geliştirilmesinde birlikte çalışmışlar ve daha sonra NGK, nisan 2003'te bu pilleri ticari olarak büyük ölçekte üretmeye başlamıştır. Daha sonra, yüksek sıcaklıktaki Na-S pilleri, acil durum gücü, ve elektrik iletim, dağıtım sistemi desteği için uygulamalarına hızla geçilmiştir [15].

Li iyonlarının elektrokimyasal enerji depolama için yük taşıyıcı olarak düşünülmesi üzerine yapılan ilk çalışmalar 1970'lere dayanmaktadır. İlk olarak TiS_2 , elektrokimyasal lityum alaşımlaması ve oda sıcaklığında enerji depolama cihazları uygulanması için önerildi. Neredeyse aynı zamanda, TiS_2 'ün sodyum iyonlarını oldukça geri dönüşümlü bir şekilde alaşımlayabileceği ve bunun ortam sıcaklığında elektrokimyasal enerji depolaması için kullanılabileceği bildirilmiştir. 1980'de, katmanlı oksit yapıdaki bir lityum olan $LiCoO_2$, Goodenough tarafından lityum depolaması için pozitif elektrot malzemesi olarak geliştirilmiştir ve halen ticari lityum iyon pillerde yüksek enerjili pozitif elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu sıralarda, sodyum içeren katmanlı oksitlerin (Na_xCoO_2) sodyum iyonu depolanması

için pozitif elektrot olarak kullanılabilceği rapor edilmiştir. Bununla birlikte, takip eden 20 yılda, oda sıcaklığında sodyum iyon pillerle ilgili çalışmalar neredeyse askıya alınmış, ancak lityum iyon pilin (LIB) gelişimi, 1991 yılında Sony Co. tarafından ticari lityum iyon pillerin üretilmesiyle birlikte durmadan devam etmiştir.

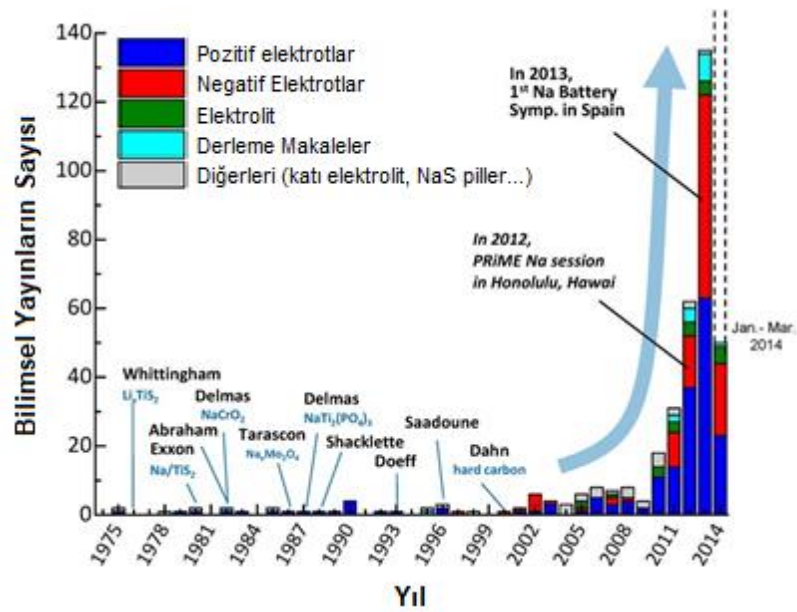


Şekil 2.1. Yüzyıllar boyunca bataryanın gelişimi [14].

Lityum iyon pillerin ticarileştirilmesinde üç önemli gelişme önemli rol oynadı: LiCoO_2 katotunun John Goodenough (1980) tarafından keşfi, grafit anotun Rachid Yazami (1982) tarafından keşfi ve Japonya'da Asahi Chemical tarafından üretilen şarj edilebilir lityum pil prototipi. Sonrasında Sony, 1991 yılında lityum iyon pili ticarileştirmiştir. Daha sonra, lityum iyon piller üzerine yapılan araştırmalar ilgi duyulan bir konu haline gelmiştir.

2000'li yılların başında, sodyum iyon piller (SIB'ler veya NIB'ler) ile ilgili araştırmalar tekrar araştırmacılar için dikkat çekici bir konu olmaya başlamıştır. Stevens ve Dahn, sert karbonun, çevrim ömrünün o zamanlar batarya uygulamaları için tatmin edici olmamasına rağmen, sodyum iyon depolaması için 300 mAh g^{-1} yüksek tersinir bir kapasite sağlayabileceğini bildirmiştir. Bu değer grafitik karbon kullanılan lityum pillerin kapasitesine oldukça yakındır. Sert karbon şimdi SIB'lar için umut vaat eden bir anot adayı olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır [16]. Oda

sıcaklığındaki sodyum iyon piller için NaFeO_2 'nin ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ redoks çiftine dayanarak) 2009 yılında sodyum iyonunun elektrokimyasal alaşımabilmesi için aktif olduğunun belirlenmesi önemli bir keşiftir [17]. Gelecek için yüksek enerjili ve uygun maliyetli SIB'ların geliştirilmesinde önemli bir rol oynayan $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{4+}$ redoks çiftinin kullanılmasıdır. SIB çalışmaları, Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi 2010 sonrası son yıllarda çarpıcı bir şekilde artmıştır.



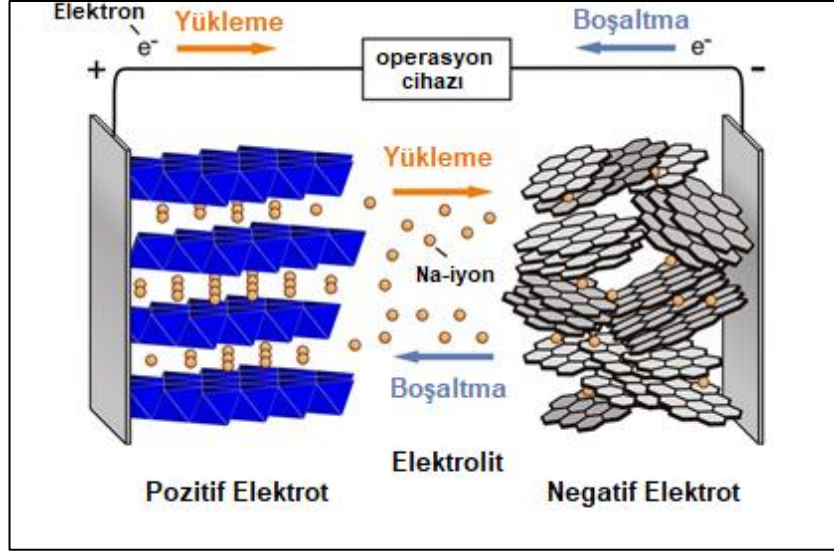
Şekil 2.2. Son 30 yılda enerji depolama sistemlerinde sodyumla ilgili yapılan araştırmalar [18].

Sodyum iyon bataryalar, enerji depolama sistemleri için büyük ölçekli bataryalara artan talep nedeniyle dünya çapında önemli bir araştırma konusudur. Büyük ölçekli uygulamalarda, fiyatlarının çok yüksek olması, dünyadaki lityum rezervinin eşit dağılmaması ve enerji tüketiminin artması gibi sebeplerle lityum iyon piller uygun görülmemektedir [19].

2.3. Sodyum Pillerin Çalışma Prensipleri

Sodyum iyon pillerin yapısı, anot (negatif elektrot), katot (pozitif elektrot), sodyum tuzlu elektrolit ve seperatör dahil olmak üzere lityum iyon pillerin yapısına oldukça benzerdir. Sodyum iyon pillerin temel çalışma prensipleri Şekil 2.3.'de gösterilmektedir.

Deşarj sırasında hücrede, elektronlar anottan serbest bırakılır, burada oksidasyon kimyasal reaksiyonlarına neden olur ve serbest kalan elektronlar dış devre yoluyla indirgeyici kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği katoda aktarılır. Şarj işlemi sırasında, elektronların izlediği yol tamamen tersinir olarak gerçekleşmektedir.



Şekil 2.3. Na-iyon bataryaların şematik gösterimi [18].

Na^+ anottan katoda yük taşıyıcı olarak görev yapmaktadır. Elektrolit, yüksek iyonik iletkenliğe ve düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir, elektronlar için bir yalıtkan olarak görev yapmakta ve katot ile anot arasındaki alkali iyonlarının taşınmasını sağlamaktadır. Separatör, doğrudan teması önlemek için katot ve anot arasına yerleştirilmiş ancak iyonların içinden serbestçe geçmesine izin veren fiziksel bir engeldir.

2.3.1. Genel termodinamik

Bir pil hücresinin içinde gerçekleşen işlemleri basitçe açıklamak gerekirse kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi şeklinde ifade edilebilmektedir. Bu sistemin düzgün çalışıp çalışmadığını belirlemede önemli bir rol oynayan tüm değişkenler iki parametre halinde incelenebilir. Bunlardan birisi çıkış potansiyeli (Volt) ve kapasite (mAh veya coulomb). Bu iki parametrenin nereden geldiğini

anlamak için teorik bir yaklaşım gerekmektedir. Genel bir kimyasal reaksiyonda, A ve B, C ürününe dönüşmektedir.



Bu eşitliği sağlayan itici güç, reaksiyonun standart Gibbs serbest enerjisidir. Diğer bir deyişle, aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi, ürünlerin oluşum standart Gibbs serbest enerjisi ile reaktanların oluşum standart Gibbs serbest enerjisi arasındaki fark bu itici güçtür [20].

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_f^\circ (\text{ürünler}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{reaktanlar}) \quad (2.2)$$

Eğer varsayılan A ve B katı ise reaksiyon gerçekleşebilmesi için aralarında bir temasın, dolayısıyla temas yüzeyinin bulunması şarttır. A ve B arasında doğrudan bir temas sağlanamadığı zaman, doğrudan bir fiziksel temas dışında, reaktanlar arasında bir tür süreklilik sağlayarak, reaksiyonların gerçekleşmesi sağlanabilir. Bu işlem bir elektrokimyasal reaksiyon olarak tasvir edilebilir ve sadece birkaç şart yerine getirildiğinde gerçekleşebilir. İyonik iletkenlik özelliklerine sahip ve elektronik olarak yalıtıcı olan bir elektrolit çözeltisi, A ve B arasındaki elektronik akışın devamlılığı garanti eden bir dış devre ve A ve B'nin elektronik olarak iletken olması bu şartlardan bazılarıdır. Bu şartlar sağlandığında A ve B arasında, galvanik zincire bağlı olarak bir akış olmaktadır. Bu durumda, A⁺ları elektrolit üzerinden ve negatif yüklü e⁻ dış devre üzerinden akmaya başlayacaktır. Elektronlar harici devre boyunca akarken, elektrik yükü hareketi Gibbs serbest enerjisine bağlı kimyasal itici güç tarafından dengelenmektedir. Böylece toplam reaksiyon, şarj edilebilen bataryalar için iki yarı elektrokimyasal reaksiyona veya redoks reaksiyonuyla açıklanabilmektedir.



Denklem 2.3 oksidasyon reaksiyonunu ve Denklem 2.4 indirgeme reaksiyonunu temsil etmektedir. Buradan yola çıkarak elektrostatik enerjiyi (ΔG), başka bir deyişle, sistem

tarafından yapılan elektrik iş miktarını hesaplamak mümkündür: Bu elektron akışına doğrudan bağlıdır.

$$\Delta G = -n.F.E \quad (2.5)$$

Burada F, Faraday sabitidir ve Coulomb cinsinden ölçülen, bir eşdeğer elektron tarafından taşınan yük miktarıdır (96485 C/eq). E, iki elektrot arasında ölçülen elektrokimyasal potansiyeldir. ΔG_r° standart sıcaklık ve basınç koşullarında bir sistem tarafından yapılan toplam iş olarak kabul edilebilir ve bu şekilde yazılabilir:

$$\Delta G_r^\circ = -n.F.E^\circ \quad (2.6)$$

E° standart elektromotor kuvveti (emf) veya hücrenin standart potansiyeli olarak adlandırılmaktadır. Geleneksel olarak yarı reaksiyonlar her zaman indirgeme reaksiyonu (2.4) olarak rapor edilmektedir ve elektrokimyasal potansiyel, işlemin kendiliğinden gerçekleşmesine göre pozitif veya negatif bir işaret almaktadır. Elektrot reaksiyonunda yer alan her redoks çifti, standart elektrokimyasal potansiyeli ile hücrenin teorik potansiyeline katkıda bulunmaktadır [21].

Şimdiye kadar ifade edilen tüm voltaj değerleri normal hidrojen elektroduna (NHE) göre yapılmaktadır. Denklem 2.6'dan elektrokimyasal bir işlemin entropisi gibi E° içeren diğer önemli termodinamik bulgular elde edilebilmektedir.

$$\Delta S = nF \cdot \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right) \quad (2.7)$$

2.3.2. Nerst eşitliği

Bu kısma kadar potnsiyel sabit bir değer olarak ele alınmıştır. Standart koşullardan sapma, Nernst denklemi ile ifade edilmektedir. Elektrokimyasal potansiyelin gerçek değeri, elektrokimyasal olarak aktif olan pil elemanlarındaki sıcaklık değişimlerinden ve faz bileşiminden gelen sapmayı da içermektedir. Bu sapma, elektrot potansiyelinin

bir referans elektroda (potansiyel olarak sabit kalan bir elektrot) göre ölçülmesiyle deneysel olarak belirlenebilmektedir.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (2.8)$$

Eğer Denklem 2.8 tekrar düzenlenirse

$$E = - \left(\frac{RT}{n_i F} \right) \ln \left[\frac{a_i(+)}{a_i(-)} \right] \quad (2.9)$$

Elde edilen bu son denklem Nerst denklemini vermektedir. Denklem bir referans elektroduna göre deneysel olarak ölçülen potansiyel ile hücre içindeki kimyasal bileşimdeki fark arasında bir korelasyon kurar veya bir başka deyişle kimyasal ve elektriksel güç arasındaki dönüşümü göstermektedir. Pratik hücrelerde, elektromotor kuvveti asla elektrot potansiyel farkına tam olarak eşit değildir. Nerst eşitliğinin ifade etmeye çalıştığı gerçek potansiyel değeri oluşturan sebepler, elektrolit içindeki iyon hareketliliği (Ohmic drop η_{IR}), elektrot içindeki iyon ve elektron hareketliliği (η_{el}), elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde şarj transferi (η_{ct}), elektronitten elektron sızıntısı olarak kabul edilebilir. Direnç yerine empedansı ele almak bu durumları açıklamak için daha doğru bir tercih olacaktır. Çünkü bu değer hücre içerisinde sabit değildir ve akım ile zamana bağlı olarak değişim gösterecektir. Böylece empedans (Z_e), gerilim ve akım olarak da adlandırılan, çalışma potansiyelinin anlık değişkenliklerini ifade etmektedir [22].

$$Z_e = \frac{\delta E}{\delta I_e} \quad (2.10)$$

2.4. Batarya Teknolojisiyle İlgili Önemli Terimler

Bataryaların kullanım alanları düşünüldüğünde her zaman aynı şekilde çalışmayacağı varsayılarak bazı özelliklerinin iyi kavranması gerekmektedir. Bu kısımda bataryaların

kullanım alanlarıyla ilişkili olan spesifik enerji, spesifik güç, spesifik kapasite ve çalışma voltajı gibi terimler incelenecektir.

2.4.1. Spesifik enerji, spesifik güç ve spesifik kapasite

İkincil bir bataryanın verimli ve güvenilir olmasına katkıda bulunan birkaç önemli pratik parametre vardır. Bunların arasında en kolay anlaşılan, kesinlikle spesifik kapasite (mAh g⁻¹) veya bir başka deyişle, elektrokimyasal olarak aktif madde kütlesi üzerinde normalize edilmiş toplam depolanma kapasitesidir. Bu, bir anot veya katot materyali tarafından teorik veya pratik olarak elde edilebilen sodyumlanmanın tanımlanmasında özel olarak kullanılan bir ölçüdür. Pilleri kullanıma göre sınıflandırırken kullanılan daha kapsamlı parametreler spesifik enerji (Wh kg⁻¹) ve spesifik güçtür (W kg⁻¹) [23].

$$SE = \frac{\int E dq}{m} \quad (2.11)$$

Bu ifade bataryanın kalite faktörünü ortaya koymaktadır. Hücre potansiyeline göre batarya kalitesi üç sınıfa ayrılabilir. Yüksek kaliteli enerji (3,5-5,5 V), orta kaliteli enerji (1,5-3,5 V), düşük kaliteli enerji (0,5-1,5 V) olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Bahsedilmesi gereken, E'nin Denklem 2.11'de görüldüğü gibi, SOC durumunda kinetik parametrelere bağlı olarak değişebileceğidir. Hücrenin kendine özgü özelliklerini ortaya koymak ve farklı kullanımlara uygunluğunu belirtmek için spesifik enerjiye ve güce alternatif değerler kullanılabilir. Enerji yoğunluğu (Wh dm⁻³) ve güç yoğunluğu (W dm⁻³), hacime bağlı değer ifade ettiklerinden önemlidir. Örneğin enerji yoğunluğu, hücre geometrisine ve gövde hacmine ciddi derecede bağlıdır. Bu nedenle minyatürleştirme, taşınabilir elektroniklerde olduğu gibi pillerde de dikkat edilmesi gereken bir özelliktir.

Spesifik enerji için olduğu kadar spesifik kapasite için de teorik olarak elde edilebilecek değerler ölçülmelidir. Bu miktar maksimum teorik spesifik enerji olarak adlandırılır ve elektrotta gerçekleşen reaksiyon tipine, stokiyometriye ve bileşik molar ağırlığa göre değişmektedir. Reaksiyonun gerçekleştiği elektrotun mol değeri 'x',

elektriksel kuvveti 'E' kabul edilirse; reaktiflerin molar ağırlıklarının toplamı W_t alındığında KJ kg^{-1} cinsinden ölçülen maksimum teorik spesifik enerji Denklem 2.12'de gösterilmiştir.

$$SE = \left(\frac{x \times E}{W_t} \right) \times F \quad (2.12)$$

Maksimum teorik spesifik enerjinin değeri Wh kg^{-1} (0.000278 ile çarpılarak) olarak da ifade edilebilir ve aynı zamanda sistem için maksimum teorik enerji yoğunluğu değerini (Wh dm^{-3} cinsinden) normalleştirilmesi için modifiye edilebilmektedir. Teorik spesifik kapasite genellikle bir bileşiğin depolama kapasitesini belirlemek için kullanılmaktadır. Genellikle mAh g^{-1} olarak ifade edilir, maksimum teorik spesifik enerjiyle aynı şekilde yarı hücre reaksiyonundan başlanarak hesaplanmaktadır.

$$SC = \frac{e \times F \times 0,000278}{W} \quad (2.13)$$

Bu teorik değer, proses verimliliğini ölçmek için spesifik kapasiteyi belirlemede kullanılmaktadır. Pratik olarak konuşursak, elektrot mekanizmasının tersinirliğine bağlı olarak, her bir şarj / deşarj döngüsünde kapasitenin belirli bir miktarı kaybedilebilir. Yarım hücreli sistemlerde veya tam hücrede anot veya katot malzemesinin araştırılmasından bağımsız olarak, elektrot işleminin tersinirliğini değerlendirmek için yararlı bir parametre olan Kulombik verimlilik (CE), şöyle hesaplanır:

$$CE = \frac{Q (\text{deşarj})}{Q (\text{şarj})} \times 100 \quad (2.14)$$

Her döngüden sonra geri kazanılmayan kapasite, tersinir olmayan kapasite olarak ele alınır ve daha önce açıklandığı gibi parazitik reaksiyonlara ve yüzey mekanizmalarına son derece bağlıdır.

2.4.2. Açık devre potansiyeli (OCV) ve çalışma potansiyeli

Açık devre potansiyeli (OCV), harici devre üzerinden net bir şarj akışı olmadığında ölçülen voltajdır. Matematiksel olarak katotun teorik potansiyeli ile anotun teorik potansiyeli arasındaki farkla açıklanabilir. Başka bir deyişle, katot ve anotun Fermi enerji seviyeleri arasındaki fark ($OCV = (\mu_C - \mu_A)/e$) elektronik yük üzerinden tanımlanmıştır. Teorik potansiyel, daha önce belirtildiği gibi elektrokimyasal olarak aktif olan anot ve katot arasındaki termodinamik miktardır ve Nernst denklemiyle açıklanmaktadır. OCV, elektrolit çözeltinin içinde ohmik düşüş (IR) meydana geldiğinden çalışma potansiyelini karşılamamaktadır.

Elektrolit empedansı ihmal edilemez seviyeye geldiğinde veya diğer yük transfer sınırlayıcı faktörler ortaya çıktığında, çalışma potansiyeli ile OCV arasında önemli bir tutarsızlık ortaya çıkacaktır. Bazı durumlarda, OCV durumunda bile, kendiliğinden deşarj olma süreci tetiklenebilmektedir. Bu etki, elektrolit çözeltisi içindeki elektronik yük sızıntısından kaynaklanıyor olabilir. Hiçbir yük uygulanmasa bile, belli bir süre boyunca depolanan yükün bir miktarını kendiliğinden deşarj olabilmektedir ve bir lityum-iyon ticari hücre için bu değer in oda sıcaklığında bir ayda yaklaşık %1-2 olduğu kabul edilmektedir.. Teorik olarak OCV'nin karşıtı kısa devre olarak görülmektedir. Kısa devre, akımın elektriksel empedansın olmadığı (veya çok düşük olduğu) ve istenmeyen bir yol boyunca serbestçe hareket etmesi durumunda gerçekleşmektedir [24].

2.4.3. C-Hızı (Şarj etme hızı)

C hızı, bir pilin teorik spesifik kapasitesine göre şarj veya deşarj hızını ifade eden, akım veya akım yoğunluğuna alternatif olan bir terimdir. Örneğin, %100 kulombik verimlilik olduğunu varsayarsak, 1 Ah'lik bir batarya için, C hızı 1A ve 1 saatlik şarj/deşarj işlemine karşılık gelmektedir. 0,5 C'lik bir şarj oranı, 0,5A'e eşit olacaktır ve tamamen işlemin gerçekleşmesi için 2 saate ihtiyaç duyarken, 2C'lik bir şarj hızı, yani 2A'e eşit olup, 30 dakikaya ihtiyaç duyacaktır [25].

2.5. Katı Hal Sodyum İyon Piller

Katı hal pillerinin geliştirilmesi, 1950'lerde, α -AgI'nin ortam sıcaklığında hızlı iyonik iletme sahip olduğunun keşfedilmesiyle başlamıştır [26]. Her ne kadar bu bulguya dayanarak gümüş halojenürlü birkaç katı hal pili önerilmiş olsa da, pratik kullanıma sokulan ilk katı hal pili bir lityum sistemi olmuştur [27]. 1972 yılında bir hastaya takılan kalp pili yalnızca ticari olarak satılan ilk katı hal pil değil, aynı zamanda pratik kullanımdaki ilk lityum pil olmuştur [28]. Bu pil çok özel bir pildir. Pilin geliştiricisi, pilin, bir arabayı, cep telefonunu ya da el fenerini çalıştıramayacağını söylemiştir. Ancak, o kadar güvenilir ki kalp pilini çalışması için hastaya takılabilmektedir. Bu gelişimden neredeyse yarım yüzyıl sonra, katı piller yeni yeni yüksek performans elde edebilmişlerdir [29].

Katı hal pillerinin araştırılmasını başlatan sebepler, paketlenmiş ve vakumlanmış bataryalarda oluşan sıvı elektrolit sızıntısı, sıvı elektrolitlerin batarya içerisinde buharlaşması, düşük sıcaklıklarda faz geçişlerinin olmaması ve katı pillerde minyatürleştirmenin kolaylığı ile çok şekilli yapıların elde edilebilmesi olarak gösterilebilmektedir [30]. Öte yandan, katı hal pillerin farklı ve dikkat çekici özellikleri günümüzde araştırılmaya devam etmesini sağlamaktadır [31].

Bu özelliklerin en başında katı hal pillerinin güvenilir olması gelmektedir. Katı hal pillerinin araştırılmasına yön veren en büyük konu, lityum iyon pillerin kusurlarının ve güvenlik zaaflarının ortaya çıkmasıdır. Bu piller küçük boyutlarda değerlendirildiğinde, organik çözücülü elektrolitler kullandıkları için, hiçbir zaman güvenlik sorunu yaşamadılar. Fakat, güvenlik konusu büyük ölçekli pillerde daha ön plana çıkmış görünmektedir. Bunun sebebi artan pil boyutunun içerdiği yanıcı elektrolit miktarını artırması ve ısının uzaklaştırılmasının zorlaşmasıdır. Lityum iyon piller taşınabilir elektroniklerde kullanılabilmesine rağmen, düşük karbon kullanımı yasasına uymak için araçlarda, akıllı şebekelerde ve benzer yapılarda büyük ölçekli pillerin kullanılması elzemdir. Bu nedenle, katı elektrolitlerin yanmaz elektrolite sahip olması güvenlik sorunlarına temel bir çözüm sunmaktadır.

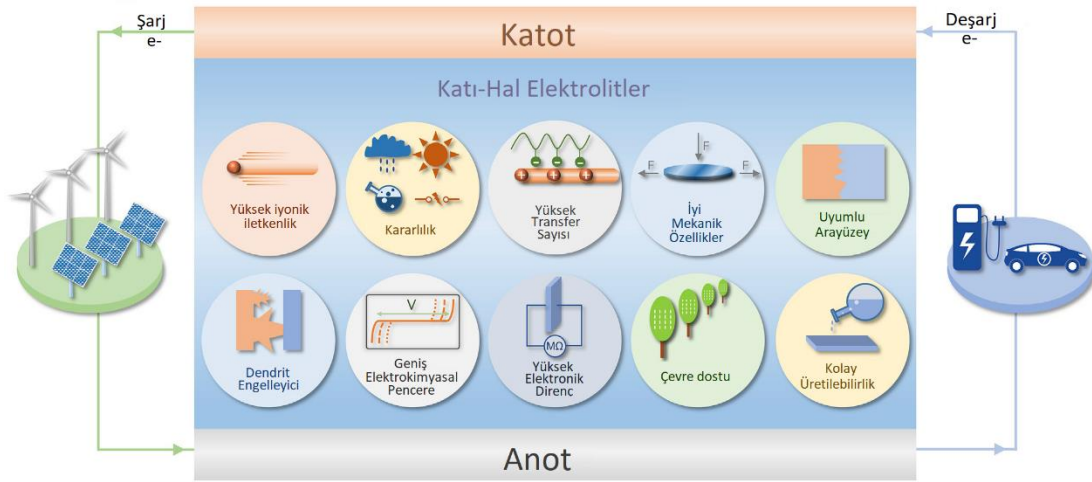
Mevcut pillerin dayanıklılığı, büyük ölçekli pillerin gereksinimlerini karşılamak için yeterli değildir. Örneğin, birkaç yıl dayanım ömrüne sahip olan telefon bataryaları yeterli olurken, araçlarda kullanılan bataryalar için daha uzun kullanım ömrü gerekmektedir. Bir bataryanın dayanımını etkileyen en önemli faktörlerden biri, elektrolitin ayrışmasıdır. Alkali iyon piller, yüksek enerji depolayabilmek için yüksek bir hücre voltajı meydana getirmekte ve bu durum elektrolitin elektrokimyasal olarak ayrışmasına sebep olmaktadır. Katı elektrolitler ise yan reaksiyonları baskılayarak bataryalara yüksek dayanıklılık sağlamaktadır. Katı elektrolitle oluşturulan bir pil hücresinde, oda sıcaklığında yalnızca lityum veya sodyum iyonları katı elektrolitler içerisinde hareket etmektedir. Elektrot yüzeyinde yük transferine maruz kalan başka bir tür ve difüze olan başka bir atom veya iyon olmadığından, katı hal piller yüksek dayanıklılık sağlamaktadır [32].

Enerji yoğunluğu katı hal bataryaların sağladığı diğer avantajlar arasında gösterilebilir. İlk bakışta katı elektrolitlerin kullanılmasının enerji yoğunluğunu artırması garip gelebilir, çünkü enerjiyi depolayan malzemeler aktif malzemelerdir. Bununla birlikte, katı elektrolitler enerji yoğunluğunu arttırabilecek bazı önemli özelliklere sahiptir. Bunlardan bir tanesi teorik enerji yoğunluğu yüksek olan ancak sıvı elektrolitler içerisinde stabil bir biçimde çalışmayan elektrot malzemelerinin kullanılabilmesine olanak sağlamasıdır (örneğin; $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, 5V vs. Li^+/Li) [33]. Yani katı elektrolitler, geniş bir potansiyel aralığında kinetik olarak kararlı olduklarından, katı elektrolitlerde yüksek voltajlı katotların kullanılması mümkün görünmektedir. Ek olarak, katı elektrolitlerin büyük ölçekli batarya sistemlerinde modül yapısını basitleştirmesi beklenmektedir. Örneğin, araçlar için batarya modülleri yüksek voltaj üretmelidir. Sıvı elektrolitler kullanıldığında, ihtiyaç duyulan yüksek voltajı üretmek için onlarca hücre seri bağlanmalıdır [34,35]. Öte yandan, katı bir sistemde seri bağlantıya sadece bipolar elektrotlar ve elektrolit katmanları kullanılarak, tek bir pil kutusu içinde ulaşılabilir. Böylece pilin ağırlığının ve hacminin azaltılmasını sağlayarak, gravimetrik olarak hacimsel enerji yoğunluğunu arttırmaktadır. Ayrıca, sıvı elektrolit kullanılan pilleri aşırı ısınmadan korumak için soğutma sistemi gereklidir. Katı hal pillerinde, soğutma sistemini elimine edebilir veya hacimsel olarak azaltılabilir olduğundan da ayrıca bir avantaj sağlayacaktır [36].

Katı hal pillerinin en ciddi açığı düşük güç yoğunluğu olarak kabul edilmektedir. İyonların yanı sıra anyonlar da sıvı elektrolitler içerisinde hareketli olduğundan, bataryanın yüksek akım yoğunluğunda çalışması difüzyon sınırlamasına yol açmaktadır [37,38]. Buna karşın, katı hal pillerin böyle bir duruma ulaşması pek mümkün değildir, çünkü katı elektrolitlerdeki negatif yük kendi çalışma alanında sabitlenmiş durumdadır. Aynı zamanda sıvı elektrolit kullanımı sırasında elektrot yüzeyinde oluşan ara katman elektrot reaksiyonlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Katı hal pilleri bu sınırlama işlemlerinden arındırılmış olduğundan, sıvı sistemlerden daha yüksek akım boşaltma potansiyeline sahiptirler [39,40]. Elbette, sıvı sistemlerle karşılaştırılabilir iyonik iletkenlikler sergileyen katı elektrolitler ortaya konmadan katı elektrolitlerin kullanımı yaygınlaşmayacaktır [41]. Katı elektrolitlerin, mevcut lityum iyon bataryalarla karşılaştırılabilir güç yoğunlukları sağlayabilmesi için 10^{-3} S cm^{-1} 'den daha yüksek bir iyonik iletkenliğe sahip olması gerektiği sonucuna varılabilmektedir. Katı elektrolitlerde bu değer elde edilmesi, katı hal pillerinin geliştirilmesinde önemlidir [42].

BÖLÜM 3. KATI ELEKTROLİT

Elektrolit, şarj sırasında iyonların katottan anota ve deşarj sırasında da anottan katota taşınmasını sağlayan bir katalizördür. Bu sayede bataryaların iletken olmasını ve kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmesini sağlamaktadır. İyonlar, elektron almış veya vermiş yüklü atomlardır. Bir bataryanın elektroliti, çözülebilir tuzlardan, asitlerden, sıvı çözeltilerden, jellerden ve kuru formlardan oluşabilmektedir. Elektrolit aynı zamanda, katı hal bataryalarında kullanılan polimer, katı seramik veya erimiş tuz olabilmektedir [43].



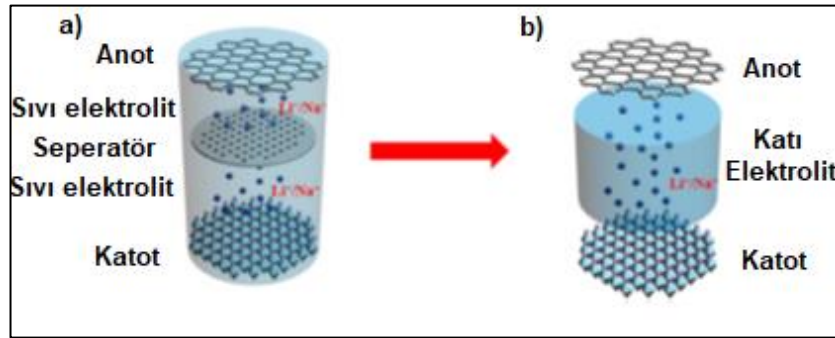
Şekil 3.1. Katı elektrolitlerin özellikleri [44].

Li iyon ve Na iyon pillerde, elektrolit seçimi batarya performansı açısından çok önemlidir. Hücre voltajı 1,23 V’u aştığı için sulu elektrolitler, çalışma voltajını önemli ölçüde azaltmadan kullanılamamaktadır. Tipik olarak elektrolit, LiPF_6 ile birlikte kullanılan etilen karbonat (EC) veya dimetil karbonat (DMC) gibi bir alkil karbonattır. Bu malzemeler sadece 1,5 V’a kadar kararlı yapıdadır ve bunun üstünde, yüzeyi kısmen pasifleştiren bir SEI tabakası oluşturmaktadır [45]. Ayrıca, deşarj sırasında katotlar tarafından oksitlenebilmektedirler. Bu sorun özellikle yüksek voltajlı katotları

(örneğin LiNiO_2) engelleyen bir sorundur ve bu nedenle organik elektrolitlerin kullanımını güvenli çalışma voltajına bir üst sınır koymaktadır. Sodyum iyon piller incelendiğinde de benzer problemler görülmektedir.

Elektrolitlerin reaktivitesinin fazla olması pil performansı açısından olumlu olsa da bu durum bir güvenlik sorunu olabilmektedir. Sıvı elektrolit içeren geleneksel pil hücresi ve katı hal pillerinin şematik gösterimi Şekil 3.2.'de verilmiştir. Burada görüldüğü üzere iki hücre arasındaki temel fark elektrolit malzemesinden kaynaklanmaktadır. Sıvı elektrolitler genelde organik çözücülerden oluşurken yaygın kullanılan katı elektrolitler inorganik seramik/camlardan oluşmaktadır.

Organik çözücüler yanıcıdır ve oksitleyici bir maddeye (katot) yakınlıkları termal kaçaklara yol açabilmektedir. Bu durum aşırı durumlarda yangın veya patlamaya neden olabilmektedir. Bu tehlike yıllar içerisinde etkili bir şekilde azaltılmış olsa da, yıllar içinde meydana gelen bazı olaylar ürün geri çağırılmalarına bile neden olmuştur [46].



Şekil 3.2. (a) sıvı elektrolit içeren geleneksel pil hücresinin ve (b) katı hal pillerinin şematik diyagramı [47].

Katı elektrolitler bu sınırlamaların bazıları için bir çözüm olarak önerilmektedir. Katı elektrolitler, iyonların kendi katı fazlarında hareket etmesine imkan sağlayarak elektrik iletimini sağlayan bir malzeme sınıfıdır. Metaller ve yarı iletkenler gibi katı hal elektroniği iletkenlerinin aksine katı elektrolitler, ortam sıcaklığında sıvı elektrolitlere, elektrolitik çözeltilere benzer şekilde iyonların (anyonlar veya katyonlar) hareketi ile elektrik iletimini sağlamaktadır. Katı elektrolitlere hızlı iyonik iletkenler (FIC) veya süperiyonik iletkenler de denmektedir [48]. Bu özellikleriyle katı

elektrolitler pillerde ve benzer enerji depolama sistemlerinde kullanılabilir olduğunu göstermektedir [49].

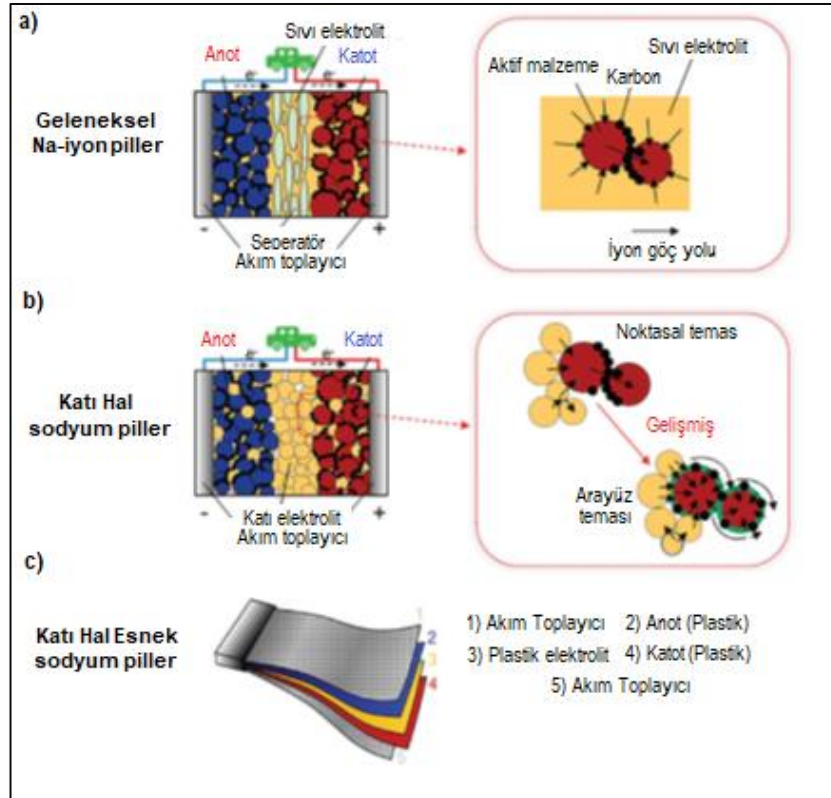
Yıllar boyunca, katı fazda süper iyonik iletkenlik sergileyen, kristalimsi, polikristal, seramik, cam, polimer yapıda malzemeler araştırılmıştır. Genel olarak katı bir elektrolitin sahip olması gereken özellikler, yüksek iyonik iletkenlik ($\geq 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, ihmal edilebilir elektronik iletkenlik ($\leq \%0,01 \times$ iyonik iletkenlik) ve düşük aktivasyon enerjisidir ($\leq 1 \text{ eV}$, iyonların kolay taşınması için) [50,51]. Bunun yanı sıra iyonlar elektrolitin içerisinde hareket edebilir olmalı ve aynı zamanda iyonların hareket edebilmesi için eşdeğer aktivasyon enerjisine sahip çok sayıda boş alan elektrolitler içerisinde bulunmalıdır. Aynı zamanda, anyon çalışma alanı polarize edilebilir olmalı ve istenilen elektrokimyasal cihaz veya uygulamanın anot ve katodu ile fiziksel ve kimyasal olarak uyumlu olmalıdır.

Na iyon katı elektrolitlerinin geçmişi Li-iyon katı elektrolitlerden çok daha önceye dayanmaktadır. İlk olarak iyon iletimini sağlayan tabakalı yapıdaki β -alümina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) sodyum sülfür (Na-S) piller için hazırlanmıştır [52–55]. Sodyum iyonlarının iletimi β - Al_2O_3 'nın iki boyutlu (2B) düzlemleriyle sınırlandırıldığından, iyonların daha hızlı taşınabilmesi için 3B NASICON malzemeler daha sonraki zamanlarda ortaya çıkmıştır [56,57].

Aynı zamanda, sülfürlerin oksitlerden daha yüksek iyonik iletkenlik gösterdikleri bazı çalışmalar ile gözlenmiştir [58,59]. Ortaya çıkarılan bu inorganik katı elektrolitlerin yanı sıra, polimer elektrolitler de tüm katı hal sodyum pilleri için geliştirilmiştir [60,61].

Şimdiye kadar inorganik katı elektrolitler ve polimer elektrolitler, katı hal pillerin güvenliğini ve elektrokimyasal performansını arttırmak için öncül katı elektrolitler olarak görünmektedir. İyon transferi piller için hayati olduğundan, yüksek iyonik iletkenlik katı elektrolitleri değerlendirmek için önemli bir parametredir [62,63].

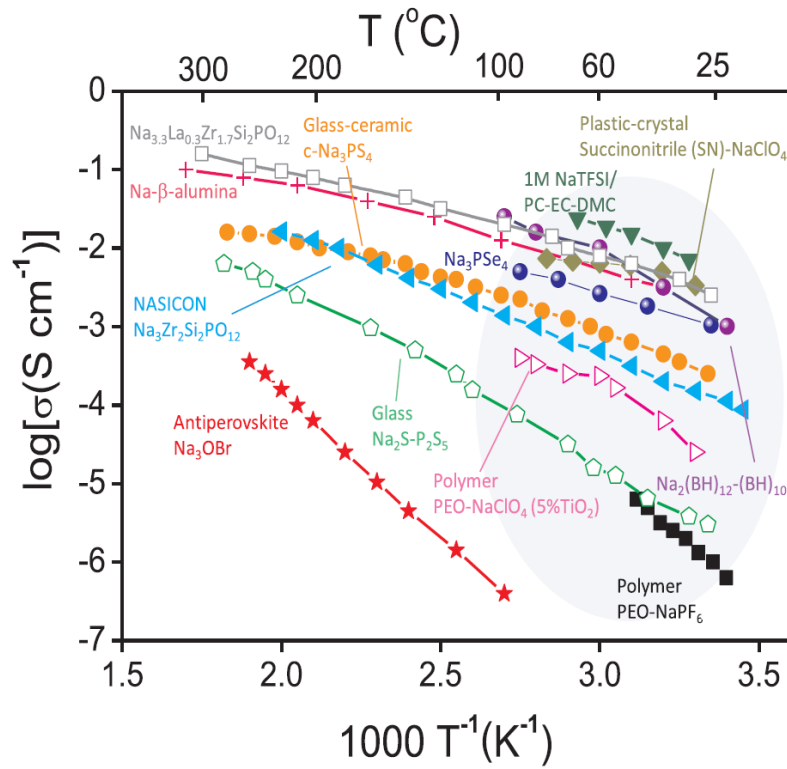
Ek olarak, kimyasal ve elektrokimyasal stabilitesi, elektrotlara uyumlu olması ve termal stabilitesi, katı elektrolitlerin katı hal pillerinde kullanılmasını sağlayacak önemli özelliklerindedir. Şekil 3.3.'de organik sıvı elektrolit, inorganik katı elektrolit ve esnek polimer elektrolit kullanan sodyum pillerin şematığı görülmektedir.



Şekil 3.3. Sodyum iyon pillerin, (a) organik sıvı elektrolitler, (b) inorganik katı elektrolitler ve (c) esnek polimer/plastik elektrolitler ile şematik gösterimleri [64].

β - Al_2O_3 , NASICON, sülfidler ve polimerler gibi tipik sodyum iyon katı elektrolitlerinin iyonik iletkenlikleri, Şekil 3.4.'de sunulmaktadır. Sırasıyla sülfidler (Na_3PS_4), NASICON, sodyum borohidrid ve β - Al_2O_3 gibi inorganik elektrolitlerin oda sıcaklığında nispeten yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir. İyonik iletkenlik düzeyleri malzemelerin iyon taşıma mekanizmaları tarafından belirlendiğinden, hızlı iyon iletimi sağlayacak malzeme tasarımı için bu mekanizmaların anlaşılması kritik öneme sahiptir. Lityum iyon katı elektrolitlerine benzer şekilde kristal inorganik elektrolitlerde, iyonik iletim genellikle mobil iyonların ve boşlukların (hareketsiz iyonların) konsantrasyonlarına ve bunların aralarındaki nispi boyut farkına dayanmaktadır. Daha hareketli iyonlar, açık yapıdaki bağlı

boşluklar ve uygun boyuttaki iyon/boşluk oranı, β - Al_2O_3 ve NASICON'da gösterilen miktarda yüksek iyonik iletkenlik elde etmek için çok önemlidir. Ayrıca, anyon latisindeki boyut artışı yüksek iletkenlik sağlamaktadır. Çünkü boyut artışı, göç kanallarını genişletmekte ve hareketli iyonlar ve yapısal katyonlar arasındaki etkileşimin azalmasını sağlamaktadır [65,66]. Ayrıca, polimer elektrolitlerde, iyon taşınması polimer zincirlerinin bölgesel hareketleriyle ilgilidir. Bu hareketler iyonlara hareket edebilecek boş alan yaratmaktadır [67,68].



Şekil 3.4. Sıcaklığa bağlı olarak sodyum katı elektrolitlerinin iyonik iletkenliği [69].

Katı elektrolitlerin elektrokimyasal ve kimyasal kararlılıkları tüm katı hal sodyum piller için göz önünde bulundurulması gereken önemli faktörlerdendir. Bataryaların elektrokimyasal kararlılıkları, uzun çevrim sırasında elektrot ile elektrolit arayüzeyi arasındaki ilişkiye, elektrolitin geniş bir voltaj aralığında elektrokimyasal olarak kararlılığına ve elektrolit çeşitlerine bağlıdır. Bununla birlikte, geniş yüzey alanına sahip temas arayüzeyi bulunan ve elektrotla uyumluluk gösteren elektrolitler, batarya performansını artırmak için en önemli faktörlerdendir [69].

Katı elektrolitler genellikle yapısına göre sınıflandırılabilir. Yapısına göre sınıflandırılan katı elektrolitler genel çerçevede üç başlık altında incelenmektedir. Bunlar, organik polimer katı elektrolitler, inorganik katı elektrolitler ve kompozit elektrolitlerdir.

3.1. Organik Polimer Katı Elektrolitler

Organik polimer elektrolitler yüksek esnekliğe sahip olmaları, elektrot ile elektrolit temasını kolayca oluşturma kabiliyetleri ve basit işlenebilirlikleri gibi birkaç önemli avantaja sahiptir [67,70,71]. İki tip polimer katı elektrolit vardır. Bunlar, jel polimer katı elektrolit ve solvent içermeyen katı polimer elektrolittir. Birincisi, daha zayıf mekanik özellikler sergilemekte ancak daha yüksek iyonik iletkenlik göstermektedir, ikincisi ise mekanik olarak daha güçlüdür ve serbest hal elektrolit membranlarına hazırlanabilmektedir. İyon iletim mekanizması göz önüne alındığında, birincisi sıvı elektrolite benzemektedir, ikinci elektrolitte, sodyum tuzları polimer taşıyıcıda çözülmekte ve sonrasında sodyum iyonları polimer taşıyıcıların içinde polimer zincirlerinin bölgesel hareketi ile taşınmaktadır [72–74].

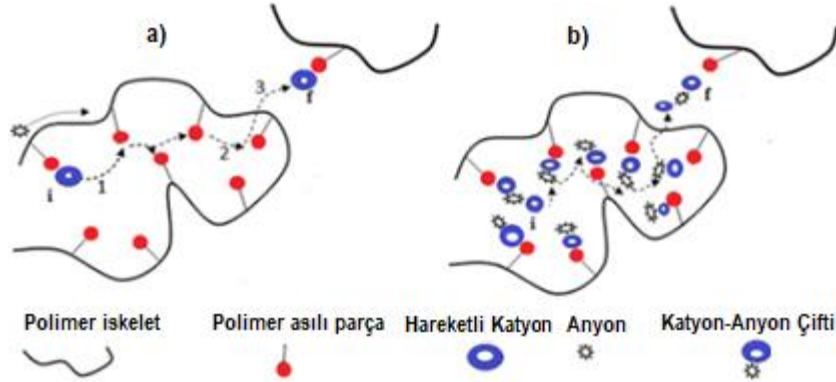
Şekil 3.5.'de katı polimer elektrolitlerde iyon taşınımının temelinin gösterilmektedir. Düşük tuz konsantrasyonunda, iyon iletimin polimer bölgesel hareketleri belirler, oysa yüksek tuz konsantrasyonunda, hareketli iyonlar polimer bağları içinde kendiliğinden dağılabilmektedir. Arrhenius tipi termik olarak aktive edilmiş bir iletim sağlayan inorganik katı elektrolit materyallerinin aksine, polimer bazlı katı elektrolitlerde genellikle sıcaklığa bağlı iletkenliği analiz etmek için basit bir Vogel-Tammann-Fulcher modeli kullanılmaktadır.

3.1.1. Jel polimer katı elektrolit

Jel polimer katı elektrolit, sıvı elektrolit çözeltilerinin (propilen karbonat, PC veya etilen karbonat içinde çözülmüş sodyum tuzları, EC) polimer matrisine dahil edilmesiyle oluşturulur ve jel matris, sıvı çözücünün güvenilirliğini artırır. Jel polimer matrisinde tutulan sıvı çözücü iyon taşınmasını kolaylaştırır. Bu nedenle jel

polimer katı elektrolitin iyonik iletkenliği oldukça çekicidir ($\sim 10^{-3}$ S cm^{-1} , oda sıcaklığında) [75].

Harici elektrik kaynağı altında yalnızca bir tür mobil iyonun taşınabildiği inorganik katı elektrolitten farklı olarak jel polimer katı elektrolitlerde, sodyum iyonları dışındaki iyonlar da hareketli olabilir ve akım bu şekilde iletilir. Bazı jel polimer katı elektrolitlerde, sodyum iyon iletimi, toplam iyon iletiminin sadece yüzde bir ikisi olabilmektedir. Jel polimer katı elektrolitlerde spesifik sodyum iyon iletimini tarif etmek için sodyum iyonları tarafından taşınan akımın miktarı üzerine çalışılmaktadır.



Şekil 3.5. Çözücü içermeyen polimer katı elektrolitte iyon iletiminin şematik gösterimi: (a) düşük tuz konsantrasyonlu ve (b) yüksek tuz konsantrasyonlu [76].

3.1.2. Çözücü içermeyen polimer katı elektrolit

Çözücü içermeyen polimer katı elektrolitte, sodyum tuzları sıvı çözücüler yerine polimer zincirleri (örneğin sıralı oksietilen grubu: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ve kutupsal gruplar: $-\text{O}-$, $-\text{H}-$, $-\text{C}-\text{H}-$) içerisinde dağıtılmaktadır. Bu yapı organik çözücülerin problemlerinden olan sızıntı ve buharlaşma sorununu çözmektedir. Sodyum iyonları çözücü içermeyen polimer katı elektrolitlerde polimer zincirlerinin bölgesel hareketi ile taşınırlar ve iletim mekanizması polimer zincirlerinin gevşemesi ile birlikte iyonların atlaması ile ilişkilidir, bu nedenle iletim mobil yüklü taşıyıcıların miktarına ve sıcaklığına büyük ölçüde bağlıdır [72,76].

Jel polimer katı elektrolitler ile karşılaştırıldığında, çözücü içermeyen polimer katı elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin çok daha düşük olduğu (oda sıcaklığında sadece

$10^{-9}\sim 10^{-6}$ S cm^{-1}), ancak iyonik iletkenliğin sıcaklığa bağlı olarak arttığı görülmektedir (80 °C üzerinde $10^{-4}\sim 10^{-3}$ S cm^{-1}). Ayrıca, polimerik taşıyıcının amorf fazının hızlı iyon iletimini kolaylaştırabildiği, yani amorfite derecesi arttıkça çözücü içermeyen polimer katı elektrolitte iyonik iletkenliğin daha yüksek olduğu bulunmuştur.

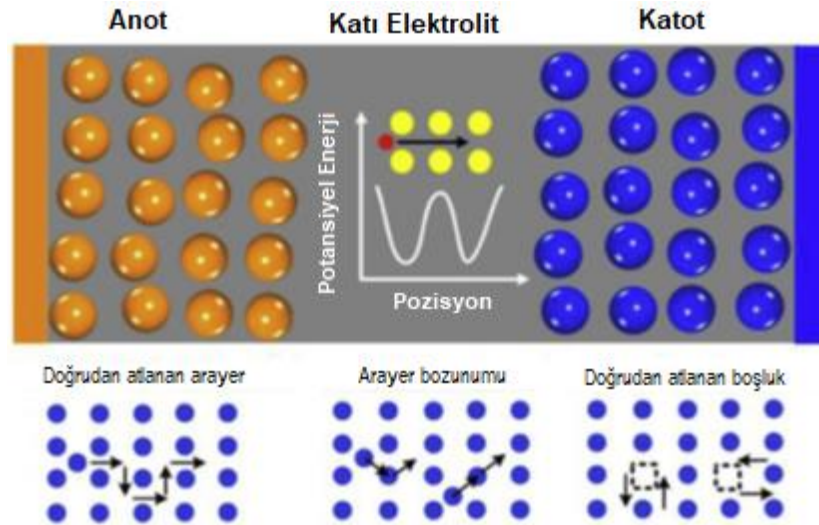
3.2. Kompozit Katı Elektrolitler

Kompozit katı elektrolitleri oluşturmak için pasif seramik dolgu maddelerinin yanı sıra (örneğin SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , BaTiO_3), aktif seramik dolgu maddeleri de (örneğin NASICON tipi seramik dolgu maddeleri), polimer yapılar ile birlikte kullanılmaktadır. Hem inorganik seramik katı elektrolitlerin, hem de organik polimer katı elektrolitlerin, iyonik iletkenlik, mekanik özellikler, yüksek kimyasal ve termal kararlılık avantajlarından yararlanılarak kompozit katı elektrolitlerde de bu avantajlar kolaylıkla elde edilebilmektedir [78,79]. PEO bazlı polimerik membranlara, nano boyutlu seramik partiküllerin (TiO_2 ve Al_2O_3) eklenmesiyle, yapının Young modülünün ve akma noktasının yükseldiği görülmüştür [80]. PEO-NASICON kompozitlerin 150 °C'ye kadar bile esnekliğini yitirmediği ve termal olarak stabil olduğu gözlemlenmiştir [70].

Kompozit katı elektrolitlerde iyon iletimi çok karmaşıktır. Seramik içermeyen polimer katı elektrolitlerle karşılaştırıldığında, iyon hareketi, seramik dolgu maddelerinin eklenmesi ile daha da kolaylaştırılabilmiştir. Hareketli iyonlar hem aktif seramik dolgu maddeleri içinde hem de seramik-polimer arayüzeyleri içinde taşınabilmektedir. Bu sistem polimer yapıları katı elektrolitlere göre daha hızlı iletimi destekleyen bir yapı ortaya koymaktadır [81,82]. Aktif seramiklerin oda sıcaklığında iyonik iletkenliğinin $10^{-3}\sim 10^{-4}$ S cm^{-1} seviyesinde iken, seramik-polimer ara yüzeyinin doğal iletkenliğinin 10^{-4} S cm^{-1} 'den daha yüksek olduğu tahmin edilmektedir. Aynı zamanda kompozitin iletkenliğinin, ilave seramik dolgu maddelerinin miktarına bağlı olduğu da gözlemlenmiştir [78]. Bununla birlikte, çoğu durumda, seramik parçacıklarının topaklaşması nedeniyle, belirli miktarda seramik dolgusuna ulaştıktan sonra iletkenlik azalmaktadır.

3.3. İnorganik Katı Elektrolitler

İnorganik seramik ve cam-seramik katı elektrolitler (ISE), bölgesel simetrik iskelet yapısı ve hareketli iyonlardan oluşmaktadır. Hareketli iyonlar, nokta kusur hareketleriyle (Şekil 3.6.) iskelet içindeki bir bölgeden bitişik bölgeye sıçrar ve iyon iletimini bu şekilde sağlarlar [83]. Bu nedenle inorganik katı elektrolitlerin iyonik iletkenliği, hareketli iyonların ve boşlukların sayısına, mevcut atlama bölgelerinin ve boşluk bölgelerinin sayısına ve sıçrama için gerekli olan enerji eşiğine bağlıdır [74,84]. İyon iletimi, hareketli iyonlar daha yüksek sıcaklıkta aktive edileceğinden, hem seramik hem de cam-seramik fazlarda Arrhenius tipi termal aktivasyon prosesine uygun bir şekilde gerçekleşmektedir. İyonik iletkenliğin, bölgesel kusur farklılıklarından ötürü, aynı elektrolit malzemesi içerisinde bile tanelerden tane sınırlarına kadar değiştiği kaydedilmiştir. Genellikle SIB için kullanılan inorganik katı elektrolitler, sülfat bazlı ve oksit bazlı inorganik katı elektrolitlerdir.



Şekil 3.6. Katı inorganik elektrolit içindeki çeşitli mobil iyon difüzyon tiplerinin şematik gösterimi [83].

Polimer bazlı elektrolitlere kıyasla, yüksek iyonik iletkenliği ve oda sıcaklığında yüksek Na iyon transfer sayısı olan ISE'ler, hem uzun süreli çevrim ömrü hem de yüksek güç yoğunluğunu geliştirerek pil performansını etkili bir şekilde iyileştirebilmektedir.

3.3.1. Sülfür bazlı inorganik katı elektrolitler

Sülfür bazlı inorganik katı elektrolitler, oda sıcaklığında hızlı bir sodyum iyon iletimi sağladığından ve sentezi için nispeten düşük bir sıcaklık gerektirdiğinden, önemli katı hal elektrolitlerinden biridir. Pil hücresinin birleştirilmesi sırasında sülfid bazlı katı elektrolit ile elektrot malzemeleri arasında iyi bir temas oluşturmak için, elektrolitin yumuşak olması sebebiyle sadece soğuk presleme işlemi yeterlidir. Bu durum da endüstriyel üretim maliyetini azaltmaktadır [85].

Na_3PS_4 , tipik bir sülfür bazlı inorganik katı elektrolittir. Na1 ve Na2 bölgeleri boyunca üç boyutlu iletim yollarına sahip seramik katı elektrolitler, oda sıcaklığında yüksek bir iyonik iletkenliğe ($\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) ve geniş bir elektrokimyasal aralığa (5 V) sahiptir. Na_3PS_4 'ün cam seramik fazı, oda sıcaklığında $2.0\text{-}4.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ' den daha yüksek bir toplam iyonik iletkenliğe ve iyonların sıçrayabilmesi için daha düşük bir aktivasyon enerjisine (19-27 kJ/mol) sahiptir [86]. Bunu sağlayan, Na_3PS_4 'in cam seramik fazında tanelerin sıkışık yapısının, tane sınır direncini etkili bir şekilde baskılayabilmesidir. Na_3PS_4 bazlı bileşiklerde katyonların veya anyonların yer değiştirmesi, fazladan nokta kusurları üretileceği için sodyum iyon iletimini daha da kolaylaştıracağı ortaya konmuştur. Na_3PS_4 - Na_4SiS_4 kompozit katı elektroliti için oda sıcaklığında, $7.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ gibi yüksek bir iyonik iletkenliğe ulaşılırken, tetragonal Na_3SbS_4 süperiyonik oda sıcaklığında $3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ gibi bir iyonik iletkenlik değerine kadar ulaşabilmektedir [87]. Bu değer kübik yapıdaki diğer sülfürlü elektrolitlerin ulaşabileceğinden çok daha yüksek bir değerdir [88].

Elektrolit malzemelerin kimyasal kararlılığı, birleştirilmiş pil hücrelerinin ömrü için oldukça önemlidir. Bununla birlikte, Na_3PS_4 bazlı katı elektrolitlerde fosfor, havadaki oksijen ile bağlanmaya meyillidir. Aynı şekilde sülfid bazlı inorganik katı elektrolitler de, havadaki nemden dolayı hidroliz yoluyla ayrışmaya meyillidir [89]. Bu nedenle, gelecekte yapılacak çalışmalar, sülfür bazlı elektrolitlerin atmosfer koşullarında kimyasal kararlılığının artırılması yönünde olacağı öngörülmektedir.

3.3.2. Oksit bazlı inorganik katı elektrolitler

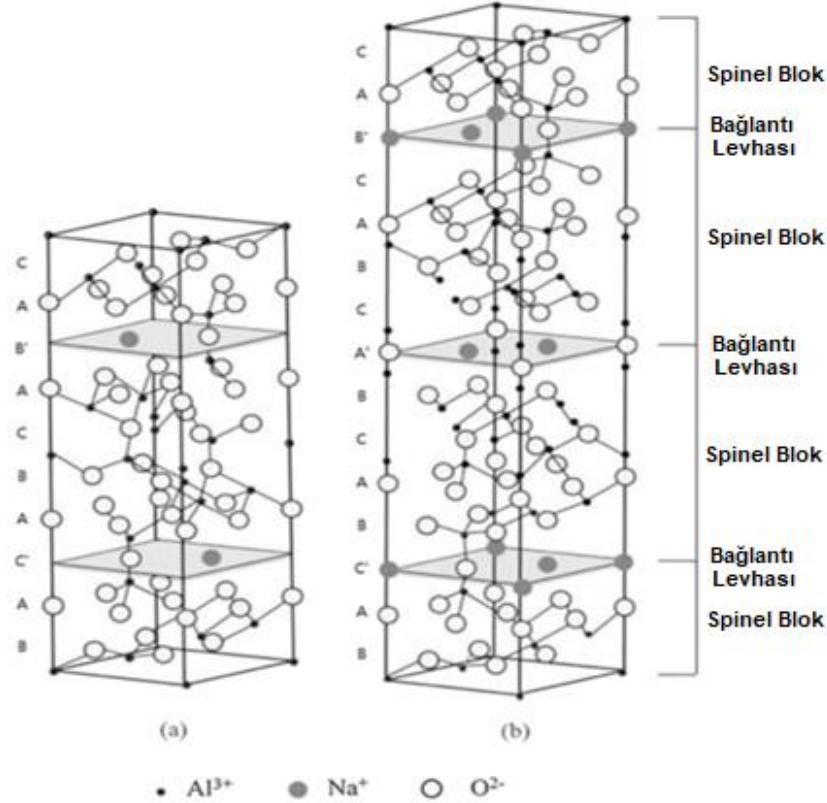
Sülfür bazlı inorganik katı elektrolit malzemelerinin aksine, oksit bazlı inorganik katı elektrolit malzemeleri, atmosfer koşullarında yüksek derecede kimyasal kararlılığa sahiptir. Bu nedenle bu tip elektrolitler, piller için uzun süreli çevrim ömrü vaat etmekte ve yüksek güç yoğunluğu sergilemektedir. Bataryalar için kritik ölçekler olan bu değerler, bu elektrolitlerin katı hal bataryalarında kullanılmasını cazip hale getirmektedirler.

3.3.2.1. β -Alümina elektrolit

β -Alümina elektrolit tarihsel olarak ticari Na-S ve Na-metal klorür pillerde, özellikle de yüksek sıcaklıklarda (~ 300 °C) kullanılan ilk hızlı iyon iletkenidir [55,90]. Dalgalı spinel bloklardan ve iletken düzlemlerden oluşan katmanlı bir bileşiktir (Şekil 3.7.). Sodyum iyon iletimi sadece iletken düzlemlerinde mevcuttur ve iyonik iletkenliği yapının dikey yönünde neredeyse sıfırdır [91]. İki farklı kristal yapısı vardır. Bunlardan birisi β -alümina fazı ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, hegzagonal); diğeri ise β'' -alümina fazıdır ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, rombohedral) [92]. β -alümina ile karşılaştırıldığında, rombohedral β'' -alümina fazı, daha yüksek sodyum iyon konsantrasyonuna (iletken düzleminde) ve daha büyük birim hücreye (c yönünde 1.5 kat daha uzun) sahip olduğundan daha yüksek iyonik iletkenlik göstermektedir [93]. β'' -alümina tek kristalinin, 300 °C'de 1 S cm^{-1} lik çok yüksek bir iyonik iletkenliğine sahip olduğu ve bunun polikristalin fazından yaklaşık olarak dört kat daha yüksek olduğu (300 °C'de $0.22 \text{ } 0.35 \text{ S cm}^{-1}$, oda sıcaklığında sadece $2.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) saptanmıştır [94].

Bu değerlerin yanı sıra, yüksek iletken β'' - Al_2O_3 tek kristalinin üretimi endüstri ölçeğinde çok pahalıdır. Öte yandan, çok kristalli β'' -alümina fazları, yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonları (~ 1600 °C), çözelti yanması ve sol-gel yöntemleri ile sentezlenebilmektedir [95]. Sentezlenen β'' -alümina fazı genellikle β -alümina fazı ile karıştırıldığı için β'' -alümina polikristallerinin homojen ve saf bir şekilde elde etmek hala zordur.

Ek olarak, β'' -alümina tane sınırları boyunca biriken kalıntı NaAlO_2 fazı, polikristalin yapıyı atmosferdeki CO_2 ve H_2O 'ya duyarlı hale getirmekte ve atmosfer ortamındaki kimyasal kararlılığını azaltmaktadır. Zayıf kimyasal kararlılığı, β/β'' -alümina karışımı ve 2B iyonik iletken yapısı β -alümina'nın katı-hal SIB'larda uygulanmasını engellemektedir. Bu nedenle, bu tip bataryalar için mevcut araştırma odağı NASICON tipi elektrolitlere kaydırılmıştır.

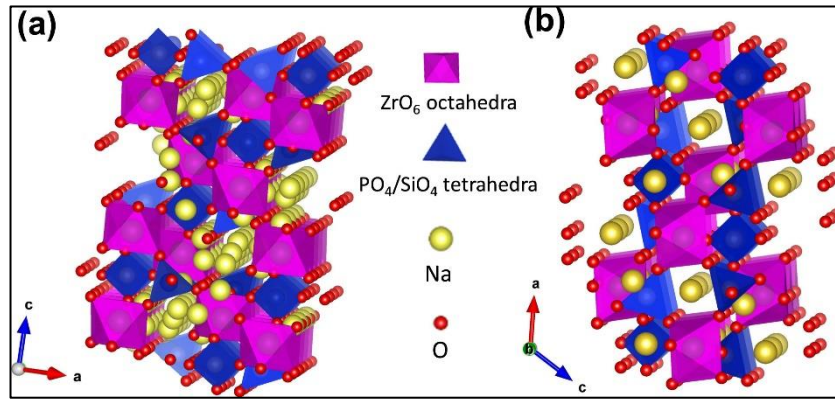


Şekil 3.7. (a) Na^+ - β -alümina ve (b) Na^+ - β'' -alümina yapıları [76].

3.3.2.2. NASICON elektrolit

Katı hal bataryalar (SSB) için en ümit verici iyonik iletkenlerden birisi olan NASICON (NA Super Ion CONductor), oda sıcaklığındaki yüksek iyonik iletkenliği ile dikkat çekmektedir [96]. Temsili bileşimi $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ olan yapı, $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ bileşiğinde 'P' ve 'Si' un kısmen yer değiştirmesi ile genel formülü $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) olan katı bir çözeltilidir [97].

NASICON terimi, AMP_3O_{12} genel formülüne sahip özel bir kristal yapıyı tanımlamak için kullanılmaktadır; burada A bölgesinin yerini tek değerlikli kanyonlar (örn. Li^+ , Na^+ , K^+), çift değerlikli kanyonlar (örn. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}), üç değerlikli kanyonlar (örn. Al^{3+} , Y^{3+}) ve dört değerlikli kanyonlar (örn. Ge^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+}) ve M bölgesinin yerini de iki değerlikli kanyonlar (örneğin, Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), üç değerlikli kanyonlar (örneğin Al^{3+} , Ga^{3+} , Y^{3+}) ve dört değerlikli kanyonlar (örn. Ti^{4+} , Si^{4+} , Zr^{4+}) ve beş değerlikli kanyonlar (ör. V^{5+} , Nb^{5+} , Sb^{5+}) alabilmektedir [98]. $NaA'MP_3O_{12}$ iyonik iletkenlerinde, A bölgeleri elektriksel olarak nötrlüğü sağlamak için boş veya dolu durumda olabilmektedir ve bu nedenle mobil Na iyonlarının miktarını ve mobil Na iyonları ile yapıdaki hareketsiz atomlar arasındaki etkileşimi büyük ölçüde etkilemektedir.



Şekil 3.8. NASICON'un kristal yapısı. (a) Rhombohedral yapı (b) Monoklinik yapı [69].

$Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, Şekil 3.8.'de gösterildiği gibi iki farklı yapıda oluşabilmektedir. Bunlardan birisi rombohedral (R-3c), diğeri ise monoklinik (C2/c) yapıdır. Monoklinik faz düşük sıcaklık fazıdır ve rombohedral fazın dönerek bozulması ile oluşmuş olarak kabul edilebilmektedir. Köşe paylaşımli tetrahedralar SiO_4/PO_4 ve oktahedra ZrO_6 ' dan oluşan iki faz, Na^+ larının taşınabilmesi için bir 3D bir kanal ağı oluşturmaktadır. İki farklı Na bölgesi olan Na1 ve Na2 bölgeleri, rombohedral fazda 3D bir difüzyon ağı inşa ederken, monoklinik fazdaki üç Na bölgesi, orijinal Na2 bölgesinin Na2 ve Na3 bölgelerine bölünmesiyle, Na1-Na2 ve Na1-Na3 kanallarını oluşturmaktadır. Rombohedral fazda bulunan Na2 bölgesi, formül başına 3 mol Na^+ barındırabilmektedir. Bu nedenle, Na^+ difüzyonu için çok faydalı olan çok sayıda hareketli Na^+ ve mevcut bitişik boş alanlar aynı anda bulunabilmektedir. En uygun

miktarda Na^+ taşınımı bileşimin kompozisyonu ile ilgilidir ve birim başına yaklaşık 3,3 mol Na barındıran $\text{Na}_{3,3}\text{Zr}_{1,7}\text{La}_{0,3}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ yapısı, yüksek bir iyonik iletkenliğe sahiptir [99]. Bu noktada Na^+ taşınımını kolaylaştıracak, göreceli olarak daha az simetrik yapıda olan monoklinik faz ön plana çıkmaktadır. NASICON tipi elektrolitlerde bir standart olarak kabul edilen NASICON tipi NZSP ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) bileşiği için, toplam iyonik iletkenlik oda sıcaklığında $6,7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ve 300 C’de $0,2 \text{ S cm}^{-1}$ ’ dir [96,97]. Ayrıca NASICON yapısında, kapsamlı bir makalede bildirilen $\text{AMP}_3\text{O}_{12}$ genel formülü ile çeşitli ilaveler gerçekleştirilebilmektedir. Farklı kompozisyonlar, M-bölgelerindeki etkili iyonik yarıçapın 0,72 Å’ a yakın olduğu NASICON tipi bileşiklerde büyük bir iyonik iletkenlik alanına imkan sağlamaktadır. Sc^{3+} (0,745 Å) ve Zr^{4+} (0,720 Å)’ye iyonik yarıçaplarının yakın olması ve Sc’un yer alan olarak davranmasıyla birlikte $\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_{0,4}\text{Zr}_{1,6}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ yapısı meydana gelmektedir. Bu yapı, her ne kadar Sc’un pahalı olması sebebiyle pratik uygulamalarda kullanılamasa bile, oda sıcaklığında $4,0 \times 10^{-3}$ gibi yüksek bir Na^+ iletkenliğine sahiptir [100].

Son zamanlarda, oda sıcaklığında $3,4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ seviyelerinde yüksek iyonik iletkenlik sağlayan kendiliğinden oluşturulmuş kompozit NASICON materyali de keşfedilmiştir [101]. $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ yapısında, orijinal iskelet yapısının kafes alanlarını işgal etmeyen, yeni bir $\text{Na}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ fazı oluşturmak için daha büyük bir La^{3+} iyonu ortaya konmuştur. Yeni oluşturulan ikinci faz, iyonik iletkenliği üç açıdan etkileyebilmektedir. Ana fazdaki hareketli iyonlara bir konsantrasyon çeşitliliği sağlaması, iki fazlı kompozitin yoğunluğunu arttırması; iyon taşınımı tane sınırı ile birlikte kolaylaştırması bu etkilerdir [102].

Genel olarak, NASICON tipi malzemeler enerji depolama alanında giderek daha popüler hale gelmektedir. Bol miktarda bulunması, düşük maliyetli ve atmosfer koşullarındaki kararlılığı bu malzemeyi çekici hale getiren unsurlardandır. Öte yandan, $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ gibi önemli miktarda iyonik iletkenlik elde edilebilmektedir. Bunun yanı sıra, diğer inorganik katı hal elektrolitleri gibi, NASICON da büyük bir arayüzey direncine ve büyük tane sınırlarına sahiptir.

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

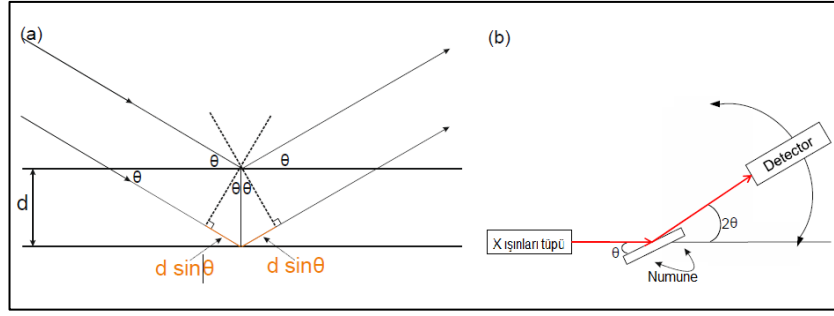
4.1. XRD (X ışınları Difraksiyonu)

Kristal yapılı malzemelerde, X ışınları, yapıcı girişim için belirli yönlerdeki kriterleri karşılayan “fazda” tutarlı olarak beklenen özelliklere göre saçılmaktadır. Yapıcı girişim için gerekli koşullar Bragg yasasına göre belirlenmektedir.

$$2d \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (4.1)$$

Bu denklemde, n tam sayıyı, θ kafes düzlemi ile gelme açısını ve d_{hkl} kafes düzlemleri arasındaki mesafeyi göstermektedir. Herhangi bir kafes düzlemi Miller indisi olarak adlandırılan üçlü hkl tam sayıları ile indekslenmektedir. Miller indisleri düzlemin birim hücre kenarlarıyla kesişme noktalarını temsil etmektedir.

Saçılan dalgaların yapısal olarak müdahale ettiği yerlerde, her dalganın aldığı yolun mesafesi, dalga boyunun tam katına eşit olduğu için eş fazlı kalmaktadırlar. Saçılma açısının bir fonksiyonu olarak saçılan dalgaların yoğunluğunu ölçerek (hareketli bir X ışını algılayıcısı yardımıyla) bir kırınım modeli elde edilmektedir. Saçılan dalgalar Bragg kuralını sağladığında kırınım paterninde Bragg piki adıyla bilinen çok güçlü yoğunluklar elde edilmektedir [103]. Şekil 4.1.'de şematik olarak görülebilmektedir.



Şekil 4.1. a) Bragg kırınımı ve b) bir X-ışını difraktometrisinin şematik gösterimi [104].

Belirli bir (hkl) yansıma için, analiz edilen materyalin birim hücreleri ve numunenin eşkenar dörtgen ve monoklinik bir hücre için düzlemler arası mesafe d_{hkl} arasında matematiksel bir bağlantı vardır.

$a=b \neq c$ ve $\alpha=\beta=90^\circ$ ve $\gamma=120^\circ$ olan bir eşkenar dörtgen ünite hücre için,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} x(h^2 + k^2 + l^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

$a \neq b \neq c$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$ olan bir monoklinik birim hücre için,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} x(1 - \cos^2 \beta)^{-1} \quad (4.3)$$

Denklem 4.2 ve Denklem 4.3'den, tüm yansıyan ışınların 'd' değerlerinin belirlenmesinde incelenen hücrenin uzay grubunu ve kafes parametrelerinin kolayca hesaplandığı açıktır. Boyut modeli bir boyutlu olduğundan (birim hücre hakkındaki 3 boyutlu bilgilere kıyasla) ve diğer parametrelerin tercih edilen oryantasyon veya yansımaların üst üste gelmesi gibi toz desenini etkilediğinden, bunun tersi basit bir işlem değildir.

Sentezlenmiş tozların faz saflığı, X-ışını kırınımı (XRD) ile analiz edilmiştir. X ışını analizleri, Rigaku D/MAX 200 difraktometresi ile yapılmıştır. Standart bir ölçüm programı kullanılmış ve 10° - 60° arasında $2^\circ/\text{dk}$ hızında tarama gerçekleştirilmiştir. Bu tezde ana X-ışını kaynağı olarak Cu $K\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) kullanılmıştır.

4.2. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

Alan emisyonlu aramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), bir numunenin odaklanmış bir elektron demeti ile tarandığı bir görüntüleme tekniğidir. Kompozisyon, morfoloji veya elektriksel iletkenlik hakkında bilgi veren çeşitli sinyaller üreten numunenin yüzeyindeki veya yakınındaki atomlarla etkileşime girmektedir. Bu tez çalışmasında, aşağıdaki sinyallerin ikisi de kullanılmıştır.

Bunlardan birincisi olan ikincil elektronlar (İE), yüzey morfolojisi ve numunenin morfolojisi hakkında bilgi vermektedir. İkincil elektronların miktarı numunenin yüzeyi ile elektron demeti arasındaki açı ile doğrudan ilişkilidir ve böylece numunenin morfolojisi belirlenebilmektedir. İkincisi ise geri saçılmış elektronların (GSE) numunenin bileşimi hakkında verdiği bilgidir. Farklı fazlar içeren bir numunenin GSE görüntüsündeki parlaklık, faz kompozisyonunun ortalama atom numarasının, \bar{Z} , bir fonksiyonunu göstermektedir. Bazı durumlarda, iki fazın \bar{Z} değeri GSE görüntüsünde ayırt edilemeyecek kadar benzerdir. Bu gibi durumlarda, İE görüntüsü ile gözlemlenen bir morfoloji farkı, farklı fazları ayırt etmek için yardımcı olmaktadır.

Bu tez çalışmasında numunelerin morfolojisini ve element dağılımını belirlemek için FEI Quanta Q400 FESEM cihazı kullanılmıştır.

4.3. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS)

Bir numunenin kompozisyonunun analizine izin veren birçok tarama elektron mikroskobu için ek bir özellik bulunmaktır. SEM'de analiz edilen numune yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edildiğinde mevcut elementlerin karakteristik X ışınları üretilmektedir. EDS'de yayılan X ışınlarının bir spektrumunu (enerji dağıtıcı X-ışını) tespit ederek, numunedeki elementler tanımlanabilmektedir

Bu tez çalışmasında numunelerin EDS analizleri için EDAX cihazı kullanılmıştır.

4.4. Empedans Spektroskopisi (EIS)

Son yıllarda empedans spektroskopisi, elektrokimyasal sistemlerin birçok özelliğinin araştırılmasına izin verdiği için elektrokimya ve malzeme biliminde yaygın olarak kullanılmaktadır. EIS ile hemen hemen her türlü katı veya sıvı malzeme, iyonik iletken, yarı iletken, karışık iletken malzeme için, kütle ve arayüzlerde bağların dinamiği ve mobil yükler incelenebilmektedir böylece mikro yapı, kimyasal bileşim, reaksiyon parametreleri, korozyon oranları, yüzey porozitesi, kaplama bütünlüğü, kütle transferi, elektrot veya arayüz özellikleri hakkında bilgi edinilebilmektedir [105,106].

Yapılan tez çalışmasında EIS analizi Referance Gamry 1000 cihazı kullanılarak 10^{-3} - 10^6 Hz frekans aralığında 5mV AC genliğinde yapılmıştır.

Empedans ölçümü sırasında, elektrot/ numune / elektrot sistemine U_0 küçük genliğe sahipli bir sinüzoidal sinyal U_t uygulanmaktadır:

$$U_t = U_0 \sin(\omega t) = U_0 e^{j\omega t} \quad (4.4)$$

ω açısal frekansı göstermektedir ve şu formülle ifade edilmektedir.

$$\omega = 2\pi f \quad (4.5)$$

f , AC sinyal frekansını göstermektedir.

U_0 , sistemin img-lineer bir yanıtını alacak kadar küçük olmalıdır. Bu durumda, lineer sistemler için olduğu gibi, U_t 'a verilen tepki de aynı frekansta ancak ϕ kadar faz kayması olan bir sinüs eğrisidir.

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) = I_0 e^{j(\omega t + \phi)} \quad (4.6)$$

Burada I_0 ölçüm akımının genliğidir. Ohm yasalarına göre, empedans aşağıdakilere göre hesaplanmaktadır.

$$Z(\omega) = \frac{U_t}{I_t} = \frac{U_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t + \phi)}} = |Z| e^{-j\phi} = Z' - jZ'' \quad (4.7)$$

Burada Z' ve Z'' karmaşık empedansın gerçek ve hayali bileşenlerini göstermektedir [105]. Empedans ölçümü, belirli frekans değerlerinde tanımlanmış bir frekans aralığında gerçekleştirilmektedir. Her frekans için, $|Z|$ büyüklüğü ve ϕ fazı ölçülmektedir ve Z' ve Z'' empedans spektrumlarında frekansın bir fonksiyonu olarak çizilmektedir

Empedans spektrumu, gerçek empedanslara karşı kapasitif empedansı temsil etmektedir. Bu tür grafiklerde, sistem elektrot/numune/elektrot sisteminde meydana gelen farklı polarizasyon işlemlerini temsil eden yarı daireler gözlenmektedir. Her yarı daire (veya her polarizasyon işlemi), kapasitif ve direnç özelliklerin bir bileşimi olarak analiz edilebilmektedir. Bu nedenle, spektrum simüle edilebilmektedir ve kapasitörlerden ve dirençlerden oluşan eşdeğer bir devre ile uygulanabilmektedir. Difüzyon, yük taşıyıcıların dielektrik gevşemesi, ferroelektrik özellikler, çift katman ve elektrot ile numune arasındaki arayüzün adsorpsiyon özellikleri gibi diğer işlemler eşdeğer devrede simüle edilebilmektedir. Bir elektrot/numune arayüzünün kusursuz olmayan kapasitansını ve CPE'nin empedans spektrumu analiz etmek için aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır.

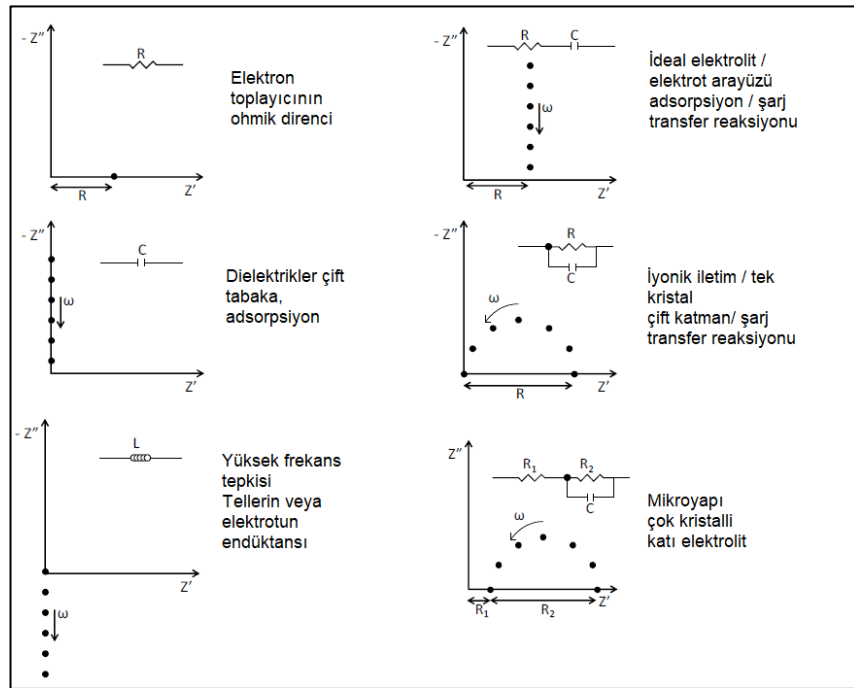
$$Z_{CPE} = \frac{1}{C_{CPE}(j\omega)^n} \quad (4.8)$$

Burada ω frekans, n genellikle 1 ile 0,5 arasında bir katsayı ve C_{CPE} , C kapasitansı ile ilgilidir.

$$C = R^{\frac{1-n}{n}} \times C_{CPE}^{\frac{1}{n}} \quad (4.9)$$

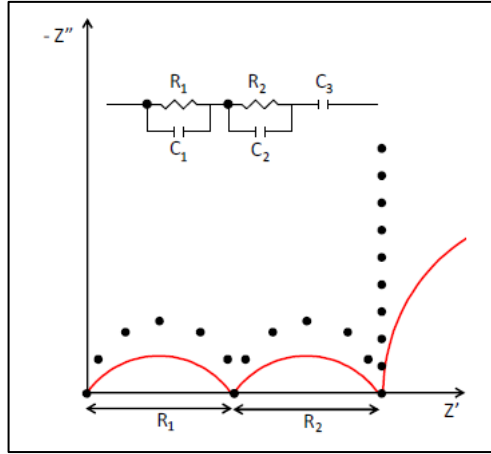
$n=1$ olduğunda, $C_{CPE}=C$ olur ve ortaya ideal bir kondansatör çıkmaktadır. Azalan n ideal olmayan bir sistem göstermekte ve $n=0.5$ saf bir difüzyon işlemine karşılık gelmektedir.

Şekil 4.2.'de bilinen süreçleri ve bunları tanımlamak için kullanılan eşdeğer devre elemanlarını temsil eden tipik empedans spektrumlarını gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Devre elemanlarının gösterimi.

Şekil 4.3.'de bloke edici elektrotlarla (iyonik hareketin meydana gelmediği elektrotlar) bir polikristal katı elektrolit numunesi için ideal bir empedans spektrumunu göstermektedir. Bu durumda, yüksek frekans değerlerinde 2 yarı daire ve düşük frekanslarda dikey kuyruk elde edilmektedir. Bu üç ortak element, iyonik iletkende meydana gelen üç işleme atfedilebilmektedir: kütleli kapasitansı ve direnci ($C1$ ve $R1$), tane sınırının kapasitansı ve direnci ($C2$ ve $R2$) ve iyonların elektrotlarda tıkanıdığı yer olan numune/elektrot arayüzünün ($C3$) kapasitansıdır.



Şekil 4.3. Tipik bir empedans spektrumu.

Şekil 4.3.'de gösterilen ideal olmayan bir empedans spektrumu için, yarı daireler Denklem 4.8'de $n < 1$ olduğu için düzleşmiş gibi görünmektedir. Difüzyon işlemleri ve temas sorunları çoğu zaman hem kütlenin hem de tane sınırı iletkenliğinin kapasitansını bozmaktadır. Ayrıca gerçek bir empedans ölçümünde, düşük frekans değerlerinde gözlenen bloke olmuş elektrot düz bir dikey çizgi olarak değil, yüksek frekans değerlerinden daha geniş olan bir yarım daire şeklindedir. Böylelikle bu kadar yüksek değerler veren blokaj elektroduna iyonik taşınmayı temsil eden bu son yarım daireyi simüle etmek için bir direnç kullanılmaktadır. Ek olarak, temas problemleri ve difüzyon da düşük frekans sinyalini etkilemektedir.

$$\sigma_x = \frac{l}{A_x R_x} \quad (4.10)$$

Burada l ölçülen katı elektrolitin kalınlığı ve A elektrotun alanıdır. Genellikle numunenin toplam iletkenliğini aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\sigma_{TOPLAM} = \frac{l}{A_x \sum_x R_x} \quad (4.11)$$

4.5. Nasicon Yapılı Katı Elektrolit $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ Bileşiminin Sentezi

$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP) bileşimine sahip olan NASICON tipi sodyum zirkonyum silikon fosfat elektrolit, geleneksel katı hal reaksiyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Hammadde olarak Na_2CO_3 (Honeywell|Fluka, CAS: 497-19-8), ZrO_2 (Acros Organics, CAS: 1314-23-4), SiO_2 (Sigma Aldrich, CAS: 60676-86-0) ve $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Acros Organics, CAS: 7722-76-1) tozları kullanılmıştır.

Stokiyometrik oranda karıştırılan tozlar, öncelikle içerisine bir miktar etanol ilave edilerek el ile homojenize edilmiştir. Karışım ZrO_2 bilyalı değirmen kaplarına, karışım bilya oranı 1/3 olacak şekilde konulmuştur. Bilyalı değirmen (Fritsch-Pulverisette7) içerisinde 300 rpm hızla 24 saat boyunca karıştırılan tozlar, çıkarıldıktan sonra etüv içerisinde $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat boyunca kurutulmuştur.



Şekil 4.4. Bilyalı değirmen (Fritsch Pulverisette 7).

Elde edilen bu karışım amorf yapıdadır ve kristallenmesi için yaklaşık olarak $1000\text{ }^\circ\text{C}$ civarlarında sinterlenmelidir. Deneysel çalışmada, farklı sinterleme sıcaklıklarının malzemenin karakterizasyonuna etkisi araştırılması için $950\text{-}1150\text{ }^\circ\text{C}$ arasında 5 farklı sıcaklıkta $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik farklarla sinterlenmiştir. Elde edilen elektrolit malzemesi tekrar öğütülerek peletlenmiş ve elektrokimyasal testler bu şekilde katı hal hücreleri içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Elektrolit malzemesi elektrokimyasal testler için 10mm çapında pelet haline getirilmiştir. Elektrolitler katı hal hücreleri içerisinde EIS testine tabi tutulmuştur. Hücrenin iki tarafına bakır tozları konulmuş ve Cu-NZSP-Cu simetrik hücresi oluşturulmuştur. Oluşturulan bu simetrik hücreye $1-1 \times 10^6$ hertz frekans aralığında, 10 mV genlikte empedans testleri uygulanmıştır. Elde edilen empedans eğrisinde düşük frekanstaki lineer eğrinin (spike), Z' eksenini kestiği nokta belirlenerek Denklem 4.11' de verilen formülün kullanımıyla elektrolitin iyonik iletkenliği hesaplanmıştır.

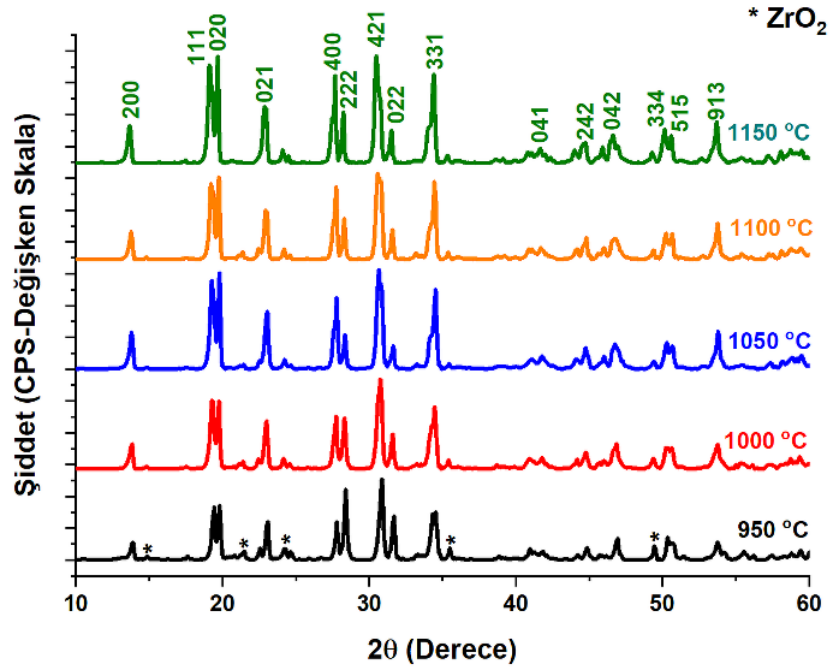
BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLAR

5.1. Faz ve Morfolojik İncelemeler

Şekil 5.1.'de 950 °C ile 1150 °C arasında kalsine edilmiş NASICON (NZSP) ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) katı elektrolitlerin X-Işınları kırınım desenleri görülmektedir. Katı hal sentez yöntemi ile üretilmiş NZSP katı elektrolit tozların X-Işınları desenleri incelendiğinde zayıf ZrO_2 pikleri dışındaki tüm piklerin yüksek iyon iletken NASICON fazı olarak bilinen monoklinik NZSP fazıyla (JCPDS No. 084-1200) uyumlu olduğu görülmektedir [96,97,107,108].

Sıcaklık artışı ile birlikte ZrO_2 piklerinin de önemli ölçüde bastırıldığı da ayrıca elde edilen diğer bir sonuçtur. Sıcaklıktaki düşük artışlar NZSP fazlarının oluşumunu desteklemiş ve ZrO_2 fazlarının oluşumunu ise önemli ölçüde bastırmıştır. Katı hal sentez yöntemi ile üretilen NZSP cam seramiklerinde ZrO_2 fazlarının oluşumu kaçınılmazdır. Ancak numune hazırlama işleminin uzun ve homojen bir şekilde hazırlanması 950 °C'de bile sıvı fazda bir kütle transferinin başarılı bir şekilde gerçekleştiği göstermektedir.

Sinterleme sıcaklığının 950 °C'den 1150 °C'ye çıkarılması ile X-ışınları desenlerinde bulunan ZrO_2 fazlarının da önemli derecede bastırılmasına başarılı numune hazırlama işlemleri sebebiyle gerçekleşmiştir. Sıcaklık artışı ayrıca pik pozisyonlarında herhangi bir değişime sebep olmamıştır ve NZSP X-ışınları kartı ile yapıların birebir uyum gösterdiği görülmektedir.



Şekil 5.1. Farklı sıcaklarda kalsine edilmiş NZSP katı elektrolitlerinin X-Işınları kırınım desenleri.

Sıcaklık artışına bağlı olarak X-ışınları desenlerindeki değişim için literatürde raporlanmış temel bir neden bulunmaktadır. Stokiyometriden sapma sonrası desenlerde ZrO_2 fazlarının varlığının açığa çıkması kalsinasyon ve sinterleme sonrası elde edilen karışımdan uçucu sodyum ve fosfor içeriğinin kaybedilmesidir. Yüksek sıcaklıklarda sinterleme sırasında, özellikle 1200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda NZSP seramiklerinin yüzeyinden bir sodyum ve fosfor kaybının meydana geldiği bilinmektedir. Mevcut tez çalışmamızda 1200 °C'nin üzerine çıkılmaması fosfor kaybını önemli ölçüde azaltmıştır. Ancak yapıdan da sodyumun ayrışmasına engel olamamıştır. Kalsinasyon ve sinterleme basamaklarında eşzamanlı sodyum kaybı, NZSP fazının kısmen ayrışmasına ve ZrO_2 oluşumunu kolaylaştırmasına neden olmuştur [109–112].

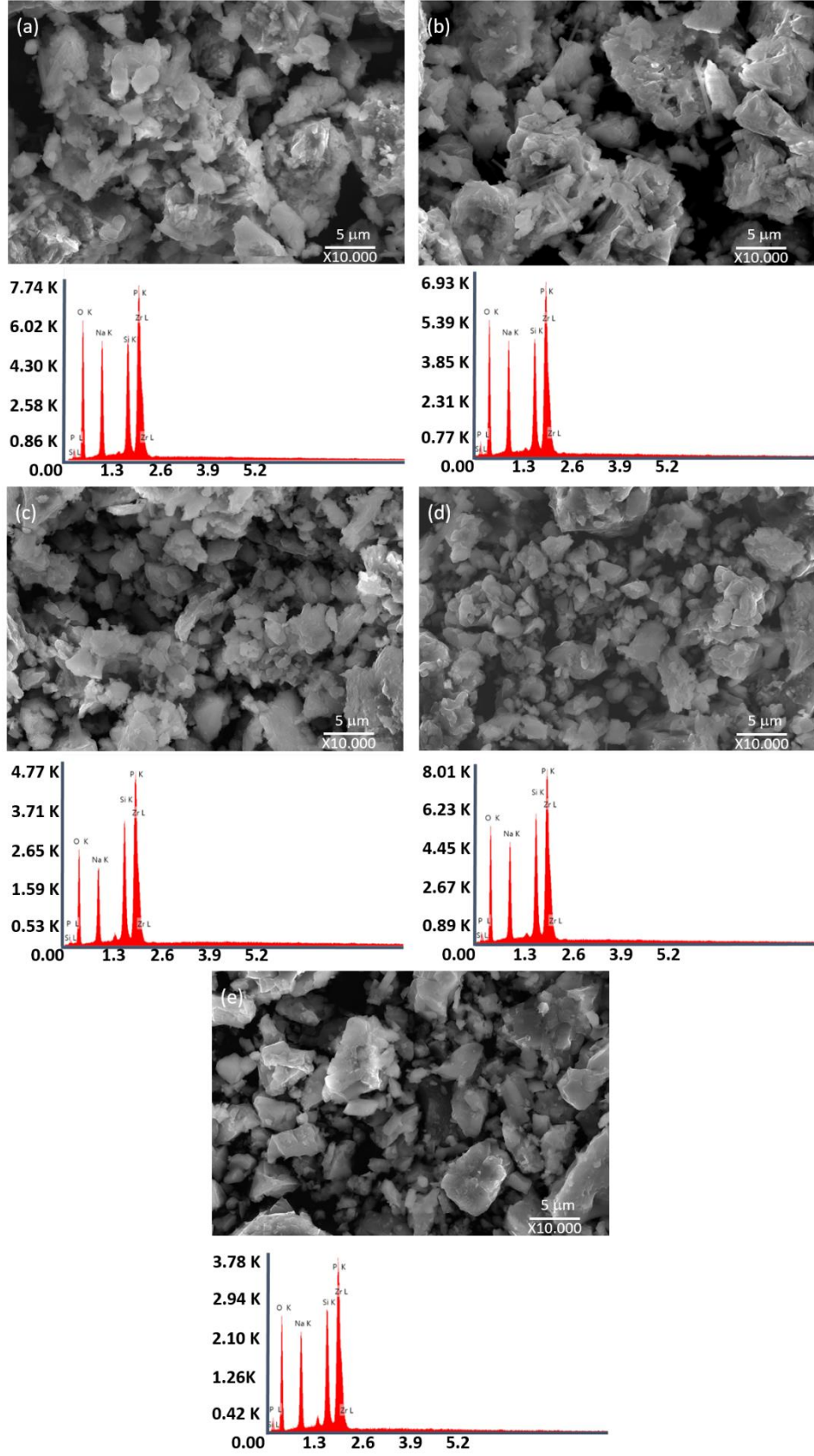
Elde edilen X-ışınları kırınım dosyaları MDI Jade X-ışınları yazılımı kullanılarak Rietvelt yöntemi ile rafine edilmiş her bir sıcaklık için kafes parametreleri hesaplanmıştır. Hazırlanan bu değerler Tablo 5.1.'de sunulmuştur. Hesaplamalarda, $C2/c$ uzay grubuna ait monoklinik NZSP fazına ait PDF 01-084-1200 X-Işını kartı kullanılmıştır. Söz konusu kartta monoklinik kafes parametreleri sırasıyla $a=15.6513$ Å, $b=9.055$ Å, ve $c=9.2198$ Å esas alınmıştır. Rafinasyon hesaplamaları sonunda elde

edilmiş kafes parametreleri değerlerinin literatürden elde edilmiş olan değerlere oldukça yakın olduğu görülmektedir [108,113,114].

Tablo 5.1. Rietvelt yöntemi kullanılarak hesaplanmış latis parametreleri değerleri.

NZSP	Kafes Parametresi (Å)		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
950 °C	15,573	9,045	9,218
1000 °C	15,651	9,039	9,108
1050 °C	15,657	9,039	9,139
1100 °C	15,781	9,049	9,367
1150 °C	15,841	9,051	9,248

Şekil 5.2.'de ise 950 °C ile 1150 °C arasında kalsine edilmiş NZSP katı elektrolitlerin FESEM görüntüleri sunulmaktadır. Farklı büyütmelerde alınmış resimler incelendiğinde artan sıcaklığa bağlı olarak partikül yoğunluğunda önemli artışların olduğu gözlemlenmektedir. Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopileri ise elde edilen NZSP katı elektrolitlerin herhangi bir empürite varlığına sahip olmadıklarını göstermektedir.

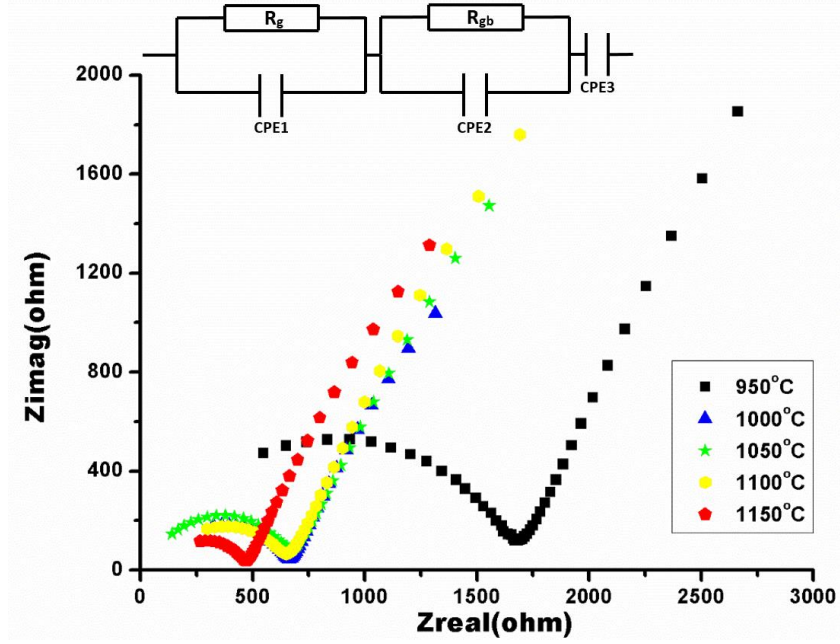


Şekil 5.2. (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C, (d) 1100 °C ve (e) 1150 °C’de sinterlenmiş NZSP katı elektrolitlerin FESEM ve EDS analizleri.

5.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Bu tez çalışması kapsamında hazırlanmış NZSP cam seramiklerinin çeşitli yoğunluk ve mikro yapılarda elektriksel iletkenlik özellikleri AC empedans ölçümleri ile değerlendirilmiştir. Şekil 5.3., 950 °C ile 1150 °C arasında sinterlenmiş NZSP seramiklerinin oda sıcaklığı Nyquist empedans grafiklerini göstermektedir. Bu şekillerdeki eksenler, numunelerin “Kalınlık/Yüzey alanı” değerleri ile normalleştirilmiştir. Elde edilen eğrilerde, tüm numuneler için yüksek frekanslarda yaygın bir kısmı ve düşük frekanslarda ise bir kuyruk elde edilmektedir. Elde edilen eğriler bu tür seramiklerin tipik iyonik iletkenler gibi davrandığını göstermektedir. Kütle ve tane sınırı bileşenlerinden elde edilmiş toplam direnç değerleri Şekil 5.3.’deki gibidir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere eğrilerin lineer kuyruk kısımları yaklaşık olarak 10^4 - 10^2 Hz frekans aralığında görülmektedir. Numune ve elektrotlar arasındaki kaba ara yüzeylerden ötürü kuyruk kısmı toplam direncin hesaplanmasında göz ardı edilmiştir [108].

Elde edilen peletlerin yüksek oranda gözenek içermesinden ötürü parlatılmaları da oldukça güçtür. Makroskobik ölçekte kütle ve yük taşıma değerleri de Şekil 5.3.’ün iç kısmındaki eş değer devre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Eşdeğer devre modeli, sırasıyla tane kütlesi ve tane sınırından gelen katkılara karşılık gelen bir RQ elemanı ile seri olarak bağlanmış bir dirençten oluşmaktadır. Yarı çemberin ideal olmayan kapasitansını tanımlamak için bir CPE elemanı ayrıca kullanılmıştır. Toplu direnç yayı doğrudan çözülemese de, tane sınır direnci yayına uyması için Scribner Zview yazılımı kullanılmıştır. Daha sonra kütle direnci, x-eksenindeki tane sınırı yayının kaynağı olarak tanımlanırken, toplam direnci tane sınırı yayının bitim noktası olarak belirlenmiştir.



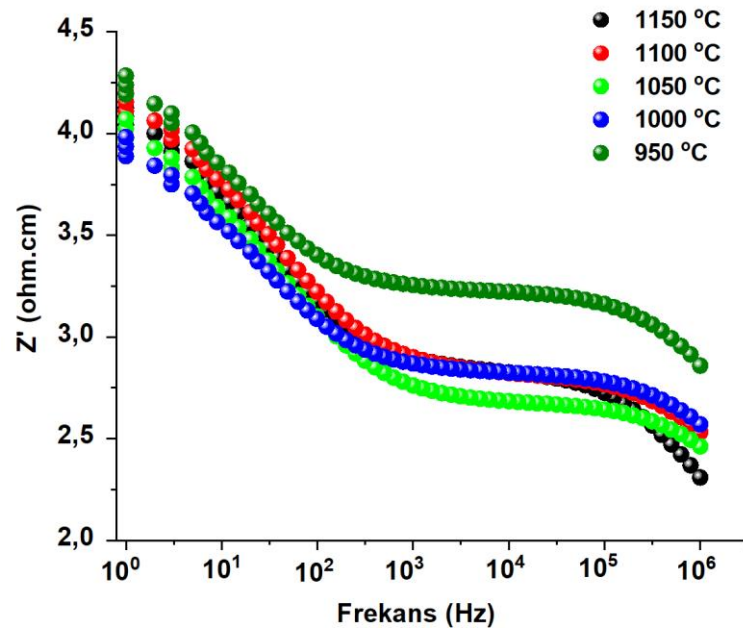
Şekil 5.3. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş olan NZSP numunelerinin EIS eğrileri ve eşdeğer devre.

EIS kurulumundan eşdeğer devre modelinde bulunmayan bir yapı da bulunduğu bilinmektedir. Cihazın kablo bağlantılarının ve elektrot düzeneğinin direnci, uygun kütleden ve tane sınır dirençlerinden çıkarılmış, oda sıcaklığında (sıfır ile ölçülen) 0,25 Ω 'luk ek bir katkıda bulunmaktadır. Testler öncesinde basit bir kalibrasyon işlemi ile oda sıcaklığında bir boş değer ölçülmüş ve karşılık gelen EIS ölçümünden çıkarılmıştır. Nihayetinde, tane sınırı yayı dışındaki düşük frekanslı veriler Zview'e uygun değildir. Bu bölge, elektrolit ile iyon hareketliliğine herhangi bir katkıda bulunmadığı için eşdeğer devreye bir Warburg elementi ilave edilerek iletkenlik değerleri hesaplanmıştır [115]. Eş değer devre yoluyla hesaplanmış olan iletkenlik değerleri Tablo 5.2.'de verilmektedir. İletkenlik, her bir numune için kabaca 10 mm çapında ve 0,1 mm kalınlığında dairesel bir pelet geometrisi ile normalleştirilmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere iyonik iletkenlik değerleri sinterleme sıcaklığı arttıkça artış göstermektedir. Sinterleme sıcaklığındaki artışlar daha yoğun bir malzemenin elde edilmesine ve buna bağlı olarak ise daha yüksek iyonik iletkenlik değerlerinin elde edilmesine yardımcı olmaktadır [116].

Tablo 5.2. Eşdeğer devreden elde edilmiş olan direnç ve iletkenlik değerleri.

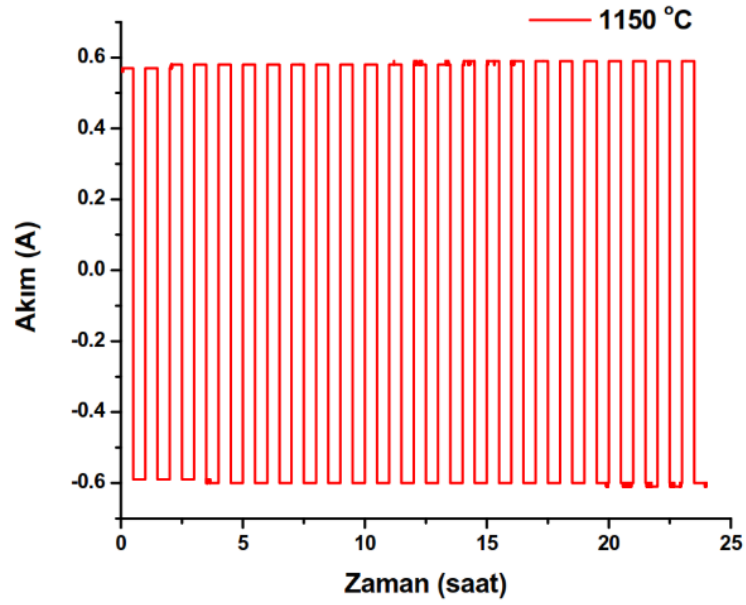
T(C°)	R _g (Ω)	R _{gb} (Ω)	R(Ω)	σ(S cm ⁻¹)
950	548	1136	1684	7,56x10 ⁻⁵
1000	141	531	672	1,90x10 ⁻⁴
1050	326	336	662	1,92x10 ⁻⁴
1100	296	353	649	1,96x10 ⁻⁴
1150	265	205	470	2,71x10 ⁻⁴

Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş NZSP numunelerinin 25 °C'deki empedans verilerinin frekans değerlerine bağlı olarak değişimi ise Şekil 5.4.'de gösterilmektedir. Tüm sıcaklık aralıklarında gerçek empedans eğrileri basamaklı bir şekilde düşüş gösterirken pik şekil spektrumu eğrilerin imajinel kısımlarından elde edilmiştir. Spektrum, iki bölge arasındaki sınırın, sıcaklık arttıkça daha yüksek frekanslara kaydığı iki dağılım bölgesi ile karakterize edilmektedir. Bu davranış, termal olarak aktive olan işlemler için bir başka göstergedir ve gevşeme tipi gösteren seramikler için ise tipik bir eğridir.



Şekil 5.4. EIS eğrisinden elde edilmiş gerçek empedans-frekans eğrileri.

Bu tez çalışmasında nihai olarak 1150 °C’de sinterlenmiş NZSP katı elektrolitin oda sıcaklığında (25 °C) elektrokimyasal kararlılığı, galvanostatik döngü deneyleri yoluyla 24 saat süre ile test edilerek belirlenmiştir. Test hücresi olarak Na/NZSP/Na simetrik hücreleri kullanılmıştır. Şekil 5.5.’de periyodik olarak 30 dk boyunca şarj/deşarj edilmiş numunenin galvanostatik şarj-deşarj eğrileri görülmektedir. İyi ara yüzey kararlılığı gösteren 0,06 mA cm⁻² akım yoğunluğunda, 24 saat süresince ve 50 döngü boyunca 0,06 A’lik kararlı bir akım değeri muhafaza edilmiştir [117,118].



Şekil 5.5. 0,01 mA cm⁻² akım yoğunluğunda Na/NZSP/Na simetrik hücrelerinin çevrimsel kararlılık testi.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında katı hal sentez yöntemi ile NZSP katı elektrolitlerinin sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- NZSP katı elektrolitlerinin sentezinde analitik safiyette Na_2CO_3 , ZrO_2 , SiO_2 ve $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ kimyasal öncülleri kullanılmıştır.
- Kimyasal öncüller etanol ile karıştırılarak, gezegensel bilyalı değirmen ile 300 rpm dönme hızında 24 saat boyunca homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır.
- Elde edilen homojen karışım $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 8 saat boyunca bir etüvde kurutulmuştur.
- Kurutma sonrası peletlenen numuneler $950\text{ }^\circ\text{C}$ ile $1150\text{ }^\circ\text{C}$ arasında sinterlenmiştir.
- Sinterlenmiş numunelere yapılan FESEM analizleri artan sıcaklığa bağlı olarak tane boyutunda önemli artışlara sebep olmuştur.
- Elde edilen numunelerin X-Işınları kırınım analizleri monoklinik fazda NZSP seramiklerinin elde edildiğini göstermiştir. Ancak yapı içerisinde, minör oranda ZrO_2 empüritelerinin oluştuğunu göstermiştir. Artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak ZrO_2 miktarında önemli düşüşler gözlemlenmiştir.
- Numunelere yapılan iyonik iletkenlik testleri sonucunda, en iyi sonuçların $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmiş numunelerde elde edildiği gözlemlenmiştir. $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmiş olan numuneden $2,71 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ 'lik yüksek bir iyonik iletkenlik değeri elde edilmiştir.

- En iyi sonucun elde edildiği numuneye $0,01 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda Na/NZSP/Na simetrik hücreleri yoluyla galvanostatik test gerçekleştirilmiş ve 50 döngü sonunda kararlı bir akım değeri muhafaza edilmiştir.

6.2. Öneriler

Tez çalışmamız kapsamında elde ettiğimiz bilgi birikimi ve tecrübeler ışığında elde etmiş olduğumuz başarılı sonuçları aşağıda sunmuş olduğumuz öneriler yoluyla daha ileri taşınabilir;

- Literatür çalışmaları irdelendiğinde değişen stokiometrik oranlarda NZSP yapısı içerisine Nb^{+5} , Ti^{+4} , Y^{+3} ve Zn^{+2} katyonların katkılanarak iyonik iletkenlik değerlerinde artışlar sağlanabilir.
- Sinterleme sıcaklık aralığı $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lere kadar artırılabilir. Böylelikle daha yoğun bir yapı elde edilerek iyonik iletkenliğe katkı sağlanabilir.
- $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) gibi katot ve CuO gibi anot elektrotları kullanılarak tam hücre testleri gerçekleştirilebilir.
- Elde edilen NZSP katı elektrolitlerinin manyetik sıçratma yöntemi ile ince filmler formunda elde edilmesi ve yüksek kapasiteli Na-iyon hücrelerin elde edilmesi sağlanabilir.

KAYNAKÇA

- [1] Smil, V., Energy Transitions: Global and National Perspectives, Praeger Pub Text, 15, 2017.
- [2] Sørensen, B., Energy transmission. İçinde: Perspectives on energy resources. 4. Baskı, Renewable Energy, 569-646, 2017.
- [3] Yang, Y., Bremner, S., Menictas, C., Kay, M. Battery energy storage system size determination in renewable energy systems: A review. Renew. Sustain. Energy Rev, 91, 109-125, 2018.
- [4] Yaksic, A., Tilton, J.E., Using the Cumulative Availability Curve To Assess. Resour. Policy, 34(4), 185-194, 2009.
- [5] Tarascon, J.M., Armand, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. Nature, 414(6861), 359-367, 2001.
- [6] <https://education.jlab.org/itselemental/>, Erişim Tarihi: 20.02.2019.
- [7] Ellis, B.L., Nazar, L.F., Sodium and sodium-ion energy storage batteries. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 16(4), 168-177, 2012.
- [8] Palomares, V., Casas-Cabanas, M., Castillo-Martínez, E., Han, M.H., Rojo, T., Update on Na-based battery materials. A growing research path. Energy Environ. Sci., 6(8), 2312-2337, 2013.
- [9] Slater, M.D., Kim, D., Lee, E., Johnson, C.S., Sodium-ion batteries. Adv. Funct. Mater., 23(8), 947-958, 2013.
- [10] Kikkawa, S., Miyazaki, S., Koizumi, M., Deintercalated NaCoO₂ and LiCoO₂. J. Solid State Chem., 62(1), 35-39, 1986.
- [11] Hu, Y.-S., Batteries: Getting solid. Nature Energy., 1(4), 16042, 2016.
- [12] Goodenough, J.B., Rechargeable batteries: Challenges old and new. J. Solid State Electrochem., 16(6), 2019-2029, 2012.
- [13] Palomares, V., Serras, P., Villaluenga, I., Hueso, K.B., Carretero-González, J., Rojo, T., Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. Energy Environ. Sci., 5(3), 5884-5901, 2012.

- [14] Li, W., Investigation on the promising electrode materials for rechargeable sodium ion batteries. University of Wollongong, Faculty of Engineering, Institute for Superconducting and Electronic Materials, PhD Thesis, 2015.
- [15] https://batteryuniversity.com/learn/article/when_was_the_battery_invented., Erişim Tarihi: 20.02.2019.
- [16] Kim, Y., Ha, K.H., Oh, S.M., Lee, K.T., High-capacity anode materials for sodium-ion batteries. *Chem. - A Eur. J.* 20(38), 11980-11992, 2014.
- [17] Yazami, R., Thermodynamics of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *İçinde: Lithium Ion Rechargeable Batteries*. 1. Baskı, John Wiley & Sons, Ltd., 67-102, 2010.
- [18] Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., Komaba, S., Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chem. Rev.*, 114(23), 11636-11682, 2014.
- [19] Pan, H., Hu, Y.S., Chen, L., Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 6(8), 2338-2360, 2013.
- [20] Rahn, C.D., Wang, C.-Y., *Battery Systems Engineering*, John Wiley & Sons, Ltd., 67-70, 2013.
- [21] Linden, D., Reddy, T.B., *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, 18-21, 2002.
- [22] Vanysek, P., Electrochemical series. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 18, 1-21, 1978.
- [23] Lu, Y.C., Shao-Horn, Y., Probing the reaction kinetics of the charge reactions of nonaqueous Li-O₂ batteries. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(1), 93-99, 2013.
- [24] Weppner, W., Thermodynamic Properties of the Intermetallic Systems Lithium-Antimony and Lithium-Bismuth. *J. Electrochem. Soc.*, 125(1), 7, 2006.
- [25] Longoni, G., Investigation of Sodium-ion Battery Materials. University of Milano-Bicocca, Science, Chemistry, PhD Thesis, 2017.
- [26] Takada, K., Progress in solid electrolytes toward realizing solid-state lithium batteries. *J. Power Sources.*, 394, 74–85, 2018.
- [27] Owens, B.B., Solid state electrolytes: Overview of materials and applications during the last third of the Twentieth Century. *J. Power Sources*, 90(1), 2-8 2000.
- [28] Mathias, W., Eldridge, M., Moser, J.R., Schneider, A.A., The Solid-State Lithium Battery: A New Improved Chemical Power Source for Implantable. *Ieee Transactions On Bio-Medical Engineering*, 18(5), 317-324, 1971.

- [29] Kato, Y., Hori, S., Saito, T., Suzuki, K., Hirayama, M., Mitsui, A., Yonemura, M., Iba, H., Kanno, R., High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors. *Nature Energy*, 1(4), 16030, 2016.
- [30] Owens, B.B., Skarstad, P.M., Ambient temperature solid state batteries. *Solid State Ionics*, 53, 665-672, 1992.
- [31] Janek, J., Zeier, W.G., A solid future for battery development. *Nature Energy*, 1(9), 1-4, 2016.
- [32] Owens, B.B., Reale, P., Scrosati, B., Silver solid-state batteries: A 33 years storage realities. *Electrochem. Commun.*, 9(4), 694-696, 2007.
- [33] Goodenough, J.B., Kim, Y., Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.*, 22(3), 587-603, 2010.
- [34] Zhu, Y., He, X., Mo, Y., Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(42), 23685-23693, 2015.
- [35] Li, J., Ma, C., Chi, M., Liang, C., Dudney, N.J., Solid electrolyte: The key for high-voltage lithium batteries. *Adv. Energy Mater.*, 5(4), 1-6, 2015.
- [36] Kato, Y., Kawamoto, K., Kanno, R., Hirayama, M., Discharge Performance of All-Solid-State Battery Using a Lithium Superionic Conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. *Electrochemistry*, 80, 749-751, 2012.
- [37] Fuller, T.F., Simulation and optimization of the dual lithium ion insertion cell. *J. Electrochem. Soc.*, 141(1), 1, 1994.
- [38] Diederichsen, K.M., McShane, E.J., McCloskey, B.D., Promising routes to a high Li^+ transference number electrolyte for lithium ion batteries. *ACS Energy Lett.*, 2(11), 2563-2575, 2017.
- [39] Abe, T., Fukuda, H., Iriyama, Y., Ogumi, Z., Solvated Li-ion Transfer at Interface Between Graphite and Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 151(8), A1120-A1123, 2004.
- [40] Xu, K., Von Wald Cresce, A., Li^+ -solvation/desolvation dictates interphasial processes on graphitic anode in Li ion cells. *J. Mater. Res.*, 27(18), 2327-2341, 2012.
- [41] Capiglia, C., Saito, Y., Kageyama, H., Mustarelli, P., Iwamoto, T., Tabuchi, T., Tukamoto, H., ^7Li and ^{19}F diffusion coefficients and thermal properties of non-aqueous electrolyte solutions for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources*, 81-82, 859-862, 1999.

- [42] Bachman, J.C., Muy, S., Grimaud, A., Chang, H.H., Pour, N., Lux, S.F., Paschos, O., Maglia, F., Lupart, S., Lamp, P., Giordano, L., Shao-Horn, Y., Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction. *Chem. Rev.*, 116(1), 140-162, 2016.
- [43] https://batteryuniversity.com/learn/article/bu_307_electrolyte, Erişim Tarihi: 25.02.2019.
- [44] Lu, Y., Li, L., Zhang, Q., Niu, Z., Chen, J., Electrolyte and interface engineering for solid-state sodium batteries. *Joule*, 2(9), 1747-1770, 2018.
- [45] Marom, R., Amalraj, S.F., Leifer, N., Jacob, D., Aurbach, D., A review of advanced and practical lithium battery materials. *J. Mater. Chem.*, 21(27), 9938-9954, 2011.
- [46] Balakrishnan, P.G., Ramesh, R., Prem Kumar, T., Safety mechanisms in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 155(2), 401-414, 2006.
- [47] Jiang, C., Li, H., Wang, C., Recent progress in solid-state electrolytes for alkali-ion batteries. *Sci. Bull.*, 62(21), 1473-1490, 2017.
- [48] Kuldeep, M., Preparation, characterization and battery applications of proton conducting polymer electrolytes. Jaypee Institute of Information Technology, Department of Physics and Materials Science and Engineering, PhD Thesis, 2013.
- [49] Scrosati, B., Lithium Polymer Electrolytes. İçinde: *Advances in Li ion Batteries*. 1. Baskı, Kluwer Academic Publishers, New York, 252-254, 2002.
- [50] Knauth, P., Tuller, H.L., Solid-state ionics: Roots, status, and future prospects. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85(7), 1654-1680, 2010.
- [51] West, A.R., *Solid State Chemistry and its applications*, Wiley, 193-195, 2009.
- [52] Wei, T., Gong, Y., Zhao, X., Huang, K., An all-ceramic solid-state rechargeable Na⁺-battery operated at intermediate temperatures. *Adv. Funct. Mater.*, 24(34), 5380-5384, 2014.
- [53] Scel, U.S., Proceedings of the 21st Annual Signal Corps Engineering Laboratories Conference, Power Sources, 1967.
- [54] Takahashi, T., Kuwabara, K., β -Al₂O₃ synthesis from m-Al₂O₃. *Journal of Applied Electrochemistry*, 10, 291-297, 1980.
- [55] Lu, X., Xia, G., Lemmon, J.P., Yang, Z., Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives. *J. Power Sources*, 195(9), 2431-2442, 2010.

- [56] Song, S., Duong, H.M., Korsunsky, A.M., Hu, N., Lu, L., A Na⁺ Superionic conductor for room-temperature sodium batteries. *Sci. Rep.*, 6, 1-10, 2016.
- [57] Ma, Q., Guin, M., Naqash, S., Tsai, C.L., Tietz, F., Guillon, O., Scandium-substituted Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄) prepared by a solution-assisted solid-state reaction method as sodium-ion conductors. *Chem. Mater.*, 28(13), 4821-4828, 2016.
- [58] Banerjee, A., Park, K.H., Heo, J.W., Nam, Y.J., Moon, C.K., Oh, S.M., Hong, S.T., Jung, Y.S.: Na₃SbS₄: A Solution processable sodium superionic conductor for All-Solid-State sodium-ion batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 55(33), 9634-9638, 2016.
- [59] Richards, W.D., Tsujimura, T., Miara, L.J., Wang, Y., Kim, J.C., Ong, S.P., Uechi, I., Suzuki, N., Ceder, G., Design and synthesis of the superionic conductor Na₁₀SnP₂S₁₂. *Nat. Commun.*, 7(110009), 1-8, 2016.
- [60] Bitner-Michalska, A., Nolis, G.M., Zukowska, G., Zalewska, A., Poterała, M., Trzeciak, T., Dranka, M., Kalita, M., Jankowski, P., Niedzicki, L., Zachara, J., Marcinek, M., Wieczorek, W., Fluorine-free electrolytes for all-solid sodium-ion batteries based on percyano-substituted organic salts. *Sci. Rep.*, 7, 1-10, 2017.
- [61] Ma, Q., Liu, J., Qi, X., Rong, X., Shao, Y., Feng, W., Nie, J., Hu, Y.S., Li, H., Huang, X., Chen, L., Zhou, Z., A new Na[(FSO₂)(n-C₄F₉SO₂)N]-based polymer electrolyte for solid-state sodium batteries. *J. Mater. Chem. A*, 5(17), 7738-7743, 2017.
- [62] Che, H., Chen, S., Xie, Y., Wang, H., Amine, K., Liao, X.Z., Ma, Z.F., Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 10(5), 1075-1101, 2017.
- [63] Fan, L., Wei, S., Li, S., Li, Q., Lu, Y., Recent progress of the Solid-State Electrolytes for high-energy metal-based batteries. *Adv. Energy Mater.*, 8(11), 1-31, 2018.
- [64] Zhao, C., Liu, L., Qi, X., Lu, Y., Wu, F., Zhao, J., Yu, Y., Hu, Y.S., Chen, L., Solid-state sodium batteries. *Adv. Energy Mater.*, 8(17), 14-16, 2018.
- [65] Zhang, L., Yang, K., Mi, J., Lu, L., Zhao, L., Wang, L., Li, Y., Zeng, H., Na₃PSe₄: A novel chalcogenide solid electrolyte with high ionic conductivity. *Adv. Energy Mater.*, 5(24), 2-6, 2015.
- [66] Wang, H., Chen, Y., Hood, Z.D., Sahu, G., Pandian, A.S., Keum, J.K., An, K., Liang, C.: An air-stable Na₃SbS₄ superionic conductor prepared by a rapid and economic synthetic procedure. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 55(30), 8551-8555, 2016.

- [67] Ni'Mah, Y.L., Cheng, M.Y., Cheng, J.H., Rick, J., Hwang, B.J., Solid-state polymer nanocomposite electrolyte of $\text{TiO}_2/\text{PEO}/\text{NaClO}_4$ for sodium ion batteries. *J. Power Sources*, 278, 375-381, 2015.
- [68] Patel, M., Chandrappa, K.G., Bhattacharyya, A.J., Increasing ionic conductivity of polymer-sodium salt complex by addition of a non-ionic plastic crystal. *Solid State Ionics*, 181(17-18), 844-848, 2010.
- [69] Hou, W., Guo, X., Shen, X., Amine, K., Yu, H., Lu, J., Solid electrolytes and interfaces in all-solid-state sodium batteries: Progress and perspective. *Nano Energy*, 52, 279-291, 2018.
- [70] Zhang, Z., Zhang, Q., Ren, C., Luo, F., Ma, Q., Hu, Y.S., Zhou, Z., Li, H., Huang, X., Chen, L., A ceramic/polymer composite solid electrolyte for sodium batteries. *J. Mater. Chem. A*, 4(41), 15823-15828, 2016.
- [71] Stephan, A.M., Kumar, S.G., Renganathan, N.G., Kulandainathan, M.A., Characterization of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) electrolytes complexed with different lithium salts. *Eur. Polym. J.*, 41(1), 15-21, 2005.
- [72] Agrawal, R.C., Pandey, G.P., Solid polymer electrolytes: Materials designing and all-solid-state battery applications: An overview. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 41(22), 2008.
- [73] Fenton, D.E., Parker, J.M., Wright, P.V., Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polyme*, 14(11), 589, 1973.
- [74] Fergus, J.W., Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 195(15), 4554-4569, 2010.
- [75] Kumar, D., Hashmi, S.A., Ionic liquid based sodium ion conducting gel polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 181(8-10), 416-423, 2010.
- [76] Wang, Y., Song, S., Xu, C., Hu, N., Molenda, J., Lu, L., Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery—A short review. *Nano Mater. Sci.*, 2019.
- [77] Ratner, M.A., Johansson, P., Shriver, D.F., Polymer electrolytes: Ionic transport mechanisms and relaxation coupling. *MRS Bull.*, 25(3), 31-37, 2000.
- [78] Zhang, Z., Xu, K., Rong, X., Hu, Y.S., Li, H., Huang, X., Chen, L., $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ filled poly(ethylene oxide)/ $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ as flexible composite polymer electrolyte for solid-state sodium batteries. *J. Power Sources*, 372, 270-275, 2017.

- [79] Chen-Yang, Y.W., Chen, H.C., Lin, F.J., Chen, C.C., Polyacrylonitrile electrolytes: 1. A novel high-conductivity composite polymer electrolyte based on PAN, LiClO₄ and α -Al₂O₃. *Solid State Ionics*, 150(3-4), 327-335, 2002.
- [80] Croce, F., Appetecchi, G.B., Persi, L., Scrosati, B., Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature*, 394(6692), 456-458, 1998.
- [81] Liu, W., Lee, S.W., Lin, D., Shi, F., Wang, S., Sendek, A.D., Cui, Y., Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires. *Nat. Energy*, 2(5), 1-7, 2017.
- [82] Wang, W., Yi, E., Fici, A.J., Laine, R.M., Kieffer, J., Lithium ion conducting poly(ethylene oxide)-based solid electrolytes containing active or passive ceramic nanoparticles. *J. Phys. Chem. C.*, 121(5), 2563-2573, 2017.
- [83] Zhang, B., Tan, R., Yang, L., Zheng, J., Zhang, K., Mo, S., Lin, Z., Pan, F., Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes. *Energy Storage Mater.*, 10(9), 139-159, 2018.
- [84] Wang, Y., Richards, W.D., Ong, S.P., Miara, L.J., Kim, J.C., Mo, Y., Ceder, G., Design principles for solid-state lithium superionic conductors. *Nat. Mater.*, 14(10), 1026-1031, 2015.
- [85] Sakuda, A., Hayashi, A., Tatsumisago, M., Sulfide solid electrolyte with favorable mechanical property for all-solid-state lithium battery. *Sci. Rep.*, 3, 2-6, 2013.
- [86] Hayashi, A., Noi, K., Tanibata, N., Nagao, M., Tatsumisago, M., High sodium ion conductivity of glass-ceramic electrolytes with cubic Na₃PS₄. *J. Power Sources*, 258, 420-423, 2014.
- [87] Tanibata, N., Noi, K., Hayashi, A., Kitamura, N., Idemoto, Y., Tatsumisago, M., X-ray Crystal Structure Analysis of Sodium-Ion Conductivity in 94Na₃PS₄·6Na₄Si₄ glass-ceramic electrolytes. *ChemElectroChem*, 1(7), 1130-1132, 2014.
- [88] Zhang, L., Zhang, D., Yang, K., Yan, X., Wang, L., Mi, J., Xu, B., Li, Y., Vacancy-contained Triragonal Na₃SbS₄ superionic conductor. *Adv. Sci.*, 3(10), 1600089, 2016.
- [89] Takada, K., Progress and prospective of solid-state lithium batteries. *Acta Mater.*, 61(3), 759-770, 2013.
- [90] Hueso, K.B., Armand, M., Rojo, T., High temperature sodium batteries: Status, challenges and future trends. *Energy Environ. Sci.*, 6(3), 734-749, 2013.
- [91] Briant, J.L., Farrington, G.C., Ionic conductivity in Na⁺, K⁺, and Ag⁺ β '-alumina. *J. Solid State Chem.*, 33(3), 385-390, 1980.

- [92] Lee, S.T., Lee, D.H., Lee, S.M., Han, S.S., Lee, S.H., Lim, S.K., Effects of calcium impurity on phase relationship, ionic conductivity and microstructure of Na⁺-β/β''-alumina solid electrolyte. *Bull. Mater. Sci.*, 39(3), 729-735, 2016.
- [93] Youngblood, G.E., Miller, G.R., Gordon, R.S., Relative effects of phase conversion and grain size on sodium ion conduction in polycrystalline, lithia-stabilized β-Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 61(1-2), 86-87, 1978.
- [94] Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M.C.W., Lu, X., Choi, D., Lemmon, J.P., Liu, J., Electrochemical energy storage for green grid. *Chem. Rev.*, 111(5), 3577-3613, 2011.
- [95] Sartori, S., Martucci, A., Muffato, A., Guglielmi, M., Sol-gel synthesis of Na⁺ beta-Al₂O₃ powders. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24(6), 911-914, 2004.
- [96] Goodenough, J.B., Hong, H.-P., Kafalas, J.A., Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures. *Mater. Res. Bull.*, 11(2), 203-220, 1976.
- [97] Hong, H.-P., Crystal structures and crystal chemistry in the system Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂. *Mater. Res. Bull.*, 11(2), 173-182, 1976.
- [98] Anantharamulu, N., Koteswara Rao, K., Rambabu, G., Vijaya Kumar, B., Radha, V., Vithal, M., A wide-ranging review on Nasicon type materials. *J. Mater. Sci.*, 46(9), 2821-2837, 2011.
- [99] Guin, M., Tietz, F., Survey of the transport properties of sodium superionic conductor materials for use in sodium batteries. *J. Power Sources*, 273, 1056-1064, 2015.
- [100] Bogusz, W., Krok, F., Jakubowski, W., Influence of doping on some physical properties of Nasicon. *solid state ionics*, 9-10, 803-807, 1983.
- [101] Ruan, Y., Song, S., Liu, J., Liu, P., Cheng, B., Song, X., Battaglia, V., Improved structural stability and ionic conductivity of Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ solid electrolyte by rare earth metal substitutions. *Ceram. Int.*, 43(10), 7810-7815, 2017.
- [102] Fuentes, R.O., Figueiredo, F., Marques, F.M.B., Franco, J.I., Reaction of Nasicon with water. *Solid State Ionics*, 139(3-4), 309-314, 2001.
- [103] Cowley, J.M., Diffraction physics. *Acta Crystallographica Section A*, 54(6), 806-819, 1995.
- [104] Fultz, B., Transmission electron microscopy and diffractometry of materials, Springer, 100-110, 2013.
- [105] Orazem, M.E., Tribollet, B., Electrochemical Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc., 157-160, 2008.

- [106] Barsoukov, E., Macdonald, J.R., Impedance Spectroscopy : theory, experiment, and applications, Wiley, 160-170, 2018.
- [107] Gordon, R.S., Miller, G.R., McEntire, B.J., Beck, E.D., Rasmussen, J.R., Fabrication and characterization of Nasicon electrolytes. *Solid State Ionics*, 3-4, 243-248, 1981.
- [108] Bohnke, O., Ronchetti, S., Mazza, D., Conductivity measurements on nasicon and nasicon-modified materials. *Solid State Ionics*, 122(1-4), 127-136, 1999.
- [109] Hong, H.-P.: Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. *Mater. Res. Bull.*, 11(2), 173-182, 1976.
- [110] Ahmad, A., Wheat, T.A., Kuriakose, A.K., Canaday, J.D., McDonald, A.G., Dependence of the properties of Nasicons on their composition and processing. *Solid State Ionics*, 24(1), 89-97, 1987.
- [111] McEntire, B.J., Bartlett, R.A., Miller, G.R., Gordon, R.S., Effect of decomposition on the densification and properties of Nasicon ceramic electrolytes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(10), 738-742, 1983.
- [112] Schâf, O., Weibel, A., Llewellyn, P.L., Knauth, P., Kaabbuathong, N., Vona, M.L. Di, Licoccia, S., Traversa, E., Preparation and electrical properties of dense ceramics with Nasicon composition sintered at reduced temperatures. *J. Electroceramics*, 13(1-3), 817-823, 2004.
- [113] Baur, W.H., Dygas, J.R., Whitmore, D.H., Faber, J., Neutron powder diffraction study and ionic conductivity of $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. *Solid State Ionics*, 18-19, 935-943, 1986.
- [114] Kim, Y., Kim, H., Park, S., Seo, I., Kim, Y., Na ion- conducting ceramic as solid electrolyte for rechargeable seawater batteries. *Electrochim. Acta*, 191, 1-7, 2016.
- [115] Jamnik, J., Maier, J., Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3(9), 1668-1678, 2001.
- [116] Irvine, J.T.S., Sinclair, D.C., West, A.R.: Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. *Adv. Mater.*, 2(3), 132-138, 1990.
- [117] Ren, Y., Shen, Y., Lin, Y., Nan, C.-W., Direct observation of lithium dendrites inside garnet-type lithium-ion solid electrolyte. *Electrochem. Commun.*, 57, 27-30, 2015.

- [118] Sudo, R., Nakata, Y., Ishiguro, K., Matsui, M., Hirano, A., Takeda, Y., Yamamoto, O., Imanishi, N., Interface behavior between garnet-type lithium-conducting solid electrolyte and lithium metal. *Solid State Ionics*, 262, 151-154, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Mücahit Doğan, 25.02.1993'de Orta Karadeniz Őehirlerinden Ordu'da dũnyaya gŕzlerini aĭtı. Burada sadece anaokuluna gidebildi ve 1999 senesinde ailesiyle birlikte İstanbul'un yolunu tuttu. İlk okul ve liseyi burada bitirdi. Kağıthane ilçesindeki Tũlin Manĭo İlkŕretim okulunu bitirdikten sonra 2008 senesinde Eyũp Anadolu Lisesini kazandı. Dŕrt yıllık eğitiminden sonra ũniversite sınavındaki puanıyla birinci sıradan tercih ettiği Sakarya ũniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mŕhendisliđi Bŕlũmũne yerleŕti. Yeni malzemelere ve gũncel bilime ilgisi sebebiyle son sınıfta laboratuvarda ĭalıŕmaya baŕladı. Burada grafen ve pil malzemeleri ũzerine bir altyapı oluŕturduktan sonra aynı ũniversitede yũksek lisansa girmeye karar verdi. Yũksek lisans boyunca SARGEM bũnyesinde, TũBİTAK destekli sodyum pil projesinde bursiyer olarak ĭalıŕtı.