

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ELEKTROLİTLİ ALÜMİNYUM İYON BATARYALAR İÇİN ELEKTROT
MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

SEVDE NAZLI DAMBASAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ELEKTROLİTLİ ALÜMİNYUM İYON
BATARYALAR İÇİN ELEKTROT MALZEMELERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ

SEVDE NAZLI DAMBASAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

GEBZE
2021

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEVELOPMENT OF ELECTRODE MATERIALS FOR
AQUEOUS ELECTROLYTE ALUMINUM ION
BATTERIES

SEVDE NAZLI DAMBASAN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

GEBZE

2021

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08/07/2021 tarih ve 2021/32 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 03/08/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sevede Nazlı Dambasan'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Rezan Demir Çakan

ÜYE : Prof. Dr. Ali Ata

ÜYE : Doç. Dr. Dilek Kılıç Apar

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Gelişen teknoloji ile beraber gereken enerji ihtiyacının artışı, enerji depolama sistemlerini önemli bir konuma koymuştur. Bu sistemlerin en yaygın kullanılan çeşidi olan bataryaların büyük bir kısmı lityum temellidir. Lityum iyon bataryaların kullanılan organik çözücüler nedeniyle hem üretim hem de kullanım sırasında oluşturduğu güvenlik riskleri, zehirli atıklar doğurması ve pahalı malzemeler kullanılması başka çözümler aranmasına yol açmıştır. Araştırılan alternatif batarya çeşitleri arasında alüminyum, düşük maliyeti ve yüksek teorik kapasitesi ile öne çıkar. Sulu elektrolit kullanımı ise riskleri önemli ölçüde azaltır, yüksek iletkenlik sağlar ve çevre dostudur. Bu nedenle sulu elektrolitli alüminyum iyon bataryalar özellikle büyük ölçekli enerji depolama ihtiyaçları ve yerleşik sistemler için büyük bir potansiyele sahiptir.

Bu çalışmada öncelikle titanyum, paslanmaz çelik ve grafit akım toplayıcılar; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve AlCl_3 sulu elektrolitleri içerisinde test edilmiştir. Bu testlerin sonucunda seçilen AlCl_3 sulu elektroliti ve grafit akım toplayıcı kullanılarak karbon nanofiber- Bi_2O_3 kompozit, karbon nanotüp katkılı TiO_2 ve sentezlenen PoPD malzemeleri, sulu elektrolitli alüminyum iyon bataryalar için elektrot olarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Şarj Edilebilir Piller, Organik Polimer Elektrot, Sulu Elektrolit, Alüminyum İyon Batarya.

SUMMARY

The increase in the need for energy with the developing technology has put energy storage systems in an important position. Batteries are the most widely used type of these systems and most of the batteries are based on lithium. The safety risks that lithium-ion batteries pose both during production and use due to the organic solvents used, toxic wastes and the use of expensive materials have led to the search for other solutions. Among the investigated alternative battery types, aluminum stands out with its low cost and high theoretical capacity. The use of aqueous electrolyte significantly reduces risks, provides high conductivity and is environmentally friendly. Therefore, aluminum ion batteries with aqueous electrolyte have great potential, especially for large-scale energy storage needs and embedded systems.

In this study, titanium, stainless steel and graphite current collectors were tested in aqueous electrolytes of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and AlCl_3 . As a result of these tests, AlCl_3 aqueous electrolyte and graphite current collector were chosen and carbon nanofiber- Bi_2O_3 composite, carbon nanotube doped TiO_2 and synthesized PoPD materials were investigated as electrodes for aqueous electrolyte aluminum ion batteries.

Keywords: Rechargeable Batteries, Organic Polymer Electrode, Aqueous Electrolyte, Aluminum Ion Battery.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım boyunca sabırlı ve çözüm odaklı davranan, bana destek olan danışmanım Doç. Dr. Rezan Demir Çakan'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvardaki ilk araştırma dönemimde yanımda olup bilgilerini hiçbir zaman sakınmayan Burak Tekin'e ve devam eden deneylerimde destek olan Selin Sarıyer'e teşekkür ederim.

Ayrıca, her zamanki gibi hayatımın bu döneminde de bana destek ve yardımcı olan anneme, babama, kardeşlerim; İncinur, Abdulkadir ve Elif'e çok teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Bataryanın Temel Kavramları	2
2. LİTERATÜR	4
2.1. Sulu Elektrolitli Alüminyum İyon Bataryalar	4
2.2. Elektrokimyasal Yöntemler	9
2.2.1. Döngüsel Voltametri (CV)	9
2.2.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj	10
2.3. Yapısal Karakterizasyon Teknikleri	10
2.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	10
2.3.2. X Işını Difraktometresi	11
2.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	11
2.3.4. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi	11
3. DENEYSEL METODLAR VE SONUÇLAR	13
3.1. Elektrolit ve Akım Toplayıcı Deneyleri	13
3.1.1. Elektrokimyasal Testlerin Hazırlanması	13
3.1.2. Elektrokimyasal Test Sonuçları	13
3.1.3. Yapısal Karakterizasyon	16

3.2. PoPD	18
3.2.1. PoPD Malzeme Sentezi	18
3.2.2. Yapısal Karakterizasyon	18
3.2.3. Elektrokimyasal Testlerin Hazırlanması	21
3.2.4. Elektrokimyasal Test Sonuçları	22
3.3. TiO ₂ -CNT	27
3.3.1. Elektrotun Hazırlanması	27
3.3.2. Elektrokimyasal Testlerin Hazırlanması	27
3.3.3. Elektrokimyasal Test Sonuçları	28
3.4. Bi ₂ O ₃ -CNF	34
3.4.1. Elektrotun Hazırlanması	34
3.4.2. Elektrokimyasal Testlerin Hazırlanması	34
3.4.3. Elektrokimyasal Test Sonuçları	35
4. SONUÇLAR ve YORUMLAR	38
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	45

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
V	: Volt
%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece
mA.h/g	: Miliamper.saat/gram
Wh/kg	: Vat.Saat/kilogram
CE	: Karşıt elektrot
CNT	: Karbon nanotüp
CV	: Dönüşümlü voltametri
dk	: Dakika
EDS	: Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
nm	: Nanometre
NMP	: N-Metil-2-Pirrolidon
oPD	: orto-fenilendiamin
PoPD	: Poli(orto-fenilendiamin)
PVDF	: Poliviniliden florür
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
WE	: Çalışma elektrotu
XRD	: X-ışını difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa:</u>
1.1: Örnek batarya ve içindekiler.	3
2.1: Suyun pourbaix diyagramı.	4
2.2: Döngüsel voltametri örnek grafiği.	10
3.1: Grafit akım toplayıcı çeşitli elektrolitlerde CV grafikleri.	14
3.2: Paslanmaz çelik akım toplayıcı çeşitli elektrolitlerde grafikleri.	15
3.3: Paslanmaz çelik ile CV testleri sonrasında beher hücrede a) $Al(NO_3)_3$ elektroliti, b) $Al_2(SO_4)_3$ elektroliti.	15
3.4: Titanyum akım toplayıcı çeşitli elektrolitlerde CV grafikleri.	16
3.5: Grafit plaka SEM görüntüleri a)Test öncesi, b) 0,25M $AlCl_3$ elektrolit içerisinde CV testi sonrası WE, c) CV testi sonrası CE.	17
3.6: Paslanmaz çelik plaka SEM görüntüleri a)Test öncesi, b) 0,25M $AlCl_3$ elektrolit içerisinde CV testi sonrası WE, c) CV testi sonrası CE.	17
3.7: Titanyum plaka SEM görüntüleri a)Test öncesi, b) 0,25M $AlCl_3$ elektrolit içerisinde CV testi sonrası WE, c) CV testi sonrası CE.	17
3.8: oPD monomeri ve PoPD elektropolimerizasyon mekanizması.	18
3.9: Grafit üzerinde elektropolimerize olan PoPD'nin CV eğrileri.	19
3.10: PoPD elektrotunun FTIR spektrokopisi.	20
3.11: Grafit ve PoPD elektrotunun XRD grafiği.	20
3.12: SEM görüntüleri: a) grafit plaka b) PoPD elektrodu.	21
3.13: $AlCl_3$ sulu elektroliti pH ve iletkenlik verileri.	22
3.14: PoPD CV testi sonuçları: a) 1M $AlCl_3$ sulu elektroliti içerisinde test edilmiş. b) 0,25M $AlCl_3$ sulu elektroliti içerisinde test edilmiş.	23
3.15: Boş grafit ile PoPD depolanmış olan elektrotun CV grafikleri.	23
3.16: PoPD C-rate testi sonuçları: a) 1M $AlCl_3$ sulu elektroliti içerisinde b) 0,25M $AlCl_3$ sulu elektroliti içerisinde.	24

3.17:	PoPD galvanostatik şarj-deşarj testi sonuçları a) 1M AlCl_3 sulu elektroliti içerisinde test edilmiş, b) 0,25M AlCl_3 sulu elektroliti içerisinde test edilmiş, c) 1M AlCl_3 elektroliti içinde çevrim sayısı ile kapasitenin değişimi, d) 0,25M AlCl_3 elektroliti içinde çevrim sayısı ile kapasitenin değişimi.	25
3.18:	EDS element analizi: a) Test öncesi PoPD b) 2C'de 0,25M AlCl_3 elektroliti içinde tamamendeşarj olmuş PoPD c) PoPD elektrotunun EDS element haritalaması.	26
3.19:	Uzun uçlu grafit plakalarla hazırlanmış olan bir beher yarım hücre.	28
3.20:	a) Aynı voltaj aralığında farklı elektrolitlerde TiO_2 CV grafiğı, b) Farklı elektrolitlerde TiO_2 CV ilerleyen çevrimleri.	29
3.21:	TiO_2 galvanostatik şarj-deşarj testleri a) 1M AlCl_3 elektrolitte, b) 0,25M AlCl_3 elektrolitte, c) 1M AlCl_3 elektroliti içinde çevrim sayısı ile kapasitenin değişimi, d) 0,25M AlCl_3 elektroliti içinde çevrim sayısı ile kapasitenin değişimi.	30
3.22:	Çeşitli oranlarda MWCNT içeren TiO_2 CV grafikleri a) 1. çevrimleri, b) 50. çevrimleri.	31
3.23:	1M AlCl_3 sulu elektrolit ile yapılmış C-rate testi sonuçları: a) TiO_2 , b) %3 karbon nanotüp katkılı TiO_2 .	32
3.24:	Çeşitli oranlarda MWCNT içeren TiO_2 Galvanostatik şarj-deşarj grafikleri a) 1. çevrimleri, b) 50. çevrimleri.	33
3.25:	MWCNT eklenmiş olan TiO_2 elektrotlarının çevrim sayısı ile değişen kapasite grafikleri a) %1 MWCNT, b) %3 MWCNT, c) %5 MWCNT, d) %10 MWCNT.	33
3.26:	Bi_2O_3 -CNF malzemesinin CV grafiğı.	35
3.27:	Bi_2O_3 -CNF malzemesinin 0,25M AlCl_3 elektroliti ile galvanostatik şarj-deşarj grafiğı.	36
3.28:	Bi_2O_3 -CNF malzemesinin 0,25M AlCl_3 elektroliti ile a) Galvanostatik şarj-deşarj grafiğı, b) Çevrim sayısı ile kapasitenin değişimi.	37

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo No:

Sayfa

- 2.1: Sulu elektrolitli alüminyum iyon batarya çalışmalarında kullanılmış bazı elektrolitler, elektrotlar ve kapasite bilgileri.

9



1. GİRİŞ

İnsanlığın artmakta olan enerji ihtiyacının çoğunun petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan sağlanıyor olması; CO₂ salınımı nedeniyle küresel ısınma, hava kirliliği gibi birçok sorunu beraberinde getirmektedir. Bu sorunların yanı sıra fosil yakıtlar, tükenme tehlikesi ile karşı karşıyadır. Bu sebeplerden dolayı güneş enerjisi, hidroelektrik enerji ve rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmemizin bir ihtiyaç olduğu fark edilmiş ve bu yöndeki araştırmalar ivme kazanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının esas enerji kaynağımız olması için aşılması gereken başlıca problem süreklilikle ilgilidir. Örneğin rüzgar kuvvetli esmediğinde ya da bulutlu günlerde de aynı şekilde enerji sağlanmaya devam edilebilmesi gerekmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının bu kısıtlaması, verimli bir enerji depolama sistemi ihtiyacını doğurmaktadır.

Yalnızca yenilenebilir enerji kaynaklarından gelen enerji değil, her türlü enerji depolama ihtiyacımıza cevap verebilmek için en önemli teknolojilerden biri şarj edilebilir bataryalardır. Günümüzde en fazla geliştirilmiş olan ve en çok kullanılan batarya sistemi Lityum-iyon bataryalardır. Fakat çoğu elektronik aletin bataryasında lityum kullanılması sebebiyle yerküredeki Lityum rezervleri azalmaktadır. Büyük bir kısmı Güney Amerika kıtasından çıkarılan lityumun maliyeti, talep artışı ve rezervlerin azalması ile giderek artmaktadır [1]. Bu nedenle lityum kadar nadir olmayan fakat benzer kapasiteye ulaşabilecek alternatif batarya sistemleri geliştirmek, özellikle de büyük ölçekli depolama sistemleri için, gerekmektedir.

Lityuma benzerliği sebebiyle en çok araştırılan madde sodyum olmakla beraber potasyum, kalsiyum, magnezyum, çinko ve alüminyum şarj edilebilir batarya teknolojileri için önemli bir potansiyele sahiptir. Batarya malzemesi adayları arasında alüminyum; her bir atomunun üç elektron verebilmesi, yerkürede en fazla bulunan metal elementi olması ve dolayısıyla düşük maliyeti ile dikkat çeker. Lityuma nazaran yaklaşık dört kat hacimsel kapasiteye (8040 mAh cm⁻³) ve gayet yüksek bir gravimetrik kapasiteye (2980 mAh g⁻¹) sahiptir [2]. Ayrıca alüminyum metali, lityumdan daha iyi hava stabilitesine sahip olduğu için potansiyel güvenlik

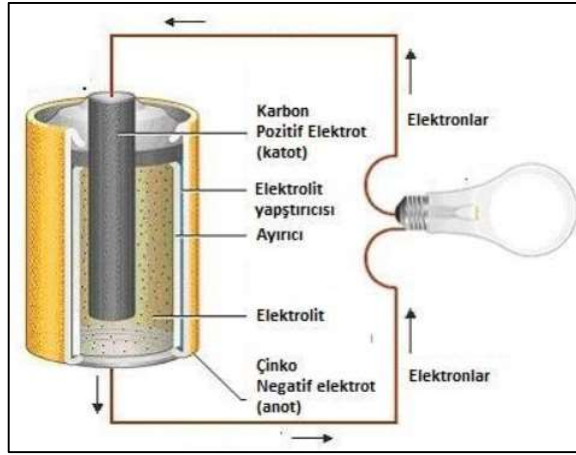
risklerini azaltır ve aynı zamanda çevre dostudur. Bu durum, batarya üretim sürecinde de büyük kolaylık sağlar.

Batarya sektörünü kaplamış olan lityum-iyon bataryaların ortaya çıkardığı güvenlik risklerinin bir diğer yönü de elektrolitlerinin organik çözücüler içermesidir. Elektrolitlerin organik çözücü içermesi; korozyona sebep olabilir, yanma veya patlama gibi güvenlik risklerinin doğmasına yol açar. Ayrıca bu elektrolitler zehirli kimyasallar içerir ve çevre dostu değildir. Bunun yanında sulu elektrolitler daha güvenli, ekonomik, çevre dostu yapıdadırlar ve elektriksel iletkenlikleri çok daha yüksektir. Sulu elektrolit kullanımının çok daha yaygın olmamasının başlıca sebebi suyun elektriksel olarak stabil olduğu voltaj aralığının 1,23V kadar dar olmasıdır [3]. Bu kısıtlamaya rağmen güvenliğin ve ekonomik enerji depolamanın öne çıktığı büyük ölçekli yerleşik sistemler için sulu batarya teknolojilerinin gelişimi önemlidir.

1.1. Bataryanın Temel Kavramları

Gerektiğinde elektrik akımı oluşturabilmek için redoks tepkimeleri sağlayan elektrokimyasal depolama sistemlerine batarya denir. Bir batarya, elektrotlar ve onların arasında iyon geçişini sağlayan elektrolitten oluşan hücrelerden bir veya birçok adet içerebilir. Elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşirken yükseltgenen elektrota anot ve indirgenen elektrota katot denir yani negatif elektrot anot, pozitif olansa katottur. Elektrolit ise bu elektrotlar arasında gerçekleşecek olan iyon geçişini sağlayan maddedir. Bazı hücrelerde anotla katot arasına ayırıcı bir malzeme de yerleştirilir. Şekil 1.1’de bir batarya örneği resmedilmiştir.

Bir batarya hücresinin elektrik akımı sağlayabilmesi için deşarj olurken anot yükseltgenerek elektron kaybeder. Bu elektronlar dış devreden geçerek katota doğru ilerler. Anotta oluşan katyonlar ise elektrolit içinde ilerleyerek pozitif elektrota gelip katot malzemesine yerleşirler. Hücre şarj olurken anot ile katot yer değiştirmiş gibi davranır ve hücre eski haline döner. Bazı bataryalar ise yalnızca bir kez deşarj olup kullanılabilir. Bir kez kullanılıp deşarj olduktan sonra bitmiş sayılan bataryalara birincil bataryalar, şarj edilip tekrar kullanılabilen bataryalara ise ikincil bataryalar denir.

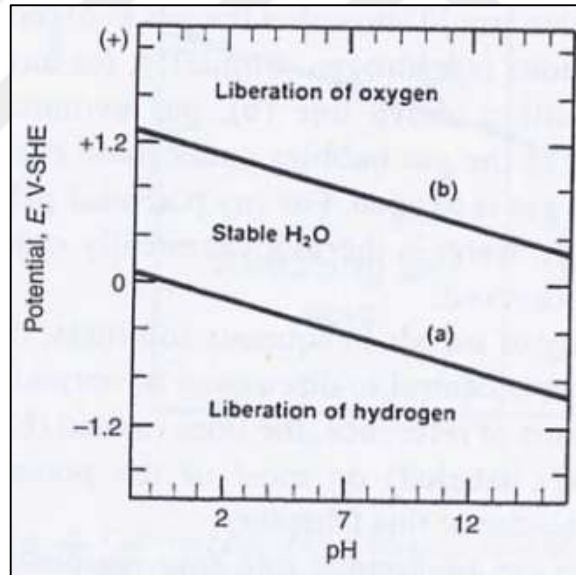


Şekil 1.1: Örnek batarya ve içindekiler.

2. LİTERATÜR

2.1. Sulu Elektrolitli Alüminyum İyon Bataryalar

Lityum iyon bataryalara alternatif arama çalışmalarındaki diğer batarya sistemlerine göre daha erken evrelerinde olan sulu elektrolitli alüminyum iyon bataryalar için doğru elektrot malzemesi geliştirilmesi önemli adımlardandır. Bunun yanında anot, katot malzemelerinin, elektrolit tuzu çeşidi ve oranının da uyum içerisinde çalışabilmesi gerekmektedir. Ayrıca sulu elektrolit kullanmanın getirdiği en sınırlayıcı etken suyun kararlı olduğu voltaj aralığından uzaklaşamamaktır. Şekil 2.1'deki diyagramda [4] görüldüğü gibi 1,23V gibi bir aralıkta kalınmadığında suyun H_2 ve O_2 olarak ayrılma ihtimali doğmaktadır.



Şekil 2.1: Suyun pourbaix diyagramı.

Sulu alüminyum iyon batarya testlerinde sıkça kullanılmış olan elektrolitler $Al(NO_3)_3$, $Al_2(SO_4)_3$ ve $AlCl_3$ sulu elektrolitleridir. Son yıllarda, daha yüksek kapasite elde etmek için elektrolitte $Al(OTf)_3$ kullanılmaya başlanmıştır fakat bu malzeme en sık kullanılmış olan $AlCl_3$ 'ün [5] yaklaşık on katı fiyatı [6] ile sulu alüminyum iyon bataryalar için ekonomik depolama potansiyelini olumsuz etkilemektedir.

Alüminyum iyon bataryalarda ilk akla gelen anot adayı olan alüminyum metalinin sulu elektrolit içerisinde kullanılmasının ortaya çıkardığı iki ana problem vardır. Bunların birincisi, çalışan hücre voltajını azaltan ve hem yük transferi hem de kütle transfer direncini artıran pasif oksit tabakasının oluşmasıdır. İkinci problem ise, özellikle alkali elektrolitlerde, oksit tabakası kaldırıldığında yüksek oranda korozyon oluşmasıdır [7].

TiO₂ ve MoO₃ sulu alüminyum iyon bataryalarla sıkça çalışılmış olan diğer anot malzemeleridir ve bunlarla ilgili literatür bilgileri aşağıda sıralanmıştır.

- TiO₂

M. Kazai ve meslektaşlarının çalışmasında önce sol-jel yöntemiyle TiO₂ ve bununla, TiO₂ nanoküreler şablonsuz bir hidrotermal işlemle sentezlenip 1M AlCl₃ sulu elektrolitle test edilerek 0,15C akımda 183 mAh/g kapasite elde edilmiştir. Aynı yöntemle ve aynı elektrolitle sonraki yıl yaptıkları çalışmada TiO₂/Karbon nanotüp nanokompozit ile 0,5C'de 225,5 mAh/g deşarj kapasitesine ulaşılmıştır. Kapasitenin daha stabil olduğu 1C hızındaki testte ise 100 çevrimde yaklaşık 170 mAh/g kapasite görülmüştür [8]. Bu çalışma TiO₂'nin anot olması için en umut verici araştırmalardandır.

Yakın zamanda X. Wu ve arkadaşlarının TiO₂ malzemesini modifiye ederek yaptıkları araştırmada Ti-eksik rutil yapılı Ti_{0.95}□_{0.05}O_{1.79}Cl_{0.08}(OH)_{0.13} solvotermal yöntemle sentezlenerek anot olarak 1M AlCl₃ ve 1M NaCl elektrolit içinde test edilmiştir. İlk on çevrimi aktivasyon kısmı sayılarak 10. çevrimde en yüksek kapasitesi olan 0,5 A/g'da 198,2 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiş fakat H₂ oluşumu, Ti⁺⁴'nin Ti⁺²'ye tersinmez dönüşümü nedeniyle %72,2 coulomb verimi ve ilerleyen çevrimlerde kapasite kaybı görülmüştür. 3 A/g akımla test edildiğinde 114,8 mAh/g kapasiteye ulaşip 110 çevrim sonra 64 mAh/g'ını koruyabilmiştir [9].

- MoO₃

H. Lahan ve S. K. Das'ın hidrotermal metotla sentezlediği MoO₃ elektrot malzemesi ile yaptıkları çalışmada AlCl₃ elektrolit tuzu kullanıldığında, Al₂(SO₄)₃ ve Al(NO₃)₃ elektrolitleri ile yapılan deneylere göre, daha yüksek kapasite ve çevrim sayısı ile daha az polarizasyon oluşmuştur. İlk deşarj kapasitesi olarak 2,5 A/g akımla

680 mAh/g ve 350. çevrimde 168 mAh/g kapasite gözlenmiştir [10]. MoO_3 ve AlCl_3 ile yaptıkları başka bir çalışmada iletkenlik için elektrota grafit ve elektrolite de diglim (2-Methoxyethyl ether) eklemişlerdir. Bu elektrolit katkısının kararlılığı arttırması ile 236 mAh/g olan ilk deşarj kapasitesinin 100 çevrim sonunda 160 mAh/g kadarı korunmuştur [11].

P. Wang ve arkadaşlarının MoO_3 ile yaptıkları çalışmada anot polipirol kaplanmış, katot olarak CuHCF ve elektrolit olarak polivinil alkol; 1M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ içerisinde çözülerek kullanılmıştır. Jel elektrolit kullanılarak esnek ve dayanıklı bir batarya hazırlamak amaçlanmıştır. 200 mA/g akımla 31 mAh/g kapasite alınan bu batarya, 100 çevrimde kapasitesinin %83,2'sini korumuştur [12]. MoO_3 anodu VOPO_4 katot ve jelatin poliakrilamid hidrojel elektrolit ile kullandıkları başka bir çalışmada ise 2800 gibi uzun bir çevrim ömrü test edilmiş ve 88 mAh/g kapasitesinin 86,2'sini koruduğu belirtilmiştir [13].

- Organik polimer anot

R. Cang ve meslektaşları 2020 yılında yaptıkları çalışmada, farklı sıcaklıklarda polimerleşmesini test ederek sentezledikleri poli(3,4,9,10- perilen tetrakarboksilik diimid) organik polimer malzemesini; hepsi 0,5M oranında olan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve AlCl_3 sulu elektrolitleri içerisinde test etmiştir. Elektrolit karşılaştırmasında en yüksek deşarj kapasitesine $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ elektroliti ile ulaşılsa da düşük coulomb verimi ve ilerleyen çevrimlerdeki kapasite kaybı sebebiyle testlere AlCl_3 elektroliti ile devam edilmiştir. pH'nın kapasite üzerindeki etkisini 0,25M, 0,5M ve 1M AlCl_3 elektrolitleri ile yapılan galvanostatik şarj-deşarj testleri ile ölçerek asidik elektrolitte daha yüksek kapasite ile beraber daha fazla H_2 oluşumu ve polarizasyon görmüşlerdir. Bunun sonucunda 0,5M elektrolit ile farklı akımlarda çalışmaya devam edilmiştir. En fazla kapasite 220 mAh/g olmak üzere 50 mA/g akımla görülse de 185 mAh/g kapasite ile 100 mA/g akımda sağlanmış olan 1000 çevrimde yaklaşık %99 kapasite korunumu dikkat çekmiştir [14].

Sulu alüminyum iyon batarya çalışmalarının yoğunlaştığı en önem arz eden konu doğru bir katot malzemesinin geliştirilmesidir. Tablo 2.1'da gösterilmiş olan CuHCF'nin yanında son yıllarda MnO_2 ve V_2O_5 de sulu alüminyum iyon bataryalarla

sıkça çalışılmış olan katot malzemeleridir. Bu malzemelerle ilgili literatürden aşağıda bahsedilmiştir.

- MnO_2

H. Yu ve meslektaşlarının çalışmasında MnO_2 katot, 2M $\text{Al}(\text{OTF})_3$ elektrolit ve Al metal anot ile kullanılmıştır. Anot alüminyum folyo, alüminyum klorür/1-etil-3-metilimidazolyum klorür içine daldırıldıktan sonra da test edilmiştir. Bu işlem pasif oksit filmi çıkarıp Al yüzeyinde yapay katı elektrolit ara yüzü oluşturması bataryanın aşırı potansiyelini baskılamıştır. Elektrolit içinde Mn^{+2} çözünmesini engellemek için elektrolite 0,5M MnSO_4 eklenerek en fazla kapasite 100 mA/g'da 554 mAh/g olarak ve yaklaşık 620 Wh/kg enerji yoğunluğu görülmüştür. Bu ekleme ile 30. çevrimde 42 mAh/g yerine, 65. çevrimde yaklaşık 320 mAh/g kapasite alınabilmektedir. Daha sonra yaptıkları testler (ex situ XRD, ex situ Raman, XPS, and SEM) sonucunda elektrolitte Mn^{+2} çözünmesini durduramadıklarını fakat şarj olurken bu iyonların tekrar katoda döndüğünü rapor etmişler ve dolayısıyla bu bataryayı alüminyum-manganez batarya olarak tanımlamışlardır [15].

Aynı yıl C. Wu ve arkadaşlarının araştırmasında spinel Mn_3O_4 'ten elektrokimyasal olarak katmanlı yapıda $\text{Al}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ katodu sentezleyerek yine Al metal anot ile $\text{Al}/5\text{MAl}(\text{OTF})_3\text{-H}_2\text{O}/\text{Al}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ şeklinde bir batarya oluşturmuşlardır. Bu batarya ile 100 mA/g'da 467 mAh/g kapasite ve yaklaşık 481 Wh/kg enerji yoğunluğu gözlemlenmişler fakat 60 çevrim sonra yalnızca 272 mAh/g deşarj kapasite alınabilmektedir [16].

Sonraki yıl C. Yan ve arkadaşlarının $\text{Zn-Al}/\text{Al}(\text{OTF})_3/\text{Al}_x\text{MnO}_2$ bataryası ile yaptıkları çalışmada anot için H_2 oluşumunu, pasifleşmeyi ve kendi kendine boşalmayı azaltmak amacıyla elektrokimyasal yolla Zn üzerine Al^{+3} depolanarak alaşım oluşturmuşlardır. Alaşımda Zn seçiminin sebebi en az polarizasyon ve arayüz direnci göstermesidir. Metal dendritlerinin oluşumunu önlemek için yeterli Al^{+3} iyonları olması için 2M oranda elektrolit tuzu kullanılmıştır. MnO elektrokimyasal olarak aktive edilerek Al_xMnO_2 haline getirilmiştir. 1,6V gibi yüksek bir deşarj platosu gözlenmiş ve 100 mA/g ile 80 çevrim sonra 460 mAh/g kapasite alınabilmektedir. Daha sonra $\text{Zn}(\text{OTF})_2$ elektroliti ile yapılan testlerle kapasitenin asıl kaynağının Al^{+3} iyonları olduğu gösterilmiştir [17].

- V_2O_5

González ve arkadaşları sentezledikleri V_2O_5 katottan 1M $AlCl_3$ elektrolit içinde 60 mA/g'da 120 mAh/g kapasite alınabilmiş fakat sadece 13 çevrim sonra bu kapasite 75 mAh/g'a düşmüştür. Malzemenin çözünmediğini fakat protonların Al^{+3} iyonları ile rekabet ettiğini bildirmişlerdir [18]. Zhao ve meslektaşlarının geçen yıl yayınlanan 2M $Al(OTf)_3$ elektrolit ve Al anot ile yaptıkları V_2O_5 nano-çubuklarıyla yaptıkları çalışmada ise asidik elektrolitte çözünen vanadyum iyonlar için nafion kaplı bir membran kullanarak ulaştıkları yaklaşık 200 mAh/g kapasite, 50 çevrim sonra 120 mAh/g olarak gözlenmiştir [19].

- Bi_2O_3

S. Nandi ve S. K. Das'ın sulu alüminyum iyon batarya çalışmasında Bi_2O_3 katot malzemesi olarak test edilmiştir. Solvotermal yöntemle sentezlenmiş olan Bi_2O_3 'ten hazırlanan çamur, elektrokimyasal olarak soyularak yüzey alanı artırılmış grafit folyo ve bozulmamış grafit folyo üzerine sürülerek oluşturulan elektrotlar ve bunların yanı sıra Bi_2O_3 'nin soyulmuş grafit üzerine sentezlenmesiyle hazırlanmış olan bütünleşik elektrot; 1M $AlCl_3.6H_2O$ elektrolit ile test edilmiştir. Bi_2O_3 /Grafit elektrotunun sırasıyla 117,5 mA.h/g ve 71,1 mA.h/g olarak gösterdiği deşarj ve şarj kapasiteleri, 20 çevrimde sıfıra yaklaşmıştır. Bi_2O_3 /Soyulmuş Grafit elektrotu da benzer şekilde 161,3 mA.h/g deşarj ve 84,5 mA.h/g şarj kapasitesi gösterse de 100 çevrim sonra 20 mA.h/g deşarj kapasitesi kalmıştır. Bütünleşik elektrot ise 875 mA.h/g deşarj ve 534 mA.h/g şarj kapasitesi 100 çevrim sonra ise 30 mA.h/g deşarj kapasitesi göstermiştir. Bütünleşik elektrotta Bi_2O_3 ve soyulmuş grafitin daha iyi bağlantısı, ara yüzey yük transfer direncinin düşmesinde rol oynamıştır. Bu elektrotların Al metal anot ile test edilen tam hücrelerde 1130 mA.h/g deşarj ve 798 mA.h/g şarj kapasitesi olmak üzere yalnızca bütünleşik elektrot daha iyi kapasite göstermiştir. 50 çevrim sonra deşarj kapasitesi 103 mA.h/g 'a düşmüştür [20].

Geçmişte çalışılmış olan diğer elektrot malzemeleri ile yapılmış araştırmalarla ilgili bazı bilgiler Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Sulu elektrolitli alüminyum iyon batarya çalışmalarında kullanılmış bazı elektrolitler, elektrotlar ve kapasite bilgileri.

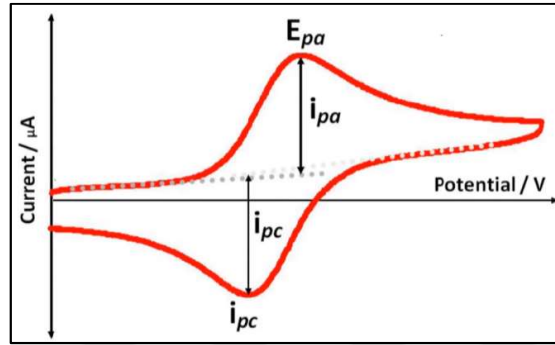
Elektrot	Elektrolit	Kapasite	Kayıp	Voltaj aralığı	Referans
CuHCF nano-partikülleri	0,5 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	41 mAh/g (400 mA/g)	~ %45 1000 çevrim	0,2–1,2 V (vs. SCE)	[21]
CuHCF	1 M AlCl_3 +1M KCl	50 mAh/g (1000 mA/g)	~ %44 > 1000 çevrim	0–1,4 V (vs. SCE)	[22]
CuHCF/PPy kaplı MoO_3	1M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	31 mAh/g (500 mA/g)	~ %17 100 çevrim	0,2–1,2 V (vs. Ag/AgCl)	[23]
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	0,1 M AlCl_3	60-100 mAh/g (10-60 mA/g)	~ %65 20 çevrim	-0,5–0,8 V (vs. Ag/AgCl)	[24]
FeVO_4 nano-çubukları	1M AlCl_3	~350 mAh/g (60 mA/g)	-	-0,8–1 V (vs. Ag/AgCl)	[25]
$\text{K}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$	1M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	50 mA h/g (0,1 A/g)	%24 1600 çevrim	0–1,2 V (vs SCE)	[26]
WO_3	0,5M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	150 mAh/g (2,5 A/g)	185 mA h/g (100. çevrimde)	-0,9–0,5 V (vs. Ag/AgCl)	[27]
KNHCF (Fe–Ni Mixed)	5M $\text{Al}(\text{OTF})_3$	46,5 mAh/g (20 mA/g)	-	0,2–1,1 V (vs. Al metal)	[28]
Al/Grafit	1M AlCl_3 (water-in-salt)	165 mAh/g (500 mA/g)	%1 1000 çevrim	-	[29]

2.2. Elektrokimyasal Yöntemler

2.2.1. Döngüsel Voltametri (CV)

Döngüsel voltametri, elektrot reaksiyonları hakkında bilgi edinmek için uygulanan bir tekniktir. Döngüsel voltametrik çalışmalarda elektrota, çözeltideki veya elektrot malzemesindeki bir türün yükseltgenme ve indirgenmesine neden

olacak bir döngüsel potansiyel taraması uygulanır. Şekil 2.2'de bir elektron transfer döngüsü ile oluşmuş olan CV grafiği görülmektedir. E_{pa} 'da yüzey konsantrasyonu en yüksektir ve bu da pik oluşmasını sağlar. Daha pozitif değerlere doğru gelindiğinde konsantrasyon tükenir, akım azalır ve difüzyon sınırlı bir değere ulaşır. Ters taramada katodik bir pik oluşur ve ters reaksiyon meydana gelir.



Şekil 2.2: Döngüsel voltametri örnek grafiği.

2.2.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj

Galvanostatik şarj/deşarj testi için elektrotlara sabit bir akım uygulanarak voltaj gerilimi kaydedilir. Akım kontrol edilerek C akım yoğunluğu oranı yani şarj-deşarj hızı ayarlanır. Bu testin sonucunda için elektrot aktif malzemesinin ağırlığına göre gösterdiği spesifik kapasite (mAh/g) değeri önemlidir.

2.3. Yapısal Karakterizasyon Teknikleri

2.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR, belirli frekanslarda yapıya göre absorpsiyon olmasına dayalı bir tekniktir. Bir molekülün kovalent bağları, bağdaki titreşim enerjisini değiştiren belirli dalga boylarındaki radyasyonu seçici olarak emer. Kızılötesi radyasyon, bağdaki atomlara bağlı olarak bir tür titreşime (gerilme veya bükülme) neden olur. Farklı bağlar ve fonksiyonel gruplar farklı frekansları emeyeğinden dolayı farklı moleküllerin için iletim modelleri de farklıdır. Spektrum, X ekseninde kaydedilen dalga sayısı (cm^{-1}) ve

Y ekseninde kaydedilen geçirgenlik ile bir grafikte kaydedilir. Dalga sayısı 1/dalga boyudur ve moleküler bağların titreşim enerjisine karşılık gelir [30].

2.3.2. X Işını Difraktometresi

X-ışını difraktometresi, malzemelerin kristal yapısını incelemek için kullanılan bir yöntemdir. XRD'de, gönderilen paralel bir X-ışını demeti, fotonların malzemenin elektronları ile etkileşimlerinin bir sonucu olarak numunenin periyodik kafesi tarafından saçılır. Her kristal malzeme, X-ışınları ile ışıma üzerine saçılan X-ışını huzmesinin yapıcı ve yıkıcı bir girişimine neden olan, Bragg kırınım tepeleri olarak bilinen birkaç keskin nokta sunan spesifik bir kırınım modeli üreten, ayrı bir atomik yapıya sahiptir. Kristal numunenin XRD sonucu, belirli saçılma açılarında iyi tanımlanmış tepe noktalarının varlığını ortaya çıkarırken, amorf numune yalnızca birkaç dereceye kadar uzanan bir maksimum yoğunluk gösterir [31].

2.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM, bir elektron demeti ile tarayarak bir numunenin görüntülerini üreten bir tekniktir. SEM görüntüleri, ikincil düşük enerjili elektronlar veya geri saçılan elektronlar toplanarak oluşturulur. Elektronlar, numune yüzeyinde sunulan farklı atomlarla etkileşime girerek numune yüzeyi morfolojisi ve bileşimi hakkında bilgi veren çeşitli sinyaller üretir.

2.3.4. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), çok küçük bir malzeme örneğindeki (hatta birkaç mikrometre küp bile) element bileşimlerini belirlemek ve ölçmek için standart bir yöntemdir. Uygun bir şekilde donatılmış bir SEM'de, yüzeydeki atomlar elektron ışını tarafından uyarılır ve elementlerin atomik yapısının karakteristiği olan belirli dalga boylarında X-ışınları yayar. Bir enerji dağıtıcı dedektör (X-ışını enerjileri arasında ayırım yapan bir katı hal cihazı) bu X-ışını emisyonlarını analiz edebilir.

Numune yüzeyindeki atomların bileşimini veren uygun elementler atanır. Bu prosedür, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) olarak adlandırılır ve bir numunenin yüzeyinin bileşimini analiz etmek için kullanışlıdır [32].



3. DENEYSEL METODLAR VE SONUÇLAR

3.1. Elektrolit ve Akım Toplayıcı Deneyleri

Hangi akım toplayıcı ve hangi elektrolit tuzunun uyumlu ve uygun olacağını incelemek için sulu alüminyum iyon batarya çalışmalarında akım toplayıcı olarak sıkça kullanılan plakalar ve elektrolitler birbirleriyle test edildi.

3.1.1. Elektrokimyasal Testlerin Hazırlanması

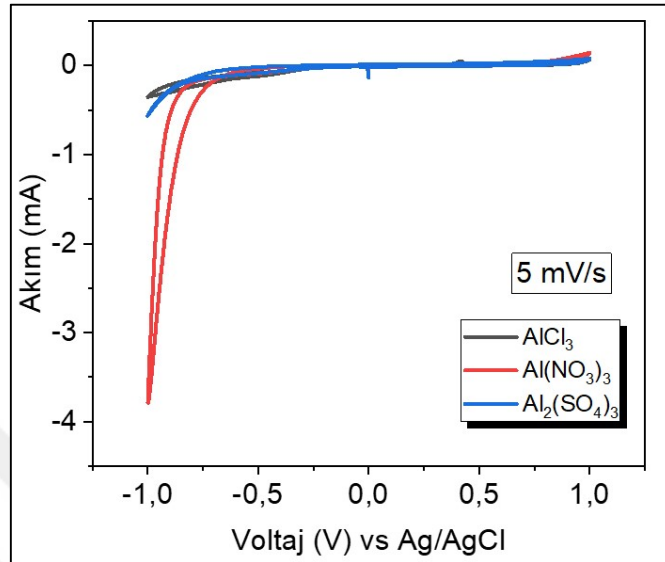
Elektrolit tuzu olarak $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve AlCl_3 bugüne kadar sulu alüminyum iyon batarya çalışmalarında sıklıkla kullanılmıştır. Elektrolit hazırlarken suda $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ tuzunun 1M oranında çözünmesi kısa zaman alırken, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ tuzunun çözünebilmesi çok daha uzun bir süre gerektirdi. Bu deneyimler dikkate alınarak, karşılaştırmak adına aynı oranda elektrolit tuzu kullanmak için tüm elektrolitler 0,25M olarak hazırlanmıştır.

Akım toplayıcı olarak ise önceki çalışmalar incelendiğinde alüminyum iyon bataryalar için uygun olduğu öngörülen malzemeler titanyum [13], [33], [25], paslanmaz çelik [34]-[36] ve grafit [10], [11] olarak belirlendi. Her bir akım toplayıcı 3,2x1,4 cm plakalar halinde kesilerek, aynı malzeme karşıt elektrot olacak şekilde, CV testlerinde kullanıldı.

3.1.2. Elektrokimyasal Test Sonuçları

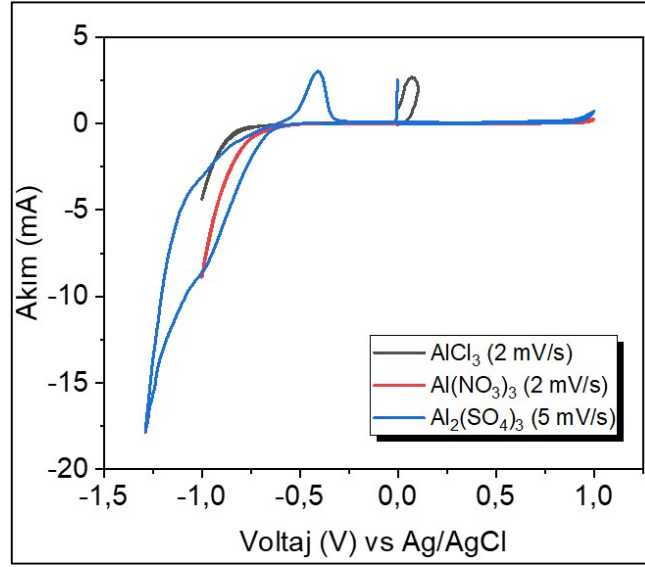
Grafit akım toplayıcı için yapılmış olan CV testlerinin grafiği Şekil 3.1'de görülmektedir. Her biri 0,25M oranında olmak üzere AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ tuzlarıyla sulu elektrolitler hazırlanarak grafit akım toplayıcıların 5 mV/s hızında -1V ile 1V aralığında CV testleri yapıldı. Belirlenen voltaj aralığında tüm elektrolitlerde 50 çevrim alınabilmektedir. AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile 0,25M olarak hazırlanmış olan bu elektrolitlerin pH değerleri sırasıyla 3,39, 1,95 ve 2,69 olarak ölçülmüştür. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ile yapılan testte H_2 oluşumunu gösteren eğri AlCl_3 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

elektrolitlerde yapılan testlere göre çok daha şiddetli görülmüştür. Grafit akım toplayıcının AlCl_3 elektroliti içerisinde titanyum ve paslanmaz çelikten daha az H_2 oluşumu göstermesi literatür ile uyumludur [36].



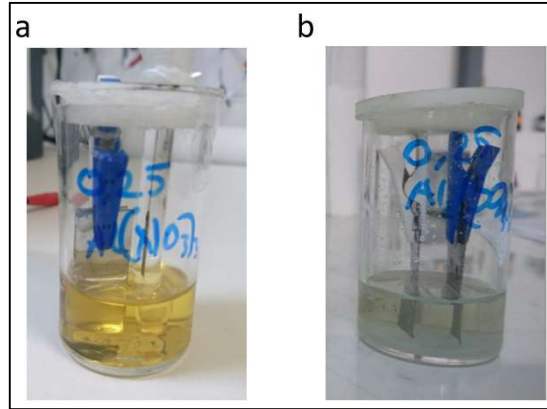
Şekil 3.1: Grafit akım toplayıcı çeşitli elektrolitlerde CV grafikleri.

Paslanmaz çelik akım toplayıcıların AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ tuzları ile hazırlanmış olan elektrolitler içerisinde test sonuçları Şekil 3.2'deki CV grafiğindeki gibidir. Negatif voltaja gidildikçe sulu elektrolit ile çalışıldığı için ortaya çıkan H_2 oluşumunu gösteren eğriyi, en az gördüğümüz elektrolit yine AlCl_3 tuzu ile hazırlanmış olmalıdır. Bu elektrolitin dezavantajı ise pozitif voltaja geldiğimizde benzer şekilde problem çıkmasıdır. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ elektroliti ile CV grafiği -0,6V'a kadar beklendiği gibi düz bir şekilde seyrederken sonrasında görülen eğri AlCl_3 elektroliti ile oluşan yaklaşık iki katı olarak görülmektedir.



Şekil 3.2: Paslanmaz çelik akım toplayıcı çeşitli elektrolitlerde CV grafikleri.

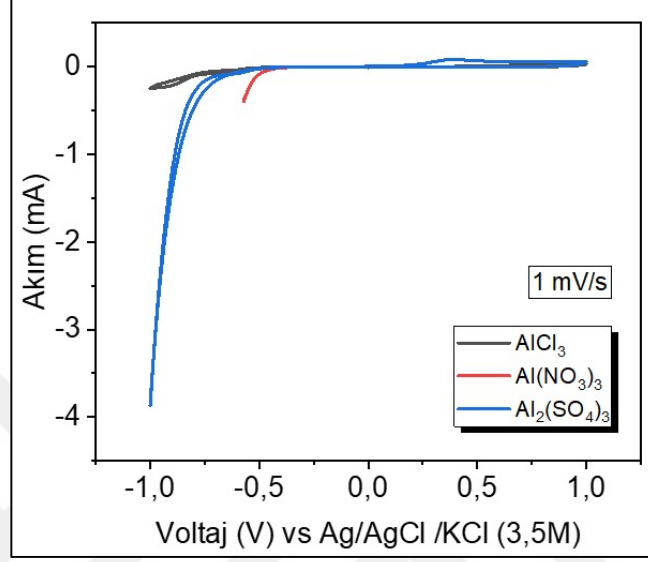
Şekil 3.3.a)'da $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ elektroliti içinde test edildikten sonra elektrolitin renk değiştirerek sarı olduğu görülmektedir. Ayrıca $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ elektroliti ile de paslanmaz çelik CV testlerinden sonra elektrolitin test öncesindeki berraklığını kaybetmiş olduğu Şekil 3.3.b)'deki gibi görülmüştür.



Şekil 3.3: Paslanmaz çelik ile CV testleri sonrasında beher hücrede a) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ elektroliti, b) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ elektroliti.

Titanyum plakalar da akım toplayıcı olarak önceki akım toplayıcılarla aynı üç tuzla hazırlanmış olan elektrolitlerde denenmiştir. Şekil 3.4'te görüldüğü üzere 0,25M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ elektrolitte test edilirken de henüz -0,5V'da H_2 oluşumunu gösteren eğri oluşmuştur. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ elektrolit ile test edildiğinde AlCl_3 elektroliti ile yapılmış olan teste göre çok daha fazla H_2 görülmektedir. Titanyum akım toplayıcının en

stabil olduğu elektrolit tuzu AlCl_3 olarak belirlenmiştir. Bunun dışında titanyum akım toplayıcının 1M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ elektrolitinde CV testleri 5 mV/s ve 1 mV/s CV hızlarında denendi. Fakat 5 mV/s hızında test edildiğinde henüz -1V'a ulaşmadan çok yoğun H_2 çıkışı olması sebebiyle test edilemedi ve 1 mV/s hızında da sonuç alınamadı.



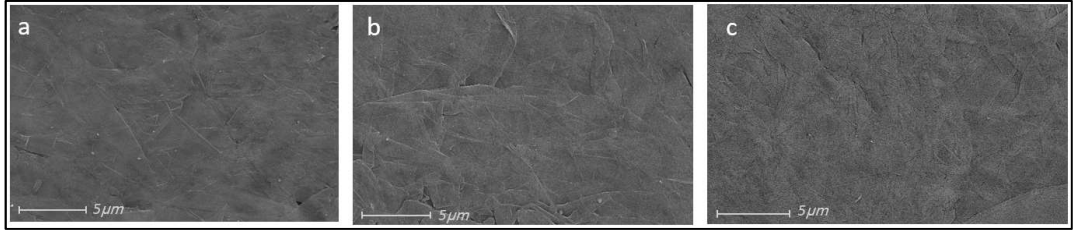
Şekil 3.4: Titanyum akım toplayıcı çeşitli elektrolitlerde CV grafikleri.

Sulu elektrolitlerde en kısıtlayıcı özellik olan suyun stabil kaldığı voltaj aralığının dar olması, alüminyum iyon bataryalar için yapılan bu testlerin sonucu için de belirleyici bir rol oynamaktadır. Özellikle negatif voltajlarda diğer elektrolitlerden daha stabil CV grafikleri göstermesi AlCl_3 tuzunu elektrolit için seçmemizi sağlamıştır.

3.1.3. Yapısal Karakterizasyon

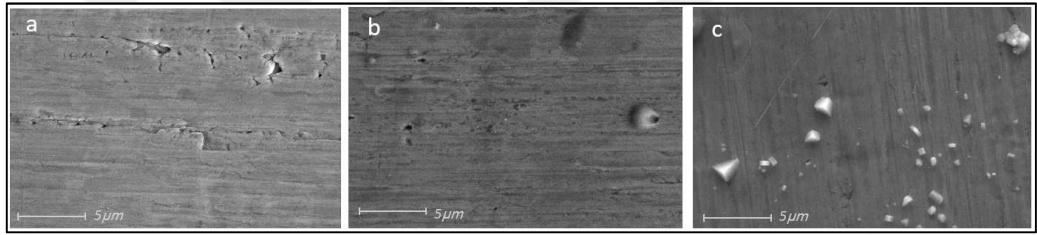
Test edilmiş olan tüm akım toplayıcılar AlCl_3 sulu elektrolit içinde daha stabil bulunduğu için bu elektrolit ile yapılmış olan CV testlerinden sonra plakalar saf su ile yıkanmış ve SEM görüntüleri alınmıştır.

Grafite plakanın SEM görüntüsü ve 0,25M AlCl_3 elektroliti ile CV testinden sonra WE ve CE plakaların SEM görüntüleri Şekil 3.5'te görülmektedir. Grafit akım toplayıcılarla yapılan testler sonrasında plakaların yüzeylerinde bir değişim gözlenmemiştir.



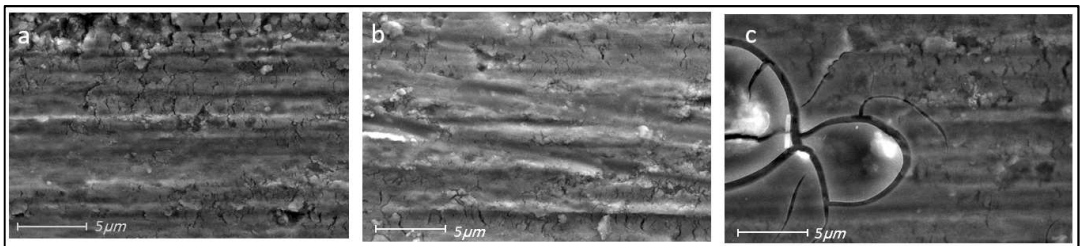
Şekil 3.5: Grafit plaka SEM görüntüleri a)Test öncesi, b) 0,25M AlCl_3 elektrolit içerisinde CV testi sonrası WE, c) CV testi sonrası CE.

Test sonrası paslanmaz çelik plakalar üzerinde gözle görülür aşınmalara rastlandı. Şekil 3.6.b)'deki SEM görüntüsünde de noktalar halinde aşınmalar görülmektedir. Daha önce de AlCl_3 elektrolit ile paslanmaz çelik akım toplayıcı kullanıldığında plakanın korozyona uğradığı rapor edilmiştir [35].



Şekil 3.6: Paslanmaz çelik plaka SEM görüntüleri a)Test öncesi, b) 0,25M AlCl_3 elektrolit içerisinde CV testi sonrası WE, c) CV testi sonrası CE.

Titanyum plakanın CV testi öncesinde ve sonrasındaki görüntüleri Şekil 3.7'deki gibi incelendiğinde grafit plaka kadar tatmin edici bir sonuç görülememektedir. Test edilmiş olan CE yüzeyinde belirgin mikro çatlaklar gözlenmiştir.



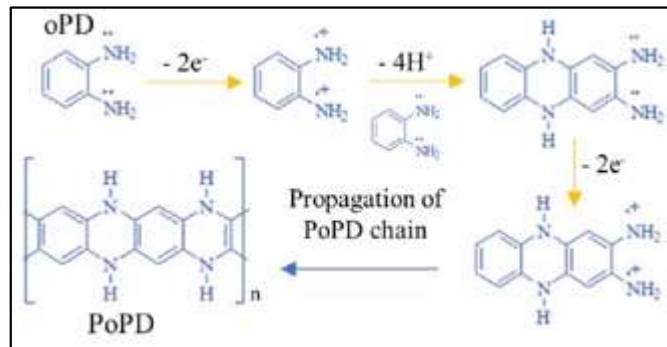
Şekil 3.7: Titanyum plaka SEM görüntüleri a)Test öncesi, b) 0,25M AlCl_3 elektrolit içerisinde CV testi sonrası WE, c) CV testi sonrası CE.

Bu testler sonucunda elektrolit ve akım toplayıcı plaka testlerinde AlCl_3 , genellikle elektrotların düşük voltajlarda çalıştığı sulu alüminyum iyon bataryalar için stabil grafikler göstermiştir. Bu elektrolit içerisinde denenmiş olan titanyum, paslanmaz çelik ve grafit plakalar arasında da en stabil ve şiddetli korozyon etkisi göstermemiş olan grafit plakanın sulu alüminyum iyon bataryalar için daha uygun olduğu anlaşılmıştır.

3.2. PoPD

3.2.1. PoPD Malzeme Sentezi

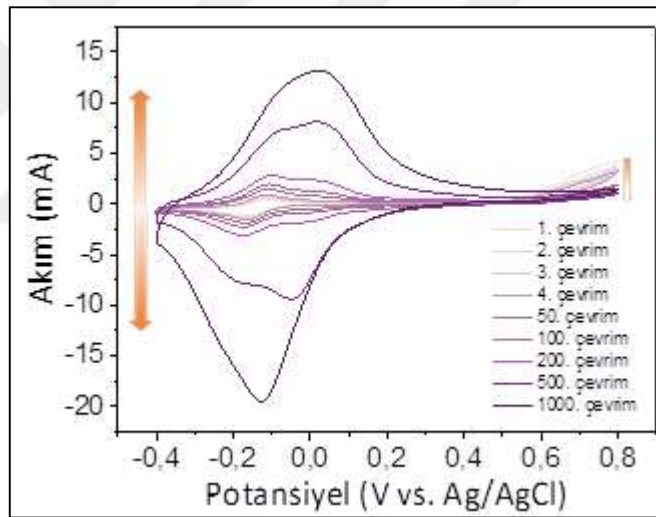
PoPD malzemesi, oPD monomerinin elektropolimerizasyonu ile elde edildi. oPD monomeri ve H_2SO_4 Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. 5mM oPD monomeri 0,1 M H_2SO_4 sulu çözeltisinde eriyene dek karıştırıldı. Platin karşıt elektrot ve Ag/AgCl, KCl (3,5M) referans elektrot kullanılarak CV ile polimerleşmesi ve grafit plaka üzerinde depolanması sağlandı. -0,4V ile 0,8V aralığında yapılan 1000 CV çevrimi sonunda elde edilen PoPD depolanmış grafit plaka saf su ile yıkayıp kurutulduktan sonra elektrokimyasal testlerde kullanıldı. oPD monomerinin elektropolimerizasyon ile PoPD polimerine dönüşümü [37] Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8: oPD monomeri ve PoPD elektropolimerizasyon mekanizması.

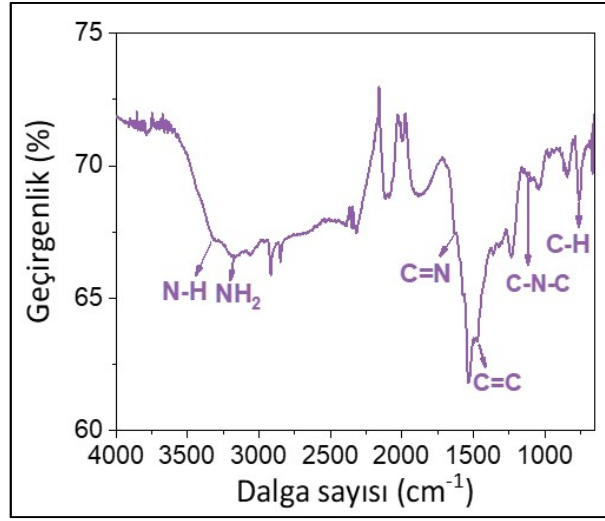
3.2.2. Yapısal Karakterizasyon

Al-iyon bataryalar için test edilmek üzere grafit üzerinde CV yardımı ile elektrokimyasal olarak sentezlenen PoPD malzemesinin morfolojik ve kimyasal yapısı FTIR, XRD ve SEM testleri yapılarak incelendi. Şekil 3.9'da 1000 çevrim boyunca oPD monomerinin H_2SO_4 çözeltisi içerisinde polimerleşmesi görülmektedir. İlk çevrimde 0,6V'dan sonra oluşan eğri ilerleyen çevrimlerde azalarak kaybolurken PoPD oluşumunu ifade eden diğer pikler çevrim sayısı ile şiddetlenmiştir. CV grafiğinde ortaya çıkan -0,17V'da oluşan indirgenme piki, ilerleyen çevrimlerde -0,05V'da oluşan pik ile birleşmiştir. Yükseltgenme piki ise -0,12V'da görülmüş ve ilerleyen çevrimlerde yaklaşık 0,02V'da oluşan diğer pik ile 500 çevrimden sonra birleşerek pozitif yöne doğru kaymıştır. Bu veriler daha önce yapılmış PoPD elektropolimerizasyonu çalışmaları ile uyumludur [38], [39]. Grafit plakanın çözelti içinde kalan kısmına PoPD depolanarak koyu yeşil alt tonlu siyah bir renk almıştır.



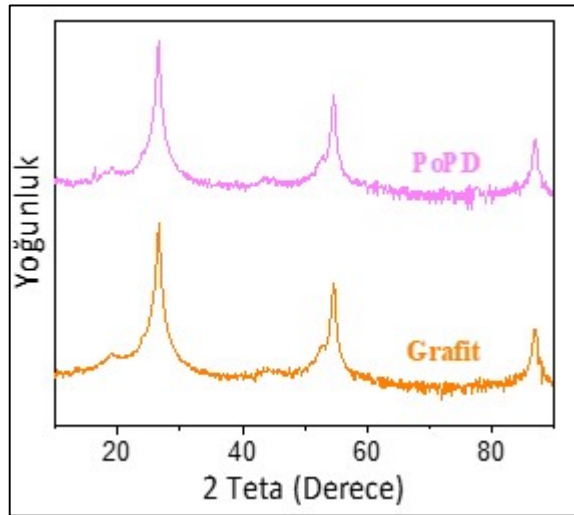
Şekil 3.9: Grafit üzerinde elektropolimerize olan PoPD'nin CV egrileri.

Polimerleşme sonrasında FTIR spektrokopisi yardımı ile PoPD'nin moleküler yapısı incelenmiştir. Şekil 3.10'te görülen 1500 cm^{-1} civarındaki pikler aromatik halkalardaki C=C bağlarının titreşimleridir ve $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısındaki C=N bağı piki ile beraber fenazin halkasının yapısını gösterir [40]. Yaklaşık 1235 cm^{-1} 'de görülen pik C-N bağlarının gerilme titreşimlerini, 3180 cm^{-1} civarındaki pik $-NH_2$ ve 3320 cm^{-1} 'deki pik ise $-NH$ grubundaki N-H gerilme titreşimlerini ifade eder [39]. $760\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ bandı, C-H düzlem dışı bükülmesini ve $760, 835, 950\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikler ise PoPD'deki değiştirilen benzen yapısını ortaya koyar [41].



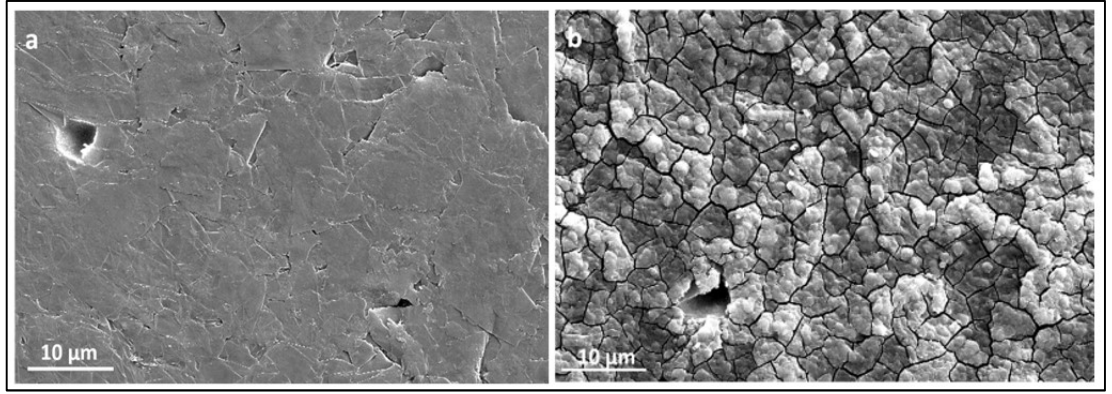
Şekil 3.10: PoPD elektrotunun FTIR spektrokopisi.

PoPD kristalleşme derecesinin araştırılması için yapılan XRD testi sonuçları Şekil 3.11’de görülmektedir. Grafit plaka XRD sonucuyla karşılaştırıldığında sentezlenen PoPD malzemesinde önemli bir pik görülmemektedir dolayısıyla kristalleşme gözlenmemiştir, sentezlenen PoPD malzemesi amorfudur.



Şekil 3.11: Grafit ve PoPD elektrotunun XRD grafiği.

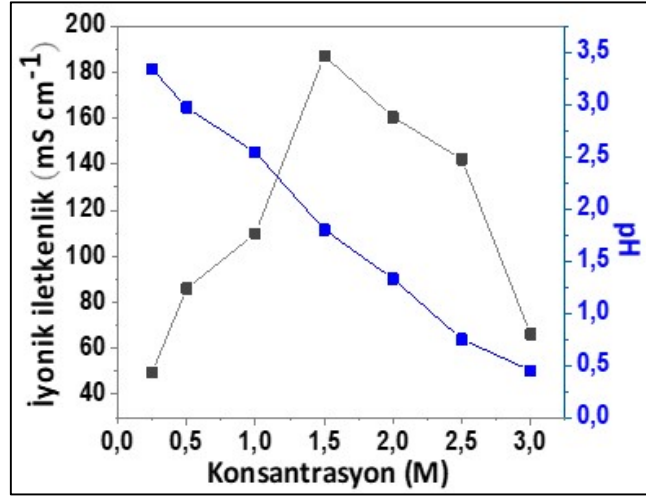
Grafitin kaplanmadan önceki Şekil 3.12.a)’da görülen pürüzsüz yüzeyine nazaran PoPD elektrotunun yüzeyinin Şekil 3.12.b)’de gösterilmiş olan SEM görüntüsü, kaba ve pürüzlüdür. Elektrot yüzeyindeki bu değişim PoPD’nin akım toplayıcıyı düzgünce kapladığını ortaya koymaktadır.



Şekil 3.12: SEM görüntüleri: a) grafit plaka b) PoPD elektrodu.

3.2.3. Elektrokimyasal Testlerin Hazırlanması

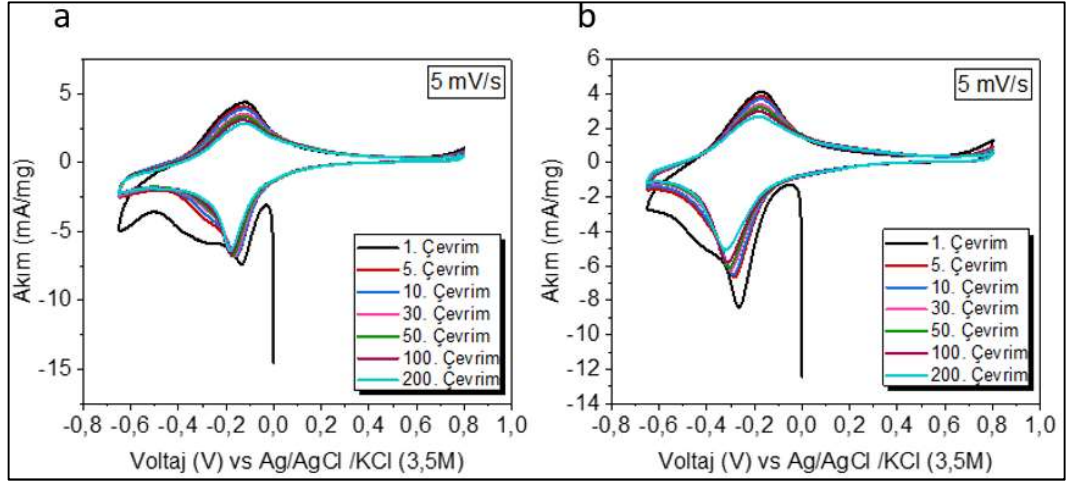
PoPD malzemesinin elektrokimyasal karakterizasyonu CV ve galvanostatik şarj-deşarj testleri ile yapıldı. Yarım hücre testleri için karşıt elektrot olarak grafit plaka, elektrolit olarak AlCl_3 tuz çözeltisi, referans elektrot olarak da Ag/AgCl kullanıldı ve testler beher hücrede gerçekleştirildi. PoPD malzemesi, 1M ve 0,25M olmak üzere farklı oranlarda AlCl_3 tuzu içeren elektrolitlerde test edildi. CV testleri 5 mV/s tarama hızında ve galvanostatik testler aynı voltaj aralığında 3C hızında yapıldı. (Not: 1C teorik kapasiteye 1 saatte ulaşmak için uygulanan akım yoğunluğudur. Benzer şekilde 3C de teorik kapasiteye 20 dakikada ulaşılması için uygulanan akım yoğunluğudur). İlerleyen çevrim sayısı ile stabilitenin korunması ve malzemenin gösterdiği elektrokimyasal aktiviteye göre elektrokimyasal testlerin, -0,65V ile 0,8V voltaj aralığında yapılmasına karar verildi. Şekil 3.13'te AlCl_3 için ölçülmüş olan iletkenlik ve pH değerleri görülmektedir. 1M AlCl_3 elektrolitin iletkenliği daha yüksekken 0,25M AlCl_3 elektrolitinin daha yüksek pH değerine sahip olması, bu elektrolitle yapılan testlerin, suyun elektrokimyasal stabilite aralığında [4] daha fazla kalmasını sağlar.



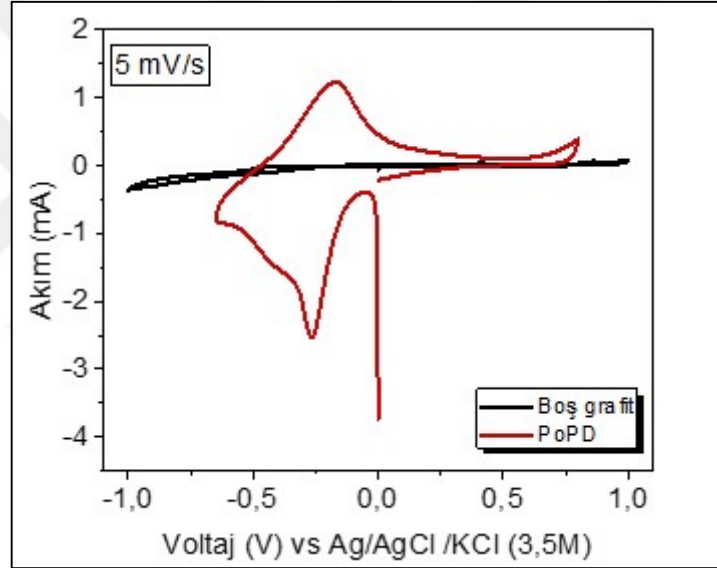
Şekil 3.13: AlCl₃ sulu elektroliti pH ve iletkenlik verileri.

3.2.4. Elektrokimyasal Test Sonuçları

Şekil 3.14'te PoPD malzemesinin 0,25M ve 1M AlCl₃ sulu elektroliti içerisinde 5 mV/s akımda yapılmış olan CV testlerinin sonuçları görülmektedir. 1M AlCl₃ elektrolit tuzu kullanıldığında ilk çevrimde -0,13V'da indirgenme piki ve -0,12V'da yükseltgenme piki görülmektedir. İlk çevrim grafiğinde voltaj aralığının sonunda hidrojen oluşumuna işaret eden kıvrılma, sonraki çevrimlerde kaybolmuştur. 1M yerine 0,25M AlCl₃ elektrolit tuzu kullanıldığında -0,27V civarında ilk çevrimin indirgenme pikini ve yaklaşık -0,17V'da da yükseltgenme pikini görebiliriz. Şekil 3.14.b)'de yükseltgenme pikinin yeri değişmezken indirgenme piki ilerleyen çevrimlerde kayarak 200. çevrimde -0,32V'a gelmiştir. Boş grafit akım toplayıcı ile yapılmış olan CV testine bakılırsa grafitin depolama kapasitesi üzerindeki etkisi ve hidrojen oluşumu, PoPD'nin voltaj aralığının dışında dahi ihmal edilebilir düzeydedir (Şekil 3.15).

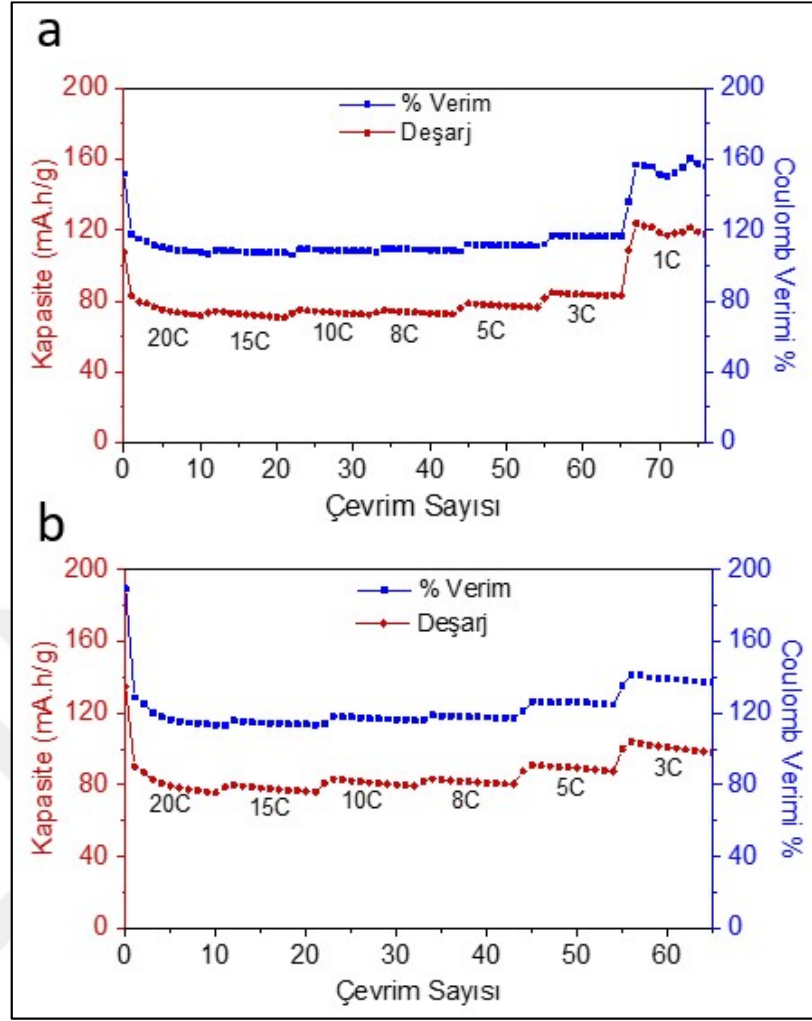


Şekil 3.14: PoPD CV testi sonuçları: a) 1M AlCl_3 sulu elektroliti içerisinde test edilmiş. b) 0,25M AlCl_3 sulu elektroliti içerisinde test edilmiş.



Şekil 3.15: Boş grafit ile PoPD depolanmış olan elektrotun CV grafikleri.

Farklı hızlarda şarj-deşarj testlerinin yapıldığında her iki AlCl_3 elektrolitinde 1C ve C/2 hızlarında bozulmalar görüldü. 1M AlCl_3 sulu elektrolitte ise Şekil 3.16'da görülebileceği gibi 1C hızında grafikte benzer şekilde bozulmalar görülüp indirgenme pikinin hemen ardından hidrojen çıkışı fark edilmiştir.



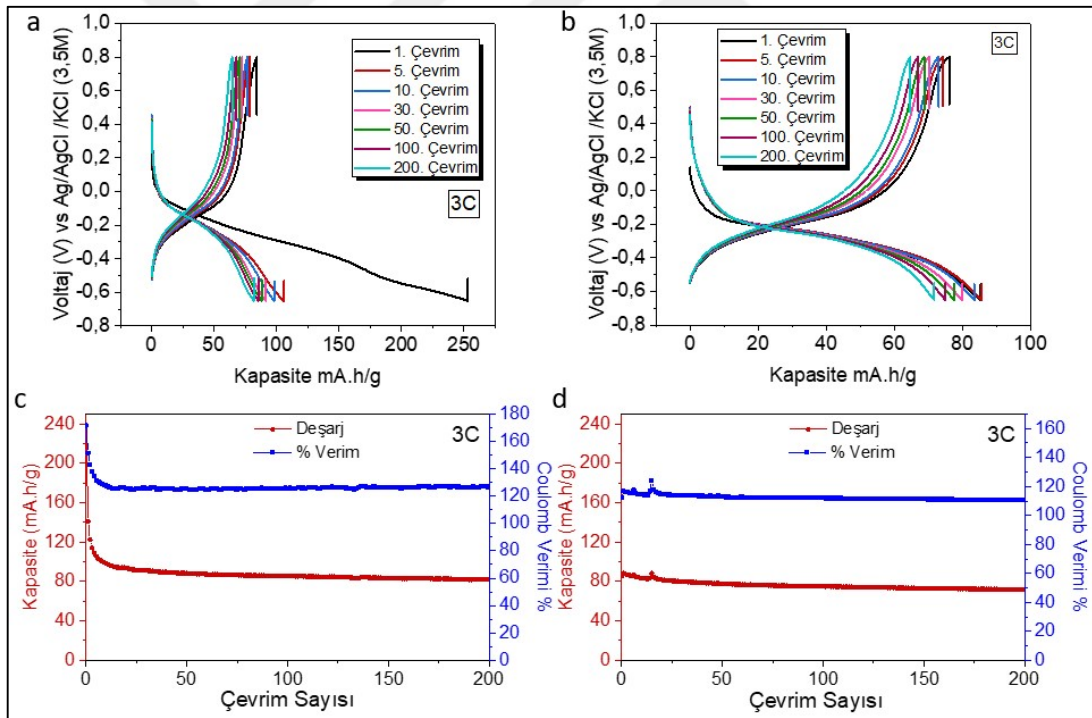
Şekil 3.16: PoPD C-rate testi sonuçları: a) 1M AlCl₃ sulu elektroliti içerisinde b) 0,25M AlCl₃ sulu elektroliti içerisinde.

Test edilen PoPD malzemesi C/2 gibi düşük hızlarda yapılan galvanostatik şarj-deşarj çevrimlerinde bozulmalar gösterdiği ve hatta 0,25M AlCl₃ içeren elektrolit ile yapılan testler, 1C hızında da uzun çevrimler boyunca stabil kapasite gösteremeyeceği görülmüştür. Bu sonuçlara göre galvanostatik testlerin, her iki elektrolit tuzu oranı için, 3C hızında yürütülmesine karar verilmiştir.

0,25M ve 1M AlCl₃ sulu elektroliti içerisinde, 3C hızında yapılmış olan galvanostatik şarj-deşarj testlerinin sonuçları Şekil 3.17'de gösterilmiştir. Testlerden sonra elektrolit renginde gözle görülür hiçbir değişim olmamıştır. Elektrolit tuzu olarak 0,25M AlCl₃ kullanıldığında Şekil 3.17.b)'de görüldüğü üzere ilk çevrimde yaklaşık 85 mA.h/g deşarj kapasitesi göstermiştir ve düzenli bir şekilde azalarak 200. çevrimde kapasitesinin %84 kadarını korumuştur. Bunun yanında 1M AlCl₃ içeren

elektrolitte yapılan galvanostatik testte ilk çevrimde yaklaşık 250 mA.h/g gibi yüksek deşarj kapasitesi gözlenmesine rağmen 5. çevrime kadar bu kapasitenin yaklaşık %58'i kaybedilmiştir. İlk çevrimlerden sonra kapasite düşüşü azalmış ve 200. çevrimde yaklaşık 80 mA.h/g deşarj kapasitesi elde edilebilmiştir. Her iki elektrolit tuzu oranında da ilerleyen çevrimlerdeki kapasite düşüşüne rağmen deşarj potansiyeli platoları aynı potansiyel konumlarında kalmaktadır.

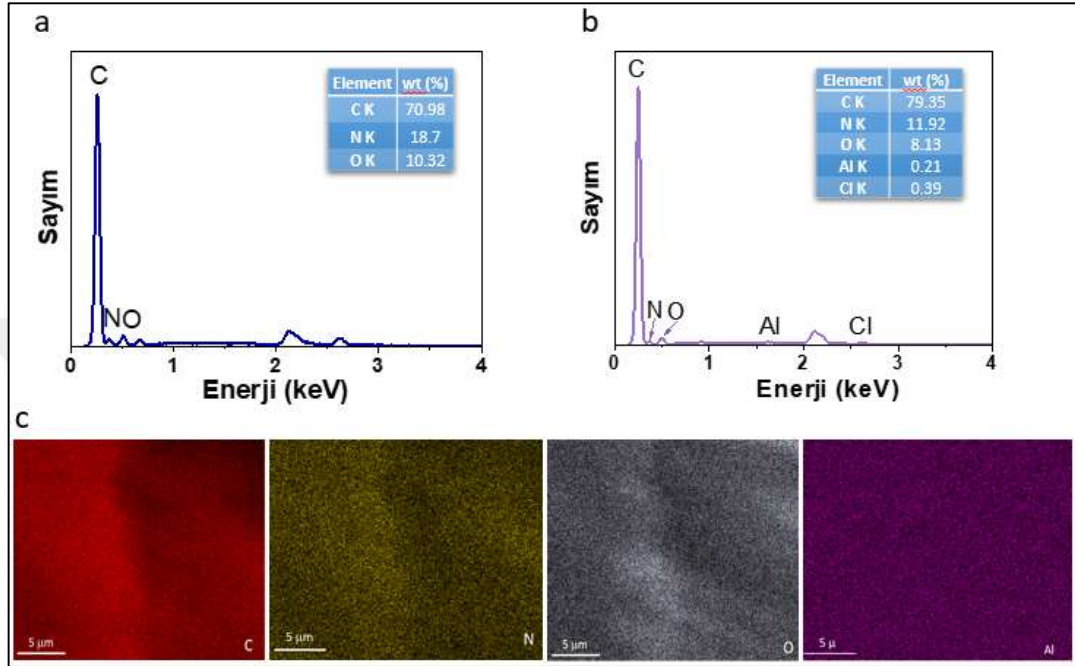
R. Cang ve meslektaşlarının da polimer bir malzeme Poli(3,4,9,10-perilentetrakarboksilik diimid)) ile aynı konsantrasyonda $AlCl_3$ sulu elektrolitle yaptıkları deneylerde polarizasyon oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Bahsedilen polimer malzeme 1M $AlCl_3$ elektrolitte 172 mA.h/g deşarj kapasitesine ulaşmıştır [14]. Karşılaştırmak gerekirse PoPD'nin deşarj kapasitesi de gösterdiği polarizasyon da çok daha yüksektir.



Şekil 3.17: PoPD galvanostatik şarj-deşarj testi sonuçları a) 1M $AlCl_3$ sulu elektroliti içerisinde test edilmiş, b) 0,25M $AlCl_3$ sulu elektroliti içerisinde test edilmiş, c) 1M $AlCl_3$ elektroliti içinde çevrim sayısı ile kapasitenin değişimi, d) 0,25M $AlCl_3$ elektroliti içinde çevrim sayısı ile kapasitenin değişimi.

Daha düşük hızlarda yapılan testlerde düzgün bir deşarj eğrisi verememesi sebebiyle PoPD EDS analizi 2C hızında deşarj edildikten sonra yapılmıştır. Şekil

3.18’de görülebileceği üzere PoPD içerisinde Al ve Cl konsantrasyonu, test öncesindeki analize göre artmıştır. Bu artış elektrodun yapısına Al girdiğini ifade eder. EDS element haritalaması C, N, O, Al elementlerinin homojen şekilde dağıldığını doğrulamaktadır.



Şekil 3.18: EDS element analizi: a) Test öncesi PoPD b) 2C’de 0,25M AlCl₃ elektroliti içinde tamamen deşarj olmuş PoPD c) PoPD elektrotunun EDS element haritalaması.

Bu çalışmada PoPD malzemesi, grafit üzerine elektropolimerizasyon yöntemi ile sentezlendi, karakterize edildi ve bu elektrotun elektrokimyasal testleri yapıldı. PoPD yapısı literatüre uygun bulunmuştur. Elektrokimyasal testler sonucunda düşük hızlarda ve düşük pH değerine sahip elektrolit içerisinde çok stabil olmadığı anlaşılmıştır. Bu elektrot malzemesi daha önce sulu AlCl₃ elektroliti ile test edilmemiştir fakat Tablo 2.1’de gösterilmiş ve literatür kısmında bahsedilmiş olan benzer şekilde test edilmiş alüminyum iyon batarya malzemelerine bakıldığında PoPD’nin verebildiği kapasitenin bu malzemeler arasında, üst sıralarda yer aldığı görülmüştür.

3.3. TiO₂-CNT

3.3.1. Elektrotun Hazırlanması

Elektrotu hazırlamak için Sigma-Aldrich'ten alınmış olan TiO₂ tozu (25nm) çamur haline getirilmiş ve grafit plaka üzerinde hazırlanmıştır. Çamurlar kütlece %80 TiO₂, bağlayıcı olarak %10 PVDF ve iletkenlik ajanı olarak %10 ketjen siyahı karbon içermektedir. Bu malzemeler havanda 10 dakika karıştırıldıktan sonra NMP içerisinde çözülerek hazırlandı. Hazırlanan çamur, grafit plaka üzerine düzgünce sürülerek önce yaklaşık bir gün oda sıcaklığında bekledi, ardından bir saat boyunca vakum etüvünde yaklaşık 80 °C sıcaklıkta kurutuldu.

MWCNT eklenmiş olan çamurları hazırlamak için önce TiO₂ ve belirlenen miktarda karbon nanotüp tozları yarım saat boyunca havanda karıştırıldı. Bu karışımlara, karbon nanotüp katkılı olmayan çamur ile aynı oranda, bağlayıcı ve iletkenlik ajanı eklenerek 10 dakika daha karıştırıldıktan sonra NMP içerisinde çözülerek çamur hazırlandı. Katkı eklenmemiş olan çamur ile aynı şekilde kurutuldu. Sonuçta %0, %1, %3, %5 ve %10 oranlarında karbon nanotüp eklenmiş olan beş farklı çamur elde edilmiştir.

3.3.2. Elektrokimyasal Testlerin Hazırlanması

TiO₂ malzemesinin elektrokimyasal karakterizasyonu için CV ve galvanostatik şarj-deşarj testleri yapıldı. Yarım hücre testleri için karşıt elektrot olarak grafit plaka, elektrolit olarak AlCl₃ tuz çözeltisi, referans elektrot olarak da Ag/AgCl, KCl (3,5M) kullanıldı ve testler beher hücrede gerçekleştirildi. TiO₂ 1M ve 0,25M olmak üzere iki farklı oranda AlCl₃ tuzu içeren elektrolitte ve karbon nanotüp içeren elektrotlar 1M AlCl₃ içeren elektrolitte test edildi. Elektrokimyasal testlerde AlCl₃ elektrolit kullanıldığında probaların paslanarak elektroliti kirlettiği görüldü. Bu durumun önüne geçmek için grafit plakalar, Şekil 3.19'da görüldüğü gibi uzun uçlu olacak şekilde kesilerek testlere hazırlandı. Böylece probalar elektrolitten uzak tutularak etkilenmesi önlendi.



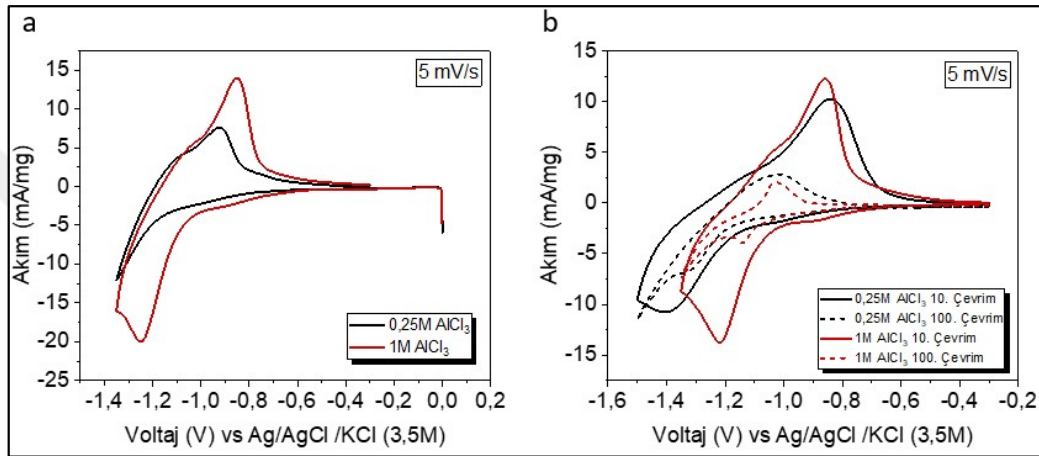
Şekil 3.19: Uzun uçlu grafit plakalarla hazırlanmış olan bir beher yarım hücre.

Galvanostatik testler 8C hızında ve CV testleri 5 mV/s tarama hızında aynı voltaj aralığında yapıldı. İlerleyen çevrim sayısı ile stabilitenin korunması ve malzemenin gösterdiği elektrokimyasal aktiviteye göre 1M AlCl_3 sulu elektroliti içerisinde CV testlerinin -1,35V ile -0,3V voltaj aralığında yapılmasına karar verildi. Galvanostatik şarj-deşarj testleri için ise bazı karbon nanotüp oranlarında çevrim almaya devam edebilmek için 0,05V kadar farklı voltaj aralığında test edilmesi gerekti. %0, %1 ve %10 karbon nanotüp eklendiğinde -0,3V ile -1,25V aralığında, %3 ve %5 karbon nanotüp eklendiğinde -0,3V ile -1,2V aralığında galvanostatik testleri yapıldı.

3.3.3. Elektrokimyasal Test Sonuçları

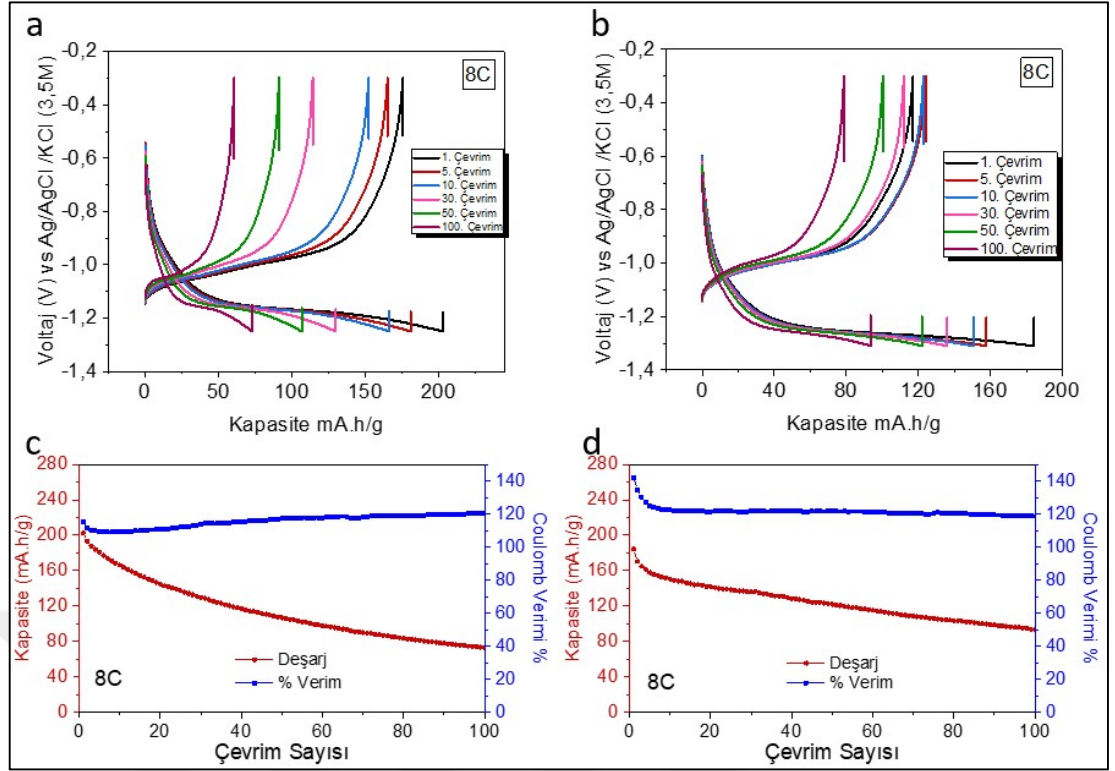
Şekil 3.20’de TiO_2 malzemesinin 0,25M ve 1M AlCl_3 sulu elektrolitleri içerisinde 5 mV/s akımda yapılmış olan CV testlerinin sonuçları gösterilmiştir. 0,25M AlCl_3 elektrolitte indirgenme pikinin görülebilmesi için -1,5V’a kadar test edilmesi gerekirken 1M elektrolit kullanıldığında -1,35V’dan sonra H_2 çıkışı olamaya başladı. Yükseltgenme piki, her iki elektrolit tuzu oranında yapılan testlerde, ilk çevrimlerde -0,85V civarında ortaya çıkıp çevrim sayısı ile değişerek 10. çevrimlerde -1,0V’a gelmiştir. İndirgenme piki ise 1M AlCl_3 elektrolitte -1,25V’da ortaya çıkıp 100 çevrimde -1,14V’a gelmiştir. Aynı elektrolitle yapılmış önceki çalışmalara benzer

piklerdir [42], [43]. 0,25M AlCl_3 kullanıldığında ilk çevrimde -1,43V'daki indirgenme piki 100 çevrim sonra -1,33V'a görülmüştür. Şekil 3.20.b)'de görüldüğü üzere 1M AlCl_3 elektrolitle ortaya çıkan pikler daha keskindir fakat her iki oranda elektrolit kullanıldığında da 100 çevrim sonra piklerin boyutu önemli ölçüde azalmıştır. Ayrıca 0,25M AlCl_3 elektrolit kullanıldığında H_2 oluşumunu ifade eden eğim daha şiddetli görülmektedir. Bunun sebebi daha önce de rastlandığı gibi daha negatif voltaja inmek gerekmesi olabilir [44].



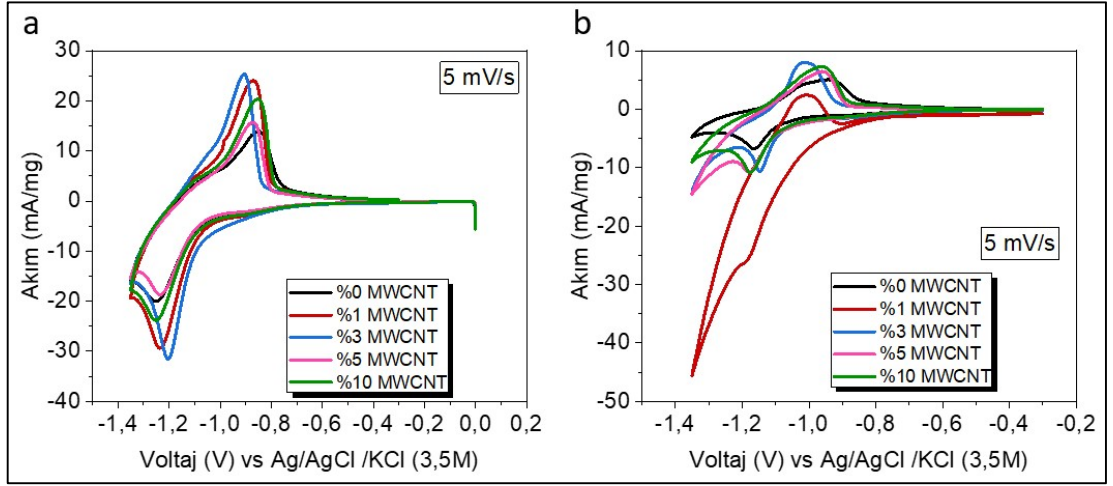
Şekil 3.20: a) Aynı voltaj aralığında farklı elektrolitlerde TiO_2 CV grafiği, b) Farklı elektrolitlerde TiO_2 CV ilerleyen çevrimleri.

TiO_2 malzemesinin 0,25M ve 1M AlCl_3 sulu elektroliti içerisinde, 8C hızında yapılmış olan galvanostatik şarj-deşarj testlerinin sonuçları Şekil 3.21'de gösterilmiştir. Testlerden önce şeffaf görünen elektrolitin renginde bir değişiklik gözlenmemiştir. 1M AlCl_3 elektrolitle yapılan galvanostatik test -0,3V ile -1,25V aralığındayken 0,25M AlCl_3 elektroliti ile test edildiğindedeşarjın tamamlandığından emin olmak için -0,3V'dan başlamış olan testin -1,3V'a kadar devam ettirilmesi gerekti. 0,25M AlCl_3 elektrolit ile bu voltaj aralığındaki ilk çevriminde TiO_2 'nindeşarj kapasitesi yaklaşık 185 mA.h/g'dır ve 100 çevrim sonra bu kapasitenin yarısını kaybetmiştir. Buna karşın 1M AlCl_3 sulu elektrolit kullanıldığında 202 mA.h/gdeşarj kapasitesi görülmüş. 100. çevrimde ise bu kapasite 73 mA.h/g olmuştur.



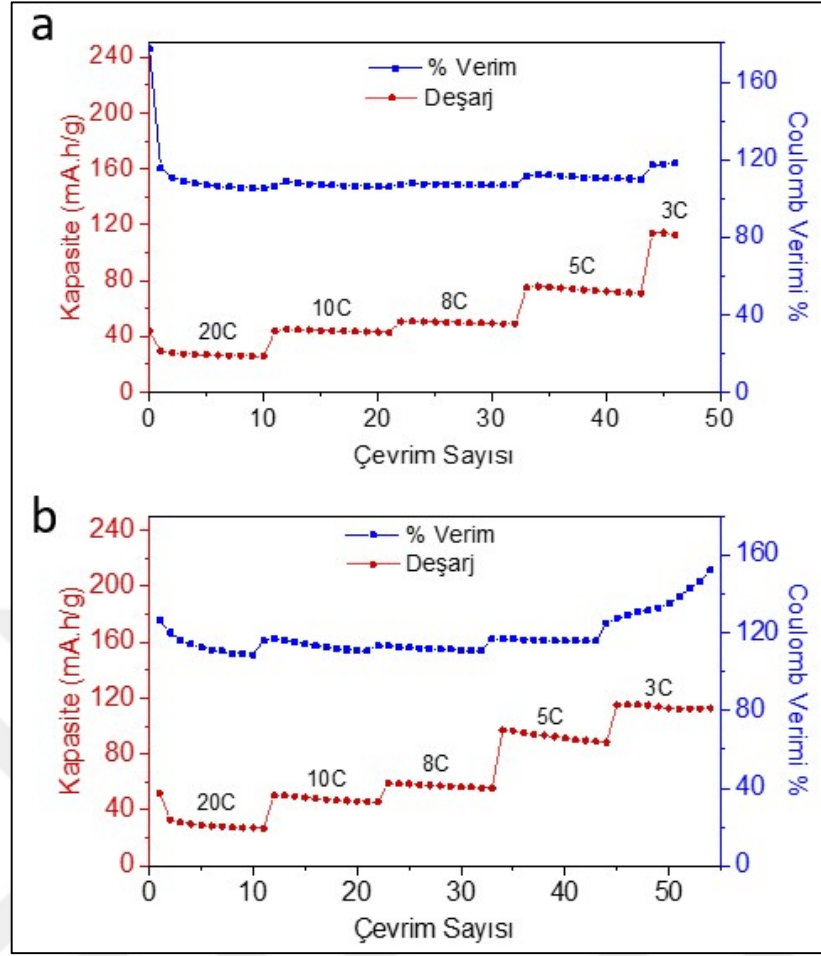
Şekil 3.21: TiO₂ galvanostatik şarj-deşarj testleri a) 1M AlCl₃ elektrolitte, b) 0,25M AlCl₃ elektrolitte, c) 1M AlCl₃ elektroliti içinde çevrim sayısı ile kapasitenin değişimi, d) 0,25M AlCl₃ elektroliti içinde çevrim sayısı ile kapasitenin değişimi.

TiO₂ aktif malzemesine %1, %3, %5 ve %10 MWCNT eklenerek hazırlanmış elektrot malzemelerinin CV testleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 3.22’de karşılaştırılmıştır. %10 karbon nanotüp eklenerek yapılmış olan CV testinde görülen indirgenme ve yükseltgenme pikleri sırasıyla -1,25V ve -0,85V’da ortaya çıkmış ve 50 çevrim sonra dahi sadece TiO₂’deki CV pikleri ile aynıdır. %1 ve %5 karbon nanotüp oranlarında CV pikleri birbiri ile aynı olup -1,24V ve -0,87V’da ve sadece TiO₂ malzemesininkinden çok az farklıdır. %3 karbon nanotüp eklendiğinde ise pikler -1,2V ve -0,91V’da konumlanmış olup daha keskin görünmektedir. %0 ve %10 ek içeren elektrotların sonuçları bu voltaj aralığında daha stabil bir grafik göstermiştir. Genel olarak en küçük pikleri gösteren elektrot karbon nanotüp içermeyen olmuştur.



Şekil 3.22: Çeşitli oranlarda MWCNT içeren TiO₂ CV grafikleri a) 1. çevrimleri, b) 50. çevrimleri.

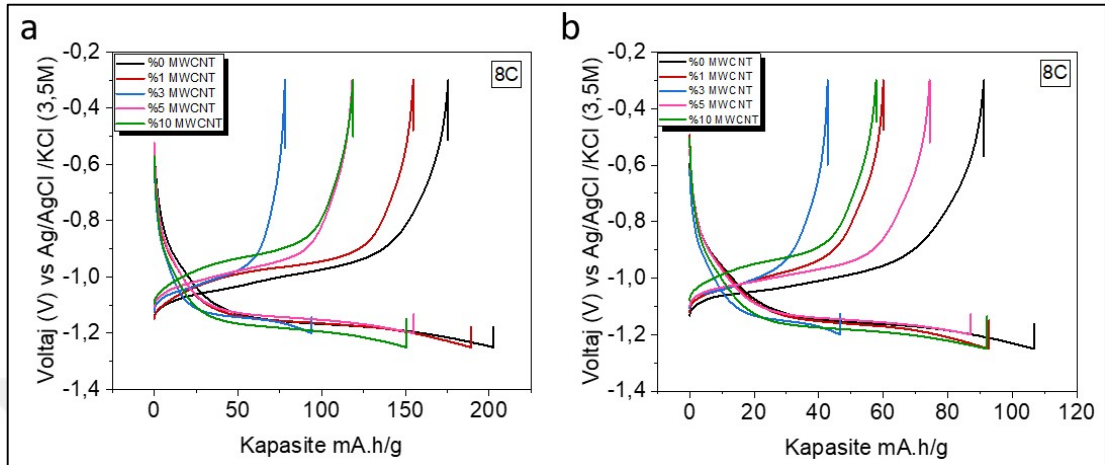
Şekil 3.23'te sonuçları görüldüğü üzere TiO₂ malzemesi için farklı hızlarda şarj-deşarj testleri yapıldığında düşük hızlarda kararlı olmadığı görüldü ve hatta belirlenen voltaj aralığında 1C gibi düşük hızlarda test edilemedi. Aynı şekilde karbon nanotüp eklenerek de test edildi ve öngörülen iyileşme sağlanamadı. Galvanostatik şarj-deşarj çevrimlerinin stabil şekilde devam edebileceği düşünülen 8C hızında yapılmasına karar verilmiştir.



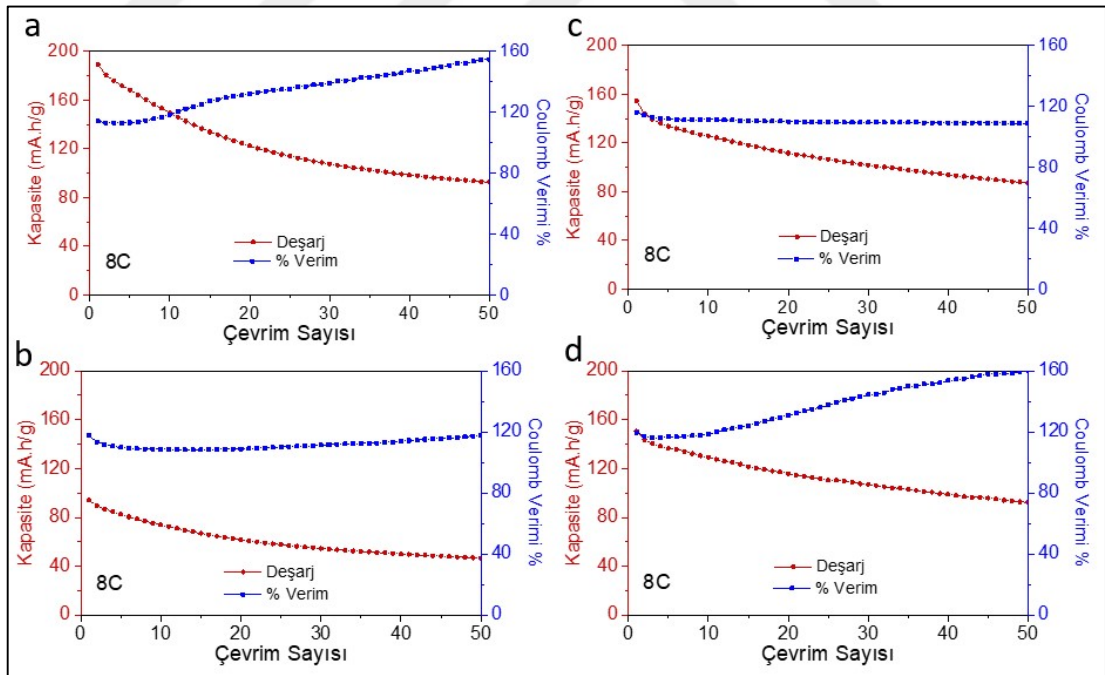
Şekil 3.23: 1M AlCl_3 sulu elektrolit ile yapılmış C-rate testi sonuçları: a) TiO_2 , b) %3 karbon nanotüp katkılı TiO_2 .

Karbon nanotüp içeren elektrot malzemeleri ile yapılan galvanostatik şarj-deşarj testleri 1M AlCl_3 elektrolitle yapılmıştır ve sonuçları Şekil 3.24'te gösterilmiştir. MWCNT eklenmediğinde deşarj kapasitesi 202 mA.h/g'dır ve 50 çevrim boyunca bu kapasitenin çoğu korunarak 50. çevrimde yaklaşık 107 mA.h/g kapasite görülmüştür. %1 ve %3 karbon nanotüp oranlarında sırasıyla 189 ve 94 mA.h/g deşarj kapasitesi almıştır. İlerleyen çevrim sayısı ile kapasite korunumu Şekil 3.25'te görülebileceği gibi her ikisinde %49 civarı yani karbon nanotüp eklenmemiş olan testlerden daha düşüktür. %5 ve %10 oranlarında karbon nanotüp eklendiğinde ise bulgular birbirine yakındır. %5 karbon nanotüp eklendiğinde 155 mA.h/g ve %10 karbon nanotüp eklendiğinde 151 mA.h/g deşarj kapasitesi görülmüştür. 50. Çevrime ulaşıldığında bu kapasitelerin sırasıyla %56 ve %61'i korunabilmiştir. Bu sonuçlara göre %10 karbon nanotüp eklendiğinde TiO_2 'nin ilerleyen çevrimlerdeki kapasite korunumu artmıştır. İlerleyen çevrim sayısı ile kapasitenin korunumu

aşılması gereken bir engel olsa da tüm karbon nanotüp oranlarında alınan ilk kapasiteler TiO_2 ile yapılmış olan yarım hücre sulu alüminyum iyon batarya çalışmaları arasında yüksek görülmüştür. [33], [35], [36], [42], [43], [45].



Şekil 3.24: Çeşitli oranlarda MWCNT içeren TiO_2 Galvanostatik şarj-deşarj grafikleri a) 1. çevrimleri, b) 50. çevrimleri.



Şekil 3.25: MWCNT eklenmiş olan TiO_2 elektrotlarının çevrim sayısı ile değişen kapasite grafikleri a) %1 MWCNT, b) %3 MWCNT, c) %5 MWCNT, d) %10 MWCNT.

Sulu elektrolitli alüminyum iyon batarya hücresinde TiO_2 malzemesi iki farklı AlCl_3 elektrolit tuzu oranında elektrokimyasal olarak test edildi. Sonuçlar, literatür

kısımında bahsedilen önceki çalışmalarla uyumlu görüldü. İlk kapasite değerleri, 202 mA.h/g olmak üzere, görece yüksek ve stabilite düşük görülmüştür. Sonrasında %1, 3, 5, 10 oranlarda MWCNT eklenerek TiO₂ malzemesinin elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkisi test edildi. MWCNT %10 oranında eklendiğinde CV pikleri sadece TiO₂ ile yapılan test ile aynı yerde ortaya çıkmıştır. Bu karbon nanotüp oranında galvanostatik şarj-deşarj çevrimlerinde 151 mA.h/g deşarj kapasitesi elde edilmiş ve kapasite korunumuna yardımcı olabildiği görülmüştür.

3.4. Bi₂O₃-CNF

3.4.1. Elektrotun Hazırlanması

Lityum iyon ve sodyum iyon bataryalar gibi farklı sistemlerde çalışılmış bir malzeme olan Bi₂O₃, henüz gelişim aşamasında olan alüminyum iyon bataryalar için de umut vadetmektedir. Bu çalışmada elektro lif çekimi yöntemi ile üretilen Bi₂O₃-CNF alüminyum iyon batarya için test edilmiştir. Kullanılan nano kompozit malzeme, daha önce E. Demir ve meslektaşlarının 2019'da yaptıkları çalışmada anlatıldığı üzere elde edilmiştir ve Bi₂O₃-CNF malzemesine ait bilgiler bu makalede paylaşılmıştır [46].

Bi₂O₃-CNF toz haline getirilmiş, bağlayıcı ve iletkenlik ajanı ile çamur elde edilerek grafit plaka üzerinde hazırlanmıştır. Elektrot için hazırlanan çamurlar kütlece %60 Bi₂O₃-CNF, bağlayıcı olarak %20 PVDF ve iletkenlik ajanı olarak %20 ketjen siyahı karbon içermektedir. Bu malzemeler havanda 15 dakika karıştırıldıktan sonra NMP içerisinde çözülerek hazırlandı. Hazırlanan çamur, grafit plaka üzerine düzgünce sürülerek önce yaklaşık bir gün oda sıcaklığında bekledi, ardından bir saat boyunca vakum etüvünde yaklaşık 80 °C sıcaklıkta kurutuldu.

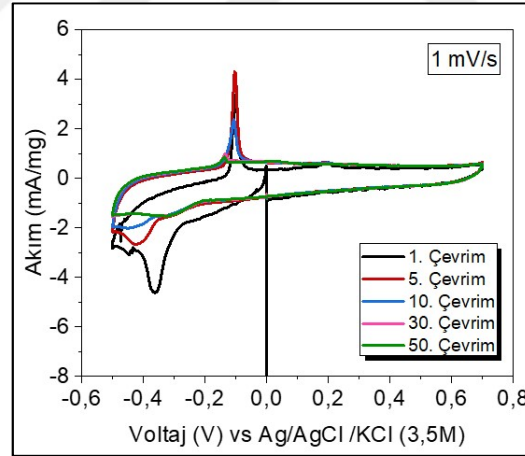
3.4.2. Elektrokimyasal Testlerin Hazırlanması

Bi₂O₃-CNF elektrotun elektrokimyasal karakterizasyonu için CV ve galvanostatik şarj-deşarj testleri yapıldı. Yarım hücre testleri için karşıt elektrot

olarak grafit plaka, elektrolit olarak AlCl_3 tuz çözeltisi, referans elektrot olarak da Ag/AgCl , KCl (3,5M) kullanıldı ve testler beher hücrede gerçekleştirildi. 1 mV/s tarama hızında yapılan CV testinin, sulu elektrolit kullanıldığında negatif voltajda ilerledikçe H_2 oluşumu görülebileceğinden dolayı mümkün olduğunca yüksek voltajda aralığında çalışmak gerekeceği için -0,5V ile 0,7V aralığında yapılmasına karar verilmiştir. Galvanostatik şarj-deşarj testi ise ilerleyen çevrimlerde stabilitenin korunabilmesi için aynı voltaj aralığında 20C hızında yapıldı.

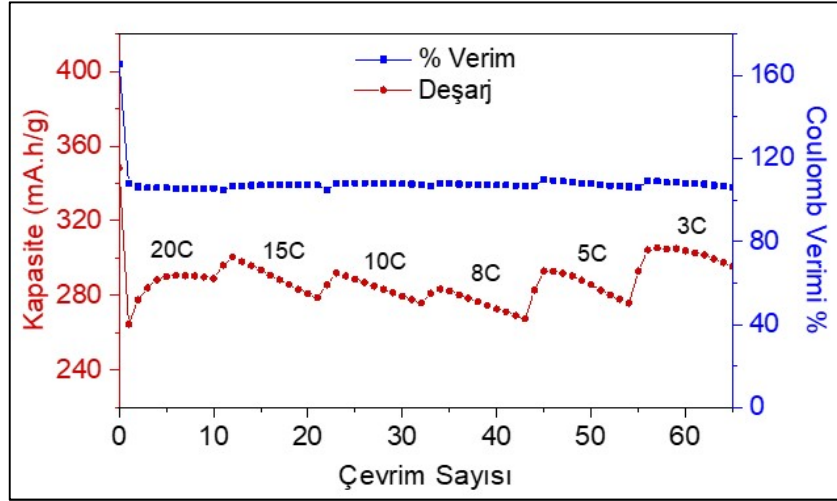
3.4.3. Elektrokimyasal Test Sonuçları

0,25M AlCl_3 sulu elektroliti ile yapılmış olan $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNF}$ CV testi sonuçları Şekil 3.26'da gösterilmiştir. Yükseltgenme piki -0,1V'da görülmüştür, 20. çevrime kadar belirsizleşmiş ve sonra -0,14V'a kadar negatif voltaja kaymaya başlamıştır. İndirgenme piki ise ilk çevrimde -0,36V'da ortaya çıkmış sonraki çevrimde -0,4V'da ve 10. çevrimde -0,45V'da görülmüş, ilerleyen çevrim sayısı ile belirsiz hale gelmiştir.



Şekil 3.26: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNF}$ malzemesinin CV grafiği.

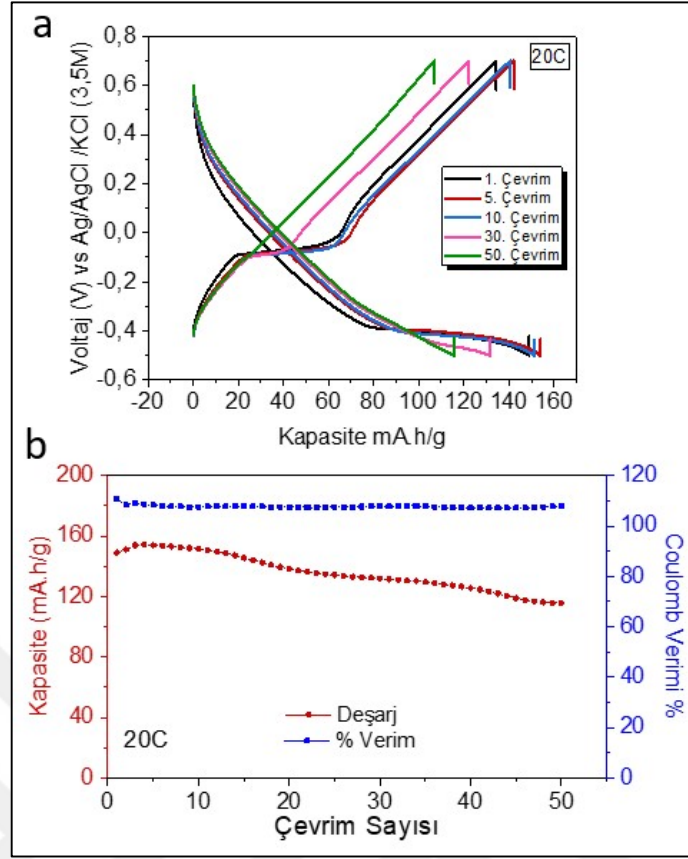
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNF}$ malzemesi için farklı hızlarda şarj-deşarj testleri yapıldı ve Şekil 3.27'deki grafikte sonuçları gösterildi. Galvanostatik şarj-deşarj çevrimlerinin stabil şekilde devam edebileceği düşünülen 20C hızında yapılmasına karar verildi.



Şekil 3.27: Bi_2O_3 -CNF malzemesinin 0,25M AlCl_3 elektroliti ile galvanostatik şarj-deşarj grafiği.

Galvanostatik şarj-deşarj testleri 20C hızında yapılarak Bi_2O_3 -CNF malzemesinin kapasitesi ölçülmüştür ve sonuçları Şekil 3.28'de görülmektedir. Bu testlerde şarj potansiyeli platoları -0,09V ile -0,05V arasında konumlanmıştır. Deşarj potansiyeli platoları ise -0,4V civarında olup artan çevrim sayısı ile negatif tarafa kayarak azalmış ve tüm platolar yaklaşık 50 çevrimden sonra kaybolmuştur. Bu sonuçlar yaklaşık olarak CV testi sonuçları ile uyumlu görünmektedir. Bi_2O_3 -CNF malzemesi galvanostatik testlerde ilk çevrimde yaklaşık 150 mA.h/g deşarj kapasitesi ve 134 mA.h/g şarj kapasitesi göstermiştir. 50 çevrim sonra deşarj kapasitesi 115 mA.h/g değere düşmüştür.

Bi_2O_3 katot malzemesi olarak sulu alüminyum iyon bataryalar için denemiş oldukları çalışmada S. Nandi ve S. K. Das'ın Bi_2O_3 /grafit elektrotu ile elde ettikleri yarım hücre testi bu çalışmadaki sonuca yakın görünmektedir. Bu çalışmadaki galvanostatik şarj-deşarj testi sonuçlarıyla karşılaştırıldığında deşarj kapasitesi 161,3 mA.h/g olmak üzere daha az olmasına rağmen 84,5 mA.h/g olmak üzere şarj kapasitesi ve 50 çevrim sonra korunan kapasite daha yüksektir. Aynı çalışmada hazırlanmış olan bütünleşik Bi_2O_3 ve grafitten oluşan elektrotun gösterdiği kapasite değerleri çok daha yüksek (deşarj ve şarj kapasiteleri sırasıyla 875 mA.h/g ve 534 mA.h/g) olsa da Bi_2O_3 -CNF'nin aksine bu malzemelerin kapasitelerinde, ilk çevrimden hemen sonraki çevrimlerde hızlı bir düşüş görülmektedir [20].



Şekil 3.28: Bi_2O_3 -CNF malzemesinin 0,25M AlCl_3 elektroliti ile a) Galvanostatik şarj-deşarj grafiği, b) Çevrim sayısı ile kapasitenin değişimi.

Bi_2O_3 ve CNF'den oluşan nano kompozit malzeme, AlCl_3 sulu elektrolitli alüminyum iyon batarya hücresinde elektrokimyasal olarak test edilmiştir. 50 çevrim boyunca indirgenme yükseltgenme pikleri alınmış ve galvanostatik test sonucunda 150 mA.h/g deşarj kapasitesi göstermiştir. Daha önce sulu alüminyum iyon batarya hücresinde Bi_2O_3 aktif malzemesi test edilmiş olan S. Nandi ve S. K. Das'ın çalışmasına [20] göre ilk çevrimde daha az kapasite alınsa da 50 çevrim sonra Bi_2O_3 -CNF'nin gösterdiği kapasite daha yüksek kalmış ve daha stabil şarj-deşarj sonuçları alınmıştır.

4. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Bu çalışma lityum iyon bataryalara alternatifi arayışı için yapılan araştırmalar arasında önemli bir potansiyel gösteren alüminyum iyon bataryaların bir parçasıdır. Sulu elektrolitli alüminyum iyon bataryalar için bazı elektrot malzemeleri incelenmiş ve sonuçları sunulmuştur.

En uygun elektrolit-akım toplayıcı çiftini belirlemek amacıyla titanyum, paslanmaz çelik ve grafit plakalar akım toplayıcı olarak ve $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve AlCl_3 de elektrolit tuzu olarak kullanılarak her biri için test edilmiştir. Birbiriyle en az reaksiyon ve korozyon gösteren grafit ile AlCl_3 sulu elektroliti belirlenmiştir. Bu elektrolit içerisinde grafit plaka üzerine PoPD, TiO_2 -CNT ve Bi_2O_3 -CNF malzemeleri depolanarak hazırlanan elektrotlar CV ve galvanostatik şarj-deşarj ile test edilmiştir.

Literatürde bu batarya tipi için PoPD elektrot malzemesi rapor edilmediği görülmüştür. PoPD grafit üzerine, H_2SO_4 sulu çözeltisinde hazırlanmış oPD monomerinin 1000 çevrim elektropolimerizasyonu ile depolanmıştır. Yapısal karakterizasyonu FTIR, XRD ve SEM ile yapılan bu polimer elektrot malzemesi, 0,25M ve 1M AlCl_3 sulu elektrolit içerisinde test edilmiştir. CV grafiklerinde düzgün pikler görülürken 3C hızında yapılan galvanostatik şarj-deşarj testleri yardımıyla kapasiteleri ölçülmüştür. 1M AlCl_3 ilk çevrimdeki yaklaşık 250 mA.h/gdeşarj kapasitesi hemen ardından gelen birkaç çevrimde hızla düşmüştür. 0,25M AlCl_3 ile yapılan testte daha düşük kapasite alınırken polarizasyonun da çok daha az olduğu gözlenmiştir.

Yine grafit akım toplayıcı üzerine MWCNT ile çamur hazırlayarak TiO_2 test edilmiştir. TiO_2 ile yapılan testlerde de 1M AlCl_3 elektrolit ile daha fazla polarizasyon olduğu görülerek %1, %3, %5 ve %10 MWCNT eklenerek hazırlanmış olan elektrotlar 0,25M AlCl_3 içerisinde test edilmiştir. %1 katkı oranındaki TiO_2 -CNT, diğerlerine göre daha yüksek ilk kapasite görölse de %10 karbon nanotüp eklendiğinde kapasite korunumunun iyileştiği anlaşılmıştır.

Bunların yanında karbon nanofiber- Bi_2O_3 kompozit de aynı şekilde test edilmiştir. CV testinde görülen piklerin şiddeti çevrim sayısının ilerlemesi ile azalmıştır. Galvanostatik şarj-deşarj testinde ilk çevrimde yaklaşık 150 mA.h/gdeşarj

kapasitesi ve 134 mA.h/g şarj kapasitesi göstermiş ve 50 çevrimden sonra deşarj kapasitesinin 115 mA.h/g kadarını koruduğu görülmüştür.

Yüksek teorik kapasitesi sebebiyle giderek daha fazla araştırmacının dikkatini cezbeden sulu elektrolitli alüminyum iyon bataryalar daha fazla araştırma gerektiren sistemlerdendir. Bu bataryalar için hala farklı elektrot malzemeleri incelenmekte ve geliştirilmektedir, gerçekleşen reaksiyonlar anlaşılmaya çalışılmaktadır. Elektroliti oluşturan suyun karmaşık kimyası bataryanın içerisinde gerçekleşenlerin anlaşılmasını ve kontrolünü zorlaştırırsa da yüksek iletkenlik ve güvenlik için önemlidir. Ekonomik ve güvenli bir batarya potansiyeli sunmasıyla lityum iyon batarya alternatifi olarak geliştirilmeye devam edecektir.



KAYNAKLAR

- [1] Web 1, (2021), <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-lithium.pdf>, (Erişim Tarihi: 12/04/2021).
- [2] Elia G.A., Marquardt K., Hoepfner K., Fantini S., Lin R., Knipping E., Peters W., Drillet J.F., Passerini S., Hahn R., (2016), "An overview and future perspectives of aluminum batteries", *Advanced Materials*, 28 (35), 7564-7579.
- [3] Xu K., Wang C., (2016), "Batteries: widening voltage windows", *Nature Energy*, 1 (10), 16161.
- [4] Wiersma B. J., (2004), "Hydrogen Generation During the Corrosion of Carbon Steel in Oxalic Acid" Technical Report No: WSRC-TR-2004-00441(U), Strategic Materials Technology Department, Savannah River National Laboratory, USA.
- [5] Web 2,(2021), <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/294713?lang=en®ion=TR>, (Erişim Tarihi: 03/05/2021).
- [6] Web 3, (2021), <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/515884?lang=en®ion=TR>, (Erişim Tarihi: 03/05/2021).
- [7] Faegh E., Ng B., Hayman D., Mustain W.E., (2021), "Practical assessment of the performance of aluminium battery Technologies", *Nature Energy*, 6, 21–29.
- [8] Kazazi M., Zafar Z.A., Delshad M., Cervenka J., Chene C. (2018), "TiO₂/CNT nanocomposite as an improved anode material for aqueous rechargeable aluminum batteries", *Solid State Ionics*, 320, 64-69.
- [9] Wu X., Qin N., Wang F., Li Z., Qin J., Huang G., Wang D., Liu P., Yao Q., Lu Z., Deng J., (2021), "Reversible aluminum ion storage mechanism in Ti-deficient rutile titanium dioxide anode for aqueous aluminum-ion batteries", *Energy Storage Materials*, 37, 619–627.
- [10] Lahan H., Das S.H., (2019), "Al³⁺ ion intercalation in MoO₃ for aqueous aluminum-ion battery", *Journal Of Power Sources*, 413, 134-138.
- [11] Lahan H., Das S.H., (2019), "Graphene and diglyme assisted improved Al³⁺ ion storage in MoO₃ nanorod: steps for high-performance aqueous aluminum-ion battery", *Ionics*, 25 (35), 3493–3498.
- [12] Wang P., Chen Z., Ji Z., Feng Y., Wang J., Liu J., Hu M., Wang H., Gan W., Huang Y., (2019), "A flexible aqueous Al ion rechargeable full battery", *Chemical Engineering Journal*, 373, 580–586.

- [13] Wang P., Chen Z., Wang H., Ji Z., Feng Y., Wang J., Liu J., Hu M., Fei J., Gan W., Huang Y., (2020), "A high-performance flexible aqueous Al ion rechargeable battery with long cycle life", *Energy Storage Materials*, 25, 426–435.
- [14] Cang R., Song Y., Ye K., Zhu K., Yan J., Yin J., Wang G., Cao D., (2020), "Preparation of organic poly material as anode in aqueous aluminum-ion battery", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 861, 113967.
- [15] He S., Wang J., Zhang X., Chen J., Wang Z., Yang T., Liu Z., Liang Y., Wang B., Liu S., Zhang L., Huang J., Huang J., O'Dell L.A., Yu H., (2019), "A high-energy aqueous aluminum-manganese battery" *Advance Functional Materials*, 29 (45), 1905228.
- [16] Wu C., Gu S., Zhang Q., Bai Y., Li M., Yuan Y., Wang H., Liu X., Yuan Y., Zhu N., Wu F., Li H., Gu L. And Lu J., (2019), "Electrochemically activated spinel manganese oxide for rechargeable aqueous aluminum battery", *Nature Communications*, 10 (1).
- [17] Yan C., Lv C., Wang, L., Cui, W., Zhang, L., Dinh, K.N., Tan H., Wu C., Wu T., Ren Y., Chen J., Liu Z., Srinivasan M., Rui X., Yan Q., Yu G., (2020), "Architecting a stable high-energy aqueous Al-ion battery" *Journal of American Chemical Society*, 142 (36), 15295–15304.
- [18] González J.R., Nacimiento F., Cabello M., Alcántara R., Lavela P., Tirado J.L., (2016), "Reversible intercalation of aluminium into vanadium pentoxide xerogel for aqueous rechargeable batteries", *Royal Society Chemistry Advances*, 6, 62157–62164.
- [19] Zhao Q., Liu L., Yin J., Zheng J., Zhang D., Chen J., Archer L., (2020), "Proton intercalation/de-intercalation dynamics in vanadium oxides for aqueous aluminum electrochemical cells", *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (8), 3048-3052.
- [20] Nandi S., Das S.K., (2020), "An electrochemical study on bismuth oxide (Bi_2O_3) as an electrode material for rechargeable aqueous aluminum-ion battery", *Solid State Ionics*, 347, 115228.
- [21] Liu S., Pan G. L., Li G. R., Gao X. P., (2015), "Copper hexacyanoferrate nanoparticles as cathode material for aqueous Al-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 959–962.
- [22] Holland A., Mckerracher R.D., Cruden A., Wills R.G.A., (2018), "An aluminium battery operating with an aqueous electrolyte", *Journal of Applied Electrochemistry*, 48, 243–250.

- [23] Wang P., Chen Z., Ji Z., Feng Y., Wang J., Liu J. Hu M., Wang H., Gan W., Huang Y. (2019), "A flexible aqueous Al ion rechargeable full battery", *Chemical Engineering Journal*, 373, 580-586.
- [24] Nacimient F., Cabello M., Alcantara R., Lavela P., Tirado J. L., (2018), "NASICON-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a new positive electrode material for rechargeable aluminium battery", *Electrochimica Acta*, 260, 798-804.
- [25] Kumar S., Satish R., Verma V., Ren H., Kidkhunthod P., Manalastas W., Srinivasan M. (2019), "Investigating FeVO_4 as a cathode material for aqueous aluminum-ion battery", *Journal of Power Sources*, 426, 151-161.
- [26] Rua Y., Zhenga S., Xuea H., Panga H., (2020), "Potassium cobalt hexacyanoferrate nanocubic assemblies for high performance aqueous aluminum ion batteries", *Chemical Engineering Journal*, 382, 122853.
- [27] Lahan H., Das S.H., (2019), "Reversible Al^{3+} ion insertion into tungsten trioxide (WO_3) for aqueous aluminum-ion batteries", *Dalton Transactions*, 48, 6337-6340.
- [28] Gao Y., Yang H., Wang X., Bai Y., Zhu N., Guo S. Suo L., Li H., Xu H. Wu C., (2020), "The compensation effect mechanism of Fe–Ni mixed prussian blue analogues in aqueous rechargeable aluminum-ion batteries", *ChemSusChem*, 13 (4), 732-740.
- [29] Pan W., Wang Y., Zhang Y., Kwok H., Wu M., Zhao X., Leung D.Y.C., (2019), "A low-cost and dendrite-free rechargeable aluminium-ion battery with superior performance", *Journal of Material Chemistry A*, 7, 17420.
- [30] Web 4, (2021), <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ftir-spectroscopy>, (Erişim Tarihi: 20/06/2021).
- [31] Kaliva M., Vamvakaki M., (2020), "Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications", Ravin Narain.
- [32] Ebnesajjad S., (2014), "Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding (Second Edition)".
- [33] Liu Y., Sang S., Wu Q., Lu Z., Liu K., Liu H., (2014), "The electrochemical behavior of Cl^- assisted Al^{3+} insertion into titanium dioxide nanotube arrays in aqueous solution for aluminum ion batteries", *Electrochimica Acta*, 143, 340-346.
- [34] Joseph J., Nerkar J., Tang C., Du A., O'Mullane A., Ostrikov K. (2019), "Reversible intercalation of multivalent Al^{3+} ions into potassium-rich cryptomelane nanowires for aqueous rechargeable al-ion batteries", *ChemSusChem*, 12 (16), 3753-3760.

- [35] Lahan H., Borua, R., Hazarika A., Das S.K., (2017), "Anatase TiO₂ as an anode material for rechargeable aqueous aluminum-ion batteries: remarkable graphene induced aluminum ion storage phenomenon", *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (47), 26241-26249.
- [36] Lahan H., Das S.K., (2018), "An approach to improve the Al³⁺ ion intercalation in anatase TiO₂ nanoparticle for aqueous aluminum-ion battery", *Ionics*, 24 (6), 1855-1860.
- [37] Halim E.M., Demir-Cakan R., Perrot H., Rhazi M., Sel O., (2019), "Correlation between the interfacial ion dynamics and charge storage properties of poly(ortho-phenylenediamine) electrodes exhibiting high cycling stability", *Journal of Power Sources*, 438, 227032.
- [38] Dai H., Wu Q., Sun S., Shiu K., (1998), "Electrochemical quartz crystal microbalance studies on the electropolymerization processes of ortho-phenylenediamine in sulfuric acid solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 456, 47–59.
- [39] Halim E.M., Demir-Cakan R., Debiemme-Chouvy C., Perrot H., Rhazi M., Sel O., (2021), "Poly(ortho-phenylenediamine) overlaid fibrous carbon networks exhibiting a synergistic effect for enhanced performance in hybrid micro energy storage devices", *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 10487-10496.
- [40] Zhanga S., Longa S., Lib H., Xua Q., (2020), "A high-capacity organic cathode based on active N atoms for aqueous zinc ion batteries", *Chemical Engineering Journal*, 400, 125898.
- [41] Rajasekar A., Ting Y., (2011), "Inhibition of biocorrosion of aluminum 2024 aeronautical alloy by conductive ladder polymer Poly(o-phenylenediamine)", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, 2040–2046.
- [42] Ojeda M., Binbin Chen B., Leung D.Y.C., Xuan J., Wang H., (2017), "A hydrogel template synthesis of TiO₂ nanoparticles for aluminium-ion batteries", *Energy Procedia*, 105, 3997–4002.
- [43] Kazazi M., Abdollahi P., Mirzaei-Moghadam M., (2017), "High surface area TiO₂ nanospheres as a high-rate anode material for aqueous aluminium-ion batteries", *Solid State Ionics*, 300, 32–37.
- [44] Wu X., Qin N., Wang F., Li Z., Qin J., Huang G., Wang D., Liu P., Yao Q., Lu Z., Deng J., Wu X., Qin N., Wang F., Li Z., Qin J., Huang G., Wang D., Liu P., Yao Q., Lu Z., Deng J., (2021), "Reversible aluminum ion storage mechanism in Ti-deficient rutile titanium dioxide anode for aqueous aluminum-ion batteries", *Energy Storage Materials*, 37, 619–627.

- [45] Liu S., Hu J.J., Yan N.F., Pan G. L., Li G.R., Gao X.P., (2012), "Aluminum storage behavior of anatase TiO₂ nanotube arrays in aqueous solution for aluminum ion batteries", *Energy and Environmental Science*, 5 (12), 9743.
- [46] Demir E., Soytaş S.H., Demir-Cakan R., (2019), "Bismuth oxide nanoparticles embedded carbon nanofibers as self-standing anode material for Na-ion batteries", *Solid State Ionics*, 342, 115066.



ÖZGEÇMİŞ

Sevde Nazlı Dambasan, Kadir Has Anadolu Lisesini bitirdikten sonra Kocaeli Üniversitesinde 2013-2017 yıllarında Kimya Mühendisliği bölümünde lisans eğitimi aldı. Daha sonra 2018-2021 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi'nde Kimya Mühendisliği anabilim dalında tezli yüksek lisans programını, Alüminyum iyon bataryalar üzerine yazdığı tez ile tamamladı.

