

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**HETEROATOM KATKILANMIŞ GRAFENİN Lİ-HAVA PİLLERİNDE
KATOT OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Aybüke BEYSİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MAYIS 2021

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**HETEROATOM KATKILANMIŞ GRAFENİN Lİ-HAVA PİLLERİNDE
KATOT OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Aybüke BEYSİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MAYIS 2021

ANTALYA

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

**HETEROATOM KATKILANMIŞ GRAFENİN Lİ-HAVA PİLLERİNDE
KATOT OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Aybüke BEYSİ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bu Tez 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı
2019/2 ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.**

MAYIS 2021

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HETEROATOM KATKILANMIŞ GRAFENİN Lİ-HAVA PİLLERİNDE
KATOT OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Aybüke BEYSİ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 24/05/2021 tarihinde jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Edip BAYRAM

Doç. Dr. Önder TOPEL

Dr. Öğr. Üyesi Ozan TOPRAKÇI

ÖZET

HETEROATOM KATKILANMIŞ GRAFENİN Lİ-HAVA PİLLERİNDE KATOT OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Aybüke BEYSİ

Yüksek Lisans Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Edip BAYRAM

Mayıs 2021; 51 sayfa

Gün geçtikçe artan enerji ihtiyacı, hareketlilik ve buna bağlı olarak artan çevresel sorunlar, enerjinin verimli kullanılması gerekliliğini ortaya çıkarmış ve şarj edilebilir pil ve bataryalara olan talebin hızla artmasına neden olmuştur. Li-hava pilleri, teorik özgül kapasiteleri ile içten yanmalı motorlara en olası alternatiftir. Bu nedenle son yıllarda şarj edilebilir Li-hava pillerinin üretilmesine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır.

Bu çalışmada, solvotermal yöntemle azot katkılanmış grafen (N-GN), silisyum-azot katkılanmış grafen (Si-N-GN) ve demir-azot katkılanmış grafen (Fe-N-GN) sentezlenmiş ve Li-hava pillerde katot elektrokatalizörü olarak davranışları belirlenmiştir. Ürünlerin morfolojik yapıları enerji dağılımlı taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve N₂ adsorpsiyonu yöntemi ile kristal yapıları X-ışını kırınımı (XRD) ve Raman spektrometresi ile elementel bileşimi ve elementlerin bağlanma konfigürasyonları ise X-ışınları fotoelektron spektrometresi (XPS) ile karakterize edilmiştir. Buna göre, N-GN'nin sık istiflenmiş grafen tabakalarının birbirine bağlandığı düzenli mikro- ve mezo-göznelerden oluştuğu, Si-N-GN'nin dağınık haldeki çoklu grafen plakalardan oluşan yapıya sahip olduğu, Fe-N-GN'nin ise grafen plakalarının yanında, Fe-C ve Fe-N bağlanma şekillerine sahip grafen ile kapalanmış mikro boyutta Fe_xO_y yapıları sahip olduğu görülmüştür. Sentezlenen ürünlerin elektrokatalitik davranışları, asetonitril (AN), dimetilsülfoksit (DMSO), propilenkarbonat (PC) veya tetraetilenglikoldimetileter (TEGDME) çözücüler ile hazırlanmış, 1,0 M lityumtetraflorosülfonimid (LiTFSI) veya 1,0 M lityumhekzaflorofosfat (LiPF₆) içeren çözeltielerde belirlenmiştir. Buna göre, genel olarak DMSO'nun tüm grafen örnekleri tarafından elektrokatalitik olarak yükseltgendığı ve örneklerin TEGDME elektrolitlerinde zayıf elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. Si-N-GN için 1.0 M LiTFSI içeren PC çözeltisinde 1480 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Elektrokatalizör, Enerji depolama, Heteroatom katkılanmış grafen, Li-hava

JÜRİ: Doç. Dr. Edip BAYRAM

Doç. Dr. Dr. Önder TOPEL

Dr. Öğr. Üyesi Ozan TOPRAKÇI

ABSTRACT

INVESTIGATING THE USABILITY OF HETEROATOM DOPED GRAPHENE AS A CATHODE IN Li-AIR BATTERIES

Aybüke BEYSİ

MSc Thesis in Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Edip BAYRAM

May 2021; 51 pages

The increasing trend for energy and mobility caused environmental problems, which increase day by day, have revealed the need for efficient use of energy and resulted the need for rechargeable batteries to increase rapidly. Li-air batteries are the most probable alternative to internal combustion engines with their theoretical specific capacity. For this reason, efforts to produce rechargeable Li-air batteries have gained momentum in recent years.

In this study, nitrogen-doped graphene (N-GN), silicon-nitrogen-doped graphene (Si-N-GN) and iron-nitrogen-doped graphene (Fe-N-GN) were synthesized by solvothermal method and their behavior as cathode electrocatalyst in Li-ion batteries have been determined. The morphological structures of the samples have been characterized by energy dispersive scanning electron microscopy (SEM-EDS) and N₂ adsorption method, crystal structures by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectrometry, elemental composition and binding configurations of elements by X-ray photoelectron spectrometry (XPS). Accordingly, N-GN consists of regular micro- and meso-pores in which dense layers of graphene are connected to each other, Si-N-GN has a structure consisting of multiple graphene plates in dispersed form, and Fe-N-GN is composed of graphene plates. Besides, it has been observed that it has micro-sized Fe_xO_y structures covered with graphene having Fe-C and Fe-N bonding patterns. The electrocatalytic behaviors of the synthesized samples were determined in solutions containing 1.0 M lithiumtetrafluorosulfonimide (LiTFSI) or 1.0 M lithiumhexafluorophosphate (LiTFSI), prepared with acetonitrile (AN), dimethylsulfoxide (DMSO), propylene carbonate (PC) or tetraethylene glycolmethylether (TEGDME) solvents. Accordingly, it was observed that in general, DMSO is oxidized electrocatalytically by all graphene samples and the samples have weak electrocatalytic activity in TEGDME electrolytes. A discharge capacity of 1480 mAh / g was obtained in the PC solution containing 1.0 M LiTFSI for Si-N-GN.

KEYWORDS: Electrocatalyst, Energy storage, Heteroatom doped graphene, Li-air

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Edip BAYRAM

Assoc. Prof. Dr. Önder TOPEL

Asst. Prof. Dr. Ozan TOPRAKÇI

ÖNSÖZ

Bu çalışmada heteroatom katkılanmış grafenlerin Li-Hava pillerinde katot olarak kullanılabilirliğinin araştırılması esas alınmıştır. Deneysel süreçte solvotermal yöntem kullanılarak heteroatom katkılanmış grafen üretilmiş ve katot olarak yarı ve tam elektrokimyasal hücrelerde Li-Hava pil davranışı incelenmesi hedeflenmiştir.

Üniversite eğitim hayatımdan itibaren şu ana kadar Kimya bilimi adına engin bilgi ve tecrübeleriyle ufkumu açan, her zaman öğretmek ve geliştirmekten yılmayan, beni bilim dünyasının içine çeken ve sevdiren, yardım ve desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen tez danışmanım Doç. Dr. Edip BAYRAM’a,

Bu tez çalışmamı, Akdeniz Üniversitesi Yönetim Kurulunun 25.06.2018 tarih ve 87671735-050 sayı numaraları onayı ile gerçekleştirilen “Grafen ve Grafen temelli katot ve anotların üretilmesi ve karakterizasyonu” başlıklı Üniversite-Sanayi iş birliği projesi çerçevesinde destekleyen Yüksel Yenilenebilir Enerji A.Ş. ve Yönetim Kurulu Başkanı Sn. Mehmet YÜKSEL’e,

Birlikte çalışmaktan onur duyduğum ve çok sevdiğim ekip arkadaşlarım, Öğr. Gör. Dr. Ceren KARAMAN, Yüksek Lisans Öğrencisi Zehra KURU, Yüksek Lisans Öğrencisi Burak IŞIK, Doktora Öğrencileri Çağdaş KIZIL ve Ali İhsan KÖMÜR’e,

Eğitim-Öğretim hayatımın başından beri hep arkamda olup beni destekleyen annem Sevinç GÖZE’ye

Beni bilimle ilk tanıştıran, sorgulamayı ve öğrenmeyi sevdiren bana her zaman inanan babam Ahmet Atalay BEYSİ’ye

Dile getiremede, her daim destek ve sevgisini hissettiğim canım kardeşim Ege BEYSİ’ye

Attığım her adım ve zorlukta beni sabırla destekleyen ve yanımda olan eşim İsmail ONAN’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Li-hava Pil Bileşenleri.....	3
1.2. Li-hava Pillerinin Çalışma Prensibi	4
1.3. Li-hava Pil Performansına Etki Eden Faktörler	5
2. KAYNAK TARAMASI	7
2.1. Temel Çalışmalar	7
2.2. Elektrolitin Etkisi	9
2.3. Karbon Temelli Katotlar	10
2.4. Grafen ve Heteroatom Katkılanmış Grafen Temelli Elektrokatalizörler	11
2.5. Li-Hava Pillerinde Grafen ve Heteroatom Katkılanmış Grafenler	13
2.6. Heteroatom Katkılanmış Grafen Üretim Yöntemleri	14
3. MATERYAL VE METOT	17
3.1. Heteroatom Katkılanmış Grafenlerin Sentezi	17
3.2. Heteroatom Katkılanmış Grafenlerin Morfolojik ve Kimyasal Karakterizasyonu.....	18
3.3. Heteroatom Katkılanmış Ürünlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	18
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	20
4.1. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin Yapısal Karakterizasyonu	20
4.2. Örneklerinin Elektrokatalitik Davranışları	31
4.2.1. N-GN	32
4.2.2. Si-N-GN.....	34
4.2.3. Fe-N-GN	36
4.2.4. Elektrokatalitik Davranışların Karşılaştırılması	38
4.2.5. Li-Hava Pil Çalışmaları	41

5. SONUÇLAR	44
6. KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	



AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Heteroatom Katkılanmış Grafenin Li-Hava Pillerinde Katot Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

24/05/2021

Aybüke BEYSİ

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μm	: Mikrometre
Ar	: Argon
Atm	: Atmosfer basıncı
C	: Karbon
CE	: Karşıt elektrot
D	: Ortalama kristal büyüklük
D	: Tabakalar arası mesafe
Dk	: Dakika
eV	: Elektrovolt
Fe	: Demir
I	: Akım
kWh/kg	: Enerji yoğunluğu
m	: Aktif maddenin kütlesi
m^2/g	: Yüzey alan
mA/cm^2	: Akım yoğunluğu
mA	: Miliamper
mAh/g	: Spesifik kapasite
N	: Azot
Nm	: Nanometre
O	: Oksijen
RE	: Referans elektrot
Si	: Silisyum
T	: Zaman
V	: Gerilim

W : Güç

WE : Çalışma Elektrodu

Λ : Dalga boyu



Kısaltmalar

AN	: Asetonitril
BJH	: Barret-Joyner- Halende
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DFT	: Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
DMC	: Dimetil karbonat
DME	: Dimetil metoksietan
DMF	: N, N-Dimetil formamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
EC	: Etilen karbonat
Fe-N-GN	: Demir ve azot katkılanmış grafen
HCl	: Hidroklorik asit
HF	: Hidrojen florür
IPA	: İzopropil alkol
K	: Kelvin
Li ₂ O ₂	: Lityum peroksit
LiO ₂	: Lityum oksit
LiPF ₆	: Lityum hekzafloro fosfat
LiTFSI	: Lityum bis (triflorometilsülfonil) imid
N-GN	: Azot katkılı grafen
OER	: Oksijen üretme reaksiyonu
ORR	: Oksijen indirgeme reaksiyonu
PC	: Propilen karbonat
PTFE	: Politetrafloroetilen
PVdF	: Poliviniliden di florit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

Si-N-GN : Silisyum ve azot katkılanmış grafen
SiO₂ : Silisyum Oksit
TEGDME : Tetraetilen glikol dimetil eter
TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu
TEOS :Tetraoksisilan
THF : Tetrahidrofuran
THP : Tetrahidropiran
XPS : X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi
XRD : X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Yaygın olarak kullanılan enerji depolama sistemleri ve Li-hava pil sistemlerinin karşılaştırılması.....	2
Şekil 1.2 Bir Li-hava hücresinin, (a) Li anot, elektrolit, katot ve diğer bileşenlerinden oluşan bütünüünün şematik gösterimi	3
Şekil 1.3. Li-hava pilinin çalışma prensibi.....	4
Şekil 2.1. NG'nin yapısı ve üzerinde bulunabilecek muhtemel fonksiyonel gruplar.....	12
Şekil 3.1. Elektrokatalizörlerin üretilmesi için önerilen deneysel yöntemlerin şematik gösterimi.....	17
Şekil 3.2. Heteroatom katkılanmış grafenlerin Li-hava pil performanslarının belirlendiği Swagelok tipi iki elektrotlu hücre.....	19
Şekil 4.1. N-GN (a, b), Si-N-GN (c, d) ve Fe-N-GN (e, f) ürünlerine ait x10.000 (a, c, e) ve x100.000 (b, d, f) büyütmelede elde edilmiş SEM görüntüleri.....	21
Şekil 4.2. Fe-N-GN örneğinin belirli kesitinden alınan SEM-EDS görüntüsü.....	22
Şekil 4.3. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait XPS spektrumları. Elementlerin temel piklerine ait bağlanma enerjileri: C1s:284.1 eV; N1s:399.5 eV; O1s:531.1 eV; Si2p:103.1 eV; Si2s:153.6 eV, Fe2p:722eV.....	23
Şekil 4.4. N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s (a), N1s (b) ve O1s (c) spektrum verilerinin Gaussian eşitliği ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri.....	25
Şekil 4.5. Si-N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s (a), N1s (b), O1s (c) ve Si2p (d) spektrum verilerinin Gaussian eşitliği ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri.....	26
Şekil 4.6. Fe-N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s (a), N1s (b), O1s (c) ve Fe2p (d) spektrum verilerinin Gaussian eşitliği ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri.....	27
Şekil 4.7. N-GN, Si-N-GN ve FE-N-GN örneklerine ait XRD spektrumları.....	28
Şekil 4.8. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait Raman spektrumları.....	29
Şekil 4.9. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (a) ve BJH gözenek boyutu dağılımı (b) grafikleri.....	31

Şekil 4.10. N-GN'nin, 1.0 M LiTFSI içeren (a) AN, (b) DMSO, (c) PC ve (d) TEGDME çözeltilerinde, 10 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları.....	32
Şekil 4.11. N-GN'nin, 1.0 M LiPF ₆ içeren (a) AN, (b) DMSO, (c) PC ve (d) TEGDME çözeltilerinde, 10 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları.....	34
Şekil 4.12. Si-N-GN'nin, 1.0 M LiTFSI içeren (a) AN, (b) DMSO, (c) PC ve (d) TEGDME çözeltilerinde, 10 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları.....	35
Şekil 4.13. Si-N-GN'nin, 1.0 M LiPF ₆ içeren (a) AN, (b) DMSO, (c) PC ve (d) TEGDME çözeltilerinde, 10 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları.....	36
Şekil 4.14. Fe-N-GN'nin, 1.0 M LiTFSI içeren (a) AN, (b) DMSO, (c) PC ve (d) TEGDME çözeltilerinde, 10 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları.....	37
Şekil 4.15. Fe-N-GN'nin, 1.0 M LiPF ₆ içeren (a) AN, (b) DMSO, (c) PC ve (d) TEGDME çözeltilerinde, 10 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları.....	38
Şekil 4.16. Heteroatom katkılanmış grafen örneklerinin, 1.0 M LiTFSI içeren (a) AN, (b) DMSO, (c) PC ve (d) TEGDME çözeltilerinde, 10 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen 3. döngüye ait CV voltamogramları.....	39
Şekil 4.17. Heteroatom katkılanmış grafen örneklerinin, 1.0 M LiPF ₆ içeren (a) AN, (b) DMSO, (c) PC ve (d) TEGDME çözeltilerinde, 10 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen 3. döngüye ait CV voltamogramları.....	40
Şekil 4.18. Dairesel şekilde kesilmiş karbon kumaş ve heteroatom kaplanmış karbon kumaş (a), Li-hava pilinde soldan sağa doğru, anot, seperatör, katot, paslanmaz çelik akım toplayıcı ve yay'ın dizilimi ve Swagelok tipi hücre bileşenleri (b), 1.0 atm basınçlı saf O ₂ ortamı sağlayan cam kabin ve test düzeneğinin (c) gösterimi.....	41
Şekil 4.19. Aktif karbon kumaş (a), Fe-N-GN (b) ve Si-N-GN için 1.0 M LiTFSI içeren PC çözücüsünde ve 50 mA/g akım yoğunluğunda, 2.0 V- 4.0 V (Li/Li ⁺) potansiyel aralığında elde edilmiş Li-hava şarj/deşarj grafikleri.....	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Li-hava pillerinde anot, katot ve toplam hücre tepkimeleri ve bunlara ait potansiyel değerleri.....	4
Çizelge 2.1. Li-hava pilleri üzerine yapılmış temel çalışmalar ve bu çalışmalarda kullanılan Li-hava pillerinin deşarj özellikler.....	8
Çizelge 4.1. N-GN ve Si-N-GN örneklerinin XPS verileri ile belirlenen C, N, O Si ve Fe elementlerinin bağıl oranları.....	24
Çizelge 4.2. N-GN ve Si-N-GN örneklerine ait XRD kırınım açısı (2-Theta) ve XRD verilerinden hesaplanan tabakalar arası mesafe (d), ortalama kristal büyüklüğü (D) ve maksimum yüksekliğin yarısındaki tam genişlik (FWHM) değerleri.....	29
Çizelge 4.3. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait Raman spektroskopisi verilerinden hesaplanan I_D ve I_G bant ile düzlem boyutu (L_a) değerleri.....	30

1. GİRİŞ

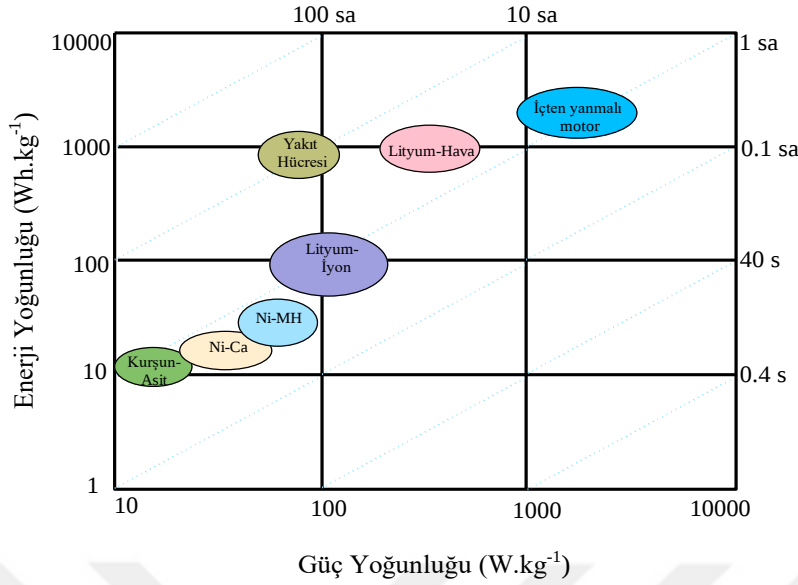
Son 50 yıl içerisinde, fosil yakıtların enerji kaynağı olarak yaygın bir şekilde kullanılması, sera etkisi gibi çevresel problemlerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Ayrıca, artan dünya nüfusuna paralel olarak, fosil yakıtların hızla tüketilmesi ve bu yakıtların kaynaklarının sınırlı olması, farklı sosyal ve ekonomik sorunların temelini oluşturmaktadır. Tüm bu sorunların aşılması amacıyla, 1980'lerden bu yana yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması yönünde önemli mesafeler kat edilmiştir. Diğer taraftan, yenilenebilir enerji kaynakları kaynağına göre kesiklik arz etmektedir. Dolayısıyla, bu kaynaklardan elde edilen enerjinin verimli kullanılması ve enerji arz güvenliğinin sağlanabilmesi için yenilenebilir enerji çalışmalarına paralel olarak enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi üzerine de yapılan çalışmalar ivme kazanmıştır. Özellikle, enerji kaynağı olarak petrol, sıvılaştırılmış gaz gibi yakıtları kullanan içten yanmalı motorların otomobillerde kullanımının terk edilerek bunun yerine elektrik motorlarının veya yakıt pillerinin kullanılması önemli bir hedef olarak ortaya çıkmaktadır (Song vd, 2011). Bu doğrultuda, değişik kaynakların kullanılması ile elde edilmiş olan elektrik enerjisinin şebeke yardımı ile yerleşim alanlarına taşınması ve bu alanlardaki noktalardan elektrik enerjisinin otomobil üzerine yerleştirilmiş bir pilde depolanması esastır (Peled vd, 2011).

Elektrikli araçlara uygun olan pil sistemlerinin temel olarak şu özelliklere sahip olması beklenmektedir:

1. Şarj edilebilir olmak: Otomobillerde yakıt deposunun yeniden doldurulabilmesi gibi, geliştirilen pil sistemleri de yeniden şarj edilebilir olmalıdır. Bu pillerin, enerji depolama kapasitesinde kayıp olmadan, yeniden şarj edilebilme sayısının 300'den yüksek olması beklenmektedir¹.
2. Yüksek enerji ve güç kapasitesi: İçten yanmalı motorlarda kullanılan petrolün teorik enerji yoğunluğu 13.2 kWh/kg dir (Clairol, 1961). Geliştirilen pil sisteminde elde edilen enerji ve güç yoğunlukları, petrolün sahip olduğu değere yakın veya daha fazla olmalıdır.

Şekil 1.1'de farklı pil sistemlerinden elde edilebilen enerji ve güç yoğunlukları Ragone grafiği olarak gösterilmiştir (Padbury ve Zhang, 2011). Buna göre, enerji ve güç yoğunlukları açısından içten yanmalı motorlara en yakın sistem Li-hava pilleridir. Yakıt hücreleri ile karşılaştırıldığında şarj edilebilirlik ve daha yüksek güç yoğunluğuna sahip olması açısından yakıt hücrelerinden avantajlıdır. Li-hava pilleri için teorik enerji yoğunluğu 13000 Wh/kg dır (Beattie ve diğerleri, 2009). Sonuç olarak Li-hava pilleri, geliştirilmeleri durumunda, içten yanmalı motorların, dolayısı ile petrolün yerine kullanılma ihtimali olan en güçlü aday teknolojidir.

¹ Hesaplama bir aracın yılda 15000 km yol yapacağı, 10 yıl boyunca kullanımda olacağı ve her bir şarj işleminin 500 km'de bir defa yapılacağı varsayılmıştır.



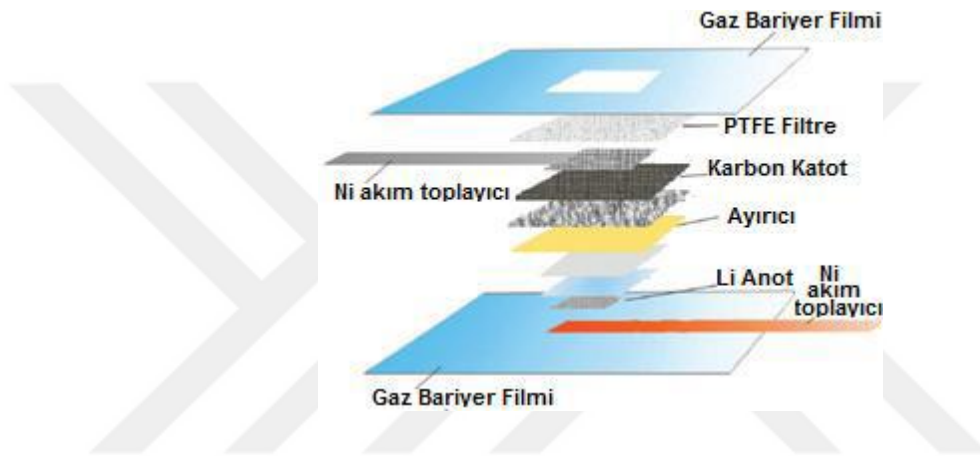
Şekil 2.1 Yaygın olarak kullanılan enerji depolama sistemleri ve Li-hava pil sistemlerinin karşılaştırılması (Padbury ve Zhang, 2011)

Lityum-hava pilleri ilk olarak 1976'da Littauer ve Tsai (1976) tarafından önerilmiştir. Yapılan ilk çalışmalarda, potasyum hidroksitin sulu çözeltileri elektrolit olarak kullanılmıştır. Ancak bu elektrolitler yüksek oranda kendi kendine deşarj olma ve lityumun su ile reaksiyona girmesinden dolayı oluşan güvenlik problemleri gibi sebeplerden dolayı (Handbook of Batteries, 2002) fazla ilgi görmemişlerdir. İlk su içermeyen lityum hava pili 1996 yılında Abraham ve Jiang (1996) tarafından yapılan çalışma ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, çözücü olarak poliakrilonitril, etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC) karışımı, tuz olarak ise LiPF₆ (lityum hekzaflorofosfat) kullanılarak su içermeyen organik jel elektrolit elde edilmiş, anot olarak metalik Li ve katot olarak asetilen siyahı ve grafit tozlarından oluşan gözenekli kompozit elektrot kullanılmıştır.

Li-hava pilleri için, kullanılan elektrolitin çeşidine göre, dört farklı sistem önerilmiştir: sulu sistemler, organik sistemler, hibrit sistemler ve katı hal sistemleri (Shao ve diğerleri, 2012). Bunlar arasında elektrolitte çözücü olarak su kullanan sistemler, yani sulu ve hibrit sistemler, lityumun su ile tepkimeye girmesinden dolayı dezavantajlıdır ve ender olarak çalışılmaktadırlar (Shao ve diğerleri, 2012). Katı hal sistemlerinde ise elektrolitin katı halde olması kullanım ve güvenlik açısından birçok avantaj sağlamaktadır (Beattie ve diğerleri, 2009). Günümüzde sürdürülen çalışmalar ise organik elektrolit içeren Li-hava pilleri üzerine yoğunlaşmıştır. Bu konuda hali hazırda Li-iyon sistemlerinde kullanılan organik elektrolitlerin Li-hava pillerine de adapte edilmesine çalışılmaktadır. Özellikle, son yıllarda Li-hava pillerinin çalışma prensibini, şarj/deşarj sırasında katot, anot ve elektrolitte meydana gelen reaksiyonlar ve oluşan ürünleri gösteren birçok çalışma yapılmış ve bu çalışmalar Bruce vd. (2012) tarafından özetlenmiştir.

1.1. Li-hava Pil Bileşenleri

Şekil 1.2, bir Li-hava pilini oluşturan bileşenleri şematik olarak göstermektedir (Zhang vd., 2010). Bir Li-hava pili anot, katot, elektrolit, ayırıcı, akım toplayıcı, nem bariyer filtresi, dış bağlantı elemanları, dış ortam koruması gibi birçok bileşenden oluşur. Bununla birlikte temel bileşenler Li anot, elektrolit ve katottur. Li-hava pillerinde, anot olarak, 50µm den 1000 µm ye kadar kalınlığı olan Li folyo kullanımı yaygındır. Li folyo deşarj işlemi esnasında Li kaynağı işlevi görmektedir. Katot, karbon, katalizör ve bağlayıcının karışımından oluşur. Karbon elektrokimyasal tepkimeye girmesede, deşarj işlemi esnasında üzerinde katı halde Li_2O_2 veya Li_2O biriktiği için hücrenin en önemli bileşenlerinden biridir. Karbon esaslı malzeme olarak Super P, Ketyen siyahı, aktif karbon sıklıkla kullanılan malzemelerdir (Zheng vd., 2010).

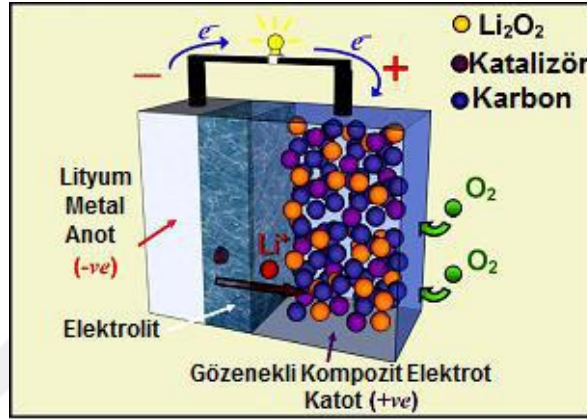


Şekil 1.2 Bir Li-hava hücrenin (a) Li anot, elektrolit, katot ve diğer bileşenlerinden oluşan bütünü şematik gösterimi (Zhang vd., 2010)

Katalizör az miktarda kullanılmasına rağmen oksijen indirgenme yükseltgenme işleminde katalitik görev yapmaktadır (Lu vd., 2012). Bağlayıcı, katodun mekanik dayanıcının artması için kullanılır ve genellikle politetrafloroetilen (PTFE) ve PVdF bu amaç için tercih edilmektedir. Li-hava pillerinde katot yapısı %20-45 arasında katı aktif yapıdan kalanı da gözenekten oluşacak şekilde değişmektedir (Padbury ve Zhang, 2011). Katodun hava ile temas ettiği yüzeye ise, PTFE gibi, seçici geçirgen bir film konulması yaygındır. Bu film, oksijeni kendi içinden geçirerek hücre içine taşımakta, hava içinde bulunan nemin geçişini engelleyerek de hücre içinde su kaynaklı istenmeyen tepkimelerin oluşmasını engellemektedir (Song vd., 2011). Li-hava hücrelerinde elektrolit yapıları, bir çözücü sistem ve bir lityum tuzunun karışımından oluşmaktadır. Çözücü sistem sıvı olabileceği gibi, polimer veya seramik gibi katı hal yapıları da kullanılabilir (Kumar ve Kumar, 2009). Li-havahücrelerinde Lityum heksaflorofosfat (LiPF_6) ve Lityum bis (trifluorometilsulfonyl)imid (LiTFSI) en çok kullanılan lityum tuzlarıdır.

1.2. Li-hava Pillerinin Çalışma Prensibi

Şekil 1.3, bir Li-hava pilinin temel çalışma prensibini göstermektedir (Débart vd., 2008). Bu pillerin çalışma prensibini Thapa ve Ishihara (2011) şu şekilde özetlemektedir: Deşarj süresince Li iyonları metalik halden elektrolite geçiş yaparlar. Bu esnada katot boyunca dış ortamdan alınan O_2 , gözenekli katottan geçerek O^{2-} ye indirgenir ve elektrolitte çözünür. Elektrolit boyunca taşınan Li^+ iyonları katot yüzeyine geldiklerinde çözünmüş olan O^{2-} iyonları ile tepkimeye girerek deşarj ürünü olan Li_2O ve Li_2O_2 yi oluşturur.



Şekil 1.3. Li-hava pilinin çalışma prensibi (Débart vd., 2008)

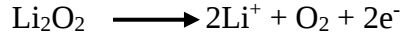
Bir Li-hava pilinde deşarj işlemi esnasında gerçekleşen anot ve katot tepkimeleri ve sonuçta elde edilen toplam hücre tepkimesini gösteren eşitlikler ve bu tepkimelere ait açık devre potansiyel değerleri (Li/Li^+ a göre) Çizelge 1.1’de verilmektedir.

Çizelge 1.1. Li-hava pillerinde anot, katot ve toplam hücre tepkimeleri ve bunlara ait potansiyel değerleri (Bruce vd, 2012)

Elektrot	Tepkime	Açık Devre Potansiyeli (Li / Li^+ a göre)/V
Anot	$2Li \longrightarrow 2Li^+ + 2e^-$	0
Katot	$2Li^+ + O_2 + 2e^- \longrightarrow 2Li_2O_2$	2.91
	$4Li^+ + 2O_2 + 4e^- \longrightarrow 2Li_2O$	2.96
Toplam	$2Li + O_2 \longrightarrow Li_2O_2$	2.91
	$4Li + O_2 \longrightarrow 2Li_2O$	2.96

Çizelgeden de görüleceği üzere, anot reaksiyonu lityumun metalik halden katyon formuna geçerek organik elektrolit içerisine çözünmesini içerir. Katot için ise iki farklı deşarj ürünü öne sürülmüştür: Li_2O_2 ve Li_2O (Girishkumar vd., 2010). Bu ürünlerin

oluşma tepkimeleri için Gibbs enerji değerlerine dayanılarak yapılan termodinamik hesaplamalar, tepkimelerinin potansiyel değerlerinin sırasıyla 2.96 V ve 2.91 V olduğunu göstermektedir. Deneysel çalışmalar, her iki oksidin de deşarj esnasında katotta oluştuğunu ispatlamakta, oransal olarak ise Li_2O_2 'nin miktarının Li_2O 'ya göre daha fazla olduğunu göstermektedir (Abraham ve Jiang, 1996). Şarj işlemi esnasında ise deneysel çalışmalar O-O bağının kopmadan, Li_2O_2 'nin aşağıdaki eşitlik gereği Li^+ ve O_2 'ye ayrıştığına işaret etmektedir (Hardwick ve Bruce, 2012).



Çalışma prensibi gereği, deşarj işleminde bir Li-hava hücresine dış ortamdan alınan O_2 molekülleri, katotta önce süperoksit anyonuna (O_2^-) ardından da dismutasyon ile peroksit anyonuna (O_2^{2-}) 'ye indirgenerek (ORR) elektrolit içerisine geçer. Şarj işleminde ise tersi gerçekleşir, yani O_2^{2-} yükseltgenerek gaz fazındaki O_2 haline yükseltgenir (OER). Katot içerisine ilave edilmiş katalizör ise, ORR ve OER işlemlerinin aktif bir şekilde ilerlemesine yardımcı olur. Bruce vd. (2012)'e göre, katoda ilave edilen katalizör şarj sırasındaki yüksek voltajı düşürmektedir. Ayrıca, katalizör Li-hava pillerinde güç, enerji ve döngüsel verimliliğin artırılması ve istenilen döngü seviyelerinin elde edilebilmesi için gereklidir (Shao vd. 2012).

Li-hava pillerinde fiziksel ve/veya kimyasal bağlı suyun hücre içinde bulunmasının istenmeyen yan tepkimelerin gerçekleşmesine neden olduğu bilinmektedir (Bruce vd., 2012). Örneğin, LiPF_6 ile suyun elektrokimyasal ortamda tepkimeye girmesi, HF oluşumuna neden olarak hücre bileşenlerinde çok ciddi hasarların, hızlı bir şekilde oluşmasına neden olmaktadır (Dobey vd., 2004). Bu nedenle, Li-hava hücresi hem kurulum hem de çalıştırma aşamasında nemsiz bir atmosfer ile temas etmelidir. Yani, Li-hava hücreleri, havasız ortam kabini (glovebox) içerisinde kurulum ve hazırlanmış hücre nemsiz oksijen veya nemsiz hava atmosferi altında test edilir.

1.3. Li-hava Pil Performansına Etki Eden Faktörler

Literatürde verilen deneysel çalışmalar sonucunda Li-hava pillerinde karşılaşılan en temel sorunun, hücrenin enerji kapasitesinin şarj/deşarj sayısı ile azalması olduğu görülmektedir. Test edilen hücrelerin ilk deşarj kapasitelerinin 4500 mAh/g karbon değerine kadar ulaşabildiği, 50 çevirim sonunda elde edilen en yüksek kapaiste değerinin ise 1150 mAh/g karbon olduğu (Jung ve diğerleri, 2012; Cheng ve Scott, 2012) rapor edilmiştir. Bu nedenle, sürdürülen çalışmalar esas olarak bu özelliğin iyileştirilmesine yöneliktir. Diğer tüm ileri pil uygulamalarında olduğu gibi, Li-hava pillerinde, her bir hücre bileşeninin, yani anot, katot ve elektrolitin, hücre performansına doğrudan etkisi vardır. Li-hava pillerinde, pil kapasitesini ve çevirim sayısını etkileyen en önemli faktörlerin şunlar olduğu tespit edilmiştir:

1. **Deşarj hızı.** Deşarj hızının artması ile oksijenin elektrolit içerisinde iletim hızı, oksijenin tüketilme hızının gerisinde kalmaktadır. Bu nedenle deşarj hızı arttıkça kapaiste değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir (Padbury ve Zhang, 2011).
2. **Karbon yükleme miktarı.** Karbon yükleme miktarının belirli düzeylerin ötesinde olması ile toplam gözenek miktarının azalacağı ve bu nedenle hücre kapasitesinin düştüğü çeşitli araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Beattie ve diğerleri, 2009; Débart vd, 2008; Kowalczyk vd, 2007; Padbury ve Zhang, 2011).

3. **Karbonun gözeneklilik miktarı.** Karbonun artan gözenekliliği ile Li_2O_2 nin depolanması için daha fazla hacim elde edilir. Bu nedenle karbonun gözenekliliği arttıkça hücrenin de deşarj kapasitesi artmaktadır. (Mirzaeian ve Hall, 2009; Beattie vd, 2009; Débart vd, 2008; Kowalczyk vd, 2007; Mirzaeian ve Hall, 2010)
4. **Karbonun yüzey alanı.** Yüksek yüzey alanı olan karbon yapıların daha iyi katot özelliği gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu yapılar, daha fazla Li_2O_2 depolayabildiğinden yüksek kapasiteye sahiptirler. (Cheng ve Scott, 2010; Christensen vd., 2012; Hardwick ve Bruce, 2012; Kowalczyk vd, 2007; Lee vd, 2011; Mirzaeian ve Hall, 2010; Padbury ve Zhang, 2011; Park vd, 2010)
5. **Katalizörün çeşidi ve yapısı.** Oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) ve oksijen üretme reaksiyonunda (OER) hızlandırıcı etki yapmayan bir katalizörün kullanılmaması durumunda ise kapasite değerlerinin düşük olduğu tespit edilmiştir (Cheng ve Scott, 2010; Débart vd, 2007; Hardwick ve Bruce, 2012; Jung vd, 2012; Lu vd, 2012).
6. **Oksijenin çözücü içerisindeki taşınma hızı.** Düşük taşınma hızlarında gözeneklerde kapanmalar ve oksijen iletiminde aksamalara gerçekleşebilir. Bunun da deşarj kapasitesini düşürdüğü tahmin edilmektedir (Christensen vd, 2012; Hardwick ve Bruce, 2012; Kowalczyk vd, 2007; Lee vd, 2011).
7. **Elektrolitin katotu ıslatabilmesi.** Çözeltinin gözenekli katot yapıyı ıslatması beklenmektedir. Ancak bu sayede karbon yüzeylerine Li^+ iyonları ulaşabilecek ve Li_2O_2 oluşabilecektir (Christensen vd, 2012; Hardwick ve Bruce, 2012; Lee vd, 2011; Padbury ve Zhang, 2011).

Bu tez çalışmasının amacı heteroatom katkılanmış grafenlerin Li-hava pillerinde katot olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla, öncelikle solvotermal yöntemle azot katkılanmış grafen (N-GN), silisyum ve azot katkılanmış grafen (Si-N-GN) ve demir ve azot katkılanmış grafen (Fe-N-GN) sentezlenerek karakterize edilmiştir. Ardından, üretilen heteroatom katkılanmış grafenlerin katot olarak kullanıldığı yarı ve tam elektrokimyasal hücrelerde Li-hava pil davranışları incelenmiştir. Hücrelerde organik çözücü olarak asetonyitril (AN), dimetilsülfoksit (DMSO), propilenkarbonat (PC) ve tetraetilenglikoldimetileter (TEGDME), lityum tuzu olarak da lityumbis(triflorometan)sülfonimid (LiTFSI) ve lityumhekzaflorofosfat (LiPF_6) kullanılmıştır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Temel Çalışmalar

Li-hava pilleri konusunda yapılan bazı çalışmalarda test edilen pillerin özellikleri Çizelge 2.1’de verilmektedir. Çizelge 2.1’de deşarj kapasitesi değerlerinin hangi deşarj hızı ve hangi atmosfer altında elde edildiğini de göstermektedir. Li-hava pillerinde tespit edilen en önemli problem deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile azalmasıdır. 4500 mAh/g karbon değerine kadar olan ilk deşarj kapasitesi değerleri elde edilmişse, 10 çevirim sonunda elde edilen kapasite değerleri 500 -1000 mAh/g karbon aralığında, 50 çevirim sonunda elde edilen kapasite değerleri ise 200-400 mAh/g karbon aralığındadır (Jung vd.,2012; Cheng ve Scott, 2010). Bu nedenle, Li-hava pillerine yönelik olan çalışmalar kapasitenin yüksek döngü sayılarında elde edilebilmesine yöneliktir. Li-hava pillerinde her bir hücre bileşenin, yani anot, katot ve elektrolitin, hücre performansına doğrudan etkisi bulunmaktadır. Çizelge 2.1’den de görülebileceği gibi, Li-hava pillerinde pil kapasitesini etkileyen farklı parametreler mevcuttur. Bunların önemli bir kısmı katot ve katot bileşenleri olan karbon, bağlayıcı ve katalizör ile ilgilidir. Karbon, katot yapı içinde önemli bir yer tutar ve özellikleri ile kapasiteyi doğrudan etkiler. Yüksek yüzey alanına sahip karbon yapıların daha iyi katot özelliği gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu yapılar daha fazla Li_2O_2 barındırabileceklerinden dolayı kapasiteyi artırır (Cheng ve Scott, 2010; Christensen vd., 2012; Hardwick ve Bruce, 2012; Kowalczyk vd., 2007; Lee vd., 2011; Mirzaeian ve Hall,2010; Padbury ve Zhang, 2011; Park vd., 2010). Ayrıca, karbonun artan gözenekliliği ile Li_2O_2 ’nin depolanması için daha fazla hacim elde edildiği bilinmektedir. Bu nedenle karbonun gözenekliliği arttıkça hücrenin de deşarj kapasitesi artmaktadır (Mirzaeian ve Hall, 2009; Beattie vd., 2009; Débart vd., 2008; Kowalczyk vd., 2007; Mirzaeian ve Hall, 2010). Diğer taraftan, karbonun katottaki yükleme miktarının belirli düzeylerin ötesinde olması ile toplam gözenek miktarının azalacağı ve bu nedenle hücre kapasitesinin düştüğü çeşitli araştırmacılar tarafından ifade edilmiştir (Beattie vd., 2009; Débart vd., 2008; Kowalczyk vd., 2007; Padbury ve Zhang, 2011). Ayrıca, gözeneklerin mikroyutta olması durumunda (<2 nm), Li_2O_2 oluşumu ile bu gözeneklerin kapandığı düşünülmektedir. Makrogözeneklerin (>50 nm) olması durumunda ise yüzey alanının azaldığından mezogözenekli (>2 nm, <50 nm) karbonlar tercih edilmektedir (Kowalczyk vd., 2007; Lee vd., 2011; Mirzaeian ve Hall, 2009; Mirzaeian ve Hall, 2010; Padbury ve Zhang, 2011; Park vd., 2010). Katodu oluşturan diğer bileşenler ve katodun genel yapısı da kapasiteyi etkilemektedir. Örneğin, uygun yüzey alanı, gözenek boyutu ve mekanik dayanım elde etmek için karbon/bağlayıcı/katalizör oranının iyi ayarlanması gerekmektedir (Cheng ve Scott, 2010; Débart vd., 2008; Hardwick ve Bruce, 2012; Lee vd., 2011). Ayrıca, oksijenin katot içindeki konsantrasyonu oksijen/katot yüzeyinden elektrolit/katot yüzeyine doğru azalacağı için, kalın katot yapıları oksijenin taşınması için engel oluşturmaktadır (Lee vd., 2011). Karbon ve bağlayıcı ile birlikte ilave edilen katalizör, ORR ve OER’de katalitik işlev görerek hücrelerde önemli bir rol üstlenirler. Bu tepkimelere hızlandırıcı etki yapmayan bir katalizörün kullanılması durumunda ise kapasite değerlerinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, polimorf yapıların ve farklı boyuta katalizörlerin farklı sonuçlar verdikleri de tespit edilmiştir (Cheng ve Scott, 2010; Débart vd., 2007; Hardwick ve Bruce, 2012; Jung vd., 2012; Lu vd., 2012; Park vd., 2010). Bunların dışında, katot yapıdaki toplam gözenek miktarının Li_2O_2 oluşumu ve bozunması esansında meydana gelecek hacim değişimlerini tolare edebilecek ölçüde yüksek olması

gerekmektedir. Aksi durumda anot/elektrolit/katot yüzeylerinde temassızlıklar olabilmekte ve bu da kapasite kaybını takiben hücrenin tamamen kullanılmaz duruma gelmesine sebep olmaktadır. Sonuçta, hücrenin karşılıklı iki yüzeyinden (anot ve katot tarafından) fiziksel olarak sıkıştırılması gerekmektedir (Christensen vd., 2012).

Çizelge 2.1. Li-hava pilleri üzerine yapılmış temel çalışmalar ve bu çalışmalarda kullanılan Li-hava pillerinin deşarj özellikleri

Katot Özellikleri				Elektrolit Özellikleri		Deney Koşulları			Deşarj Kapasitesi (mAh/gC)	Kaynak
Karbon	Katalizör	Bağlayıcı	Oran (w/w)	Çözücü	Tuz	Hız (mA/cm ²) [mA/gC]	Ortam	Çevirim Sayısı		
Super S	EMD	PVdF	95:2.5:2.5	PC	1M LiPF ₆	[70]	O ₂	1	1000	Ogasawar vd. (2006)
						[70]	O ₂	10	800	
						[70]	O ₂	50	600	
						[100]	O ₂	1	700	
						[100]	O ₂	10	500	
						[100]	O ₂	50	400	
Super S	Pt	PVdF	95:2.5:2.5	PC	1M LiPF ₆	[70]	O ₂	10	60	Débart vd.. (2007)
	Fe ₂ O ₃	PVdF	95:2.5:2.5			[70]	O ₂	10	40	
	NiO	PVdF	95:2.5:2.5			[70]	O ₂	10	600	
	Fe ₃ O ₄	PVdF	95:2.5:2.5			[70]	O ₂	10	800	
	Co ₃ O ₄	PVdF	95:2.5:2.5			[70]	O ₂	10	600	
Super P	α-MnO ₂	PVdF	95:2.5:2.5	PC	1M LiPF ₆	[70]	O ₂	10	1600	Débart vd. (2008)
	β-MnO ₂	PVdF	95:2.5:2.5			[70]	O ₂	10	250	
	λ-MnO ₂	PVdF	95:2.5:2.5			[70]	O ₂	10	<100	
	γ-MnO ₂	PVdF	95:2.5:2.5			[70]	O ₂	10	750	
	Mn ₃ O ₄	PVdF	95:2.5:2.5			[70]	O ₂	10	400	
-	Mn esaslı	PTFE	-	EC+DC+DMC (1:1:1)	1M LiPF ₆	(0.1)	O ₂	1	3471	Dobley vd.. (2004)
						(0.2)	O ₂	1	1850	
Super P	-	PVdF	80:20	TEGDME	LiCF ₃ SO ₃ 20 mol %	[500]	O ₂	1	5000	Jung vd.. (2012)
Vulcan Karbon	Pt Au	Nafion	3:2:1	PC:DME (1:2)	1M LiClO ₄	[50]	O ₂	1	2200	Lu vd. (2012)
Karbon aerogel	EMD	PVdF	25:42:33	PC	1M LiPF ₆	[20]	O ₂	1	1290	Mirzaeian ve Hall (2009)
Karbon aerogel	EMD	PVdF	25:42:33	PC	1M LiPF ₆	[70]	O ₂	1	1152	Mirzaeian ve Hall (2010)
Aktive Karbon	-	PTFE	92:8	PC:DME (1:3)	0.2M LiSO ₃ CF ₃	(0.1)	O ₂	1	1000	Zhang vd. (2010)
Ket. Black	EMD	PVdF	1: - :4	EC+DMC+EMC (1:1:1)	1M LiPF ₆	(0.1)	Hava	1	4307	Peled vd.. (2011)
Super P	λ-MnO ₂	PVdF	25:42:33	PC:DME	1M LiPF ₆	(0.1)	Hava	1	1500	Read (2002)
Super P	-	PTFE	91:9	PC:DME	1M LiPF ₆	(0.1)	Hava	1	900	
Aktive Karbon	MnO _x	PTFE	89.5:2.5:8	EC:PC (1:1)	1M LiTFSI	(0.05)	Hava	1	190	Xu vd. (2010)

Yapılan çalışmalar elektrolit ile ilgili temel özelliklerin Li-hava pillerinin kapasitesini doğrudan etkilediğini göstermektedir. Örneğin, oksijen çözünürlüğü yüksek bir çözücü kullanılması ile oksijen taşınımı daha kolay olmaktadır. Bu nedenle Li-hava pillerinde yüksek oksijen çözünürlüğüne sahip çözücüler tercih edilmektedir (Christensen vd., 2012; Hardwick ve Bruce, 2012; Kowalczyk vd., 2007; Padbury ve

Zhang, 2011). Ayrıca, kullanılan çözücünün yüksek Li^+ iletkenliğinin olması gereklidir. Yüksek hızda Li^+ taşınması ile farklı noktalarda eşzamanlı olarak Li_2O_2 oluşumu mümkündür. Bu sayede yüksek hücre kapasitesi elde edilebilir. Düşük Li^+ taşınma hızlarında ise elektrolit içerisinde oksijen gradiyenti oluşur. Bu durumda, hücrenin oksijen/katot yüzeyine yakın kısımlarında, diğer kısımlarına göre, daha fazla Li_2O_2 oluşumu meydana gelir. Bu nedenle bazı gözeneklerde yoğun Li_2O_2 oluşumu nedeniyle ile kapanmalar ve oksijen iletiminde aksamalar gerçekleşebilir. Bunun da deşarj kapasitesini düşürdüğü tahmin edilmektedir (Christensen vd., 2012; Hardwick ve Bruce, 2012; Kowalczyk vd., 2007; Lee vd., 2011; Padbury ve Zhang, 2011). Bunların dışında, elektrolitin gözenekli katot yapısını iyi ıslatması tercih edilmektedir. Ancak bu sayede karbon yüzeylerine Li^+ iyonları erişebilecek ve Li_2O_2 oluşabilecektir (Christensen vd., 2012; Hardwick ve Bruce, 2012; Lee vd., 2011; Padbury ve Zhang, 2011). Yapılan çalışmalar, pil içerisine gereğinden fazla veya az elektrolit ilave etmenin hücre kapasitesini düşürdüğü tespit edilmiştir (Christensen vd., 2012; Lee vd., 2011; Padbury ve Zhang, 2011; Park vd., 2010).

Tüm bu hücre bileşenlerinin etkileri dışında, Li-hava pilinin çalışması ile ilgili koşulların da kapasiteyi etkilediği bilinmektedir. Örneğin, deşarj hızının artması ile oksijenin elektrolit içerisinde iletim hızı, oksijenin tüketilme hızının gerisinde kalmaktadır. Bu nedenle deşarj hızı arttıkça kapasite değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir (Padbury ve Zhang, 2011). Ayrıca, CO_2 ve H_2O 'nun lityum ile kimyasal ve/veya elektrokimyasal tepkimeye girerek kapasiteyi olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir. Bu nedenle bu gazların hücreye girişi engellenmelidir (Christensen vd., 2012). Bunların yanında, oksijenin kısmi basıncının arttıkça, elektrolit içerisindeki oksijen difüzyonunun ve çözünürlüğünün arttığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla, yüksek oksijen basınçları tercih edilsede, pratik olarak 1 atm oksijen basıncı en yaygın kullanılan değerdir (Christensen vd., 2012; Lee vd., 2011).

2.2. Elektrolitin Etkisi

Birkaç döngüsel çevrimin başarılı bir şekilde gösterildiği Abraham ve Jiang (1996)'ın çalışmasını takiben Li-hava pillerine olan ilgi artmaya başlamıştır. Ancak, yüksek çevrim veren ideal tuz-çözücü bileşeni henüz bulunamamıştır. Buna rağmen, elde edilen bilgilerin ışığında, Li-hava pillerinde elektrolit olarak kullanılan malzemelerin şarj ve deşarj sırasındaki reaksiyon ürünlerinin belirlenmesinde ve yüksek çevrimsel döngü elde edilmesinde kilit rol oynadığı tespit edilmiştir (Christensen vd., 2012). Bilindiği üzere, bu pillerde oksijen indirgenme reaksiyonu sonucunda deşarj ürünü olarak lityum(per)oksitlerin açığa çıkması beklenmektedir. Şarj esnasında ise, deşarj sırasında kullanılan oksijenin tekrar dış ortama verilmesi gerekmektedir (Kumar ve Kumar, 2009). Lityumun, elektrolitlerdeki çözücülerle reaksiyona girip lityum (per)oksitlerden ziyade daha değişik deşarj ürünleri oluşturması muhtemeldir. Örneğin, literatürde sıklıkla kullanılan bir çözücü olan PC lityumla reaksiyona girerek lityum karbonat oluşturmaktadır. Böylelikle, deşarj sırasında oksijen yerine karbon dioksit oluştuğu ve bunun da zamanla çevrim sayısını azalttığı bazı araştırmacılar tarafından gözlemlenmiştir (McCloskey, 2011; Mizuno, 2010). Literatürde karbonatlı çözücülerin yanında, karbonat içermeyen çözücülerin tek başlarına ya da karbonatlı çözücülerle birarada kullanıldığını da görmekteyiz. Bu konudaki kapsamlı çalışmalardan bir tanesi Read (2002) tarafından yapılmıştır. Söz konusu çalışmada, karbonatlı ve karbonatsız

çözücülerle birlikte [PC, EC, 1,2-dimetoksietan (DME), dietil karbonat (DEC), dimetilkarbonat (DMC), g-bütrolakton (g-BL), tetrahidrofuran (THF), tetrahidropiran (THP)] LiPF₆ tuzu kullanılmasıyla elde edilen elektrolitler farklı deşarj hızlarında döngüsel çevrime tabi tutulmuşlardır. Örneğin 0.05 mA/cm² deşarj hızında, PC ve THF den oluşan elektrolit 1911 mAh/g karbon deşarj kapasitesi verirken, sadece PC kullanılan elektrolit için bu değer 625 mAh/g karbon olarak bulunmuştur. Elektrolitte kullanılan tuzun da deşarj kapasitesinde etkin olduğu yine aynı çalışmada 1 M LiCF₃SO₃ (lityum triflorometansülfonat) içeren PC: DEC karışımı ve 1 M LiPF₆ içeren PC: DEC karışımı için test edilmiştir. En iyi performans LiPF₆ içeren elektrolit tarafından sergilenmiştir. Bu çalışmada özellikle elektrolitin oksijen çözme ve elektrotları ıslatma kapasitelerinin pilde elde edilecek deşarj kapasiteleri üzerinde etkili olduğu iddia edilmektedir. Read vd. (2003) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise PC, EC, DME, DEC, DMC, EMC, tetrametilen sülfon (TMSO), dimetil sülfoksit, tetraetilen glikol dimetil eter (TEGDME), trietilen glikol, THF organik çözücü ve LiPF₆ ise tuz olarak seçilmiştir (Read vd., 2003). Elektrolitlerin oksijen taşıma kapasitelerinin pil performansını önemli ölçüde etkilediği düşüncesinden hareketle, oksijen çözünürlüğü ve difüzyon katsayısı hesaplamaları yapılmıştır. Elektrolitlerdeki oksijen derişiminin artması ve elektrolit viskozitesinin azalmasıyla deşarj kapasitesinin arttığı görülmüştür. Xu vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada da sıvı, organik elektrolitlerin birincil Li-hava pillerindeki performansları değerlendirilmiştir. Elektrolitlerin viskozite, iyonik iletkenlik, polarite, oksijen çözünürlüğü gibi özellikleri karşılaştırıldığında pil performansı üzerinde özellikle polarite ve kullanılan elektrolit miktarının önemli olduğu görülmüştür. İyonik sıvılar da Li-iyon pillerde olduğu gibi Li-hava pillerinde de karşımıza çıkmaktadır (Kuboki vd., 2005). Ancak, Li-hava pilleri pratik olarak Li-iyon pillerinden farklı uygulamalar için daha büyük ölçütlerde planlandığından, iyonik sıvıların çok ciddi bir maliyet aratacakları açıktır. Freunberger vd. (2011) ise çalışmalarında 1,3-dioksolan, 2-metiltetrahidrofuran ve TEGDME gibi eter esaslı çözücülerin kullanmışlardır. Burada, eter bileşiklerinin daha önce kullanılan karbonatlı bileşiklere göre daha dayanıklı olmalarına rağmen yine de karbonatlı deşarj ürünlerinin oluştuğu gözlemlenmiştir.

2.3. Karbon Temelli Katotlar

Li-hava pillerinde kullanılabilecek yüksek kapasiteli ideal bir katot, yüksek yüzey alanına, elektronların yüzeyde iletimini sağlayacak iyi bir elektronik iletkenliğe, elektrolitin ve oksijenin difüzyonuna izin verecek mezo gözenekli yapıya ve ideal kalınlığa sahip olmalıdır. Ayrıca katot, havadaki nemin pile girmesini engelleyecek derecede hidrofobik yapıya sahip olmalıdır. Karbon temelli malzemeler ise bu beklentileri belirli oranlarda karşılamakla birlikte yapılan çalışmalar yüzey alan, gözenek yapısı ve yüzey kimyasının Li-hava pil performansına olan etkilerini ortaya koymuştur.

Abraham ve Jiang (1996) organik elektrolitin kullanıldığı ilk Lityum hava pilini önermişlerdir. Bu çalışmada, organik elektrolit olarak etilen ve propilen karbonat karışımında çözülmüş LiPF₆, katot olarak asetilen siyahı, katalizör olarak da kobalt kullanılmış ve 1600 mAh/g karbon deşarj kapasitesine ulaşılmıştır. Kuboki vd. (2005) ise daha yüksek yüzey alana sahip (1330 m²/g) karbon kullanmış ve 2430 mAh/g karbon deşarj kapasitesine ulaşarak yüzey alanının pil kapasitesini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Younesi vd. (2011) tarafından yapılan çalışmadan elde edilen

sonuçlara göre toz formundaki karbonları elektrot haline getirmek için kullanılan polivinilidendiflorür gibi bağlayıcıların, katodun sahip olduğu aktif yüzey alanını azaltarak, pil performansını ve kapasitesini önemli ölçüde düşürmektedir.

Zheng vd. (2011) yaptıkları teorik çalışmada katot'un gözenekliliği ile kapasitesi arasındaki ilişkiyi modellemişlerdir. Buna göre sabit yüzey alanda gözenek boyutu arttıkça kapasite de artmaktadır. Yang vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada karbon köpük, karbon nanotüp, grafit ve aktiflenmiş karbon kullanılmış ve 10 nm den küçük gözenek boyutuna sahip gözenek yüzeyinde biriken deşarj ürünlerinin, oksijen difüzyonunu azaltarak kapasiteyi düşürdüğü bildirilmiştir. Karbon aerojellerin katot kapasitesi Mirzaeian ve Hall (2009) tarafından belirlenmiştir. Çalışmada yüksek gözenek hacmi ve gözenek çapına sahip tek parçalı karbon aerojeller kullanılmış ve karbon aerojellerin göreceli düşük iletkenliklerinden dolayı en yüksek 1290 mAh/g kapasiteye ulaşılmıştır. Lu vd. (2010) silisyum nano partiküllerin kalıp olarak kullanıldığı yöntemle sentezlenen mezo gözenekli karbon katodu kullanılarak, yüksek şarj/deşarj döngüsü ve katot kapasitesine ulaşılmıştır.

Zhang vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada tek duvarlı karbon nanotüp ve karbon nanofiber kompozit elektrotlar kullanılmış ve katot gözenek yapısının yanında katot kalınlığının da deşarj kapasitesinde etkili olduğu gösterilmiştir. Bunagöre, katot kalınlığının 20 µm den 220 µm ye artırılmasıyla deşarj kapasitesinin 2500 mAh/g karbondan 400 mAh/gkarbon'a düştüğü görülmüştür.

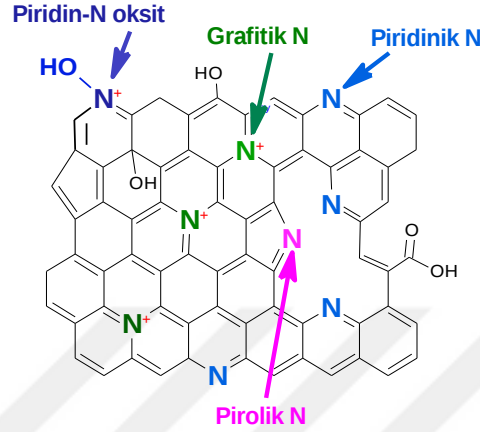
Diğer taraftan, karbon iskelet yapısı içeren malzemelerde, yapıya azot atomunun katkılanmasının, azotun eşleşmemiş elektronları ve karbondan daha yüksek elektronegatifliği nedeniyle, yapının π konjugasyonuna katkıda bulunduğu ve sonuç olarak elde edilen katalizörün ORR ve OER aktivitesini ve kararlılığını artırdığı gösterilmiştir. Bu sonucun, hem Quantum mekaniksel hesaplamalar ile teorik olarak hem de başarılı çalışmalarda deneysel olarak kanıtlanması (Gong vd. 2009), karbonu ideal destek materyali özelliğinin yanında ORR ve OER katalizörü olarak da ön plana çıkarmış ve bu alandaki çalışmaların metal içermeyen azot katkılanmış karbon malzemeler üzerine yoğunlaşmasını sağlamıştır.

2.4. Grafen ve Heteroatom Katkılanmış Grafen Temelli Elektrokatalizörler

Grafen, 1 atom kalınlığında, sp^2 hibrit karbon atomlarının bağlanmasıyla oluşmuş düzlemsel karbon malzeme olarak tanımlanmaktadır (Shao vd. 2010, Novoselov vd. 2004). Grafenin düzlemsel delokalize elektron ağı, elektronların yapı içerisinde relativistik hızlarda hareketine izin verir. Grafen, bu yapısı nedeniyle çok yüksek elektriksel ve termal iletkenliğe, yüksek optik geçirgenliğe, yüksek mekaniksel dayanım ve esnekliğe ve çok geniş teorik spesifik yüzey alana ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) sahiptir (Low vd. 2013, Novoselov vd. 2005, 2007, Bolotin vd. 2008). Ayrıca, yüksek kimyasal dayanım ve toksik olmama gibi özellikleri de bildirilmiştir (Zhu vd. 2010). Bu özellikleri ile grafen, sadece potansiyel ORR/OER katalizörü değil aynı zamanda ideal katalizör destek malzemesidir.

Grafenin yapısına heteroatom katkılama azot çokça tercih edilmektedir. Bunun nedeni atomik boyutunun karbona yakın olması, karbondan daha elektronegatif

olması ile komşu karbon atomu üzerinde net pozitif yük oluşturmaları ve böylece oksijenin katalizör yüzeyine adsorpsiyonunu kolaylaştırması (Gong vd. 2009) ve sahip olduğu eşleşmemiş elektronları ile yapıdaki elektron yoğunluğunu artırarak katalitik mekanizmada elektron modülasyonunu kolaylaştırmasıdır (Zhang vd. 2012). Grafen plakasına azot atomunun katkılanmasıyla, grafen yapısında oluşabilecek muhtemel fonksiyonel gruplar Şekil 1.1’ de gösterilmiştir;



Şekil 2.1. NG’nin yapısı ve üzerinde bulunabilecek muhtemel fonksiyonel gruplar

NG yapısında oluşan fonksiyonel grupların türü ve miktarı kullanılan yöntemle, sentez koşullarına ve kimyasallara göre değişiklik göstermektedir. Piridinik gruplar grafen düzleminin kenarlarında, iki karbon atomuna bağlı olarak bulunur ve aromatik sisteme bir π -elektronu sunarak katkıda bulunur. Pirolik gruplar iki karbon atomuna bağlı olarak bulunur ve aromatik sisteme iki π -elektronu ile katkı sağlar. Grafitik azot ise grafen plakasının iç kısımlarında üç karbon atomuna bağlı olarak bulunur (Zheng vd. 2012). Bu fonksiyonel grupların her biri ORR mekanizmasında ayrı bir işleve sahiptir ve sinerjistik etki ile katalizörün yüksek katalitik aktivite göstermesinde rol alırlar (Zheng vd. 2012). NG katalizörlerinin ORR katalitik aktivitesi üzerine Huang ve arkadaşlarının (2009) yaptığı teorik çalışmada grafen plakasının kenarlarında bulunan piridinik N atomlarının oksijen adsorpsiyonunu kolaylaştırarak ORR katalitik etki gösterdiği, orta bölgelerdeki grafitik N gruplarının ise ORR aktivitesine katkıda bulunmadığını bildirmişlerdir. Deng ve grubunun (Deng vd. 2011) hem teorik hem de deneysel olarak yaptıkları çalışmada, grafitik N nin bağlı olduğu komşu karbon atomundan elektronları alarak, aynı karbon atomunun p_z orbitallerine geri bağlandığını önermişlerdir. Böylece, sadece oksijenin komşu karbon atomuna adsorpsiyonun kolaylaştırılmadığı aynı zamanda da karbon ile oksijen arasında C-O bağının oluştuğunu göstermişlerdir. Aynı grup, oksijenin grafen plakasının kenarlarındaki piridinik N gruplarına azot atomunun eşleşmemiş elektronları üzerinden kimyasal olarak bağlandığını göstermişlerdir. Oksijenin, grafitik N üzerindeki adsorpsiyon enerjisinin (0.87 eV/O), piridinik N (0.73 eV/O) yüksek olması grafen plakasının kenar bölgelerindeki piridinik N gruplarının orta bölgelerdeki grafitik N gruplarından daha yüksek ORR aktivitesine sahip olduğunu göstermektedir (Deng vd. 2011). Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) temelinde yapılan çalışmalara göre, bir fonksiyonel grubun elektrokatalitik aktif merkez olmasını atomik yük yoğunluğu ve spin yoğunluğu belirler;

negatif spin yoğunluğu küçük olduğunda, atomik yük yoğunluğu o grubun aktif merkez olup olmadığına karar verir (Zhang ve Xia 2011). Ruoff ve grubunun ORR aktif merkezlerin belirlenmesi için sistematik olarak yaptıkları deneysel çalışmada, piridinik N atomlarının ORR başlangıç potansiyelini düşürdüğünü, grafitik N atomlarının sınır akım yoğunluğunu artırdığını, ayrıca grafen plakasına katkılanan toplam N miktarının ORR performansında önemli olmadığı sonuçlarına varmışlardır (Lai vd. 2012).

2.5. Li-Hava Pillerinde Grafen ve Heteroatom Katkılanmış Grafenler

Grafenin Li-hava pillerindeki katot performansı ilk olarak Xiao vd. (2011) tarafından denenmiştir. Bu çalışmada, kolloidal mikroemülsiyon yaklaşımıyla üretilmiş 2-100 nm arasında geniş gözenekliliğe sahip grafenlerin kullanıldığı katot için 15000 mAh/g lık kapasite bildirilmiştir. Bu sonuç, mikro gözenekli kanalların hızlı O₂ difüzyonunu kolaylaştırdığı ve birbirine bağlı gözenekli kanalların Li iyonu ile O₂ arasındaki reaktif bölgeler olarak işlev gördüğü gözenekli grafen yapısına atfedilmiştir. Sun vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada, grafen oksitin indirgenmesiyle elde edilmiş grafen nanoplakalar, herhangi bir katalizör kullanmaksızın bir Li-hava pilinde katot olarak kullanılmış ve elde edilen sonuçlar VulcanTM XC-72 karbonuyla karşılaştırılmıştır. Buna göre, aynı koşullarda grafen nanoplakaların kullanıldığı pilin deşarj kapasitesinin (2359 mAh/g karbon), VulcanTM XC-72 (1342 mAh/g karbon)'den yüksek olduğu ayrıca daha yüksek şarj/deşarj döngüsüne sahip olduğu bildirilmiştir. Bu sonuç, grafen nanoplakaların ideal üç boyutlu elektrokimyasal iç yüzeye sahip olmasına bağlanmıştır. Grafen plakalarının benzersiz morfolojisinin yanı sıra, nanoplakalar ticari karbonlara kıyasla daha yüksek miktarda C-O grubu içerir ve bu plakaların kenarında bulunan doymamış karbon atomlarının ve C-O gruplarının varlığı da daha yüksek ORR aktivitesine katkıda bulunabilir (Banks vd. 2005). Grafen bazlı elektrotlarda kenar düzlem bölgelerinden kaynaklanan katalitik aktivite, daha fazla kusur/fonksiyonel grup ve daha geniş yüzey alanından kaynaklanır. Sun vd. (2012) tarafından DFT temelinde yapılan teorik çalışma, Li₂O₂'nin grafen substratlar üzerinde adsorpsiyonunu göstermiştir. Çalışmada Li₂O₂ monomeri ile grafen bazal düzlemi arasındaki etkileşimin zayıf (0.26 eV), kusur bölgelerine yakın bağlanma enerjisinin güçlü (0.70 eV) ve hem kusur hem de COOH grupları bir arada olduğunda enerjinin ise çok dahagüçlü (0,90 eV) olduğu gösterilmiştir. Xu ve Shelton (2011), mükemmel bir grafit (0001) yüzeyinin moleküler O₂'ye karşı güçlü bir dirence sahip olduğunu, bunun tersine, CO_x fonksiyonel grupları ve kovalent bağları olmayan karbonların (kenar ve kusur bölgeleri), ORR için yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, grafenoksitin farklı kimyasal veya termal işlemler ile indirgenmesiyle elde edilen indirgenmiş grafenoksitlerin kenar bölgelerindeki C=O/C-O oranının da Li-hava pillerindeki deşarj kapasitesi ve şarj over-potansiyeline etki ettiği gösterilmiştir (Storm vd. 2015).

Grafene, kenar ve bazal düzlemlerinde oksijen içeren gruplar vasıtasıyla elektrokatalitik reaktivite kazandırma yaklaşımının yanında, grafenin yapısına heteroatom katkılanması yoluyla da Bölüm 2.4'de açıklandığı gibi, grafenin elektronik yapısının değiştirilmesi sonucu yeni elektrokatalitik aktif merkezler kazandırılması mümkündür. Sun vd. 900 C'de Ar ile karıştırılmış yüksek saflıkta amonyak altında nitrojen katkılı grafen üretmiştir. Malzemeler, 75 mA/g akım yoğunluğunda, katkılanmamış grafenden (8530 mAh/g) yaklaşık %40 daha yüksek olan 11.600 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir (Liv vd. 2012). Grup, azot katkılı grafenlerde deşarj ürünlerin daha homojen bir şekilde dağıtıldığını ve kristal boyutunun da daha küçük

olduğunu gözlemlemiştir. Çalışmada azot katkılı grafenlerin üstün elektrokimyasal performansının, kusurlara ve aktif bölgeler olarak homojen olarak dağıtılmış fonksiyonel gruplara bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Yun vd. azot katkılı grafenlerde grafitik N bölgesinin, lityum-hava pillerde Li-O oluşum reaksiyonunun grafitik-N bölgesinde başlamasından dolayı, ORR'yi iyonik lityum ile aktive eden en etkili katalitik grup olduğunu öne sürmüştür (Yun vd. 2015). Zhao vd. ise hazırladıkları azot katkılanmış grafen aerojellerin Li-hava pil performanslarını katkılanmamış aerjel ve karbon siyahıyla karşılaştırmışlardır. Buna göre, 200 mA/g akım yoğunluğunda azot katkılı grafen aerjel için 10081 mAh/g, grafen aerjel için 7230 mAh/g ve karbon siyahı için 2923 mAh/g kapasite elde edilmiştir.

Diğer taraftan, azot katkılanmış karbonlarda Fe veya Co geçiş metallerinin M-N-C yapısında bağlanmasıyla elde edilen katalizörlerin, sinerjistik etki ile yüksek Li-hava pil performansı elde edilebileceği çeşitli çalışmalar ile gösterilmiştir. Wu vd. (Li vd. 2014), tarafından hazırlanan Fe-N-MOF katalizörler, daha pozitif ORR yarı dalga potansiyeli ile %5 Pt-C ve diğer katalizörlerden daha iyi performans sergilemiştir. Ayrıca, 50 mA/g akım yoğunluğunda tüm katotlar arasında, 5300 mAh/g ile en yüksek ilk deşarj kapasitesi sağlamıştır. Hücre ayrıca ilk 16 döngü için göreceli döngü stabilitesi göstermiş ve ilk 50 döngü için kapasite kaybı yaklaşık %27 olarak hesaplanmıştır. Yüksek döngü stabilitesi ve düşük over-şarj potansiyeli bu tip katalizörlerin şarj sırasında elektrolit bozunmasından kaynaklanan CO₂ oluşturmaması ile ilişkilendirilmiştir.

Grafene, karbondan daha elektronegatif olan azot atomunun katkılanmasının yanında, karbondan daha elektropozitif olan bor ve fosfor atomlarının katkılanmasının da Li-hava pillerinde ORR aktivitesini artırdığı görülmüştür (Agnoli vd. 2016, Yam vd. 2017). Bu durumda, azot katkılanmanın tersine, katkılanan elektropozitif atom oksijen adsorpsiyonu için elektroaktif merkez olarak çalışmaktadır. Farklı elektronik yapı ve kimyasal özellikler nedeniyle, azotun bor veya fosfor ile aynı anda katkılanması, karbon yapısındaki yük ve spin yoğunluklarının modifikasyonunun yanı sıra yapısal bozulmalara neden olur. Böylece, çoklu heteroatom katkılı karbon matrislerinin, çeşitli katkı maddelerinin oranına ve konumuna karşılık gelen yeni aktif bölgelere sahip olması beklenir. Diğer taraftan, DFT temelindeki teorik hesaplamalarda, ortamda Li⁺ varlığı ile aktif merkez ve ara ürün stabilitesinin değişmesi sonucu beklenen etkinin gözlenemeyeceği bildirilmiştir (Jiang vd. 2016). Kim vd. (2015) hazırladıkları azot ve sülfür eş katkılanmış grafenin Li-hava performansını, doplanmamış grafen ve ketjen siyahıyla karşılaştırmış ve 100 mA/g akım yoğunluğunda 11800 mAh/g ile en yüksek deşarj kapasitesi ve düşük over-şarj potansiyeli ile 38 döngü elde etmişlerdir. Grup, grafenin eş katkılanması ile şarj edilebilir Li-hava pilleri için yüksek performanslı ve çift fonksiyonlu ORR/OER katalizörlerin üretilebileceğini göstermiştir.

2.6. Heteroatom Katkılanmış Grafen Üretim Yöntemleri

Literatürde heteroatom katkılanmış grafen üretimi konusunda birçok metot önerilmiştir. Bu metotların bir kısmı azot katkılanmış grafen özelinde uygulanmış olsalar da çıkış maddeleri olarak azottan başka heteroatom içeren bileşikler kullanıldığında farklı heteroatom katkılanmış grafenler de üretilebilmektedir. Bu metotlardan en çok kullanılanı, grafenoksitin (GO), termal işlem ile grafene

indirgenmesi sırasında ortama azot kaynağı olarak azot içeren bir molekülün eklenmesi yoluyla NG üretimini içerir. Bu yöntemde GO nun indirgenmesi ve azot katkılanma işlemi aynı anda gerçekleşir. Bu yöntemle azot kaynağı olarak hidrazin (Lee vd. 2010), NH_3 (Li vd. 2012), melamin (Yang vd. 2012), pirol (Maraveedu vd. 2012) ve üre (Lin vd. 2012) gibi öncü azot içerikli moleküller kullanılarak NG temelli ORR katalizörleri sentezlenmiştir. Elde edilen katalizörlerin yüksek ORR aktivitesi göstermesine karşın, yöntem öncelikle GO üretimini içerdiğinden maliyetli ve zaman alıcıdır. Ayrıca, GO nun çok farklı oksijen içeren fonksiyonel gruplar içermesi, yüksek sıcaklık işleminde yapıda kusurların oluşmasına, sonuç olarak da elde edilen katalizörün tekrarlanabilir sonuçlar vermemesine neden olmaktadır (Zheng vd. 2012). Bu kısıtlamaları en aza indirmek için yapılan çalışmalar, GO ya ihtiyaç duyulmaksızın doğrudan NG sentezlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu amaçla, Qu vd. (2010) kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) ile CH_4 ve NH_3 varlığında NG sentezlemiştir. Elde edilen katalizörün, alkali yakıt pillerinde ticari Pt/C katalizöründen daha yüksek elektrokatalitik ORR aktivitesi, uzun çalışma süresi ve metanol toleransı gösterdiğini bildirmişlerdir. Diğer taraftan CVD yönteminde C-C bağının oluşması Ni veya Cu katalizörün varlığında gerçekleşir. Elde edilen NG katalizörden Cu veya Ni in uzaklaştırılması, karbonun bu metallerdeki yüksek çözünürlüğünden dolayı zordur ve ek işlemler gerektirir. Ayrıca, yöntem endüstriyel ölçekte NG üretimi için uygun değildir. Doğrudan NG sentezi için kullanılan diğer bir yöntem, grafit elektrotun azot içeren öncü molekül varlığında ark-deşarjı yöntemidir (Li vd. 2010). Yöntem, özel ekipmanlar ve yüksek enerji gerektirmesi yönleriyle dezavantajlıdır. Mekanokimyasal yöntemlerle de tek basamakta, zehirli kimyasallar kullanmadan, gram ölçeğinde, NG katalizörler elde edilmiştir. Fu vd. (2014) yaptığı çalışmada, toz grafit ve ucuz endüstriyel molekül olan melaminin bilyeli değirmende öğütülmesinin ardından Ar atmosferinde 900 °C de ısıtılmasıyla, %3,1 azot içeriğine sahip NG katalizörü sentezlenmiştir. Elde edilen katalizörün, düşük ORR sınır akım yoğunluğuna sahip olduğu bildirilmiştir. Bu durum, grafit plakalarının güçlü π - π etkileşimleri ve van der Waals kuvvetleri etkisiyle yeniden bir araya gelerek toplam elektrokimyasal yüzey alanı azaltılmasının bir sonucudur. NG üretimi için önerilen diğer bir yaklaşım ise çözelti temelli organik sol-jel yöntemidir. Bayram vd. (2016)'nin önerdiği yöntem ile öncelikle GO ve melamin kobalt katalizörü varlığında jelleştirilmiş ardından 1050 °C de Ar atmosferinde piroliz edilerek eser miktarda kovalent bağlı kobalt içeren (%0.07) grafen temelli elektrokatalizör elde edilmiştir. Elde edilen elektrokatalizörün hem asidik hem de bazik ortamlarda yüksek elektrokatalitik performans sergilemesi yapıda eser miktarda bulunan kovalent bağlı Co-N-C gruplarıyla ilişkilendirilmiştir. Yöntemin endüstriyel üretime uygun olmasına karşın, çıkış maddesi olarak GO içermesi ve işlem basamaklarının fazlalığı maliyeti artırmaktadır. Son yıllarda endüstriyel ölçekte, ekonomik ve tek basamakta NG üretimi konusundaki çalışmalar solvotermal yöntemler üzerinde yoğunlaşmıştır. Solvotermal yöntemle gram ölçeğinde göreceli düşük sıcaklık (170-250 °C) koşullarında NG sentezlenebilir (Quan vd. 2014, Deng vd. 2011). Deng vd. (2011) solvotermal yöntemle, 190 °C de ve karbon kaynağı olarak CCl_4 , azot kaynağı ve indirgen olarak Li_3N kullanarak, gram ölçeğine, %4,5-16.4 azot içeriğine sahip NG sentezlemiştir. Elde edilen NG katalizörün, yakıt pillerinde kullanılan ticari XC-72 Pt/C katalizörü ile kıyaslanabilir ORR performansına sahip olduğunu bildirmişlerdir. Diğer taraftan, yöntemde kullanılan kimyasalların zehirli olmaları yöntemin dezavantajlarıdır.

Önerilen projede solvotermal yöntemle, endüstriyel ucuz bir çözücü olan N,N-dimetilformamid (DMF) ve metalik sodyum kullanılarak, ticari Pt/C katalizörünün üretiminden daha az basamakta ve dolayısı ile çok daha ucuza heteroatom katkılanmış

grafen katkılı ORR elektrokatalizörler üretilmiştir. Yöntemin literatürde bildirilen diğer yöntemlerden diğer bir avantajı da ek basamak gerektirmeden bor, sülfür, silisyum ve/veya demir gibi farklı heteroatom katkılanmış grafen üretimine izin verebilmesidir.

Bu tez çalışmasında aşağıdan yukarıya (Bottom-up) yaklaşımı ile solvotermal yöntem kullanılarak grafen temelli N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN üretilmiştir. Burada amaç, Li-hava pillerinde katot olarak kullanılabilecek yüksek yüzey alan ve iletkenliğe sahip destek malzemesinin üretilmesinin yanında aynı zamanda grafene ORR ve OER katalizör fonksiyonunun da kazandırılabilmesidir. Çalışma kapsamında üretilen katot elektrokatalizörlerinin, farklı özellikte lityum tuzu ve organik çözücü içeren elektrolitlerdeki davranışları incelenerek yüksek performanslı Li-hava pili için gerekli bileşenlerin belirlenebilmesi öngörülmüştür.

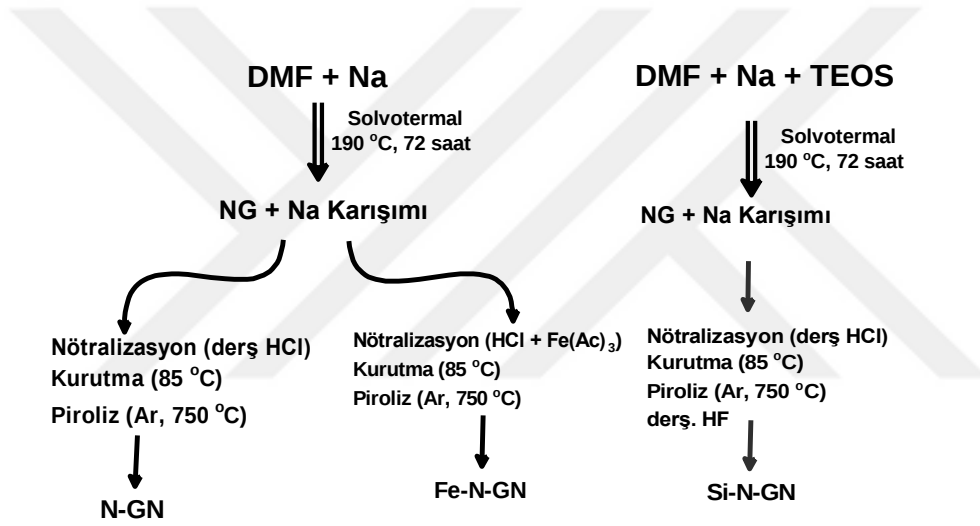


3. MATERYAL VE METOT

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen tüm deneysel işlemlerde yüksek saflıkta (Battery-grade) kimyasallar kullanılmıştır. Heteroatom katkılanmış grafenlerin her biri için en az üç kısım olacak şekilde sentez yapılmış ve deneysel işlemlerde her biri için sentezlenen tüm ürünlerin karışımı kullanılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyonda ise deneysel işlemler en az üç tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve burada tekrarlı sonuçların ortalaması sunulmuştur.

3.1. Heteroatom Katkılanmış Grafenlerin Sentezi

Heteroatom katkılanmış grafenleri sentezi aşağıdan-yukarıya (Bottom-up) yöntemlerden olan solvotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Her bir ürünün sentezi için kullanılan yöntem Şekil 3.1’de şematize edilmiştir.



Şekil 3.1. Elektrokatalizörlerin üretilmesi için önerilen deneysel yöntemlerin şematik gösterimi

Sentez yöntemi, karışımın hazırlanması, sıcaklık ve basınç kontrollü reaktörde solvotermal işlem, katı üründen sıvı karışımın hazırlanması, karışımın kurutulması, kurutulmuş ürünün pirolizi ve piroliz sonrası yıkama işlemlerinden oluşmaktadır. Karışımın hazırlanması aşamasında N-GN için gerekli karbon ve azot kaynağı olarak N,N-dimetilformamid (DMF), indirgen olarak ise belirli miktar metalik sodyum teflon kaplara alınıp solvotermal reaktörün teflon haznesine yerleştirilmiştir. Solvotermal işlem basamağında sıcaklık 190 °C ve işlem süresi 72 saat olarak belirlenerek reaksiyon başlatılmış ve işlem sonunda oluşan katı, derişik HCl ile nötrale edilmiş ardından elde edilen sıvı karışım 100 °C’de kurutulmuştur. Kurutulmuş ürünün pirolizi yatay fırında Argon atmosferinde ve 750 °C’de gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonrası yıkama işlemi ile ürünün içerisinde bulunan safsızlıklar ve çözünebilir bileşikler sırasıyla 5,0 M HCl ve

deiyonize su ile uzaklaştırılmıştır. Daha sonra ürün vakum fırınında 85 °C’de kurutulmuştur. Fe-N-GN’de nötralizasyon aşamasından sonra çözeltiye demir kaynağı olarak demir (III) asetat ($\text{Fe}(\text{Ac})_3$) eklenmiştir. Demir kaynağının işlemin başlangıcında eklenmemesinin nedeni metalik sodyumun Fe^{3+} iyonlarını metalik demire indirgemesinden kaçınmak içindir. Si-N-GN üretiminde ise karışıma DMF ve metalik sodyumun yanında silisyum kaynağı olarak tetraetoksisilan (TEOS) eklenerek diğer tüm işlemler N-GN üretiminde olduğu gibi takip edilmiştir.

3.2. Heteroatom Katkılanmış Grafenlerin Morfolojik ve Kimyasal Karakterizasyonu

Yapısal karakterizasyonlarda kullanılacak olan numuneler, analiz edilmeden önce vakum fırınında 90 °C ‘de kurutulmuş ve agat havanda öğütülerek toz formunda analiz edilmiştir. Üretilen tüm ürünlerin kimyasal yapıları, katkılanmış atomların grafene bağlanma şekilleri (piridinik, pirolik, grafitik ve amino v.b.) ve elementlerin bağıl oranları Thermo Scientific K α marka X-ışınları fotoelektron spektrometresi (XPS) ile belirlenmiştir. Numuneler, XPS analizinden önce izopropil alkol (IPA) içinde çözülerek Si plakalar üzerine kaplanmış, ardından vakum fırınında 80 °C’de kurutulmuştur. XPS verileri, numunelerin XPS cihazında 10^{-9} torr basınçta, 300 W kaynak gücü ile çift anotlu X-ışınları tüpünden yayılan 1253 eV Mg K α ve 1486.6 eV Al K α karakteristik enerjili ışınlar ile etkileşmesi sonucu elde edilmiştir. Ürünlerin kristal yapıları X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi ile belirlenmiştir. XRD spektrumları Rigaku marka (Ultima-IV) X-ışını difaktometresi ile Cu K α kaynağı kullanılarak 40 kV ve 40 mA de, $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ’da elde edilmiştir. Ürünlerdeki karbon atomlarının bağlanma şekilleri ve grafen yapısının belirlenmesi için Raman spektrometresi kullanılmıştır. Raman spektrumları, Renishaw marka Raman spektrometresi ile kuvarz üzerine serilmiş toz ürünlerin, 514 nm dalga boylu Argon-iyon lazer kaynağı kullanılarak uyarılması ile elde edilmiştir. Ürünlerin morfolojik yapılarının ve malzeme yapısında bulunan element dağılımlarının belirlenmesi 5 kV hızlanma geriliminde enerji dağılımlı taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) ile, grafenin katman sayısı ise geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile belirlenmiştir. Bu analizler ile grafene ait katman sayısı, gözenek yapısı ve karakteristik buruşuk yapılar belirlenmiştir. Ürünlerin yüzey alan ölçümleri, N_2 adsorpsiyonu yöntemi ile elde edilen izoterm verilerinin Brunauer-Emmet-Teller (BET) teorisine göre işlenmesi ile belirlenmiştir. Gözenek boyutu ve boyut dağılımları ise N_2 adsorpsiyonu yöntemi ile elde edilen izoterm verilerinin desorpsiyon bölümünün Barret-Joyner-Halenda (BJH) teorisine göre işlenmesi ile belirlenmiştir. N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi 77 K ‘de sıvı azot kullanılarak QUADRASORB SI otomatik yüzey alan analizörlü (Quantachrome Corporation, USA) cihaz ile elde edilmiştir.

3.3. Heteroatom Katkılanmış Ürünlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu, referans elektrot (RE) olarak Pt tel üzerine tutturulmuş metalik Li, karşıt elektrot (CE) olarak Pt levha ve çalışma elektrotu (WE) olarak heteroatom katkılanmış grafen ile kaplanmış camsı karbon elektrotun (Yüzey alan: 0.196 cm^2) kullanıldığı üç elektrotlu yarı hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Toz formunda 3 mg örnek, 600 μL N-metilpirolidon (NMP), 100

μL izopropil alkol (IPA) ve %5 polivinilidendiflorür (pVdF) içeren karışım, yaklaşık 3 saat ultrasonik banyoda bekletilerek homojen karışım oluşturulmuştur. Daha sonra bu karışımdan belirli bir miktar alınarak camı karbon elektrot yüzeyine damlatılmış ardından oda sıcaklığında kuruması beklenerek elde edilen elektrot çalışmalarda WE olarak kullanılmıştır.

Tez çalışmasında, çalışma elektrotu (WE) olarak N-GN, Fe-N-GN ve Si-N-GN ile kaplanmış camı karbon elektrot, karşıt elektrot (CE) olarak Pt tel ve referans elektrot (RE) Pt ucuna sabitlenmiş metalik Li'nin kullanıldığı üç elektrotlu hücrede gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon için dönüşümlü voltametri (CV) ve/veya doğrusal taramalı voltametri teknikleri kullanılarak örneklerin ORR ve OER performansları belirlenmiştir. Toz formunda 3 mg örnek, 600 μL N-metilpirolidon (NMP), 100 μL izopropil alkol (IPA) ve %5 polivinilidendiflorür (PVdF) içeren karışım, yaklaşık 3 saat ultrasonik banyoda bekletilerek homojen karışım oluşturulmuştur. Daha sonra bu karışımdan belirli bir miktar alınarak camı karbon elektrot yüzeyine damlatılmış ardından oda sıcaklığında kuruması beklenerek elde edilen elektrot çalışmalarda WE olarak kullanılmıştır. Çalışmalar nemin bulunmadığı glove-box kabininde ve O_2 veya Ar ile doyurulmuş çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Elektrolit olarak asetonitril (AN), dimetilsülfoksit (DMSO), propilenkarbonat (PC) veya tetraetilenglikoldimetileter (TEGDME) de çözünmüş 1,0 M lityumhekzaflorofosfat (LiPF_6) veya lityumtetraflorosülfonimid (LiTFSI) çözeltileri kullanılmıştır. Yüksek difüzyon akım yoğunluğu ve ORR onset potansiyeli ve düşük OER onset potansiyeli başarı kriterlerine göre en iyi sonuçların elde edildiği grafen temelli malzeme, elektrolit ve çözücü sistemi belirlenmiştir. Daha sonra grafen temelli malzemenin katot, metalik lityumun anot, en iyi sonuçların elde edildiği elektrolit aşağıda gösterilen Swagelok tipi iki elektrotlu hücrede solupor membran ayırıcı kullanılarak birleştirilmiş ve 1 atm basınçlı O_2 kabinde belirli akım yoğunluğunda şarj/deşarj testleri yapılarak pil performansları belirlenmiştir.



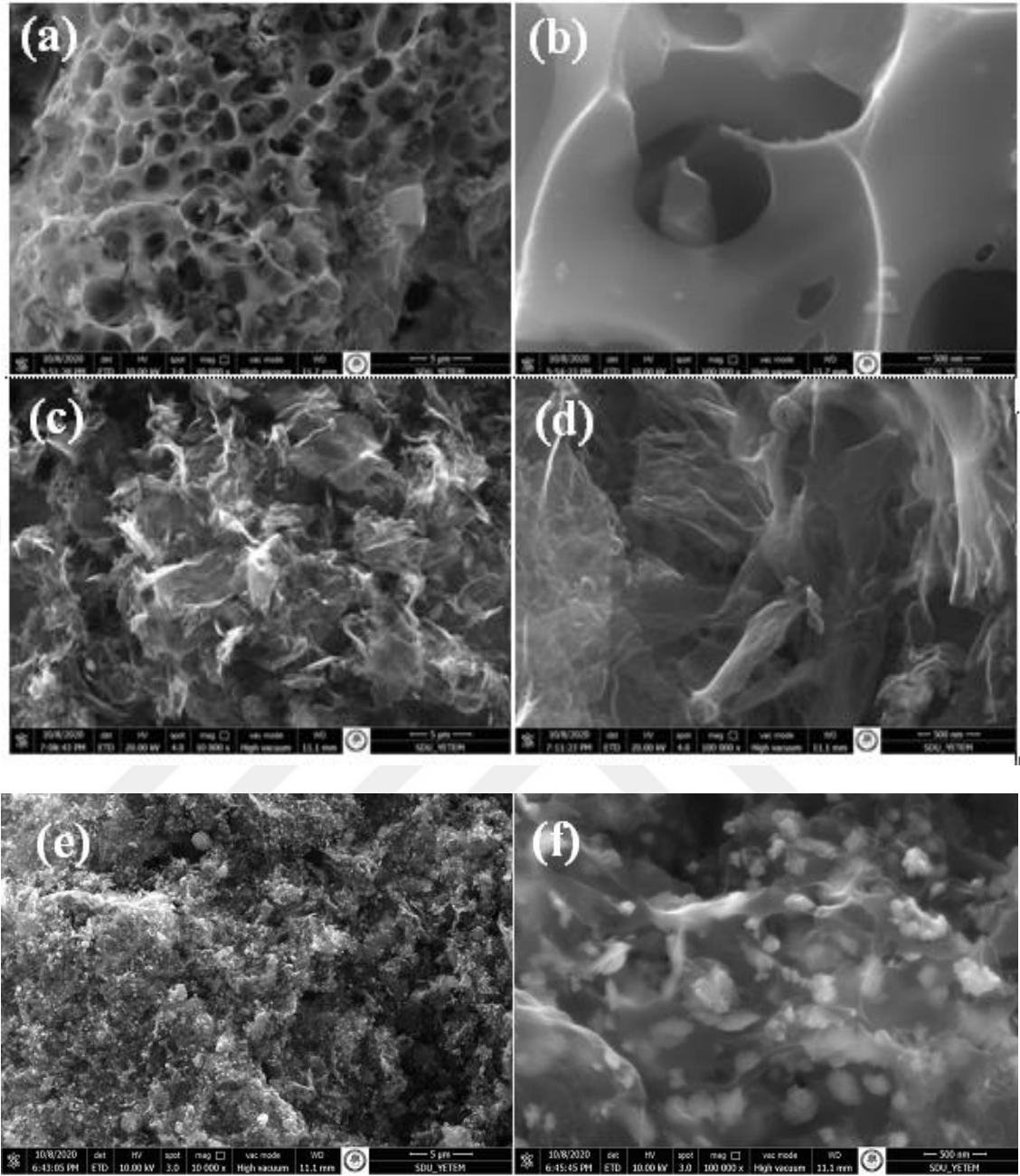
Şekil 3.2. Heteroatom katkılanmış grafenlerin Li-hava pil performanslarının belirlendiği Swagelok tipi iki elektrotlu hücre

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında aşağıdan yukarıya (Bottom-up) yaklaşımı ile solvotermal yöntem kullanılarak grafen temelli N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN üretilmiştir. Burada amaç, sadece Li-hava pillerinde katot olarak kullanılabilecek yüksek yüzey alan ve iletkenliğe sahip destek malzemesinin üretilmesi değil aynı zamanda grafene ORR ve OER katalizör fonksiyonunun da kazandırılabilmesidir. Literatür özetinden de anlaşılacağı gibi grafene sadece azot atomunun katkılanması ile Li-hava pil performansının artırılacağı, bunula birlikte performansının üretim yöntemine bağlı olarak morfolojik özellikler ve yüzey kimyasına doğrudan bağlı olduğu görülmektedir. Karbon yapısında demirin Fe-N-C yapısında bağlanması ile yüksek performans sağlanabileceği öngörüldüğünden bu çalışma kapsamında N-GN'deki azot atomlarına demirin bağlanması ile Li-hava pil davranışı belirlenmiştir. Si-N-GN'nin üretilmesindeki motivasyon ise karbondan daha elektropozitif silisyum ile daha elektronegatif azotun eş katkılanmasının Li-hava pil davranışlarının belirlenmesidir.

4.1. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin Yapısal Karakterizasyonu

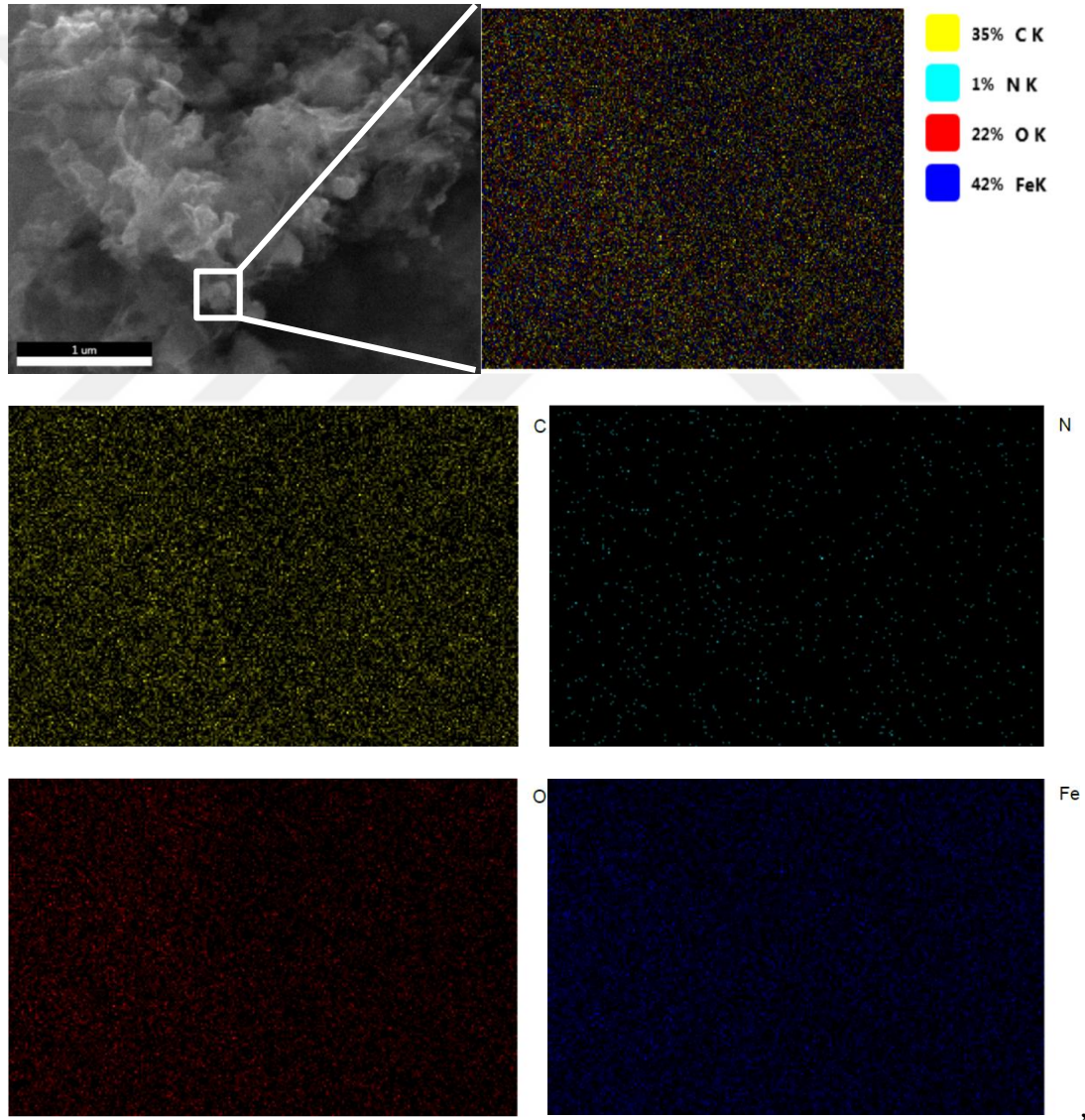
Çalışma kapsamında sentezlenen heteroatom katkılanmış grafenlerin morfolojik yapıları SEM görüntüleri yardımıyla belirlenmiştir. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN için farklı büyütme ölçeklerinde elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. N-GN (a, b), Si-N-GN (c, d) ve Fe-N-GN (e, f) ürünlerine ait x10.000 (a, c, e) ve x100.000 (b, d, f) büyütme ölçeklerinde elde edilmiş SEM görüntüleri

N-GN ve Si-N-GN'ye ait x10.000 büyütmede elde edilen görüntüler bu iki grafinin gözenek yapılarının birbirinden farklı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.1 'de N-GN, çapları yaklaşık 500 nm den küçük dairesel şekilli düzenli dağılmış gözeneklerden oluşmuşken, Si-N-GN açık gözenek yapıları düzensiz grafit plakalarından oluşmuştur. Şekil 4.1.(b)'de N-GN örneğindeki gözenekleri oluşturan grafit

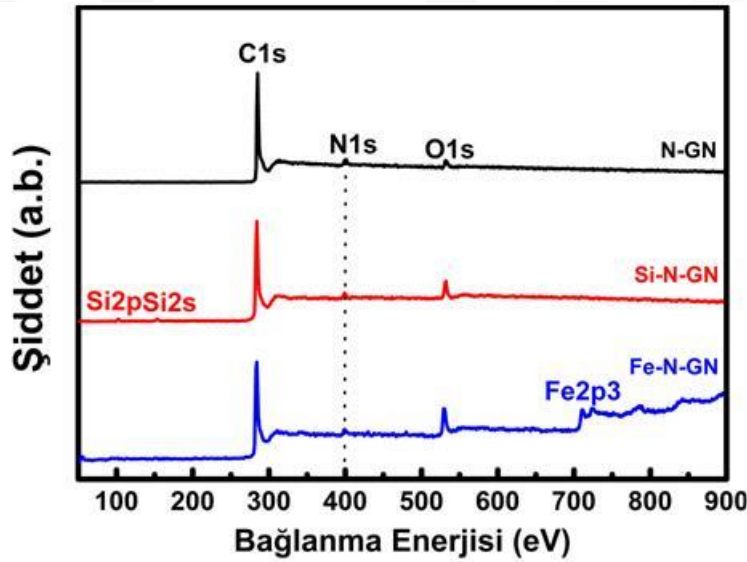
plakalarının sık istiflenmiş olduğu ve gözeneklerin de makro gözeneklerin mezo ve mikro gözeneklerle bağlantılı düzenli gözenek yapısında olduğu görülmektedir. Si-N-GN ise (Şekil 4.1.(d)) birkaç grafen plakasından oluşan (<10) buruşuk ipek yapısındaki grafen plakalarından oluşmaktadır. Ayrıca, burada Si-N-GN'ye ait sınırlı bir kesitin görüntüsünün verilmesine karşın geniş bir alanda yapılan detaylı görüntü incelemesinde, oluşabilecek muhtemel SiO₂'ye ait herhangi bir mikro- veya nano boyuta partiküle rastlanmadığı not edilmelidir. Diğer taraftan, Şekil 4.1.(e, f)' verilen Fe-N-GN'ye ait SEM görüntüleri, bu örneğin grafen plakalarının yanında boyutları 100 nm'den büyük patikülleri de içeren heterojen bir yapıda olduğu açıkça görülmektedir. Partiküllerin yapısı ve elementel bileşiminin belirlenmesi amacıyla, partikül kesitinden alınan SEM-EDS görüntüsü ve her bir elementin atomik dağılımını gösteren haritalar Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Fe-N-GN örneğinin belirli kesitinden alınan SEM-EDS görüntüsü

Şekil 4.1. (e,f)'de verilen Fe-N-GN'ait SEM görüntülerindeki partiküller, ilk bakışta karbon kaplıçekirdek-kabuk formunda Fe_xO_y partiküller gibi görünmektedir. Diğer taraftan, Şekil 4.2'de verilen SEM-EDS görüntülerinden, bu partiküllerin homojen olarak dağılmış Fe, N, C ve O atomlarından oluştuğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, %42'lik demir atomu oranına karşılık oksijen atomu oranı yaklaşık yarısı kadar yani %22 olarak bulunmuştur. Bu durum demir atomlarının, oksit moleküllerinin yanında Fe-C ve/veya Fe-N formunda ve grafen iskeletine bağlı olduğunu göstermektedir.

XPS karbon temelli malzemeler için yüzeyin yaklaşık 12 nm derinliğine kadar olan bölümü için elementel bileşim ve atomik bağlama konfigürasyonları hakkında önemli bilgiler verebilen bir karakterizasyon yöntemidir. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerinin XPS spektrumları ve elementlerin ilgili orbitallerine ait bağlanma enerjileri Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



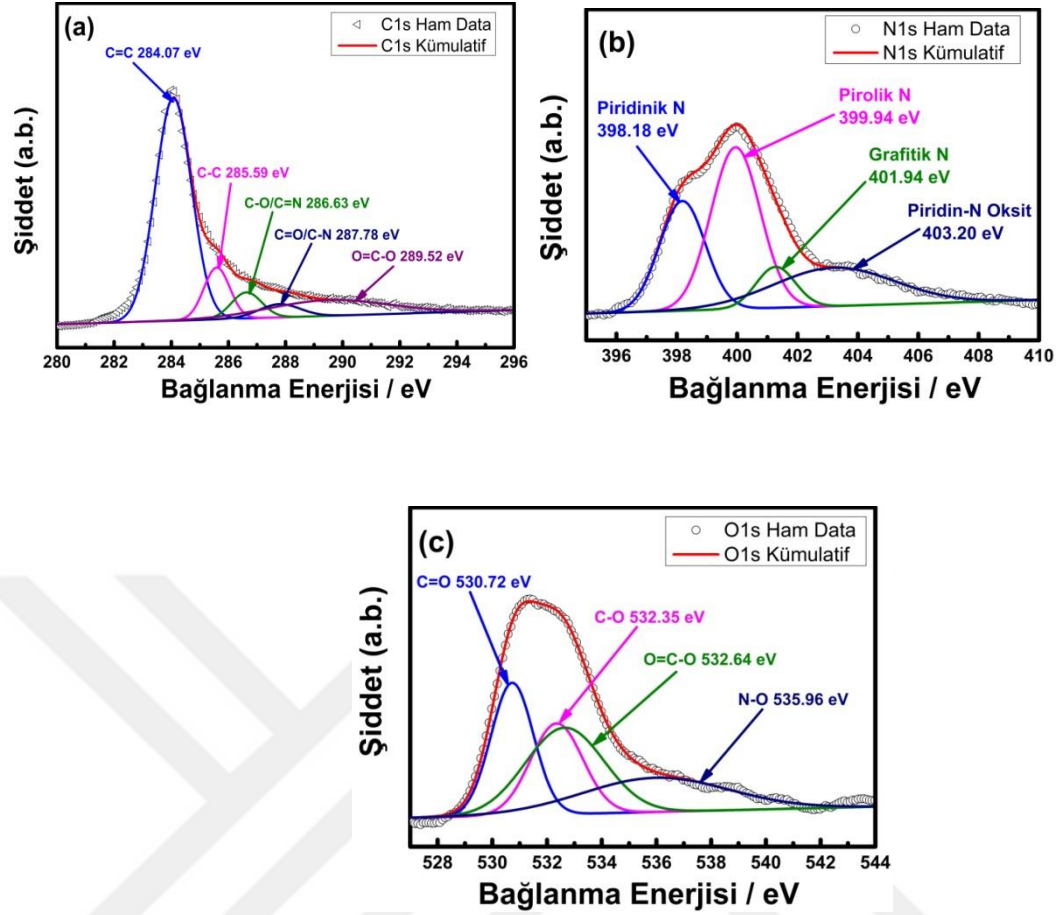
Şekil 4.3. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait XPS spektrumları. Elementlerin temel piklerine ait bağlanma enerjileri: C1s:284,1 eV; N1s:399,5 eV; O1s:531,1 eV; Si2p:103,1 eV; Si2s:153,6 eV, Fe2p:722 eV

N-GN'ye ait XPS spektrumu, N-GN nin sadece C, N ve O atomlarından oluştuğunu göstermektedir. Si-N-GN nin spektrumu, bu elementlere ek olarak Si atomlarına ait 103,1 eV (Si2p) ve 153,6 eV (Si2s) da eş şiddetteki pikler ile Si atomlarının varlığı, Fe-N-GN'de ise 722 eV civarında belirlenen Fe2p3 orbitallerine ait yayvan pik ile Fe atomlarının varlığı görülmektedir. Örneklere ait spektrumlardaki her bir element için pik şiddetlerinden hesaplanan element bağıl oranları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. N-GN ve Si-N-GN örneklerinin XPS verileri ile belirlenen C, N, O, Si ve Fe elementlerinin bağıl oranları

Numune Adı	C %	N %	O %	Si %	Fe %
N-GN	90,3	5,4	4,3	-	-
Si-N-GN	90,6	2,5	5,5	1,4	-
Fe-N-GN	86,0	2,2	10,0	-	1,8

Buna göre, N-GN ve Si-N-GN örneklerinin yüzeyinde yaklaşık olarak aynı oranda C-atomu içerdiği, Fe-N-GN ise C-atomu oranının önemli oranda düşük olduğu bulunmuştur. Bu durum Fe-N-GN'nin yüzeyindeki yüksek oranda bulunan Fe oranıyla (%1,8) ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, N atom oranının N-GN, Si-N-GN, Fe-N-GN sırasında azaldığı, O-atomu oranını ise tam tersine arttığı görülmüştür. Örneklerde bulunan elementlerin bağlanma biçimleri hakkında bilgi, ilgili elementin yüksek çözünürlükte elde edilmiş spektrumlarından elde edilmiştir. N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s, N1s ve O1s spektrumları ve verilerin Gaussian eşitliğine uydurulması ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri Şekil 4.4'de sunulmuştur.

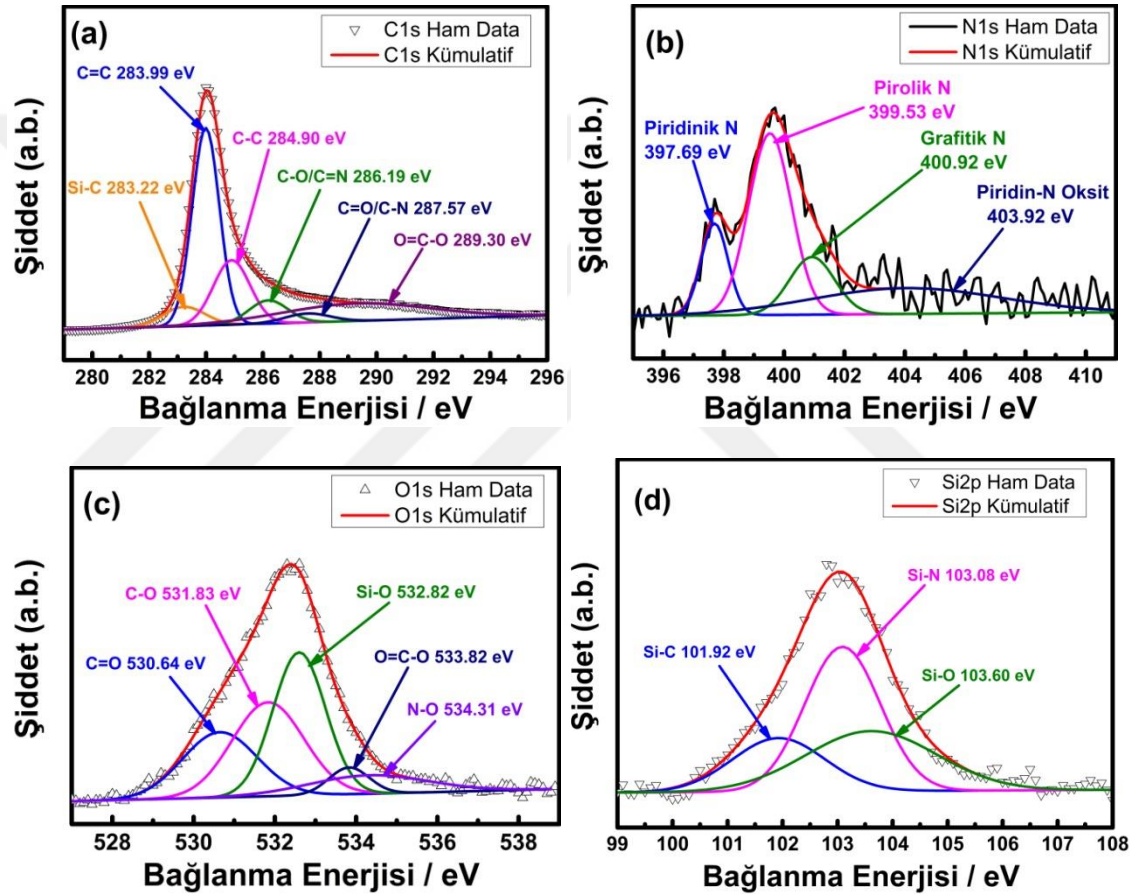


Şekil 4.4. N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s (a), N1s (b) ve O1s (c) spektrum verilerinin Gaussian eşitliği ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri

Şekil 4.7 (a)'da verilen C1s spektrumu, N-GN'deki C atomlarının 284,07 eV'deki temel pik ile ağırlıklı olarak sp^2 bağlı C atomlarından oluştuğunu göstermektedir. 286,63 eV'de görülen ikinci en yüksek şiddetteki pik sp^3 bağlı C atomlarının varlığını kanıtlamaktadır. 286,63 eV ve 287,78 eV'deki pikler ise C atomlarına bağlı N atomlarından kaynaklanmaktadır. 298,52 eV'deki yayvan pik ise N-GN'de az miktarda karboksilik ve/veya ester fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir. Şekil 4.4.(b)'de verilen N1s spektrumu ise C atomlarına bağlı N atomlarının piridinik, pirolik, grafitik ve piridin-N oksit formlarında olduğunu göstermektedir. Yüksek çözünürlüklü O1s spektrumunda (Şekil 4.4.(c)) 535,96 eV'de görülen yayvan N-O piki N1s spektrumunda belirlenen piridin-N-oksit grubunun varlığını kanıtlamaktadır. Benzer şekilde karbon-oksijen bağlarını gösteren diğer pikler de C1s spektrumunda belirlenen karboksilik ve ester fonksiyonel gruplarının varlığını kanıtlamaktadır.

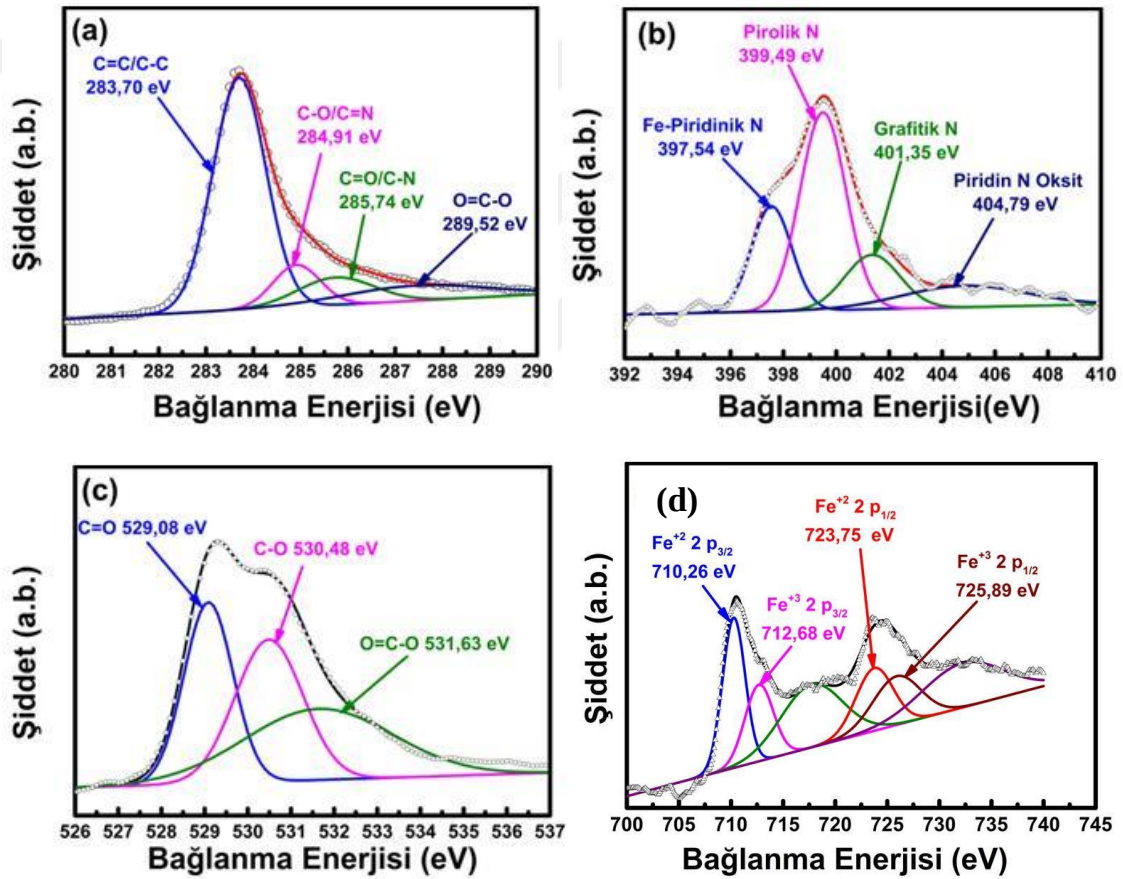
Si-N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s, N1s, O1s ve Si2p spektrum verilerinin Gaussian eşitliği ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri Şekil 4.5'de gösterilmiştir. C1s spektrumunda (Şekil 4.5.(a)) N-GN'dekine benzer şekilde dört temel pikin yanında, yapıya Si atomlarının başarılı bir şekilde katıldığını

gösteren 283,22 eV daki Si-C piki de görülmektedir. N1s spektrumunda N-GN deki benzer şekilde dört azot içerikli grup belirlenmesinin yanında N-GN den farklı olarak N-GN de 398,18 eV da görülen piridinik-N pikinin Si-N-GN de 397,69'a kayarak pirolük-N pikinden ayrıldığı göze çarpmaktadır. Bu durum bazı Si atomlarının yapıya Si-N koordinasyon bağıyla bağlandığını gösterebilir. Yüksek çözünürlüklü Si2p pikinde (Şekil 4.5.(d)) 103,08 eV de görülen yüksek şiddetteki Si-N (Sun vd. 2017) piki bu görüşü desteklemektedir. Şekil 4.5.(c) de 532,82 eV daki Si-O piki, grafen iskeletine Si-C bağıyla bağlı Si atomlarının C-Si-O formunda olduğunu göstermektedir. Bu sonuç Si-N-GN nin N-GN den yüksek oksijen içeriğini açıklamaktadır. O1s de 534,31 eV da görülen N-O piki, N1s de gözlenen piridin-N oksit gruplarının varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.5. Si-N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s (a), N1s (b), O1s (c) ve Si2p (d) spektrum verilerinin Gaussian eşitliği ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri

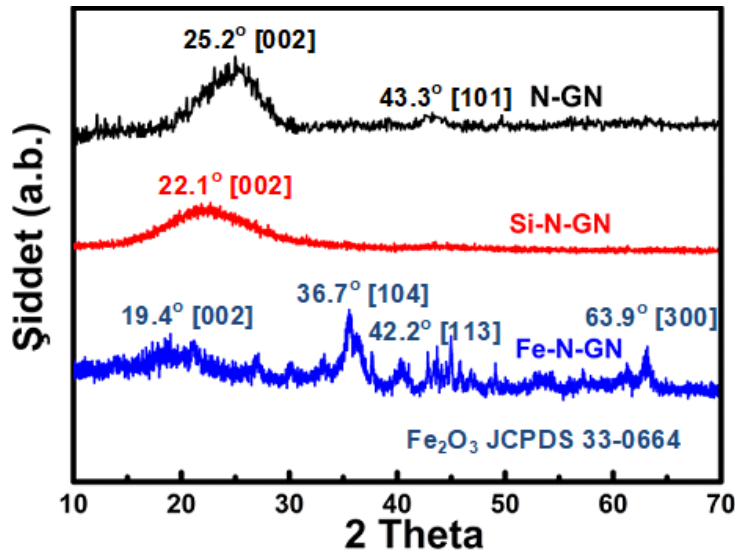
Fe-N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s, N1s, O1s ve Fe2p spektrum verilerinin Gaussian eşitliği ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri Şekil 4.6'da verilmiştir. C1s spektrumunda, N-GN (Şekil 4.4. (a))'dekine benzer şekilde dört temel pik gözlenmiştir, farklı olarak C-atomlarının 284,07 eV'daki sp^2 karbon atomlarını gösteren temel pik 283,70 eV kaymıştır. Bu durum grafen iskelet yapısında sp^3 karbon oranının arttığını göstermektedir. N1s spektrumunda N-GN dekine benzer şekilde dört azot içerikli grup belirlenmesinin yanında N-GN den farklı olarak N-GN de 398,18 eV'da görülen piridinik-N pikinin Fe-N-GN'de 397,54 eV'a kaydığı gözlenmiştir. Bu durum bazı Fe atomlarının yapıya Fe-N koordinasyon bağıyla bağlandığını göstermektedir. Yüksek çözünürlüklü Fe2p spektrumunda (Şekil 4.6.(d)) 710,26 eV ve 723,78 eV da görülen pikler Fe-C bağına, 712,68 eV ve 725,89 eV'da pikler ise Fe-N bağının varlığına atfedilmiştir (Kamiya vd. 2012).



Şekil 4.6. Fe-N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s (a), N1s (b), O1s (c) ve Fe2p (d) spektrum verilerinin Gaussian eşitliği ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri

Toz formundaki N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerini oluşturan grafen plakalarının kristal yapısı XRD ölçümleri ile belirlenmiş ve elde edilen veriler Şekil 4.7'de verilmiştir. Grafitte, düzenli kristal yapısındaki grafen plakalarına işaret eden, 2-

theta= 26.2° de gözlenen keskin karakteristik (002) kırınım piki, N-GN için 2-theta= 25.1° de, Si-N-GN için 2-theta= 22.1° de, Fe-N-GN için ise yaklaşık 2-theta= 19.4° de görülmüştür. Bu karakteristik pikin N-GN'den Fe-N-GN'ye doğru azalması katkılama ile grafen plakaları arasındaki açıklığın arttığına işaret etmektedir. Ayrıca, N-GN spektrumunda 2-theta= 43.3° de gözlenen (101) indisli kırınım piki düşük grafitik dereceli mikrokristal grafitik yapıların varlığına işaret etmektedir. Si-N-GN'de bu pikin gözlenmemesi, Si-N-GN'nin önceki bulgularla uyumlu olarak, birbirinden ayrı düzensiz grafen plakalarından oluştuğunu göstermektedir. Fe-N-GN spektrumunda 2-theta= 36.7°, 42.2° ve 63.9° gözlenen pikler yapıda [JCPDS 33-0664] dosya numaralı Fe₂O₃ mikro kürelerin varlığını göstermektedir. Bu sonuç, SEM-EDS ve XPS verileri ile birlikte değerlendirildiğinde, Fe-N-GN'nin yapısında Fe-C ve Fe-N bağlı katkılanmış grafen plakalarıyla kaplı Fe₂O₃ mikro kürelerin varlığını göstermektedir.



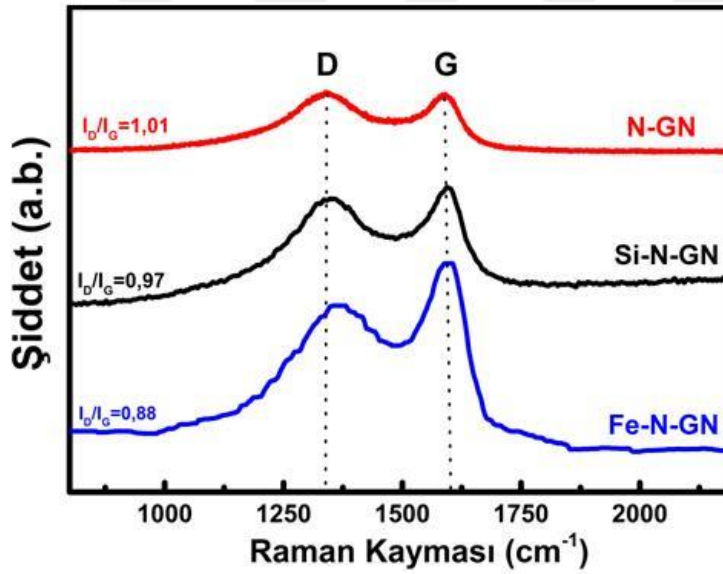
Şekil 4.7. N-GN, Si-N-GN ve FE-N-GN örneklerine ait XRD spektrumları

XRD pik verilerinden *Scherrer* eşitliğine göre hesaplanmış ortalama kristal büyüklüğü (D) değerleri, *Bragg* eşitliği ile bulunmuş tabakalar arası mesafe (d) ve maksimum yüksekliğin yarısındaki tam genişlik (FWHM) değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Grafiti oluşturan düzenli grafen plakalarına ait 2-theta= 26,5° de gözlenen keskin karakteristik (002) kırınım piki için $d=0.34$ nm dir (Zhong vd. 2019). Bu değerin, N-GN'de 0,354 nm ve Si-N-GN'de 0,400 nm ye yükselmesi, solvotermal yöntemle sentezlenen grafenlerde grafitte kıyasla grafen plakaları arasındaki mesafenin arttığını, plakalar arası π - π etkileşiminin ise azaldığını göstermektedir. Ayrıca, N-GN den Si-N-GN ye FWHM değerinin artması, D değerinin ise etkin bir şekilde azalması, Si-N-GN nin N-GN den daha düzensiz kristal yapıda olduğunu göstermektedir. Fe-N-GN için 2-theta= 19,4° kırınım piki yayvan ve düşük şiddette olduğundan *Scherrer* ve *Bragg* eşitliklerine ait parametreler bu örnek için hesaplanamamıştır.

Çizelge 4.2. N-GN ve Si-N-GN örneklerine ait XRD kırınım açısı (2-Theta) ve XRD verilerinden hesaplanan tabakalar arası mesafe (d), ortalama kristal büyüklüğü (D) ve maksimum yüksekliğin yarısındaki tam genişlik (FWHM) değerleri

Numune Adı	2 theta	d/nm	D/nm	FWHM
N-GN	25,2	0,354	1,52	5,593
Si-N-GN	22,1	0,400	0,94	9,033
Fe-N-GN	19,4	-	-	-

Raman spektroskopisi, karbon malzemelerin yapısını ve kalitesini, özellikle kusurları, düzenli ve düzensiz yapıları ve grafen katmanlarını belirlemek için kullanılan doğrudan ve tahribatsız bir tekniktir. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait Raman spektrumları, Si substrat üzerindeki tozlardan oda koşullarında 514 nm dalga boyundaki lazer uyarımıyla elde edilmiş ve spektrumlar Şekil 4.8’de sunulmuştur.



Şekil 4.8. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait Raman spektrumları

Tüm örneklerin Raman spektrumlarında, iyi tanımlanmış D bandı ve G bandına karşılık gelen iki dikkat çekici pik gözlenmiştir. Tüm örnekler için düzenli grafen yapısını gösteren G bandı yaklaşık 1589 cm^{-1} de gözlenirken, grafen yapısındaki kusurlara işaret eden D bandı, N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN için sırasıyla 1336 cm^{-1} , 1356 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1} de gözlenmiştir (Çizelge 4.3). G bantlarının Si-N-GN ve Fe-N-GN’de N-GN den daha yüksek değerde gözlemlenmesi grafen plakalarına N atomlarının yanında Si ve Fe atomlarının da katkılındığının işareti olabilir. Bilindiği gibi, sp^2 karbon atomlarının E_{2g} titreşim modu ile ilgili G bandı, grafitleşmenin derecesini

açıklamak için kullanılabilirken, D bandı altıgen grafen kafesin çoğunlukla kenarlarında konumlanan sp^3 ve sp karbon ağları ile ilişkilendirilmektedir. Ayrıca, D ve G bantlarının yoğunlukları oranı (I_D/I_G), grafitik malzemelerde kusur miktarını ve katkılama seviyesini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır ve heteroatom katkılama ile bu oranın arttığı bilinmektedir (Jeon vd. 2012). I_D/I_G oranı, literatürde toz grafit için verilen $<0,1$ değerinin (Kudin vd. 2008) üstünde ve N-GN için 1,0, Si N-GN için ise 0,95 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.3). Bu sonuç, tüm örneklerde katkılamanın sp ve sp^3 karbonlarından oluşan düzlem içi ve kenar kusurlarının da olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.3. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait Raman spektroskopisi verilerinden hesaplanan I_D ve I_G bant ile düzlem boyutu (L_a) değerleri

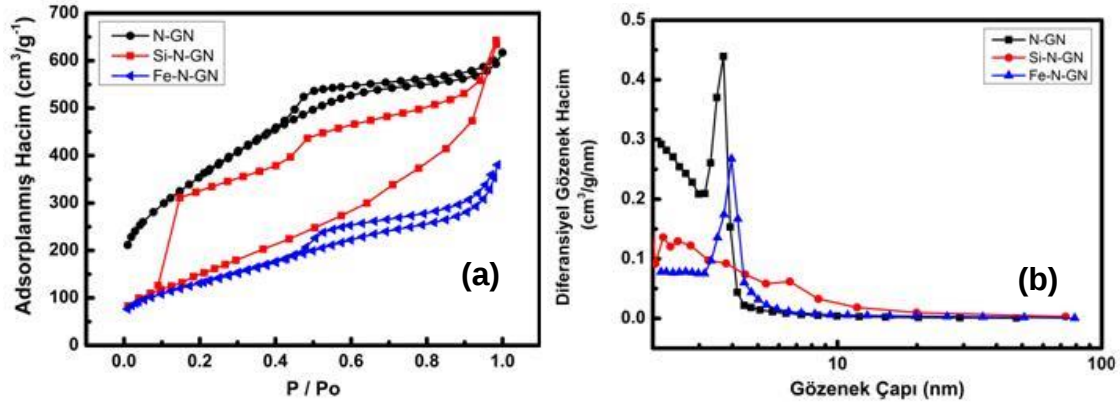
Numune Adı	D/cm ⁻¹	G/cm ⁻¹	I_D	I_G	I_D/I_G	L_a /nm
N-GN	1335	1589	17129,48	17162,56	1,00	16,78
Si-N-GN	1356	1589	14562,9	15071,81	0,95	17,34
Fe-N-GN	1375	1589	1364,49	1599,75	0,85	19,09

N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örnekleri için düzlem içi kristal boyutları olan L_a değerleri Tuinstra – Koenig (TK) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (Jeon vd. 2012);

$$L_a = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda^4 (I_D/I_G)^{-1}$$

Burada λ , 514 nm'lik Raman uyarma dalga boyudur. Çizelge 4.3'de verilen L_a değerlerinin literatürde GO için verilen 19,71 değerinden küçük olması sp^2 karbon içeren grafen kristal boyutunun düşük olduğunu göstermektedir (Karaman vd. 2020).

Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde elektroaktif malzemenin özgül kapasitesi, yüzey alanla dolayısıyla da elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanla doğrudan ilişkilidir. Li-hava pillerinde deşaj ürünleri katot yüzeyinde biriktiğinden katot kapasitesi yüzey alanla doğru orantılı olarak artmaktadır. Ayrıca, gözenek yapısı da şarj/deşarj sırasında iyon geçişini sağladığından sistemin güç yoğunluğunu belirler. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verileri Şekil 4.9.(a)'da verilmiştir.



Şekil 4.9. N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN örneklerine ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (a) ve BJH gözenek boyutu dağılımı (b) grafikleri

Şekil 4.9 (a)'da N-GN ve Fe-N-GN'nin N₂ adsorpsiyon izotermi Si-N-GN'den farklı olduğu görülmektedir. N-GN ve Fe-N-GN için verilen izotermde tüm bağıl basınç aralığında sadece $P/P^0=0,4-0,6$ aralığında sınırlı miktarda histeresis gözlenmiştir. Bu durum, N-GN için Şekil 4.1'de gösterilen SEM görüntüleriyle uyumlu olarak birbiriyle bağlantılı mikro- ve mezogözenek yapısının sonucudur (Bayram ve Ayrancı 2010). Ayrıca, $P/P^0>0,95$ 'ten sonra gözlen düşük miktardaki artış, sınırlı mezogözenekli yapıya işaret etmektedir. Örnekler için gözenek boyut dağılımları ise N₂ adsorpsiyonu yöntemi ile elde edilen izoterm verilerinin desorpsiyon bölümünün Barret-Joyner-Halenda (BJH) teorisine göre işlenmesi ile belirlenmiş ve Şekil 4.9.(b)'de verilmiştir. Şekil 4.9.(b) verilen diferansiyel gözenek hacminin gözenek çapı ile değişimi grafiği, N-GN ve Fe-N-GN'nin gözenek hacminin büyük bir bölümünün izoterm verileri ile uyumlu olarak gözenek çapı 5 nm'den küçük gözeneklerden oluştuğunu göstermektedir. Si-N-GN ise tüm bağıl basınç aralığında geniş bir histeresis ile $P/P^0>0,90$ 'a kadar yüksek oranda kapiler kondenzasyon sergilemiştir. Ayrıca, $P/P^0>0,90$ 'dan sonra görülen hızlı artış Si-N-GN'nin mezogözeneklere sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum, Si-N-GN'ye ait SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi grafen plakalarının düzensiz dağılımından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, Şekil 4.9.(b)'de Si-N-GN'nin gözenek hacminin 0.5 nm-11 nm aralığına yayılması bu görüşleri desteklemektedir.

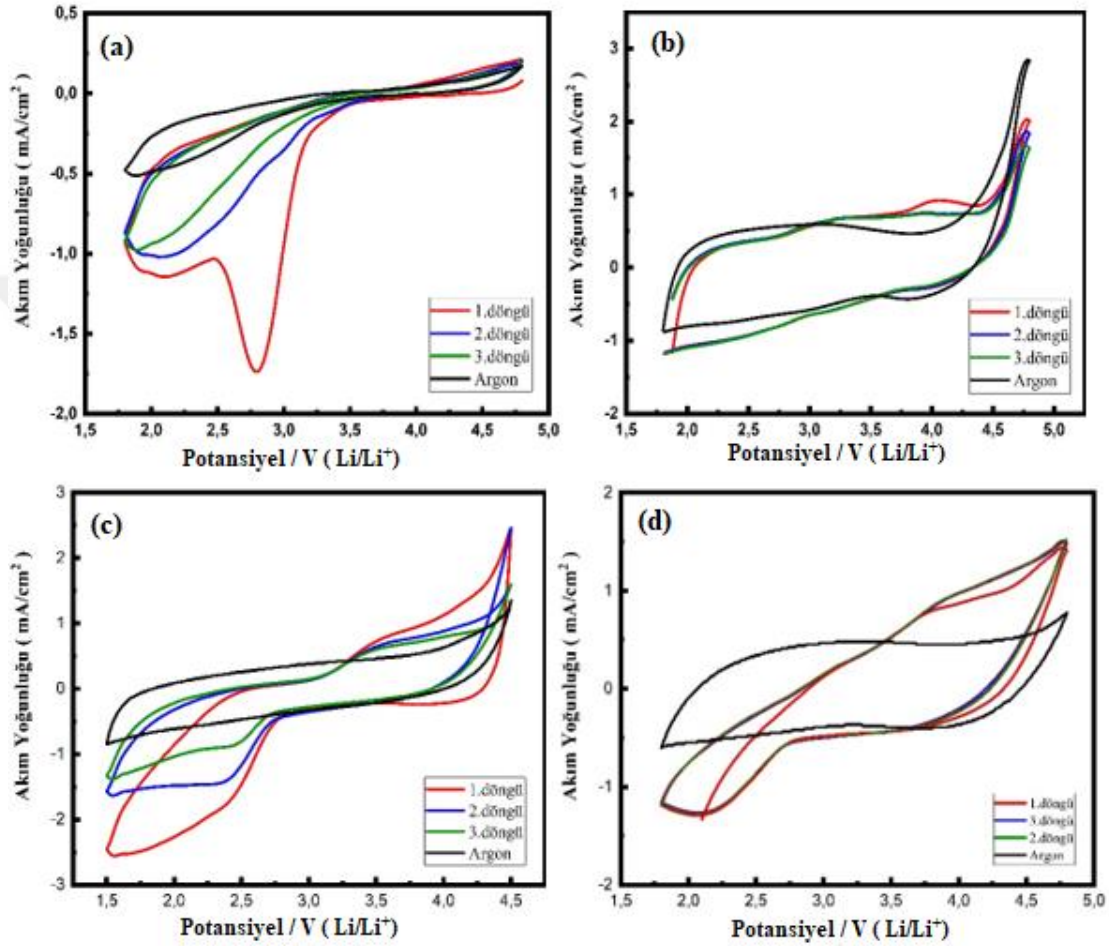
N₂ adsorpsiyonu yöntemi ile elde edilen izoterm verilerinin Brunauer-Emmet-Teller (BET) teorisine göre işlenmesi ile özgül yüzey alan (S_{BET}) değerleri N-GN için 1388 m²/g, Si-N-GN için 680 m²/g, Fe-N-GN için ise 501 m²/g olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin, grafen için literatürde verilen değerlerle karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu görülmektedir (Pumera 2011, Wu vd. 2011).

4.2. N-GN, Si-N-GN, Fe-N-GN Örneklerinin Elektrokatalitik Davranışları

Tez çalışması kapsamında üretilen heteroatom katkılanmış grafenlerin elektrokatalitik davranışları, Bölüm 3.3'de açıklanan sistemde WE olarak camı karbon üzerine kaplanmış örneklerin kullanıldığı yarı hücrede CV (Dönüşümlü Voltomogram) yöntemiyle elde edilmiş ve her bir örnek için ayrı başlıklar altında sunulmuştur.

4.2.1. N-GN

N-GN için asetonitril (AN), dimetilsülfoksit (DMSO), propilenkarbonat (PC) ve tetraetilenglikoldimetileter (TEGDME) çözücüler ile hazırlanmış 1,0 M lityumtetraflorosülfonimid (LiTFSI) içeren Ar ve O₂ ile doyurulmuş çözeltilerde elde edilmiş voltamogramlar Şekil 4.10'da, 1,0 M lityumhekzaflorofosfat (LiPF₆) içeren çözeltilerde elde edilmiş voltamogramları ise Şekil 4.11'de sunulmuştur.



Şekil 4.10. N-GN'nin, 1,0 M LiTFSI içeren (a) AN, (b) DMSO, (c) PC ve (d) TEGDME çözeltilerinde, 10 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları

Ar ile doyurulmuş çözeltilerden elde edilen voltamogramlarla, O₂ ile doyurulmuş çözeltilerden elde edilen voltamogramlar karşılaştırıldığında, N-GN'nin DMSO hariç diğer 1,0 M LiTFSI içeren çözeltilerde katodik yöndeki taramalarda (deşarj sırasında), 3,2 V -2,8 V (Li/Li⁺ ye karşı) potansiyel aralığındaki onset potansiyellerinde



reaksiyonu ile elektrokatalitik ORR aktivitesi gösterdiği açıkça görülmektedir. Oksijen indirgenmesinin ardından daha katodik bölgelerde (<2.5 V (Li/Li⁺)) görülen akımlar ise



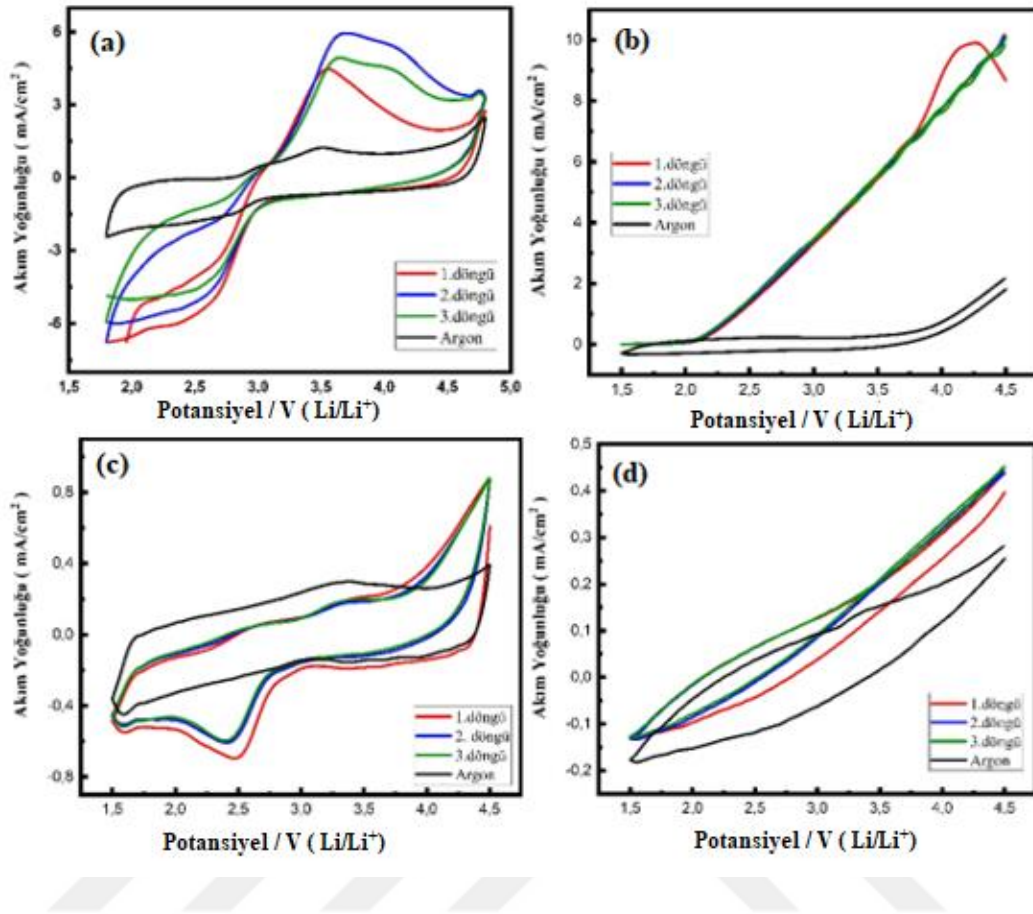
ve



reaksiyonları gereği deşarj ürünlerinin oluşumunda kaynaklanmaktadır (Bruce vd, 2012). Şarj edilebilir Li-hava pillerinde, katodik yönde oluşan deşarj ürünlerinin, anodik yönde (şarj sırasında)



reaksiyonu ile tekrar O₂ ve Li⁺ oluşturmak üzere ayrışması beklenmektedir. Diğer taraftan, Şekil 4.10(a)'da AN için verilen voltamogramlarda pik akımlarının 1.döngüden sonra 2. ve 3. döngülerde belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu durum, deşarj ürünlerinin N-GN yüzeyinde birikerek deşarj kapasitesini azaltmasından kaynaklanmaktadır. AN voltamogramında anodik yönde Eşitlik 4 gereği gözlenmesi gereken yükseltgenme pikinin yokluğu bu sonucu açıklamaktadır. Katodik yöndeki kapasite azalması PC'de de gözlenmiştir (Şekil 4.10(c)). Bununla birlikte PC'ye ait voltamogramlarda anodik yöne 3.5 V (Li/Li⁺)'dan sonra görülen ve döngü sayısı ile azalan zayıf oksidasyon platosu, deşarj sırasında döngü sayısı ile gözlenen azalmayı sınırlandırmaktadır. Şekil 4.10(d)'de TEGDME için verilen voltamogramlarda ise güçlü anodik oksidasyondan dolayı katodik yönde gözlenen deşarj pik akımı döngü sayısı ile değişmeden kalmıştır. Bu durum N-GN'nin 1,0 M LiTFSI içeren TEGDME çözeltilerinde şarj edilebilir Li-hava pil katodu olarak kullanılabileceğine işaret etmektedir. Ayrıca, DMSO'ya ait voltamogramlarda (Şekil 4.10(c)) anodik yönde yaklaşık 4.4 V'dan sonra gözlenen voltametrik akımlar, DMSO'nun N-GN yüzeyindeki elektrokimyasal oksidasyonundan kaynaklanmaktadır.

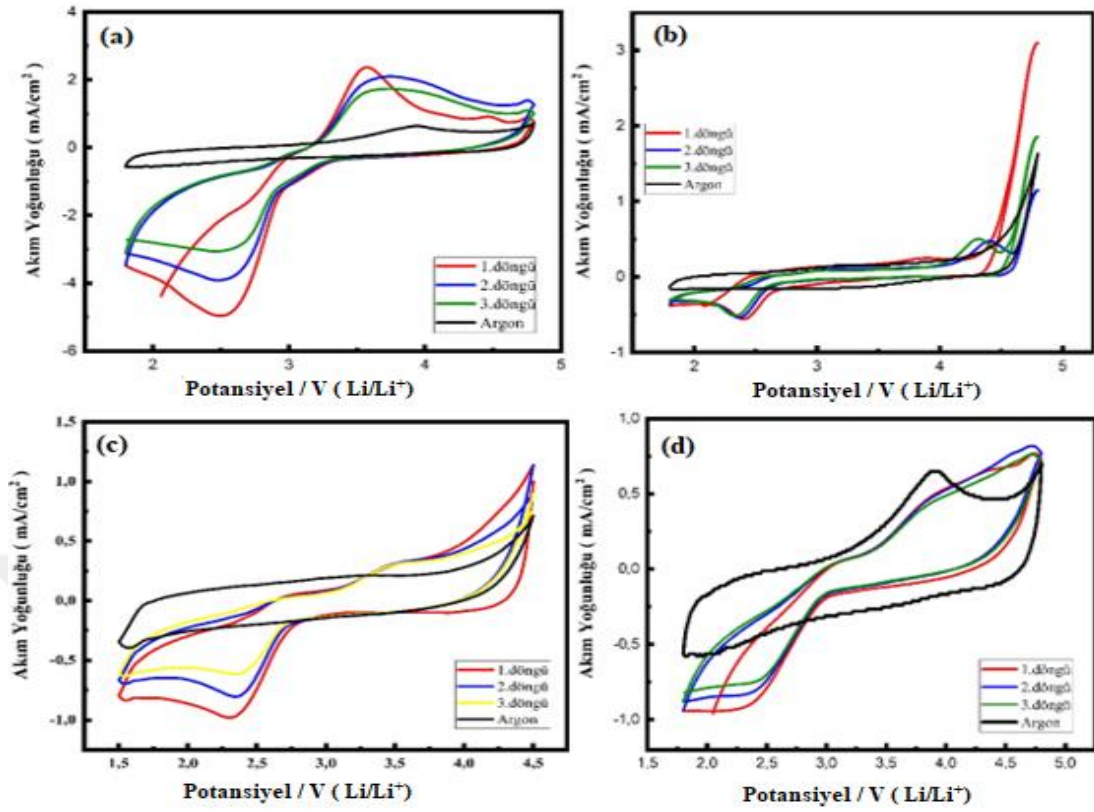


Şekil 4.11. N-GN'nin, 1,0 M LiPF₆ içeren (a) AN, (b) DMSO, (c) PC ve (d) TEGDME çözeltilerinde, 10 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları

Şekil 4.11, N-GN'nin farklı çözücüler ile hazırlanmış 1,0 M lityum hekza fluoro fosfat (LiPF₆) içeren çözeltilerde elde edilmiş CV voltamogramlarını göstermektedir. Buna göre, N-GN'nin belirtilen koşullarda, AN (Şekil 4.11(a)) ve PC (Şekil 4.11(c)) çözücülerinde elektrokatalitik ORR aktivitesi gösterdiği, anodik yönde ise deşarj ürünlerinin Eşitlik 4 gereği yükseltgendiği görülmektedir. PC çözücüsünde daha yüksek tersinirliktir. DMSO çözücüsünün, ortama O₂ verilmesi ile birlikte, LiTFSI elektrolitinde olduğu gibi fakat daha yüksek reaktivite ile ve daha düşük potansiyelde yükseltgendiği görülmüştür. TEGDME'de ise herhangi bir reaktivite gözlenmemiştir.

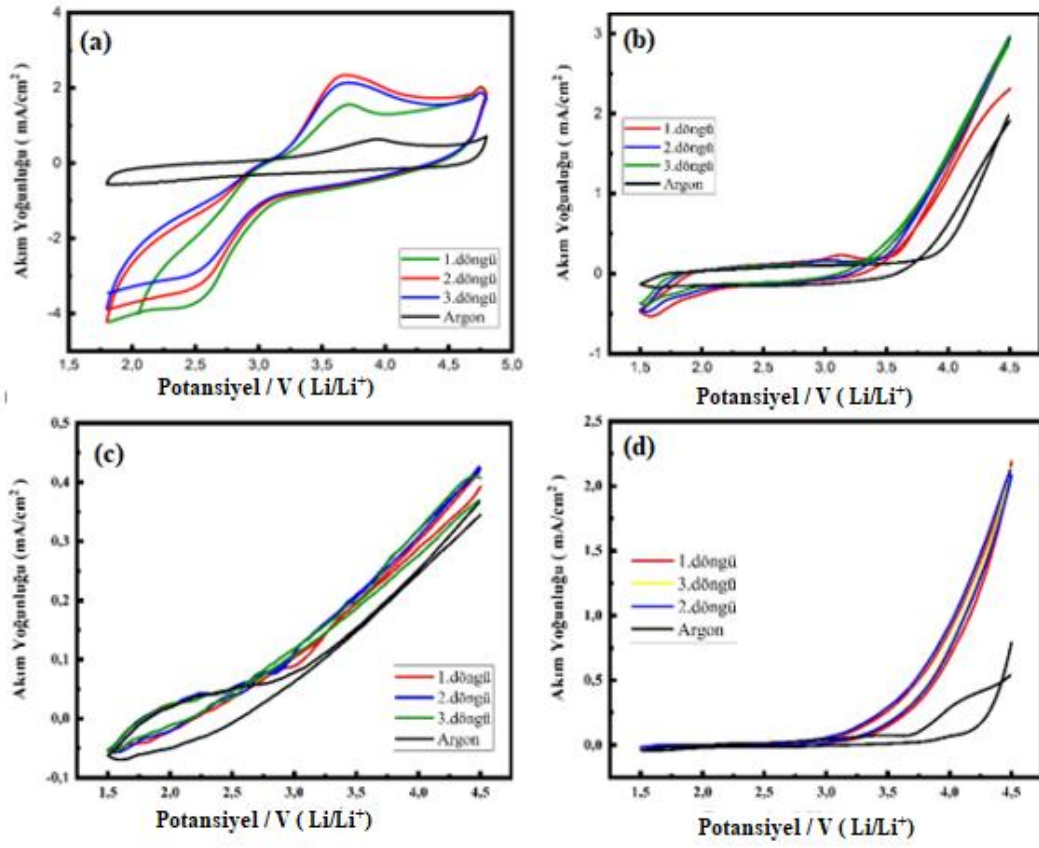
4.2.2. Si-N-GN

Si-N-GN için asetonitril (AN), dimetilsülfoksit (DMSO), propilenkarbonat (PC) ve tetraetilenglikoldimetileter (TEGDME) çözücülerini ile hazırlanmış 1,0 M lityumtetrafluorosülfonimid (LiTFSI) içeren Ar ve O₂ ile doyurulmuş çözeltilerde elde edilmiş CV voltamogramları Şekil 4.12'de 1,0 M lityumhekzafluorofosfat (LiPF₆) içeren çözeltilerde elde edilmiş CV voltamogramları ise Şekil 4.13'de sunulmuştur.



Şekil 4.12. Si-N-GN'nin, 1.0 M LiTFSI içeren (a) AN, (b) DMSO, (c) PC ve (d) TEGDME çözeltilerinde, 10 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları

Şekil 4.12, Si-N-GN'nin çalışılan tüm elektrolit ortamlarında, döngü sayısı ile azalmakla birlikte, tersinir şarj/deşarj profili sergilediğini göstermektedir. Bununla birlikte, AN çözücüsünde (Şekil 4.12(a)) şarj/deşarj pik onset potansiyelleri yaklaşık olarak eşit ve 3,2 V olarak gözlenmiştir. Bu sonuç, yüksek elektrokatalitik aktivite ve Li-hava pilinde şarj/deşarj sırasında düşük aşırı potansiyeline işaret etmektedir. DMSO çözücüsünün ise yine N-GN'nin her iki Li tuzunda da sergilediği gibi (Şekil 4.10(b) ve Şekil 4.11(b)), Si-N-GN'de de yaklaşık 4,5 V'dan sonra hızlı anodik akım artışı ile yükseltgendiği görülmüştür.

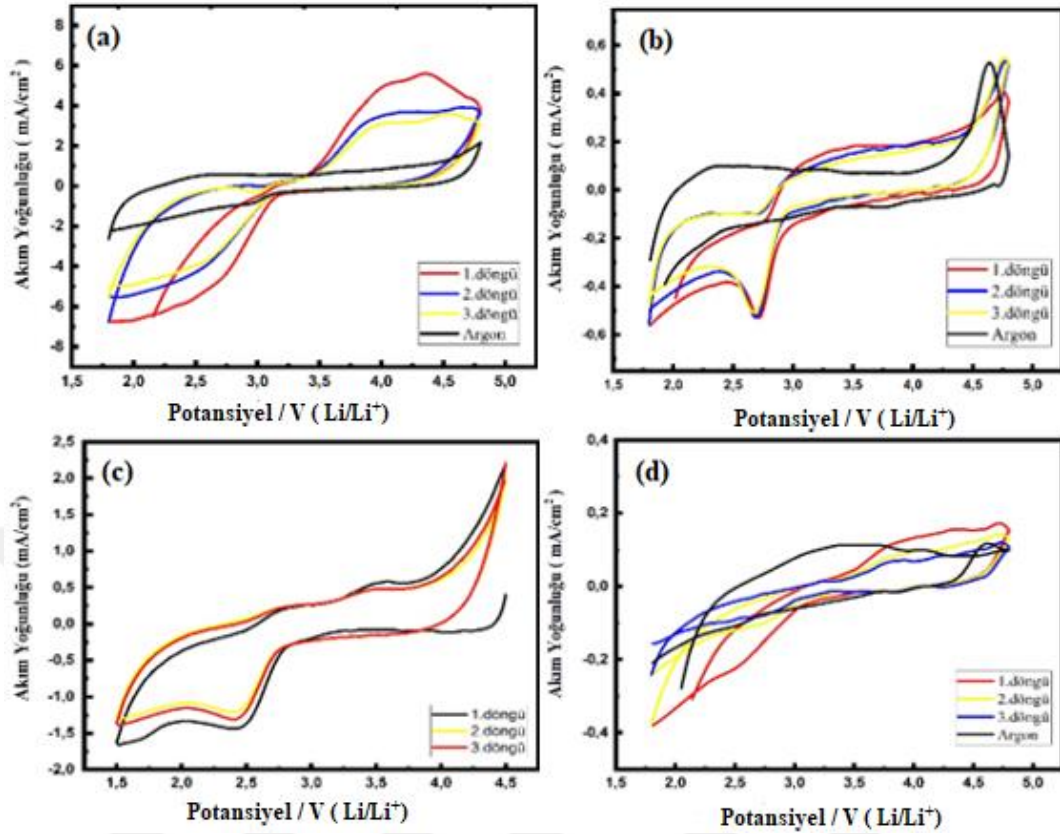


Şekil 4.13. Si-N-GN'nin, 1.0 M LiPF₆ içeren (a) AN, (b) DMSO, (c) PC ve (d) TEGDME çözeltilerinde, 10 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları

Şekil 4.13'ten görülebileceği gibi, Si-N-GN'nin 1.0 M LiPF₆ içeren farklı çözücü ortamlarından sadece AN'de elektrokatalitik ORR ve anodik şarj özelliği gösterdiği, DMSO, PC ve TEGDME çözücülerinin anodik yönde yükseltgendliği görülmüştür.

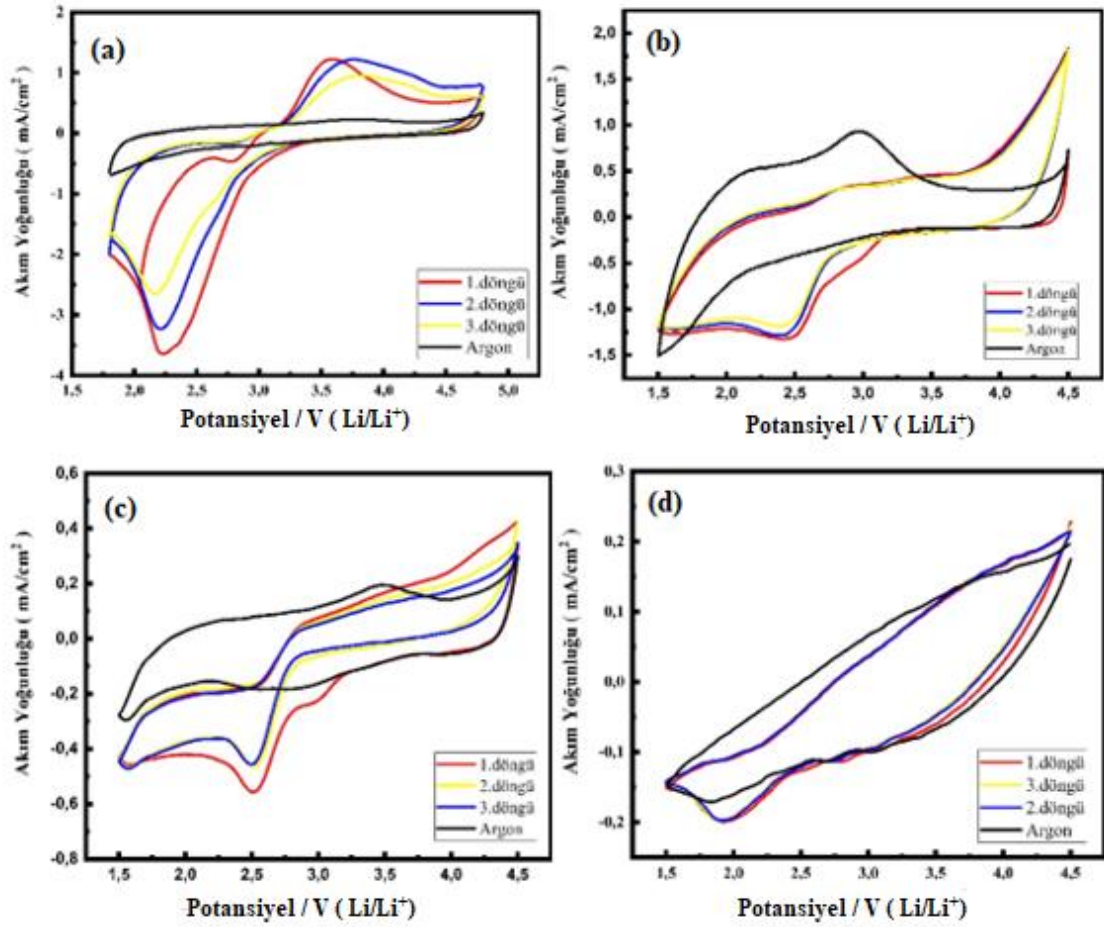
4.2.3. Fe-N-GN

Fe-N-GN için asetonitril (AN), dimetilsülfoksit (DMSO), propilenkarbonat (PC) ve tetraetilenglikoldimetileter (TEGDME) çözücüleri ile hazırlanmış 1.0 M lityumtetraflorosülfonimid (LiTFSI) içeren Ar ve O₂ ile doyurulmuş çözeltilerde elde edilmiş CV voltamogramlar Şekil 4.14'de, 1.0 M lityumhekzaflorofosfat (LiPF₆) içeren çözeltilerde elde edilmiş CV voltamogramları ise Şekil 4.15'de sunulmuştur.



Şekil 4.14. Fe-N-GN'nin, 1.0 M LiTFSI içeren (a) AN, (b) DMSO, (c) PC ve (d) TEGDME çözeltilerinde, 10 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları

Şekil 4.14'de verilen voltamogramların 1. döngüleri esas alındığında, Fe-N-GN'nin 1.0 M LiTFSI içeren bütün çözücü ortamlarında elektrokatalitik ORR aktivitesi, ilk üç döngüde ise AN, DMSO ve PC çözücülerinde göreceli yüksek şarj/deşarj tersinirliği sergilediği görülmektedir. Buna göre, Fe-N-GN'nin 3,0 V-4,0 V (Li/Li⁺) aralığındadeşarj ürünleri olan Li₂O₂ ve Li₂O'nun büyük bir oranda Li⁺ ve O₂ ye yükseltgendığı değerlendirilmektedir. 4,0 V-4,5 V (Li/Li⁺)'dan sonra ise DMSO ve PC çözücülerinin, Ar ortamında elde edilen voltamogramlarla uyumlu olarak, yükseltgendikleri gözlenmiştir.

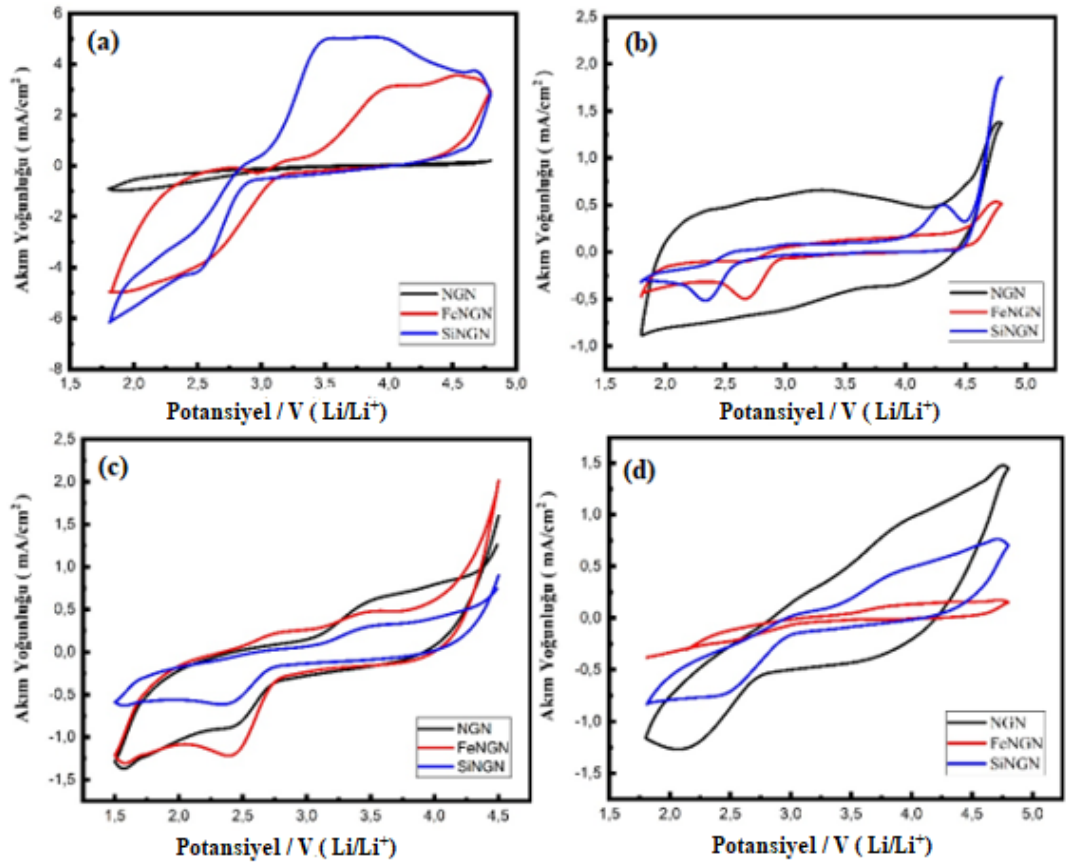


Şekil 4.15. Fe-N-GN'nin, 1.0 M LiPF₆ içeren (a) AN, (b) DMSO, (c) PC ve (d) TEGDME çözeltilerinde, 10 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen CV voltamogramları

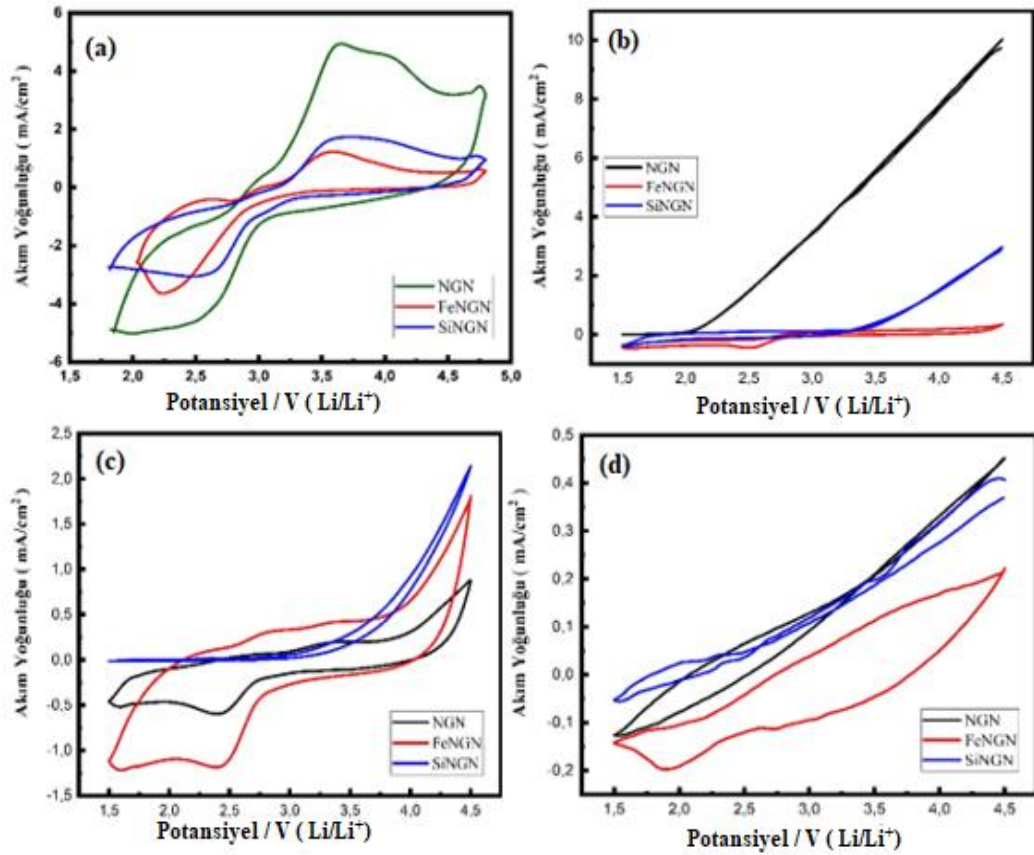
Şekil 4.15'de, Fe-N-GN'nin TEGDME ortamında göreceli zayıf olmakla birlikte, 1,0 M LiPF₆ içeren bütün ortamlarda ORR aktivitesi gösterdiği görülmüştür. Ar ortamında elde edilen voltamogramlar dikkate alındığında ise anodik yönde sadece AN çözeltisinde 3,5 V-3,7 V (Li/Li⁺) piki ile kısmen şarj olduğu, DMSO ve PC çözücülerinin ise deşarj ürünleri ile birlikte yükseltgendikleri sonucuna varılmıştır.

4.2.4. Elektrokatalitik Davranışların Karşılaştırılması

Heteroatom katkılanmış grafen örneklerinin, 1,0 M LiTFSI içeren farklı çözücülerde, 15 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen 3. döngüye ait CV voltamogramları Şekil 4.16'da 1,0 M LiPF₆ içeren farklı çözücülerdeki CV voltamogramları ise Şekil 4.17'de sunulmuştur.



Şekil 4.16. Heteroatom katkılanmış grafen örneklerinin, 1,0 M LiTFSI içeren (a) AN, (b) DMSO, (c) PC ve (d) TEGDME çözeltilerinde, 10 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen 3. döngüye ait CV voltamogramları



Şekil 4.17. Heteroatom katkılanmış grafen örneklerinin, 1,0 M LiPF₆ içeren (a) AN, (b) DMSO, (c) PC ve (d) TEGDME çözeltilerinde, 10 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen 3. döngüye ait CV voltamogramları

Şekil 4.16 ve 4.17 birlikte değerlendirildiğinde heteroatom katkılanmış grafenlerin farklı elektrolit ortamlarda farklı katodik ve anodik karakteristikler sergiledikleri görülmektedir. Bu sonuç, heteroatom katkılanmış grafenlerin Bölüm 4.1’de ayrıntıları ile verilen yüzey morfolojisi ve kimyasal özellikleri ile elektrolitlerin kimyasal yapıları ile ilişkilidir. Buna göre N-GN, ORR’de görev yapan C^{δ+}-N^{δ-}, Si-N-GN, C^{δ+}-N^{δ-} yanında daha az polar olan Si^{δ+}-C^{δ-}, Fe-N-GN ise C^{δ+}-N^{δ-}, Fe-N ve Fe_xO_y gruplarına sahiptir (Bölüm 4.1). Şekil 4.16(a)’da heteroatom katkılanmış grafenlerin AN 1.0 M LiTFSI içeren çözeltilerdeki ORR on-set potansiyellerinin N-GN, Si-N-GN ve F-N-GN sırasında arttığı, Şekil 4.17(a)’da ise 1,0 M LiPF₆’da tam tersine azaldığı görülmüştür. Bu durum, TFSI⁻ anyonundaki negatif yüklü N atomunun, C^{δ+}-N^{δ-} aktif merkezindeki polar C atomlarına adsorplanarak O₂ adsorpsiyonunu engellemesinden kaynaklanmaktadır. PF₆⁻ anyonunda negatif formal yük P atomundadır ve P atomunun adsorpsiyonu 6 adet F atomu tarafından sterik olarak engellenmektedir. TFSI⁻ anyonunun C^{δ+}-N^{δ-} aktif merkezine adsorpsiyonu, Şekil 4.16(b)’de gözlenen DMSO çözünenin yükseltgenmesini >4,5 V’a ötelirken, LiPF₆ çözeltisinde (Şekil 4.17(b)), Şekil 4.16(a)’da gözlenen ORR on-set sırasıyla uyumlu olarak >2,1 V olarak gözlenmiştir. Ayrıca, DMSO çalışma kapsamında kullanılan çözücüler arasında en yüksek donör numarasına sahiptir (29,9 kcal/mol). Böylece, çözeltide Li⁺ iyonları güçlü

bir şekilde koordine olarak Li^+ iyonlarının Lewis asitliğini azalmaktadır. Diğer taraftan, grafene heteroatom katkılanması, grafenlerin yüzey Lewis asit karakterini artırır. Böylece, DMSO tarafından koordine olmuş Li^+ iyonlarının grafenle etkileşimi azalır. Bu durum, heteroatom katkılanmış grafenlerin DMSO çözeltilerindeki düşük performansını açıklamaktadır. Örneklerin TEGDME çözeltilerindeki düşük performansları TEGDME'nin çalışılan çözücüler arasında en düşük donör numarasına sahip (12.0 kcal/mol) olmasıyla açıklanabilir. Li-hava pillerinde deşarj ürünleri olan Li_2O_2 ve LiO_2 'in düşük donör numarasına sahip çözücülerdeki düşük çözünürlüğünden dolayı şarj sırasında yüksek aşırı potansiyele neden olarak performansı azaltmaktadır. AN ve PC'nin donör numaraları sırasıyla 14,1 kcal/mol ve 15,1 kcal/mol dır. Şekil 4.16' verilen sonuçlara göre 1.0 M LiTFSI içeren PC çözeltilerinde, Şekil 4.17' verilen sonuçlara göre ise 1,0 M LiPF_6 içeren AN çözeltilerinde tüm örnekler göreceli yüksek şarj/deşarj performansı sergilemişlerdir.

4.2.5. Li-Hava Pil Çalışmaları

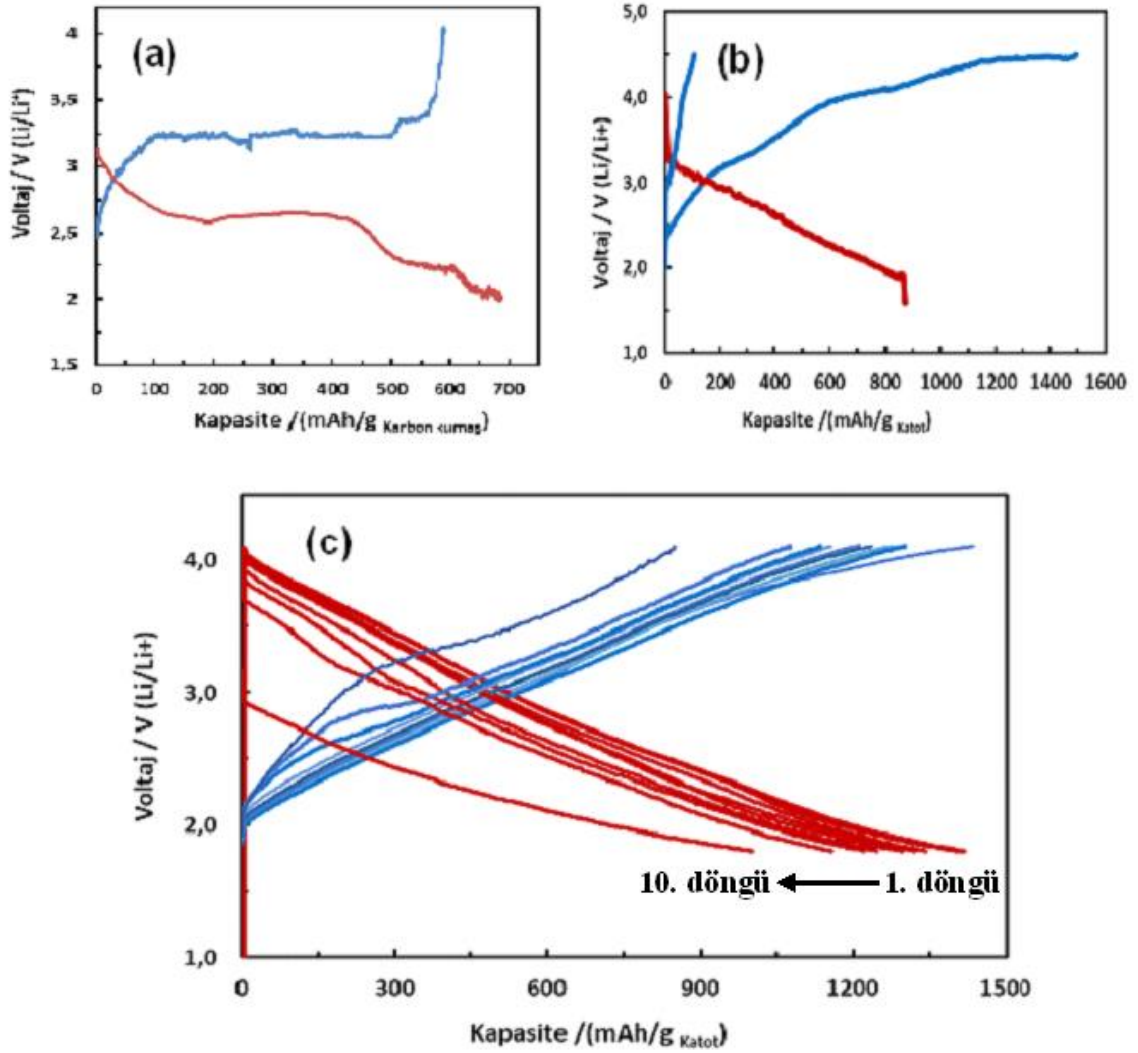
Proje kapsamında sentezlenen heteroatom katkılanmış grafenlerin Li-hava pil performansları Şekil 3.2'de gösterilen Swagelok tipi hücrede belirlenmiştir. Hücrede, belirli çapta dairesel olarak kesilmiş metalik Li folyo anot ve 1,0 M LiPF_6 veya LiTFSI elektrolit olarak kullanılmıştır. Bölüm 3'te verilen yöntemle hazırlanmış heteroatom katkılanmış grafen mürekkep, dairesel olarak kesilmiş karbon kumaş üzerine damlatılarak vakum fırınında 60 °C'de kurutulup hücrede katot olarak kullanılmıştır. Karbon kumaşın başlangıç ve grafen yüklenip kurutulduktan sonraki kütle farkından yüklenen grafen miktarı bulunmuştur. Pil performanslarının belirlenmesinde kullanılan tüm bileşenler ve test sistemi Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Dairesel şekilde kesilmiş karbon kumaş ve heteroatom kaplanmış karbon kumaş (a) Li-hava pilinde soldan sağa doğru, anot, seperatör, katot, paslanmaz çelik akım toplayıcı ve yay'ın dizilimi ve Swagelok tipi hücre bileşenleri (b) 1,0 atm basınçlı saf O_2 ortamı sağlayan cam kabin ve test düzeneğinin gösterimi (c)

Şekil 4.18'de verilen düzenek kullanılarak Bölüm 4.2.4'de varılan sonuçlara göre en iyi sonuçların gözleendiği 1,0 M LiPF_6 veya 1.0 M LiTFSI içeren PC ve AN çözücülerinde N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN'nin Li-hava pil performansları incelenmiştir. Bununla birlikte, AN çözücüsü içeren yarı hücrelerde göreceli tersinir davranışlar gözlenmesine karşın, AN'nin yüksek uçuculuğundan dolayı çalışılan tüm sistemelerde ortalama 1.5 saatlik deşarjdan sonra kapasite gözlenememiştir. Benzer şekilde N-GN için de yine AN ve PC çözücülerinde kapasite gözlenememiştir. Sonuç

olarak tez kapsamında çalışılan sistemler arasında sadece Fe-N-GN ve Si-N-GN için 1,0 M LiTFSI içeren PC çözücüsünde ve 50 mA/g akım yoğunluğunda Li-hava pil kapasiteleri belirlenebilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19. Aktif karbon kumaş (a), Fe-N-GN (b) ve Si-N-GN için 1.0 M LiTFSI içeren PC çözücüsünde ve 50 mA/g akım yoğunluğunda, 2,0 V- 4,0 V (Li/Li⁺) potansiyel aralığında elde edilmiş Li-hava şarj/deşarj grafikleri

Tezin kaynak taraması (Bölüm 2) bölümünde ayrıntılatıyla belirtildiği gibi karbon malzemeler Li-hava pillerinde katot olarak kullanılabilirler. Dolayısıyla, öncelikle bu çalışma kapsamında akım toplayıcı olarak kullanılan karbon kumaşın 1.0 M LiTFSI içeren PC çözücüsünde Li-hava pil kapasitesi belirlenmiş ve sadece ilk şarj/deşarj döngüsüne ait veriler elde edilebilmiştir. Veriler Şekil 4.19(a)'da sunulmuştur. Buna göre, karbon kumaş ilk döngüde 560 mAh/g lık şarj kapasitesinin

ardından deşarjda 790 mAh/g lık kapasite sergilemiş ve katalitik özelliğe sahip olmadığından yalıtkan deşarj ürünlerinin karbon kumaş yüzeyinde birikmesinden dolayı ikinci deşarj gözlenememiştir. Benzer şekilde Fe-N-GN de ilk deşarjda karbon kumaşın kapastesinin üstünde yaklaşık 840 mAh/g kapasite sergilemiş ikinci döngünün şarj işleminde ise şarj kapasitesi 180 mAh/g'a kadar düşmüştür. Çalışılan tüm sistemler arasında sadece Si-N-GN belirtilen koşullarda ilk deşarjda, yarı hücreden elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak, 1480 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiş ve deşarj kapasitesi 10 döngüde belirgin bir şekilde azalarak yaklaşık 900 mAh/g'a düşmüştür.



5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, solvotermal yöntemle ilgili çıkış maddeleri kullanılarak N-GN, Si-N-GN ve Fe-N-GN gibi üç farklı tipte heteroatom katkılanmış grafen üretilmiştir. Sentezlenen ürünlerin morfolojik yapıları SEM ve SEM-EDS ile, yüzey alan ve gözenek boyutu dağılımları ise N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemiyle belirlenmiştir. Buna göre, N-GN'nin sık istiflenmiş grafen tabakalarının birbirine bağlandığı dairesel şekilli düzenli mikro ve mezo gözeneklerden oluştuğu, Si-N-GN'nin ise dağınık haldeki çoklu grafen plakalardan oluşan yapıya sahip olduğu görülmüştür. Fe-N-GN'de ise grafen plakalarının yanında, Fe-C ve Fe-N bağlanma şekillerine sahip grafen ile kapalanmış mikro boyutta Fe_xO_y yapıları gözlemiştir. XRD ve Raman ölçümleri ile grafenden oluşan kristal yapının her üç örnekte de grafitte olduğundan daha geniş plakalar arası boşluklu ve kusurlu grafen plakalarından oluştuğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuç, grafen plakasına heteroatomların katkılanması ile ilişkilendirilmiştir. XPS sonuçlarına göre N-GN'de grafene %5,4 (at.) oranında N atomlarının, Si-N-GN'de %2,5 (at.) N ve %5,5 (at.) Si atomlarının katkılanmış hesaplanmıştır. Fe-N-GN'de ise %2,2 (at.) N ve % 1,8 (at.) Fe bulunmuş ve bu sonuçlar ilgili elementlere ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumdaki bağlanma pikleri ile kanıtlanmıştır.

Sentezlenen heteroatom katkılanmış grafen ürünlerinin Li-hava davranışları, camsı karbon üzerine kaplanmış grafen içeren çalışma elektrotlu yarı hücrelerde, asetonitril (AN), dimetilsülfoksit (DMSO), propilenkarbonat (PC) veya tetraetilenglikoldimetileter (TEGDME) çözücüler ile hazırlanmış, 1.0 M lityumtetraflorosülfonimid (LiTFSI) veya 1.0 M lityumhekzaflorofosfat (LiPF₆) içeren Ar ve O₂ ile doyurulmuş çözeltielerde elde edilmiş CV voltamogramları ile belirlenmiştir. Çalışılan grafen, çözücü ve lityum tuzu kombinasyonları arasında genel olarak DMSO bazlı elektrolitlerde DMSO'nun elektrokatalitik olarak yükseltgendiği, TEGDME elektrolitlerinde ise zayıf elektrokatalitik aktivite olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, heteroatom katkılanmış grafenlerin yüzey morfolojik ve kimyasal özellikleri ile elektrolitlerin kimyasal yapıları ile ilişkilendirilmiştir. Yarı hücre çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre heteroatom katkılanmış grafenlerin Li-hava tam hücrelerdeki performansları incelenmiş ve Si-N-GN için 1.0 M LiTFSI içeren PC çözücüsünde, 50 mA/g akım yoğunluğunda ve 2,0 V- 4,0 V (Li/Li⁺) potansiyel aralığında, 10 döngülük tersinir davranış ve 1480 mAh/g lık ilk deşarj kapasitesi elde edilmiştir.

İlerleyen çalışmalar, şarj/deşarj döngü sayısını artırmak amacıyla elektrolite çözünür redoks araçlarının eklenmesi ve/veya çözücü buharlaşmasını engellemek amacıyla jel elektrolit kullanılması yönünde yoğunlaştırılacak ve böylece üretilen heteroatom katkılanmış grafenlerin Li-hava pil performanslarının artırılmasına çalışılacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Abraham K.M., Jiang Z., 1996. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery. *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1-5.
- Anderman M., 2004. The challenge to fulfill electrical power requirements of advanced vehicles. *J. Power Sources.*, 127, 2-7.
- Bayram, E. and Ayranci, E. 2010. Electrochemically Enhanced Removal of Polycyclic Aromatic Basic Dyes from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon Cloth Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol 48, 1711730.
- Bayram, E., Yilmaz, G., Mukerjee, S., 2016. A solution-based procedure for synthesis of nitrogen doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reactions in acidic and alkaline, *Appl Catal. B: Environmental*, 192, 26-34.
- Beattie S.D., Manolescu D.M. ve Blair S.L., 2009. Silicon–air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 150, A44-A47.
- Bitsche O., ve Gutman G., 2004. Systems for hybrid cars. *J. Power Sources.*, 127, 8-15.
- Bolotin K.I., et al., 2008. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Communication*, 146, 351-355.
- Bruce P.G., Freunberger S.A., Hardwick L.J. ve Tarascon J.M., 2012. Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage. *Nature Mat.*, 11, 19-29.
- C.E. Banks, et al., 2005. Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites, *Chem. Commun.* 7,829e841.
- Cheng H., Scott K., 2010. Carbon-supported manganese oxide nanocatalysts for rechargeable lithium–air batteries. *J. Power Sources*, 195, 1370-1374.
- Christensen J., Albertus P., Sanchez-Carrera R.S., Lohmann T., Kozinsky B., Liedtke R., Ahmed J., Kojic A., 2012. Mechanistic Insights into Rechargeability and Capacity Limitations in Nonaqueous Li-O₂ Batteries. *The Electrochemical Society*, 2, R1-R30.
- Débart A., Peterson A.J., Bao J. ve Bruce P.G., 2008. A Transmission Electron Microscopy Study of the Electrochemical Process of Lithium–Oxygen Cells. *Angew. Chem. Int.*, 47, 4521-4524.
- Débart A., Bao J., Armstrong G. ve Bruce P.G., 2007. An O₂ cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst. *J. Power Sources*, 174, 1177-1182.
- DeGuzman R.N., Shen Y.F., Neth E.J., Suib S.L., O'Young C.L., Levine S., Newsam J.M., 1994. Synthesis and Characterization of Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Having the Hollandite Structure. *Chem. Mater.*, 6, 815-821.
- Deng, D., et al., 2011. Toward N-Doped Graphene via Solvothermal Synthesis, *Chem. Mater.*, 23, 1188–1193.
- Deng, D., et al., 2011. Toward N-Doped Graphene via Solvothermal Synthesis, *Chem. Mater.*, 23, 1188–1193.
- Dobley A., DiCarlo J. ve Abraham K.M., 2004. Power Sources Konferansı Bildiri Kitabı, Anadolu Üniversitesi Basımevi:3935, Ders Kitabı, Eskişehir, 41. Syf.

- Freunberger S.A., Chen Y., Drewett N.E., Hardwick L.J., Barde F., Bruce P.G., 2011. The Lithium–Oxygen Battery with Ether-Based Electrolytes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 8609-8613.
- Fu, X., Jin, J., Liu, Y., Wei, Z., Pan, F., Zhang, J., 2010. Efficient Oxygen Reduction Electrocatalyst Based on Edge-Nitrogen-Rich Graphene Nanoplatelets: Toward a Large-Scale Synthesis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 3930–3936.
- Girishkumar G., Mc Closkey B., Luntz A.C., Swanson S., Wilcke W., 2010. Lithium–Air Battery: Promise and Challenges. *J Phys. Chem. Lett*, 2193-2203.
- Gong, K.P., Du, F., Xia, Z.H., Durstock, M., Dai, L.M., 2009. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction, *Science*, 323, 760-764.
- H.R. Jiang, et al., 2016. First-principles study of nitrogen-, boron-doped graphene and co-doped graphene as the potential catalysts in nonaqueous Li-O₂ batteries, *J. Phys. Chem. C* 120 (12) ,6612e6618.
- Hardwick L. J. ve Bruce P.G., 2012. The pursuit of rechargeable non-aqueous lithium–oxygen battery cathodes. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2012.04.001>
- Hashem A. M. A., Mohamed H. A., Bahloul A., Eid A. E., Julien C. M., 2008. Thermal stabilization of tin- and cobalt-doped manganese dioxide. *Ionics*, 14, 7–14.
- Huang, S.F., Terakura, K., Ozaki, T., Ikeda, T., Boero, M., Oshima, M., Ozaki, J.-i., Miyata, S., 2009. First-principles calculation of the electronic properties of graphene clusters doped with nitrogen and boron: Analysis of catalytic activity for the oxygen reduction reaction, *Phys. Rev. B*, 80, 235410.
- Hummers, W. S.; Offerman, R. E., 1958. Reduction of graphene oxide vial-ascorbic acid. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1339.
- J. Xiao, et al., 2011. Hierarchically porous graphene as a lithium-air battery electrode, *Nano Lett.* 11 (11) ,5071e5078.
- J.H. Kim, et al., 2015. A bi-functional metal-free catalyst composed of dual-doped graphene and mesoporous carbon for rechargeable lithium-oxygen batteries, *J. Mater. Chem.* 3 ,18456e18465.
- Jeon, I.Y., Choi, H.J., Jung, S.M., Seo, J.M., Kim, M.J., Dai, L. and Baek, J.B. 2012. Large-scale production of edge-selectively functionalized graphene nanoplatelets via ball milling and their use as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction *J. Am. Chem. Soc.* 135 1386–1393.
- Jung H-G., Hassoun J., Park J-B., Sun Y-K., Scrosati B., 2012. A Metal-Free, Lithium-Ion Oxygen Battery: A Step Forward to Safety in Lithium-Air Batteries. *Nature Chemistry*, 4, 579-585.
- K. H Yun, Y. Hwang, Y. C Chung, 2015. “Effective catalytic media using graphitic nitrogendoped site in graphene for a non-aqueous Li-O₂ battery: a density functional theory study, *J. Power Sources* 277 ,222e227.
- Kamiya, K., Hashimoto, K. and Nakanishi, S. 2012. Instantaneous one-pot synthesis of Fe-N modified graphene as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in acidic solutions. *ChemComm.* Vol: 48, 10213-10215 ss.

- Karaman, C., Bayram, E., Karaman, O., ve Aktaş, Z. 2020. Preparation of high surface area nitrogen doped graphene for the assessment of morphologic properties and nitrogen content impacts on supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 868, 114197.
- Karden E., Shinn P., Bostock P., Cunningham J., Schoultz E. ve Kok D.,2005. Requirements for future automotive batteries – a snapshot. *J. Power Sources.*, 144, 505-512.
- Kowalczyk I., Read J., Salomon M., 2007. Positive Electrodes of Non-Aqueous Rechargeable Lithium-Oxygen Batteries. *Pure Appl. Chem.*, 79, 851-860.
- Kuboki T., Okuyama T., Ohsaki T., Takami N.,2005. Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte. *Journal of Power Sources*, 146, 766-769.
- Kudin, K.N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A. and Car, R. 2007. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets, *NANO LETTERS* vol. 8, 36-41.
- Kumagai N., Sasaki T., Oshitari S. and Komaba S., 2006. Characterization and lithium insertion characteristics of hollandite-type $Ky (Mn_{1-x}Mx) O_2$ for rechargeable lithium battery electrodes *J. New. Mat. Electrochem. Systems*, 9, 175-180.
- Kumar J., Kumar B.,2009. Development of membranes and a study of their interfaces for rechargeable lithium–air battery. *Journal of Power Sources* 194, 1113-1119.
- L. Yam, et al.,2017. Biomass derived porous nitrogen doped carbon for electrochemical devices, *Green Energy Environ.* 2 ,84e99.
- Lai, L., Potts, J.R., Zhan, D., Wang, L., Poh, C.K., Tang, C., Gong, H., Shen, Z., Lin, J., Ruoff, R.S., 2012.Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction, *Energy Environ. Sci.*, 5, 7936–7942.
- Lee S.J., Kim S.T., Cao R., Choi N.S., Liu M. ve Lee K.T. ve Chao J.,2011. Metal–Air Batteries with High Energy Density: Li–Air versus Zn–Air. *Adv. Energy Mater.* 1, 34-50.
- Lee, K.R., Lee, K.U., Lee, J.W., Ahn, B.T., Woo, S.I., 2012.Electrochemical oxygen reduction on nitrogen doped graphene sheets in acid media, *Electrochem. Commun.*, 1052–1055.
- Li, N., Wang, Z.Y., Zhao, K.K., Shi, Z.J., Gu, Z.N., Xu, S.K., 2010.Large scale synthesis of N doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method, *Carbon* 48, 255-259.
- Li, Y.L., Wang, J.J., Li, X.F., Geng, D.S., Banis, M.N., Li, R.Y., Sun, X.L., 2012. Nitrogen-doped graphene nanosheets as cathode materials with excellent electrocatalytic activity for high capacity lithium-oxygen batteries, *Electrochem. Commun.*, 18, 12–15.
- Lin, Z.Y., Waller, G., Liu, Y., Liu, M.L., Wong, C.P.,2012. Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Pyrolysis of Graphene Oxide and Urea, and its Electrocatalytic Activity toward the Oxygen-Reduction Reaction, *Adv. Energy Mater.*, 2, 884–888.

- Linden D., Reddy T. B Eds. Handbook of Batteries, Third ed., McGraw- Hill, USA, 2001 38.1-38.53 ve 29.1-29.48.
- Littauer E.L. ve Tsai K.C., 1976. Anodic Behavior of Lithium in Aqueous Electrolytes: II. Mechanical Passivation. *J. Electrochem. Soc.*, 123, 771-776.
- Low C.T.J., Walsh F.C., Chakrabarti M.H., Hashim M.A., Hussain M.A., 2013. Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications, *Carbon*, 54, 1-21.
- Lu Y.C., Xu Z., Gasteiger H.A., Chen S., Hamad-Schifferli K. ve Shao-Horn Y., 2010. Platinum–Gold Nanoparticles: A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Lithium–Air Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 35, 12170-12171.
- M.M. Storm, et al., 2015. Reduced graphene oxide for Li-air batteries: the effect of oxidation time and reduction conditions for graphene oxide, *Carbon* 85 ,233e244.
- Maraveedu, S.U., Devulapally, S., Karjule, N., Kurungot, S., 2012. Graphene enriched with pyrrolic coordination of the doped nitrogen as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction, *J. Mater. Chem.*, 22, 23506–23513.
- McCloskey B., Bethune D., Shelby R., Girishkumar G., Luntz A., 2011. Solvents' Critical Role in Nonaqueous Lithium–Oxygen Battery Electrochemistry. *The Journal of Pyhsical Chemistry Letters*, 2, 1161-1166.
- Mirzaeian M. Hall P.J., 2009. Preparation of controlled porosity carbon aerogels for energy storage in rechargeable lithium oxygen batteries. *Electrochem. Acta*, 54, 7444-7451.
- Mirzaeian M. Hall P.J., 2010. Characterizing capacity loss of lithium oxygen batteries by impedance spectroscopy. *J. Power Sources*, 195, 6817-6824.
- Mizuno F., Nakanishi S., Kotani Y., Yokoishi S., Iba H., 2010. Rechargeable Li-Air Batteries with Carbonate-Based Liquid Electrolytes. *Electrochemistry*, 78 403-405.
- Novoselov KS., Geim AK., Morozov SV., Jiang D., Katsnelson MI., Grigorieva IV, et al., 2005. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, 438, 197–200.
- Novoselov KS., Geim AK., Morozov SV., Jiang D., Zhang Y., Dubonos SV., et al., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306, 666–669.
- Novoselov KS., Jiang Z., Zhang Y., Morozov SV., Stormer HL., Zeitler U., et al., 2007. Room-temperature quantum hall effect in graphene, *Science*, 15, 1379-1379.
- Ogasawara T., Debart A., Holzapfe M., Novak P. ve Bruce P.G., 2006. Rechargeable Li₂O₂ Electrode for Lithium Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 1390-1393.
- Padbury R. ve Zhang X., 2011. Lithium–oxygen batteries—Limiting factors that affect performance. *J. Power Sources*, 196, 4436-4444.
- Park C.K., Park S.B., Lee S.Y., Lee H., Jang H., Cho W.I., 2010. Electrochemical Performances of Lithium-air Cell with Carbon Materials. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 31, 3221-3224.

- Peled E., Golodnidsky D., Mazor H., Goor M. ve Avshalomov S.,2011. Parameter analysis of a practical lithium- and sodium-air electric vehicle battery. *J. Power Sources*, 196, 6835-6840.
- Pumera M. 2011. Graphene-based nanomaterials for energy storage. *Energy & Environmental Science*, vol. 4, 668–674.
- Q. Li, et al., 2014.Graphene/graphene tube nanocomposites templated from cage-containing metal-organic frameworks for oxygen reduction in Li-O₂ batteries, *Adv. Mater.* 26 ,1378e1386.
- Qu, L.T., Liu, Y., Baek, J.B., Dai, L.M., 2010.Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells, *ACS Nano*, 4, 1321–1326.
- Quan, B., Yu, S.H., Young, C.D., Jin, A., Park, J.H., Sung, Y.E., Piao, Y., 2014. Single Source Precursor-based Solvothermal Synthesis of Heteroatom-doped Graphene and Its Energy Storage and Conversion Applications, *Nature Sci. Rep.*, 4, 5639; DOI:10.1038/srep05639.
- Rand D.A.J., Woods R. ve Dell R.M., 1998. The affect of battery pack technology and size choices on hybrid electric vehicle performance and fuel economy. *Soc. of Automotive Engineers*, Warrendale, PA.
- Read J., 2002. The Electrochemical Society, find out more characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery.*J. Electrochem. Soc.*, 149(9), A1190-A1195.
- Read J., Mutolo K., Ervin M., Behl W., Wolfenstine J., Driedger A., Foster D., 2003. Oxygen Transport Properties of Organic Electrolytes and Performance of Lithium/Oxygen Battery.*J. Electrochem. Soc.*, 150,10, A1351-A1356.
- S. Agnoli, M. Favaro,2016. “Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications, *J. Mater. Chem.* 4,5002e5025.
- Shao Y., Wang J., Engelhard M., Wang C., Lin Y.,2010. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications, *J. Mater. Chem.*, 20, 743–748.
- Shao Y., Ding F., Xiao J., Zhang J., Xu W., Park S., Zhang J.G., Wang Y. ve Liu J.,2012. A Review of One-dimensional TiO₂ Nanostructured Materials for Environmental and Energy Applications.*Adv. Func. Mater.*, 1-18.doi:10.1021/adfm 201200688.
- Song M.K., Park S., Alamgir F.M., Cho J. ve Liu M.,2011. Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives *Mat.Sci Eng. R*, 72, 203-252.
- Sun B., Wang B., Su D., Xiao L., Ahn H., Wang G., 2012 Graphene nanosheets as cathode catalysts for lithium-air batteries with an enhanced electrochemical performance. *Carbon*, 50, 727-733.
- Thapa A.K. ve Ishihara T. 2011. Mesoporous α -MnO₂/Pd catalyst air electrode for rechargeable lithium–air battery. *J. Power Sources*. 196, 7016-7020.

- Thrower, P., Loader, R.T., 1969. Interstitial atom energies in graphite. *Carbon*, 7, 467–477.
- Xu W., Xiao J., Wang D., Zhang J., Zhang J-G., 2010. The Electrochemical Society, find out more Effects of Nonaqueous Electrolytes on the Performance of Lithium/Air Batteries. 157(2) *J. Electrochem. Soc.*, 157, 2, A219-A224.
- Y. Li, et al., 2012. Nitrogen-doped graphene nanosheets as cathode materials with excellent electrocatalytic activity for high capacity lithium-oxygen batteries, *Electrochem. Commun.* 18, 12e15.
- Y. Xu, W.A. Shelton, 2011. Oxygen reduction by lithium on model carbon and oxidized carbon structures, *J. Electrochem. Soc.* 115, A1177eA1184.
- Yang X.H., He P. ve Xia Y.Y., 2009. Preparation of mesocellular carbon foam and its application for lithium/oxygen battery. *Electrochem. Commun.* 11, 1127-1130.
- Yang, S.Y., Chang, K.H., Huang, Y.L., Lee, Y.F., Tien, H.W., Li, S.M., Lee, Y.H., Liu, C.H., Ma, C.C.M., Hu, C.C., 2012. A powerful approach to fabricate nitrogen-doped graphene sheets with high specific surface area, *Electrochem. Commun.*, 14, 39–42.
- Younesi S.R., Urbonaitė S., Björefors F., Edström K., 2011. Influence of the cathode porosity on the discharge performance of the lithium–oxygen battery. *J. Power Sources*, 196, 9835-9838, (2011).
- Zhang G.J., Wang D., Xu W. Xiao J. ve Williford R.E., 2010. Ambient operation of Li/Air batteries. *J. Power Sources*, 195, 4332-4337.
- Zhang T., Imanishi N., Shimonishi Y., Hirano A., Takeda Y., Yamamoto O. ve Sammens N., 2010. A novel high energy density rechargeable lithium/air battery. *Chem. Commun.*, 46, 1661-1663.
- Zhang, L., Xia, Z., 2011. Mechanisms of Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Graphene for Fuel Cells, *J. Phys. Chem. C*, 115, 11170 – 11176.
- Zhang, M., Dai, L. M., 2012. Carbon nanomaterials as metal-free catalysts in next generation fuel cells *Nano Energy*, 1, 514-517.
- Zheng J.P., Andrei P., Hendrickson M., Plichta E.J., 2011. The Theoretical Energy Densities of Dual-Electrolytes Rechargeable Li-Air and Li-Air Flow Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 158 A43.
- Zheng, Y., Jiao, Y., Jaroniec, M., Yo, Jin, Y., Qiao, S.Z., 2012. Nanostructured Metal-Free Electrochemical Catalysts for Highly Efficient Oxygen Reduction, *Small*, 8, 3550–3566.
- Zhong, F., He, Y., Wang, P., Chen, C., Lin, Y., Wu, Y. and Chen, J. 2019. Self-assembled graphene oxide-graphene hybrids for enhancing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating. *Applied Surface Science*, 488, 801-812.
- Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S., 2003. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Adv. Mater.*, 22, 3906–3924.

ÖZGEÇMİŞ

Aybüke BEYSİ

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2018-2021	Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2011-2016	Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya