

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

**YENİ NESİL Na-İYON BATARYA PAKETLEME DİZAYNI VE MALİYET
ANALİZLERİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Hasan TEKBAŞ**

ENERJİ BİLİMİ VE TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof.Dr. SERDAR ALTIN

HAZİRAN 2022

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez alıŐması TÜBİTAK-220N335 ve FYL-2021-21374 numarılı proje kapsamında yapılmıştır. VermiŐ oldukları maddi destekten dolayı TÜBİTAK ve İnönü Üniversitesi BAP birimine

Bu tez çalıŐmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgmeden beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof.Dr. SERDAR ALTIN'na,

ÇalıŐmalarımnda ve tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalıŐmamda da benden her türlü maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme, eŐime,

Tez alıŐması boyunca maddi manevi yardımlarını esirgemeyen Dr. Murat AYHAN, Ali ÇİÇEK, Hüseyin İŐLEK ve diğer arkadaşlarıma,

teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduđum “**Yeni NesilNa-İyon Batarya Paketleme Dizaynıve Maliyet Analizlerin İncelenmesi**” başlıklı bu çalıřmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı dűşecek bir yardıma bařvurmaksızın tarafımdan yazıldıđına ve yararlandıđım bűtűn kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yűntemine uygun biçimde gűsterilenlerden olduđunu belirtir, bunu onurumla dođrularım.

Hasan TEKBAŞ



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	vi
KISALTMALAR CETVELİ	vii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ.....	1
2. BATARYALARDA KULLANILAN GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Pil Tanımı	4
2.2 Hücre Gerilimi	5
2.3 İç Direnç	6
2.3 Kapasite	6
2.4 Enerji Yoğunluğu	6
2.5 Şarj/ Deşarj	7
2.6 Deşarj Derinliği (Depth of Discharge-DOD) (%)	7
2.7 Şarj Verimliliği	7
2.8 Şarj Durumu	8
2.9 Çevrim Ömrü	8
3. PİL KİMYASAL YAPISI	9
4. ELEKTRİKLİ ARAÇ BATARYALARI	10
5. MATERYAL VE YÖNTEM	12
5.1 Sodyum-Iyon Pillerde Katot Aktif Maddeler	12
5.1.1 Sodyum-Iyon Pillerde $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2(\text{NaMn})$ Katot Aktif Maddeler	15
5.1.2 Sodyum-Iyon Pillerde $\text{Na}_{0,67}\text{V}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ Katot Aktif Maddeler(NaV).....	18
5.1.3 Sodyum-Iyon Pillerde $\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ Katot Aktif Maddeler(NaNi).....	19

5.1.4 Sodyum-Iyon Pillerde $\text{Na}_{0,67}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ Katot Aktif Maddeler (NaCo).....	22
5.2 Negatif Elektrot Malzemesi	24
5.3 Elektrolitler	25
6. BatPaC İLE MODELLEME ÇALIŞMASI	27
6.1 Pil modelleme	27
6.2 BatPaC Uygulamasına Yeni Bir Batarya Kimyası Ekleme İşlemi.....	31
6.3 Pil Malzemeleri ve Maliyetleri	36
7. SONUÇ	42
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	47

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1: Lityum ve sodyumun kabuksal bolluğu	2
Şekil 2.1: Primer pil kesiti.....	4
Şekil 2.2: Sekonder (çok kullanımlı) pil kesiti	5
Şekil 3.1: Na-iyon pillerin çalışma prensibi	9
Şekil 4.2: Paralel-Seri bağlantı şekli.....	11
Şekil 5.1: Tabakalı Na_xMeO_2 maddelerinin kristal yapıları	13
Şekil 5.2: O3 tipi ve P2 tipi yapılarında sodyum iyonlarının difüzyon yolu	14
Şekil 5.3: α ve β fazlarının şematik diyagramları	16
Şekil 5.4: Galvanostatik şarj-deşarj testleri.....	16
Şekil 5.5: $\text{NaMn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_2$ 'nin elektrokimyasal performansları.....	17
Şekil 5.6: 0.05C'de ölçülen $\text{NaMn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_2$ //HC tam hücrenin döngü verileri	18
Şekil 5.7 Na'ya karşı yarım hücrede NVO'nun döngüsel voltametrişi	19
Şekil 5.8: PNNMO ve LFN örnekleri için voltaja karşı fark kapasitesi	21
Şekil 5.9: (a) PNNMO, LFN5, LFN10 ve LFN20 numunelerinin başlangıç voltaj profilleri; ve (b) PNNMO, LFN5, LFN10 ve LFN20 örneklerinin döngü kararlılığı	22
Şekil 5.10: NCM55'in elektrokimyasal performansı	23
Şekil 5.11: Sükroz bazlı HC'nin yapısal özellikleri (HC'nin SEM görüntüleri)	24
Şekil 6.1: BatPaC uygulamasına bir kimya çifti eklemek için gerekli bilgiler.....	32
Şekil 6.2: BatPaC programına eklenmiş NaMn //HC kimya çifti	34

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1: Yaygın kullanım gören bazı pil sistemlerinin gerilim karakteristikleri	6
Tablo 4.1: Elektrikli araçlarda yaygın olarak kullanılan bazı pil teknolojileri	9
Tablo 5.1: Na piller için seçilmiş elektrot malzemeleri karakteristikleri	11
Tablo 5.2: İlk deşarj kapasitesi ve enerji yoğunluğu	15
Tablo 5.3: Anot malzemelerinin spesifik özellikleri.....	25
Tablo 5.4: Sodyum bataryalarda kullanılan elektrolitlerin bazı özellikleri	26
Tablo 6.1: Tesla Model S P85 Performance elektrikli aracın batarya paketi teknik özellikler	28
Tablo 6.2: Katot materyal kapasite, voltaj, yoğunluk değerleri	28
Tablo 6.3: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,67}\text{V}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,67}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ katot materyal moleküler ağırlık hesaplamaları	29
Tablo 6.4: USGS'ye göre metal ve diğer bileşenlerin fiyatları	30
Tablo 6.5: Katot aktif maddelerin yaklaşık fiyat tahminleri.....	30
Tablo 6.6: NaMn, NaNi, NaV, NaCo ve LFP bataryalarında kullanılan anot aktif materyali fiyat ve yoğunlukları.....	31
Tablo 6.7: Tesla Model S P85 bataryasının NaMn//HC, NaV//HC, NaNi//HC, NaCo//HC ve LFP//G hücre çiftleriyle ve batarya giriş parametrelerinin sağlanması...	35
Tablo 6.8: Tesla Model S P85 batarya paketinin BatPaC ile hesaplanan hücre çiftlerinin çıkış voltajları, hücre özgül enerjileri ve hücre enerji yoğunlukları.....	36
Tablo 6.9: BatPaC'te (NaMn//HC, NaV//HC, NaNi//HC, NaCo//HC, LFP-G) hücre çiftleriyle hesaplanan Tesla Model S P85 batarya paketlerinin maliyetleri	36
Tablo 6.10: Yıllık üretim kapasitesine göre NaMn//HC, NaV//HC, NaNi//HC, NaCo//HC batarya paketlerinin maliyetleri	37
Tablo 6.11: BatPaC'te (NaMn//HC, NaV//HC, NaNi//HC, NaCo//HC, LFP-G), hücre çiftleriyle hesaplanan Tesla Model S P85 için tasarlanan batarya hücrelerinin karşılaştırması ...	38
Tablo 6.12: BatPaC ile hesaplanan Pozitif/Negatif elektrot aktif malzemeler, elektrolit, ayırıcı, akım alıcı folyolar ve ek elektrot bileşenleri	39
Tablo 6.13: BatPaC'te NaMn//HC hücresinin anotunun grafit olması durumunda, malzemeler ve satın alınan ürünlerin değişimi	40
Tablo 6.14: BatPaC'te NaMn//HC hücresinin anotunun grafit olması durumunda süreçlere dağıtılan genel giderlerle maliyetlerin değişimi.....	41

KISALTMALAR CETVELİ

DMC	: Dimetil karbonat
EC	: Etilen karbonat
EG/W	: Etilen-glikol/su ısı transfer sıvısı
NMP	: N-metil-2-pirolidon
EMC	: Etil metil karbonat
EV	: Elektrikli araç
Gr	: Grafit
HC	: Hrad Karbon
HEV	: Hibrit elektrikli araç
HEV-HP	:Yüksek güçlü yardımcı hibrit elektrikli araç
PHEV	: Takılabilir hibrit elektrikli araç
Na	: Sodyum
SIB	: Sodyum iyon batarya
LIB	: Lityum iyon batarya
Li	: Lityum
OCV	: Açık devre voltajı
PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
SOC	: Şarj durumu
C_i	: Öncü malzemenin fiyatı (€/kg)
C_M	: Metalin fiyatı (€/kg)
MW_M	: Metallerin molar ağırlığı (g/mol)
MW_i	: Öncü malzemenin molar ağırlığı (g/mol)
n	: Hammaddelerin molları (mol)
C	: Aktif malzeme maliyeti (€/kg)
C_o	: Temel maliyet (€)
xi	: Molar stokiyometri (-)
MW	: Ürünün / aktif maddenin moleküler ağırlığı (g/mol)
NaMn	: Na _{0,67} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O ₂ ,
NaV	: Na _{0,67} V _{0,5} Fe _{0,5} O ₂
NaNi	: Na _{0,67} Ni _{0,5} Fe _{0,5} O ₂

NaCo : $\text{Na}_{0,67}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$

TM : Katmanlı sodyum geçiş metali

TMO : Katmanlı sodyum geçiş metali oksitleri



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Yeni Nesil Na-İyonbatarya Paketleme Dizayni Ve Maliyet Analizlerin İncelenmesi

Hasan TEKBAŞ

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Enerji Bilimi Ve Teknolojileri Anabilim Dalı

47+x sayfa

2022

Danışman: Prof.Dr. SERDAR ALTIN

Lityum iyon bataryalar diğer bataryalara nazaran elektrikli araçlarda en yaygın kullanılan batarya türüdür. Lityumun dünya ölçeğinde rezervlerinin az olması maliyetinin yüksek olmasına ve lityum madenciliğinin çevreye olumsuz etkilerinden dolayı bilim insanları başka pil kimyalarına yönelmişlerdir. Bu kimyalardan öne çıkanlar sodyum temelli pillerdir. Sodyum pillerin karakteristik özellikleriyle ilgili bir çok araştırma yapılmıştır ancak sodyum bataryaların maliyetiyle ilgili araştırmalar bulunmamaktadır. Bataryalar elektrikli araçların toplam maliyetinin %25'ni oluşturduğundan lityumdan sodyuma geçişin batarya maliyetine etkisinin irdelendiği bu çalışmada NaMn//HC, NaV//HC, NaNi//HC ve NaCo//HC sodyum pillerin maliyetleri "BatPaC" hesaplama yöntemi ile hesaplandı. Böylelikle piyasa şartlarına uygun pil tasarlanıp, gerçekçi bir maliyet hesab tahmini yapılabilir.

Anahtar Kelimeler: lityum, sodyum, BatPaC, batarya.

ABSTRACT

Master Thesis

New Generation Na-Ion Battery Packaging Design And Investigation Of Cost Analysis
Hasan TEKBAŞ

Inonu University

Graduate School of Nature and Applied Sciences

Department of Energy Science and Technologies

47+x sayfa

2022

Supervisor: Prof.Dr. SERDAR ALTIN

Lithium-ion batteries are the most widely used battery type in electric vehicles compared to other batteries. Scientists have turned to other battery chemistries because of the low reserves of lithium in the world, the high cost and the negative effects of lithium mining on the environment. Prominent among these chemistries are sodium-based batteries. Many studies have been conducted on the characteristic properties of sodium batteries, but there are no studies on the cost of sodium batteries. Since batteries constitute 25% of the total cost of electric vehicles, the cost of NaMn//HC, NaV//HC, NaNi//HC and NaCo//HC sodium batteries was calculated using the “BatPaC” calculation method in this study, in which the effect of switching from lithium to sodium on the battery cost was examined. Thus, a battery can be designed in accordance with market conditions and a realistic cost estimate can be made.

Keywords: Lithium, sodium, BatPaC, battery

1. GİRİŞ

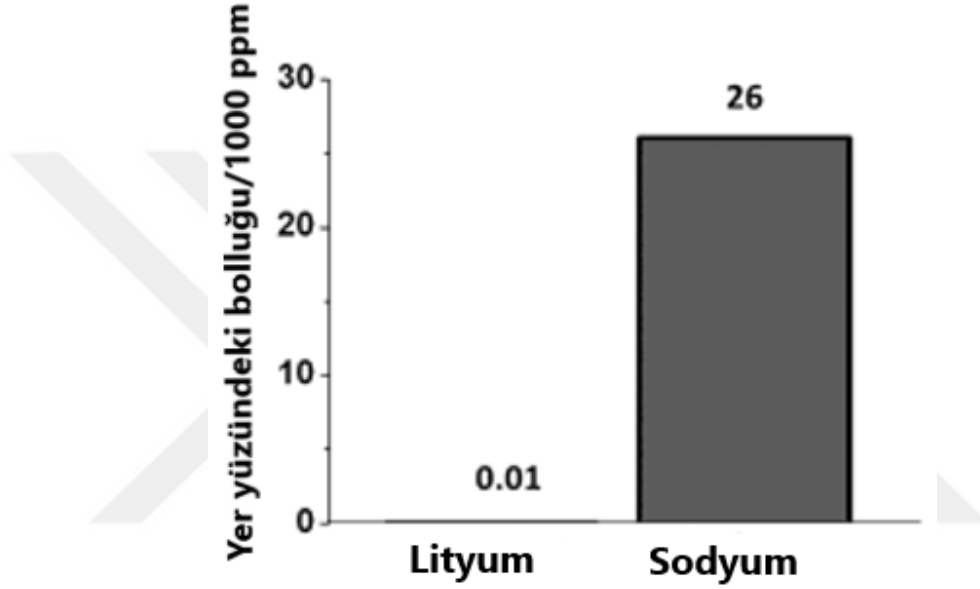
Son yıllarda hızla artan enerji talep ile elektrikli araçlarda ve akıllı şebekelerde, küçük ölçekli elektronik cihazlarda (mobil cihazlar) büyük ölçekli enerji depolama sistemlerinde, yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip, çevre dostu, uygun fiyatlı şarj edilebilir piller, çeşitli enerji depolama teknolojileri arasında en iyi aday olmuştur. Na veya Libazlı piller, bu uygulamalar için uygun oldukları için yoğun ilgi görmüştür [1-3].

Lityum iyon pillere (LIB'ler) olan talep, 1991'de ticarileşmelerinden ve taşınabilir elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmalarından bu yana artmıştır [1]. Geçtiğimiz yıllarda, lityum iyon piller (LIB'ler) nispeten olgun teknolojinin bir sonucu olarak taşınabilir elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [4]. Şu anda pazara hakim olan lityum iyon pil (LIB), bu uygulamalar için çoğu performans gereksinimini karşılamıştır [2]. Bununla birlikte, lityum dünya rezervi açısından zengin değildir ve artan maliyet, geniş ölçekli kullanımı husunda terettütlere sebep olmuştur. Bunun yanında artan enerji talebi, hem küresel üretimde hem de rezervlerde büyük artışlara rağmen Li_2CO_3 'ün fiyatının 2015 ile 2019 arasında iki katından fazla artmasına neden olmuştur [5].

Li madenciliği ile ilgili çevresel maliyetler de vardır. Örneğin Güney Amerika, Çin ve Avustralya'da her biri en az bir Li madeninin yakınında yeraltı suyuna zehirli sızıntılar rapor edilmiştir. Ayrıca, buharlaştırma yoluyla Li tuzlu su işleme, büyük miktarda su tüketime sebep olur ve sonuçta ortaya çıkan yeraltı suyu tükenmesi, komşu diğer su kullanıcıları ile çatışmalara yol açabilir [6].

Burada belirtmek gerekir ki asıl içsel sorun batarya üretim maliyetleridir [7]. Bu endişeyi gidermek için umut verici bir yaklaşım, sodyum iyon pillerdir [2]. Na-iyon piller (SIB'ler), sodyumun yüksek bolluğu ve düşük maliyeti nedeniyle önemli uygulamalarda lityumun yerini alacak en umut verici adaylardan biri olarak kabul edilir [8]. Buna karşılık, sodyum doğada bol ve iyi dağılmış olmakla kalmaz, aynı zamanda oldukça düşük maliyetli minerallerden ve tuzlu sudan elde edilebilen oldukça bol bulunan tuzlar olan Na_2CO_3 , Na_2SO_4 ve NaCl 'nin

yapısında mevcuttur [9,5]. Sodyum bileşikleri çevre dostu olmasının yanında [11], merkezileştirilmiş lityum kaynaklarının aksine sodyum bileşikleri, deniz suyunda hem mineral hem de çözülmüş sodyum tuzları olarak dünya çapında her yerde bulunabilir [8]. Bu nedenle, sodyum iyon pillerin (SIB'ler), LIB'lerin yerini alacak yeni nesil enerji depolama cihazları olması beklenmektedir [5,12].



Şekil 1.1: Lityum ve sodyumun kabuksal bolluğu.

Maliyet avantajı temelde iki sütuna dayanmaktadır: Birincisi, dünya çapında sodyum bolluğu ve daha yüksek üretim hacimleri nedeniyle (Şekil 1.1) sodyum bileşikleri lityum muadillerinden daha ucuzdur (örn. Na_2CO_3 'ün maliyeti, Li_2CO_3 'ün maliyetinin yalnızca %10'udur). İkinci olarak, NIB'ler, LIB'lerin aksine anot için akım toplayıcı olarak daha ucuz ve daha hafif olan alüminyum folyo kullanır. Böylece, mevcut toplayıcı maliyetleri büyük ölçüde azaltılabilir [4,13]. Ayrıca, SIB'ler tamamen boşalmış durumda saklanabilir ve taşınabilir, bu da güvenlik sorunlarını ve dolayısıyla maliyetleri büyük ölçüde azaltır [14].

Na-iyon piller, kaynaklar ve fiyat açısından (lityum-iyon pillere kıyasla) avantajlara sahip olsa da, düşük enerji yoğunlukları ve döngüsel kararlılıkları, pratik uygulamalarının önünde hala büyük engeller oluşturmaktadır. NIB'ler, LIB'lere kıyasla genellikle daha düşük voltajlara sahip olmaları ve daha büyük sodyumun (de-)interkalasyonunun kristal yapılar üzerinde lityum iyonlarına göre daha fazla baskı oluşturması gibi temel problemleri vardır [7].

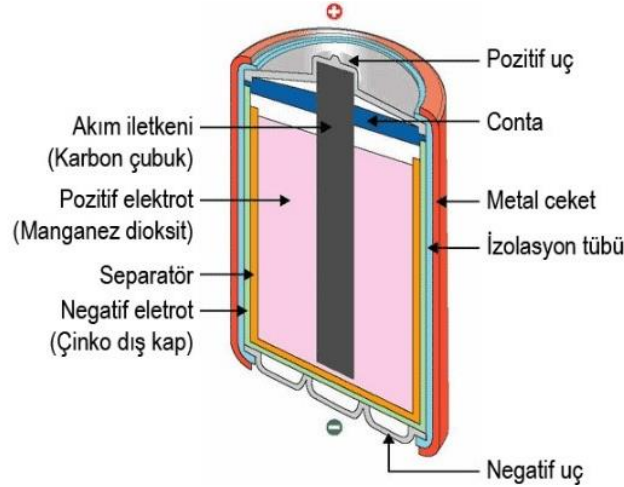
Bu sorunları çözmek için çeşitli yapılar test edilmiştir. Katot malzemeleri, SIB'lerin enerjisini ve kararlılığını belirlemede anahtar olduğundan, bunların geliştirilmesine son yıllarda kapsamlı çabalar harcanmıştır [5,8,11,15].

Sodyum iyon pillerin sıkça tartışılan maliyet avantajı somut olarak hesaplanmamıştır ve literatörde, çok çeşitli konfigürasyonlara sahip katot malzemelerinin fiyatı ile ilgili bilgilerin hemen hemen hiç olmamasından dolayı sodyum bataryaların yaklaşık performans ve maliyet hesabı yapılamamıştır/yapılmamıştır. Bu çalışmada lityum iyon bataryalar için performans ve maliyet hesabı yapan BatPaC uygulamasını kullanarak farklı katot konfigürasyonlara sahip sodyum bataryaların yaklaşık maliyet hesabı bu tez kapsamında yapılmıştır [16].

2. BATARYALARDA KULLANILAN GENEL BİLGİLER

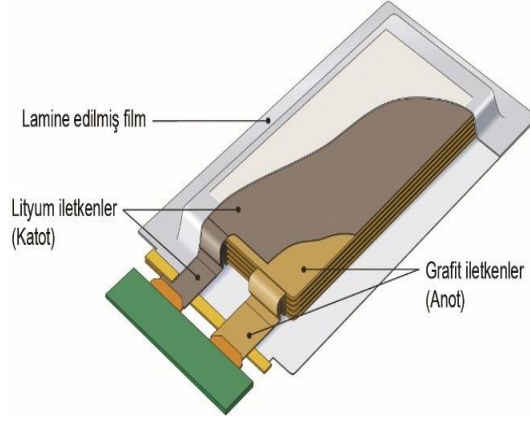
2.1 Pil Tanımı

Pil, depolanan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren bir depolama cihazıdır [17]. Başka bir deyişle kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirerek bünyesinde depolayan cihazlara pil denir. Bu dönüşüm tek taraflı ise bu tür pillere primer yapıda yani şarj edilemeyen pil adı verilir. Şekil 2.1’de primer tipi bir pil hücresinin dizaynı gösterilmektedir. Primer türü piller bittiğinde şarj edilemez ve kullanılamazlar. Primer piller, güç kullanımı düşük olan cihazlar için tercih edilirler veya sık kullanılmayan aletlerde kullanılır. Bu tür primer pil çeşitlerinde en bilinen pil örnekleri Çinko piller, alkalın piller, vb. olmak üzere çeşitleri vardır [18, 19].



Şekil 2.1: Primer pil kesiti [23].

Kimyasal dönüşüm çift yönde oluyorsa, yani elektrik enerjisi tekrar kimyasal enerjiye çevrilebiliyorsa bu tür pillere de sekonder yapıda yani şarj edilebilir pil adı verilir [19]. Şekil 2.2 sekonder pillere örnek olarak verilebilir. Tekrar şarj edilebilen bataryalar, günümüzde taşınabilir elektronik ve elektrikli cihazlarda sahip olduğu tartışılmaz özellikler sayesinde genel olarak kullanılmaktadır. Kurşun asit, nikel kadminyum, nikel metal hidrit, lityum iyon, sodyum iyon vb. piller şarj edilebilir pillerdendir [20].



Şekil 2.2: Sekonder (çok kullanımlı) pil kesiti [23].

Pillerin anot (- uç) ve katot (+ uç) olmak üzere iki adet terminali bulunur. Eksi olarak belirlenmiş uç, elektrik enerjisi kullanan bir cihaza bağlantısı yapıldığında elektronları sağlayan uç olarak görev yapar [21].

Bir pilin elektrot diye ifade edilen kutupları arasında iyonların geçmesine müsaade veren ve bu suretle iletimi sağlayan sıvı eriyiklere elektrolit adı verilir. Şarj olmayan pillerde sıvı halindeki amonyum klorür, çinko klorür, gümüş oksit vb. sıvılar elektrolit olarak kullanılır. Şarj olmayan lityum türlerinde ise inorganik, anorganik ve katı haldeki bazı maddeler elektrolit olarak kullanılır. Nikel-kadmiyum ve nikel-metal hidrit türü şarj edilen pillerde ise bazik esaslı sodyum hidroksit karışımı genellikle elektrolit olarak kullanılır. Bakım ihtiyacı olmayan kurşun asit bataryalarında ise jel halindeki sülfirik asit bu görevi yerine getirir [22]. Li-iyon pillerde ise elektrolit olarak farklı katkılamalar ve çözücüler kullanılarak (EC, DMC, EMC, FEC, ETC) yapılan LiPF_6 tuzları en yaygın olarak kullanılır.

2.2 Hücre Gerilimi

Hücre gerilimi, elektrokimyasal bir hücrenin pozitif ve negatif elektrotları arasındaki potansiyel farktır. Temin edilen her çeşit pilin üzerinde, sahip olduğu kimyasal sisteme göre katot ve anot uçları arasında oluşturulan potansiyel farkı gösteren ve volt (V) cinsinden ifade edilen gerilim değeri muhakkak bulunur. Bu gerilim, pilin hiçbir harici devreye bağlı olmaksızın sahip olduğu açık devre gerilimi veya nominal voltajıdır. Bir başka gerilim ifadesi de son nokta gerilimdir. Piller bir cihaza bağlanıp, cihazı çalıştırmaya başladıklarında cihaza

elektrik enerji verirler ve bu suretle pilde deşarj (boşaltma) işlemi başlar. İlk kullanıma giren primer pilin veya tam şarjlı sekonder pilin nominal gerilimi deşarj işleminin ardından azalmaya başlar, daha sonra cihazın gerçek anlamda uzun süreyle çalıştığı ortalama gerilim değeri daha da düşerek, cihazın artık sağlıklı çalışmadığı nihai gerilim değerine gelinir. Tablo 2.1’de yaygın kullanılan bazı pil türlerinin pil başına gerilim karakteristikleri verilmiştir [22].

Tablo 2.1: Yaygın kullanım gören bazı pil sistemlerinin gerilim karakteristikleri [22].

PİL SİSTEMİ	NOMİNAL GERİLİM (V)	ORTALA DAŞARJ GERİLİMİ (V)	NIHAİ GERİLİM (V)
* Çinko-Karbon	1,5	1,2	0,9-0,75
*Alkali-Mangan	1,5	1,2	0,9-0,75
*Çinko-Gümüşoksit	1,55	1,4	0,9
*Çinko-Civaoksit	1,35	1,2	0,9
*Çinko-Hava	1,40	1,15	0,9
*Lityum-Mangandioksit	3,0	2,4	1,8-1,5
**Nikel-Kadmiyum	1,2	1,2	1,0-0,75
**Nikel-Metalhidrit	1,2	1,2	1,0-1,75
**Bakım gerektirmeyen kurşun asit	2,0	1,9	1,7-1,6
**Lityum-İyon	3,6	3,6	3,0-2,7

* Primer Pil

** Sekonder Pil

2.3 İç Direnç

Bir batarya hücrelerinin içinde, akım güzargahında bulunan plaka, ayırıcı ve elektrolit gibi elemanların toplam direncidir [24]. Pilin iç direnci aynı zamanda pil sisteminin ömrü, taşıyabileceği akım yoğunluğu gibi değerler hakkında bilgi verir. Eğer pilin iç direnci hızlı bir şekilde artmaya başlamış ise pilin ömrünün azaldığı söylenebilir.

2.3 Kapasite

Ortam şartlarına bağlı olarak pilden elde edilebilecek maksimum enerji miktarını ifade eder. Ticari pillerde amper saat (Ah) veya watt saat (Wh) olarak ifade edilebilir [25]. Pilin kapasitesi, içerisinde kullanılan anot ve katot malzemesinin cinsine göre değişir. Genel olarak batarya kapasitesini sınırlayan bileşen katot malzemesinin kimyasından kaynaklanmaktadır. Li veya Na iyonları açısından zengin olan bileşen katot malzemesidir ve metal oksitler

kullanılarak elde edilir. Anot malzemesi olarak ticari anlamda grafit Li piller için, sert karbon (Hard carbon) ise Na-pillerde için tercih edilmektedir.

2.4 Enerji Yoğunluğu

Bataryanın birim hacminde veya birim kütlesinde depolayabileceği enerji miktarıdır [26]. Birimi Ah/Kg, Ah/m³, W/kg veya W/m³ olarak verilir. Enerji ve güç yoğunluğu hesaplamaları geliştirilen pillerin var olan piller ile kıyaslaması açısından ve teknolojik uygulamalar açısından önemlidir. Labaratuvar çalışmalarında ise genel olarak gram başına veya cm³ başına enerji yoğunluğu hesaplamaları yapılmaktadır.

2.5 Şarj/Deşarj

Bataryanın bir DC güç kaynağından yüklenme işlemine şarj denir ve batarya, bu şekilde enerji depolar. Bataryanın bir cihaz üzerinden akım vermesi işlemine deşarj denir. Şarj ve deşarj işlemleri sabit akım, sabit voltaj ve sabit direnç gibi farklı yöntemler ile yapılmaktadır. Ticari olarak ise önce bir kritik voltaj değerine kadar akım şarjı ve daha sonra voltaj şarjı şeklinde ikili yöntem beraber kullanılır. Deşarj işlemi ise kullanılacak cihaza göre değişmektedir. Labaratuvar çalışmalarında ise genelde şarj/deşarj testleri sabit akım kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

2.6 Deşarj Derinliği (Depth of Discharge-DOD) (%)

Bataryanın dolu (%100) durumundan boş (%0) durumuna kadar olan deşarj edilme oranıdır. Örneğin %70 deşarj derinliği demek akünün amper-saat olarak belirtilen kapasitesinin %70'ine kadar deşarj edilmesi anlamına gelmektedir [27]. Özellikle Li bataryalarda DOD değeri %80'in altına düşürülmek istenmez. Aksi halde bu durum pilin kimyasal yapısının bozulmasına neden olmaktadır.

2.7 Şarj Verimliliği

Diğer bir ifade ile “Enerji verimliliği” de denilen bu parametre bataryanın tam şarjlı durumdan tam deşarj olana kadar çekilen enerji miktarının, bataryanın yeniden tam şarj olması için bataryaya verilen enerji miktarına oranı olarak ifade edilir [26].

2.8 Şarj Durumu (SOC)

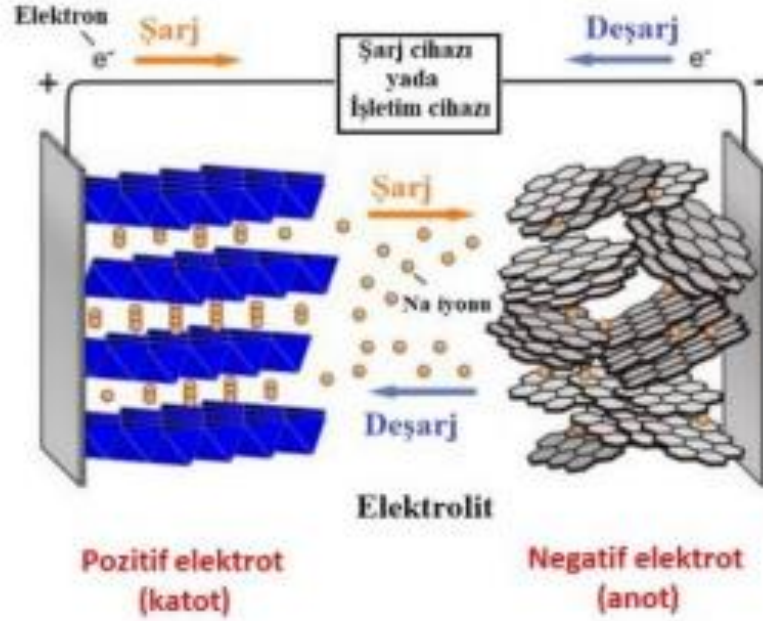
Bataryanın % olarak doluluk oranını ifade eder [26]. En basit yöntem ile bataryanın şarj ve deşarj voltaj aralığı %100 kabul edilerek bu aralıktaki voltaj değeri orantısal olarak hesaplanarak elde edilir.

2.9 Çevrim Ömrü

Bataryanın belli bir seviyeye kadar deşarj edilip sonra da tam şarj edilmesine bir “çevrim” denir. Bataryanın kapasitesini %80’e kadar koruyacak şekilde kaç kez şarj/deşarj edilebildiğini ifade eder [26]. Batarya her şarj/deşarj edildiğinde pilin kapasitesinde bir azalma meydana gelmektedir. Özellikle 500-1000 defa gibi yüksek çevrimlerde batarya kapasitesinde ciddi azalmalar meydana gelebilir. Ticari olarak bir pilin çevrim ömrünün yaklaşık 2000 olması beklenir.

3. PİL KİMYASAL YAPISI

Bataryalar, elektrokimyasal redoks tepkimesiyle depo edilen kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren bir çalışma sistemine sahiplerdir [27]. Şarj edilebilen sodyum iyon pillerde, hücreler diğer pil sistemlerinde olduğu gibi üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar elektrolit, anot ve katot olarak sıralanabilir. Anot malzemeler negatif elektrot, katot malzemeler ise pozitif elektrot olarak görev alırlar. Katot malzemeler genelde tünel veya tabakalı yapılara sahip metal oksitlerden oluşurlar. Anot malzemelerde tabakalı yapılara sahiplerdir [28]. Şekil 3.1’de olduğu gibi, bataryayı şarj etmek için enerji verildiğinde, sodyum iyonları pozitif elektrottan hareket eder ve genellikle sert karbon olan anot içinde depolanır. Pil deşarjında, sodyum iyonları pozitif elektrota geri dönerken harici devreden elektrik akımı meydana gelir [29].



Şekil 3.1:Na-iyon pillerin çalışma prensibi [30].

4. ELEKTRİKLİ ARAÇ BATARYALARI

İlk elektrikli araç pilleri, elektrikli araçların maksimum mesafesini doğrudan etkileyen nispeten düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Ancak, elektrikli araç pil teknolojileri son yıllarda büyük gelişmeler katetmiştir. Günümüzde farklı gerilim ve enerji yoğunluğuna sahip çeşitli pil türleri bulunmakta olup en uygun parametrelerde pil üretmek için farklı pil kimyaları kullanılarak piller geliştirmeye çalışılmaktadır [25]. Elektrikli otomotiv sektörü tam elektrikli araçlar, hibrit elektrikli araçlar ve yakıt hücreli elektrikli araçlar olarak üç farklı şekilde karşımıza çıkmaktadır [25]. Batarya çeşitleri arasında, elektrikli araçlarda yaygın olarak kullanılan batarya türü lityum iyon pillerdir. Lityum iyon pillerin diğer pil teknolojilerine üstünlükleri vardır ve bu nedenle elektrikli araçlarda da yaygın olarak kullanılmaktadırlar [31]. Elektrikli araçlarda batarya olarak Lityum tabanlı bataryanın kullanılması, yeni bir süreci başlatmıştır. Lityum bazlı batarya yüksek enerji yoğunluğu, yüksek güç yoğunluğu, hafif, ucuz, toksik olmayan ve hızlı şarj edilebilen batarya teknolojilerinden bir tanesidir [32]. Lityum bazlı batarya yeni elektrikli araç grubunda sıklıkla kullanılan batarya türüdür. En iyi elektrikli araç seçenekleri sunan Nissan Leaf, Volkswagen E-Golf, Mitsubishi i-MiEV, Tesla Model S ve Chevrolet Volt Lityum batarya paketleri kullanmaktadır [33]. Günümüzde değişik nominal gerilimlere ve değişik enerji yoğunluklarına sahip birçok batarya teknolojileri mevcuttur. Bu batarya türlerinde lityum pillere alternatif olabilecek pil çeşitlerinden biride sodyum pillerdir. Elektrikli araçlarda yaygın olarak kullanılan bazı pil teknolojileri tablo 4.1’de verilmiştir [25].

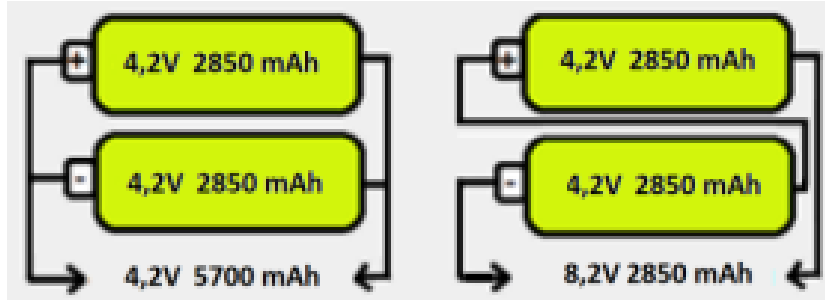
Tablo 4.1: Elektrikli araçlarda yaygın olarak kullanılan bazı pil teknolojileri.

Batarya Çeşitleri	Nominal Gerilim (V)	Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	Çevrim Ömrü (#)	Hafıza Etkisi	Çalışma Sıcaklığı Aralığı (°C)
Pb-acid	2	35	1000	Yok	-15 - +50
NiCd	1.2	50-80	2000	Var	-20 - +50
NiMH	1.2	70-95	< 3000	Nadir	-20 - +60
Zebra	2.6	90-120	> 1200	Yok	+245 - +350
Li-ion	3.6	118-250	2000	Yok	-20 - +60
LiPo	3.7	130-225	> 1200	Yok	-20 - +60
LiFePO ₄	3.2	120	> 2000	Yok	-45 - +75
Zn-air	1.65	460	200	Yok	-10 - +55
Li-S	2.5	350-650	300	Yok	-60 - +60
Li-air	2.9	1300-2000	100	Yok	-10 - +70

Elektrikli araçlar yüksek hızlı şarj istasyonlarında şarj edilebilirler. Yüksek hızlı şarj, pil ömrünü kısaltabilir. EV pillerinde, yüksek hızlanma gücüne ulaşmak diğer hibrit elektrikli araçlara göre daha kolaydır [34].

Elektrikli araç pilleri genelde silindirik veya prizmatik yapıya sahiptir. Batarya hücreleri aralarındaki elektriksel bağlantı şekilleri değiştirilerek elektrikli araçlarda kullanılmak üzere modüller ve batarya paketleri oluşturulur. Tek bataryalar hücre olarak isimlendirilirler. Pil hücrelerinin birbirlerine bağlanması ile modüller, modüllerin birbirlerine bağlanmasıyla batarya paketleri oluşturulur [35]. Bir batarya sistemi, istenilen çıkış gerilimini ve kapasiteyi elde etmek için batarya hücreleri veya modülleri veya paketleri paralel, seri veya hem paralel hem seri birbirine bağlanarak (şekil 4.2) tasarlanabilir [31].

Tasarımcı, paket enerjisi ve gücü için belirlenen kriterleri karşılarken hem paket boyutlarını hem de paket voltajını değiştirmek için modül başına hücre sayısı ve modüllerin sıralar halinde düzenlenmesi gibi paket için giriş değerlerini değiştirebilir. Batarya giriş değerlerini değiştirmenin yanı sıra, bataryanın kullanılacak yere uyması için hücre kalınlığını veya pozitif elektrodun uzunluk-genişlik oranını değiştirerek paket boyutları daha da ayarlanabilir. Otomotiv uygulamalarında en yaygın olarak kullanılan paralel bağlantı, bir modül içindeki hücreler arasındadır [34].



Şekil 4.2: Paralel-Seri bağlantı şekli [34].

5. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, TUBITAK projesi kapsamında Na piller için seçilen özel malzemeleri baz alarak çalışmamız planlanmıştır. $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2(\text{NaMn})$, $\text{Na}_{0,67}\text{V}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2(\text{NaV})$, $\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ (NaNi) $\text{Na}_{0,67}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ (NaCo) gibi farklı kimyalardaki katot malzemelerinden yapılan bataryaların kapasite, çalışma voltajı, yoğunluk, kullanılan elektrolit, kullanılan anot, ayırıcı vb. bilgiler ile sodyum pillerde kullanılan anot, katot, elektrolit, ayırıcı gibi bileşenlerin fiyatları gerekli araştırmalar yapılarak tespit edilmeye çalışılmıştır. Ardından BatPaC uygulamasından yararlanarak farklı katot konfigürasyonlara sahip sodyum bataryaların yaklaşık maliyet hesabı yapılacaktır.

5.1 Sodyum-İyon Pillerde Katot Aktif Maddeler

Na bazlı piller için umut verici pozitif elektrot malzemeleri olan katmanlı oksitler, polianyonik bileşikler ve Prusya mavisi analoglarıdır. Rapor edilen katot adayları arasında, katmanlı sodyum geçiş metali oksitleri (TMO'lar) ve türevleri, sentez kolaylıkları ve yüksek teorik kapasiteleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür ve üzerinde çalışılmaya devam edilmektedir [8]. Bu bölümde, Na piller için özel malzemeleri tartışıyoruz. Bazı elektrot malzemelerinin bazı değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

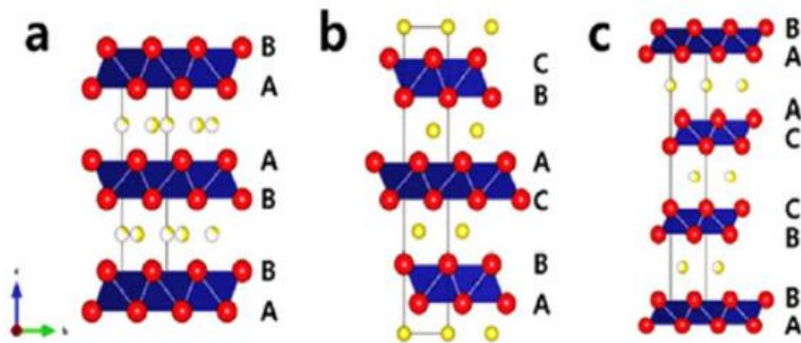
Tablo 5.1 : | Na piller için seçilmiş elektrot malzemeleri karakteristikleri [36].

Malzeme/Katot	Aile	Özgül Kapasite, mAh/g	Ortalama Gerilim (Volt)	Gerilim Aralığı (Volt)
$\text{NaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_2$	Katmanlı Oksit	190	3,10	2-4,1
$\text{NaCu}_{0,22}\text{Fe}_{0,3}\text{Mn}_{0,48}\text{O}_2$	Katmanlı Oksit	100	3,20	2,5-4,0
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	Polianyonik	110	3,40	2,6-3,6
NaVPO_4F	Polianyonik	130	3,30	2,6-3,6
$\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$	Polianyonik	200	2,90	2-4,3
$\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$	Prusya Mavisi Analogu	160	3,10	2-4,2
$\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$	Prusya Mavisi Analogu	150	3,40	2-4,2
$\text{Na} + \text{FeF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Dönüşüm	140	2,40	1,5-4,5

Katmanlı oksitler, genel Na_xMO_2 formülüne sahiptir, burada M, bir veya daha fazla (geçiş) metali, tipik olarak Fe, Mn, Ni, Ti veya Co'yu temsil eder. Katmanlı oksitler tipik olarak bir desodiyasyon döngüsü boyunca Na^+/Na 'ya karşı 2,8–3,3 V'luk bir ortalama voltaj gösterir, ancak karışık Ni/Mn bileşimleri Na^+/Na 'ya karşı 3,5–3,7 V'a ulaşabilir. Katmanlı oksitlerin spesifik kapasitesi genellikle 110-150 mAh g^{-1} aralığında veya karışık Ni/Fe/Mn bileşimleri için 190 mAh/g'e kadardır.

Bir geçiş metalini (özellikle V, ancak bazen Mn, Fe veya Co) PO_4 ile birleştiren birçok polianyonik bileşik gösterilmiştir. Döngü sırasında Na^+/Na 'ya karşı 3,0–3,9 V aralığında ortalama bir voltaj sergilerler, bunun yanında bazı polianyonik bileşikler başlangıçta bu aralığın üzerinde voltajlar sergiler ancak yüksek voltaj, hızlı bozunmayı beraberinde getirir. Prusya mavisi analogları, $\text{Na}_x\text{M}[\text{M}(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (diğerlerinin yanı sıra burada M, $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$) genel bileşimine sahip bir metal-organik çerçeveden oluşur. Döngü sırasındaki ortalama voltaj, Na/Na^+ 'ya karşı tipik olarak 2,9–3,1 V'dir ve bazen biraz daha yüksektir [37].

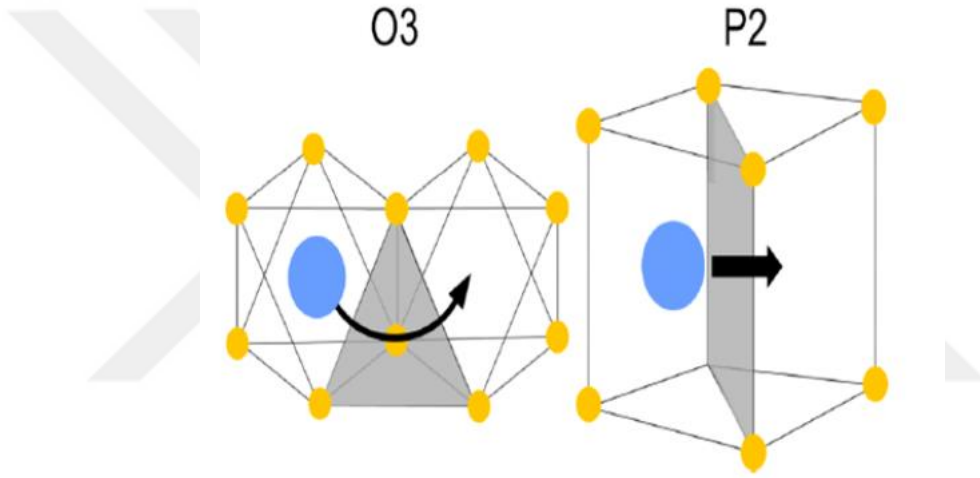
Sodyum geçiş metali oksitleri, O3, P2 ve P3 tipi katmanlı yapılar (şekil 5.1) olarak sınıflandırılabilir. Sodyum bazlı katmanlı malzemeler iki temel gruba ayrılabilir: Sodyum iyonlarının sırasıyla prizmatik veya oktahedral yerlere yerleştirildiği P tipi veya O tipi. O3, P2 ve P3'teki "O" ve "P" harfleri, sodyumun kaldığı sırasıyla oktahedral ve prizmatik bölgeleri ifade eder ve "3" ve "2" sayıları üç katmanlı veya iki katmanlı anlamına gelir [11,38].



Şekil 5.1 : Tabakalı Na_xMeO_2 maddelerinin kristal yapıları : (a) P2-tipi (b) O3-tipi , (c) P3-tipi yapı [38].

O3-tipi katmanlı yapıda, Na iyonunun oktahedral bir bölgeden bitişik olana göçü ağırdır (yavaşır) ve yüksek bir enerji bariyerinin üstesinden gelmesi gerekir (şekil 5.2). O3

tipi faz düşük kapasite sağlar, çoğunlukla 120 mAh/g (10,13,14) ile sınırlıdır. Ancak son yıllarda yüksek oranlı performansın geliştirilmesinde ilerlemeler kaydedilmiştir. P2 tipi faz, ekleme sırasında sodyumun aşırı kullanımından kaynaklanan O3 tipi ile karşılaştırıldığında yüksek kapasiteye rağmen zayıf çevrim ömrü ve düşük, yüksek oranlı performans sergiler [5]. Yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömrüne sahip bir sodyum pili için tabakalı O3 ve P2 kompozitinin kullanımı da tavsiye edilmiştir. [39].



Şekil 5.2 : O3 tipi ve P2 tipi yapılarda sodyum iyonlarının difüzyon yolu. Mavi top sodyumu, sarı top oksijen atomlarını temsil etmektedir [39].

Na ve Li pil malzemeleri arasındaki önemli farklar, iyon büyüklüğü, polarize edilebilirlik, iyonizasyon enerjisi ve molar ağırlık. Sodyum iyon pillerin zayıf elektrokimyasal aktivitelere sahip olmasının nedeni sodyum elementinin düşük iyonizasyon potansiyeline sahip olmasından ileri gelir. İyonizasyon potansiyelinin düşük olması pilin çalışma potansiyelini düşürerek düşük enerji yoğunluğuna sahip batarya hücrelerinin elde edilmesine sebep olmaktadır. Bir diğer neden ise sodyum iyonlarının lityum iyonlarından göre daha büyük (geniş) ve ağır olmalarıdır. Bu nedenlerden ötürü difüzyon, sodyum iyon pillerde çok yavaş gerçekleşmekte ve sodyumlama sonrası hacimsel genleşme fazla olmaktadır. Bundan dolayı Li yerine Na kullanıldığında malzeme yapısının hacmi genişler [40,41]. Tablo 5.2’de bazı sodyum pillerin deşarj kapasiteleri ve enerji yoğunlukları verilmiştir.

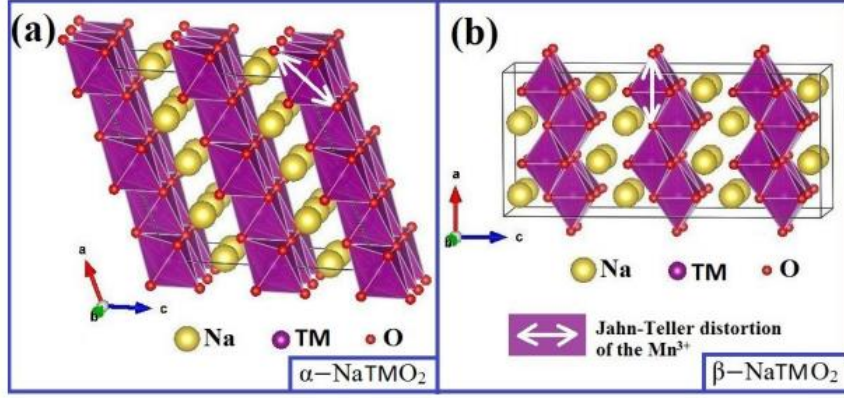
Tablo 5.2: İlk deşarj kapasitesi ve enerji yoğunluğu [42].

Bileşik		Discharge capacity (mAh/g)	Enerji yoğunluğu (Wh/kg)
$\text{Na}(\text{Mn}_{1/4} \text{Fe}_{1/4} \text{Co}_{1/4} \text{Ni}_{1/4})\text{O}_2$	[MFCN]	185	596
$\text{Na}(\text{Fe}_{1/3} \text{Co}_{1/3} \text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$	[FCN]	180	545
$\text{Na}(\text{Mn}_{1/3} \text{Fe}_{1/3} \text{Co}_{1/3})\text{O}_2$	[MFC]	180	533
$\text{Na}(\text{Mn}_{1/3} \text{Fe}_{1/3} \text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$	[MFN]	185	592
$\text{Na}(\text{Mn}_{1/2} \text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$	[MF]	153	424
$\text{Na}(\text{Co}_{1/2} \text{Ni}_{1/2})\text{O}_2$	[NC]	135	414
$\text{Na}(\text{Fe}_{1/2} \text{Co}_{1/2})\text{O}_2$	[FN]	140	430

Ekleme mekanizmaları için, depolama aşamasında Na'nın kimyasal yayılımı çok önemli bir kinetik parametredir. Yayılma yüksek ise, depolama partikülleri büyük yapılabilir. Yayılabilirlik düşükse, gerekli kinetiği elde etmek için depolama parçacıkları küçültülebilir. Bununla birlikte aşırı küçük partiküller, aktif olmayan bağlayıcı ve karbon ihtiyacını artırır, SEI oluşumunun artmasına neden olur. Bu da daha fazla elektrolit kaybı ve daha yüksek üretim maliyetlerine sebep olur [43].

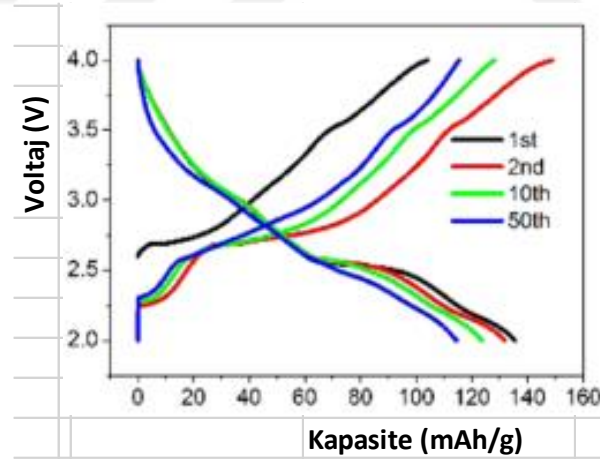
5.1.1 Sodyum-Iyon Pillerde $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ (NaMn) Katot Aktif Maddeler

α -fazı monoklinik bir yapıdır ve β -fazı ortorombiktir. α -NaMnO₂ durumunda, MnO₂ levhaları katmanlı düzlemler oluştururken, β -NaMnO₂'de MnO₂ levhaları bir zikzak deseni oluşturur. Bununla birlikte, her iki polimorfda da sodyum, geçiş metali oksit levhalarının oktahedral bölgelerinde kalır. α -fazında, (TMO) geçiş metali oksit levhaları, içlerinde sandviçlenmiş sodyum iyonları ile katmanlı düzlemlerde kalırken, β -fazında, TMO levhaları bir zikzak deseni oluşturur. Bununla birlikte, yapıda Fe'nin varlığı, saf β -fazına dönüşmek için yetersiz enerji nedeniyle bifazik α/β oluşumuna yol açar. Hem α hem de β fazlarının şematik diyagramları sırasıyla şekil 5.3'te gösterilmiştir.



Şekil 5.3: α ve β fazlarının şematik diyagramları [44].

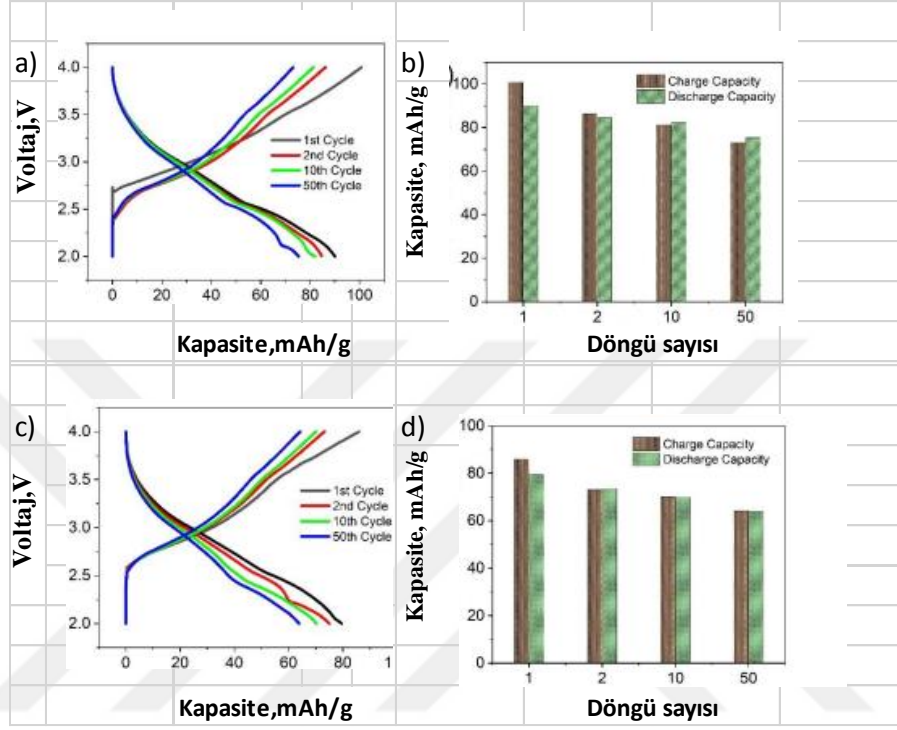
Burada, geliştirilmiş elektrokimyasal performansa ve difüzyon kinetiğine sahip basit bir katı hal reaksiyonu yoluyla bifazik α/β -tipi $\text{NaMn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_2$ sentezini rapor ediyoruz. Na-iyon tam hücresi, $\text{NaMn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_2$ katodunun bir sert karbon anoduyla birleştirilmesi ve her iki elektrotun da alüminyum folyo üzerine kaplanmasıyla, madeni para hücresi üzerinde yapılmıştır. Şekil 5.4, galvanostatik şarj-deşarj testlerini göstermektedir [11].



Şekil 5.4: Galvanostatik şarj-deşarj testlerini göstermektedir [11].

50 döngüden sonra, $0,05\text{C}$ 'de döngü yapıldığında yaklaşık % 84'lük kapasite muhafazası elde edildi. $0\text{-}4\text{ V}$ potansiyel bir pencerede, $0,05\text{C}$ oranında yapılan $\text{NaMn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_2$ 'nin 1., 2., 10. ve 50. döngü şarj/deşarj kapasiteleri sırasıyla $104.0/135.5$, $149.0/131.7$, $128.1/123.5$ ve $115.0/113.8\text{ mAh/g}$ 'dir. Şarj sırasında, $2,68$ ve $3,52\text{ V}$ civarında

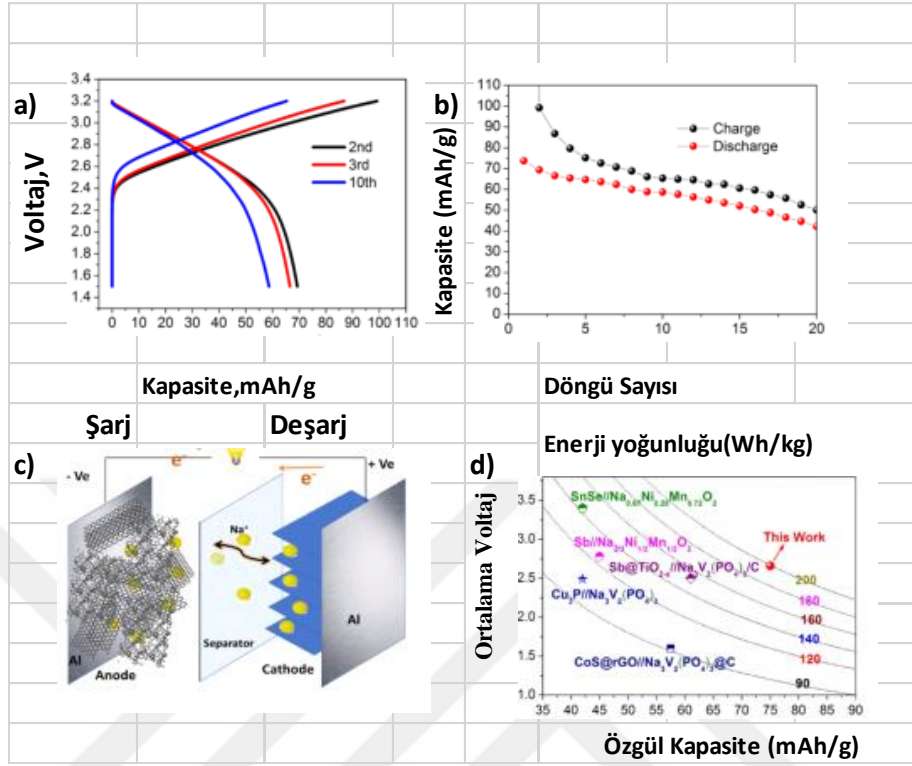
iki plato gözlenir. 0.5C ve C oranlarında katodun elektrokimyasal performansı şekil 5.5'te gösterilmektedir [11].



Şekil 5.5: NaMn_{0.89}Fe_{0.11}O₂'nin elektrokimyasal performansları, (a) ve (b) 0,5 C oranında döngü performansı, voltaj ve kapasite profilleri, (c) ve (d) C oranı döngü performansı, voltaj ve kapasite profilleri [11].

NaMn_{0.89}Fe_{0.11}O₂//HC tam hücreninin döngü eğrileri 1,5–3,2 V potansiyel aralığında çevrildiğinde ortalama çalışma voltajını 2,7 V olarak bize gösterir (şekil 5.6 (a)).

β -fazı, uzun bir çevrim ömrünün korunmasına yardımcı olur ve α -fazı, iyi bir hız kapasitesinin elde edilmesine yardımcı olur. Tasarlanan malzeme ortalama 135.5 mAh/g deşarj kapasitesi sunar. Tasarlanan malzemenin difüzyon katsayısı şarj durumunun % 40'ı için 10^{-7} - 10^{-11} cm²/s aralığında kalmaktadır. NaMn_{0.89}Fe_{0.11}O₂//HC tam hücre, 1,5–3,2 V aralığında çevrildiğinde yaklaşık 200 Wh/kg gibi etkileyici bir enerji yoğunluğu (şekil5.6 (d)) verir [11].



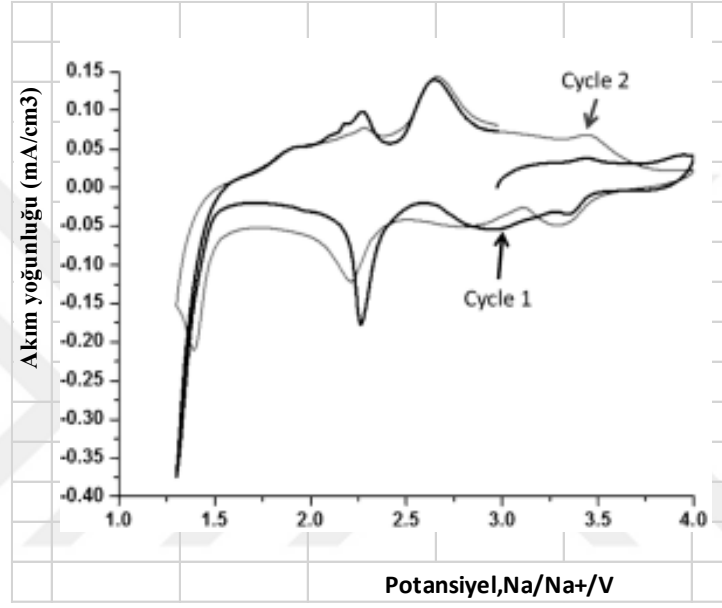
Şekil 5.6 :0.05C'de ölçülen $\text{NaMn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_2//\text{HC}$ tam hücrenin döngü verileri.(a) Gerilim profili,(b) özgül kapasite (mAh/g) ile döngü sayısı,(c) tam hücrenin şematik diyagramı.(d) daha önce bildirilen Na-iyon tam hücreli sistemlerin ve α/β $\text{NaMn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_2//\text{HC}$ sisteminin enerji yoğunluğunun karşılaştırmalı analizi [11].

5.1.2 Sodyum-İyon Pillerde $\text{Na}_{0.67}\text{V}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ (NaV) Katot Aktif Maddeler

NIB'ler, LIB'lere kıyasla genellikle daha düşük voltajlara sahip olmaları ve daha büyük sodyumun (de-)interkalasyonunun kristal yapılar üzerinde lityum iyonlarına göre daha fazla baskı oluşturması gibi doğal zorluklar ortaya çıkarır [7]. Bu sorunları çözmek için çeşitli yapılar test edilmiştir ve özellikle katmanlı yapılar umut vericidir. Sodyum vanadyum oksitler de büyük ilgi görmüştür. Örneğin, Delmas ve arkadaşları, katmanlı NaVO_2 'nin yapısal özelliklerini inceledi [23] ve diğer bileşimlerin de umut verici kapasiteler sağladığı gösterildi (örn. $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$:142mAh/g, NaV_3O_8 : 200 mAh/g). Sodyum-iyon piller için sodyum vanadyum oksit, kolayca ölçeklenebilir bir hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenebilir ve çok kristalli nanoteller elde edilebilir.

60:20:20 ağırlık oranında asetilen siyahı (Alfa Aesar, >%99) ve polivinilidenflorür (PVDF) ile N-metil-2-pirolidon (NMP) karıştırılarak NVO için homojen bir bulamaç

hazırlanır. Bu karışım, bir doktor bıçağı kullanılarak bir Al folyo üzerine kaplanır. Kaplamadan NMP'yi çıkarmak için 808°C'de havada kurutulur. Her iki durumda da elektrotlar, propilen karbonat (PC)/etilen karbonat (EC), ağırlıkça yaklaşık 1:1 oranındadır. Şekil 5.7'de gösterildiği gibi Na'ya karşı yarım hücrede NVO'nun döngüsel voltamogramı verilmiştir.



Şekil 5.7: Na'ya karşı yarım hücrede NVO'nun döngüsel voltametri [45].

Döngüsel voltametri ve şarj/deşarj deneyleri yapıldıktan sonra, Na metaline karşı yarım hücrelerde NVO, yaklaşık olarak 3 V'luk bir başlangıç açık devre voltajı göstermiştir. 20 mA/g için 217 mAh/g başlangıç kapasiteleri sağlar ve 800 mA/g kadar yüksek akım hızlarında bile önemli kapasiteler gösterir. 100 döngüden sonra bile NVO simetrik tam hücreleri %99.8'lik bir döngü stabilitesi gösterirler. Kolay sentez ve iyi performans, NVO'yu sodyum iyon piller için umut verici bir malzeme haline getirir [2,45].

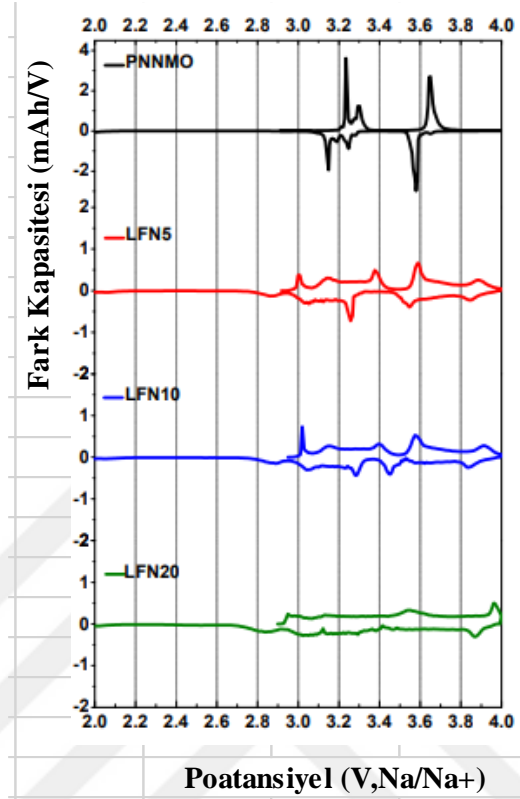
5.1.3 Sodyum-İyon Pillerde $\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ (NaNi) Katot Aktif Maddeler

Elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek için P2 tipi katot malzemelerinde yaygın olarak kullanılan yaklaşımlar, bileşimin değiştirilmesi ve elektrokimyasal olarak aktif elementler (Li, Fe, Ti, Co, vb.) ve/veya elektrokimyasal olarak aktif olmayan elementler (Al, Cu, Mg, Ca) ile ikame edilmesini içerebilir. Sunulan çalışmalarda yapıya eklenen elementler

arasında Li'nin katmanlı katot malzemelerinin yapısal stabilitesi ve elektrokimyası üzerinde olumlu bir etkisi olduğu bulunmuştur. Na-iyon piller için katmanlı bir katotta kullanıldığında, eklenen Li-iyonlar yapıyı stabilize edebilir ve tipik prizmatik bölgelerden Na⁺ difüzyonunu iyileştirebilir.

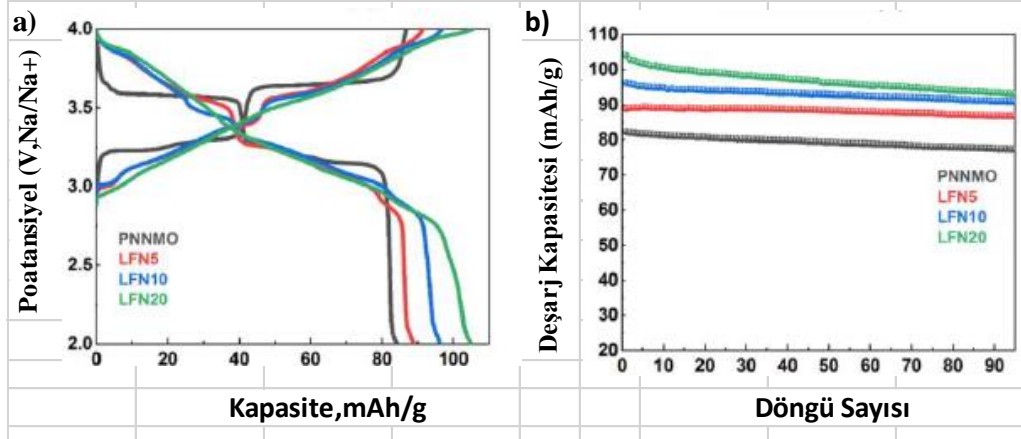
Lityum ve sodyumun geçiş metallere farklı stokiometrik oranlarına sahip P2 tipi katmanlı TMO'lar, katı hal reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Katot laminat, ağırlıkça %80 aktif madde, ağırlıkça %10 C45 (Timcal) ve ağırlıkça %10 poli(vinilidenflorür) bulamacının bir “doctor blade” ile bir alüminyum folyo akım toplayıcı üzerine serigrafı (MTI) yapılarak hazırlanmıştır. Aktif materyalin yükleme yoğunluğu 2 mg/cm²'dir.

Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂ (bundan sonra PNNMO olarak anılacaktır) bileşimine sahip numunenin sodyum katmanında kısmen 0.67 Na tarafından işgal edilen iki prizmatik yeri vardır. Bu gerçeği dikkate alarak, Li ile tasarlanan numuneler, kalan boşluklara doldurulmuştur. Sodyum tabakası (LFN), geçiş metallere (y = 0) sabit bir Na oranı korunurken (oran sabit iken), Li içeriği farklı oranlarda (x=0.05, 0.1 ve 0.2) eklenerek hazırlandı. Bu örnekler sırasıyla LFN5, LFN10, LFN20 olarak adlandırılır. Buna karşılık, Na'nın Li ile ikame edildiği/değiştirildiği (LSN10) bir numune, Na miktarının 0.67'den 0.57'ye (y = 0.1) düşürülmesi ve elde edilen Na boşluklarının stokiometrik olarak Li ile değiştirilmesi (x = 0.1) ile hazırlandı, ve böylece Li_{0.1}Na_{0.57}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂ elde edilir. Na katmanlarında lokalize olan Li, Na/Na⁺ya karşı 3.8–4.0 V voltaj penceresinde yeni bir redoks tepe çiftinin görüldüğü dQ/dV grafiklerinde (Şekil 5.8) gösterildiği gibi kapasiteyi iyileştirebilir [8].



Şekil 5.8: PNNMO ve LFN örnekleri için voltaja karşı fark kapasitesi [8].

Yukarıdaki şekilde gösterildiği gibi LFN20 numunesi, en yüksek Li konsantrasyonu nedeniyle 104,9 mAh/g başlangıç kapasitesi ile tüm numuneler arasında en yüksek kapasiteyi sunarken (şekil 5.9), PNNMO numunesi ilk döngüde yalnızca 82,3 mAh/g vermiştir. LFN numuneleri, PNNMO'nun %94,0 deşarj kapasitesine kıyasla 95 döngüden sonra %97,6, 94.3 ve %89,5 kapasitesini koruyan LFN05, LFN10 ve LFN20 ile kararlı şarj ve deşarj kapasiteleri (Şekil 5.9) sergilemiştir.



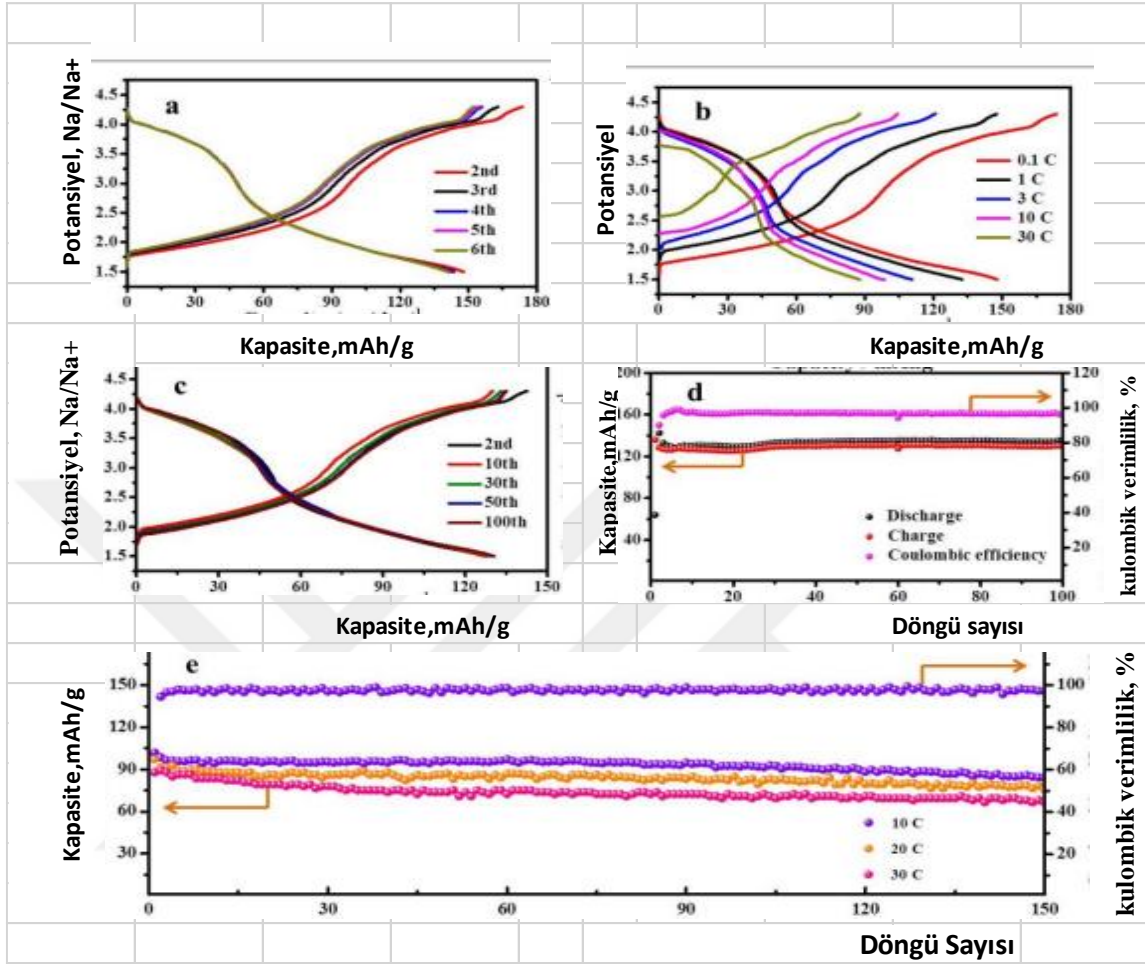
Şekil 5.9:(a) PNNMO, LFN5, LFN10 ve LFN20 numunelerinin başlangıç voltaj profilleri; ve(b) PNNMO, LFN5, LFN10 ve LFN20 örneklerinin döngü kararlılığı [8].

5.1.4 Sodyum-İyon Pillerde $\text{Na}_{0,67}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ (NaCo) Katot Aktif Maddeler

Kararlı katot malzemeleri, sodyum iyon piller için arzu edilen bir durumdur fakat bu durum biraz zordur. Kolay ve basit bir sol-jel yöntemi ile hiyerarşik mimarilere sahip $\text{P2-Na}_{0,67}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (NCM55) kararlı malzemeleri hazırlanabilir.

X-ışını kırınımı (XRD) ve yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu, iyi tanımlanmış bir P2 tipi faz yapısını ortaya koymuştur ve XRD ölçümleri, desodiyasyon/sodiyasyon sırasında yapısal stabilite hakkında daha fazla kanıt sağlamıştır. Katot, N-metil-2-pirolidon (NMP) içinde eşit şekilde dağılmış ağırlıkça %70 aktif malzeme, ağırlıkça %20 asetilen siyahı ve ağırlıkça %10 polivinilidenflorürden (PVDF) oluşuyordu.

NCM55'in elektrokimyasal performansları, CV eğrileri ve galvanostatik şarj/deşarj döngüsü ile karakterize edildi. Şekil 5.10'da NCM55'in elektrokimyasal performansı göstermektedir. Yapısal kararlılıkla katot malzemesi, 0,1 C hızında 147 mAh/gyüksek deşarj kapasitesi ve 1 C'de en az 100 döngü boyunca yaklaşık %100 kapasite tutma ile mükemmel döngüsel kararlılık sağlamıştır.



Şekil 5.10: NCM55'in elektrokimyasal performansı. (a) 0,1 C oranında 1,5 ile 4,3 V arasındaki tipik şarj/deşarj profilleri. (b) 0,1 C, 1 C, 3 C, 10 C ve 30 C farklı hızlarda ikinci şarj/deşarj eğrileri. (c) 1 C'de farklı çevrimler için şarj/deşarj profilleri. (d) Döngü kapasitesi 1 C'de kulombik verim ile. (e) 10 C, 20 C ve 30 C'de çevrim kapasitesi ve ayrıca 10 C'ye karşılık gelen kulombik verim [5].

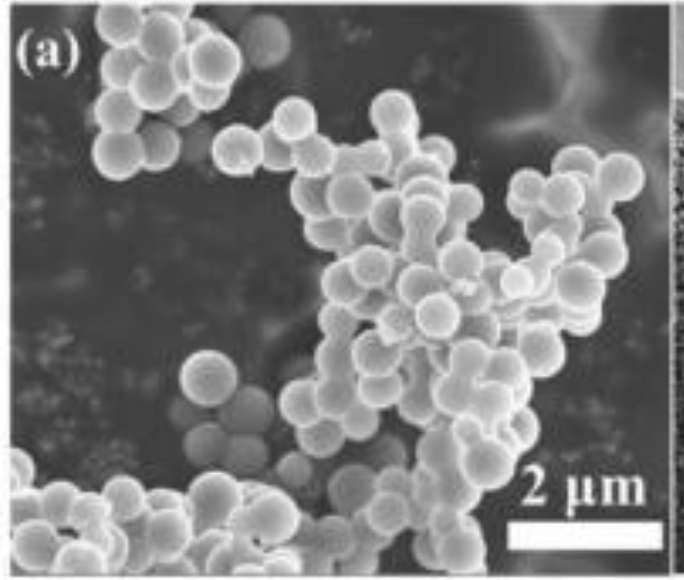
İlk beş döngünün galvanostatik şarj/deşarj eğrileri Şekil 5.10 a'da 0,1 C akım hızında 1,5-4,3 V potansiyel aralığında gösterilmiştir. Deşarj kapasitesi yaklaşık 147 mAh/g idi. NCM55 elektrotunun 0.1 C, 1 C, 3 C, 10 C ve 30 C'deki hız kapasitesi, test edilmiş ve Şekil 5.10 b'de gösterilmiştir. Elektrot, sırasıyla 0,1 C, 1 C, 3 C ve 10 C'de 147, 132, 110 ve 98 mAh/g deşarj kapasitesi sağladı. Farklı döngülerdeki galvanostatik şarj/deşarj eğrileri, şekil 5 (c) 'de verilmiş olup, şekil 5 (d), döngüsel performansı ve 1 C'de test edilen karşılık gelen kulombik verimliliği göstermektedir [5]. Yakın zamanda Hasa ve arkadaşları tarafından $P2Na_{0.5}[Ni_{0.23}Fe_{0.13}Mn_{0.63}]O_2$ 'nin 15 mA/g (~ 0.1 C) hızında 200 mAh/g başlangıç tersinir kapasite ve 100 döngüde hafif bir kapasite kaybı gösterdiğini bildirmiştir [46]. Üstün yapısal

esnekliğe sahip olan katmanlı elektrot malzemesi NCM55, pratik SIB'ler için umut verici bir aday olarak düşünülebilir.

5.2 Negatif Elektrot Malzemesi

Grafit, 1991'de Sony tarafından ticarileştirilmesinden bu yana, Li-bataryalarda negatif elektrot olarak yaygın olarak kullanılmıştır. SIB'lerin geliştirilmesine yönelik bir engelde, kabul edilebilir performansa sahip uygun anot malzemelerinin olmamasıdır. Bunun yanında SIB'lerde ise negatif elektrotta grafit yerine hard karbon yaygın olarak kullanılır. Yüksek sodyum iyonu depolama kapasitesi, uygun çalışma potansiyeli, mükemmel döngü kararlılığı ve doğaldaki bolluğu nedeniyle hard karbon (HC), SIB'ler için en umut verici anotu temsil eder. Tipik yapısı, düzensiz birkaç katmanlı grafen yığınlarının ve bitişik nano ölçekli gözeneklerin bir bileşimidir. Na, hem tabakalar arasında hem de gözeneklerde birikme/tutunma yoluyla depolanır [47,48,49].

Dahn ve arkadaşları tarafından yürütülen ilk çalışma, hard karbonun (HC) sodyum için 300 mAh/g 'lik tersinir bir kapasiteye sahip olduğunu ve grafitteki lityum depolama kapasitesine yaklaştığını açıklamıştır [50]. Şekil 5.11, tipik bir hidrotermal proses ve ardından sakarozun pirolizi ile sentezlenen HC (hard karbon)'nin yapısını göstermektedir.



Şekil 5.11: Sükroz bazlı HC'nin yapısal özellikleri (HC'nin SEM görüntüleri) [48].

Sakarozdan üretilen hard karbon, yüksek tersine çevrilebilir kapasite (325.2 mAh/g) ve dikkat çekici bir döngü kararlılığı sergilemiştir. Sükroz bazlı HC'de sodyumun depolama kapasitesi, NaC_{6.7} 'nin kimyasal oluşumuna ve kimyasal reaksiyona göre yaklaşık 333 mAh/g olarak bulunmuştur [51]. Aşağıdaki Tablo 5.3’de bazı anot malzemelerinin spesifik özellikleri verilmiştir [36].

Tablo 5.3: Anot malzemelerinin spesifik özellikleri [36].

Malzeme/Katot	Aile	Özgül Kapasite, mAh/g	Ortalama	Gerilim Aralığı (Volt)
			Gerilim (Volt)	
Sert Karbon	Karbon	400	0,3	0,01-2,0
Grafit	Karbon	90	0,8	0,01-3,0
Na ₂ Ti ₃ O ₂	Titanat	120	0,5	0,01-2,0
Na _{0,6} (Cr _{0,6} Ti _{0,4})O ₂	Titanat	105	0,8	0,05-1,5
MoS ₂	Dönüşüm	370	1,3	0,01-2,5
Si _{0,07} Sb _{0,93}	Alaşım	420	0,8	0,1-1,5

Anot malzemesinin (hard karbon) yoğunluğunun elektrolit maliyeti üzerinde büyük bir etkisi vardır. Çoğu anot malzemesinin yoğunluğu düşüktür, bu da elektrotun ıslatılması için daha fazla elektrolit kullanılmasını gerektirir. Daha fazla elektrolit kullanılması ise daha kalın anotlara ve dolayısıyla elektrolit maliyetinde bir artışa yol açar. Bu nedenle, daha yüksek yoğunluğa sahip anot malzemesinin elektrolit maliyeti üzerinde olumlu bir etkisi vardır [52].

5.3 Elektrolitler

Na piller, çözülmüş tuzun katyonunu değiştirerek Li pillerle aynı sıvı elektrolitleri kullanabilir. Aşağıdaki Tablo 5.4’de sodyum bataryalarda kullanılan elektrolitlerin bazı özellikleri verilmiştir.

Tablo 5.4: Sodyum bataryalarda kullanılan elektrolitlerin bazı özellikleri.

Malzeme/Katod	Aile	25 °C'de toplam iletkenlik (mS/cm ²)	Bozunma Gerilimi (V, Na/Na ⁺)
Sıvı			
1 M NaPF ₆ in EC/DMC	Karbonat	7	4,50
1 M NaPF ₆ in diglyme	Glyme	6	4,40
Katı			
(Na ₂ O) _{1.5} (MgO) _{0.05} (Al ₂ O ₃) ₁₁	β"- Alumina	1	4,00
Na _{3.4} Sc _{0.4} Zr _{1.6} Si ₂ PO ₁₂	NASICON	4	6,00
Na ₃ PS ₄	Tiofosfat	3	2,50
Na[(FSO ₂)(n- C ₄ F ₉ SO ₂)N] in PEO	Polimer	0,002	4,80
Kompozit			
NaClO ₄ in PC/PEO	jel polimer	1	4,70
Na ₃ Zr ₂ Si ₂ PO ₁₂ in PVDF- HFP + 1 M NaCF ₃ SO ₃ in TEGDME	Hibrit	0,5	5,00

Elektrolit optimizasyonunda yer alan birçok ödünleşim Na ve Li piller için ayındır. Suyun elektrokimyasal kararlılık penceresi dardır; bu nedenle karbonatlar gibi susuz çözücüler tercih edilir [53].

6. BatPaC ile MODELLEME ÇALIŞMASI

BatPaC, pil üretim sürecindeki her adımı hesaba katan aşağıdan yukarıya bir maliyet modelidir. Program, pillerin kütle, hacim ve maliyet vb. pil özellikleri üzerindeki etkileri açısından farklı aktif malzemelerin etkilerini hesaplamak için kullanılabilir. Model, Argonne Ulusal Laboratuvarı'nda pil tasarımı alanındaki uzun süreli çalışma ve araştırmalar sırasında elde edildi. Model, pil alanında uzmanlar tarafından hakemli olarak gözden geçirilmiştir [54]. Lityum bataryalar yerine sodyum bataryaların kullanılmasının maliyet etkisini belirlemek için Pil Performansı ve Maliyeti (BatPaC) modelini kullanıyoruz. Aktif malzemelerin belirli özelliklerinin SIB'lerin maliyeti üzerindeki etkisini değerlendirmek için mevcut model ve maliyet yapılarından BatPaC kullanılabilir. Böylece farklı anot ve katot malzeme kombinasyonlarına sahip SIB'ler, BatPaC kullanılarak yaklaşık maliyet hesapları yapılabilir [55].

6.1 Pil modelleme

Bu çalışmada, Tesla Model S P85 Performance elektrikli aracın batarya paketi parametreleri göz önüne alınarak, Tesla Model S P85 bataryasının sodyum tabanlı $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2(\text{NaMn})//\text{HC}$, $\text{Na}_{0,67}\text{V}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2(\text{NaV})//\text{HC}$, $\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2(\text{NaNi})//\text{HC}$, $\text{Na}_{0,67}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2(\text{NaCo})//\text{HC}$ pillerinin kullanılması durumunda pil performans ve maliyet hesaplamaları BatPaC ile yapılmıştır. BatPaC modeli katot, anot, elektrolit, seperatör vb. unsurları hesaba katarak kilovat saat başına temel sodyum, elektrolit, sert karbon vb. malzeme miktarlarını hesaplayabilir. Tesla Model S P85 Performance elektrikli aracın batarya paketi gereksinimleri tablo 6.1'de verilmiştir [56].

Tablo 6.1: Tesla Model S P85 Performance elektrikli aracın batarya paketi teknik özellikleri (Model 2012, 2013, 2014).

Enerji	85 kWh
Güç	310 kW
Menzil	502 km
Enerji ihtiyacı	272Wh/mile
Batarya Paket Voltajı	Yaklaşık 370 V

$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2(\text{NaMn})$, $\text{Na}_{0,67}\text{V}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ (NaV), $\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ (NaNi) $\text{Na}_{0,67}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ (NaCo) katot malzemelerinin ortalama voltaj, yoğunluk ve kapasiteleri material konusundaki araştırmalardan elde edilen ortalama değerler tablo 6.2’de derlenmiştir. Lityum temelli LFP değerleri BatPaC uygulamasından alınmıştır.

Tablo 6.2: Katot materyal kapasite, voltaj, yoğunluk değerleri.

Katot materyal	NaMn	NaV	NaNi	NaCo	LFP
Kapasite, mAh/g	135	200	104,9	147	150
Voltaj, V	3,2	3,2	3,6	3,75	3,28
Yoğunluk, g/cm ³	4,2	4,2	4,2	4,2	3,45

Literatürde Lityum bazlı katot malzemeleri için fiyat tahmini olmasına rağmen, SIB katot malzemesi için literatürde fiyat tahmini bulunmamaktadır. Bundan dolayı açık bir hesaplama ihtiyacı duyulmuştur. Lityum temelli birlikte çöktürülmüş metal oksitler için temel maliyet 9,22 \$/kg'dır. Sodyum bazlı katotlar, doğası gereği lityum bazlı katot malzemelerine benzer olduğundan, lityum-iyon ve sodyum-iyon aktif malzemelerin katot işleminin aynı olduğu varsayılmıştır ve dolayısıyla bunların temel maliyetleri de aynıdır.

Katot aktif maddelerin fiyatları, Denklem 1’e göre metallerin ortalama piyasa fiyatları üzerinden tahmin edilebilir.

$$C = C_0 + \frac{1}{MW} * \sum_i x_i * C_i * MW_i \quad (1)$$

Hammadde fiyatları (C_i), kısmen literatürden ve jeolojik araştırmalardan elde edilmiştir. Bununla birlikte, bazı öncü malzemeler için, bu iş için aşırı yüksek olan yalnızca bir laboratuvarından alınan fiyatlar da mevcuttur. Bu malzemeler için fiyatlar, içerdiği metallerin ortalama piyasa fiyatlarına ve (varsayımsal) sentezleri için gerekli olan metalin stokiyometrik miktarına (tablo 6.3 ve tablo 6.4 göre) dayalı olarak denklem 2'ye göre tahmin edilmiştir [57].

$$C_i = \frac{C_M * MW_M * n}{MW_i} \quad (2)$$

Tablo 6.3: $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,67}\text{V}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,67}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$ katot materyal moleküler ağırlık hesaplamaları.

Moleküler Ağırlık Hesaplamaları									
Tam Adı	Atom	Ni	Mn	Co	Fe	O	C	Na	V
	Atomic MW	58,71	54,94	58,93	55,85	16	12	22,99	50,94
$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$	102,80		0,50		0,50	2,00		0,67	
$\text{Na}_{0,67}\text{V}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$	100,80				0,50	2,00		0,67	0,50
$\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$	104,68	0,50			0,50	2,00		0,67	
$\text{Na}_{0,67}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_2$	104,79			0,50	0,50	2,00		0,67	

Tablo 6.4: USGS'ye göre metal ve diğer bileşenlerin fiyatları (10 yıllık ortalama, 2007–2017 ortalama metal fiyatını ifade eder) [57,58].

Nikel (Ni),\$/kg	16,64286
Manganez (Mn),\$/kg	0,561224
Cobalt (Co),\$/kg	39,03061
Iron/Steel (Fe),\$/kg	0,173469
Copper (Cu),\$/kg	6,173469
Vanadyum,\$/kg	0,918367
MnSO ₄ ,\$/kg	0,479592
NiSO ₄ ,\$/kg	6,316327
CoSO ₄ ,\$/kg	14,83673
Na ₂ CO ₃ ,\$/kg	0,112245
MnO ₂ ,\$/kg	0,357143

Denklem 1 ve 2 dayalı olarak yaklaşık olarak hesaplanan aktif malzeme fiyatları tablo 6.5'te verilmiştir.

Tablo 6.5: Katot aktif maddelerin yaklaşık fiyat tahminleri.

Katot materyal	NaMn	NaV	NaNi	NaCo
Fiyat (\$/kg)	9,9	10	14,6	21,2

Beklendiği gibi kobalt ve nikel temelli katot aktif materyallerin fiyatları diğer iki katot materyalinden yüksek çıkmıştır.

Sodyum bazlı bataryalarda ve lityum bazlı bataryalarda anot aktif materyali olarak genellikle hard karbon (HC) ve grafit kullanılır. NaMn, NaNi, NaV, NaCo ve LFP bataryalarında kullanılan anot aktif materyali fiyat ve yoğunlukları tablo 6.6'da verilmiştir.

Tablo 6.6: NaMn, NaNi, NaV, NaCo ve LFP bataryalarında kullanılan anot aktif materyali fiyat ve yoğunlukları [52,54].

Kimya Çifti	NaMn//HC	NaV//HC	NaNi//HC	NaCo//HC	LFP//G
Fiyat (\$/kg)	15	15	15	15	12,5
Yoğunluk (g/cm ³)	1,5	1,5	1,5	1,5	2,24

Ayrıcı ortalama birim fiyatı 1 \$/m² alınmıştır [54]. Farklı anot ve katot malzeme kombinasyonlarına sahip SIB'ler, aynı elektroliti kullanır. Elektrolit ortalama birim fiyatı 1,25 \$/L yoğunluğu 1,29 alınabilir [59]. Farklı anot ve katot malzeme kombinasyonlarına sahip SIB'lerde, hem katot hem anot tarafında akım toplayıcı olarak alüminyum kullanılır. Alüminyum fiyatı 1 (\$/m²) alınmıştır [54].

6.2 BatPaC Uygulamasına Yeni Bir Batarya Kimyası Ekleme İşlemi

Yeni bir kimya çiftinin eklenmesi oldukça basittir. Kullanıcı 'Chem' sekmesinde mevcut bir kimya çiftini kopyalar ve ardından bunları sağa kopyalarsa, “DASHBOARD” sayfasında yeni kimya çifti görünecektir. Aynı sütun eklemeleri, hesaplamaları içeren diğer tüm çalışma sayfaları için de yapılmalıdır. Kullanıcı mevcut kimya çifti girişi düzenleyerek sayfayı yeni kimya çiftine uyarlar [54]. Yeni kimya çiftlerinin BatPaC programına eklenmesi içindoldurulan excel sayfanın bir bölümü aşağıdaki gibi olur.

S20		f _c				
	A	B	C	D	E	F
1						
2	Positive Electrode	Na _{0,67} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O ₂	Na _{0,67} V _{0,5} Fe _{0,5} O ₂	Na _{0,67} Ni _{0,5} Fe _{0,5} O ₂	Na _{0,67} Co _{0,5} Fe _{0,5} O ₂	
3	Aktifmadde moleküler ağırlığı	102,773	100,793	104,803	104,788	
4	Aktifmadde kapasitesi, mAh/g:	135	200	104,9	147	
5	Ağırlık %					
6	aktifmalzeme	96	96	96	96	
7	Karbon	2	2	2	2	
8	bağlayıcı	2	2	2	2	
9	<u>bağlayıcı çözücü</u>	NMP	NMP	NMP	NMP	
10	<u>Boş, %Hacim %</u>	25	25	25	25	
11	<u>Yoğunluk, g/cm³</u>					
12	aktifmalzeme	4,2	4,2	4,2	4,2	
13	Karbon	1,825	1,825	1,825	1,825	
14	bağlayıcı	1,77	1,77	1,77	1,77	
15						
16						
17	Pozitif elektrot spesifik alan "a", cm ² /cm ³	80.000	80.000	80.000	80.000	
18	pozitif folyo					
19	Malzeme	Al	Al	Al	Al	
20	Kalınlık, mm	15	15	15	15	
21						
22						
23						
24						
25	Negatif Elektrot	HC (hard carbon)	HC	HC	HC	
26	Oluşum sonrası N/P kapasite oranı	1,515	1,667	3,178	2,268	
27	Aktifmadde kapasitesi, mAh/g:	330	330	330	330	
28	Ağırlık %					
29	aktifmalzeme	98	98	98	98	
30	Karbon	0	0	0	0	
31	bağlayıcı	2	2	2	2	
32	<u>bağlayıcı çözücü</u>	Water	Water	Water	Water	
33	<u>Boş, %Hacim %</u>	25	25	25	25	
34	<u>Yoğunluk, g/cm³</u>					
35	aktifmalzeme	1,5	1,5	1,5	1,5	
36	Karbon	1,95	1,95	1,95	1,95	
37	bağlayıcı	1,10	1,10	1,10	1,10	
38	Negatif elektrot spesifik alan "a", cm ² /cm ³	3600	3600	3600	3600	
39	Negatif Folyo					
40	Malzeme	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium	
41	Kalınlık, mm	15	15	15	15	
42						
43						
44	Ayrıcı					
45	Kalınlık, mm	15	15	15	15	
46	Boş, %Hacim %	50	50	50	50	
47	Yoğunluk, g/cm ³	0,4	0,4	0,4	0,4	
48						
49						
50	Elektrolit yoğunluğu, g/cm³	1,29	1,29	1,29	1,29	
51	Elektrolit (1.2M NaPF ₆), g Li/L elektrolit	2,4	2,4	2,4	2,4	
52						
53						

Şekil 6.1: BatPaC uygulamasına bir kimya çifti eklemek için gerekli bilgiler.

	A	B	C	D	E	F
52						
53						
54						
55	Hücre Voltajı ve Direnç Parametreleri					
56	%20 SOC, V'de açık devre voltajı	2,8	2,8	3,4	3,3	
57	%50 SOC, V'de açık devre voltajı	3,2	3,2	3,6	3,75	
58	%80 SOC'de (orta SOC-HP), V'de açık devre	3,7	3,7	3,7	3,9	
59	%100 SOC, V'de açık devre voltajı	4	4	3,8	4	
60	Katı hal difüzyon sınırlayıcı C hızı (10-s), A	120	120	120	120	
61						
62						
63	arayüz etkileri ile ilişkili ASI, ohm-cm ²	3	3	3	3	
64						
65						
66	Güç için elektrot sistemi ASI, ohm-cm ²					
67						
68	%50 SOC'de, 2 saniyelik patlama	12	12	12	12	
69	%50 SOC'de, 10 saniyelik patlama	13	13	13	13	
70	%20 SOC aralığında, 10 saniyelik patlama	14,3	14,3	14,3	14,3	
71	%20 SOC aralığında, 30 saniyelik patlama	14,95	14,95	14,95	14,95	
72						
73	Enerji için elektrot sistemi ASI, ohm-cm ²	16,9	16,9	16,9	16,9	
74	Maksimum şarj akımı yoğunluğu, mA/cm ²	9	9	9	9	
75						
76						
77						
78						
79						
80	sodium Content					
81	NaMn/NaV/NaNi/NaCo	0,1498	0,1528	0,1471	0,1469	
82	Fe	0,2716	0,277	0,2667	0,2664	
83	Ni	0,0000		0,2804	0	
84	Co	0,0000	0,0000	0	0,2811	
85	Mn	0,2672	0	0	0	
86						
87	Hücre Malzemeleri Maliyetleri					
88						
89	Pozitif elektrot, \$/kg					
90	aktif malzeme	9,9	10	14,6	21,3	
91	Karbon	6,60	6,60	6,60	6,60	
92	bağlayıcı PVDF	9,50	9,50	9,50	9,50	
93	Bağlayıcı çözücü (NMP)	3,10	3,10	3,10	3,10	
94	Negatif elektrot malzemesi, \$/kg					
95	aktif malzeme	15	15	15	15	
96	Karbon siyahı	6,60	6,60	6,60	6,60	
97	bağlayıcı	10,00	10,00	10,00	10,00	
98	bağlayıcı çözücü	0,00	0,00	0,00	0,00	
99	Pozitif akım toplayıcı folyo, \$/m ²	0,30	0,30	0,30	0,30	
100	Negatif akım toplayıcı folyo, \$/m ²	0,30	0,30	0,30	0,30	
101	Ayırıcılar, \$/m ²	1,00	1,00	1,00	1,00	
102	Elektrolit, \$/L	1,25	1,25	1,25	15,00	
103						
104						
105						

Şekil 6.1 (devam): BatPaC uygulamasına bir kimya çifti eklemek için gerekli bilgiler.

BatPaC programına işlenmiş NaMn//HC kimya çiftinin bir bölümü aşağıda verilmiştir.

BM	BN	BO	BP	BQ	BR
		NaMn	ID #	1	
	Chemistry				
	Notes	This is a supplied set of data from BatPaC			
	Description				
	Property	Default Value	Notes		
	Positive Electrode	NaMn			
	Active material molecular weight	102,80			
	Active material capacity, mAh/g:	135			
	<u>Weight %</u>				
	Active material	96			
	Carbon	2			
	Binder	2			
	<u>Binder solvent</u>	NMP			
	<u>Void, Vol% %</u>	25			
	<u>Density, g/cm³</u>				
	Active material	4,2			
	Carbon	1,825			
	Binder	1,77			
	Positive electrode specific area "a", cm ² /cm ³	80.000			
	Positive Foil				
	Material	Al			
	Thickness, mm	15			
	Negative Electrode	HC (hard carbon)			
	N/P capacity ratio after formation	1,515			
	Active material capacity, mAh/g:	330			
	<u>Weight %</u>				
	Active material	98			
	Carbon	0			
	Binder	2			
	<u>Binder solvent</u>	Water			

Şekil 6.2: BatPaC programına eklenmiş NaMn//HC kimya çifti.

Kimya çiftleri BatPaC programına işlendikten sonra Tesla Model ModelS P85 batarya paketi gereksinimlerinin karşılanması için;

- Pil takımının enerji gereksinimi, Wh/mil
- Kullanılabilir pil enerjisi,
- Araç tipi (microHEV, HEV-HP, PHEV, EV)
- Paket ısı transfer sıvısı (EG-W, CA, CoolA)
- Hedef pil paketi gücü, kW
- Modül başına hücre sayısı
- Paralel hücre sayısı.
- Sıradaki modül sayısı vb. değerler her bir hücre çifti (NaMn//HC, NaV//HC, NaNi//HC, NaCo-G//HC) için girilir. Pilin pozitif ve negatif terminalleri zıt uçlarda olduğundan, çok pratik olmayacağından, üç sıra modüle izin verilmez. Dört modül satırından daha büyük bir sayı gereksiz kabul edilir [54]. Söz konusu değerlerin sağlandığı tablo aşağıda verilmiştir.

Tablo 6.7: Tesla Model S P85 bataryasının NaMn//HC, NaV//HC, NaNi//HC, NaCo//HC ve LFP//G hücre çiftleriyle ve batarya giriş parametrelerinin sağlanması.

Pil Kimyası		NaMn//HC	NaV//HC	NaNi//HC	NaCo//HC	LFP//G
Modülde Hücre Sayısı		15	10	13	10	14
Sıradaki Modül Sayısı		4	4	4	5	4
Modülde Paralel Gruptaki Hücre Sayısı		1	1	1	1	1
Paralel Modül Sayısı		1	1	1	1	1
Paket Başına Modül Sıra Sayısı		2	3	2	2	2
Hücre Sayısı		120	120	104	100	112

Tesla Model ModelS P85batarya paket gereksinimlerinin sağlandığı durumda batarya paket voltaj çıkışları ve hücre, özgül enerji ve enerji yoğunlukları tablo 6.8’de verilmiştir. Tablo 6.8’de görüleceği üzere lityum bazlı LFP//G pil hücrelerinin özgül enerji ve enerji yoğunluğu sodyum bazlı pi hücrelerinden daha büyüktür. Sodyum bazlı pil hücrelerinden NaV//HC, en fazla özgül enerji ve enerji yoğunluğuna sahip pil hücresi olarak öne çıkar.

Tablo 6.8: BatPaC’te (NaMn//HC, NaV//HC, NaNi//HC, NaCo//HC ve LFP//G) hücre çiftleriyle hesaplanan Tesla Model S P85 batarya paket çıkış voltajları (%50 SOC’ta açık devre Voltajı)

Pil Kimyası	Hücre Özgül Enerji, Wh/kg	Hücre enerji yoğunluğu, Wh/L	Paket Voltajı (V)
NaMn//HC	141	254	384
NaV//HC	156	373	384
NaNi//HC	111	243	374
NaCo//HC	149	339	375
LFP//G	205	496	368

6.3 Pil Malzemeleri ve Maliyetleri

BatPaC ile pil performansını yöneten fiziksel sınırlamalar içinde, maliyet faktörlerini hesaba katarak aşağıdan yukarıya hesaplama yapılmıştır. Böylelikle piyasa şartlarına uygun pil tasarlanıp, gerçekçi bir maliyet hesabı tahmini yapılabilir. NaMn//HC, NaV//HC, NaNi//HC, NaCo//HC hücre çiftleriyle ve BatPaC’ zaten ekli olan LFP-G hücre çiftiyle tasarlanan Tesla Model S P85 batarya paketinin BatPaC ile hesaplanan maliyet ve ağılıkları tablo 6.9’da verilmiştir. Tablo 6.9’dan anlaşılacağı üzere paket fiyatı en makul olan kimya çifti sodyum temelli NaMn//HC’dir. Ancak kWh başına birim maliyeti en düşük olan kimya çifti lityum temelli LFP//G’dir. Burdan, fiyat açısından sodyum temelli bataryaların lityum temelli bataryalardan az olsa fiyat avantajı sağladığı söylenebilir.

Tablo 6.9: BatPaC’te (NaMn//HC, NaV//HC, NaNi//HC, NaCo//HC, LFP-G) hücre çiftleriyle hesaplanan Tesla Model S P85 batarya paketlerinin maliyetleri (Şarj hızı: 3,6 C oranı, 10 dakikada% 60 □SOC.)

Pil Kimyası	Hücrelerin Toplam Maliyeti, \$/kWh	Paket Fiyatı (\$)
NaMn//HC	113	10.238
NaV//HC	129	11.474
NaNi//HC	156	13.363
NaCo//HC	137	11.902
LFP-G	104	10.756

*Pil Fiyatları 100.000 birim/yıl üretim yapan tesisler içindir.

Yıllık 100 bin paketten daha az üretmeyi planlayan üreticiler için de program hesaplama yapabilmektedir. 100 bin değilde 10 bin paket kapasitesinde üretim yapılırsa

maliyetler deęiŖecektir. Yıllık üretim kapasitesinin dūŖürölmesi paket fiyatlarını yukarı çekecektir. Bataryalara olan talebin artması daha büyük kapasiteli üretim tesislerinin yapılmasına sebep olur, bu durum üretim maliyetlerinin dūŖmesine sebep olacaktır. Bu durum tablo 6.10'da gösterilmiŖtir.

Tablo 6.10: Yıllık üretim kapasitesine göre NaMn//HC, NaV//HC, NaNi//HC, NaCo//HC batarya paketlerinin maliyetleri.

Pil Kimyası	Paket Fiyatı (\$)(Yıllık 100 bin üretim kapasitesi)	Paket Fiyatı (\$)(Yıllık 10 bin üretim kapasitesi)
NaMn//HC	10.238	13.513
NaV//HC	11.474	14.996
NaNi//HC	13.363	17.219
NaCo//HC	11.902	15.503

BatPaC ile hesaplanan NaMn//HC, NaV//HC, NaNi//HC, NaCo//HC hücre çiftlerinin hücre kalınlığı, pozitif/negatif elektrot kalınlığı ve pil hacmi Tablo 6.11'de verilmiŖtir. Tablodan görüleceği üzere en fazla hücre kalınlığı ve pil hacmine sahip kimya çifti NaNi//HC'dir. Bu durum NaNi katot aktif maddesi kapasitesinin (yaklaŖık 104,9 mAh/g) NaMn, NaMn ve NaCo aktif materyallerine nazaran dūŖük olmasından ileri gelir. SIB'de 10 µm kalınlığındaki bakır folyonun 15 µm kalınlığındaki alüminyum folyo ile deęiŖtirilmesi, deęiŖtirilen folyoya göre negatif elektrot akım toplayıcıda kütlede azalma, ancak hacimde artışa sebep olur. Bunun yanında sodyum temelli pillerde kullanılan diğer metaryallerin (ayırıcı, elektrolit, elektrot kaplaması vb.) fazla olması, toplam kütle ve hacmi lityum pillere nazaran daha fazla hale getirmektedir.

Tablo6.11: BatPaC’te (NaMn//HC, NaV//HC, NaNi//HC, NaCo//HC, LFP-G) hücre çiftleriyle hesaplananTesla Model S P85 için tasarlanan batarya hücrelerinin karşılaştırması (1C oranı, 36 dakikada% 60 □SOC).

HücreÇifti	NaMn//HC	NaV//HC	NaNi//H C	NaCo//HC	LFP-G
Hücre kalınlığı, mm	19,86	19,97	20,25	19,99	19,96
Pozitif kalınlık, µm	62,3	42	80,1	57,2	69,6
Negatif kalınlık, µm	101,2	111,3	212,3	151,5	47,4
Hücre başına pozitif folyo, m2	4,858	4,866	4,930	4,946	4,956
Hücre başına negatif folyo, m2	5,031	5,036	5,153	5,138	5,117
Pil hacmi, L	341	335	479	361	253
Paket Ağırlığı(kg)	698	643	881	669	489

*Pil Fiyatları 100.000 birim/yıl üretim yapan tesisler içindir.

Yine tablo 6.12’de, NaNi katot aktif maddesi kapasitesinin (yaklaşık 104,9 mAh/g) düşük olması, sadece aktif madde miktarını artırmaz aynı zamanda karbon katkı maddesi, elektrot bağlayıcı miktarınıve toplam elektrot kaplaması da artırır.

Tablo 6.12: BatPaC ile hesaplanan Pozitif/Negatif

elektrot aktif malzemeler, elektrolit, ayırıcı, akım alıcı folyolar ve ek elektrot bileşenleri.

Pozitif Elektrot	Hücre Çifti	NaMn//HC	NaV//HC	NaNi//HC	NaCo//C	LFP//G
Pozitif aktif madde, g/hücre		1.649,84	1.113,62	2.178,02	1.550,63	1.453,42
Pozitif elektrot için karbon katkı maddesi, g/hücre		34,37	23,20	45,38	32,30	30,28
Pozitif elektrot bağlayıcı, g/hücre		34,37	23,20	45,38	32,30	11,40
Toplam pozitif elektrot kaplaması, g/hücre		1.718,58	1.160,02	2.268,77	1.615,24	1.513,98
Negatif Elektrot						
Hücre başına negatif aktif madde, g/hücre (hard karbon)		1.037,96	1.142,58	2.225,91	1.587,69	678,16
Negatif elektrot bağlayıcı, g/hücre		21,18	23,32	45,43	32,40	13,84
Toplam negatif elektrot kaplaması, g/hücre		1.059,14	1.165,90	2.271,34	1.620,09	692,00

Hard karbon - sentezlenmesi kolaydır, ancak kütle ve hacim başına grafit olarak lityumdan daha az sodyum barındırır. Ek olarak, hard karbonun yoğunluğu grafitte göre daha düşüktür, bu da özellikle elektrolit için birleştirilmiş hücre malzemelerine olan ihtiyacı ve maliyeti artırır [60]. Tablo 6.13'te, NaMn//HC hücre çiftinde hard karbon yerine grafitin veya başka bir ifadeyle yoğunluğu ve kapasitesi daha fazla olan başka bir anot malzemesinin geliştirilmesi durumunda, malzemeler ve satın alınan ürünlerin paket başına maliyet değişimleri verilmiştir. Tablodan görüleceği üzere daha yüksek yoğunluğa ve kapasiteye sahip anot aktif malzemesi kullanılması durumunda pozitif aktif malzeme maliyeti, negatif aktif malzeme maliyeti, karbon siyahı maliyeti, pozitif akım toplayıcı maliyeti, negatif akım toplayıcı maliyeti, ayırıcıların maliyeti, elektrolit maliyeti vb. kullanılan malzeme maliyetlerinde düşüşe sebep olduğu gibi bu durum malzeme miktarlarında da azalmaya sebep olur. Anot tarafında kapasite ve yoğunluğu daha fazla olan aktif malzemenin/malzemelerin geliştirilmesi maliyetleri daha da aşağıya çekecektir.

Akım toplayıcılar açısından, katot için alüminyum folyo kullanılır, ancak lityum düşük potansiyelerde alüminyum ile alaşım oluşturmamasından dolayı anot için bakır folyo kullanılır. Sodyum iyon bataryalar (SIB'ler) ise, sodyumun düşük potansiyelerde alüminyumla alaşım yapmaması nedeniyle alüminyum, anot için akım toplayıcı olarak kullanılabilir [41,60]. Sodyum bataryanın kullanılması anot akım toplayıcı folyo için kullanılan malzemenin değiştirilmesini de beraberinde getirir ve bunun maliyet üzerinde olumlu bir etkisi olur. Yani, alüminyum anotlu akım toplayıcı batarya, kütlede ve özellikle pil maliyetinde bir azalmaya yol açar. Bununla birlikte anotta alüminyum folyo kullanımı, daha az aşırı deşarj sorunu ve daha güvenli pil nakliyesi gibi başka avantajlar sunabilir [16].

Tablo 6.13: BatPaC'te NaMn//HC hücresinin anodunun grafit olması durumunda, malzemeler ve satın alınan ürünlerin değişimi.

Malzemeler ve Satın Alınan Ürünler Özeti, \$/Paket	NaMn//HC	NaMn//G
Pozitif aktif malzeme maliyeti, \$/paket	2.066,42	2.054,95
Negatif aktif malzeme maliyeti, \$/paket	2.052,16	1905,30
Karbon siyahı maliyeti, \$/paket	106,59	103,93
Pozitif akım toplayıcı maliyeti, \$/paket	204,10	68,42
Negatif akım toplayıcı maliyeti, \$/paket	211,37	71,57
Ayırıcıların maliyeti, \$/paket	1.353,64	446,44
Elektrolit maliyeti, \$/paket	82,27	54,51
Hücre donanımı maliyeti, \$/paket	213,66	146,69
Modül donanımı maliyeti, \$/paket	711,46	646,83
Pil ceketi maliyeti, \$/paket	708,15	515,48
Toplam malzeme ve satın alınan ürün maliyeti, \$/paket	7.709,80	6014,11
Pil yönetim sisteminin maliyeti	386,44	386,44
Termal yönetim sisteminin maliyeti	40,00	40

*Pil Fiyatları 100.000 birim/yıl üretim yapan tesisler içindir.

Malzeme fiyatından üretim maliyetine, termal yönetim maliyetinden paket entegrasyon maliyetine kadar maliyet dağılımı hesabı yapan BatPaC programı, pil üreticileri için maliyetleri öngörme olanağı sağlar (tablo 6.13 - 6.14). Pillerin maliyetlerine muhafazalar, elektrikli pil yönetim sistemi ve pil termal yönetim birimi gibi ek öğeler dahil edildiğinden ek öğelerin maliyeti, hücre malzemelerinin maliyetlerine yakındır. Ayrıca pil maliyetlerine işçilik, enerji ve genel giderler de eklenmektedir. Bununla birlikte, grafitte göre şarj ve deşarjda daha yüksek akım hızı kapasitesi ve ayrıca şarj durumunun basitleştirilmiş kontrolü maliyet modellemesinde ele alınmamıştır. Bundan dolayı pil yönetim sistemi, Termal yönetim sistemlerinin maliyeti, negatif elektrotun hard karbon ve grafit olduğu durumlarda değişmemiştir. Daha yüksek kapasiteli ve yoğunluklu aktif anot malzeme geliştirilmesi, özellikle pozitif/negatif akım toplayıcı folyo ve ayırıcı maliyetinde/miktarında ciddi bir düşüşe olanak sağlar. Daha yüksek kapasiteli ve yoğunluklu aktif anot malzeme geliştirilmesi durumunda pil maliyetinde % 2,6'lık bir düşüşe kapı aralar.

Tablo 6.14: BatPaC'te NaMn//HC hücresinin anotunun grafit olması durumunda süreçlere dağıtılan genel giderlerle maliyetlerin değişimi.

Süreçlere Dağıtılan Genel Giderlerle Maliyet Dağılımı	NaMn//HC	NaMn//G
Malzeme maliyeti, \$	6.481	6.298
Satın alınan ürünlerin maliyeti, \$	1.742	1.663
Toplam üretim maliyeti, \$	1.589	1.584
Pil paketi toplamı	9.812	9.544
Paket entegrasyonu (BMS ve bağlantı kesilir), \$	386	386
Termal yönetim için OEM'e tahmini maliyet, \$	40	40
Eksiksiz pil sistemi için OEM'e toplam maliyet	\$10.238,31	9.970

*Pil Fiyatları 100.000 birim/yıl üretim yapan tesisler içindir.

7. SONUÇ

Yapılan çalışma ile birlikte Na-iyon batarya sistemlerinin bir araçta kullanılması durumunda, BATPAC programı ile maliyet ve ağırlık, enerji vb. hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplamalar için sodyum temelli 4 farklı katot malzemesi ve anot olarak hard karbon belirlenmiş, yine BatPaC'de yüklü olarak bulunan lityum temelli LFP//G pilide karşılaştırma için hesaplamalara bazı yerlerde dahil edilmiştir.

Hard karbonun daha düşük yoğunluğu nedeniyle (HC için 1.50 g/cm^3 ve grafit için 2.24 g/cm^3), doğal veya sentetik grafitte kıyasla HC kullanımıyla anot maliyeti artar, bu da elektrolit maliyetinin artmasına neden olur. Ayrıca, HC'nin daha düşük enerji yoğunluğu (HC ve grafit için sırasıyla yaklaşık 3330 mAh/g ve 360 mAh/g) nedeniyle anot maliyeti de artar ve bu nedenle pilin hedef enerjisine ulaşmak için daha fazla aktif malzeme ihtiyacını beraberinde getirir. HC bazlı anot, grafit anotlardan daha büyük bir alan gerektirir ve bu da akım toplayıcı alüminyum folyo ve seperatör için ek bir maliyet artışına neden olur. Bunun yanında, anot miktarının artması nedeniyle karbon katkı maddesi ve bağlayıcıların maliyeti de azda olsa artar. Bu nedenle, daha yüksek hacimsel enerji yoğunluklarına sahip anot malzemelerinin geliştirilmesi önemlidir.

Maliyet analizi, lityumun sodyum ile değiştirilmesi durumunda en az maliyete sahip bataryanın NaMn//HC olduğu, ele alınan kimya çiftlerinde en fazla maliyete sahip bataryanın NaNi//HC olduğu bulunmuştur. BatPaC program ile yapılan hesapta LFP//G batarya paket fiyatı $10.756\$$ hesaplanmıştı. Bu hesaplamalar göz önüne alındığında lityumun sodyum ile değiştirilmesinin batarya paket maliyetini doğrudan önemli ölçüde azaltmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, lityumda bir eksiklik ve buna bağlı olarak fiyat artışı olması durumunda, sodyum kullanımı önemli maliyet avantajlarına yol açabilir. Na piller alanında son on yılda büyük ilerleme kaydedilmiştir. Devam eden gelişme ile Na pillerin güç yoğunluğu ve güvenilirlik açısından Li muadilleriyle rekabet etmesi beklenebilir. Li bazlı sistemlere alternatif ve tamamlayıcı olarak Na bazlı piller, elektrokimyasal enerji depolama alanında umut verici bir geleceğe sahip olabilir.

KAYNAKLAR

- [1] M. Armand and J.-M. Tarascon, *Nature*, 2008, 451, 652-657.
- [2] Hartung, S., Bucher, N., Nair, V. S., Ling, C. Y., Wang, Y., Hoster, H. E., et al. (2014). Sodium Vanadium Oxide: A New Material for HighPerformance Symmetric Sodium-Ion Batteries. *CHEMPHYSCHEM*, 1-2.
- [3] Usiskin, R., Lu, Y., Popovic, J. *et al.* Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries. *Nat Rev Mater* **6**, 1020 (2021).
- [4] Yabuuchi, N., Kajiyama, M., Iwatate, J. *et al.* P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries. *Nature Mater* **11**, 512–517 (2012).
- [5] Y. Zhu, X. Qi, X.Chen, X. Zhou, X. Zhang, J. Wei, Y. Hu ve Z. Zhou, *J. Mater. Kimya A*, 2016, DOI: 10.1039/C6TA02845D.
- [6] Romero, H., Méndez, M. & Smith, P. Mining development and environmental injustice in the Atacama Desert of Northern Chile. *Environ. Justice* **5**, 70–76 (2012)
- [7] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-González and T. Rojo, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 5884 DOI: 10.1039/C2EE02781J
- [8] Yingying Xie, Eric Gabriel, Longlong Fan, Inhui Hwang, Xiang Li, Haoyu Zhu, Yang Ren, Chengjun Sun, Julie Pipkin, Malia Dustin, Matthew Li, Zonghai Chen, Eungje Lee, and Hui Xiong. *Chemistry of Materials* **2021** 33 (12), 4445-4455.
- [9] US Geological Survey, 2018, Mineral emtia özetleri 2018: US Geological Survey, 200 s., <https://doi.org/10.3133/70194932>.
- [11] Debasis Nayak, Jay Krishan Dora, Ashutosh Agrawal, Pavan Kumar Polkampally, V. Sai Phani Kumar, Sudipto Ghosh, and Venimadhav Adyam *ACS Applied Energy Materials* **2022** 5 (1), 116-125.
- [12] Jaskula, B. W. in Mineral commodity summaries 2021. U.S. Geological Survey.
- [13] S. Komaba, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, A. Ito, Y. Ohsawa, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 4165 – 4168, <https://doi.org/10.1002/adfm.201100854>.
- [14] Vaalma, C., Buchholz, D., Weil, M. *et al.* A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. *Nat Rev Mater* **3**, 18013 (2018), 5.
- [15] Berthelot, Romain & Carlier, Dany & Claude, Delmas. (2011). Electrochemical Investigation of the P2– Na_xCoO_2 Phase Diagram. *Nature materials*. 10. 74-80.
- [16] Vaalma, C., Buchholz, D., Weil, M. *et al.* A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. *Nat Rev Mater* **3**, 18013 (2018), 1.

- [17] Winter, M., & Brodd, R. J. (2004). What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?. *Chemical Reviews*, 104(10), 4245-4270.
- [18] Pil çeşitleri. Erişim: 25 Mayıs 2022, <https://blog.gittigidiyor.com/elektronik/pil-cesitleri-ve-ozellikleri>: adresinden alındı
- [19] Pil nedir. Erişim: 15 Mart 2022, <https://www.pilsitesi.com/blog/icerik/pil-nedir>: adresinden alındı.
- [20] Pil çeşitleri. Erişim: 25 Mayıs 2022, <https://teknolojirojeleri.com/elektronik/piller-pil-cesitleri-ve-sarj-edilebilen-piller>: adresinden alındı.
- [21] Piller. Erişim: 1 Nisan 2022, <https://maker.robotistan.com/pil/>.
- [22] Pil. 25 Mart 2022, <http://www.solar-academy.com/menus/pil-nedir-%C3%A7e%C5%9Fitleri013004.pd>
- [23] Pil. 25 Mart 2022, <https://tap.org.tr/pil-atik-pil/sss/pil-nedir/>
- [24] Akü temel kavramlar. Erişim: 24 Nisan 2022, <https://www.elektrikport.com/makale-detay/akuler-hakkinda-temel-kavramlar/4231#ad-image-0>.
- [25] Özcan, Ö. F., Karadağ, T., Altuğ, M., & Özgüven, Ö. F. (2021). Elektrikli Araçlarda Kullanılan Pil Kimyasallarının Özellikleri ve Üstün Yönlerinin Kıyaslanması Üzerine Bir Derleme Çalışması. *GU J Sci, Part A*, 8(2), 276-298.
- [26] Piller. Erişim: 4 Nisan 2022, http://www.normenerji.com.tr/menu_detay.asp?id=10319
- [27] Ogura, K., & Kolhe, M. L. (2017). Battery technologies for electric vehicles. In: T. Muneer, M. L. Kolhe, & A. Doyle (Eds.), *Electric Vehicles: Prospects and Challenges* (pp. 139-167). Elsevier Inc. doi:10.1016/B978-0-12-803021-9.00004-5.
- [28] POLAT, Barış Deniz and Özgül KELEŞ. "LİTYUM İYON PİL." <https://www.metalurji.org.tr/dergi> 2022: 1-7.
- [29] Cost, Effectiveness, and Deployment of Fuel Economy Technologies for Light-Duty Vehicles (2015)
- [30] Özsin G. "Na-iyon pillerin anotlarında karbon nanoyapılarının kullanımı üzerine bir derleme", *Politeknik Dergisi*, 24(3): 1151-1170, (2021).
- [31] Muhammed Sefa ÇETİN, Barış KARAKAYA, Muhsin Tunay GENÇOĞLU (2021).
- [32] Armand, M., & Tarascon, J. M. (2008). Building better batteries. *Nature*, 451(7179), 652-657. doi:10.1038/451652a.

- [33] Cluzel, C., & Douglas, C. (2012). Cost and performance of EV batteries. Final Report for The Committee on Climate Change. www.element-energy.co.uk/wordpress/wp-content/uploads/2012/06/CCC-battery-cost_-Element-Energy-report_March2012_Finalbis.pdf.
- [34] Paul A. Nelson, Shabbir Ahmed, Kevin G. Gallagher, and Dennis W. Dees, "Electrochemical Energy Storage Department Chemical Sciences and Engineering Division, Argonne National Laboratory" (2019).
- [35] Kaba, M. Y. , Kalkan, O. & Celen, A. (2021). ELEKTRİKLİ ARAÇLARDA KULLANILAN BATARYALAR VE TERMAL YÖNETİM SİSTEMLERİNİN İNCELENMESİ . Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi , 9 (4) , 1119-1136 . DOI: 10.36306/konjes.945819
- [36] Usiskin, R., Lu, Y., Popovic, J. *et al.* Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries. *Nat Rev Mater* **6**, 1026 (2021).
- [37] Usiskin, R., Lu, Y., Popovic, J. *et al.* Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries. *Nat Rev Mater* **6**, 1026-1027 (2021).
- [38] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller, Structural classification and properties of the layered oxides, *Physica B+C*, Volume 99, Issues 1–4, 1980, Pages 81-85, ISSN 0378-4363, [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90214-4](https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90214-4)
- [39] Guo, S., Liu, P., Yu, H., Zhu, Y., Chen, M., Ishida, M., & Zhou, H. (2015). A Layered P2- and O3- Type Composite as a High- Energy Cathode for Rechargeable Sodium- Ion Batteries. *Angewandte Chemie*, 127(20):5992-5997.
- [40] GÜLER, D. D., SİNGİL, M. M., ALKAN, E., DOĞAN, M., & KURUAHMET, D. (2019, MAYIS). Sodyum-İyon Piller: Enerji Depolama Ve Dönüşüm İçin. sakarya.
- [41] Usiskin, R., Lu, Y., Popovic, J. *et al.* Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries. *Nat Rev Mater* **6**, 1021 (2021).
- [42] Xin Li, Yan Wang, Di Wu, Lei Liu, Shou-Hang Bo, and Gerbrand Ceder *Chemistry of Materials* **2016** 28 (18), 6576.
- [43] Zhu, C. B., Usiskin, R. E., Yu, Y. & Maier, J. The nanoscale circuitry of battery electrodes. *Science* 358, eaao2808 (2017).
- [44] Dawei Wang, Zhongming Fan, Wenbo Li, Di Zhou, Antonio Feteira, Ge Wang, Shunsuke Murakami, Shikuan Sun, Quanliang Zhao, Xiaoli Tan, and Ian M. Reaney *ACS Applied Energy Materials* **2018** 1 (8), 4403-4412 DOI: 10.1021/acsaem.8b01099.
- [45] Hartung, S., Bucher, N., Nair, V. S., Ling, C. Y., Wang, Y., Hoster, H. E., et al. (2014). Sodium Vanadium Oxide: A New Material for HighPerformance Symmetric Sodium-Ion Batteries. *CHEMPHYSICHEM* ,5- 6

- [46] I. Hasa, D. Buchholz, S. Passerini, B. Scrosati and J. Hassoun, *Adv. Energy Mater.*, 2014, 4, 1400083.
- [47] Stevens, DA & Dahn, J.. (2001). The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials. *Journal of The Electrochemical Society - J ELECTROCHEM SOC.* 148. 10.1149/1.1379565.
- [48] Gaojing Yang, Xiaoyun Li, Zhaoruxin Guan, Yuxin Tong, Bin Xu, Xuefeng Wang, Zhaoxiang Wang ve Liquan Chen *Nano Harfler* **2020** 20 (5), 3836.
- [49] Adsorpsiyon. 2 Mayıs 2022, <https://tr.wikipedia.org/wiki/Adsorpsiyon>
- [50] DA Stevens, JR Dahn, J. *Electrochem. Soc.* 2000, 147, 127
- [51] Li Y, Lu Y, Adelhelm P, Titirici MM, Hu YS. Grafitin ara kimyası: alkali metal iyonları ve ötesi. *Kimya Derneği İncelemeleri.* 2019 Ağustos;48(17):4655-4687.
- [52] Vaalma, C., Buchholz, D., Weil, M. *et al.* A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. *Nat Rev Mater* **3**, 18013 (2018), 4.
- [53] Usiskin, R., Lu, Y., Popovic, J. *et al.* Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries. *Nat Rev Mater* **6**, 1027-1029 (2021).
- [54] Nelson, P. A., Gallagher, K. G., Bloom, I. & Dees, D. W. Modeling the performance and cost of lithium-ion batteries for electric-drive vehicles. Argonne National Laboratory <http://www.ipd.anl.gov/anlpubs/2011/10/71302.pdf> (2021).
- [55] Vaalma, C., Buchholz, D., Weil, M. *et al.* A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. *Nat Rev Mater* **3**, 18013 (2018), 3-4.
- [56] Tesla. Erişim: 20 mart 2022, <https://www.auto-data.net/tr/tesla-model>.
- [57] Peters, JF; Peña Cruz, A.; Weil, M. Sodyum İyon Pillerin Ekonomik Potansiyelini Keşfetmek. *Piller* **2019** , 5 , 10. <https://doi.org/10.3390/bateries5010010>
- [58] Vanadyum fiyatı. Erişim:25 mayıs 2022, <https://turkish.alibaba.com/p-detail/High1600340889774.html?spm=a2700.7724857.0.0.57c95b460MCGTI>
- [59] Sodyum iyon Pil Elektrolit fiyatı. Erişim:27 mayıs 2022, https://turkish.alibaba.com/p-detail/Sodium60616155186.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.3063560fLsFkIk
- [60] Vaalma, C., Buchholz, D., Weil, M. *et al.* A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. *Nat Rev Mater* **3**, 18013 (2018), 11.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad: Hasan TEKBAŞ

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans : 2010 Yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik Elektronik Mühendisliğinden mezun oldu.

MESLEKİ DENEYİM:

2011-2012 yılları arasında Sanayi Ve Ticaret İl Müdürlüğü

2012-2022 yılları arasında TEİAŞ. Adıyaman İşletme Ve Bakım Grup Başmühendisliği