

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM İYON PİLLERE ÜÇ BOYUTLU YENİLİKÇİ
YAKLAŞIMLAR

DOKTORA TEZİ

Sıdika YILDIRIM GÜLTEKİN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

OCAK 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM İYON PİLLERE ÜÇ BOYUTLU YENİLİKÇİ
YAKLAŞIMLAR

DOKTORA TEZİ

Sıdıka YILDIRIM GÜLTEKİN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hatem AKBULUT

OCAK 2024

Sıdika YILDIRIM GÜLTEKİN tarafından hazırlanan “Sodyum İyon Pillere Üç Boyutlu Yenilikçi Yaklaşımlar” adlı tez çalışması 15.01.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. Hatem AKBULUT (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Ali Osman AYDIN**
İstanbul Medipol Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Mustafa CAN**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Tuğrul ÇETİNKAYA**
Sakarya Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “SODYUM İYON PİLLERE ÜÇ BOYUTLU YENİLİKÇİ YAKLAŞIMLAR ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(15/01/2024)

Sıdıka YILDIRIM GÜLTEKİN



TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca desteğini esirgemeyen, çalışmaya teşvik eden, bilgisinden ve deneyiminden yararlandığım, bana yol gösteren sayın hocam Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a sonsuz teşekkür ederim.

Doktora eğitimim süresince çalışmaya teşvik eden, desteğini, sabrını ve anlayışını esirgemeyen, her zaman bilgisinden ve deneyiminden yararlandığım, bana yol gösteren sayın hocam Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, anlayışlarını esirgemeyen Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a çok teşekkür ederim.

Her koşulda beni destekleyen, hoş görülerini ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli eşim Serdar GÜLTEKİN'e gönülden teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen ve yanımda olan sevgili arkadaşlarım Deniz KURUHMET, Aslıhan GÜLER, Hatice GÜNGÖR, Esmâ UZUN, Mustafa Mahmut SİNGİL, Engin ALKAN ve Lütfüllah ÖZDOĞAN'a içtenlikle teşekkür ederim. Tez çalışmalarım sırasında sunduğu imkanlardan dolayı Doç. Dr. Emrah BULUT'a ve analizlerimde bana destek olan Uzman Fuat KAYIŞ, Uzman Özlem GÜLDALLI ve Uzman Erdem KILIÇARSLAN'a çok teşekkür ederim.

Her koşulda beni destekleyen, hoş görülerini ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen canım annem, babam ve kardeşlerime gönülden teşekkür ederim.

Doktora eğitimim süresince verdikleri destekten ve göstermiş oldukları anlayıştan dolayı Dr. Engin Pak Cumayeri Meslek Yüksekokulu'ndaki çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Sıdıka YILDIRIM GÜLTEKİN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Kapsamı	3
1.2. Tezin Amacı	3
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1. Pil Teknolojisi	5
2.2. Sodyum İyon Pil Teknolojileri	5
2.2.1. Sodyum iyon pil terminolojisi	7
2.2.2. Sodyum iyon pil bileşenleri	8
2.2.2.1. Pozitif elektrotlar (Katot)	8
2.2.2.2. Negatif elektrotlar (Anot)	16
2.2.2.3. Elektrolitler	20
2.2.2.4. Seperatörler	21
2.3. NASICON Tipi Katot Malzemeler	23
2.4. Metal Oksit Anot Malzemeleri	27
2.5. Grafen Aerojel	33
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
3.1. Numunelerin Üretimi	39
3.1.1. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ katot elektrotlarının üretimi	39
3.1.2. CuO anot elektrotlarının üretimi	40
3.1.3. SnO_2 anot elektrotlarının üretimi	41
3.1.4. Grafen oksit üretimi	41
3.1.5. Katkılı grafen aerojel üretimi	42
3.1.6. Elektrot üretimi	43
3.1.7. Buton pil üretimi	44
3.2. Numunelerin Karakterizasyonu	45
3.2.1. Numunelerin morfolojik karakterizasyonu	45
3.2.2. Numunelerin elektrokimyasal karakterizasyonu	45
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
4.1. Yapısal Karakterizasyon	47
4.1.1. Grafen oksit ve grafen aerojelin XRD, Raman ve FE-SEM karakterizasyonu	47
4.1.2. NVP/C ve GA-NVP/C malzemelerinin yapısal karakterizasyonu	50

4.1.2.1. XRD analizleri.....	50
4.1.2.2. Raman analizleri.....	51
4.1.2.3. FE-SEM, EDS ve noktasal haritalama analizleri	52
4.1.2.4. TEM analizleri.....	55
4.1.2.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)	56
4.1.2.6. BET analizi.....	57
4.1.2.7. XPS analizi.....	58
4.1.3. Metal oksit anot malzemelerin yapısal karakterizasyonu	59
4.1.3.1. XRD analizi.....	59
4.1.3.2. Raman analizi	61
4.1.3.3. FE-SEM, EDS ve noktasal haritalama analizleri	63
4.1.3.4. TEM analizleri.....	66
4.1.3.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)	70
4.1.3.6. BET analizleri	71
4.1.3.7. XPS analizleri.....	72
4.2. Malzemelerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	74
4.2.1. Grafen aerogelin elektrokimyasal analizleri	74
4.2.2. NVP/C ve GA-NVP/C katot yapılarının elektrokimyasal analizleri.....	76
4.2.2.1. Çevrimsel voltagram (CV)	76
4.2.2.2. Galvanostatik şarj/deşarj analizleri	78
4.2.2.3. Empedans spektroskopisi (EIS)	80
4.2.3. Metal oksit anot yapılarının elektrokimyasal analizleri	82
4.2.3.1. Çevrimsel voltagram (CV)	82
4.2.3.2. Galvanostatik şarj/deşarj analizleri	84
4.2.3.3. Empedans spektroskopisi (EIS)	89
4.3. Elektrotların Çevrim Sonrası Karakterizasyonu	91
4.3.1. NVP/C ve GA-NVP/C katotlarının çevrim sonrası yapısal karakterizasyonu.....	91
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	99
5.1. Sonuçlar.....	99
5.2. Öneriler.....	103
KAYNAKLAR.....	105
ÖZGEÇMİŞ.....	125

KISALTMALAR

BET	: Brunauer–Emmett–Teller
CEI	: Katot elektrolit arayüzeyi
CV	: Çevrimsel voltametri
DEC	: Dietil karbonat
DMC	: Dimetil karbonat
EC	: Etilen karbonat
EDS	: X-ışını spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EMC	: Etilmetil karbonat
FE-SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
GA	: Grafen aerjel
HEV	: Hibrit elektrikli araçlar
NaMO	: Sodyum metak oksit
NASICON	: Sodyum süper iyonik iletken
NVP	: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$
PBA	: Prusya mavisi analogları
PC	: Propilen karbonat
PP	: Polipropilen
SEI	: Katı elektrolit arayüzeyi
TEM	: Transmisyon elektron mikroskobu
TGA	: Termal gravimetrik analiz
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışınları difraksiyonu



SİMGELER

A	: Amper [A]
Al	: Aluminyum
C	: Karbon
Cl	: Klor
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
E	: Potansiyel
F	: Faraday sabiti [C]
Fe	: Demir
g	: gram
K	: Potasyum
Li	: Lityum
Mn	: Manganez
Mo	: Molibden
N	: Azot
Na	: Sodyum
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
P	: Fosfat
R	: Direnç
S	: Kükürt
Si	: Silisyum
Sn	: Kalay
Ti	: Titanyum
V	: Vanadyum
V	: Potansiyel [V]
Zn	: Çinko
λ	: Dalga boyu
θ	: Kırınım açısı



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Sodyum iyon piller için kullanılan bazı katot malzemelerinin elektrokimyasal özellikleri [16].	9
Tablo 2.2. Sodyum iyon piller için kullanılan bazı anot malzemelerinin elektrokimyasal özellikleri [73].	17
Tablo 4.1. Elektrotların CV analizi sonucunda elde edilen pik parametreleri.	78
Tablo 4.2. NVP/C ve GA-NVP/C yapılarından elde edilen spesifik deşarj kapasiteleri	79
Tablo 4.3. NVP/C ve GA-NVP/C elektrotlarının farklı şarj/deşarj oranlarında deşarj kapasiteleri	80
Tablo 4.4. NVP/C ve GA-NVP/C elektrotlarının eşdeğer devre bağlantısından elde edilen empedans parametreleri.....	82
Tablo 4.5. CuO ve GA-CuO yapılarından elde edilen spesifik deşarj kapasiteleri...	85
Tablo 4.6. CuO ve GA-CuO elektrotlarının farklı şarj/deşarj oranlarında deşarj kapasiteleri	86
Tablo 4.7. SnO ₂ ve GA-SnO ₂ yapılarından elde edilen spesifik deşarj kapasiteleri .	87
Tablo 4.8. SnO ₂ ve GA-SnO ₂ elektrotlarının farklı şarj/deşarj oranlarında deşarj kapasiteleri	88
Tablo 4.9. CuO, GA-CuO, SnO ₂ ve GA-SnO ₂ elektrotlarının eşdeğer devre bağlantısından elde edilen empedans parametreleri.....	90



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Sodyum ve lityum maliyetleri arasındaki fiyat karşılaştırması [6].	6
Şekil 2.2. Sodyum iyon pillerde çalışma prensibi [7].	7
Şekil 2.3. Sodyum iyon piller için O ₃ , P ₂ ve P ₃ tipi katot malzemeleri için (a) kristal yapı ve (b) sodyum iyon geçiş yolu [16].	11
Şekil 2.4. Sodyum iyon piller, anot, katot ve farklı NASICON malzemeleri hakkındaki yayınların sayısının şematik gösterimi [55].	25
Şekil 2.5. Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ 'ün birim hücre yapısı.	26
Şekil 2.6. Sodyum süperiyonik iletken malzemelerin elektriksel iletkenliğini ve elektrokimyasal performansını iyileştirmeye yönelik modifikasyon tekniklerinin şematik gösterimi [55].	26
Şekil 2.7. Sodyum iyon pillerdeki metal oksit bazlı anotlar için genel sınıflandırma [12].	27
Şekil 2.8. Kusurlu GA oluşumunu gösteren şematik çizim [199].	35
Şekil 3.1. NVP/C yapılarının üretiminin gösterimi.	40
Şekil 3.2. CuO yapılarının üretiminin gösterimi.	40
Şekil 3.3. SnO ₂ yapılarının üretiminin gösterimi.	41
Şekil 3.4. Grafen oksit yapılarının üretiminin şematik gösterimi.	42
Şekil 3.5. Katkılı grafen aerogel yapılarının üretiminin gösterimi.	43
Şekil 3.6. Çamur hazırlama şematik gösterimi.	43
Şekil 3.7. Pil basma şematik gösterimi.	44
Şekil 4.1. GO ve GA yapılarının XRD paternleri.	47
Şekil 4.2. GO ve GA yapılarının raman spektrumları.	49
Şekil 4.3. (a, b) GO ve (d, e) GA yapılarının FE-SEM görüntüleri.	50
Şekil 4.4. NVP/C ve GA-NVP/C yapılarının XRD paternleri.	51
Şekil 4.5. NVP/C ve GA-NVP/C yapılarının raman spektrumları.	52
Şekil 4.6. (a, b, c) NVP/C ve (d, e, f) GA-NVP/C yapılarının FE-SEM görüntüleri.	53
Şekil 4.7. NVP/C yapılarının a) noktasal haritalama, b) EDS analizi sonuçları.	54
Şekil 4.8. GA-NVP/C yapılarının a) noktasal haritalama, b) EDS analizi sonuçları.	54
Şekil 4.9. NVP/C yapısının (a-d) TEM görüntüleri ve (d) SAED paterni.	55
Şekil 4.10. GA-NVP/C yapısının (a-d) TEM görüntüleri ve (d) SAED paterni.	56
Şekil 4.11. NVP/C ve GA-NVP/C yapılarının TGA analizleri.	57
Şekil 4.12. NVP/C ve GA-NVP/C elektrotlarının nitrojen adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri.	58
Şekil 4.13. (a) NVP/C ve GA-NVP/C'nin XPS spektrumu, (b-f) NVP/C ve GA-NVP/C'nin Na1'ler, V2p ve C1'lerin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.	59
Şekil 4.14. CuO ve GA-CuO yapılarının XRD paternleri.	60
Şekil 4.15. SnO ₂ ve GA-SnO ₂ yapılarının XRD paternleri.	61
Şekil 4.16. CuO ve GA-CuO yapılarının raman spektrumları.	62
Şekil 4.17. SnO ₂ ve GA-SnO ₂ yapılarının Raman spektrumları.	63
Şekil 4.18. (a, b) CuO ve (c, d) GA-CuO yapılarının FE-SEM görüntüleri.	64

Şekil 4.19. GA-CuO yapılarının noktasal haritalama ve EDS analizi sonuçları.....	64
Şekil 4.20. (a, b) SnO ₂ ve (c, d) GA-SnO ₂ yapılarının FE-SEM görüntüleri.	65
Şekil 4.21. GA- SnO ₂ yapılarının noktasal haritalama ve EDS analizi sonuçları.....	66
Şekil 4.22. CuO yapısının (a-d) TEM görüntüleri ve (e) SAED paterni.	67
Şekil 4.23. GA-CuO yapısının (a-d) TEM görüntüleri ve (e) SAED paterni.	68
Şekil 4.24. SnO ₂ yapısının (a-d) TEM görüntüleri ve (e) SAED paterni.....	69
Şekil 4.25. GA-SnO ₂ yapısının (a-d) TEM görüntüleri ve (e) SAED paterni.	70
Şekil 4.26. (a) CuO ve GA-CuO, (b) SnO ₂ ve GA- SnO ₂ yapılarının TGA analizleri.	71
Şekil 4.27. (a) CuO ve GA-CuO, (b) SnO ₂ ve GA- SnO ₂ elektrotlarının nitrojen adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri.	72
Şekil 4.28. (a) CuO ve GA-CuO 'uin XPS spektrumu, (b-f) CuO ve GA-CuO 'nun Cu2p'ler, O1s ve C1s'lerin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.	73
Şekil 4.29. (a) SnO ₂ ve GA- SnO ₂ 'uin XPS spektrumu, (b-f) SnO ₂ ve GA- SnO ₂ 'nun Sn3d'ler, O1s ve C1s'lerin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.	74
Şekil 4.30. GA elektrotlarının (a) 0.01 V–1.5 V voltaj aralığında 0,1 mV s ⁻¹ 'deki ilk beş döngü için CV eğrileri, (b) Nyquist grafikleri.	75
Şekil 4.31. (a) GA elektrotunun şarj ve deşarj eğrileri (b) GA elektrotlarının döngü performansı.....	76
Şekil 4.32. 2,5 V–4 V voltaj aralığında 0,1 mV s ⁻¹ 'deki ilk beş döngü için CV eğrileri (a) NVP/C, (b) GA-NVP/C.....	77
Şekil 4.33. (a) NVP/C ve (b) GA-NVP/C elektrotlarının şarj ve deşarj eğrileri.....	79
Şekil 4.34. (a) NVP/C ve GA-NVP/C elektrotlarının çeşitli akım hızlarında hız performansı; (e) NVP/C ve GA-NVP/C elektrotlarının döngü performansı.	80
Şekil 4.35. (a) NVP/C ve GA-NVP/C elektrotlarının Nyquist grafikleri; (b) düşük frekans bölgesinde Z' ve $\omega^{-1/2}$ arasındaki ilişki.	81
Şekil 4.36. 0.01 V–3 V voltaj aralığında 0,1 mV s ⁻¹ 'deki ilk beş döngü için CV eğrileri (a) CuO, (b) GA-CuO.	83
Şekil 4.37. 0,01 V–3 V voltaj aralığında 0,1 mV s ⁻¹ 'deki ilk beş döngü için CV eğrileri (a) SnO ₂ , (b) GA- SnO ₂	84
Şekil 4.38. (a) CuO ve (b) GA-CuO elektrotlarının şarj ve deşarj eğrileri, CuO ve GA- CuO elektrotlarının (c) çeşitli akım hızlarında hız performansı, (d)döngü performansı.	86
Şekil 4.39. SnO ₂ ve (b) GA- SnO ₂ elektrotlarının şarj ve deşarj eğrileri, SnO ₂ ve GA- SnO ₂ elektrotlarının (c) çeşitli akım hızlarında hız performansı, (d) döngü performansı.....	89
Şekil 4.40. CuO, GA-CuO ve SnO ₂ , GA-SnO ₂ elektrotlarının (a,c) Nyquist grafikleri; (b,d) düşük frekans bölgesinde Z' ve $\omega^{-1/2}$ arasındaki ilişki.....	90
Şekil 4.41. GA-NVP/C yapılarının çevrim öncesi, 50. çevrim sonrası, 100. çevrim sonrası ve 250. çevrim sonrası (a) XRD paternleri (b) Raman spektrumları.	92
Şekil 4.42. GA-NVP/C'nin FESEM görüntüleri (a) çevrim öncesi, (b) 50. çevrim sonrası, (c) 100. çevrim sonrası ve (d) 250. çevrim sonrası.....	93
Şekil 4.43. GA-CuO yapılarının çevrim öncesi, 50. çevrim sonrası, 100. çevrim sonrası ve 250. çevrim sonrası (a) XRD paternleri (b) Raman spektrumları.	94
Şekil 4.44. GA-SnO ₂ yapılarının çevrim öncesi, 50. çevrim sonrası, 100. çevrim sonrası ve 250. çevrim sonrası (a) XRD paternleri (b) Raman spektrumları.	95

Şekil 4.45. GA-CuO'nun FESEM görüntüleri (a) çevrim öncesi, (b) 50. çevrim sonrası, (c) 100. çevrim sonrası ve (d) 250. çevrim sonrası.....	96
Şekil 4.46. GA-SnO ₂ 'nin FESEM görüntüleri (a) çevrim öncesi, (b) 50. çevrim sonrası, (c) 100. çevrim sonrası ve (d) 250. çevrim sonrası.....	97





SODYUM İYON PİLLERE ÜÇ BOYUTLU YENİLİKÇİ YAKLAŞIMLAR

ÖZET

Fosil yakıtların hızla tükenmekte olduğu son yüzyıllarda enerji giderek önemi artan bir konu haline gelmektedir. Ayrıca fosil yakıt tüketiminin neden olduğu çevre kirliliğinin giderek artmasıyla enerjinin verimli kullanılmasına ve fosil yakıtlar yerine kullanılabilir yenilenebilir enerji kaynakları arayışına talep artmaktadır. Rüzgar, güneş, dalga, gibi bir çok enerji kaynağı vardır fakat bu kaynakların tamamı kesintilidir. Bu sebeple bu enerji kaynaklarından en iyi ve kesintisiz şekilde faydalanabilmek için enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Lityum iyon piller uzun çevrim kararlılığı ve yüksek enerji verimliliği gibi özelliklerinden dolayı büyük ölçekli enerji depolamada en yaygın kullanılan ikincil pillerdendir. Ancak lityum kaynakları tükenmektedir ve bu durum alternatif malzeme bulunmasını gerektirmektedir. Sodyum, düşük negatif redoks potansiyeli, küçük elektrokimyasal eşdeğeri ve lityum iyon pillerden yaklaşık olarak sadece %17 daha düşük spesifik enerji yoğunluğu gibi lityuma benzeyen özelliklere sahiptir. Bu nedenle lityuma alternatif olarak gösterilebilmektedir. Ayrıca yeryüzünde lityumdan çok daha fazla bulunabilmesi en büyük avantajlarından biridir.

Fakat lityumdan daha büyük iyonik yarıçap ve molar kütleyle sahip olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Sahip olduğu bu özellikler elektrokimyasal işlem sırasında daha yavaş Na^+ difüzyonuna, daha büyük hacim genişlemesine ve yapı bozulmasına neden olmaktadır. Bu durumun sonucu olarak düşük döngü ve hız performansı ve düşük kapasite meydana gelmektedir. Sahip olduğu bu özellikler sodyum iyon pillerin gelişimini büyük ölçüde kısıtlamaktadır ve bu nedenle Na^+ difüzyonu iyileştirilmiş, uzun çevrim sayılarına ve hız kapasitesine sahip, yüksek performanslı elektrotları geliştirmek oldukça önemlidir.

Son yıllarda katot olarak Na^+ iyonlarının difüze olabileceği geniş boşluklar oluşturan kovalent 3 boyutlu yapıya sahip sodyum süperiyonik iletken (NASICON) odaklanılmıştır. 3 boyutlu yapıya sahip olan bu yapılar, sodyum iyonu hareketi için daha büyük bir interstisyel boşluk oluşturmakta ve malzemenin elektrokimyasal özelliklerini ve yapısal stabilitesini iyileştirmektedir. NASICON yapısına sahip katot malzemeleri içerisinde, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ kararlı 3 boyutlu ana çerçevesi sayesinde daha iyi termal kararlılık, daha uzun çevrim ömrü, ve yüksek performansa sahip olduğu için umut vadetmektedir. Anot olarak ise CuO ve SnO_2 gibi metal oksitler dikkat çekmektedir. Gelecek vaat eden elektrot malzemesi olmasına rağmen düşük elektrik iletkenliğine sahip olması gibi önemli dezavantajları bulunmaktadır ve bu sebeple düşük hızlarda bile teorik kapasiteye tam olarak ulaşamamaktadırlar. Bu sorunun üstesinden gelmek için kullanılan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Grafen gibi ikincil fazların kullanılması bu yöntemlerden biridir.

Grafen bir karbon allotropudur ve yüksek yüzey alanı çok yüksek elektronik, optik, termal ve mekanik özellikleri nedeniyle enerji depolama/dönüştürme sistemlerinde kullanılmaktadır. Fakat sınırlı elektron taşıma kanalı ve daha az aktif bölgeye sahip

olma gibi kullanım alanını kısıtlayan özelliklere de sahiptir. Ayrıca, 2 boyutlu bu grafen tabakaları genellikle tabakalar arasındaki van der Waals bağlarından dolayı kurutma işlemi sırasında yeniden istiflenme eğilimi göstermektedirler. Sonuç olarak erişilebilir yüzey alanını azaltmakta ve yetersiz elektron ve iyon taşınmasına sebep olmaktadır. Bu durum da elektrotların yüksek hız performansını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle, grafen tabakalardan hafif, yüksek yüzey alanına sahip ve 3 boyutlu gözenekli tabakalar üretilebilmektedir. Çok düşük yoğunluk ve yüksek gözenekliliğe sahip bu 3 boyutlu grafen aerogeller yalnızca tabakaların yeniden istiflenmesini önlemekle kalmamakta, aynı zamanda yüksek iletkenlik ve geniş spesifik yüzey alanı gibi grafen levhaların özelliklerini de korumaktadır. Bu özellikler grafen aerogelin grafen ile kıyaslandığında daha geniş kullanım alanına sahip olmasını sağlamaktadır fakat sınırlı elektron taşıma kabiliyetleri ve zayıf yüzey polariteleri düşük elektrokimyasal performansa sebep olmaktadır. Bu sorun grafen aerogel bazlı kompozitler hazırlanarak çözülebilmektedir.

Bu çalışmada ilk olarak anot olarak CuO ve SnO₂ metal oksitleri ve katot olarak ise Na₃V₂(PO₄)₃ üretilmiştir. CuO nanoyapıları çökeltme yöntemi, SnO₂ nanoyapıları sulu çözeltide geliştirme yöntemi ve Na₃V₂(PO₄)₃ çözücü buharlaştırma yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Daha sonra üretilen bu yapılar grafen oksit ile birlikte katkılı grafen aerogel üretimi için kullanılmıştır. Grafen oksitin indirgenmesi için L-askorbik asit kullanılmıştır. Karıştırma ve indirgeme işlemi tamamlandıktan sonra kapalı kapta ısıtma işlemine tâbi tutularak katkılı hidrojel yapıları elde edilmiştir. Ardından dondurarak kurutma yöntemi kullanılarak katkılı aerogel yapıları elde edilmiştir. Üretilen malzemeler iletken katkı maddesi, bağlayıcı ve çözücü ile ayrı ayrı karıştırılarak bir çamur formu elde edilmiş ve elde edilen çamur folyo üzerine homojen olarak sıvanmıştır. Vakum fırında kurutulan çamur yarım hücre için uygun ölçülerde kesilerek elektrot hazır hale getirilmiştir. Son olarak elde edilen elektrot, seperatör ve elektrolit eldivenli kutuda birleştirilerek yarım hücreler elde edilmiştir.

Üretilen anot ve katot yapıların kristal yapılarının karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin karakterizasyonu için Raman spektroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) teknikleri kullanılmıştır. Yapıların morfolojilerini ve kimyasal bileşimini incelemek için alan emisyon taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır. Malzemedeki mikroyapıyı daha ayrıntılı analiz etmek için transmisyon elektron mikroskopundan (TEM) faydalanılmıştır. Tozların termal özelliklerini ve yapıdaki karbon miktarı analiz etmek için termal analiz (TGA) uygulanmıştır. Elde edilen yarım hücrelerin performansını test etmek için çevrimsel voltametri testleri (CV), elektrokimyasal döngü performansı testi, elektro-kimyasal empedans spektroskopisi (EIS), hız kapasitansı testi uygulanmıştır.

Yapısal karakterizasyon analizleri CuO, GA-CuO, SnO₂, GA-SnO₂, Na₃V₂(PO₄)₃, GA-Na₃V₂(PO₄)₃ yapılarının başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Yarım hücre testlerinin elektrokimyasal analizlerinin sonuçlarına göre ise katkılı elektrotların, grafen aerogelin gözenekli ve üç boyutlu yapısı sayesinde elektrotun yapı içerisindeki ıslanabilirliğini artırdığı ve sodyum iyonunun daha rahat difüzyonuna imkan sağladığı ve bu sayede artan çevrim sayısında daha iyi çevrim kararlılığı ve artan hızlarda daha yüksek kapasite elde ederek sodyum iyon piller için daha avantajlı bir elektrot malzemesi oluşturduğu gözlemlenmektedir. Elektrotlardaki çevrim sonrası değişiklikleri incelemek için 50., 100., ve 250. çevrimler sonunda XRD, FE-SEM ve Raman analizleri yapılmıştır. Çevrim sonrası analizlere bakıldığında, yapının az bir miktar bozulduğu ve çevrim sayısı arttıkça bu

bozulmanın küçük miktarlarda arttığı gözükmemektedir. Bu artış sodyum iyonunun tekrarlı interkalasyon ve deinterkalasyonu sonucunda yapıyı bir miktar bozmasına, yapıdaki kusurları artırmasına ve grafen tabakaları arası mesafeyi artırmasına atfedilebilmektedir. Yapıdaki bozulmanın az miktarda olmasının sebebi ise, grafen aerogelin gözenekli yapısının sodyum iyonlarının hareketini kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır.





INNOVATIVE THREE-DIMENSIONAL APPROACHES TO SODIUM-ION BATTERIES

SUMMARY

Energy is becoming an increasingly important issue in recent centuries, when fossil fuels are rapidly depleting. In addition, with the increasing environmental pollution caused by fossil fuel consumption, the demand for efficient use of energy and the search for renewable energy sources that can be used instead of fossil fuels is increasing. There are many energy sources such as wind, sun, wave, but all of these sources are intermittent. For this reason, energy storage systems are needed to benefit from these energy resources in the best and uninterrupted way.

Lithium-ion batteries are among the most commonly used secondary batteries in large-scale energy storage due to their features such as long-cycle stability and high energy efficiency. However, lithium resources are depleting and this requires finding alternative materials. Sodium has properties similar to lithium, such as a low negative redox potential, small electrochemical equivalent, and a specific energy density only approximately 17% lower than lithium-ion batteries. For this reason, it can be shown as an alternative to lithium. In addition, one of its biggest advantages is that it is much more abundant than lithium on earth.

However, it has disadvantages such as having a larger ionic radius and molar mass than lithium. These properties cause slower Na^+ diffusion, larger volume expansion and structure deterioration during the electrochemical process. The result of this situation is low cycle and speed performance and low capacity. These features greatly limit the development of sodium ion batteries, and therefore it is very important to develop high-performance electrodes with improved Na^+ diffusion, long cycle numbers and speed capacity.

In recent years, focus has been placed on sodium superionic conductor (NASICON), which has a covalent 3D structure that creates large gaps where Na^+ can diffuse as the cathode. These structures, which have a 3-dimensional structure, create a larger interstitial space for sodium ion movement and improve the electrochemical properties and structural stability of the material. Among cathode materials with NASICON structure, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ is promising as it has better thermal stability, longer cycle life, and high performance thanks to its stable 3D main frame. As anode, metal oxides such as CuO and SnO_2 attract attention. Although they are promising electrode materials, they have a significant disadvantage such as low electrical conductivity and therefore cannot fully reach the theoretical capacity even at low speeds. There are various methods used to overcome this problem. Using secondary phases such as graphene is one of these methods.

Graphene is a carbon allotrope and is used in energy storage/conversion systems due to its high surface area and very high electronic, optical, thermal and mechanical properties. However, it also has features that limit its use, such as having limited electron transport channels and fewer active sites. Additionally, these 2-dimensional

graphene layers generally tend to restack during the drying process due to van der Waals bonds between the layers. As a result, the accessible surface area decreases and causes insufficient electron and ion transport, which limits the high-speed performance of the electrodes. Therefore, lightweight, high surface area and 3D porous layers can be produced from graphene sheets. These 3D graphene aerogels with very low density and high porosity not only prevent sheets from restacking but also preserve the properties of graphene sheets such as high conductivity and large specific surface area. These properties enable graphene aerogel to have a wider range of uses compared to graphene, but their limited electron transport capabilities and weak surface polarities cause low electrochemical performance. This problem can be solved by preparing graphene aerogel-based composites.

In this study, firstly, CuO and SnO₂ metal oxides were produced as anode and Na₃V₂(PO₄)₃ as cathode. CuO nanostructures were produced using the precipitation method, SnO₂ nanostructures in aqueous solution development method and Na₃V₂(PO₄)₃ solvent evaporation method. These structures were later used to produce doped graphene aerogel with graphene oxide. L-ascorbic acid was used to reduce graphene oxide. After the mixing and reduction process was completed, doped hydrogel structures were obtained by heating in a closed container. Then, doped aerogel structures were obtained using the freeze-drying method. The produced materials were mixed separately with the conductive additive, binder and solvent to obtain a mud form, and the resulting mud was plastered homogeneously on the foil. The mud dried in a vacuum oven was cut into appropriate dimensions for the half cell and the electrode was made ready. Finally, the resulting electrode, separator and electrolyte were combined in a glove box to obtain half cells.

Characterization of the crystal structures of the produced anode and cathode structures was carried out using X-ray diffraction (XRD). Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques were used for the characterization of the samples. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were used to examine the morphologies and chemical composition of the structures. Transmission electron microscopy (TEM) was used to analyze the microstructure in the material in more detail. Thermal analysis (TGA) was applied to analyze the thermal properties of the powders and the amount of carbon in the structure. To test the performance of the resulting half cells, cyclic voltammetry tests (CV), electrochemical cycling performance test, electro-chemical impedance spectroscopy (EIS), rate capacitance test were applied.

The structural characterization analyzes show that CuO, GA-CuO, SnO₂, GA-SnO₂, Na₃V₂(PO₄)₃, GA-Na₃V₂(PO₄)₃ structures were successfully synthesized. According to the electrochemical analysis results of half-cell tests, doped electrodes increase the wettability of the electrode within the structure, thanks to the porous and three-dimensional structure of graphene aerogel, and allow easier diffusion of sodium ion, thus achieving better cycle stability at increasing cycle numbers and higher capacity at increasing speeds. It is observed that it creates a more advantageous electrode material for batteries. To examine the post-cycle changes in the electrodes, XRD, FE-SEM and Raman analyzes were performed at the end of the 50th, 100th and 250th cycles. Post-cycle analysis shows that the structure is slightly degraded, and as the number of cycles increases, this deterioration increases in small amounts. This increase can be attributed to the fact that sodium ions deteriorate the structure slightly as a result of repeated intercalation and deintercalation, increasing the

defects in the structure and increasing the distance between graphene layers. The reason for the small amount of deterioration in the structure is that the porous structure of graphene aerogel facilitates the movement of sodium ions.





1. GİRİŞ

Günümüzde enerji insanlığın karşı karşıya olduğu en büyük sorunlardan biri haline gelmiştir. Kullanılan enerjinin çoğu doğal gaz, kömür ve petrol gibi fosil yakıtların yakılmasından elde edilmektedir. Bu fosil yakıtların aşırı miktarda kullanımı hem hızla tükenmesine hem de bu aşırı miktarda kullanım nedeniyle atmosfere büyük miktarda sera gazı ve zehirli gazlar salınmasına, ciddi küresel ısınmaya ve ekolojik çevrenin zarar görmesine neden olmaktadır. Bu nedenle temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının kullanımı son yıllarda giderek daha fazla ilgi görmektedir [1].

Enerji depolama ise enerjinin çok yönlü, temiz ve verimli kullanımına yönelik bir ara basamaktır ve dünya çapında artan bir ilgiye sahiptir [2]. Rüzgar, güneş, dalga, biyokütle, hidro, jeotermal gibi bir çok enerji kaynağı bulunmaktadır fakat bunların tamamı doğaları gereği kesintilidir. Bu sebeple bu enerji kaynaklarından en iyi ve kesintisiz şekilde faydalanabilmek için enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır [3].

Enerji depolamanın tarihi çok eskilere dayanmaktadır. Yaklaşık olarak 900 yıl önce, milyonlarca hatta milyarlarca yıl önce yetişen gömülü bitkilerden gelişen ve güneş enerjisini odun veya odunkömüründen çok daha yüksek yoğunlukta depolayan kömür keşfedilmiştir ve yakıt olarak kullanılmıştır. Biyolojik olarak parçalanmış organik malzemelerin kalıntılarından elde edilen petrol, güneş enerjisi için başka bir yüksek yoğunluklu enerji depolama aracıdır ve 20. yüzyılın başından bu yana büyük miktarda çıkarılıp kullanılmaktadır. Kömür, petrol ve doğal gaz birincil enerji kaynaklarıdır ve milyarlarca yıldır güneş enerjisini doğal olarak toplayıp depolayan enerji taşıyıcılarıdır [2].

1870'li yıllarda elektrik motorları ve jeneratörlerin icat edilmesinin ardından elektrik enerjisi en önemli enerji kaynağı haline gelmiştir. Modern endüstrilerin hızla gelişmesi ve dünya nüfusunun sürekli artmasıyla birlikte, elektrik enerjisi tüketim oranı önemli ölçüde artmış ve enerji depolama da daha önemli hale gelmiştir. Bu nedenle farklı enerji kaynaklarının doğru kullanımına yönelik çeşitli enerji depolama sistemleri geliştirilmektedir [2].

Kimyasal, termodinamik, elektromanyetik, mekanik, hibrit, elektrokimyasal yöntem gibi çok sayıda enerji depolama sistemi bulunmaktadır [4]. Bu yöntemler içerisinde elektrokimyasal enerji depolama cihazları, taşınabilir elektronik cihazların ve sıfır emisyonlu araçların güç sistemlerine olan talebin artmasıyla yüksek enerji dönüşüm verimlilikleri, esneklikleri ve sürdürülebilirlikleri nedeniyle önemli hale gelmişlerdir. Öte yandan üretimi büyük ölçüde doğal koşullara (gündüz, gece, rüzgar vb.) bağlı olan ve sürekli olmayan güneş ve rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerjilerin depolanması ve bağlı elektrik şebekesinin stabilize edilmesi için de elektrokimyasal enerji depolama sistemleri umut vericidir teknolojilerdir. Elektrokimyasal enerji depolama/salınım, elektron ve iyon şarjı/deşarjı ile gerçekleştirilmektedir. Piller ve süper kapasitörler, her ikisi de elektrokimyasal işlemlerde elektriği depolayan elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. Bir elektrokimyasal enerji depolama cihazları genellikle bir anot, bir katot, bir ayırıcı ve bir elektrolitten oluşmaktadır [2, 5].

İkincil veya şarj edilebilir piller, en eski elektrikli enerji depolama cihazları olarak kabul edilmektedir. Elektrik enerjisini elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla kimyasal enerji olarak depolamakta ve gerektiğinde enerjiyi elektrik enerjisi şeklinde serbest bırakabilmektedirler. Piller, yaygın kullanılabilirlikleri ve güvenilirlikleri nedeniyle en yaygın kullanılan enerji depolama cihazı türleridir. Elektrik şebekelerinde kullanılmasının yanı sıra hibrit elektrikli araçlar (HEV), denizcilik ve denizaltı görevleri, havacılık operasyonları, taşınabilir elektronik sistemler, kablosuz ağ sistemleri gibi birçok sektörde de kullanılmaktadırlar [4].

Taşınabilir elektronik cihazlarda ve elektrikli taşıtlarda enerji depolama aygıtları olarak yaygın şekilde kullanılan Li-iyon pillerin kullanımı son yıllarda önemli ölçüde artmaktadır [6]. Yüksek enerji yoğunluğu, uzun döngü kararlılığı ve iyi anlaşılmış elektrokimyası Li-iyon pilleri çekici yapmaktadır [7]. Bununla birlikte, taşınabilir cihazlarda ve elektrikli araçlarda artan Li-iyon pillere olan talebin yeryüzündeki mevcut Li kaynaklarını sınırlayabileceğine ve uzun vadede Li'nin maliyetini ve kaynağını önemli ölçüde etkileyebileceğine inanılmaktadır [8].

1.1. Tezin Kapsamı

Tezin kapsamı aşağıdaki bölümlere ayrılmaktadır:

Bölüm 1: Enerji, enerji depolamanın tarihi ve türleri, piller hakkında genel bilgi ve çalışmanın amacını içermektedir.

Bölüm 2: Sodyum iyon pil teknolojisi, sodyum iyon pil bileşenleri (anot, katot, elektrolit, seperatör) hakkında ayrıntılı literatür çalışması içermekte ve ayrıca anot ve katotları örneklendirmektedir.

Bölüm 3: Sodyum iyon pillerde kullanılmak için saf anot ve katot malzemelerini üretmeyi, bu elektrot malzemelerini grafen aerojele takviye ederek katkılı anot ve katot malzemelerini üretmeyi, bu malzemelerden çamur yapma ve bakır ve alüminyum folyo üzerine kaplama prosesini, hazırlanan elektrotlardan hücre montajı yapmayı, morfolojik karakterizasyonu ve elektrokimyasal ölçümleri ayrıntılı olarak açıklamaktadır.

Bölüm 4: Üretilen anot ve katot yapılarının yapısal karakterizasyonunu ve yarım hücreli pillerin elektrokimyasal sonuçlarını içermektedir.

Bölüm 5: Tezde yapılan çalışmaların sonuçları ve daha fazla geliştirilebilmesi için önerileri bulundurmaktadır.

1.2. Tezin Amacı

Elektrokimyasal ikincil pillerle enerji depolanmasında lityum iyon piller çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat yeryüzündeki Li kaynaklarının bu talebi karşılamayacağı düşünülmekte ve bu nedenle alternatif kaynaklar araştırılmaktadır. Elektrokimyasal benzerlikler nedeniyle, sodyum iyon bataryalar lityum iyon pillere bir alternatif olarak önerilmektedir. Periyodik tabloda Lityum ile aynı grupta bulunan sodyum benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir ve ayrıca yeryüzünde bol miktarda bulunmaktadır. Fakat sodyum iyon piller en yeni lityum iyon piller kadar yüksek performans göstermemektedir ve bunu geliştirmek için büyük çaba harcanmaktadır.

Tezin amacı sodyum iyon pillerde kapasiteyi ve çevrim kararlılığını artırabilmektir. Na iyonları büyük iyonik yarıçapa ve molar kütleye sahiptir. Bu durum elektrokimyasal işlem sırasında daha yavaş Na^+ difüzyonuna, daha büyük hacim değişikliğine ve yapı çökmesine ve sonuç olarak daha düşük spesifik kapasiteye

sebepler olan düşük döngü ve hız performansı elde edilmesine sebep olmaktadır. Bu durum sodyum iyon pillerin gelişimini büyük ölçüde kısıtlamaktadır ve bu nedenle Na^+ iyonu difüzyonu iyileştirilmiş, uzun çevrim sayılarına ve hız kapasitesine sahip, yüksek performanslı elektrot materyalleri geliştirmek amaçlanmaktadır. Bu amaçla bu tezde hem anot hem katot elektrotları geliştirilmeye çalışılmıştır. Anot olarak nano boyutta CuO ve SnO_2 katot olarak ise $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ yapıları sentezlenmiştir. Üretilen bu elektrot malzemelerinde kapasiteyi artırmak, çevrim kararlılığını sağlamak, iletkenliği artırmak amacıyla yapıda hem iskelet olarak hem de iletken ağı olarak görev alacak grafen aerojel takviyesi yapılmıştır. Bu şekilde grafen aerojel katkılı CuO, SnO_2 ve $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ elektrotları üretilmiştir. Sonuç olarak grafen aerojel katkısının anot ve katot yapılarda etkisi incelenmiştir. Üretilen tüm anot ve katot yapıların yapısal ve morfolojik özellikleri XRD, Raman spektroskopisi, TGA, XPS, FE-SEM ve TEM analizleriyle incelenmiştir. Daha sonra bu yapılardan elde edilen elektrotların şarj-deşarj ölçümleri, CV ve EIS analizleri yapılmış ve değişen hızlarda kapasiteleri ölçülmüştür.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

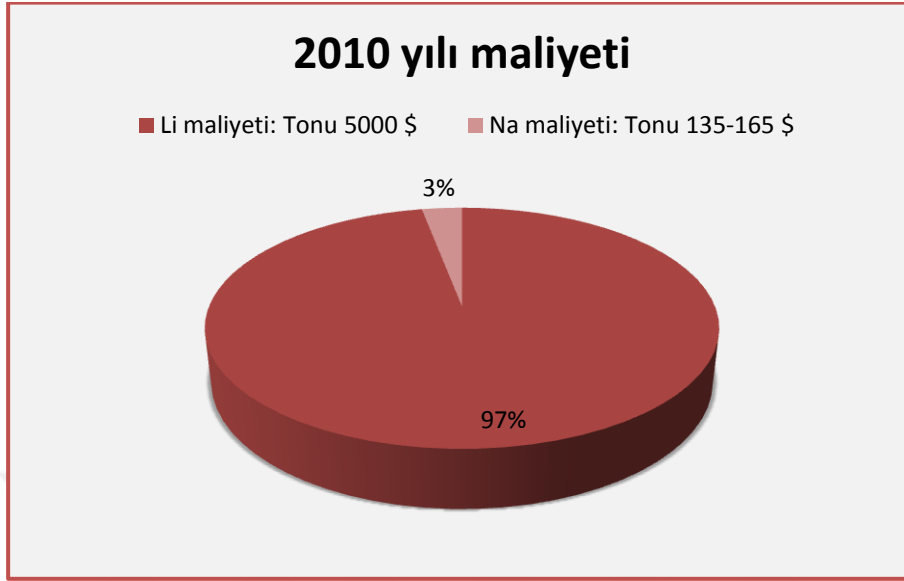
2.1. Pil Teknolojisi

Piller, aktif maddelerinde bulunan kimyasal enerjiyi, elektrokimyasal oksidasyon-redüksiyon (redoks) reaksiyonu yoluyla doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen cihazlardır. Piller, tekrar kullanılabilirlik açısından genellikle birincil ve ikincil piller olarak sınıflandırılmaktadır. Birincil piller, geri dönüşü olmayan bir şekilde (uygulanabilirlik sınırları dahilinde), kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren pillerdir [9]. Bu piller elektriksel olarak kolayca veya etkili bir şekilde şarj edilememekte ve bu nedenle bir kez deşarj edilip atılmaktadır [10]. Genellikle şarj edilebilir piller olarak adlandırılan ikincil piller ise kullanılabilir, deşarj edilebilir ve daha sonra akım akışının tersine çevrilmesi (şarj) yoluyla orijinal durumlarına geri getirilebilirler. Şarj edilebilir piller genellikle cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar ve arabalarda kullanılmaktadır [11].

2.2. Sodyum İyon Pil Teknolojileri

Elektrokimyasal benzerlikler nedeniyle, sodyum iyon piller lityum iyon pillere bir alternatif olarak önerilmektedir. Periyodik tabloda lityum ile aynı grupta bulunan sodyum benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Sodyum, lityumun sadece 0,3 V üzerinde olan -2,71 V uygun bir redoks potansiyeline sahiptir. Bu nedenle, sodyum ve lityum için enerji depolama mekanizmalarının benzer olması beklenmektedir [12]. Daha önemlisi, doğal sodyum lityumdan 1000 kat daha fazladır (doğada en bol bulunan dördüncü element) ve bu nedenle daha ucuzdur [7]. Lityumun yer kabuğundaki bolluğu yalnızca 20 ppm civarındayken, sodyumun yer kabuğundaki bolluğu %2'den fazladır. Üstelik okyanuslardaki sodyum kaynakları sonsuzdur. Dolayısıyla 2010 yılında lityum kaynağının maliyeti ton başına ~5000 \$ iken sodyum kaynağının maliyeti ton başına yalnızca 135-165 \$ civarındadır, bu da sodyum kaynağının maliyetinin yalnızca lityum kaynağına kıyasla ~% 3'üne denk gelmektedir (Şekil 2.1) [6]. Bu özellikler batarya uygulamalarında sodyumun

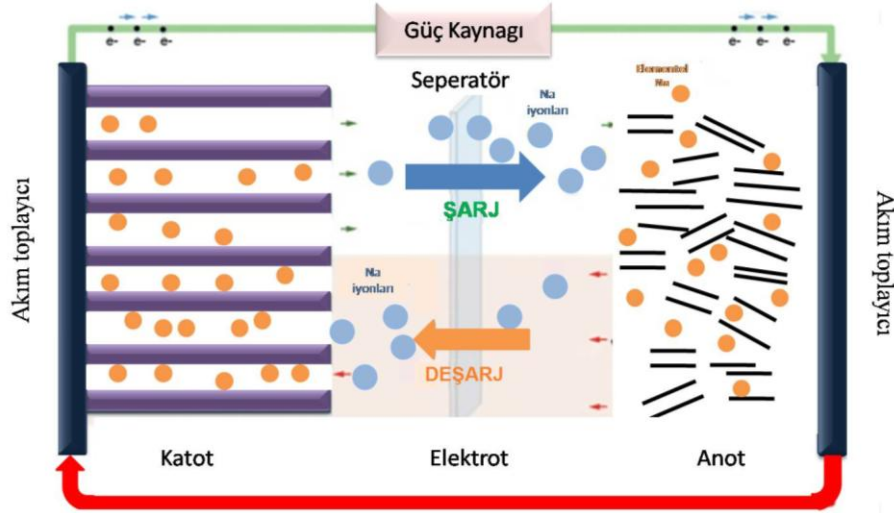
kullanımı için ilgi çekici özellikleridir. Bu nedenle son yıllarda sodyum iyon bataryalarına büyük ilgi gösterilmektedir [6].



Şekil 2.1. Sodyum ve lityum maliyetleri arasındaki fiyat karşılaştırması [6].

Şekil 2.2'de negatif elektrot olan anot (karbonlu malzemeler, oksitler, alaşımlar veya organik bileşikler vb.), pozitif elektrot olan katot (tabakalı oksitler, polianyonik bileşikler, veya organik bileşikler), elektrolit ve seperatörden oluşan sodyum iyon pilin temel çalışma prensibi gösterilmektedir. Şarj işlemi sırasında pile uygulanan enerji, elektronları katottan anoda taşımaktadır. Katottaki sodyum atomları, denklem 2.1'deki gibi NaMO yapısından pozitif bir sodyum iyonuna ve negatif bir elektrona ayrılmaktadır. Uygulanan bir elektrik potansiyeli ile hareketlendirilen pozitif sodyum iyonları, iyonik iletken elektrolit boyunca anoda doğru ilerlerken, negatif elektronlar harici bir devreden geçmektedir. Elektron ve sodyum iyonu, iyonlar anotun ara tabaka aralığını birleştirdiği için stabil bir sodyum atomu oluşturmak üzere yeniden birleşmektedir (denklem 2.2) Deşarj sırasında bu adımlar ters çevrilmekte ve depolanan enerji serbest bırakılmaktadır [7]





Şekil 2.2. Sodyum iyon pillerde çalışma prensibi [7].

2.2.1. Sodyum iyon pil terminolojisi

1. Deşarj: Hücre bir dış yüke bağlandığında, elektronlar dış yük aracılığıyla anottan katoda doğru akmakta ve burada katot indirgenmektedir. Elektrolitteki elektrik devresi, negatif iyonların (anyonlar) ve pozitif iyonların (katyonlar) sırasıyla anot ve katoda akışıyla tamamlanmaktadır [10].
2. Şarj: Şarj edilebilir bir hücrenin şarj edilmesi sırasında, pozitif elektrotta oksidasyon, negatif elektrotta ise indirgeme meydana gelir. Anot, tanımı gereği, oksidasyonun meydana geldiği elektrot ve katot, indirgemenin gerçekleştiği elektrotur. Bu nedenle artık burada pozitif elektrot anot ve negatif elektrot ise katottur [10].
3. Teorik kapasite: Elektrokimyasal reaksiyonda yer alan toplam elektrik miktarı olarak ifade edilmekte ve coulomb veya amper-saat cinsinden tanımlanmaktadır. Bir hücrenin teorik kapasitesi, hücredeki aktif madde miktarına göre belirlenmektedir [10].
4. Spesifik enerji: Elektro aktif bir malzemede depolanan enerji miktarına karşılık gelmektedir. Wh/kg cinsinden verilmektedir ve aktif malzemenin (Ah/kg) spesifik kapasitesi * ortalama deşarj voltajına (V) karşılık gelmektedir [13].
5. Spesifik güç: Elektroaktif bir malzemenin spesifik gücü, pilden ne kadar hızlı enerji çekilebildiği, diğer bir ifadeyle sodyum iyonlarının aktif malzeme içerisine ne kadar hızlı yerleştirilebildiği ile ifade edilmektedir. Birimi W/kg olarak verilmektedir [13].

6. Döngü Ömrü: Pillerin Döngü ömrü, pilin performansını kaybetmeden önce tamamlayabileceği şarj ve deşarj döngülerinin sayısıdır [14].

2.2.2. Sodyum iyon pil bileşenleri

Sodyum iyon piller bir katot-anot elektrot çifti, organik elektrolit ve gözenekli bir ayırıcıdan meydana gelmektedir.

1. Elektrot: Pozitif ve negatif elektrot olarak ikiye ayrılır.
 - 1.1. Pozitif elektrot: Katot, elektrokimyasal reaksiyon sırasında dış devreden elektronları kabul eden ve bu sırada indirgenene elektrottur
 - 1.2. Negatif elektrot: Anot, elektrokimyasal reaksiyon sırasında elektronlarını dış devreye veren ve bu sırada oksitlenen negatif elektrotdur.
2. Elektrolit: Elektrolit, hücre içinde anot ve katot arasında iyonlar vasıtasıyla yükün aktarılması için ortam sağlamaktadır. Genel olarak iyonik iletkenlik sağlamak için çözünmüş tuzlar, asitler veya alkaliler içeren bir sıvıdır. Bazı pillerde, hücrenin çalışma sıcaklığında iyonik iletken olan katı elektrolitler kullanılmaktadır [10].
3. Seperatör: Anot ve katotu fiziksel olarak ayıran ince gözenekli bir zar olan seperatörün kullanım amacı hücre içinde iyon taşınmasını kolaylaştırırken anot ve katot arasındaki fiziksel teması önlemektir [15].

2.2.2.1. Pozitif elektrotlar (Katot)

Yüksek performansa sahip elektrot malzemelerinin geliştirilmesi sodyum iyon pillerin enerji yoğunluğunun geliştirilmesinde ve ticari uygulamalarının sürecinin hızlandırılmasında temel kısımdır. Esas olarak tabakalı metal oksitler, polianyon katotları, Prusya mavisi analogları (PBA'lar) ve organik bileşikler sodyum iyon piller için kullanılan yaygın katot malzemesi gruplarıdır [16, 17]. Sodyum iyon pillerde kullanılan katot malzemeleri ve özellikleri Tablo 2.1'de verilmektedir.

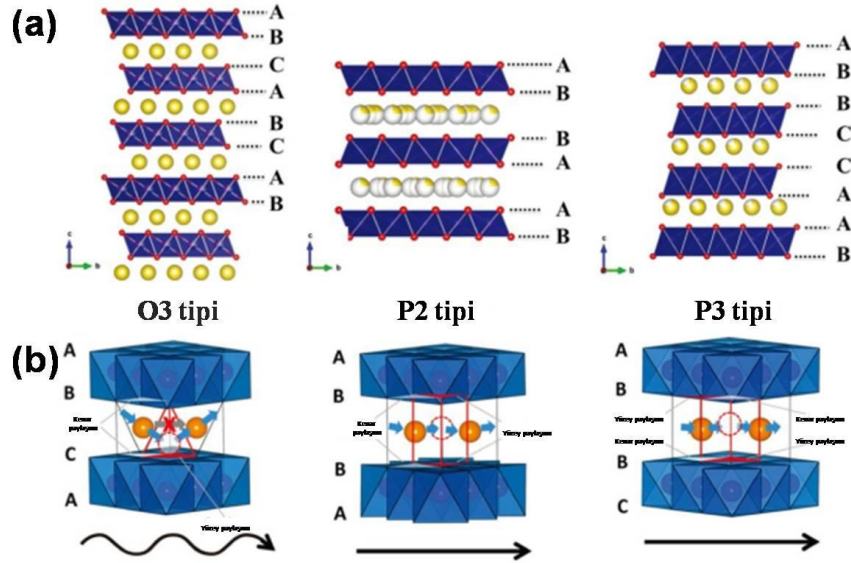
Tablo 2.1. Sodyum iyon piller için kullanılan bazı katot malzemelerinin elektrokimyasal özellikleri [16].

Bileşik	Spesifik Kapasite (mAh/g)	Gerilim (V)	Enerji yoğunluğu (Wh)	Referans
Metal oksitler				
$\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$	125	3.0	375	[18]
$\text{Na}_{0,6}\text{MnO}_2$	198,2	2.6	520,4	[19]
$\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0,28}\text{Mn}_{0,72}]\text{O}_2$	220	2.75	605	[20]
$\text{Na}_x\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_2$	219	2.9	635	[21]
$\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$	190	2.75	520	[22]
$\text{Na}_x\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_2$	219	2.9	635	[21]
$\text{Na}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$	180	3.5	630	[23]
Polianyonik bileşikler				
NaFePO_4	145	2.85	413	[24]
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	117	3.4	398	[25]
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	110(0,1C)	3,7, 4,2	435	[26]
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{FO}_2$	120(0,1C)	3,6 ve 4,0	495	[26]
$\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$	81(15C)	3,6 ve 4,0	480	[27]
$\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_2$	95(0,2C)	4,5	427	[28]
Prusya Mavisi ve Analogları				
$\text{Na}_{1,72}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	134(0,05C)	3,5;3,8	489	[29]
$\text{Na}_{1,92}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	160(0,1C)	3,1;3,3	512	[30]
$\text{Na}_{1,85}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,99}$	153(10mA g ⁻¹)	3,2;3,8	535	[31]
$\text{Na}_{0,86}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,73}$	120(15mA g ⁻¹)	3,2;3,8	396	[32]

Tablo 2.1. (Devamı) Sodyum iyon piller için kullanılan bazı katot malzemelerinin elektrokimyasal özellikleri [16].

Bileşik	Spesifik Kapasite (mAh/g)	Gerilim (V)	Enerji yoğunluğu (Wh)	Referans
Organik Bileşikler				
$\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$	484	1.5	726	[33]
PTMA(CNT ilaveli)	222	2,51, 3,51	610	[34]
$\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$	150	2,72	405	[35]

Lityum iyon pil pazarındaki ticari hakimiyetiyle bilinen AMO_2 tipi tabakalı oksitler ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$ ve bunların kombinasyonları), yüksek interkalasyon potansiyelleri ve enerji yoğunlukları nedeniyle en çok çalışılan tabakalı metal oksitlerdir. Alkali katyonu A, elektrokimyasal döngüde geçiş metali MO_6 oktahedranın iki boyutlu tabakaları arasına tersinir şekilde interkalasyon/deinterkalasyona uğramaktadır. Sodyum metal oksitlerde ise oksijen katmanlarının (O_3 için ABCABC, P_2 için ABBA ve P_3 için ABBCCA, Delmas tarafından belirlenen gösterim kullanılarak) farklı istiflenmesi alkali katyonu için farklı interkalasyon bölgelerine neden olmaktadır [36]. Bunlar arasında en yaygın olan O_3 ve P_2 'dir. O ve P harfleri sodyum işgal ettiği oktahedral ve prizmatik bölgeleri belirtirken, 2 ve 3 sayıları sırasıyla oksijen istifleme tabakalarının sayısını belirtmektedir. O_3 fazında, Na^+ ve geçiş metalleri sırasıyla alternatif Na ve geçiş metali oksit katmanlarının oktahedral bölgelerinde bulunurken (Şekil 2.3a), P_2 fazında ise Na^+ trigonal prizmatik bölgelerde bulunmaktadır (Şekil 2.3b) [37].



Şekil 2.3. Sodyum iyon piller için O₃, P₂ ve P₃ tipi katot malzemeleri için (a) kristal yapı ve (b) sodyum iyon geçiş yolu [16].

NaxMO₂ malzemeleri, A ve M'nin alternatif katmanlara ayrılmasını sağlayan alkalın ve geçiş metalleri arasındaki daha büyük iyonik boyut farkından dolayı "ideal" düzenli O₃ tipi katmanlı yapıyı daha kolay oluşturmaktadır. Çeşitli tabakalı NaxMO₂'de sodyumun interkalasyonu ve deinterkalasyonu, çok çeşitli geçiş metalleri için son yıllarda rapor edilmektedir [38]. Na bazlı katmanlı oksitlerin avantajı, Ti'den Cu'ya kadar geniş bir aralıktaki geçiş metallerinden sentezlenebilmesidir [39]. Bunlardan manganez ve kobalt oksitler pozitif elektrotlar için en uygun olanlardır [40].

Lityum iyon pillerin ticarileştirilmesinden bu yana LiCoO₂, mükemmel elektrokimyasal performansından dolayı baskın katot malzemesi olmuştur. Yüksek kobalt maliyeti (ve toksisitesi) nedeniyle hakimiyetini kaybetmesine rağmen, hala lityum iyon pillerin en yaygın katot malzemesidir. Co ve O'dan oluşan kafes yapısı mümkün olan en hafif ara katman konakçıları arasındadır ve bu nedenle LiCoO₂'nin teorik kapasitesi önemli ölçüde yüksektir (yaklaşık 290 mAh g⁻¹). Fakat, Li atomlarının yarısının kafes omurgasının bir parçası olması bu küçük kafes düzenlemesinin bir dezavantajıdır. Bu nedenle tersinir şarj Li_{0.5}CoO₂'ye kadardır. Na atomlarının boyutu, bu hafif kafes içine yerleştirilemeyecek kadar büyüktür ve bu nedenle daha az dikkat çekmiştir. Ancak son çalışmalar NaCoO₂'nin pratik potansiyelini ortaya çıkarmıştır. Hwang ve arkadaşları Na_{0.7}CoO₂'nin Na_{0.12}CoO₂'ye kadar şarj edilmesinde yapısal bir bozulmanın meydana gelmediğini göstermiştir [41]

ve böylece benzer spesifik LiCoO_2 kapasitesine ulaşılabildiğini göstermişlerdir [42]. Fakat, NaCoO_2 'nin elektrokimyasal davranışının Li benzerine göre çok daha karmaşık olduğu ve farklı potansiyellerde çeşitli platolar sergileyen birkaç adım içerdiği unutulmamalıdır [43].

Manganez oksit, düşük maliyeti ve kafes yapısındaki çok yönlülüğü nedeniyle enerji depolama cihazları için her zaman umut verici bir aday olmuştur. Bununla birlikte, Jahn-Teller etkilerinin dezavantajları ve düşük değerlikli manganezin çözünürlüğü, Mn bazlı elektrot malzemelerinin pratikteki gelişimini sınırlamaktadır. $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$ bileşimine ulaşıldığında tek boyutlu bir yapının oluşma eğilimi uzun zaman önce raporlanmıştır [44]. Artık bu özellik difüzyon kanallarının yönünü kontrol etmek için kullanılmaktadır [45]. Bu, difüzyon prosesini güçlendirebilmektedir ancak yine de hız kapasitesi pratik beklentilerin altında kalmaktadır [42].

Sodyum iyon piller için diğer önemli katot malzemesi Prusya mavisi ve analoglarıdır. İyon depolama ve difüzyon için faydalı olan açık bir çerçeve yapısına sahip olan Prusya mavisi ve analogları, sodyum iyon piller gibi yeni nesil lityum olmayan piller için katot malzemeleri olarak önemli bir potansiyel göstermiştir. Bununla birlikte, Prusya mavisi ve analoglarının çoğu, elektrokimyasal performansın tam olarak yerine getirilmemesine ve endüstriyel uygulama için uygun olmamasına neden olan yapısal kusurlara ve kristal suya sahiptir [46]. Yapıdaki boşlukların varlığı, olası redoks aktif bölgeleri doğrudan azaltmaktadır ve bu da kapasitenin azalmasına neden olmaktadır. Boşlukların getirdiği bir diğer sorun ise iyon yolunun süreksizliğidir çünkü çerçevedeki iyon göçü bir yüzey merkezinden diğerine W şeklinde bir yol olarak hesaplanmaktadır [47]. Prusya mavisi ve analoglardaki şu iki genel gruba ayrılabilir: $[\text{M}_B(\text{CN})_6]$ (M_B : geçiş metal iyonları) boşluklarının altı köşesini kaplayan koordineli su ve alkali iyonların sekiz 8c pozisyonunu kaplayan ara yer suyu. Hem koordineli su hem de ara yer suyu, aprotik pillerde iyon difüzyonunu engellemektedir. Ek olarak, ara yer suyu da ara bölgelere yayılan iyonlarla mücadele etmekte ve bu da başlangıç kapasitesinin azalmasına neden olmaktadır [46]. Daha iyi elektrokimyasal performans için bu kusurların ortadan kaldırılması gerekmektedir. Kusurların çoğu Prusya mavisi ve analogları kristallerinin gelişmesi sürecinde oluştuğu için öncelikli olarak uygun sentez yönteminin seçilmesi gerekmektedir. Aksi durumda sonradan kusurların giderilmesi için iyileştirme yapılması gerekecektir [48, 49].

Düşük değerlikli prekürsörlerin çökeltme işlemi sırasında yüksek değerlikli bir duruma oksitlenebilmesi nedeniyle Fe^{2+} gibi düşük değerlikli prekürsörlerin kullanılması yöntemlerden bir tanesidir ancak az kusurlu Prusya mavisi ve analogları elde etmek için yeterli değildir. Tek demir kaynağı yöntemi prekürsörlerin çökeltme hızını yavaşlatabilmektedir ve ayrıca sentezleme süreci için indirgeyici madde gerekmektedir [50]. İlk olarak, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ yavaş yavaş Fe^{2+} 'ya ayrışabilmekte, ardından asidik bir çözelti içinde Fe^{3+} 'ya oksitlenebilmektedir. Daha sonra $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, FeHCF 'yi oluşturmak üzere ayrışmamış $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ile reaksiyona girecektir. Oksidasyon ürünü Fe^{3+} nedeniyle boşluklar veya boş ara alanlar oluşacaktır. Sonuç olarak, üretilen FeHCF 'de formül birimi başına yalnızca birkaç boşluk oluşsa bile, sodyum/potasyum içeriği onu sodyum iyon piller için bir yeterli bir katot malzemesi yapmamaktadır [46].

Diğer bir yöntemde ise, kristal büyümesi sürecinde boşluklar koordineli suyla doldurularak kusurlu yapılar oluşturulmaktadır. Alt çözeltiye sodyum klorür eklenmesi, birlikte çöktürme yönteminde reaktan konsantrasyonunun değişmesini etkili bir şekilde önleyebilmektedir. Sodyum klorür ilavesi, daha fazla sodyum iyonu konsantrasyonu sağlamaktadır; bu da sodyum açısından zengin bir yapı elde etmek ve Prusya mavisi ve analoglarındaki kusurları azaltabilmektedir [51]. Ayrıca reaksiyon prosesine daha fazla alkali metal iyonunun dahil edilmesi, ara su içeriğini azaltabilmektedir [52]. Dou ve arkadaşları sodyum iyon piller için katot malzemesi olarak farklı NaCl konsantrasyonlarında $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ yapısını sentezlemişlerdir ve Na^+ 'nın yapıya girmesiyle $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ boşluklarının ve kristal su içeriğinin azaldığını belirtmişlerdir [53].

Bilyalı öğütme ise ham maddeler ile çözücü su arasındaki doğrudan teması etkili bir şekilde önleyebilen bir katı faz sentez yöntemidir. Ren ve arkadaşları kuru prekürsörleri doğrudan bilyeli öğütüp yüksek kristalliliğe sahip ürünler elde edilebilen, her türlü çözücünün kullanımının tamamen önlendiği mükemmel bir yol önermektedir [54].

Polianyon bileşikler üç boyutlu (3D) $\text{A}_x\text{M}_y(\text{XO}_4)_n$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Li}, \text{K}$), ($\text{M} =$ geçiş metali $\text{V}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$, vb.) ve ($\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{Si}, \text{Mo}$, vb.) bir yapıya sahiptirler. Polianyonik bileşikler diğer birçok katot malzemesi ile kıyaslandığında sodyum iyon difüzyonu için kimyasal/termal stabilitelerini, güvenliklerini ve döngü ömrünü artıran kararlı konakçı çerçeveye sahiptirler. Güçlü kovalent bağlara sahip olan ve

Na^+ iyonunun eklenmesi/çıkarılması sırasında az miktarda hacimsel genişlemeye ve faz geçişine izin veren ve önemli miktarda yapısal ve termal kararlılık sağlayan $(\text{XO}_4)_n$ polianyon tetrahedron birimi ve bunların türevlerine sahiptir. Üstün iyonik iletkenlik, bu yapılardaki açık çerçevelerden kaynaklanmaktadır fakat aynı zamanda zayıf elektronik iletkenlik, polianyonik bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerini sınırlandırmaktadır. Geçmiş çalışmalar incelendiğinde, sodyum depolamanın kinetik performansını arttırmanın iki etkili yolu bulunmaktadır: i) hem sodyum iyonlarının hem de elektronların taşınma mesafelerini kısaltmak için parçacıkların boyutunun azaltılması; ve ii) parçacıkların yüzeyine karbon kaplanması [16, 55].

Olivin tipi LiFePO_4 , düşük maliyeti ve yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle lityum iyon pillerde büyük ticari başarı kazandığından, sodyum muadili NaFePO_4 , sodyum iyon piller için katot malzemesi olarak en eski ve en yaygın olarak araştırılan polianyonik bileşiklerden biridir [56]. Olivin NaFePO_4 fazında, kenar paylaşımlı NaO_6 oktahedraları b eksenine boyunca düşük difüzyon bariyerli tek boyutlu (1D) sodyum-iyon göç kanalları sağlamaktadır. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redoks çiftinin enerjisi, polianyonik çerçeve yapısıyla nispeten stabilize edilebilmektedir, bu da $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redoks çifti nedeniyle demir bazlı katot malzemelerinin iyi bir voltaj platosuna ($\sim 2,8$ V vs. Na^+/Na) ve yüksek teorik kapasiteye (154 mAh g^{-1}) sahip olmasına neden olmaktadır [57]. Buna karşılık, termodinamik olarak tercih edilen marisit- NaFePO_4 , engellenmiş iyonik yollar nedeniyle genellikle elektrokimyasal olarak inaktif olarak kabul edilmektedir. Kenar paylaşımlı FeO_6 oktahedraların oluşturduğu marisit- NaFePO_4 kafes zincir yapıları, köşe paylaşımlı bir şekilde PO_4 tetrahedralara kısaltılmaktadır. Geniş tetrahedral bölgeleri işgal eden sodyum katyonları böylece kafes boyunca PO_4 tetrahedraları tarafından izole edilmekte ve bu da Na^+ difüzyonu için sınırlı iletim kanallarına sahip "kapalı" bir çerçeve ile sonuçlanmaktadır. 2015 yılında ise Kang ve arkadaşları, marisit tipi NaFePO_4 'ün sodyum iyon piller için katot malzemesi olarak işlev görebileceğini söylemişlerdir [58]. Elektrokimyasal deneylerle birleştirilen kuantum mekaniği hesaplamaları, tüm Na iyonlarının nano boyutlu marisit- NaFePO_4 'ten çıkarılabileceğini, 0,05 C'de 142 mAh g^{-1} kapasite ve iyi çevrim kararlılığı sağladığını ortaya koymaktadır [56].

Lityum demir (II) pirofosfatın ($\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$) lityum iyon piller için katot malzemesi olarak başarısından esinlenilerek son birkaç yılda sodyum iyon piller için Na bazlı pirofosfatlar ilgi çekici interkalasyon konakları olarak ortaya çıkmıştır [59]. En çok

Çalışılan pirofostotlar tek sodyum metal pirofosfatlar NaMP_2O_7 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{V}, \text{Ti}$) [60, 61], iki sodyum metal pirofosfatlar $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) [62, 63] ve karışık pirofosfatlar $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) [64, 65] olarak söylenebilmektedir. Fosfatların oksijen çıkışıyla termal ayrışmasından kolayca elde edilen pirofosfatlar, tabakalı oksitlerden çok daha fazla termodinamik stabilite göstermektedir ve diğer polianyon bileşikleriyle karşılaştırılabilir seviyede bulunmaktadır.

Sodyum bazlı fosfatlara elektronegatif flor F anyonlarının eklenmesi, fosfatlara göre yk dengesini veya yapının boyutsallığını değiştirdiği için florofosfatlar olarak adlandırılan yeni bir konak yapı ve bileşim sınıfı ortaya çıkarmaktadır. Florofosfatlar efsanesi 2003 yılında Barker ve arkadaşları tarafından $\text{Na}_2\text{VPO}_4\text{F}$ 'nin ilk gösterimi ile başlamış, bu da sodyum iyon piller için elektrot malzemesi olarak hizmet veren çeşitli florofosfatların araştırılmasını tetiklemiştir [66]. Güçlü bağ kovalentliğine sahip yüksek iyonik F'nin varlığı, güçlü endüktif etki ile $\text{M}^{n+1}/\text{M}^{n+}$ durumunu stabilize etmekte ve böylece redoks voltajını arttırmaktadır. $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$) ve $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) kimyasal bileşimine sahip florofosfatlar, sodyum iyon piller için cazip adaylar olarak kabul edilmektedir.

Polianyon tipi malzemelerde polianyonik grupların indüktif etkisinden yararlanılarak, bir fosfat PO_4^{3-} biriminin daha yüksek elektronegatifliğe sahip bir SO_4^{2-} grubu ile değiştirilmesiyle daha yüksek çalışma potansiyeline sahip sülfat yapıları elde edilebilmektedir. Sülfatlar ayrıca ekonomik Na-Fe-S-O element yapısının avantajlarından yararlanan gelecek vaat eden polianyonik katot malzemeleri olarak kabul edilmektedir. Özellikle Alluaudite tipi $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ ilgi çekmektedir ve ilk olarak Yamada'nın sodyum iyon piller uygulamaları grubu tarafından rapor edilmiştir [67, 68]. Bilinen tüm Fe bazlı oksitler ve oksianyonik ekleme bileşikleri arasındaki şimdiye kadarki en yüksek çalışma potansiyeli $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redoks çiftine dayalı olarak 3,8 V'ta (Na/Na^+ 'ya karşı) bulunmuştur. $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ 'nin doğal Na iyonlarının tam olarak kullanılmasıyla teorik enerji yoğunluğu, LiMn_2O_4 (430 Wh kg^{-1}) ve LiFePO_4 (500 Wh kg^{-1}) değerlerinden bile daha yüksek olan 540 Wh kg^{-1} gibi son derece yüksek bir değere ulaşabilmektedir ve bu da sodyum iyon piller için son teknoloji lityum iyon pillerle rekabet edebilecek umut verici uygulamalara işaret etmektedir [56].

Çevresel sürdürülebilirlik, düşük maliyet ve birim formül başına birden fazla elektron reaksiyonu olasılığı nedeniyle, Na_2MSiO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) geçiş metali ortosilikatları da sodyum iyon pil uygulamaları için umut verici katot malzemeleri olarak kabul edilmektedir. Sodyum depolama için kullanılan bu gruptaki ilk rapor edilen malzeme olan $\text{Na}_2\text{CoSiO}_4$, 5 mA g^{-1} akım hızında 100 mAh g^{-1} tersinir kapasite ile $3,3 \text{ V}$ 'luk (Na/Na^+ ya karşı) uygun bir çalışma potansiyelinde umut vaat etmektedir [69].

NASICON (Na^+ süper iyonik iletken) sodyum iyon pillerde kullanmak için umut vaat eden bir diğer katot malzemesidir. NASICON yapısı ilk olarak yüksek sıcaklık Na-S pilleri için kullanılan tipik katı elektrolit $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) malzemesinden tanımlanmıştır [70]. NASICON bazlı malzemeler, belirgin yapısal kararlılıkları ve hızlı iyonik iletkenlikleri nedeniyle alkali iyonlar için ideal ekleme konakçıları olarak yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Sodyum iyon piller için bu grubun en temsili bileşiği $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 'tür [71].

2.2.2.2. Negatif elektrotlar (Anot)

Yüksek performanslı anot malzemelerinin geliştirilmesi, gelecek vaat eden sodyum iyon piller elde etmek için çok önemlidir. Organik malzemeler, metal oksitler, metal sülfürler, karbonlu malzemeler ve alaşımlar olmak üzere Tablo 2.2'de de verildiği gibi sodyum iyon piller için farklı anot malzemeleri geliştirilmiştir [6].

En yaygın lityum iyon pil anotu olan grafit, sodyum iyon piller için kayda değer bir kapasite göstermemektedir. Çünkü grafit $0,34 \text{ nm}$ 'lik tabkalar arası mesafeye sahiptir ve teorik hesaplamalar, sodyum ara eklemesi için minimum $0,37 \text{ nm}$ 'lik tabakalar arası mesafenin gerekli olduğunu göstermektedir [72]. Karbonlu malzemeler içerisinde sert karbon, geniş tabakalararası mesafesi nedeniyle sodyum iyon piller için umut verici bir anot malzemesidir [6]. Sert karbon ilk olarak 2000 yılında Stevens ve Dahn tarafından sodyum iyon piller için anot olarak 300 mAh/g tersinir kapasite üretecek şekilde gösterilmiştir [73]. O zamandan beri, mikroküreler, içi boş nanoküreler, içi boş nanoteller ve nanofiberler dahil olmak üzere ilgi çekici morfolojilere ve etkileyici çevrim performansına sahip sert karbon malzemeler rapor edilmiştir [74, 75]. Sert karbon düzensiz katmanlara sahiptir ve sodyum bu düzensiz tabakalar arasına girebildiği için umut verici bir anot malzemesidir [40]. Sert karbonun dezavantajı ise, grafitte kıyasla hacimsel kapasitesinin daha düşük olmasıdır [76].

Tablo 2.2. Sodyum iyon piller için kullanılan bazı anot malzemelerinin elektrokimyasal özellikleri [77].

Bileşik	Spesifik Kapasite (mAh/g)	Gerilim (V)	Akım yoğunluğu (mA/g)	Referans
Karbonlu malzemeler				
Grafit	20	0,01-2,0	37,2	[78]
Sert karbon	225	0,05-3,0	37,2	[79]
Yumuşak karbon	195	0,01-2,0	20	[80]
Grafen	174	0.001-2.0	40	[81]
Alaşımlar				
Sn@poroz karbon	198	0,02-1,5	20	[82]
Sb@C	371	0,001-2,0	500	[83]
P@Ti ₃ C ₂	230	0,005-3,0	100	[84]
Metal oksitler				
NaCrO ₂	112	2,0-3,6	50	[85]
Anataz TiO ₂	158	0-2,0	50	[86]
V ₂ O ₅	162	1,5-3,6	60	[87]
Na _{0,44} MnO ₂	82	2,0-3,8	8,3C	[88]
Metal sülfidler				
Fe ₃ S ₄	401	0,5-3,0	500	[89]
FeS/C	589,8	0,01-3,0	100	[90]
CoS-C	542	0,6-3,0	100	[91]
FeS ₂ @C	506	0,8-3,0	500	[92]
Organik malzemeler				
Polypyrrole (PPy)	135	1,5-4,0	50	[93]
Polyimides (Pis)	137,6	1,5-3,5	25	[93]

Bir diğerkarbonlu malzeme olan grafende sodyum iyon piller için umut verici anot malzemeleri olarak kullanılabilmektedir, fakat bunların hız performansı ve çevrim kararlılığı, güçlü π - π etkileşimlerinden dolayı grafen tabakalarının yeniden istiflenme doğası nedeniyle kısıtlanmaktadır. Liu ve arkadaşları gözenekli nanofiber karbon (G-C) içinde dağılmış karbonlu malzeme grafenin sodyum iyon piller için potansiyel hibrit anot malzemesi olduğunu raporlamışlardır. G-C anot, elektrolit etkileşimini kolaylaştıran, Na depolama için büyük alanlar sağlayan, grafenin yığılmasını kısıtlayan ve karbon nanofiberlerin kırılmasını engelleyen gözenekli karbon nanofiberlerin ve yüksek oranda pul pul dökülmüş grafen katmanların neden olduğu ikili etki nedeniyle yüksek kapasite ve döngü kararlılığı sergilemektedir. Çok daha yüksek akım yoğunluğu olan 10000 mA g^{-1} 'de 261,1 mAg $^{-1}$ 'lik yüksek kapasite ve 2,5 ila 0,01 V düşük voltaj aralığında 1000 döngüden sonra 2000 mA g^{-1} 'de 300,8 mAg $^{-1}$ (%91) deşarj kapasitesini koruyarak döngü kararlılığı sergilemektedir [94]. Yüksek spesifik yüzey alanlı karbon, sodyum iyon piller için umut verici anot malzemeleri olarak kullanılabilmektedir, ancak ester bazlı elektrolitlerdeki düşük başlangıç kolumbik verimlilikleri ve elektrokimyasal performansları uygulamalarını kısıtlamaktadır. Dolayısıyla bu sorunun azaltılması için uygun elektrolitin tasarlanması gerekmektedir.

Sodyum iyon piller için diğerkarbonlu malzemesi grubu olan metal oksitlerin temeli Alcantara ve arkadaşları tarafından NiCo₂O₄ spinel oksidi kullanarak tanıtılmıştır. Alcantara ve arkadaşları Na₂O ve metallerin sodyum ile tersinir bir dönüşüm reaksiyonunu tanımlamışlardır: NiCo₂O₄ + 8Na → Ni + 2Co + 4Na₂O [95]. Bu çalışmanın ardından birçok araştırma grubu, demir oksit (Fe₃O₄, Fe₂O₃) [96, 97], kobalt oksit (Co₃O₄) [98], kalay (di)oksit (SnO, SnO₂) [99, 100], bakır oksit (CuO) [101], molibden oksit (MoO₂) [102], nikel oksit (NiO, NiO/Ni) [103, 104] ve mangan oksit (Mn₃O₄) [103] gibi çeşitli geçiş metal oksitler üzerine çalışma yapmışlardır [105].

Sodyum iyon piller için gelecek vaat eden sodyum depolama malzemeleri olarak büyük ilgi gören bir diğerkarbonlu malzemesi grubu ise elektrokimyasal dönüşüm reaksiyonları ve geçiş metali oksitlerin kullanımı vasıtasıyla yüksek teorik kapasiteye sahip geçiş metal sülfürlerdir. M-S bağlarının daha zayıf olan yapısı Na⁺ iyonlarıyla dönüşüm reaksiyonları için uygundur. Geçiş metali sülfürleri, daha küçük hacim değişiklikleri nedeniyle gelişmiş mekanik kararlılık ve sodiasyon-desodiasyon süreci

sırasında Na_2S 'nin iyi tersine çevrilebilirliği nedeniyle yüksek başlangıç Coulomb verimliliği göstermektedirler. Bütün bu olumlu özellikleri nedeniyle kobalt sülfürler (CoS , CoS_2) [106, 107], molibden sülfürler (Mo_2S , MoS_2) [108, 109], demir sülfürler (FeS , FeS_2) [110, 111], kalay sülfürler (SnS , SnS_2) [112, 113], bakır sülfür (CuS) [114], manganez sülfür (MnS) [115], nikel sülfür (NiS) [116], titanyum sülfür (TiS_2) [117], tungsten sülfür (WS_2) [118] ve çinko sülfür (ZnS) [119] gibi yüksek kapasiteli anot malzemeleri olarak çeşitli metal sülfürler kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [105].

Karbonlu malzemeler ve titanyum bazlı oksit bileşikler gibi Na^+ ekleme malzemeleri, Na ile elektrokimyasal ekleme/çıkarma reaksiyonu sırasında nispeten küçük hacim genleşmeleri ile makul bir kapasite sağlayan Na depolama malzemeleri olarak başarıyla uygulanmaktadır. Ancak bu malzemeler, sahip oldukları yapısal kısıtlamalar nedeniyle sodyum iyon pillerin özgül enerji yoğunluğunu düşüren sınırlı kapasite kullanımına sahiptir ve bu durumun iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle alaşım malzemeleri de sodyum iyon piller için avantajlı anotlar olarak önerilebilmektedir çünkü nispeten düşük bir çalışma potansiyeli (1,0 V'un altında) ile ana yapıda çok sayıda sodyum iyonu depolayabilirler [120]. Tek atom başına Na ile yapılan çoklu reaksiyonlar, alaşımlama-dealaşımlama reaksiyonları sırasında yüksek spesifik kapasite üretmektedir [121]. Periyodik tablodaki 14. veya 15. grup elementlerindeki metaller (Sn, Bi), metaloidler (Si, Ge, As, Sb) ve çok atomlu ametal bileşikler (P), sodyum iyon piller için potansiyel anot malzemeleri olarak yaygın şekilde çalışılmaktadır. Bununla birlikte, ana malzemelere ve elektrokimyasal sodyumlama seviyelerine bağlı olarak, büyük Na^+ iyonu alaşımlama-dealaşımlama reaksiyonu sırasında büyük hacim değişikliklerine neden olmaktadır. Batarya ambalajının getirdiği kısıtlamalar altındaki bu tekrarlayan hacim değişiklikleri, aktif partiküllerde karmaşık mekanik gerilmelere yol açarak bataryanın zarar görmesine neden olmaktadır [122]. Bu nedenle yüksek performanslı sodyum anot malzemeleri için çeşitli stratejiler geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Organik bileşikler ise sodyum iyon piller için potansiyel anot malzemeleri olarak şimdiye kadar daha az ilgi görmüştür; bunun temel nedeni ise inorganik malzemelerin hem araştırma hem de ticari uygulamalardaki başarısıdır [123]. Fakat, ikincil bataryalarda, özellikle taşınabilir cihazlar için düşük üretim maliyetleri ve çevre dostu olma gibi yeni gereksinimler, inorganik elektrot malzemelerinin sınırına

ulaşmaktadır. Bu bakımdan organik bileşikler, kimyasal çeşitlilikleri, ayarlanabilir redoks özellikleri, hafiflikleri, mekanik esneklikleri ve uygun maliyetli yönleri de dahil olmak üzere birçok avantaja sahiptir ve bu sayede pillerde kullanım için geniş bir uygulama aralığı sunmaktadırlar [124]. Son zamanlarda, Zhao ve arkadaşları tarafından şarj edilebilir pillerde elektrot malzemesi olarak özel çerçevelere ve metal iyonlarına sahip oksokarbon tuzları tanıtılmıştır [125]. İnorganik bileşiklerin sodyum iyon piller için en önemli sorunlarından biri, Na^+ 'nın büyük iyon yarıçapı nedeniyle zayıf döngü kararlılığı göstermesidir [126]. Buna karşılık, organik karbonil materyallerin redoks reaksiyonu, yumuşak doğalarından dolayı alkali iyonların iyonik boyutundan daha az etkilenmektedir. Bu nedenle, konjuge karboksilatlar, imidler ve kinonlar ve Schiff baz grupları dahil olmak üzere başlıca organik karbonil bileşikler, sodyum iyon piller için umut verici alternatif anot malzemeleri olarak geniş çapta araştırılmaktadır [105].

2.2.2.3. Elektrolitler

Herhangi bir pil için mümkün olan enerji çıkışını belirleyen ve bu nedenle daha fazla dikkat çeken kullanılan aktif elektrot malzemeleri olsa da, elektrolitin de hücrede eşit derecede önemli rolleri bulunmaktadır. İyonik iletkenlik en önemli özelliklerinden birisidir. Bununla birlikte, iki elektrot arasına yerleştirilen ve genellikle gerçek performansı belirleyen arayüzler oluşturmak için her ikisiyle de etkileşime giren elektrolitin asıl özelliği kararlılığı veya metastabilitesidir. İdealde, sodyum iyon pil hücresinin çalışması sırasında elektrolitle ilgili hiçbir kimyasal reaksiyon veya değişiklik olmaması istenmektedir fakat bu zordur. Bu nedenle meta-stabil bir çözüm seçilirse, reaksiyonların mümkün olduğunca kontrollü ve öngörülebilir olması gerekmektedir [127].

Sodyum iyon pil elektroliti için gereken genel özelliklerden biri de kimyasal kararlılıktır. Yani hücrenin çalışması sırasında hem kendi içinde hem de kullanılan seperatörle, elektrotlarla, akım toplayıcılarla ve paketleme malzemeleriyle kimyasal reaksiyon göstermemelidir. Elektrokimyasal olarak da kararlı olmaları gerekmektedir. Bu sayede şarj-deşarj döngüleri sırasında, elektrolitler normal voltaj sınırları içinde oksidatif veya indirgeyici ayrışma reaksiyonlarına dayanabilecek ve ayrıca faydalı bir katı elektrolit arayüzüne (SEI) ayrışabileceklerdir. Elektrolitler termal olarak da kararlı olmalıdır. Dolayısıyla gazlaşma veya katılaşma olmadan geniş bir sıcaklık aralığında tutarlı performans gösterebileceklerdir. Kolay iyon

taşınımı ile hücre çalışmasını sürdürmek ve hücrenin kendi kendine deşarjını en aza indirmek için iyonik olarak iletken ve elektrolit olarak yalıtkan olmak da özelliklerden bir tanesidir. Bu işlevsel gerekliliklere ek olarak, tercih edilen sodyum iyon pil elektrolitinin bazı pratik kriterleri de karşılaması gerekmektedir. Düşük toksisiteye sahip olmalıdır, sürdürülebilir kimyasallara dayanmalıdır ve toplam maliyeti düşük olmalıdır [7, 128].

Uygun elektrolitler için, esas olarak hücre performanslarını etkileyebilen çözücüler ve tuzların ana parametrelerinin de dikkate alınması gerekmektedir. Tuzlar, çözücü içinde çözünabilirlik, oksidasyon ve indirgenmeye karşı kararlılık ve hücre bileşeniyle kimyasal kararlılık özelliklerine sahip olmalıdır. Çözücü ise yüksek dielektrik sabiti ile polar olmalı, iyonik hareketliliği geliştirmek için düşük viskozite sergilemeli, hücre çalışması sırasında katot ve anotun yüklü yüzeylerine karşı inert kalmalı ve geniş bir sıvı aralığına sahip olmalıdır (yani düşük erime noktası ve yüksek kaynama noktası) [105].

Sodyum iyon pil elektrolitleri genel olarak, organik çözücüler ve çözünmüş sodyum tuzlarının bir karışımından oluşmaktadır ve doğrusal/sıklık karbonatları, esterleri ve eterleri içermektedirler [128]. Sodyum iyon pillerde yaygın olarak kullanılan sodyum tuzları, lityum iyon pillerdeki lityum tuzlarına benzemektedir ve ortak olan anyonik bileşenler: perklorat (ClO_4), hekzaflorofosfat (PF_6), tetrafloroborat (BF_4) ve bis(triflorometan)sülfonimid (TFSI)'dir [127]. Genel olarak, literatürde bildirilen tipik elektrolit formülleri, propilen karbonat (PC), etilen karbonat (EC), dimetil karbonat (DMC), dietil karbonat (DEC) ve etilmetil karbonat (EMC) çözücü(ler)in birinde veya kombinasyonunda 1 M NaClO_4 veya NaPF_6 sodyum tuzu konsantrasyonundan oluşmaktadır [7].

2.2.2.4. Seperatörler

Anot ve katot elektrotları, kısa devreyi önlemek için fiziksel olarak hücre içinde elektronik olarak izole edilmektedir. Pratik hücre tasarımlarında anot ve katot elektrotlarını mekanik olarak ayırmak için bir seperatör malzeme kullanılmaktadır. Fakat elektrotlar elektrolit ile çevrelendiği için bu ayırıcının istenen iyonik iletkenliği korumak amacıyla elektrolite karşı geçirgen olması gerekmektedir [129]. Seperatörler şarj edilebilir pillerin performansı üzerinde büyük etkiye sahiptir. Bu nedenle şarj edilebilir piller için uygun seperatör seçerken dikkat edilmesi gereken bazı faktörler bulunmaktadır. Elektronik yalıtım, pozitif ve negatif elektrotlar

arasında mekanik izolasyon sağlamaktadır. Uygun gözenek boyutu ve gözeneklilik elektrik direncini düşürmekte ve iyonik iletkenliği artırmaktadır. Yüksek elektrolit korozyon direncine ve yüksek polar organik çözücülerde mükemmel kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa sahiptirler. Elektrolite karşı çok iyi derecede ıslanabilirliğe sahiptirler. Delinme mukavemeti, gerilme mukavemeti gibi iyi mekanik özelliklere sahiptirler ve ayrıca da mümkün olduğunca incedirler. Alan içinde sağlam kararlılık ve bütünlüğe sahiptirler ve böylece bataryanın çalışması sırasında deformasyon veya hasar meydana gelmemektedir. Üstün termal kararlılığa ve otomatik kapanmaya karşı korumaya sahiptirler ve son olarak büyük ölçekli endüstriyel üretim için düşük maliyete sahiptirler [130].

Lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılan polietilen ve polipropilen ayırıcılar, zayıf termal kararlılık ve sodyum iyon pillerin elektrolitine karşı yetersiz ıslanabilirlik nedeniyle sodyum iyon piller için çok uygun değildir. Sodyum iyon piller nispeten hızlı bir gelişme eğilimi göstermesine rağmen, sodyum iyon piller için seperatörler üzerine yapılan araştırmalar henüz emekleme aşamasındadır. Sodyum iyon piller için seperatörün sahip olması gereken bazı özellikler bulunmaktadır. Bu özelliklerden biri, büyük ölçekli enerji depolama taleplerini karşılamak için düşük maliyete sahip olmaları gerekliliğidir. Sodyum iyon pil elektrolitinin yüksek viskozitesi nedeniyle, ayırıcıların daha iyi kimyasal stabiliteye sahip olması ve iyi ıslanabilir olması gerekmektedir. Ayrıca lityum iyon pillere benzer şekilde, sodyum iyon pil ayırıcılarının termal kararlılık ve mekanik mukavemet gibi diğer güvenlik özelliklerine de şiddetle ihtiyaç duyulmaktadır [131].

Şu anda, sodyum iyon piller için seperatör araştırması esas olarak cam elyaf filtre kağıdı, organik polimer dokumasız kumaş ve poliolefin kompozit olarak gruplandırılmaktadır ve bunlardan cam elyaf bilimsel araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Cam elyaf filtre kağıdı, zengin gözenekli ağa, yüksek gözenekliliğe (%75), iyi elektrolit ıslanabilirliğine, termal stabiliteye, 500 °C'den daha yüksek bir erime noktasına ve mükemmel yangın direnci performansına sahiptir ve çok sayıda inorganik elyaftan (SiO_2 veya Al_2O_3) yapılmaktadır [132]. Cam elyaf seperatörün mekanik özelliklerinin çok zayıf olması ve gerilme mukavemetinin 1 MPa'dan az olması, seperatörün hasar görmesine ve büyük ölçekli bataryaların montajı ve sarımı sırasında güvenlik tehlikelerine neden olabilmektedir [133]. Ayrıca, seperatör akü malzeme maliyetinin yaklaşık %15-20'sini oluştururken, cam elyaf seperatör

nispeten pahalıdır ve yeterince kullanılmamaktadır [134]. Sonuç olarak, üstün mekanik mukavemete ve düşük maliyete sahip cam elyaf bazlı separatörlerin geliştirilmesi gerekmektedir [135].

2.3. NASICON Tipi Katot Malzemeler

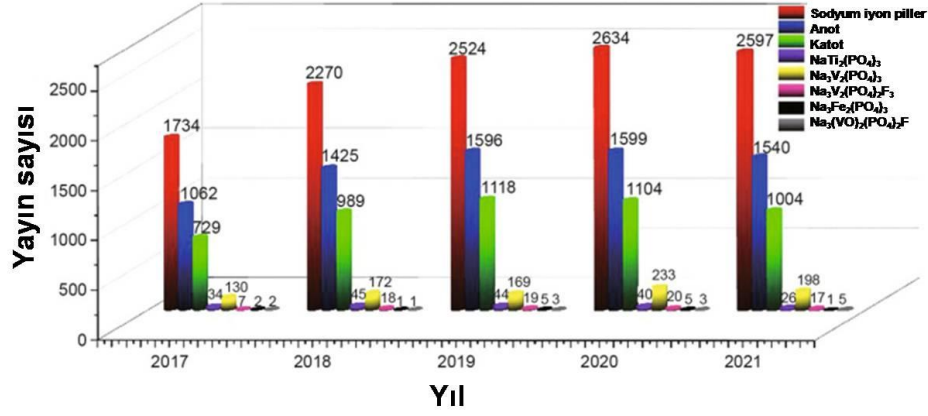
Sodyum iyon pillerin Na iyonunun büyük iyonik yarıçapı (1,02 Å) nedeniyle yavaş Na iyonu difüzyonuna sahip olması kullanımını sınırlandırmaktadır. Sodyum iyon pillerde ideal bir katot malzemesi mükemmel yapısal ve termal stabiliteye sahip olmalı ve minimum hacim değişikliği ile tersinir Na^+ iyon difüzyonuna izin vermelidir. Ayrıca katot malzemelerinin düşük maliyetli olması, doğada bol miktarda bulunması ve ölçeklenebilir yöntemlerle sentezlenebilir olması gerekmektedir. Bu nedenle, Na iyonu difüzyonu iyileştirilmiş yüksek performanslı katot materyalleri geliştirmek sodyum iyon pillerin ticarileştirilmesi için bir öncelik olarak düşünülmektedir. Son zamanlarda, sodyum iyonlarının difüze olabileceği büyük arayer boşlukları oluşturan çoğunlukla kovalent üç boyutlu yapıya sahip NASICON (Sodyum süperiyonik iletken) yapısında aktif fosfatlar ilgi çekmektedir [136].

Klasik bir polianyonik malzeme grubu olan NASICON tipi katotlar, yüksek Na-iyon iletkenlikleri, kararlı 3D çerçeveleri ve döngü sırasındaki küçük hacim değişiklikleri ile bilinmektedirler [137] ve $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ olarak temsil edilmektedirler (burada $x = 0-4$; $\text{M} = \text{V}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}$, vb.; $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{Si}, \text{As}$, vb.). NASICON tipi katotlar genellikle termal olarak kararlı bir rombohedral yapı (uzay grubu: $\text{R}\bar{3}\text{c}$) ve her MO_6 oktahedronunun köşeleri üç XO_4 tetrahedra ile paylaşmasıyla oluşan ve bol miktarda açık Na^+ difüzyon kanalı sağlayan $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]$ fener benzeri çerçevesini oluşturmaktadırlar. Oluşan bu fener benzeri yapı diğer altı fener benzeri yapı ile birleşerek büyük ara boşluklar oluşturmaktadır [138]. Kristal yapıda iki tür Na^+ iyonu bulunmaktadır: Na1 bölgeleri c eksenini boyunca altı kat koordinasyon (6b) göstermektedir ve Na2 bölgeleri b eksenini boyunca sekiz kat koordinasyona (18e) sahiptir [139]. Nispeten daha zayıf bağlanma enerjileri nedeniyle, Na2 bölgelerindeki Na^+ iyonları Na1 bölgelerindekilere göre daha kolay çıkarılmaktadır. Ayrıca, $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ yapısındaki hem M katyonu hem de X anyonu düzenlenebilmekte ve değiştirilebilmektedir. Böylece bu katot malzemelerinin yapısal mühendisliği için fırsatlar sunulmaktadır [140].

$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, sodyum iyon pillerde kullanılan NASICON yapılarından ve üç farklı fazdan (monoklinik α -fazı, β -fazı ve rombohedral) oluşmaktadır. β -fazı ve rombohedral faz sırasıyla 368 K ve 418 K'de tersinir faz geçişleriyle elde edilebilmektedir [141]. Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [142] monoklinik faz 1 C'deki ilk deşarjda 61 mAh g^{-1} kapasite sergilemiş ve hatta 500 döngüden sonra 57 mAh g^{-1} kapasite elde edilmiştir. Teorik kapasitesi olan 115 mAh g^{-1} ile karşılaştırıldığında, muhtemelen düşük iletkenliği nedeniyle pratik performansının büyük ölçüde sınırlı olduğu gözükmemektedir. Ayrıca, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 'e benzer şekilde, $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 'ün de Na^+ dağılımını destekleyebilecek bir yapıya sahip olduğu düşünülmektedir [143]. $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ normalde $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redoks çiftine karşılık gelen 2,5 V değerinde sadece bir çalışma düzeyi sergilemektedir. Reaksiyon mekanizması $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ içinde bir faz geçişi ve $\text{Na}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_5\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ içinde bir katı-çözelti reaksiyonundan oluşmaktadır [144].

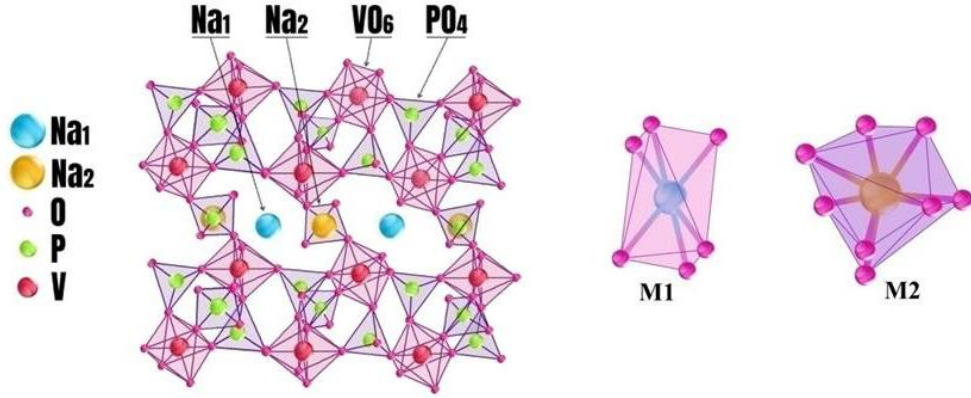
$\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ise krom bazlı NASICON tipi malzemelerdendir ve nispeten yüksek bir çalışma potansiyeline sahiptir. $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, 4,5 V'ta tersinir bir $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ redoks çifti göstermektedir. Yamada ve arkadaşları [145] rhombohedral $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ 'ün elektrokimyasal özelliklerini test etmiş ve 0,5 C'de sırasıyla 98 ve 78 mAh g^{-1} 'lik ilk şarj/deşarj kapasiteleri gösterdiğini ve bununla birlikte kapasite koruma açısından düşük performans sergilediğini tespit etmiştir. Şarjdan sonra malzemenin kararsızlığı [146] ve Cr^{4+} 'dan kaynaklanan kimyasal tepkime reaksiyonu döngü sırasında performansın hızla düşmesine neden olmaktadır. Bu sorunları optimize edebilmek için Ti ilaveli $\text{Na}_2\text{CrTi}(\text{PO}_4)_3$ üretilmiş ve 50 döngüden sonra %90 kapasite koruma oranına ulaştığı görülmüştür [147].

Titanyum bazlı triklinik ve P-1 uzay grubuna ait $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ NASICON yapısı ise $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ redoks çiftine dayalı olarak 133 mAh g^{-1} teorik kapasite sergilemektedir [148]. Kararlı yapıları, ucuz ve toksik olmayan doğaları [149] nedeniyle, titanyum bazlı bileşikler umut verici adaylar olarak kabul edilmektedir fakat, düşük iletkenlik, döngü sırasında kapasite kaybına ve düşük hız performansına yol açmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 'ün farklı yaklaşımlarla sentezine ve optimizasyona odaklanmıştır [17].



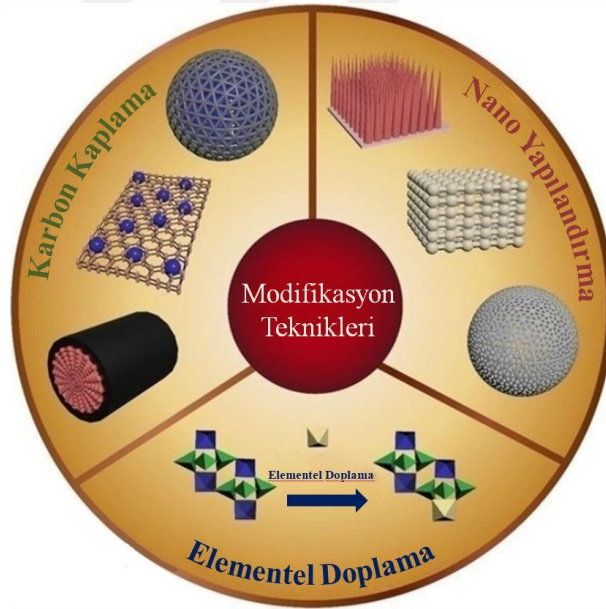
Şekil 2.4. Sodyum iyon piller, anot, katot ve farklı NASICON malzemeleri hakkındaki yayınların sayısının şematik gösterimi [55].

Na₃V₂(PO₄)₃ (NVP) NASICON tipi malzemelerin en temsili malzemelerinden biridir (Şekil 2.4). Chotard'ın çalışması -30 °C ile 225 °C arasında NVP'nin dört polimorfu olduğunu göstermektedir [150]. Dört polimorf arasında, yüksek sıcaklık fazının rombohedral kristalizasyonu R-3c uzay grubuna ait olan NVP basit hazırlanmakla birlikte (tek adımlı yöntem) tatmin edici performansa sahip olmasıyla dikkat çekmektedir. Kristalografi çalışmaları [V₂(PO₄)₃]_∞ birimlerinin c eksenı boyunca bağlandığını ve PO₄ tetrahedralarının a eksenı boyunca bağlanarak [V₂(PO₄)₃]³⁻ zincirleri ile çerçeve yapısının oluştuğunu göstermektedir [151, 152]. Na₃V₂(PO₄)₃'ün kristal yapısı, her bir köşesini VO₆ oktahedrasıyla paylaşan üç PO₄ tetrahedra ve ara yerlerinin M1 (oktahedral bölgeler) ve M2 (dört yüzlü bölgeler) bölgelerini işgal eden Na iyonları ile karakterize edilmektedir (Şekil 2.5) [153]. Farklı oksijen ortamlarına bağlı olarak iki bağımsız Na bölgesi bulunmaktadır [154]. Na (2) bölgesindeki iki Na iyonu tamamen eklenebilir veya çıkarılabilirken, Na (1) bölgesindeki diğer Na iyonu elektrokimyasal reaksiyon boyunca hareketsiz kalmaktadır [155]. Bununla birlikte, (PO₄)³⁻'ün güçlü kovalent bağları, iki sodyumiyonu çıkarılmış olsa bile NVP'yi çerçevenin bozulmasından korumaktadır [156].



Şekil 2.5. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 'ün birim hücre yapısı.

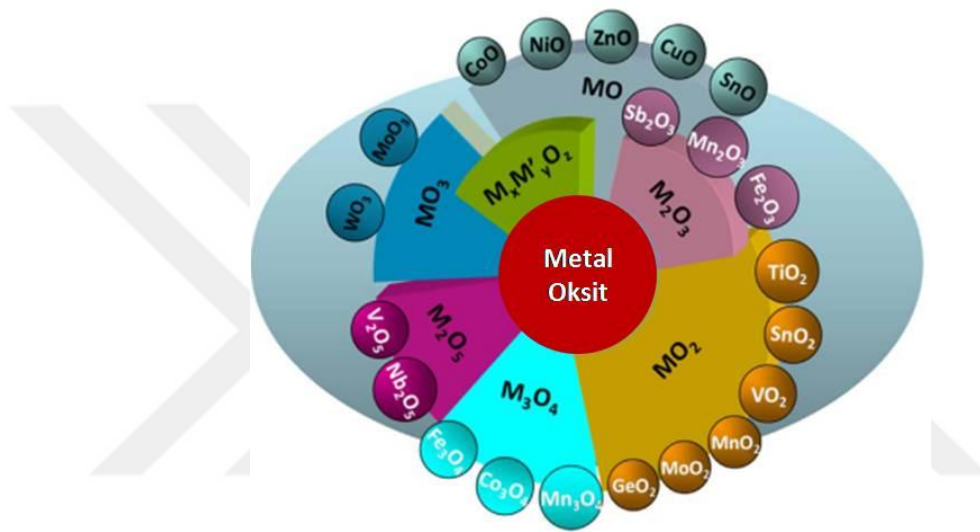
NVP gelecek vaat eden katotlardan biridir fakat elektronik iletkenliğinin düşük olması önemli bir dezavantajdır. Bu nedenle düşük şarj-deşarj hızlarında bile teorik kapasitesine tam olarak ulaşamamaktadır. Bu sorunları çözmek için karbon kaplama, nano boyutlandırma ve farklı elementlerle katkılama gibi çok sayıda modifikasyon yöntemi kullanılmaktadır (Şekil 2.6) [55, 157]. Katot elektrotlarının elektriksel iletkenliğini arttırmada en etkili yöntemin karbon kaplama olduğu rapor edilmiştir [158]. Ancak bu belli bir dereceye kadar etkilidir [159].



Şekil 2.6. Sodyum süperiyonik iletken malzemelerin elektriksel iletkenliğini ve elektrokimyasal performansını iyileştirmeye yönelik modifikasyon tekniklerinin şematik gösterimi [55].

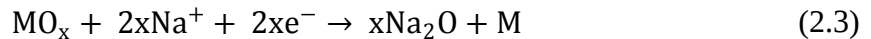
2.4. Metal Oksit Anot Malzemeleri

Son zamanlarda, birçok metal oksit malzemesi, Na-iyon pillerde anot olarak kullanılması için incelenmektedir (Şekil 2.7). Metal oksitler, araya ekleme veya tersinir dönüşüm kimya süreçlerini kullanarak Na^+ iyonlarını depolama kapasitesine sahiptir. Tersinir reaksiyonlarda kullanılan metal oksitler (MOx), sodiasyon/desodiasyon mekanizmalarına dayalı olarak iki türe ayrılabilir. İlk reaksiyon türünde, MOx içindeki “M” elementi, Fe, Cu, Ni veya Co gibi elektrokimyasal olarak inert bir elementtir [160-163] .



Şekil 2.7. Sodyum iyon pillerdeki metal oksit bazlı anotlar için genel sınıflandırma [12].

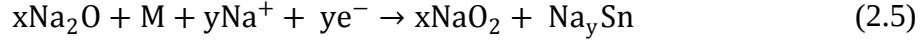
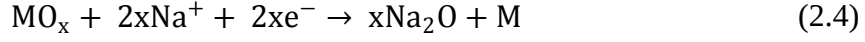
Bu oksitlerin sodiasyon ve desodiasyon süreçleri, denklem 2.3'de gösterildiği gibi bir dönüşüm reaksiyonu yoluyla gerçekleşir [164, 165].



İkinci reaksiyon türünde, MO_x içindeki “M” elementi Sn veya Sb gibi elektrokimyasal olarak aktif elementlerdir [166, 167]. Bu oksitlerin sodiasyon/desodiasyon süreçleri, denklem 2.4 ve 2.5'de verildiği gibi bir dönüşüm reaksiyonu ve daha fazla alaşım reaksiyonu aracılığıyla gerçekleşir. Denklem 2.4'ün tersinirliği ve sodiasyon sırasında NazMO_x gibi ara fazların oluşumu, seçilen aktif elementlere bağlıdır.

Elektrokimyasal olarak inert metal elementler içeren çoğu metal oksitler, yüksek teorik kapasitelerine rağmen, (örneğin, Fe_2O_3 , CuO , CoO , MoO_3 , NiCo_2O_4 için

sırasıyla 1007, 674, 715, 1117, 890 mAh/g gibi) düşük iç iletkenlik ve hacimsel genleşme sebebiyle genellikle 400 mAh/g'den daha düşük tersinir kapasiteler sunmaktadır [164, 165]

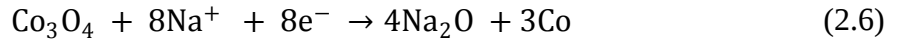


Demir oksitler, α -Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ gibi, bol miktarda bulunmaları, toksik olmamaları ve düşük maliyetleri nedeniyle pil hücrelerinde anot malzemesi olarak kullanılmak üzere cazip adaylar olarak kabul edilmektedir. Yapılan bir araştırmada nano yapıdaki γ -Fe₂O₃ ve α -Fe₂O₃, malzemelerinin 60 döngü boyunca istikrarlı bir performans sağlayarak yaklaşık 300 mAh/g tersinir kapasite elde sunabilmiş, ancak, voltaj profili içinde 1 V'nin üzerinde yüksek bir kutuplaşma göstermiştir [160]. Kirkendall etkisine dayalı bir yöntem kullanılarak elde edilen nanoboyuttaki boşluklulara sahip γ -Fe₂O₃ parçacıkları, sodyum iyon pilleri için test edilmiş ve 1-4 V aralığında yaklaşık 140 mAh/g kapasite sağlamıştır [161]. Fe₂O₃'ün tersinir kapasitesi sodyum iyon pilleri ve lityum iyon pilleri için karşılaştırılmış ve bu değerlerin sırasıyla 400 mAh/g ve 900 mAh/g olduğu görülmüştür [168].

Park ve Myung, hem lityum iyon hem de sodyum iyon piller için için CNT'ler üzerine dağılmış karbon kaplı Fe₃O₄ malzemesi üzerine yaptıkları çalışmada, malzemenin sodyum iyon pil kullanımında 2.4 A/g akım değerinde 196 mAh/g'lık bir performans sergilediğini ortaya koymuşlardır. Zhou ve arkadaşları, rekombinant elastin benzeri polipeptitler (heksahistidin içeren) kullanarak hazırlanan karbon küreler içine gömülmüş Fe₃O₄ ve Co₃O₄ nanokristaller geliştirmişlerdir. Yaklaşık 5 nm çapındaki aktif malzeme tanecikleri, karbon matrisi içinde homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Bu özgün yapı, 0.5 A/g değerlerinde 100 döngü sonrasında 309 mAh/g gibi umut vaadeden bir sodyum depolama kapasitesi sergilemiştir [169].

Kobalt oksitler CoO ve Co₃O₄, gelişmiş redoks özellikleri nedeniyle potansiyel elektrot aktif malzemeleri olarak büyük ilgi çekmektedir. Passerini ve meslektaşları, Co₃O₄'ün in situ karbotermal indirgeme yöntemini kullanarak ürettikleri CoO-Co-C nanokompozit yapısını incelemişlerdir. Bu kompozit yapının, saf Co₃O₄ nanoparçacıklarına kıyasla uzun vadeli döngü stabilitesinin ve elektrokimyasal verimliliğinin daha iyi olduğu görülmüştür. İn situ X-ışını difraksiyonu (XRD)

analizi kullanılarak, metalik kobaltın kompozit içerisinde elektrokimyasal olarak etkin olmadığı, elde edilen belirli kapasitenin çoğunlukla yapının içerisinde bulunan CoO'dan kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır. Araştırmacılar, metalik kobaltın kompozit elektrodunun elektronik iletkenliğini artırdığını ancak ne yazık ki elektrolitin bozunmasını katalitik olarak tetiklediği için uzun vadeli döngü performansı üzerinde olumsuz etkiler yarattığını bildirmişlerdir [170]. CoO açısından gelecek vaadeden bu gibi çalışmalara rağmen, Co₃O₄, belirgin derecede daha yüksek teorik kapasiteye sahip olması (890 mAh/g) ve daha kolay hazırlanabilir olması nedeniyle çok daha kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Archer ve çalışma arkadaşları, çalışmalarında elektriksel iletken grafen içine gömülü Co₃O₄ nanopartikül (30-40 nm) bileşiminin basit bir yöntemle üretimini rapor etmişlerdir. Lityum iyon için anot aktif malzeme olarak test edildiğinde, Co₃O₄/grafen elektrodu, 30 döngü sonrasında 935 mAh/g'lik tersinir kapasite, dikkate değer döngü stabilitesi ve iyi hız performansı sergilemiştir [171]. Kobalt oksitlerinin sodyum iyon pillerindeki tersinir kapasiteleri, teorik kapasitelerinden ve lityum iyon pillerindeki kapasitelerden çok daha düşüktür. Rahman ve diğerleri, Ex situ XRD ve döngüsel voltametri deneylerini kullanarak, Co₃O₄'ün sodyum ile dönüşüm reaksiyonu mekanizmasının denklem 2.6'daki gibi olabileceğini önermişlerdir [172];



XRD analizine göre, 1. ve 20. döngüden sonra, dönüşüm reaksiyonu ilk lityasyonda 0.01 V'a tamamlanmamış, ancak döngülerle birlikte ilerlemiştir. Bununla birlikte, kapasite 50 döngü sonrasında yaklaşık %86 ile 447 mAh/g seviyesinde devam etmiştir.

Kobalt oksitler, dönüşüm reaksiyonunun verimliliği ile belirli kapasitelerde öne çıkan en gelişmiş dönüşüm tipi elektrot malzemeleri olabilir. Bununla birlikte, büyük miktarda kobalt kullanımı, maliyet, ve toksisite sorunları gibi etkenler bu malzemenin ticari hücrelerde mantıklı bir uygulamasını neredeyse imkansız kılar. Ayrıca, demir oksitlerde olduğu gibi, başlıca engel hala büyük gerilim histeresi ve geniş uygulama potansiyeli aralığıdır. Ancak kobalt oksitler üzerine yayınlanan geniş çalışmalar, bu malzemenin, hücre mekanizmalarını daha iyi anlamak için uygun bir model bileşiği olarak kullanılabileceğini işaret etmektedir [173].

Manganaz oksitler (MnO , Mn_3O_4 , MnO_2) diğer geçiş metal oksitlerine kıyasla, yer bol bulunması, düşük redoks potansiyeli, nispeten düşük polarizasyonu, yüksek teorik kapasitesi ve evre dostu olmaları nedeniyle cazip bir anot malzemesidir. Bununla birlikte, manganez oksitler olumsuz özelliklerinden bir tanesi, dönüşüm reaksiyonu sırasında büyük hacim değişikliklerine uğramasıdır. Ayrıca elektronik iletkenlikleri de düşüktür. Bu nedenlerden ötürü elektrokimyasal performansları nispeten düşüktür. Manganez oksit tabanlı elektrotların mekanik dayanıklılığını ve elektronik iletkenliğini artırmak, pil hücrelerinde kullanılabilmesi için esastır [173].

Gözenekli bir yapıya sahip olacak şekilde hazırlanan MnO/CNT kompozit yapısı lityum iyon taşıyıcı olarak kullanıldığında, 0,5 A/g hızında 300 döngü sonrasında 830 mAh/g'yi aşan bir kapasiteyi korumuştur. Ancak, malzeme sodyum iyon piller için aynı performansı sergilememiş, 0,1 A/g hızında 200 döngü sonrasında sadece 123 mAh/g potansiyel ortaya koymuştur. Li ve arkadaşları, hidrotermal bir yöntemle karbon kağıt üzerine büyütölmüş tüy benzeri MnO_2 için yaptıkları çalışmada malzemeyi sodyum iyon piller için negatif aktif malzeme olarak kullanmışlardır. 0.1 A/g hızında 400 döngü sonrasında MnO_2 için oldukça yüksek sayılabilecek 300 mAh/g'lık geri dönüşebilir bir kapasite sağladıklarını rapor etmişlerdir [174]. Peng ve meslektaşları, sodyum iyon piller için anot aktif malzeme olarak ultra ince 4 nm'lik MnO nanopartiküllerini azot doplu CNT'ler ($NDCT@MnO$) üzerinde sentezlemiş ve elde edilen nanokompozit yapının ve Na-depolama davranışının, karbonizasyon sıcaklığından büyük ölçüde etkilendiğini tespit etmişlerdir. Bu yapı yüksek hız kapasitesi ve uzun vadeli döngü performansı sağlamıştır. $NDCT@MnO$ yapısının 0,1 A/g hızında tersinir kapasitesi 709 mAh/g ve 0,2 A/g hızında ise 250 döngü sonrasında 536 mAh/g olmuştur. Oluşturulan yapı 5 A/g gibi daha yüksek akımlarda 3000 döngü sonrasında 273 mAh/g'lık kapasiteyi korumuştur [175].

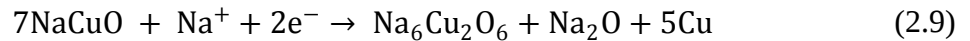
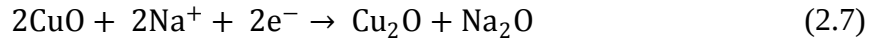
Manganez oksitlerin yaygın sorunları (gerilim histeresi, sınırlı döngü ömrü vb.) ve bu tür malzemelerin nispeten düşük elektronik iletkenliği aşılabılırsa, yüksek bollukları, düşük maliyetleri, evre dostu ve biyo-uyumlulukları sayesinde ticari uygulamalar için mükemmel bir seçenek olabilir. Ayrıca, manganez oksit, dar bir gerilim aralığında en düşük de/lityasyon/sodiasyon potansiyeli sergiler, bu da enerji yoğunluğunu artırır ve tam hücre seviyesinde kararlı çıkış gerilimlerini teşvik eder. Ancak, özellikle sodyum pil uygulamaları için kapasite koruması hala yetersiz ve döngü ömrü oldukça sınırlı olduğundan, bu malzemelerin detaylı reaksiyon

mekanizması ve altta yatan termodinamik ve kinetik süreçlerin açıklığa kavuşturulması gerekmektedir [173].

Bakır oksitler, Cu_2O ve CuO , çevre dostu olmaları ve sırasıyla 375 ve 674 mAh/g'lık tersinir teorik kapasiteleri nedeniyle umut vadeden dönüşüm tipi anot malzemeleridir.

Ticari bakır folyolar kullanılarak asit aşındırma yöntemi ile sentezlenen esnek ve gözenekli CuO nanoçubuk dizilerinin (CNAs), bağlayıcı içermeyen anotlar olarak kullanıldığı bir sodyum iyon pil uygulamasında 0,2 A/g akım yoğunluğunda 450 döngü sonrasında 291 mAh/g'lık kapasite elde edilmiştir [162]. Wang ve arkadaşları, boşluklu CuO nanotelleri sodyum iyon pil uygulaması için anot olarak kullandıkları çalışmalarında malzemenin ilk çevrim sodiasyon kapasitesinin 50 mA/g'de, 640 mAh/g olarak gerçekleştiğini ve 50 döngü sonrasında kapasitenin 303 mAh/g seviyesinde olduğunu bildirmişlerdir. Yapılan ex situ karakterizasyona dayanarak, yazarlar sodiasyon sırasında Na^+ iyonlarının CuO 'ya geçerek Cu_2O ve Na_2O 'yu oluşturduğunu önermişlerdir. Önermeye göre ikinci aşamada Cu_2O , Na_2O matrisine gömülü Cu nanoparçacıklarını oluşturmak üzere parçalanır. Desodiasyon süreci sırasında Cu nanoparçacıkları önce Cu_2O oluşturmak için oksitlenir ve ardından CuO 'ya geri dönüşürler [176].

Ancak bir başka araştırma grubundan Liu ve arkadaşları, CuO nanotellerin sodiasyon sırasındaki morfoloji ve faz dönüşümünün kinetik değişiminin oldukça farklı olduğunu düşünmektedirler. Araştırmacıların çalışmalarında yapılan in situ TEM analizine göre, CuO 'nun son sodiasyon ürünlerinin denklem 2.7, 2.8 ve 2.9'daki reaksiyonlara göre $\text{Na}_6\text{Cu}_2\text{O}_6$, Na_2O ve Cu şeklinde olduğu belirtilmiştir [177].



Bakır oksitler tıpkı demir veya mangan oksitler gibi karakteristik olarak toksisite barındırmaz ve kolaylıkla sentezlenebilirler. Ancak, maliyeti daha yüksektir. Ayrıca, metalik bakırın yüksek elektronik iletkenliği yanında, ilgili oksitler esasen yalıtkandır. Bu sorunun üstesinden gelmek maksadıyla, araştırmacılar karbon

nanotüpleri (CNT'ler) veya grafen gibi ikincil fazları kullanmışlar, nanoçubuklar, nanoteller veya nanoboşluklu yapılar geliştirmişlerdir. Ancak, nanoboşluklu yapılar genellikle düşük hacimli enerji yoğunluklarına neden olur ve gerekli sentez prosedürleri genellikle karmaşıktır. Bu nedenle maliyetlidir. Ayrıca, bakır oksit anotların döngü ömrü ve kapasite tutma performansı geliştirmeye açıktır. Bu geliştirmeler, lityum-iyon pil anot uygulamaları için de geçerlidir. Hız kabiliyetini ve döngü performansını artırmak için etkili stratejilerin geliştirilmesi gerekmektedir [173].

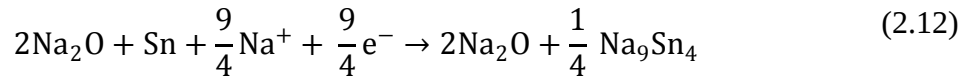
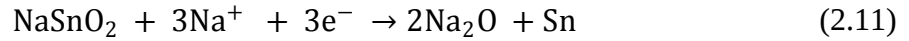
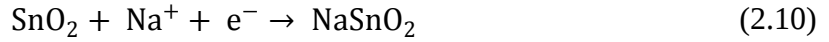
Dönüşüm reaksiyonlarına dayanan çeşitli metalik oksitler arasında, Sn tabanlı oksitler, nispeten yüksek ilk deşarj kapasitesi (1378 mAh/g), ve teorik kapasitesi, (665 düşük mAh/g) düşük maliyeti, kolay ulaşılabilirliği, basit sentezi ve güvenli oluşu nedeniyle en fazla ilgi çekenlerden biridir. SnO₂'nin temel sorunu, Sn'den Na₁₅Sn₄'e kadar olan alaşımlama sürecinde meydana gelen yaklaşık 520 %'lik hacim değişikliği ve döngüler sırasında Sn partiküllerinin bir araya gelmesidir [178-181]. Bu temel problemlerin çözülebilmesi için çeşitli yöntemler denenmektedir. Bu yöntemler arasında araştırmalara en çok konu olanları Sn'nin yüzey morfolojisini değiştirmek ve karbon esaslı malzemelerin Sn ile birlikte kullanılmasına dayanmaktadır [99, 182-184].

Şimdiye kadar, çeşitli morfolojilere sahip nano yapıdaki SnO₂ anot malzemeleri geliştirilmiştir, bu morfolojiler arasında nanolevha, nanoçubuk, nanotel, nanotüp ve 3D boşluklu nano yapılar [185-189] bulunmaktadır. Elektrokimyasal sonuçlar, SnO₂'nin morfolojisinin lityum/sodyum depolama performansında önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Nanotel, nanotüp ve nanoçubuk gibi 1D yapılar, şarj/deşarj süreci sırasında büyük hacim değişimlerini azaltabilir [190, 191]. Ne yazık ki, saf 1D SnO₂ yapısı genellikle aglomere olma eğilimindedir, bu da özgül kapasitesini büyük ölçüde sınırlar. Yapılan bir çalışmada 1D SnO₂ malzemesini karbon alt tabakadan oluşan yüzey üzerine dağıtmanın bu sorunla başa çıkmak için etkili bir strateji olabileceği belirtilmiştir. Zhao ve iş arkadaşları, yaptıkları çalışmada 441 mAh/g tersinir kapasiteye ve iyi bir çevrim performansına sahip amorf karbon nanotüp kompoziti ile kaplanmış 1D SnO₂ nanotellerini bildirmişlerdir [192].

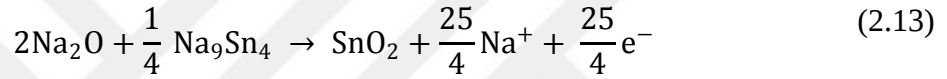
Wang ve meslektaşları, hidrotermal bir yöntemle elde edilen yaklaşık 60 nm boyutlu oktahedral SnO₂ nanoparçacıklarının, istikrarlı bir performans sergileyerek yaklaşık 500 mAh/g tersinir kapasiteye sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu artırılmış döngü

performansının, Sn'nin döngü sırasında agregasyonunun Na₂O matrisi tarafından engellenmesiyle ilişkilendirmişlerdir. Ex-situ geçiş elektron mikroskobu (TEM) analizleri kullanılarak SnO₂'nin sodiasyon/desiodasyon mekanizmasının aşağıda verilen denklemleri 2.10–2.13 takip ettiği raporlanmıştır [193].

Sodiasyon;



Desodiasyon;



Elektrokimyasal performansı iyileştirmeyi amaçlayan çeşitli çalışmalarda karbon kaplı ve grafen ile dekore edilmiş SnO₂ kullanılmıştır. Bu çalışmalarda saf SnO₂'ye kıyasla, SnO₂/grafen kompozit yapısı, tersinir kapasite veya hız kabiliyeti açısından gelişmiş elektrokimyasal performans sergilemiştir. Bu durum, grafenin üstün elektriksel karakteristiği, kimyasal kararlılığı ve yüksek özgül yüzey alanı (2630 m²/g) ile ilişkilendirilebilir [182-184]. Benzer bir çalışmada 2D grafen levhasının SnO₂ partiküllerinin genişlemesini ve büzülmesini sınırlayabileceği gösterilmiştir [194].

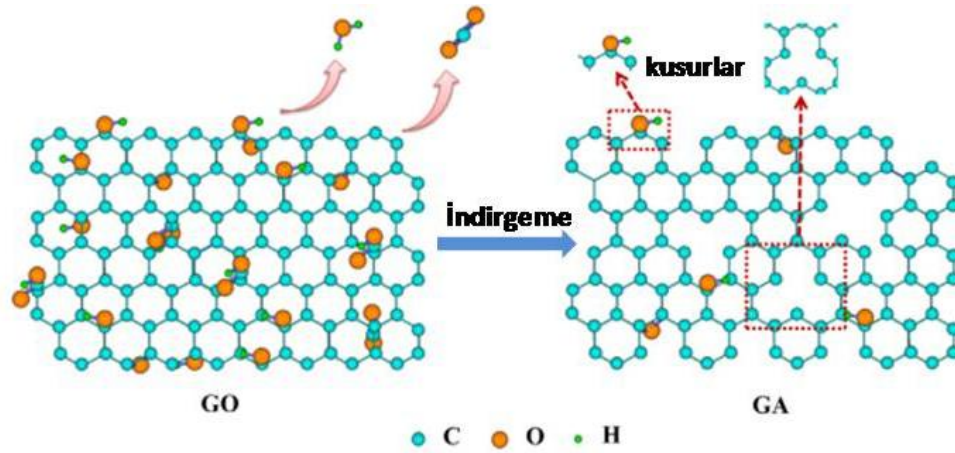
İndirgenmiş grafen oksit (rGO), yüksek yüzey alanına sahip olması sayesinde, pil tasarımları için elektron taşınımını daha etkin şekilde yapabilecek çekici bir karbon bazlı malzeme haline gelmiştir. Son zamanlarda, Sn'nin rGO ve grafen üzerine yüklenmesi ile, sodyum iyon piller için anot olarak kullanımı araştırmalara konu olmuştur. Bu gözenekli yapının, homojen Sn dağılımını ve Sn'nin hacim değişikliklerini önleyebilecek potansiyelde olduğu görülmüştür[164].

2.5. Grafen Aerojel

Grafen, olağanüstü elektriksel iletkenliği, yüksek yüzey alanı ve dikkat çekici elektriksel ve mekanik esnekliği nedeniyle sodyum iyonu pilleri için en çekici negatif elektrot olarak kullanılmaktadır [195].

Bununla birlikte, çoğu durumda, 2 boyutlu grafen nano tabakalar, tabakalar arası van der Waals etkileşimlerinden dolayı kurutma işlemi sırasında yeniden istiflenme eğilimindedir. Bu durum, erişilebilir yüzey alanının azalmasına ve elektrotların yüksek hız performansını sınırlayan en önemli sorunlardan biri olan yetersiz elektron ve iyon taşınmasına neden olmaktadır. Bu nedenle 3 boyutlu yapılar üretilerek grafen bazlı elektrot malzemelerinin performansını yüksek oranda iyileştirmek için çalışmalar yapılmıştır [196]. Özellikle, üç boyutlu (3B) yapılandırılmış grafen, serbest ve hızlı bir şekilde sodyum iyonunun araya eklenmesine/ayrılmasını izin vermesinin yanı sıra çok miktarda depolanmış şarj gereksinimini de sağlamaktadır. Ayrıca, serbest (duran) anot malzemesi olarak görev yapan 3B grafen ağı, elektrot malzemesi ile akım toplayıcı arasındaki elektrik teması kaybını ortadan kaldırarak iyi elektron taşınmasını sağlar [195, 197].

Grafen levhalar, katalizör desteği, enerji depolama ve çevre temizliği gibi alanlarda özel uygulamalar için hafif ve üç boyutlu (3B) gözenekli yapılara inşa edilebilir. 3B grafen aerojellerinin (GA) oluşturulması, tek tek tabakaların yeniden istiflenmesini ve yüksek iletkenlik ve geniş spesifik yüzey alanı gibi grafen tabakalarının kendine özgü özelliklerini korumakla kalmaz, aynı zamanda 3B ultra hafif yoğunluklu ve yüksek gözenekliliği sahip yapı oluşturur. 3B grafen malzemelerin üretilmesi için kendiliğinden kurulma, model destekli hazırlama ve kimyasal buhar biriktirme gibi birçok yöntem kullanılmıştır. Bu yaklaşımlar içinde prekürsör olarak GO in kullanıldığı kendiliğinden kurulma yöntemi en yaygın kullanılanıdır. İlk olarak, 3B grafen hidrojenleri hidrotermal işlem veya kimyasal indirgeme yöntemiyle üretilir; bu sırada GO, termal işleme veya NaHSO_3 , Na_2S , hidroiodik asit, hidrazin, hidrokinon ve C Vitamini gibi kimyasal indirgeme ajanları ile grafene dönüştürülür. Daha sonra, GA'lar dondurularak kurutma veya grafen hidrojenlerinin süper kritik akışkanla kurutulmasıyla elde edilebilir. Dondurularak kurutma yaklaşımı ile hazırlandığında, gözenek boyutu ve GA'ların oryantasyonu içeren gözenekli mikro yapılar, donma sıcaklığı ve donma hızı dahil olmak üzere koşullar değiştirilerek kontrol edilebilir [198]. Şekil 2.8 GO yapılarının GA'e dönüştüğünde yapıdaki değişimi temsili olarak göstermektedir.



Şekil 2.8. Kusurlu GA oluşumunu gösteren şematik çizim [199].

Aktif karbon, karbon nanofiber, karbon nanotüp, grafen vb. gibi karbon bazlı malzemeler yaygın olarak anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında grafen, geniş yüzey alanı, çözelti işlenebilirliği, yüksek elektrik iletkenliği, mükemmel mekanik özellikler ve üstün elektrokimyasal stabilite gibi olağanüstü özellikleri nedeniyle göze çarpmaktadır. Bununla birlikte, işlem sırasında grafen nano tabakalarının agregasyonundan dolayı normal olarak önemli bir yüzey alanı kaybı gözlenmektedir, bu da spesifik kapasitansı önemli ölçüde sınırlayan elektrokimyasal olarak aktif alanın azalmasına neden olmaktadır. Grafen nano tabakalarını bu nano tabakaların agregasyonunu etkin bir şekilde engelleyebilen kararlı bir 3B ağ olan grafen aerogeli olarak (GA) üretmek olası bir yaklaşımdır. GA elektrotunun açık 3B ağ yapısı maksimum aktif yüzey alanı sağlarken, bal peteği yapısı (10 mm gözenek çapı) etkili elektrolit iyon taşınmasını kolaylaştırır. Oksidasyon-indirgeme işleminin, kusur bölgesi oluşumundan dolayı bozulmamış grafene göre elektrik iletkenliğini düşürmesi önemli bir sınırlamadır. Bu nedenle, elektriği iletkenliği arttırılmış bir GA imal etmek avantajlıdır. GA 'ın metal nanopartiküller ile işlevselleştirilmesi metal nanopartiküller elektrik engelleyici kusur bölgelerine karşı tercihen demirlendiğinden katı elektrik iletkenliğini artırmakta ve kompozitin iş fonksiyonunu düşürmektedir [200].

Son yıllarda grafen aerogelin katkılı olarak üretilmesi ve bu şekilde elektrokimyasal performansının artırılması için çalışmalar yapılmaktadır. Xiuqiang ve arkadaşları sodyum iyon piller için anot malzemeleri olarak gözenekli bir yapıya sahip 3B SnO_2 /grafen aerojellerini sentezlemişlerdir. SnO_2 /grafen aerojelleri, grafen oksit kolloidlerin Sn^{4+} aracılı jelasyonu ve ardından hidrotermal olarak desteklenmiş

kendiliğinden kurulma yöntemi ile başarıyla hazırlanmıştır. Eşsiz 3B mimarisi, makro-meso boyutlu hiyerarşik gözeneklere sahip çapraz bağlanmış 3B iletken grafen ağlarının oluşturulduğu ve SnO₂ nano parçacıklarının aynı anda grafen yüzeyine düzgün bir şekilde dağıldığı bir in situ işlemi ile hazırlanmıştır. Böyle bir 3B işlevsel yapı yalnızca elektrot-elektrolit etkileşimini kolaylaştırmakla kalmamış, aynı zamanda grafen ağları içinde verimli bir elektron yolu sağlamıştır. Sodyum iyon pillerde anot malzemeleri olarak uygulandığında, hazırlandığı gibi SnO₂ / grafen aerojerinin, yüksek geri dönüşümlü kapasite, SnO₂ ile karşılaştırıldığında daha iyi çevrim performansı ve ümit verici yüksek hız kabiliyeti sergilediği görülmüştür [196].

Li ve arkadaşları SnO₂ grafen aerojellerini Hummers metodu ile elde ettikleri GO'ten üretmişlerdir. Sulu GO çözeltisine hızlı karıştırma altında SnCl₄ ve propilen oksit ilave etmişler ve daha sonra Sn(OH)₄/SnO₂ jelinin oluşması için 24 saat karışımı bekletmişlerdir. 70 ° C'de 2 saat propilen oksiti buharlaştırdıktan sonra GO in jelleşmesi için 180 ° C'de 12 saat otoklavda hidrotermal işleme tabi tutmuşlardır. Hazırlanan Sn(OH)₄/SnO₂/GO hidrojel, önce suyu değiştirmek üzere üç gün boyunca büyük miktarda izopropanol içinde bekletilmiş ve sonra süper kritik olarak CO₂ ile kurutulmuştur. Süper kritik olarak kurutulmuş Sn(OH)₄/SnO₂/GO hidrojel, 4 saat argonda 500 ° C'ye ısıtılmıştır [201].

Lakshmi ve arkadaşları saf antimon oksiklorür (Sb₄O₅Cl₂) mikro yapılarının sentezlemiş ve sodyum ve lityum iyon piller için yeni ve potansiyel anotlar olarak elektrokimyasal özellikleri üzerine çalışmışlardır. Ayrıca, grafen aerojel matrisi (Sb₄O₅Cl₂-GA) üzerinde düzgün bir şekilde tutturulmuş Sb₄O₅Cl₂ mikro yapıları ile bir grafen aerojel kompoziti hazırlamışlardır. Bu grafen aerojel kompozit çevrim süresince Sb₄O₅Cl₂'nin yapısal değişimini azaltmak için daha iyi yük transferini ve etkili tamponlamayı kolaylaştıran birbirine bağlı ağlar oluşturmuştur. Sonuç olarak, Sb₄O₅Cl₂-GA elektrotunun çok daha iyi döngüsel kararlılık ve yüksek oran kabiliyetine sahip mükemmel elektrokimyasal özellikler gösterdiğini ve böylece oksiklorür/grafen kompozitin hem lityum hem de sodyum iyon piller için potansiyel bir anot malzemesi olarak kullanılabileceğini tespit etmişlerdir [202].

Sn₄P₃, Sn'den yüksek elektriksel iletkenlik ve P'den yüksek spesifik kapasite kombinasyonu nedeniyle sodyum iyon pilleri için umut vaat eden anot malzemelerinden biri olarak görülmektedir. Pan ve arkadaşları SnO₂-GA

kompozitinden hızlı bir düşük sıcaklıkta fosfatlama reaksiyonu ile Sn_4P_3 /grafen aerogel (Sn_4P_3 -GA) kompozit malzemesini hazırlanmışlardır. Üretilen Sn_4P_3 -GA kompozit yapısal ve morfolojik olarak incelendiğinde Sn_4P_3 nano partiküllerinin 3B GA yüzeyine üniform ve sıkı bir şekilde gömüldüğü görülmüştür. Deney sonuçları Sn_4P_3 -GA anot malzemesinin yüksek deşarj kapasitesi ve iyi çevrim kararlılığı sağladığını göstermektedir [203]



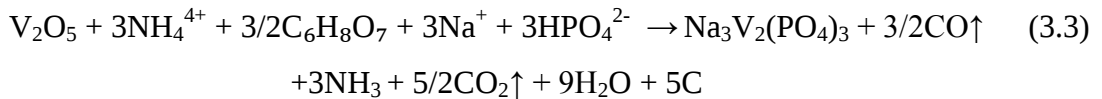
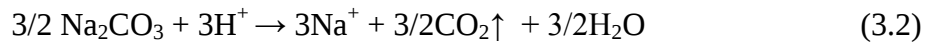
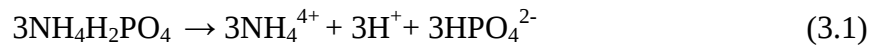


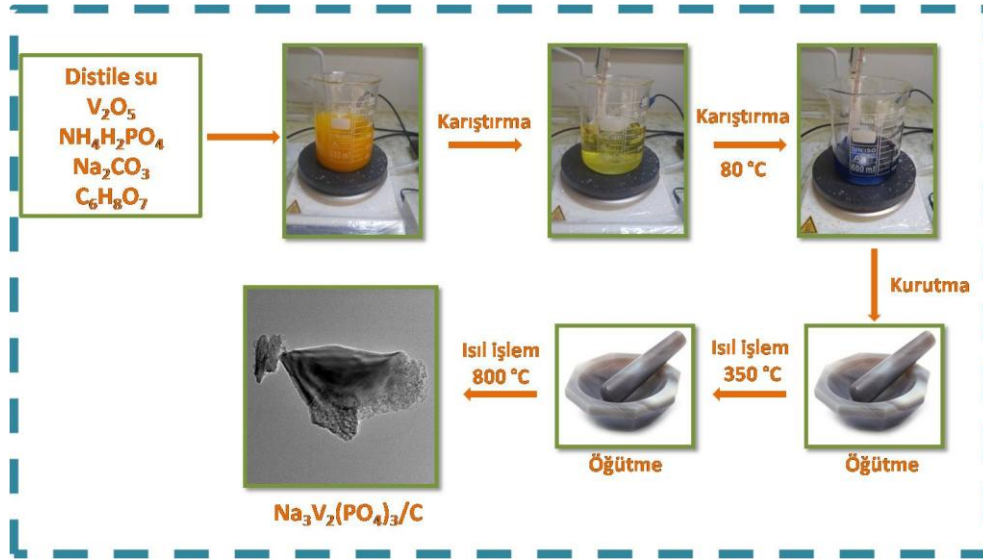
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Numunelerin Üretimi

3.1.1. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ katot elektrotlarının üretimi

NVP/C yapıları çözücü buharlaştırma yöntemi ve onu takip eden kalsinasyon işlemi ile üretilmiştir. 240 ml distile su içerisinde 5 mmol vanadium pentoksit (V_2O_5), 15 mmol ammonyum dihidrojen fosfat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), 7,5 mmol sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve 7,5 mmol sitrik asit monohidrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kuvvetli karıştırma altında karıştırılmıştır. Karbon kaynağı olarak kullanılan sitrik aynı zamanda V^{5+} iyonlarını V^{3+} 'ya indirgemek için şelatlama ve indirgeme ajanı olarak da kullanılmıştır [204]. Karıştırma işlemi devam ederken $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'ya ısıtılmıştır ve proses süresince sarımsı rengin maviye dönüştüğü gözlemlenmiştir. Ardından suyun buharlaştırılması ile toz numune elde edilmiştir. Daha sonra kuruyan tozlar öğütülmüş ve tüp fırında Ar- H_2 (95:5) atmosferi altında $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'da 4 saat ısıtılma işlemi tabii tutulmuştur. Son olarak tekrar öğütülen tozlar yine tüp fırında Ar- H_2 (95:5) atmosferi altında $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'da 12 saat ısıtılma işlemi tabii tutulmuştur. NVP'nin oluşması için meydana gelen reaksiyon prosesi denklem. 3.1, 3.2 ve 3.3'de gösterilmektedir. NVP/C üretim aşaması Şekil 3.1'de gösterilmektedir.

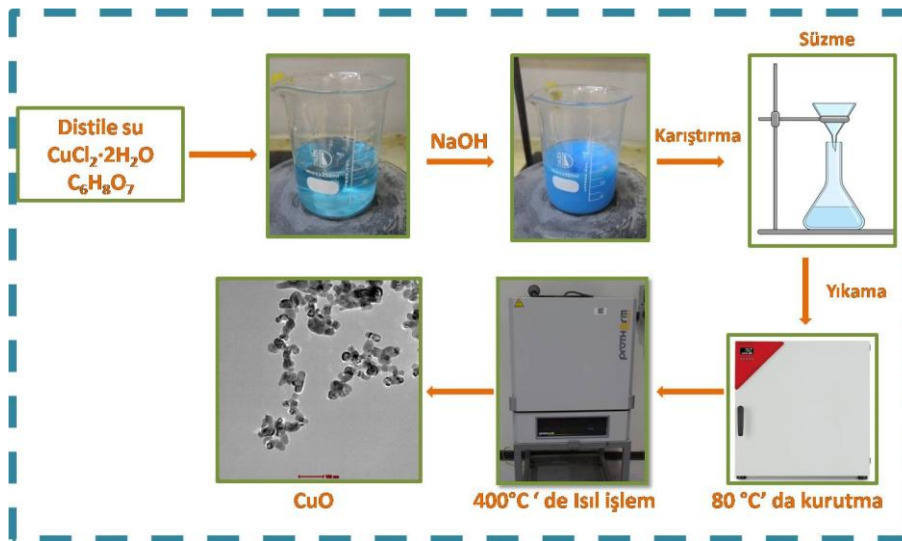




Şekil 3.1. NVP/C yapılarının üretiminin gösterimi.

3.1.2. CuO anot elektrotlarının üretimi

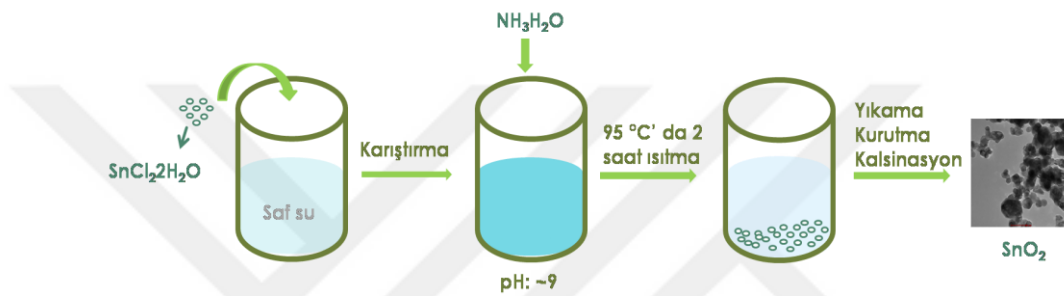
Gözenekli CuO nanotelleri çökeltme yöntemi ile sentezlenmiştir. İlk olarak 4 mmol bakır(II) klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve 0,71 mmol sitrik asit monohidrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 60 ml saf su içerisinde karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma 100 mmol sodyum hidroksit (NaOH) eklenmiş karıştırmaya devam edilmiştir. ~15 dakika karıştırdıktan sonra elde edilen mavi $\text{Cu}(\text{OH})_2$ çökeltisi filtre kağıtları ile süzülmüş ve ardından su ve etanol ile yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra çökelti toz haline gelene kadar 80 °C'da etüv fırında kurutulmuştur. Elde edilen tozlar CuO nanotel yapılarının elde edilmesi için kurutma işleminin ardından 400 °C'da 4 saat (5° C/dakika) ısıl işleme tabi tutulmuştur.



Şekil 3.2. CuO yapılarının üretiminin gösterimi.

3.1.3. SnO₂ anot elektrotlarının üretimi

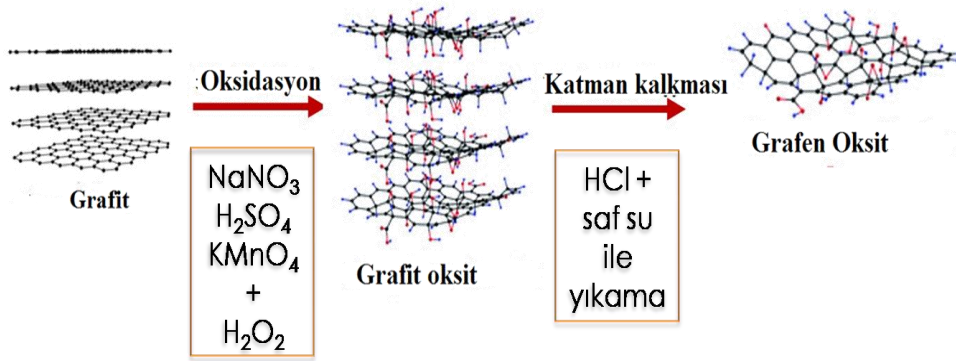
Anot malzemesi olarak kullanılabilecek diğer malzeme olan SnO₂ nanopartikülleri basit sulu çözeltide geliştirme tekniği ile üretilmiştir. Öncelikle 3,8 mmol kalay (II) klorür dihidratın (SnCl₂·2H₂O) karıştırılarak 50 ml saf suda çözündürülmesi sağlanmıştır. Ardından amonyak çözeltisi (NH₃·H₂O) ilavesi ile pH: 9 olarak ayarlanmıştır. Daha sonra 95 °C'da 2 saat karıştırma olmadan ısıtılmış ve beyaz çökeltiler elde edilmiştir. Filtre kağıtları ile filtrelenen bu beyaz çökeltiler etanol ve saf su ile yıkandıktan sonra 100 °C'deki etüvde kurutulmuştur. Son olarak 450 °C'da 4 saat kalsine edilmiş ve SnO₂ nano partiküllerinin üretimi tamamlanmıştır.



Şekil 3.3. SnO₂ yapılarının üretiminin gösterimi.

3.1.4. Grafen oksit üretimi

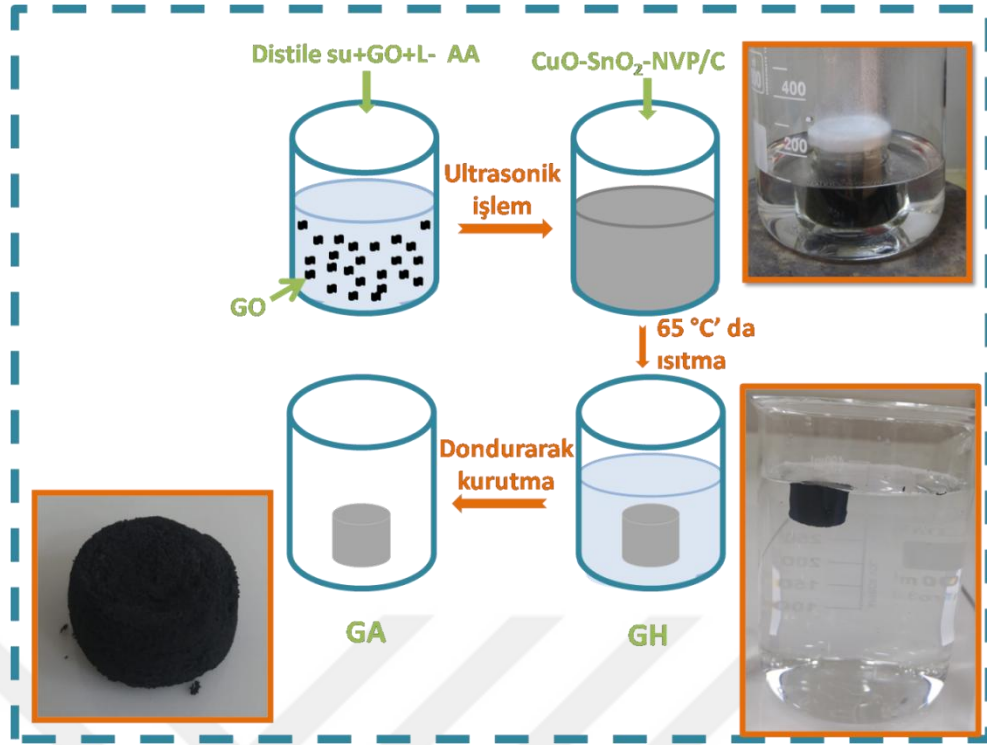
Grafen oksit (GO) yapıları Hummers metodu kullanılarak üretilmiştir. 1 gr grafit sülfirik asit (H₂SO₄) ve nitrik asit (HNO₃) çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra yıkanmış ve son olarak 60 °C'da kurutma ve 850 °C'da ısıtma işlemi tabii tutularak ön işlemden geçirilmiştir. Daha sonra 0,5 g sodyum nitrat (NaNO₃) ile birlikte 23 mL sülfirik asit H₂SO₄ içinde karıştırılmıştır. Karışım buz banyosuna alınmış ve sıcaklık 0 °C'ye geldiğinde potasyum permanganat (KMnO₄) yavaşça eklenmiştir. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra ısıtıcı ve saf su ilavesi ile birlikte sıcaklığın 98 °C'ye ulaşması sağlanmıştır. Ardından oda sıcaklığına soğutulan çözeltiye hidrojen peroksit (H₂O₂) ve saf su eklenmiş ve elde edilen çözelti gece boyunca karıştırılmıştır. Son olarak elde edilen çözelti süzülüp 210 mL saf su 90 mL %30'luk HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Ardından pH 5-5,5 olana kadar saf su ile yıkanıp santrifüj yapılarak süzölmüş ve 50 °C'de vakum ortamında 12 saat boyunca kurutulmuştur. Bu işlemler ile grafitin GO yapısına dönüşümü sağlanmıştır.



Şekil 3.4. Grafen oksit yapılarının üretiminin şematik gösterimi.

3.1.5. Katkılı grafen aerjel üretimi

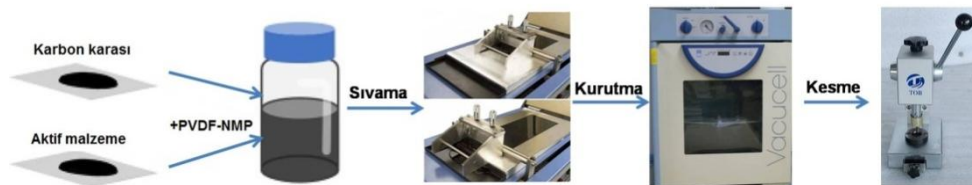
Katkılı grafen aerjel yapıların üretimi için ilk olarak saf su ve 1,02 mmol L-ascorbic acid ($C_6H_8O_6$) (L-AA) içeren çözelti hazırlanmıştır. L-AA grafen oksit yapısının indirgenmesi amacıyla tercih edilen bir indirgeme ajanıdır. Ardından 3 mg mL^{-1} GO çözelti içine eklenmiş ve ultrasonik karıştırma altında çözünmesi sağlanmıştır. Son olarak elde edilen tozlar çözeltiye eklenmiş ve karıştırmaya devam edilmiştir. Karıştırma tamamlandıktan sonra çözelti hidrojel elde etmek için 65°C 'da karıştırma olmadan ısıtılmıştır ve katkılı grafen hidrojel yapılarının üretilmesi sağlanmıştır. İndirgemenin ilk aşamalarında, indirgenmiş GO tabakaları, oksijen içeren gruplarının çıkarılması ile hidrofillikten hidrofobikliğe geçiş olmasına ve güçlü π - π etkileşimlerinin geri kazanılmasına neden olmaktadır [205]. Hidrofobiliğin artması ve indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasındaki π - π istiflenmesi bu hidrojel yapının oluşması ile sonuçlanmaktadır [198]. İndirgenme ilerledikçe hidrojel yapı büzüşmektedir. Elde edilen hidrojel yapılar fazla L-AA'yı çıkarmak için saf suda bekletme ve yıkama işlemlerine tabii tutulmuş ve ardından grafen aerjel elde etmek için dondurularak kurutulma işlemi yapılmıştır.



Şekil 3.5. Katkılı grafen aerjel yapılarının üretiminin gösterimi.

3.1.6. Elektrot üretimi

NVP/C katot yapılarının üretiminde iletken katkı maddesi olarak karbon karası (Super C65, TIMCAL), bağlayıcı olarak PVDF (poly-vinylidene fluoride) ve çözücü olarak ise NMP (N-methyl-2-pyrrolidone) kullanılmıştır. 2 ml NMP içerisine ilk olarak PVDF eklenmiş ve 2 saat karıştırılmıştır. Ardından karbon karası eklenmiş ve tekrar 2 saat karıştırılmıştır. Son olarak aktif malzeme eklenmiş ve çözelti homojen hale gelene kadar karıştırılarak çamur formu elde edilmiştir. Aktif malzeme, iletken katkı maddesi ve bağlayıcı sırasıyla ağırlıkça 8:1:1 oranında eklenmiştir. Bu çamur akım toplayıcı görevi gören folyo (anot için bakır folyo, katot için alüminyum folyo) üzerine doktor blade ile uniform olarak ~350 µm olacak şekilde sıvanmış ve daha sonra 65 °C'daki vakumlu etüvde 24 saat kurutulmuştur. Elde edilen malzeme yarım hücre için uygun ölçülerde kesilerek elektrot hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.6. Çamur hazırlama şematik gösterimi.

3.1.7. Buton pil üretimi

Yarım hücre testleri CR2016 düğme tipi hücreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Alüminyum folyo üzerine kaplanmış NVP/C ve GA-NVP/C çamur yapıları ve bakır folyo üzerine kaplanmış CuO , SnO_2 , GA-CuO ve GA-SnO₂ çamur yapıları kurutulduktan sonra CR2016 için uygun boyutlarında kesilmiştir ve böylece çalışma elektrodu hazır hale getirilmiştir. Ardından seperatör olarak kullanılacak olan glass fiber yapılar da aynı şekilde kesilmiştir. Kullanılan diğer pil aparatları paslanmaz çelik olan alt kapak, yay, üst kapak ve karşıt elektrot olarak kullanılan sodyumdan oluşmaktadır. Pil üretimi için kullanılan elektrolit 1M NaClO_4 içerisinde propilen karbonat (PC) ve etilen karbonat (EC) 1:1, w/w çözeltisinden oluşmaktadır. Tüm bu bileşenler Eldivenli Kutu (MBraun, Labstar) olarak adlandırılan ve argon atmosfer kontrollü olan kapalı ortam kullanılarak birleştirilmiş ve pil basma işlemi tamamlanmıştır. Pil basma işlemi için ilk olarak alt kapağa uygun şekilde kesilmiş ve hazırlanmış sodyum karşıt elektrodu yerleştirilmiştir. Konulan anot malzemesinin üzerine daha önce kesilen glass fiber seperatör yerleştirilmiş ve daha sonra üretilen elektrolit damlatılmıştır. Ardından, önceden üretilen ve uygun boyutlarda kesilen çalışma elektrodu seperatör üzerine konulmuş ve son olarak üzerine yay yerleştirilmiştir. Son olarak üst kapak kapatılmıştır. Pilin hava almayacak şekilde kapanması için kalıba yerleştirilip baskı işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7. Pil basma şematik gösterimi.

3.2. Numunelerin Karakterizasyonu

3.2.1. Numunelerin morfolojik karakterizasyonu

Sentezlenen anot ve katot numunelerinin faz bileşimi, 10° ile 90° arasında Rigaku DMax 2200 X-ışını Kırınımı (XRD, Rigaku D/MAX 2000) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu örneklerin morfolojisini ve kimyasal bileşimini incelemek için alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM, FEI Quanta Q400) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır. Malzemeleri ayrıntılı olarak analiz etmek için transmisyon elektron mikroskobu (TEM, FEI TALOS F200S) kullanıldı. Örneklerin Raman spektrumları Kaiser RXN1 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tozların termal özelliklerini ve yapıdaki karbon miktarını analiz etmek amacıyla Netzsch STA 449 F1 termal analiz cihazı kullanılarak Termal Gravimetrik Analiz (TGA) uygulanmıştır. Sentezlenen elektrot malzemelerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermini analiz etmek için Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi kullanıldı. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Thermo Scientific K-Alpha kullanılarak analiz edilmiştir.

3.2.2. Numunelerin elektrokimyasal karakterizasyonu

Elektrokimyasal performans testleri CR2016 pil hücreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve karşıt elektrot olarak metalik Na kullanılmıştır. Separatör olarak cam elyaf kullanılmıştır. Anot ve katot elektrotları arasında iyon taşıma mekanizmasını sağlayan elektrolit, 1 M NaClO₄ içindeki propilen karbonat (PC)-etilen karbonat (EC) (1:1 w/w) çözeltisinden hazırlanmıştır. Yarım hücreler Ar atmosferi altında torpido gözünde birleştirilmiştir. Galvanostatik şarj/deşarj ve hız kapasitesi testleri katot elektrotlarda 2,5 ila 4,00 V potansiyel penceresi arasında, anot elektrotlarda 0,01-3,00 V arasında gerçekleştirilmiştir. Empedans spektroskopisi (EIS) ve Döngüsel voltametri (CV) ölçümleri ve Gamry Instruments Interface 1000 Elektrokimyasal İş İstasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CV analizi $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ tarama hızında ve EIS analizi 10^{-1} - 10^{-6} Hz. aralığında yapılmıştır.

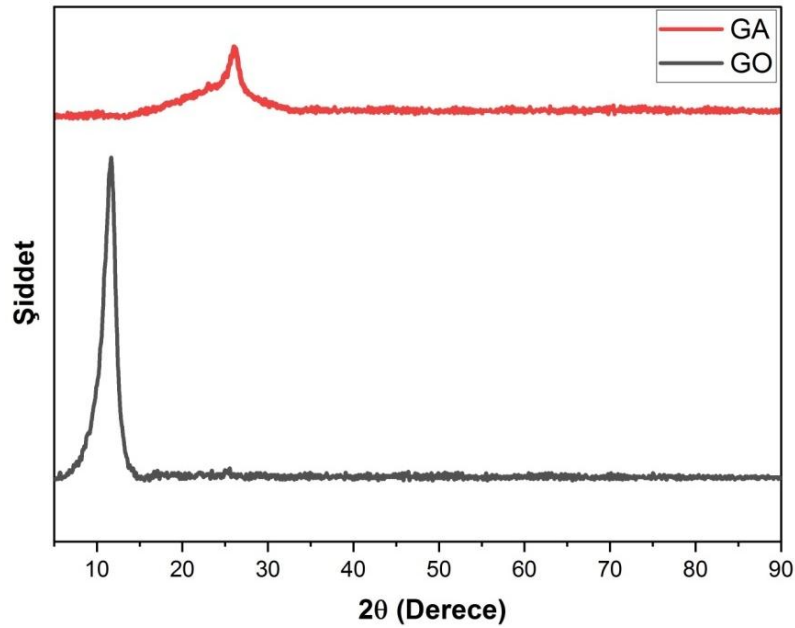


4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Yapısal Karakterizasyon

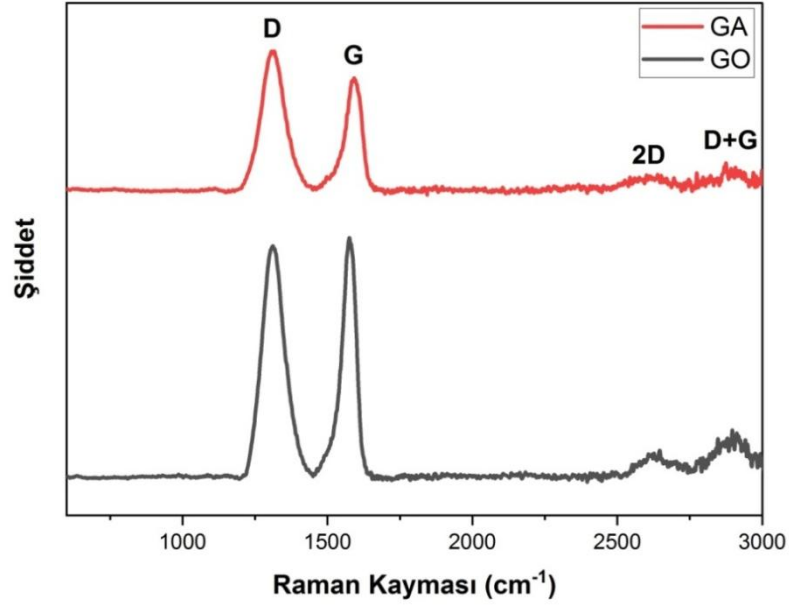
4.1.1. Grafen oksit ve grafen aerogelin XRD, Raman ve FE-SEM karakterizasyonu

Şekil 4.1 grafen oksit ve grafen aerogel yapılarının XRD modellerini göstermektedir. Grafitin oksidasyon ve yapraklanma işlemlerinden sonra elde edilen grafen okside ait (001) düzleminde $11,7^\circ$ 'de bir tepe noktası gözlenmektedir. GO'in indirgenmesine ait olan GA'nın XRD paterni ise (002) düzlemine karşılık gelen $26,5^\circ$ 'da daha düşük yoğunluklu bir tepe noktası göstermektedir. GO'e ait tabakalar arası mesafe Bragg yasasından $7,55 \text{ \AA}$ olarak bulunurken $26,5^\circ$ derecedeki grafene ait tabakalar arası mesafe ise $3,54 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. GA'e ait tabakalar arası mesafe GO'e göre düşükken grafitte göre bir miktar fazladır. Bunun sebebi olarak hidrotermal işlemin ve L-askorbik asit ile indirgemenin grafen tabakalarındaki oksijenli grupları uzaklaştırması ve grafen tabakaları arasındaki π - π istiflemesinin geri kazanılması gösterilebilmektedir [206].



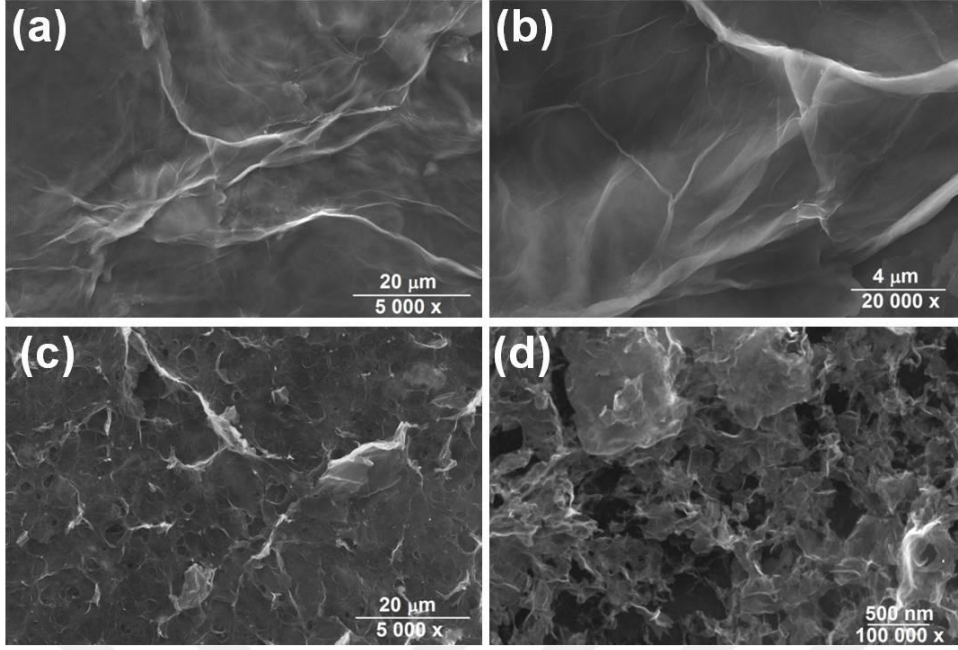
Şekil 4.1. GO ve GA yapılarının XRD paternleri.

Şekil 4.2 GO ve GA yapılarının raman analiz spektrumlarını vermektedir. Spektrumlar incelendiğinde GO ve GA yapıların her ikisinde de yapıdaki düzensiz karbon atomlarını, yapıdaki kusurları temsil eden D bandı, karbon atomlarının tabakalar arasındaki titreşimini ifade eden G bandı ve yapıdaki istiflenmeyi gösteren 2D bandı gözlemlenmektedir. D bantları incelendiğinde sırasıyla 1312 ve 1308 cm^{-1} 'de meydana geldiği ve GA için bu bandın bir miktar kaydığı gözükmemektedir. Bunun nedeni ise grafen oksitlerin indirgenmesi olarak söylenebilmektedir [207]. G bandı ise grafen oksit için 1595 cm^{-1} 'de bulunurken, grafen aerjel için 1589 cm^{-1} 'de bulunmaktadır. Burada da grafenin G bandının 1595 cm^{-1} 'deki GO'nun konumundan biraz kaymış olarak gözlemlenmektedir. Bunun sebebi olarak ise kimyasal işlem sırasında grafen oksidin indirgenmesi söylenebilir. D ve G bantlarının yoğunluk oranları olan I_D/I_G ise düzensizlik derecesini göstermektedir. GO için I_D/I_G oranı 0,96 olarak hesaplanırken GA için bu oranın 1,10 olarak hesaplanmaktadır. GA yapısında meydana gelen bu artış sp^2 karbon alanındaki azalmaya ve artan karbon boşluklarının neden olduğu yüksek kusur konsantrasyonuna atfedilebilmektedir [208-210]. G bandından çok daha düşük konsantrasyona sahip olan ve $\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan 2D bantları ise grafen katmanlarının bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Burada grafenin aerjelin az sayıda katmandan oluştuğu ve bazı kusurlar içerdiği bu nedenle genişlediği gözükmemektedir. $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ lerde bulunan D+G bandı ise D ve G bantlarının kombinasyonlarından türetilen ikinci dereceden bir tepesi vermektedir. D+G'nin 2D'ye göre yoğunluk oranının azalması kusurlardaki artmayla ilişkilidir [211].



Şekil 4.2. GO ve GA yapılarının raman spektrumları.

GO ve GA'ların morfolojileri alan emülsiyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile görüntülenmiştir ve Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde grafen oksite ait yüzey görüntülerinde nano tabakaların birbiri üzerine örtüldüğü ve gözeneksiz yapısı gözükmemekte iken GA'nın üç boyutlu gözenekli yapısı açıkça görülmektedir. Grafen aerogel yapıların grafen oksit olmadan birbirine bağlı 3 boyutlu gözenekli yapılar olduğu söylenebilmektedir. Grafen oksit tabakaları grafen hidrojel oluşturacak şekilde düzenli istiflenmektedir. GO tabakalarının yüksek oranda hidrofilik olmaları ve elektrostatik itme kuvvetine sahip olmaları nedeniyle deiyonize su içerisinde iyi bir şekilde dağılabilmektedirler. Hidrotermal koşullar altında, GO tabakaları bir dereceye kadar indirgenmekte ve hidrofofik alanlar oluşturmaktadır çünkü oksijenli gruplar çıkarılmış ve pi-konjuge sistem geri kazanılmıştır. Böylece, hidrofofik alanların pi-pi etkileşimleriyle birleştirilmesi sayesinde, Şekil 4.3c ve 4.3d'dekine benzer şekilde, kısmen üst üste binmiş grafen tabakaları arasında mikrometre altı ve birkaç mikrometre aralığında gözenek boyutuna sahip sert bir 3 boyutlu yapı oluşturulabilmektedir [206].

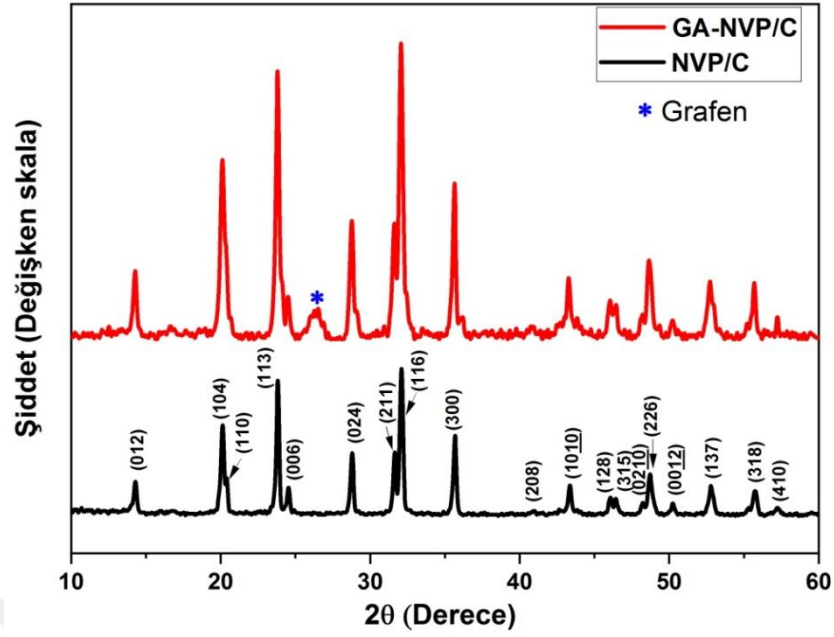


Şekil 4.3. (a, b) GO ve (d, e) GA yapılarının FE-SEM görüntüleri.

4.1.2. NVP/C ve GA-NVP/C malzemelerinin yapısal karakterizasyonu

4.1.2.1. XRD analizleri

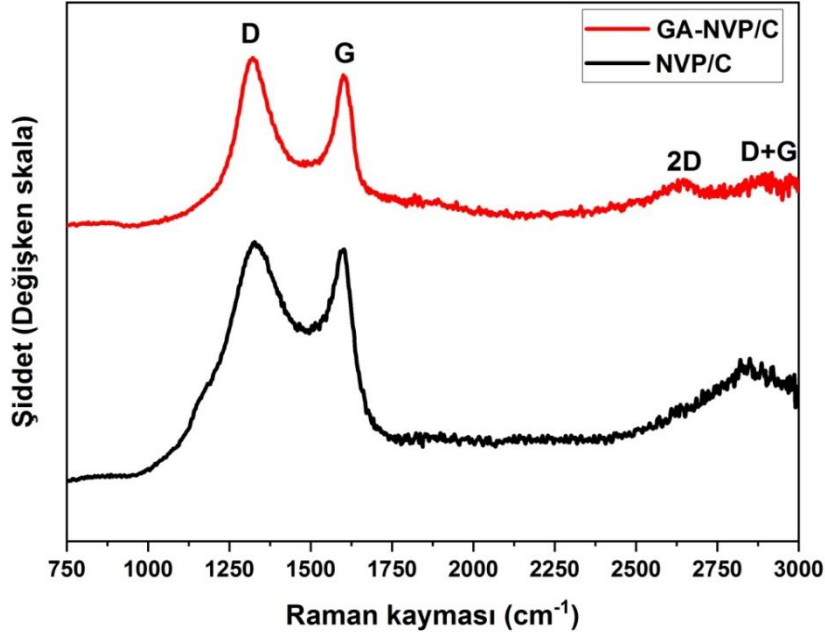
Üretilen NVP/C ve GA-NVP/C tozlarının kristal yapıları XRD ile analiz edilmiş ve elde edilen grafikler Şekil 4.4'de verilmektedir. Şekil 4.4'e göre R3-c uzay grubunda rombohedral kristal NASICON yapısındaki $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, herhangi bir empürite olmadan JCPDS #53-0018 kart numarası ile uyumlu bir şekilde üretilmiştir [154, 212-215]. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 'ün (eşkenar dörtgen birim hücrede) kafes parametreleri $a = 8,696 \text{ Å}$ ve $c = 21,785 \text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır [153]. İlave olarak, GA-NVP/C yapısına ait kırınım deseni incelendiğinde NVP/C'nin kristal yapısının bozulmadığı gözükmemektedir. GO yapıya ait olan ve $\sim 10,5^\circ$ 'de bulunan pikin oluşmaması ve $\sim 26,4^\circ$ 'de grafen aerojel yapıya ait kırınım pikinin oluşması GO yapılarının başarılı bir şekilde indirgendiğini ve yapıdaki grafen yapılarının varlığını kanıtlamaktadır [216-219].



Şekil 4.4. NVP/C ve GA-NVP/C yapılarının XRD paternleri.

4.1.2.2. Raman analizleri

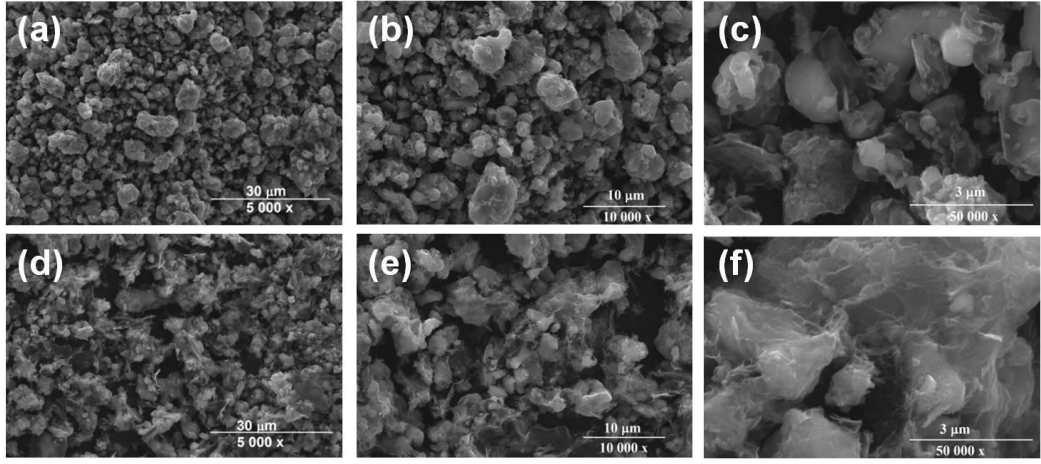
Şekil 4.5 NVP/C ve GA-NVP/C numunelerinin Raman spektrumlarını vermektedir. Şekil incelendiğinde karbon yapısının karakteristik bantları olan $\sim 1328 \text{ cm}^{-1}$ de oluşan ve düzensizliği, kusurları ve yapısal bozuklukları temsil eden D bantları ve $\sim 1602 \text{ cm}^{-1}$ de oluşan ve sp^2 hibridize karbon atomlarının E_{2g} titreşim moduyla ilişkili altıgen yapıyı yansıtan G bantları (grafit bandı) açıkça gözükmemektedir [220-224]. NVP/C numunesinde karbon kaplamadan kaynaklı, GA-NVP/C numunesinde karbon ve grafen karışımından kaynaklı olarak bu karakteristik pikler elde edilmektedir. Bağlı yoğunluk oranı (I_D/I_G) ise düzensizlik derecesini göstermektedir [225]. NVP/C ve yapılarına ait I_D/I_G oranları sırayla 1,02 ve 1,08 olarak hesaplanmaktadır. GA-NVP/C yapısının daha yüksek I_D/I_G değeri, sp^2 karbon alanında bir azalmayı ve artan karbon boşluklarının neden olduğu kusurların yüksek konsantrasyonunu göstermektedir [208-210]. Ayrıca GA-NVP/C raman analizi incelendiğinde genellikle indirgenmiş grafen oksite ait olan ve 2D ve D+G olarak tanımlanan 2645 cm^{-1} ve 2914 cm^{-1} deki zayıf tepe noktaları gözlemlenmektedir [226].



Şekil 4.5. NVP/C ve GA-NVP/C yapılarının raman spektrumları.

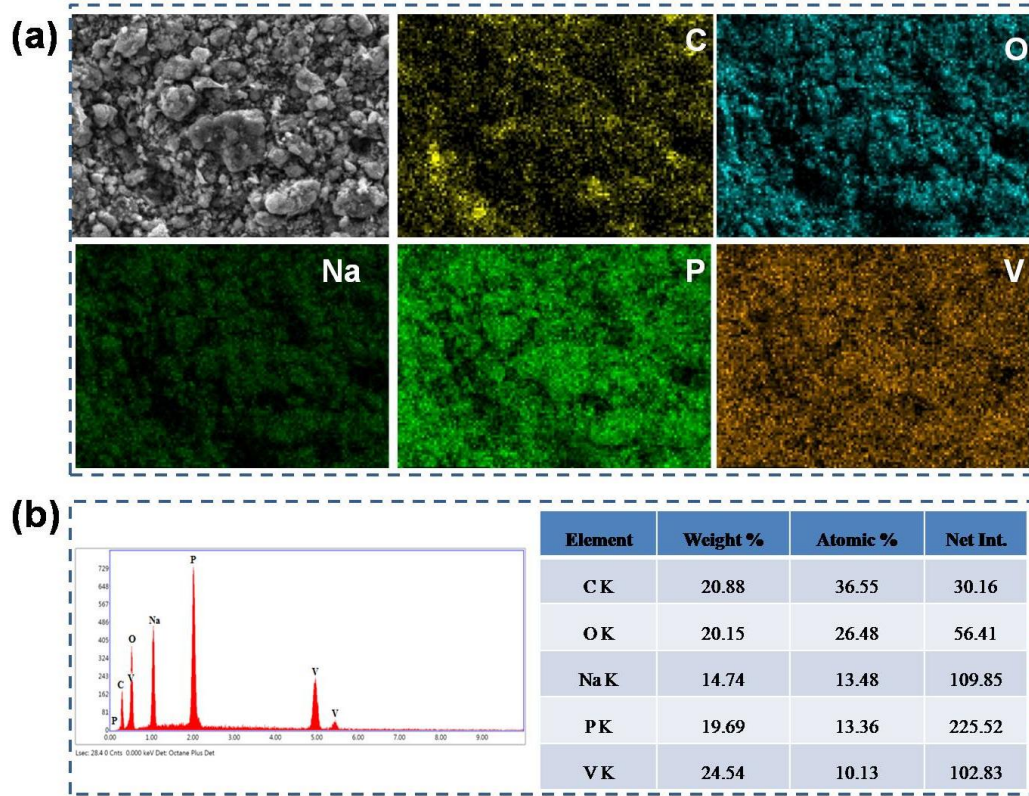
4.1.2.3. FE-SEM, EDS ve noktasal haritalama analizleri

Üretilen NVP/C ve GA-NVP/C yapılarının morfolojik özellikleri Şekil 4.6'daki FE-SEM görüntülerinde verilmektedir. Şekil 4.6a ve 20b'deki NVP/C yapısına ait sırasıyla düşük büyütme FE-SEM görüntüleri incelendiğinde yaklaşık olarak mikrometre boyutuna sahip ve homojen olmayan bir yapı gözükmemektedir. Şekil 4.6c'deki daha yüksek büyütme görüntü incelendiğinde ise yaklaşık 200-300 nm boyutlarına sahip yapıların bulunduğu ve bu partiküllerin aglomerasyona uğrayarak daha büyük partikülleri meydana getirdiği gözükmemektedir. Bu durum yüksek sıcaklıklarda uzun süreli reaksiyonlar sonucu meydana gelen yapılar için beklenilir bir sonuçtur. Mikronaltı partiküller daha büyük yüzey alana sahip oldukları için Na iyonlarının ve elektronların transferini katot ve elektrolit arasında daha hızlı gerçekleşmesine neden olarak difüzyonu kolaylaştırmaktadır [227, 228]. Şekil 4.6d ve 46e GA-NVP/C yapısının küçük büyütme FE-SEM görüntüsünü vermektedir. Yapı incelendiğinde NVP/C yapısının morfolojisi ile benzerlik gösterdiği fakat farklı olarak grafen tabakalarının varlığı gözükmemektedir. Şekil 20f'deki daha büyük büyütme sahip görüntü incelendiğinde ise grafen tabakaları daha belirgin şekilde gözükmemektedir. Ayrıca grafen tabakaları içerisine gömülmüş NVP/C yapılarının varlığı da dikkat çekmektedir.

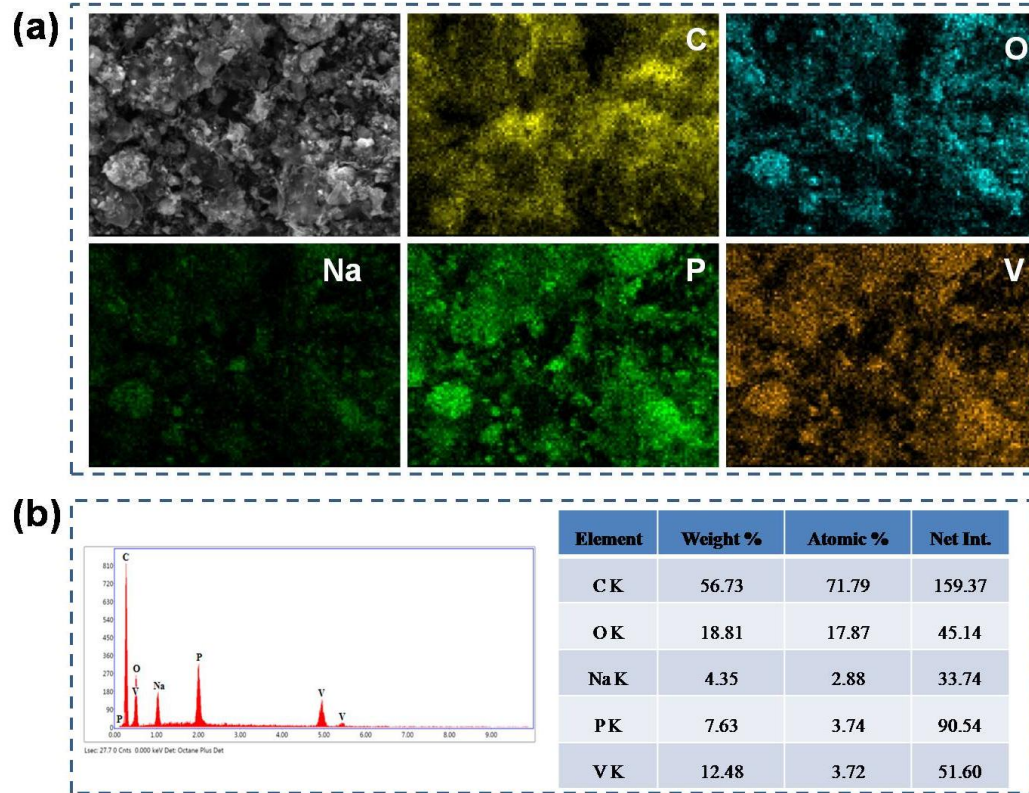


Şekil 4.6. (a, b, c) NVP/C ve (d, e, f) GA-NVP/C yapılarının FE-SEM görüntüleri.

NVP/C ve GA-NVP/C yapılarındaki elementlerin kompozisyonunu ve dağılımını incelemek için FE-SEM üzerinden alınan enerji dağılımlı X-ışını (EDS) haritalama ve EDS analizleri sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir. EDS haritalama görüntüleri incelendiğinde Na, V, P, O ve C elementlerinin tüm malzemede homojen olarak dağıldığı ve NVP/C numunesinin yüzeyinde iyi bir karbon dağılımı olduğunu gözükmemektedir. EDS analizleri incelendiğinde ise GA-NVP/C numunesine ait grafikte C değerinin daha yüksek olduğu gözükmemektedir. Bu da yapıdaki grafene atfedilebilmektedir.



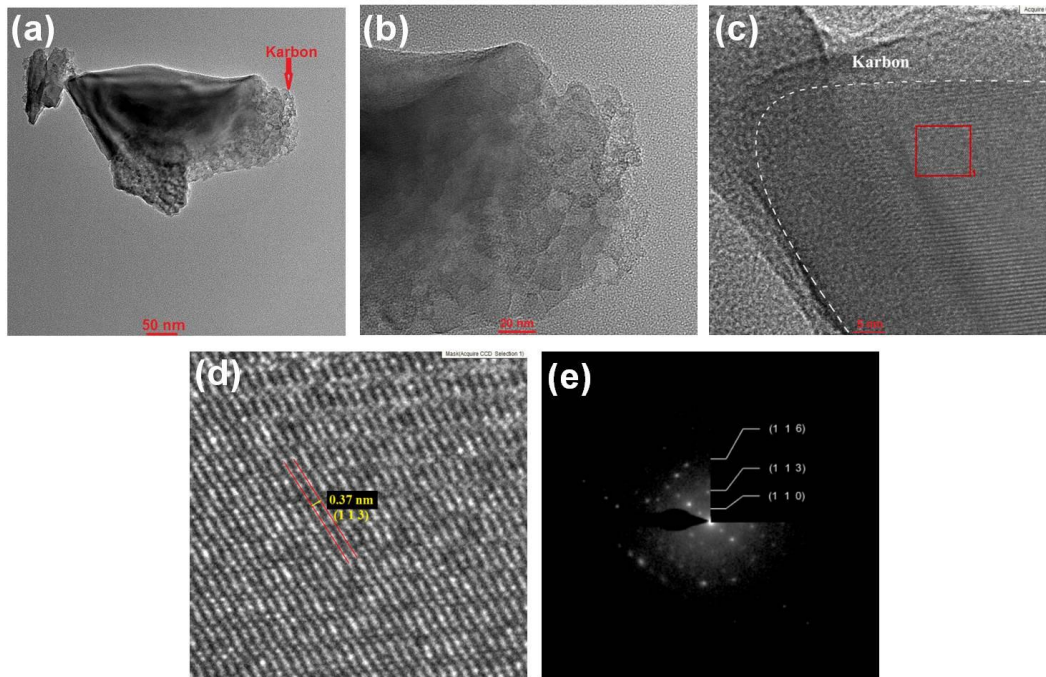
Şekil 4.7. NVP/C yapılarının a) noktasal haritalama, b) EDS analizi sonuçları.



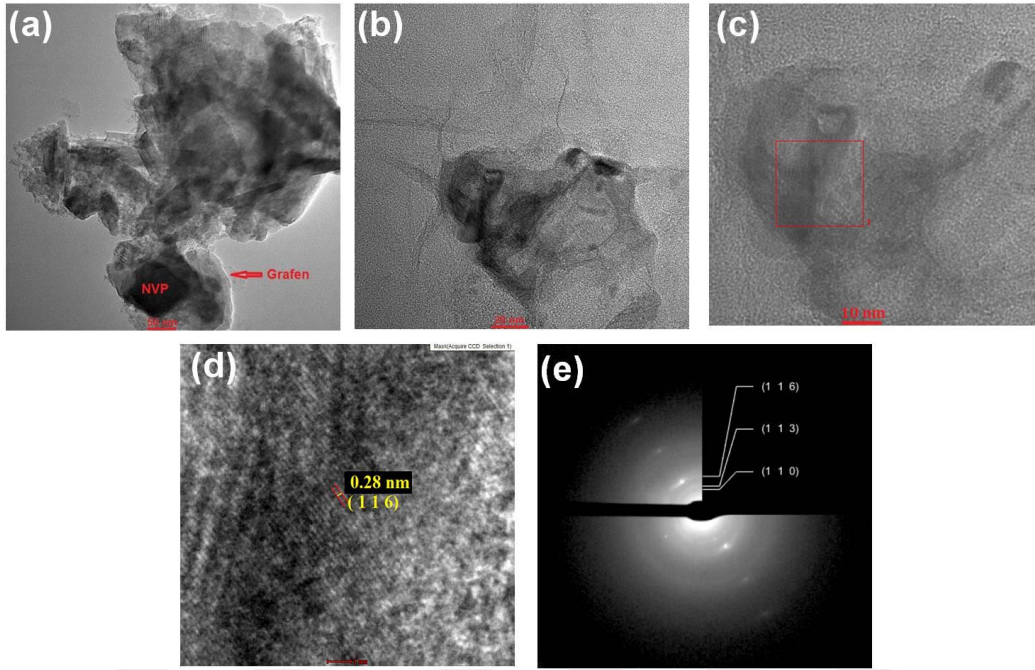
Şekil 4.8. GA-NVP/C yapılarının a) noktasal haritalama, b) EDS analizi sonuçları.

4.1.2.4. TEM analizleri

Şekil 4.9 ve 4.10 mikroyapıyı incelemek için gerçekleştirilen TEM analizi görüntülerini vermektedir. Şekil 4.9a ve 4.9b incelendiğinde NVP partiküllerinin yüzeyi üzerinde amorf karbon tabakasının kaplandığı gözlemlenmektedir. Ayrıca Şekil 4.9c'den NVP yapısının kristalin olduğu gözükmemektedir. Yüksek kristallığe sahip malzemelerin daha az kristal kafes bozulmasına uğradığı ve daha düzgün iyon geçiş kanalları oluşturduğu düşünülmektedir. Bu kanallar Na^+ iyon geçişini kolaylaştırmaktadır [227]. Şekil 4.10 ve 4.10b'deki GA-NVP/C yapılarının TEM görüntüsü incelendiğinde ise grafen tabakaların içine gömülmüş olan NVP yapıları gözlemlenmektedir. Şekil 4.9d ve 4.10d'de bulunan yüksek büyütme TEM görüntüleri düzlemler arası d mesafesi olan 0,37 nm ve 0,28 nm ile ilişkili olan (1 1 3) ve (1 1 6) düzlemlerinin rombohedral NASICON NVP yapısı ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Şekil 4.9e ve 4.10e'deki seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) paternleri incelendiğinde (1 1 6) (1 1 3) ve (1 1 0) düzlemlerinin varlığı gözükmemektedir ve bu düzlemler Şekil 4.4'deki XRD grafiğinde gösterildiği gibi rombohedral NASICON NVP yapısıyla uyumludur.



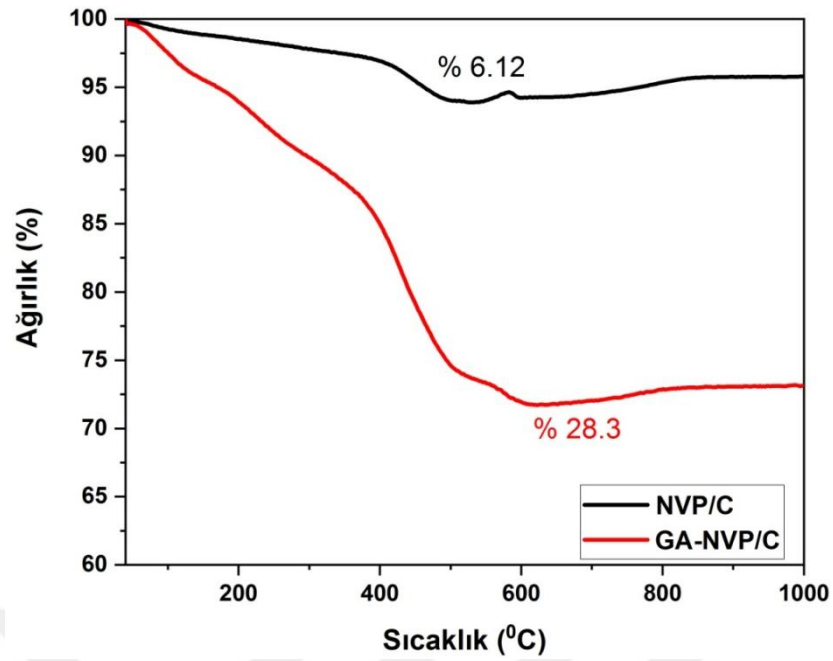
Şekil 4.9. NVP/C yapısının (a-d) TEM görüntüleri ve (d) SAED paterni.



Şekil 4.10. GA-NVP/C yapısının (a-d) TEM görüntüleri ve (d) SAED paterni.

4.1.2.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)

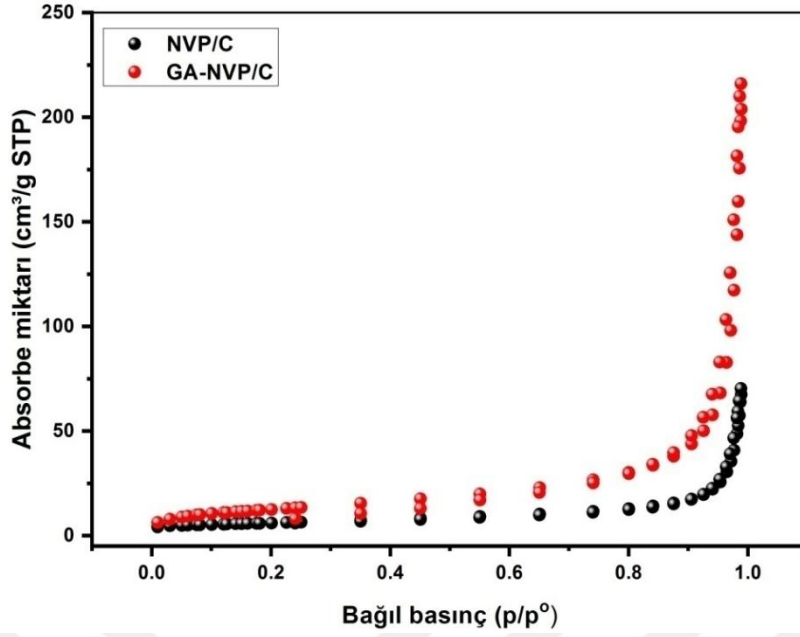
Şekil 4.11 NVP/C ve GA-NVP/C yapıdaki kalsinasyon sıcaklığını belirlemek ve farklı sıcaklıklarda yapısal kararlılığı incelemek için hava atmosferinde 25-1000 °C'de ve 10 °C/ dakika ısıtma hızında gerçekleştirilen TGA eğrileri vermektedir. Sıcaklık 400 dereceyi geçtikten sonra karbonun yapıdan uzaklaşmasından dolayı ağırlıkta belirgin bir azalma gözükmemektedir. NVP /C ve GA-NVP/C yapılarının karbon içerikleri sırasıyla ağırlıkça % 6,12 ve % 28,3 olarak bulunmuştur. Yapıdaki ağırlık kaybının yalnızca karbon kaybından kaynaklandığı öne sürülebilmektedir [221, 225, 229]. Grafen içeren yapıdaki ağırlık kaybının belirgin olarak daha fazla olduğu gözükmemektedir ve bu da yapıdan grafenin çıktığına atfedilebilmektedir. 600 °C'den sonra ağırlıkta bir miktar artış gözükmemektedir. Bu artış V^{3+} 'nın V^{4+} ve V^{5+} 'ya oksitlenmesine atfedilebilmektedir [230, 231].



Şekil 4.11. NVP/C ve GA-NVP/C yapılarının TGA analizleri.

4.1.2.6. BET analizi

Şekil 4.12 NVP/C ve GA-NVP/C numunelerinin N_2 adsorbsiyon-desorpsiyon izotermelerinin grafiğini göstermektedir. NVP/C ve GA-NVP/C numuneleri için BET yüzey alanları sırasıyla 38,2 ve 119,2 $m^2 g^{-1}$ dir. Yüzey alanına bağlı olarak artan temas alanı, elektrolitin ıslanabilirliğini arttırmakta ve ayrıca Na^+ transferini hızlandırarak daha iyi elektrokimyasal performans sağlamaktadır [232]. Buradan da anlaşıldığı gibi, grafen aerojel katkısı daha büyük spesifik yüzey alanı elde edilmesine neden olarak GA-NVP/C numunesini daha avantajlı bir elektrot haline getirmiştir.

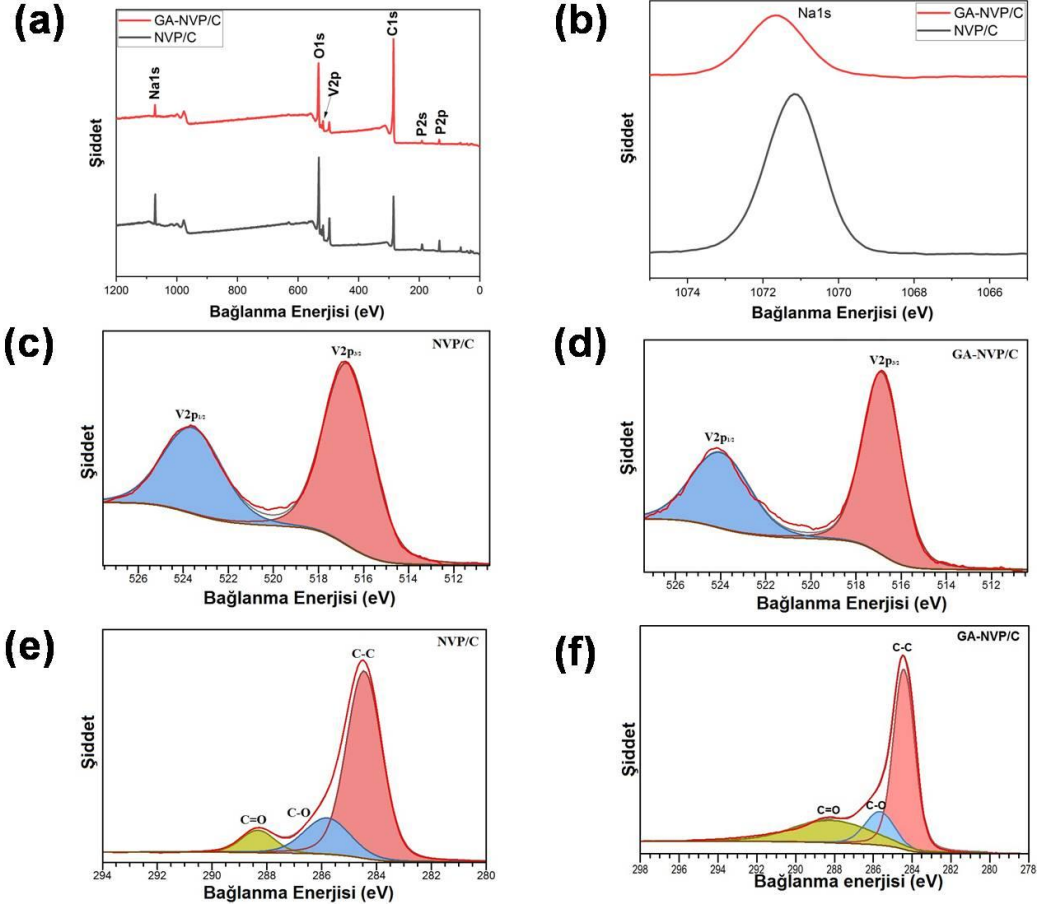


Şekil 4.12. NVP/C ve GA-NVP/C elektrotlarının nitrojen adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri.

4.1.2.7. XPS analizi

Üretilen NVP/C ve GA-NVP/C yapılarının kimyasal bileşenleri hakkında daha fazla bilgi edinmek ve karşılaştırma yapabilmek için X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi yapılmıştır ve elde edilen grafikler Şekil 4.13'de verilmektedir. Şekil 4.13a bulunan XPS spektrumunun tam taraması incelendiğinde P, V, Na, C ve O elementlerinin varlığı gözükmemektedir. Şekil 4.13b grafen takviyesinin Na1s pik şiddetini önemli miktarda düşürdüğünü göstermektedir. Yapıdaki alkali metal miktarına ve kullanılan kompozitin türüne bağlı olarak Şekil 4.13b'de küçük bir miktarda kayma görülmektedir. Yapıya grafen gibi katkı maddeleri eklenerek elektrostatik bir etkileşim varsayıldığından XPS zirvesinde bir miktar kayma meydana gelmektedir [233]. Şekil 4.13c'de bulunan V2p'nin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu incelendiğinde ise sırasıyla V2p_{1/2} ve V2p_{3/2}'ye karşılık gelen 524,0 and 516,8 eV'da bulunan ve V³⁺ ün indirgenmesini gösteren iki belirgin pik gözükmemektedir. Bu sonuçlar NVP yapısının başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir [234-236]. GA-NVP/C numunesine ait olan Şekil 4.13d'deki XPS spektrumu incelendiğinde de NVP yapısının varlığını koruduğu gözükmemektedir. Şekil 4.13e ve 4.13f de bulunan C1 spektrumlarına ait grafikler incelendiğinde NVP/C numunesi için sırasıyla 284,4, 285,0 ve 288,2 eV'de ve GA-NVP/C numunesi için ise sırasıyla 284,4, 285,6 ve 287,3 eV'de C-O, C-C ve C=O piklerinin varlığı

gözükmemektedir. Bu sonuçlar da yapının başarılı şekilde sentezlendiğini desteklemektedir [225]. Ayrıca NVP/C ve GA-NVP/C malzemelerdeki karbon atomlarının içeriği sırasıyla ağırlıkça yaklaşık % 40,09 ve 65,23'dür. Bu artış grafendeki C elementine atfedilebilmektedir.



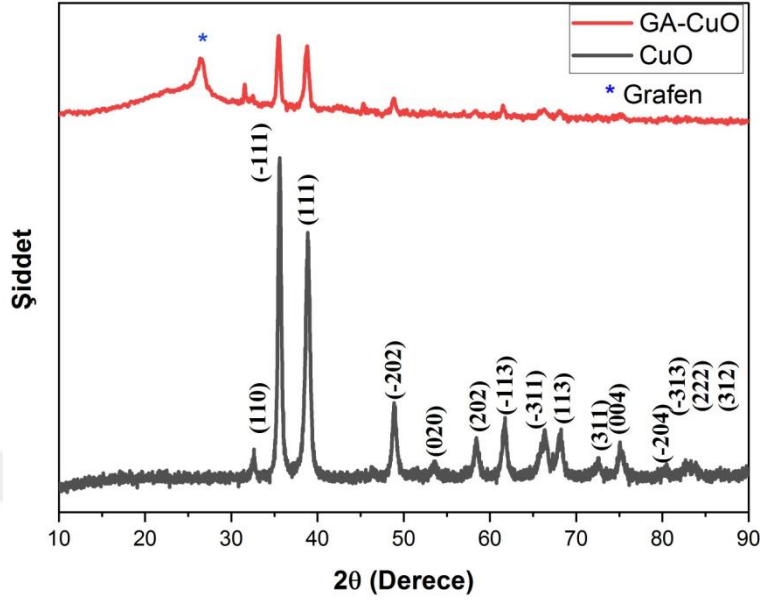
Şekil 4.13. (a) NVP/C ve GA-NVP/C'nin XPS spektrumu, (b–f) NVP/C ve GA-NVP/C'nin Na1'ler, V2p ve C1'lerin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.

4.1.3. Metal oksit anot malzemelerin yapısal karakterizasyonu

4.1.3.1. XRD analizi

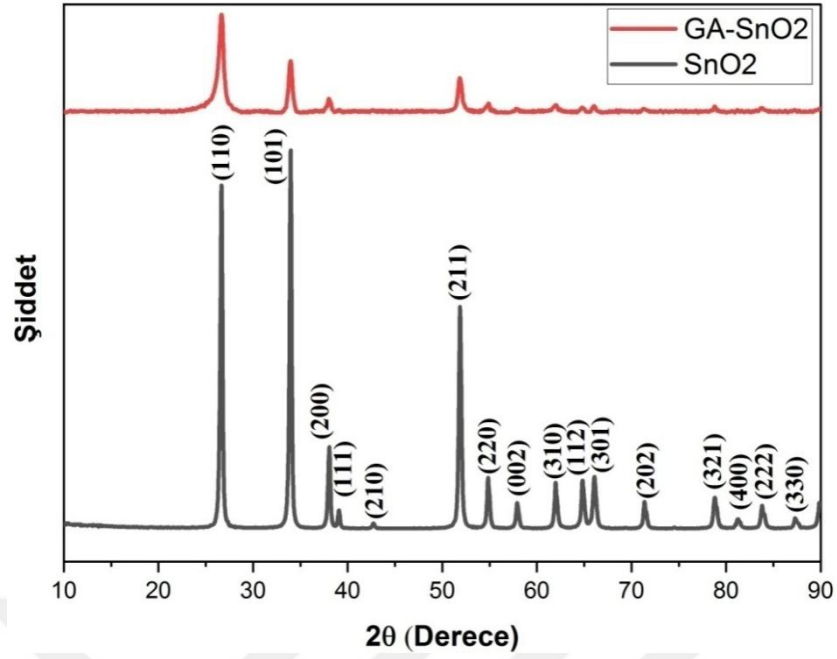
Üretilen CuO ve CuO katkılı grafen aerogel yapılarının XRD desenleri Şekil 4.14'de verilmiştir. Şekil 4.14'de gösterildiği gibi, 32,6°, 35,6°, 38,8°, 48,8°, 53,5°, 58,4°, 61,6°, 66,4°, 68,1°, 72,4°, 75,1°, 80,3°, 82,4°, 83,3° ve 83,7°'de CuO modelindeki kırınım pikleri (110), (-111), (111), (-202), (020), (202), (-113), (-311), (113), (311), (004), (-204), (-313), (222) ve (312) düzlemlerine endekslenmiştir (JCPDS kart no. 01-089-5898). Şekildeki GA-CuO yapılarının XRD paterni incelendiğinde ise CuO yapısına ait piklere ilave olarak grafene ait olan (002) düzlemine karşılık gelen

26.3°'da geniş bir tepe noktası gözükmemektedir [101, 237]. GA-CuO yapılarının XRD analizinde hem CuO yapısına ait hem de grafen yapısına ait kırınım piklerinin bulunması CuO katkılı grafen yapılarının sentezlendiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.14. CuO ve GA-CuO yapılarının XRD paternleri.

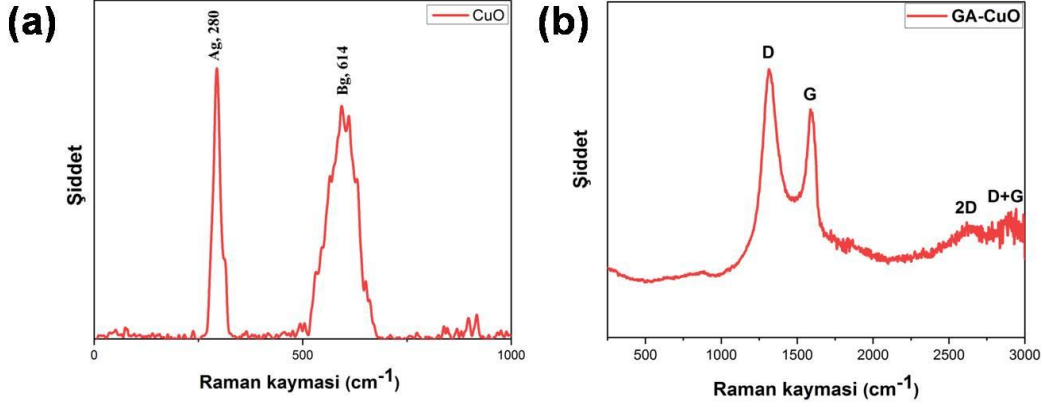
Üretilen SnO_2 ve SnO_2 katkılı grafen aerjel yapılarının X-ışınları kırınımı (XRD) desenleri Şekil 4.15'de verilmiştir. Şekil 4.15'de gösterildiği gibi, 26,6°, 33,9°, 38,0°, 39,0°, 42,7°, 51,8°, 54,8°, 57,9°, 62,0°, 64,8°, 66,0°, 71,3°, 78,7°, 83,7° ve 87,2°'de SnO_2 modelindeki kırınım pikleri (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202), (321), (400), (222) ve (330) düzlemlerine endekslenmektedir (JCPDS kart no. 01-071-0652) [238, 239]. SnO_2 yapısına ait 26,6°'deki pik grafene ait olan (002) düzlemindeki pik ile çakıştığı için GA- SnO_2 yapısında ayrıca bir pik gözükmemektedir. Ayrıca bu durum katman istifleme düzenliliğinin olmadığını göstermektedir. Bu durum ise SnO_2 'lerin, grafen tabakalarının toplanmasını önlemek için bir aralayıcı olarak işlev görebileceğini göstermektedir [208].



Şekil 4.15. SnO₂ ve GA- SnO₂ yapılarının XRD paternleri.

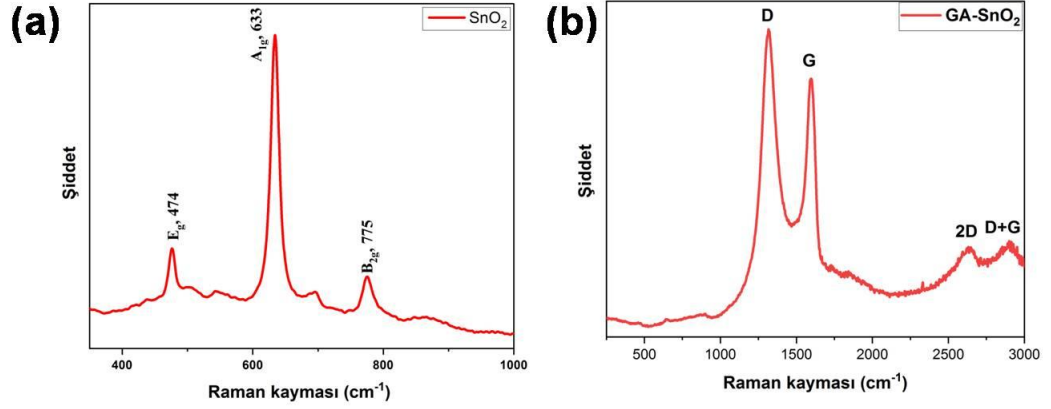
4.1.3.2. Raman analizi

Şekil 4.16 CuO ve GA-CuO yapılarının raman analiz sonuçlarını vermektedir. CuO'ya ait raman analizi incelendiğinde 280 cm⁻¹'de Ag bandı ve 614 cm⁻¹'de Bg bandının varlığı gözükmemektedir [240]. GA-CuO yapısına raman analizi incelendiğinde ise grafene ait olan ve yapıdaki düzensizliği, kusurları ve yapısal bozuklukları temsil eden 1313 cm⁻¹'deki D bandı ve karbon atomlarının tabakalar arasındaki titreşimini ifade eden 1598 cm⁻¹'e karşılık gelen G bandı gözlemlenmektedir. Yapıdaki düzensizlik derecesini gösteren I_D/I_G oranı ise 1,13 olarak hesaplanmıştır. GA-CuO yapısının GA'ya göre daha yüksek I_D/I_G değeri, sp² karbon alanında azalma meydana geldiğini ve artan karbon boşluklarının neden olduğu kusurların artan konsantrasyonunu göstermektedir. Bu durum ise GA'ların yüzeyine sabitlenmiş CuO'lara atfedilebilmektedir.[208-210]. Ayrıca GA-CuO yapısının raman analizi incelendiğinde genellikle indirgenmiş grafen oksite ait olan ve 2D ve D+G olarak tanımlanan 2598 cm⁻¹ ve 2885 cm⁻¹ deki zayıf tepe noktaları gözlemlenmektedir [226]. Tüm bu sonuçlar yapıdaki yüksek kusur içeren bir grafenin varlığını ispatlamaktadır. Katkılı yapıların raman analizi dikkatli incelendiğinde CuO yapısına ait olan 280 cm⁻¹'de Ag ve 614 cm⁻¹'de Bg titreşim modlarına ait piklerin varlığı pek gözükmemektedir. Bu durumun sebebi yapıda CuO'ların çok az bulunmasına atfedilebilmektedir.



Şekil 4.16. CuO ve GA-CuO yapılarının raman spektrumları.

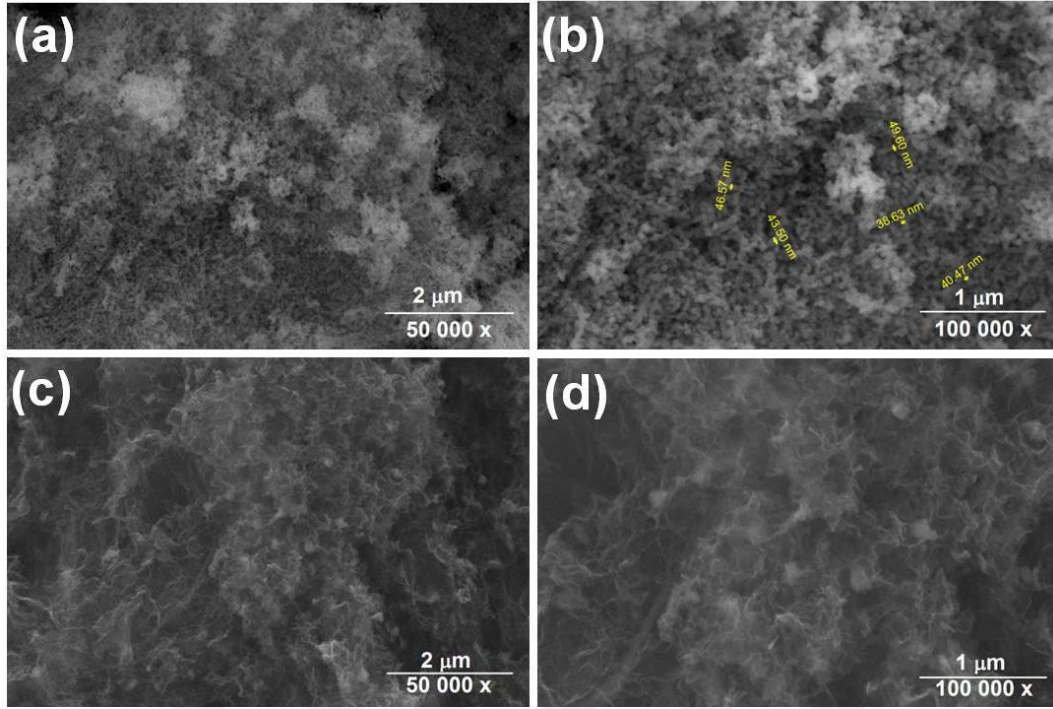
Şekil 4.17'de SnO₂ ve GA-SnO₂ yapılarına ait raman analizi grafikleri verilmektedir. SnO₂ yapısına ait raman analizi grafiği incelendiğinde 474 cm⁻¹'de E_g, 633 cm⁻¹'de A_{1g} ve 775 cm⁻¹'de B_{2g} titreşim modlarına ait piklerin varlığı gözükmemektedir [241]. GA-SnO₂ yapısına ait raman analiz sonuçları incelendiğinde ise grafene ait olan ve yapıdaki düzensiz karbon atomlarını temsil eden 1316 cm⁻¹'deki D bandı ve karbon atomlarının tabakalar arasındaki titreşimini ifade eden 1597 cm⁻¹'e karşılık gelen G bandı gözlemlenmektedir. I_D/I_G oranı ise 1,15 olarak hesaplanmıştır. GA-SnO₂ yapısının GA'ya göre daha yüksek I_D/I_G değeri, sp² karbon alanında azalmayı ve karbon boşluklarının ve düzensizlik derecesinin artmasından kaynaklanan yüksek kusur konsantrasyonunu göstermektedir. Bu durum ise GA'ların yüzeyine sabitlenmiş SnO₂'lere atfedilebilmektedir [208-210]. Ayrıca GA-SnO₂ yapısının raman analizi incelendiğinde genellikle indirgenmiş grafen oksite ait olan ve 2D ve D+G olarak tanımlanan 2631 cm⁻¹ ve 2900 cm⁻¹ deki zayıf tepe noktaları gözlemlenmektedir [226]. Tüm bu sonuçlar yapıdaki yüksek kusur içeren bir grafenin varlığını ispatlamaktadır. Katkılı yapıların raman analizi dikkatli incelendiğinde SnO₂ yapısına ait olan 474 cm⁻¹'de E_g, 633 cm⁻¹'de A_{1g} ve 775 cm⁻¹'de B_{2g} titreşim modlarına ait piklerin varlığının çok düşük olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum SnO₂'lerin yapıda çok az miktarda bulunmasına atfedilebilmektedir.



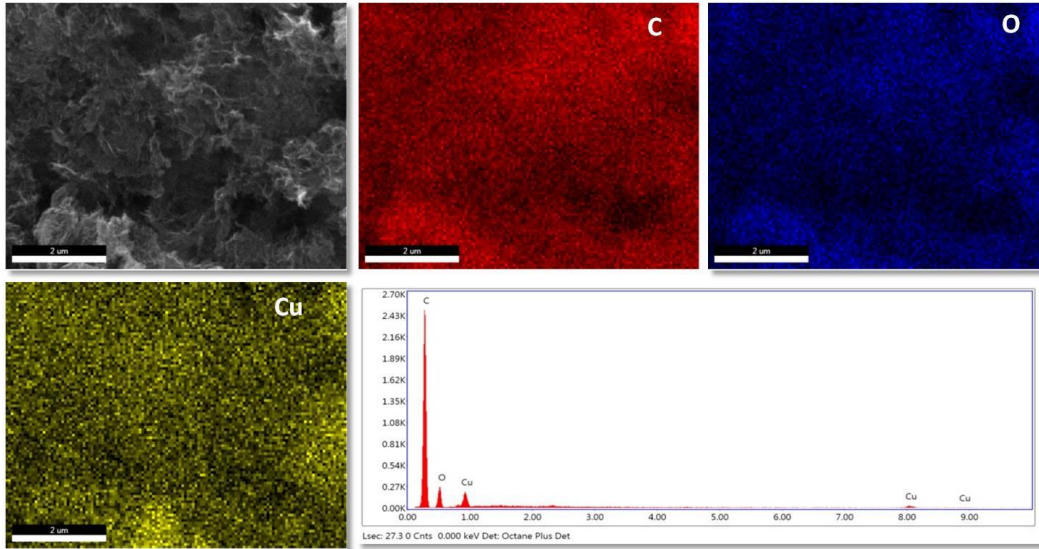
Şekil 4.17. SnO₂ ve GA- SnO₂ yapılarının Raman spektrumları.

4.1.3.3. FE-SEM, EDS ve noktasal haritalama analizleri

Şekil 4.18 CuO ve GA-CuO yapılarının morfolojik özelliklerini incelemek için yapılan FE-SEM görüntülerini vermektedir. Şekil 4.18a ve Şekil 4.18b'deki CuO yapısına ait FE-SEM görüntüleri incelendiğinde 35-50 nm boyutlarında oldukça küçük ve homojen CuO nanoyapılarının üretildiği gözükmemektedir. Bu durum partiküller daha büyük yüzey alana sahip olduğu için Na iyonlarının ve elektronların transferini katot ve elektrolit arasında daha hızlı gerçekleşmesine neden olarak difüzyonu kolaylaştırmaktadır [227, 228]. Şekil 4.18c ve 4.18d ise GA-CuO yapısının FE-SEM görüntülerini vermektedir. Yapı incelendiğinde grafen tabakalarının varlığı, aerogel yapısının gözenekliliği ve grafen tabakaları üzerinde homojen olarak dağılmış CuO yapılarının varlığı gözükmemektedir. Ayrıca GA-CuO yapılarının FE-SEM görüntülerinde çok küçük boyutlara sahip CuO yapılarının bir miktar aglomere olduğu gözükmemektedir. Şekil 4.19 ise GA-CuO yapılarındaki elementlerin kompozisyonunu ve dağılımını incelemek için FE-SEM üzerinden alınan enerji dağılımlı X-ışını (EDS) haritalama ve EDS analizlerini vermektedir. EDS haritalama görüntüleri incelendiğinde Cu, O ve C elementlerinin tüm malzemede homojen olarak dağıldığı gözükmemektedir. EDS analizleri incelendiğinde ise GA-CuO numunesine ait grafikte C değerinin yüksek olduğu gözükmemektedir. Bu durum yapıdaki yüksek miktardaki grafenin varlığını desteklemektedir.



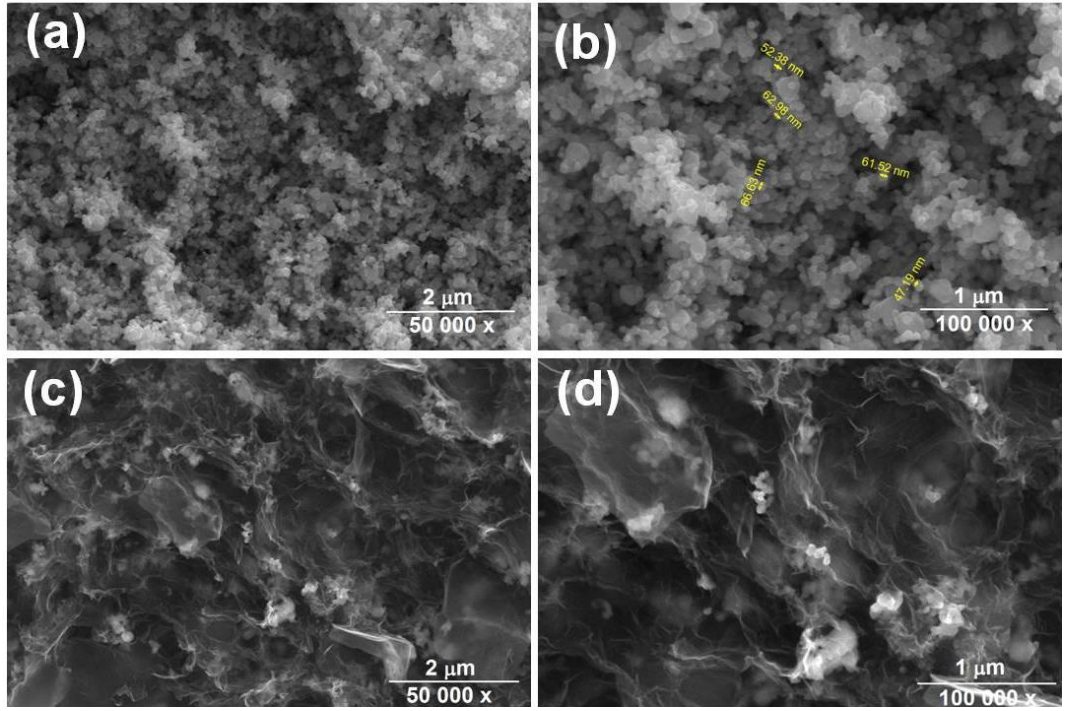
Şekil 4.18. (a, b) CuO ve (c, d) GA-CuO yapılarının FE-SEM görüntüleri.



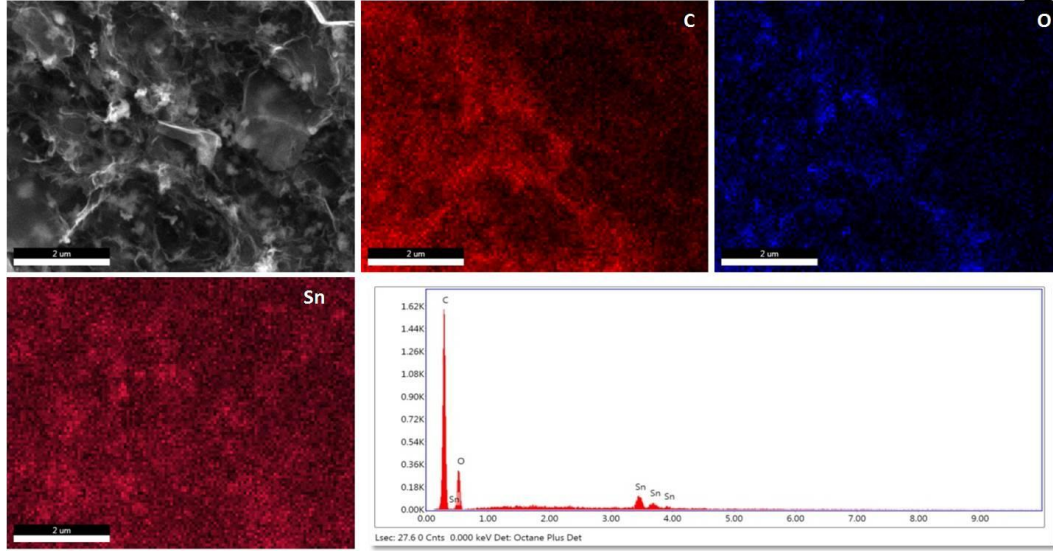
Şekil 4.19. GA-CuO yapılarının noktasal haritalama ve EDS analizi sonuçları.

SnO_2 ve GA-SnO_2 yapılarının morfolojik özelliklerini incelemek için yapılan FE-SEM görüntüleri Şekil 4.20'de verilmektedir. Şekil 4.20a ve Şekil 4.20b'deki SnO_2 yapısına ait FE-SEM görüntüleri incelendiğinde 45-60 nm boyutlarında oldukça küçük ve homojen SnO_2 nanoyapılarının üretildiği gözükmemektedir. Bu durum partiküller daha büyük yüzey alana sahip olduğu için Na iyonlarının ve elektronların transferini katot ve elektrolit arasında daha hızlı gerçekleşmesine neden olarak

difüzyonu kolaylaştırmaktadır [227, 228]. Şekil 4.20c ve 4.20d ise GA-SnO₂ yapısının FE-SEM görüntülerini vermektedir. Yapı incelendiğinde grafen tabakalarının varlığı, aerogel yapısının gözenekliliği ve grafen tabakaları üzerinde homojen olarak dağılmış SnO₂ yapılarının varlığı gözükmemektedir. Ayrıca GA-SnO₂ yapılarının FE-SEM görüntülerinde çok küçük boyutlara sahip SnO₂ yapılarının bir miktar aglomere olduğu gözükmemektedir. Şekil 4.21 ise GA-SnO₂ yapılarındaki elementlerin kompozisyonunu ve dağılımını incelemek için FE-SEM üzerinden alınan enerji dağılımlı X-ışını (EDS) haritalama ve EDS analizlerini vermektedir. EDS haritalama görüntüleri incelendiğinde Sn, O ve C elementlerinin tüm malzemede homojen olarak dağıldığı gözükmemektedir. EDS analizleri incelendiğinde ise GA-SnO₂ numunesine ait grafikte C değerinin yüksek olduğu gözükmemektedir. Bu durum yapıdaki yüksek miktardaki grafenin varlığını desteklemektedir.



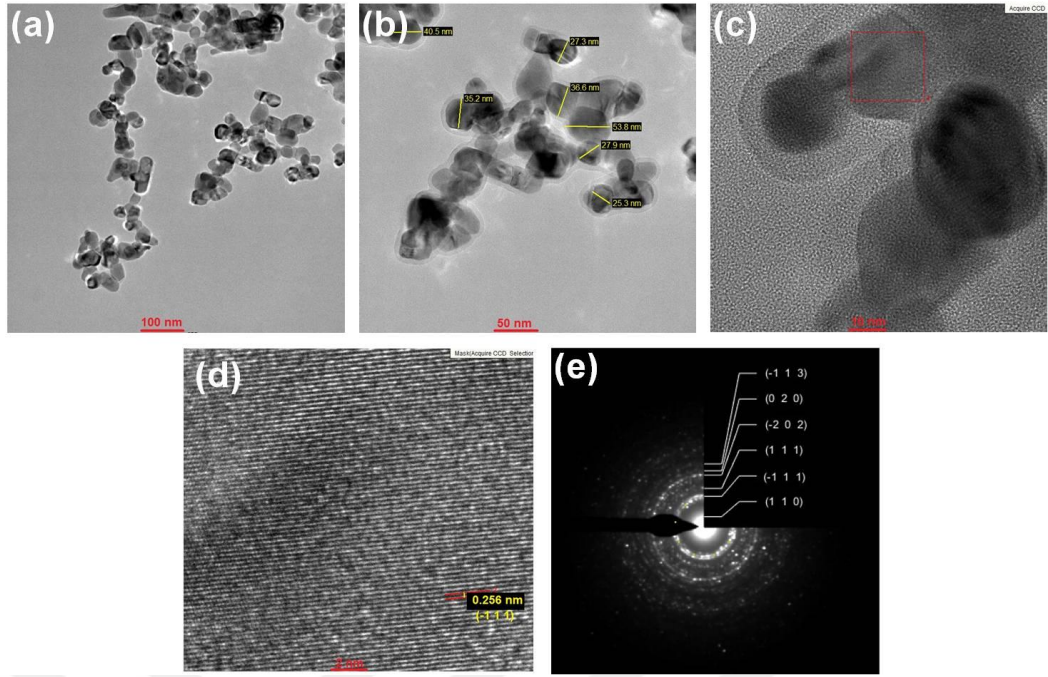
Şekil 4.20. (a, b) SnO₂ ve (c, d) GA-SnO₂ yapılarının FE-SEM görüntüleri.



Şekil 4.21. GA- SnO₂ yapılarının noktasal haritalama ve EDS analizi sonuçları.

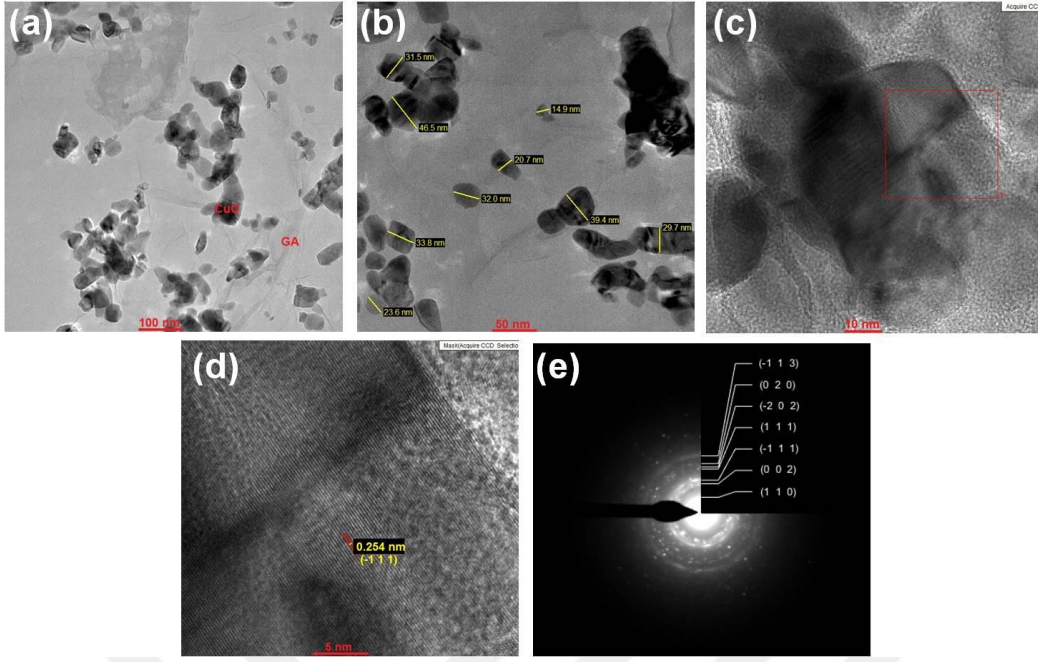
4.1.3.4. TEM analizleri

CuO yapılarının mikro yapısını incelemek için yapılan TEM analizlerinin görüntüleri Şekil 4.22'da verilmektedir. Şekil 4.22a ve 4.22b incelendiğinde 25-40 nm boyutunda CuO nano yapıların üretildiği gözükmetedir. Şekil 4.22c'de ise yapının kristalin olduğunu gözükmetedir. Yüksek kristalinliğe sahip malzemelerde kristal kafes bozunmasının daha az meydana geldiği ve bu malzemelerin daha düzgün Na iyonu geçiş kanalları oluşturduğu söylenmektedir [227]. Şekil 4.22d incelendiğinde düzlemler arası mesafenin 0,256 nm olduğu gözükmetedir. Düzlemler arası bu mesafeden CuO yapısının (-111) düzlemi tanımlanabilmektedir [242]. Şekil 4.22e'deki seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) paternleri incelendiğinde ise (110) (-111) (111) (-202) (020) ve (-113) düzlemlerinin varlığı gözükmetedir ve bu düzlemler Şekil 4.14'deki XRD grafiğindeki CuO yapısına ait kırınım zirveleri ile uyumludur.



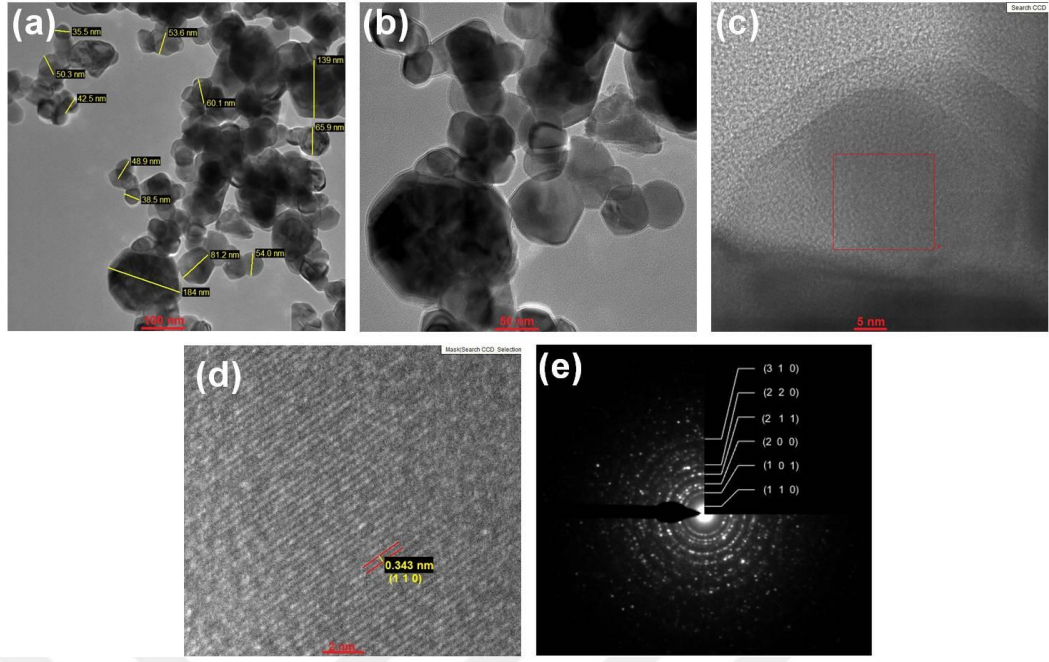
Şekil 4.22. CuO yapısının (a-d) TEM görüntüleri ve (e) SAED paterni.

Şekil 4.23 GA-CuO yapılarının mikro yapısını incelemek için yapılan TEM analizlerinin görüntülerini vermektedir. Şekil 4.23a ve 4.23b incelendiğinde 25-45 nm boyutunda CuO nano yapıların bulunduğu ve bu yapıların grafen tabakaları arasında dağıldığı gözükmemektedir. Şekil 4.23d incelendiğinde ise düzlemler arası mesafenin 0,254 nm olduğu gözükmemektedir ve düzlemler arası bu mesafeden CuO yapısının (-111) düzlemi tanımlanabilmektedir [237]. Şekil 4.23e'deki seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) paternleri incelendiğinde ise Şekil 4.23e'deki CuO yapısına ait düzlemlere ilave olarak (002) düzleminin varlığı gözükmemektedir. Grafene ait olan bu düzlem Şekil 4.14'deki GA-CuO yapısına ait XRD analizini desteklemekte ve CuO ve grafen yapılarının varlığını kanıtlamaktadır.



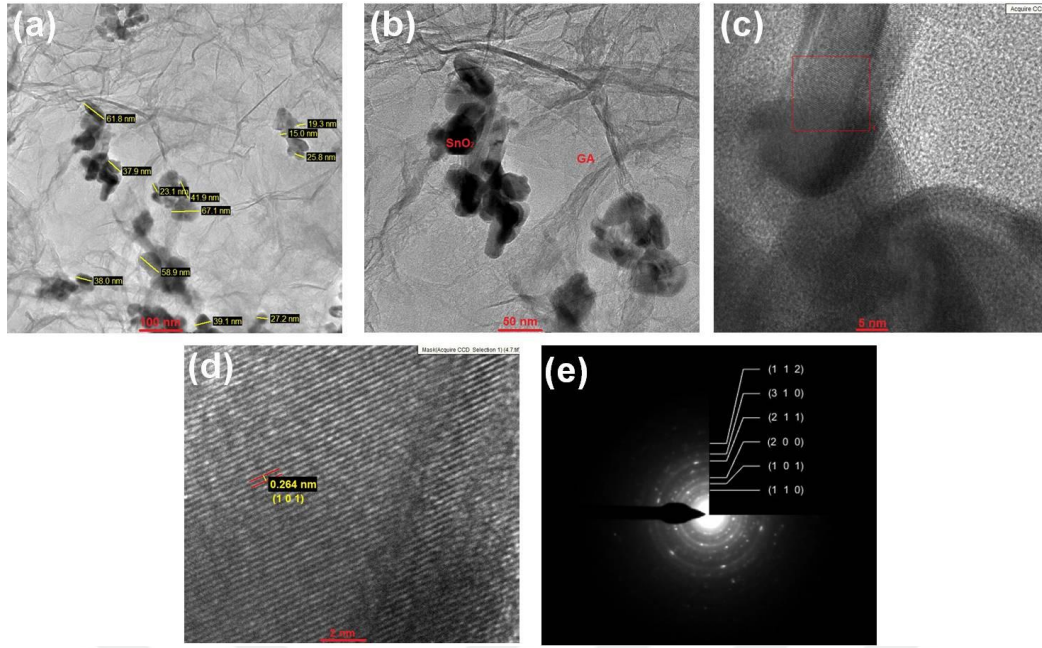
Şekil 4.23. GA-CuO yapısının (a-d) TEM görüntüleri ve (e) SAED paterni.

SnO₂ yapılarının mikro yapısını incelemek için yapılan TEM analizlerinin görüntüleri Şekil 4.24'de verilmektedir. Şekil 4.24a ve 4.24b incelendiğinde ortalama 50-60 nm boyutunda SnO₂ nano yapıların üretildiği gözükmetedir. Şekil 4.24c'de ise yapının kristalin olduğunu gözükmetedir. Yüksek kristalinliğe sahip malzemelerde kristal kafes bozunmasının daha az meydana geldiği ve bu malzemelerin daha düzgün Na iyonu geçiş kanalları oluşturduğu söylenmektedir [227]. Şekil 4.24d incelendiğinde düzlemler arası mesafenin 0,343 nm olduğu gözükmetedir. Düzlemler arası bu mesafeden SnO₂ yapısının (110) düzlemi tanımlanabilmektedir [243]. Şekil 24e'deki seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) paternleri incelendiğinde ise (110) (101) (200) (211) (220) ve (310) düzlemlerinin varlığı gözükmetedir ve bu düzlemler Şekil 4.15'deki XRD grafiğindeki SnO₂ yapısına ait kırınım zirveleri ile uyumludur.



Şekil 4.24. SnO₂ yapısının (a-d) TEM görüntüleri ve (e) SAED paterni.

Şekil 4.25 GA-SnO₂ yapılarının mikro yapısını incelemek için yapılan TEM analizlerinin görüntülerini vermektedir. Şekil 4.25a ve 4.25b incelendiğinde ortalama 15-60 nm boyutunda SnO₂ nano yapıların bulunduğu ve bu yapıların grafen tabakaları arasında dağıldığı gözükmemektedir. Şekil 4.25d incelendiğinde ise düzlemler arası mesafenin 0,264 nm olduğu gözükmemektedir ve düzlemler arası bu mesafeden SnO₂ yapısının (101) düzlemi tanımlanabilmektedir [244]. Şekil 4.25e'deki seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) paternleri incelendiğinde ise Şekil 4.25e'deki SnO₂ yapısına ait düzlemler gözükmemektedir fakat grafene ait olan (002) düzlemini temsil eden pik, SnO₂ yapısına ait (110) düzlemini temsil eden pik ile çakıştığı için grafene ait olan bu düzlem gözükmemektedir. Bu durum Şekil 4.15'deki GA-SnO₂ yapısına ait XRD analizini desteklemektedir.

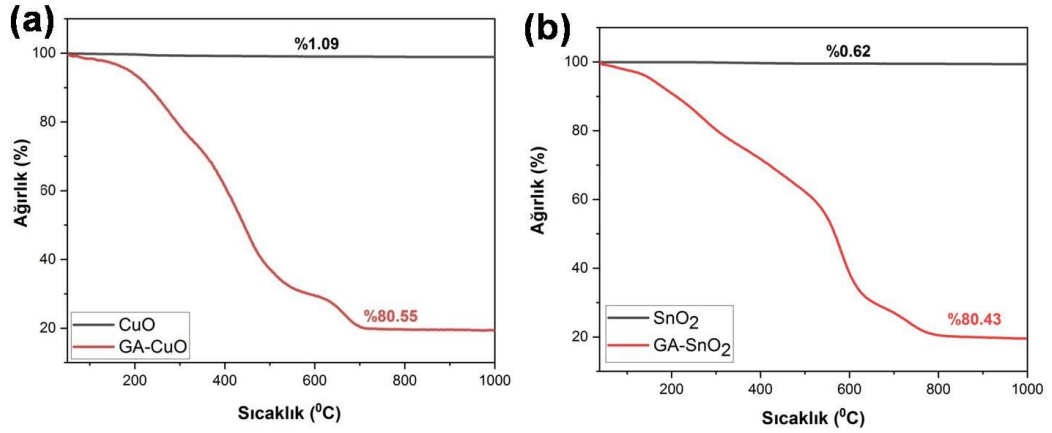


Şekil 4.25. GA-SnO₂ yapısının (a-d) TEM görüntüleri ve (e) SAED paterni.

4.1.3.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Şekil 4.26a CuO ve GA-CuO'nun farklı sıcaklıklarda yapısal kararlılığı incelemek için ve yapıdaki kalsinasyon sıcaklığını belirlemek için hava atmosferinde 25-1000 °C'de ve 10 °C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilen TGA eğrilerini vermektedir. Grafik incelendiğinde CuO yapısı çok yüksek termal kararlılık göstermiş ve neredeyse hiç ağırlık kaybı göstermemiştir [245]. GA-CuO'da ise ağırlıkça % 80,55'lik belirgin bir kayıp gözlemlenmektedir. Bu kayıp ~200 °C'den önce yapıdaki fiziksel suyun uzaklaşmasına, ~200 °C'den sonra ise karbonların havada yanmasından kaynaklandığına atfedilebilmektedir. Ağırlık kaybı ~700 °C'ye kadar sürekli artmakta ve ~700 °C'de tamamlanmaktadır [246]. Bu durumda yapıdaki grafenin ~700 C'nin sonunda tamamen yandığı söylenebilmektedir. Nihai durumda GA-CuO yapısında ağırlıkça % 19,45 CuO olduğu doğrulanmaktadır. SnO₂ ve GA-SnO₂'nin hava atmosferinde 25-1000 °C'de ve 10 °C/ dakika ısıtma hızında gerçekleştirilen TGA eğrileri ise Şekil 4.26b'de vermektedir. SnO₂ yapısına ait grafik incelendiğinde yapının çok yüksek termal kararlılık gösterdiği ve neredeyse hiç ağırlık kaybı göstermediği anlaşılmaktadır [247]. GA- SnO₂ yapısında ise ~200 °C'den önce yapıdaki fiziksel suyun uzaklaşmasına, ~200 °C'den sonra ise karbonların havada yanmasına atfedilebilen ağırlıkça % 80,43'lük belirgin bir kayıp gözlemlenmektedir. Ağırlık kaybı ~800 °C'ye kadar sürekli artmakta ve ~800 °C'de tamamlanmaktadır [246]. Bu durumda yapıdaki grafenin ~800 C'nin sonunda

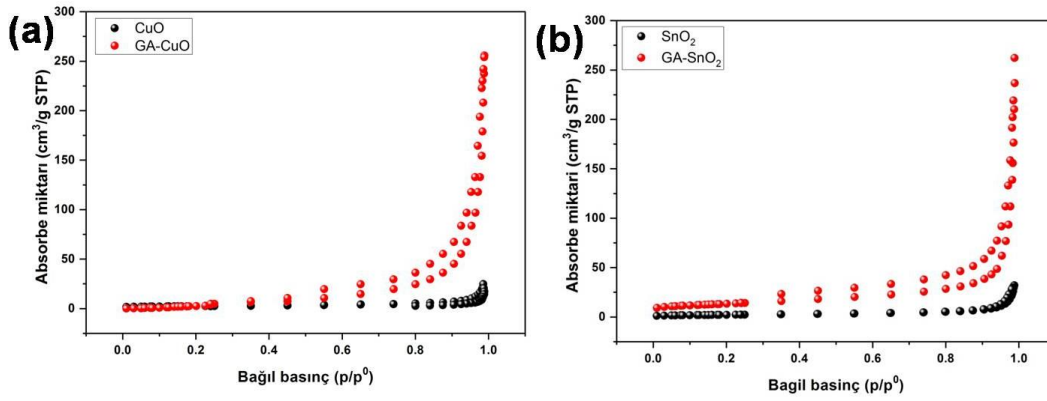
tamamen yandığı söylenebilmektedir. Nihai durumda GA-SnO₂ yapısında ağırlıkça % 19,57 SnO₂ olduğu doğrulanmaktadır.



Şekil 4.26. (a) CuO ve GA-CuO, (b) SnO₂ ve GA- SnO₂ yapılarının TGA analizleri.

4.1.3.6. BET analizleri

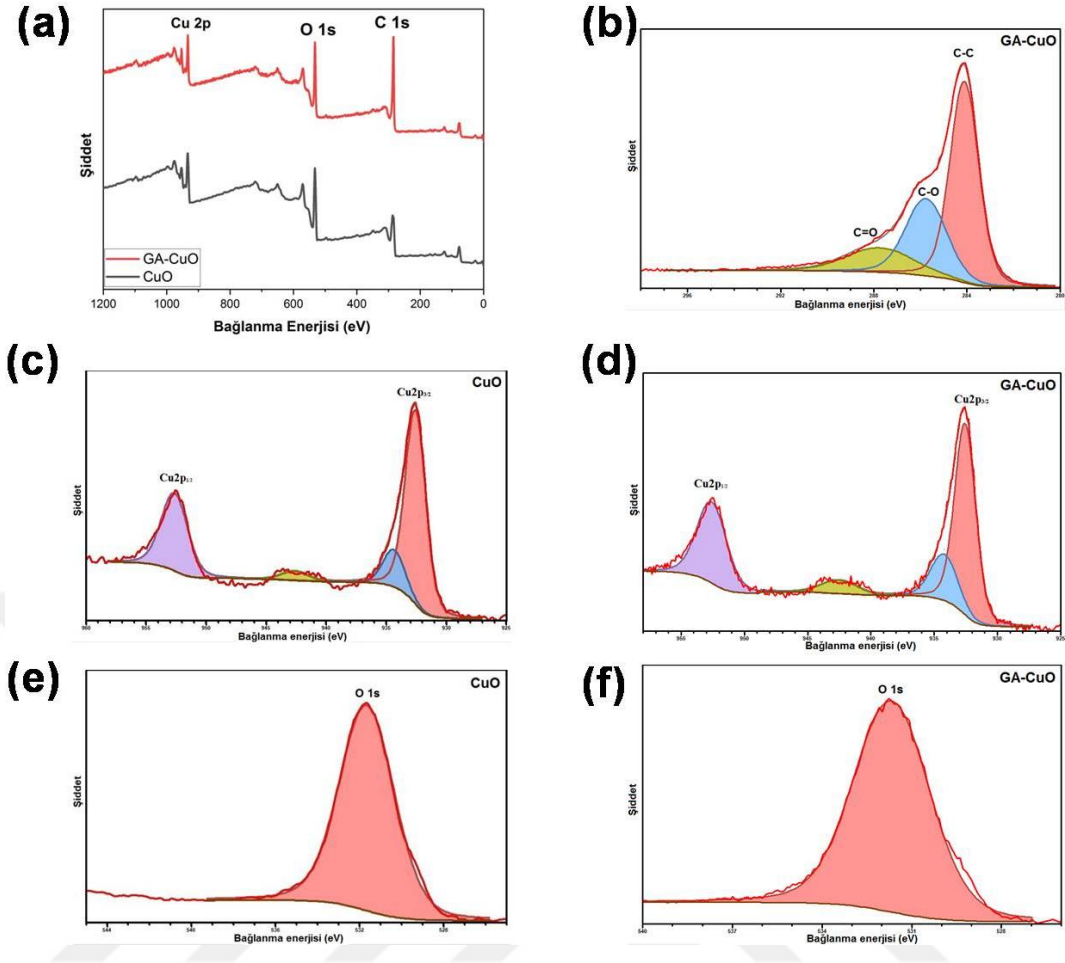
Şekil 4.27a CuO ve GA-CuO numunelerinin N₂ adsorbsiyon-desorpsiyon izotermelerinin grafiğini verilmektedir. CuO ve GA-CuO numunelerinin spesifik yüzey alanları, Brunauer-Emmett-Teller (BET) modelinden tahmin edilmiştir ve sırasıyla 20,6 ve 112,1 m² g⁻¹ dir. GA-CuO yapısının yüzey alanının CuO'dan fazla olması temas alanının da daha fazla olmasını sağlamaktadır. Bu durum GA-CuO elektrolitinin ıslanabilirliğini de arttırmaktadır. Sonuç olarak GA-CuO daha hızlı Na⁺ transferine sahip olarak daha iyi elektrokimyasal performans göstermektedir. SnO₂ ve GA-SnO₂ numunelerinin N₂ adsorbsiyon-desorpsiyon izotermelerinin grafiği ise Şekil 4.27b'de verilmektedir. Brunauer-Emmett-Teller (BET) modelinden tahmin edilen BET yüzey alanları sırasıyla SnO₂ ve GA- SnO₂ numuneleri için 30,2 ve 142,4 m² g⁻¹ dir. Aynı şekilde, GA-SnO₂ yapısının yüzey alanının SnO₂'den fazla olması temas alanının da fazla olması anlamına gelmektedir. Bu durum elektrolitin ıslanabilirliğini arttırmakta ve ayrıca Na⁺ transferini hızlandırarak daha iyi elektrokimyasal performans sağlamaktadır [232]. Sonuç olarak, grafen arojel katkısı daha büyük spesifik yüzey alanına sahip olan GA-CuO ve GA-SnO₂ numunelerini CuO ve SnO₂'ye göre daha avantajlı elektrotlar haline getirmiştir.



Şekil 4.27. (a) CuO ve GA-CuO, (b) SnO₂ ve GA- SnO₂ elektrotlarının nitrogen adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri.

4.1.3.7. XPS analizleri

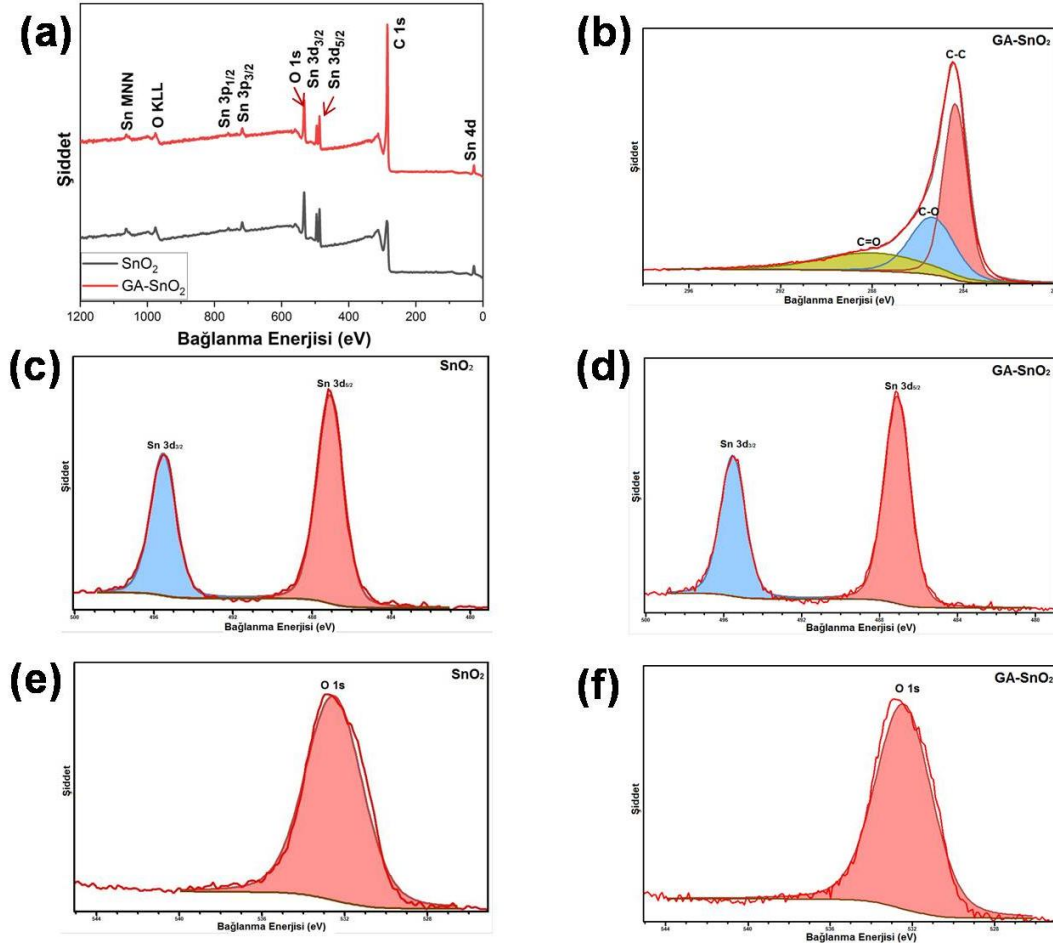
CuO ve GA-CuO yapılarının kimyasal bileşenleri hakkında daha fazla bilgi edinmek ve karşılaştırma yapabilmek için X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analizi yapılmıştır ve elde edilen grafikler Şekil 4.28'de verilmektedir. Şekil 4.28a'da CuO ve GA-CuO numunelerinin 0-1200 eV bağlanma enerjisi aralığındaki XPS spektrumunun tam taraması incelendiğinde Cu, O, ve C elementlerinin varlığını gözükmemektedir. Şekil 4.28b'de bulunan GA-CuO yapısına ait C1 spektumlarına ait grafikler incelendiğinde sırasıyla 284,40, 285,8 ve 288,1 eV'de C-O, C-C ve C=O piklerinin varlığı gözükmemektedir. Bu sonuçlar yapıdaki grafen varlığını desteklemektedir. Şekil 4.28c ve 4.28d'de bulunan Cu2p'nin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu incelendiğinde ise Cu2p_{1/2} ve Cu2p_{3/2}'ye karşılık gelen sırasıyla CuO numunesi için 952,7, 932,6, eV'da ve GA-CuO için 952,8, 932,8, eV'da CuO yapısına ait pikler gözükmemektedir. Bu piklere ilave olarak 3d'deki dolmamış kabuğun (Cu3d₉) varlığını gösteren 942,5 eV'da Cu2p_{3/2}'nin uydu piki bulunmaktadır ve bu da Cu⁺²'nin varlığını teyit etmektedir [248]. Şekil 4.28e ve 4.28f'deki O1s piki ise ~ 531 eV olarak ölçülmektedir ve elektrofilik oksijen formunda olan kafes oksijenini (O_{Lat}) temsil etmektedir ve metal oksit bölgelerindeki (Cu²⁺ - O²⁻) O²⁻'in bağlanma enerjisi ile uyumludur [249]. Elde edilen tüm sonuçlar literatürdeki CuO yapısına ait pikler ile uyumludur ve CuO yapısının başarılı şekilde sentezlendiğini göstermektedir [250]. GA-CuO numunesine ait olan Şekil 4.28d'deki XPS spektrumu incelendiğinde de CuO yapısının varlığını koruduğu gözükmemektedir.



Şekil 4.28. (a) CuO ve GA-CuO 'nın XPS spektrumu, (b–f) CuO ve GA-CuO 'nun Cu2p'ler, O1s ve C1s'lerin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.

Şekil 4.29 SnO₂ ve GA- SnO₂ yapılarının kimyasal bileşenleri hakkında daha fazla bilgi edinmek ve karşılaştırma yapabilmek için yapılan X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analizinden elde edilen grafikleri vermektedir. Şekil 4.29a'da SnO₂ ve GA-SnO₂ numunelerinin 0-1200 eV bağlanma enerjisi aralığındaki XPS spektrumunun tam taraması incelendiğinde Sn, O, ve C elementlerinin varlığını gözükmemektedir. Şekil 4.29b'de bulunan GA- SnO₂ yapısına ait C1 spektumlarına ait grafikler incelendiğinde sırasıyla 284,40, 285,5 ve 288,2 eV'de C-O, C-C ve C=O piklerinin varlığı gözükmemektedir. Bu sonuçlar yapıdaki grafen varlığını desteklemektedir. Şekil 4.29c ve 4.29d'de bulunan Sn3d'nin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu incelendiğinde ise ve Sn3d_{3/2} ve Sn3d_{5/2}'ye karşılık gelen sırasıyla SnO₂ numunesi için 495,6, 487,1 eV'da ve GA- SnO₂ için 495,7, 487,2, eV'da SnO₂ yapısına ait pikler gözükmemektedir. GA-SnO₂ numunesinde bu pikler grafene katkılanan SnO₂'nin varlığını göstermektedir. SnO₂ yapısının Şekil 4.29e ve

4.29f'deki O1s piki ise ~ 532 eV olarak ölçülmektedir ve elektrofilik oksijen formunda olan kafes oksijenini (O_{Lat}) temsil etmektedir. Elde edilen tüm sonuçlar literatürdeki SnO_2 yapısına ait pikler ile uyumludur ve SnO_2 yapısının başarılı şekilde sentezlendiğini göstermektedir [251]. GA- SnO_2 numunesine ait olan Şekil 4.29d'deki XPS spektrumu incelendiğinde de SnO_2 yapısının varlığını koruduğu görülmektedir. .



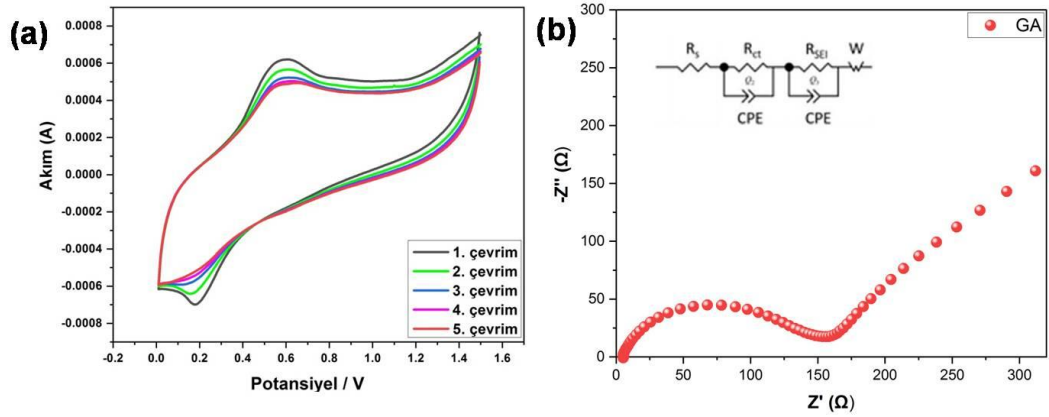
Şekil 4.29. (a) SnO_2 ve GA- SnO_2 'nin XPS spektrumu, (b–f) SnO_2 ve GA- SnO_2 'nin $Sn3d$ 'ler, $O1s$ ve $C1s$ 'lerin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.

4.2. Malzemelerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

4.2.1. Grafen aerogelin elektrokimyasal analizleri

Şekil 4.30, 0,01–1,5 V potansiyel aralığında sentezlenen grafen aerogel anot elektrotun CV analizini göstermektedir. İlk döngüde, karbon nanotellerine benzer şekilde, katı elektrolit ara fazının (SEI) oluşumuyla ilişkili olarak Na / Na^+ 'ya göre $\sim 0,2$ V'da tersinir pik gözükmemektedir. Diğer dört döngüde bu eğrilerin daha düşük olması sodyum iyonu interkalasyonu ve de-interkalasyon sırasında grafen

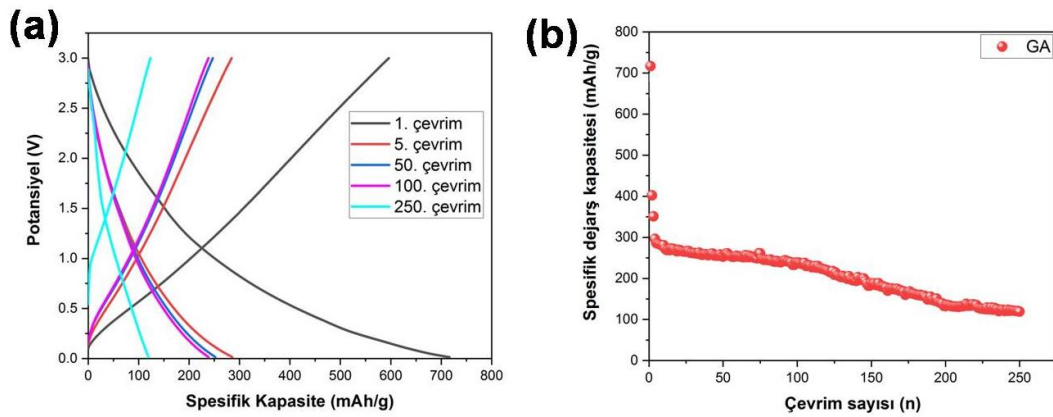
tabakalarının kararlılığını gösterdiği söylenebilmektedir [252]. Grafen aerogel anot elektrotunun EIS eğrileri Şekil 4.30b'de gösterilmektedir. Şekil 4.30 b'deki Nyquist grafikleri incelendiğinde hem yarımlık hemde eğimli çizginin olduğu gözükmektedir. Bu durum elektrokimyasal sürece hem Na^+ iyon difüzyonunun hem de yük transferinin dahil olduğuna atfedilebilmektedir [228]. Zreal eksenindeki kesişme elektrolit direncine karşılık gelen ohmik direnci (R_s) temsil ederken yüksek frekanstaki yarımlık daire, SEI filmine (R_{int}) ve şarj transfer direncine (R_{ct}) karşılık gelmektedir. Eğim ise, aktif malzemelerdeki Na^+ difüzyonu ile bağlantılı olan Warburg empedansını (W_{dif}) temsil etmektedir. GA anotun ait R_s değeri $4,796 \Omega$, R_{ct} değeri $153,55 \Omega$ 'dur. D_{Na^+} değeri ise $5,60 \times 10^{-14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.30. GA elektrotlarının (a) 0.01 V–1.5 V voltaj aralığında 0,1 mV s⁻¹'deki ilk beş döngü için CV eğrileri, (b) Nyquist grafikleri.

Şekil 4.31a'da ise grafen aerogel, anot elektrotunun galvanostatik şarj/deşarj eğrileri görülmektedir. Elektrokimyasal testler, 0,01-3 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. GA elektrotu ilk çevrimde $716,62 \text{ mAh g}^{-1}$ deşarj kapasitesi göstermektedir. 5. çevrimde budeşarj kapasitesinin $285,86 \text{ mAh g}^{-1}$ düşüğünü gözükmektedir. İlk çevrimdeki bu yüksek kapasite değeri, elektrolit indirgeyici ayrışmaya, grafen tabakalar üzerindeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile sodyum iyonları arasındaki reaksiyonlara ve katı elektrolit ara faz (SEI) tabakasının oluşumuna bağlanmaktadır [195]. GA anot elektrotunundeşarj kapasitesinin 5. çevrimde $652,36 \text{ mAh g}^{-1}$ değerine düşmesi sodyum iyonlarının kafeste geri dönüşümsüz olarak tutulması veya SEI tabakasını oluşturmak için elektrotların yüzeyinde bozunma reaksiyonlarının meydana gelmesine atfedilebilmektedir [237]. 50. çevrimde $252,22 \text{ mAh g}^{-1}$, 100. çevrim sonunda $238,59 \text{ mAh g}^{-1}$ ve 250 çevrim sonunda $119,34 \text{ mAh g}^{-1}$ a kapasite değeri elde edilmiştir. Sonuç olarak GA

elektrotunda ilk çevrimden sonra, özellikle 5. ile 100. çevrim arasında kapasite kaybı oranının düşük olduğu gözükmemektedir. Şekil 4.31b ise GA elektrotunun çevrim sayısına karşı deşarj kapasitesi grafiklerini vermektedir. GA elektrotu daha önce belirtilen nedenlerden dolayı ilk 3 çevrimde yüksek kapasite kayıpları gösterdiği ve daha sonra anotun kararlı hale gelerek kapasite kayıplarının azaldığı gözükmemektedir. GA elektrotunun artan çevrim sayısında iyi çevrim kararlılığına sahip olması grafene ait üstün özelliklerin yanı sıra aerogelin 3 boyutlu gözenekli yapısının sağladığı avantajlara da sahip olan grafen aerojelden beklenen sonuca ulaşıldığını göstermektedir.



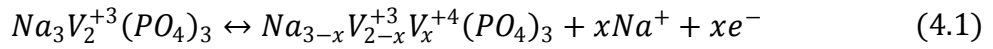
Şekil 4.31. (a) GA elektrotunun şarj ve deşarj eğrileri (b) GA elektrotlarının döngü performansı.

4.2.2. NVP/C ve GA-NVP/C katot yapılarının elektrokimyasal analizleri

4.2.2.1. Çevrimsel voltagram (CV)

NVP/C ve GA-NVP/C numunelerinin elektrot reaksiyonları sırasında faz dönüşümlerini ve elektrokimyasal reaksiyon süreçlerini incelemek için CV analizi yapılmıştır. Şekil 4.32 sırasıyla NVP/C ve GA-NVP/C numunelerinin 2,5 ile 4,0 V arasında $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızındaki CV testlerini vermektedir. Denklem 4.1'de gösterildiği gibi CV eğrileri $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ kristal yapısına Na eklenmesi ve çıkarılmasından kaynaklanan $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ redox çifti reaksiyonu göstermektedir [253]. Oksidasyon işleminde, 3,5 V civarında $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 'ten $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ 'e faz dönüşümünden kaynaklanan Na^+/Na reaksiyonuna ait oksidasyon piki gözükmemektedir [235, 253, 254]. Bu tek pik, indirgeme sürecinde iki pik olarak ayrılmaktadır. Bu durumun şarj-deşarj sırasındaki bölgesel ısınmanın yol açtığı Na^+ un Na(1) bölgesinden Na(2) bölgesine geçişinden kaynaklanmaktadır. Bu durumun elektrolit bileşimiyle de ilgili olduğu düşünülmektedir [235, 255]. Ayrıca CV eğrileri

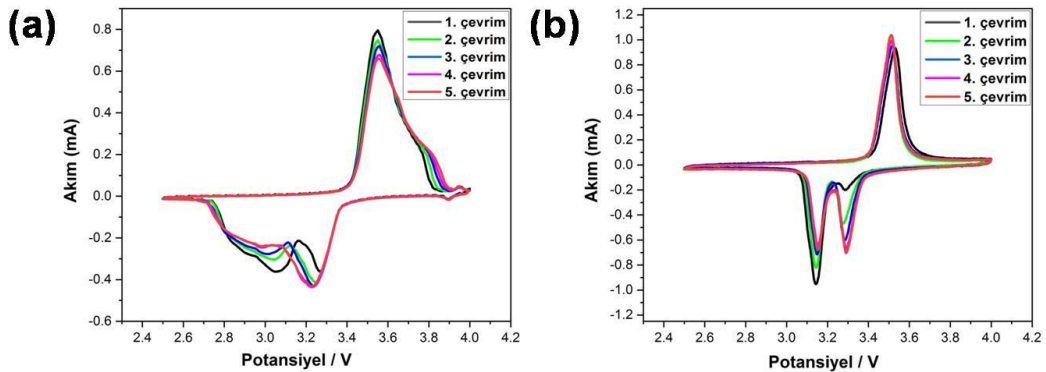
GA-NVP/C numunesinin daha yüksek redox zirvelerine sahip olduğunu da göstermektedir. GA takviyesi, daha hızlı kinetik ve daha yüksek kapasitenin yanı sıra gelişmiş Na^+ ekleme ve çıkarma olanağı sağlamaktadır [235]. Son olarak, NVP/C yapısına ait cv eğrisi incelendiğinde $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ ve $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ arasındaki iki fazlı reaksiyondan kaynaklanan Na^+/Na' ya karşı 3,89 V'da $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ çiftinin redoks reaksiyonuna karşılık gelen bir çift tepe noktası gözükmemektedir. GA-NVP/C yapısında ise bu redoks çifti gözükmemektedir. Bu durum, GA-NVP/C yapısının yüksek derecede oksitlenmiş ve yarı kararlı $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ fazının olmaması nedeniyle daha iyi bir döngü performansı göstereceği anlamına gelmektedir [235].



Denklem 4.2'deki Randles Sevcik denklemi kullanılarak CV eğrisinde Na-iyon difüzyon katsayısı da (D) hesaplanılabilmektedir. Randles - Sevcik denklemi:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_{\text{Na}}^{1/2} C_{\text{Na}} v^{1/2} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (4.2)$$

burada I_p katodik ve anodik piklerdeki tepe akımını (A), n interkalasyon sırasında molekül başına elektron sayısını ($\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ redoks çifti için $n = 1$), A katot yüzey alanını (cm^2), C_{Na} elektrottaki Na iyonlarının konsantrasyonunu (mol cm^{-3}), D Na iyonlarının difüzyon katsayısını ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) ve v tarama hızını (V s^{-1}) temsil etmektedir [256].



Şekil 4.32. 2,5 V–4 V voltaj aralığında 0,1 mV s⁻¹'deki ilk beş döngü için CV eğrileri (a) NVP/C, (b) GA-NVP/C.

Anodik ve katodik pikte gerçekleşen reaksiyonlara göre 5. çevrimdeki difüzyon değerleri denklem 4.2'e göre hesaplanmıştır. Tablo 4.1'e göre GA-NVP/C yapısına ait difüzyon katsayısı değerleri NVP/C yapısına ait olan difüzyon katsayısı

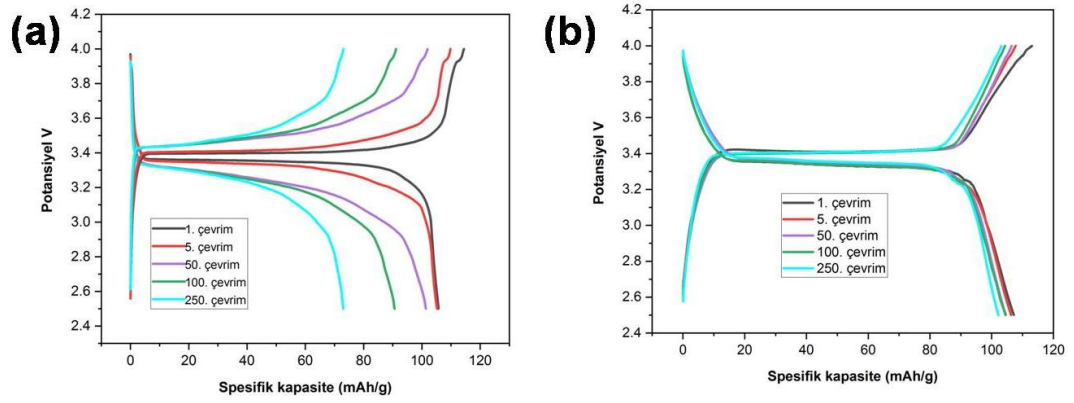
değerlerinden büyüktür. Bu durum grafen aerogelin yüksek yüzey alanı ve üç boyutlu yapısından kaynaklanan olağan üstü iyonik iletkenlik özellikleri nedeniyle elektrotların difüzyon hızlarını önemli ölçüde arttırdığını göstermektedir. Ayrıca Tablo 4.1, CV eğrilerinden elde edilen polarizasyon voltajı değerlerini de vermektedir. Yüksek polarizasyon voltajı, pil performansını düşürmektedir [257]. Veriler incelendiğinde GA-NVP/C numunesinin daha küçük polarizasyon voltajına sahip olduğu gözükmemektedir.

Tablo 4.1. Elektrotların CV analizi sonucunda elde edilen pik parametreleri.

	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p	$I_a \times 10^{-3}$ (A)	$I_c \times 10^{-3}$ (A)	$D_{Na+}(\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	$D_{Na-}(\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$
NVP/C	3,55	3,22	0,33	0,66	0,43	$3,26 \times 10^{-10}$	$1,39 \times 10^{-10}$
GA-NVP/C	3,51	3,29	0,22	1,03	0,70	$7,96 \times 10^{-10}$	$3,67 \times 10^{-10}$

4.2.2.2. Galvanostatik şarj/deşarj analizleri

NVP/C ve GA-NVP/C elektrotlarının katot olarak kullanıldığı yarı hücrelerin elektrokimyasal performansını değerlendirebileceğimiz şarj-deşarj eğrileri sırasıyla Şekil 4.33'de verilmektedir. Bu elektrokimyasal testler 2,5 V- 4V potansiyel aralığında ve 0,1C hızlarında gerçekleştirilmiştir. NVP/C ve GA-NVP/C elektrotları için elde edilendeşarj kapasiteleri Tablo 4.2'de verilmektedir. Şekil 4.33a, NVP/C elektrotunun başlangıç döngüsünde $105,83 \text{ mAh g}^{-1}$ deşarj kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Ancak 250 çevrimden sonradeşarj kapasitesi $72,86 \text{ mAh g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Ayrıca 3,89 V'da gözükten pikin CV eğrisi ile uyumlu ve V^{4+}/V^{5+} dönüşümüyle ilgili olduğu söylenebilmektedir. GA-NVP/C elektrotuna ait olan Şekil 4.33b'deki galvanostatik şarj-deşarj eğrisi ise başlangıç döngüsünde $107,14 \text{ mAh g}^{-1}$ elde edilendeşarj kapasitesinin 250 çevrim sonunda sadece $102,16 \text{ mAh g}^{-1}$ 'a düştüğünü göstermektedir. GA-NVP/C elektrotundaki 3,1 V ile 3,4 V arasındaki voltaj platosu ise, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ve $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ arasında iki aşamalı bir dönüşümü göstermektedir [235]. Ayrıca NVP/C elektrotunda şarj sırasında 3,89 V'ta gözlemlenen pik GA ilavesiyle ortadan kalkmıştır ve bu durum da CV eğrileriyle uyum göstermektedir. Sonuç olarak NVP/C elektrotunun spesifikdeşarj kapasitesi artan çerim sayısıylabirlikte büyük oranda azalma eğilimindeyken, GA-NVP/C elektrotunundeşarj kapasitesinde ise küçük bir miktar düşüş meydana gelmektedir.

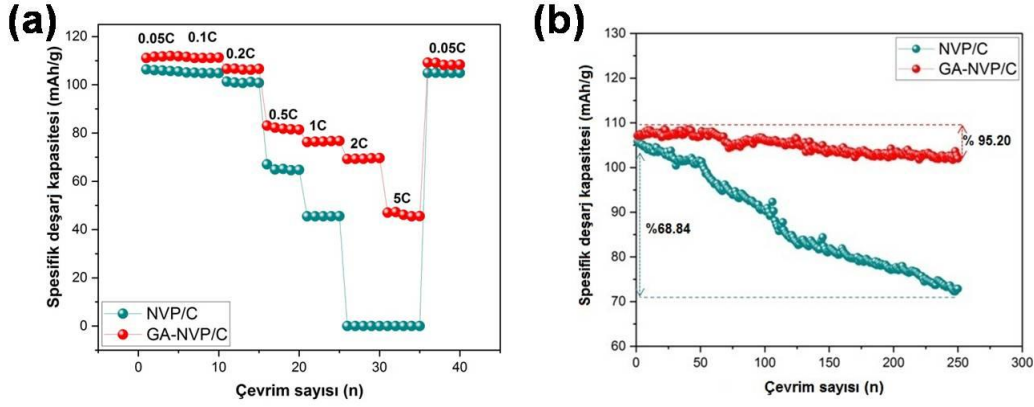


Şekil 4.33. (a) NVP/C ve (b) GA-NVP/C elektrotlarının şarj ve deşarj eğrileri.

Tablo 4.2. NVP/C ve GA-NVP/C yapılarından elde edilen spesifik deşarj kapasiteleri

	1. çevrim (mAh/g)	5. çevrim (mAh/g)	50. çevrim (mAh/g)	100. çevrim (mAh/g)	250. çevrim (mAh/g)
NVP/C	105,83	105,20	101,35	90,60	72,86
GA-NVP/C	107,14	106,25	104,56	104,45	102,16

Şekil 4.34a ise 0,05C ile 5C arasında gerçekleştirilen hız testi sonuçlarını vermektedir. Elde edilen değerler Tablo 4.3'de verilmektedir. Her iki numunede de 0,05C, 0,1C ve 0,2C hızlarında deşarj kapasite değerlerinde belirgin bir değişiklik yoktur. Ancak artan hız değerlerinde NVP/C yapısının hız performansının GA-NVP/C'a göre çok daha düşük olduğu gözükmemektedir. Şekil 4.34b, NVP/C ve GA-NVP/C elektrotlarının çevrim sayısına karşı deşarj kapasitesi grafiklerini vermektedir. 250 çevrim sonunda bu elektrotların deşarj kapasiteleri sırasıyla 72,86 mAh/g ve 102,16 mAh/g değerlerine düşmektedir. NVP/C elektrotu 250 çevrim sonunda %31,16'lık kapasite kaybı gösterirken GA-NVP/C elektrotu ise sadece % 4,8 lik bir kayıp göstermektedir. GA-NVP/C hem artan çevrim sayısında daha iyi çevrim kararlılığına hem de artan hızlarda daha yüksek kapasite değerine sahip olmaktadır. Bu durum, grafene ait üstün özelliklerin yanı sıra aerogelin 3 boyutlu gözenekli yapısının sağladığı avantajlara da sahip olan grafen aerogelden beklenen sonuca ulaşıldığını göstermektedir.



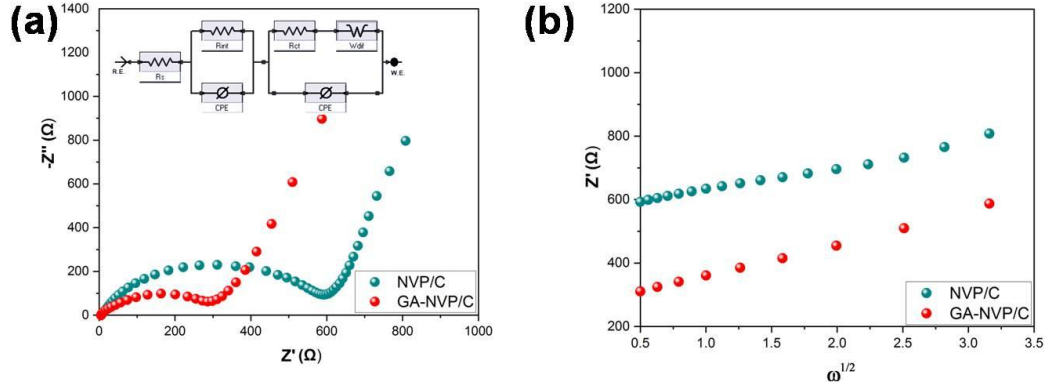
Şekil 4.34. (a) NVP/C ve GA-NVP/C elektrotlarının çeşitli akım hızlarında hız performansı; (e) NVP/C ve GA-NVP/C elektrotlarının döngü performansı.

Tablo 4.3. NVP/C ve GA-NVP/C elektrotlarının farklı şarj/deşarj oranlarındadeşarj kapasiteleri

	0.05C (mAh/g)	0.1C (mAh/g)	0.2C (mAh/g)	0.5C (mAh/g)	1C (mAh/g)	2C (mAh/g)	5C (mAh/g)	0.05C (mAh/g)
NVP/C	106,34	105,07	101,30	66,99	45,46	-	-	104,95
GA-NVP/C	111,12	111,60	106,62	83,07	76,30	69,28	47,05	109,20

4.2.2.3. Empedans spektroskopisi (EIS)

Numunelerin elektrot reaksiyon kinetiğini daha iyi anlamak için çevrim öncesi yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri sonucu Şekil 4.35'de verilmektedir. Nyquist grafikleri incelendiğinde iki numuneye ait eğrilerde hem yarım döngü hemde eğimli çizginin olduğu gözükmemektedir. Bu durum elektrokimyasal sürece hem Na^+ iyon difüzyonunun hem de yük transferinin dahil olduğunu göstermektedir [228].



Şekil 4.35. (a) NVP/C ve GA-NVP/C elektrotlarının Nyquist grafikleri; (b) düşük frekans bölgesinde Z' ve $\omega^{-1/2}$ arasındaki ilişki.

Yüksek frekanstaki yarım daire yük transfer empedansını (R_{ct}) ve ohmik electronic empedansını (R_s) gösterirken düşük frekanslı eğimli çizgi ise aktif malzemelerdeki Na^+ difüzyonu ile bağlantılı olan Warburg empedansını (W_{dif}) temsil etmektedir [258]. NVP/C ve GA-NVP/C yapılarına ait R_s değerleri sırasıyla 6,73 Ω ve 5,14 Ω , R_{ct} değerleri sırasıyla 592,70 Ω ve 285,90 Ω 'dur (Tablo 4.4). GA-NVP/C yapısında R_s ve R_{ct} değerinin düşmesi ekleme/çıkarma süreçleri sırasında yüksek iletkenliğe ve gözenekli yapıya sahip grafen aerjellerin elektron transferini ve iyon taşınmasını önemli ölçüde iyileştirmesinden kaynaklanmaktadır [235, 237]. Na^+ iyon difüzyon katsayıları ise aşağıdaki denklem 4.3 [259] kullanılarak hesaplanmıştır:

$$D = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (4.3)$$

burada R gaz sabiti (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), T mutlak sıcaklık ($T=298,15$ K), A elektrot yüzey alanı, n transfer edilen elektronlarının sayısı, F Faraday sabitidir ($F=96486$ C mol⁻¹), C elektrottaki sodyum iyonu konsantrasyonu ($\sim 6,92 \times 10^{-3}$ mol cm⁻³) [227], σ Şekil 4.35b'den elde edilen Warburg faktörüdür. NVP/C ve GA-NVP/C numunelerine ait denklem 4.3 kullanılarak hesaplanan D_{Na} değerleri sırasıyla $2,41 \times 10^{-14}$ cm²s⁻¹ ve $3,89 \times 10^{-14}$ cm²s⁻¹ dir. GA- NVP/C yapısının daha yüksek sodyum iyonu difüzyon katsayısına sahip olması grafen aerjelin yapıdaki difüzyon yolunu ve katot ile elektrolit arasındaki temas alanını artırmasına atfedilebilmektedir.

Tablo 4.4. NVP/C ve GA-NVP/C elektrotlarının eşdeğer devre bağlantısından elde edilen empedans parametreleri.

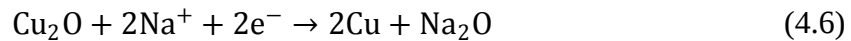
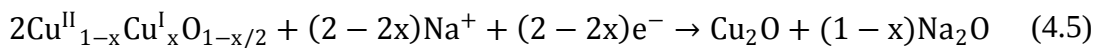
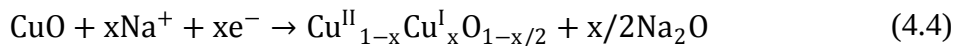
	$R_s (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega)$	$D_{Na^+} (cm^2 s^{-1})$
NVP/C	6,73	592,70	$2,41 \times 10^{-14}$
GA-NVP/C	5,14	285,90	$3,89 \times 10^{-14}$

4.2.3. Metal oksit anot yapılarının elektrokimyasal analizleri

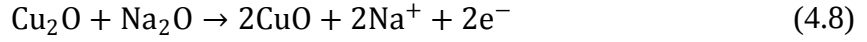
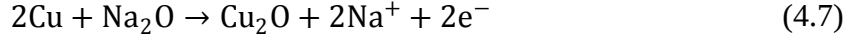
4.2.3.1. Çevrimsel voltagram (CV)

CuO ve GA-CuO numunelerinin elektrot reaksiyonları sırasında faz dönüşümlerini ve elektrokimyasal reaksiyon süreçlerini incelemek için CV analizi yapılmıştır ve eğriler Şekil 4.36'de verilmiştir. Şekil 4.36a'da bulunan CuO elektrotuna ait eğri incelendiğinde ilk döngüdeki eğri ile sonraki dört döngünün oldukça farklı olduğu gözükmemektedir. İlk indirgeme prosesinde, organik elektrolitlerin ayrışmasına ve katı elektrolit ara fazının (SEI) oluşumuna karşılık gelen 0,96 V'da bir indirgeme piki gözükmemektedir. SEI tabakası pil çevrim ömrü için temel bileşenlerden biridir. Elektrolitin ayrışması farklı oksijen içeren bileşenlerin (Na-karbonat, Na-alkoksit vb.) oluşmasıyla sonuçlanmaktadır. Bu pik, SEI'nin istikrarlı varlığı nedeniyle sonraki döngülerde kaybolmaktadır. Daha sonraki CV döngülerinde, deşarj (sodiasyon) işlemi sırasında Cu_2O fazının oluşumuna (denklem 4.4-4.5) ve Cu_2O fazının Cu ve Na_2O 'ya indirgenmesine (denklem 4.6) karşılık gelen 1,74 V tersinir bir indirgeme piki gözükmemektedir. Şarj (desodiasyon) işlemi sırasında, sırasıyla Cu_2O fazının oluşmasına (denklem 4.7) ve Cu_2O fazının CuO'ya oksidasyonuna (denklem 4.8) atfedilebilecek olan 1,2 V'de geniş bir tümsek ve 2,7 V'de bir tepe bulunmaktadır [260]. Desodiasyon işlemi sırasındaki prosesler aşağıdaki gibi özetlenebilmektedir:

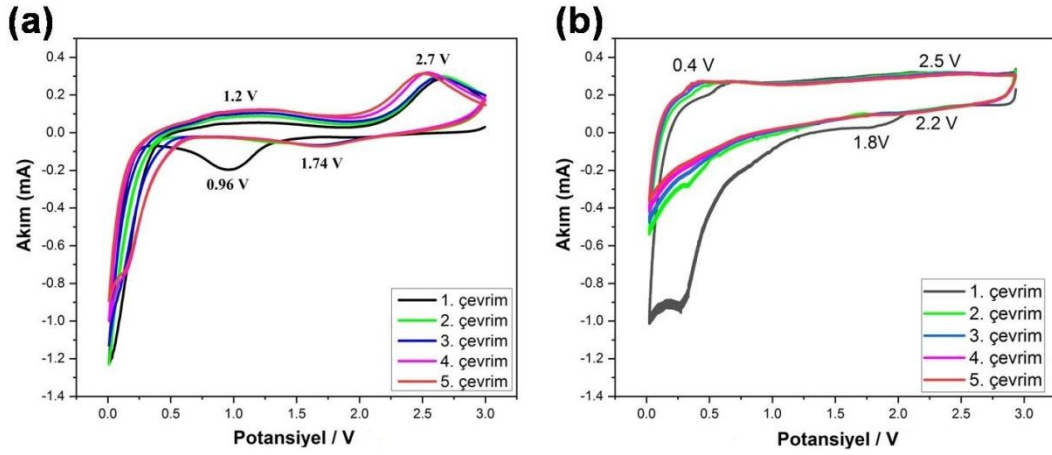
Deşarj;



Şarj;



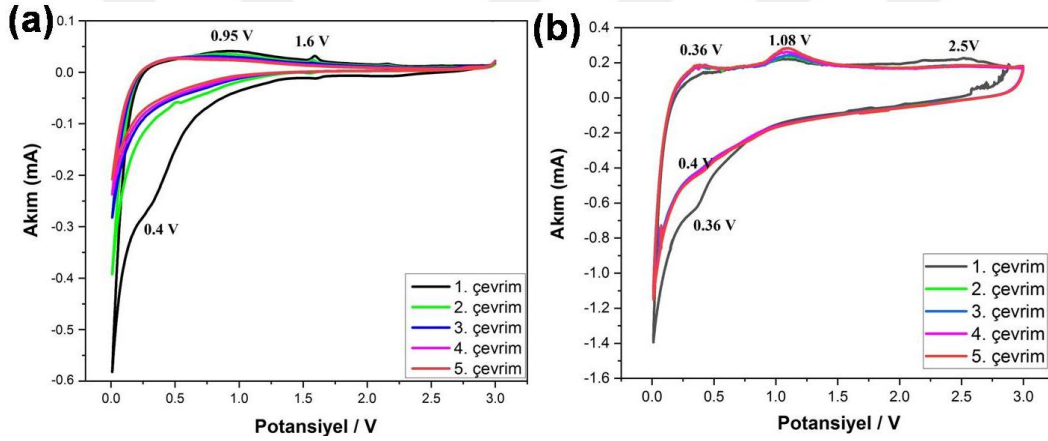
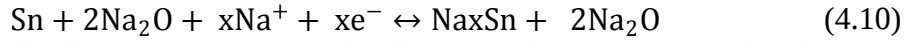
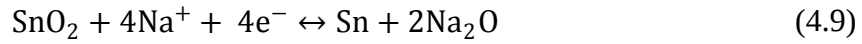
Şekil 4.36b'deki GA-CuO anottuna ait CV eğrisi incelendiğinde ise yine ilk çevrimde SEI tabakasının oluşumuna atfedilen 0,26V'da bir katodik pik gözükmemektedir. Bu pik, SEI'nin istikrarlı varlığı nedeniyle sonraki döngülerde kaybolmaktadır. Daha sonraki CV döngülerinde, deşarj işlemi sırasında Cu₂O fazının oluşumuna ve Cu₂O fazının Cu ve Na₂O'ya indirgenmesine karşılık gelen 2,2 V'da tersinir bir indirgeme piki gözükmemektedir. Şarj işlemi sırasında, sırasıyla Cu₂O fazının oluşmasına ve Cu₂O fazının CuO'ya oksidasyonuna atfedilebilecek olan 0,4 V'de geniş bir tümsek ve 2,5 V'de bir tepe bulunmaktadır



Şekil 4.36. 0.01 V–3 V voltaj aralığında 0,1 mV s⁻¹'deki ilk beş döngü için CV eğrileri (a) CuO, (b) GA-CuO.

SnO₂ ve GA-SnO₂ elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri çevrimsel voltametri (CV) testi ile 0,001 V ve 3 V arasında gerçekleştirilmiş ve ilk beş CV eğrisi Şekil 4.37'de gösterilmiştir. Şekil 4.37a'daki SnO₂ elektrotuna ait CV eğrisi incelendiğinde incelendiğinde ilk döngüdeki eğri ile sonraki döngülerde farklılıklar olduğu gözükmemektedir. İlk indirgeme prosesinde, organik elektrolitlerin ayrışmasına ve SEI oluşumuna karşılık gelen 0,4 V'da bir indirgeme piki gözükmemektedir. Bu pik, SEI'nin istikrarlı varlığı nedeniyle sonraki döngülerde kaybolmaktadır. Farklı bir katodik reaksiyonun gözlemlenmemesi sebebi ise sodyumun yüksek iyonik boyutundan dolayı kaynaklanan dönüşüm reaksiyonlarının yavaş kinetiği olarak söylenebilmektedir [261]. Şarj işlemi sırasında 0,95 V ve 1,6 V'da anodik pikler gözükmemektedir ve bu pikler Na_xSn'nin Sn'ye ve Sn ve Na₂O'nun SnO₂'ye oksidasyonuna

atfedilebilmektedir [238]. Şekil 4.37b'deki GA-SnO₂ elektrotunun CV eğrisi incelendiğinde ise yine ilk çevrimde SEI tabakasının oluşumuna atfedilen 0,36V'da bir katodik pik gözükmemektedir. Pik, SEI'nin istikrarlı varlığı nedeniyle sonraki döngülerde kaybolmaktadır. Diğer döngülerde 0,4 V'da meydana gelen katodik reaksiyonlar ise SnO₂'nin, Sn ve Na₂O'yu oluşturan Na⁺ ile indirgeyici reaksiyonu ile ilişkilendirilmektedir (denklem 4.9, 4.10). Şarj işlemi sırasında ise 0,36 V, 1,08 V ve 2,5V'da anodik pikler gözükmemektedir ve bu pikler Na_xSn'nin Sn'ye ve Sn ve Na₂O'nun SnO₂'ye oksidasyonuna atfedilebilmektedir [238].



Şekil 4.37. 0,01 V–3 V voltaj aralığında 0,1 mV s⁻¹'deki ilk beş döngü için CV eğrileri (a) SnO₂, (b) GA- SnO₂.

4.2.3.2. Galvanostatik şarj/deşarj analizleri

CuO ve GA-CuO elektrotlarının anot olarak kullanıldığı yarı hücrelerin elektrokimyasal performansını değerlendirebileceğimiz ve 0,01 V- 3V potansiyel aralığında gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerin sonuçları sırasıyla Şekil 4.38'de verilmektedir. CuO ve GA-CuO elektrotları için elde edilendeşarj kapasiteleri Tablo 4.5'de verilmektedir. Şekil 4.38a, CuO elektrotunun başlangıç döngüsünde 364,18 mAh g⁻¹deşarj kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. 5. 50., 100. ve 250. çevrimlerde sırasıyla 358,89 mAh g⁻¹, 335,09 mAh g⁻¹, 188,78 mAh g⁻¹ ve 84,77 mAh g⁻¹ kapasite değerleri elde edilmiştir. Şekil 4.38b'deki GA-CuO elektrotuna ait olan galvanostatik şarj-deşarj eğrisi ise başlangıç döngüsünde 2047,30 mAh g⁻¹ elde edilendeşarj kapasitesinin 5. çevrimde 652,36 mAh g⁻¹düşüğünü göstermektedir.

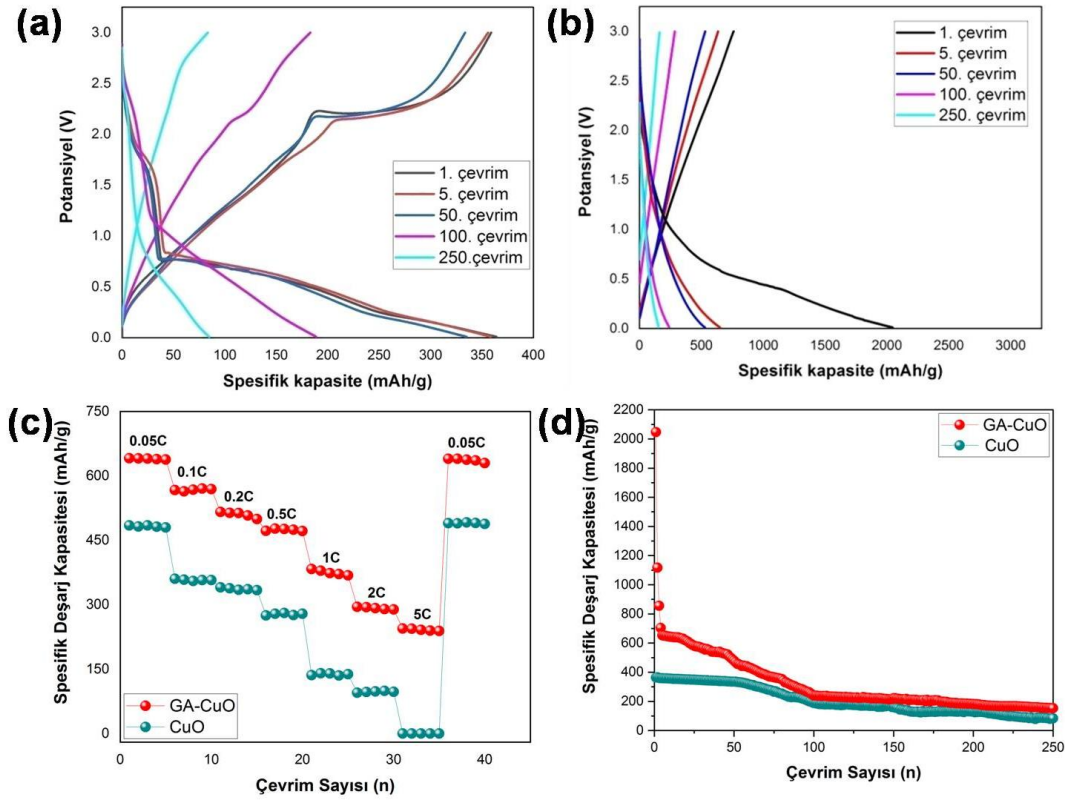
İlk çevrimdeki bu yüksek kapasite değeri, elektrolit indirgeyici ayrışmaya, grafen tabakalar üzerindeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile sodyum iyonları arasındaki reaksiyonlara ve katı elektrolit ara faz (SEI) tabakasının oluşumuna bağlanmaktadır [195]. GA-CuO anot elektrotunun deşarj kapasitesinin 5. çevrimde $652,36 \text{ mAh g}^{-1}$ değerine düşmesi sodyum iyonlarının kafeste geri dönüşümsüz olarak tutulması veya SEI tabakasını oluşturmak için elektrotların yüzeyinde bozunma reaksiyonlarının meydana gelmesine atfedilebilmektedir [237]. 50. çevrimde $529,86 \text{ mAh g}^{-1}$, 100. çevrim sonunda $239,22 \text{ mAh g}^{-1}$ ve 250 çevrim sonunda $153,61 \text{ mAh g}^{-1}$ 'a kapasite değeri elde edilmiştir. Sonuç olarak CuO elektrotunun spesifik deşarj kapasitesinde 50 çevrim sonuna kadar az miktarda düşüş gözlemlenirken 100. ve 250. çevrimlere geldiğinde düşüş hızlı bir şekilde artmıştır. GA-CuO elektrotunda ise ilk çevrimden sonra az miktarda kapasite kayıpları meydana gelmiş ve genel olarak CuO elektrotuna göre daha yüksek kapasite değerleri göstermiştir.

Tablo 4.5. CuO ve GA-CuO yapılarından elde edilen spesifik deşarj kapasiteleri

	1. çevrim (mAh/g)	5. çevrim (mAh/g)	50. çevrim (mAh/g)	100. çevrim (mAh/g)	250. çevrim (mAh/g)
CuO	364,18	358,89	335,09	188,78	84,77
GA-CuO	2047,30	652,36	529,86	239,22	153,61

Şekil 4.38c ise 0,05C ile 5C arasında gerçekleştirilen hız testi sonuçlarını vermektedir. Elde edilen değerler Tablo 4.6'da verilmektedir. CuO ve GA-CuO elektrotlarında hızın artması ile birlikte elde edilen kapasite değerinin düştüğü gözlemlenmektedir. Bu durum da sodyum iyon pillerde CuO ve GA-CuO anot elektrotlarında yüksek kapasite değerinde etmek için yavaş hızlarda çalışılması gerekliliğini göstermektedir. Fakat hız değerlerinde CuO yapısının hız performansının GA-CuO'ya göre daha düşük olduğu gözükmemektedir. Ayrıca CuO elektrotu 5C hızında performans göstermezken GA-CuO elektrotundan 240 mAh g^{-1} deşarj kapasitesinde elde edilmiştir. Bu durumun nedeni GA ilavesinin CuO ile elektrolit temasını azaltması ve alaşımlama/dealaşımlama sırasında CuO yapılarını çevreleyerek SEI tabakasının büyümesini engellemesine atfedilebilmektedir. Şekil 4.38d, CuO ve GA-CuO elektrotlarının çevrim sayısına karşı deşarj kapasitesi grafiklerini vermektedir. GA-CuO elektrotu daha önce belirtilen nedenlerden dolayı

ilk 5 çevrime kadar çok yüksek kapasite değerleri göstermektedir. 250 çevrim sonunda bu elektrotların deşarj kapasiteleri sırasıyla 84,77 mAh/g ve 153,61 mAh/g değerlerine düşmektedir. GA-CuO hem artan çevrim sayısında daha iyi çevrim kararlılığına hem de artan hızlarda daha yüksek kapasite değerine sahip olmaktadır. Bu durum, grafene ait üstün özelliklerin yanı sıra aerogelin 3 boyutlu gözenekli yapısının sağladığı avantajlara da sahip olan grafen aerogelden beklenen sonuca ulaşıldığını göstermektedir.



Şekil 4.38. (a) CuO ve (b) GA-CuO elektrotlarının şarj ve deşarj eğrileri, CuO ve GA- CuO elektrotlarının (c) çeşitli akım hızlarında hız performansı, (d)döngü performansı.

Tablo 4.6. CuO ve GA-CuO elektrotlarının farklı şarj/deşarj oranlarında deşarj kapasiteleri

	0.05C (mAh/g)	0.1C (mAh/g)	0.2C (mAh/g)	0.5C (mAh/g)	1C (mAh/g)	2C (mAh/g)	5C (mAh/g)	0.05C (mAh/g)
CuO	484,88	360,49	340,51	275,12	135,99	95,25	-	489,80
GA- CuO	641,16	567,25	516,04	472,00	383,35	295,29	244,51	640.06

Şekil 4.39'da SnO₂ ve GA-SnO₂ elektrotlarının anot olarak kullanıldığı yarı hücrelerin elektrokimyasal performansını değerlendirebileceğimiz ve 0,01 V- 3V potansiyel aralığında gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerin sonuçları verilmektedir. SnO₂ ve GA-SnO₂ elektrotları için elde edilen deşarj kapasiteleri Tablo 4.7'de verilmektedir. Şekil 4.39 a, SnO₂ elektrotunun başlangıç döngüsünde 447,42 mAh g⁻¹ deşarj kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. 5. 50., 100. ve 250. çevrimlerde sırasıyla 357,86 mAh g⁻¹, 305,69 mAh g⁻¹, 251,19 mAh g⁻¹ ve 160,98 mAh g⁻¹ kapasite değerleri elde edilmiştir. Şekil 4.39b'deki GA-SnO₂ elektrotuna ait olan galvanostatik şarj-deşarj eğrisi ise başlangıç döngüsünde 2517,12 mAh g⁻¹ elde edilen deşarj kapasitesinin 5. çevrimde 726,30 mAh g⁻¹'düşüğünü göstermektedir. İlk çevrimdeki bu yüksek kapasite değeri, elektrolit indirgeyici ayrışmaya, grafen tabakalar üzerindeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile sodyum iyonları arasındaki reaksiyonlara ve katı elektrolit ara faz (SEI) tabakasının oluşumuna bağlanmaktadır [195, 262]. GA-SnO₂ anot elektrotunun deşarj kapasitesinin 5. çevrimde 726,30 mAh g⁻¹ değerine düşmesi sodyum iyonlarının kafeste geri dönüşümsüz olarak tutulması veya SEI tabakasını oluşturmak için elektrotların yüzeyinde bozunma reaksiyonlarının meydana gelmesine atfedilebilmektedir [237]. 50. çevrimde 390,26 mAh g⁻¹, 100. çevrim sonunda 375,18 mAh g⁻¹ ve 250 çevrim sonunda 228,70 mAh g⁻¹'a kapasite değeri elde edilmiştir. Sonuç olarak SnO₂ elektrotunun spesifik deşarj kapasitesinde genel olarak hızlı düşüş gözlemlenirken GA-SnO₂ elektrotunda ise ilk 5 çevrimden sonra az miktarda kapasite kayıpları meydana gelmiş ve genel olarak SnO₂ elektrotuna göre daha yüksek kapasite değerleri göstermiştir.

Tablo 4.7. SnO₂ ve GA-SnO₂ yapılarından elde edilen spesifik deşarj kapasiteleri

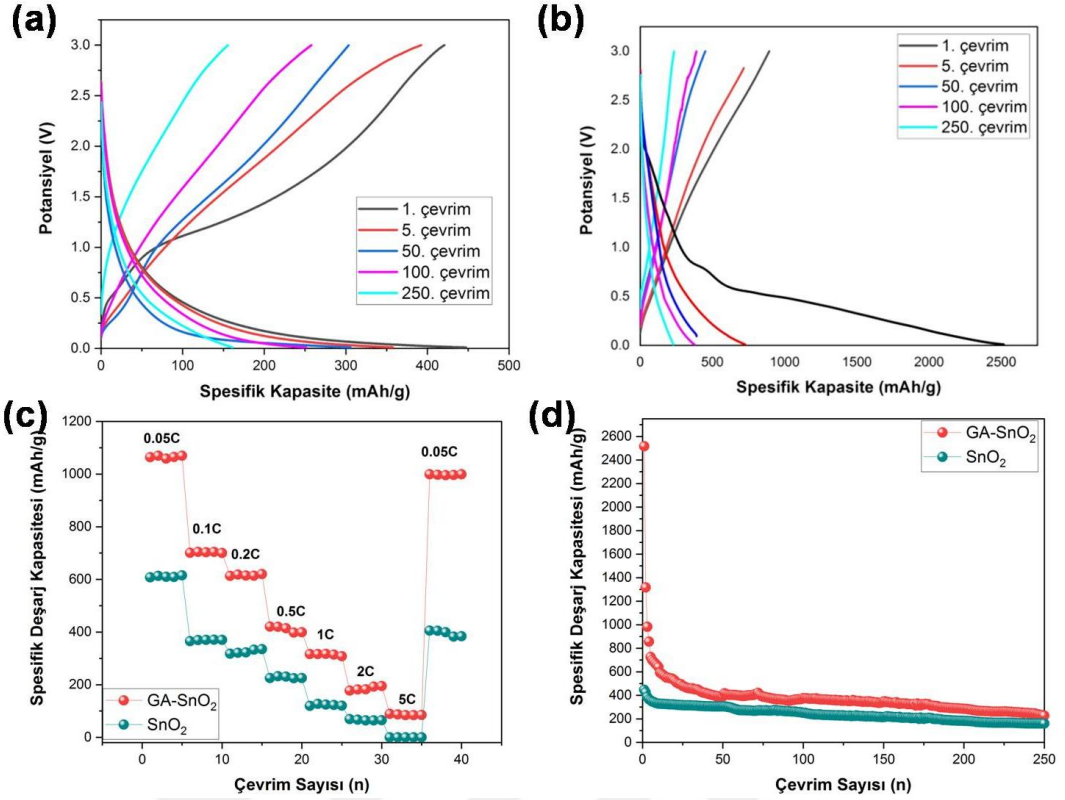
	1. çevrim (mAh/g)	5. çevrim (mAh/g)	50. çevrim (mAh/g)	100. çevrim (mAh/g)	250. çevrim (mAh/g)
SnO ₂	447,42	357,86	305,69	251,19	160,98
GA- SnO ₂	2517,12	726,30	390,26	375,18	228,70

0,05C ile 5C arasında gerçekleştirilen hız testi sonuçları ise Şekil 4.39c'de verilmektedir. Elde edilen değerler Tablo 4.8'de verilmektedir SnO₂ ve GA-SnO₂ elektrotlarında hızın artması ile birlikte elde edilen kapasite değerinin düştüğü gözlemlenmektedir. Bu durum da sodyum iyon pillerde SnO₂ ve GA-SnO₂ anot

elektrotlarında yüksek kapasite değeri elde etmek için yavaş hızlarda çalışılması gerekliliğini göstermektedir. Fakat hız değerlerinde SnO₂ yapısının hız performansının GA-SnO₂'ya göre daha düşük olduğu gözükmemektedir. Ayrıca SnO₂ elektrotu 5C hızında performans göstermezken GA- SnO₂ elektrotundan ~84 mAh g⁻¹ deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Bu durumun nedeni GA ilavesinin SnO₂ ile elektrolit temasını azaltması ve alaşımlama/dealaşımlama sırasında SnO₂ yapılarını çevreleyerek SEI tabakasının büyümesini engellemesine atfedilebilmektedir. Şekil 4.39d, SnO₂ ve GA-SnO₂ elektrotlarının çevrim sayısına karşı deşarj kapasitesi grafiklerini vermektedir. GA-SnO₂ elektrotu daha önce belirtilen nedenlerden dolayı ilk 5 çevrime kadar çok yüksek kapasite değerleri göstermektedir. 250 çevrim sonunda bu elektrotların deşarj kapasiteleri sırasıyla 160,98 mAh/g ve 228,70 mAh/g değerlerine düşmektedir. GA-SnO₂ hem artan çevrim sayısında daha iyi çevrim kararlılığına hem de artan hızlarda daha yüksek kapasite değerine sahip olmaktadır. Bu durum, grafene ait üstün özelliklerin yanı sıra aerogelin 3 boyutlu gözenekli yapısının sağladığı avantajlara da sahip olan grafen aerojelden beklenen sonuca ulaşıldığını göstermektedir. Yukarıda belirtilen sonuçlara dayanarak, sodyum iyon piller için GA katkısı ile birlikte elektrotların artan elektrokimyasal performansı aşağıdaki nedenlere bağlanabilir. İlk olarak GA çerçeveleri, Na/Sn alaşımlama/dealaşımlama reaksiyonlarındaki büyük hacim değişikliklerini tamponlayabilir, bu da iletkenliği artırabilir ve hazırlanan elektrotun bütünlüğünü koruyabilir. İkinci olarak, GA üzerindeki SnO₂ ya da CuO'lar, GA'ların istiflenme derecesini etkili bir şekilde azaltabilir ve aynı zamanda spesifik kapasiteyi artırabilen elektro-aktif alanı geliştirebilir. Üçüncüsü, 3 boyutlu iletken ağ, kompozitin elektronik ve iyonik iletkenliğini artırabilir ve bu da hız performansını değiştirebilir [238].

Tablo 4.8. SnO₂ ve GA-SnO₂ elektrotlarının farklı şarj/deşarj oranlarında deşarj kapasiteleri

	0.05C (mAh/g)	0.1C (mAh/g)	0.2C (mAh/g)	0.5C (mAh/g)	1C (mAh/g)	2C (mAh/g)	5C (mAh/g)	0.05C (mAh/g)
SnO ₂	608,04	365,13	317,96	225,50	119,53	69,50	-	405,37
GA-SnO ₂	1064,25	700,98	613,04	420,37	316,13	177,96	89,50	999,51

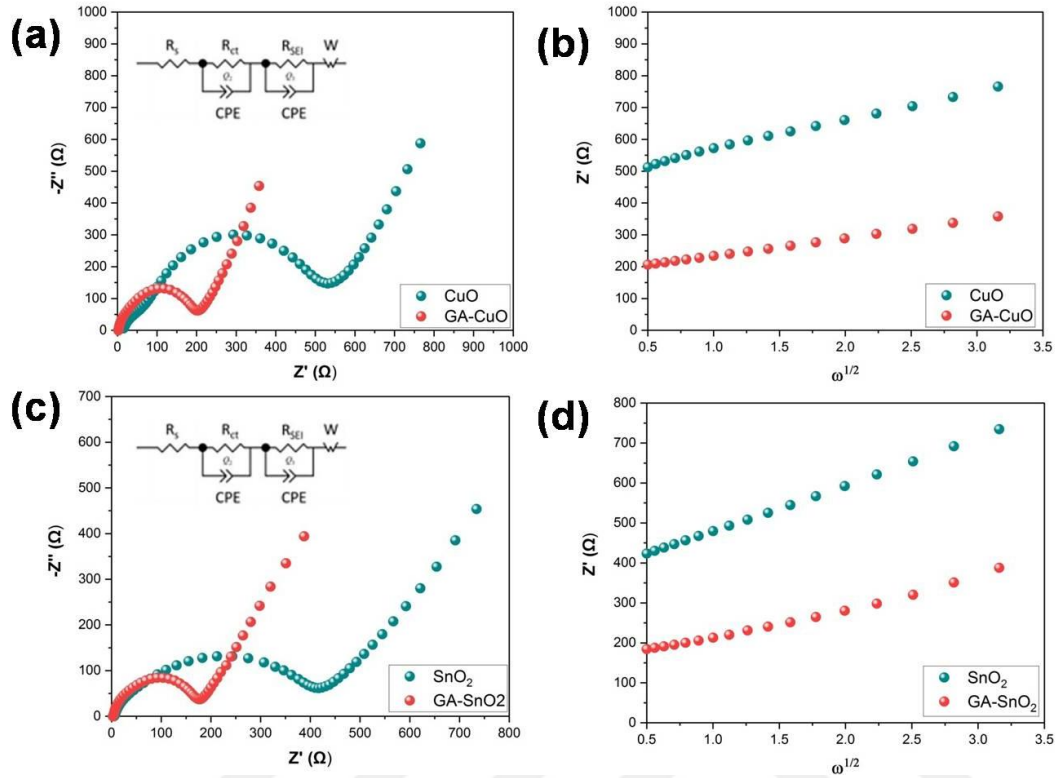


Şekil 4.39. SnO₂ ve (b) GA- SnO₂ elektrotlarının şarj ve deşarj eğrileri, SnO₂ ve GA-SnO₂ elektrotlarının (c) çeşitli akım hızlarında hız performansı, (d) döngü performansı.

4.2.3.3. Empedans spektroskopisi (EIS)

Şekil 4.40 CuO, GA-CuO, SnO₂ ve GA-SnO₂ elektrotlarının reaksiyon kinetiğini daha iyi anlamak için çevrim öncesi yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri sonucunu vermektedir. Nyquist grafikleri incelendiğinde tüm elektrotlara ait eğrilerde hem yarım döngü hemde eğimli çizginin olduğu gözükmemektedir. Bu durum elektrokimyasal sürece hem Na⁺ iyon difüzyonunun hem de yük transferinin dahil olduğunu göstermektedir [228]. Yüksek frekanstaki yarım daire yük transfer empedansını (R_{ct}) ve ohmik electronic empedansını (R_s) gösterirken düşük frekanslı eğimli çizgi ise aktif malzemelerdeki Na⁺ difüzyonu ile bağlantılı olan Warburg empedansını (W_{dif}) temsil etmektedir [258]. CuO, GA-CuO, SnO₂ ve GA-SnO₂ yapılarına ait R_s değerleri sırasıyla 6,59 Ω ve 2,42 Ω, 5,97 ve 3,07 Ω R_{ct} değerleri sırasıyla 541,01 Ω, 203,05 Ω, 423,40 Ω ve 178,57 Ω'dur. (Tablo 4.3). Saf olan numunelerde hem R_s hem de R_{ct} değerlerinin GA katkılı olan numunelere kıyasla daha yüksek olduğu gözükmemektedir. GA katkısı ile birlikte R_s ve R_{ct} değerinin düşmesi ekleme/çıkarma süreçleri sırasında yüksek iletkenliğe ve

gözenekli yapıya sahip grafen aerogellerin elektron transferini ve iyon taşınmasını önemli ölçüde iyileştirmesinden kaynaklanmaktadır [235, 237].



Şekil 4.40. CuO, GA-CuO ve SnO₂, GA-SnO₂ elektrotlarının (a,c) Nyquist grafikleri; (b,d) düşük frekans bölgesinde Z' ve $\omega^{-1/2}$ arasındaki ilişki.

Na⁺ iyon difüzyon katsayıları ise denklem (4.6) [259] kullanılarak hesaplanmıştır. Denklem 4.6'da kullanılan Warburg faktörü (σ) ise Şekil 4.40b ve Şekil 4.40d'den elde edilmiştir. Hesaplanan D_{Na} değerleri Tablo 4.9'da verilmektedir. GA katkısı ile birlikte sodyum iyonu difüzyon katsayısının artması grafen aerogelin yapıdaki difüzyon yolunu ve elektrot ile elektrolit arasındaki temas alanını artırmasına atfedilebilmektedir.

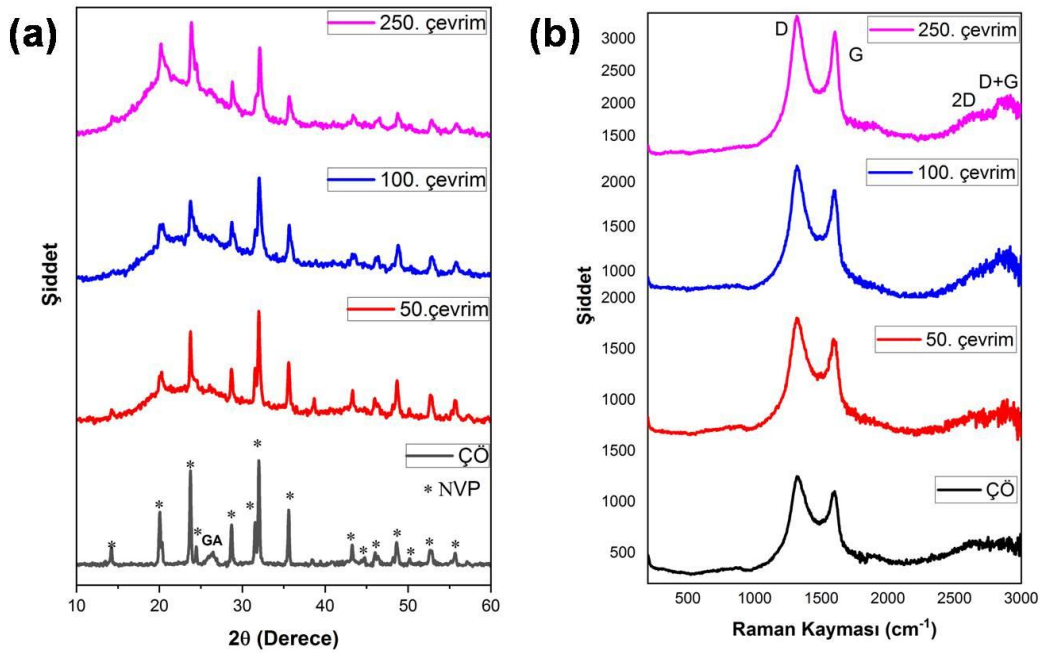
Tablo 4.9. CuO, GA-CuO, SnO₂ ve GA-SnO₂ elektrotlarının eşdeğer devre bağlantısından elde edilen empedans parametreleri.

	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	D_{Na}^+ (cm ² s ⁻¹)
CuO	6,59	541,01	$2,12 \times 10^{-14}$
GA-CuO	2,42	203,05	$4,92 \times 10^{-14}$
SnO ₂	5,97	423,40	$1,40 \times 10^{-14}$
GA-SnO ₂	3,07	178,57	$3,30 \times 10^{-14}$

4.3. Elektrotların Çevrim Sonrası Karakteriasyonu

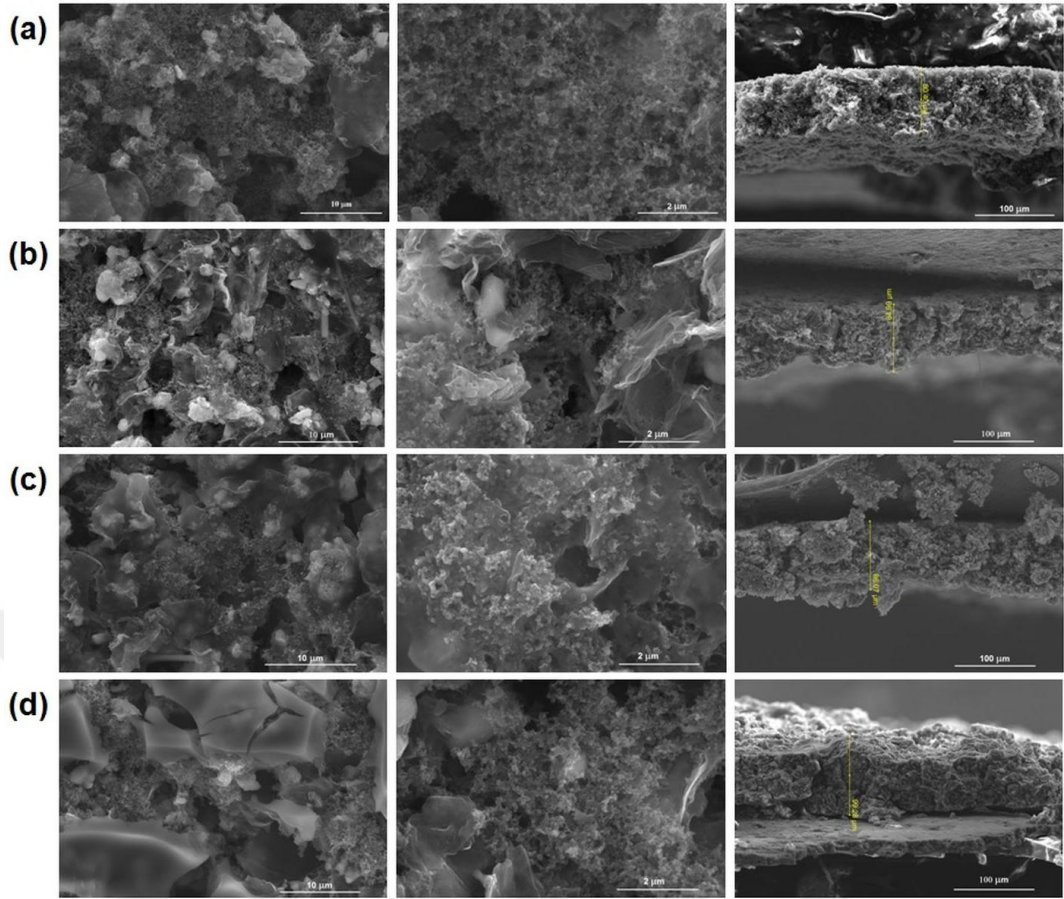
4.3.1. NVP/C ve GA-NVP/C katotlarının çevrim sonrası yapısal karakterizasyonu

GA-NVP/C elektrotu 50, 100 ve 250 çevrim şarj/deşarj yapıldıktan sonra kimyasal ve yapısal değişiklikleri tespit edebilmek amacıyla XRD ve Raman analizleri uygulanmıştır. Şekil 4.41a GA-NVP/C elektrotunun çevrim öncesi, 50, 100 ve 250 çevrim sonrası yapılan XRD sonuçlarını Şekil 4.41b ise Raman analizi sonuçlarını vermektedir. XRD analizi grafiği incelendiğinde çevrim öncesi durumda tüm kırınım zirveleri, rombohedral kristal NASICON yapısı altında R-3c uzay grubuna iyi endekslenebilen NVP yapısına ait kristalin pikler ve 26,3°'da grafene ait geniş bir tepe gözlemlenmektedir. Çevrim sonrası yapılarda NVP'nin piklerinin varlığını sürdürdüğü, çevrim sayısının artmasıyla birlikte grafenin 26,3°'deki XRD pikinin genişlediği, kısaldığı ve amorf hale geldiği gözükmemektedir. Bu durum grafen tabakaları arasındaki mesafenin şarj-deşarj işlemlerinden sonra artmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.41b'deki Raman analizi incelendiğinde grafen yapısına ait D bandının şiddetinin çevrim sayısı arttıkça arttığı gözlemlenmektedir. Meydana gelen bu artış grafen tabakaları arasına giren sodyum iyonlarının tekrarlı interkalasyon ve deinterkalasyonu sonucunda kusurlu yapıda artış meydana gelmesine atfedilebilmektedir [263]. Yapıdaki düzensizliği değerlendirmemizi sağlayan I_D/I_G oranı incelendiğinde bu oran çevrim sayısının artmasıyla birlikte 50 çevrim sonunda 1,13, 100. çevrim sonunda 1,14 ve 250. çevrim sonunda 1,15 değerine ulaşmaktadır. Bu artış sp^2 kümelerinin sayısında ve/veya boyutunda bir artışla açıklanabilmektedir [264, 265]. Çevrim sayısının artmasıyla birlikte I_D/I_G oranının artması çevrim sonrasında elektrot yapılarında hataların artmasına ve yapısal bozulmaya atfedilebilmektedir. Fakat GA-NVP/C elektrotundaki bu artışın çok küçük olduğu gözükmemektedir. Bu durum 250 çevrimde bile yapıda bozulmaların minimum düzeyde olduğunu ve şarj-deşarj sonuçlarıyla uyumlu olduğu göstermektedir.



Şekil 4.41. GA-NVP/C yapılarının çevrim öncesi, 50. çevrim sonrası, 100. çevrim sonrası ve 250. çevrim sonrası (a) XRD paternleri (b) Raman spektrumları.

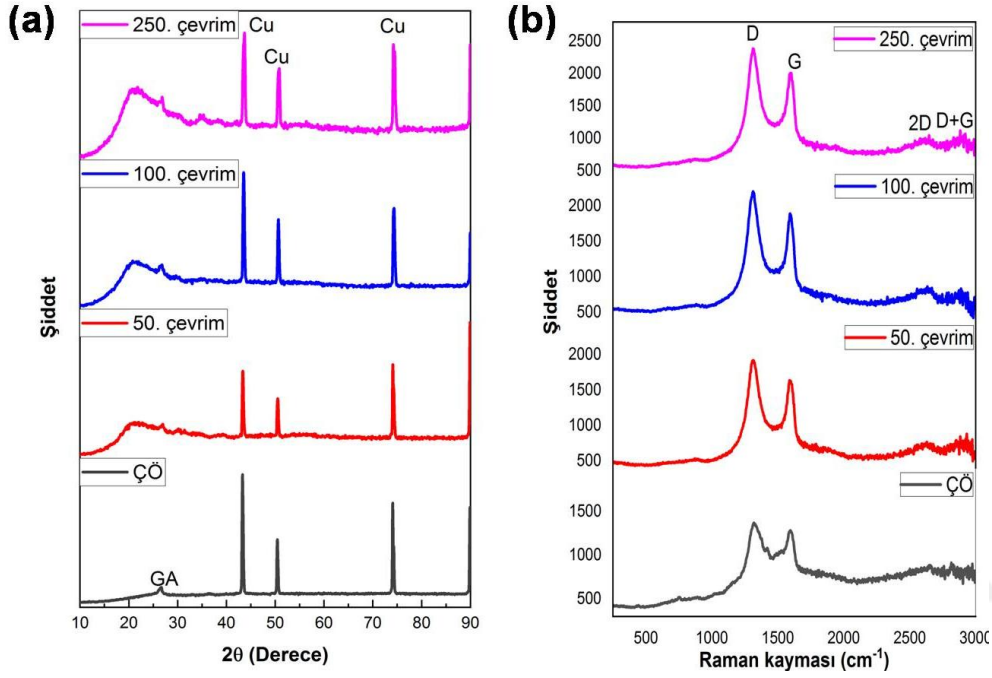
GA-NVP/C yapılarının 50, 100 ve 250 çevrim sonrası yüzey ve kesit morfolojilerini incelemek için FE-SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.42a GA-NVP/C'dan elde edilen katot yapılarının çevrim öncesi yüzey morfolojilerini vermektedir. Aerojel yapısına ait gözeneklilik şeklinde gözükmemektedir. Ayrıca yüksek büyütme görüntü NVP/C parçacıklarının yapı boyunca homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Şekil 4.42b ve 4.42c'deki 50 ve 100 çevrim sonrası FE-SEM görüntüleri incelendiğinde genel olarak elektrodun yüzey bütünlüğünü koruduğu gözlemlenmektedir. Şekil 4.42d'de ise bir miktar çatlak oluşumu meydana geldiği gözlemlenmektedir. Fakat genel olarak elektrodun yüzey bütünlüğünün çok fazla bozulmadığı gözlemlenmektedir. Ayrıca kesit görüntüleri incelendiğinde çevrim öncesi elektrotta ~80 µm olan kesit kalınlığının çevrim sayısının artmasıyla birlikte sırasıyla ~84, ~86 ve ~99 µm'ye çıktığı gözlemlenmektedir. Bu küçük miktardaki artışın sebebini sodyum iyonunun tekrarlı interkalasyon ve deinterkalasyonu sonucunda yapıyı bir miktar bozmasına ve grafen tabakaları arası mesafeyi artırmasına atfedilebilmektedir.



Şekil 4.42. GA-NVP/C'nin FESEM görüntüleri (a) çevrim öncesi, (b) 50. çevrim sonrası, (c) 100. çevrim sonrası ve (d) 250. çevrim sonrası.

GA-CuO elektrotu 50, 100 ve 250 çevrim şarj/deşarj yapıldıktan sonra kimyasal ve yapısal değişiklikleri tespit edebilmek amacıyla XRD ve Raman analizleri uygulanmıştır. GA-CuO elektrotunun çevrim öncesi, 50, 100 ve 250 çevrim sonrası yapılan XRD sonuçları Şekil 4.43a'da, ve raman analizi sonuçları da Şekil 4.43b'de verilmektedir. XRD analizi grafiği incelendiğinde çevrim öncesi durumda grafene ait pik ve bakır folyoya ait Cu pikleri dikkat çekmektedir. CuO yapısına ait pikler ise çok yüksek şiddete sahip olan Cu pikleri nedeniyle çoğunlukla sönümlenmektedir. Çevrim sonrası yapılarda, çevrim sayısının artmasıyla birlikte grafenin $26,3^\circ$ 'deki XRD pikinin genişlediği, kısaldığı ve amorf hale geldiği gözükmemektedir. Bu durum grafen tabakaları arasındaki mesafenin şarj-deşarj işlemlerinden sonra artmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.43b'deki Raman analizi incelendiğinde grafen yapısına ait D bandının şiddetinin çevrim sayısı arttıkça arttığı gözlemlenmektedir. Meydana gelen bu artış grafen tabakaları arasına giren sodyum iyonlarının tekrarlı interkalasyon ve deinterkalasyonu sonucunda kusurlu yapıda artış meydana gelmesine atfedilebilmektedir [263]. Yapıdaki düzensizliği değerlendirmemizi

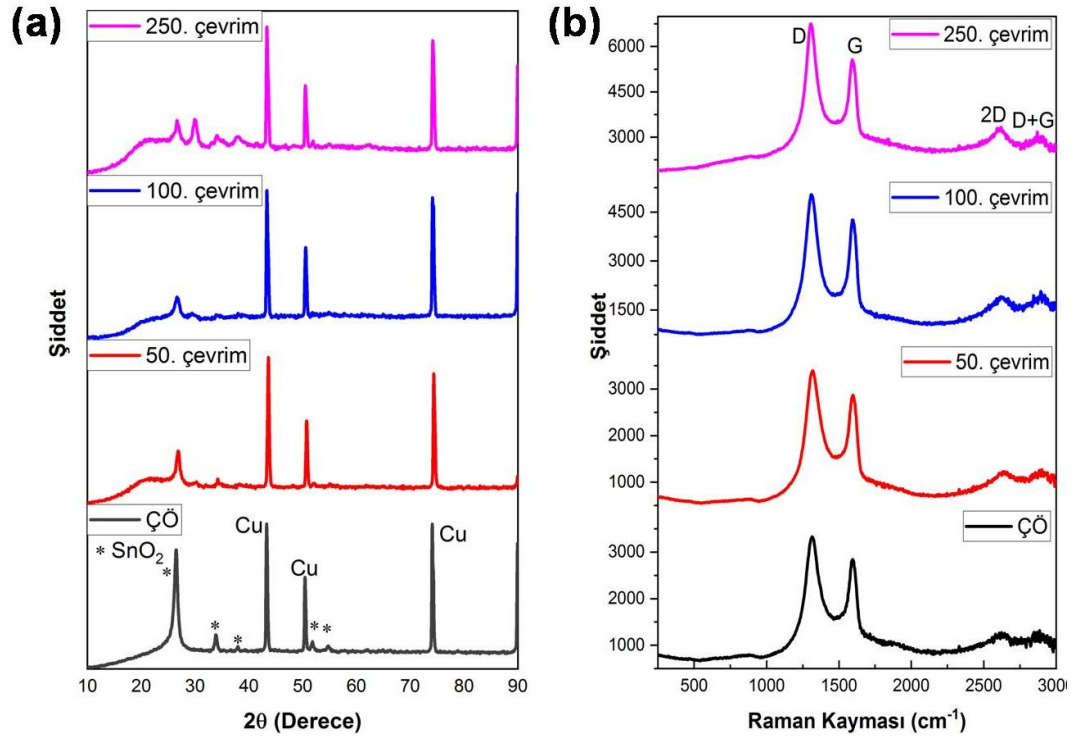
sağlayan I_D/I_G oranı incelendiğinde ise çevrim sayısının artmasıyla birlikte 50 çevrim sonunda 1,16, 100. çevrim sonunda 1,17 ve 250. çevrim sonunda 1,18 değerine ulaşmaktadır. Bu artış sp^2 kümelerinin sayısında ve/veya boyutunda bir artışla açıklanabilmektedir [264, 265]. Çevrim sayısının artmasıyla birlikte I_D/I_G oranının artması çevrim sonrasında elektrot yapılarında hataların artmasına ve yapısal bozulmaya atfedilebilmektedir.



Şekil 4.43. GA-CuO yapılarının çevrim öncesi, 50. çevrim sonrası, 100. çevrim sonrası ve 250. çevrim sonrası (a) XRD paternleri (b) Raman spektrumları.

GA-SnO₂ elektrotu 50, 100 ve 250 çevrim şarj/deşarj yapıldıktan sonra kimyasal ve yapısal değişiklikleri tespit edebilmek amacıyla XRD ve Raman analizleri uygulanmıştır. GA-SnO₂ elektrotunun çevrim öncesi, 50, 100 ve 250 çevrim sonrası yapılan XRD sonuçları Şekil 4.44a'da, ve raman analizi sonuçları da Şekil 4.44b'de verilmektedir. XRD analizi grafiği incelendiğinde çevrim öncesi durumda grafene ait pik ve bakır folyoya ait Cu pikleri dikkat çekmektedir. SnO₂ yapısına ait pikler ise çok yüksek şiddete sahip olan Cu pikleri nedeniyle bir miktar sönümlenmektedir. Çevrim sonrası yapılarda, çevrim sayısının artmasıyla birlikte grafenin 26,3°'deki XRD pikinin genişlediği, kısaldığı ve amorf hale geldiği gözükmemektedir. Bu durum grafen tabakaları arasındaki mesafenin şarj-deşarj işlemlerinden sonra artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca çevrim sonrası durumda düşük şiddetlerde dahi olsa

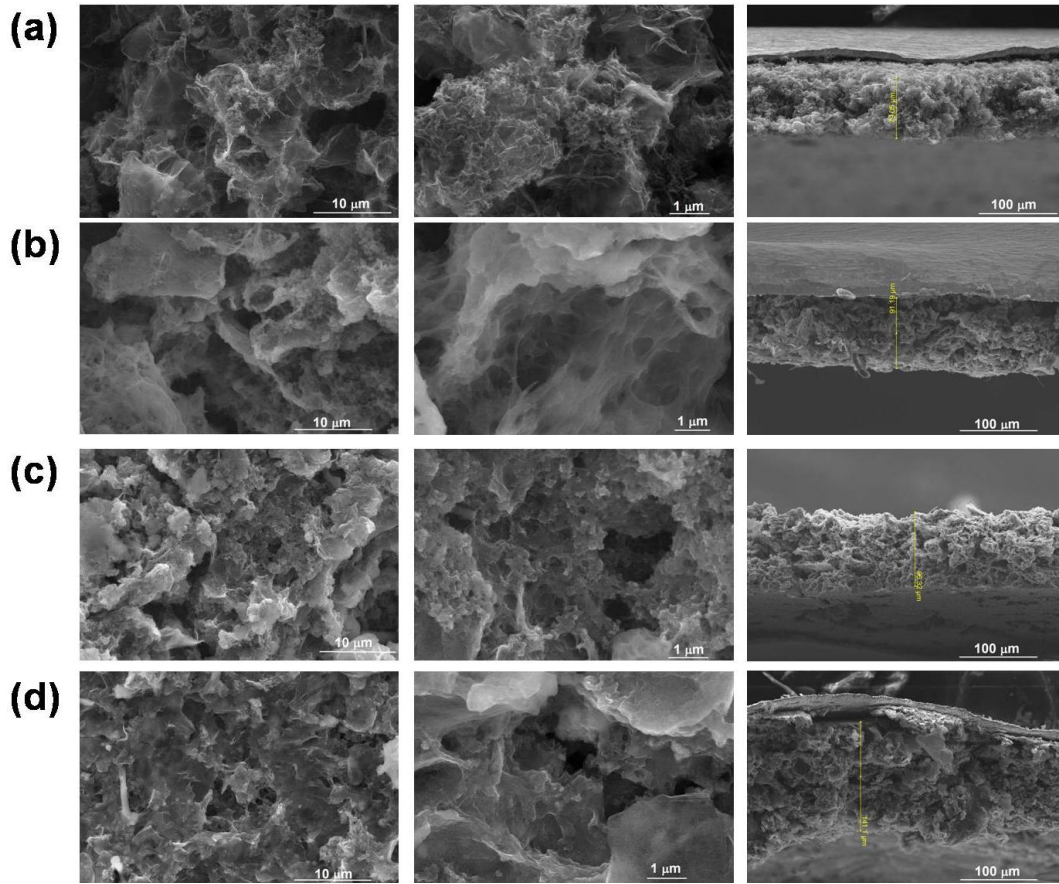
SnO₂ yapısına ait pikler varlığını sürdürmektedir. Fakat 250. çevrimde 29,8°'da SnO yapısına ait bir pik oluştuğu gözükmemektedir. Bu da 250 çevrim sonunda yapıda bir miktar bozulmalar oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.44b'deki Raman analizi incelendiğinde grafen yapısına ait D bandının şiddetinin çevrim sayısı arttıkça arttığı gözlemlenmektedir. Meydana gelen bu artış grafen tabakaları arasına giren sodyum iyonlarının tekrarlı interkalasyon ve deinterkalasyonu sonucunda kusurlu yapıda artış meydana gelmesine atfedilebilmektedir [263]. Yapıdaki düzensizliği değerlendirmemizi sağlayan I_D/I_G oranı incelendiğinde ise çevrim sayısının artmasıyla birlikte 50 çevrim sonunda 1,18, 100. çevrim sonunda 1,19 ve 250. çevrim sonunda 1,21 değerine ulaşmaktadır. Bu artış sp² kümelerinin sayısında ve/veya boyutunda bir artışla açıklanabilmektedir [264, 265]. Çevrim sayısının artmasıyla birlikte I_D/I_G oranının artması çevrim sonrasında elektrot yapılarında hataların artmasına ve yapısal bozulmaya atfedilebilmektedir.



Şekil 4.44. GA-SnO₂ yapılarının çevrim öncesi, 50. çevrim sonrası, 100. çevrim sonrası ve 250. çevrim sonrası (a) XRD paternleri (b) Raman spektrumları.

GA-CuO yapılarının 50, 100 ve 250 çevrim sonrası yüzey ve kesit morfolojilerini incelemek için FE-SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.45a GA- CuO'dan elde edilen katot yapılarının çevrim öncesi yüzey morfolojilerini vermektedir. Aerojel yapısına

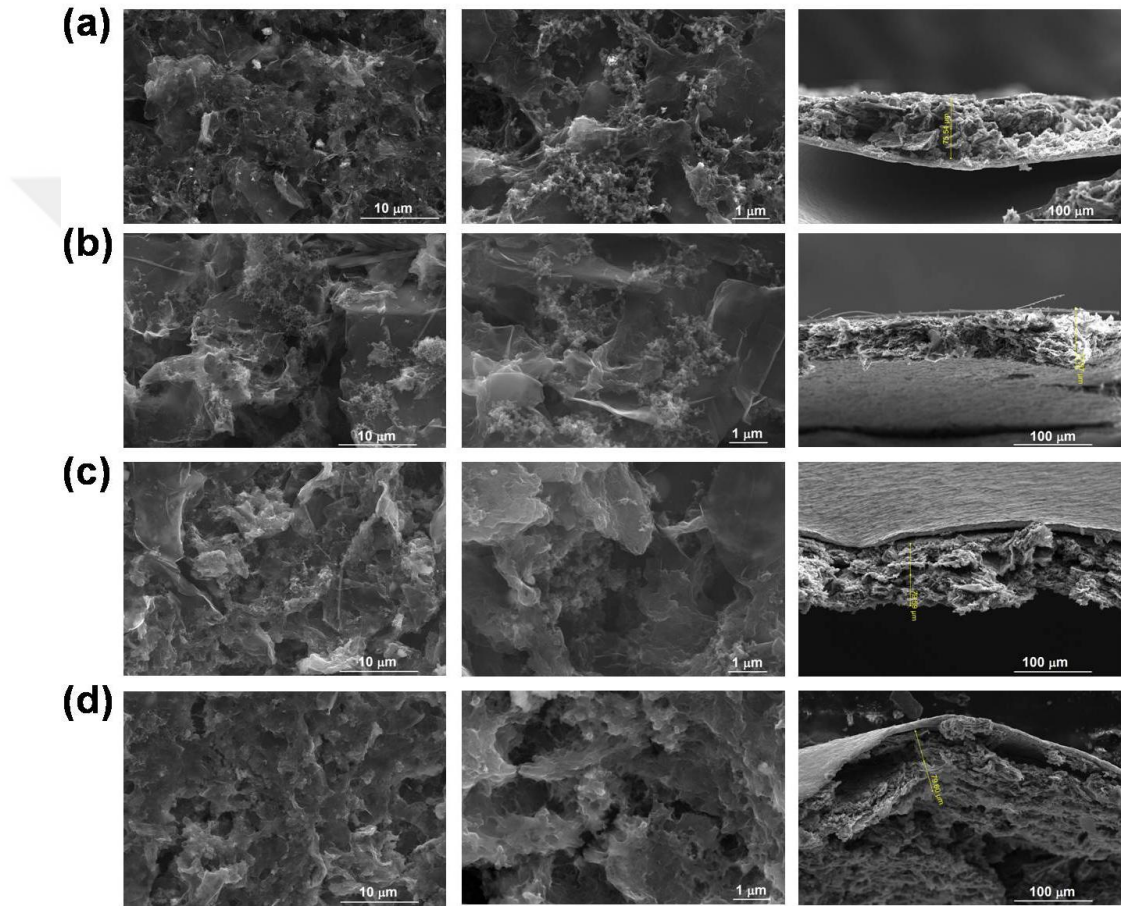
ait gözeneklilik şekilde gözükmemektedir. Şekil 4.45b ve 4.45c'deki 50 ve 100 çevrim sonrası FE-SEM görüntüleri incelendiğinde genel olarak elektrodun yüzey bütünlüğünü koruduğu fakat gözeneklerin boyutunun büyüdüğü gözlemlenmektedir. Ayrıca kesit görüntüleri incelendiğinde çevrim öncesi elektrotta 79,05 μm olan kesit kalınlığının çevrim sayısının artmasıyla birlikte sırasıyla 91,19, 96,32 ve 141,1 μm 'ye çıktığı gözükmemektedir. Bu artışın sebebini sodyum iyonunun tekrarlı interkalasyon ve deinterkalasyonu sonucunda yapıyı bir miktar bozmasına ve grafen tabakaları arası mesafeyi artırmasına atfedilebilmektedir.



Şekil 4.45. GA-CuO'nun FESEM görüntüleri (a) çevrim öncesi, (b) 50. çevrim sonrası, (c) 100. çevrim sonrası ve (d) 250. çevrim sonrası.

GA- SnO_2 yapılarının 50, 100 ve 250 çevrim sonrası yüzey ve kesit morfolojilerini incelemek için FE-SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.46a GA- SnO_2 'dan elde edilen katot yapılarının çevrim öncesi yüzey morfolojilerini vermektedir. Aerojel yapısına ait gözeneklilik şekilde gözükmemektedir. Şekil 4.46b ve 4.46c'deki 50 ve 100 çevrim sonrası FE-SEM görüntüleri incelendiğinde genel olarak elektrodun yüzey bütünlüğünü koruduğu fakat gözeneklerin boyutunun büyüdüğü gözlemlenmektedir.

Ayrıca kesit görüntüleri incelendiğinde çevrim öncesi elektrotta 75,54 μm olan kesit kalınlığının çevrim sayısının artmasıyla birlikte sırasıyla 77,97, 79,59 ve 79,60 μm 'ye çıktığı gözükmemektedir. Bu artışın sebebini sodyum iyonunun tekrarlı interkalasyon ve deinterkalasyonu sonucunda yapıyı bir miktar bozmasına ve grafen tabakaları arası mesafeyi artırmasına atfedilebilmektedir. Ayrıca 250. çevrim sonundaki kesit görüntüsü incelendiğinde yapının bütünlüğünün bozulmaya başladığı gözükmemektedir.



Şekil 4.46. GA-SnO₂'nin FESEM görüntüleri (a) çevrim öncesi, (b) 50. çevrim sonrası, (c) 100. çevrim sonrası ve (d) 250. çevrim sonrası.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Tez kapsamında ilk olarak CuO, SnO₂ ve NVP/C yapıları üretilmiştir. CuO nanoyapıları çökeltme yöntemi, SnO₂ nanoyapıları sulu çözeltide geliştirme yöntemi ve NVP/C yapıları çözücü buharlaştırma yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretilen bu yapılarının elektrokimyasal özelliklerini iyileştirmek amacıyla iletken, 3 boyutlu ve gözenekli GA ile katkılı yapılar üretilmiştir. CuO ve SnO₂ yapılarının anot olarak NVP/C yapısı katot olarak kullanılması amaçlanmıştır. Son durumda GA katkısının sodyum iyon pillerde hem anot hem de katot üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Sodyum iyon pillerde elektrotların elektrokimyasal özelliklerini iyileştirebilmek amacıyla yapılan bu tez çalışmasından aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir:

1. XRD analizi sonuçları incelendiğinde CuO, SnO₂ ve NVP/C yapılarının literatürle uyumlu bir şekilde ve empürite içermeden üretildiği gözükmemektedir. GA katkılı yapılarda ise GA-CuO ve GA-NVP/C yapılarında CuO ve NVP/C piklerine ilave olarak grafene ait olan pik varlığını göstermektedir. GA-SnO₂ yapısında ise grafene ait olan pik SnO₂'ye ait olan pik ile örtüştüğü için XRD analizinde gözükmemektedir. Fakat diğer analizler GA-SnO₂ yapısının da başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. GO ve GA'e ait XRD analizleri incelendiğinde ise GO yapısının başarılı bir şekilde üretildiği ve indirgeme işleminin de başarılı bir şekilde yapılarak grafen yapısının elde edildiği gözükmemektedir.

2. FE-SEM analizleri incelendiğinde ise CuO ve SnO₂ yapılarının nano boyutlarda ve homojen dağılımlı olarak üretildiği gözükmemektedir. NVP/C yapısında ise nanometre boyutlarında yapıların üretildiği fakat bu yapıların aglomerasyona uğrayarak mikrometre boyutunda partiküller meydana getirdiği gözükmemektedir. Bu durum ise yüksek sıcaklıklarda uzun süreli reaksiyonlar sonucu meydana gelen yapılar için beklenilir bir sonuçtur ve literatür ile uyumluluk göstermektedir. GO yapısının FE-SEM analizinde grafen oksit tabakalarının varlığı ve gözenekli bir yapı dikkat çekerken, GA yapısına ait görüntülerde 3 boyutlu gözenekli yapı dikkat çekmektedir.

Bu durum da gözenekli bir yapı oluşturma amacına ulaşıldığını desteklemektedir. Katkılı GA yapılarda ise grafen tabakaları, aerojele ait gözeneklilik ve yapı içerisinde dağılmış olarak bulunan CuO, SnO₂ ve NVP/C'lar gözükmemektedir. Anot ve katotta grafen aerojel içerisine katılan aktif malzeme miktarı farklıdır FE-SEM analizlerinde de bu durum dikkat çekmektedir. Katot oluşturmak için hazırlanan yapıda grafen aerojel içerisinde daha fazla NVP/C dikkat çekerken, anot oluşturmak için hazırlanan yapılarda daha az CuO ve SnO₂ dikkat çekmektedir. EDS ve noktasal haritalama analizleri incelendiğinde de yapıdaki C elementinin varlığı grafen katkısını desteklemektedir.

3. Mikroyapıyı daha ayrıntılı incelemek için yapılan TEM analizlerinde ise NVP/C yapısında karbon kaplamanın başarılı şekilde gerçekleştiği, SnO₂ ve CuO yapılarında nano boyutlarda dağılıma sahip tanelerin üretilebildiği desteklenmektedir. GA katkılı yapılarda ise grafen tabakaları ve içerisine dağılmış aktif malzemeler gözükmemektedir. Ayrıca SAED paterni analizinden elde edilen pikler XRD ile uyumluluk göstermekte ve yapılarının başarılı şekilde sentezlendiğini desteklemektedir.

4. XPS ve Raman analizlerinde de saf olan yapılara ait olan pikler literatür ile uyumluluk göstermektedir. GA katkılı yapılarda ise bu piklere ilave olarak C elementine ait olan pikler varlığını göstererek grafen katkısının gerçekleştiğini desteklemektedir. Termal analiz sonuçlarında da saf numunelerde ağırlıkta çok az miktarlarda kayıp olurken, GA katkılı numunelerde ise yapıdaki karbonun yanmasından kaynaklı yüksek miktarda ağırlık kayıpları dikkat çekmektedir.

5. BET analizinden elde edilen yüzey alanı sonuçlarında ise GA katkısı ile birlikte yüzey alanının arttığı gözükmemektedir. GA'nın sahip olduğu gözenekli yapı sonucu desteklemektedir.

6. Üretilen tozlardan anot ve katot elektrotları hazırlanmış ve elektrokimyasal analizler gerçekleştirilmiştir. CV eğrileri incelendiğinde NVP/C ve GA-NVP/C yapılarında şarj ve deşarj sırasında gerçekleşen reaksiyonlara ait pikler net olarak gözükmemektedir ve benzerlik göstermektedir fakat GA-NVP/C yapısının daha yüksek redox zirvelerine sahip olduğu gözükmemektedir. Bu durum GA katkısının kinetik özellikleri ve Na⁺ ekleme çıkarma özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir. GA katkısının difüzyon hızına katkısını incelemek için CV eğrilerinden faydalanarak

difüzyon hesabı da yapılmış ve GA katkısının difüzyon katsayısını iyileştirdiği görülmüştür. Anot yapılarında ise saf halde iken şarj-deşarj sırasında reaksiyonların net bir şekilde gözüktüğü görülmektedir. Fakat GA katkılı yapılarda reaksiyonlara ait pikler daha düşük zirvelerde kendini göstermektedir. Bu durum anot için hazırlanan katkılı yapılarda yapı içerisinde katkı miktarının çok az olması, daha çok grafen aerogel yapısının bulunması ile ilişkilendirilebilmektedir. Ayrıca sodyumun yüksek iyonik boyutundan kaynaklanan dönüşüm reaksiyonlarının yavaş kinetiği de bu sonucun çıkmasını desteklemektedir.

7. Galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinde NVP/C ve GA-NVP/C yapılarına aitdeşarj kapasiteleri 1. çevrim sonunda sırasıyla 105,83 mAh g⁻¹ ve 107,14 mAh g⁻¹'dir. 250. çevrim sonunda ise sırasıyla 72,86 mAh g⁻¹ ve 102,16 mAh g⁻¹ kapasite değerleri elde edilmiştir. Başlangıçta birbirine yakındeşarj kapasitesine sahip olan bu katotlarda 250. çevrim sonunda büyük farklılıklar gözükmemektedir. Bu durum GA katkısının çevrim ömrünü iyileştirdiğini göstermektedir. Yine aynı katot yapılarına hız testi uygulanmış ve artan hızlardadeşarj kapasitelerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Fakatdeşarj kapasitelerindeki bu azalma miktarı iki numune için aynı değildir. NVP/C yapısında bu azalmanın çok daha fazla olduğu ve hatta 2C ve 5C hızlarında kapasite değeri elde edilmediği gözükmemektedir. CuO, GA-CuO, SnO₂ ve GA-SnO₂ notlarının elektrokimyasal analiz sonuçları da katot ile benzerlik göstermektedir. Fakat GA-CuO ve GA-SnO₂ yapılarında ilk 5 çevrime kadar çok yüksekdeşarj kapasiteleri elde edilmekte ve bu kapasite değerleri hızlıca düşerek yaklaşık olarak 5. çevrim sonunda yapı kararlı hale gelmektedir. Bu durum yapıdaki yüksek orandaki grafen aerogel miktarının getirdiği ve deneysel sonuçlar kısmında bahsedilen nedenlere atfedilebilmektedir. Yapı kararlı hale geldikten sonra CuO, GA-CuO, SnO₂ ve GA-SnO₂ yapılarına aitdeşarj kapasiteleri 5. çevrim sonunda sırasıyla 358,89 mAh g⁻¹, 652,36 mAh g⁻¹, 357,86 mAh g⁻¹, 726,30 mAh g⁻¹ dir. 250. çevrim sonunda ise sırasıyla 84,77 mAh g⁻¹, 153,61 mAh g⁻¹, 160,98 mAh g⁻¹, 228,70 mAh g⁻¹ kapasite değerleri elde edilmiştir. Sonuç olarak GA katkısınındeşarj kapasitesini artırdığı görülmektedir. Anotlara uygulanan hız testi sonuçlarında da artan hızlarda kapasitenin düştüğü fakatdeşarj kapasitelerindeki bu azalma miktarlarının katkılı ve katkısız yapılarda farklı olduğu gözlemlenmiştir. CuO ve SnO₂ yapısında bu azalmanın daha fazla olduğu ve hatta 5C hızlarında kapasite değeri elde edilmediği gözükmemektedir. Sonuç olarak GA katkılı yapılarda hem artan çevrim sayısında daha

iyi çevrim kararlılığına hem de artan hızlarda daha yüksek kapasite değerine sahip olmaktadır. Bu durum, grafene ait üstün özelliklerin yanı sıra aerogelin 3 boyutlu gözenekli yapısının sağladığı avantajlara da sahip olan grafen aerojelden beklenen sonuca ulaşıldığını göstermektedir.

8. Reaksiyon kinetiğini daha iyi anlamak için yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi testlerinde ise R_s ve R_{ct} değerlerinin GA katkısı ile birlikte düştüğü gözükmemektedir. Bu durum ekleme/çıkarma süreçleri sırasında yüksek iletkenliğe ve gözenekli yapıya sahip grafen aerojellerin elektron transferini ve iyon taşınmasını önemli ölçüde iyileştirmesinden kaynaklanmaktadır. Nyquist eğrileri ve Warburg faktörü (σ) kullanılarak elde edilen difüzyon değerleri ise GA katkısının difüzyon katsayısını iyileştirdiğini göstermektedir. GA katkısı ile birlikte sodyum iyonu difüzyon katsayısının artması grafen aerogelin yapıdaki difüzyon yolunu ve elektrot ile elektrolit arasındaki temas alanını artırmasına atfedilebilmektedir.

Sonuç olarak grafen aerogel katkısının hem anot hem katot yapılarında çevrim ömrünü iyileştirdiği, artan hızlarda daha iyi kapasite değeri elde edilmesini sağladığı, Na^+ difüzyonunu kolaylaştırdığı gözlenlenmiştir.

9. Çevrim sonrası yapılan analizler incelendiğinde ise yapılan XRD analizinde genel olarak yapıya ait piklerin varlığını sürdürdüğü fakat artan çevrim sayılarıyla birlikte grafene ait pikin kısaldığı ve genişlediği gözlemlenmektedir. Bu durum grafen tabakaları arasındaki mesafenin şarj-deşarj işlemlerinden sonra artmasından kaynaklanmaktadır. Çevrim sonrası Raman analizi sonuçları ise I_D bandının şiddetinin ve I_D/I_G oranının çevrim sayısının artmasıyla birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Meydana gelen bu artış grafen tabakaları arasına giren sodyum iyonlarının tekrarlı interkalasyon ve deinterkalasyonu sonucunda kusurlu yapıda artış meydana gelmesine atfedilebilmektedir. Çevrim sonrası FE-SEM analizleri incelendiğinde ise çevrim sayısının artmasıyla birlikte yapılarda az bir miktar bozulmanın meydana geldiği gözükmemektedir. Kesit alanı incelendiğinde ise çevrim sayısının artmasıyla birlikte kesit kalınlığını arttığı gözlenlenmiştir. Bu sonuç sodyum iyonunun tekrarlı interkalasyon ve deinterkalasyonu sonucunda yapıyı bir miktar bozmasına ve grafen tabakaları arası mesafeyi artırmasına atfedilebilmektedir.

5.2. Öneriler

Enerji ihtiyacının karşılanmasında kullanılan fosil yakıtların kullanımı giderek artmaktadır ve bu artışa istinaden fosil yakıtlar da hızla tükenmektedir. Ayrıca fosil yakıtların kullanımı çevre kirliliğine de sebep olmaktadır. Bu nedenle fosil yakıtların yerine kullanılabilecek yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç gün geçtükçe artmaktadır. Fakat gereksinim bununla sınırlı değildir. Yenilenebilir enerji kaynakları kesintilidir ve bu kaynakları kesintisiz şekilde kullanabilmek için enerji depolama sistemlerine ihtiyaç bulunmaktadır.

Sahip olduğu çok sayıda olumlu özellikler nedeniyle lityum iyon piller enerji depolama sistemlerinde en yaygın kullanılan ikincil pillerdendir. Fakat lityum kaynaklarının tükeniyor olması lityum yerine kullanılabilecek başka ikincil pillere ihtiyaç doğurmuştur. Sodyum, lityuma benzer özelliklere sahip olması ve doğada bol miktarda bulunması nedeniyle lityuma bir alternatif olarak görülebilmektedir. Fakat büyük iyonik yarıçap gibi kullanımını sınırlandıran dezavantajlara sahiptir. Bu büyük iyonik yarıçap Na^+ difüzyonunu zorlaştırmakta, yavaşlatmakta ve büyük hacimsel genleşmelere ve bunun sonucu olarak yapısal bozulmalara sebep olabilmektedir. Bu dezavantajların ortadan kaldırılması için yoğun çalışmalar yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. CuO ve SnO_2 sahip oldukları özellikler nedeniyle sodyum iyon pillerde anot olarak, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ de katot olarak kullanılabilmektedir. Gelecek vaat eden elektrot malzemesi olmasına rağmen düşük elektrik iletkenliğine sahip olmaları gibi önemli dezavantajları bulunmaktadır ve bu sebeple düşük hızlarda bile teorik kapasiteye tam olarak ulaşamamaktadırlar. Bu sorunun üstesinden gelmek için kullanılan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Grafen gibi ikincil fazların kullanılması bu yöntemlerden biridir.

Grafen yüksek iletkenliğe ve yüksek termal ve mekanik özelliklere sahip olan 2 boyutlu bir karbon allotropudur. Sodyum iyon pillerde grafenin katkılı yapıların yapıda bulunmasının elektrokimyasal özellikleri iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Fakat sınırlı elektron taşıma kanalı ve daha az aktif bölgeye sahip olma, yeniden istiflenme eğilimi gösterme gibi kullanım alanını kısıtlayan özellikleri nedeniyle geliştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle 2 boyutlu bu grafen tabakalarının, hafif, yüksek gözenekliliğe sahip 3 boyutlu grafen aerogel yapılara dönüştürülmesi bazı dezavantajları ortadan kaldıracaktır. Çok düşük yoğunluk ve yüksek gözenekliliğe sahip bu 3 boyutlu grafen aerogeller yalnızca tabakaların yeniden istiflenmesini

önlemekle kalmamakta, aynı zamanda yüksek iletkenlik ve geniş spesifik yüzey alanı gibi grafen levhaların özelliklerini de korumaktadır.

Bu tez çalışmasında sodyum iyon piller için kullanılan anot ve katotların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle üretilen saf CuO, SnO₂ ve NVP/C elektrotlarına ilave olarak GA katkılı GA-CuO, GA-SnO₂ ve GA-NVP/C elektrotları da üretilmiş ve GA katkısının elektrokimyasal sonuçları nasıl etkilediği araştırılmıştır. Yapılan tüm analizlerde GA katkısının çevrim ömrünü artırdığı, artan hızlarda daha yüksek deşarj kapasitelerine ulaşılmasını sağladığı, Na⁺ difüzyonunu kolaylaştırdığı sonuçları elde edilmiştir.

Bu tez kapsamında GA katkısının oranı anot ve katotta farklıdır. Katot yüksek oranda aktif malzeme ve çok daha düşük oranda grafen aerojelden elde edilmiştir. Anot ise yüksek oranda grafen aerjel ve çok daha az oranda aktif malzemeden elde edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler yapılırken ise sadece aktif malzeme dikkate alınmaktadır. Bu nedenle hem anot hem de katotlarda farklı oranların da denenerek elektrokimyasal sonuçlara etkisinin incelenmesi önerilmektedir.

Aktif malzeme olarak kullanılacak NVP/C yapılarının yüksek sıcaklıklarda uzun işlemler sonucunda aglomerasyona uğradığı gözükmemektedir. Bu yapının daha küçük boyutlarda üretilmesinin sağlanması önerilmektedir. Çünkü mikronaltı partiküller daha büyük yüzey alana sahip oldukları için Na iyonlarının ve elektronların transferini katot ve elektrolit arasında daha hızlı gerçekleşmesine neden olarak kolaylaştırmaktadır. CuO ve SnO₂ yapılarının ise nano boyutlarda ve homojen olarak üretilmesi sağlanmıştır. Fakat GA katkılı yapılar incelendiğinde az miktarda aglomerasyonun olduğu gözlemlenmiştir. Bu az miktarda aglomerasyonu giderebilmek için çalışmaların yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Qian, H., Y. Liu, H. Chen, K. Feng, K. Jia, K. Pan, G. Wang, T. Huang, X. Pang, Q. Zhang (2023). Emerging bismuth-based materials: From fundamentals to electrochemical energy storage applications. *Energy Storage Materials*.
- [2] Liu, C., F. Li, L.P. Ma, H.M. Cheng (2010). Advanced materials for energy storage. *Advanced materials*, 22, E28-E62.
- [3] Larcher, D., J.-M. Tarascon (2015). Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature chemistry*, 7, 19-29.
- [4] Amir, M., R.G. Deshmukh, H.M. Khalid, Z. Said, A. Raza, S. Muyeen, A.-S. Nizami, R.M. Elavarasan, R. Saidur, K. Sopian (2023). Energy storage technologies: An integrated survey of developments, global economical/environmental effects, optimal scheduling model, and sustainable adaption policies. *Journal of Energy Storage*, 72, 108694.
- [5] Pan, H., Y.-S. Hu, L. Chen (2013). Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy & Environmental Science*, 6, 2338-2360.
- [6] Jamesh, M.I., A. Prakash (2018). Advancement of technology towards developing Na-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 378, 268-300.
- [7] Tang, J., A.D. Dysart, V.G. Pol (2015). Advancement in sodium-ion rechargeable batteries. *Current opinion in chemical engineering*, 9, 34-41.
- [8] Tarascon, J., *Is lithium the new gold?* *Nat Chem* 2: 510. 2010.
- [9] Toprakci, O., *Advanced Nanofiber-Based Lithium-Ion Battery Cathodes*. 2012: North Carolina State University.
- [10] Reddy, T.B. (2002). David Linden Editor.
- [11] Brodd, R.J., *SECONDARY BATTERIES | Overview*, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche, Editor. 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 254-261.
- [12] Wang, L., Z. Wei, M. Mao, H. Wang, Y. Li, J. Ma (2019). Metal oxide/graphene composite anode materials for sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 16, 434-454.
- [13] Kunduraci, M. (2007). High power 4.7 V nanostructured spinel lithium manganese nickel oxide lithium-ion battery cathode materials. *Ph. D. Thesis*.
- [14] Kalogirou, S., *McEvoy's handbook of photovoltaics: fundamentals and applications*. 2017: Academic Press.
- [15] Orendorff, C.J. (2012). The role of separators in lithium-ion cell safety. *The Electrochemical society interface*, 21, 61.

- [16] Lyu, Y., Y. Liu, Z.-E. Yu, N. Su, Y. Liu, W. Li, Q. Li, B. Guo, B. Liu (2019). Recent advances in high energy-density cathode materials for sodium-ion batteries. *Sustainable Materials and Technologies*, 21, e00098.
- [17] Yuan, Y., Q. Wei, S. Yang, X. Zhang, M. Jia, J. Yuan, X. Yan (2022). Towards high-performance phosphate-based polyanion-type materials for sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 50, 760-782.
- [18] Komaba, S., T. Nakayama, A. Ogata, T. Shimizu, C. Takei, S. Takada, A. Hokura, I. Nakai (2009). Electrochemically reversible sodium intercalation of layered $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ and NaCrO_2 . *Ecs Transactions*, 16, 43.
- [19] Xiao, Y., P.F. Wang, Y.X. Yin, Y.F. Zhu, X. Yang, X.D. Zhang, Y. Wang, X.D. Guo, B.H. Zhong, Y.G. Guo (2018). A Layered-Tunnel Intergrowth Structure for High-Performance Sodium-Ion Oxide Cathode. *Advanced Energy Materials*, 8, 1800492.
- [20] Yabuuchi, N., R. Hara, K. Kubota, J. Paulsen, S. Kumakura, S. Komaba (2014). A new electrode material for rechargeable sodium batteries: P2-type $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ with anomalously high reversible capacity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 16851-16855.
- [21] Gao, G., D. Tie, H. Ma, H. Yu, S. Shi, B. Wang, S. Xu, L. Wang, Y. Zhao (2018). Interface-rich mixed P2+ T phase $\text{Na}_x\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ ($0.44 \leq x \leq 0.7$) toward fast and high capacity sodium storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 6675-6684.
- [22] Yabuuchi, N., M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba (2012). 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 materials*, 11, 512-517.
- [23] Li, Q., Y. Qiao, S. Guo, K. Jiang, Q. Li, J. Wu, H. Zhou (2018). Both cationic and anionic co-(de) intercalation into a metal-oxide material. *Joule*, 2, 1134-1145.
- [24] Tang, W., X. Song, Y. Du, C. Peng, M. Lin, S. Xi, B. Tian, J. Zheng, Y. Wu, F. Pan (2016). High-performance NaFePO_4 formed by aqueous ion-exchange and its mechanism for advanced sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 4882-4892.
- [25] Fang, Y., L. Xiao, X. Ai, Y. Cao, H. Yang (2015). Hierarchical carbon framework wrapped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a superior high-rate and extended lifespan cathode for sodium-ion batteries. *Advanced materials*, 27, 5895-5900.
- [26] Bianchini, M., P. Xiao, Y. Wang, G. Ceder (2017). Additional sodium insertion into polyanionic cathodes for higher-energy Na-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 7, 1700514.
- [27] Wang, H., T. Zhang, C. Chen, M. Ling, Z. Lin, S. Zhang, F. Pan, C. Liang (2018). High-performance aqueous symmetric sodium-ion battery using NASICON-structured $\text{Na}_2\text{VTi}(\text{PO}_4)_3$. *Nano Research*, 11, 490-498.
- [28] Nose, M., H. Nakayama, K. Nobuhara, H. Yamaguchi, S. Nakanishi, H. Iba (2013). $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$: A novel storage material for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 234, 175-179.

- [29] Wang, L., Y. Lu, J. Liu, M. Xu, J. Cheng, D. Zhang, J.B. Goodenough (2013). A superior low-cost cathode for a Na-ion battery. *Angewandte chemie international edition*, 52, 1964-1967.
- [30] Wang, L., J. Song, R. Qiao, L.A. Wray, M.A. Hossain, Y.-D. Chuang, W. Yang, Y. Lu, D. Evans, J.-J. Lee (2015). Rhombohedral Prussian white as cathode for rechargeable sodium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 137, 2548-2554.
- [31] Wu, X., C. Wu, C. Wei, L. Hu, J. Qian, Y. Cao, X. Ai, J. Wang, H. Yang (2016). Highly crystallized Na₂CoFe (CN)₆ with suppressed lattice defects as superior cathode material for sodium-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 8, 5393-5399.
- [32] Peng, J., J. Wang, H. Yi, W. Hu, Y. Yu, J. Yin, Y. Shen, Y. Liu, J. Luo, Y. Xu (2018). A dual-insertion type sodium-ion full cell based on high-quality ternary-metal Prussian blue analogs. *Advanced Energy Materials*, 8, 1702856.
- [33] Lee, M., J. Hong, J. Lopez, Y. Sun, D. Feng, K. Lim, W.C. Chueh, M.F. Toney, Y. Cui, Z. Bao (2017). High-performance sodium-organic battery by realizing four-sodium storage in disodium rhodizonate. *Nature Energy*, 2, 861-868.
- [34] Kim, J.-K., Y. Kim, S. Park, H. Ko, Y. Kim (2016). Encapsulation of organic active materials in carbon nanotubes for application to high-electrochemical-performance sodium batteries. *Energy & Environmental Science*, 9, 1264-1269.
- [35] Kim, H., J.E. Kwon, B. Lee, J. Hong, M. Lee, S.Y. Park, K. Kang (2015). High energy organic cathode for sodium rechargeable batteries. *Chemistry of Materials*, 27, 7258-7264.
- [36] Berthelot, R., D. Carlier, C. Delmas (2011). Electrochemical investigation of the P2-Na_xCoO₂ phase diagram. *Nature materials*, 10, 74-80.
- [37] Nayak, P.K., L. Yang, W. Brehm, P. Adelhelm (2018). From lithium-ion to sodium-ion batteries: advantages, challenges, and surprises. *Angewandte Chemie International Edition*, 57, 102-120.
- [38] Ma, X., H. Chen, G. Ceder (2011). Electrochemical properties of monoclinic NaMnO₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 158, A1307.
- [39] Li, X., Y. Wang, D. Wu, L. Liu, S.-H. Bo, G. Ceder (2016). Jahn-Teller assisted Na diffusion for high performance Na ion batteries. *Chemistry of Materials*, 28, 6575-6583.
- [40] Ellis, B.L., L.F. Nazar (2012). Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16, 168-177.
- [41] Hwang, S., Y. Lee, E. Jo, K.Y. Chung, W. Choi, S.M. Kim, W. Chang (2017). Investigation of Thermal Stability of P2-Na_xCoO₂ Cathode Materials for Sodium Ion Batteries Using Real-Time Electron Microscopy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 18883-18888.
- [42] Eftekhari, A., D.-W. Kim (2018). Sodium-ion batteries: new opportunities beyond energy storage by lithium. *Journal of Power Sources*, 395, 336-348.

- [43] Fang, Y., X.Y. Yu,X.W. Lou (2017). A practical high-energy cathode for sodium-ion batteries based on uniform $\text{P2-Na}_0.7\text{CoO}_2$ microspheres. *Angewandte Chemie International Edition*, 56, 5801-5805.
- [44] Eftekhari, A., M. Kazemzad,F. Moztarzadeh (2005). Effect of Na diffusion on the formation of fibrous microcrystals of manganese oxide. *Materials research bulletin*, 40, 2205-2211.
- [45] Liu, Q., Z. Hu, M. Chen, Q. Gu, Y. Dou, Z. Sun, S. Chou,S.X. Dou (2017). Multiangular rod-shaped $\text{Na}_0.44\text{MnO}_2$ as cathode materials with high rate and long life for sodium-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 9, 3644-3652.
- [46] Gao, Y., Y. Huang, H. Pan, L. Ji, L. Wang, Y. Tang, Y. Zhu, M. Yan, G. Sun,W. Ni (2023). Towards Defect-Free Prussian Blue-Based Battery Electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 169886.
- [47] You, Y., H.R. Yao, S. Xin, Y.X. Yin, T.T. Zuo, C.P. Yang, Y.G. Guo, Y. Cui, L.J. Wan,J.B. Goodenough (2016). Subzero-temperature cathode for a sodium-ion battery. *Advanced materials*, 28, 7243-7248.
- [48] Morant-Giner, M., R. Sanchis-Gual, J. Romero, A. Alberola, L. García-Cruz, S. Agouram, M. Galbiati, N.M. Padial, J.C. Waerenborgh,C. Martí-Gastaldo (2018). Prussian blue@ MoS_2 layer composites as highly efficient cathodes for sodium-and potassium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 28, 1706125.
- [49] Zhang, C., Y. Xu, M. Zhou, L. Liang, H. Dong, M. Wu, Y. Yang,Y. Lei (2017). Potassium Prussian blue nanoparticles: a low-cost cathode material for potassium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 27, 1604307.
- [50] You, Y., X.-L. Wu, Y.-X. Yin,Y.-G. Guo (2014). High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 7, 1643-1647.
- [51] Xie, B., B. Sun, T. Gao, Y. Ma, G. Yin,P. Zuo (2022). Recent progress of Prussian blue analogues as cathode materials for nonaqueous sodium-ion batteries. *Coordination Chemistry Reviews*, 460, 214478.
- [52] Xu, S., Y. Wang, L. Ben, Y. Lyu, N. Song, Z. Yang, Y. Li, L. Mu, H.T. Yang,L. Gu (2015). Fe-based tunnel-type $\text{Na}_0.61[\text{Mn}_0.27\text{Fe}_0.34\text{Ti}_0.39]\text{O}_2$ designed by a new strategy as a cathode material for sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 5, 1501156.
- [53] Li, W.-J., S.-L. Chou, J.-Z. Wang, Y.-M. Kang, J.-L. Wang, Y. Liu, Q.-F. Gu, H.-K. Liu,S.-X. Dou (2015). Facile method to synthesize Na-enriched $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Fe}(\text{CN})_6$ frameworks as cathode with superior electrochemical performance for sodium-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 27, 1997-2003.
- [54] Tang, W., Y. Xie, F. Peng, Y. Yang, F. Feng, X.-Z. Liao, Y.-S. He, Z.-F. Ma, Z. Chen,Y. Ren (2018). Electrochemical performance of $\text{NaFe}_x\text{Fe}(\text{CN})_6$ prepared by solid reaction for sodium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 165, A3910.

- [55] Ahsan, M.T., Z. Ali, M. Usman, Y. Hou (2022). Unfolding the structural features of NASICON materials for sodium-ion full cells. *Carbon Energy*, 4, 776-819.
- [56] Zhao, L., T. Zhang, H. Zhao, Y. Hou (2020). Polyanion-type electrode materials for advanced sodium-ion batteries. *Materials Today Nano*, 10, 100072.
- [57] Casas-Cabanas, M., V.V. Roddatis, D. Saurel, P. Kubiak, J. Carretero-González, V. Palomares, P. Serras, T. Rojo (2012). Crystal chemistry of Na insertion/deinsertion in FePO_4 – NaFePO_4 . *Journal of Materials Chemistry*, 22, 17421-17423.
- [58] Kim, J., D.-H. Seo, H. Kim, I. Park, J.-K. Yoo, S.-K. Jung, Y.-U. Park, W.A. Goddard III, K. Kang (2015). Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO_4 as a high-performance electrode for Na-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 8, 540-545.
- [59] Yabuuchi, N., K. Kubota (2014). M. Dahbi, S. Komaba. *Chem. Rev*, 114, 11636-11682.
- [60] Gabelica-Robert, M., M. Goreaud, P. Labbe, B. Raveau (1982). The pyrophosphate NaFeP_2O_7 : A cage structure. *Journal of solid state chemistry*, 45, 389-395.
- [61] Leclaire, A., A. Benmoussa, M. Borel, A. Grandin, B. Raveau (1988). Two forms of sodium titanium (III) diphosphate: α - NaTiP_2O_7 closely related to β -cristobalite and β - NaTiP_2O_7 isotypic with NaFeP_2O_7 . *Journal of Solid State Chemistry*, 77, 299-305.
- [62] Clark, J.M., P. Barpanda, A. Yamada, M.S. Islam (2014). Sodium-ion battery cathodes $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$: diffusion behaviour for high rate performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 11807-11812.
- [63] Chen, C.-Y., K. Matsumoto, T. Nohira, C. Ding, T. Yamamoto, R. Hagiwara (2014). Charge–discharge behavior of a $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ positive electrode in an ionic liquid electrolyte between 253 and 363 K. *Electrochimica Acta*, 133, 583-588.
- [64] Wood, S.M., C. Eames, E. Kendrick, M.S. Islam (2015). Sodium ion diffusion and voltage trends in phosphates $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (M= Fe, Mn, Co, Ni) for possible high-rate cathodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 15935-15941.
- [65] Kim, H., I. Park, D.-H. Seo, S. Lee, S.-W. Kim, W.J. Kwon, Y.-U. Park, C.S. Kim, S. Jeon, K. Kang (2012). New iron-based mixed-polyanion cathodes for lithium and sodium rechargeable batteries: combined first principles calculations and experimental study. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 10369-10372.
- [66] Barker, J., M. Saidi, J. Swoyer (2002). A sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound NaVPO_4F . *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6, A1.
- [67] Barpanda, P., G. Oyama (2014). S.-i Nishimura, S.-C. Chung, A. Yamada. *Nat. Commun*, 5, 4358.

- [68] Oyama, G., S.i. Nishimura, Y. Suzuki, M. Okubo,A. Yamada (2015). Off-Stoichiometry in Alluaudite-Type Sodium Iron Sulfate $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ as an Advanced Sodium Battery Cathode Material. *ChemElectroChem*, 2, 1019-1023.
- [69] Treacher, J.C., S.M. Wood, M.S. Islam,E. Kendrick (2016). $\text{Na}_2\text{CoSiO}_4$ as a cathode material for sodium-ion batteries: structure, electrochemistry and diffusion pathways. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 32744-32752.
- [70] Goodenough, J.B., H.-P. Hong,J. Kafalas (1976). Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures. *Materials Research Bulletin*, 11, 203-220.
- [71] Gopalakrishnan, J.,K.K. Rangan (1992). Vanadium phosphate ($\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$): a novel NASICO N-type vanadium phosphate synthesized by oxidative deintercalation of sodium from sodium vanadium phosphate ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$). *Chemistry of materials*, 4, 745-747.
- [72] Cao, Y., L. Xiao, M.L. Sushko, W. Wang, B. Schwenzer, J. Xiao, Z. Nie, L.V. Saraf, Z. Yang,J. Liu (2012). Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications. *Nano letters*, 12, 3783-3787.
- [73] Stevens, D.,J. Dahn (2000). High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 1271.
- [74] Luo, W., J. Schardt, C. Bommier, B. Wang, J. Razink, J. Simonsen,X. Ji (2013). Carbon nanofibers derived from cellulose nanofibers as a long-life anode material for rechargeable sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 10662-10666.
- [75] Li, W., L. Zeng, Z. Yang, L. Gu, J. Wang, X. Liu, J. Cheng,Y. Yu (2014). Free-standing and binder-free sodium-ion electrodes with ultralong cycle life and high rate performance based on porous carbon nanofibers. *Nanoscale*, 6, 693-698.
- [76] Yabuuchi, N., Y. Matsuura, T. Ishikawa, S. Kuze, J.Y. Son, Y.T. Cui, H. Oji,S. Komaba (2014). Phosphorus electrodes in sodium cells: small volume expansion by sodiation and the surface-stabilization mechanism in aprotic solvent. *ChemElectroChem*, 1, 580-589.
- [77] Zhang, W., F. Zhang, F. Ming,H.N. Alshareef (2019). Sodium-ion battery anodes: Status and future trends. *EnergyChem*, 1, 100012.
- [78] Jache, B.,P. Adelhelm (2014). Use of graphite as a highly reversible electrode with superior cycle life for sodium-ion batteries by making use of co-intercalation phenomena. *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 10169-10173.
- [79] Simone, V., A. Boulineau, A. De Geyer, D. Rouchon, L. Simonin,S. Martinet (2016). Hard carbon derived from cellulose as anode for sodium ion batteries: Dependence of electrochemical properties on structure. *Journal of energy chemistry*, 25, 761-768.
- [80] Luo, W., Z. Jian, Z. Xing, W. Wang, C. Bommier, M.M. Lerner,X. Ji (2015). Electrochemically expandable soft carbon as anodes for Na-ion batteries. *ACS central science*, 1, 516-522.

- [81] Wang, Y.-X., S.-L. Chou, H.-K. Liu, S.-X. Dou (2013). Reduced graphene oxide with superior cycling stability and rate capability for sodium storage. *Carbon*, 57, 202-208.
- [82] Xu, Y., Y. Zhu, Y. Liu, C. Wang (2013). Electrochemical performance of porous carbon/tin composite anodes for sodium-ion and lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 3, 128-133.
- [83] Duan, J., W. Zhang, C. Wu, Q. Fan, W. Zhang, X. Hu, Y. Huang (2015). Self-wrapped Sb/C nanocomposite as anode material for high-performance sodium-ion batteries. *Nano Energy*, 16, 479-487.
- [84] Meng, R., J. Huang, Y. Feng, L. Zu, C. Peng, L. Zheng, L. Zheng, Z. Chen, G. Liu, B. Chen (2018). Black phosphorus quantum dot/Ti₃C₂ MXene nanosheet composites for efficient electrochemical lithium/sodium-ion storage. *Advanced Energy Materials*, 8, 1801514.
- [85] Xia, X., J. Dahn (2011). NaCrO₂ is a fundamentally safe positive electrode material for sodium-ion batteries with liquid electrolytes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 15, A1.
- [86] Huang, J., D. Yuan, H. Zhang, Y. Cao, G. Li, H. Yang, X. Gao (2013). Electrochemical sodium storage of TiO₂(B) nanotubes for sodium ion batteries. *Rsc Advances*, 3, 12593-12597.
- [87] Kim, K.-T., G. Ali, K.Y. Chung, C.S. Yoon, H. Yashiro, Y.-K. Sun, J. Lu, K. Amine, S.-T. Myung (2014). Anatase titania nanorods as an intercalation anode material for rechargeable sodium batteries. *Nano letters*, 14, 416-422.
- [88] Hosono, E., T. Saito, J. Hoshino, M. Okubo, Y. Saito, D. Nishio-Hamane, T. Kudo, H. Zhou (2012). High power Na-ion rechargeable battery with single-crystalline Na_{0.44}MnO₂ nanowire electrode. *Journal of Power Sources*, 217, 43-46.
- [89] Li, Q., Q. Wei, W. Zuo, L. Huang, W. Luo, Q. An, V.O. Pelenovich, L. Mai, Q. Zhang (2017). Greigite Fe₃S₄ as a new anode material for high-performance sodium-ion batteries. *Chemical Science*, 8, 160-164.
- [90] Jin, A., S.-H. Yu, J.-H. Park, S.M. Kang, M.-J. Kim, T.-Y. Jeon, J. Mun, Y.-E. Sung (2019). Iron sulfides with dopamine-derived carbon coating as superior performance anodes for sodium-ion batteries. *Nano Research*, 12, 2609-2613.
- [91] Zhou, L., K. Zhang, J. Sheng, Q. An, Z. Tao, Y.-M. Kang, J. Chen, L. Mai (2017). Structural and chemical synergistic effect of CoS nanoparticles and porous carbon nanorods for high-performance sodium storage. *Nano Energy*, 35, 281-289.
- [92] Lu, Z., N. Wang, Y. Zhang, P. Xue, M. Guo, B. Tang, Z. Bai, S. Dou (2018). Pyrite FeS₂@C nanorods as smart cathode for sodium ion battery with ultra-long lifespan and notable rate performance from tunable pseudocapacitance. *Electrochimica Acta*, 260, 755-761.
- [93] Xu, Y., M. Zhou, Y. Lei (2018). Organic materials for rechargeable sodium-ion batteries. *Materials Today*, 21, 60-78.

- [94] Liu, Y., L.-Z. Fan, L. Jiao (2017). Graphene highly scattered in porous carbon nanofibers: a binder-free and high-performance anode for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 1698-1705.
- [95] Alcántara, R., M. Jaraba, P. Lavela, J. Tirado (2002). NiCo₂O₄ spinel: first report on a transition metal oxide for the negative electrode of sodium-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 14, 2847-2848.
- [96] Komaba, S., T. Mikumo, N. Yabuuchi, A. Ogata, H. Yoshida, Y. Yamada (2009). Electrochemical insertion of Li and Na ions into nanocrystalline Fe₃O₄ and α -Fe₂O₃ for rechargeable batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 157, A60.
- [97] Liu, X., T. Chen, H. Chu, L. Niu, Z. Sun, L. Pan, C.Q. Sun (2015). Fe₂O₃-reduced graphene oxide composites synthesized via microwave-assisted method for sodium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 166, 12-16.
- [98] Rahman, M.M., A.M. Glushenkov, T. Ramireddy, Y. Chen (2014). Electrochemical investigation of sodium reactivity with nanostructured Co₃O₄ for sodium-ion batteries. *Chemical Communications*, 50, 5057-5060.
- [99] Gu, M., A. Kushima, Y. Shao, J.-G. Zhang, J. Liu, N.D. Browning, J. Li, C. Wang (2013). Probing the failure mechanism of SnO₂ nanowires for sodium-ion batteries. *Nano letters*, 13, 5203-5211.
- [100] Lu, Y.C., C. Ma, J. Alvarado, T. Kidera, N. Dimov, Y.S. Meng, S. Okada (2015). Electrochemical properties of tin oxide anodes for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 284, 287-295.
- [101] Wang, L., K. Zhang, Z. Hu, W. Duan, F. Cheng, J. Chen (2014). Porous CuO nanowires as the anode of rechargeable Na-ion batteries. *Nano Research*, 7, 199-208.
- [102] Feng, L.-L., G.-D. Li, Y. Liu, Y. Wu, H. Chen, Y. Wang, Y.-C. Zou, D. Wang, X. Zou (2015). Carbon-armored Co₉S₈ nanoparticles as all-pH efficient and durable H₂-evolving electrocatalysts. *ACS applied materials & interfaces*, 7, 980-988.
- [103] Jiang, Y., M. Hu, D. Zhang, T. Yuan, W. Sun, B. Xu, M. Yan (2014). Transition metal oxides for high performance sodium ion battery anodes. *Nano Energy*, 5, 60-66.
- [104] Zou, F., Y.-M. Chen, K. Liu, Z. Yu, W. Liang, S.M. Bhaway, M. Gao, Y. Zhu (2016). Metal organic frameworks derived hierarchical hollow NiO/Ni/graphene composites for lithium and sodium storage. *ACS nano*, 10, 377-386.
- [105] Hwang, J.-Y., S.-T. Myung, Y.-K. Sun (2017). Sodium-ion batteries: present and future. *Chemical Society Reviews*, 46, 3529-3614.
- [106] Wang, Q., L. Jiao, H. Du, W. Peng, Y. Han, D. Song, Y. Si, Y. Wang, H. Yuan (2011). Novel flower-like CoS hierarchitectures: one-pot synthesis and electrochemical properties. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 327-329.
- [107] Shadike, Z., M.-H. Cao, F. Ding, L. Sang, Z.-W. Fu (2015). Improved electrochemical performance of CoS₂-MWCNT nanocomposites for sodium-ion batteries. *Chemical Communications*, 51, 10486-10489.

- [108] Park, J., J.-S. Kim, J.-W. Park, T.-H. Nam, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, G. Wang, H.-J. Ahn (2013). Discharge mechanism of MoS₂ for sodium ion battery: Electrochemical measurements and characterization. *Electrochimica Acta*, 92, 427-432.
- [109] Zhang, S., X. Yu, H. Yu, Y. Chen, P. Gao, C. Li, C. Zhu (2014). Growth of ultrathin MoS₂ nanosheets with expanded spacing of (002) plane on carbon nanotubes for high-performance sodium-ion battery anodes. *ACS applied materials & interfaces*, 6, 21880-21885.
- [110] Kim, T., W. Jung, H. Ryu, K. Kim, J. Ahn, K. Cho, G. Cho, T. Nam, I. Ahn, H. Ahn (2008). Electrochemical characteristics of Na/FeS₂ battery by mechanical alloying. *Journal of alloys and compounds*, 449, 304-307.
- [111] Lee, S.Y., Y.C. Kang (2016). Sodium-Ion Storage Properties of FeS–Reduced Graphene Oxide Composite Powder with a Crumpled Structure. *Chemistry–A European Journal*, 22, 2769-2774.
- [112] Wu, L., H. Lu, L. Xiao, J. Qian, X. Ai, H. Yang, Y. Cao (2014). A tin (ii) sulfide–carbon anode material based on combined conversion and alloying reactions for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 16424-16428.
- [113] Zhang, Y., P. Zhu, L. Huang, J. Xie, S. Zhang, G. Cao, X. Zhao (2015). Few-layered SnS₂ on few-layered reduced graphene oxide as Na-ion battery anode with ultralong cycle life and superior rate capability. *Advanced Functional Materials*, 25, 481-489.
- [114] Kim, J.-S., D.-Y. Kim, G.-B. Cho, T.-H. Nam, K.-W. Kim, H.-S. Ryu, J.-H. Ahn, H.-J. Ahn (2009). The electrochemical properties of copper sulfide as cathode material for rechargeable sodium cell at room temperature. *Journal of Power Sources*, 189, 864-868.
- [115] Xu, X., S. Ji, M. Gu, J. Liu (2015). In situ synthesis of MnS hollow microspheres on reduced graphene oxide sheets as high-capacity and long-life anodes for Li- and Na-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 7, 20957-20964.
- [116] Pan, Q., J. Xie, T. Zhu, G. Cao, X. Zhao, S. Zhang (2014). Reduced graphene oxide-induced recrystallization of NiS nanorods to nanosheets and the improved Na-storage properties. *Inorganic chemistry*, 53, 3511-3518.
- [117] Ryu, H.-S., J.-S. Kim, J.-S. Park, J.-W. Park, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, T.-H. Nam, G. Wang, H.-J. Ahn (2012). Electrochemical properties and discharge mechanism of Na/TiS₂ cells with liquid electrolyte at room temperature. *Journal of the Electrochemical Society*, 160, A338.
- [118] Su, D., S. Dou, G. Wang (2014). WS₂@ graphene nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries with enhanced electrochemical performances. *Chemical Communications*, 50, 4192-4195.
- [119] Su, D., K. Kretschmer, G. Wang (2016). Improved electrochemical performance of Na-ion batteries in ether-based electrolytes: a case study of ZnS nanospheres. *Advanced Energy Materials*, 6, 1501785.
- [120] Chevrier, V.L., G. Ceder (2011). Challenges for Na-ion negative electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 158, A1011.

- [121] Yabuuchi, N., K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba (2014). Research development on sodium-ion batteries. *Chemical reviews*, 114, 11636-11682.
- [122] Kim, Y., K.H. Ha, S.M. Oh, K.T. Lee (2014). High-capacity anode materials for sodium-ion batteries. *Chemistry—A European Journal*, 20, 11980-11992.
- [123] Häupler, B., A. Wild, U.S. Schubert (2015). Carbonyls: powerful organic materials for secondary batteries. *Advanced Energy Materials*, 5, 1402034.
- [124] Zhao, L., J. Zhao, Y.S. Hu, H. Li, Z. Zhou, M. Armand, L. Chen (2012). Disodium terephthalate ($\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$) as high performance anode material for low-cost room-temperature sodium-ion battery. *Advanced Energy Materials*, 2, 962-965.
- [125] Zhao, Q., J. Wang, C. Chen, T. Ma, J. Chen (2017). Nanostructured organic electrode materials grown on graphene with covalent-bond interaction for high-rate and ultra-long-life lithium-ion batteries. *Nano Research*, 10, 4245-4255.
- [126] Park, Y., D.S. Shin, S.H. Woo, N.S. Choi, K.H. Shin, S.M. Oh, K.T. Lee, S.Y. Hong (2012). Sodium terephthalate as an organic anode material for sodium ion batteries. *Advanced Materials*, 24, 3562-3567.
- [127] Ponrouch, A., D. Monti, A. Boschini, B. Steen, P. Johansson, M.R. Palacín (2015). Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 22-42.
- [128] Xu, K. (2004). Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical reviews*, 104, 4303-4418.
- [129] Reddy, T.B., *Linden's handbook of batteries*. 2011: McGraw-Hill Education.
- [130] Luo, W., S. Cheng, M. Wu, X. Zhang, D. Yang, X. Rui (2021). A review of advanced separators for rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 509, 230372.
- [131] Zhang, L., X. Li, M. Yang, W. Chen (2021). High-safety separators for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries: advances and perspective. *Energy Storage Materials*, 41, 522-545.
- [132] Gonçalves, R., A. Martinho, J.P. Oliveira (2022). Recycling of reinforced glass fibers waste: Current status. *Materials*, 15, 1596.
- [133] Xiong, W., Z. Tu, Z. Yin, X. Zhang, X. Hu, Y. Wu (2021). Supported ionic liquid gel membranes enhanced by ionization modification for sodium metal batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9, 12100-12108.
- [134] Gonçalves, R., A. Martinho, J. Oliveira (2022). Evaluating the potential use of recycled glass fibers for the development of gypsum-based composites. *Construction and Building Materials*, 321, 126320.
- [135] Ma, X., Z. Cheng, T. Zhang, X. Zhang, Y. Ma, Y. Guo, X. Wang, Z. Zheng, Z. Hou, Z. Zi (2023). High efficient recycling of glass fiber separator for sodium-ion batteries. *Ceramics International*, 49, 23598-23604.
- [136] Li, H., C. Wu, Y. Bai, F. Wu, M. Wang (2016). Controllable synthesis of high-rate and long cycle-life $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 326, 14-22.

- [137] Anantharamulu, N.a., K. Koteswara Rao, G. Rambabu, B. Vijaya Kumar, V. Radha, M. Vithal (2011). A wide-ranging review on Nasicon type materials. *Journal of materials science*, 46, 2821-2837.
- [138] Varshney, G., P. Jaiswal (2021). A comparative study on advanced NASICON type and other effective materials for sodium ion batteries (SIBs). *Materials Today: Proceedings*, 44, 1776-1782.
- [139] Sawicki, M., L.L. Shaw (2015). Advances and challenges of sodium ion batteries as post lithium ion batteries. *RSC Advances*, 5, 53129-53154.
- [140] Jian, Z., Y.S. Hu, X. Ji, W. Chen (2017). Nasicon-structured materials for energy storage. *Advanced Materials*, 29, 1601925.
- [141] Masquelier, C., C. Wurm, J. Rodriguez-Carvajal, J. Gaubicher, L. Nazar (2000). A powder neutron diffraction investigation of the two rhombohedral NASICON analogues: γ - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. *Chemistry of materials*, 12, 525-532.
- [142] Liu, Y., Y. Zhou, J. Zhang, Y. Xia, T. Chen, S. Zhang (2017). Monoclinic phase $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$: synthesis, structure, and electrochemical performance as cathode material in sodium-ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 1306-1314.
- [143] Rajagopalan, R., B. Chen, Z. Zhang, X.L. Wu, Y. Du, Y. Huang, B. Li, Y. Zong, J. Wang, G.H. Nam (2017). Improved reversibility of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ redox couple in sodium super ion conductor type $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium-ion batteries. *Advanced Materials*, 29, 1605694.
- [144] Cao, Y., Y. Liu, D. Zhao, X. Xia, L. Zhang, J. Zhang, H. Yang, Y. Xia (2019). Highly stable $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ @ hard carbon sodium-ion full cell for low-cost energy storage. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 1380-1387.
- [145] Kawai, K., W. Zhao, S.-i. Nishimura, A. Yamada (2018). High-voltage $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ redox couple in polyanion compounds. *ACS Applied Energy Materials*, 1, 928-931.
- [146] Kawai, K., D. Asakura, S.-i. Nishimura, A. Yamada (2019). Stabilization of a 4.5 V $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ redox reaction in NASICON-type $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ by Ti substitution. *Chemical Communications*, 55, 13717-13720.
- [147] Zhang, J., G. Liang, C. Wang, C. Lin, J. Chen, Z. Zhang, X.S. Zhao (2020). Revisiting the stability of the $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ redox couple in sodium superionic conductor compounds. *ACS applied materials & interfaces*, 12, 28313-28319.
- [148] Senguttuvan, P., G. Rouse, M. Arroyo Y De Dompablo, H. Vezin, J.-M. Tarascon, M. Palacín (2013). Low-potential sodium insertion in a NASICON-type structure through the Ti (III)/Ti (II) redox couple. *Journal of the American Chemical Society*, 135, 3897-3903.
- [149] Guo, S., J. Yi, Y. Sun, H. Zhou (2016). Recent advances in titanium-based electrode materials for stationary sodium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 9, 2978-3006.

- [150] Chotard, J.-N., G. Rousse, R. David, O. Mentré, M. Courty, C. Masquelier (2015). Discovery of a sodium-ordered form of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ below ambient temperature. *Chemistry of Materials*, 27, 5982-5987.
- [151] Zatorovsky, I.V. (2010). Nasicon-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 66, i12-i12.
- [152] Li, L., Y. Xu, X. Sun, R. Chang, Y. Zhang, X. Zhang, J. Li (2018). Fluorophosphates from solid-state synthesis and electrochemical ion exchange: NaVPO_4F or $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$? *Advanced Energy Materials*, 8, 1801064.
- [153] Jian, Z., L. Zhao, H. Pan, Y.-S. Hu, H. Li, W. Chen, L. Chen (2012). Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 14, 86-89.
- [154] Jian, Z., C. Yuan, W. Han, X. Lu, L. Gu, X. Xi, Y.S. Hu, H. Li, W. Chen, D. Chen (2014). Atomic structure and kinetics of NASICON $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode for sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 24, 4265-4272.
- [155] Zhang, Y., M. Wu, R. Zhang, Y. Huang (2020). A facile synthesis of monodispersed $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanospheres anchored on cellular graphene oxide as a self-supporting cathode for high-rate sodium storage. *ACS Applied Energy Materials*, 3, 2867-2872.
- [156] Zeng, X., J. Peng, Y. Guo, H. Zhu, X. Huang (2020). Research progress on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material of sodium ion battery. *Frontiers in chemistry*, 8, 635.
- [157] Liu, Y., J. Li, Q. Shen, J. Zhang, P. He, X. Qu, Y. Liu (2022). Advanced characterizations and measurements for sodium-ion batteries with NASICON-type cathode materials. *EScience*, 2, 10-31.
- [158] Chen, H., Y. Huang, G. Mao, H. Tong, W. Yu, J. Zheng, Z. Ding (2018). Reduced graphene oxide decorated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ microspheres as cathode material with advanced sodium storage performance. *Frontiers in Chemistry*, 6, 174.
- [159] Jung, Y.H., C.H. Lim, D.K. Kim (2013). Graphene-supported $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a high rate cathode material for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 11350-11354.
- [160] Valvo, M., F. Lindgren, U. Lafont, F. Björefors, K. Edström (2014). Towards more sustainable negative electrodes in Na-ion batteries via nanostructured iron oxide. *Journal of Power Sources*, 245, 967-978.
- [161] Koo, B., S. Chattopadhyay, T. Shibata, V.B. Prakapenka, C.S. Johnson, T. Rajh, E.V. Shevchenko (2013). Intercalation of Sodium Ions into Hollow Iron Oxide Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 25, 245-252.
- [162] Yuan, S., X.-l. Huang, D.-l. Ma, H.-g. Wang, F.-z. Meng, X.-b. Zhang (2014). Engraving Copper Foil to Give Large-Scale Binder-Free Porous CuO Arrays for a High-Performance Sodium-Ion Battery Anode. *Advanced Materials*, 26, 2273-2279.

- [163] Alcántara, R., M. Jaraba, P. Lavela, J.L. Tirado (2002). NiCo₂O₄ Spinel: First Report on a Transition Metal Oxide for the Negative Electrode of Sodium-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 14, 2847-2848.
- [164] Wang, L., J. Świątowska, S. Dai, M. Cao, Z. Zhong, Y. Shen, M. Wang (2019). Promises and challenges of alloy-type and conversion-type anode materials for sodium-ion batteries. *Materials Today Energy*, 11, 46-60.
- [165] Kim, Y., K.-H. Ha, S.M. Oh, K.T. Lee (2014). High-Capacity Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Chemistry – A European Journal*, 20, 11980-11992.
- [166] Winkler, V., G. Kilibarda, S. Schlabach, D.V. Szabó, T. Hanemann, M. Bruns (2016). Surface Analytical Study Regarding the Solid Electrolyte Interphase Composition of Nanoparticulate SnO₂ Anodes for Li-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 24706-24714.
- [167] Darwiche, A., L. Bodenes, L. Madec, L. Monconduit, H. Martinez (2016). Impact of the salts and solvents on the SEI formation in Sb/Na batteries: An XPS analysis. *Electrochimica Acta*, 207, 284-292.
- [168] Hariharan, S., K. Saravanan, V. Ramar, P. Balaya (2013). A rationally designed dual role anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries: case study of eco-friendly Fe₃O₄. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 2945-2953.
- [169] Park, D.-Y., S.-T. Myung (2014). Carbon-Coated Magnetite Embedded on Carbon Nanotubes for Rechargeable Lithium and Sodium Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 11749-11757.
- [170] Bresser, D., E. Paillard, P. Niehoff, S. Krueger, F. Mueller, M. Winter, S. Passerini (2014). Challenges of “Going Nano”: Enhanced Electrochemical Performance of Cobalt Oxide Nanoparticles by Carbothermal Reduction and In Situ Carbon Coating. *ChemPhysChem*, 15, 2177-2185.
- [171] Lou, X.W., D. Deng, J.Y. Lee, J. Feng, L.A. Archer (2008). Self-Supported Formation of Needlelike Co₃O₄ Nanotubes and Their Application as Lithium-Ion Battery Electrodes. *Advanced Materials*, 20, 258-262.
- [172] Jian, Z., P. Liu, F. Li, M. Chen, H. Zhou (2014). Monodispersed hierarchical Co₃O₄ spheres intertwined with carbon nanotubes for use as anode materials in sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 13805-13809.
- [173] Fang, S., D. Bresser, S. Passerini, *Transition Metal Oxide Anodes for Electrochemical Energy Storage in Lithium- and Sodium-Ion Batteries**, in *Transition Metal Oxides for Electrochemical Energy Storage*. 2022. p. 55-99.
- [174] Li, H., A. Liu, S. Zhao, Z. Guo, N. Wang, T. Ma (2018). In Situ Growth of a Feather-like MnO₂ Nanostructure on Carbon Paper for High-Performance Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *ChemElectroChem*, 5, 3266-3272.
- [175] He, Y., P. Xu, B. Zhang, Y. Du, B. Song, X. Han, H. Peng (2017). Ultrasmall MnO Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Efficient Anode Materials for Sodium Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 38401-38408.

- [176] Wang, L., K. Zhang, Z. Hu, W. Duan, F. Cheng, J. Chen (2014). Porous CuO nanowires as the anode of rechargeable Na-ion batteries. *Nano Research*, 7, 199-208.
- [177] Liu, H., F. Cao, H. Zheng, H. Sheng, L. Li, S. Wu, C. Liu, J. Wang (2015). In situ observation of the sodiation process in CuO nanowires. *Chemical Communications*, 51, 10443-10446.
- [178] Wang, X., X. Zhou, K. Yao, J. Zhang, Z. Liu (2011). A SnO₂/graphene composite as a high stability electrode for lithium ion batteries. *Carbon*, 49, 133-139.
- [179] Liang, J., W. Wei, D. Zhong, Q. Yang, L. Li, L. Guo (2012). One-Step In situ Synthesis of SnO₂/Graphene Nanocomposites and Its Application As an Anode Material for Li-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 454-459.
- [180] Zhou, X., L.-J. Wan, Y.-G. Guo (2013). Binding SnO₂ Nanocrystals in Nitrogen-Doped Graphene Sheets as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, 25, 2152-2157.
- [181] Yang, S., W. Yue, J. Zhu, Y. Ren, X. Yang (2013). Graphene-Based Mesoporous SnO₂ with Enhanced Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 23, 3570-3576.
- [182] Li, S., Y. Wang, J. Qiu, M. Ling, H. Wang, W. Martens, S. Zhang (2014). SnO₂ decorated graphene nanocomposite anode materials prepared via an up-scalable wet-mechanochemical process for sodium ion batteries. *RSC Advances*, 4, 50148-50152.
- [183] Liu, Y., X. Fang, M. Ge, J. Rong, C. Shen, A. Zhang, H.A. Enaya, C. Zhou (2015). SnO₂ coated carbon cloth with surface modification as Na-ion battery anode. *Nano Energy*, 16, 399-407.
- [184] Gao, P., L. Wang, Y. Zhang, Y. Huang, K. Liu (2015). Atomic-Scale Probing of the Dynamics of Sodium Transport and Intercalation-Induced Phase Transformations in MoS₂. *ACS Nano*, 9, 11296-11301.
- [185] Wang, C., Y. Zhou, M. Ge, X. Xu, Z. Zhang, J.Z. Jiang (2010). Large-Scale Synthesis of SnO₂ Nanosheets with High Lithium Storage Capacity. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 46-47.
- [186] Lei, D., M. Zhang, Q. Hao, L. Chen, Q. Li, E. Zhang, T. Wang (2011). Morphology effect on the performances of SnO₂ nanorod arrays as anodes for Li-ion batteries. *Materials Letters*, 65, 1154-1156.
- [187] Park, M.-S., G.-X. Wang, Y.-M. Kang, D. Wexler, S.-X. Dou, H.-K. Liu (2007). Preparation and Electrochemical Properties of SnO₂ Nanowires for Application in Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 750-753.
- [188] Li, L., X. Yin, S. Liu, Y. Wang, L. Chen, T. Wang (2010). Electrospun porous SnO₂ nanotubes as high capacity anode materials for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 12, 1383-1386.
- [189] Lou, X.W., Y. Wang, C. Yuan, J.Y. Lee, L.A. Archer (2006). Template-Free Synthesis of SnO₂ Hollow Nanostructures with High Lithium Storage Capacity. *Advanced Materials*, 18, 2325-2329.

- [190] Ding, S., J.S. Chen,X.W. Lou (2011). One-Dimensional Hierarchical Structures Composed of Novel Metal Oxide Nanosheets on a Carbon Nanotube Backbone and Their Lithium-Storage Properties. *Advanced Functional Materials*, 21, 4120-4125.
- [191] Ge, M., J. Rong, X. Fang,C. Zhou (2012). Porous Doped Silicon Nanowires for Lithium Ion Battery Anode with Long Cycle Life. *Nano Letters*, 12, 2318-2323.
- [192] Zhao, N.H., L.C. Yang, P. Zhang, G.J. Wang, B. Wang, B.D. Yao,Y.P. Wu (2010). Polycrystalline SnO₂ nanowires coated with amorphous carbon nanotube as anode material for lithium ion batteries. *Materials Letters*, 64, 972-975.
- [193] Su, D., C. Wang, H. Ahn,G. Wang (2013). Octahedral tin dioxide nanocrystals as high capacity anode materials for Na-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 12543-12550.
- [194] Zhao, Y., X. Li, B. Yan, D. Li, S. Lawes,X. Sun (2015). Significant impact of 2D graphene nanosheets on large volume change tin-based anodes in lithium-ion batteries: A review. *Journal of Power Sources*, 274, 869-884.
- [195] Zhang, J., C. Li, Z. Peng, Y. Liu, J. Zhang, Z. Liu,D. Li (2017). 3D free-standing nitrogen-doped reduced graphene oxide aerogel as anode material for sodium ion batteries with enhanced sodium storage. *Scientific reports*, 7, 4886.
- [196] Xie, X., S. Chen, B. Sun, C. Wang,G. Wang (2015). 3D Networked tin oxide/graphene aerogel with a hierarchically porous architecture for high-rate performance sodium-ion batteries. *ChemSusChem*, 8, 2948-2955.
- [197] Mao, J., J. Iocozzia, J. Huang, K. Meng, Y. Lai,Z. Lin (2018). Graphene aerogels for efficient energy storage and conversion. *Energy & Environmental Science*, 11, 772-799.
- [198] Liu, T., M. Huang, X. Li, C. Wang, C.-X. Gui,Z.-Z. Yu (2016). Highly compressible anisotropic graphene aerogels fabricated by directional freezing for efficient absorption of organic liquids. *Carbon*, 100, 456-464.
- [199] Shan, H., D. Xiong, X. Li, Y. Sun, B. Yan, D. Li, S. Lawes, Y. Cui,X. Sun (2016). Tailored lithium storage performance of graphene aerogel anodes with controlled surface defects for lithium-ion batteries. *Applied Surface Science*, 364, 651-659.
- [200] Yu, Z., M. McInnis, J. Calderon, S. Seal, L. Zhai,J. Thomas (2015). Functionalized graphene aerogel composites for high-performance asymmetric supercapacitors. *Nano Energy*, 11, 611-620.
- [201] Li, Z., J. Ding, H. Wang, K. Cui, T. Stephenson, D. Karpuzov,D. Mitlin (2015). High rate SnO₂–graphene dual aerogel anodes and their kinetics of lithiation and sodiation. *Nano Energy*, 15, 369-378.
- [202] Lakshmi, K., K. Janas,M. Shaijumon (2018). Antimony oxychloride/graphene aerogel composite as anode material for sodium and lithium ion batteries. *Carbon*, 131, 86-93.

- [203] Pan, E., Y. Jin, C. Zhao, M. Jia, Q. Chang, R. Zhang, M. Jia (2019). Mesoporous Sn₄P₃-graphene aerogel composite as a high-performance anode in sodium ion batteries. *Applied Surface Science*, 475, 12-19.
- [204] Rosle, M.F., N. Najmi, M.I. Ishak, M. Mohamad Saman, A.H. Hashim (2019). Calcination effect on particle morphologies and electrochemical performances of Na₃V₂(PO₄)₃/C composites as cathode for sodium-ion batteries. *Materials Today: Proceedings*, 16, 1856-1863.
- [205] Li, G., X. Zhang, X. Zhang (2018). Graphene Aerogel-Directed Fabrication of Phase Change Composites.
- [206] Nguyen, S.T., H.T. Nguyen, A. Rinaldi, N.P. Nguyen, Z. Fan, H.M. Duong (2012). Morphology control and thermal stability of binderless-graphene aerogels from graphite for energy storage applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 414, 352-358.
- [207] Ehtesabi, H., Z. Bagheri, F. Eskandari, M.M. Ahadian (2018). Molecular interaction between three-dimensional graphene aerogel and enzyme solution: effect on enzyme structure and function. *Journal of Molecular Liquids*, 265, 565-571.
- [208] Wang, Y., Y. Jin, C. Zhao, E. Pan, M. Jia (2018). 1D ultrafine SnO₂ nanorods anchored on 3D graphene aerogels with hierarchical porous structures for high-performance lithium/sodium storage. *J Colloid Interface Sci*, 532, 352-362.
- [209] Prabakar, S.R., Y.H. Hwang, E.G. Bae, S. Shim, D. Kim, M.S. Lah, K.S. Sohn, M. Pyo (2013). SnO₂/graphene composites with self-assembled alternating oxide and amine layers for high Li-storage and excellent stability. *Advanced materials*, 25, 3307-3312.
- [210] Zhong, C., J. Wang, Z. Chen, H. Liu (2011). SnO₂-graphene composite synthesized via an ultrafast and environmentally friendly microwave autoclave method and its use as a superior anode for lithium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 25115-25120.
- [211] Johra, F.T., J.-W. Lee, W.-G. Jung (2014). Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2883-2887.
- [212] Didwal, P.N., R. Verma, C.-W. Min, C.-J. Park (2019). Synthesis of 3-dimensional interconnected porous Na₃V₂(PO₄)₃@C composite as a high-performance dual electrode for Na-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 413, 1-10.
- [213] Gu, E., J. Xu, Y. Du, X. Ge, X. Zhu, J. Bao, X. Zhou (2019). Understanding the influence of different carbon matrix on the electrochemical performance of Na₃V₂(PO₄)₃ cathode for sodium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 788, 240-247.
- [214] Jiang, Y., Z. Yang, W. Li, L. Zeng, F. Pan, M. Wang, X. Wei, G. Hu, L. Gu, Y. Yu (2015). Nanoconfined carbon-coated Na₃V₂(PO₄)₃ particles in mesoporous carbon enabling ultralong cycle life for sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 5, 1402104.

- [215] Shen, W., H. Li, Z. Guo, C. Wang, Z. Li, Q. Xu, H. Liu, Y. Wang, Y. Xia (2016). Double-nanocarbon synergistically modified Na₃V₂(PO₄)₃: an advanced cathode for high-rate and long-life sodium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 15341-15351.
- [216]). <Mechanically Strong and Highly Conductive Graphene Aerogels and Its Use as.pdf>.
- [217] Lobach, A.S., V.A. Kazakov, N.G. Spitsyna, S.A. Baskakov, N.N. Dremova, Y.M. Shul'ga (2017). Comparative study of graphene aerogels synthesized using sol-gel method by reducing graphene oxide suspension. *High Energy Chemistry*, 51, 269-276.
- [218] Nguyen, S.T., H.T. Nguyen, A. Rinaldi, N.P.V. Nguyen, Z. Fan, H.M. Duong (2012). Morphology control and thermal stability of binderless-graphene aerogels from graphite for energy storage applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 414, 352-358.
- [219] Zhong, Y., M. Zhou, F. Huang, T. Lin, D. Wan (2013). Effect of graphene aerogel on thermal behavior of phase change materials for thermal management. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 113, 195-200.
- [220] Rui, X., W. Sun, C. Wu, Y. Yu, Q. Yan (2015). An Advanced Sodium-Ion Battery Composed of Carbon Coated Na₃V₂(PO₄)₃ in a Porous Graphene Network. *Advanced Materials*, 27, 6670-6676.
- [221] Zheng, L.-L., Y. Xue, L. Deng, G.-R. Wu, S.-E. Hao, Z.-b. Wang (2019). Na₃V₂(PO₄)₃ with specially designed carbon framework as high performance cathode for sodium-ion batteries. *Ceramics International*, 45, 4637-4644.
- [222] Tuinstra, F., J.L. Koenig (1970). Raman spectrum of graphite. *The Journal of chemical physics*, 53, 1126-1130.
- [223] Zhang, J., C. Li, Z. Peng, Y. Liu, J. Zhang, Z. Liu, D. Li (2017). 3D free-standing nitrogen-doped reduced graphene oxide aerogel as anode material for sodium ion batteries with enhanced sodium storage. *Sci Rep*, 7, 4886.
- [224] Ali, G., A. Mehmood, H.Y. Ha, J. Kim, K.Y. Chung (2017). Reduced graphene oxide as a stable and high-capacity cathode material for Na-ion batteries. *Sci Rep*, 7, 40910.
- [225] Chen, H., Y. Huang, G. Mao, H. Tong, W. Yu, J. Zheng, Z. Ding (2018). Reduced Graphene Oxide Decorated Na₃V₂(PO₄)₃ Microspheres as Cathode Material With Advanced Sodium Storage Performance. *Front Chem*, 6, 174.
- [226] Liang, R., H. Cao, D. Qian, J. Zhang, M. Qu (2011). Designed synthesis of SnO₂-polyaniline-reduced graphene oxide nanocomposites as an anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 17654-17657.
- [227] Li, G., D. Jiang, H. Wang, X. Lan, H. Zhong, Y. Jiang (2014). Glucose-assisted synthesis of Na₃V₂(PO₄)₃/C composite as an electrode material for high-performance sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 265, 325-334.

- [228] Huang, H.-b., C.-l. Liu, Y. Yang, S.-h. Luo (2022). Citric acid-assisted synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite as high-performance electrode material for sodium-ion batteries. *Ionics*, 28, 4631-4639.
- [229] Hung, I.M., S. Jafian, N.V. Nghia, D.-L. Pham (2017). Effect of different vanadium sources on the electrochemical performance of sodium vanadium phosphate cathodes for sodium-ion batteries. *Ceramics International*, 43, S655-S663.
- [230] Zheng, L.-L., Y. Xue, B.-S. Liu, Y.-X. Zhou, S.-E. Hao, Z.-b. Wang (2017). High performance $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode prepared by a facile solution evaporation method for sodium-ion batteries. *Ceramics International*, 43, 4950-4956.
- [231] Cheng, J., Y. Chen, Y. Wang, C. Wang, Z. He, D. Li, L. Guo (2020). Insights into the enhanced sodium storage property and kinetics based on the Zr/Si codoped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode with superior rate capability and long lifespan. *Journal of Power Sources*, 474, 228632.
- [232] Ling, R., B. Cao, W. Qi, C. Yang, K. Shen, Z. Sang, J. Guo, D. Xie, S. Cai, X. Sun (2021). Three-dimensional $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @ carbon/N-doped graphene aerogel: A versatile cathode and anode host material with high-rate and ultralong-life for sodium storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 869, 159307.
- [233] Oswald, S. (2015). Binding energy referencing for XPS in alkali metal-based battery materials research (I): Basic model investigations. *Applied Surface Science*, 351, 492-503.
- [234] Li, L., H. Zheng, S. Wang, X. Chen, S. Yang, C. Feng (2022). Construction of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanoplate as cathode for stable sodium ion storage. *Ionics*, 28, 981-988.
- [235] Guo, J.Z., X.L. Wu, F. Wan, J. Wang, X.H. Zhang, R.S. Wang (2015). A Superior $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -Based Nanocomposite Enhanced by Both N-Doped Coating Carbon and Graphene as the Cathode for Sodium-Ion Batteries. *Chemistry*, 21, 17371-8.
- [236] Chen, Y., J. Cheng, C. Wang, Z. He, Y. Wang, D. Li, L. Guo (2021). Simultaneous modified $\text{Na}_2.9\text{V}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}@ \text{rGO}$ as a superior high rate and ultralong lifespan cathode for symmetric sodium ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 413, 127451.
- [237] Li, D., D. Yan, X. Zhang, J. Li, T. Lu, L. Pan (2017). Porous CuO /reduced graphene oxide composites synthesized from metal-organic frameworks as anodes for high-performance sodium-ion batteries. *Journal of colloid and interface science*, 497, 350-358.
- [238] Wang, Y., Y. Jin, C. Zhao, E. Pan, M. Jia (2018). 1D ultrafine SnO_2 nanorods anchored on 3D graphene aerogels with hierarchical porous structures for high-performance lithium/sodium storage. *Journal of colloid and interface science*, 532, 352-362.

- [239] Patra, J., P.C. Rath, C.-H. Yang, D. Saikia, H.-M. Kao, J.-K. Chang (2017). Three-dimensional interpenetrating mesoporous carbon confining SnO₂ particles for superior sodiation/desodiation properties. *Nanoscale*, 9, 8674-8683.
- [240] Kumar, M.P., G. Murugadoss, M.R. Kumar (2020). Synthesis and characterization of CuO–NiO nanocomposite: highly active electrocatalyst for oxygen evolution reaction application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 11286-11294.
- [241] Leonardy, A., W.-Z. Hung, D.-S. Tsai, C.-C. Chou, Y.-S. Huang (2009). Structural features of SnO₂ nanowires and Raman spectroscopy analysis. *Crystal Growth and Design*, 9, 3958-3963.
- [242] Svintsitskiy, D.A., T.Y. Kardash, O.A. Stonkus, E.M. Slavinskaya, A.I. Stadnichenko, S.V. Koscheev, A.P. Chupakhin, A.I. Boronin (2013). In situ XRD, XPS, TEM, and TPR study of highly active in CO oxidation CuO nanopowders. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 14588-14599.
- [243] Cui, J., S. Yao, J.-Q. Huang, L. Qin, W.G. Chong, Z. Sadighi, J. Huang, Z. Wang, J.-K. Kim (2017). Sb-doped SnO₂/graphene-CNT aerogels for high performance Li-ion and Na-ion battery anodes. *Energy Storage Materials*, 9, 85-95.
- [244] Zhao, Q., D. Ju, X. Deng, J. Huang, B. Cao, X. Xu (2015). Morphology-modulation of SnO₂ hierarchical architectures by Zn doping for glycol gas sensing and photocatalytic applications. *Scientific reports*, 5, 7874.
- [245] Tsai, C.-H., P.-H. Fei, C.-M. Lin, S.-L. Shiu (2018). CuO and CuO/graphene nanostructured thin films as counter electrodes for Pt-free dye-sensitized solar cells. *Coatings*, 8, 21.
- [246] Farivar, F., P.L. Yap, R.U. Karunakaran, D. Losic (2021). Thermogravimetric analysis (TGA) of graphene materials: Effect of particle size of graphene, graphene oxide and graphite on thermal parameters. *C*, 7, 41.
- [247] Thiagarajan, K., K. Sivakumar (2017). Oxygen vacancy-induced room temperature ferromagnetism in graphene–SnO₂ nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 52, 8084-8096.
- [248] Mishra, A.K., D.K. Jarwal, B. Mukherjee, A. Kumar, S. Ratan, M.R. Tripathy, S. Jit (2020). Au nanoparticles modified CuO nanowire electrode based non-enzymatic glucose detection with improved linearity. *Scientific reports*, 10, 11451.
- [249] Khan, M.A., N. Nayan, M.K. Ahmad, C.F. Soon (2020). Surface study of CuO nanopetals by advanced nanocharacterization techniques with enhanced optical and catalytic properties. *Nanomaterials*, 10, 1298.
- [250] Assaouka, H.T., D.M. Daawe, R.L. Fomekong, I.N. Nsangou, P.M. Kouotou (2022). Inexpensive and easily replicable precipitation of CuO nanoparticles for low temperature carbon monoxide and toluene catalytic oxidation. *Heliyon*, 8.
- [251] Liu, L., M. An, P. Yang, J. Zhang (2015). Superior cycle performance and high reversible capacity of SnO₂/graphene composite as an anode material for lithium-ion batteries. *Scientific reports*, 5, 9055.

- [252] Sun, Y., J. Tang, K. Zhang, J. Yuan, J. Li, D.-M. Zhu, K. Ozawa, L.-C. Qin (2017). Comparison of reduction products from graphite oxide and graphene oxide for anode applications in lithium-ion batteries and sodium-ion batteries. *Nanoscale*, 9, 2585-2595.
- [253] Liu, J., K. Tang, K. Song, P.A. van Aken, Y. Yu, J. Maier (2014). Electrospun $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanofibers as stable cathode materials for sodium-ion batteries. *Nanoscale*, 6, 5081-5086.
- [254] Shen, W., C. Wang, Q. Xu, H. Liu, Y. Wang (2015). Nitrogen-doping-induced defects of a carbon coating layer facilitate Na-storage in electrode materials. *Advanced energy materials*, 5, 1400982.
- [255] Saravanan, K., C.W. Mason, A. Rudola, K.H. Wong, P. Balaya (2013). The first report on excellent cycling stability and superior rate capability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 3, 444-450.
- [256] Cho, Y.-D., G.T.-K. Fey, H.-M. Kao (2009). The effect of carbon coating thickness on the capacity of LiFePO_4/C composite cathodes. *Journal of Power Sources*, 189, 256-262.
- [257] Priyono, S., S. Hardiyani, N. Syarif, A. Subhan, A. Suhandi. *Electrochemical performance of LiMn_2O_4 with varying thickness of cathode sheet*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. IOP Publishing.
- [258] Liao, A., Y. Pan, W. Lei, Z. Luo, J. Hu, J. Pan, J. Cheng (2020). Carbon aerogel/ SnO_2 as an advanced anode for sodium-ion batteries. *Functional Materials Letters*, 13, 2051026.
- [259] Li, H., C. Wu, Y. Bai, F. Wu, M. Wang (2016). Controllable synthesis of high-rate and long cycle-life $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 326, 14-22.
- [260] Rath, P.C., J. Patra, D. Saikia, M. Mishra, C.-M. Tseng, J.-K. Chang, H.-M. Kao (2018). Comparative study on the morphology-dependent performance of various CuO nanostructures as anode materials for sodium-ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, 10876-10885.
- [261] Ragupathi, V., Y. Lokeswararao, S. Mitra, C. Sudakar (2023). Promising electrochemical performance of Pristine SnO_2 anodes for Lithium and Sodium-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 117625.
- [262] Fan, L., D. Xiong, X. Li (2019). Enhanced lithium/sodium storage of SnO_2 /graphene aerogels nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 238, 121870.
- [263] Paul, R., V. Etacheri, V.G. Pol, J. Hu, T.S. Fisher (2016). Highly porous three-dimensional carbon nanotube foam as a freestanding anode for a lithium-ion battery. *RSC advances*, 6, 79734-79744.
- [264] FC, T., T. SL (2006). Correlation between ID/IG ratio from visible raman spectra and sp^2/sp^3 ratio from XPS spectra of annealed hydrogenated DLC film. *Materials transactions*, 47, 1847-1852.
- [265] Petrova, E., S. Tinchev, P. Nikolova (2011). Interference effects on the ID/IG ratio of the Raman spectra of diamond-like carbon thin films. *arXiv preprint arXiv:1112.0897*.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Sıdika YILDIRIM GÜLTEKİN

ÖĞRENİM DURUMU:

- Derece** **Eğitim Birimi**
- Yüksek Lisans** : 2016, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- Lisans** : 2013, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- Lise** : 2007, Abdurrahman Paşa Lisesi

MESLEKİ DENEYİM

Yıl	Yer	Görev
2013-2016	Dokuz Eylül Üniversitesi	Proje Asistanı
2017-Devam ediyor	Düzce Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Yıldırım Gültekin, S., Güler, A., Kuruahmet, D., Güngör, H., Singil, M. M., Uzun, E., Güler, M. O. (2023). Graphene aerogel-supported $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathodes for sodium-ion batteries. *Diamond and Related Materials*, 139, 110399.
- Yıldırım, S., Kuruahmet, D., Güngör, H., Güler, A., Güler, M. O. Akbulut, H. (2019, 11-13 Eylül). Synthesis of graphene aerogel by reducing graphene oxide suspension for energy storage systems. mESC-IS, 4th Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Akyaka, Muğla.

- Yıldırım, S., Kuruahmet, D., Güngör, H., Güler, A., Singil, M. M., Alkan, E., Özdoğan, L., Güler, M. O. Akbulut, H.(2020, 02-04 Ekim) Graphene Aerogel Based Electrodes for Novel Energy Storage Devices.Int. Conf. Advanced. Mater. Sci.& Eng. HiTech.and Device, Ankara, Turkey

DİĞER ESERLER:

- Kuruahmet, D., Singil, M.M., Guler A., Yildirim , S., Gungor, H., Uzun E., Alkan, E.,Guler, M.O., Akbulut, H. 2023 Enhancing the Electrochemical Properties of Silicon Nanoparticles by Graphene based Aerogels, *Energy Technology*.
- Kuruahmet, D., Guler A., Yildirim , S., Singil, M.M., Gungor, H., Uzun E., Alkan, E.,Guler, M.O., Akbulut, H. 2023 Cobalt-free Layered $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /Graphene Aerogel Composite Electrode for Next-Generation Li-Ion Batteries *ACS Omega*.
- Birlik I.,Ak Azem N. F., Toparlı M.,Çelik E., Koç Delice Tülay,Yıldırım S., Bardakcioglu O.,Dikici T. (2016). Preparation And Characterization Of Ni–TiO₂ Nanocomposite Coatings Produced By Electrodeposition Technique. *Frontiers In Materials*, 3.
- Kuruahmet, D., Köse, C., Gungor, H., Guler A., Yildirim, S., Singil, M.M., Alkan, E., Özdoğan, L., Güler, M.O., Akbulut, H. .(2020, 02-04 Ekim) A Study Of High Capacity Nanorod CuO Composite Anode Electrodes For Li-Ion Batteries. Int. Conf. Advanced. Mater. Sci.& Eng. HiTech.and Device, Ankara, Turkey.
- Gungor, H., Kuruahmet, D., Yildirim, S., Guler A., Singil, M.M., Alkan, E., Özdoğan, L., Güler, M.O., Akbulut, H. .(2020, 02-04 Ekim) Graphene And MWCNT Supported New Generation NCA Cathode Electrodes For Lithium Batteries Int. Conf. Advanced. Mater. Sci.& Eng. HiTech.and Device, Ankara, Turkey.
- Yıldırım S, Bardakçıoğlu O.,Koç Delice T., Dikici T., Toparlı M., Çelik E., Birlik I., Ak Azem N. F. (2015, 26-28 Kasım). Production and Characterization of Nickel Coatings with Zn Doped TiO₂ Ceramic Nanoparticles By Electrodeposition. 9. Uluslararası Seramik Kongresi, Afyon, Türkiye.
- Bardakçıoğlu O., Yıldırım S, Koç Delice T., Dikici T., Toparlı M., Çelik E., Birlik I., Ak Azem N. F. (2015, 26-28 Kasım). Zn katkılı TiO₂ Seramik Nanopartiküllerin Sol-Jel Yöntemi ile Sentezi. 9. Uluslararası Seramik Kongresi, Afyon, Türkiye.
- Yıldırım S, Bardakçıoğlu O.,Koç Delice T., Dikici T., Toparlı M., Çelik E., Birlik I., Ak Azem N. F. (2015, 23-28 Ağustos) TiO₂-ZnO Nanopartikülleri İle Elektroçöktürülmüş Nikel Nanokompozit Kaplamaların Üretimi Ve Karakterizasyonu. 27. Ulusal Kimya Kongresi, Çanakkale, Türkiye.

- Bardakçioğlu O., Yıldırım S, Koç Delice T., Dikici T., Toparlı M., Çelik E., Birlik I., Ak Azem N. F. (2015, 23-28 Ağustos) Ni-TiO₂. Nanokompozit Kaplamaların Yapısal Ve Mekanik Özellikleri. 27. Ulusal Kimya Kongresi, Çanakkale, Türkiye.
- Koç Delice T., Yıldırım S, Bardakçioğlu O., Dikici T., Toparlı M., Çelik E., Birlik I., Ak Azem N. F. (2015, 22-25 Haziran). Corrosion Protection of Ni-TiO₂ Nanocomposite Coatings. NanoTR11, Ankara, Turkey.
- Yıldırım S, Bardakçioğlu O., Koç Delice T., Dikici T., Toparlı M., Çelik E., Birlik I., Ak Azem N. F. (2014, 15-17 Ekim). Synthesis Of ZnO Nanoparticles By Sol-Gel Processing. III. Uluslararası Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Kongresi (SERES'14), Eskisehir, Turkey.
- Bardakçioğlu O., Yıldırım S, Koç Delice T., Dikici T., Toparlı M., Çelik E., Birlik I., Ak Azem N. F. (2014, 15-17 Ekim). Production And Characterization of Electrodeposited Nickel Coatings with TiO₂ Ceramic Nanoparticles. III. Uluslararası Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Kongresi (SERES'14), Eskisehir, Turkey.
- Yıldırım S, Bardakçioğlu O., Koç Delice T., Yiğit, R., Ak Azem N. F., Birlik I., (2014, 17-21 Haziran). Preparation of SiO₂ Nanoparticles and Its Beneficial Role in Grinding. NanoTR10, Istanbul, Turkey.
- Bardakçioğlu O., Yıldırım S, Koç Delice T., Yiğit, R., Ak Azem N. F., Birlik I., (2014, 17-21 Haziran). Preparation and Characterization of TiO₂ Nanoparticles by Sol-gel Method for Grinding Fluids. NanoTR10, Istanbul, Turkey.
- Koç Delice T., Bardakçioğlu O., Yıldırım S, Yiğit, R., Birlik I., Ak Azem N. F., (2014, 17-21 Haziran).). Effects of TiO₂-SiO₂ Nanoparticles to Cooling Fluids. NanoTR10, Istanbul, Turkey.