

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Li-HAVA BATARYALARI İÇİN rGO/Ru/ α -MnO₂
NANOKOMPOZİT ESNEK KATOTLARIN
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aslıhan ÖNCÜ

Enstitü Anabilim Dalı : **METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Tuğrul ÇETİNKAYA**

Eylül 2020

BEYAN

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

Aslıhan ÖNCÜ

10/09/2020



TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında bana her türlü imkânı sağlayan, çalışma sürecim boyunca bilgi ve tecrübelerini bana aktaran, desteğini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Tuğrul ÇETİNKAYA'ya teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana değerli fikirlerini sunan yol gösteren Prof. Dr. Hatem AKBULUT, Doç. Dr. Mustafa CAN ve Arş. Gör. Abdülkadir KIZILASLAN'a ve deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen proje ve çalışma arkadaşlarım Sara PAKSERESHT, Büşra KORKUSUZ, Mihraç HALEBİ, İbrahim Fatih KEKİK, Mustafa ÇELİK, Selim İLHAN ve Ahmed Waleed Majeed AL OGAİLİ'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışmalarını Araştırma Destek Programları Başkanlığı (ARDEP) tarafından 315M461 numaralı "Elektrokimyasal Enerji Depolamada Yeni Bir Yaklaşım: Çok Hücreli Lityum Hava Akış Pillerinin Geliştirilmesi" projesi kapsamında ve Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı (BİDEB) tarafından 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim. Tez çalışmalarım sırasında üretim, karakterizasyon ve testlerin gerçekleştirildiği Sakarya Araştırma, Geliştirme ve Uygulama Merkezi'ne (SARGEM) teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca beni destekleyen, maddi ve manevi yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen babam Tahir ÖNCÜ'ye, annem Şükriye ÖNCÜ'ye ve abim Ali Kaan ÖNCÜ'ye minnettar olduğumu belirtmek isterim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
SUMMARY	xvi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
PİL TEKNOLOJİSİ VE GELİŞİMİ.....	5
2.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri.....	5
2.2. PİL çeşitleri.....	9
2.2.1. Birincil piller	9
2.2.2. İkincil piller.....	9
2.2.2.1. Kurşun asit piller.....	9
2.2.2.2. Nikel-kadmiyum piller.....	10
2.2.2.3. Nikel metal hidrit piller	11
2.2.2.4. Lityum iyon piller	11
2.2.2.5. Metal -hava pilleri.....	12
BÖLÜM 3.	
LİTYUM HAVA PİLLERİ	16
3.1. Lityum Hava Pilleri ve Özellikleri.....	16

3.2. Lityum Hava Pillerinin Tarihsel Gelişimi.....	16
3.3. Li-Hava Pil Çeşitleri.....	17
3.3.1. Aprotik (susuz) li-hava piller.....	18
3.3.2. Sulu li-hava piller.....	19
3.3.3. Hibrit (aprotik/sulu) li-hava piller.....	19
3.3.4. Katı hal li-hava piller.....	20
3.4. Li-Hava Pillerle İlgili Zorluklar.....	21
3.5. Lityum Hava Pillerinin Çalışma Prensibi.....	22
3.5.1. Aprotik li-hava pillerin reaksiyon kimyası.....	23
3.5.1.1. Deşarj reaksiyonu kimyası.....	23
3.5.1.2. Şarj reaksiyonu kimyası.....	24
3.6. Lityum Hava Pilinin Bileşenleri	26
3.6.1. Anot.....	26
3.6.2. Elektrolit.....	28
3.6.3. Katot.....	32
3.6.3.1. Akım toplayıcı.....	33
3.6.3.2. ORR ve OER katalizörleri.....	33
3.6.3.2.1. Gözenekli karbon malzemeler.....	34
3.6.3.2.2. Değerli metaller.....	35
3.6.3.2.3. Değerli olmayan metaller.....	37
3.6.3.2.4. Geçiş metal oksitleri.....	38

BÖLÜM 4.

GRAFEN.....	40
4.1. Grafen Yapısı ve Özellikleri.....	40
4.2. Grafen Oksit Yapı ve Özellikleri.....	44
4.3. Grafen Arka Planı ve Keşfi.....	45
4.4. Grafen Uygulama Alanları.....	47
4.5. Grafen Sentezi.....	49
4.5.1. Grafit oksitin eksfoliasyonu.....	51

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	54
5.1. Giriş.....	54
5.2. Malzemeler ve Kimyasallar.....	55
5.3. Üretim Yöntemleri.....	56
5.3.1. Grafen oksitin üretimi.....	57
5.3.2. α -MnO ₂ nanotellerin üretimi.....	59
5.3.3. Grafen esaslı kompozit kâğıt elektrotların üretimi.....	60
5.3.3.1. Termal indirgeme ile üretim yöntemleri.....	61
5.3.3.1.1. Grafen esnek kâğıt katot üretimi.....	61
5.3.3.1.2. Grafen/Ru esnek nanokompozit kâğıt katot üretimi.....	61
5.3.3.2. Kimyasal indirgeme ile üretim yöntemleri.....	62
5.3.3.2.1. Grafen kâğıt esnek katot üretimi.....	62
5.3.3.2.2. Grafen/Ru esnek nanokompozit kâğıt katot üretimi.....	62
5.3.3.2.3. Grafen/Ru/ α -MnO ₂ esnek nanokompozit kâğıt katot üretimi.....	63
5.4. Pil Hücresinin Hazırlanması.....	64
5.5. Karakterizasyon Yöntemleri.....	67
5.5.1. Fiziksel karakterizasyon.....	67
5.5.1.1. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve enerji dağılımlı spektrometresi (EDS) analizleri.....	67
5.5.1.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri.....	68
5.5.1.3. X-ışını kırınım (XRD) analizleri.....	69
5.5.1.4. Raman analizleri.....	72
5.5.2. Elektrokimyasal karakterizasyon.....	72
5.5.2.1. Çevrimsel voltametri (CV) analizleri.....	73
5.5.2.2. Galvanostatik şarj/deşarj testleri.....	75
5.5.2.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri.....	76

BÖLÜM 6.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	78
6.1. α -MnO ₂ Nanotellerin Fiziksel Karakterizasyonu.....	78
6.2. Termal İndirgeme Yöntemi Kullanılan Numunelerin Sonuçları.....	80
6.2.1. Grafen kağıt elektrotun karakterizasyonu.....	80
6.2.2. Grafen/Ru kağıt elektrotun karakterizasyonu.....	84
6.3. Kimyasal İndirgeme Kullanılan Numunelerin Sonuçları.....	96

BÖLÜM 7.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	106
7.1. Sonuçlar.....	106
7.2. Öneriler.....	108
KAYNAKLAR.....	109
ÖZGEÇMİŞ.....	132

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

2D	: 2 boyutlu
2 θ	: Saçılım açısı
3D	: 3 boyutlu
C ₆₀	: Fulleren
CDG	: Kimyasal olarak türetilmiş grafen
C _{d1}	: Çift tabaka direnci
CNF	: Karbon nanofiber
CNT	: Karbon nanotüp
COOH	: Karboksil
CV	: Çevrimsel voltametri
CVD	: Kimyasal buhar birikimi
d	: Düzlemler arası mesafe
DMC	: Dimetil karbonat
EC	: Etilen karbonat
EDS	: Enerji dağılımlı spektrometresi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EV	: Elektrikli araç
FESEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
g	: Gram
GDL	: Gaz difüzyon katmanı
GIC	: Grafit interkalasyon bileşiği
GNP	: Grafen nanolevha
GO	: Grafen oksit
Gr	: Grafen
GrO	: Grafit oksit
HGV	: Ağır yük taşıtı

LIB	: Lityum iyon pil
NPMC	: Değerli olmayan metal katalizör
OER	: Oksijen oluşum reaksiyonu
OH	: Hidroksil
ORR	: Oksijen indirgeme reaksiyonu
PAN	: Poliakrilonitril
PC	: Propilen karbonat
PTFE	: Yüksek basınca dayanıklı teflon
R_{ct}	: Elektron transfer direnci
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
SEI	: Katı-elektrolit arayüzü
TEGDME	: Tetraethylene glycol dimethyl ether
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
XRD	: X-ışını kırınımı
Z_w	: Warburg empedansı
η_{hg}	: Şarj aşırı yükü
η_{dis}	: Deşarj aşırı yükü
θ	: Bragg açısı
λ	: Kullanılan X-ışınının dalga boyunu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Gelecekteki dünya fosil yakıt rezervlerinin tahmini.....	6
Şekil 2.2. Teorik enerji yoğunluğuna karşı pratik spesifik enerjinin çeşitli pillere göre mevcut konumu.....	8
Şekil 2.3. Pil dünyasındaki pratik spesifik enerjileri gösteren çubuk grafiği.....	8
Şekil 2.4. Grafit ve LiCoO_2 'nin sırasıyla anot ve katot olarak kullanıldığı tipik bir lityum-iyon pilin şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.5. Farklı tiplerdeki metal hava piller için teorik enerji yoğunlukları.....	13
Şekil 2.6. (a) sulu ve (b) sulu olmayan metal hava pillerinin şematik konfigürasyonu ve çalışma prensibi.....	14
Şekil 3.1. Aprotik Li-hava pillerin şeması.....	18
Şekil 3.2. Sulu Li-hava pillerin şeması.....	19
Şekil 3.3. Hibrit aprotik/sulu Li-hava pillerin şeması.....	20
Şekil 3.4. Katı hal Li-hava pillerin şeması.....	21
Şekil 3.5. Başlıca performans eksikliklerinin şematik diyagramı (a) büyük OER aşırı potansiyeli (b) sınırlı kapasite (c) zayıf çevrim performansı ve (d) Li_2O_2 oksidasyonu, karbon korozyonu, gözenek tıkanması, elektrolit ayrışması, istenmeyen gaz kirlenmesi ve anot kararsızlığı dahil olmak üzere Li- O_2 pilinin önemli sorunları.....	22
Şekil 3.6. Deşarj ve şarj işlemi sırasında Li- O_2 pillerin şematik mekanizması...	23
Şekil 3.7. Li_2O_2 'nin elektrokimyasal ayrışmasının meydana geldiği üç olası reaksiyon bölgesi: a) elektrot/ Li_2O_2 arayüzü, b) Li_2O_2 /elektrolit arayüzü, c) elektrot/elektrolit arayüzü.....	26
Şekil 3.8. Sulu olmayan (aprotik) Li- O_2 pilinin mimarisi olup, anot olarak lityum metal kullanımını varsaymaktadır. Lityum anot üzerinde kendiliğinden oluşan SEI'ler kesik çizgilerle gösterilmiştir.....	27
Şekil 3.9. (a) PC'de 1 M LiPF_6 çözeltisinden ve (b) PC'de 1 M LiPF_6 + 0.05 M	

CsPF ₆ çözeltisinden düz elektrot yüzeyi üzerine simüle edilmiş Li birikimi.....	27
Şekil 3.10. Farklı Li anot yapılarının şemaları.....	28
Şekil 3.11. Li-O ₂ pillerinin iki reaksiyon mekanizması modeli, (A) sulu sistem ve (B) susuz sistem.....	29
Şekil 3.12. Şarj edilebilir bir Li-O ₂ pilinin şematik gösterimi.....	32
Şekil 3.13. 0.04 mA/cm ² elektrotta üçüncü döngüde karbon (siyah, 85 mA/g _{karbon}) ve PtAu/C (kırmızı, 100 mA/g _{karbon}) Li-O ₂ hücre deşarj/şarj profilleri.....	34
Şekil 3.14. (a) 500 mA g ⁻¹ oranında farklı katotların başlangıç deşarj/şarj profilleri; (b) 2.0/4.3V potansiyel aralığında Ru/3D-NrGO katotlu Li-O ₂ pilinin hız performans profili; (c) rGO, NrGO, 3D-NrGO, Ru/NrGO ve Ru/3D NrGO katotlarının oran performans profili ve (d) 1000 mAh·g ⁻¹ kesme kapasitesindeki katotların döngü sayısına ve 200 mA·g ⁻¹ şarj-deşarj oranına bağlı olarak çevrim performansı.	35
Şekil 3.15. RuO ₂ ·0.64H ₂ O-rGO hibrid kullanılan Li-hava hücrelerinin TEM görüntüsü (sol) ve deşarj-şarj döngüleri (sağ)	36
Şekil 3.16. Katot elektrokatalizörleri üzerinde daha önce yayınlanan çalışmalardan tam deşarj kapasitesi ve aşırı potansiyel sonuçları.....	36
Şekil 3.17. Ru-GA ve elektrokimyasal performansı. (a) 13 mm çapında dairesel Ru parçacıkları işlevselleştirilmiş grafen aerogel (Ru-GA) elektrodu (b) 1 mm kalınlığında serbest duran elektrot (c) Ru-GA katotlu bir lityum-oksijen (Li-O ₂) hücresi için pil reaksiyonunun şematik gösterimi (d) Grafen aerogel (GA) ve Ru parçacıkları ile işlevselleştirilmiş GA (Ru-GA) katotlarının 0,1 mA cm ⁻² akım yoğunluğuna sahip lityum-oksijen (Li-O ₂) pillerinin ilk deşarj-şarj voltaj profilleri.....	37
Şekil 3.18. Katalizörlerin etkisini gösteren hava katotlarının yük-deşarj eğrileri: (a) mezopoz α-MnO ₂ , (b) mezopoz α-MnO ₂ /Pd.....	37
Şekil 3.19. Fe/N/C katalizörü üzerinde Li ₂ O ₂ oluşumu ve Fe/N/C kompozitinin MnO ₂ katalizörü ile karşılaştırıldığında deşarj-şarj döngüsü.....	38

Şekil 3.20. (a), (b) Gözenekli LaNiO_3 nanoküp elektrotunun, sırasıyla 1000 mAh g^{-1} ve 500 mAh g^{-1} sınırlı kapasiteye sahip gözenekli LaNiO_3 nanoküp elektrotunun döngüsel performansı; (c) VX-72 karbon elektrodunun 0,08 mA cm^{-2} 'de 500 mAh g^{-1} sınırlı kapasitede çevrim performansı	39
Şekil 4.1. Fullerenler, karbon nanotüpler (CNT'ler) ve grafit (sırasıyla 0D, 1D ve 3D) olarak karbon malzemeler tek katmanlı grafenden (2D) türetilir	41
Şekil 4.2. Altıgen halkalara sıkıca bağlanmış sp^2 hibridize karbon atomlarını gösteren grafitin katmanlı yapısı	41
Şekil 4.3. a) Tek katmanlı grafende armchair (mavi) ve zigzag (kırmızı) kenarların grafik gösterimi b) Grafende gösterilen sp^2 hibridizasyonu	43
Şekil 4.4. (a) Kısmen grafen ve bir grafen iki tabakalı yapı ile kaplanmış 50 μm 'lik bir açıklığın fotoğrafı. Çizgi tarama profili, sarı çizgi boyunca iletilen beyaz ışığın yoğunluğunu göstermektedir. Ekli küçük resim örnek tasarımı göstermektedir. (b) Si substratı üzerinde bir, iki, üç ve dört tabakalı grafen pullarının optik görüntüsü.....	43
Şekil 4.5. Grafen oksidin şematik yapısı.....	44
Şekil 4.6. Modern örnekler (üst; Lerf–Klinowski ve Dekany modelleri) ve önceki örnekler (alt; Nakajima–Matsuo, Hofmann, Ruess ve Scholz–Boehm modelleri) dahil olmak üzere önerilen GO yapısal modellerinin özeti.....	45
Şekil 4.7. (a) Sudaki grafit oksit süspansiyonu (b) 1960'ların başından itibaren ultra-ince grafit pulların TEM görüntüsü (c) Mekanik bölünme ile ince grafit trombositlerin SEM görüntüsü (d) Pt üzerinde büyütülen grafen STM (görüntü boyutu 100 x 100 nm^2).....	46
Şekil 4.8. Grafenin farklı uygulama alanları.....	48
Şekil 4.9. Farklı uygulamalar için grafen özelliklerinin önemi. Burada tik önemini, çarpı göreceli önemsizliği, kare ise özelliğin bazen önemli olduğunu göstermektedir.....	48
Şekil 4.10. "Aşağıdan yukarıya" ve "yukarıdan aşağıya" grafen sentezinin şeması.....	49

Şekil 4.11. Grafen üretim yöntemleri.....	50
Şekil 4.12. GrO yoluyla grafen üretiminde yer alan çeşitli aşamaları gösteren bir akış diyagramı.....	51
Şekil 4.13. Grafit oksitin eksfoliasyonun şeması.....	53
Şekil 5.1. Üretim şeması.....	57
Şekil 5.2. Grafen oksit üretim aşamaları.....	59
Şekil 5.3. Milestone ROTOSYNTH.....	60
Şekil 5.4. Üretilen kağıt formunda katotların görüntüleri.....	61
Şekil 5.5. Grafen/Ru/ α -MnO ₂ katotun üretim şeması.....	64
Şekil 5.6. Hermle Z 216 M marka Soğutmalı Santrifüj.....	64
Şekil 5.7. MBraun marka glove box.....	65
Şekil 5.8. EL-Cell GmbH pil test hücresi ve bileşenleri.....	66
Şekil 5.9. Lityum hava test hücresinin bileşenleri ve montajının şematik gösterimi.....	67
Şekil 5.10. FEI Quanta FEG 450 FESEM analiz cihazı.....	68
Şekil 5.11. Hitachi HT7800 TEM marka Geçirimli Elektron Mikroskobu.....	69
Şekil 5.12. Bragg Yasasının XRD prensibi olarak şematik gösterimi.....	71
Şekil 5.13. Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi.....	71
Şekil 5.14. Kaiser Raman RXN1 markalı Raman spektrum cihazı.....	72
Şekil 5.15. Tersinir bir elektrot tepkimesi için elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	74
Şekil 5.16. Gamry Interface 1000E Potentiostat.....	74
Şekil 5.17. Örnek bir Nyquist eğrisi.....	76
Şekil 6.1. α -MnO ₂ nano tellerin yüzey morfolojisi.....	78
Şekil 6.2. α -MnO ₂ nano tellerin a) XRD analizi, b) Raman spektroskopisi analizi.....	79
Şekil 6.3. Kağıt formunda grafen oksit katotun düşük ve yüksek büyütmelede FESEM resimleri: a,b) yüzey görüntüleri c,d) kesit görüntüleri e) EDS analizi.....	80
Şekil 6.4. Kağıt formunda grafen katotun düşük ve yüksek büyütmelede FESEM resimleri: a,b) yüzey görüntüleri c,d) kesit görüntüleri e) EDS analizi.....	81

Şekil 6.5. Grafen oksit ve çok katmanlı grafene ait XRD paternleri.....	82
Şekil 6.6. Grafen, grafen oksit ve pulcuklu grafitin Raman analizi.....	83
Şekil 6.7. Kağıt formunda grafen oksit/Ru(OH) ₃ kompozit katotların düşük ve yüksek büyütmelede FESEM resimleri: a,b) 1 mg c,d) 3 mg e,f) 5 mg g,h) 8 mg RuCl ₃ katkılı kompozitlerin yüzey görüntüleri.....	84
Şekil 6.8. a) 1 mg b) 3 mg c) 5 mg d) 8 mg RuCl ₃ katkılı kağıt formunda grafen oksit/ Ru(OH) ₃ kompozit katotların EDS analizi.....	85
Şekil 6.9. Kağıt formunda grafen oksit/Ru(OH) ₃ kompozit katotların düşük ve yüksek büyütmelede FESEM resimleri: a,b) 1 mg c,d) 3 mg e,f) 5 mg g,h) 8 mg RuCl ₃ katkılı kompozitlerin kesit görüntüleri.....	86
Şekil 6.10. a) 1 mg b) 3 mg c) 5 mg d) 8 mg RuCl ₃ katkılı kağıt formunda grafen oksit/ Ru(OH) ₃ kompozit katotların map görüntüleri.....	87
Şekil 6.11. Kağıt formunda indirgenmiş grafen oksit/Ru kompozit katotların düşük ve yüksek büyütmelede FESEM resimleri: a,b) 1 mg c,d) 3 mg e,f) 5 mg g,h) 8 mg RuCl ₃ katkılı kompozitlerin yüzey görüntüleri.....	88
Şekil 6.12. a) 1 mg b) 3 mg c) 5 mg d) 8 mg RuCl ₃ katkılı kâğıt formunda indirgenmiş grafen oksit/Ru kompozit katotların EDS analizi.....	89
Şekil 6.13. Kağıt formunda indirgenmiş grafen oksit/Ru kompozit katotların düşük ve yüksek büyütmelede FESEM resimleri: a,b) 1 mg c,d) 3 mg e,f) 5 mg g,h) 8 mg RuCl ₃ katkılı kompozitlerin yüzey görüntüleri.....	90
Şekil 6.14. a) 1 mg b) 3 mg c) 5 mg d) 8 mg RuCl ₃ katkılı kağıt formunda indirgenmiş grafen oksit/Ru kompozit katotların map görüntüleri...	91
Şekil 6.15. a) Grafen Oksit ve 1, 3, 5, 8 mg RuCl ₃ katkılı Grafen oksit/ Ru(OH) ₃ kompozit katotlara ait, b) İndirgenmiş Grafen Oksit ve 1, 3, 5, 8 mg RuCl ₃ katkılı İndirgenmiş Grafen oksit/Ru kompozit katotlara ait XRD paternleri.....	92
Şekil 6.16. a) Grafen Oksit ve 1, 3, 5, 8 mg RuCl ₃ katkılı Grafen oksit/Ru(OH) ₃ kompozit katotların, b) İndirgenmiş Grafen Oksit ve 1, 3, 5, 8 mg RuCl ₃ katkılı İndirgenmiş Grafen oksit/Ru kompozit katotların raman analizi.....	94

Şekil 6.17. a) Farklı Ru katkılarında İndirgenmiş Grafen oksit/Ru kompozit kağıt katotların limitsiz deşarj/şarj eğrileri b) 8 mg RuCl ₃ katkılı İndirgenmiş Grafen oksit/Ru kompozit katotların limitli galvanostatik deşarj/şarj eğrileri.....	95
Şekil 6.18. Yüksek ve düşük büyütmelede FESEM resimleri; a,b) rGO, c,d) rGO/Ru, e,f) rGO/Ru/α-MnO ₂	97
Şekil 6.19. EDS analizi; a) rGO, b) rGO/Ru, c) rGO/Ru/α-MnO ₂	98
Şekil 6.20. Seçilen alandan a) rGO/Ru ve b) rGO/Ru/α-MnO ₂ 'nin EDS-haritalanması; kırmızı, mavi, sarı ve pembe renkler sırasıyla C, O, Mn ve Ru elementlerini göstermektedir.....	98
Şekil 6.21. a,b) rGO, c,d) rGO/Ru, e,f) rGO/Ru/α-MnO ₂ 'nin HRTEM görüntüleri.....	100
Şekil 6.22. α-MnO ₂ , rGO, rGO/Ru ve rGO/ Ru/α-MnO ₂ ; a) XRD paternleri ve b) Raman spektrumları.....	101
Şekil 6.23. a) rGO/Ru ve rGO/Ru/α-MnO ₂ 'nin CV eğrileri, b) rGO, rGO/Ru ve rGO/Ru/α-MnO ₂ 'nin tam deşarj eğrisi, pil testi öncesi, şarj ve deşarj testi sonrası Nyquist eğrileri; c) rGO/Ru ve d) rGO/Ru/α-MnO ₂	102
Şekil 6.24. rGO/Ru 'un yüzey morfolojileri; a) şarj öncesi, b) deşarj sonrası ve rGO/Ru/α-MnO ₂ 'nin yüzey morfolojileri; c) şarj öncesi ve d) deşarj sonrası.....	104
Şekil 6.25. a) rGO, b) rGO/Ru, c) rGO/Ru/α-MnO ₂ şarj-deşarj eğrileri ve d) elektrokimyasal deşarj kapasitesi ile çevrim sayısı grafiği.....	105
Şekil 7.1. Lityum oksijen pil için yakın zamanda bildirilen serbest duran katotların döngü sayısına karşı özgül kapasitesi. Sıkışmamış grafen (NS-rGO), grafen nanoplateller/grafen oksit (GNP/GO), aktif karbon/grafen (AC/G), manganez dioksit/grafen (MnO ₂ /G), Nikel köpük üzerindeki Co ₃ O ₄ (Co ₃ O ₄), karbonlu melamin köpük-grafen-Co/CoO (CMF-G-Co/CoO), grafen/nikel köpük üzerindeki C ₃ N ₄ (G/C ₃ N ₄) ve aerojel rutenyum/grafen (Ru/G) serbest duran elektrotlar.....	107

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Metal oksijen enerji yoğunlukları.....	14
Tablo 4.1. Karbonun bazı allotroplarının fiziksel özellikleri.....	42
Tablo 4.2. Grafit oksitin grafitten sentezlenmesi için yöntemler.....	52
Tablo 5.1. Çalışmada kullanılan malzemeler ve kimyasallar.....	56

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ru, α -MnO₂, lityum hava pili, serbest duran elektrot, elektrokimyasal performans.

Elektronik ağıtlara ve araçlara olan talebin artması verimli çalışabilen ve yüksek kapasite değerlerine sahip pillere olan ilgiyi arttırmıştır. Bu ihtiyacın karşılanması açısından lityum hava pilleri umut verici görülmektedir. Hali hazırda bu amaçla kullanılan ticari pillere alternatif olarak özgül enerji yoğunluğunun çok daha yüksek olması bu pilleri ilgi çekici yapmıştır.

Bu tez çalışmasında termal ve kimyasal indirgeme olmak üzere iki farklı indirgeme yöntemi kullanılarak Grafen, Grafen/Ru esnek serbest durabilen katotlar üretilmiştir. Fiziksel ve kimyasal karakterizasyon sonucunda daha iyi sonuçlar veren indirgeme yöntemi olan kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak Grafen/Rutenyum/ α -MnO₂ (rGO/Ru/ α -MnO₂) hibrit üçlü esnek nanokompozit katotlar, esnek Li-hava pil sistemi için bir bağlayıcı ve iletken karbon katkı maddeleri kullanılmadan üretilmiştir. rGO/Ru/ α -MnO₂ katotlarının elektrokimyasal performansı rGO ve rGO/Ru katotları ile karşılaştırılmıştır. Hava soluyan katotların yüzey morfolojileri, Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Katotların eleman bileşimi, α -MnO₂ ve Ru katalizörlerinin dağılımı sırasıyla enerji dağıtıcı spektrometre (EDS) ve EDS-haritalaması kullanılarak araştırılmıştır. Katotların faz yapıları Raman spektroskopisi ve X-ışını kırınım paternleri (XRD) kullanılarak incelenmiştir. Katotların elektrokimyasal performansları, çevrimsel voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), galvanostatik yük-deşarj ve elektrokimyasal döngü testleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, iyi monte edilmiş α -MnO₂ nanotel destekli ve rutenyum nanopartikül yüklü grafen hibrit nanokompozit elde edilmiştir. Rutenyum ve α -MnO₂ katalizörleri yardımıyla oksijen oluşum reaksiyonunda (OER) başarılı azalma ve oksijen indirgeme reaksiyonunda (ORR) artış gözlemlenmiştir. rGO/Ru/ α -MnO₂'nin daha fazladeşarj ürününü katalize ettiği ve 2225 mAh/g'ye ulaştığı bildirilirken, rGO/Ru sadece 1670 mAh/g tamdeşarj kapasitesi göstermiştir. rGO/Ru/ rGO/Ru/ α -MnO₂, Rutenyum ve α -MnO₂ katalizörlerinin etkisi ile geri dönüşümlü Li₂O₂ oluşum kinetikleri üzerindeki artış nedeniyle 50 çevrime kadar 650 mAh/g kararlıdeşarj kapasitesi sergilemiştir.

DEVELOPMENT OF rGO/Ru/ α -MnO₂ NANOCOMPOSITE FLEXIBLE CATHODES FOR Li-AIR BATTERIES

SUMMARY

Keywords: Ru, α -MnO₂, lithium air cell, free-standing electrode, electrochemical performance.

Increasing demand for electronic devices and tools has triggered an interest in high capacity and efficiently operate batteries. Therefore, lithium-air batteries seem as an alternative promising battery technology in terms of their specific energy density when compared to commercial lithium-ion batteries.

In this thesis, two different reduction methods, thermal and chemical reduction processes utilized to produce Graphene, Graphene/Ru flexible free-standing cathodes. Because the chemical reduction process supplied a better performance compared to the thermal reduction, Graphene/Ruthenium/ α -MnO₂ (rGO/Ru/ α -MnO₂) flexible hybrid nanocomposite cathodes prepared using this process without an addition of binder and conductive carbon. The electrochemical performances of as-produces rGO, rGO/Ru, and rGO/Ru/ α -MnO₂ cathodes performed and the contribution of Ru and α -MnO₂ catalyst were determined. Surface morphologies of the rGO, rGO/Ru, and rGO/Ru/ α -MnO₂ air-breathing cathodes were characterized using FESEM and TEM analysis. The elemental composition of the cathodes and distribution of the α -MnO₂ and Ru catalysts were investigated using EDS and EDS-mapping, respectively. Phase structures of the cathodes were determined using Raman spectroscopy and XRD. Electrochemical performances of the cathodes were carried out using CV, EIS, galvanostatic charge-discharge, and electrochemical cycling tests. As a result, well-assembled α -MnO₂ nanowire supported and ruthenium nanoparticles loaded graphene hybrid nanocomposite was obtained, and a successful reduction on the OER and dramatic increase on the ORR were observed with the help of ruthenium and α -MnO₂ catalysts. It is reported that the rGO/Ru/ α -MnO₂ cathodes showed 2225 mAh/g while rGO/Ru demonstrated only 1670 mAh/g full discharge capacities. On the other hand, rGO/Ru/ α -MnO₂ exhibited 650 mAh/g stable discharge capacity up to 50 cycles due to the increment on the reversible Li₂O₂ formation kinetics with the synergistic effect of Ruthenium and α -MnO₂ catalysts.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Küresel toplumumuz gittikçe daha fazla enerjiye bağımlı hale gelmektedir. Enerji talebimizin önümüzdeki on yılda mevcut gelişme hızı ile iki katına çıkacağı tahmin edilmektedir [1]. Bu artan enerji talebi, insanlarımızı fosil yakıt tüketme çağına itmektedir. Benzin, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar taşıtlar, fabrikalar ve enerji santralleri için en yaygın enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu da atmosferdeki sera gazlarında dramatik bir artışa neden olmaktadır [2-3]. Mevcut tüketim oranında, küresel enerji tükenmesi kaçınılmaz hale gelecektir. Enerji tükenmesinin neden olduğu felaketi önlemek için, yenilenebilir enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç dünya çapında büyük ilgi görmüştür. Yenilenebilir enerjinin etkin bir şekilde kullanılması için yüksek performanslı, düşük maliyetli ve çevre dostu enerji dönüşüm ve depolama sistemlerinin geliştirilmesi önemlidir. Her ne kadar birçok ülkede iç motorlu taşıtlardan elektrikli taşıtlara geçiş önerilmiş ve uygulanmış olsada, büyük ölçekli enerji depolama sisteminin güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi ve nükleer enerji gibi temiz enerji depolanma sistemlerine geçilmesi uzun vadeli bir hedef olmaya devam etmektedir. Lityum-iyon (Li-iyon) piller, yeşil enerji depolama cihazlarından biridir ve son yirmi yılda en gelişmiş alternatif elektrokimyasal güç kaynakları olarak gösterilmiştir. Bununla birlikte, halihazırda kullanılan geleneksel Li-iyon pillerin enerji yoğunluğu, katotların kapasitesi ve ara madde kimyası ile sınırlıdır. Geleneksel Li-iyon piller, teorik enerji yoğunluğundaki bir sınırlama nedeniyle elektrikli araçlar gibi büyük ölçekli uygulamalarda kullanım için tüm gereksinimleri karşılayamaz. Bu nedenle, elektrikli araçlara olan ilgi, uzun kilometrelere ulaşmak için daha yüksek enerji yoğunluklarına sahip pillerin geliştirilmesine dayanmaktadır.

Li-hava piller ve Li-S piller, lityum-iyon pillerin ötesinde, çok daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir [1-3]. Li-hava piller 1970'lerde otomotiv taşımacılığı için olası bir güç kaynağı olarak önerilmiş, son 15 yılda dünya çapında araştırmalar için ilgi

çekmeye başlamıştır [1-5]. Bu ilgi teorik olarak benzine yakın enerji yoğunluğuyla Li-hava pillerinin diğer büyük ölçekli enerji depolama sistemlerine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasındandır [2,3,6-13]. Ancak, Li-O₂ pillerinin ticarileştirilmesi henüz gerçekleşmemiştir. Etkili elektrolitlerin ve hava katotlarının geliştirilmesi, yüksek performanslı Li-O₂ pillerin elde edilmesinde en kritik zorluk olarak görülmektedir.

Hem lityum iyon hem de lityum hava pillerinin pratik enerji ve güç yoğunluğu, çevrim ömrü, maliyeti ve güvenlik özellikleri, kullanılan elektrot malzemelerinin bileşimi, morfolojisi ve mikro yapısı ile belirlenir. Uzun çevrim ömrüne ulaşmak için, elektrot malzemelerinin istenen özellikleri arasında yüksek özgül yük yoğunluğu (birim kütle ve malzemenin hacmi başına mevcut yük), yüksek hücre voltajı (katodun redoks potansiyelleri ile anot malzemeleri arasındaki fark), çevrim sırasında minimum bileşen değişikliği, kristal yapı ve morfoloji ile elektrokimyasal reaksiyonların yüksek tersinirlik özelliği göstermesi bulunur. Yüksek güç yoğunluğu veya akım kapasitesi için, elektrot malzemeleri ayrıca arayüzler arasında hızlı şarj transferini ve reaktanların elektrot reaksiyonları için aktif bölgelere (ve bunlardan uzaktaki ürünler) hızlı bir şekilde taşınmasını kolaylaştırmak için uygun mimariye ve nanoyapıya sahip olmalıdır [14]. Bu nedenle, uygun bileşim, morfoloji, mikroyapı ve mimariye sahip elektrot malzemelerinin tasarımı, mevcut olanlardan çok daha iyi performansa sahip yeni nesil pillerin oluşturulması için hayati öneme sahiptir [15].

Elektrokimyasal cihazlarda araştırılan çeşitli malzemeler arasında, karbon malzemeler bollukları, kararlılıkları ve çevre dostu olmaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Özellikle, asidik veya bazik ortamlarda geniş bir sıcaklık aralığında mükemmel kimyasal kararlılık, karbon malzemelerin elektrokimyasal enerji depolama cihazlarında elektrot malzemesi olarak son derece çekici olmasını sağlar [16]. Fulleren (C₆₀), karbon nanotüp ve grafen gibi birçok mevcut karbon allotropu vardır. Bunlar arasında, iki boyutlu karbon petek kafesin tek bir tabakası olan grafen, 2004 yılında keşfedilen karbon ailesinden biridir [17] ve heyecan verici yeni bir malzeme olarak ortaya çıkmıştır. Grafenin yüksek teorik özgül yüzey alanı (2630 m²/g) [18], esnek yapısı, iyi kimyasal kararlılık ve mükemmel elektrik iletkenliği gibi benzersiz

özellikleri vardır. Bu özellikler grafeni enerji dönüşümü ve depolama uygulamaları için mükemmel bir aday haline getirir.

Bununla birlikte, grafenin inert yapısı, şarj sırasında Li_2O_2 'nin oksidasyonu için aşırı potansiyele neden olur [19]. Bu nedenle araştırmacılar, aşırı yük kapasitelerini arttırmak için değerli metalleri ve metal oksitleri, grafen ve diğer karbon malzemeler üzerine yükleyerek nanokompozit katot mimarileri geliştirmek için çalışmışlardır [20]. ORR ve OER için elektrokatalizörler, Li-O₂ piller için güç yoğunluğunu, çevrim sayısını ve enerji verimliliğini artırmada önemli bir rol oynar [21,22]. Hava katot katalizörleri için geçiş metali oksitler (MnO_x , Co_3O_4), değerli metaller (Ru, Pd, Pt, Au,) ve nanokompozitler (Pt/Au, MnO_2/Pd) gibi çeşitli materyaller bildirilmiştir [11, 23- 26]. OER katalizörleri arasında Ru ve RuO_2 iletkenliği, yüksek kimyasal ve termal kararlılığı, katalitik aktivitesi ve elektrokimyasal redoks özellikleri nedeniyle büyük öneme sahiptir [20,27]. Öte yandan MnO_2 ORR katalizörü olarak, yüksek yüzey alanı ve aktif bölgelerinden dolayı hızlı elektro-kinetik ve mükemmel katalitik aktivite sergiler. Ayrıca daha az toksik yapısı nedeniyle çevre dostudur [28,29]. Bruce ve arkadaşları. α -, β -, γ -, λ - MnO_2 , Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 dahil olmak üzere çeşitli mangan oksit fazlarının katalitik performansını sistematik olarak karşılaştırmıştır ve en etkili katalizörün Li-O₂ piller için α - MnO_2 olduğu sonucuna varmıştır [11]. Bunun başlıca nedeni, daha fazla geri dönüştürülebilir depolamayı ve lityum oksitlerin (Li_xO_y) ve O_2^{2-} ve Li^+ 'nın hızlı difüzyonunu kolaylaştırabilen büyük α - MnO_2 (2x2) tünel yapısından kaynaklanmaktadır [30,31].

Bu tez kapsamında hummer yöntemi kullanılarak Grafen Oksit ve hidrotermal sentezleme yöntemi kullanılarak α - MnO_2 nanoteller üretilmiştir. Grafen oksiti grafene indirgemek için termal ve kimyasal indirgeme yöntemleri kullanılmıştır. Termal indirgeme yöntemi ile Grafen katotu ve 1, 3, 5 ve 8 mg RuCl_3 takviyeli Grafen/Ru kompozit katotlar üretilmiştir. Ru miktarı arttıkça pil kapasitesi ve çevrim ömründe artış olduğu görülmüştür. α - MnO_2 nanotel ve Ru nanoparçacık takviyesi yapılarak Grafen/Ru ve Grafen/ α - MnO_2 /Ru kompozit katotlar kimyasal indirgeme yöntemleri ile üretilmiştir. Termal ve kimyasal indirgeme yöntemi ile üretilen Grafen ve Grafen/Ru katotları karşılaştırıldığında kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak

Üretilen elektrotlar daha yüksek kararlılık ve kapasite değerleri göstermiştir. Sentezlenen tek katalizör (Ru) ve çift katalizör (α -MnO₂ ve Ru) katkılı Grafen esaslı nanokompozit elektrotlar başarılı bir şekilde üretilmiş, üretilmiş kompozit elektrotlar detaylı olarak karakterize edilmiştir. Gerçekleştirilen elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri ile Ru ve α -MnO₂ nin beraber katkılanması ile elektrotların dirençleri belirgin ölçüde azalmış, elektrokimyasal reaksiyon kinetiği artmış, çevrim ömrü ve kapasitesi belirgin bir şekilde geliştirilmiştir. Geliştirilen Grafen/ α -MnO₂/Ru nanokompozit elektrot 50 çevrim boyunca kararlı 650 mAh/g spesifik kapasite göstermiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında uzun çevrim sayıları için elektrot dizaynında grafen tabakaları arasının dahada açılarak oksijen geçişine izin veren mesoporoz bir yapının oluşturulmasının katkı sağlayabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

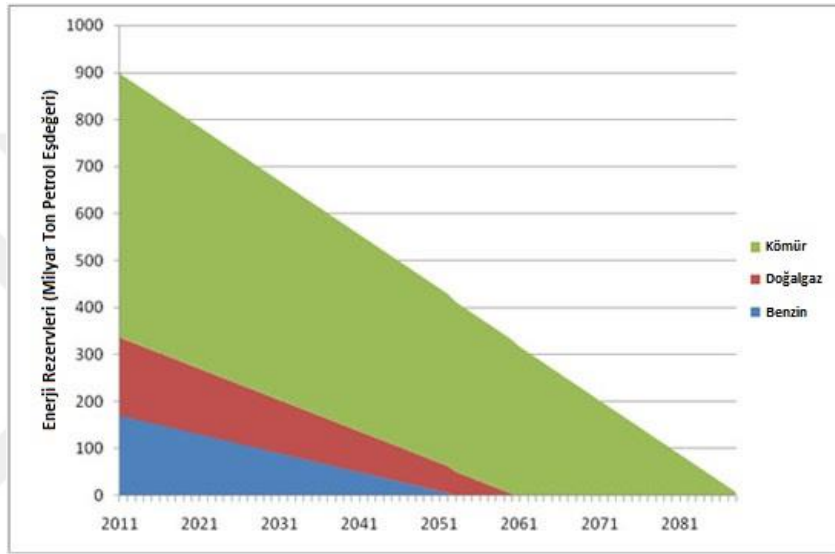
BÖLÜM 2. PİL TEKNOLOJİSİ VE GELİŞİMİ

2.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri

Son on yılda, fosil yakıtların ve elektriğin yoğun kullanımı yaşam standardını önemli ölçüde artırmıştır. Enerji, özellikle elektrik enerjisi, modern bir toplumun çekirdeğidir. Günümüzde, dünyadaki enerji ihtiyacının %70'inden fazlası kömür, petrol ve doğal gaz dahil fosil yakıtlarla karşılanmaktadır. Yüksek enerji tüketimi ve azalan fosil enerji kaynaklarının gelecekte dünya ekonomisi ve ekolojisi üzerinde ciddi bir etkisi olması beklenmektedir. Şekil 2.1.'de gösterildiği gibi, dünya fosil yakıt rezervlerinin tahminine göre gelecekte tükenmesi beklenmektedir. Bu nedenle dünya, daha az CO₂ emisyonu üreten yeşil enerjiye doğru ilerlemektedir. Güç üretimi ile CO₂ emisyonları arasında doğru bir orantı vardır. Yanan hidrokarbon çevreye önemli miktarda CO₂ salmaktadır. Bu nedenle Güneş, rüzgâr, hidroelektrik ve diğer yenilenebilir alternatif enerji kaynakları geliştirilmektedir. Yüksek enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi, artan talepler ve ekstra güç tasarrufu sağlamak için gereklidir.

Genel olarak, elektrokimyasal enerji depolama, kirlilik içermeyen çalışma, yüksek kolombik verimi, uzun ömür, düşük bakım gibi arzu edilen özelliklere sahiptir. Elektrokimyasal enerji depolama ve dönüştürme sistemleri; pilleri, yakıt hücrelerini ve elektrokimyasal kapasitörleri içerir. Enerji depolama ve dönüştürme mekanizmaları farklı olmasına rağmen, bu üç sistemin elektrokimyasal benzerlikleri vardır. Ortak özelliklerden biri, enerji depolama işleminin elektrot/elektrolit arayüzünün faz sınırında gerçekleşmesidir. Piller, yakıt hücreleri ve süperkapasitörlerin tümü, bir elektrolit çözeltisiyle temas eden iki elektrottan oluşur. Pillerde ve yakıt hücrelerinde, anot ve katottaki redoks reaksiyonlar yoluyla kimyasal enerjinin dönüştürülmesi ile elektrik enerjisi üretilir. Redoks indirgeme ve oksidasyon reaksiyonların tersinir bir şekilde gerçekleşmesi anlamına gelir. Bu reaksiyon, harici bir voltaj uygulanarak veya

kimyasal enerjinin serbest bırakılmasıyla ortaya çıkabilir. Elektrokimyasal hücrelerde iki iletken elektrot bulunur (anot ve katot). Anot oksidasyonun meydana geldiği elektrot, katot ise indirgemenin gerçekleştiği elektrot olarak tanımlanır. Anottaki reaksiyonlar genellikle katottan daha düşük elektrot potansiyellerinde gerçekleştiğinden, negatif ve pozitif elektrot (eksi ve artı kutuplar olarak gösterilir) terimleri kullanılır. Daha negatif elektrot anot olarak adlandırılırken, katot daha pozitif olanıdır.

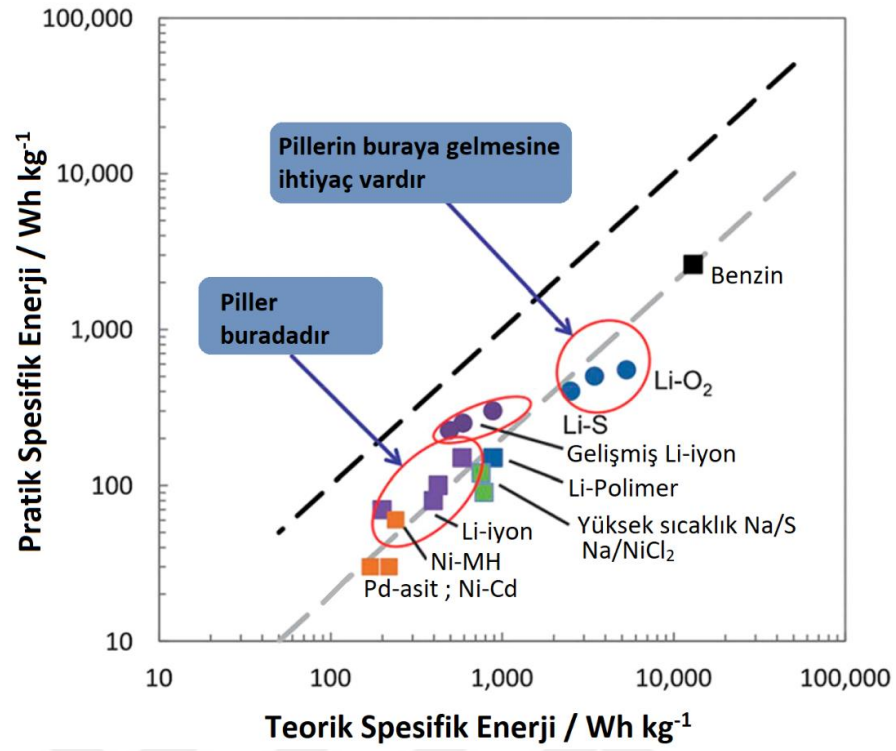


Şekil 2.1. Gelecekteki dünya fosil yakıt rezervlerinin tahmini [32].

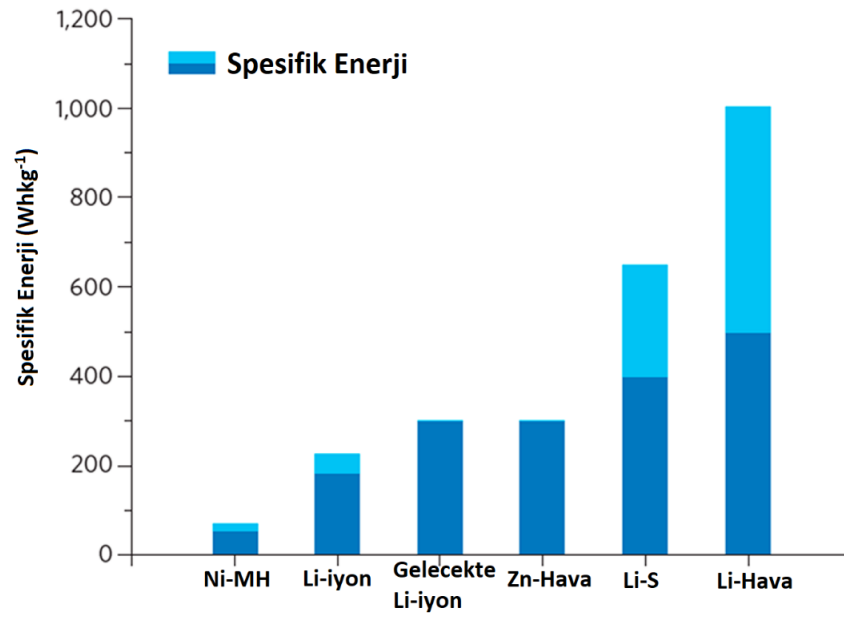
Piller açık ara en fazla uygulama pazarına sahip enerji depolama sistemleridir. Modern elektrokimyanın en etkileyici bilimsel ve uygulamalı başarılarından olan lityum iyon piller (LIB) önceki güç kaynaklarından daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. LIB'ler bilgisayarlara, iletişim cihazlarına ve tüketici elektroniğine güç verirken günlük yaşamımızın her köşesine derinden nüfuz etmiştir [33,34]. LIB'lerin şimdiye kadarki başarılı geçmişine rağmen, öncelikle toplumun ortaya çıkan ihtiyaçlarını karşılayamamalarından dolayı yeteneklerini ve performanslarını geliştirmek için sürekli çalışmalar olmaktadır [35]. Örneğin, 250 Wh kg^{-1} maksimum özgül enerjiye sahip mevcut LIB'ler, geleneksel otomotiv benzinli/içten yanmalı motorların performansına uygun yeterli enerjiye sahip değildir (Şekil 2.2.) [35]. Bu durum elektrokimyasal güç kaynaklarının enerji ve güç yoğunluğunu daha da arttırmaya ve ekolojik ayak izini LIB'lerin sınırlarının ötesine düşürmeye itmektedir. Son

araştırmalara bakılarak, LIB teknolojisi ve kompozisyonundaki diğer ilerlemelerin nihayetinde spesifik enerjisinin $\sim 300 \text{ Wh/kg}^{-1}$ seviyesine çıkartılacağı öngörülmektedir [33-36]. Böyle bir üst sınırla, gelişmiş LIB'ler orta menzili elektrikli araç gereksinimini karşılayabilir. Fakat, uzun sürüş menzili (500 mil) olan tam elektrikli araçların (EV'ler) gerçekleştirilmesi için ve özellikle uzun menzilli küçük araçlar ve ağır yük taşıtları (HGV'ler) için, özgül enerjisi en az 500 Wh kg^{-1} olan yeni elektrokimyasal çiftler ve kimyalar geliştirilmelidir. Buna ek olarak, yer kabuğundaki Li'nin düşük rezervleri (ağırlıkça %0.0017), Na, Mg veya K gibi diğer aktif metallere yararlanarak yenilikçi pil platformlarında kapsamlı araştırmalara neden olmuştur.

Metalik anotlar tarafından sunulan yüksek kapasite, daha hızlı kinetik ve daha yüksek çalışma voltajı penceresine rağmen, pratik uygulanabilirlikleri, dendritik büyüme ve şarj sırasında Li yataklarının yüksek reaktivitesi ile ilgili güvenlik endişeleri tarafından engellenir. Bununla birlikte, son yıllarda katı hal elektrolitleri üzerinde yoğun çalışma, pratik metal şarj edilebilir pillerde aktif metal anotlarının kullanılmasını sağlayabilir [37,38]. Metalik anotların faydalarına dayanarak, katot olarak kükürt ve oksijen seçimi yüksek özgül kapasitelerine dayanır (Li_2O_2 için 1168 mAhg^{-1}). Yine de, bu redoks çiftlerine dayanan pillerin pratik performansı, teorik vaatlerinin önemli ölçüde gerisindedir. Metal-sülfür ve metal-oksijen bataryalar maliyet açısından bakıldığında diğer tüm seçeneklerden daha iyi performans gösterebilir. Bu nedenle literatür çalışmalarında küresel ilgi görmüştür. Bunun nedeni, Şekil 2.3.'de görüldüğü gibi Li-O_2 pillerin 3-5 kat daha yüksek özgül enerjisidir [1,39-41]. Bu pillerin ilerlemesinde anahtar belirleyici etkenler verimlilik, çevrim sayısı ve güvenlik açısından zararlı olan parazitik reaksiyonların üstesinden gelmeye dayanmaktadır [35].



Şekil 2.2. Teorik enerji yoğunluğuna karşı pratik spesifik enerjinin çeşitli pillere göre mevcut konumu [35].



Şekil 2.3. Pil dünyasındaki pratik spesifik enerjileri gösteren çubuk grafiği. Açık mavi kutular belirli enerjilerin aralığını göstermektedir [41].

2.2. Pil Çeşitleri

Pil, depolanan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir hücredir. Genellikle piller birincil piller ve ikincil piller olarak iki sınıf ayrılmaktadır.

2.2.1. Birincil piller

Birincil piller, bir kez deşarj edilen ve atılan, kimyasal reaksiyonları tersine çevrilebilir olmayan pillerdir (tek kullanımlık piller). 1799'da Alessandro Volta, Voltaik pil olarak bilinen ilk pili icat etmiştir. Bunu Daniel hücresi (1836), Grove hücresi (1844), Gravity hücresi (1860), Leclanche hücresi (1866), Çinkokarbon hücresi (1887), Alkalın Zn-MnO₂ hücresi (1955) ve lityum hücresi (1970) takip etmiştir [42-44]. En yaygın olarak kullanılan birincil hücre, 1,5 V açık devre voltajı sunan alkalın Zn-MnO₂ kuru hücresidir. Son zamanlarda, bir lityum anot ve MnO₂ veya diğer geçiş metali oksit/sülfür katotlarına bağlanmış bir organik elektrolit kullanan 3 V lityum hücreleri, yüksek voltajları, daha yüksek enerji yoğunlukları ve daha geniş çalışma sıcaklıkları (-40 °C ila +60 °C)) nedeniyle giderek daha popüler hale gelmektedir.

2.2.2. İkincil piller

İkincil piller, deşarj edilebilir ve daha sonra hücre içindeki akım akışını tersine çevirerek orijinal hallerine geri dönebilen pillerdir (şarj edilebilir piller). Elektrokimyasal hücrelerin gelişimi, bilimsel çalışma ve elektriğin endüstriyel uygulamaları için çok önemlidir. Batarya teknolojisinde büyük elektriksel ilerlemelerin yükselmesine izin veren ardışık gelişmeler olmuştur. Aşağıda bazı ikincil pil çeşitleri kronolojik sıralamaya göre kısaca bahsedilmiştir.

2.2.2.1. Kurşun asit piller

1859'da Fransız fizikçi Gaston Plante tarafından icat edilen kurşun-asit bataryalar, bunun içinden ters akım geçirilerek şarj edilebilen ilk bataryadır [45]. Bir kurşun asit hücresi kurşun anot ve sülfürik aside batırılmış kurşun dioksit katottan oluşur. Her iki

elektrot da kurşun sülfat üretmek için asitle reaksiyona girer, ancak kurşun anottaki reaksiyon elektronları serbest bırakır. Kurşun dioksitteki reaksiyon onları tüketir ve böylece bir akım üretir. Bu kimyasal reaksiyonlar aküden ters akım geçirilerek ters çevrilerek şarj edilebilir.

Çok düşük bir enerji/ağırlık oranına ve düşük bir enerji/hacim oranına sahip olmasına rağmen yüksek dalgalanma akımları sağlama yetenekleri, hücrelerin nispeten büyük bir güç/ağırlık oranını koruduğu anlamına gelir. Bu özellikler düşük maliyetleriyle birlikte otomobil marş motorlarının gerektirdiği yüksek akımı sağlamak için motorlu taşıtlarda kullanım için cazip hale getirir. Ayrıca çok düşük iç dirence sahiptir, yani birden fazla devreye güç vermek için tek bir pil kullanılabilir. Kurşun-asit pil bugün hala ağırlığın büyük bir faktör olmadığı otomobillerde ve diğer uygulamalarda kullanılmaktadır. Temel ilke 1859'dan beri değişmemiştir. Ancak 1970'lerde, bir sıvı yerine (genellikle "jel hücresi" olarak bilinir) jel elektrolit kullanan ve bataryanın farklı pozisyonlarda arıza veya sızıntı olmadan kullanılmasına izin veren bir versiyonu geliştirilmiştir. Kurşun-asit hücresi ilk ikincil hücredir.

2.2.2.2. Nikel-kadmiyum piller

1899 yılında Waldmar Jungner adlı bir İsveçli bilim adamı tarafından bir potasyum hidroksit çözeltisinde nikel ve kadmiyum elektrotları olan şarj edilebilir pil olan Nikel-Kadmiyum pil icat edilmiştir ve alkalın elektrolit kullanan ilk pildir [46]. Ni-Cd batarya, kurşun-asit bataryalardan önemli ölçüde daha iyi enerji yoğunluğuna sahiptir, ancak çok daha pahalıdır. Ni-Cd piller, şarj/deşarj döngüsü sayısı bakımından kurşun/asit piller gibi diğer şarj edilebilir pillere göre daha uzun ömürlüdür. Nikel kadmiyum pilin kapasitesi çok yüksekdeşarj akımlarından önemli ölçüde etkilenmez. 50°C'ye kadar yüksekdeşarj oranlarında bile nikel-kadmiyum pil nominal kapasitesini neredeyse hemen hemen sağlamaktadır. Bu pil zehirli bir malzeme olan kadmiyum içerdiği nedeniyle her zaman geri dönüştürülmeli veya uygun şekilde atılmalıdır. Ni-Cd pil bellek etkisinden müzdariptir.

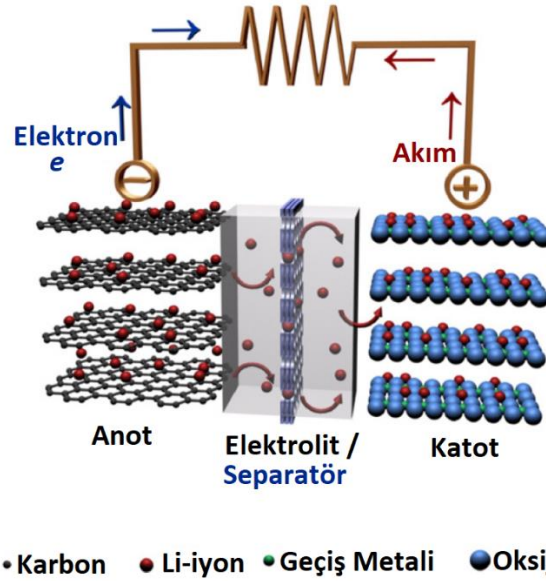
2.2.2.3. Nikel metal hidrit piller

Nikel metal hidrit pil, nikel-kadmiyum hücresine benzer tür şarj edilebilir pildir. Ni-MH pil, negatif elektrot için kadmiyum yerine hidrojen emici bir alaşım kullanır. Ni-Cd hücrelerinde olduğu gibi, pozitif elektrot nikel oksihidroksittir (NiOOH) [47]. Bir Ni-MH pil, eşdeğer boyutta bir nikel-kadmiyum pil kapasitesinin iki ila üç katına sahip olabilir. Nikel Metal Hidrit piller, Ni-Cd için kadmiyumsuz bir alternatiftir. Bellek etkisinden Ni-Cd'den daha az etkilenirler ve bu nedenle daha az bakım gerektirir. Ancak çok yüksek veya düşük oda sıcaklıklarında problemleri vardır. Daha az tehlikeli malzemeler kullansalar bile (yani ağır metal içermezler), henüz tam olarak geri dönüştürülemezler. Ni-Cd ve Ni-MH arasındaki bir diğer temel fark, Ni-MH pilin Ni-Cd'den daha yüksek enerji yoğunluğu sunmasıdır.

2.2.2.4. Lityum iyon piller

Lityum-iyon (Li-iyon) hücreler, taşınabilir elektronik cihazlar için artık en yaygın kullanılan ikincil pil sistemleridir [48]. Lityum, en düşük yoğunluğa sahip metaldir ve en büyük elektrokimyasal potansiyele ve enerji-ağırlık oranına sahiptir, bu nedenle teoride pil yapmak için ideal bir malzeme olacaktır. Hem anot hem de katot için lityum interkalasyon/alaşım bileşiklerinin kullanımı, sadece çevrim ömrünü değil, aynı zamanda güvenlik ve hız kapasitesi gibi diğer arzu edilen pil özelliklerini de başarıyla arttırmıştır. Deşarj sırasında, lityum iyonları negatif elektrottan pozitif elektroda, elektronlar harici bir devreden negatif elektrottan pozitif elektroda elektrik enerjisi üreterek kendiliğinden hareket eder (Şekil 2.4.).

Nikel-kadmiyum ve nikel-metal hidrit gibi geleneksel sulu şarj edilebilir hücrelerle karşılaştırıldığında, Li-iyon hücreler diğer pil tiplerinden daha yüksek enerji yoğunluğuna, daha yüksek çalışma voltajlarına, daha düşük kendi kendine deşarj ve daha düşük bakım gereksinimlerine sahiptir. Bu özellikler Li-iyon hücreleri mevcut en yüksek performanslı ikincil pil kimyası haline getirmiştir.



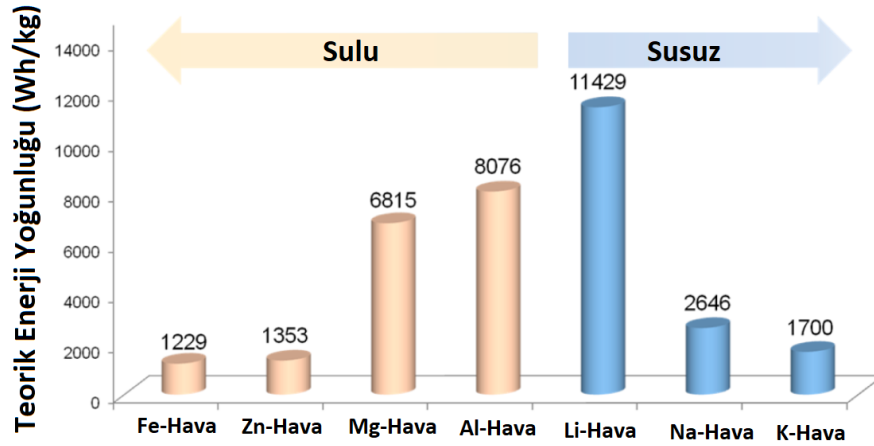
Şekil 2.4. Grafit ve LiCoO₂'nin sırasıyla anot ve katot olarak kullanıldığı tipik bir lityum-iyon pilin şematik gösterimi [49].

Lityum iyon piller (LIB'ler) Sony tarafından 1990'larda ilk ticarileştirilmelerinden bu yana günlük yaşamımızda çeşitli uygulamalarda (ör. Akıllı telefon, dizüstü bilgisayar ve elektrikli araçlar (EV'ler)) kullanılmaktadır. [50,51] Ancak, mevcut LIB teknolojileri hala sınırlı Li kaynakları, güvenlik, yetersiz enerji yoğunluğu ($\sim 250 \text{ Wh kg}^{-1}$) ve yüksek maliyet gibi birçok engelle karşı karşıyadır [52]. Özellikle, LIB'lerin düşük enerji yoğunluğu mevcut EV'lerin sürüş aralığının uzatılmasını önlemiştir. Son yıllarda bile, EV'lerin tahmini sürüş mesafesi 1 kWh LIB için $\sim 5\text{-}8 \text{ km}$ 'dir [53].

2.2.2.5. Metal -hava pilleri

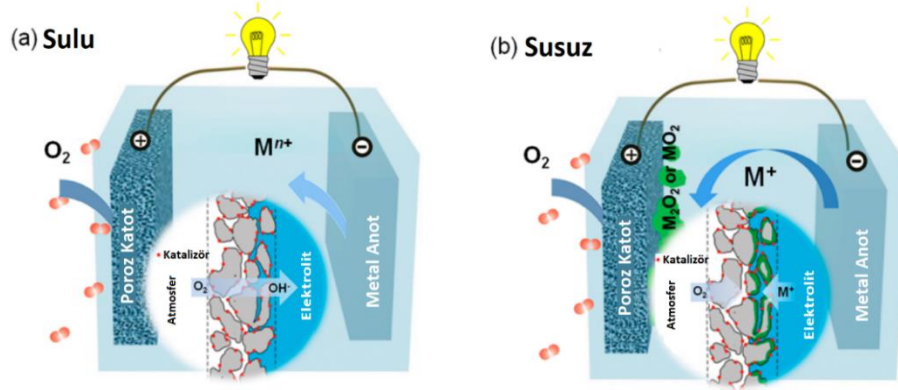
Metal-hava piller son teknoloji LIB'lere kıyasla daha yüksek bir özgül enerji vaat etmektedir [54,55]. Bu nedenle, çeşitli potansiyel adaylar arasında bataryanın kapasitesinin nasıl geliştirileceğine dair araştırmalar, metal hava pilleri (oksijen veya hava hammaddesinde çalışanlar da dahil olmak üzere) üzerine yoğunlaşmıştır. Bir metal anot ile bir oksijen hava elektrotunun eşleştirilmesiyle oluşan metal hava piller, hem geleneksel pillerin hem de yakıt hücrelerinin tasarım özelliklerini bir araya getirir. Bugüne kadar, anot olarak alkali metaller (Li, Na ve K), alkalın toprak metali (Mg) ve birinci sıra geçiş metalleri (Fe, Zn) veya Al kullanan birkaç metal-hava pili rapor edilmiştir. Metal-hava pillerinin teorik enerji yoğunlukları Şekil 2.5.'da gösterilmiştir.

Elektrolit, kullanılan anodun yapısına bağılı olarak sulu veya susuz olabilir. Hava soluyan katot genellikle çevredeki havadan sürekli oksijen beslemesine izin veren açık gözenekli bir mimariye sahiptir. Lityum iyon pillere kıyasla yaklaşık 3–30 kat daha büyük teorik enerji yoğunluğuna sahiptirler.



Şekil 2.5. Farklı tiplerdeki metal hava piller için teorik enerji yoğunlukları [56].

Metal-hava piller, kompakt ve potansiyel olarak daha ucuz olan pillerdir. Farklı metal türlerine ve reaksiyon mekanizmalarına dayanan çeşitli metal hava pilleri mevcuttur. Temel olarak, metal-hava pilleri elektrolitlerine göre iki tipte sınıflandırılabilir (Şekil 2.6.). Birincisi, neme duyarlı olmayan sulu bir elektrolit kullanan hücre sistemleridir. Diğeri, aprotik çözücülere sahip bir elektrolit kullanan suya duyarlı sistemlerdir [8]. Bazı metaller sulu elektrolitten önemli ölçüde etkilenir, ancak diğeri etkilenmez. Cd, Al, kalsiyum (Ca), demir (Fe) ve Zn gibi metaller sulu bir elektrolitik sistem için en uygun olanlardır. Çeşitli metal hava pillerinin karşılaştırması Tablo 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.6. (a) sulu ve (b) sulu olmayan metal hava pillerinin şematik konfigurasyonu ve çalışma prensibi. Ekler, gözenekli hava katodunda meydana gelen oksijen indirgenme reaksiyonunu gösterir [56].

Metal-hava pillerle ilgili araştırmalar, lityum iyon pillerden çok daha önce başlamıştır. İlk birincil çinko hava pili 1878 yılında [57] Maiche tarafından tasarlanmış ve ticari ürünleri 1932'de pazara girmeye başlamıştır. [58] Daha sonra, 1960'larda sulu demir-hava [59], alüminyum-hava [60,61] ve magnezyum-hava [62] pilleri geliştirilmiştir. Sulu muadilleri arasında, alüminyum-hava pili, yüksek resmi enerji yoğunluğu (2800 Wh kg^{-1}) nedeniyle elektrikli araçlar (EV'ler) için güç kaynağı olarak çekici bir aday olarak kabul edilmiştir. Özellikle, 2016 yılında, 100 kg ağırlığındaki bir Al-hava pili Alcoa ve Phinergy Co. Ltd. tarafından üretilmiş ve 1000 milden daha uzun bir süre havada araç çalıştırabileceği gösterilmiştir [60].

Tablo 2.1. Metal oksijen enerji yoğunlukları [63].

Metal Oksijen	Hücre Voltajı (Volt)	Enerji Yoğunluğu (ağırlık bazında) (Wh/kg)	Enerji Yoğunluğu (hacim bazında) (Wh/L)
CaO	3.11	2972	9960
MgO	3.03	4032	14400
Li₂O₂	2.98	3487	8050
Li₂O	2.93	5252	10600
Al₂O₃	2.75	4332	17300
Na₂O	1.97	1703	3870
ZnO	1.68	1109	6220

Sulu elektrolit çözeltisine dayalı konfigurasyonlar 1900'lerin başından beri araştırılmaktadır [64]. Al-hava pili dahil olmak üzere sulu metal-hava hücrelerinin

çoğu birincil hücreler olarak işlev görür ve yalnızca kullanılan metal anotlar ve elektrolit çözeltisi değiştirilerek mekanik olarak yüklenebilir. Su varlığında metalik anotların korozyonu, yüksek kendi kendine deşarj oranı, yavaş deşarj kinetiği ve kısa raf ömrü, bu sistemleri elektrikli araçlar gibi zorlu uygulamalar için uygun hale getirmemektedir. Diğer yandan, sulu olmayan metal hava sistemleri nispeten yenidir [65] ve son derece yüksek teorik kapasiteye sahip yeniden şarj edilebilirlik sunar. 1996'da Abraham ve ark. [66], Na-O₂ [67] ve K-O₂ [68] piller gibi diğer benzer sistemlerin geliştirilmesine yol açan araştırmacılar için tamamen yeni bir alan açan ilk şarj edilebilir susuz lityum-O₂ pili bildirmiştir. Bunlar arasında, Li-O₂ pil en çekici olanıdır. Çünkü resmi özgül enerjisi ~3500 Wh/kg (deşarjda Li₂O₂ oluşumuna dayanarak) enerji olan en yüksek çalışma voltajını (~2,96 V) sunmaktadır. Li-iyon pillerini aşan enerji depolama ihtiyacı ve Li-hava pillerinin bunu sağlayabilme olasılığı, araştırmacıların ilgisini çekerek bu konuda araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur.

BÖLÜM 3. LİTYUM HAVA PİLLERİ

3.1. Lityum Hava Pilleri ve Özellikleri

Geleneksel Li-iyon bataryadaki interkalasyon kimyasından farklı olarak, yeni Li-O₂ bataryasının çalışması, deşarj ürünü Li₂O₂'nin gözenekli katot malzemesi üzerinde tersinir oluşumuna/ayrışmasına dayanır. Bu, katottaki ağır geçiş metallerinden kaçınmayı ve bunun yerine karbon gibi daha hafif elementlerin kullanılmasını mümkün kılar. Bu da toplam pil ağırlığını önemli ölçüde azaltır. Destek malzemeleri ve elektrolit dikkate alınmadan teorik olarak Li-O₂ pilinin enerji yoğunluğu, oksijenin hesaplamaya dahil edilip edilmediğine bağlı olarak 3800-11700 Wh/kg'dır [69] Li-hava pilinin öngörülen elde edilebilir veya teorik enerji yoğunluğu, otomotiv uygulamaları için benzininkine yaklaşmaktadır. Bu durum elektrikli araçlar ve birçok taşınabilir elektronik cihaz için çok çekici bir güç seçeneği haline gelmesini sağlamıştır [70]. Bu fikir makul olmakla birlikte, bu potansiyeli gerçekleştirmek amacıyla geri dönüşümlü ve etkili bir O₂ solunum elektrodu üretmek için çok sayıda bilimsel ve teknik zorluğun üstesinden gelinmesi gerekmektedir.

3.2. Lityum Hava Pillerinin Tarihsel Gelişimi

1996'da Abraham, Li anot [66], organik emdirilmiş poliakrilonitril elektrolit ve bir karbon elektrot içeren ilk şarj edilebilir Li-O₂ pilini bildirmiştir. On yıl sonra Bruce grubu, lityum anotlu, sulu olmayan bir Li-O₂ pili, elektrolit olarak propilen karbonatta 1 M LiPF₆ ve katot katalizörü olarak α -MnO₂ nanotellerini tanıtmıştır [11]. Yeni malzemeler, 2.75 V'luk bir deşarj voltajında 730 mAh/g (karbon, bağlayıcı ve elektrot kütlesi dahil) kapasite sağlamıştır. Son on yıldır, birçok grup Li-O₂ pili üzerinde yeni katalizörlü malzemeler [71, 72], yeni mimariler [73, 74] ve geliştirilmiş performans [4,73-79] çalışmalarını raporlamıştır. 3.1 V'ta Li₂O₂'ye deşarj olan bir lityum oksijen

pilinin, lityum iyon pilinden önemli ölçüde daha yüksek olan 3623 Wh/kg [5] özgül enerjisi vardır. Bununla birlikte Li-O₂ pilinin geliştirilmesinde birçok zorluk vardır [5].

Li-O₂ pilin basit yapısı ve geniş özel kapasitesi, dünya çapında büyük ilgi görmüştür. Malzeme teknolojisindeki yeni gelişmeler Li-O₂ pillerle ilgili araştırma çabalarının önünü açmıştır [80]. Birçok araştırma grubu, çoğunlukla organik elektrolitler kullanarak kolombik verimlerini ve çevrim ömürlerini artırmak için gelişmiş katalizörler ve katot altlıkları geliştirmektedir. Çoğu katot malzemesi gözenekli karbon, grafen ve karbon nanotüpleri (CNT'ler) [75,81] veya karbon nanofiberleri(CNF'ler) [81, 82] metal oksitler (MnO₂ [11, 83], Co₃O₄ [26, 84]), değerli metaller [85] ve diğer malzemeler [86,87] gibi katalizörlerini içerir.

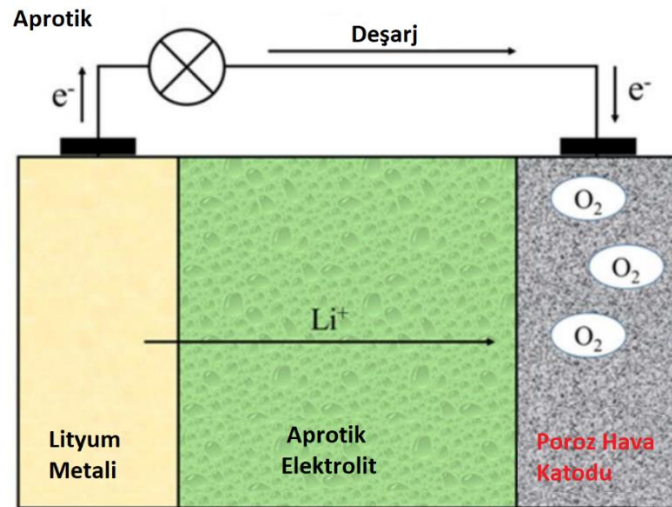
Pil performansını etkileyen bir diğer faktör elektrolittir. Elektrolitin çözünürlüğü, difüzyon katsayıları ve kısmi O₂ basıncı, pil verimliliğini önemli ölçüde artırabilir [88, 89]. Elektrolitler üzerine gerçekleştirilen araştırmalar deşarj ürününün Li₂O₂/Li₂O olduğu katotta bu oksitlerin oluşumunun elektrolit tipi ve deşarj akım oranının bir fonksiyonu olduğunu göstermiştir. [6] Li₂O deşarj ürününün 2,0 V'un altındaki bir voltajda (Li/Li⁺ ile) elde edilebileceği literatürde tartışılmıştır. Deşarj voltajını 2.0 V'un üzerine çıkararak Li₂O oluşumunun gerçekleşmesi beklenir. 2.9 V'luk bir voltajda Li₂O₂ oluşumu gösterilmiştir. 2009 yılında IBM, Li-O₂ pillerle çalışan elektrikli araçlar geliştirmek için bir proje başlatmıştır. Hava pillerinin karmaşık yapısı nedeniyle pil performansını artırmak için daha fazla konuya odaklanılmaktadır [8].

3.3. Li-Hava Pil Çeşitleri

Li-O₂ pillerinde çeşitli tipte elektrolitler kullanılmıştır. Elektrolit tipine bağlı olarak, Li-O₂ pilleri aprotik, sulu, hibrit ve katı hal Li-O₂ pilleri gibi çeşitli türlere ayrılabilir [90-92]. Konfigürasyon açısından, Li metal, lityum kaynağını sağlamak için bir anot olarak kullanılır ve katot desteklerinde meydana gelen oksijen indirgenmesi için açık bir sistem gereklidir. Bu dört tip Li-O₂ pilin de kendine özgü avantajları ve önemli teknik zorlukları vardır.

3.3.1. Aprotik (susuz) li-hava pilleri

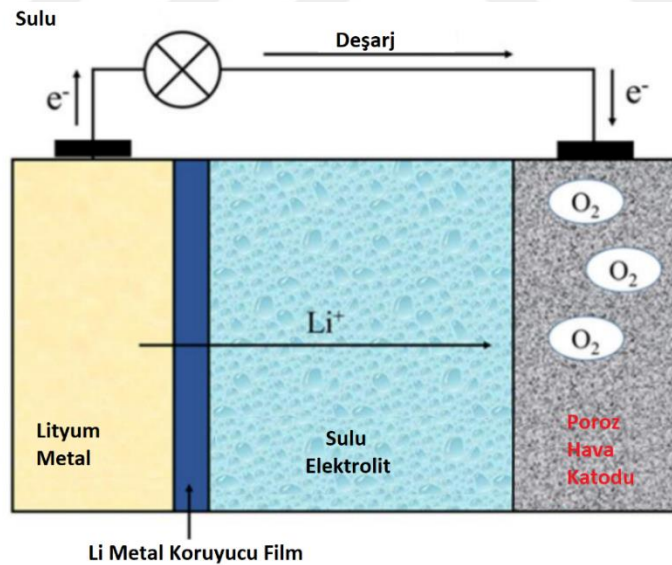
Aprotik Li-hava pilleri ilk olarak 1996 yılında Abraham ve Jang tarafından bildirilmiştir [66]. Aprotik Li-hava pili bir lityum metal anot, katalizörlü bir gaz difüzyon katodu ve aprotik bir elektrolitten oluşur (Şekil 3.1.) [8,83,93-96]. Aprotik Li-hava pillerdeki ilk bildirilen elektrolit, etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC) içerisinde çözündürülmüş LiPF_6 ile jel tipi bir poliakrilonitril (PAN) polimer elektrolitidir. Bu tip elektrolitin lityum metali ile temas halinde stabil olduğu ve oda sıcaklığında $\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ iletkenlik sergilediği bildirilmektedir [66]. Diğer aprotik elektrolitler, lityum tuzlarını (LiPF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ve LiSO_3CF_3) çözebilen karbonatlar, eterler ve esterler dahil olmak üzere çeşitli organik çözücülerden yapılabilir. Gaz difüzyon katodu genellikle nanoboyutlu asil metal veya geçiş metali oksit katalizörü olan yüksek yüzey alanlı bir karbon malzemeden yapılır. [4,79,83, 97-99] Anot ve elektrolit arasında (geleneksel Li-iyon pillerdeki elektrolit ve anotlar arasında oluşan katı elektrolit membranı gibi) kendiliğinden bir bariyerin oluşması, lityum metalini elektrolit ve oksijen ile daha fazla reaksiyona karşı koruyabilir. Özellikle, galvanostatik deşarj gerilimi platosu ile şarj gerilimi platosu arasındaki gerilim boşluğu, karbon elektrotunda $0.01\text{-}0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ çok düşük akım yoğunluğunda bile genellikle $1.3\text{-}1.8 \text{ V}$ arasındadır. Katot yüzeyinde üretilen Li_2O_2 genellikle aprotik elektrolitte çözünmez, bu da katot yüzeyinin tıkanmaya eğilimli olmasını sağlar ve pilin bozulmasına neden olur.



Şekil 3.1. Aprotik Li-hava pillerin şeması [5].

3.3.2. Sulu li-hava piller

Sulu Li-hava pili bir lityum metal anot, katalizörlü bir gaz difüzyon katodu ve sulu bir elektrolitten oluşur (Şekil 3.2.) [100]. Sulu elektrolit, farklı lityum tuzlarının suda çözünmesiyle hazırlanır. Deşarj ürünü LiOH suda çözünür olduğu için, bu tip Li-O₂ pil tıkanma sorununu önler. Aprotik Li-hava pillerle karşılaştırıldığında, sulu Li-hava piller daha yüksek deşarj voltaj platosuna sahiptir. Bununla birlikte, lityum ve su arasındaki reaksiyon, lityum metal anot ile sulu elektrolit arasında katı bir elektrolit arayüzü gerektiren sulu Li-O₂ pilleri yapar. En yaygın olarak kullanılan katı elektrolit arayüzü olarak, lityum iletken seramik, oda sıcaklığında düşük iletkenliğinin (10^{-3} S cm⁻¹) sorun yaratmaktadır. Sulu Li-hava pillerle ilgili bir başka sorun, oksijen ve lityum anot arasındaki doğrudan reaksiyon nedeniyle yüksek kendi kendine deşarj oranıdır. Kendiliğinden deşarj oranının seramik LATP kullanımı ile verimli bir şekilde azaltılabileceği bildirilmektedir. Ancak bu tür lityum iletken seramiğin stabilitesi hala alkalın elektrolitte sorgulanabilir.

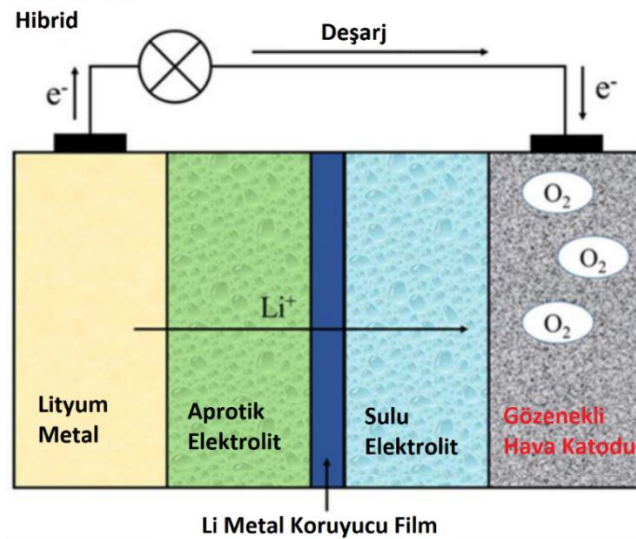


Şekil 3.2. Sulu Li-hava pillerin şeması [5].

3.3.3. Hibrit (aprotik/sulu) li-hava piller

Hem aprotik hem de sulu Li-hava pillerin avantajlarını birleştirmek için hibrid Li-hava piller tasarlanmış ve üretilmiştir (Şekil 3.3.). Hibrit aprotik/sulu Li-hava batarya üç

kısımdan oluşur. Bunlar sulu kısım, aprotik kısım ve lityum iletken bir membrandır. Spesifik olarak, lityum anot aprotik tarafa yerleştirilirken katot sulu tarafa yerleştirilir. Aprotik taraf ve sulu taraf arasında, iki elektroliti ayıran membran olarak lityum iletken bir seramik kullanılır [101-103]. NASICON ailesi (örneğin, $A = Al, Sc$ ve $M = Ti$ veya Ge ile $Li_{1-x}A_xM_{2-x}(PO_4)_3$) katı elektrolit seramik kullanımı olarak incelenmiştir. Alkalın elektrolit ve büyük bir elektrokimyasal pencere ile iyi bir uyumluluğa sahip olmalarına rağmen, Li^+ iyon iletkenlikleri büyük ölçekli enerji depolama uygulamaları için uygun olamayacak kadar düşüktür. Ayrıca, hem Ti hem de Ge , metalik Li ile azaltılabilir, bu da seramik membran ile lityum metal anot arasında bir ara polimer tabakası gerektirir. Katı polimer elektrolitin, Li metal anoduna karşı reaktif olan daha hızlı bir H_2O geçişi pahasına daha yüksek bir iletkenlik sağlayabileceği de bildirilmektedir [102-104].

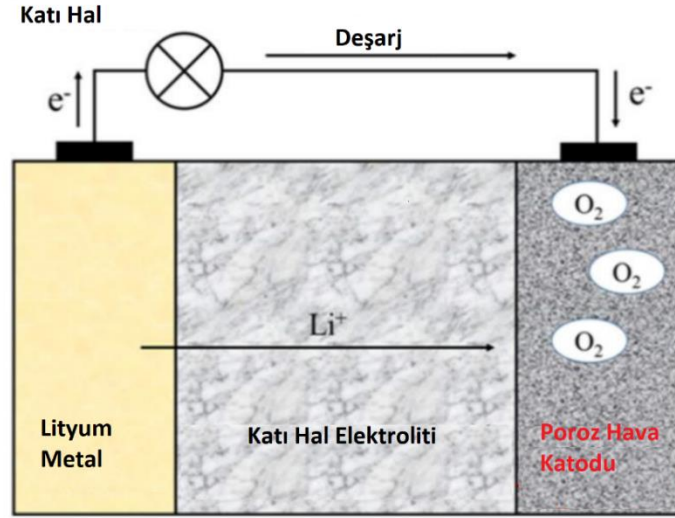


Şekil 3.3. Hibrit aprotik/sulu Li-hava pillerin şeması [5].

3.3.4. Katı hal li-hava piller

Güvenlik sorunu için katı hal Li-hava piller tasarlanmış ve üretilmiştir. Katı Li-hava pili lityum anot, katalizörlü gaz difüzyon katodu ve seramik elektrolit membrandan oluşur (Şekil 3.4.). Anot ve katot, polimer-seramik kompozitlerle ayrılır. Aradaki membran anotta yük transferini artırır ve katodu elektrolite elektrokimyasal olarak bağlar [105-107]. Bu polimer-seramik kompozitler ayrıca genel empedansı önemli

ölçüde azaltabilir. Katı hal Li-hava pillerin ana dezavantajı, şu anda kullanılan lityum seramik iletkenlerin düşük iyonik iletkenliğinden kaynaklanmaktadır [107].



Şekil 3.4. Katı hal Li-hava pillerin şeması [5].

3.4. Li-Hava Pillerle İlgili Zorluklar

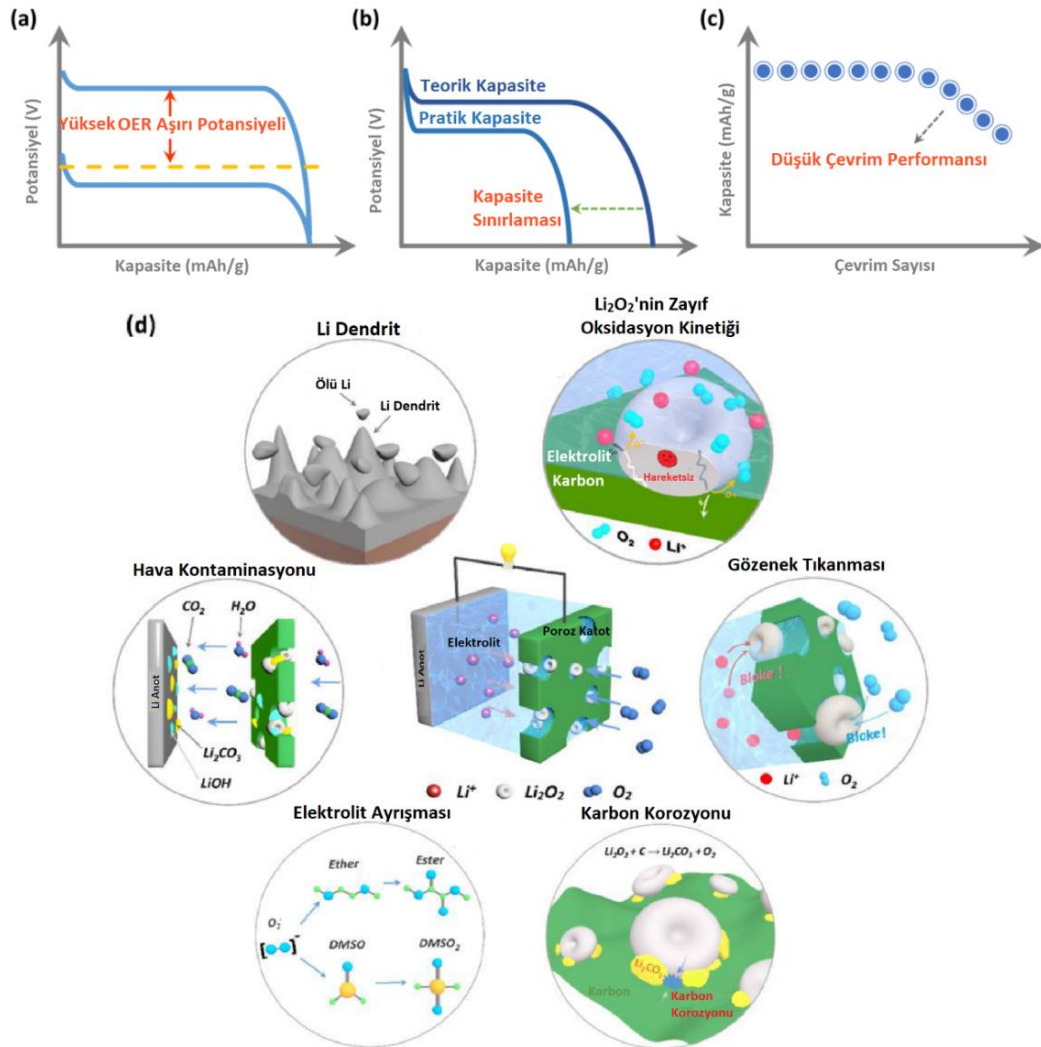
Li-O₂ pil, yüksek özgül enerjisi ve basit yapısı nedeniyle büyük uygulama potansiyeli gösterse de, ortaya çıkan bir enerji depolama sistemi olarak, ticarileştirilmesi hala aşağıdaki üç önemli performans eksikliğiyle (Şekil 3.5. a-c) engellenmektedir:

- Yüksek ORR ve OER aşırı potansiyeli
- Sınırlı kapasite (teorik kapasite ile karşılaştırıldığında)
- Çevrim sırasında kapasite azalması

Li-O₂ pilin bu üç kusuru hem hücre bileşenlerinin içsel özellikleri hem de dış çevresel etkiler dahil olmak üzere birçok faktörden kaynaklanmaktadır (Şekil 3.5. d):

- Li₂O₂'nin zayıf elektrokimyasal oksidasyon kinetiği
- Elektrot korozyonu
- Elektrolit ayrışması
- Gözenek tıkanması
- İstenmeyen gaz kontaminasyonu

- Anot kararsızlığı



Şekil 3.5. Başlıca performans eksikliklerinin şematik diyagramı (a) büyük OER aşırı potansiyeli (b) sınırlı kapasite (c) zayıf çevrim performansı ve (d) Li₂O₂ oksidasyonu, karbon korozyonu, gözenek tıkanması, elektrolit ayrışması, istenmeyen gaz kirlenmesi ve anot kararsızlığı dahil olmak üzere Li-O₂ pilinin önemli sorunları [108].

3.5. Lityum Hava Pillerinin Çalışma Prensibi

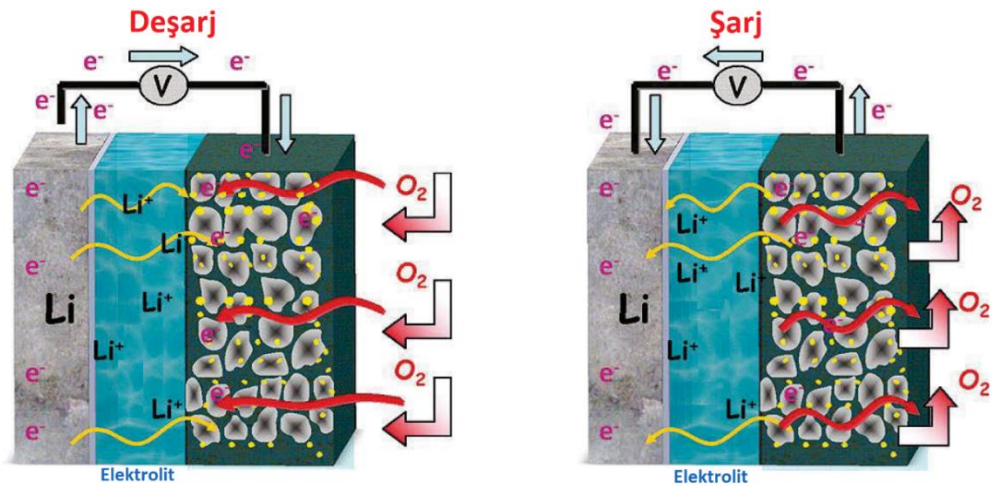
Tipik bir Li-O₂ pili, anot olarak kullanılan bir lityum folyo, anot ile katot arasında lityum iyon yolları sağlayan elektrolit ve sisteme hava akışını sağlayan bir hava elektrotundan oluşur. Deşarj işlemi sırasında, katot üzerinde oksijen tüketilir ve deşarj ürünleri oluştururken elektrolitteki Li⁺ iyonları lityum anot ile doldurulabilir.

Reaksiyon, şarj işlemi sırasında tersine çevrilebilir. Tüm süreç Şekil 3.6.'da gösterilmektedir.

Sulu olmayan bir organik (veya aprotik) elektrolitte, elektrokimyasal reaksiyonlar:



Sulu bir elektrolitte, elektrokimyasal reaksiyon ve karşılık gelen hücre voltajı, hava elektrot bölmesindeki sulu elektrolitin pH'ına aşağıdaki gibi bağlıdır:



Şekil 3.6. Deşarj ve şarj işlemi sırasında Li-O₂ pillerin şematik mekanizması [70].

3.5.1. Aprotik li-hava pillerin reaksiyon kimyası

3.5.1.1. Deşarj reaksiyonu kimyası

Li₂O₂'nin elektrokimyasal üretimine dayanan ideal deşarj reaksiyonu kimyası, ortam havasındaki çözünmüş oksijenin, aprotik elektrolitteki lityum iyonları ile ilk aşamada LiO₂ ve sonraki aşamada Li₂O₂ üretmek için reaksiyona girdiği söylenebilir [1,5,109].

Deşarj sırasında O_2 indirgendiği için, buna oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) denir.



Li_2O_2 , aprotik Li-hava pillerinin teorik olarak mümkün olan diğer deşarj ürünü olmasına rağmen, uygulamada 2.0 V kesme voltajının üzerinde gözlemlenen tek kararlı deşarj ürünüdür. Tipik bir prosedürde, deşarjın başlangıcında elektrot üzerinde oksijen indirgenir (3.5) ve art arda elektrolit içindeki lityum iyonları ile birleşerek metastabil LiO_2 ara maddesini oluşturur (3.6). LiO_2 daha sonra iki farklı reaksiyon yolundan geçebilir: biri Li_2O_2 üretmek ve O_2 'yi serbest bırakmak için serbest bırakılmış LiO_2 'nin kimyasal orantısızlığıdır (3.7); Diğer, Li_2O_2 üretmek için ilave bir lityum iyon ve elektron ile adsorbe edilmiş LiO_2^* 'nin sürekli elektrokimyasal olarak indirgenmesidir (3.8). Özellikle, her bir adımın kinetiği ve ara maddelerin stabilitesi çevre koşullarından büyük ölçüde etkilenerek, spesifik kapasite, gidiş-dönüş verimliliği ve hız kapasitesi gibi farklı elektrokimyasal özelliklere yol açar. Li-hava pillerin deşarj reaksiyonunun sadece Li ve O elementi içermesi çok basit görünmektedir. Ancak, mekanizma farklı reaksiyon ara maddelerinin oluşumundan önemli ölçüde etkilenmektedir. Ayrıca, bu yüksek oksidatif ara ürünler, elektrot malzemeleri, elektrolitler ve atmosferik kirleticiler de dahil olmak üzere hücre bileşenleri ile yan reaksiyonları indükleyebilir ve bu da aprotik Li hava pillerinin elektrokimyasal performansının bozulmasına yol açar. Bu nedenle, çeşitli ara maddelerin reaktivitesinin düzenlenmesi gelecekteki araştırmalara konu olmaktadır.

3.5.1.2. Şarj reaksiyonu kimyası

Li_2O_2 'nin elektrokimyasal ayrışmasına dayanan ideal şarj reaksiyon kimyası, oksijeni serbest bırakmak için deşarj reaksiyonlarının işlemini tersine çevirmelidir. Şarj

sırasında harici bir voltaj Li_2O_2 'yi O_2 'ye oksitlediğinden, buna oksijen evrim reaksiyonu (OER) denir.

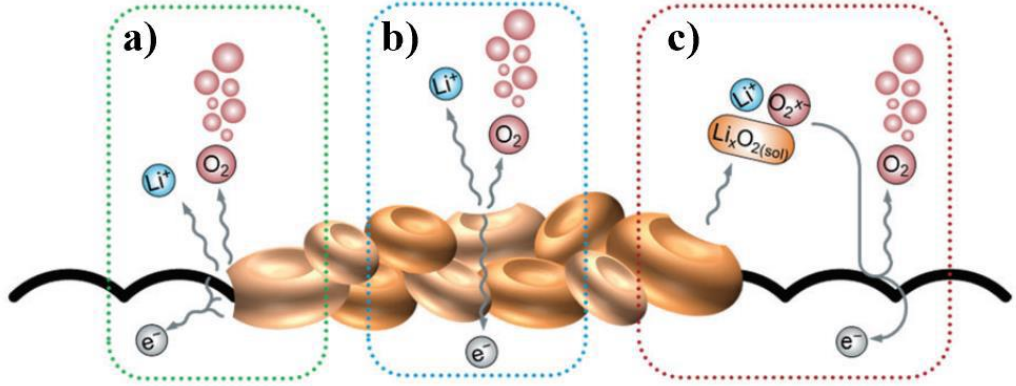


Ancak, şarj işlemi pratikte öngörülen ters reaksiyonu takip etmez. Deşarjdaki üretilen deşarj ürünlerinin farklı doğası nedeniyle, yan reaksiyonlar genellikle birkaç metastabil ara tür ile ortaya çıkar. Şarj işlemi sırasında, Li_2O_2 'nin elektrokimyasal ayrışmasının meydana geldiği üç olası yer vardır. İlk bölge elektrot ve Li_2O_2 arasındaki arayüzdür (Şekil 3.7. a). Bu alanda, büyük Li_2O_2 partikülleri bile ayrıştırılabilir, çünkü boşluk hızlı bir şekilde şarj işleminde çöken Li_2O_2 partikülü ile doldurulabilir.

Li_2O_2 'nin ayrışması, Li_2O_2 ile elektrolitin ara yüzeyinde de meydana gelebilir (Şekil 3.7. b). Bu ikinci bölge, yük taşıyıcının Li_2O_2 parçacıkları içinden aktarılabilmesi durumunda, lityum iyonlarını ve oksijeni Li_2O_2 yüzeyinden kolayca bırakabilir. Bu alandaki büyük Li_2O_2 partiküllerinin ayrıştırılması için hızlı şarj transferinin beklenmesi zordur. Ek olarak, kristalin Li_2O_2 ayrışmasının geçiş durumu için teorik hesaplamaya dayanarak, yük aktarımının yokluğunda, Li_2O_2 yüzeyinde lityum iyonları ve oksijeni serbest bırakmanın aşırı potansiyelinin küçük (<0.2 V) olduğu tahmin edilir ve şarj çok daha yüksektir (> 1.5 V). Bu bulgular, Li_2O_2 'deki yük taşıma sorununun anlaşılmasında bir faktör olduğunu ve elektrokimyasal olarak üretilen Li_2O_2 'nin doğasının dikkatle düşünülmesi gerektiğini göstermektedir [109].

Yük işleminin son reaksiyon bölgesi, LiO_2 veya $\text{Li}^+-\text{O}_2^{-/2-}$ iyon çiftlerinin türlerinin elektrokimyasal olarak ayrıştırılabileceği elektrot/elektrolit arayüzündedir (Şekil 3.7. c). Bu reaksiyon bölgesi, LiO_2 veya $\text{Li}^+-\text{O}_2^{-/2-}$ iyon çiftleri üretmek için Li_2O_2 'nin olumsuz çözünme enerjisi nedeniyle daha az baskındır. Bu üç bölgedeki ayrışma reaksiyonlarının eş zamanlı olarak sorumlu olacağına inanılmaktadır. Buna göre, ana yük reaksiyonunun, yük taşıyıcıların Li_2O_2 parçacıkları boyunca aktarma yolu ile

belirlendiği varsayılmaktadır. Bu yol, önceki deşarj reaksiyonundan ve deşarj ürününün elektrolit içindeki çözünürlüğünden önemli ölçüde etkilenecektir.



Şekil 3.7. Li₂O₂'nin elektrokimyasal ayrışmasının meydana geldiği üç olası reaksiyon bölgesi: a) elektrot/Li₂O₂ arayüzü, b) Li₂O₂/elektrolit arayüzü, c) elektrot/elektrolit arayüzü [109].

3.6. Lityum Hava Pili Bileşenleri

3.6.1. Anot

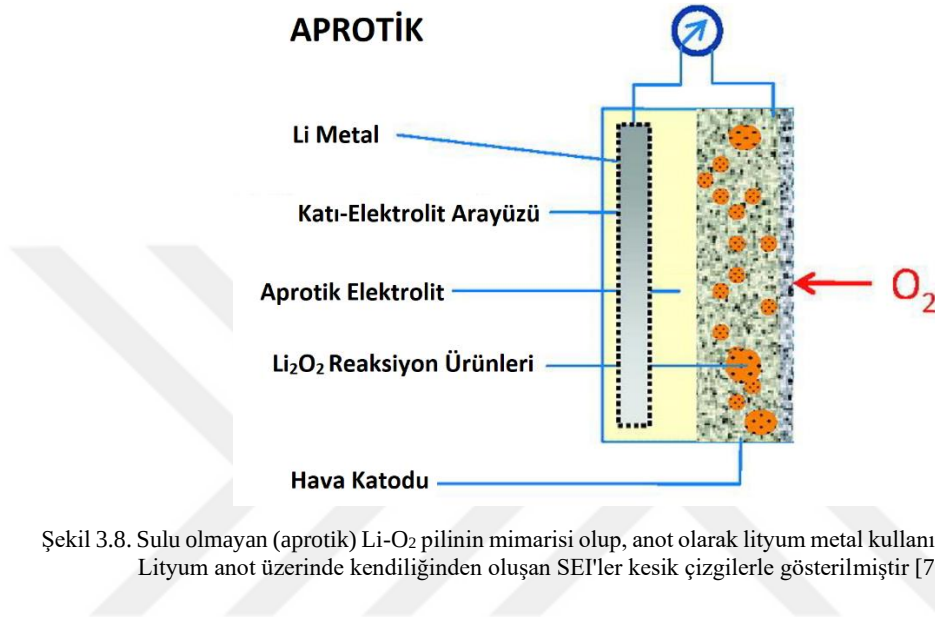
Bir Li-O₂ pilindeki anot, elektrokimyasal reaksiyonlar için Li⁺ sağlar. Lityum metal genellikle doğrudan anot olarak kullanılır. Anot reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir;



Deşarj işlemi sırasında lityum metal oksitlenir ve elektrolit içine Li⁺ verilir. Reaksiyon, şarj işlemi sırasında tersine çevrilir.

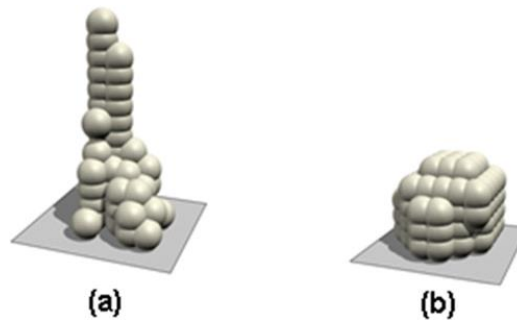
Li-O₂ pillerinin anodu genellikle saf lityum metaldir. Her ne kadar metalik lityum hafif ve çok yüksek bir enerji yoğunluğuna sahip olsa da, lityum metalin Li-O₂ pillerdeki anot malzemesi olarak doğrudan kullanılması, hala döngü sırasında dendrit büyümesine, elektrolit ve gözenekli katotlardan O₂ geçişine karşı yan reaksiyonlar gibi sorunlara neden olur. [1, 49]. Bu, Li-O₂ pillerin elektrokimyasal performansı üzerinde zararlı bir etkiye sahip olabilir. Bazı araştırma grupları, lityum metal anodu, Li_xSi [110] veya kısmen şarj edilmiş LiFeO₄ [111] gibi lityum alaşımlı bileşiklerle, iyi bir döngü performansına sahip olduğu kanıtlanmış olanlarla değiştirmeye çalışmıştır. Li

metalinin yüksek reaktivitesi nedeniyle, Li'nin korunması gerekir. Şekil 3.8., susuz bir Li-O₂ pilinin mimarisini göstermektedir [70]. Bu konfigürasyonda Li metali, susuz elektrolit ile temas halindedir, elektrolit ile reaksiyona girer ve stabil bir katı-elektrolit arayüzü (SEI) oluşturur. Sadeliği ve şarj edilebilirliği nedeniyle, susuz mimari en yaygın kullanılan sistemdir.



Şekil 3.8. Sulu olmayan (aprotik) Li-O₂ pilinin mimarisini olup, anot olarak lityum metal kullanımını varsaymaktadır. Lityum anot üzerinde kendiliğinden oluşan SEI'ler kesik çizgilerle gösterilmiştir [70].

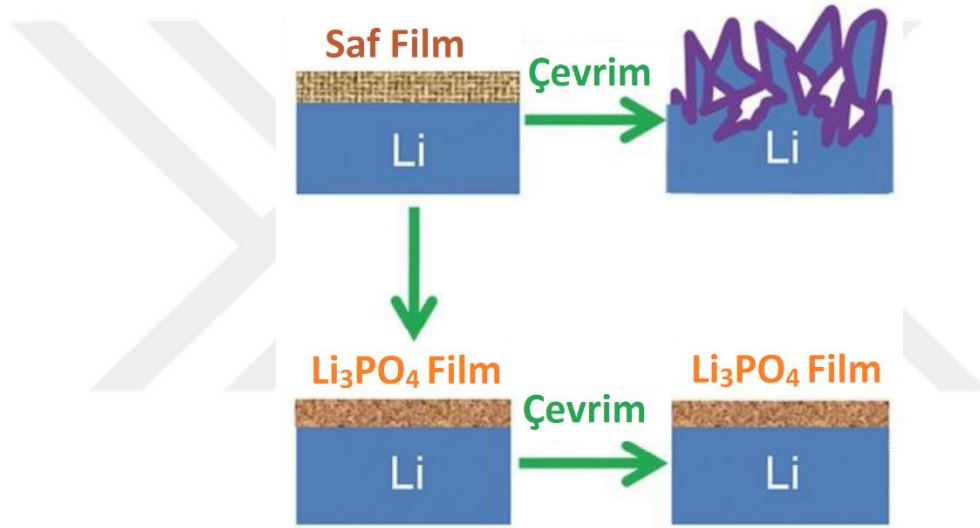
Dendritik lityum oluşumu ve bir lityum metal elektrotun elektrokimyasal dengesizliği, Li-O₂ pillerin çalışmasını sağlamak için aşılması gereken önemli zorluklar olmaya devam etmektedir. Elektrolitte katkı maddesi ilavesi gibi dendrit oluşumunu azaltmanın birkaç yolu vardır. Şekil 3.9.'te gösterildiği gibi, Li birikimi, 0.05 M CsPF₆ eklenerek önlenir. [112] Bu çalışmadaki katkı maddesi, Li metal yüzeyinde keskin kenarlarda daha fazla Li birikimini önleyen elektrostatik bir kalkan görevi görmektedir.



Şekil 3.9. (a) PC'de 1 M LiPF₆ çözeltisinden ve (b) PC'de 1 M LiPF₆ + 0.05 M CsPF₆ çözeltisinden düz elektrot yüzeyi üzerine simüle edilmiş Li birikimi [112].

Ek olarak, yüksek Li tuz konsantrasyonunun dendrit oluşumunu baskılayabildiği bildirilmiştir. LiBF_4 , LiTFSI ve LiClO_4 dahil olmak üzere birçok farklı lityum tuzunun stabilitesini araştırılmıştır ve LiClO_4 'ün daha kararlı olduğu öne sürülmüştür [113].

Dendrit sorununu azaltmak için başka bir yaklaşım, çevrim öncesi Li yüzeyini koruyucu bir tabaka ile kaplamaktır. Bu, dendrit yayılımına karşı güçlü bir fiziksel engel olmalıdır. Şekil 3.10.'da, Li üzerinde iyi Li-iyon iletkenliği ve yüksek Young modül mekanik özelliklerine sahip ince bir Li_3PO_4 tabakasının, 200 döngüden sonra belirgin dendritler olmadan pürüzsüz, kompakt bir arayüz sergilediği gösterilmiştir [114].



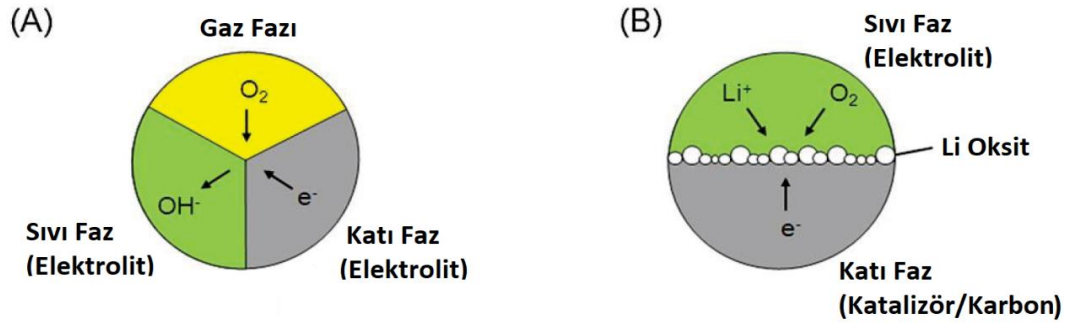
Şekil 3.10. Farklı Li anot yapılarının şemaları [114].

Sonuç olarak, yapılan çalışmalarda, katkı maddeleri, yüksek Li tuzu konsantrasyonu, koruyucu tabaka ve benzeri kullanılarak dendrit oluşumu azaltılabileceği görülmüştür.

3.6.2. Elektrolit

Elektrolitler, Li^+ yolu ve ayrıca anotlar ve katotlar arasında bir ayırıcı görevi görür. Bu nedenle, Li- O_2 piller için ideal elektrolitlerin yüksek iletkenlik, geniş elektrokimyasal stabilite, kabul edilebilir lityum aktarım numarası, her iki elektrotla uyumluluk, pil reaksiyonlarına karşı kararlılık, yüksek oksijen çözünürlüğü ve düşük uçuculuk gibi üstün özelliklere sahip olması gerektiğine inanılmaktadır [70,115,116].

Mimari farklılıklara bağlı olarak dört tip Li-O₂ pil vardır. Bunlar aprotik, aprotik, sulu, katı ve karışık sulu/aprotik sistemlerdir [1,49,70]. Her durumda deşarj işlemi oksijen ile reaksiyonları içermesine rağmen, her sistemin mekanizması kullanılan elektrolite bağlı olarak diğerlerinden farklıdır. Basit olması için, dört sistemin hepsi sulu ve susuz sistemler olmak üzere iki türe ayrılır. Sulu olmayan sistemlerde, oksijen indirgenme reaksiyon ürünleri elektrolitlerde çözünmez, yani ürünler katotların gözenekli yapılarında birikecektir. Bu durum oksijen transferini engelleyebilir ve pil reaksiyonlarının sona ermesine neden olabilir. Bu nedenle, susuz Li-O₂ pillerin gerçek kapasitesi esas olarak katotların gözenekliliğine bağlıdır. Sulu sistemlerde, deşarj ürünleri su sistemlerinde çözünür. Şekil 3.11., Li-O₂ pillerinin, farkı açıkça gösteren iki reaksiyon mekanizması modelini göstermektedir. Sulu sistemlerde reaksiyonlar genellikle katı faz (katotlar ve katalizörler), sıvı faz (elektrolit) ve gaz fazından (O₂) oluşan üç fazlı reaksiyonlar olarak tanımlanırken, sulu olmayan sistemlerde olanlara iki faz denir. Gaz fazı olmayan reaksiyonlar, yani sadece sıvı elektrolit içinde çözülen oksijen oksijen indirgenme reaksiyonlarına dahil edilebilir.



Şekil 3.11. Li-O₂ pillerinin iki reaksiyon mekanizması modeli, (A) sulu sistem ve (B) susuz sistem [117].

Abraham ve Jiang tarafından kullanılan Li-O₂ pillerinde kullanılan sulu olmayan elektrolitlerle ilgili ilk rapordan bu yana [66], bu alan çalışılmış bir konu olmuştur ve çok dikkat çekmiştir. Genel olarak, organik sıvı çözücü elektrolit, hidrofobik iyonik sıvılar ve polimer elektrolit gibi üç farklı tipte susuz elektrolit vardır. Her üç tip de (3.1) ve (3.2) denklemlerindeki mekanizmayı paylaşır.

Propilen karbonat (PC), dimetil karbonat (DMC), etilen karbonat (EC) ve benzeri dahil olmak üzere alkil karbonat çözücülere dayanan elektrolitler, başlangıçta düşük uçuculukları, iyi Li uyumluluğu, yüksek iyonik iletkenlikleri, oksijen çözünürlüğü ve geniş çalışma penceresi vardır [115]. Bu karbonat esaslı elektrolitler geleneksel Li-iyon pillerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, son çalışmalar organik karbonatların uzun ömürlü Li-O₂ piller için uygun olmadığını kanıtlamıştır, çünkü bu sistemlerde Li₂O₂ dışındaki deşarj yan ürünleri oluşur [118-120]. [79] Şarj işlemi HCO₂Li ve CH₃CO₂Li dahil H₂O, CO₂, Li₂CO₃ ve lityum alkoksilatların oluşumuyla sonuçlanır. Bu ürünler, H₂O ve CO₂'nin evrimi ile şarj işleminde oksitlenebilse de, tüm pil, elektrolitin açlığı ve katot yüzeyinde ürünlerin birikmesi nedeniyle düşük döngüsellik ve kapasitenin azalmasından muzdariptir.

Yan reaksiyonlar nedeniyle, karbonat çözücülere dayanan elektrolit, üstünlüklerine rağmen Li-O₂ pillerinde uygun olmadığı görülmüştür. Uzun ömürlü Li-O₂ piller elde etmek için elektrolit stabilitesi yeterli olmalıdır. Katkı maddelerinin veya onlarla birlikte çözücülerin kullanımı, karbonat esaslı elektrolitlerin kararlılığını ve performansını artırmanın bir yoludur. [121, 122].

Her ne kadar elektrolitlerin stabilitesi pratik kullanım için önemli bir sorun olsa da, Li-O₂ pillerin performansını etkileyebilecek tek faktör bu değildir. Oksijen çözünürlüğü, oksijen difüzyon hızı [6], su içeriği [123], lityum tuzları [124-126] ve hatta bağlayıcıların [127] performans üzerinde büyük etkiye sahip olduğuna inanılmaktadır. Bu nedenle, sulu olmayan Li-O₂ piller için uygun elektrolitlerin seçilmesi karmaşıktır.

Çok fazla seçeneğe sahip sulu olmayan elektrolitlerin aksine, sulu elektrolit seçimi sadece zayıf veya güçlü asidik veya bazik çözeltilerle sınırlıdır. Sulu elektrolitli Li-O₂ pillerin en çekici özellikleri, elektrolit çözeltisinin stabilitesi ve susuz olanlardan ürünlerden farklı olan deşarj ürünlerinin çözünürlüğüdür. Bununla birlikte, lityum metalinin su çözeltisine karşı oldukça reaktif özelliğinden dolayı, çoğu araştırmanın lityum anodun korunmasına odaklanması şaşırtıcı değildir. Anotlar ve elektrolitler arasında tipik olarak LISICON veya NASICON gibi Li⁺ iletkenli ancak elektronik

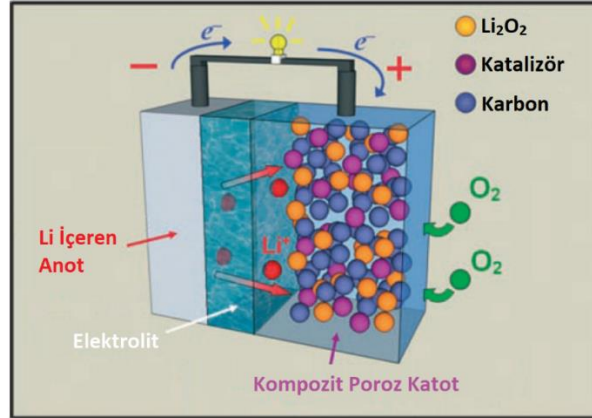
olarak yalıtıcı membranlar kullanılır [128, 129]. Bu koruyucu tabakalar olmadan, sulu Li-O₂ piller çalışmaz.

Sulu elektrolitler ile susuz elektrolitler arasındaki diğer bir fark, elektrolit çözücülerin pil reaksiyonlarına katılımıdır. Deşarj işlemi ilerledikçe, çözücüler sürekli olarak tüketilir ve deşarj ürünü olan LiOH miktarı yavaş yavaş artar ve LiOH pil reaksiyonu ilerledikçe nihai doygunluğa ulaşılabilir. Sonuç olarak, LiOH ürünü katotların ve koruyucu seramik membranların yüzeyinde çöker ve sonunda gözenekli yapının tıkanmasına ve pil reaksiyonunun sona ermesine yol açar. Bu genellikle düşük kapasite ve verimliliğe neden olur. Sulu Li-O₂ pillerin performansını artırmak için birkaç çözüm ortaya çıkmıştır [130]. Elektroliti sürekli olarak taze çözelti ile yenilemek için bir akış hücresi yapısı kullanılmıştır [90, 101]. Bu şekilde pil kapasitesi belirgin bir şekilde geliştirilir ve aynı zamanda iyi bir verim elde edilebilir. Elektrolitlerin yenilenmesi için mekanik yöntemin yanı sıra katotlar ve elektrolitler arasında bloke edici membranlar kullanılabilir. Bu bloke edici membranlar ayrıca katotta oluşan OH⁻ oluşumunun taşınmasına ve Li⁺ 'nın aynı zamanda katoda girmesini engellemeye izin veren anyon değiştirici membranlar olarak da bilinir. Birçoğunun elektrolitte Li₂CO₃ oluşturabilen karbonatları bloke etme yeteneğine sahip olduğu da gösterilmiştir [1,131]. Elektrolit olarak asidik bir ortam kullanılması, LiOH'nin katot gözenekliliğini bloke etmesini önlemenin bir yoludur (denk. 3.4). Bununla birlikte, batarya reaksiyonu ilerlediğinde, elektrolitin pH'ı yavaş yavaş artar ve son olarak elektrolitlerdeki LiOH çökeltisine yol açar. Bu, uzun ömürlü ve etkili sulu Li-O₂ pilleri üretmek için hala büyük bir başarıya ihtiyaç duyulduğu anlamına gelmektedir.

Li-O₂ pillerin tüm tasarımları arasında, sulu olmayan ortama sahip sistem, stabilite, şarj edilebilirlik ve güvenlik nedeniyle daha fazla tercih edilmektedir.

3.6.3. Katot

Hava katodunda istenen özellikleri iyi elektronik, iyonik iletim, hızlı oksijen difüzyonu ve yüksek derecede gözenekliliktir. Şekil 3.12.'de Li-O₂ pilinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.12. Şarj edilebilir bir Li-O₂ pilinin şematik gösterimi [132].

Katot malzemeleri, akım toplayıcısına (paslanmaz çelik hasır, Ni köpük, karbon kâğıdı vb.) yüklenen katalizörleri (Pt, Au, Ru, α -MnO₂, vb.), iletken karbonu (süper P, Ketjenblack (KB), indirgenmiş grafen oksit (rGO)) ve bağlayıcıları (PVDF, politetrafloroetilen (PTFE), vb.) içerir. Li-O₂ pilde katot hayati bir rol oynar [5]. İyi bir katotun deşarj ürününü (Li₂O₂, Li₂O veya LiOH) barındırması ve deşarj işlemini kolaylaştırması gerekir. Katot malzemeleri aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- Elektronik iletkenlik
- İyonik iletkenlik
- Hızlı oksijen difüzyonu
- Yüksek derecede gözeneklilik

Bu özellikler grafen [4,77,78,94,96,133], 3D köpük benzeri NiCo₂O₄ [134], gözenekli Co₃O₄ [135], süngerimsi LaNiCo₃ nanoküpleri [136] ve geniş yüzey alanına sahip diğer malzemeleri Li-O₂ katot katalizörleri için ideal adaylar haline getirir [69]. Gözenekli malzemeler geniş yüzey alanı sağlama eğilimindedir; sonuç olarak, deşarj işleminde Li₂O₂ oluşturmak için reaksiyonu arttıran çok sayıda aktif bölge üretirler.

Li_2O_2 birikiminin iyileştirilmesi, Li-O_2 pillerin deşarj voltajını artırmaya yardımcı olur. Çok sayıda aktif bölge, şarj işleminde meydana gelen Li_2O_2 ayrışmasını da arttırır.

3.6.3.1. Akım toplayıcı

İlk olarak, katottaki akım toplayıcı, O_2 'nin deşarj işlemi için elektrottan geçmesine izin veren gaz difüzyon katmanı (GDL) olarak hizmet etmelidir. İkincisi, katodun şarj ve deşarj sırasında sabit olması gerekir ve akım toplayıcı destek sağlar. Metal örgü [73,75], metal köpük [71, 137] ve karbonlu altlıklar [138], Li-O_2 pillerinde akım toplayıcı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır.

Karbon esaslı destekler, düşük kütle avantajına sahiptir. Ancak karbon, aşağıdaki reaksiyonlarla [69] Li_2O_2 ile yüksek bir şarj voltajında reaksiyona girerek Li_2CO_3 oluşturma eğilimindedir [95, 139-141]. Eşitlik 3.14 ve 3.15'de Li_2CO_3 oluşum reaksiyon adımları verilmiştir.

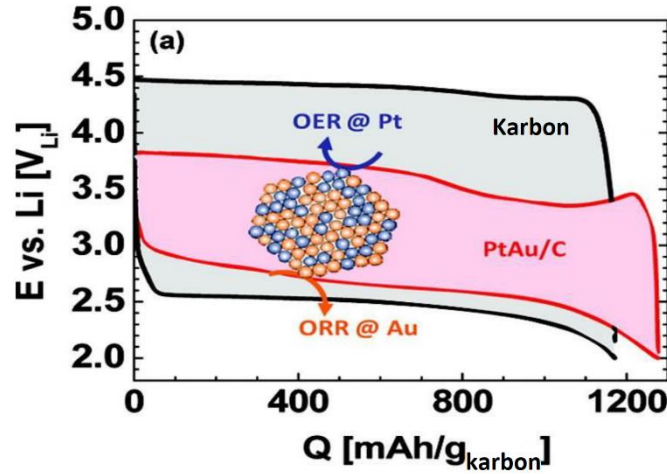


Karbon oksidasyonu, Ni köpüğü gibi metal bir substrat kullanılarak önlenabilir. Ni köpük, katalizörü büyütmek için hem akım toplayıcı hem de substrat olarak işlev görür [71, 135, 137,142-145].

3.6.3.2. ORR ve OER katalizörleri

Li-O_2 pillerinde, katalizör bir ORR veya OER katalizörü olarak çalışabilir. Malzemeler reaksiyonun aktivasyon bariyerini düşürür (muhtemelen reaksiyonun aktivasyon enerjisini azaltır). Sonuç olarak, deşarj aşırı yükü (η_{dis}) veya şarj aşırı yükü (η_{chg}) önemli ölçüde azaltılabilir. 2010 yılında, Shao Horn grubu, iki işlevli bir katalizör olarak platin-altın nanoparçacıkların kullanımını raporlamıştır [79]. Şekil 3.13.'de Au'nun ORR voltajını ve Pt'nin OER voltajını nasıl geliştirdiğini görülebilir.

Son dokuz yılda, birçok grup mükemmel iki işlevli ORR-OER etkilerine sahip birkaç yeni katalizör malzemesi rapor etmiştir [4,11,72,76,77,79]. Kimyasal bileşimlerine dayanarak, katalizörler gözenekli karbon malzemeler, değerli metaller, değerli olmayan metaller ve geçiş metali oksitler dahil olmak üzere dört gruba ayrılabilir.

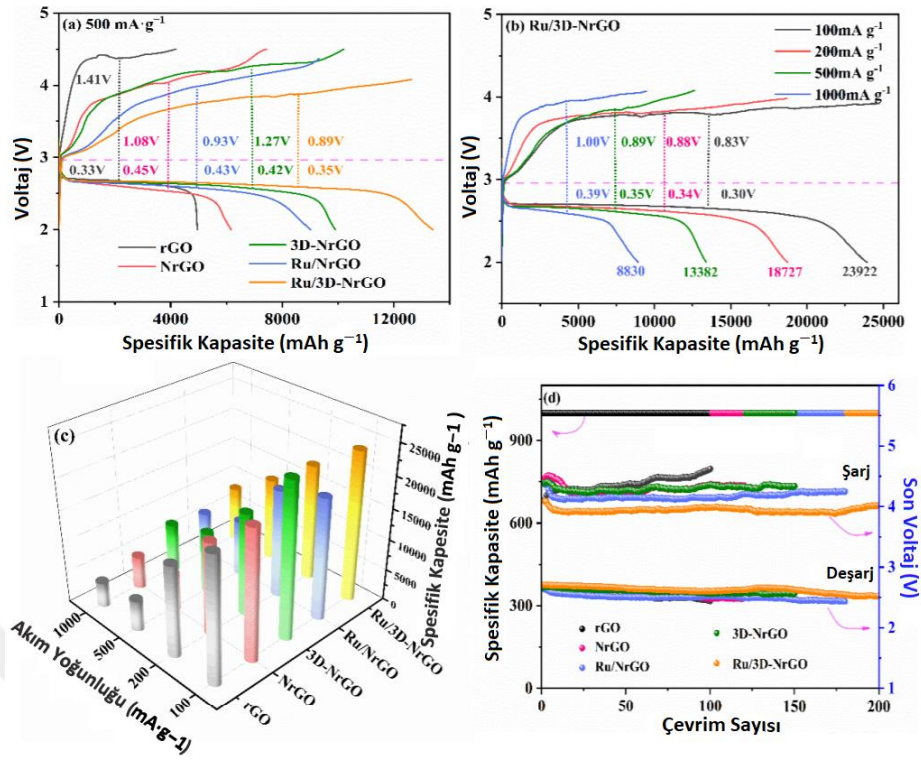


Şekil 3.13. 0.04 mA/cm² elektrotta üçüncü döngüde karbon (siyah, 85 mA/g_{karbon}) ve PtAu/C (kırmızı, 100 mA/g_{karbon}) Li-O₂ hücre deşarj/şarj profilleri [79].

3.6.3.2.1. Gözenekli karbon malzemeler

Karbon esaslı katalizörler düşük kütleleri nedeniyle yüksek kapasite sunar [5]. Ek olarak, karbonlu katot elektron taşınmasını kolaylaştıran iyi bir elektronik iletkenidir. Çoğu durumda, karbon deşarj sürecinin ORR aktivitesini geliştirir [4]. Grafen [4, 94], CNT [25] veya N-katkılı karbon [146] gibi karbon malzemelerini iki fonksiyonlu katalizörler olarak diğer OER katalizör malzemeleri ile birleştirmelidir.

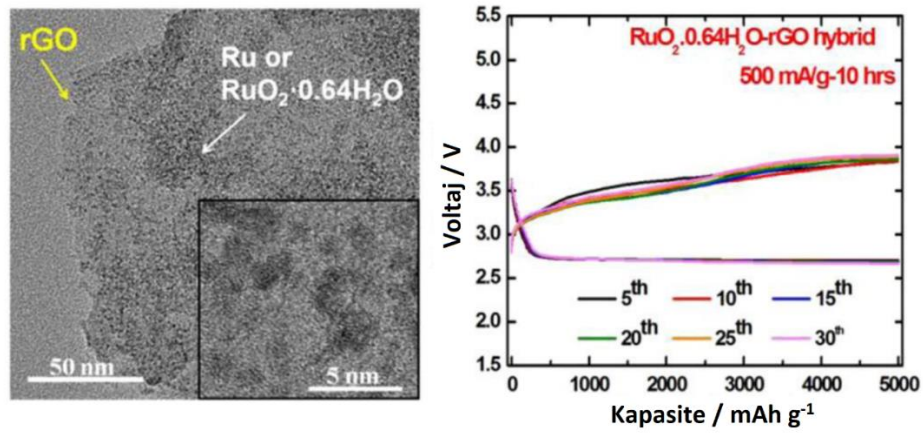
Eşsiz yapısı ve özelliği ile bilinen grafen (Gr), Li-O₂ pillerle geniş çapta incelenmiştir [147,148,149]. Gr'nin kenar etkisi ve kusurlarının, oksijen indirgeme reaksiyonu ve Li-O₂ pillerinin performansı için faydalı olan deşarj ürünlerinin oluşumu için destekleyici etkisi olduğu düşünülmektedir [96]. Ru/3D-NrGO (Şekil 3.14.) [150] ve MnO₂/Gr [151] gibi Gr kompozitleri de kullanılmış ve üstün özelliklere sahip oldukları gösterilmiştir.



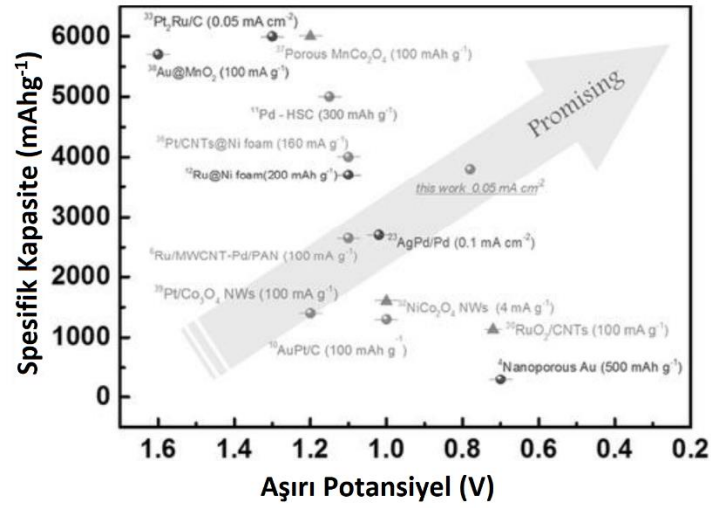
Şekil 3.14. (a) 500 mA g⁻¹ oranında farklı katotların başlangıç deşarj/şarj profilleri; (b) 2.0/4.3V potansiyel aralığında Ru/3D-NrGO katotlu Li-O₂ pilinin hız performans profili; (c) rGO, NrGO, 3D-NrGO, Ru/NrGO ve Ru/3D-NrGO katotlarının oran performans profili ve (d) 1000 mAh·g⁻¹ kesme kapasitesindeki katotların döngü sayısına ve 200 mA·g⁻¹ şarj-deşarj oranına bağlı olarak çevrim performansı [150].

3.6.3.2.2. Değerli metaller

Yüksek maliyetlerine rağmen, Pt, Au, Ru, Ag ve Pd gibi asil metaller uzun yıllar hem OER hem de ORR süreçleri için katalizör olarak kullanılmıştır [4,75,79,152]. 2010 yılında, Shao-Horn grubu Pt-Au nanopartiküllerinin iki fonksiyonlu bir katalizör olarak kullanıldığını bildirmiştir [79] (Şekil 3.13.). Daha sonra Lee, rutenyum oksidin (RuO₂) OER sürecini önemli ölçüde iyileştirebileceğini keşfedilmiştir [4] (Şekil 3.15.). Şarj potansiyeli 4,5 V şarj karbondaki şarj potansiyeline kıyasla önemli ölçüde düşük olan 3,7 V'a düşürülmüştür. Son zamanlarda, Pt alaşımının [75], Li-O₂ pillerdeki spesifik kapasiteyi arttırmak ve aşırı potansiyeli azaltmak için verimli olduğu kanıtlanmıştır (Şekil 3.16.). Lou ve arkadaşlarının Pt-Gd katalizörünü kullanan Li-O₂ hücresi, 4000 mAh g⁻¹'de, aşırı potansiyeli 0.8 V ile çevrilebilir [75].

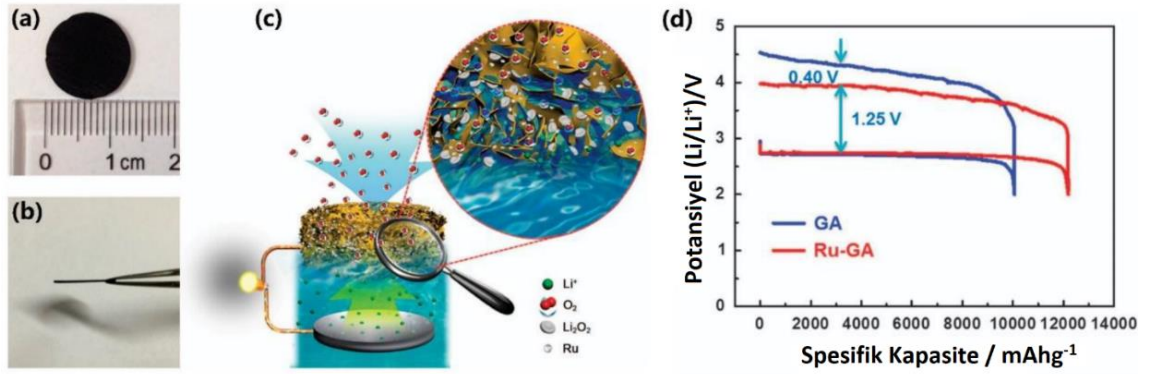


Şekil 3.15. $\text{RuO}_2 \cdot 0.64\text{H}_2\text{O}$ -rGO hibrid kullanılan Li-hava hücrelerinin TEM görüntüsü (sol) ve deşarj-şarj döngüleri (sağ) [4].



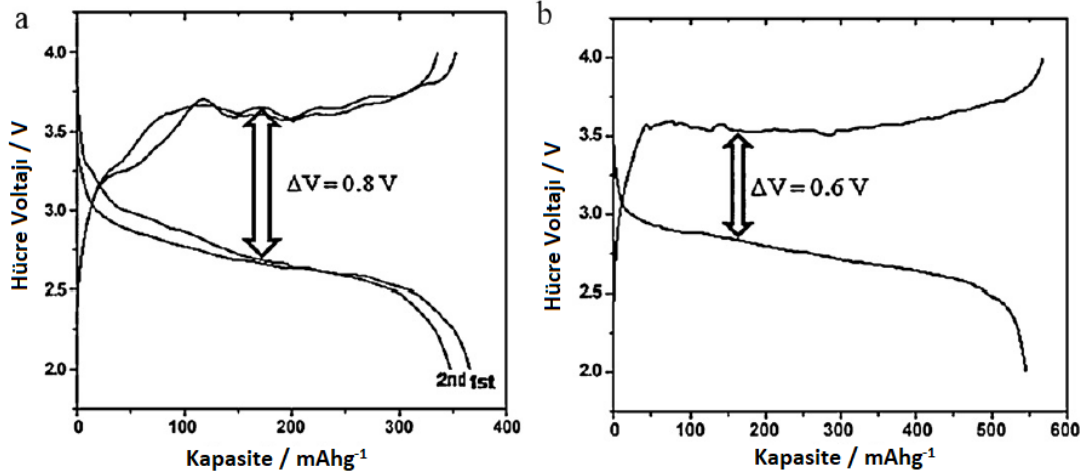
Şekil 3.16. Katot elektrokatalizörleri üzerinde daha önce yayınlanan çalışmalardan tam deşarj kapasitesi ve aşırı potansiyel sonuçları [75].

Ru nanopartiküllerini grafen aerojellerin (Ru-GA) grafen tabakaları üzerinde süslenmiştir ve Li-O₂ pili için serbest duran bir katot elde edilmiştir (Şekil 3.17. a) [153]. Ru nanopartiküllerinin, Li-O₂ pilinin aşırı şarj potansiyelini, 0.1 mAcm⁻²'lik bir akım yoğunluğunda (Şekil 3.17. d'de gösterilen) saf grafen aerojellerine kıyasla, üstün bir katalitik aktivite sergileyerek önemli ölçüde azalttığı gösterilmiştir.



Şekil 3.17. Ru-GA ve elektrokimyasal performansı. (a) 13 mm çapında dairesel Ru parçacıkları işlevselleştirilmiş grafen aerojel (Ru-GA) elektrodu (b) 1 mm kalınlığında serbest duran elektrot (c) Ru-GA katotlu bir lityum-oksijen (Li-O_2) hücresi için pil reaksiyonunun şematik gösterimi (d) Grafen aerojel (GA) ve Ru parçacıkları ile işlevselleştirilmiş GA (Ru-GA) katotlarının $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğuna sahip lityum-oksijen (Li-O_2) pillerinin ilk deşarj-şarj voltaj profilleri [153].

Şekil 3.18.'de gösterildiği gibi, mezopoz $\alpha\text{-MnO}_2$ 'ye küçük miktarlarda Pd ilavesinin başlangıç deşarj kapasitesini arttırdığını ve şarj-deşarj voltaj farkını 0.8 V 'dan 0.6 V 'a düşürdüğünü gösterilmiştir. Böylece hem nano-yapıların hem de asil metal katalizörlerin avantajlarını göstermiştir [154].

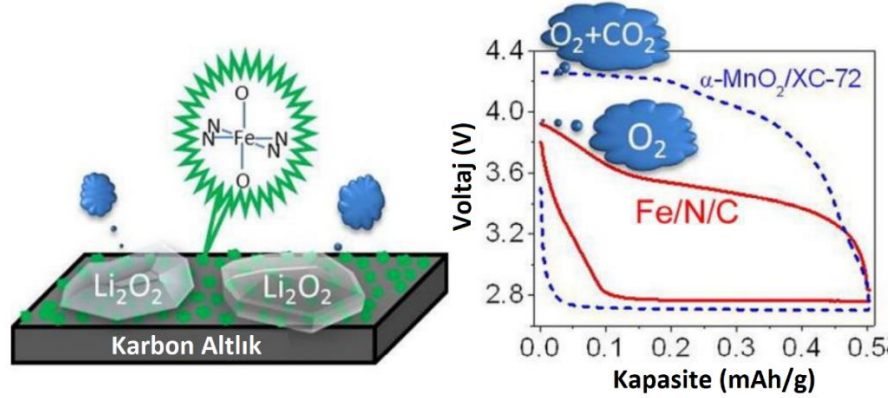


Şekil 3.18. Katalizörlerin etkisini gösteren hava katotlarının şarj-deşarj eğrileri: (a) mezopoz $\alpha\text{-MnO}_2$, (b) mezopoz $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Pd}$ [154].

3.6.3.2.3. Değerli olmayan metaller

Geçiş metali-azot-karbon (M-N/C, M = Fe, Co, vb.) Nanoyapılar, ORR işlemi için en umut verici olan değerli olmayan metal katalizörleri (NPMC'ler) sınıfıdır. 2012 yılında, Shui ve ark. Fe/N/C kompozitinin [155] şarj potansiyelini (Şekil 3.19.), daha

önce Bruce grubu tarafından bildirilen α - MnO_2 ile karşılaştırıldığında azaltılabileceğini göstermiştir [11].



Şekil 3.19. Fe/N/C katalizörü üzerinde Li_2O_2 oluşumu ve Fe/N/C kompozitinin MnO_2 katalizörü ile karşılaştırıldığında deşarj-şarj döngüsü [155].

Ek olarak, geçiş metali bazlı katalizör de katalizör maliyetini azaltmaya yardımcı olur. Son zamanlarda, geçiş metalleri ve değerli metallerin alaşımları da PtCu [156], PtCo [157] ve PtNi [158] dahil olmak üzere Li-O₂ piller için katalizör olarak uygulanmıştır.

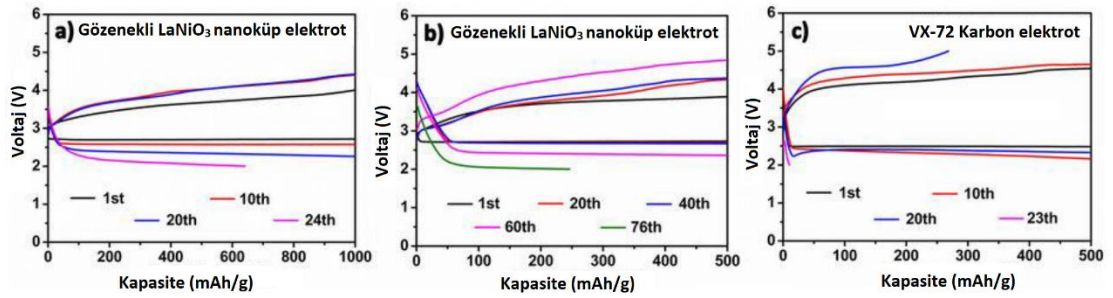
3.6.3.2.4. Geçiş metal oksitleri

α - MnO_2 , CuO, NiO ve Co_3O_4 gibi diğer oksitler arasında 3.5 V'luk en düşük şarj potansiyelini verir. Bruce grubunun bir raporu, Co_3O_4 'ü başlangıç kapasitesi ile kapasite tutma arasında en iyi uzlaşmayı sağlayan iyi bir katalizör olarak önermiştir [84].

Debart ve arkadaşları, katalizörler olarak farklı mangan oksit formlarını [11] incelemiş ve α - MnO_2 'nin diğer MnO_2 polimorflarından (β , γ , λ), Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 'ten daha yüksek kapasiteye (3000 mAh/g'ye ulaştığını) ve daha iyi kapasite tutulmasına sahip olduğunu göstermişlerdir. Kristal yapı performansı etkileyen anahtar faktörlerden biridir. Ayrıca α - MnO_2 'nin performansını toplu ve nanotel formunda karşılaştırdılar. α - MnO_2 nanotelleri, Li_2O_2 'nin oluşturulması ve ayrıştırılmasında çok etkili olmuştur ve dökme malzemeden daha yüksek kapasite sergilemiştir. α - MnO_2 nanotelinin gelişmiş performansının morfoloji etkisinden ziyade daha yüksek yüzey alanına bağlı olduğu ileri sürülmüştür. Ayrıca, deşarj kapasitesini sınırlandırarak derin

deşarjdan kaçınılırsa, mükemmel kapasite çevrimlerinin elde edilebileceği gösterilmiştir.

Tek okside ek olarak, iki element geçiş metali oksidinin ($M_xN_yO_z$) iyi OER performansı verdiği tahmin edilmiştir [159]. $NiCo_2O_4$ [134] ve $LaNiO_3$ (LNO) [136] gibi $M_xN_yO_z$ oksitler, Li- O_2 piller için uygun maliyetli malzemeler olarak hizmet eder. Şekil 3.20., düşük şarj aşırı potansiyeline sahip karbon malzemeye kıyasla LNO performansını göstermektedir. Ancak şarj voltajı 24 çevrimden sonra kapasitesi 1000 mAh g^{-1} ile sınırlı olarak 2 V'a düşürülür. 2014 yılında Goodenough grubu, Mg katkılı $LaNi_{1-x}Mg_xO_3$ 'ü lityum hava piller için çok fonksiyonlu bir katalizör olarak rapor etmiştir [160]. Bir katot katalizörü olarak LNO, Pt ve Au gibi asil metallere kıyasla ucuz bir seçimdir. LNO'daki Ni elemanının kısmi değiştirilmesinin de katalizör performansını arttırdığı bildirilmiştir.



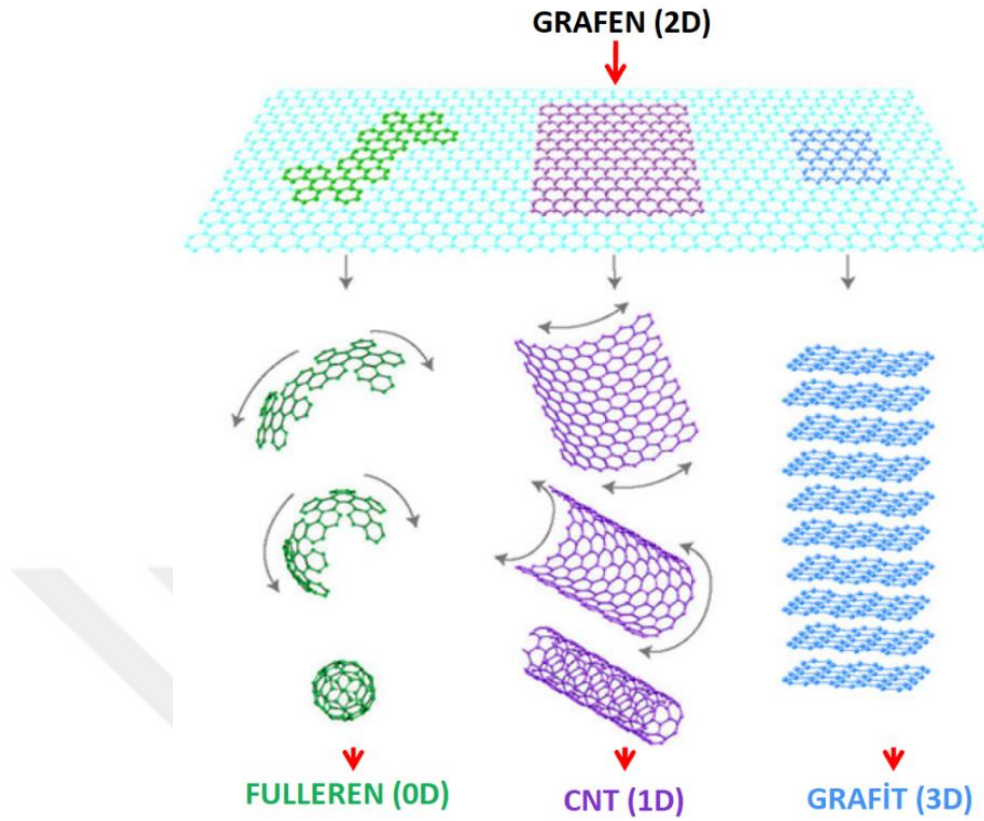
Şekil 3.20. (a), (b) Gözenekli $LaNiO_3$ nanoküp elektrotunun, sırasıyla 1000 mAh g^{-1} ve 500 mAh g^{-1} sınırlı kapasiteye sahip gözenekli $LaNiO_3$ nanoküp elektrotunun döngüsel performansı; (c) VX-72 karbon elektrodunun 0,08 mA cm^{-2} 'de 500 mAh g^{-1} sınırlı kapasitede çevrim performansı [136].

BÖLÜM 4. GRAFEN

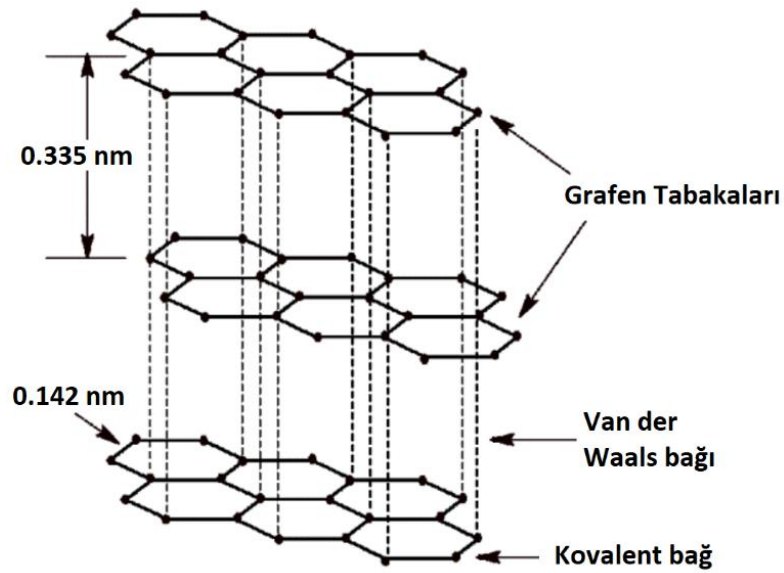
4.1. Grafen Yapısı ve Özellikleri

Grafen, 2D petek kristal kafes içinde düzenlenmiş sp^2 hibridize karbon atomlarından oluşan tek bir grafit tabakasına karşılık gelir. Grafit ve grafen, bileşen karbon atomlarının tam olarak benzer temel yapısal dizisine sahiptir. Her yapı, düzenli bir altıgen benzeri benzen halkası oluşturmak için kimyasal olarak birbirine sıkıca bağlı altı karbon atomundan oluşur. Grafen karbon atomları dördüncü bir atoma bağlanma kabiliyetine sahip olmalarına rağmen sadece üç atoma bağlanır. Yüksek gerilme mukavemeti ve yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip bu kabiliyet, grafeni kompozit malzemelerde çok kullanışlı hale getirir. Grafen, karbon nanotüpler (CNT'ler) ve fullerenler gibi diğer tüm grafitik karbon formlarının temel yapı taşıdır (Şekil 4.1.).

3 boyutlu (3D) katmanlı kristal kafes yapısı olan grafit, Şekil 4.2.'de gösterildiği gibi paralel 2 boyutlu (2D) grafen tabakaları istiflenerek oluşturulur. Kafes içindeki karbon atomları arasındaki mesafe 0.142 nm, düzlemler arasındaki mesafe grafit yapıda 0.335 nm'dir. Grafit içindeki bitişik grafen tabakaları zayıf van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulur. Karbon atomlarının p_z orbitalleri, paralel olduklarında en etkili şekilde çakışabilir (şekil 4.3. b). Böylece grafen tabakası tamamen düz olduğunda en düşük enerjiye sahiptir. π orbitali, tüm grafen tabakası üzerine dağıtılır ve bu da onu termal ve elektriksel olarak iletken yapar [161,162].



Şekil 4.1. Fullerenler, karbon nanotüpler (CNT'ler) ve grafit (sırasıyla 0D, 1D ve 3D) olarak karbon malzemeler tek katmanlı grafenden (2D) türetilir [163].



Şekil 4.2. Altıgen halkalara sıkıca bağlanmış sp^2 hibridize karbon atomlarını gösteren grafitin katmanlı yapısı [164].

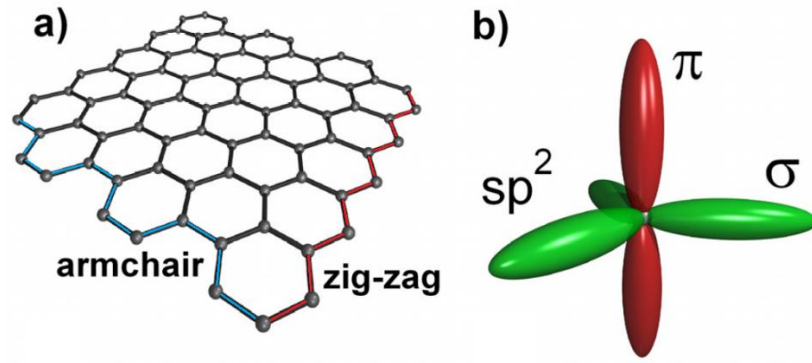
Ölçülen ve tahmin edilen fiziksel özelliklere bakıldığında grafene neden “harika malzeme” denildiğini görmek kolaydır. Tek bir karbon atomu katmanı olarak, grafen

bilinen en ince malzemedir ve gazlara karşı geçirimsizdir [165]. Grafenin mekanik dayanımı elmadan daha yüksek ve aynı kalınlıkta bir çelik filminden 300 kat daha büyük en güçlü malzemelerden biri olduğu bulunmuştur [166]. Kusursuz grafen için CNT'lerden daha yüksek olan young modülü ~ 1.0 TPa ve kırılma gücü 130 GPa değerleri bildirilmiştir [166,167]. Ayrıca grafenin oda sıcaklığında termal iletkenliği (~ 5000 W/mK), karbon nanotüp demetleri için elde edilen değerlerle rekabet eder ve bilinen bir sonraki en iyi termal iletkenin yani elmasın iki katından fazladır [168]. Karbonun bazı allotroplarının fiziksel özellikleri Tablo 4.1.'de kıyaslanmıştır.

Tablo 4.1. Karbonun bazı allotroplarının fiziksel özellikleri [169].

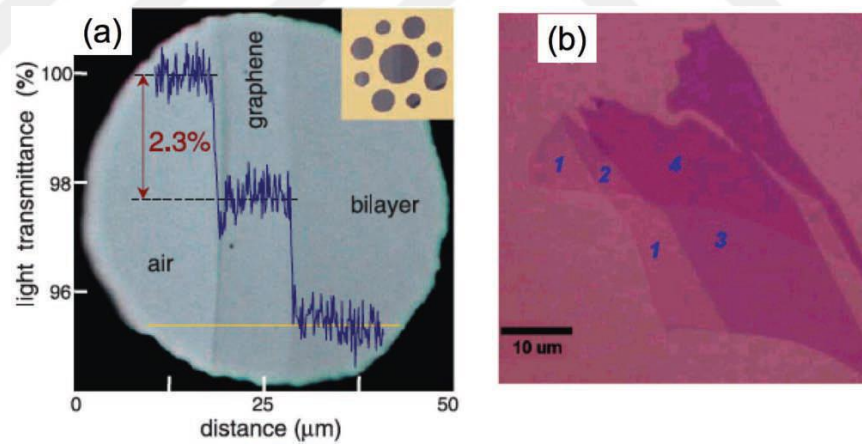
Özellikler	Grafen	Karbon Nanotüp	Grafit	Fulleren
Yüzey Alanı (m^2/g)	2630	1315	10	5
Termal İletkenlik (W/Mk)	5000	>3000 (çok duvarlı KNT)	3000	0.4
Hareketlilik (cm^2/Vs)	15000 SiO üzerinde 200000 serbest halde	100000	13000	0.56
Young Modülü (TPa)	1	0.64	1.06	0.01

Grafen esnektir ve başlangıç uzunluğunun %20'sine kadar gerilebilir. Bu üstün özelliklerin yanı sıra tek katmanlı olan grafen, teorik değeri $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olan çok yüksek bir yüzey alanına sahiptir [170]. Ayrıca iyi bir 'katlanabilirlik' göstererek bükülme işleminden sonra elektrik özelliklerini geri kazanmıştır [171]. Grafen sıfır bant boşluklu bir yarı iletkenidir ve grafen içindeki yük taşıyıcıları çok küçük etkili kütleye sahiptir. Taşıyıcı hareketliliği 10^{12}cm^{-2} taşıyıcı yoğunluğunda $200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ kadar yükselebilir [172]. Grafen içinde elektronlar neredeyse fotonlar kadar hızlı hareket edebilirler. Elektronlar grafende bakırdan daha kolay akabilirler. Grafenin kenarları armchair ve zig-zag olarak tanımlanan iki farklı motife sahiptir (Şekil 4.3. a), iki kenar tipi farklı elektronik ve manyetik özelliklere yol açar [173,174].



Şekil 4.3. a) Tek katmanlı grafende armchair (mavi) ve zigzag (kırmızı) kenarların grafik gösterimi b) Grafende gösterilen sp^2 hibridizasyonu [175].

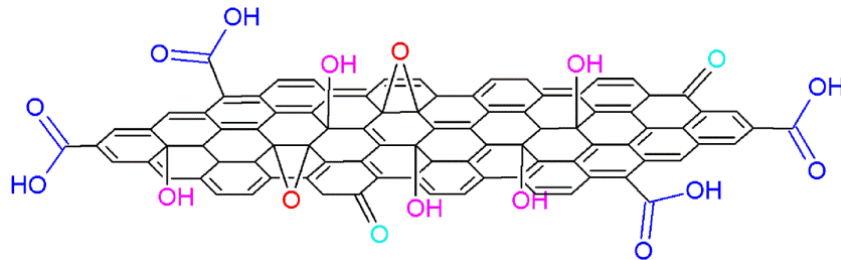
Neredeyse şeffaf olan tek katmanlı grafen beyaz ışığın sadece $\sim 2,3\%$ 'ünü emer [176]. Bu nedenle optik saydamlığı görünür aralıkta $97,7\%$ 'dir ve katman sayısı arttıkça doğrusal olarak azalır. Bununla birlikte grafen, bir silikon dioksit tabakası (genellikle 300 nm) olan bir silikon altlık üzerine aktarıldığında görünür hale gelir. Bu nedenle, silikon levha üzerindeki kalınlık değişimlerinden dolayı renk kaymaları ile grafen tabakalarının sayısının tespiti mümkündür (Şekil 4.4. a,b) [177].



Şekil 4.4. (a) Kısmen grafen ve bir grafen iki tabakalı yapı ile kaplanmış $50\ \mu\text{m}$ 'lik bir açıklığın fotoğrafı. Çizgi tarama profili, sarı çizgi boyunca iletilen beyaz ışığın yoğunluğunu göstermektedir. Ekli küçük resim örnek tasarımı göstermektedir. (b) Si substratı üzerinde bir, iki, üç ve dört tabakalı grafen pullarının optik görüntüsü [176,177].

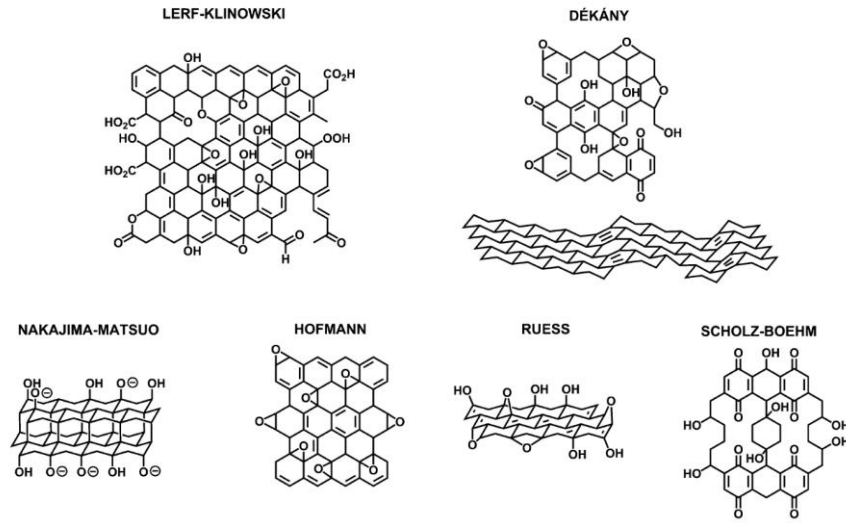
4.2. Grafen Oksit Yapı ve Özellikleri

Grafen oksit (GO), karbonil, karboksil (COOH), hidroksil (OH) ve epoksi (>O) gibi çeşitli oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olan grafenin yüksek oranda oksitlenmiş türevidir. Şekil 4.5.'te şematik olarak gösterildiği gibi tabakaların hem kenar hem de bazal düzleminde bulunan bu gruplar, D aralığının arttırılmasına yol açar ve oksitlenmiş karbon atomlarının hibridizasyonunu düzlemsel sp^2 'den tetrahedral sp^3 'e değiştirir. Bahsedilen sp^3 defekt bölgeleri toplam mukavemet ve iletkenliği azaltır. Bununla birlikte, yüzeydeki oksijenli kısımlar GO için oldukça hidrofilik avantaj sağlar. Buna göre GO, ultrasonikasyon kullanılarak çok çeşitli polar organik çözücüler içinde dağıtılabilir. Bu dağılım, tek katmanlı GO tabakaları içerir ve nanokompozitlerin üretimi sırasında daha iyi bir yüzey afinitesi sağlar. Böylece, geniş bir uygulama yelpazesi için öncü veya başlangıç malzemesi olarak kullanılabilir [178]. Örneğin, dağılmış GO'nun seramik veya polimer matrislerle karıştırılması elektriksel ve mekanik özelliklerini geliştirir. GO'nun indirgenmesiyle oksijen gruplarının çoğu yapıdan uzaklaştırılır ve agregat oluşturma eğilimi nedeniyle dağılması daha zor olan indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilebilir.



Şekil 4.5. Grafen oksidin şematik yapısı (Lütfen bunun sadece bir örnek olduğunu unutmayın, şu ana kadar stokiyometrik bir tanım olmadığı için GO'nun kesin bir yapısı yoktur) [164].

GO'nun belirsiz kimyasal yapısı, amorf karakteri nedeniyle yıllar boyunca tartışma konusu olmaya devam etmektedir. Şekil 4.6.'da gösterildiği gibi GO'nun yapısını anlamak için çeşitli yapısal modeller önerilmiştir. Stokiyometrik olmayan kimyasal bileşimi nedeniyle GO'nun kesin moleküler yapısını belirlemek zor olmuştur. GO'nun yapısının oksidasyon koşullarına, kullanılan grafit öncü materyaline ve çalışma işlemlerine bağlı olarak değiştiği bildirilmiştir. Bu durum GO'nun yapısında ve özelliklerinde önemli değişikliklere neden olabilmektedir [179].



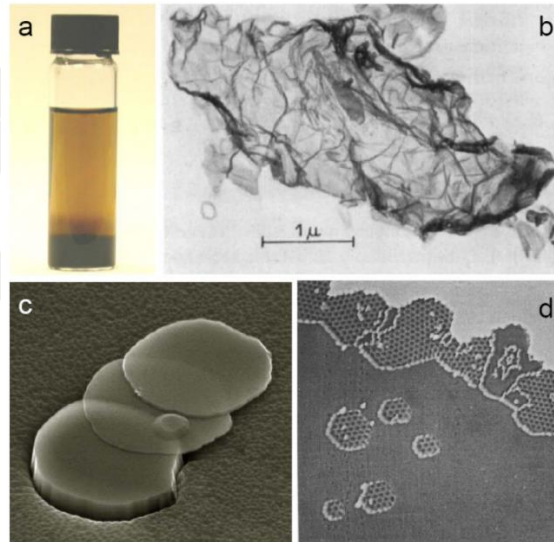
Şekil 4.6. Modern örnekler (üst; Lerf – Klinowski ve Dekany modelleri) ve önceki örnekler (alt; Nakajima – Matsuo, Hofmann, Ruess ve Scholz – Boehm modelleri) dahil olmak üzere önerilen GO yapısal modellerinin özeti [180,181].

4.3. Grafen Arka Planı ve Keşfi

1985'te fullerenlerin Kroto, Curl ve Smalley [182] tarafından ve kısa bir süre sonra 1991'de CNT'lerin Iijima tarafından [183] keşfedilmesine rağmen, grafen ilk kez 1947'de P.R. Wallace [184], daha sonra 1956'da J.W. McClure [185] ve 1984 yılında G.W. Semenoff [186] tarafından teorik olarak incelenmiştir. Peenls [187], Landau ve daha sonra Mermin [188] 'a göre grafen izolasyonunun termodinamik olarak mümkün olmadığı düşünülmüştür. Grafen yüzyıllarca kurşun kalem veya benzeri grafit uygulamaları kullanılarak farkında olunmadan elde edilmiştir. Fakat laboratuvar ortamında ölçülebilir üretimi ve izolasyonu 2004 yılında Manchester Üniversitesi'nden Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından çığır açan bir araştırma ile üretilmiştir. Araştırmada yapışkan bant yöntemi ile ayrılarak grafen başarılı bir şekilde karakterize edilmiştir [17] [189]. Grafitten tek grafen levha üretmek için mekanik eksfoliyasyon yöntemi kullanmışlardır. Manchester Üniversitesi'nden Rus kökenli İngiliz bilim adamı Kostya S. Novoselov ve Hollandalı bilimadamı Andre Geim grafenle ilgili çalışmaları nedeniyle 2010 Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüştür. Daha sonra grafen, atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) [190] ve tarama elektron mikroskobu (SEM) [191] ile karakterize edilen silikon dioksit substratı üzerine

aktarılarak birkaç nm kalınlığında grafitin görselleştirilmesi bildirilmiştir (Şekil 4.7. c).

Bununla birlikte, grafen benzeri yapıların (grafit interkalasyon bileşikler GIC'ler, grafit oksit GO ve indirgenmiş grafen oksit rGO) 1840'lardan beri karbon lamellar (interkalasyon) arasına asit veya alkali metal sokulduğunu ve grafitin sülfürik ve nitrik asitlerle eksfolie edildiği Alman bilim adamı Schafhaeuti tarafından zaten bilindiği belirtilmelidir [192]. Schafhaeuti'dan sonra Brodie(1859'da) [193], Staudenmaier (1898'de) [194] ve Hummers (1958'de) [195], grafiti yüksek oksitleyiciler ile exfolie edilerek GO üretmiştir.



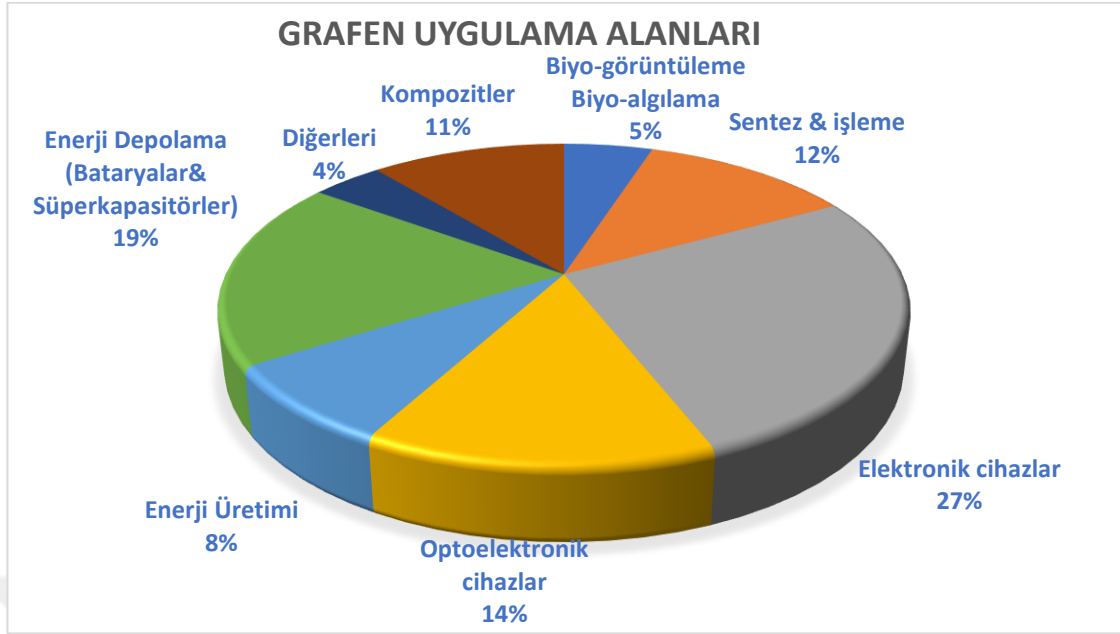
Şekil 4.7. (a) Sudaki grafit oksit süspansiyonu (b) 1960'ların başından itibaren ultra-ince grafit pulların TEM görüntüsü (c) Mekanik bölünme ile ince grafit trombositlerin SEM görüntüsü (d) Pt üzerinde büyütülen grafen STM (görüntü boyutu 100 x 100 nm²) [196].

1962'de Boehm (ilk olarak 1986'da "grafen" terimini icat etmiştir) ve arkadaşları ilk kez hidrazin, hidrojen sülfid veya demir (II) tuzları ile seyreltik alkalın ortamdaki GO dispersiyonlarının kimyasal olarak indirgenmesi yoluyla az miktarda hidrojen ve oksijen içeren ince, lameller karbon bildirmiştir. Bu rapordan hemen sonra 1962'de GO'nun termal redüksiyonu aynı grup tarafından yayınlanmıştır [197]. Boehm ve arkadaşları en ince tabakanın tek bir karbon tabakasından oluştuğu varsayımına girmiş ve transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ölçümleri ile en ince tabaka olduğunu kanıtlamaya çalışmıştır. Bununla birlikte, kalınlık kalibrasyon standartlarından

kaynaklanan deneysel hata, o zamanlar tek tabakalı karbonun tam olarak tanımlanmasını önlemiştir. [197]. Saf grafen olmayan grafenin (indirgenmiş grafen oksit rGO veya kimyasal olarak türetilmiş grafen CDG) ilk kez H. P. Boehm ve arkadaşları tarafından tarif edildiğini belirtilmelidir. Boehm tarafından sentezlenen rGO örneğinin yanı sıra, ultra ince grafitik filmler ve hatta tek tabakalı saf grafen metal substratlar (Ru, Rh ve Ni 1970) [198], izolasyonlu karbürler (1975'te SiC ve 1993'te TiC, TaC) [199,200] ve 2001'de grafit üzerinde [201] epitaksiyal olarak büyütülmüştür (Şekil 4.7. d).

4.4. Grafen Uygulama Alanları

Grafenin özelliklerinin her biri kendi başına dikkate değerdir ve tek bir malzemede çok sayıda olağanüstü özellik birleşmiştir. Bu da grafeni bu kadar geniş bir uygulama yelpazesi için umut verici kılmaktadır. Özellikle yüksek elektriksel iletkenlik, esneklik ve şeffaflık kombinasyonu grafenin farklı alanlarda kullanılmasını sağlamıştır. Esnek yapısı sayesinde giyilebilir süperkapasitörler gibi öngörülen grafen uygulamalarının çoğuna ilham vermiştir. Piller, esnek ve şeffaf iletkenler, süper kapasitörler, transistörler, yakıt hücreleri, hidrojen depolama, elektrokimyasal cihazlar, kataliz, elektrokimyasal rezonatörler, sensörler ve birçok kullanım alanına sahiptir. (Şekil 4.8.) [202-204]. Ayrıca ilaç dağıtımı, gen transfeksiyonu, doku mühendisliği, sinir ağı rejenerasyonu, kanser hücresi görüntüleme, hedefleme ve tedavi gibi biyo-tıbbi mühendislikte de kullanılabilir. Grafenin çekici görünen özelliklerinin, farklı uygulamalar (transistörler [205], enerji depolama cihazı [206], elektrot [207], iletken mürekkep [208], polimer kompozit [209] ve sensörler [210]) için ne kadar önemli olduğu Şekil 4.9.'da gösterilmiştir.



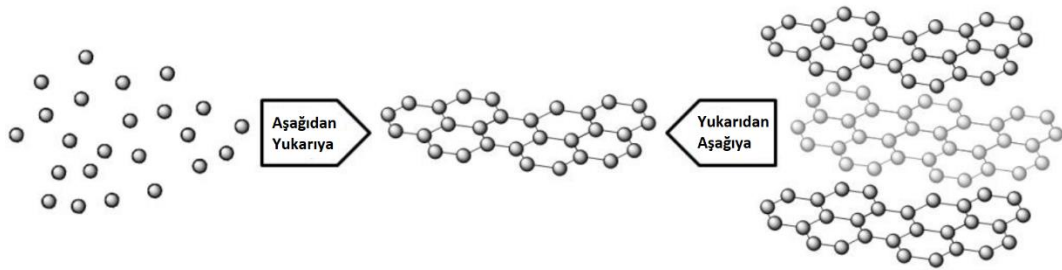
Şekil 4.8. Grafenin farklı uygulama alanları [204].

	Elektrik İletkenliği	Dayanıklılık	Esneklik	Yüzey Alanı	Transparanlık	Termal İletkenlik	Kimyasal Eylemsizlik	Gaz Geçirmezliği
Transistörler	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✗
Enerji Depolama Cihazları	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✓	✗
Elektrotlar	✓	□	□	□	□	✗	✓	✗
Elektrik İletken Mürekkepler	✓	✗	✓	✗	□	✗	✓	✗
Polimer Kompozitler	✓	✓	✓	✓	□	✓	✓	□
Sensörler	✓	✗	□	✗	✗	✗	✓	□

Şekil 4.9. Farklı uygulamalar için grafen özelliklerinin önemi. Burada tik önemini, çarpı göreceli önemsizliği, kare ise özelliğin bazen önemli olduğunu göstermektedir [211].

4.5. Grafen Sentezi

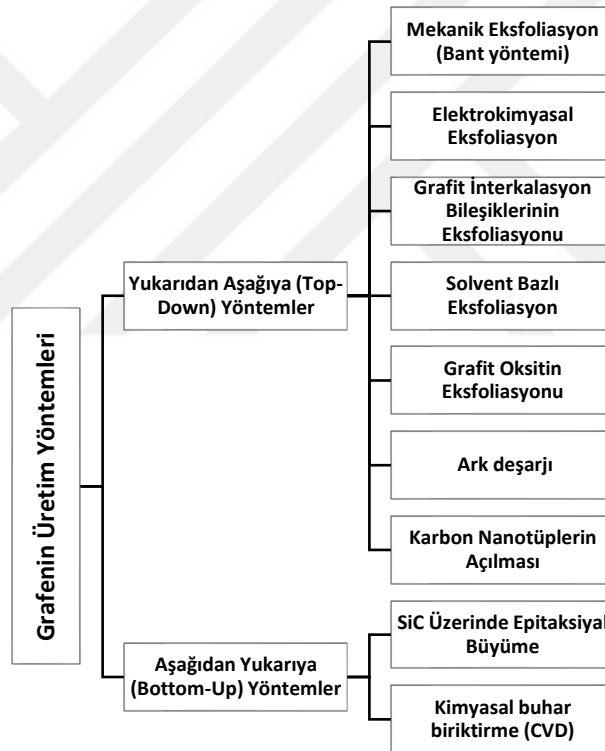
Grafen üretim yöntemleri başlıca iki ana grupta yukarıdan aşağıya (top-down) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) olmak üzere şekillenmektedir. Yukarıdan aşağıya yöntemler, tek grafen tabakaları elde etmek için istiflenmiş grafit katmanlarının parçalanmasını içerirken, aşağıdan yukarıya yöntemler, alternatif karbon içeren kaynaklardan grafenin sentezlenmesini içerir (Şekil 4.10.). Düşük katman sayısına sahip grafenin büyük ölçeklerde üretimini sağlayacak endüstriyel yöntemlerin henüz geliştirilememiş olması grafenin ticarileşmesi önündeki en büyük engeldir. Bu nedenle farklı üretim yöntemleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Mevcut grafen üretim teknikleri Şekil 4.11.'de sunulmuştur.



Şekil 4.10. "Aşağıdan yukarıya" ve "yukarıdan aşağıya" grafen sentezinin şeması [211].

Aşağıdan yukarıya yöntemler ile kaliteli malzeme üretmek için yüksek düzeyde grafitlenme teşvik edilmelidir. Bu nedenle bu yöntemler genellikle yüksek sıcaklıklar gerektirir. İlgili materyaller genellikle basittir. Metan ve diğer hidrokarbon kaynakları gibi organik öncülerden doğrudan grafen olarak büyüyen aşağıdan yukarıya yaklaşımlar arasında epitaksiyal büyüme ve kimyasal buhar birikimi (CVD) yer alır. Aşağıdan yukarıya yöntemler, grafen tabakalar oluşturmak dışında belirli substratlarda büyüme yoluyla geniş yüzey alanlı grafen filmleri oluşturmak için de kullanılır. Özellikle, CVD ile büyütülmüş grafenin, şeffaf elektrotlar olarak potansiyel uygulamalar için ümit verici olduğu gösterilmiştir [213]. Fakat, aşağıdan yukarıya yaklaşımların üretim sürecini kontrol etmek son derece zordur ve bu nedenle yüksek üretim maliyeti ile sonuçlanırlar.

Yukarıdan aşağıya yaklaşım ile grafen eksfoliasyon, ark deşarjı ve karbon nanotüplerin açılması gibi yöntemlerle elde edilebilir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımlar, ölçeklenebilir ve düşük maliyetli üretim için avantajlara sahiptir. Bununla birlikte eksfoliasyon sırasında kusur oluşması nedeniyle yüksek kalitede tek katmanlı grafen elde etmek zordur. İstiflenmiş katmanları ayırmakta kullanılan yukarıdan aşağı yöntemler tabakaları bir arada tutan Van Der Waals bağlarının koparılmasını temel almaktadır [212]. Grafen çok geniş bir yüzey alanına sahiptir ve Van Der Waals etkileşimleri nedeniyle yoğun bir şekilde paketlenmiştir. Bu nedenle, birbirlerinden iyi ayrılmadığı sürece, grafen tabakaları yeniden toplanma ve birleşme eğilimindedir. Fazla büyük miktarda grafen sentezi için kümelenmenin önlenmesi önemli bir zorluktur.



Şekil 4.11. Grafen üretim yöntemleri.

4.5.1. Grafit oksitin eksfoliasyonu

Grafitin, grafit oksidin (GrO) eksfoliasyonu yoluyla sentezi, grafitin GrO'ya oksitlendiği, GrO'nun grafen okside (GO) eksfoliye edildiği ve GO'nun grafene indirgeneceği çok aşamalı bir reaksiyon olarak tarif edilebilir (Şekil 4.12.). Bu yöntemle üretilen malzemeye genel olarak "indirgenmiş grafen oksit" (rGO) veya "fonksiyonelleşmiş grafen" denir. Çünkü yapı, kalıntı oksijenin indirgenmesi ve oksidasyon işlemi sırasında oluşan diğer kusurların varlığından dolayı grafenden farklıdır [214]. rGO'nun kesin bir grafen türevi olmamasına rağmen, bu yöntem genellikle grafen tabakalarının toplu ölçekte üretimi için en umut verici yollardan biri olarak kabul edilir ve bu nedenle çok sayıda incelemenin konusu olmuştur [215].



Şekil 4.12. GrO yoluyla grafen üretiminde yer alan çeşitli aşamaları gösteren bir akış diyagramı.

Konsantre asit ve güçlü oksidanlar kullanılarak grafitin oksidasyonu 1840'tan beri bilinmektedir [216], ancak süreç, GrO'nun GO'ya kolayca eksfoli edilebildiğinin keşfinden sonra grafenin oksitlenmiş türevi 2006'da yeniden ilgi çekmiştir [217]. Başlangıçta bu ilginin çoğu GO'nun (elektriksel özelliklerin restorasyonu için gerekli) indirgenmesine odaklanmıştır, ancak daha yakın zamanda GO kendi başına bir malzeme olarak farklı uygulamalar kullanılabileceği düşünülmeye başlanmıştır [218]. GO'nun yapısı açıkça tanımlanmamıştır ve bir dizi farklı modelle açıklanabildiğinden önceki bölümlerde bahsedilmiştir [180,181]. Yaygın olarak kabul edilen bir model, GO'yu bazal düzlemlerde hidroksil ve epoksi grupları ile tabaka kenarlarında karboksilik ve karbonil grupları ile katmanlı bir yapıya sahip olarak tanımlayan Sol-Klinowski modelidir (Şekil 4.6.). Oksijen içeren gruplar GrO hidrofilik hale getirir ve katmanlar arasındaki fonksiyonel grupların varlığı, grafitten (3,4 Å²) daha büyük bir katmanlar arası aralığa (araya giren su miktarına bağlı olarak 6 -12 Å²) sahip grafit oksit ile sonuçlanır [219]. GrO nun sentezinde grafit, KClO₃, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄

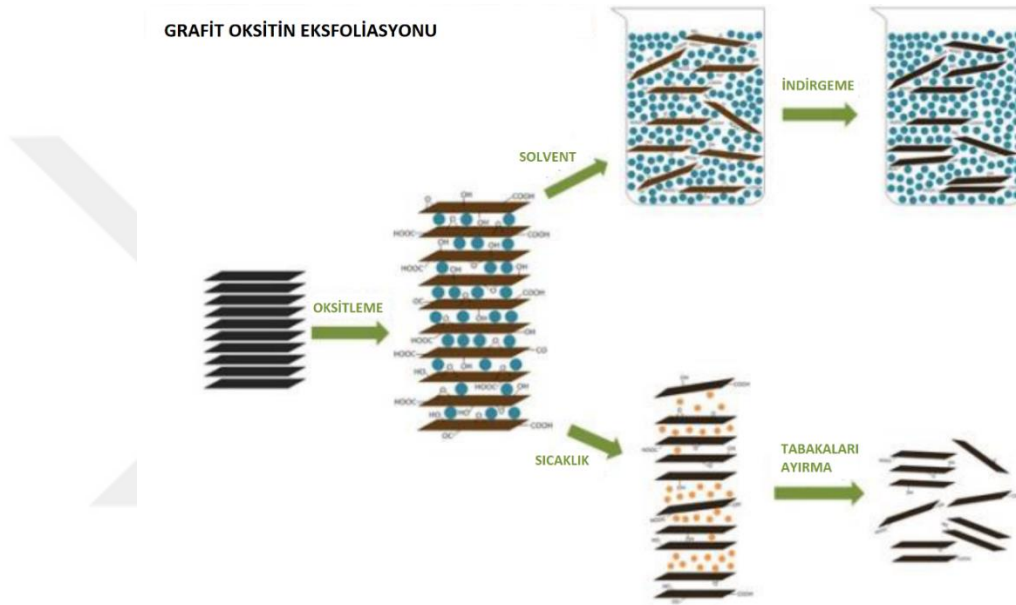
ve KMnO_4 gibi kuvvetli oksitleyici maddelerle grafit okside (GrO) oksitlenir. Bu oksidasyon adımı, fonksiyonel grupların tabaka üzerine yerleştirilmesinden dolayı karbon tabakalarının tabakalar arası aralıklarının uzamasına yol açar. Oksidasyon derecesi arttıkça, grafen oksitlenmiş grafitin indirgenmesiyle oluştuğu için, yüksek kaliteli grafen elde etme olasılığı da artar [216]. Kimyasal olarak türetilen grafen oluşumu için farklı sentez prosedürleri Tablo 4.2. de gösterilmiştir. En yaygın yöntem, ilk olarak 1958'de önerilen Hummers ve Offeman yöntemidir [195]. O zamandan beri metodolojiye bazı uyarlamalar önerilmiş olsa da, orijinal yöntem hala yaygın olarak kullanılmaktadır [220, 221].

Tablo 4.2. Grafit oksitin grafitten sentezlenmesi için yöntemler [222].

	Brodie	Staudenmaier	Hummers	Modified Hummers	Tour	
Yıl	1859	1898	1958	1999	2004	2010
Oksidantlar	KClO ₃ , HNO ₃	KClO ₃ veya NaClO ₃ ,HNO ₃ , H ₂ SO ₄	NaNO ₃ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	K ₂ S ₂ O ₈ , P ₂ O ₅ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	NaNO ₄ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , KMnO ₄
C:O oranı	2.28	1.85	2.25	1.3	1.8	-
Reaksiyon süresi	3-4 gün	1-2 gün	2-10 saat	8 saat	5 gün	12 saat
Tabakalar arası boşluk (Å)	5.95	6.23	6.67	6.9	8.3	9.5

GrO'nun grafit üzerindeki ana avantajı, diğer GIC'lerin (grafit interkalasyon bileşikleri) eksfoliasyonuna benzer yöntemler (solvent bazlı ve termal eksfoliasyon) kullanılarak daha kolay eksfole edilmesidir [223]. Grafit oksitin eksfoliasyonu Şekil 4.13.'te gösterilmiştir. Yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemlerinin ($>1000^\circ\text{C}$), C-O bağlarının termal olarak indüklenen bağ kopması yoluyla deoksijenasyonun oluştuğu düşünülmektedir [224]. Bunun sonucunda hem eksfoliasyonun olduğu hem de GrO'nun indirgendiği görülmüştür. Solvent bazlı eksfoliasyon için indirgeme ayrı bir adım olarak gerçekleştirilir. GO'nun çözelti içindeki indirgenmesi, yukarıda bahsedilen incelemelerin birçoğunun odak noktası olmuştur. GO'nun kimyasal indirgenmesi, çevre dostu indirgeyici ajanlar kullanan metodolojilerin geliştirilmesine ilgiyi

arttırmıştır. Diğer GO indirgeme yöntemleri, elektrokimyasal indirgeme ve GO çözeltilerinin mikrodalgalar, lazerler, kızılötesi ve güneş radyasyonu gibi farklı enerji kaynaklarına maruz kalmasını içerir. Çözeltiye dayalı indirgemedeki temel sorunlardan biri, GO tabakalarının indirgeme üzerine daha az hidrofilik hale gelmesi ve birikme, çökmesi eğilimi göstererek tam indirgemeyi zorlaştırmasıdır [225]. Stabilizatörlerin, örneğin sürfaktanların eklenmesi bu konuda yardımcı olabilir, ancak daha sonra elektrik iletkenliğini tamamen geri kazanmak için çıkarılmalıdır [226].



Şekil 4.13. Grafit oksitin eksfoliasyonun şeması [211].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Giriş

Bölüm 4'te bahsedilen grafen tarafından sergilenen çeşitli mükemmel mekanik ve kimyasal özellikler dikkate alındığında grafende ki istisnai ilgi şaşırtıcı değildir. Grafen, tüm bu benzersiz özellikleri nedeniyle, malzeme bilimi dünyasında genellikle “süper malzeme” veya “mucize materyal” olarak adlandırılmaktadır. Grafit oksitin oluşturduğu grafen oksitin kimyasal modifikasyonu grafen üretimi için ümit vadeden bir yol olmuştur. Grafen oksiti, yukarıda belirtilen uygulamalarda kimyasal fonksiyonelleştirmeye kullanım için iyi bir aday haline getiren özelliği işlevsel fonksiyonel gruplara sahip olmasından ileri gelmesidir [180, 227]. Tez çalışmasında grafen oksit üretiminde Hummers Metodu [195] tercih edilmiştir.

Zayıf çevrim ömrü (10-100 döngü) [11] ve oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) ara türlerine karşı elektrolit reaktivitesi, düşük kolombik verimliliği (% 53–64) [228] içeren Li-hava pillerinin pratik kullanımlarını sınırlayan zorluklar bulunmaktadır. Birçok literatür çalışmasında katalizörlerin Li–O₂ pillerin şarj voltajlarını azaltabildiğini göstermiştir [4].

Son zamanlarda, MnO₂ elektrotların kullanıldığı lityum-hava şarj edilebilir pil araştırmaları yapılmıştır [229,230]. Li-hava pillerinde daha önceki çalışmalarda 4.2 V'nin üzerindeki şarj potansiyellerinde LiCO₃ oluşumu ve şarj sırasında bu bileşenin Li⁺, CO₂ ve O₂'ye ayrışmasına neden olduğu bulunmuştur. 4.2 V'nin üzerindeki şarj etme potansiyelinde, karbon bağlayıcının oksidasyonu, Li ile reaksiyona giren Li₂CO₃ ile sonuçlanan CO₂ oluşumuna yol açtığı belirlenmiştir. Alkali-iyon değişim yöntemiyle Li-hava bataryası için α-MnO₂'yi katalizör katot elektrotu olarak sentezlenerek deşarj sırasında, ilk nihai ürün olan Li₂O₂ ve deşarjdan sonra nihai ürün Li₂O gözlenir. Bununla birlikte, şarj işlemi sırasında, Li₂O₂'nin Li ve O₂'ye ayrışması

gerçekleşir [154]. α -MnO₂ Li-hava pillerinde katalizör olarak kullanılır ve özellikle oksijen indirgeme reaksiyon potansiyel değerini 2.9 V'a yakın olmasını sağlayarak Li₂O₂ oluşumunun tersinir olarak yüksek verimde gerçekleşmesine yardımcı olur ve Li₂CO₃ gibi yan reaksiyon oluşumlarını engeller. Böylece pil katodu üzerindeki tıkanmalar önlenerek pilin çevrim sayısı arttırılır.

Ayrıca, araştırmalarda karbon kompozitleri üzerinde desteklenen kimyasal olarak sentezlenen Li₂O₂/Ru'nun potansiyostatik oksidasyon akımını gözlemleyerek, Ru nanopartiküllerin karbonat içermeyen oksijen oksidasyonunun kinetiğini önemli ölçüde artırabildiğini gösterilmiştir [231]. Shao-Horn ve arkadaşları, OER koşulları altında stabilitesinin Ru metal-karbon kompozitlerinden daha yüksek olduğunu göstermiştir [232].

Bu tez çalışmasında literatür çalışmalarına dayanarak esnek yapıda grafen katot üretilmiştir ve katot metaryalinin lityum hava geçirgen elektrot özelliklerini geliştirmesi ve ileriye dönük olarak esnek Li-Hava bataryaların kullanımına katkı sunması amacıyla α -MnO₂ nano tel takviye edilmiş ve Ru nanoparçacıkları ile dekore edilmiş Grafen/MnO₂/Ru nanokompozit serbest durabilen elektrotlar geliştirilmiştir.

5.2. Malzemeler ve Kimyasallar

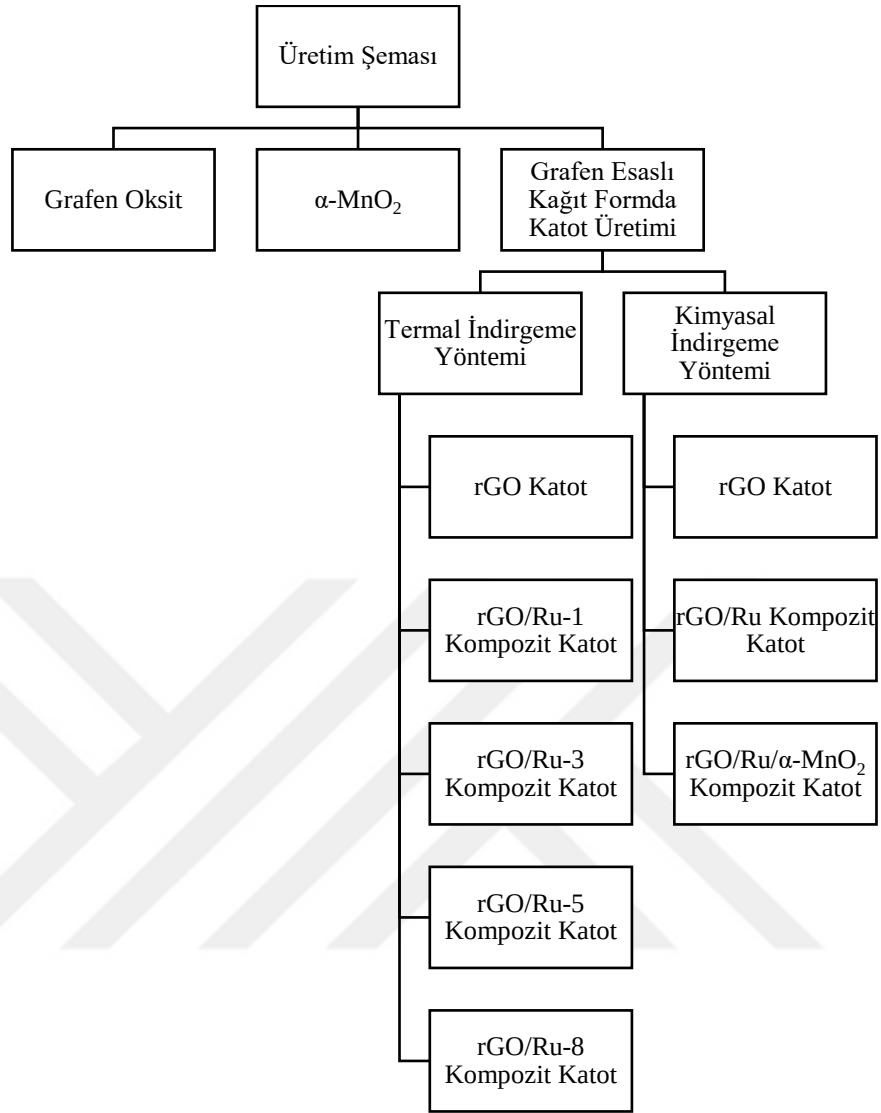
Tez çalışmasında kullanılan malzeme ve kimyasalların bir listesi aşağıda Tablo 5.1.'de formül, saflık ve tedarikçi firma bilgileri ile birlikte gösterilmiştir.

Tablo 5.1. Çalışmada kullanılan malzemeler ve kimyasallar.

Malzeme ve Kimyasallar	Formül	Saflık	Tedarikçisi
Grafit Pulcuklar	C	-	Sigma-Aldrich
Sülfürik Asit	H ₂ SO ₄	95-97%	Sigma-Aldrich
Nitrik Asit	HNO ₃	≥65%	Sigma-Aldrich
Sodyum Nitrat	NaNO ₃	≥99.0%	Sigma-Aldrich
Potasyum Permanganat	KMnO ₄	≥99.0%	Sigma-Aldrich
Hidrojen Peroksit Solüsyonu	H ₂ O ₂	34.5-36.5%	Sigma-Aldrich
Hidroklorik Asit	HCl	36.5-38%	Sigma-Aldrich
Rutenyum (III) Klorür	RuCl ₃	45-55%	Sigma-Aldrich
Mangan (II) Sülfat Monohidrat	MnSO ₄ · H ₂ O	≥98%	Sigma-Aldrich
Sodyum Hidroksit	NaOH	≥97%	Sigma-Aldrich
Hidrazin Solüsyonu	N ₂ H ₄	35 wt. % in H ₂ O	Sigma-Aldrich
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	-	Merck
Tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME)	CH ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₃	≥99%	Sigma-Aldrich
Lityum Perklorat	LiClO ₄	99.9%	Sigma-Aldrich
Lityum	Li	99.9%	Sigma-Aldrich
Cam Fiber Seperatör	-	-	EL-CELL

5.3. Üretim Yöntemleri

Bu tezdeki deneyler esas olarak Li-O₂ pillerinde kullanılan serbest durabilen esnek grafen esaslı katot metaryallerine odaklanmıştır. Ru ve MnO₂ katkılarıyla hazırlanmış katot malzemesinin hazırlama yöntemleri detaylı olarak anlatılmıştır. Şekil 5.1.'de üretim şeması bulunmaktadır.



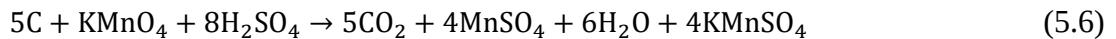
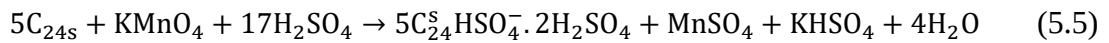
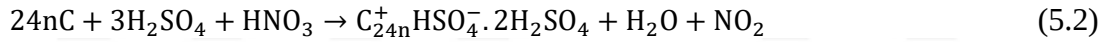
Şekil 5.1. Üretim şeması

5.3.1. Grafen Oksitin Üretimi

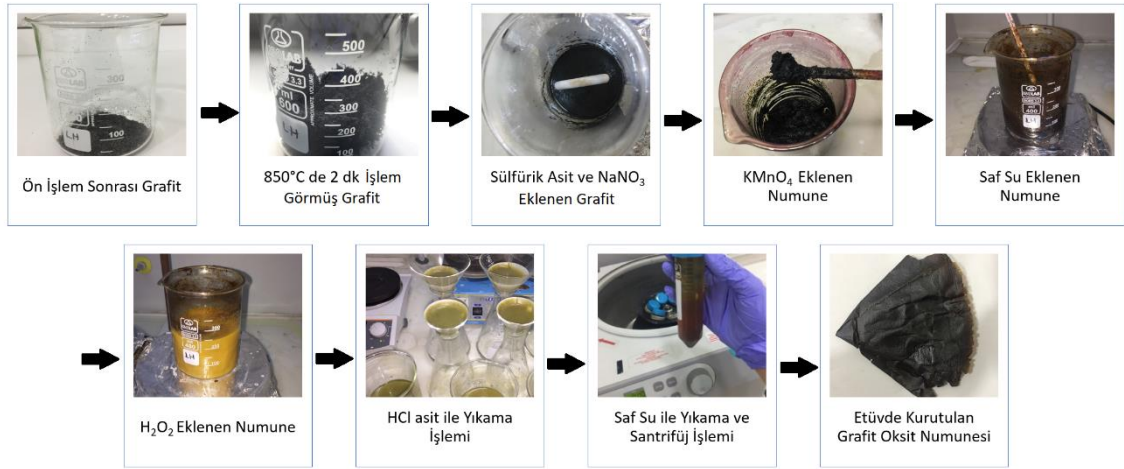
Grafen oksit Hummers Metodu [233] ile grafit pulcuklarının güçlü oksidasyonu ve ardından ayrıştırılması ile kolayca elde edilebilir. Asidik ön işlem uygulanmasının bir sonucu olarak grafen oksit tabakalarının daha iyi oksitlenmesi ile daha az katman sayısına sahip grafen üretimi mümkün olmaktadır.

Ön işlem olarak 1 gr pulcuklu grafit hacimce 1:3 oranında 50 ml'lik H_2SO_4 ve HNO_3 (nitrik asit% 65, Merck ve sülfürik asit% 95-97, Sigma-Aldrich) çözeltisinde 2 saat süreyle karıştırılır (denk.1-2 [234-235]). Saf su ile yıkayıp kurutulduktan sonra

800°C’de 120 sn süreyle ısıtıl işlem uygulanır. Elde edilen 1 gr ön işlemli grafit 0,5 gr NaNO₃ (Sigma–Aldrich, ≥ 99.0%) ile birlikte 23 ml H₂SO₄ (Sigma–Aldrich, 95-97%) içinde iki saat karıştırılır. Karışım buz banyosuna alınır ve sıcaklık 0°C’ye geldiğinde 3 gr KMnO₄ yavaşça eklenir. Bu sırada sıcaklığın 20°C’yi geçmemesine dikkat edilir. Buz banyosu kaldırılarak karışım 35°C’de yarım saat karıştırılarak kahverengi bir macun kıvamına getirilir. Karışım 46 ml saf su ile seyreltilir. Bu sırada şiddetli bir ekzotermik reaksiyon oluşur, bu reaksiyonu bir süre daha devam ettirmek için sıcaklık 98°C’ye getirilir ve 15 dk bu sıcaklıkta karıştırılır. Reaksiyonlar denklem 3-6 da adımlar halinde gösterilmiştir [180, 236-238]. Sıcaklık kapatılır ve oda sıcaklığında 140 ml saf su ve %3 H₂O₂ eklenerek açık sarı bir renk elde edilir (denk. 7), çözelti 2 saat karıştırılır ve işlem sonlandırılır [239]. Elde edilen çözelti süzülüp arka arkaya 100 ml %30’luk HCl çözeltisi ile yıkanır. Ardından pH doğal olana kadar saf su ile yıkanıp santrifüj işlemiyle ürün çözücünden ayrılır ve 50°C’de vakum ortamında gece boyunca kurutulmaya bırakılır.



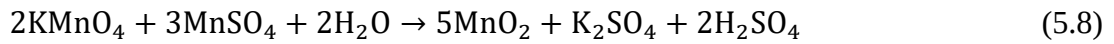
Hazırlanan grafit oksitten 20 mg alınarak 100 ml saf su içinde yarım saat ultrasonikasyon ile dağıtılır. Ultrasonikasyon işlemi ile grafit oksit yapısında bazal düzlemler arası zayıf Van der Waals bağları koparılmak suretiyle çözelti içerisinde grafen oksit yapısı elde edilir. Devamında çözelti vakum filtrasyon yöntemi ile filtrelendir. Numune bir gece boyunca 60°C’de kurutulduktan sonra çok tabakalı Grafen oksit (GO) yapısı elde edilmiş olur. Grafen Oksit üretim aşamaları Şekil 5.2.’de verilmiştir.



Şekil 5.2. Grafen oksit üretim aşamaları.

5.3.2. α -MnO₂ nanotellerin üretimi

α -MnO₂ nano-teller mikro dalga hidrotermal sentezleme yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Bu üretim için 0,002 mol potasyum permanganat (KMnO₄) ve 0,003 mol manganez sülfat (MnSO₄.H₂O) 80 mL distile edilmiş su içerisinde manyetik karıştırma yöntemi ile çözülmüştür. Daha sonra solüsyon yüksek basınçlı dayanıklı teflon (PTFE) kap içerisinde konularak mikrodalga fırın (Milestone ROTOSYNTH) içerisine yerleştirilmiştir (Şekil 5.3.). Hidrotermal reaksiyon 140°C’de 30 dk’ da gerçekleştirilmiştir (denk 5.8) [140]. Elde edilen siyah renkli çökmüş partiküller filtrelenip daha sonra yıkanarak ayrıştırılmıştır. Yıkanan partiküller 60°C’de vakum etüvde kurutulmuş ve nano-tel yapılı α -MnO₂ yapıları elde edilmiştir.





Şekil 5.3. Milestone ROTOSYNTH.

5.3.3. Grafen esaslı kompozit kâğıt elektrotların üretimi

Karbon esaslı malzemeler, esneklik göstermektedir ve bu nedenle, bükülebilir, serbest (free-standing) elektrotların üretilmesi için ümit vericidir [241,242]. Piller ve süperkapasitörler için karbon esaslı kâğıt benzeri esnek malzemeler kapsamlı olarak incelenmektedir [243,244]. Karbon nanotüp ve grafen gibi serbest kâğıt benzeri malzemeler hafif, esnek ve iyi çevrim stabilitesine sahiptir. Serbest elektrot malzemelerinin pratik kapasitesini geliştirmek için, karbon esaslı kâğıt benzeri filmlere daha yüksek kapasiteye sahip elektrokimyasal olarak aktif bir ikinci faz eklenebilir.

Şekil 5.4.'te Grafen Oksit, Grafen Oksit/Ru(OH)₃ ve grafenin indirgenme sonrası elde edilen Grafen, Grafen/Ru, Grafen/Ru/ α -MnO₂ serbest elektrotların dijital fotoğrafları gösterilmektedir. İndirgeme işlemi kimyasal ve termal indirgeme işlemi olarak iki şekilde yapılmıştır. İndirgenme işlemi sonrasında yapıların kendi orijinal boyutlarını koruduğu ve serbest elektrot yapısında herhangi bir parçalanma davranışı görülmemiştir. Saf grafen oksit numunesinde indirgenme işlemi sırasında katmanlar arasında açılmalar meydana gelmiştir ve kâğıt formundaki katot üzerinde gözle görülür kabarıklıklar oluşmuştur. Nanokompozit ilavesi yapılan numunelerde ise ilave edilen nanokompozitlerin grafen takabalarının ayrılmasını önlediği açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.4. Üretilen kâğıt formunda katotların görüntüleri.

5.3.3.1. Termal indirgeme ile üretim yöntemleri

5.3.3.1.1. Grafen esnek kâğıt katot üretimi

Hummers yöntemi ile üretilmiş grafit oksitten 20 mg alınarak 100 ml saf su içerisinde ultrasonikasyon işlemi ile 1 saat dağıtılır. Tamamen dağılarak grafen oksite dönüşen numune vakum filtrasyon ile filtrelendir. Numune bir gece boyunca 60°C’de kurutulur. Elde edilen esnek grafen oksit kâğıt katot 0.5L/saat hızla Ar/H₂ atmosferinde 600 °C de 1 saat termal indirgeme işlemine tabi tutularak esnek grafen katot üretilmiştir.

5.3.3.1.2. Grafen/Ru esnek nanokompozit kâğıt katot üretimi

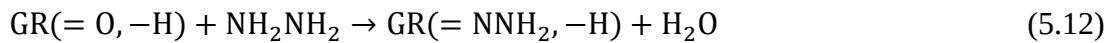
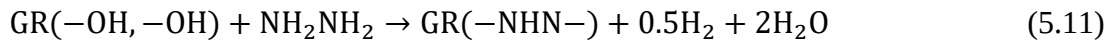
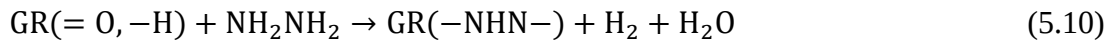
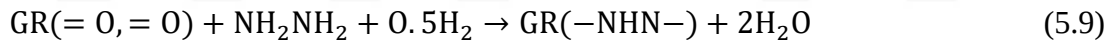
Önceden üretilen 20 mg grafen oksit 1: 1 (V: V) etanol: su (100 mL) karışımında tamamen dağıtılır. Daha sonra grafen oksit süspansiyonu içerisine 3, 5 ve 8 mg RuCl₃ (0.1 M, Aldrich, ABD) eklenerek 0.5 saat sonikasyon işlemi uygulanır. pH'yi 7'ye ayarlamak için yavaş yavaş NaOH çözeltisi (1 M) ilave edilir. Hazırlanan karışım sürekli olarak 5 saat karıştırılır ve vakum filtrasyon ile filtreleme işlemi yapılır. Daha sonra numune içerisinde bulunan kalıntı klorürü (NaCl) uzaklaştırmak için birkaç kez etanol ve su ile yıkanır. Etüvde 60 ° C'de ve vakum altında 2 sa 150° C’de kurutulur. Elde edilen kâğıt formunda grafen oksit/Ru kompozit katotu 0.5L/h hızla Ar/H₂

atmosferinde 600 °C de 1 saat termal indirgeme işlemine tabi tutularak esnek kâğıt formda grafen/Ru kompozit katotu üretilir.

5.3.3.2. Kimyasal indirgeme ile üretim yöntemleri

5.3.3.2.1. Grafen kâğıt esnek katot üretimi

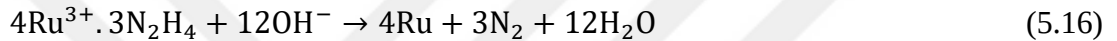
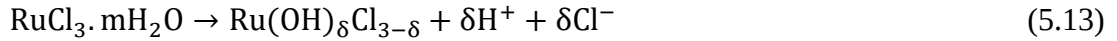
İndirgenmiş Grafen kâğıt elektrotları üretmek için, ultrasonikasyon kullanılarak 100 ml saf su içinde 20 mg üretilen grafit oksit dağıtılır ve katmanlar arası bağlar ayrılarak grafen oksit solüsyonu elde edilir. Daha sonra GO süspansiyonu vakum altında filtreleme işlemi gerçekleştirilirken 5 ml 4M hidrazin hidrat damla damla ilave edilerek hem grafen oksitin indirgenme işlemi gerçekleştirilmiş hemde vakum filtrasyon yöntemi ile membran üzerinde kâğıt formunda indirgenmiş grafen katot oluşturulmuştur. GO'nun indirgenme denklemleri (5.9-5.12) de gösterilmektedir [245]. Daha sonra numune filtre membranından soyulup fırında 60 °C kurutulduktan sonra esnek indirgenmiş grafen oksit kâğıt (rGO) elde edilmiştir.



5.3.3.2.2. Grafen/Ru esnek nanokompozit kâğıt katot üretimi

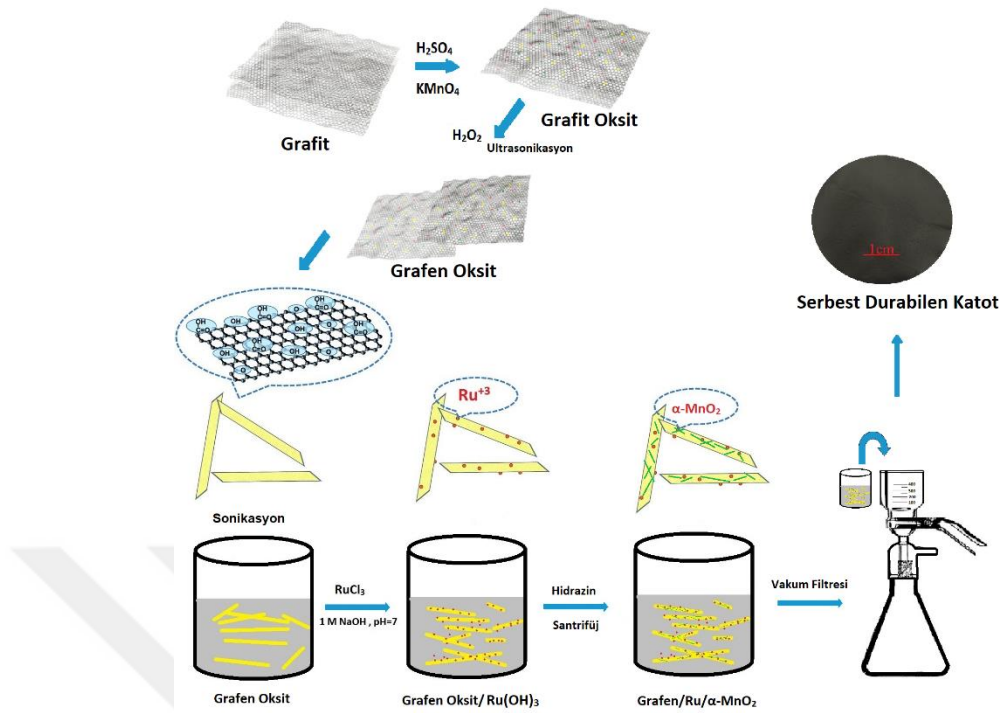
rGO üretimine benzer şekilde, 20 mg hummer metodu ile üretilmiş grafit oksit saf su içerisinde ultrasonikasyon işlemi ile damıtılır. Daha sonra GO süspansiyonuna 8 mg RuCl_3 (Aldrich, ABD) ilave edilir ve reaksiyonun gerçekleşmesine izin vermek için oda sıcaklığında yarım saat kuvvetlice karıştırılır (denk.13). Yapı içerisindeki Cl^- iyonları uzaklaştırmak ve pH'ı 7'ye ayarlamak için yavaş yavaş bir NaOH çözeltisi (1 M) ilave edilir. Denklem 14,15te gösterildiği gibi çözelti $\text{Ru}(\text{OH})_3$ oluşturmak için 5 saat boyunca sürekli karıştırılır. 5 ml 4 M hidrazin hidrat çözeltisi süspansiyona damla

damla ilave edilerek hem grafen oksitin grafen'e hem de Ru (OH)₃ 'ün Ru'ya indirgenmesi sağlanır (denk. 16) [246, 247]. Hazırlanan çözelti filtrelendir. Daha sonra numune içerisinde bulunan kalıntı klorürü (NaCl) uzaklaştırmak için birkaç kez etanol ve su ile yıkanır. Son olarak numune filtre membranından soyularak etüvde 60 ° C'de kurutulur ve rGO/Ru kompozit kâğıt katotu elde edilir.



5.3.3.2.3. Grafen/Ru/ α -MnO₂ esnek nanokompozit kâğıt katot üretimi

rGO/Ru/ α -MnO₂, Şekil 5.5.'te gösterildiği gibi rGO/Ru çözeltisi ile α -MnO₂ nanotelleri birleştirilerek hazırlanır. Bunu yapmak için, sırasıyla 20 mg GO, 8 mg RuCl₃, NaOH ve 5 ml 4 M hidrazin hidrat 100 ml saf su içerisine eklenerek disperse edilir. Hidrazin ile indirgenme işlemi sonucunda çözeltide rGO ve Ru elde edilir. Çözeltideki hidrazini uzaklaştırmak için numuneye saf su ile santrifüj (Hermle Z 216 M) işlemi uygulanır (Şekil 5.6.). rGO/Ru sulu süspansiyona 8 mg α -MnO₂ nanotel eklenerek tekrar yarım saat sonikasyon işlemi uygulanır. Daha sonra vakum filtrasyon ile süzülerek etanol ve su ile birkaç kez yıkanır. Grafen/Ru/ α -MnO₂ serbest duran kâğıt filtreden soyulur ve 10 saat boyunca etüvde 60 °C'de kurutulur.



Şekil 5.5. Grafen/Ru/α-MnO₂ katotun üretim şeması.



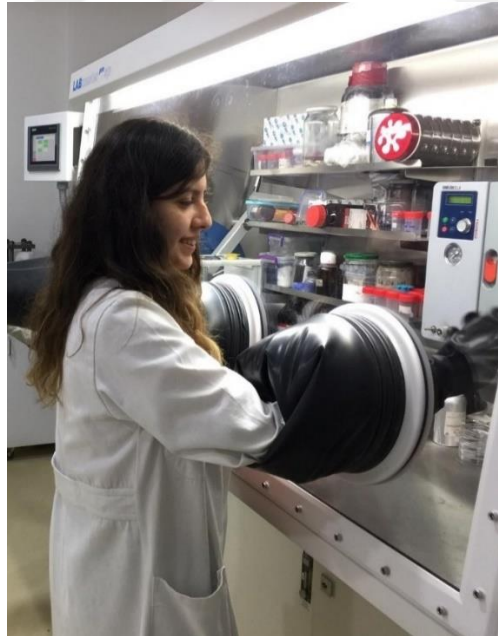
Şekil 5.6. Hermle Z 216 M marka Soğutmalı Santrifüj.

5.4. Pil Hücresinin Hazırlanması

Üretilen katotların elektrokimyasal testleri Şekil 5.8.'de gösterilen El Cell marka ECC Air model pil hücresinde gerçekleştirilmiştir. Hücreler argon gazı ile doldurulmuş MBraun marka glove box içerisinde birleştirilmiştir (Şekil 5.7.). Oksijen ve nem, lityum metali veya hazırlanan elektrolit ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girip bozunmalarına sebep olabilir. Bu yüzden nem ve oksijen miktarının 0.5ppm olduğu

glovebox içerisinde bütün birleştirme işlemleri gerçekleştirilmektedir. Test hücrelerinde hem referans hem de anot elektrot olarak saf lityum folyo kullanılırken, katot olarak da 18mm çapında kesilmiş olan üretilen katotlar kullanılmıştır. Negatif ve pozitif elektrotların temas ederek kısa devre yapmasını önleyen ve iyonik iletkenliğe izin veren cam seramik ($18 \times 0,65$ mm, ECC1-01-0012-A/L) separatör kullanılmıştır. Separatör kullanılmadan önce vakum etüvde gerçekleştirilen kurutma işlemi ile nemden arındırılmıştır. Elektrolit olarak ise 1 M LiClO_4 (Lityum Perklorat) tuzunun TEGDME (Tetraethylene glycol dimethyl ether) çözücü içerisinde argon atmosferinde ve oda sıcaklığında karıştırılmasıyla oluşturulan susuz elektrolit çözelti kullanılmıştır.

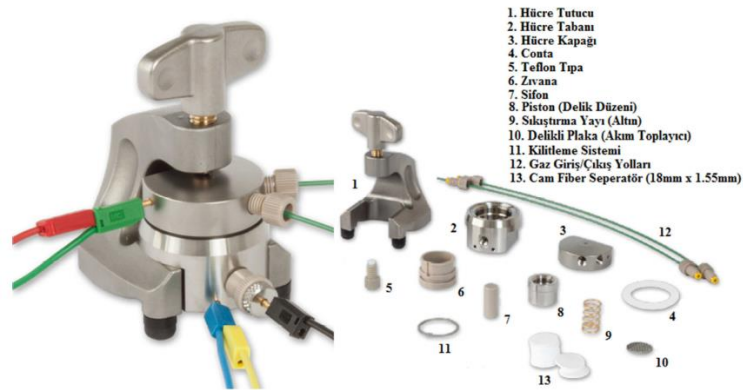
Pil hücresi birleştirilmeden önce üretilen katot malzemesi ve separatör 50°C sıcaklıkta gece boyunca vakumlu etüvde bekletilir ve nemi giderilir. Daha sonra glovebox içerisine alınan hücre ve pil bileşenleri Şekil 5.8.'de de gösterildiği gibi tasarlanır. 2 numaralı aparat olan hücre tabanının içerisine 6 numaralı zıvana yerleştirilir ve 11 numaralı kilitleme sistemiyle sabitlenir. Hücre tabanının üzerinde görülen delik kısım 5 numaralı Teflon tıpa ile kapatılır ve asıl pil bileşenleri yerleştirilmeye başlanır.



Şekil 5.7. MBraun marka glove box.

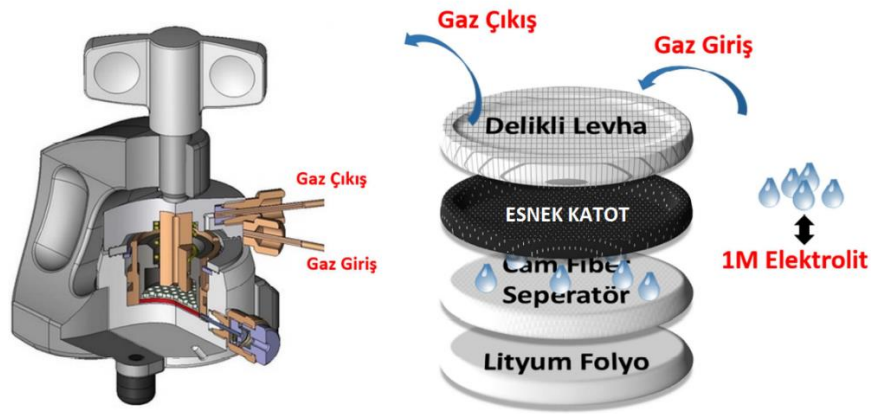
Öncelikle lityum folyo hücre tabanına yerleştirilir ve üzerine separatör konulur. Hazırlanmış olan elektrolit 0,5ml miktarda separatörün üzerine damlatılarak ıslanması

sağlanır. Önceden nemi alınmış ve 18mm çapında kesilmiş olan esnek serbest durabilen katot en üste gelecek şekilde yerleştirilir. 10 numaralı parça olan delikli levha, akım toplayıcı görevi gören bir malzemedir ve katodun üzerine yerleştirilir. Bu kısma kadar yapılan işlemlerde pil hücre içi hazır hale gelmiştir. Ancak pilin iyi bir şekilde kapatılması ve dış ortamla bağlantısının kesilmesi gerekmektedir. Bunun yanı sıra, oksijen akışının sağlıklı bir şekilde gerçekleşmesi için gerekli olan, hücre içerisinde devir daim olayının ana merkezi sayılan 8 numaralı piston delikli levha üzerine yerleştirilir ve içerisinden gaz geçecek delikli 7 numaralı sifon, piston içerisine monte edilir. Son olarak 9 numaralı sıkıştırma yayı ve sızdırmazlığı sağlayacak olan 4 numaralı conta hücrenin en üst kısmına konur. 3 numaralı hücre kapağıyla hücre kapatıldıktan sonra 1 numaralı hücre tutucuyla sabitlenir. Gaz giriş ve çıkış vanaları da düzgün bir şekilde takıldıktan sonra, elektrokimyasal test hücresi Şekil 5.9.'deki halini alır. Hücre, elektrokimyasal testler yapmak üzere glovebox'tan çıkartılır.



Şekil 5.8. EL-Cell GmbH pil test hücresi ve bileşenleri [248].

Pil yüksek safiyetteki oksijene 8 mL/dakika akış hızı ayarlanarak takılır ve oksijen ortamında yaklaşık olarak 1 saat bekletilir. Hücre içerisinde yeteri kadar devir daim yapan oksijen, pilin çalışır durumunda gerekli reaksiyonları sağlayarak pil performansında önemli bir rol oynayacaktır.



Şekil 5.9. Lityum hava test hücresinin bileşenleri ve montajının şematik gösterimi [248].

5.5. Karakterizasyon Yöntemleri

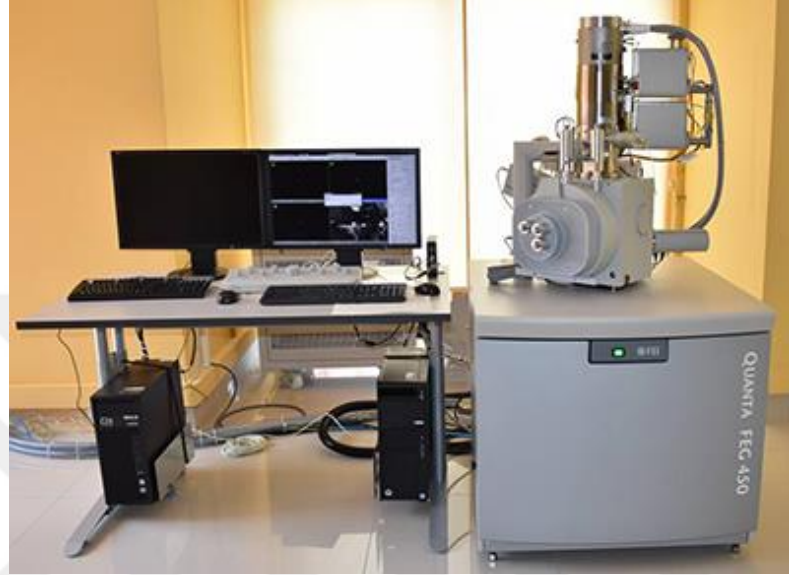
5.5.1. Fiziksel karakterizasyon

5.5.1.1. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve enerji dağılımlı spektrometresi (EDS) analizleri

Taramalı Elektron Mikroskopisi'nde, elektron kaynağından koparılan elektronlar vakum altında bulunan bir kolonda toplayıcı mercekler yardımıyla numune üzerine düşürülmekte, numune yüzeyinde bulunan atomlarla elektron demetinin etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan parçacıklar ve x-ışınları detekte edilerek, incelenmekte olan örneğin topoğrafyası ve kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi edinilmektedir.

EDS'nin karakterizasyonu, her bir elementin, elektromanyetik emisyon spektrumunda benzersiz bir tepe kümesine izin veren benzersiz bir atomik yapıya sahip olduğu temel prensibine dayanmaktadır. Numuneden karakteristik X-ışınlarının emisyonunu uyarmak için, protonlar, elektronlar veya X-ışınları demeti gibi yüksek enerjili yüklü parçacık demeti numuneye odaklanır. Numuneden yayılan X-ışınlarının sayısı ve enerjisi, bir enerji dağıtıcı spektrometre ile ölçülebilir. X-ışınlarının enerjileri, iki kabuk arasındaki enerji farkının ve yayan elementin atomik yapısının karakteristiği olduğundan, EDS, numunenin temel bileşiminin ölçülmesine izin verir.

FESEM gözlemleri ile üretilen katot metaryallerinin yüzey kesit morfolojileri incelenerek EDS dedektörü vasıtasıyla örnekte bulunan elementlerin bollukları tespit edilip haritalandırma yapılmıştır. Bu tez çalışmasında, FESEM gözlemleri ve EDS sonuçları FEI Quanta FEG 450 FESEM analiz cihazı ile yapılmıştır (Şekil 5.10.).



Şekil 5.10. FEI Quanta FEG 450 FESEM analiz cihazı.

5.5.1.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri

Geçirimli Elektron Mikroskobu, görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanabilen, malzemelerin mikroyapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini sağlayarak malzemenin karakterizyonunu yapan çok özel bir cihazdır. Bir başka deyişle, nanometre mertebesinde çok küçük ve ince alanlardan, milyon katı büyütmelemlerde malzemenin kristalagrofik ve morfolojik bilgilerine aynı anda ulaşılmasını olanaklı kılan bir tekniktir. Yüksek ayırma gücü, aynı anda kırınım ve görüntü bilgilerinin alınabilmesi gibi üstünlüklerine rağmen, bu tekniğin de belli sınırlamaları vardır: Ortasında çok küçük bir delik bulunan numuneye paralel bir elektron demeti göndererek numuneden doğrudan geçen kırınımına uğramamış ışınları (TB) ve numunenin belirli düzlemlerinden Bragg şartlarına uygun açılarda kırınımına uğramış (DB) ışınları numunenin altında toplamak TEM’de görüntü ve kırınım bilgisini elde etmenin temel prensibidir. Elektron iletimi ve numune ile etkileşimi sonrasında, görüntü büyütülür ve görüntüleme cihazına odaklanır. Örnek

malzemelerin morfolojisi, elektronik yapısı, kafes aralığı, kristal oryantasyonu, numuneye bağlı elektron faz kaymalarını karakterize etmek için kullanılır.

Çalışmalarda gerçekleştirilen TEM analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi-ARUM Merkezi Araştırma Laboratuvarında Hitachi HT7800 TEM marka Geçirimli Elektron Mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.11.). Saf su içinde ultrasonik dispersiyondan sonra, bakır karbon ızgara üzerinde kurutularak analiz işlemi yapılmıştır.



Şekil 5.11. Hitachi HT7800 TEM marka Geçirimli Elektron Mikroskobu.

5.5.1.3. X-ışını kırınım (XRD) analizleri

Kristal malzemelerdeki değişik kristal yapıları (fazlar) veya kristal yapı parametrelerini tespit etmek için X-ışını kırınımı yöntemi kullanılır. Bu yöntemin temeli Bragg yansımasına dayanır. Gönderilen x-ışını örnek üzerinden yansır (kırılır) ve bir dedektör yardımıyla algılanan ışın yazılıma (software) aktarılarak yansıma şiddetine karşılık 2θ değerinde grafiğe geçilir. X-ışını denilen ultraviyole (UV) ışınından daha kuvvetli fakat gama ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analiz metodu X-ışını Difraksiyonu (kırınımı) spektroskopisidir. X-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi edinilerek karakterizasyon çalışmalarında kullanılmaktadır. X-ışını kırınımı (XRD), kristale

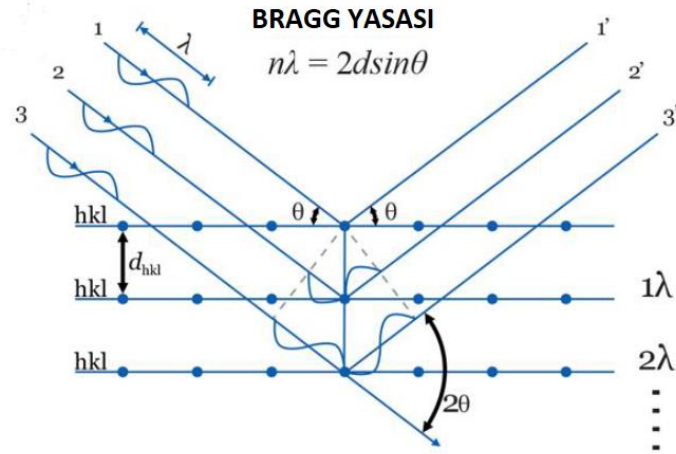
zarar vermeden yapı hakkında bilgi veren önemli bir analiz yöntemidir. Bir x-ışınları kırınım deseninden; bir katıdaki düzlemler arası mesafe (atomların oluşturduğu sıralar), tek kristalin veya taneciğin yönelimi, bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı, tanecik boyutu ve şekli hakkında bilgi edinilebilir. Her kristal bir dizi benzersiz d-aralığı içerdiğinden, XRD deseni, Bragg yasası tarafından açıklanan kristal yapısı ile fonksiyonel bir ilişkiye sahiptir (denk 5.17);

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (5.17)$$

W. L. Bragg tarafından geliştirilen teori, X-ışınları kırınım teorileri içinde en yaygın olarak kullanılandır.

Aralarında ‘d’ kadar mesafe bulunan kristal düzlemlerinden saçılan ‘λ’ dalga boyulu X-ışınları, ‘θ’ açısını oluştururlar. Deneysel parametre olan 2θ değeri ise saçılan ve geldiği doğrultusunda devam eden X-ışınları demet arasındaki açıdır. Birbirine paralel bütün kristal düzlemler arasındaki mesafe ‘d’ kadardır.

Yoğun bir X-ışını demeti, düzenli atom gruplarından oluşan kristal bir yapıya çarptığı zaman genel bir saçılım oluşur ve bu saçılım yapan ışın dalgaları birbirlerini etkiler ve girişim yaparak birbirlerini yok eder. Ancak belli açılarda bu dalgalar bir faz içinde biri diğeriyle birleşmek suretiyle dalga yoğunluğunu artırır. Bu oluşum X-ışınlarının kırınımı olarak bilinir. Kırınımın olduğu bu yönler kristalin birim hücresinin boyutuna ve şekline bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Kırınımın şiddeti ise kristalin bazı yapısal özellikleri tarafından belirlenir. XRD prensibi Şekil 5.12.’de gösterilmektedir.



Şekil 5.12. Bragg Yasasının XRD prensibi olarak şematik gösterimi.

Bu tez çalışmasında, tüm XRD ölçümleri Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi ile yapılmıştır (Şekil 5.13.). X ışın kaynağı olarak bakır tüp ($\lambda=1,5418$ Å) kullanılmıştır. Xışınları taraması 5° ile 80° arasında $2^\circ/\text{dk}$ 'lık hızla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.13. Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi.

5.5.1.4. Raman analizleri

Raman spektroskopisi, bir malzemenin yapısını araştırmak için güçlü bir karakterizasyon yöntemidir. Bir yapının titreşim, dönme ve diğer düşük frekans modlarını çalıştırılarak incelenmesini sağlayabilir. Raman spektroskopisinde, numuneyi ışınlamak için tek renkli bir ışık kaynağından lazer ışığı kullanılır, bu da hem elastik saçılma (Rayleigh saçılması) hem de elastik olmayan saçılma (Stokes ve anti-Stokes Raman saçılması) ile sonuçlanır. Olay radyasyonundan enerji kaymaları, Raman etkileri olarak adlandırılan Stokes ve anti-Stokes Raman saçılımında meydana gelir. Bu enerji kaymaları, belirli bir kimyasal bileşimin ve yapının frekansını veya dalga boyunu yansıtır. Elde edilen spektrumları karşılaştırarak spesifik moleküler özelliklere sahip malzemeler tanımlanabilir. Bu nedenle Raman spektroskopisi XRD için tamamlayıcı bir ölçüm tekniği olarak tanımlanabilir. Bu tez çalışmasında Raman spektroskopisi, lazer dalga boyu 785 nm olan KAISER marka raman spektrum cihazı (Şekil 5.14.) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.14. Kaiser Raman RXN1 markalı Raman spektrum cihazı.

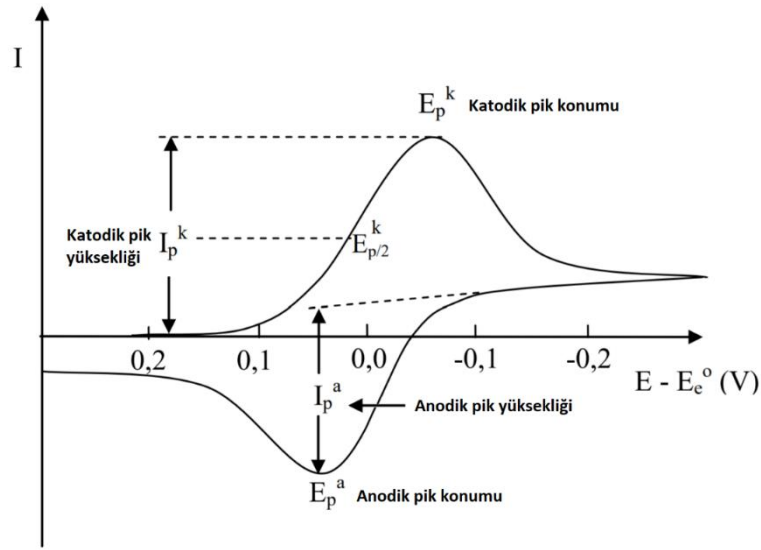
5.5.2. Elektrokimyasal karakterizasyon

Elektrokimyasal ve elektro analitik testler, elektrolit ve elektrotlardaki lityumun difüzyonu, reaksiyon kinetikleri, elektrotlarda meydana gelen reaksiyonların türleri ve

reaksiyonların denge potansiyelini içeren elektrokimyasal sistemlerin termodinamikleri ve kinetikleri hakkında yararlı bilgiler sağlayabilir. Genellikle elektrokimyasal testler, voltaj ve akım değişimini izleyen, voltaj veya akımın statik veya dinamik kontrolünü gerektirir. Bu tez çalışmasında dönüşümlü voltametri, galvanostatik çevrim ve elektrokimyasal empedans olmak üzere üç farklı elektrokimyasal test yapılmıştır. Elektrot malzemelerinin elektrokimyasal testleri Şekil 5.8.'de gösterilen EL-Cell GmbH lityum hava test hücresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.5.2.1. Çevrimsel voltametri (CV) analizleri

Çevrimsel voltametri tekniğinde, potansiyel tarama işlemi döngüseldir. Bir döngü, genelde saniyenin herhangi bir kesrinde olabildiği gibi, birkaç saniye içinde de gerçekleştirilebilir. Tersinir bir elektrot olayı için elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil 5.15.'da verilmiştir. Hızlı bir potansiyel tarama uygulanan elektrodun potansiyeli, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşıncaya indirgenme başlar. Potansiyelin negatifleşmesi elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızının ve bununla birlikte akımın artmasına neden olur. İndirgenme hızı yeterince büyükse elektrot yüzeyindeki difüzyon tabakası akımı kontrol ederek akımın azalmasına yol açar. Zamanla difüzyon tabakasındaki kalınlaşma nedeniyle difüzyon hızında azalma meydana gelir. CV analizi sonrasında elde edilen pik akımının büyüklüğü, elektro aktif maddenin konsantrasyonu, elektrot yüzey alanı, aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı ile değişiklik gösterir.



Şekil 5.15. Tersinir bir elektrot tepkimesi için elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

Çevrimli voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür.

Çevrimsel voltametri testi için Gamry Interface 1000E Potentiostat cihazı (Şekil 5.16.) kullanılmıştır ve 1-4.5 V aralıklarında, 0.5 mV/sn tarama hızlarında testler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.16. Gamry Interface 1000E Potentiostat [249].

5.5.2.2. Galvanostatik şarj/deşarj testleri

Galvanostatik döngü, piller için malzemelerin kapasitesini ve döngü performansını araştırmak için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Genellikle galvanostatik şarj vedeşarj, kapasite, şarj/deşarj profilleri, Kolomb verimliliği ve çevrim özellikleri gibi elektrokimyasal performansları belirlemek için sabit bir akım yoğunluğunun kullanıldığı elektrokimyasal testler olarak kullanılır. Negatif akım uygulandığında, pildeşarj olur ve pozitif akım uygulandığında, pil şarj edilir. Şarj veyadeşarj sırasındaki kapasiteler denklem 5.18 ile hesaplanabilir.

$$Q = I \times t \quad (5.18)$$

I akım yoğunluğunu, t şarj veyadeşarj süresini ve Q şarj veyadeşarj işlemi sırasındaki kapasiteyi temsil eder.

Hazırlanan hava hücre pilleri öncelikle açık devre voltajından başlayarakdeşarj edildikten sonra sabit akım değerinde, belirli voltaj değerleri arasında şarj vedeşarj edilir. Bu voltaj aralığı pil hücresinin verdiği reaksiyonlar ve kullanılan elektrolitin bozunması göz önünde alınarak belirlenir. Her ne kadar belirli voltaj sabitlerinde reaksiyon gerçekleşse dedeşarj sonrası şarj olma potansiyeli artabilmektedir. Bu sebeple şarj esnasında daha yüksek yükseltgenme potansiyelleri gerekebilir. Testin daha yüksek voltajlarda gerçekleştirilmesi elektrolitin bozulmasına yol açacaktır. Yöntemde, şarj vedeşarj sayıları arzulanan sayıda gerçekleştirilebilir. Aynı zamanda bu test sonucunda voltaj-zaman, voltaj-kapasite, kapasite-çevrim sayısı gibi verilerin grafikleri elde edilmektedir. Pillerin şarjdeşarj performansları Gamry Interface 1000 E Potentiostat (Şekil 5.16.) cihazı kullanılarak test edilmiştir.

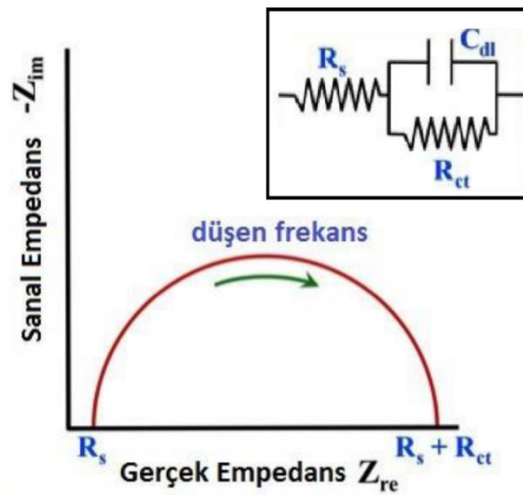
Çalışmada bu teknikle test edilen elektrotların tümü 1-4.5 V potansiyel aralığında ve 0.05 A/cm²'lik bir sabit akımda teste tabi tutulmuştur. Hücre yüksek saflıkta (%99.99) oksijen gazıyla 8 ml/dak akış hızıyla beslenerek pil hücreesine verilerek redüksiyon için gerekli atmosfer de sağlanmıştır. Testler oda sıcaklığında ve sınırlandırılmış hücreler

10 saat limitli çevrim yapılarak incelenmiştir. Elde edilen şarj/deşarj eğrileri spesifik kapasite elde edilmesi için aktif madde miktarına yani katotun ağırlığına bölünerek kapasite olarak sunulmuştur.

5.5.2.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), bir Li-hava pilin iç direncini test etmek için önemli bir deneysel ölçüm tekniğidir. EIS, yük transferi, iyon difüzyonu, kütle taşınması ve kimyasal reaksiyonları içeren elektrokimyasal işlemlerle belirlenebilir ve elde edilen spektrumların yorumlanmasına eşdeğer devrelere benzer şekilde yardımcı olunur. Tipik bir EIS empedans spektrumunda, dahil edilen yüksek frekanslı yarım daire kinetik sürece karşılık gelir ve dahil edilen düşük frekanslı doğrusal kuyruk, iyonların elektrot malzemelerine difüzyonu ile ilgilidir.

Bu yöntemle elektrot ve çözelti arayüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal dönüşümler, deneysel bir empedans spektrumu kullanarak buna karşılık gelen eşdeğer devre elemanları kullanıp modellenenilmektedir (Şekil 5.17.).



Şekil 5.17. Örnek bir Nyquist eğrisi [250].

Empedans değeri, ohm kanununun uygulanması ile türetilmiştir ve Z' gerçek değeri ile Z'' sanal değerden oluşmaktadır. Empedans spektroskopisi metodunda

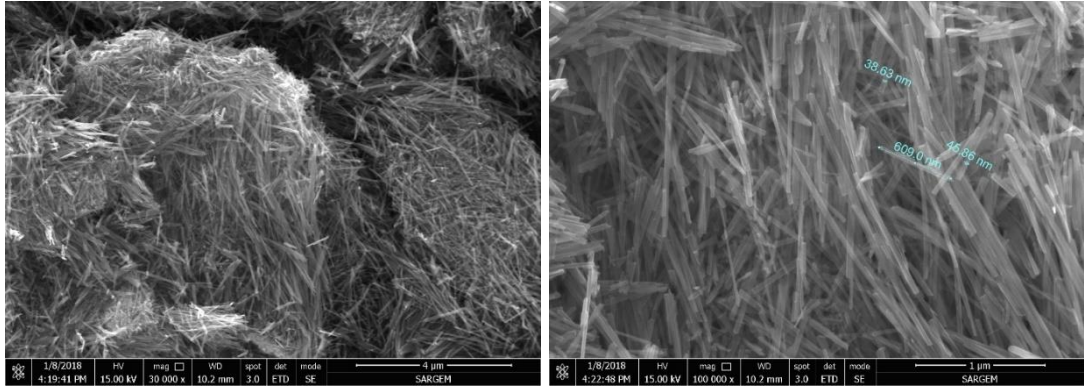
elektrokimyasal hücreye düşük genlikli sinüzoidal voltaj sinyali uygulanarak akım tepkisi ölçülür. Daha sonra veriler, sanal değerlerin gerçek değerlere bağlı olduğu Nyquist eğrileri olarak sunulur. Bu eğriler arayüzeyler ve elektron transfer reaksiyonları hakkında detaylı bilgi içerirler. Nyquist eğrileri genellikle eksen üzerinde duran yarı bir yarı daire ve onu takip eden düz bir çizgiden oluşmaktadır. Burada R_s elektrolit direncini ifade eder. Elektrolit çözeltisinin ohmik direncidir. Elektrokimyasal hücrenin empedansında önemli faktörlerden birisi çözelti direncidir. İyonik bir çözeltinin direncini etkileyen etmenler iyonik bileşim, iyon tipi, sıcaklık ve akım taşıyan geometrik alandır. Çift tabaka direnci C_{dl} ile gösterilmektedir. Elektrot ile elektrolit arayüzünde çözeltiden elektrot yüzeyine doğru elektriksel çift tabaka kapasitesi oluşmaktadır. Çift tabakadaki iyonların ve elektrotun yükün birbirinin tersidir. R_{ct} elektron transfer direnci anlamına gelmektedir. Elektrot polarizasyonu elektrodun potansiyel değerinin açık devre potansiyelinden farklı bir değere gelmesi sonucu oluşmaktadır ve bu durum akımın elektrot yüzeyinde akmasına neden olur. Elektrodun hücre içindeyken açık devre potansiyelinde korozyona uğraması, potansiyelin iki elektrokimyasal yarı hücre reaksiyonu arasında oluşan denge ile kontrol edildiğini gösterir. Bunlardan biri anodik diğeri ise katodik akımdır. Açık devre potansiyeli anodik ve katodik akımların eşitlenmesiyle sonlanmaktadır. Her bir reaksiyon için akım değeri korozyon akımı olarak bilinir ve R_{ct} polarizasyon direncini göstermektedir. Difüzyon sonucunda Warburg empedansı (Z_w) oluşur ve bu empedans türü yüksek frekanslarda küçüktür. Bunun nedeni difüzyon reaktanlarının çok uzağa hareket edememesidir. Düşük frekanslarda reaktanlar daha uzağa difüze olmasından ötürü Warburg empedansları artmaktadır.

Yapılan çalışmalarda hazırlanan katotlar için çevrim öncesi ve sonrası empedans analizlerinde 1 MHz başlangıç frekansı ve 0.1 Hz son frekans değeri kullanılmıştır. Empedans analizleri Gamry Interface 1000E Potentiostat cihazı (Şekil 5.16.) ile gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

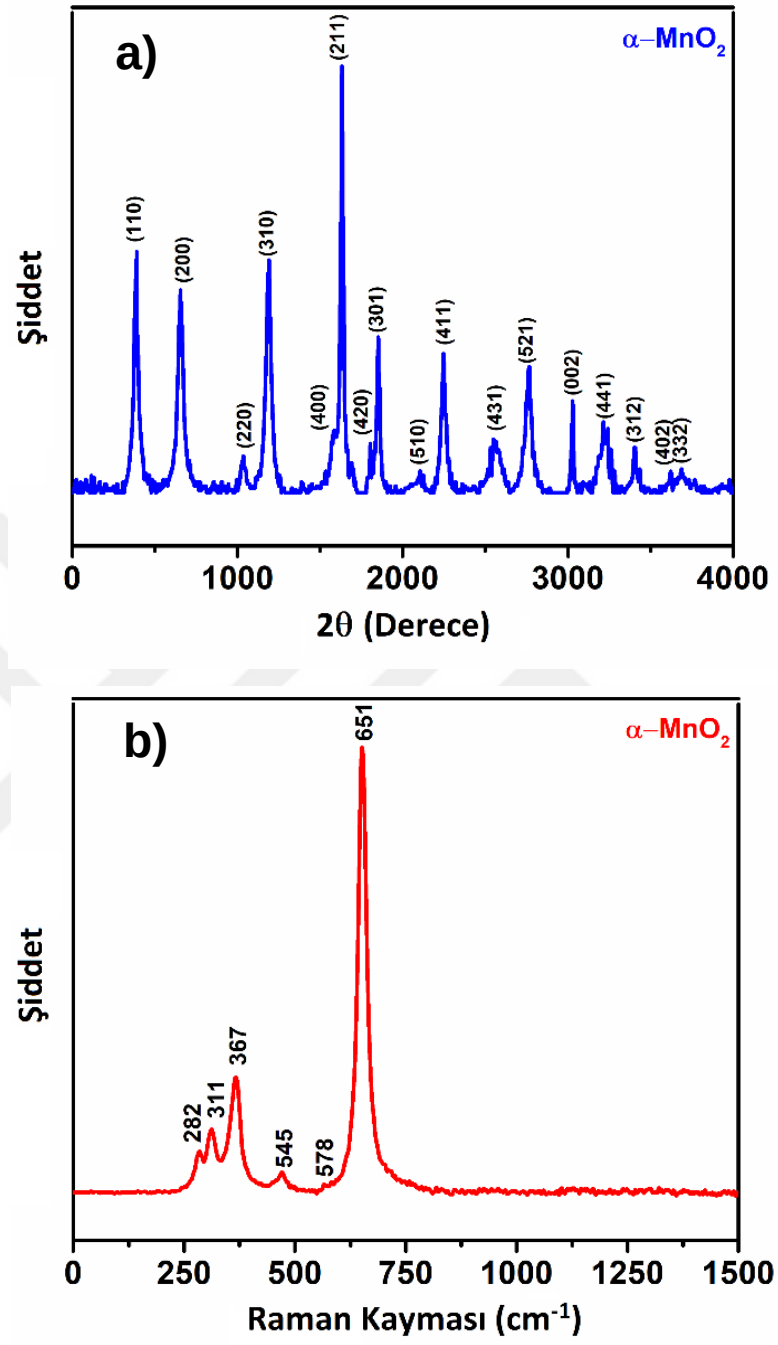
6.1. α -MnO₂ Nanotellerin Fiziksel Karakterizasyonu

Şekil 6.1.'de α -MnO₂ nano tellerin yüzey morfolojisi görülmektedir. FESEM görüntüleri incelendiğinde, tel formunda büyümüş olan çapları yaklaşık 35-45 nm arasında değişen α -MnO₂ nano-tellerin sentezlendiği görülmektedir. XRD analizi sonucunda JPDS-44-0141 kart numarası ile kristal sabitleri $a = 9,762 \text{ \AA}$ ve $c = 2,883 \text{ \AA}$ değerlerine sahip saf α -MnO₂ tetragonal yapısının elde edildiği açık bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 6.2. a). Sırasıyla (110), (200), (310), (400), (211), (330), (301), (411), (600), (521) α -MnO₂ kristal yapısını gösteren karakteristik pikler $2\theta = 12,72^\circ$; $18,04^\circ$; $29,21^\circ$; $35,21^\circ$; $37,36^\circ$; $38,42^\circ$; $42,23^\circ$; $50,08^\circ$; $56,06^\circ$; $59,51^\circ$ görülmektedir. [251, 252].



Şekil 6.1. α -MnO₂ nano tellerin yüzey morfolojisi

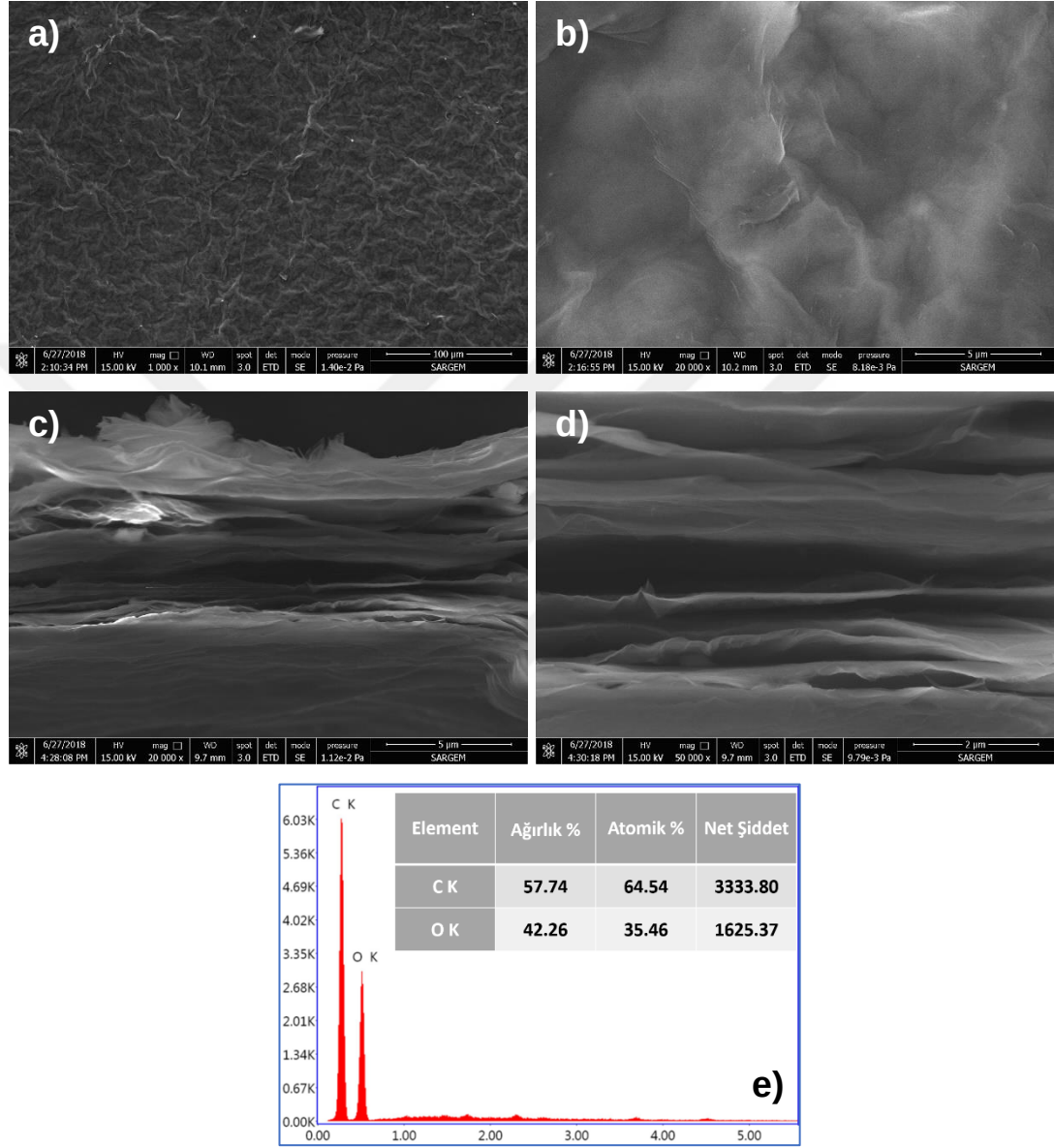
Üretilen α -MnO₂ yapısı Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir (Şekil 6.2. b). Raman spektroskopisinde α -MnO₂ nano tel yapısında gözlenen 500 cm^{-1} ve 700 cm^{-1} arasındaki pikler MnO₆'nın esneme modunu ve 300 cm^{-1} ve 700 cm^{-1} arasındaki pikler ise Mn₂O₃ veya Mn₃O₄ oluşumundaki eğilme modunu göstermektedir. Analiz sonuçları katot üretimi için kullanılacak α -MnO₂ nano tellerin başarılı bir şekilde üretildiğini açıkça ortaya koymaktadır [253].



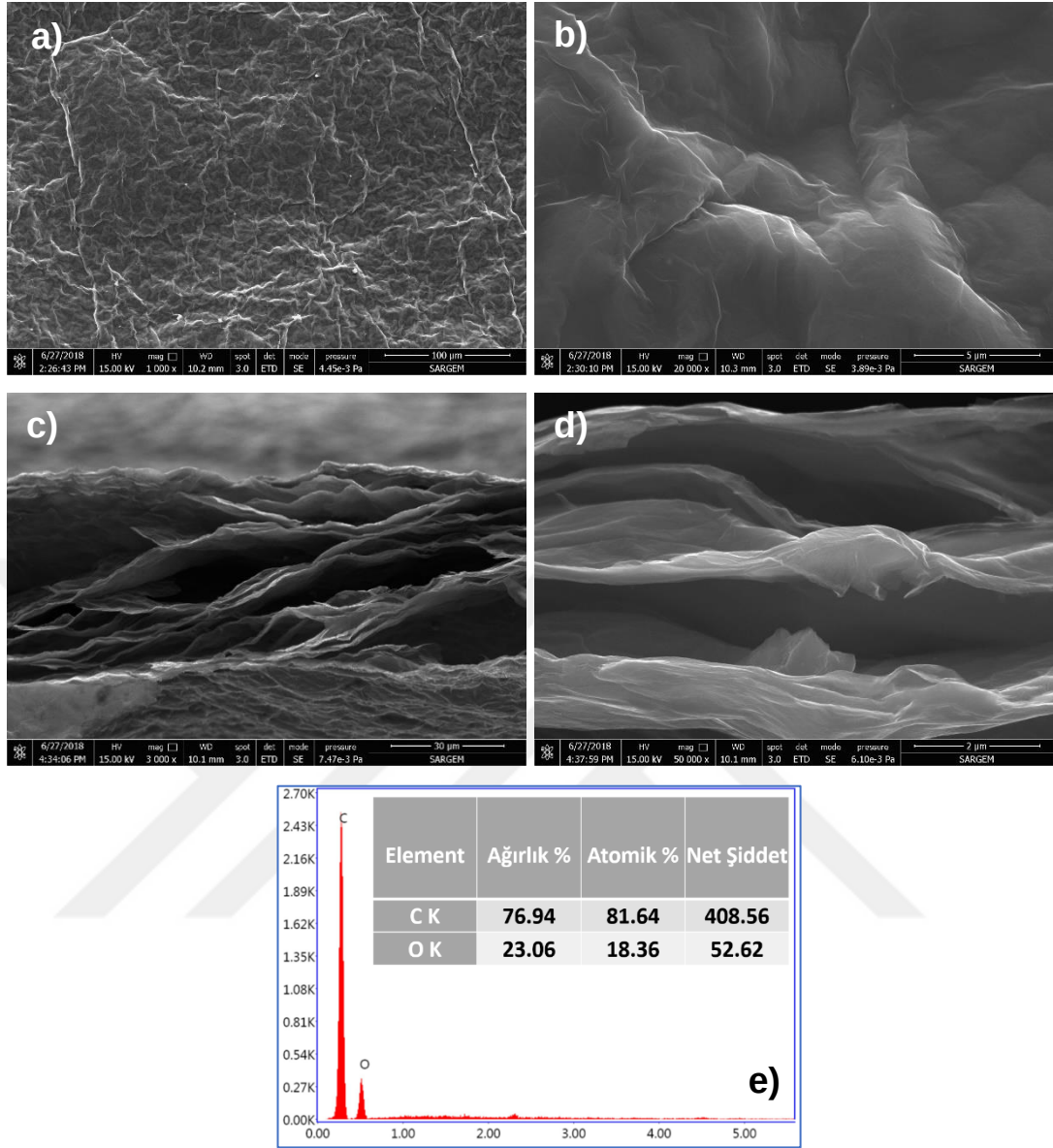
Şekil 6.2. $\alpha\text{-MnO}_2$ nano tellerin a) XRD analizi, b) Raman spektroskopisi analizi

6.2. Termal İndirgeme Yöntemi Kullanılan Numunelerin Sonuçları

6.2.1. Grafen kağıt elektrotun karakterizasyonu



Şekil 6.3. Kağıt formunda grafen oksit katotun düşük ve yüksek büyütmelerde FESEM resimleri: a,b) yüzey görüntüleri c,d) kesit görüntüleri e) EDS analizi

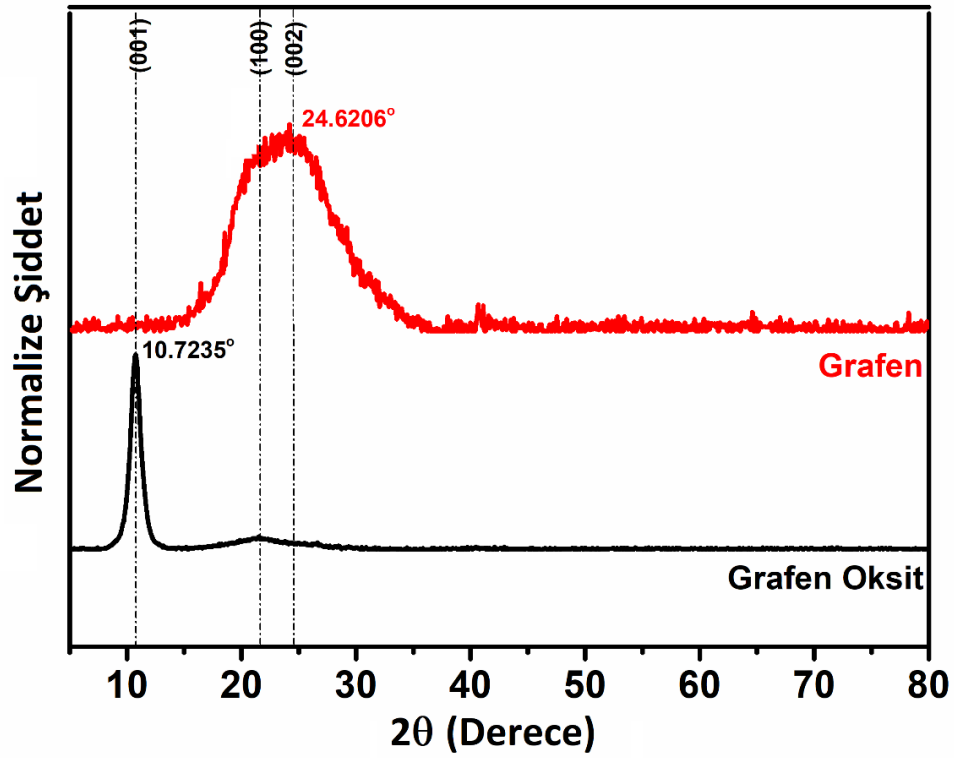


Şekil 6.4. Kağıt formunda grafen katotun düşük ve yüksek büyütme FESEM resimleri: a,b) yüzey görüntüleri c,d) kesit görüntüleri e) EDS analizi

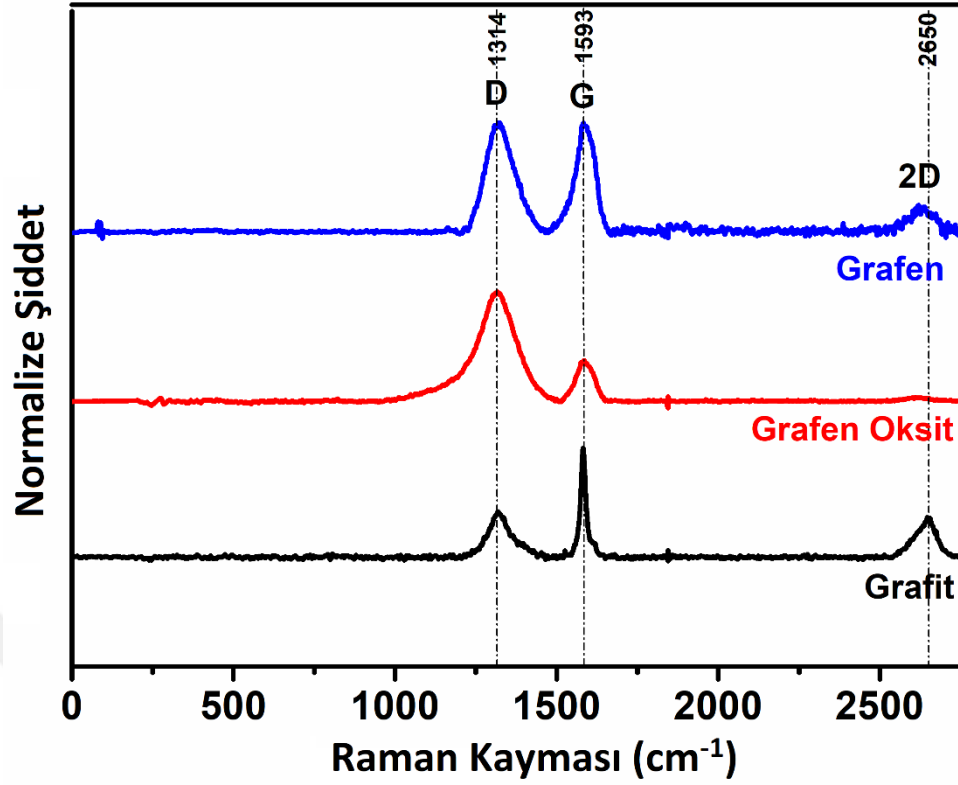
Şekil 6.3. a-d ve Şekil 6.4. a-d'de kağıt formunda grafen oksitin ve grafenin farklı büyütme yüzey ve kesit morfolojileri verilmiştir. FESEM görüntüleri incelendiğinde grafenin saydam ve katmanlı yapısı görülmektedir. Grafen oksitin kesit boyutu $3.342 \mu\text{m}$ iken termal indirgenme işlemi sonrası elde edilen grafenin kesit boyutu $53.87 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Buna sebep olarak indirgenme işlemi ile grafen oksitin yapısındaki fonksiyonel grupların uzaklaşması ve tabakalar arasındaki Van der Waals bağlarının azalması gösterilebilir. EDS analizinde grafen oksitin ve grafenin ağırlıkça oksijen oranları sırasıyla %42,26 ve %23,06 olarak bulunmuştur (Şekil 6.3.-6.4. e). Termal indirgenme işlemi sonrasında yapıdaki oksijen miktarı ağırlıkça %19,2

azalmıştır. Bu durum grafen oksit kâğıt elektrotun, grafen elektrot formuna başarılı bir şekilde indirgendiğini göstermektedir.

Grafit oksit ve grafenin XRD difraksiyonu Şekil 6.5.'de verilmiştir. Grafitte uygulanan oksidasyon işlemi düzlemler arası mesafenin açılmasının bir sonucu olarak grafen oksite ait XRD piki $2\theta = 10,7^\circ$ de oluştuğu görülmektedir. Grafen oksite uygulanan termal indirgeme işlemi sonrasında oluşan grafenin XRD analizinde pik tekrar $2\theta = 24,6^\circ$ ye gelmiştir. Bu değişim bize yapıdaki oksijen içeren fonksiyonel grupların yok olduğunu ve yapının tekrar karbon özellikleri gösterdiği anlamına gelmektedir [154].



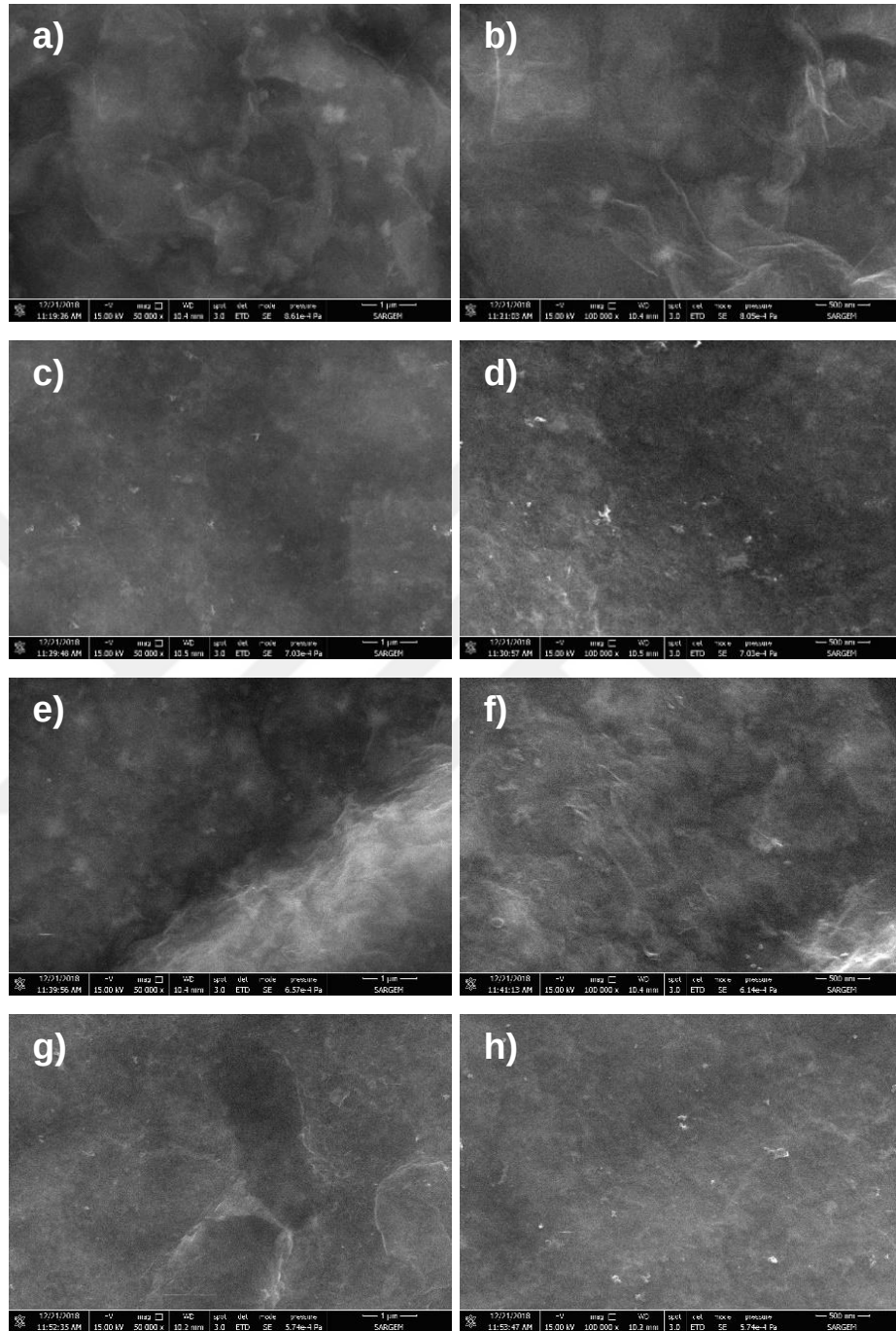
Şekil 6.5. Grafen oksit ve çok katmanlı grafene ait XRD paternleri.



Şekil 6.6. Grafen, grafen oksit ve pulcuklu grafitin Raman analizi.

Şekil 6.6.'de pulcuklu grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin Raman analizi verilmiştir. Raman spektroskopisinde D bandı yapıdaki düzensiz karbon atomlarını, G bandı ise karbon atomlarının tabakalardaki titreşimini ifade etmektedir. 2D bandı ise yapının istiflenmesi ile ilişkilidir. Grafitin D bandının 1314 cm^{-1} de çok düşük bir şiddete sahip olduğunu, G bandında ise çok şiddetli bir piki olduğu görülmektedir. 2D bandının keskin ve şiddetli bir pik vermesi HSP yapıdan kaynaklanmaktadır. Yapı grafitten grafen oksite dönüştüğünde D, G ve 2D bantları sırasıyla 1314 cm^{-1} , 1593 cm^{-1} ve 2650 cm^{-1} 'de görülmektedir [254]. D bandının şiddetindeki artış oksidasyon sonucu yapıda kusurların artması ve boşlukların oluşmasından kaynaklanmaktadır. İndirgenmiş grafen oksitin G pikinde, grafen oksite kıyasla daha şiddetli bir pik oluştuğu görülmektedir. Bu durum indirgenmenin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ispat etmektedir. Grafen oksitin ve grafenin I_D/I_G oranları sırasıyla 2.57 ve 0.98 dir. Bu değerler üretilen grafenin çok katmanlı olduğunu ifade etmektedir [255].

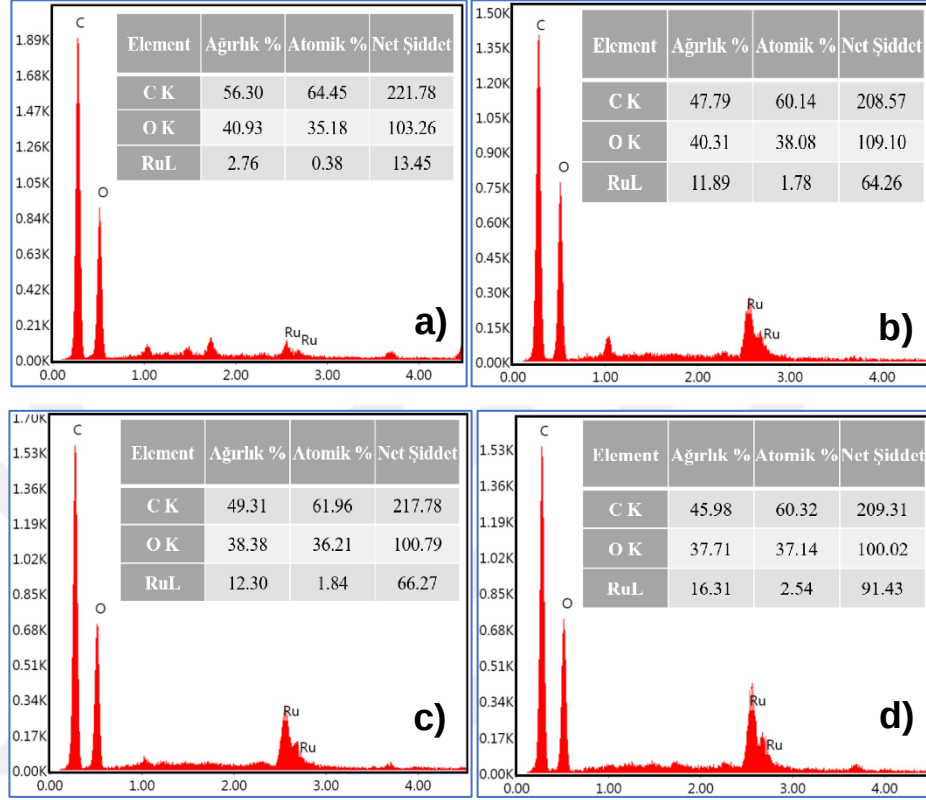
6.2.2. Grafen/Ru kağıt elektrotun karakterizasyonu



Şekil 6.7. Kağıt formunda grafen oksit/Ru(OH)₃ kompozit katotların düşük ve yüksek büyütme FESEM resimleri; a,b) 1 mg c,d) 3 mg e,f) 5 mg g,h) 8 mg RuCl₃ katkıli kompozitlerin yüzey görüntüleri.

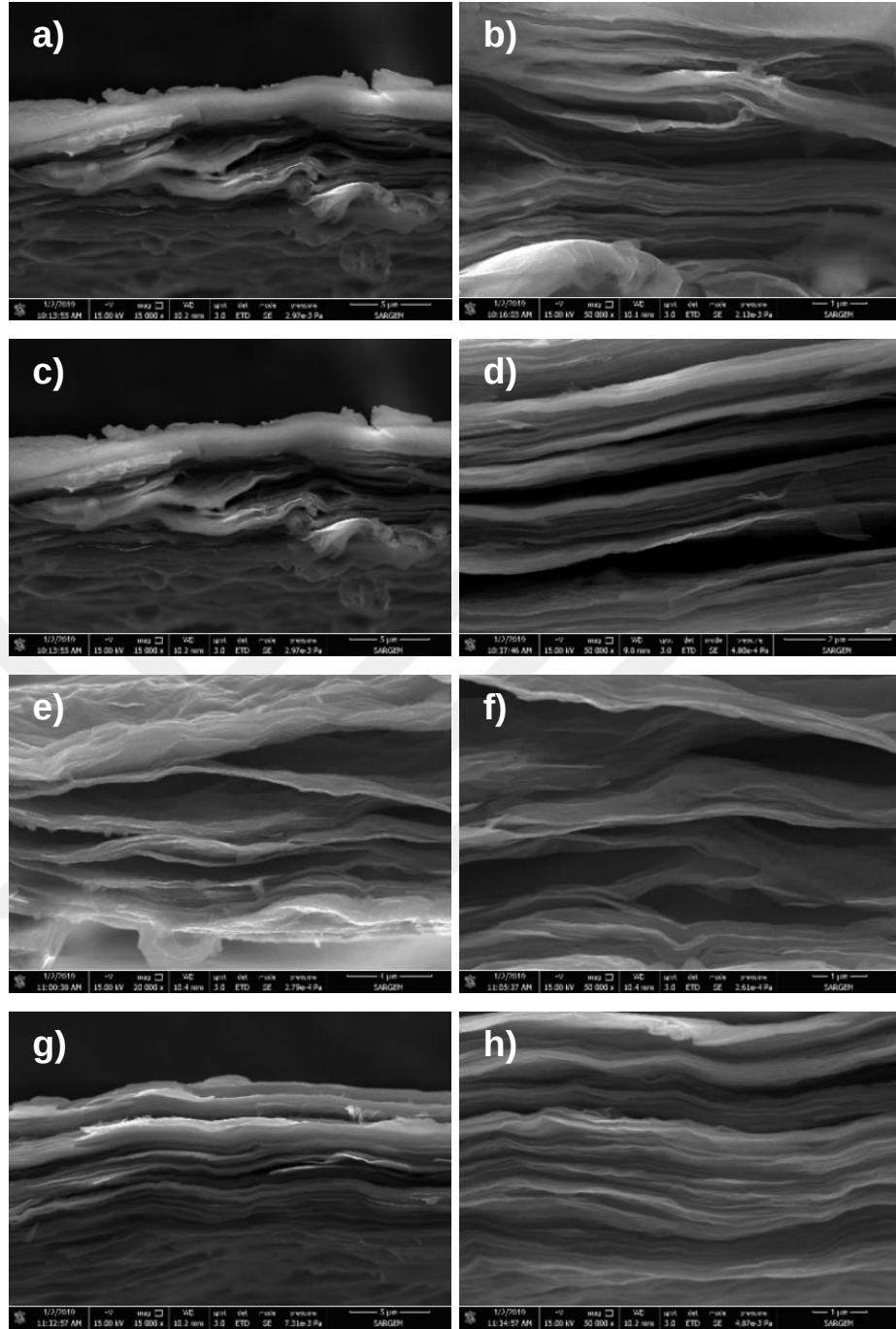
Farklı kompozisyonlarda üretilen grafen oksit/Ru(OH)₃ kompozit katotlarının Şekil 6.7.'de; 1 mg (a,b), 3 mg (c,d), 5 mg (e,f) ve 8 mg (g,h) RuCl₃ katkıli kompozitlerin düşük ve yüksek büyütme FESEM yüzey morfolojileri gösterilmiştir.

görüntülerinde yapı boyutları 5-20 nm arasında değişen $\text{Ru}(\text{OH})_3$ nano partikülleri açıkça görülmektedir.



Şekil 6.8. a) 1 mg b) 3 mg c) 5 mg d) 8 mg RuCl_3 katkılı kağıt formunda grafen oksit/ $\text{Ru}(\text{OH})_3$ kompozit katotların EDS analizi.

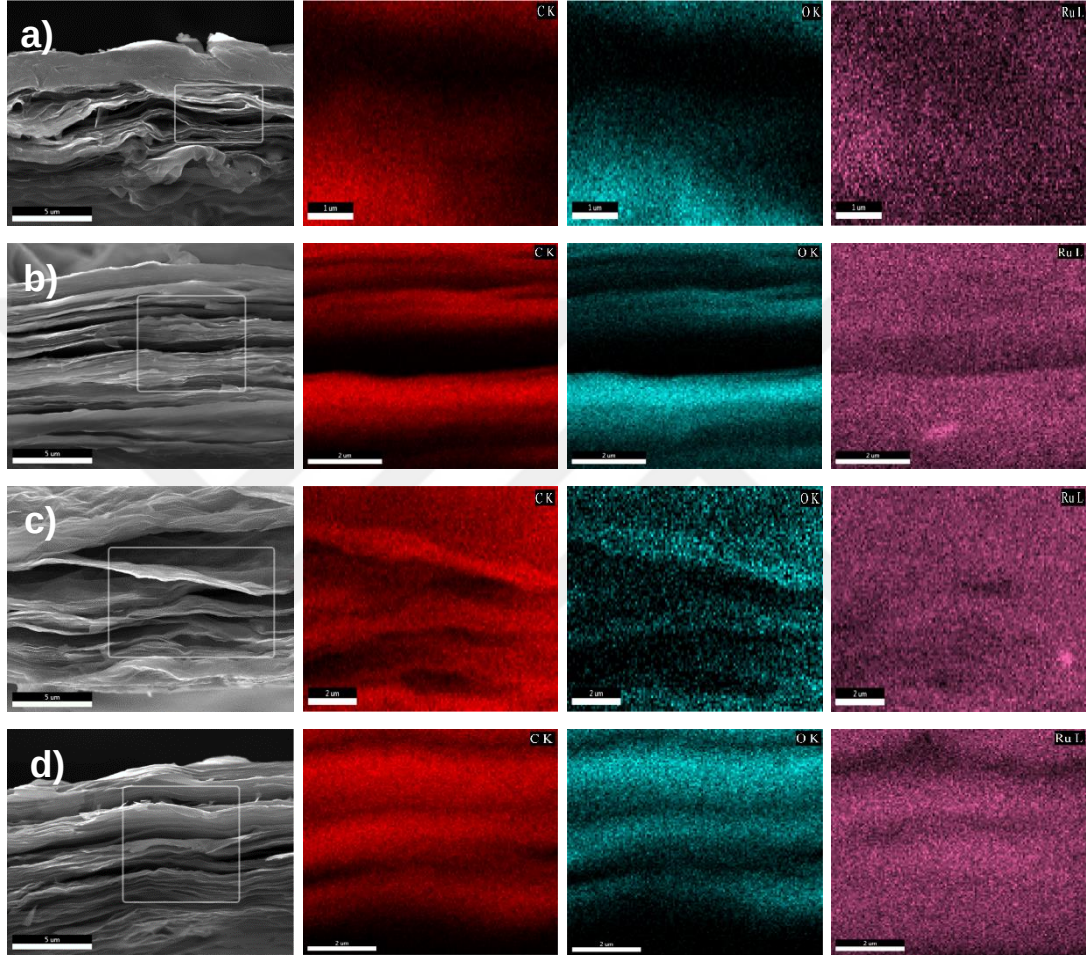
EDS analizi sonucunda 1,3,5 ve 8 mg RuCl_3 katkılı grafen oksit/ $\text{Ru}(\text{OH})_3$ kompozit katotlarının ağırlıkça yüzde Ru oranları sırasıyla 2.76, 11.89, 12.30 ve 16.31 olduğu görülmektedir (Şekil 6.8.). Katkı oranı arttıkça yapıda bulunan yüzde Ru miktarında artış olduğu ve $\text{Ru}(\text{OH})_3$ 'nin yapı içerisine homojen bir şekilde nüfuz ettiği açık şekilde anlaşılmaktadır.



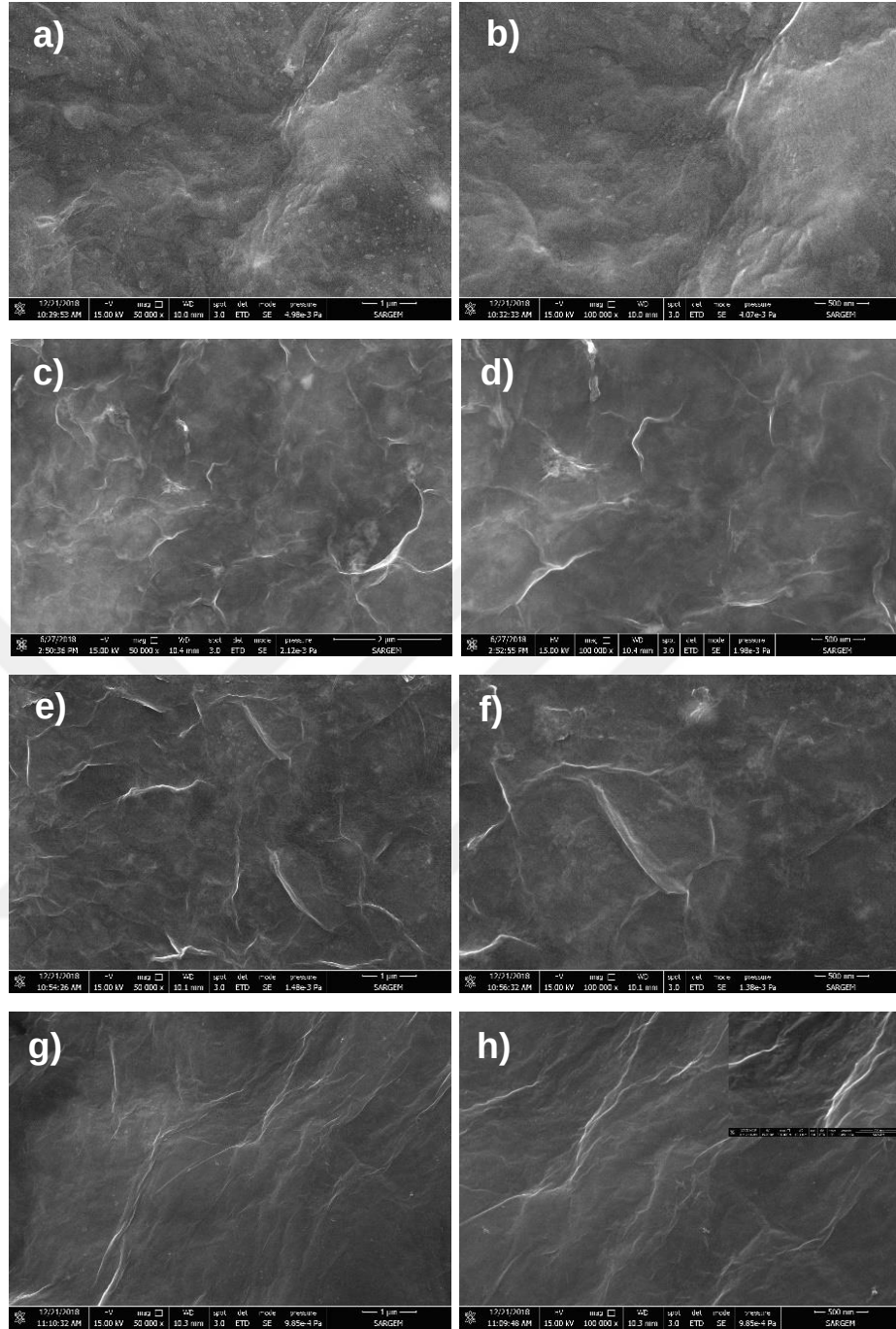
Şekil 6.9. Kağıt formunda grafen oksit/Ru(OH)₃ kompozit katotların düşük ve yüksek büyütmelerde FESEM resimleri: a,b) 1 mg c,d) 3 mg e,f) 5 mg g,h) 8 mg RuCl₃ katkıli kompozitlerin kesit görüntüleri.

Şekil 6.9. (a-h)'te farklı kompozisyonlarda üretilen grafen oksit/ Ru(OH)₃ kompozit katotlarının FESEM kesit görüntülerinde iki boyutlu grafen oksitlerin saydam ve katmanlı bir yapıya sahip olduğu anlaşılmış ve grafit yapısının başarılı bir şekilde grafen oksit yapısına dönüştüğü gözlenmiştir. 1,3,5 ve 8 mg katkıli numunelerin sırasıyla kesit boyutları 10.053, 11.36, 9.052 ve 9.371 µm olarak ölçülmüştür. Grafen

oksit/ $\text{Ru}(\text{OH})_3$ kompozit katodun kesit görüntüsü üzerinde EDS haritalama analizi yapılmıştır (Şekil 6.10.). Analiz sonucunda Ru elementi grafen oksit içerisinde homojen bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuç $\text{Ru}(\text{OH})_3$ yapısının elektrot boyunca homojen bir şekilde dağıldığını ortaya koymaktadır.



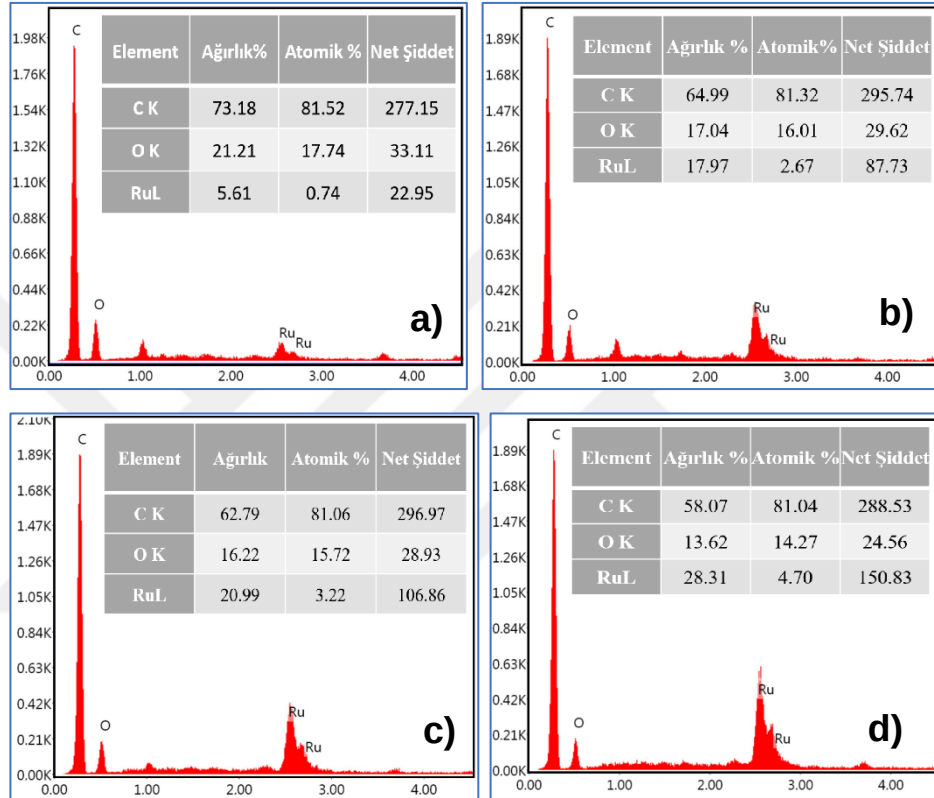
Şekil 6.10. a) 1 mg b) 3 mg c) 5 mg d) 8 mg RuCl_3 katkılı kağıt formunda grafen oksit/ $\text{Ru}(\text{OH})_3$ kompozit katotların map görüntüleri.



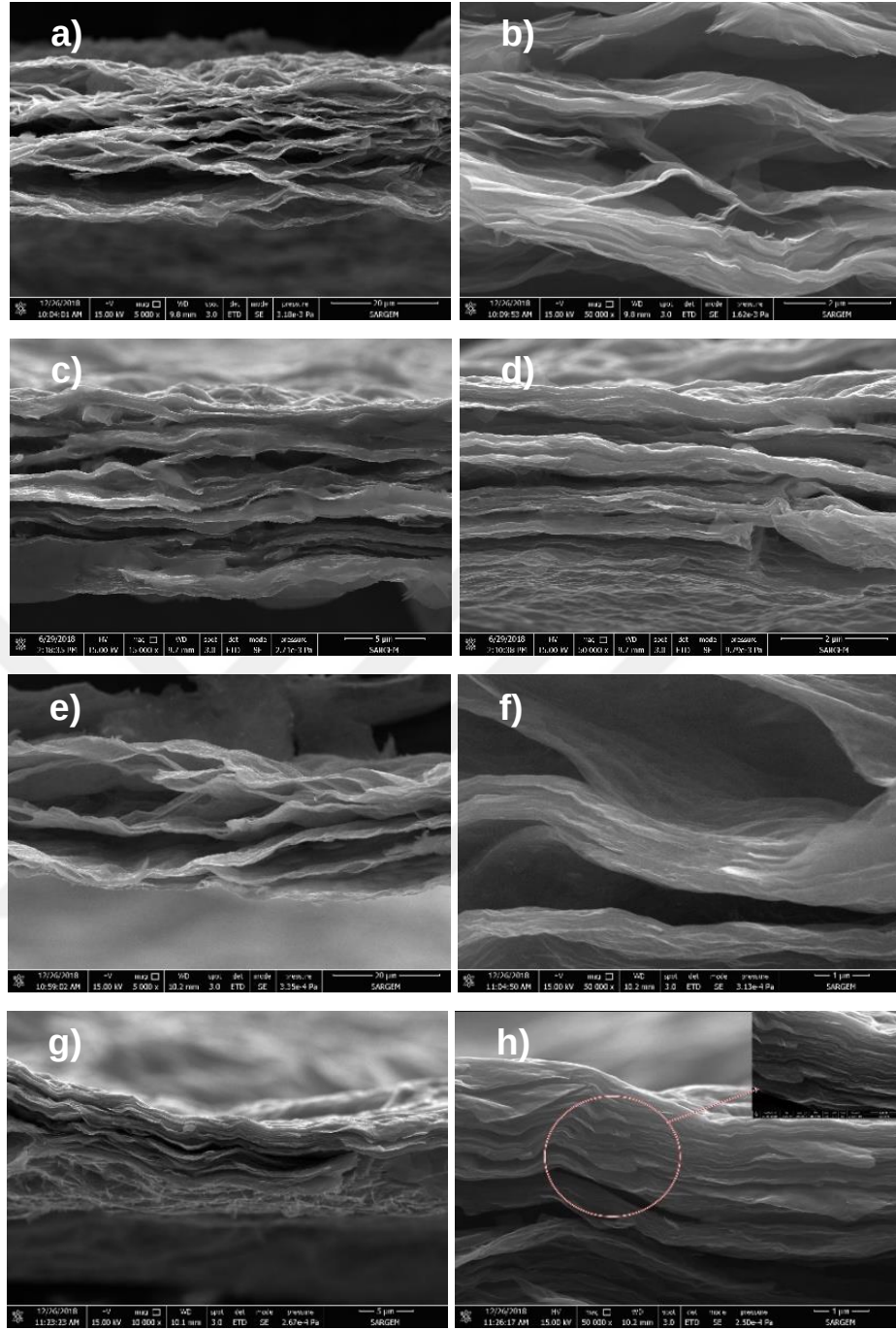
Şekil 6.11. Kağıt formunda indirgenmiş grafen oksit/Ru kompozit katotların düşük ve yüksek büyütmelerde FESEM resimleri: a,b) 1 mg c,d) 3 mg e,f) 5 mg g,h) 8 mg RuCl_3 katkıli kompozitlerin yüzey görüntüleri.

Farklı kompozisyonlardaki grafen/Ru kompozit katotları Şekil 6.11. ve Şekil 6.13.'te düşük ve yüksek büyütmelerde yüzey, kesit morfolojileri gösterilmiştir. 5-15 nm aralığında çapa sahip olan Ru nano partükülleri homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Kesit görüntülerinde Ru nano partüküllerin, grafen oksit nano yapraklar üzerine dekore

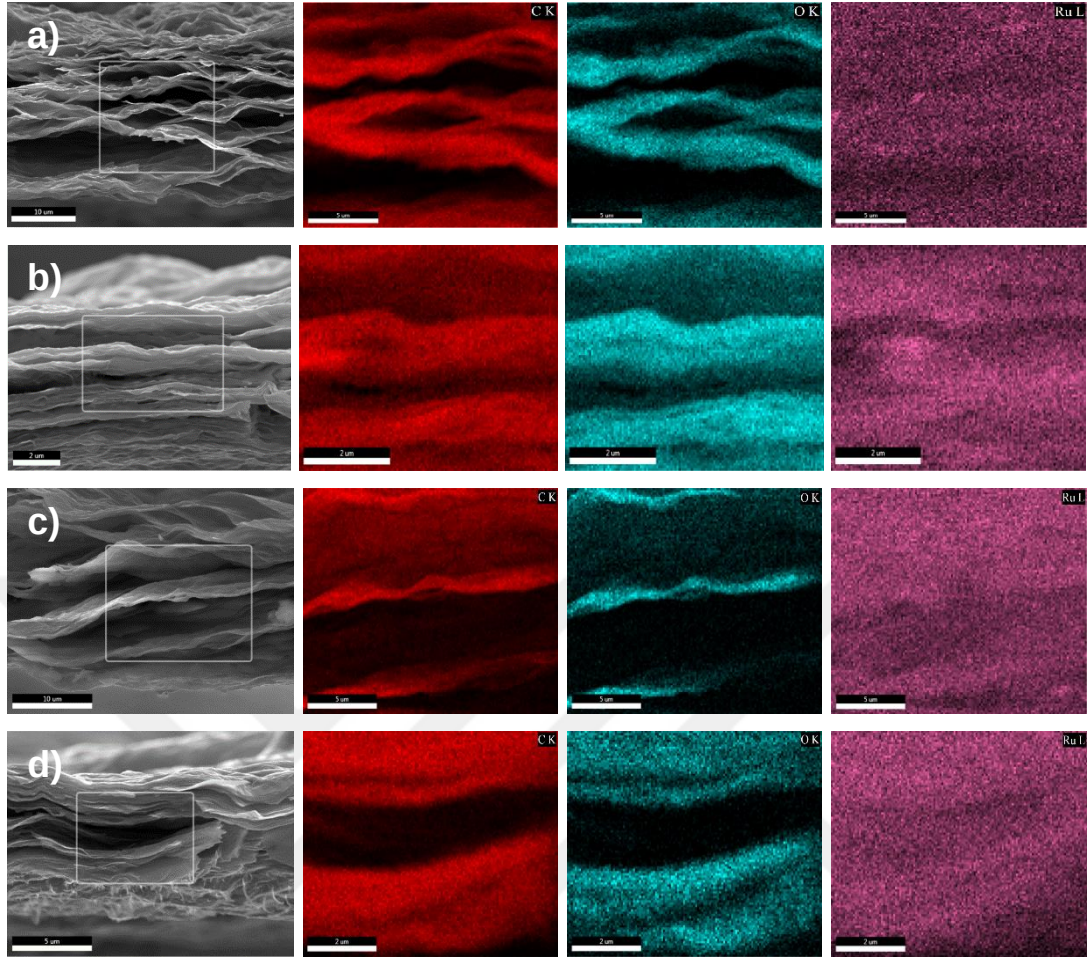
olduğu görülmektedir (Şekil 6.13.). Farklı kompozisyonlardaki 1,3,5 ve 8 mg RuCl_3 katkılı indirgenmiş numunelerin sırasıyla kesit boyları 26.39, 18.4, 25.79 ve 15.86 μm olarak ölçülmüştür. Numunelerin katmanları arasındaki fonksiyonel grupların termal indirgenme sonrası kısmen yok olması nedeniyle katmanlar arasındaki mesafe açılmış ve kesit boyutlarında artış gözlenmiştir.



Şekil 6.12. a) 1 mg b) 3 mg c) 5 mg d) 8 mg RuCl_3 katkılı kâğıt formunda indirgenmiş grafen oksit/Ru kompozit katotların EDS analizi



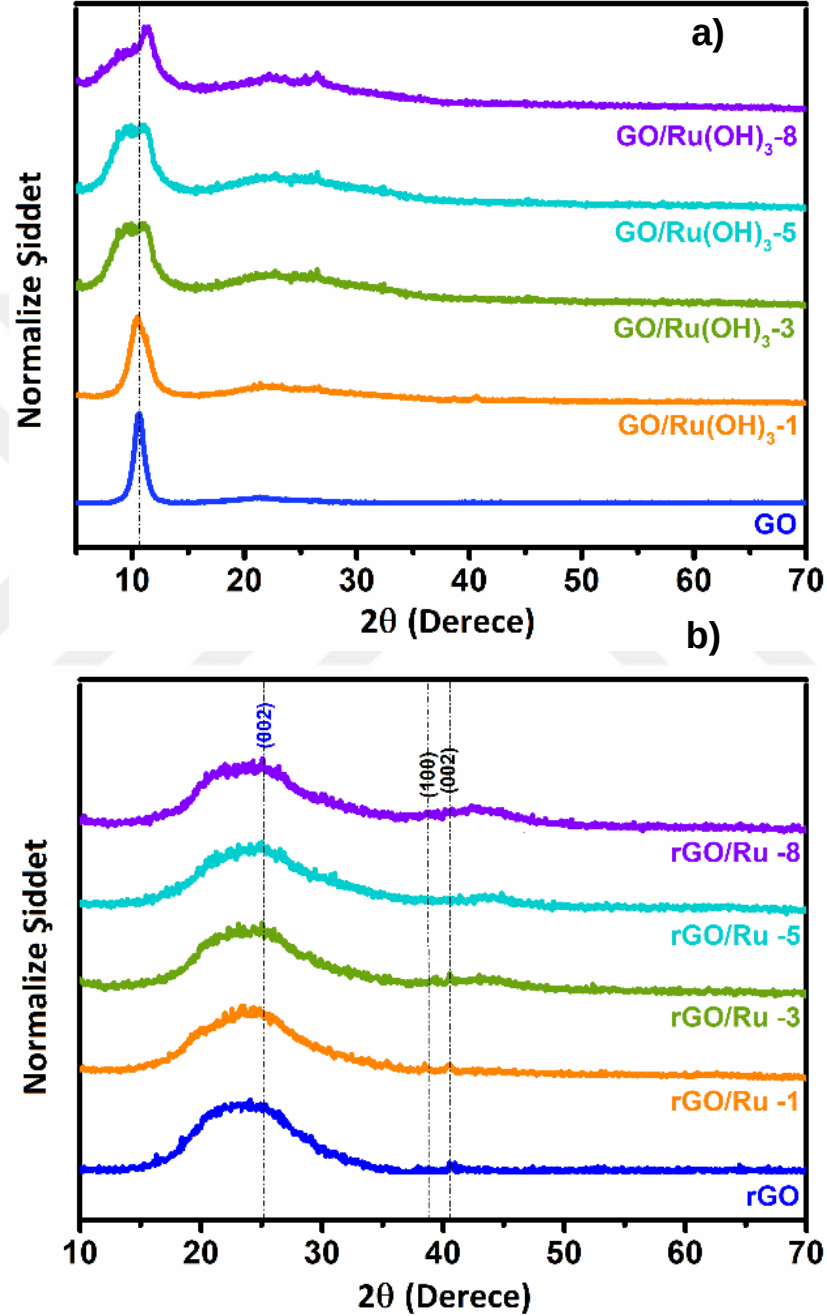
Şekil 6.13. Kağıt formunda indirgenmiş grafen oksit/Ru kompozit katotların düşük ve yüksek büyütmelerde FESEM resimleri: a,b) 1 mg c,d) 3 mg e,f) 5 mg g,h) 8 mg RuCl₃ katkılı kompozitlerin yüzey görüntüleri



Şekil 6.14. a) 1 mg b) 3 mg c) 5 mg d) 8 mg RuCl_3 katkılı kağıt formunda indirgenmiş grafen oksit/Ru kompozit katotların map görüntüleri.

İndirgenmiş numunelerin EDS analizleri Şekil 6.12.'de verilmiştir. Termal indirgenme sonrası grafen oksitin yapısında bulunan fonksiyonel grupların azalmasıyla oksijen miktarının 1, 3, 5 ve 8 mg katkılı numunelerde sırasıyla ağırlıkça %19,72, %23,27, %22,16 ve %24,09 azaldığı görülmektedir. Yapı içerisindeki Ru miktarı arttıkça oksijen azalma oranında artmıştır. Buna neden olarak indirgenme sırasında Ru(OH)_3 partiküllerinin hidroksillerinin yapıdan uzaklaşarak Ru yapısına dönüşmesi verilebilir. EDS analizi sonucunda 1,3,5 ve 8 mg RuCl_3 katkılı indirgenmiş grafen oksit/Ru kompozit katotlarının ağırlıkça yüzde Ru oranları sırasıyla 5,61, 17,97, 20,09 ve 28,31 olduğu görülmektedir. Katkı oranı arttıkça yapıda bulunan yüzde Ru miktarında artış olduğu ve Ru partiküllerinin yapı içerisine iyi bir şekilde nüfuz ettiği anlaşılmaktadır. Ru oluşum reaksiyonu aynı zamanda ekzotermik bir tepkime oluşturduğu için daha fazla fonksiyonel grubun yapıdan uzaklaşmasına yol açmış olabileceği öngörülmüştür [154].

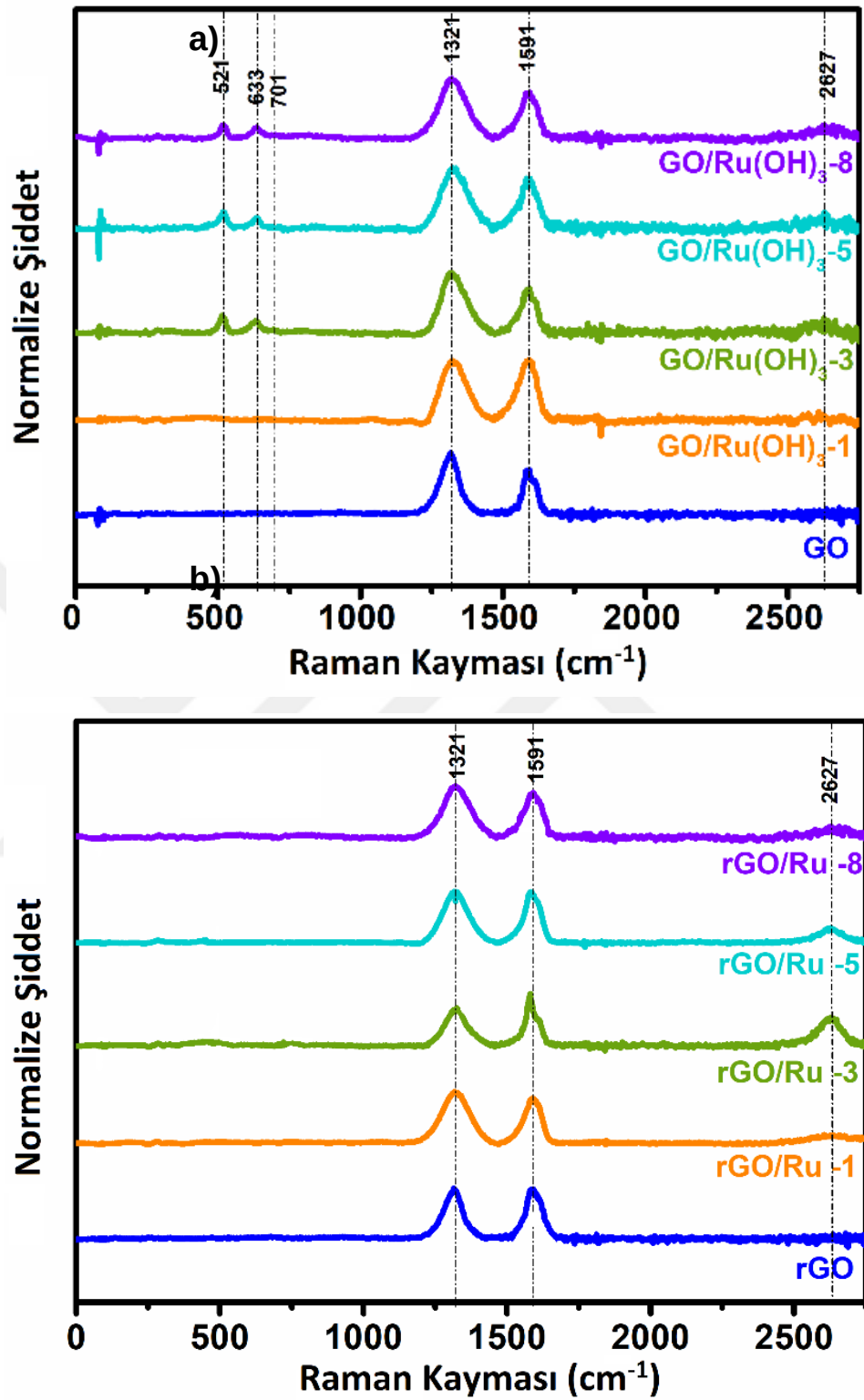
Şekil 6.14.'de grafen/Ru kompozit katotlarına kesit görüntüsü üzerinde EDS haritalama analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda Ru elementinin yapı içerisinde homojen bir dağılım gösterdiği açık bir şekilde belirlenmiştir.



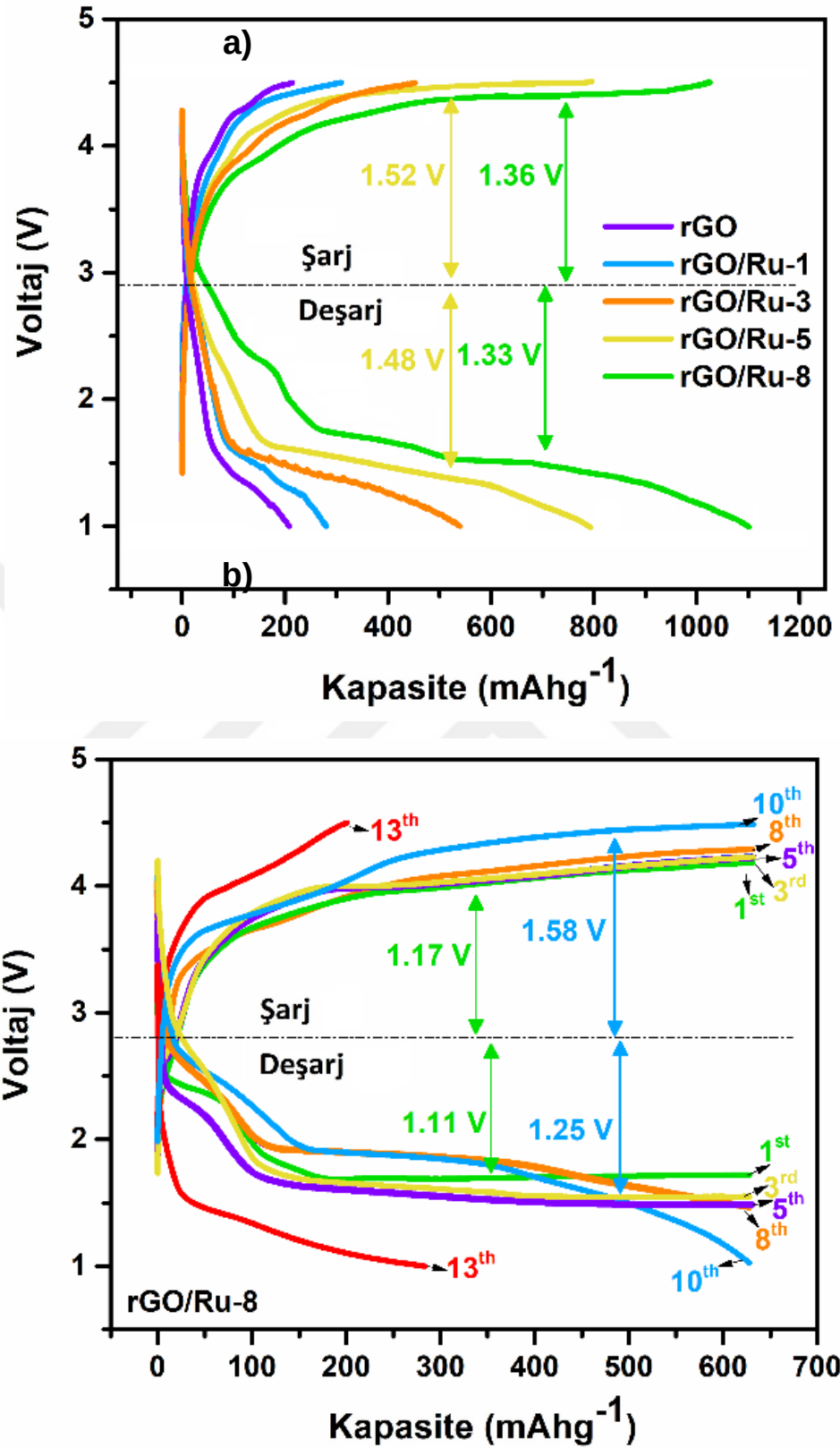
Şekil 6.15. a) Grafen Oksit ve 1, 3, 5, 8 mg RuCl₃ katkılı Grafen oksit/ Ru(OH)₃ kompozit katotlara ait, b) İndirgenmiş Grafen Oksit ve 1, 3, 5, 8 mg RuCl₃ katkılı İndirgenmiş Grafen oksit/Ru kompozit katotlara ait XRD paternleri

Farklı RuCl_3 kompozisyonlarındaki grafen oksit/ $\text{Ru}(\text{OH})$ ve grafen/ Ru kompozit katotlara ait XRD kırınimleri Şekil 6.15. a,b’de verilmiştir. Grafen oksidin $2\theta=11.7^\circ$ de verdiği difraksiyon paterni indirgenme işlemi sonrasında kaybolmuş ve grafene ait sadece $2\theta = 26^\circ$ de amorf bir pik vermiştir. Kompozit katotlarda saf Ru ’ye ait karakteristik piklerde olduğu gibi hiçbir kristalin yapıya işaret eden pik gözlenmemiştir. İndirgenmiş Grafen oksit/ Ru kompozit katotlarında geniş grafen pikinin yanında $a = 2.782 \text{ \AA}$ ve $c = 4.264 \text{ \AA}$ (JCPDS- 06-663) kafes sabitleri ile (100) ve (002) altıgen rutenyum düzlemlerine [256] atfedilen 38.5° , 42.0° 2θ değerlerindeki zayıf kırınım piklerini göstermektedir. Literatür çalışmalarına göre Ru ’un kristalin pikler verebilmesi için 300°C üzerinde tavlama işlemine tabi tutularak RuO_2 oluşturulması gerekir [251]. Bu sıcaklık grafen oksit nano yapraklar için yüksek bir sıcaklıktır. Ru ’un ayrı şekilde üretilerek grafen oksit içerisine katkılanmasıyla yapılan çalışmalarımızda homojen bir dağılım gözlenememiştir.

Şekil 6.16. a,b’de grafen oksit/ $\text{Ru}(\text{OH})_3$ ve grafen/ Ru kompozit katotların raman analizi sonuçları verilmiştir. $\text{Ru}(\text{OH})_3$ ’nin raman analizi sonuçları E_g , A_{1g} , B_{2g} modlarında sırasıyla 521 cm^{-1} , 633 cm^{-1} , 701 cm^{-1} de pikler vermektedir. E_g modu O atomlarının zıt yönlerde düzlem dışı titreşimleriyle ve A_{1g} , B_{2g} modlarında Ru atomuna göre iki O atomunun zıt titreşimleriyle ilişkilidir [252]. Grafene ait raman kayması değerleri olan D, G ve 2D bantları sırasıyla 1321 cm^{-1} , 1591 cm^{-1} ve 2627 cm^{-1} dir. D bandının şiddetindeki artış oksidasyon sonucu yapıda kusurların artması ve boşlukların oluşmasından kaynaklanmaktadır. İndirgenmiş grafen oksitin D pikinde, grafen oksite kıyasla daha şiddetli bir pik olduğu görülmektedir. Bu durum indirgenmenin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ispat etmektedir.



Şekil 6.16. a) Grafen Oksit ve 1, 3, 5, 8 mg RuCl₃ katkılı Grafen oksit/Ru(OH)₃ kompozit katotların, b) İndirgenmiş Grafen Oksit ve 1, 3, 5, 8 mg RuCl₃ katkılı İndirgenmiş Grafen oksit/Ru kompozit katotların raman analizi



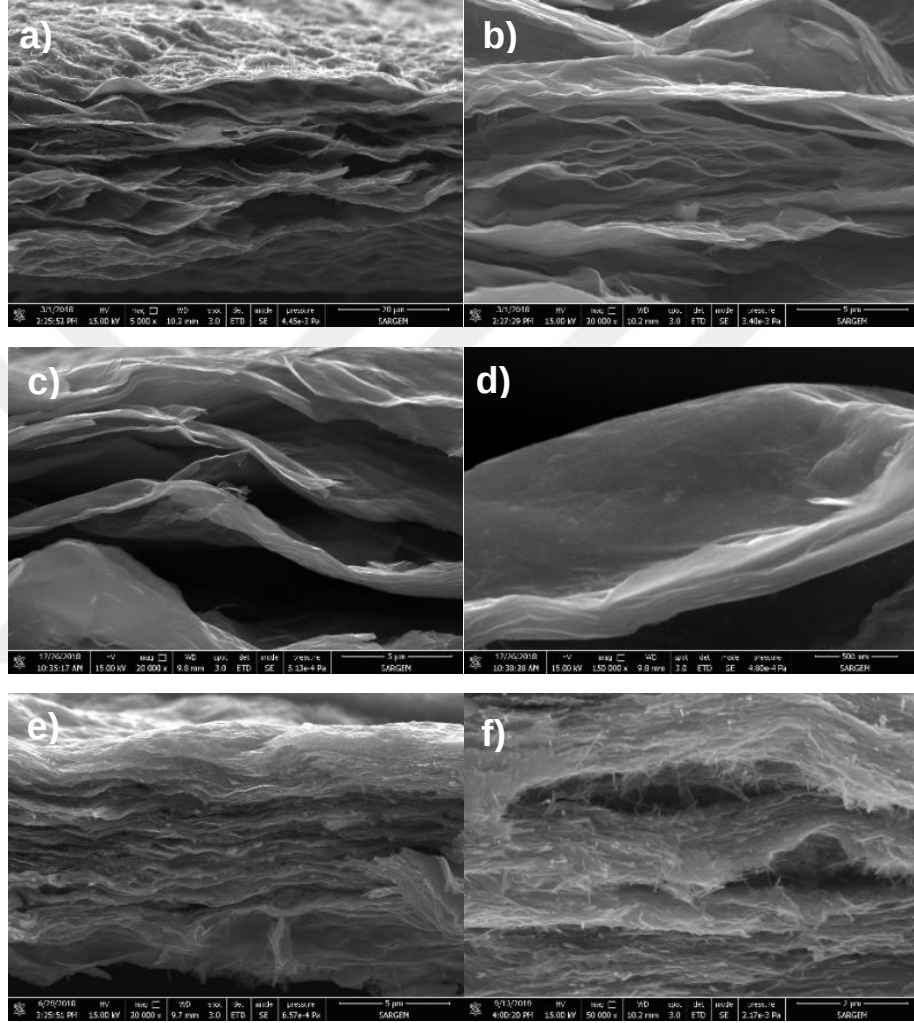
Şekil 6.17. a) Farklı Ru katkılarında İndirgenmiş Grafen oksit/Ru kompozit kağıt katotların limitsiz deşarj/şarj eğrileri b) 8 mg RuCl₃ katkılı İndirgenmiş Grafen oksit/Ru kompozit katotların limitli galvanostatik deşarj/şarj eğrileri

İndirgenmiş Grafen oksit ve farklı katkılardaki İndirgenmiş Grafen oksit/Ru kompozit kâğıt katotların Li-hava bataryasının elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için, birleştirilmiş hücreler 1-4.5 V arasında 0.05 mA/cm^{-2} akım yoğunluğunda test edilmiştir. Geniş bir voltaj aralığında çalışmak bize grafen ve lityum arasındaki elektrokimyasal reaksiyonun daha detaylı bir şekilde anlaşılmasını sağlamaktadır. Ek olarak, düşük voltajda çalışmak, katodun yüksek geri dönüşümlü elektrokimyasal reaksiyonuna yardımcı olmaktadır. Beş farklı hava elektrotlu lityum hava pillerinin limitsiz deşarj/şarj profilleri Şekil 6.17. a'da gösterilmektedir. Limitsiz deşarj profilinde indirgenmiş grafen oksit 210 mAhg^{-1} deşarj kapasitesini gösterirken 1, 3, 5, 8 mg RuCl_3 katkılı katotlar sırasıyla 285, 540, 800 ve 1100 mAhg^{-1} deşarj kapasitesi göstermiştir. Katalizör miktarı arttıkça kapasite miktarında artış olduğu görülmektedir. Katalizörün arttırılmasının, aşırı potansiyelin azaltmasına neden olduğu ve Li-hava pillerinin performansını iyileştirdiği belirtilebilir. Şekil 6.17. b'de 8 mg RuCl_3 katkılı İndirgenmiş Grafen oksit/Ru kompozit katotların galvanostatik deşarj/şarj eğrileri verilmiştir. 10 saat limitli olarak yapılan şarj/deşarj testinde 10. Çevrim sonrasında yüksek Ru katkılı elektrot kapasite kaybına uğramıştır. Bu sonuçlar göz önüne alınarak kimyasal indirgeme işlemi ile üretilecek numunelerde 8 mg RuCl_3 katkısı yapılarak kompozit katotlar sentezlenmiştir.

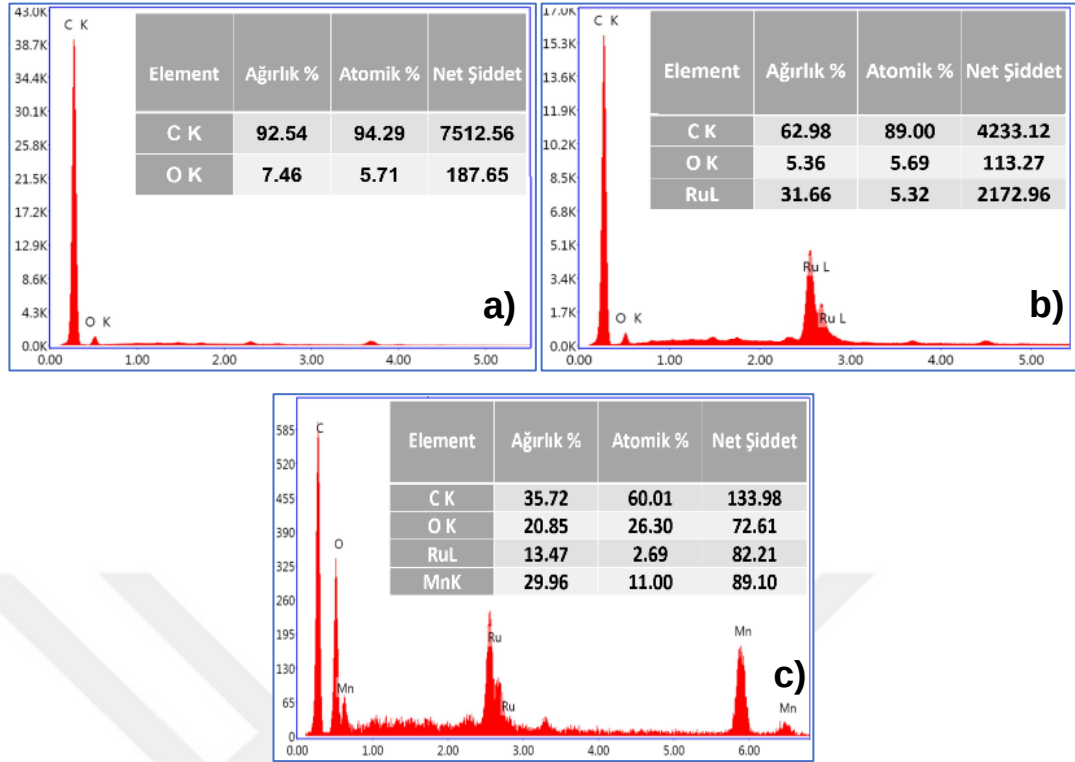
6.3. Kimyasal İndirgeme Kullanılan Numunelerin Sonuçları

Şekil 6.18. ve Şekil 6.19.'da sırasıyla rGO, rGO/Ru ve rGO/Ru/ $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nin kesitsel FESEM görüntüleri ve EDS spektrumları gösterilmektedir. rGO'nun buruşmuş morfolojiye sahip olduğuna ve nanotabakaların katmanlı bir 3D yapı oluşturmak için paralel olarak hizalandığı Şekil 6.18. a,b'de görülmektedir. Grafen oksidin grafen yapısına başarılı bir şekilde indirgendiğini açıkça gösteren 16.51 atom ağırlığı oranında karbon (atomik % 94.29) ve oksijen (atomik % 5.71) pikleri rGO'nun EDS analizinde görülmektedir (Şekil 6.19. a) [237]. Ru nanoparçacıkları grafen yüzeyinde dekore edildiğinde, grafen nanotabakaların morfolojisi Şekil 6.18. d,e 'de görüldüğü gibi değişmez. rGO/Ru'nun EDS spektrumları, grafen tabakalarının yüzeyinde rutenyum oluşumunu doğrulamaktadır (Şekil 6.19. b). Grafen tabakaları arasındaki mesafe azalır ve muhtemelen $\alpha\text{-MnO}_2$ nanotellerinin köprüleme etkisi nedeniyle

rGO/Ru/ α -MnO₂ daha yoğun bir şekilde paketlenir (Şekil 3f, g). Serbest duran elektrotların istenmeyen bir kalıntı olmadan elde edildiği rGO/Ru/ α -MnO₂'nin EDS analiz sonucu ile kanıtlanmıştır (Şekil 6.19. c).

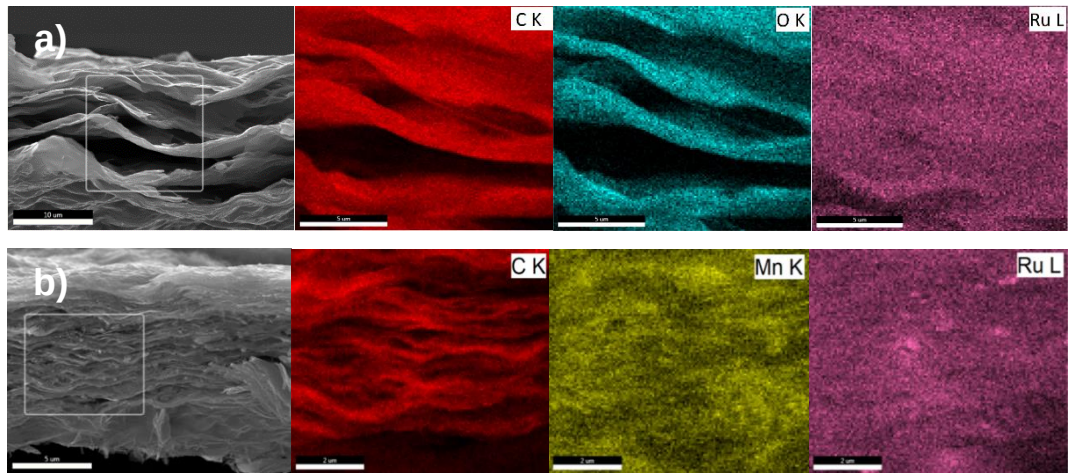


Şekil 6.18. Yüksek ve düşük büyütmelerde FESEM resimleri; a,b) rGO, c,d) rGO/Ru, e,f) rGO/Ru/ α -MnO₂.



Şekil 6.19. EDS analizi; a) rGO, b) rGO/Ru, c) rGO/Ru/α-MnO₂.

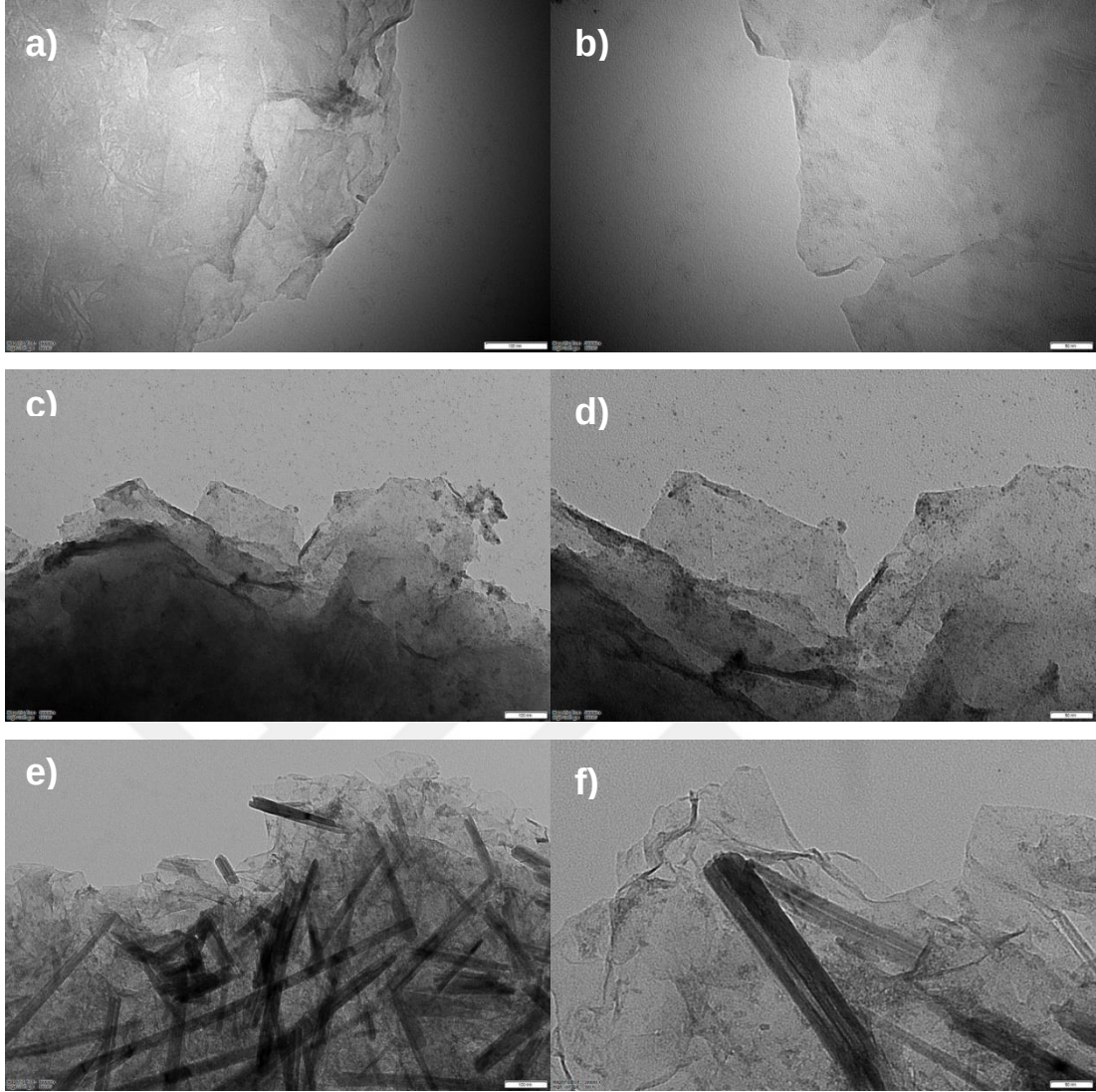
3D grafen yapısında Ru ve α-MnO₂ dağılımını göstermek için kesit görüntüleri üzerinde seçilen bir bölgeden EDS haritalama analizi yapılmıştır ve Şekil 6.20. a,b’de gösterilmiştir. Kırmızı renkli görüntü karbonu, mavi, sarı ve pembe renk sırasıyla O, Mn ve Ru elementlerini gösterir. EDS haritalama analizinde görüldüğü gibi Ru ve α-MnO₂ ara katman ve grafen tabakaları arasında homojen olarak dağıtılmıştır.



Şekil 6.20. Seçilen alandan a) rGO/Ru ve b) rGO/Ru/α-MnO₂’nin EDS-haritalanması; kırmızı, mavi, sarı ve pembe renkler sırasıyla C, O, Mn ve Ru elementlerini göstermektedir.

Sentezlenen rGO, rGO/Ru ve rGO/Ru/ α -MnO₂ yapıları TEM ile de karakterize edilmiştir (Şekil 6.21.). rGO'nun düşük ve yüksek büyütme TEM görüntüleri, çok katmanlı grafen tabakalarının başarılı bir şekilde üretildiğini doğrulayan iki boyutlu tabaka morfolojisini gösterir (Şekil 6.21. a, b). Şekil 6.21. c,d'de grafen tabakaları boyunca homojen bir şekilde dağıtılan ve nano tabakalar arasında dekore olmuş olan rutenyum nanopartiküllerinin küresel şekli görülmektedir. Sırasıyla 200nm-400nm uzunluğa ve 20nm-40nm çapa sahip olan α -MnO₂ nanoteli, rutenyum nanoparçacık yüklü grafen tabakalarına tutunarak ve herhangi bir kümelenme olmaksızın iyi bir dekorasyon sağlamıştır (Şekil 6.21. e,f). α -MnO₂ nanotelleri ve rutenyum nanoparçacıklarının TEM numunesinin hazırlanması sırasında uygulanan sonikasyon işleminden sonra yapıdan ayrılmadığı ve soyulmadığı görülmüştür. Bu nedenle önceki çalışmalarda bildirildiği gibi rutenyum ve α -MnO₂ nanotellerinin iyi etkileşiminin kanıtlandığı belirtilmelidir [257].

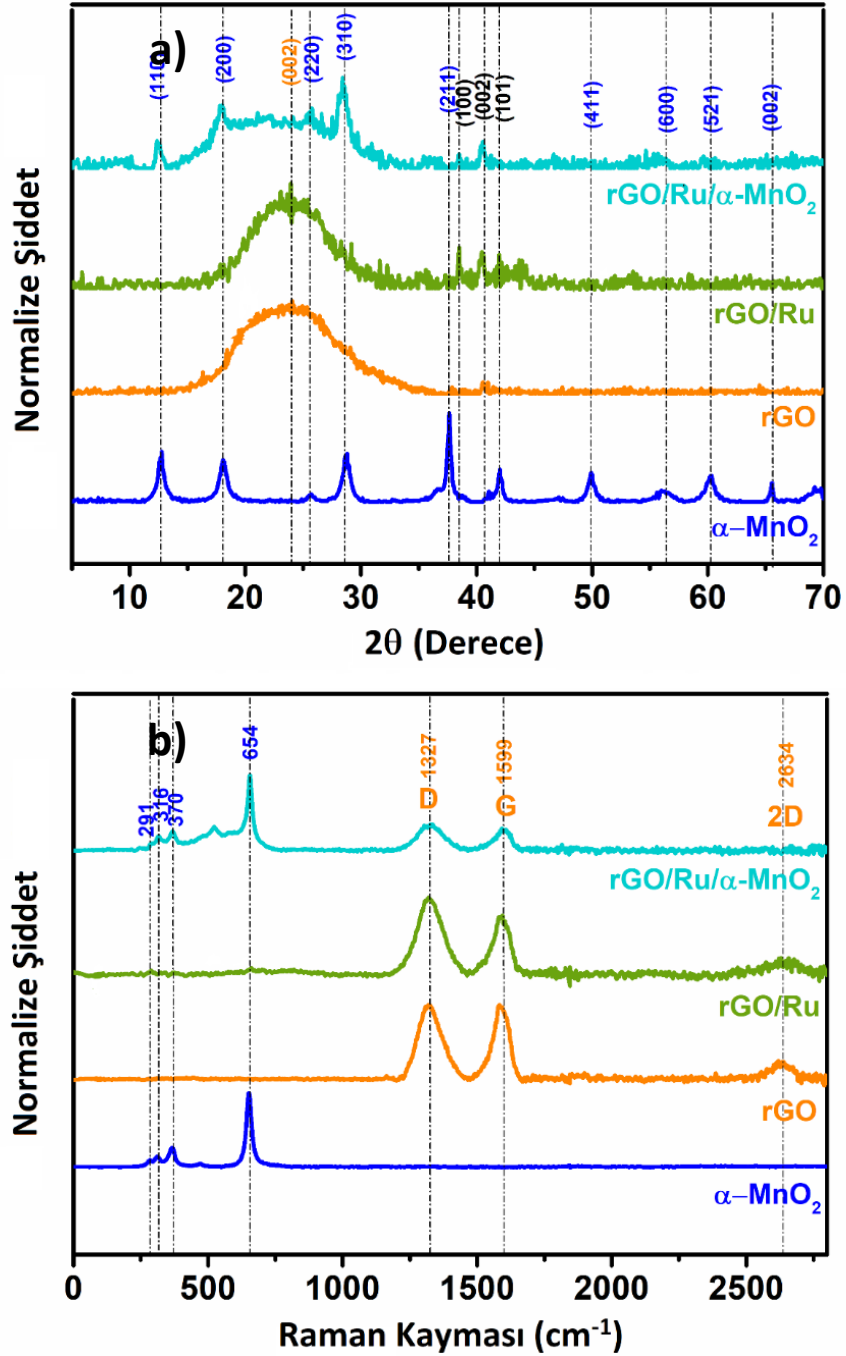
Şekil 6.22. a, sentezlenmiş α -MnO₂, rGO, rGO/Ru ve rGO/Ru/ α -MnO₂ nano yapılarının XRD analizlerini göstermektedir. α -MnO₂ nanotelleri saf tetragonal yapıda JPDFS-44-0141 kart numarası ile kristal sabitleri $a = 9,763 \text{ \AA}$ ve $c = 2,882 \text{ \AA}$ değerlerine sahip saf α -MnO₂ tetragonal yapısının elde edildiği açık bir şekilde gözlenmektedir [240]. rGO, Grafen tabakalarının başarılı bir şekilde azaltılmasına ve zayıf şekilde istiflenmesine karşılık gelen 24° (002) 'in 2θ değerlerinde geniş bir karbon kırınım piki göstermektedir [48]. rGO/Ru nanokompoziti, geniş grafen pikinin yanında $a = 2.782 \text{ \AA}$ ve $c = 4.264 \text{ \AA}$ (JCPDS- 06-663) kafes sabitleri ile (100), (002) ve (101) altıgen rutenyum düzlemlerine [256] atfedilen 38.5° 42.0° ve 44.0° 2θ değerlerindeki zayıf kırınım piklerini göstermektedir. 24° 'nin 2θ değerlerindeki tepe noktası, Ru metalinin yüzey oksidasyonu nedeniyle gözlemlenen RuO₂ (100) düzlemine aittir [258]. Geniş grafen pikinin, rutenyum nanopartiküllerinin dop edilmesine bağlı olarak grafen tabakalarının ara tabaka mesafesinin genişlemesini nedeniyle daha düşük 2θ dereceye doğru kaydığı dikkat çekicidir. Benzer bulgular farklı çalışmalarda bildirilmiştir [259]. rGO/Ru/ α -MnO₂'deki geniş grafen zirveleri, rGO/Ru'dan daha düşük 2θ değerlere doğru kaymış ve zayıf α -MnO₂ ve Ru zirveleri gözlenmiştir. Hibrid üçlü serbest duran nanokompozit elektrotların iyi dağılmış olduğu ve istenmeye katılımlar olmadan başarılı bir şekilde elde edildiği görülmektedir.



Şekil 6.21. a,b) rGO, c,d) rGO/Ru, e,f) rGO/Ru/α-MnO₂'nin HRTEM görüntüleri

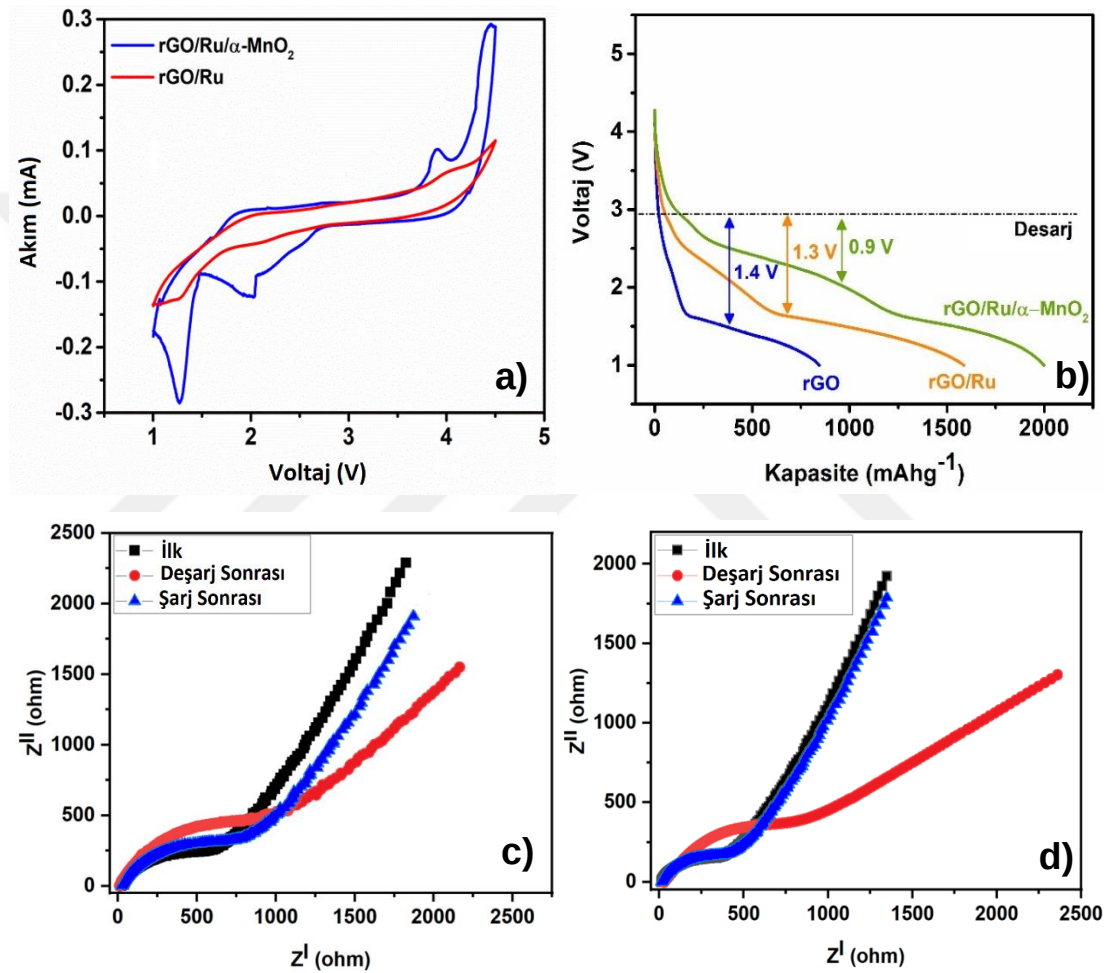
α-MnO₂, rGO, rGO/Ru ve rGO/Ru/α-MnO₂ yapılarının daha fazla faz karakterizasyonu Raman spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve toplanan spektrumlar Şekil 6.22. b'de gösterilmiştir. α-MnO₂'nin Raman spektrumları, Mn-O bandının [260] simetrik germe titreşimine atfedilen 654 cm⁻¹'de gözlemlenen zirveyi ve O – Mn – O [240] bükülme modun 291 cm⁻¹, 316 cm⁻¹ ve 370cm⁻¹'deki zayıf zirvelerini temsil eder. rGO'nun Raman spektrumu, D ve G bandını sırasıyla 1327 cm⁻¹ ve 1599 cm⁻¹'de D/G =1.01 yoğunluk oranı göstermiştir. rGO ile karşılaştırıldığında, rutenyum nanoparçacık yüklü rGO/Ru, Ru nanopartiküllerinin birikimi nedeniyle 1,08 D/G yoğunluk oranını göstermiştir. Bu durum grafen tabakalarında Ru nanoparçacıklarının daha fazla kusur oluşturduğunu göstermektedir [261]. rGO/Ru'nın α-MnO₂ ile birleştirilmesinden sonra, nanokompozit içindeki grafen içeriğinin

rGO/Ru'ya kıyasla daha düşük olması nedeniyle G ve D piklerinin yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Ancak α -MnO₂'nin dağılması, grafenin D ve G piklerini genişletmiş ve rGO katmanlarını azaltmıştır. rGO/Ru/ α -MnO₂ hibrid nanokompozitte, D/G oranı 1.0'a düşürülmüştür.



Şekil 6.22. α -MnO₂, rGO, rGO/Ru ve rGO/Ru/ α -MnO₂; a) XRD paternleri ve b) Raman spektrumları.

1.0V-4.5V voltaj aralığında taranan rGO/Ru ve rGO/Ru/ α -MnO₂'nin CV eğrileri Şekil 6.23. a'da gösterilmektedir. Katodik ve anodik tarama sırasında her iki elektrot da katotların iyi elektrokimyasal aktivitesini gösteren ORR ve OER'i gösterir. rGO/Ru/ α -MnO₂ kompozit katodu, 2.0V ve 1.3V'de daha yüksek ve daha keskin ORR piklerine ve rGO/Ru/ α -MnO₂'nin rGO/Ru'ya göre daha iyi elektrokimyasal aktivitesini gösteren 3.9V'da OER piklerine sahiptir [262].



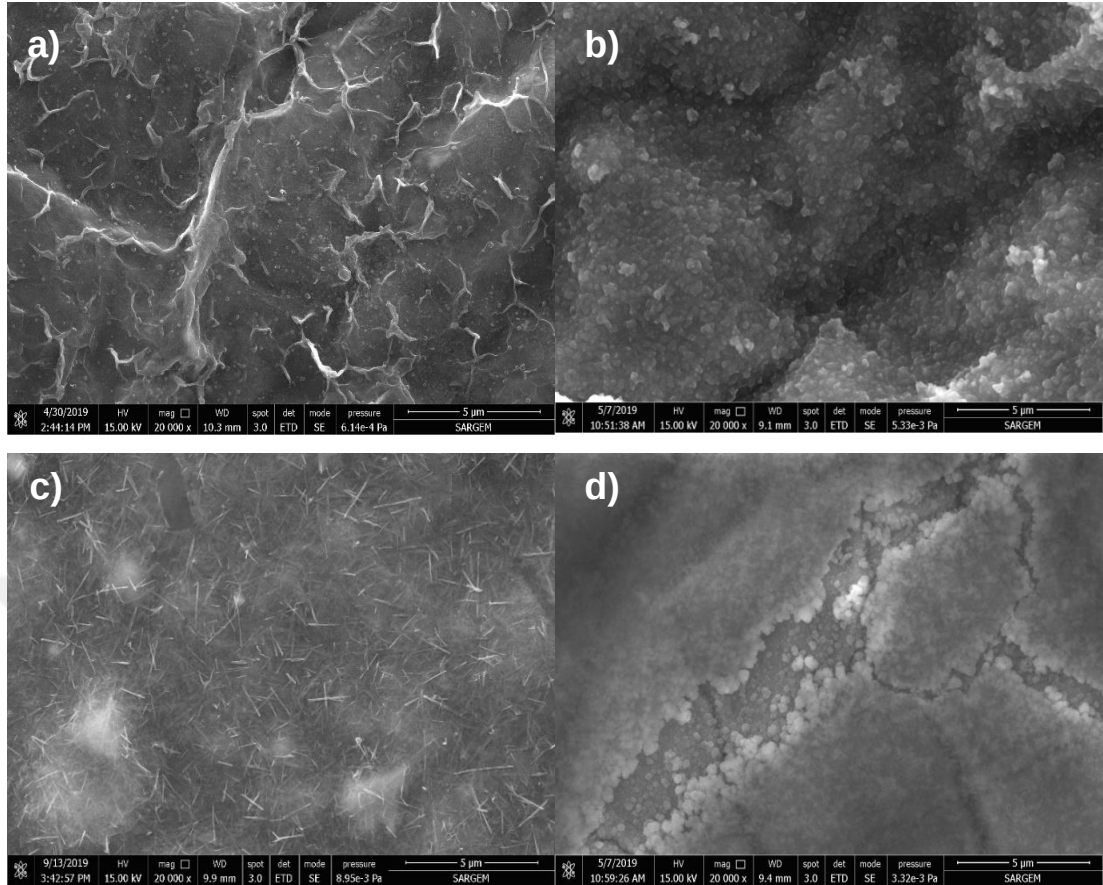
Şekil 6.23. a) rGO/Ru ve rGO/Ru/ α -MnO₂'nin CV eğrileri, b) rGO, rGO/Ru ve rGO/Ru/ α -MnO₂'nin tam deşarj eğrisi, pil testi öncesi, şarj ve deşarj testi sonrası Nyquist eğrileri; c) rGO/Ru ve d) rGO/Ru/ α -MnO₂.

rGO, rGO/Ru ve rGO/Ru/ α -MnO₂'nin ilk tam deşarj eğrileri Şekil 6.23. b'de gösterilmiştir. rGO, rGO/Ru ve rGO/Ru/ α -MnO₂ katotları, sırasıyla 100 mA/g sabit akımda 890 mAh/g, 1670 mAh/g, 2225 mAh/g spesifik tam deşarj kapasitesini sergilemiştir. Katotların polarizasyon boşlukları, termodinamik potansiyele (2.91V) dayanan şarj/deşarj eğrilerinde gözlenmiştir ve şekillerde işaretlenmiş kesik noktalar

ile Li_2O_2 [263] oluşumu gösterilmiştir. ORR'yi arttırmak, yan reaksiyonları önlemek, geri döngülü Li_2O_2 oluşturmak ve reaksiyon kinetiklerini yükseltmek için OER'yi azaltmak çok önemlidir [264]. Şekil 6.23. b 'de görüldüğü gibi, deşarj polarizasyon boşluğu 1,4 V'tan 0,9 V'ye önemli ölçüde azalır ve deşarj kapasitesi $\alpha\text{-MnO}_2$ ve Ru katalizörlerinin katkısıyla tam deşarj durumunda 890 mAh/g'dan 2225 mAh/g'ye çıkarılır.

rGO/Ru ve rGO/Ru/ $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nin elektrokimyasal empedans spektrumları (EIS), başlangıç durumunda, deşarjdan sonra ve şarjdan sonra sırasıyla Şekil 6.23. d,c'deki Nyquist grafiği kullanılarak sergilenmiştir. Tüm Nyquist grafikleri, yüksek frekans bölgesinde yük aktarma direnci ile ilgili olarak yarım daire ve düşük frekans bölgesindeki Li^+ difüzyonuna yansıyan düz çizgi gösterir [265]. Yük aktarım direnci deşarjdan sonra artar ve şarjdan sonra azalır. Hücrenin şarj edilebilirliğini gösteren yarım dairenin çapı neredeyse birbiriyle çakışmıştır. rGO/Ru/ $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nin başlangıç şarj transfer direncinin, rGO/Ru/ $\alpha\text{-MnO}_2$ bileşiklerinin hem elektrolit hem de akım toplayıcı ile daha iyi etkileşimi nedeniyle rGO/Ru'dan daha düşük olduğu açıkça görülmektedir. Deşarj olduktan sonra, rGO/Ru/ $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nin yük transfer direnci 358 ohm'dan 814 ohm'a yükseltirken, rGO/Ru kompozit katotunda 617 ohm'dan 867 ohm'a değişmiştir. Daha yüksek direnç değişikliği, rGO/Ru/ $\alpha\text{-MnO}_2$ katodunun yüzeyinde daha yüksek bir Li_2O_2 birikimi kütlesinden kaynaklanmaktadır. Hücre şarj edildiğinde yarım daire daralır ve özellikle Nyquist grafiği rGO/Ru/ $\alpha\text{-MnO}_2$ şarj olduktan sonra hücrenin başlangıç durumu ile neredeyse üst üste binmiştir, bu da deşarj ürününün iyi tersinirliğini göstermektedir [266].

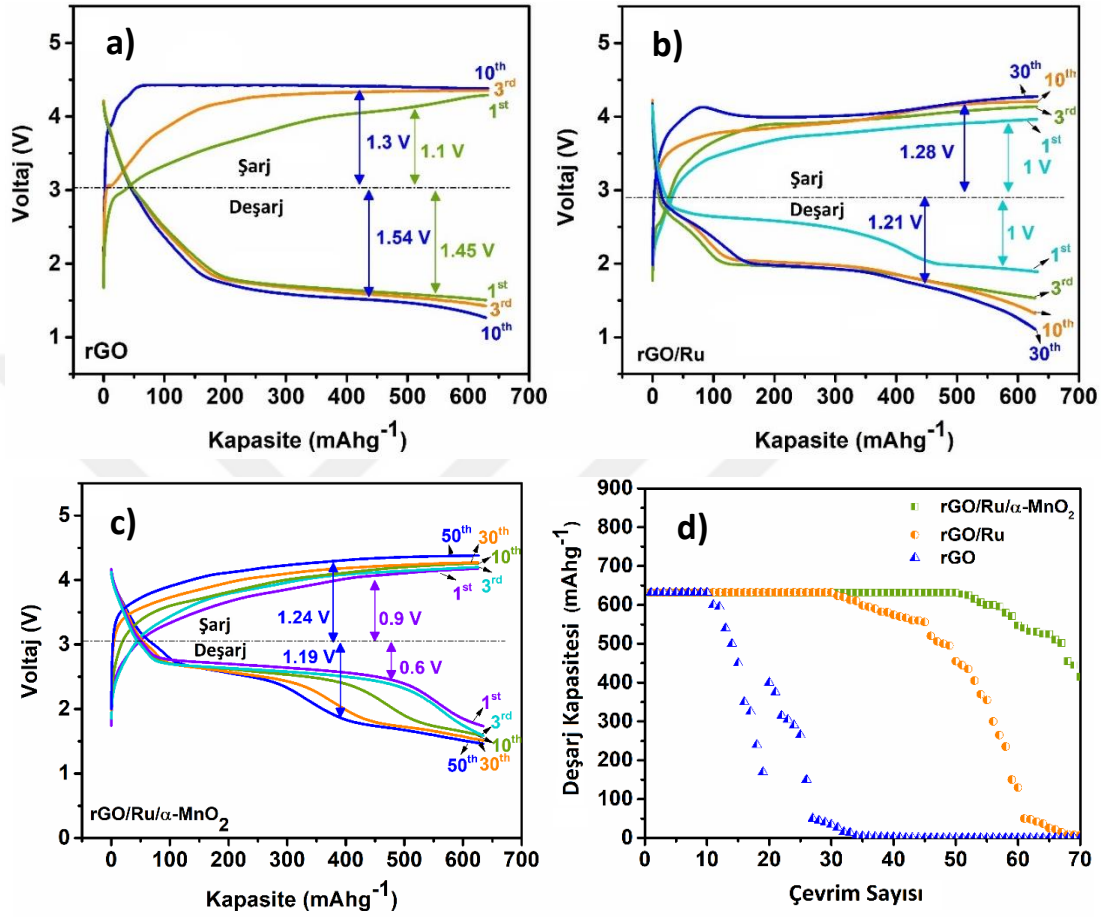
rGO/Ru ve rGO/Ru/ $\alpha\text{-MnO}_2$ yüzeyindeki deşarj ürünlerini gözlemlemek için, katotların yüzey morfolojisi deşarjdan önce ve sonra karakterize edilmiştir ve Şekil 6.24.'de gösterilmiştir. Şekil 6.24.'de görüldüğü gibi, deşarj ürünleri rGO/Ru/ $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nin yüzeyinde (Şekil 6.24. c, d) rGO/Ru (Şekil 6.24. a, b) katotlarından daha fazla biriktirilmiştir ve rGO/Ru/ $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nin rGO/Ru'dan daha iyi oksijen indirgenme davranışı gösterdiği görülmüştür, bu da açıkça EIS ve katotların tam deşarj kapasitesi eğrileri ile uyumludur.



Şekil 6.24. rGO/Ru'nun yüzey morfolojileri; a) şarj öncesi, b) deşarj sonrası ve rGO/Ru/ α -MnO₂'nin yüzey morfolojileri; c) şarj öncesi ve d) deşarj sonrası.

Katotların galvanostatik şarj-deşarj profilleri, 650 mAh/g sınırlama kapasitesi ile araştırılmıştır (Şekil 6.25. a-c). Grafen levhalar üzerindeki Ru yükünün, yüksek verimli Li₂O₂ oluşum reaksiyonlarını arttıran şarj ve deşarjlar arasındaki polarizasyon boşluklarının azalması nedeniyle kararlılığı 10 devirden 30 devire arttırdığı açıktır. Bu reaksiyon kinetikleri, rGO/Ru yapısına α -MnO₂ dispersiyonu ve katotların stabilitesi ile 50 çevrime ulaşılarak daha da arttırılmıştır. rGO/Ru/ α -MnO₂ katotlarında şarj polarizasyon boşluğu 1.1 V'den 0.9 V'a düşürülmüş ve deşarj polarizasyon boşluğu rGO ile karşılaştırıldığında 1.45 V'dan 0.6 V'a düşürülmüştür. Bu nedenle Ru ve α -MnO₂ dispersiyonunun ORR potansiyelini OER'den daha fazla arttırdığı sonucuna varılabilir. Ayrıca çözünmemiş Li₂O₂ veya yan ürün nedeniyle şarj ve deşarj arasında artan döngü sayısı ile polarizasyonun arttığı da açıkça görülmektedir [265]. Şekil 6.25. d, 100 mA/g sabit akımda ve 650 mAh/g sınırlı kapasitede galvanostatik döngü ile değerlendirilen rGO, rGO/Ru ve rGO/Ru/ α -MnO₂'nin çevrim ömrünü göstermektedir. rGO katodu 10 ve rGO/Ru katodu 30 kararlı döngü gösterirken, rGO/Ru/ α -MnO₂

katodu 50 döngüye kadar sabit bir özgül kapasite sergilemiştir ve 70 döngüden sonra 400 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir.

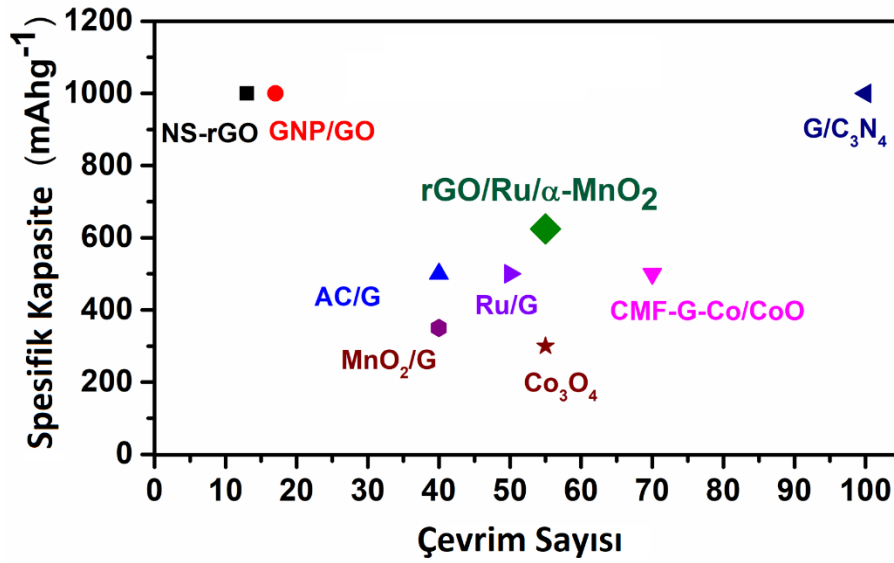


Şekil 6.25. a) rGO, b) rGO/Ru, c) rGO/Ru/α-MnO₂ şarj-deşarj eğrileri ve d) elektrokimyasal deşarj kapasitesi ile çevrim sayısı grafiği.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Son zamanlarda bildirilen Li-O₂ piller için serbest duran katotlar, grafen ve bazı metal oksit bazlı serbest duran katotların teknolojik gelişiminin daha iyi anlaşılmasını ve bulgularımızı karşılaştırmak için Şekil 7.1.'de verilmiştir. Görüldüğü gibi grafen bazlı serbest duran elektrotlar, grafen tabakalarının istiflenmesini engelleyerek makul yüksek kapasite (NS-rGO) göstermelerine rağmen yüksek siklabiliteye ulaşmakta güçlük çekmişlerdir [267]. Grafen bazlı serbest duran elektrotların siklabilitesini arttırmak için grafen katmanları arasına grafen nanolevhalar (GNP) ve aktif karbon dahil edilmiştir, ancak devir sayısı sadece 500 mAh/g ile 40 döngüye yükseltilmiştir [268,269]. Serbest duran grafenin performansı, esnek doğayı feda ederek bir Rutenyum/Grafen aerojel tasarlanarak 50 döngüye çıkarılmıştır [153]. Serbest duran grafen bazlı katotların döngü sayısı, karbonize melamin köpük, kobalt ve kobalt oksit katalizörleri kullanılarak 3D mimarisiyle 70 döngüye yükseltilmiştir. [270]. Yayınlanan sonuçlara göre Metal oksit/Grafen katotları diğer katotlara göre daha düşük kapasite ve çevrim ömrü sergilenmiştir [271,272]. Serbest duran elektrotlarla en yüksek performans 1000 çevrime/100 çevrime kadar kapasitesi olan Grafen/C₃N₄ katotlarında gözlenmiştir [273]. Bununla birlikte, Grafen/C₃N₄ katalizörleri aerojel formda üretilmiş ve bu da onları mekanik darbelere karşı savunmasız hale getirmiştir. Ayrıca bu ürünler aerojel katı maddenin esnek olmayan doğası nedeniyle giyilebilir uygulamalar için kullanılamaz. Esnek rGO/Ru/ α -MnO₂ nano kompozit elektrodumuzda, etkili oksijen akışı ve daha yüksek reaksiyon kinetiği sağlayan grafen levhalar arasında Ru ve α -MnO₂ katalizörlerinin iyi bir şekilde monte edilmesiyle diğer serbest duran elektrotlardan daha yüksek özgül kapasite ve makul kararlı döngü sayısı sergilenmiştir.



Şekil 7.1. Lityum oksijen pil için yakın zamanda bildirilen serbest duran katotların döngü sayısına karşı özgül kapasitesi. Sıkışmamış grafen (NS-rGO) [267], grafen nanoplateller / grafen oksit (GNP/GO) [268], aktif karbon / grafen (AC/G) [269], manganez dioksit / grafen (MnO₂/G) [64], Nikel köpük üzerindeki Co₃O₄ (Co₃O₄) [63], karbonlu melamin köpük-grafen-Co/CoO (CMF-G-Co/CoO) [270], grafen / nikel köpük üzerindeki C₃N₄ (G/C₃N₄) ve aerjel rutenyum / grafen (Ru/G) serbest duran elektrotlar [153].

1. Termal ve kimyasal olmak üzere iki farklı indirgenme yöntemi kullanılarak grafen oksitin indirgenmesi sağlanmıştır. Bu indirgeme yöntemleri Grafen ve Grafen/Ru katotlarında şarj/deşarj testleri yapılarak kıyaslanmıştır. Kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak üretilen katotlar daha iyi indirgenmesi nedeniyle daha yüksek kapasite ve çevrim ömrü göstermiştir.
2. Farklı 1, 3, 5, 8 mg RuCl₃ katkılarında indirgenmiş grafen oksit/Ru kompozit katotları üretilmiş ve en yüksek kapasiteyi 8 mg RuCl₃ katkı yapılan indirgenmiş grafen oksit/Ru kompozit katotu vermiştir. Yapıdaki Ru miktarının artmasıyla polarizasyon azalarak kapasite ve çevrim ömrü artış göstermiştir.
3. Grafen hibrid üçlü nanokompozit katot üzerine yüklenen iyi monte edilmiş α-MnO₂ ve dağıtılmış Ru nanoparçacıklar ile birlikte herhangi bir kirlilik olmadan üretilmiştir.
4. Grafen katmanları ultra ince Ru nanoparçacıkları elde etmek için iyi bir yüzey sağlamıştır.

5. rGO/Ru/ α -MnO₂ nanokompozit ile OER değeri % 20 düşürülmüş ve ORR değeri % 240 artırılmıştır. Böylece sentezlenen katot yüksek geri dönüşümlü Li₂O₂ oluşum-bozunma kinetiği göstermiştir.
6. rGO/Ru/ α -MnO₂ daha fazla deşarj ürününü katalize etmiş ve tam deşarj durumunda 2225 mAh/g spesifik kapasiteye ulaşmıştır.
7. Spesifik kapasite 650 mAh/g ile sınırlı olduğunda, rGO/Ru/ α -MnO₂ katodu 50 çevrime kadar kararlı spesifik kapasite sergilemiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, grafenin yeniden istiflenmesinin önlenmesi ve katot yapısı boyunca daha fazla oksijen difüzyon yolu oluşturulması ile bu tür bağımsız kağıtların esnek yüksek enerjili lityum piller geliştirmeye alternatif olabileceği sonucuna varılabilir. Esnek katotlar, mobil uygulamalar için yüksek enerji yoğunluklu esnek lityum piller üretmek için bir alternatif olacaktır.

7.2. Öneriler

1. Yeniden istiflenmeyi önlemek, homojen bir oksijen difüzyonu sağlamak ve reaksiyon kinetiklerinin daha da artırılmasını sağlamak için grafen tabakalarını köprülemek için karbon nanotüpler kullanılabilir.
2. Sentezlenen katotların elektrokimyasal testler sonrasında hem şarj hemde deşarj sonrası fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu yapılabilir.
3. Üretilen kompozit katotların elektrokimyasal testleri oda sıcaklığında yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarıda testler yapılarak hücre içerisindeki reaksiyonların termal dayanımı ölçülebilir.
4. Grafenin yapısına farklı katalizörler dop edilerek OER ve ORR reaksiyonlarına etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J. M. Li-O₂ and Li- S batteries with high energy storage. *Nat. Mater.*, 11, 19-29, 2011.
- [2] Lu, Y.-C.; Gallant, B. M.; Kwabi, D. G.; Harding, J. R.; Mitchell, R. R.; Whittingham, M. S.; Shao-Horn, Y. Lithium–oxygen batteries: bridging mechanistic understanding and battery performance. *Energy Environ. Sci.*, 6, 750 2013.
- [3] Black, R.; Adams, B.; Nazar, L. F. Non-aqueous and hybrid Li-O₂ batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2, 801, 2012.
- [4] Jung, H.-G.; Jeong, Y. S.; Park, J.-B.; Sun, Y.-K.; Scrosati, B.; Lee, Y. J. Ruthenium-based electrocatalysts supported on reduced graphene oxide for Lithium-air batteries. *ACS Nano*, 7 (4), 3532-3539, 2013.
- [5] Lu, J.; Li, L.; Park, J. B.; Sun, Y. K.; Wu, F.; Amine, K. Aprotic and aqueous Li-O₂ batteries. *Chem. Rev.*, 114 (11), 5611-5640, 2014.
- [6] Read, J.; K. Mutolo, M. E., W. Behl, J. Wolfenstine, A. Driedger, D. Foster. Oxygen transport properties of organic electrolytes and performance of lithiumoxygen Battery. *J. Electrochem. Soc.*, 150, A1351-A1356, 2003.
- [7] Read, J. Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(9), A1190, 2002.
- [8] Lee, J.-S.; Tai Kim, S.; Cao, R.; Choi, N.-S.; Liu, M.; Lee, K. T.; Cho, J. Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air. *Adv. Energy Mater.*, 1, 34-50, 2011.
- [9] Laoire, C. O.; Mukerjee, S.; Abraham, K. M.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A. Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery. *J. Phys. Chem. C.*, 114,9178, 2010.
- [10] Laoire, C. O.; Mukerjee, S.; Abraham, K. M.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A. Elucidating the mechanism of oxygen reduction for lithium-air battery applications. *J. Phys. Chem. C.* 113, 20127, 2009.

- [11] Debart, A.; Paterson, A. J.; Bao, J.; Bruce, P. G. α -MnO₂ nanowires: A catalyst for the O₂ electrode in rechargeable lithium batteries *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 4521, 2008.
- [12] Black, R.; Oh, S. H.; Lee, J. H.; Yim, T.; Adams, B.; Nazar, L. F. Screening for superoxide reactivity in Li-O₂ batteries: effect on Li₂O₂/LiOH crystallization. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 2902, 2012.
- [13] Black, R.; Lee, J. H.; Adams, B.; Mims, C. A.; Nazar, L. F. The role of catalysts and peroxide oxidation in lithium-oxygen batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 392, 2013.
- [14] Aricò, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.-M., & van Schalkwijk, W. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 4(5), 366–377, 2005.
- [15] Basic Research Needs for Electrical Energy Storage Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy, Washington, DC, 2007.
- [16] Hu, C., Xiao, Y., Zou, Y., and Dai, L. Carbon-based metal-free electrocatalysis for energy conversion, energy storage, and environmental protection. *Electrochem. Energy Rev.* 1 (1): 84–112, 2018.
- [17] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films *Science* 306, 666–669, 2004.
- [18] Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsá, R. R., & Rousset, A., Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*, 39(4), 507–514, 2001.
- [19] Y. S. Jeong et al., “Study on the Catalytic Activity of Noble Metal Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide for Oxygen Evolution Reactions in Lithium-Air Batteries,” *Nano Lett.*, 2015.
- [20] L. Zhu et al., “MnO₂ and Reduced Graphene Oxide as Bifunctional Electrocatalysts for Li-O₂ Batteries,” *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019.
- [21] Y. C. Lu, H. A. Gasteiger, and Y. Shao-Horn, “Catalytic activity trends of oxygen reduction reaction for nonaqueous Li-air batteries,” *J. Am. Chem. Soc.*, 2011.
- [22] K. Surya, M. S. Michael, and S. R. S. Prabakaran, “A review on advancement in non-noble metal based oxides as bifunctional catalysts for rechargeable non-aqueous Li/air battery,” *Solid State Ionics*, 2018.

- [23] G. S. Hegde, A. Ghosh, R. Badam, N. Matsumi, and R. Sundara, "Role of Defects in Low-Cost Perovskite Catalysts toward ORR and OER in Lithium-Oxygen Batteries," *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020.
- [24] Y. Zhang, X. Wang, J. Yin, Y. Wang, C. Li, and D. Xia, "Ultrafine Ru/RuO_x Nanoparticles Uniformly Anchored on Carbon Nanotubes as Cathode Electrocatalyst for Lithium-Oxygen Batteries," *ChemistrySelect*, 2019.
- [25] Jian, Z.; Liu, P.; Li, F.; He, P.; Guo, X.; Chen, M.; Zhou, H., Core-Shell-Structured CNT@RuO₂ Composite as a High-Performance Cathode Catalyst for Rechargeable Li-O₂ Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2), 442-446, 2014.
- [26] Y. Cui, Z. Wen, and Y. Liu, "A free-standing-type design for cathodes of rechargeable Li-O₂ batteries," *Energy Environ. Sci.*, 4, 47274734, 2011
- [27] P. F. Zhang et al., "High-performance rechargeable Li-CO₂/O₂ battery with Ru/N-doped CNT catalyst," *Chem. Eng. J.*, 2019.
- [28] T. Cetinkaya, H. Akbulut, M. Tokur, S. Ozcan, and M. Uysal, "High capacity Graphene/ α -MnO₂ nanocomposite cathodes for Li-O₂ batteries," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016.
- [29] R. Bi, G. Liu, C. Zeng, X. Wang, L. Zhang, and S. Z. Qiao, "3D Hollow α -MnO₂ Framework as an Efficient Electrocatalyst for Lithium-Oxygen Batteries," *Small*, 2019.
- [30] T. T. Truong, YA. Liu, Y. Ren, L. Trahey, and Y. Sun, "Morphological and crystalline evolution of nanostructured MnO₂ and its application in lithium-air batteries," *ACS Nano*, 2012.
- [31] J. Heese-Gärtlein, D. Morales, A. Rabe, T. Bredow, W. Schuhmann, and M. Behrens, "Factors Governing the Activity of α -MnO₂ Catalysts in the Oxygen Evolution Reaction: Conductivity vs. Exposed Surface Area of Cryptomelane," *Chem. – A Eur. J.*, 2020.
- [32] X. Chen, "Investigation and Development of Li-air and Li-air Flow Batteries," 2014.
- [33] Zubi, G.; Dufo-López, R.; Carvalho, M.; Pasaoglu, G. The Lithium-Ion Battery: State of the Art and Future Perspectives. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 89, 292–308, 2018.
- [34] Li, M.; Lu, J.; Chen, Z.; Amine, K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.*, 30, 1800561, 2018.

- [35] Thackeray, M. M.; Wolverton, C.; Isaacs, E. D. Electrical Energy Storage for Transportation-approaching the Limits Of, and Going Beyond, Lithium-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.*, 5, 7854–7863, 2012.
- [36] Choi, S.; Wang, G. Advanced Lithium-Ion Batteries for Practical Applications: Technology, Development, and Future Perspectives. *Adv. Mater. Technol.*, 3, 1700376, 2018.
- [37] Wang, X.; Zhai, H.; Qie, B.; Cheng, Q.; Li, A.; Borovilas, J.; Xu, B.; Shi, C.; Jin, T.; Liao, X.; Li, Y.; He, X.; Du, S.; Fu, Y.; Dontigny, M.; Zaghbi, K.; Yang, Y. Rechargeable Solid-State Lithium Metal Batteries With Vertically Aligned Ceramic Nanoparticle/Polymer Composite Electrolyte. *Nano Energy*, 60, 205–212, 2019.
- [38] Xia, S.; Wu, X.; Zhang, Z.; Cui, Y.; Liu, W. Practical Challenges and Future Perspectives of All-Solid-State Lithium-Metal Batteries. *Chem.*, 5, 753–785, 2019.
- [39] Choi, J. W.; Aurbach, D. Promise and Reality of Post-Lithium-Ion Batteries with High Energy Densities. *Nat. Rev. Mater.*, 1, 16013, 2016.
- [40] Neburchilov, V.; Zhang, J. *Metal-Air and Metal-Sulfur Batteries: Fundamentals and Applications*, 1st ed.; Taylor & Francis, CRC Press: Boca Raton, 2016.
- [41] Kwak, W.-J., Rosy, Sharon, D., Xia, C., Kim, H., Johnson, L. R., ... Aurbach, D. Lithium–Oxygen Batteries and Related Systems: Potential, Status, and Future. *Chemical Reviews*, 2020.
- [42] Sudduth, W. M. The Voltaic Pile and Electro-Chemical Theory in 1800. *Ambix*, 27(1), 26–35, 1980.
- [43] Boulabiar, A., Bouraoui, K., Chastrette, M. & Abderrabba, M. A historical analysis of the Daniell cell and electrochemistry teaching in French and Tunisian textbooks. *J. Chem. Educ.* 81, 754–757, 2004.
- [44] Acres, G. Recent advances in fuel cell technology and its applications. *Journal of Power Sources*, 100(1-2), 60–66, 2001.
- [45] D.A.J. Rand, P.T. Moseley. SECONDARY BATTERIES- LEAD- ACID SYSTEMS Overview. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 550-575, 2009.
- [46] A.K. Shukla, S. Venugopalan, B. Hariprakash. SECONDARY BATTERIES – NICKEL SYSTEMS Nickel–Cadmium: Overview. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 452-458, 2009.

- [47] B. Hariprakash, A.K. Shukla, S. Venugoplan. SECONDARY BATTERIES-NICKEL SYSTEMS Nickel–Metal Hydride: Overview. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 494-501,2009.
- [48] Gholam-Abbas Nazari, Gianfranco Pistoia. Lithium Batteries Science and Technology. s.l Springer, 2009.
- [49] Song, M.-K., Park, S., Alamgir, F. M., Cho, J., & Liu, M., Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. Materials Science and Engineering: R: Reports, 72(11), 203–252, 2011.
- [50] Y. Liu, P. He, H. Zhou, Rechargeable solid-state Li–air and Li–S batteries: materials, construction, and challenges, Adv. Energy Mater. 8 1701602, 2018
- [51] X. Zhang, X. Mu, S. Yang, P. Wang, S. Guo, M. Han, P. He, H. Zhou, Research progress for the development of Li-air batteries: addressing parasitic reactions arising from air composition, Energy Environ. Mater. 1, 61–74, 2018.
- [52] K. Liu, Y. Liu, D. Lin, A. Pei, Y. Cui, Materials for lithium-ion battery safety, Sci. Adv. 4, eaas9820, 2018.
- [53] R. Schmich, R. Wagner, G. Horpel, T. Placke, M. Winter, Performance and cost of € materials for lithium-based rechargeable automotive batteries, Nat. Energy 3, 267–278, 2018.
- [54] Neburchilov, V.; Zhang, J. Metal-Air and Metal-Sulfur Batteries: Fundamentals and Applications, 1st ed.; Taylor & Francis, CRC Press: Boca Raton , 2016.
- [55] Zhang, X.; Wang, X.-G.; Xie, Z.; Zhou, Z. Recent Progress in Rechargeable Alkali Metal–air Batteries. Green Energy Environ, 1, 4–17, 2016.
- [56] Li, Y., & Lu, J. Metal–Air Batteries: Will They Be the Future Electrochemical Energy Storage Device of Choice? ACS Energy Letters, 2(6), 1370–1377, 2017.
- [57] Maiche, L. French Patent 127,069, 1878.
- [58] Heise, G. W. Air Depolarized Primary Battery. U.S. Patent, 1,899,615, 1933.
- [59] Ojefors, L.; Carlsson, L. An Iron-Air Vehicle Battery. J. Power Sources, 2, 287–296, 1978.
- [60] Liu, Y.; Sun, Q.; Li, W.; Adair, K. R.; Li, J.; Sun, X. A Comprehensive Review on Recent Progress in Aluminum–air Batteries. Green Energy Environ, 2, 246–277, 2017.

- [61] Zaromb, S. The Use and Behavior of Aluminum Anodes in Alkaline Primary Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1125–1130, 1962.
- [62] Hoey, G. R.; Cohen, M. Corrosion of Anodically and Cathodically Polarized Magnesium in Aqueous Media. *J. Electrochem. Soc.*, 105, 245, 1958.
- [63] Rahman, M. A., Wang, X., & Wen, C., High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(10), A1759–A1771, 2013.
- [64] Blurton, K. F.; Sammells, A. F. Metal/air Batteries: Their Status and Potential - a Review. *J. Power Sources*, 4, 263–279, 1979.
- [65] Sharon, D.; Hirshberg, D.; Afri, M.; Frimer, A. A.; Noked, M.; Aurbach, D. Aprotic Metal-Oxygen Batteries: Recent Findings and Insights; Springer Berlin Heidelberg,; Vol. 21, pp 1861–1878, 2017.
- [66] Abraham, K. M. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery. *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1–5, 1996.
- [67] Hartmann, P.; Bender, C. L.; Vracar, M.; Durr, A. K.; Garsuch, A.; Janek, J.; Adelhelm, P. A Rechargeable Room-Temperature Sodium Superoxide (NaO_2) Battery. *Nat. Mater.*, 12, 228–232, 2013.
- [68] Ren, X. D.; Wu, Y. Y. A Low-Overpotential Potassium-Oxygen Battery Based on Potassium Superoxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 2923–2926, 2013.
- [69] F. Li, T. Zhang and H. Zhou Challenges of non-aqueous Li-O_2 batteries: electrolytes, catalysts, and anodes, *Energy & Environmental Science* 6 ,1125-1141, 2013.
- [70] Girishkumar, G., McCloskey, B., Luntz, A. C., Swanson, S., & Wilcke, W., Lithium–Air Battery: Promise and Challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(14), 2193–2203, 2010.
- [71] Lee, H.; Kim, Y.-J.; Lee, D. J.; Song, J.; Lee, Y. M.; Kim, H.-T.; Park, J.-K., Directly grown Co_3O_4 nanowire arrays on Ni-foam: structural effects of carbon-free and binder-free cathodes for lithium-oxygen batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (30), 11891-11898, 2014.
- [72] Sun, B.; Munroe, P.; Wang, G., Ruthenium nanocrystals as cathode catalysts for lithium-oxygen batteries with a superior performance. *Scientific Reports*, 3, 2247, 2013.
- [73] Liu, T.; Leskes, M.; Yu, W.; Moore, A. J.; Zhou, L.; Bayley, P. M.; Kim, G.; Grey, C. P., Cycling Li-O_2 batteries via LiOH formation and decomposition. *Science*, 350 (6260), 530-533, 2015.

- [74] Lim, H. D.; Song, H.; Kim, J.; Gwon, H.; Bae, Y.; Park, K. Y.; Hong, J.; Kim, H.; Kim, T.; Kim, Y. H.; Leprô, X.; Ovalle-Robles, R.; Baughman, R. H.; Kang, K., Superior rechargeability and efficiency of lithium-oxygen batteries: Hierarchical air electrode architecture combined with a soluble catalyst. *Angewandte Chemie- International Edition*, 53 (15), 3926-3931, 2014.
- [75] Luo, W.-B.; Gao, X.-W.; Shi, D.-Q.; Chou, S.-L.; Wang, J.-Z.; Liu, H.-K., Binder-Free and Carbon-Free 3D Porous Air Electrode for Li-O₂ Batteries with High Efficiency, High Capacity, and Long Life. *Small*, 12 (22), 3031-3038, 2016.
- [76] Liu, W.; Rodriguez, P.; Borchardt, L.; Foelske, A.; Yuan, J.; Herrmann, A. K.; Geiger, D.; Zheng, Z.; Kaskel, S.; Gaponik, N.; Kötz, R.; Schmidt, T. J.; Eychmüller, A., Bimetallic aerogels: High-performance electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie - International Edition*, 52 (37), 9849-9852, 2013.
- [77] Li, Q.; Xu, P.; Gao, W.; Ma, S.; Zhang, G.; Cao, R.; Cho, J.; Wang, H. L.; Wu, G., Graphene/graphene-tube nanocomposites templated from cage-containing metal-organic frameworks for oxygen reduction in Li-O₂ batteries. *Advanced Materials*, 26 (9), 1378-1386, 2014.
- [78] Li, L.; Chai, S.-H.; Dai, S.; Manthiram, A., Advanced hybrid Li-air batteries with high-performance mesoporous nanocatalysts. *Energy & Environmental Science*, 7 (8), 2630-2636, 2014.
- [79] Lu, Y.-C.; Xu, Z.; Gasteiger, H. A.; Chen, S.; Hamad-Schifferli, K.; Shao-Horn, Y., Platinum–Gold Nanoparticles: A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Lithium–Air Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 132 (35), 12170-12171, 2010.
- [80] X.-h. Yang, P. He and Y.-y. Xia, Preparation of mesocellular carbon foam and its application for lithium/oxygen battery. *Electrochemistry Communications*, 11, 1127-1130, 2009.
- [81] Y. Li, J. Wang, X. Li, J. Liu, D. Geng, J. Yang, R. Li and X. Sun, Nitrogen-doped carbon nanotubes as cathode for lithium–air batteries. *Electrochemistry Communications*, 13, 668-672, 2011.
- [82] G. Q. Zhang, J. P. Zheng, R. Liang, C. Zhang, B. Wang, M. Hendrickson and E. J. Plichta, Lithium–Air Batteries Using SWNT/CNF Buckypapers as Air Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 157, A953-A956, 2010.
- [83] Cheng, H.; Scott, K., Carbon-supported manganese oxide nanocatalysts for rechargeable lithium–air batteries. *Journal of Power Sources*, 195, 1370-1374, 2010.

- [84] Debart, J. Bao, G. Armstrong and P. G. Bruce, An O_2 cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst. *Journal of Power Sources*, 174, 1177-1182, 2007.
- [85] H. Cheng and K. Scott, Selection of oxygen reduction catalysts for rechargeable lithium–air batteries—Metal or oxide?. *Applied Catalysis B-Environmental*, 108, 140151, 2011.
- [86] S. S. Zhang, X. Ren and J. Read, Heat-treated metal phthalocyanine complex as an oxygen reduction catalyst for non-aqueous electrolyte Li/air batteries. *Electrochimica Acta*, 2011, 56, 4544-4548.
- [87] X. Ren, S. S. Zhang, D. T. Tran and J. Read, Oxygen reduction reaction catalyst on lithium/air battery discharge performance. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 10118-10125, 2011.
- [88] J. Read, Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery. *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1190-A1195, 2002.
- [89] J. Read, Ether-Based Electrolytes for the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery. *J. Electrochem. Soc.*, 153, A96-A100, 2006.
- [90] Y. Wang and H. Zhou A lithium-air battery with a potential to continuously reduce O_2 from air for delivering energy, *J. Power Sources* 195, 358-361, 2010.
- [91] C. O. Laoire, S. Mukerjee, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson and K. M. Abraham Rechargeable Lithium/TEGDME-LiPF₆/O₂ Battery, *J. Electrochem. Soc.* 158, A302-A308, 2011.
- [92] H. Kitauro and H. Zhou Electrochemical Performance of Solid-State Lithium-Air Batteries Using Carbon Nanotube Catalyst in the Air Electrode, *Advanced Energy Materials* 2 ,889-894, 2012.
- [93] Gao, X.; Chen, Y.; Johnson, L. R.; Jovanov, Z. P.; Bruce, P. G. A rechargeable lithium–oxygen battery with dual mediators stabilizing the carbon cathode. *Nat. Energy*, 2, 17118, 2017.
- [94] Peng, Z.; Freunberger, S. A.; Chen, Y.; Bruce, P. G. A reversible and higherrate Li-O₂ battery. *Science*, 337, 563, 2012.
- [95] McCloskey, B. D.; Speidel, A.; Scheffler, R.; Miller, D. C.; Viswanathan, V.; Hummelshoj, J. S.; Norskov, J. K.; Luntz, A. C. Twin problems of interfacial carbonate formation in nonaqueous Li-O₂ batteries. *J. Phys. Chem. Lett*, 3, 997, 2012.

- [96] Xiao, J.; Mei, D.; Li, X.; Xu, W.; Wang, D.; Graff, G. L.; Bennett, W. D.; Nie, Z.; Saraf, L. V.; Aksay, I. A. et al. Hierarchically porous graphene as a lithium-air battery electrode. *Nano Lett.*, 11, 5071-5078, 2011.
- [97] Kundu, D.; Black, R.; Adams, B.; Harrison, K.; Zavadil, K.; Nazar, L. F. Nanostructured metal carbides for aprotic Li-O₂ batteries: new insights into interfacial reactions and cathode stability. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 2252, 2015.
- [98] Ma, S.; Wu, Y.; Wang, J.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Yan, X.; Wei, Y.; Liu, P.; Wang, J.; Jiang, K. et al. Reversibility of noble metal-catalyzed aprotic Li-O₂ batteries. *Nano Lett.*, 15, 8084, . 2015.
- [99] Radin, M. D.; Monroe, C. W.; Siegel, D. J. How dopants can enhance charge transport in Li₂O₂. *Chem. Mater.*, 27, 839, 2015.
- [100] Cui, Z.; Li, L.; Manthiram, A.; Goodenough, J. B. Enhanced cycling stability of hybrid Li-air batteries enabled by ordered Pd₃Fe intermetallic electrocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 7278, 2015.
- [101] He, P.; Wang, Y.; Zhou, H. A Li-air fuel cell with recycle aqueous electrolyte for improved stability. *Electrochem. Commun.*, 12, 1686, 2010.
- [102] Manthiram, A.; Li, L. Hybrid and aqueous lithium-air batteries. *Adv. Energy Mater.*, 5, 1401302, 2015.
- [103] Visco, S. J.; Nimon, V. Y.; Petrov, A.; Pridatko, K.; Goncharenko, N.; Nimon, E.; De Jonghe, L.; Volfkovich, Y. M.; Bograchev, D. A. Aqueous and nonaqueous lithium-air batteries enabled by water-stable lithium metal electrodes. *J. Solid State Electrochem.*, 2014.
- [104] Yi, J.; Liu, Y.; Qiao, Y.; He, P.; Zhou, H. Boosting the cycle life of Li-O₂ batteries at elevated temperature by employing a hybrid polymer-ceramic solid electrolyte. *ACS Energy Lett.*, 2, 1378, 2017.
- [105] Chen, R.; Qu, W.; Guo, X.; Li, L.; Wu, F. The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons. *Mater. Horiz.*, 3, 487, 2016.
- [106] Li, Y.-X., Li, Y., Yang, Y.-N., Cui, Z., Wang, J., & Zhang, T., Conversion Inorganic Interlayer of LiF/Graphene Composite in All-Solid-State Lithium Batteries. *Chemical Communications*, 2020.
- [107] Hou, M. J., Liang, F., Chen, K., Dai, Y. N., & Xue, dongfeng. , Challenges and perspectives of NASICON-type solid electrolytes for all solid-state lithium batteries. *Nanotechnology*, 2019.

- [108] Yang, S., He, P., & Zhou, H., Research progresses on materials and electrode design towards key challenges of Li-air batteries. *Energy Storage Materials*, 13, 29–48, 2018.
- [109] Lim, H. D.; Lee, B.; Bae, Y.; Park, H.; Ko, Y.; Kim, H.; Kim, J.; Kang, K. Reaction chemistry in rechargeable Li-O₂ batteries. *Chem. Soc. Rev.*, 46, 2873, 2017.
- [110] J. Hassoun, H.-G. Jung, D.-J. Lee, J.-B. Park, K. Amine, Y.-K. Sun, B. Scrosati, A Metal-Free, Lithium-Ion Oxygen Battery: A Step Forward to Safety in Lithium- Air Batteries, *Nano Lett.*, 12 5775-5779, 2012.
- [111] Y. Chen, S.A. Freunberger, Z. Peng, F. Barde, P.G. Bruce, Li-O-2 Battery with a Dimethylformamide Electrolyte, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 7952-7957, 2012.
- [112] Ding, F.; Xu, W.; Graff, G. L.; Zhang, J.; Sushko, M. L.; Chen, X.; Shao, Y.; Engelhard, M. H.; Nie, Z.; Xiao, J.; Liu, X.; Sushko, P. V.; Liu, J.; Zhang, J.-G., Dendrite-Free Lithium Deposition via Self-Healing Electrostatic Shield Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 135 (11), 4450-4456, 2013.
- [113] Younesi, R., Hahlin, M., & Edström, K., Surface Characterization of the Carbon Cathode and the Lithium Anode of Li-O₂ Batteries Using LiClO₄ or LiBOB Salts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(4), 1333–1341, 2013.
- [114] Li, N.-W.; Yin, Y.-X.; Yang, C.-P.; Guo, Y.-G., An Artificial Solid Electrolyte Interphase Layer for Stable Lithium Metal Anodes. *Advanced Materials*, 28 (9), 1853-1858, 2016.
- [115] D. Capsoni, M. Bini, S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, Recent advances in the development of Li-air batteries, *J. Power Sources*, 220, 253-263, 2012.
- [116] Kraytsberg, Y. Ein-Eli, Review on Li-air batteries-Opportunities, limitations and perspective, *J. Power Sources*, 196, 886-893, 2011.
- [117] R. Padbury, X. Zhang, Lithium-oxygen batteries-Limiting factors that affect performance, *J. Power Sources*, 196 ,4436-4444, 2011.
- [118] W. Xu, V.V. Viswanathan, D. Wang, S.A. Towne, J. Xiao, Z. Nie, D. Hu, J.-G. Zhang, Investigation on the charging process of Li(2)O(2)-based air electrodes in Li-O(2) batteries with organic carbonate electrolytes, *J. Power Sources*, 196 , 3894-3899, 2011.
- [119] W. Xu, K. Xu, V.V. Viswanathan, S.A. Towne, J.S. Hardy, J. Xiao, D. Hu, D. Wang, J.-G. Zhang, Reaction mechanisms for the limited reversibility of Li-O-2 chemistry in organic carbonate electrolytes, *J. Power Sources*, 196, 9631-9639, 2011.

- [120] S.A. Freunberger, Y. Chen, Z. Peng, J.M. Griffin, L.J. Hardwick, F. Barde, P. Novak, P.G. Bruce, Reactions in the Rechargeable Lithium-O₂ Battery with Alkyl Carbonate Electrolytes, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 8040-8047, 2011.
- [121] S.S. Zhang, J. Read, Partially fluorinated solvent as a co-solvent for the nonaqueous electrolyte of Li/air battery, *J. Power Sources*, 196, 2867-2870, 2011.
- [122] S.S. Zhang, K. Xu, J. Read, A non-aqueous electrolyte for the operation of Li/air battery in ambient environment, *J. Power Sources*, 196, 3906-3910, 2011.
- [123] S. Meini, M. Piana, N. Tsiouvaras, A. Garsuch, H.A. Gasteiger, The Effect of Water on the Discharge Capacity of a Non-Catalyzed Carbon Cathode for Li-O₂ Batteries, *Electrochem. Solid St. Lett.*, 15, A45-A48, 2012.
- [124] G.M. Veith, J. Nanda, L.H. Delmau, N.J. Dudney, Influence of Lithium Salts on the Discharge Chemistry of Li-Air Cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 1242-1247, 2012.
- [125] F. Li, T. Zhang, Y. Yamada, A. Yamada, H. Zhou, Enhanced cycling performance of Li-O₂ batteries by the optimized electrolyte concentration of LiTFSa in Glymes, *Adv. Energy Mater.*, 2012.
- [126] E. Nasybulin, W. Xu, M.H. Engelhard, Z. Nie, S.D. Burton, L. Cosimbescu, M.E. Gross, J.-G. Zhang, Effects of Electrolyte Salts on the Performance of Li-O₂ Batteries, *J. Phys. Chem. C*, 117, 2635-2645, 2013.
- [127] R. Younesi, M. Hahlin, M. Treskow, J. Scheers, P. Johansson, K. Edstrom, Ether Based Electrolyte, LiB(CN)₄ Salt and Binder Degradation in the Li-O₂ Battery Studied by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES), *J. Phys. Chem. C*, 116, 18597-18604, 2012.
- [128] Y. Wang, P. He, H. Zhou, A lithium-air capacitor-battery based on a hybrid electrolyte, *Energy Environ. Sci.*, 4, 4994-4999, 2011.
- [129] Y. Inaguma, M. Nakashima, A rechargeable lithium-air battery using a lithium ionconducting lanthanum lithium titanate ceramics as an electrolyte separator, *J. Power Sources*, 228, 250-255, 2013.
- [130] X. Wang, Y. Hou, Y. Zhu, Y. Wu, R. Holze, An aqueous rechargeable lithium battery using coated Li metal as anode, *Scientific reports*, 3, 1401-1401, 2013.
- [131] T. Zhang, N. Imanishi, Y. Shimonishi, A. Hirano, J. Xie, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Sammes, Stability of a Water-Stable Lithium Metal Anode for a Lithium-Air Battery with Acetic Acid-Water Solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 157, A214-A218, 2010.

- [132] Scrosati, B.; Garche, J., Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 195 (9), 2419-2430, 2010.
- [133] Guo, Z.; Li, J.; Xia, Y.; Chen, C.; Wang, F.; Tamirat, A. G.; Wang, Y.; Xia, Y.; Wang, L.; Feng, S., A flexible polymer-based Li–air battery using a reduced graphene oxide/Li composite anode. *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (14), 6022-6032, 2018.
- [134] Liu, L.; Wang, J.; Hou, Y.; Chen, J.; Liu, H. K.; Wang, J.; Wu, Y., Self-Assembled 3D Foam-Like NiCo₂O₄ as Efficient Catalyst for Lithium Oxygen Batteries. *Small*, 12 (5), 602-611, 2016.
- [135] Wu, F.; Zhang, X.; Zhao, T.; Chen, R.; Ye, Y.; Xie, M.; Li, L., Hierarchical mesoporous/macroporous Co₃O₄ ultrathin nanosheets as free-standing catalysts for rechargeable lithium-oxygen batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (34), 17620-17626, 2015.
- [136] Zhang, J.; Zhao, Y.; Zhao, X.; Liu, Z.; Chen, W., Porous Perovskite LaNiO₃ Nanocubes as Cathode Catalysts for Li-O₂ Batteries with Low Charge Potential. *Scientific Reports*, 4, 6005, 2014.
- [137] T. V. Pham, H. P. Guo, W. B. Luo, S. L. Chou, J. Z. Wang, H. K. Liu, J, Carbon- and binder-free 3D porous perovskite oxide air electrode for rechargeable lithium–oxygen batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 5283, 2017.
- [138] Liu, Q.-C.; Xu, J.-J.; Xu, D.; Zhang, X.-B., Flexible lithium-oxygen battery based on a recoverable cathode. *Nat Commun*, 6, 2015.
- [139] B. D. McCloskey, D. S. Bethune, R. M. Shelby, G. Girishkumar and A. C. Luntz, Solvents' Critical Role in Nonaqueous Lithium–Oxygen Battery Electrochemistry. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2, 1161-1166, 2011.
- [140] Gallant, B. M.; Mitchell, R. R.; Kwabi, D. G.; Zhou, J.; Zuin, L.; Thompson, C. V.; Shao-Horn, Y., Chemical and Morphological Changes of Li–O₂ Battery Electrodes upon Cycling. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (39), 20800-20805, 2012.
- [141] Ottakam Thotiyl, M. M.; Freunberger, S. A.; Peng, Z.; Bruce, P. G., The Carbon Electrode in Nonaqueous Li–O₂ Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 135 (1), 494-500, 2013.
- [142] Kong, D.; Luo, J.; Wang, Y.; Ren, W.; Yu, T.; Luo, Y.; Yang, Y.; Cheng, C., Three-Dimensional Co₃O₄@MnO₂ Hierarchical Nanoneedle Arrays: Morphology Control and Electrochemical Energy Storage. *Advanced Functional Materials*, 24 (24), 3815-3826, 2014.

- [143] Yuan, C.; Yang, L.; Hou, L.; Shen, L.; Zhang, X.; Lou, X. W., Growth of ultrathin mesoporous Co₃O₄ nanosheet arrays on Ni foam for high-performance electrochemical capacitors. *Energy & Environmental Science*, 5 (7), 7883-7887, 2012.
- [144] Liu, J.; Jiang, J.; Cheng, C.; Li, H.; Zhang, J.; Gong, H.; Fan, H. J., Co₃O₄ Nanowire@MnO₂ Ultrathin Nanosheet Core/Shell Arrays: A New Class of High-Performance Pseudocapacitive Materials (*Adv. Mater.* 18/2011). *Advanced Materials*, 23 (18), 2075-2075, 2011.
- [145] Li, J.; Zhao, Y.; Zou, M.; Wu, C.; Huang, Z.; Guan, L., An Effective Integrated Design for Enhanced Cathodes of Ni Foam-Supported Pt/Carbon Nanotubes for Li-O₂ Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (15), 12479-12485, 2014.
- [146] Zhang, Z.; Su, L.; Yang, M.; Hu, M.; Bao, J.; Wei, J.; Zhou, Z., A composite of Co nanoparticles highly dispersed on N-rich carbon substrates: an efficient electrocatalyst for Li-O₂ battery cathodes. *Chemical Communications*, 50 (7), 776-778, 2014.
- [147] Y. Ren, M., Zhang, J., Zhang, C., Stanford, M. G., Chyan, Y., Yao, Y., & Tour, J. M., Quasi-Solid-State Li-O₂ Batteries with Laser-Induced Graphene Cathode Catalysts. *ACS Applied Energy Materials*, 2020.
- [148] E. Yoo, H. Zhou, Li-Air Rechargeable Battery Based on Metal-free Graphene Nanosheet Catalysts, *Acs Nano*, 5, 3020-3026, 2011.
- [149] B. Sun, B. Wang, D. Su, L. Xiao, H. Ahn, G. Wang, Graphene nanosheets as cathode catalysts for lithium-air batteries with an enhanced electrochemical performance, *Carbon*, 50, 727-733, 2012.
- [150] Liu, M., Sun, K., Zhang, Q., Tang, T., Huang, L., Li, X., ... Liao, S., Rationally designed three-dimensional N-doped graphene architecture mounted with Ru nanoclusters as a high-performance air cathode for lithium–oxygen batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020.
- [151] Y. Cao, Z. Wei, J. He, J. Zang, Q. Zhang, M. Zheng, Q. Dong, alpha-MnO₂ nanorods grown in situ on graphene as catalysts for Li-O₂ batteries with excellent electrochemical performance, *Energy Environ. Sci.*, 5, 9765- 9768, 2012.
- [152] Wang, M.; Qin, X.; Jiang, K.; Dong, Y.; Shao, M.; Cai, W.-B., Electrocatalytic Activities of Oxygen Reduction Reaction on Pd/C and Pd–B/C Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (6), 3416-3423, 2017.

- [153] J. Jiang, P. He, S. Tong, M. Zheng, Z. Lin, X. Zhang, Y. Shi and H. Zhou Ruthenium functionalized graphene aerogels with hierarchical and three-dimensional porosity as a free-standing cathode for rechargeable lithium-oxygen batteries, *NPG Asia Materials* 8, e239, 2016.
- [154] Thapa, A. K., & Ishihara, T., Mesoporous α -MnO₂/Pd catalyst air electrode for rechargeable lithium–air battery. *Journal of Power Sources*, 196(16), 7016–7020, 2011.
- [155] Shui, J.-L.; Karan, N. K.; Balasubramanian, M.; Li, S.-Y.; Liu, D.-J., Fe/N/C Composite in Li–O₂ Battery: Studies of Catalytic Structure and Activity toward Oxygen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 134 (40), 16654-16661, 2012.
- [156] W.-B. Luo, T. V. Pham, H.-P. Guo, H.-K. Liu, S.-X. Dou, Three-Dimensional Array of TiN@Pt₃Cu Nanowires as an Efficient Porous Electrode for the Lithium-Oxygen Battery. *ACS Nano*, 11, 1747, 2017.
- [157] Kim, B. G.; Kim, H.-J.; Back, S.; Nam, K. W.; Jung, Y.; Han, Y.-K.; Choi, J. W., Improved reversibility in lithium-oxygen battery: Understanding elementary reactions and surface charge engineering of metal alloy catalyst. *Scientific Reports*, 4, 4225, 2014.
- [158] Cui, C.; Gan, L.; Li, H.-H.; Yu, S.-H.; Heggen, M.; Strasser, P., Octahedral PtNi Nanoparticle Catalysts: Exceptional Oxygen Reduction Activity by Tuning the Alloy Particle Surface Composition. *Nano Letters*, 12 (11), 5885-5889, 2012.
- [159] Suntivich, J.; May, K. J.; Gasteiger, H. A.; Goodenough, J. B.; Shao-Horn, Y., A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles. *Science*, 334 (6061), 1383-1385, 2011.
- [160] Du, Z.; Yang, P.; Wang, L.; Lu, Y.; Goodenough, J. B.; Zhang, J.; Zhang, D., Electrocatalytic performances of LaNi_{1-x}Mg_xO₃ perovskite oxides as bi-functional catalysts for lithium air batteries. *Journal of Power Sources*, 265, 91-96, 2014.
- [161] Sengupta, R.; Bhattacharya, M.; Bandyopadhyay, S.; Bhowmick, A. K., A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, *Prog. Polym. Sci.*, 36, 638- 670, 2011.
- [162] Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I.; Seal, S., Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Materials Science*, 56, 1178-1271, 2011.
- [163] Kuila, T.; Bose, S.; Mishra, A. K.; Khanra, P.; Kim, N. H.; Lee, J. H., Chemical functionalization of graphene and its applications, *Progress in Materials Science*, 57, 1061-1105, 2012.

- [164] Dilini Garpaya, Synthesis, Characterization and Application of Graphene Oxide-Polymer Nanocomposites, Master of Polymer Engineering, Queensland University of Technology, 2015.
- [165] Bunch, J. S., Verbridge, S. S., Alden, J. S., van der Zande, A. M., Parpia, J. M., Craighead, H. G., & McEuen, P. L., Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Letters*, 8(8), 2458–2462, 2008.
- [166] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321(5887), 385–388, 2008.
- [167] Van Lier, G., Van Alsenoy, C., Van Doren, V., & Geerlings, P., Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene. *Chemical Physics Letters*, 326(1-2), 181–185, 2000.
- [168] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N., Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, 8(3), 902–907, 2008.
- [169] Choi, H. J., Jung, S. M., Seo, J. M., Chang, D. W., Daic, L., L., Baek, B., Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors, *Nano Energy* (1), 534-551, 2012.
- [170] Chen, S., Wu, Q., Mishra, C., Kang, J., Zhang, H., Cho, K., ... Ruoff, R. S., Thermal conductivity of isotopically modified graphene. *Nature Materials*, 11(3), 203–207, 2012.
- [171] Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., ... Hong, B. H., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230), 706–710, 2009.
- [172] Du, X., Skachko, I., Barker, A., & Andrei, E. Y., Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology*, 3(8), 491–495, 2008.
- [173] Jia, X., Campos-Delgado, J., Terrones, M., Meunier, V., & Dresselhaus, M. S., Graphene edges: a review of their fabrication and characterization. *Nanoscale*, 3(1), 86–95, 2011.
- [174] Bleu, Y., Bourquard, F., Tite, T., Loir, A.-S., Maddi, C., Donnet, C., & Garrelie, F., Review of Graphene Growth From a Solid Carbon Source by Pulsed Laser Deposition (PLD). *Frontiers in Chemistry*, 6, 2018.
- [175] Lemme, M. C., Current Status of Graphene Transistors. *Solid State Phenomena*, 156-158, 499–509, 2009.

- [176] Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Geim, A. K. , Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, 320(5881), 1308–1308, 2008.
- [177] Ni, Z. H., Wang, H. M., Kasim, J., Fan, H. M., Yu, T., Wu, Y. H., ... Shen, Z. X., Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy. *Nano Letters*, 7(9), 2758–2763, 2007.
- [178] Compton, O. C.; Jain, B.; Dikin, D. A.; Abouimrane, A.; Amine, K.; Nguyen, S. T., Chemically Active Reduced Graphene Oxide with Tunable C/O Ratios, *ACS Nano*, 5, 4380-4391, 2011.
- [179] Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I., Modeling of Graphite Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 10697-10701, 2008.
- [180] Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S., The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 228-240, 2010.
- [181] Dreyer, D. R.; Todd, A. D.; Bielawski, C. W., Harnessing the chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 5288-530, 2014.
- [182] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E., C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042), 162–163, 1985.
- [183] Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56–58, 1991.
- [184] Wallace, P. R., The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, 71(9), 622–634, 1947.
- [185] McClure, J. W., Diamagnetism of Graphite. *Physical Review*, 104(3), 666–671, 1956.
- [186] Semenoff, G. W., Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly. *Physical Review Letters*, 53(26), 2449–2452, 1984.
- [187] R. E. Peirls, *Helv. Phys. Acta*, 7, 81-83, 1934.
- [188] Mermin, N. D., Crystalline Order in Two Dimensions. *Physical Review*, 176(1), 250–254, 1968.
- [189] Seibert, K., Cho, G. C., Kütt, W., Kurz, H., Reitze, D. H., Dadap, J. I., ... Malvezzi, A. M., Femtosecond carrier dynamics in graphite. *Physical Review B*, 42(5), 2842–2851, 1990.
- [190] Ebbesen, T. W., & Hiura, H., Graphene in 3-dimensions: Towards graphite origami. *Advanced Materials*, 7(6), 582–586, 1995.

- [191] L. Xuekun, Y. Minfeng, H. Hui and S. R. Rodney, Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets, *Nanotechnology*, 10, 269, 1999.
- [192] Schafhaeuti, C., LXXXVI. On the combinations of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable iron. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 16(106), 570–590, 1840.
- [193] Brodie, B. C., On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149(0), 249–259, 1859.
- [194] Staudenmaier, L., Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 31(2), 1481–1487, 1898.
- [195] Hummers, W. S., & Offeman, R. E. , Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339–1339, 1958.
- [196] Geim, A. K., Graphene prehistory. *Physica Scripta*, T146, 014003, 2012.
- [197] Boehm, H. P., Clauss, A., Fischer, G. O., & Hofmann, U., Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 316(3-4), 119–127, 1962.
- [198] Grant, J. T., & Haas, T. W., A study of Ru(0001) and Rh(111) surfaces using LEED and Auger electron spectroscopy. *Surface Science*, 21(1), 76–85, 1970.
- [199] Van Bommel, A. J., Crombeen, J. E., & Van Tooren, A., LEED and Auger electron observations of the SiC (0001) surface. *Surface Science*, 48(2), 463–472, 1975.
- [200] Nagashima, A., Nuka, K., Satoh, K., Itoh, H., Ichinokawa, T., Oshima, C., & Otani, S. , Electronic structure of monolayer graphite on some transition metal carbide surfaces. *Surface Science*, 287-288, 609–613, 1993.
- [201] Affoune, A. M., Prasad, B. L. V., Sato, H., & Enoki, T. , Electrophoretic Deposition of Nanosized Diamond Particles. *Langmuir*, 17(2), 547–551, 2001.
- [202] Tsang, C. H. A., Huang, H., Xuan, J., Wang, H., & Leung, D. Y. C. , Graphene materials in green energy applications: Recent development and future perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120, 109656, 2020.
- [203] Randviir, E. P., Brownson, D. A. C., & Banks, C. E. , A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*, 17(9), 426–432, 2014.
- [204] Zhang, X., Rajaraman, B. R. S., Liu, H., & Ramakrishna, S. , Graphene's potential in materials science and engineering. *RSC Adv.*, 4(55), 28987–29011, 2014.

- [205] Urban, F., Lupina, G., Grillo, A., Martucciello, N., & Di Bartolomeo, A. , Contact resistance and mobility in back-gate graphene transistors. *Nano Express*, 1(1), 010001, 2020.
- [206] Wang, B., Ruan, T., Chen, Y., Jin, F., Peng, L., Zhou, Y., ... Dou, S., Graphene-based composites for electrochemical energy storage. *Energy Storage Materials* , 2019.
- [207] Gong, Q., Han, H., Wang, Y., Yao, C., Yang, H., & Qiao, J., An electrochemical sensor for dopamine detection based on the electrode of a poly-tryptophan-functionalized graphene composite. *New Carbon Materials*, 35(1), 34–41, 2020.
- [208] Liu, F., Qiu, X., Xu, J., Huang, J., Chen, D., & Chen, G. , High conductivity and transparency of graphene-based conductive ink: Prepared from a multi-component synergistic stabilization method. *Progress in Organic Coatings*, 133, 125–130, 2019.
- [209] Wang, B., Ruan, T., Chen, Y., Jin, F., Peng, L., Zhou, Y., ... Dou, S. , Graphene-based composites for electrochemical energy storage. *Energy Storage Materials*, 2019.
- [210] Zheng, Q., Lee, J., Shen, X., Chen, X., & Kim, J.-K. , Graphene-based wearable piezoresistive physical sensors. *Materials Today*, 2020.
- [211] Synthesis of graphene platelets Edwards Rebecca Susan, Durham University, 2015
- [212] Brennan, R. O. , The Interlayer Binding in Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 20(1), 40–48, 1952.
- [213] Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., ... Iijima, S. , Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 5(8), 574–578, 2010.
- [214] Dimiev, A., Kosynkin, D. V., Alemany, L. B., Chaguine, P., & Tour, J. M. , Pristine Graphite Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 134(5), 2815–2822, 2012.
- [215] Chua, C. K., & Pumera, M. , Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*, 43(1), 291–312, 2014.
- [216] Eigler, S., & Hirsch, A., Chemistry with Graphene and Graphene Oxide-Challenges for Synthetic Chemists. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(30), 7720–7738, 2014.

- [217] Stankovich, S., Piner, R. D., Chen, X., Wu, N., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S., Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J. Mater. Chem.*, 16(2), 155–158, 2006.
- [218] Perrozzi, F., Prezioso, S., & Ottaviano, L. , Graphene oxide: from fundamentals to applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(1), 013002, 2014.
- [219] Buchsteiner, A., Lerf, A., & Pieper, J. , Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(45), 22328–22338, 2006.
- [220] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Tour, J. M. , Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814, 2010.
- [221] Kovtyukhova, N. I., Ollivier, P. J., Martin, B. R., Mallouk, T. E., Chizhik, S. A., Buzaneva, E. V., & Gorchinskiy, A. D. , Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chemistry of Materials*, 11(3), 771–778, 1999.
- [222] Compton, O. C., & Nguyen, S. T.; Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small*, 6(6), 711–723, 2010.
- [223] Ju, H.-M., Huh, S. H., Choi, S.-H., & Lee, H.-L. , Structures of thermally and chemically reduced graphene. *Materials Letters*, 64(3), 357–360, 2010.
- [224] Shin, H.-J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S.-M., Park, H. K., Jung, I.-S., ... Lee, Y. H. , Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Advanced Functional Materials*, 19(12), 1987–1992, 2009.
- [225] Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Ruoff, R. S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558–1565, 2007.
- [226] Brownson, D. A. C., Metters, J. P., Kampouris, D. K., & Banks, C. E., Graphene Electrochemistry: Surfactants Inherent to Graphene Can Dramatically Effect Electrochemical Processes. *Electroanalysis*, 23(4), 894–899, 2011.
- [227] J. Phiri, P. Gane, and T. C. Maloney, “General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites,” *Mater. Sci. Eng. B*, 2017.

- [228] V. S. Bryantsev, M. Blanco, and F. Faglioni, "Stability of lithium superoxide LiO₂ in the gas phase: Computational study of dimerization and disproportionation reactions," *J. Phys. Chem. A*, 2010.
- [229] T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzappel, P. Novák, and P. G. Bruce, "Rechargeable Li₂O₂ electrode for lithium batteries," *J. Am. Chem. Soc.*, 2006.
- [230] S. D. Beattie, D. M. Manolescu, and S. L. Blair, "High-Capacity Lithium–Air Cathodes," *J. Electrochem. Soc.*, 2009.
- [231] J. R. Harding, Y.-C. Lu, Y. Tsukada, and Y. Shao-Horn, "Evidence of catalyzed oxidation of Li₂O₂ for rechargeable Li–air battery applications," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012.
- [232] Y. Lee, J. Suntivich, K. J. May, E. E. Perry, and Y. Shao-Horn, "Synthesis and Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂ Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions," *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012.
- [233] T. Cetinkaya, S. Ozcan, M. Uysal, M. O. Guler, and H. Akbulut, "Free-standing flexible graphene oxide paper electrode for rechargeable Li–O₂ batteries," *J. Power Sources*, 2014.
- [234] P. Yaroshenko, M. V. Savos'kin, A. N. Magazinskii, V. I. Shologon, and R. D. Mysyk, "Synthesis and properties of thermally expandable residual graphite hydrosulfite obtained in the system HNO₃–H₂SO₄," *Russ. J. Appl. Chem.*, 2002.
- [235] V. V. Avdeev, N. E. Sorokina, N. V. Maksimova, I. Y. Martynov, and A. V. Sezemin, "Synthesis of ternary intercalation compounds in the graphite–HNO₃–R (R = H₂SO₄, H₃PO₄, CH₃COOH) systems," *Inorg. Mater.*, 2001.
- [236] Paton-Carrero, J. L. Valverde, E. Garcia-Alvarez, M. P. Lavin-Lopez, and A. Romero, "Influence of the oxidizing agent in the synthesis of graphite oxide," *J. Mater. Sci.*, 2020.
- [237] N. Sharma, M. Arif, S. Monga, M. Shkir, Y. K. Mishra, and A. Singh, "Investigation of bandgap alteration in graphene oxide with different reduction routes," *Appl. Surf. Sci.*, 2020.
- [238] N. E. Sorokina, M. A. Khaskov, V. V. Avdeev, and I. V. Nikol'skaya, "Reaction of graphite with sulfuric acid in the presence of KMnO₄," *Russ. J. Gen. Chem.*, 2005.
- [239] M. J. Yoo and H. B. Park, "Effect of hydrogen peroxide on properties of graphene oxide in Hummers method," *Carbon N. Y.*, 2019.

- [240] T. Cetinkaya, U. Tocoglu, M. Uysal, M. O. Guler, and H. Akbulut, "A parametric study on the rapid synthesis of one dimensional (1D) α -MnO₂ nanowires," *Microelectron. Eng.*, 2014.
- [241] D. A. Dikin et al., "Preparation and characterization of graphene oxide paper," *Nature*, 2007.
- [242] Y. Yang et al., "Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 2016.
- [243] S. L. Chou, J. Z. Wang, S. Y. Chew, H. K. Liu, and S. X. Dou, "Electrodeposition of MnO₂ nanowires on carbon nanotube paper as free-standing, flexible electrode for supercapacitors," *Electrochem. commun.*, 2008.
- [244] V. L. Pushparaj et al., "Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2007.
- [245] S. Park et al., "Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping," *Nat. Commun.*, 2012.
- [246] X. Leng, J. Zou, X. Xiong, and H. He, "Electrochemical capacitive behavior of RuO₂/graphene composites prepared under various precipitation conditions," *J. Alloys Compd.*, 2015.
- [247] B. Lin, R. Wang, J. Lin, S. Du, X. Yu, and K. Wei, "Preparation of chlorine-free alumina-supported ruthenium catalyst for ammonia synthesis base on RuCl₃ by hydrazine reduction," *Catal. Commun.*, 2007.
- [248] Tokur, M., Lityum Hava Pilleri İçin Emıtfı Esaslı Nanokompozit Elektrolitlerin Geliştirilmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2015
- [249] Kırkbınar, M., Lityum Hava Bataryaları İçin Lityum Alüminyum Titanyum Fosfat Esaslı Cam Seramik Membranların Geliştirilmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2019
- [250] Kartal, M., Lityum Hava Pilleri İçin Yüksek Kararlılıkta Elektrolitlerin Geliştirilmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2014
- [251] P. Y. Kuang et al., "Anion-assisted one-pot synthesis of 1D magnetic α - and β -MnO₂ nanostructures for recyclable water treatment application," *New J. Chem.*, 2015.

- [252] J. Wang, J. Liu, Y. Zhou, P. Hodgson, and Y. Li, "One-pot facile synthesis of hierarchical hollow microspheres constructed with MnO₂ nanotubes and their application in lithium storage and water treatment," *RSC Adv.*, 2013.
- [253] T. Cetinkaya, M. Tokur, S. Ozcan, M. Uysal, and H. Akbulut, "Graphene supported α -MnO₂ nanocomposite cathodes for lithium ion batteries," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016.
- [254] O. Fesenko, G. Dovbeshko, A. Dementjev, R. Karpicz, T. Kaplas, and Y. Svirko, "Graphene-enhanced Raman spectroscopy of thymine adsorbed on single-layer graphene," *Nanoscale Res. Lett.*, 2015.
- [255] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, "Production, properties and potential of graphene," *Carbon*. 2010.
- [256] S. Gao, J. Zhang, Y. F. Zhu, and C. M. Che, "A convenient solvothermal route to ruthenium nanoparticles," *New J. Chem.*, 2000.
- [257] M. Li and H. He, "Nickel-foam-supported ruthenium oxide/graphene sandwich composite constructed via one-step electrodeposition route for high-performance aqueous supercapacitors," *Appl. Surf. Sci.*, 2018.
- [258] Z. Sun et al., "Fabrication of ruthenium-carbon nanotube nanocomposites in supercritical water," *Adv. Mater.*, 2005.
- [259] S. El-Hallag, M. N. El-Nahass, S. M. Youssry, R. Kumar, M. M. Abdel-Galeil, and A. Matsuda, "Facile in-situ simultaneous electrochemical reduction and deposition of reduced graphene oxide embedded palladium nanoparticles as high performance electrode materials for supercapacitor with excellent rate capability," *Electrochim. Acta*, 2019.
- [260] P. Ahuja, S. K. Ujjain, and R. Kanojia, "Electrochemical behaviour of manganese & ruthenium mixed oxide@ reduced graphene oxide nanoribbon composite in symmetric and asymmetric supercapacitor," *Appl. Surf. Sci.*, 2018.
- [261] H. K. Hassan, N. F. Atta, M. M. Hamed, A. Galal, and T. Jacob, "Ruthenium nanoparticles-modified reduced graphene prepared by a green method for high-performance supercapacitor application in neutral electrolyte," *RSC Adv.*, 2017.
- [262] X. Zeng et al., "Ruthenium nanoparticles mounted on multielement co-doped graphene: An ultra-high-efficiency cathode catalyst for Li-O₂ batteries," *J. Mater. Chem. A*, 2015.
- [263] G. Leverick, M. Tułodziecki, R. Tatara, F. Bardé, and Y. Shao-Horn, "Solvent-Dependent Oxidizing Power of LiI Redox Couples for Li-O₂ Batteries," *Joule*, 2019.

- [264] M. Sevim, C. Francia, J. Amici, S. Vankova, T. Şener, and Ö. Metin, "Bimetallic MPt (M: Co, Cu, Ni) alloy nanoparticles assembled on reduced graphene oxide as high performance cathode catalysts for rechargeable lithium-oxygen batteries," *J. Alloys Compd.*, 2016.
- [265] M. Christy et al., "Role of solvents on the oxygen reduction and evolution of rechargeable Li-O₂ battery," *J. Power Sources*, 2017.
- [266] M. Christy, A. Arul, and Y. B. Kim, "Carbide composite nanowire as bifunctional electrocatalyst for lithium oxygen batteries," *Electrochim. Acta*, 2019.
- [267] S. Jung et al., "Rapid oxygen diffusive lithium-oxygen batteries using a restacking-inhibited, free-standing graphene cathode film," *J. Mater. Chem. A*, 2019.
- [268] D. Y. Kim, M. Kim, D. W. Kim, J. Suk, O. O. Park, and Y. Kang, "Flexible binder-free graphene paper cathodes for high-performance Li-O₂ batteries," *Carbon N. Y.*, 2015.
- [269] X. Xin, K. Ito, and Y. Kubo, "Graphene/activated carbon composite material for oxygen electrodes in lithium-oxygen rechargeable batteries," *Carbon N. Y.*, 2016.
- [270] P. Zhang, R. Wang, M. He, J. Lang, S. Xu, and X. Yan, "3D Hierarchical Co/CoO-Graphene-Carbonized Melamine Foam as a Superior Cathode toward Long-Life Lithium Oxygen Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, 2016.
- [271] M. He, P. Zhang, S. Xu, and X. Yan, "Morphology Engineering of Co₃O₄ Nanoarrays as Free-Standing Catalysts for Lithium-Oxygen Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016.
- [272] X. Zhu, P. Zhang, S. Xu, X. Yan, and Q. Xue, "Free-standing three-dimensional graphene/manganese oxide hybrids as binder-free electrode materials for energy storage applications," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014.
- [273] W. Bin Luo, S. L. Chou, J. Z. Wang, Y. C. Zhai, and H. K. Liu, "A Metal-Free, Free-Standing, Macroporous Graphene@g-C₃N₄ Composite Air Electrode for High-Energy Lithium Oxygen Batteries," *Small*, 2015.

ÖZGEÇMİŞ

Aslıhan Öncü, 31.07.1994 'de Afyon'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Eskişehir'de tamamladı. 2012 yılında Yunusemre Lisesi'nden mezun oldu ve aynı yıl Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümüne başladı. Sonrasında 2014 yılında Çift Anadal Programı ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde öğrenim görmeye başladı. 2016 yılında Çevre Mühendisliği bölümünden ve 2017 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2017 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitimi boyunca TÜBİTAK projesinde aktif bir şekilde görev aldı.