

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

**LİTYUM HAVA BATARYALAR İÇİN KİMYASAL VE
BİYOLOJİK YÖNTEMLERLE METAL OKSİT ESASLI
KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mihraç HALEBİ

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

Mayıs 2021

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

**LİTYUM HAVA BATARYALAR İÇİN KİMYASAL VE
BİYOLOJİK YÖNTEMLERLE METAL OKSİT ESASLI
KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mihraç HALEBİ

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

**Bu tez 23/06/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile
kabul edilmiştir.**

**Doç. Dr.
Tuğrul ÇETİNKAYA
Jüri Başkanı**

**Doç. Dr.
Mehmet UYSAL
Üye**

**Doç. Dr.
Mustafa CAN
Üye**

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.

Mihraç HALEBİ

05/06/2021

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, tecrübesini, katkılarını, desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Tuğrul ÇETİNKAYA ‘ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yol gösterici ve destekleyici olan hocam Arş. Gör. Abdulkadir KIZILASLAN’a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmama olan manevi katkılarından dolayı değerli hocalarım ve çalışma arkadaşlarım Öğr. Gör. Özlem GÜLDALI’ya, Öğr Gör Zeynep MERAL’e, Öğr. Gör. Erdem KILIÇASLAN, Öğr. Gör. Fuat Kayış, Sara PAKSERESHT, Fatih KEKİK ve Aslıhan ÖNCÜ’ye teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca manevi desteği ve yardımı ile hep yanımda olan Serhat DİLEK’e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde her zaman sevgi, şevkat, hoşgörü ve güvenlerini göstererek gerek maddi gerekse manevi desteklerini esirgemeyen sevgili annem Meliha HALEBİ’ye ve babam Turgut HALEBİ’ye sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezde gerçekleştirilen çalışmaları 217M979 numaralı (Novel carbon free cathode materials for metal-air rechargeable batteries) başlıklı proje kapsamında destekleyen Tübitak ‘a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
PİL KONFİGÜRASYONU	3
2.1. Spesifik Kapasite ve Enerji.....	6
2.2. Pillerin Sınıflandırılması.....	7
2.2.1. Birincil piller (Şarj Edilemeyen Piller).....	7
2.2.2. İkincil piller (Şarj Edilebilen Piller)	8
2.2.2.1. Li-iyon piller (LIB)	8
2.2.2.2. Metal–hava piller	9
BÖLÜM 3.	
LİTYUM-HAVA PİLLER (Li-O ₂ PİLLER)	11
3.1. Li-Hava Piller ile Diğer Piller Arasındaki Fark.....	13
3.2. Li-Hava Pillerin Çeşitleri	15
3.3. Li-hava Piller için Aşılması Gereken Zorluklar	21
3.4. Li-hava Pillerden Beklentiler.....	24

BÖLÜM 4.

Li-HAVA PİL BİLEŞENLERİNİN İNCELENMESİ	25
4.1. Li-Hava için Anot Elektrot	27
4.2. Li-Hava için Seperatör	27
4.3. Li-Hava için Elektrolit	28
4.3.1. Karbonat bazlı elektrolitler	28
4.3.2. Ether bazlı elektrolitler	28
4.3.3. DMSO bazlı elektrolitler	29

BÖLÜM 5.

Li-Hava PİLİ İÇİN KATOT ELEKTROT	30
5.1. Karbon Destekli Katalizörler	31
5.2. Karbonsuz Katalizörler	33

BÖLÜM 6.

KARBONSUZ ELEKTROT SİSTEMLERİNİN İÇİN OKSİTLİ YAPILARIN İNCELENMESİ	35
6.1. Mangan Dioksit (MnO_2)	35
6.2. Titanyum Dioksit (TiO_2)	39

BÖLÜM 7.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
7.1. Giriş	41
7.2. Sol-jel Metodu ile TiO_2 Sentezlenmesi	42
7.3. MnO_2 Nano Kürelerinin Kimyasal Yöntem ile Sentezlenmesi	43
7.4. MnO_2 Nanotel Biyolojik Yöntem ile Sentezlenmesi	44
7.5. Elektrotun Hazırlanması	45
7.6. Pil hücresinin Hazırlanması	45
7.7. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik (TG) Analizler	46
7.8. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Yüzey Alanı Analizi	49

7.9. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) Analizleri	49
7.10. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizleri	50
7.11. Raman Spektroskopisi	51
7.12. Çevrimsel Voltametri (CV) Analizleri	52
7.13. Galvanostatik Şarj/Deşarj Testleri	53
7.14. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Testleri	54
 BÖLÜM 8.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55
8.1. TiO_2 'nın Fiziksel Karakterizasyonu	55
8.2. TiO_2 'nın Elektrokimyasal Test Sonuçları	57
8.3. MnO_2 ve Mn_2O_3 ' nın Fiziksel Karakterizasyonu	61
8.4. MnO_2 ve Mn_2O_3 ' nın Elektrokimyasal Test Sonuçları	67
8.5. Biyolojik Yöntemle Sentezlenen α - MnO_2 Fiziksel Karakterizasyonu ...	71
8.6. Biyolojik Yöntemle Sentezlenen α - MnO_2 Elektrokimyasal Test Sonuçları	74
 BÖLÜM 9.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	80
9.1. Sonuçlar	80
9.2. Öneriler	82
 KAYNAKÇA	 84
ÖZGEÇMİŞ	92

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Elektrokimyasal olarak pilin çalışma şekli (a) Şarj (b) Deşarj	4
Şekil 3.1. Benzinle karşılaştırıldığında çeşitli ticari şarj edilebilir pillerin spesifik enerji yoğunlukları (Wh kg^{-1}).....	12
Şekil 3.2. Li-hava Pil Çeşitleri	16
Şekil 3.3. Şarj edilebilir Li-hava pillin şematik çalışması (a) deşarj prosesi (b) şarj prosesi	22
Şekil 6.1. MnO_6 'nın Şematik Gösterimi	36
Şekil 6.2. Mangan oksitin farklı polimorf yapıları.....	37
Şekil 6.3. M13 bakteriyofajının gösterimi	38
Şekil 6.4. Titanyum dioksitin farklı polimorf yapıları (a) Anataz (b) rutil (c) brookit	40
Şekil 7.1. TiO_2 sol-jel meetodu ile üretim şeması.....	43
Şekil 7.2. MnO_2 kimyasal yöntemle üretim şeması	44
Şekil 7.3. MnO_2 biyolojik yöntemle üretim şeması	44
Şekil 7.4. Üretilen elektrotların resmi	45
Şekil 7.5. Li- O_2 EL-Cell GmbH pil test hücresi	46
Şekil 7.6. DTA cihazıyla elde edilen tipik bir DTA eğrisi	48
Şekil 7.7. NETZSCH marka STA 449 F1 model termal analiz cihazı	48
Şekil 7.8. Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi.....	51
Şekil 7.9. Kaiser RAMANRXN1 marka raman spektroskopi cihazı.....	52
Şekil 7.10. Gamry Reference 3000	53
Şekil 8.1. Anataz ve Rutil TiO_2 fazına ait XRD analizi.....	56
Şekil 8.2. Anataz ve Rutil TiO_2 fazına ait Raman Analizi.....	57
Şekil 8.3. TiO_2 tozuna ait FESEM görüntüsü a)Anataz b)Rutil	57
Şekil 8.4. a) TiO_2 Anataz b) TiO_2 Rutil elektrotuna ait CV eğrisi.....	58
Şekil 8.5. Anataz ve Rutil TiO_2 galvanostatik tam deşarj eğrisi.....	59

Şekil 8.6. 200 mAhg ⁻¹ sınırlı kapasitede elektrotların döngüsel performansı	
a) Anataz TiO ₂ b) Rutil TiO ₂	60
Şekil 8.7. Tam şarj /deşarj sonrası a) Anataz TiO ₂ b) Rutil TiO ₂	
elektrotlarının Fesem görüntüsü	61
Şekil 8.8. α-MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ XRD analiz sonucu	62
Şekil 8.9. α-MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ ait raman analizi.....	64
Şekil 8.10. a-b) Düşük ve yüksek büyütmede kimyasal sentezlenmiş	
MnO ₂ c-d) Düşük ve yüksek büyütmede Mn ₂ O ₃	65
Şekil 8.11. α-MnO ₂ TG analizi	66
Şekil 8.12. Mn ₂ O ₃ , α-MnO ₂ , Biyo-MnO ₂ tozlarının BET analizi.....	67
Şekil 8.13. a) α-MnO ₂ , b) Mn ₂ O ₃ CV eğrisi	68
Şekil 8.14. α-MnO ₂ ve Mn ₂ O ₃ 'un galvanostatik tamdeşarj	68
Şekil 8.15. 800 mAhg ⁻¹ sınırlı kapasitede elektrotların döngüsel performansı	
a) α-MnO ₂ , b) Mn ₂ O ₃	69
Şekil 8.16. a) α-MnO ₂ , b) Mn ₂ O ₃ deşarj öncesi ve sonrası EIS spektrumları.....	70
Şekil 8.17. Tam şarj/deşarj sonrası a) α-MnO ₂ , b) Mn ₂ O ₃ ve c) Biyo-	
α-MnO ₂ elektrotlarının FESEM görüntüleri.....	70
Şekil 8.18. Çevrim Sonrası α-MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ , Biyo-MnO ₂ ait Raman Analizi	71
Şekil 8.19. Biyolojik olarak sentezlenen α-MnO ₂ ait XRD analizi	72
Şekil 8.20. Biyo-α-MnO ₂ ait Raman Analiz	73
Şekil 8.21. a-b) Düşük ve yüksek büyütmede biyolojik sentezlenmiş MnO ₂	73
Şekil 8.22. Biyo-MnO ₂ tozlarının BET analizi	74
Şekil 8.23. Biyo- α-MnO ₂ CV eğrisi.....	75
Şekil 8.24. Biyo-α-MnO ₂ 'nın galvanostatik tamdeşarj	76
Şekil 8.25. 800 mAhg ⁻¹ sınırlı kapasitede biyo – MnO ₂ elektrotunun	
döngüsel performansı	77
Şekil 8.26. Biyo- α-MnO ₂ elektrotunundeşarj öncesi ve sonrası EIS spektrumları	78
Şekil 8.27. Tamdeşarj (a) ve tam şarj (b) sonrası biyo-α-MnO ₂	
elektrodunun FESEM görüntüleri	78
Şekil 8.28. Çevrim Sonrası Biyo-α-MnO ₂ ait Raman Analiz	79

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Metal-Hava Pillerin Özellikleri	9
Tablo 3.1. Seçilen metal / oksijen piller için teorik özgül enerji ve kapasite karşılaştırması.....	14
Tablo 8.1. Anataz ve Rutil TiO ₂ fazına ait XRD analizi değerlendirme tablosu	56
Tablo 8.2. α -MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ ait XRD analiz sonucu tane boyutu	63
Tablo 8.3. Biyo- α -MnO ₂ ait XRD analiz sonucu tane boyutu	72

ÖZET

Anahtar Kelimeler: MnO_2 , Katalizör, Lityum-oksijen pil, İçi boş yapı, Nanotel

Tüm dünyada yüksek kapasiteli şarj edilebilir depolama sistemlerine ciddi bir talep var. Lityum-hava (Li-O_2) piller, fosil yakıtlara yakın yüksek enerji depolama kapasiteleri nedeniyle yeni nesil enerji depolama sistemleri olarak kabul edilmektedir. Mn_xO_y polimorfları, Li-O_2 pil sistemlerinde kataliz olarak sıklıkla kullanılır. Mn_xO_y polimorfları arasında, $\alpha\text{-MnO}_2$ ve Mn_2O_3 , Li-O_2 pil sistemlerinde kullanılmak üzere oldukça umut vaadedici katalizörlerdir. Bununla birlikte, bu polimorfların Li-O_2 pil sistemlerinde elektrokimyasal performansı için bireysel çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada, Li-O_2 pil sistemlerinde içi boş nano küresel morfolojine sahip $\alpha\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 nanopartiküllerinin, ve nanotel morfolojisine sahip Biyo- $\alpha\text{-MnO}_2$ nanopartiküllerinin performansını analiz ederek morfoloji ve kristal fazın pil performansına etkisini araştırdık. Ayrıca, MnO_2 'nin morfolojik değişimini gözlemlemek için farklı parametreler (örn. Reaksiyon süresi, asitlik, kalsinasyon sıcaklığı) araştırıldı. Sonuçlarımız, nanotel biyo- $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nin, içi boş nano küresel $\alpha\text{-MnO}_2$ ve Mn_2O_3 'e kıyasla daha üstün performans sergilediğini göstermektedir. Bunun sebebi nanotel Biyo- $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nin kristal yapı ve morfolojisinin reaksiyonlar için daha geniş katalitik alan sağlamasıdır. Kapasite sınırlı elektrokimyasal testler, nanotel biyo- MnO_2 'nin kapasite kaybı olmadan 60 çevrim boyunca 800 mAh g^{-1} spesifik kapasite ve 60 çevrimden sonra %10, 2 kapasite kaybı olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, içi boş nano küresel Mn_2O_3 ve $\alpha\text{-MnO}_2$ 50 ve 40 döngü için aynı kapasiteyi sağlayabilir.

DEVELOPMENT OF CHEMICAL AND BIOLOGICALLY SYNTHETIC METAL OXIDE BASED CATHODE ELECTRODES FOR LITHIUM AIR BATTERY APPLICATIONS

SUMMARY

Keywords: MnO_2 , Catalyst, Lithium-oxygen battery, Hollow structure, Nanowire

There is a considerable demand for the high capacity rechargeable storage systems throughout the world. Lithium-oxygen (Li-O_2) batteries are considered the next-generation energy storage systems due to their high energy storage capacity close to fossil fuels. Mn_xO_y polymorphs are frequently utilized in Li-O_2 battery systems as catalysis. Among Mn_xO_y polymorphs, MnO_2 and Mn_2O_3 are highly promising systems to be utilized in Li-O_2 battery systems. Although, individual studies were carried out for the electrochemical performance of these polymorphs in Li-O_2 battery systems. In the current study, we investigated the effect of morphology and crystal phase by analyzing the performance of the different structure of hollow structured $\alpha\text{-MnO}_2$ nanoparticles and hollow Mn_2O_3 polymorphs and nanowire Biyo- $\alpha\text{-MnO}_2$ in Li-O_2 battery systems. battery performance. Moreover, different parameters (eg reaction time, acidity, calcination temperature) were investigated to observe the morphological evolution of hollow structure MnO_2 . Our results indicate the superior performance that biyo nanowire MnO_2 compared to hollow $\alpha\text{-MnO}_2$ and Mn_2O_3 , which is attributed to the crystalline structure and size of biyo- $\alpha\text{-MnO}_2$, and enhances the surface area of the catalysis. Capacity-limited electrochemical tests reveal that nanowire biyo- MnO_2 provides 800 mAh g^{-1} capacity for 60 cycles without loss of capacity and 10.2%capacity loss after 60 cycles. However, the hollow Mn_2O_3 and $\alpha\text{-MnO}_2$ nanospheres can provide the same capacity for 50 and 40 cycles.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünyada nüfus artışıyla birlikte enerjiye olan talep artmaktadır. Artan enerji talebine bağlı olarak, fosil yakıtların yerini alabilecek ve küresel çevresel kirliliği önleyebilecek çözüm yenilenebilir enerji kaynakları olarak görülmektedir. Fosil yakıtlar gibi enerji kaynakları son yüzyılda dünyanın enerji talebini tek başına karşılayamamaktadır. Fosil yakıtların azalması, fosil yakıtların sebep olduğu iklim değişikliği ve küresel ısınma, fosil yakıtların fiyatındaki artış, ekonomik ve politik sebeplerden ötürü yenilenebilir enerjiye olan ilgi artmaktadır [1].

Bunlara ek olarak ekonomik ve çevresel sebepler mevcut olan enerji kaynaklarından daha temiz ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı alt yapısına geçişi tetikliyor. Yenilenebilir enerji kaynaklarının benzersiz özelliklerinden biri, enerji talebinin gün boyunca değişmesine rağmen, üretilebilen enerji boyutunun kısa sürelerle oranla sabit olmasıdır. Bu nedenle, yenilenebilir üretimin uygulanmasını engelleyen önemli teknolojik engel üretilecek enerjinin depolanma problemidir. Enerjinin ekonomik ve verimli depolanması yenilenebilir enerji teknolojilerinin üretim talepten yüksek olduğunda enerjinin depolanması halinde talep üretimden yüksek olduğunda depolanan enerjiyle dünyanın enerji talebinin karşılanmasına imkân sağlayacaktır.

Elektrikli ve hibrit otomobiller, içten yanmalı motor kullanılan otomobillerle henüz rekabet edememesine rağmen daha temiz ve çevreci ulaşım aracı talebinden dolayı elektrikli ve hibrit otomobiller hali hazırda üretilip satılmaktadır. Bu yeni teknolojilerin her ikisinde de başarılı olmak için şarj edilebilir piller konusunda ilerlemeler gerekmektedir. Elektrikli araçların dışında, bu tarz enerji depolama sistemleri, sistem depolama, , tıbbi cihazlar ve sayısız özelleşmiş uygulamalar gibi kullanım alanına sahiptir. Piller günlük yaşamımızda elektrik ihtiyacı duyulan her alanda kullanılabilmektedir. Özellikle de taşınabilir cihazlar, yenilenebilir enerji

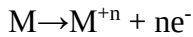
kaynaklarında üretilen elektriğin depolanmasında oldukça önemli aygıtlardır. Taşınabilir piller, cep telefonlarında, radyolarda, diz üstü bilgisayarlar gibi yaşamın her alanında karşımıza çıkmaktadır [2–4].



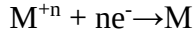
BÖLÜM 2. PİL KONFIGÜRASYONU

Piller, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine tersinir reaksiyonlar ile elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren cihazlardır. Kimyasal enerji pil içindeki aktif malzemeler içinde depolanır. Kimyasal ve elektrik enerjisindeki dönüşüm, elektrokimyasal indirgeme ve yükseltgenme (redoks) reaksiyonları veya yük transferi yoluyla gerçekleşir. Redoks reaksiyonları dışarıdan bir iletken tel ile bağlanmış elektrolit ile ayrılmış iki elektrot içeren bir pilde elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde meydana gelir. Elektrotlar; elektronların hareket edebildiği metal veya elektronik iletken olan malzemelerdir. Genel olarak “pil terimi” kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren cihazlar için kullanılırdı. Bu yüzden pil deşarj olduktan sonra tekrar şarj sırasında kimyasal enerjiyi tekrar elektrik enerjisine dönüştürebilmesi için dışarıdan elektrik enerjisi alması gereklidir. Deşarj sırasında her bir pil hücresi içinde olan temel elektrokimyasal öğeler aşağıdaki gibi seri olarak bağlanan üç ana bileşenden meydana gelir;

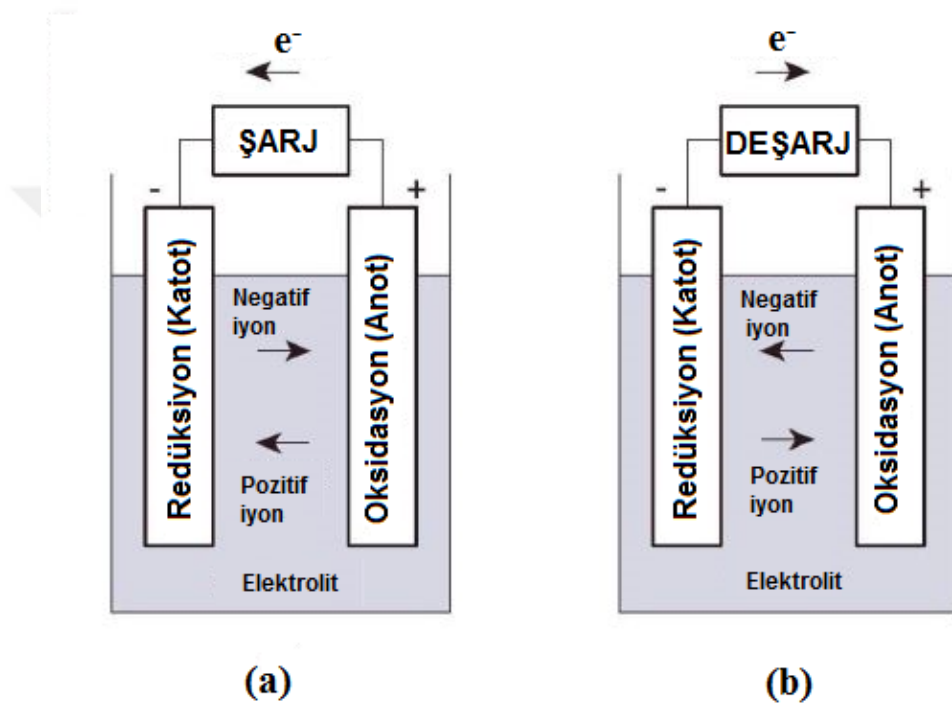
1. Anot veya Negatif Elektrot: Yükseltgenme reaksiyonlarının meydana geldiği ve dış devreye elektrokimyasal reaksiyonlar boyunca elektronun sağlandığı elektrottur. Anyonlar (negatif yüklü iyonlar) bu elektrota göç eder. Bu nedenle negatif elektrot deşarj boyunca anottur.



2. Katot veya Pozitif Elektrot: İndirgenme reaksiyonları meydana geldiği ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında dış devrenden pozitif elektronları kabul eden elektrottur. Katyonlar (pozitif yüklü iyonlar) bu elektrota göç eder. Dolayısıyla deşarj boyunca pozitif elektrot katottur.



3. Elektrolit: Buradaki iyonlar anot ve katot arasında hücre içinde hareket halindedir. Hücre içindeki iki elektrot iyon ileten bir ayırıcı olan elektrolit tarafından ayrılır. Elektrokimyasal pil sistemlerinde kullanılan elektrolit, erimiş tuzları, su veya çözücü çözeltisi içinde ayrılmış tuzları ve katı elektrolitleri içerir.



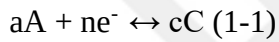
Şekil 2.1.'de şarj ve deşarj sırasında elektrokimyasal hücre şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 2.1., deşarj sırasında negatif elektrotta yükseltgenme, pozitif elektrotta ise indirgenme olduğunu göstermektedir. Bu olayın tam tersi şarj sırasında gerçekleşir. Elektrokimyasal sistemlerde, anot malzeme indirgeyici olarak yüksek verimlilik, yüksek spesifik kapasite ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), yüksek iletkenlik, kararlılık ve düşük maliyet gibi özellikler göz önüne alınarak seçilir. Lityum, hafif, en düşük elektrot polarizasyonuna sahip, kapasitesi çok yüksektir ve son zamanlarda pillerde çok çekici bir anot haline gelmiştir.

Katot genellikle elektrolit ile temasa dayanabilen oldukça oksitleyici bir maddedir. Pratik sistemlerde, bir takım genel katot malzemeleri metalik oksitlerdir. Ancak bununla birlikte atmosferden doğrudan alınan oksijen ayrıca Zn, Al, Mg veya Li-hava pillerde olduğu gibi elektrokimyasal hücrelerde aktif malzeme olarak kullanılır.

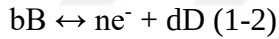
Hücrede kullanılacak elektrolitler; iyi iyonik iletkenlik, elektrot malzemeleriyle reaksiyona girmeyecek, sıcaklıkla birlikte düşük uçuculuk, güvenlik ve düşük maliyet gibi özelliklere sahip olmalıdır [6, 7].

Termodinamik olarak tüm piller iki ayrı elektrot yarım hücre reaksiyonundan meydana gelir.

İndirgenme reaksiyonunun meydana geldiğini temsil eden elektrot reaksiyonu;



Yükseltgenme reaksiyonunun meydana geldiğini temsil eden ikinci reaksiyon;



Toplam hücre reaksiyonu bu iki yarım hücre reaksiyonun toplamıyla meydana gelir;



Reaksiyonların teorik voltajı ürünlerin ve reaktanların Gibbs serbest enerji arasında fark ile belirlenir.

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reaksiyon}} = \sum \Delta G^{\circ}_{\text{ürünler}} - \Delta G^{\circ}_{\text{reaktanlar}} \quad (1-4)$$

Bu reaksiyonun standart serbest enerji ΔG° deki değişim teorik voltaj ile ilgilidir.

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reaksiyon}} = -nFE^{\circ} \quad (1-5)$$

n = elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı

F = Faraday sabiti ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$)

E^0 = Denge potansiyeli yada açık devre voltajı (Volt)

2.1. Spesifik Kapasite ve Enerji

Teorik spesifik kapasite, coulomb veya amper-saat (Ah) olarak tanımlanan bir reaksiyonda yer alan toplam yük miktarıdır. Normal olarak, teorik spesifik kapasite, elektrokimyasal reaksiyonlarda yer alan malzemelerin aktif ağırlığı ve birimde tanımlanan, kilogram başına amper saat, (Ah kg^{-1}) veya gram başına, miliamper saat (mAh g^{-1}) olarak hesaplanır.

Spesifik Kapasite = $(nF / 3600M)$ (1-6)

Burada n , reaksiyonda aktarılan elektron sayısıdır, F , Faraday sabitidir $96.485 \text{ C mol}^{-1}$ 'e eşittir ve M ise sistemdeki tüm aktif veya reaksiyona giren materyallerin moleküler ağırlığıdır (kg mol^{-1}). Pillerin teorik spesifik enerjisi, yani birim kütle başına enerji Wh kg^{-1} olarak ifade edilir ve spesifik kapasitenin denge potansiyeli veya açık devre voltajı E^0 ile çarpılmasıyla elde edilir.

Spesifik Enerji = Spesifik Kapasite $\times E^0$

Örneğin, bir Li-hava pili söz konusu olduğunda, lityum metal anodu, denklemde gösterilen elektrokimyasal reaksiyonda bir elektron transferi ile lityum iyonuna oksitlenir. Denklem (1-6) ve (1-7), oksijen ihmal edilerek pilin nominal potansiyeli 3V 'tur ve spesifik kapasite ve enerji şu şekilde hesaplanabilir;

Spesifik Kapasite = $(1 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}) / (3600 \text{ C Ah}^{-1} \times 0.0069 \text{ kg mol}^{-1})$

= $3,884 \text{ Ah kg}^{-1}$

$$\text{Spesifik Enerji} = 3,884 \text{ Ah kg}^{-1} \times 3 \text{ V}$$

$$= 11,640 \text{ Wh kg}^{-1}$$

“Enerji yoğunluğu” terimi birim hacim başına düşen enerji anlamına gelmektedir. Sırasıyla “özgül enerji” ve “enerji yoğunluğu” terimleri yerine “gravimetrik enerji yoğunluğu” ve “hacimsel enerji yoğunluğu” terimleri de kullanılabilmektedir [6], [8].

2.2. Pillerin Sınıflandırılması

Temel olarak bir pil, katodik ve anodik malzemeler üzerinde meydana gelen kimyasal indirgeme ve yükseltgenme (redoks) reaksiyonları ile elektrik enerjisi üretir. Piller birincil (şarj edilemez) ve ikincil (şarj edilebilir) olmak üzere iki gruba ayrılır.

Birincil piller, enerji kullanımının düşük ve aralıklı olduğu tek kullanımlık uygulamalar için tasarlanmıştır. Birincil piller tek kullanımından sonra atılır veya dönüştürülür. Bununla birlikte, ikincil piller kullanıldıktan sonra şarj edilebilir ve pil kullanımının sürekli olduğu ve büyük miktarda enerjinin yoğunluğunun gerekli olduğu uygulamalarda tercih edilir. Ancak bununla birlikte birincil ve ikinci piller üretim maliyeti olarak karşılaştırıldığında daha az maliyetli olanlardır. Çevre açısından bakıldığında, ikincil piller genellikle daha çevre dostu, daha az zehirlidir ve birden fazla kez kullanılabilmektedirler [9].

2.2.1. Birincil piller (Şarj Edilemeyen Piller)

Birincil veya şarj edilemeyen piller yüz yılı aşkın bir süreden beri kullanılmaktadır. Birincil piller şarj edilemeyen pillerdir. Bu yüzden depoladığı bütün elektrik enerjisi harcadıktan sonra tekrar kullanılamazlar.

Bu tip pillerde pozitif ve negatif elektrot olarak farklı malzemeler kullanılmıştır. Literatürde bahsedilen bu malzemeler Karbon (C), Gümüş (Ag), Alüminyum (Al),

Magnezyum (Mg), Çinko (Zn), Lityum (Li), Vanadyum (V), metal oksitler ve kükürt dioksit (SO₂) olarak yer alır.

Birincil pillerde Çinko (Zn), iyi elektrokimyasal performansı, kimyasal uyumluluğu, kullanımı ve maliyet gibi özellikleri sayesinde en iyi anot malzemesi olarak bilinmektedir. Birincil piller hala bazı uygulama alanlarında kullanılmadadır. Ancak bununla birlikte bu teknoloji bir adım ileri taşınmıştır ikincil (şarj edilebilir) piller sayesinde [10].

2.2.2. İkincil piller (Şarj Edilebilen Piller)

İkincil piller şarj edilebilen ve şarj edilerek birden fazla yeniden kullanılabilen pillerdir. Son yıllarda ikinci pillerin geliştirilmesinde önemli gelişmeler yapıldı. En iyi bilinen ikincil piller; kurşun-asit piller, nikel-kadmiyum piller, nikel-metal hidrit pil, metal-iyon piller, metal-kükürt piller ve metal-hava pillerdir [11].

2.2.2.1. Li-iyon piller (LIB)

Lityum-iyon piller, diğer pillere benzer şekilde, üç ana bileşenden oluşur; katot ve anot aktif maddeleri ve bir organik elektrolitte çözündürülmüş bir Lityum tuzundan oluşan bir elektrolit. Li-iyon pillerde, şarj ve deşarj işlemi sırasında Li⁺ iyonları anot ve katot arasında geri dönüşümlü olarak hareket eder. Li-iyon piller deşarj işlemi sırasında aşırı ısınma, kısa devre, patlama ve yangına neden olabilecek olan kimyasal reaksiyonlardan kaçınmak için çok dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Li-iyon piller günümüzde birçok elektronik cihazda kullanılmasına rağmen aşılması gereken birçok zorlukları vardır. Bu piller için en büyük zorluk kısmen düşük enerji yoğunluğudur. Li-iyon pillerin enerji yoğunluğu yaklaşık 100-150 Wh·kg⁻¹ olduğu görülüyor. Li-iyon pillerin elektrikli araçlarda (EV) kullanılabilmesi ve benzinin enerji yoğunluğu ile rekabet edebilmesi için mevcut yoğunluğunun 2 ila 5 katı daha fazla enerji yoğunluğuna sahip olması gerekir [11–13].

2.2.2.2. Metal–hava piller

Metal-Hava piller, yüksek teorik kapasitesi sayesinde geleceğin enerji depolama sistemi olarak metal- iyon pillere alternatif olarak görülmektedir. Metal-hava pillerin, metal-iyon piller ve mevcut sulu pillere göre daha yüksek teorik enerji kapasitesi sağlar bunun sebebi, tepkimeye girecek aktif malzeme olan oksijenin (O_2) atmosferden alınmasıdır. Metal-hava piller oksijen indirgeme ve yükseltgenme reaksiyonları ile enerji depolayan sistemlerdir [14].

Hücre içinde reaksiyona girecek olan iki reaktan ile kapatılan geleneksel Li- iyon pillerin aksine metal hava piller reaksiyona girecek olan katot tarafı reaktantını oksijeni (O_2) ortama alarak kullanır. Metal-hava pillerde aktif malzeme ve tepkimeye girecek malzeme olarak bir metal elektrot ve havadan alınan oksijen vardır, buda sistem yükünü hafifledir ve bu sistemi avantajlı hale getirir [15], [16].

Farklı metaller ile oluşturulmuş, Lityum (Li), Sodyum (Na), Potasyum (K), Magnezyum (Mg), Kalsiyum (Ca), Alüminyum (Al), Çinko (Zn) ve Demir (Fe) gibi metal-hava sistemleri vardır [14], [17]–[19].

Tablo 2.1.’de farklı metallerle oluşturulan pil sistemlerinin teorik kapasiteleri verilmiştir. Farklı metal-hava sistemleri üzerine yapılan birçok çalışmaya rağmen, pratikte kullanılan bir sisteme ulaşmak için aşılması gereken zorluklar vardır.

Tablo 2.1. Metal-Hava Pillerin Özellikleri [20]

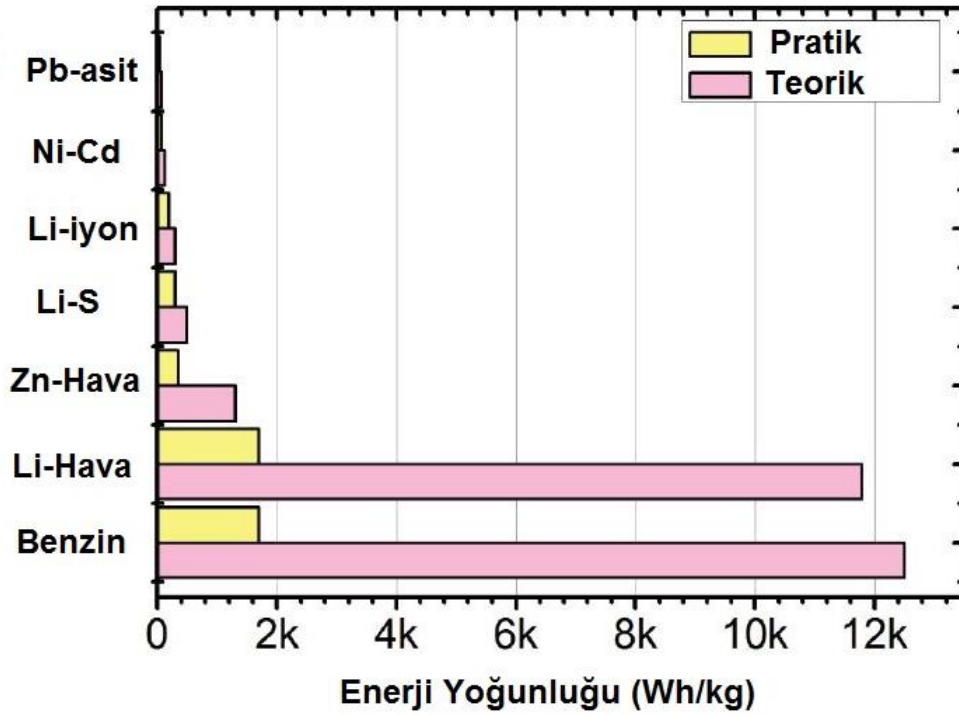
Metal-Hava Pil	Teorik	Açık	Teorik Spesifik Kapasite (Wh/kg)	
	Devre (V)	Voltaşı	Oksijen Dahil	Oksijen Hariç
Li/ O_2	2.91		5200	11140
Na/ O_2	1.94		1677	2260
Ca/ O_2	3.12		2990	4180
Mg/ O_2	2.93		2789	6462
Zn/ O_2	1.65		1092	1350

Bu tezde Li-hava piller üzerine durulacaktır ve Li-hava pil sistemlerinin gelişimi, çalışma prensibi, özellikleri açık bir şekilde anlatılacaktır ve Li-hava pil sistemlerinin gelişmesine katkıda bulunmak adına yapılan çalışmamız detaylı bir şekilde anlatılacaktır.



BÖLÜM 3. LİTYUM-HAVA PİLLER (Li-O₂ PİLLER)

Li-hava piller ilk olarak 1970 yılında Momyer ve arkadaşları tarafından yüksek enerji yoğunluğu ve kapasitesi ile elektrikli araçlar için potansiyel enerji kaynağı olarak önerildi [21]. Daha sonra Peter Bruce Li-hava pillerinin şarj edilebilirliğini kanıtlayana (gösterene) kadar bu sistem çok dikkat çekmedi [22]. Bu çalışmadan sonra Li-hava pil teknolojisi için yeni bir dönem başladı. Bu sisteme başlayan ilgi ile Li-O₂ pillerin ömrünü ve performansını arttırmak için pek çok çalışma yapıldı. 2009 yılında IBM, Elektrikli araçlar (EV) için lityum oksijen piller teknolojisini geliştirmek üzere 500 millik sürüş mesafesi hedefleyerek “Batarya 500” adlı bir proje başlattı. İçten yanmalı motorlarda kullanılan benzin yaklaşık 13.000 Wh/kg teorik spesifik kapasiteye sahiptir ve %13 den daha az enerji dönüşüm verimi ile benzinin pratikte spesifik kapasitesini 1.700 Wh/kg olduğunu gösterir. Li-hava pil sistemleri benzine yakın teorik kapasitesi ile benzine alternatif olarak umut vaadeden sistemlerdir [23]. Yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle Li-hava piller şuanda elektrikli araçlardan taşınabilir elektronik cihazlara kadar birçok uygulama alanı için en önemli alternatif pil sistemi olarak kabul edilmektedir. Bu sistemde; anot olarak saf lityum metali kullanılır ve diğer aktif malzeme olarak kullanılan hava (oksijen) hücre içinde depolanmaz sürekli olarak ortamdan alır. Yükseltgen maddenin sürekli ortamdan alınması Li-havayı ticari lityum-iyon pillerden daha hafif ve daha güvenli bir pil sistemi olmasını sağlar. Li-hava piller, pozitif (katot) elektrot olarak LiCoO₂ ve LiMn₂O₄ kullanılan geleneksel lityum-iyon pillerden 5-10 kat daha fazla teorik spesifik enerji yoğunluğu sağladıkları için (Li metaline bağlı olarak 13, 000 Wh kg⁻¹). Aynı zamanda nikel ve kobalt kullanılan katotlar sağlık açısından kötü etkilere sahiptir. Bu, bu ağır metallerin üretimi, işlenmesi ve kullanılması, küresel ısınmaya ve ekolojik tehlikelere yol açar. Araştırılmakta olan ve mevcut birçok pil teknolojisi bulunmaktadır. Şekil 3.1.’de çeşitli pil teknolojilerinin benzin ile spesifik enerji yoğunlukları karşılaştırılmıştır [24].



Şekil 3.1. Benzinle karşılaştırıldığında çeşitli ticari şarj edilebilir pillerin spesifik enerji yoğunlukları (Wh kg^{-1}) [24]

Yakıt hücrelerinin ve diğer pillerin avantajlarını birleştiren bu pil sistemi gelecekte Li-iyon pillerin teknolojilerinin yerini alması beklenmektedir.

Bir lityum-hava pilinin temel çalışma prensibi deşarj işlemi sırasında lityum metal anodunun dış devreye elektron ve elektrolite lityum iyonu sağlamak için yükseltgenmesi olayıdır. Bu sırada gözenekli hava katodu üzerinde, oksijen elektrolitten gelen lityum iyonları ve dış devre içinde taşınan elektronları alarak deşarj ürününe indirgenir. Şarj işlemi boyunca, katot üzerinde oksijen ve elektronlar oluşturmak için şarj ürünleri geri şarj yüklenecektir ve lityum iyonları anotta Li^+ metaline indirgenecektir.

Bununla birlikte, Li-hava pillerin pratik performansı şu anda düşük akım yoğunluğu, yetersiz çevrim ömrü ve düşük şarj / deşarj verimliliği ile sınırlıdır. Tüm bu problemler çoğunlukla oksijenin Li iyonları ile ara yüzey reaksiyonlarından ve hava elektrotundaki gözenek yapısından kaynaklanmaktadır. Ayrıca deşarj Li-hava katotun aktif yüzey alanını kaplayabilen ve reaktif gruplar için yolu engelleyen, katot içinde

daha fazla reaksiyonu önleyen çözünmeyen lityum oksit deşarj ürünlerinden etkilenir. Sonuç olarak, birçok araştırma grubu bu problemlerin üstesinden gelmek için Li-hava hücresinde pozitif elektrot, elektrolit ve katalizör için yeni malzemeler gibi önemli bileşenler geliştirmektedir.

3.1. Li-Hava Piller ile Diğer Piller Arasındaki Fark

Lityum metali, yüksek çalışma voltajı, yüksek kapasite, geniş çalışma sıcaklık aralığı sayesinde hem birincil pillerde hem de ikincil pillerde malzeme olarak tercih sebebidir. Bu yüksek reaktif Li metalinin kullanımındaki güvenlik konuları esas olarak şarj edilebilir ikincil hücrelerde dikkate alınır. Şarj edilebilir bir lityum hücresinde pil çalışması sırasında, negatif elektrottaki lityum, elektrolitte çözülen lityum iyonu (Li^+) olacak şekilde oksitlenir. Bu işlem, şarj çevrimi sırasında tersine çevrilir ve metalik lityum, orijinal metal elektrottan daha geniş bir yüzey alanına sahip düzensiz gözenekli bir tortu oluşturacak şekilde anot yüzeyine elektroliz edilir. Piller tekrar şarj ve deşarj edildiği zaman anot yüzeyinden lityum dentritlerinin büyümesi ve memranda oluşumu meydana gelir. Meydana gelen dentritler katota temas ederse pilde kısa devreye sebep olur. Bu davranış pil patlamasına neden olabilir. Ancak bununla birlikte, lityum metalin avantajları sayesinde, Li-hava pilleri dahil olmak üzere bu metale dayanarak yeni gelişmiş piller hala araştırılmaktadır [25].

Li-hava piller, potansiyel teorik olarak yalnızca lityumun ağırlığı ile (oksijen ağırlığı hariç) $11,640 \text{ Wh kg}^{-1}$ spesifik enerjisini ve $3,884 \text{ mAh g}^{-1}$ spesifik kapasitesini sağlayan yüksek elektrokimyasal enerji yoğunluğu olarak kabul edilir [26], [27]. Katot oksijeni kullanırken, Li-hava pil potansiyel olarak, ticari olarak yeniden şarj edilebilir pillerinkinden daha yüksek, Şekil 3.1.'de gösterildiği gibi belirli bir enerji sağlayabilir. Ayrıca, Li-hava pilin enerji yoğunluğu, genellikle $100\text{-}200 \text{ Wh kg}^{-1}$ arasında olan iyi bilinen Li-iyon pilden yaklaşık 10 kat daha fazladır. Bununla birlikte, Li-hava'nın pratik enerjisi hala teorik enerjisinden uzaktır [7], [27], [28].

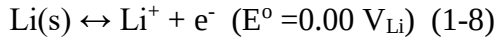
Metal-hava piller için teorik enerjiler ve kapasiteler, Gibbs serbest enerji verilerinden enerji hesaplanabilir ve sonuçlar Tablo 3.1.'de karşılaştırılır [6], [29].

Tablo 3.1. Seçilen metal / oksijen piller için teorik özgül enerji ve kapasite karşılaştırması [29]

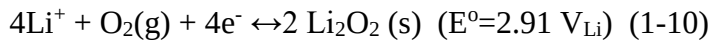
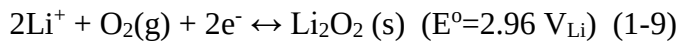
Metal-Hava Pil Sistemleri	OCV (V)	Spesifik (Wh/kg)	Enerji	Spesifik (mAh/g)	Kapasite
2Li+1/2O ₂ ↔Li ₂ O	2.91	11.302		3.884	
2Li+O ₂ ↔Li ₂ O ₂	2.96	11.640		3.884	
2Li+1/2O ₂ +H ₂ SO ₄ ↔Li ₂ SO ₄ +H ₂ O	4.27	2.046		479	
2Li+1/2O ₂ +H ₂ O↔LiOH	3.45	5.789		1.684	
Al+0.75O ₂ +1.5H ₂ O↔Al(OH) ₃	2.70	4.021		1.489	
Mg+1/2O ₂ +H ₂ O↔Mg(OH) ₂	2.76	3.491		1.267	
Zn+1/2O ₂ ↔ZnO	1.65	1.353		820	
x6C+LiCoO ₂ ↔xLiC ₆ +Li _{1-x} CoO ₂	~4.2	420		139	

Yukarıdaki tablodan görülebileceği gibi, Li-hava çiftleri en fazla enerji yoğunluğuna sahiptir, çünkü lityum metal pil, yüksek gerilime sahip en hafif metaldir ve bu nedenle tüm metallerin en büyük enerji yoğunluğu olanıdır. Bu nedenle, anot malzemesi olarak lityum metale dayanan pil tasarımının birçok görünümü vardır. Genel olarak, sulu olmayan elektrolit sistemi ve sulu elektrolit sistemi olmak üzere iki tip Li-hava pil sistemi geliştirilmektedir. İki elektrolit sistemi için katottaki katodik mekanizmanın olası ani elektrokimyasal reaksiyonları ve anotta lityum metal oksidasyonu aşağıdaki reaksiyonları içerebilir.

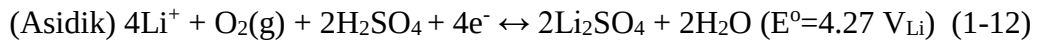
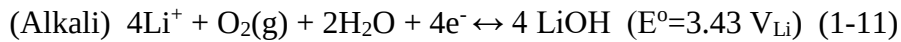
Anot:



Katot : (sulu olmayan)



Katot : (sulu)



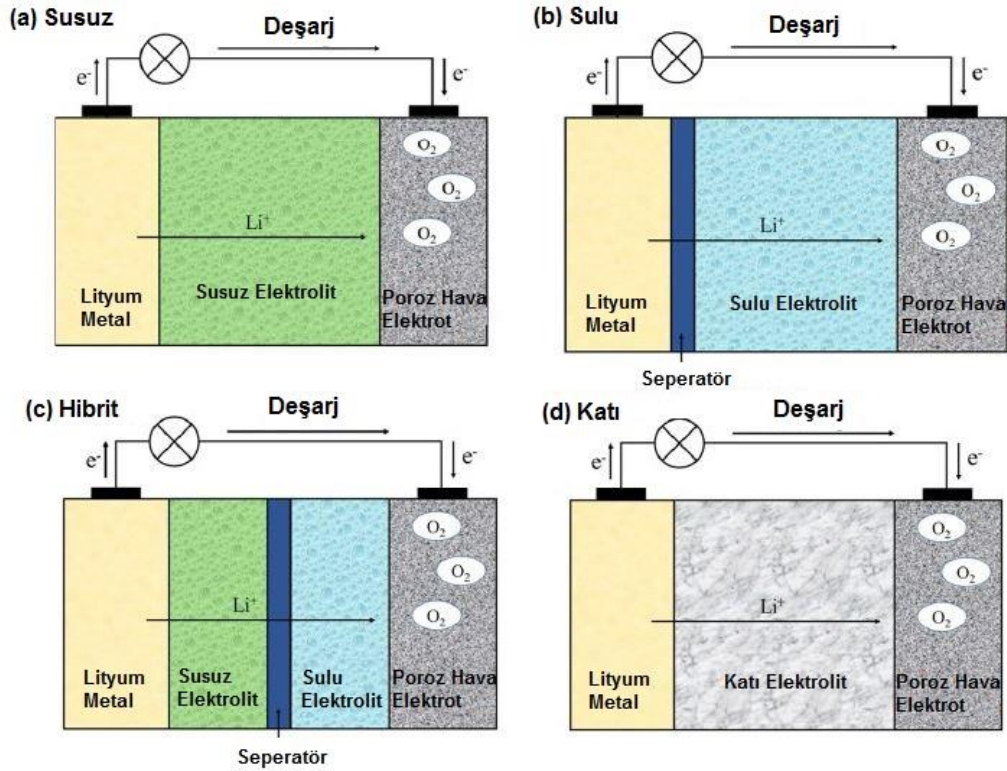
Yukarıda gösterilen tüm standart reaksiyon potansiyelleri lityum elektrot (V_{Li}) referans alınarak ölçülür. Sulu elektrolit çözeltisi içinde Li-hava pil çifti, asidik elektrolitli hücre içersinde yüksek bir gerilime ($E^0=4.26$ V) ve alkalın elektrolit hücre içersinde ($E^0=3.43$ V)' a sahiptir. Ancak, bu tip bir pil burada dikkate alınmaz çünkü; (1) asit ve alkalinin reaksiyonlara katıldığı düşünöldüğünde teorik enerji yoğunluğunun susuz bir sistemden daha düşük olduğu tahmin edilmektedir, (2) sulu sistem, lityum anot elektrotunun sulu çözelti teması ile elektrolit ayrışması ve ciddi korozyon sorunları ile karşı karşıyadır [30], [31].

Bu pil sistemleri içersinde şimdiye kadar, sulu olmayan pil sistemi en çok ilgi uyandıranıdır ve elektrikli şarj edilebilir özelliğı umut vaadedici olduğunu gösterir. Yüksek bir teorik enerji yoğunluğu elde etmek için bir oksijen elektrodu ile birleştirilmiş lityum metal anot fikri ilk olarak 1976 yılında Littauer ve Tsia tarafından önerildi [31] ve sulu olmayan elektrolit kullanan pratik Li-hava hücresi ilk olarak 1996'da Abraham ve Jiang tarafından deneysel olarak gösterilmiştir [32]. Abraham ve Jiang oluşturduğu pil sistemi birleşimi; bir lityum folyo anot, susuz bir elektrolit ve hava elektrotundan oluşan batarya sistemleri, karbonun ağırlığına göre hesaplanıdğında 1300 mAh g^{-1} 'lik bir deşarj kapasitesi sağladı ve birkaç çevrim yaptı. Lityum peroksit (Li_2O_2) katottaki ana indirgeme ürünüdür, ancak lityum oksit (Li_2O) oluşumu yüksek deşarj hızında üretilebilir [33]. Li-hava pillinin denge potansiyeli veya geri dönüşümlü hücre voltajı anottaki denge potansiyeli denklemde (1-8) gösterildiğı gibi sıfıra eşit yapan Li/Li^+ e karşılık gelir. Ancak bununla birlikte yayınlanmış diğér literatür araştırmalarında (Li_2O_2) için $E^0=3.1$ V olarak bildirilmiştir [32] ancak Gibbs serbest enerji veri tabanının termodinamiğı hakkında hiçbir kanıt sunulmamıştır. Bu nedenle, reaksiyon için yayınlanan Gibbs serbest enerji verilerinden hesaplanan Li_2O_2 yapısı için $E^0=2.96$ V'dir [34], [35].

3.2. Li-Hava Pillerin Çeşitleri

Li-hava pillerinde yüksek teorik enerji yoğunluğu, pozitif elektron malzemelerinin yanı sıra negatif elektron olarak oksijene ilgisi yüksek olan Li metalinden gelir. Bununla birlikte Li-hava sistemlerinde kullanılan dört farklı elektrolit türü vardır.

Bunlar; (a) sulu elektrolit, (b) susuz elektrolit, (c) hibrit (sulu ve susuz) elektrolit, (d) katı elektrolit olarak adlandırılır. Şekil 3.2.'de gösterilmiştir [36].



Şekil 3.2. Li-hava Pil Çeşitleri [36]

- Sulu Olmayan Li-O₂ piller

Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi tipik bir sulu olmayan Li-O₂ pili; lityum anot, membran, susuz elektrolit ve gözenekli hava katodu içerir. Sulu olmayan Li-O₂ pilinde deşarj sırasında oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) ve şarj işlemi sırasında oksijen yükseltgenme reaksiyonu (OER) katot elektrot, sıvı elektrolit ve elektrolitte çözünmüş oksijen gazını içeren sınırdaki meydana gelir. Bu da lityum-hava sistemini elektrokimyasal olarak lityum iyon pil sisteminden daha karmaşık hale gelmiş olur.

Sulu olmayan Li-hava sistemi ilk olarak 1996'da Abraham ve arkadaşları tarafından üretildi [32]. Bu teknoloji özellikle Read ve arkadaşları, Bruce ve arkadaşları gibi farklı çalışanlar tarafından geliştirilmiştir. İlk aşamada katot reaksiyonları anlaşılamamıştır. Abraham ve çalışma arkadaşları tarafından elektrolitte meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibi olduğu ileri sürülmüştür.



Oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) ilk önce oksijen elektrolit içerisinde çözünerek çözünmüş oksijen oluşur. Çözünmüş oksijen daha sonra O_2^- oluşturmak için elektrottan elektron alarak indirgenmiştir (1-13). Kararsız bir ara ürün olan süper oksit LiO_2 oluşturmak için Li^+ ve O_2 reaksiyona girer (1-14) ve ayrıca kimyasal reaksiyon değişiklik geçirecek (1-15) veya yüzey üzerinde kararlı Li_2O_2 oluşturmak için kimyasal indirgeme olacaktır (1-16). O_2 yüksek aktiviteye sahip olduğu için ve LiO_2 kararlı değildir (1-13), ORR reaksiyonu için hız belirleyici süreç adımı olmalıdır. Li_2O_2 , susuz elektrolitte çözünmeyen ve gözenekli katot yüzeyinde biriken 2.0 V den daha yüksek voltaj gerilimi için ana deşarj ürünü olarak gösterilmiştir [37].

Şarj işlemi için Li_2O_2 'nin lityum iyonuna ve oksijene ayrışması gerekir. Şarj işlemi sırasında meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir;



(1-17) İki elektronlu reaksiyondur, (1-18) ve (1-19) bir elektronlu reaksiyonlardır.

Deşarj ve şarj işlemleri sırasında anotta aşağıdaki reaksiyonların gerçekleştiği düşünülmektedir;

Deşarj Reaksiyonu:



Şarj Reaksiyonu:



Deşarj ve şarj reaksiyonları için tüm reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir.



Özetle sulu olmayan Li-O₂ pillerde elektronlar ve lityum iyonu deşarj işlemi sırasında katı deşarj ürünü Li₂O₂ oluşturmak çözünmüş oksijenle reaksiyona girmektedir. Katı deşarj ürünü gözenekli katotun boşluklarını kısmen doldurduğunda deşarj işlemi sonlanır. Bu deşarj ürünü şarj işlemi sırasında lityum ve oksijene geri dönecektir. Ancak bununla birlikte pratikte şarj boyunca polarizasyon çok büyüktür. Bu sistem için en büyük zorluklardan biri aşırı yük gerilim ve aşırı yük gerilimi düşürmek için etkili katalizörler geliştirilmelidir [38].

- Sulu Li-O₂ piller

Sulu Li-O₂ piller 2004 yılında Visco ve arkadaşları tarafından tasarlandı. Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi sulu Li-O₂ pili metal bir Li anot, iyonik iletkenlik sağlayan bir membran, gözenekli katot ve sulu elektrolitten oluşur. Sulu ortamda lityum iyonu ve O₂ içeren katot reaksiyonları elektrolitin pH değerine bağlıdır. Bazik sulu ortamda O₂ reaksiyona H₂O ile girerek indirgenir, buda LiOH oluşumuna yol açar [39]. Sulu Li-O₂ pilinin reaksiyonu;

Anot Elektrot Reaksiyonu :



Katot Elektrot Reaksiyonu :



Genel Reaksiyonlar:



Bu reaksiyonun ürünü sulu elektrolitte çözünebilen LiOH'dır. Bununla birlikte LiOH'ın çözünürlüğü oda sıcaklığında 5.25 M olarak sınırlıdır, aksi takdirde LiOH·H₂O çökelti oluşturmaya başlar ve kapasiteyi 130 mAh.g⁻¹ olarak sınırlar [40]. Bu sulu Li-O₂ pillerin spesifik kapasitesini ve enerji yoğunluğunu hesaplamak için kritik bir noktadır.

Lityum hidroksitin çözünürlüğü, lityum asetat tuzları kullanılarak etkili bir şekilde artırılabilir. Bununla birlikte, sulu elektrolitler deşarj işlemi sırasında tepkimeye girdiği için, sulu bir lityum-oksijen pilinin spesifik enerjisi, sulu olmayan bir lityum-oksijen pilinin enerjisinden daha düşüktür. Şarj işlemi, pozitif elektrotta oksijen ve negatif elektrot tarafında lityum çökelti oluşur. Hem OER hemde ORR reaksiyonları için katot elektrotta aktivasyon enerji bariyerini azaltmak için sırasıyla O-O bağı oluşturmali ve O-O bağları koparılmalıdır. Sonuç olarak aşırı gerilimi düşürmek için elektrokatalizörler gereklidir [41].

Sulu lityum-oksijen pillerinde diğer önemli bileşeni, son derece reaktif olan lityum metal anodu sulu elektrolitten korumakla kalmayıp ayrıca lityum iyonlarının anottan katoda taşınması için kullanılan membrandır. Bu durumda sulu oksijen pil sistemleri için yoğun ve elektronik iletkenliği oldukça yüksek bir katı membran gereklidir [42].

- Hibrit (Sulu ve Sulu Olamayan) Li-O₂ Piller

Lityum metal ve membran arasındaki doğrudan teması önlemek ve tampon katmanındaki lityum iyon iletkenliğini arttırmak için, bir hibrit (sulu / sulu olmayan

karışık) sistem önerilmiştir. Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi bir hibrit lityum-oksijen pilinin yapısı, sulu bir lityum-oksijen pilinin yapısına benzer, ancak ince elektrolit polimer tamponunu daha önemli bir susuz elektrolit çözücü ile değiştirir.

Bu dizayn sayesinde susuz sistemdeki gibi deşarj ürünlerinin ayrışması ve elektrolitin bozulmasını önleyerek uzun şarj deşarj çevrim ömrü garanti edebilir. Ayrıca, cam seramik ile tampon tabakası arasında temas direncinin ortadan kaldırılması susuz elektrolitteki yüksek elektronik iletkenliğinden dolayı lityum iyon iletkenliği artar. Sonuç olarak bu yapı özellikleri bu tür lityum hava pilleri yüksek enerji yoğunluğu sağlayabilir [43]–[45].

- Katı Li-O₂ Pilleri

1996 yılında sulu olmayan lityum-hava pillerin ilk raporundan sonra, Abraham ve Jiang lityum-hava pillerinde kullanılmak üzere katı elektrolit olarak polimer jellerin kullanılmasını önerdiler. Sulu olmayan lityum-hava pillere benzer şekilde katı hal lityum-hava pillerinin deşarj ürünü Li₂O₂ dir ve şarj işlemi sırasında Li₂O₂ ayrışmasını içerir [25].

Şekil 3.2.'de görüldüğü üzere sistem bir lityum anot, katı elektrolit ve gözenekli hava katotu içeriyor. Genellikle elektrolit olarak Sodyum (Na) iyon süper iletken tipi elektrolit kullanılır.

Katı hal lityum-hava pil sistemleri, diğer sıvı susuz elektrolitlere kıyasla süperoksit karşısında daha iyi kimyasal kararlılığa sahiptir. Bunlara ek olarak lityum anot su kirlenmesi ve oksijenden iyi korunabilir. Sonuç olarak, katı hal lityum-hava pillerle ilgili sorunlar daha sonra NASICON tipi cam seramik esas alınarak araştırılmıştır [46]–[49]. Silika-polivinil florür-heksa flüoro propilen (PVdF-HFP) polimer elektrolit gibi diğer katı hal elektrolitleri üzerine çalışılmıştır [50]. Katı elektrolitin yanı sıra, katı hal lityum-hava pillerindeki büyük sorun, gaz (O₂) katı (elektrot) katı (elektrolit) içeren üç fazlı bölge olarak çalışmaktadır bu sebeple oksijen ve lityum iyonunun karşılayabileceği alanların sayısı oldukça sınırlıdır. Bu nedenle deşarj sırasında lityum

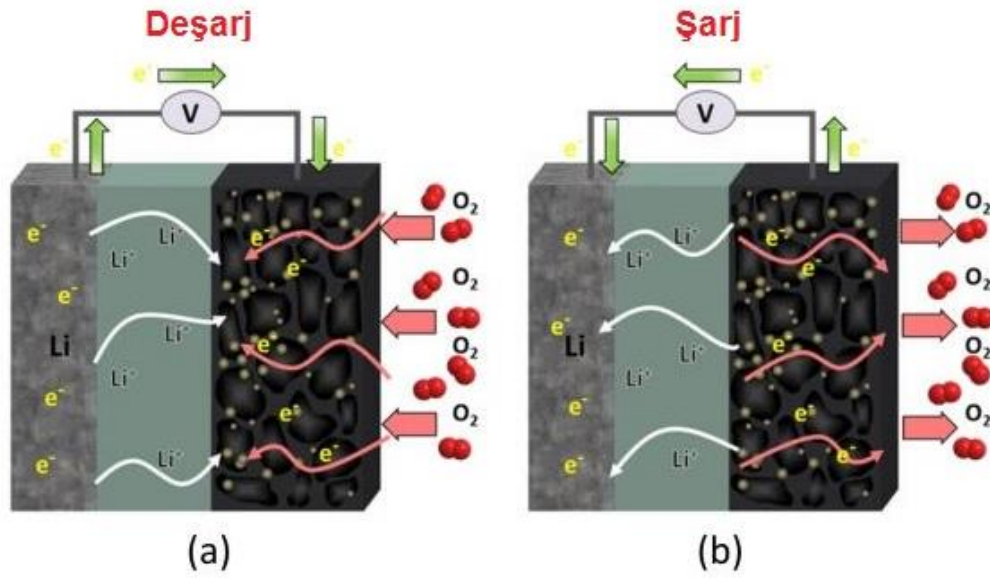
oksit miktarı oldukça sınırlı olacaktır. Yeterli kapasite sağlamak için, bu tür reaksiyon bölgelerinin miktarını arttırmak için kullanılan yeni katot dizaynı gereklidir [51].

3.3. Li-hava Piller için Aşılması Gereken Zorluklar

Genellikle, Li-hava hücresi bir lityum metal anot, susuz bir organik elektrolitte çözülmüş bir lityum tuzu ve Şekil 3.3.'de gösterildiği gibi geniş yüzey alanına sahip, bir katalizör ve bağlayıcıdan oluşan gözenekli bir hava katodu içerir. Hücre deşarj sırasında, lityum oksitlenir ve anotta lityum iyonları denklem (1-8)'deki gibi oluşturulur ve sonuncusu katoda doğru aktarılır. Hücre içerisinde yükseltgenme reaksiyonları meydana gelirken oksijen ve lityum iyonları reaksiyon vererek katotun gözeneklerinde Li_2O_2 ve Li_2O meydana gelir. Deşarj sırasında Li-hava hücresinde meydana gelen ana elektrokimyasal deşarj ürününün karakterizasyonu yapılarak (Raman) denklemde gösterildiği gibi Li_2O_2 olduğunu gösteren kanıtlar vardır. Li-hava gözenekli katodunun deşarj ürünlerinin (Li_2O_2 ve Li_2O) susuz elektrolitlerde çözünmez bir üründür. Daha sonra, bu ürünler gözenekli katodun aktif yüzeyini kaplayarak atmosferden hücre içine oksijen taşınmasını engeller ve katotta meydana gelecek reaksiyonları sınırlar [52].

Li-hava pilinin deşarjı sırasında atmosferden gelen oksijen katotunun gözeneklerinden difüze olur ve gram aktif madde başına miliamper saat (mAh g^{-1}) olarak ifade edilen hücre enerji kapasitesini sağlamak için azaltılır. Birçok araştırma grubu hala negatif malzemeler ve Li-hava pil temel bileşenlerini geliştirmektedir.

Li-hava piller yüksek enerji yoğunluğu ile elektrikli araçlar için avantajlar sunar. Ancak pratik olarak bu teknolojiyi kullanmadan önce birçok konuya değinilmelidir Bu sistemler için en önemli ve zorlayıcı konu ORR / OER reaksiyonlarıdır ve durgun kinetiğe sahip bu reaksiyonların nasıl geliştirileceğidir. İkinci olarak, yüksek derecede oksitleyici ortamda kararlı elektrolit sistemi geliştirmek için önemli iyileştirmeler gerekmektedir. Ek olarak elektrot tasarımı optimize edilmelidir, gözenekli elektrot yapılarında kütle taşınımının net anlaşılmasına bağlıdır. Ele alınması gereken kritik konular aşağıda anlatılmıştır.



Şekil 3.3. Şarj edilebilir Li-hava pillin şematik çalışması (a) deşarj prosesi (b) şarj prosesi [34]

- ORR/ OER Reaksiyonlarının Durgun Kinetiği;

ORR ve OER işlemi için durgun kinetikler hem deşarj hem şarjda işlemi için aşırı voltaj gerilimine yol açan önemli sorunlardan biridir. Böyle aşırı voltaj gerilimi düşük enerji verimliliğinin yanı sıra elektrot ve elektrolitin yüksek voltajda olası ayrışmasıyla birlikte düşük geri dönüşümlü reaksiyon verimliği sağlar. Bu nedenle, lityum-hava pillerdeki hem ORR hem de OER için elektrokatalizörler gereklidir.

- Anot Elektrotta Dendrit Oluşumu;

Lityum-hava pillerinin çoğunda, yüksek kapasite ve enerjiye ulaşması beklenen anot elektrotu olarak metalik lityum kullanılır. Bununla birlikte, lityum metal kullanımındaki ana problem, döngü sırasında lityum metal anotunda dendrit oluşumudur, bu da güvenlik sorununa ve elektrolit tüketimine sebep olur bu yüzden sistem sınırlı çevrim ömrünün yanında düşük kolombik verimlilik gösterir. Bu nedenle dendrit oluşumunu engelleyen mekanizmalar geliştirilmelidir.

- Sıvı Elektrolit Sorunları;

Sıvı elektrolitler, uzun çevrim ömrü geri dönüşümlü reaksiyonlar elde edebilmek için Li-hava piller için en önemli bileşenlerdendir. Elektrolitler sadece lityum iyonunu taşımak için değil, aynı zamanda çözünmüş oksijeni reaksiyon bölgesine taşımak için de kullanılır. Sulu elektrolitler için, çözücü bir tepkiyen gibidir ve oksijen azaltma reaksiyonunda yer alır. Bu nedenle, sıvı elektrolitin iyonik iletkenliğini, oksijen çözünürlüğünü ve kararlılığını arttırmak için önemli çalışmalara ihtiyaç vardır.

- Katı Hal Elektrolit Sorunları;

Katı hal elektrolitler Li-hava piller için en önemli bileşenlerdir. Katı hal elektrolitler sadece lityum iyonlarını taşımak için değil ayrıca katot alanından su ve oksijen reaksiyonlarından lityum anotunu korumak için kullanılır. Bu nedenle, yüksek iyonik özellikli katı hal elektrolitlerinin geliştirilmesi iletkenlik ve yüksek yoğunluk, uzun çevrim ömrü ve yüksek deşarj şarj performansına sahip bir lityum-hava pil geliştirmek için önemli bir noktadır.

- Katot Yapı Sorunları;

Katot elektrotlar temel olarak reaksiyon alanı sağlamak için kullanılır. Bu yüzden büyük spesifik yüzey alanı tercih edilir. Bu arada ortamdaki hava oksijen olarak katot içerisine girmesi gerektiğinden katotun gözenekli yapıya sahip olması gereklidir. Sulu olmayan ve katı hal lityum-oksijen pillerinde, deşarj ürünü Li_2O_2 katı fazıdır. Sonuç olarak, pil kapasitesi gözenekli katotta depolanabilen Li_2O_2 miktarına bağlıdır ve bu nedenle uygun gözenek boyutlarına sahip gözenekli bir katot yapısı sistem için önemlidir. Geniş spesifik yüzey alanı ve uygun gözeneklilik dışında ayrıca katot elektrotları da iyi elektrik iletkenliğine ve hızlı oksijen difüzyonuna sahip olmalıdır. Li-hava sistemleri için katot elektrotları kritik önem taşımaktadır.

3.4. Li-hava Pillerden Beklentiler

Li-hava piller prensip olarak lityum-iyon pillerden en az 5 kat daha fazla fazla gravimetrik enerjiye enerji yoğunluğu sunar. Tersinir reaksiyon veren Li-O₂ piller için deşarj boyunca hücreye O₂ verilir. Li metalinden oluşan anot elektrolit içerisine Li⁺ iyonu verir. Bir deşarj ürünü olarak Li₂O₂ oluşturmak üzere Li⁺ iyonları katoda göçerek katotta oksijen indirgeme reaksiyonu meydana gelir. LiO₂ gibi diğer deşarj ürünleride oluşabilir [53]. Sulu olamayan Li-O₂ pilinin hücre içi net reaksiyonu;



İleri Reaksiyon Adımı;



Deşarj boyunca ve tersinir reaksiyonlarda, Oksijen indirgenme (ORR) reaksiyonudur.



Açık devre voltajının olduğu, Oksijen yükseltgenme (OER) reaksiyonudur.

$$E^0 = 2.96 \text{ V}$$

BÖLÜM 4. Li-HAVA PİL BİLEŞENLERİNİN İNCELENMESİ

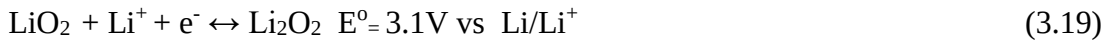
Bu bölümde Li-hava Pil bileşenlerinin detaylı incelenmesi ve Li-hava pillerindeki son araştırma gelişmelere yer verilecektir.

Li-hava pil sistemleri sağladıkları yüksek enerji kapasiteleri ile büyük ölçekli enerji gerektiren sistemler için umut vaat edici olsada hala geliştirilme aşamasındadır, şarj ve deşarj sırasındaki Li-O₂'nin karmaşık elektrokimyasal reaksiyonlarını anlamak ve teknik zorlukların üstesinden gelmek için elektrot ve katot elektrot tasarımı bu sistem için oldukça önemlidir. Li-hava piller ticari kullanım için hazır olmadan önce, özellikle katot ile ilgili olanlar olmak üzere, uygun çevrim ve şarj edilebilirliği sağlamak için birçok sorunun çözülmesi gerekir. Li-hava-pillerde meydana gelen ve aşılması gereken sorunlar şunlardır;

- Lityum oksitler tarafından gözenekli katottaki boşlukların tıkanması nedeniyle deşarj çevrimini sınırlar.
- Deşarj aşırı potansiyeline kıyasla daha yüksek şarj aşırı potansiyeli, düşük çevrim verimliliğine yol açar.
- Çevrim verimliliğini artırmak için uygun katalizör geliştirilmesi.
- Deşarj sırasında karbonat bazlı ve eter elektrolitlerin ayrışması.
- Oksijen seçici bir seperatör kullanarak katotun nem ve CO₂'den korunması.
- Pillin şarj edilebilirlik ve uzun ömürlü çevrim döngüsünde iyileşme.
- Pil şarjı sırasında katottaki karbon korozyon problemi.

Son yıllarda Li-hava pillerle ilgili Literatürde birçok araştırma mevcuttur. Farklı araştırmacılar ve araştırma grupları Li-hava pillerin deşarj sırasında deşarj ürünü oluşumu için farklı mekanizmalar önerdiler. Deşarj ürünlerini oluşturmak için deşarj

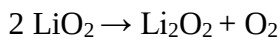
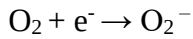
sırasında olası katot reaksiyonları, genellikle oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) olarak önerilen aşağıdaki reaksiyonları içerebilir [54].



Şarj için, Li_2O_2 'nin doğrudan lityum ve oksijene elektrokimyasal ayrışması Ogasawara ve ark. Tarafından rapor edilmiştir ve şarj reaksiyonuna oksijen yükseltgenme reaksiyonu (OER) olarak adlandırılır;



Peng ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada susuz elektrolit içeren sistemlerin oksijen indirgenme reaksiyonu sırasında nihai ürün lityum peroksit (Li_2O_2) oluşumundan önce lityum süperoksit (LiO_2) kararsız ara ürün oluşumu içerdiği bulunmuştur.



Bununla birlikte, OER veya şarj işlemi için, Li_2O_2 , (2-4) denkleminde oksidasyon reaksiyonunu takiben oksijeni geliştirmek için doğrudan tek aşamalı bir reaksiyonda ayrışır ve ORR içerisinde ara ürün ile aynı LiO_2 yolundan geçmez. Deşarj ürünlerinin (Li_2O_2 ve LiO_2) oluşumunun, çeşitli katalizörün mevcudiyetinden ve Li-hava pil sisteminde kullanılan elektrolit ve çözücü tipi gibi etkenlerden ORR kinetiğinden etkilendiği bildirilmiştir. Li-hava pil şu anda gelişiminin ilk aşamasında ilerlediğinden,

etkili bir şekilde şarj edilebilir Li-hava pil üretmek için üstesinden gelinmesi gereken birkaç bilimsel engel vardır [55], [56].

4.1. Li-Hava için Anot Elektrot

Anot, negatif elektrot olarak adlandırılan hücrede deşarj sırasında oksidasyonun gerçekleştiği elektrottur. Li-O₂ pillerinde, yüksek enerji yoğunluğunu elde etmek için anot elektrodu olarak metalik lityum kullanılır. Li metali tüm metaller arasında en hafif metaldir, parlak gümüş renkli ve kolayca şekillendirelebilir bir metaldir. Lityum, standart hidrojen elektrotuna karşı 6.941 g / mol olan en düşük molar kütleye göre 3.04 V olan en negatif elektrokimyasal potansiyele sahiptir. Bu özellikler, negatif elektrot olarak kullanılan lityum metal için 11.430 Wh / kg teorik özgül enerjiyle sonuçlanır [8]. Saf lityum metali kullanımında temel sorun çevrim sırasında dentrit büyümesidir, dentrit büyümesi kritik bir güvenlik sorunu oluşturur. Ayrıca Li metalinin bozunması O₂ ile reaksiyona girmesiyle meydana gelir. Lityum oksitlenmesi elektrolitin parçalanmasını sağlar, anotta şarj sırasında LiOH ve Li₂CO₃ gibi ürünlerin oluştuğu rapor edilir. Aleshin ve arkadaşları anodu lityum folyo ve lityum-alüminyum-germanyum-fosfor cam seramikler kullanarak seramik kaplama ile korumaya çalıştı. Anot elektrot tarafında güvenlik, alkali metallerin oksijen ve nem ile yüksek reaktivitesi ve yanıcılığı nedeniyle dikkate alınması gereken kritik bir konudur.

4.2. Li-Hava için Seperatör

Seperatörler, katot elektrot ve elektrolit ile temasının önlenmesinin yanı sıra, gazların önlenmesi, Li + için iyi penetratör, elektrolit için yüksek depolama, uygun mekanik özellikler vb. ideal bir seperatör için göz önünde bulundurulmalıdır [43]. Seperatörlerin 3 tipi vardır bunlar;inorganik seramik seperatörler, polimer-seramik (PC) bileşik ve polimer seperatörler [46], [57].

İnorganik seramik seperatörler, son zamanlarda geliştirilmiş LISICON ve LIPON gibi hızlı iyonik geçirgenlik sağlayan seramiklerdir. Bu seperetörler hücreye gaz erişimini önlenmesi ve yüksek iyonik iletkenlik gibi özellikler gösterir. Bununla birlikte, pratik

Li-hava hücresi için bu seperatörlerin dezavantajları, kırılkan davranışı ve yüksek maliyetli olması gibi sorunlar mevcuttur. Bu nedenle, mekanik mukavemeti arttırmak ve maliyeti aynı anda azaltmak için PC ayırıcılar kullanılmıştır. Genel olarak, gözenekli poliolefin ayırıcılar ve cam elyaf gibi geleneksel Li-iyon pillerde kullanılan polimer ayırıcılar, yüksek iyonik iletkenlikleri, düşük dirençleri ve düşük maliyetleri gibi özellikleri nedeniyle Li-hava pillerinde kullanılmıştır [58].

4.3. Li-Hava için Elektrolit

Elektrolit, katot ve anot arasındaki iyon taşıma mekanizmasını sağlayan ortamdır. Li-O₂ pilindeki elektrolitin ana rolü, sistemin deşarj ürününü oluşturmasını ve ayrıştırmasını sağlamaktır, bu da oksijen indirgenme (ORR) ve oksijen evrim reaksiyonlarını (OER) kolaylaştırır. Öte yandan, uzun bir süre boyunca elektrolitin kararlılığı bir pilin çevrim ömrü çok önemlidir. Li-O₂ pil sistemlerinin farklı yapılarda kullanılan çok çeşitli elektrolit ailesi vardır. Bunlar arasında Li-O₂ için popüler birkaç elektrolit vardır ve bunlar üzerine çalışılmaktadır. Bu elektrolitler hakkında aşağıda kısaca bilgi verilmiştir [59].

4.3.1. Karbonat bazlı elektrolitler

Bu elektrolit ailesi esas olarak etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC) ve dimetil karbonattan (DMC) veya bunların bir kombinasyonundan yapılır. Li-iyon pillerdeki geniş kullanıma ve kararlılıklarına rağmen, dengesiz ve Li-O₂ pillerde deşarj ürünleriyle reaksiyona girme eğiliminde oldukları gösterilmiştir. Bu nedenle, karbonat esaslı elektrolitlerin elektrolit seçiminde önemli bir faktör olarak düşük uçuculuğu olmasına rağmen, Li-O₂ sistemlerinde yan reaksiyonlara neden olmaları Li-O₂ için uygun olmayan elektrolit olmalarını sebep olur [60].

4.3.2. Ether bazlı elektrolitler

Eter bazlı elektrolitler düşük uçuculuğa sahiptir ve Li-hava sistemlerinde daha iyi bir kararlılık göstermiştir. Bu tip elektrolitin, hücrede deşarj işlemi sırasında ana ürün olan

Li_2O_2 ile reaksiyona girebildiğini ve çözünebildiği son çalışmalar ortaya koymuştur. Daha ayrıntılı olarak, CO_2 ve H_2O üretirken lityum karbonat, lityum alkil karbonatlar ve polietilerler oluşturabilirler, bu da sistemi yan reaksiyonlara, istenmeyen ürünlere, daha yüksek şarj potansiyeline ve aslında hücre için düşük enerji verimliliğine yol açar [61].

4.3.3. DMSO bazlı elektrolitler

Dimetil sülfoksit bazlı elektrolitler ümit vaat eden bir aday olarak düşünülebilir. Dimetil sülfoksit (DMSO), daha iyi bilinen diğerleriyle karşılaştırıldığında en yüksek verici sayısına sahip elektrolitlerdir. Düşük uçuculuk, düşük viskozite, yüksek oksijen difüzyon katsayısı ve yüksek iletkenlik de bu elektrolitlerin avantajları olarak sayılabilir. DMSO bazlı elektrolitler karbonsuz elektrolitlerle iyi stabilite gösterirken, karbon bazlı elektrotlarla reaksiyon verdiği yan reaksiyonların oluştuğunu gösteren ürünler meydana gelmiştir [62].

BÖLÜM 5. Li-Hava PİLİ İÇİN KATOT ELEKTROT

Deşarj sırasında pozitif elektrot olarak da adlandırılan katot, hücrede indirgeme yapılan elektrottur. Havadaki oksijen elektrotta aktif madde olarak kabul edilir. Ancak bununla birlikte, bir hava elektrotunun oksijenin sisteme girmesini sağlamak için gözenekli bir malzeme olması gerekir. Genel olarak, gözenekli yapı oksijen geçişinden, ürün oluşumu, ayrışması ve ürünün depolanmasından sorumludur. Uygun bir gözenekli yapı seçmek için şu parametreler dikkate alınmalıdır; gözenek boyutu dağılımı, gözenek hacmi ve kalınlığı. Bir diğer yandan, kimyasal kararlılık, iletkenlik, yüzey / hacim oranı ve fiyat önemli parametrelerdir ve pil hücresinin performansı etkiler.

Li-O₂ pil için, özellikle sulu olmayan Li-O₂ pil için, ORR / OER prosesi durgun kinetiğe sahip reaksiyonlardır, deşarj-şarj performanslarını etkileyen önemli konulardan biridir. Örneğin, sulu olmayan Li-O₂ pillerdeki şarj işlemi için, teorik aşırı potansiyel bazı yüzeyler için sadece 0.2 V dur, ancak bununla birlikte gerçek şarj gerilimi genellikle 4.0 V'nin üzerindedir ve aşırı gerilim ~ 1.0 V'den ($E^0 = 2,96$ V) yüksektir. Bu gibi büyük bir aşırı potansiyel sadece düşük enerji verimliliğine neden olmakla kalmaz, aynı zamanda yüksek voltajda elektrolit ve elektrot malzemelerinin olası ayrışması nedeniyle zayıf tersinirliğe yol açar. Bu nedenle, lityum oksijen pillerdeki hem ORR hem de OER için elektrokatalizörler gereklidir.

Sulu lityum-oksijen piller için, deşarj-şarj işlemindeki reaksiyonlar, yakıt hücreleri ve su elektrolizi için iyi araştırılmış basit sulu bazlı ORR / OER işlemleridir. Sulu lityum oksijen pillerden farklı olarak sulu olmayan lityum oksijen pillerde deşarj ürünleri çözünmez ve bu nedenle farklı bir mekanizmaya oksijen azaltma ve evrim süreci için yüksek bir aşırı potansiyele neden olur.

Literatürde susuz Li-O₂ piller için, pil performansını arttırmak adına birçok katalizör önerilmiştir. Bununla birlikte, katalizörler üzerine yapılan ilk çalışmaların çoğu, deşarj şarj çevrimi sırasında kararsız olduğu kanıtlanan karbonat bazlı elektrolitlere dayanmaktadır. Bu nedenle, gerçek katalizör aktiviteleri yeniden tahmin edilmelidir. Katalizörler bileşimlerine olmak üzere göre iki grupta incelenir:

5.1. Karbon Destekli Katalizörler

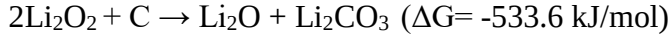
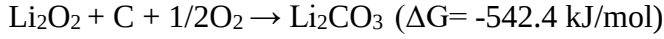
Karbon malzemeler, nispeten basit üretim yöntemi, geniş geniş yüzey alanı, uygun gözenek boyutu ve hacmi, iyi reaksiyon aktiviteleri ve ekonomik olmasından dolayı katot elektrot olarak yaygın kullanılmıştır. Bu gibi özellikleri sayesinde pil hücresinde iyi performans sergiler. Örneğin, hiyerarşik mikron büyüklüğünde mezo gözenekli / makro gözenekli grafen, susuz lityum-oksijen pillerinde katot malzemesi olarak kullanılmış ve 13.700 mAhg⁻¹ gibi mükemmel bir spesifik deşarj kapasitesi sağlamıştır.

Doğrudan katot malzemesi olarak kullanılmasının yanı sıra karbon malzemeler, soy metaller, metal oksitler ve metal karbürler / nitrürlerle kompozit bir yapı şeklinde katalizör oluşturmak için destekleyici olarak kullanılmıştır. Bu kompozit katalizör yapıları pil performansları etkili bir şekilde artırabilir. Örneğin, Lim ve ark. Ptmbded karbon nanotüpler (CNT) elektrodu tasarladı ve etkili katalizör Platin (Pt) ile birleştirilen elektrodun tam deşarj ve şarj ile 100 döngü boyunca şarj edilebilirliği artırabildiğini gösterdi. Pt katalizörü ile güçlendirilmiş elektrot sadece şarj polarizasyonunu azaltmaya yardımcı olmakla kalmadı, aynı zamanda deşarj ürünlerinin morfolojisini de kontrol etti. Huang ve arkadaşları karbon nanotüpleri farklı soy metal (Pd, Pt, Ru ve Au) nanoparçacıkları ile destekledi. Elde edilen katot materyalleri, CNT yüzeyinde desteklenen nanoparçacıklara sahip muadillerine kıyasla aşırı yük potansiyellerinde etkili bir azalma gösterdi. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları, “konak” CNT’lerde “konuk” soy metal nanoparçacıklarının kapsüllenmesinin CNT yüzeylerindeki elektron yoğunluğunu güçlendirebildiğini ve CNT yüzeyi üzerindeki nanopartiküllerin doğrudan maruz kalmasının neden olduğu bölgesel elektron yoğunluğunun önlenemediğini ortaya koymaktadır. Bu benzersiz

özellikler sayesinde, Li_2O_2 aglomerasyonu engellenir ve CNT yüzeyleri üzerinde Li_2O_2 'nin homojen bir şekilde kaplanması sağlanır, böylece Li_2O_2 'nin ayrışması için verimli yük transferi sağlanmış olur. Choi ve arkadaşları geçiş metallerinin (Pd-Cu) katalizör olarak Li-O₂ piller için ORR ve OER'de etkilerini incelemişlerdir. Pd-Cu katalizörü 3.4 V'luk düşük bir OER potansiyeli sergiledi, deşarj potansiyelinin bozulması olmadan 50 çevrime kadar geri dönüşlü bir çevrim ömrü ve 5000 mA g⁻¹ karbonun gibi bir enerji yoğunluğu göstermiştir, yüksek akım yoğunluğunda bile üstün bir performans gösterdi. Pd-Cu nanopartiküllerinin yüzey atomik düzenlemesinin ve elektronik yapı değişikliğine sebep olduğu, katalitik aktivitenin ve elektrot karalılığını geliştirilmesi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Metallerin yanı sıra, mangan oksitler (MnO_2), kobalt oksitler (CoO), molibden oksit (MoO_3), rutanyum oksit (RuO_2), titanyum dioksit (TiO_2) Mn-Ru ikili oksitler, Li-O₂ piller için katalizörler olarak karbon malzemelerle birleştirilen çeşitli metal oksitler de araştırılmıştır. Ek olarak, pil performansını daha da artırmak için metal oksitlerle birlikte soy metaller de katalizör olarak kullanıldı. Örneğin, Su ve arkadaşları farklı kristal düzlemlere sahip tek kristalli Co_3O_4 nanokristallerini sentezler ve Li-O₂ pillerdeki elektrokimyasal performanslarını inceler. Oksijen evrim reaksiyonlarının oluşmasını destelemek için temel faktörün Co_3O_4 nanokristallerinin yüzey kristal düzlemleri olduğunu ve farklı Co_3O_4 kristal düzlemleri ile bunların yük deşarj aşırı potansiyelini azaltma üzerindeki korelasyonu $\{100\} < \{110\} < \{112\} < \{111\}$ idi. Li-O₂ piller için karbon ile soy metaller ve metal oksitler kompozit yapı oluşturularak kullanılmıştır. Ek olarak sadece karbon (C) kullanılarak oluşturulan katotlar metal oksit, soy metallerle ve karbon ile oluşturulan kompozit yapılarla karşılaştırıldığında Li-O₂ pillerdeki ORR ve OER için kararlı ve daha etkilidir. Metal oksit ve soy metallerle desteklenen karbon katot yapıları hızlı elektron taşıma kinetiği gösterir ve yüksek kapasite sağlamanın yanı sıra uzun çevrim ömrü sağlayarak üstün elektrokimyasal özellik sergiler. Bununla birlikte, karbon malzemenin karalılığı bazı Li-O₂ pillerinde kullanım için tatmin edici değildir. Hem yüksek derecede oksitleyici ortamın hem de deşarj ürününün (Li_2O_2) karbon malzemelerin ayrışmasına yol açabileceği gösterilmiştir.

Örneğin, Deşarj ürünü olan Li_2O_2 yüksek ekzotermik reaksiyonlar yoluyla karbon ile kimyasal olarak reaksiyona girebilir [63];



ΔG 300 K'da serbest enerji değişimidir. Deşarj sırasında kimyasal olarak bir karbon katodu ile Li_2O_2 'nin karbon ara yüzünde reaksiyona girdiğini Li_2CO_3 yapısının oluşturduğunu göstermek için birkaç karakterizasyon analizi yapılmıştır. Karbon Li_2O_2 ara yüzünde tek tabakalı karbonat tabakası oluşturur ve bu tabaka elektrotta ara yüzey direnci meydana getirir akım yoğunluğunda ~10-100 kat azalmaya neden olur. Karbon elektrodu 3.5 V'nin üzerinde ayrışır ve aynı anda oksidatif ayrışmaya maruz kalan Li_2CO_3 oluşturur. Hücre potansiyeli 4V üzerine çıktığında elektrolit ve karbon elektrotun ayrışması hızlanır hem CO_2 hem de H_2 evrimine yol açar. Karbon içeren elektrotlar 4V üzerinde çalıştırıldığında şarj sırasında Li_2CO_3 oluşumu hızlı bir şekilde meydana gelir Li_2CO_3 'ün elektrotta birikmesi sonucunda şarjda bir polarizasyon meydana getirmesinin yanı sıra elektrot pasifleşir ve çevrim ömrü üzerinde olumsuz etkilere yol açar [64]. Ayrıca, karbon elektrotlar elektrolitlerin ayrıştırılması aktivitesine sahiptir ve hidrofilik karbon, hidrofobik bir yüzeye sahip karbondan daha az kararlı ve elektrolit ayrışmasına karşı daha katalitik olarak aktiftir. Bu nedenle, katotta Li_2O_2 'nin kararlı çevrimi, elektrot ile elektrolit arasındaki etkileşime de bağlıdır.

5.2. Karbonsuz Katalizörler

Karbon katotlarının kararsız oluşu, karbon olmayan katot elektrotlarının geliştirilmesine dikkat çekmiştir. Karbonsuz elektrot geliştirilirken katalizör olarak kullanılan metal oksitler soy metaller ve soy metallerle desteklenen metal oksitler kullanılmıştır. Alternatif olarak geliştirilen karbonsuz bir hava elektrot malzemesinden istenen özellikler şunlardır; yeterli elektronik iletkenlik, düşük yoğunluk, çalışma voltajı üzerinde kararlılık (Li-O_2 için 2-4.5 V), gözenekli yapıya sahip olma,

nükleofilik saldırıya karşı kararlılık, aşırı oksidatif ortamda kararlılık, toksik olmama, düşük maliyet, üretim kolaylığı sağlaması istenir. Li-O₂ piller için çeşitli karbonsuz elektrotlar geliştirilmiş ve kullanılmıştır [54], [65], [66]. Karbonsuz olarak kullanılan metal oksitler; Kobalt Oksit (CoO, Co₃O₄), Mangan Oksit (MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄), Rutanyum Oksit (RuO₂), [67] Titanyum Dioksit (TiO₂, Ti₄O₇) [68] dir. Örneğin, Cui ve arkadaşları kimyasal çökeltme yöntemi ile Co₃O₄ katalizörü ve Ni köpüğünden oluşan bir katot elektrot geliştirdi. Karbon destekli Co₃O₄ (Co₃O₄ @C) [69] ve karbonsuz Co₃O₄ (Co₃O₄@Ni) elektrotu karşılaştırılmış ve ilk 5 çevrim boyunca karbonsuz Co₃O₄ katotunun daha iyi performans gösterdiği ve düşük aşırı gerilim gösterdiği rapor edilmiştir. Karbon kullanımının, deşarj ürünlerinin elektrot yüzeyinde birikmesine neden olduğunu buldular. Bununla birlikte, Co₃O₄ karbonsuz olarak kullanıldığında oksijen ara maddeleri yüzeyde tutulur, bu da elektrolit ile reaksiyondan kaçınılmasını sağlar. Kullanılan soy metaller Platin (Pt), Rutanyum (Ru), Paladyum (Pd) ve Altın (Au) [70] Li-O₂ pillerde ORR ve OER için katalizör olarak geniş çapta incelenir [71]. Her ne kadar yüksek maliyetleri onları yaygın endüstriyel kullanım için çekici kılmasa da, bazı araştırmacılar bunları karbon içermeyen pozitif elektrotlar olarak araştırdı. Li-O₂ piller için karbür ve nitrürlü yapılarda Titanyum Nitrür (TiN) [67], Titanyum Karbür (TiC), Silisyum Karbür (SiC) [72] araştırılmıştır. Karbürler ve nitrürler, kararlı ve kullanımı kolay oldukları için karbon bazlı elektrotların yerine bir alternatif olarak görülmektedir [73]. Son teknoloji ürünü karbon içermeyen elektrot sistemleri sonraki bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

Bu tez çalışmasında karbonsuz elektrot sistemleri incelenmiş ve farklı üretim yöntemleri ile geliştirilmesi üzerine çalışmıştır.

BÖLÜM 6. KARBONSUZ ELEKTROT SİSTEMLERİNİN İÇİN OKSİTLİ YAPILARIN İNCELENMESİ

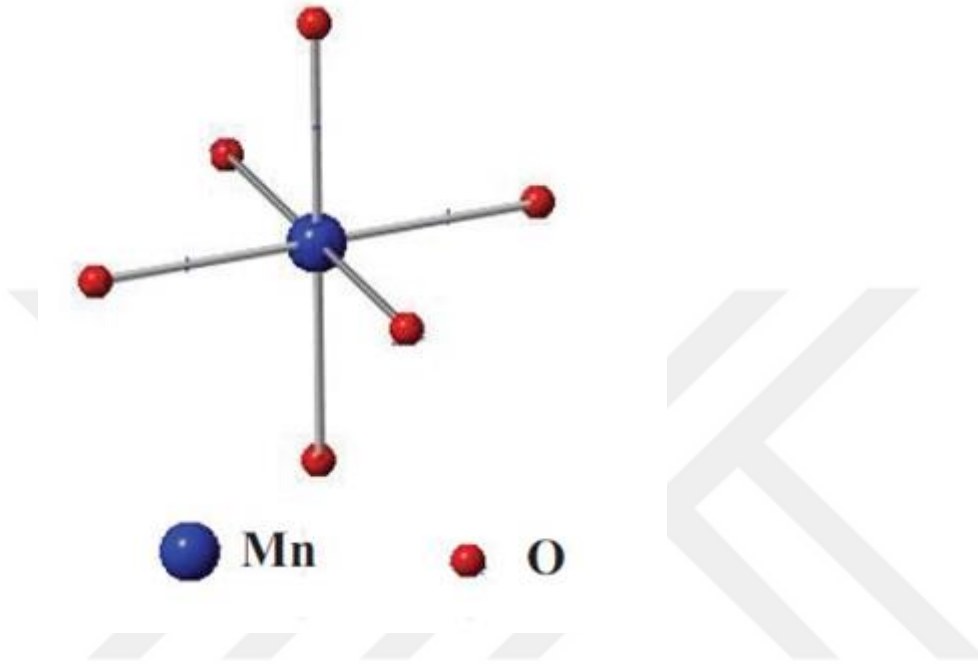
Bu bölümde karbonsuz elektrot sistemleri incelenmiştir ve bu tez çalışmasında kullanılan karbonsuz elektrot malzemeler hakkında detaylı bilgi verilecektir. Bu tez çalışmasında Lityum hava pilleri için hava elektrot katalizörü olarak metal oksitler seçilmiştir. Bu metal oksitler Mangan Dioksit (MnO_2 , Mn_2O_3), Titanyum Dioksit (TiO_2)' dir. Lityum hava pillerinde kullanılan metal oksitler arasında Mangan dioksit (MnO_2), doğada bol olarak bulunması, düşük maliyetle üretilebilmesi, zehirli olmayışı, yüksek yüzey alanı ve MnO_2 birçok farklı kristalografik formda bulunması gibi özelliklerinden dolayı elektrot malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır.

Titanyum dioksit (TiO_2) doğada bol bulunması yanı sıra yüksek fotokatalitik aktivitesi, toksik olmayışı, biyo uyumlu olması ve kimyasal ve termal kararlılığının yüksek olması sebebiyle Lityum hava pillerinde katot elektrotu olarak dikkat çekmektedir.

6.1. Mangan Dioksit (MnO_2)

Manganez, yer kabuğunda en çok bulunan elementlerden biri olmakla birlikte en çok kullanılan metallerden birisidir. Toprakta ve büyük oranda okyanus tabanında bulunan Mn mineralleri kataliz ve pil uygulamalarında kullanılan Mn metali için uygun kaynaklar olarak değerlendirilmektedir. Antik zamanlarda cam yapımında ve cama renk vermesi için kullanılmıştır. 17.yy'da Alman kimyacı Glauber tarafından bulunmuştur. Yıllar boyunca bu bileşenin yapısını anlamak için mangan dioksit üzerine yoğun araştırmalar yapılmıştır. Aynı zamanda Mangan dioksit kullanımı çeşitlendirilmiştir. Mangan dioksitin avantajı, kenar ve köşe paylaşımlı MnO_6 birimlerinden oluşan MnO_2 -tipindeki karışık değerlikli mangan oksitler; stokiyometrilere ve değişen yapıları çok sayıda farklı polimorfu olduğu bilinen geniş bir malzeme sınıfını oluşturmaktadır. Bu yapı Şekil 6.1.'de görüldüğü gibi O_2

iyonlarının Mn^{+4} iyonuna oktahedral olarak koordine olarak bağlandığı gösterilmektedir. Bu yapısal farklılıklardan kaynaklanan büyüklük seçimli gözenekleri ve aktif oksit yüzeyleri bu malzemelerin kataliz ve iyon-değişimi uygulamalarında tercih edilmelerine yol açmıştır [74]–[77].

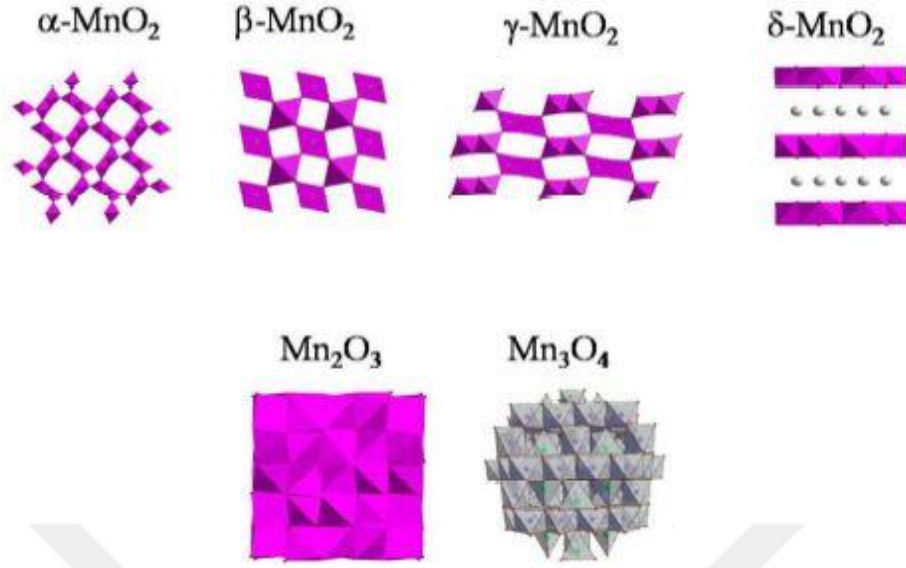


Şekil 6.1. MnO_6 'nın Şematik Gösterimi [78]

Oktahedral yapı kenar veya köşe paylaşımı ile düzenlenebilir. Ortak olarak, iki tip yapı vardır: (a) tünel veya zincir yapısı ve (b) tabaka yapısı. Zincir yapısı köşe paylaşma düzenlemesinden oluşur, tünel yapısı ise MnO_6 oktahedral tek, çift veya üçlü zincirlerin kombinasyonundan kaynaklanır. Katman yapısı, MnO_6 oktahedral istiflenen tabakalar veya katmanlar tarafından oluşturulur. Bu yapılar farklı büyüklükteki boşluklara sahip tünellere veya ara katmanlara sahiptir. Bu yapıların pillerdeki uygulamaları, kendi benzersiz özellikleri nedeniyle farklıdır [79]–[82].

Mangan oksit; α , β , γ , δ , λ gibi birçok kristalografik formda bulunur. Bu polimorflardan α , β , γ bir boyutlu (1D) tünel yapısında, δ formu 2 boyutlu (2D) tabakalı yapıda, λ formu ise

3 boyutlu (3D) spinel yapıda bulunur. Mangan oksitin bu kristalografik formları Şekil 6.2.'de görülmektedir [71].



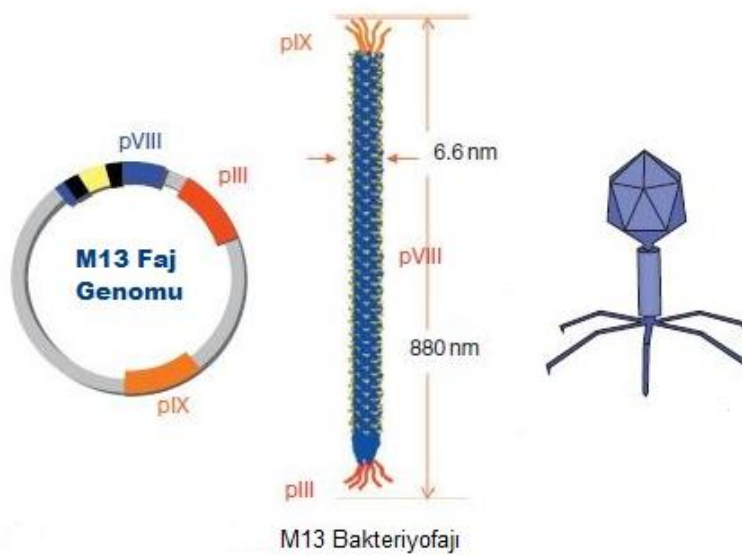
Şekil 6.2. Mangan oksitin farklı polimorf yapıları [71]

MnO₂'nin kristal yapısındaki farklılıklar; fiziksel, kimyasal ve katalitik özelliklerini değiştirmektedir. MnO₂ polimorfik formları, MnO₂ hazırlanma işlemi ile belirlenen MnO₆ oktahedreler arasındaki bağlantıya bağlıdır. Yıllar geçtikçe, yapısal formlar ve özelliklerdeki değişiklik mangan oksidi enerji depolama sistemi, biyosensör, kaplama, çevre ve nükleer bilim gibi farklı uygulamalar için uygun bir aday haline getirmiştir. Genel olarak, MnO₂'nin yük depolanması iki mekanizmaya dayanır: (a) elektrolit iyonlarının yüzeye tutunması ve (b) indirgeme / yükseltgenme üzerine elektrolit iyonlarının araya sokulması veya ayrıştırılmasıdır. Daha yüksek yüzey alanı spesifik kapasiteyi daha yüksek değerine ulaştırdığı söylenebilir. MnO₂'nin yapısı, elektrokimyasal performansını belirler. Elektrolit iyonlarının ve oksijen iyonlarının yerleştirilmesi için daha fazla boşluğa sahip bir yapı, daha yüksek şarj depolama kapasitesi ve daha sonra daha yüksek spesifik kapasite sunacaktır. MnO₂ elektrokimyasal davranışını daha iyi açıklamak için ve MnO₂'nin yük depolama mekanizmasını anlamak için bugüne kadar birçok araştırma yapılmıştır.

MnO₂ sentezlemek için birçok farklı yöntem vardır. Sentezleme yöntemine bağlı olarak parçacık boyutu, yüzey alanı, morfoloji gibi farklı özellikler sergiler. Buna ek olarak, deney parametrelerindeki değişiklik de farklı elektrokimyasal özelliklere sahip MnO₂ sentezlenmesine yol açar. MnO₂ bileşikleri için yaygın kullanılan sentezleme

yöntemleri; hidrotermal, mikrodalga, sol-jel, solvotermal ve birlikte çöktürmedir. Nano boyutta tabakalı, tel ve küresel formunda MnO_2 bileşikleri elde edilebilir. MnO_2 'nın teorik olarak elde edilen spesifik kapasitesi 1380 F g^{-1} dir ve elde edilen spesifik kapasiteler 121, 5 ve 698 F g^{-1} aralığındadır teorik olarak elde edilen değerden hala düşük bir değerde kapasite göstermektedir.

Gözenekli nanoyapıları ve yüksek katalitik aktiviteyi beraber sunan yeni bir katalizörün oluşturulması, pratik uygulamalar için Li- O_2 pillerinin dezavantajlarının üstesinden geleceğine inanılmaktadır. Gözenekli nano yapıları ve yüksek katalitik aktiviteyi beraber sunan yeni bir katalizörün oluşturulması, pratik uygulamalar için Li- O_2 pillerinin dezavantajlarının üstesinden geleceğine inanılmaktadır. Mikro ve nano ölçekte optimum yapıya sahip bir elektrot oluşturmak biyolojik olarak türetilmiş malzemelerin yardımıyla gerçekleştirilebilir. Nano yapıları bakteriyofajlar (virüsler), çevreyle veya kendileriyle etkileşime girerek doğal olarak kendini birleştirme yeteneğine sahip olduğu için nanoyapılı malzeme sentezinde umut vaat edici bir yöntemdir. Virüslerin dikkat çekici başka bir özelliği ise bir virüs proteini üzerindeki amino asit dizisinin belirli moleküllere veya iyonlara karşı afiniteye sahip olabilmesidir. M13 virüsü nano yapıları elektrotları sentezlemek için en çok araştırılan virüslerden birisidir.



Şekil 6.3. M13 bakteriyofajının gösterimi [83]

Bu amaçla M13 virüsü, MnO_2 'nin nanotel morfolojisini elde etmek için M13 virüsünün yüzeyinde MnO_2 nanokristalini çekirdeklendirmek ve büyütme için bir şablon olarak kullanılmıştır. M13 virüsü, ≈ 880 nm uzunluğunda ve ≈ 6.6 nm çapında olan ipliksi bir bakteriyofajdır (0.91 g cm^{-3} 'ün çok düşük yoğunluğu ile). Bu nanotel şekli, yüksek en boy oranı ve kolaylaştırılmış O_2 difüzyonu nedeniyle oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarını iyileştirmesinde hava katodu için çok iyi bir adaydır. M13'ün kapsid proteini, p8'in 2700 kopyasından oluşurken, bir ucunda p7 ve p9 proteinlerinin her biri beş, diğer ucunda p3 ve p6'nın her biri beş kopyadır ve bunlar gibi metaller, metal oksitler, karbon nano yapılar çeşitli malzemeler için spesifik afinite gösterirler [84]–[86]. Elektrokimyasal aktif bölgeleri daha iyi kullanmak için, deney yöntemi ile sentezlenen yapının arasındaki ilişki önemlidir.

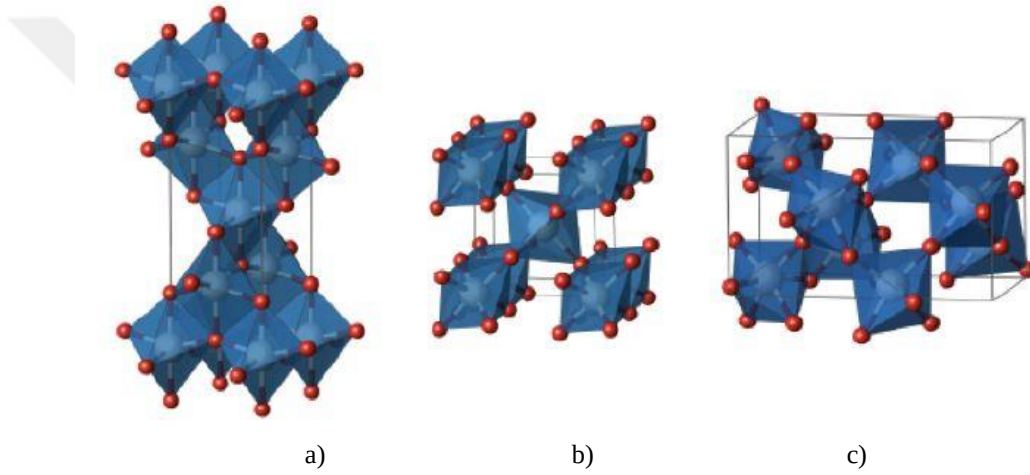
Bu tez çalışmasında basit kimyasal çöktürme yöntemi ve biyolojik olarak virüs şablonunda küresel formda nano küresel yapıda MnO_2 ve Mn_2O_3 sentezlenmiştir. Üretimi gerçekleştirilen yapıların Li- O_2 hücresinde elektrokimyasal performansını inceleyerek ve tartışacağız [70], [82], [87]–[92].

6.2. Titanyum Dioksit (TiO_2)

Titanyum dioksit (c) doğada bol bulunması yanı sıra yüksek fotokatalitik aktivitesi, toksik olmayışı, biyo uyumlu olması ve kimyasal ve termal kararlılığının yüksek olması sebebiyle endüstride bir çok kullanım alanına sahiptir. TiO_2 pek çok uygulama alanında tercih edilen metaldir. Kozmetik, fotovoltatik hücre, sensörler, lityum iyon piller, güneş pilleri ve kanser tedavisinde gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir. Lityum hava pillerinde kullanılan metal oksitler arasında TiO_2 bu özellikleri ile dikkat çekmektedir. TiO_2 fotokatalitik aktive özelliğinin keşfedilmesi malzemenin kullanım alanınıda genişletmiştir. Ultraviyole (UV) üzerindeki Fujishima'nın öncü çalışmaları sayesinde 1970'lerde TiO_2 yüzeylerinde ışık kaynaklı fotoelektrokimyasal su ayrımı, UV ışığı ile etkileşerek suyun içindeki organik kirleticileri CO_2 ve H_2O 'ya dönüştürerek zehirsiz hale getirerek bakteri oluşumunu engeller. Bu uygulamalar arasında su, etanol veya CO_2 indirgeme ve CO_2 oksidasyonu yoluyla güneş yakıtı üretimi (örn. Hidrojen ve metanol), organik kirleticilerin çevreden uzaklaştırılması ve

boya ile sentezlenmiş güneş pillerinde kullanımı yer alır. Bu uygulamalardaki TiO_2 bazlı malzemelerin performansı, malzemenin optik, elektronik, yapısal ve yüzey özellikleri gibi birçok özelliğe bağlıdır.

TiO_2 amorf ve üç farklı kristal yapıda bulunabilir; Anataz, Rutile ve Brookite . Literatürde anataz, rutil ve amorf yapıları ayrıntılı şekilde incelenmiştir. Anataz, rutil ve brookite yapıları TiO_6 oktahedral yapının zincir düzeni ile ilgilidir. Anataz ve rutil tetragonal yapıda iken brookit ortorombik yapıya sahiptir. Şekil 6.4.'te TiO_2 'nın üç polimorfik yapının birim hücrelerini ve hücrelerin bağlanma şekilleri gösterilmektedir.



TiO_2 'nın termodinamik olarak en karalı fazı rutildir. Diğer kristal fazlarında kafes enerjileri birbirine yakındır. Anataz ve Brookite fazları 600 derece üzerindeki sıcaklıklarda Rutile fazına dönüşmektedir. Brookite ise asidik işlemlerde bir yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Genel olarak Anataz fazı üç polimorf arasındaki en aktif yapıdır. TiO_2 fazı Anataz yapısında en yüksek lityum depolama kapasitesine ve iyon difüzyon hızına sahiptir. TiO_2 üretimi sol-jel, hidrotermal, solvotermal, mikrodalga, birlikte çöktürme ve kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretimi gerçekleştirilebilir.

Bu tez çalışmasında sol-jel yöntemi ile nano küresel yapıda TiO_2 'nın iki polimorfu olan Anataz ve Rutilin Li-O₂ pilleri için elektrokimyasal performansı incelenmiş ve geliştirilmesi için öneriler sunulmuştur [94], [95].

BÖLÜM 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Giriş

Lityum hava pillerinde kullanılan elektrotlar lityum hava pilinin performansını büyük ölçüde etkiler. Lityum hava pil sistemlerinde oksijen pil hücresinde depolanmaz havadaki serbest oksijen kullanılır. Ortamdaki oksijenin hava elektrotunun içindeki katalitik bir yüzey tarafından azaltılması pil için oldukça önemlidir. Bu sebeple pil içerisinde kullanılan katalizör elektrotlarda oldukça önemlidir. Pil reaksiyonu olan ORR reaksiyonu sırasında katot yüzeyinde biriken deşarj ürünlerinin hava katodunun gözeneklerinde birikmesi ve biriken oksit ürünlerinin katot gözeneklerini tıkaması sebebiyle hava katodu içerisine oksijen ve lityum iyonlarının taşınımı engellenmiş olur. Diğer taraftan reaksiyon yüzeyi üzerinde lityum oksit ve peroksit yapıları birikerek elektron iletimini önleyip ORR oluşumunu engellemesi lityum hava pillerinin kararlılığını kısıtlayan faktörlerden biridir. Lityum oksit yapılarının yalıtkan olmaları sebebiyle katot yüzeyinin direncini arttırıyor ve pil potansiyelinde düşüş meydana geliyor. Bununla birlikte pil şarj reaksiyonu sırasında yüksek OER gerilimi ve yüksek şarj direnci göstererek bölgesel akım yoğunluğuna sebep olur. Lityum hava pillerindeki katot tarafında gerçekleşen bu problemler uygulanabilirliğini kötü etkilemektedir. Bu gibi zorluklar Li-O₂ pillerin kapasitesini sınırlasa da, yeni tasarım ve elektrot malzemelerinin uygun seçimi pilin performansını artırabilir. Yapısal işlevselliği arttırmak için, basit kimyasal yöntemlerin yanı sıra mikroorganizmalar da dahil olmak üzere doğadaki organizmaları kullanımı nanomalzemeleri sentezlemek için basit ve tekdüze bir yöntemle özgün nano yapıların sentezlenmesini sağlamaktadır. Elektrokimyasal enerji depolama cihazlarında, nanoyapılı malzemeler, sağladıkları geniş yüzey alanlarıyla Li iyonlarının difüzyon uzunluğunu kısaltarak Li pilleri geliştirir. Bu nedenle biyomoleküllerin nano ölçekli boyutları

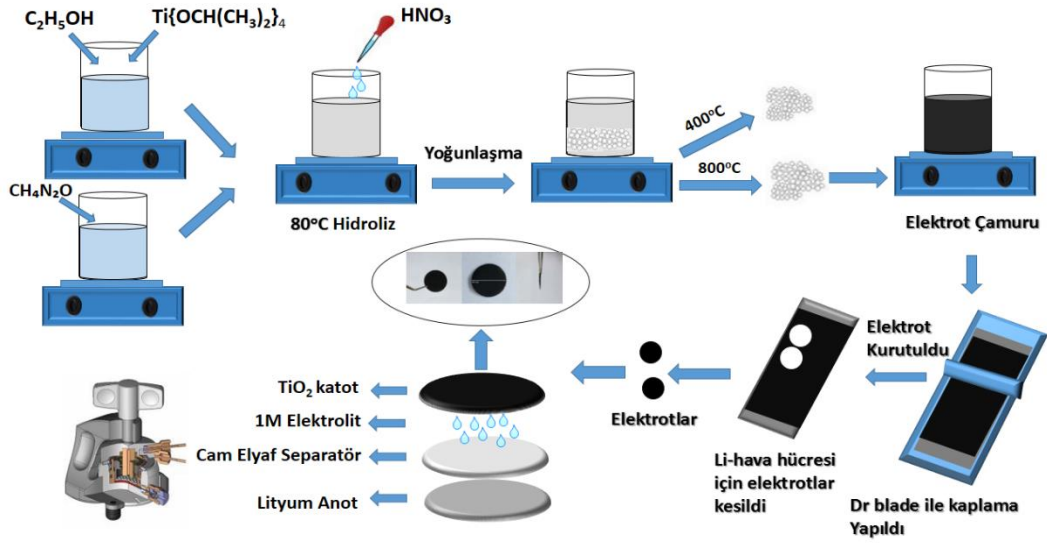
nanomalzemelerin sentezinde yoğun bir şekilde kullanılmasını sağlamaktadır [96]–[98].

Bu tez çalışmasında katot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonları katalize edecek farklı üretim yöntemiyle sentezlenen oksitli yapılarının morfoloji ile oynayarak yüksek akım değerlerinde çekirdeklenmeyi lityum piller için avantaja çevrilmesi hedeflenmiştir ve bu yapıların lityum hava pilleri için etkinliği incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında TiO_2 ve MnO_2 için farklı üretim yöntemi kullanılmıştır. Üretim yöntemlerinden ilki geleneksel kimyasal indirgeme yöntemi, ikincisi biyolojik yöntemle sentezlemedir. Nanoteknoloji alanında son gelişmeler esas olarak nano malzemelerin sentezi için sürdürebilir ve çevre dostu üretimlere odaklanmaktadır. Nano malzemelerin sentezlenmesinde biyolojik yöntem tercih edilmesi sürdürülebilirlik, tasarım alternatifi sağlaması, enerji verimliliği sağlaması, ekonomik, temiz ve toksik olmaması gibi pek çok fayda sağlamaktadır.

7.2. Sol-jel Metodu ile TiO_2 Sentezlenmesi

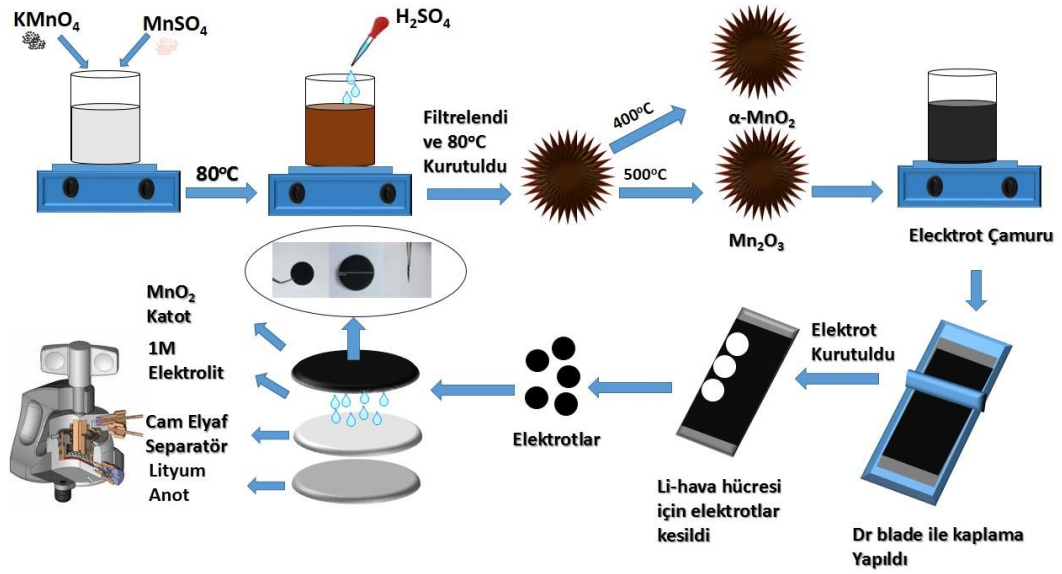
40 ml Etanol ve 3ml Titanyum tetraizopropoksit bir beherde 200 ml saf su ve 5gr üre ile 5dk süreyle karıştırılmıştır. Üre hidroliz reaksiyonunu kontrol etmek amacıyla reaksiyon ortamını oluştururken, Titanyum alkoksitin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları aşırı ekzotermik olup; su varlığında veya havadaki nem ile beyaz çökelti oluşturur. Ürenin hidrolizi ile ortaya çıkan amonyak $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyonun pH'ını kontrol etmektedir. Titanyum izopropoksit solüsyonu çözeltiye damla damla eklenerek elde edilen süspansiyon 30dk süreyle karıştırılmıştır. pH nitrik asit yardımıyla 2 olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen süspansiyon $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki su banyosunda 1 saat boyunca bekletilmiştir (yoğunlaşma adımı) devamında süzülen ürün $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutulan numunelerde kristaliniteyi arttırmak amacıyla farklı sıcaklıklarda (400°C , 800°C) kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.1. TiO₂ sol-jel meetodu ile üretim şeması

7.3. MnO₂ Nano Kürelerinin Kimyasal Yöntem ile Sentezlenmesi

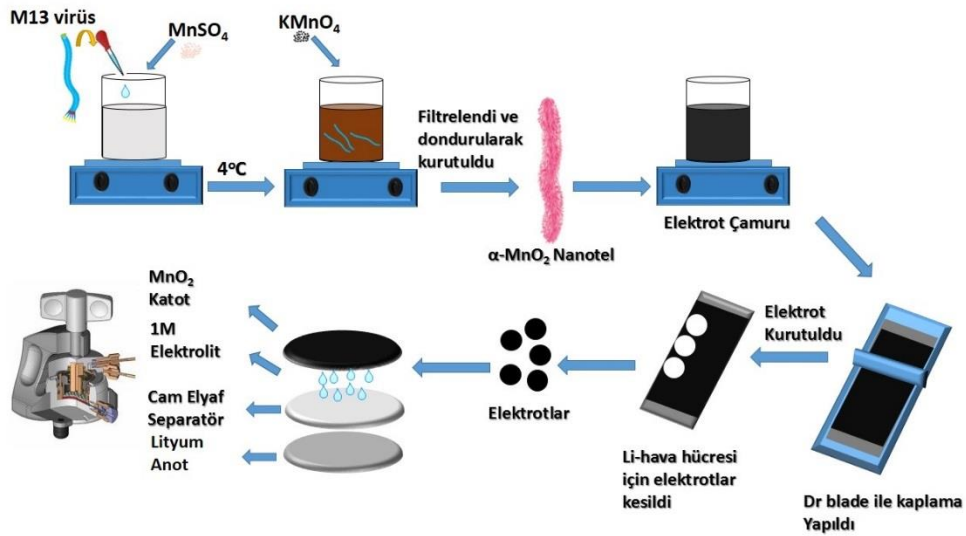
Potasyum permanganat ve mangan sülfatın redoks reaksiyonu ile α -MnO₂ sentezlenmiştir. Potasyum permanganat MnO₂ sentezi için Mn kaynağıdır. 0,003 mol potasyum permanganat ve 0,007 mol mangan sülfat 80°C sıcaklıkta 20 ml distile su içerisinde çözündürülür. Çözeltiye 1 mol olacak şekilde damla damla sülfürik asit (H₂SO₄) eklenir. Bu sayede çözelti pH'ı 1'e çekilerek morfolojik olarak nano küresel MnO₂ oluşumu sağlanmaktadır. Çözelti 4 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır. 4 saatin sonunda çözelti oda sıcaklığına geldiğinde oluşan kahverengi ürün 8000 devir/dk hızda santrifüj yapılarak çöktürme işlemi yapılır. Çökelti filtrelenecek yıkanır. Bir gece boyunca 80°C'de kurutulur. Kurutulan numunelerde kristaliniteyi arttırmak amacıyla farklı sıcaklıklarda (400°C, 600°C) kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen MnO₂ ile farklı polimorf elde edilir. Şekli 7.1'de MnO₂'nin üretim şeması gösterilmiştir.



Şekil 7.2. MnO₂ kimyasal yöntemle üretim şeması

7.4. MnO₂ Nanotel Biyolojik Yöntem ile Sentezlenmesi

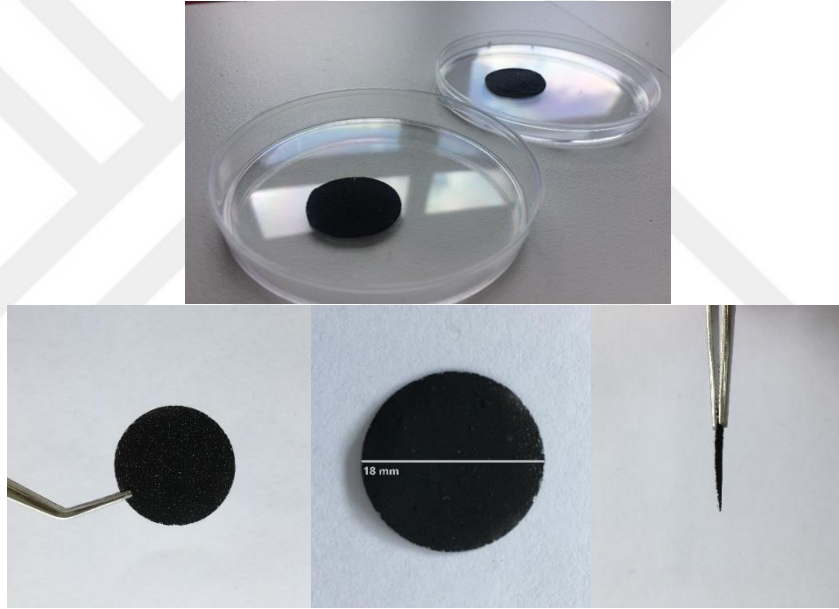
60 mL distile suda manganer sülfat monohidrat (MnSO₄.H₂O; 5ml 50mM) ilave edildi. Bu çözeltiye M13 virüsleri (1.3×10^{13}) ilave edilir ve gece boyunca 4°C'de karıştırılır. Gece boyunca karıştırıldıktan sonra potasyum permanganat (KMnO₄; 5 ml 20 mM) çözeltisi ilave edilir ve gece boyunca 4 °C'de karıştırılır. Nihai ürünler, santrifüj yoluyla distile su ile yıkanır ve liyofilizasyondan sonra elde edilir.



Şekil 7.3. MnO₂ biyolojik yöntemle üretim şeması

7.5. Elektrotun Hazırlanması

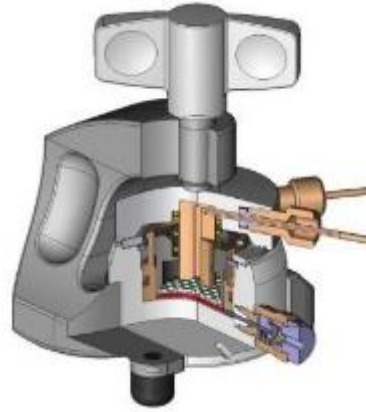
Redoks tepkimesi sonucu ve biyolojik yöntemle sentezlenerek elde edilen α -MnO₂, Mn₂O₃ elektrot olarak kullanılacaktır. Elektrotu hazırlamak için ağırlıkça %70 oranında aktif malzeme (α -MnO₂, Mn₂O₃), %10 oranında bağlayıcı (CMC), %20 oranında karbon siyahı kullanılarak bir karışım hazırlanır ve hazırlanan bu karışım hava geçirgen nikel köpük üzerine sıyırma bıçağı (Dr. Blade) ile sıvanır. Sıvanmış olan ürün 24 saat vakum etüvde kurutulur. Nihai halini alan katot malzemesi kullanılacak pil hücresine uygun olacak biçimde 18 mm çapta kesilerek Şekil 7.4.'deki son hale getirilerek üretim tamamlanır.



Şekil 7.4. Üretilen elektrotların resmi

7.6. Pil hücresinin Hazırlanması

Pil performansının belirlenmesi için kullanılacak olan pil hücresi (EL-Cell GmbH) Şekil 7.5.'de gösterilmektedir.



Şekil 7.5. Li-O₂ EL-Cell GmbH pil test hücresi

Elektrokimyasal testler El-Cell marka ECC-Air model pil hücresinde gerçekleştirilmiştir. Pil hücreleri inert argon gazı ile doldurulmuş eldivenli dolap (glovebox) içerisinde birleştirilmiştir. Negatif elektrot (anot) olarak 18 mm çapında lityum folyo, pozitif elektrot (katot) olarak oksijen geçirgenliği sağlayabilen 18 mm nikel köpük üzerine kaplanmış metal oksit elektrotlarımız kullanılmıştır. Elektrolit olarak ise 1 M LiClO₄ tuzunun TEGDME çözücüsü içerisinde argon atmosferinde ve oda sıcaklığında karıştırılmasıyla oluşturulan çözelti kullanılmıştır. Negatif ve pozitif elektrotların temasını ve böylece kısa devreyi önleyen, iyonik iletkenliğe izin veren cam elyaf, ayırıcı (separatör) olarak kullanılmıştır. Elektrotların şarj-deşarj karakteristiklerini anlayabilmek için tüm testler oda sıcaklığında 40 (mA.g⁻¹) sabit bir akım yoğunluğunda 2-4.3 V arasında elektrokimyasal olarak teste tabi tutulmuştur. Katotların elektrokimyasal reaksiyonlarını incelemek için çevrimsel voltametri (CV) testleri 0, 2 mV/s'lik sabit bir tarama hızında ve 2-4.3V arasında uygulanmıştır.

7.7. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik (TG) Analizler

Termal analiz yöntemleri, sıcaklık değişimine bağlı olarak numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki bazı değişikliklerin zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü ve yorumlandığı yöntemlerdir. Sıcaklığa bağlı olarak değişkenin (enerji, kütle, boyut) ne olduğuna bakılmaksızın ölçüm yapılır.

Termogravimetrik analiz bir malzemenin farklı şartlar altında kütlesini koruyabilme kabiliyetini incelemek için kullanılan bir yöntemdir. Termogravimetri analizinin esası kontrollü atmosfer altında programlı olarak sıcaklığın artırıldığı ortamda sıcaklığa bağlı olarak malzemede meydana gelen reaksiyonların kütleli değişimlerini özel bir terazide sürekli olarak tartılması yardımıyla incelenmesidir. Değişen sıcaklığa veya zamana karşı, kütleli değişimin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğrilere termal bozunma veya termogram eğrisi denir. Bu yöntemde ısı işlem sonucunda malzemede kütleli değişim olması beklenir.

Termogravimetri cihazı analitik bir terazi, fırın, inert gaz temin etme sistemi, cihaz kontrolü, veri kaydı ve değerlendirmesi için bir sistem parçalarından oluşmuştur.

Diferansiyel termal analiz, hal değişimi veya kimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan enerji değişimlerinde yaygın olarak kullanılan bir termal analiz yöntemidir. Diferansiyel termal yöntemi numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı ve uygulanan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmesine dayanır. DTA’da kullanılan referans malzeme termal kararlılığa sahip olmalı ve uygulanacak sıcaklıklar arasında bozunmamalı ve faz dönüşümüne uğramamalıdır. Bunun için genellikle referans maddesi olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanılır. Numune ve referans malzeme birlikte ısıtılır ve sıcaklık lineer bir şekilde artırılır. Isıtma sırasında numunede meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ve hal değişimi olması halinde sıcaklık değişir ve numune ve referans malzeme arasında bir sıcaklık farkı oluşur. Bu sıcaklık farkına ΔT denir.

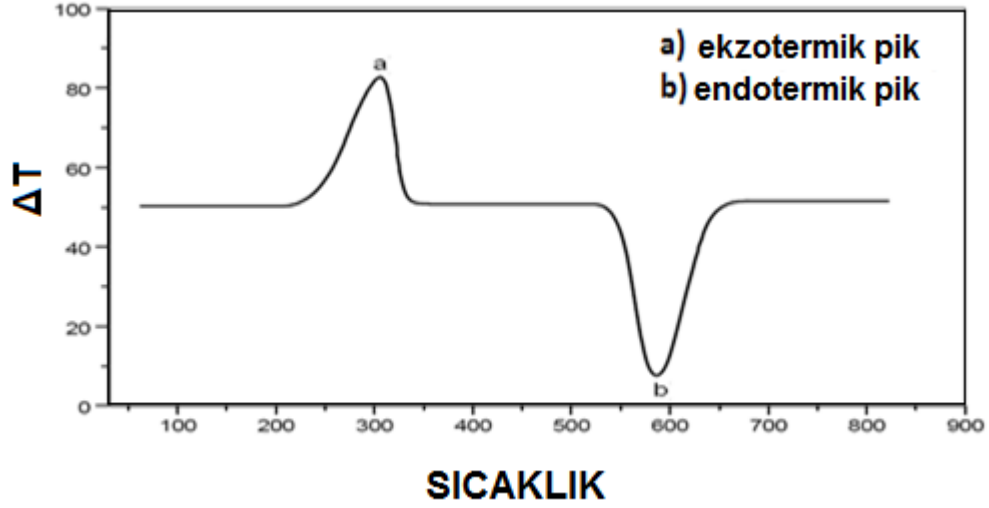
$$\Delta T: T_r - T_n$$

T_r : Referans malzeme sıcaklığı

T_n : Numune sıcaklığı

Numunenin sıcaklığı referans malzemenin sıcaklığında çıkarılır ve bu fark artan sıcaklığa karşı grafiğe çevrilir. Numunenin sıcaklığı referans malzemenin sıcaklığından düşük olduğunda malzemede endotermik değişim gerçekleşmiştir. Ekzotermik değişimde ise numunenin sıcaklığı referans malzemenin sıcaklığından

daha yüksektir. Şekil 7.5.'de DTA grafiğinde gözlemlenebilecek endotermik ve ekzotermik piklerin yönleri gösterilmiştir.



Şekil 7.6. DTA cihazıyla elde edilen tipik bir DTA eğrisi

Katot elektrotlar için termal analiz NETZSCH marka STA 449 F1 model cihazla yapılmış ve cihaz şekil 7.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 7.7. NETZSCH marka STA 449 F1 model termal analiz cihazı

Katot elektrotların termal karalılığını anlamak ve dönüşümlerini incelemek amacıyla termal analiz testleri yapılmıştır. Katot elektrotu içerisinde mevcut olan tozların ve bağlayıcıların termal davranışları incelenmiştir. Testler oda sıcaklığından başlatılarak 10 °C/dak ısıtma hızında, hava ortamında gerçekleştirilmiştir.

7.8. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Yüzey Alanı Analizi

Katı malzemelerin yüzey alanını ölçmek için kullanılan en yaygın metottur. Bu metot katı yüzeyine bir gazın absorplanması esasına dayanmaktadır. Genellikle dengede (1 atm ve 0 °C) ve kaynama noktasında (-196 °C) yüzeye absorplanacak olan azot (N₂) miktarı 1 atm basınçtan başlayarak farklı düşük azot basınçlarında ölçülür. Bu metoda Brunauer Emmet Teller (BET) olarak bilinmektedir. Katı kütleler içine hapsedilen gaz hacmi ele alınarak gözenek hacmi hesabı yapılır. Dengede adsorplanan azot miktarları cm³ cinsine çevrilir ve mm cinsinden basınç değerlerine karşılık gelen grafikleri çizilir. Elde edilen grafiğe adsorpsiyon izotermi adı verilir.

Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) Yöntemi ise gözenek boyut dağılımı bilgilerini elde etmek amacıyla desorpsiyon izoterm verileri uygulanmaktadır. Bu yöntem sayesinde gözenek boyut dağılımı bilgisi elde edilir.

7.9. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) Analizleri

Nano metre boyutunda malzemelerin üretilmesi ve geliştirmesinde malzemenin yapısı ve boyutunu inceleyerek en hızlı sonuç veren alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) yaygın olarak malzeme karakterizasyonunda kullanılır.

Üretimini yapılan tozların, üretilen tozlarla hazırlanan katot elektrotların çevrim öncesi ve çevrim sonrası morfolojileri, tane boyutu incelenmiştir. Özellikle pil testine bağlı olarak katot yüzeyinde biriken deşarj ürünlerinin dağılımı, katot yüzeyi topografyası, katot yüzeyinde oluşan mikro çatlaklar incelenmiş ve morfolojik değişimler belirlenmeye çalışılmıştır.

Bunun yanı sıra EDS tekniği ile çevrim sonrası katot yüzeyinde biriken deşarj ürünlerinin elementel analizi yapılarak çevrime bağlı olarak oluşan yapıların (Li_2O , Li_2O_2 v.s.) varlığı belirlenmiştir.

Çevrim sonrası yüzey incelemesinde deşarj ürünleri veya farklı parazit ürünler birikmiş olan katot yüzeyi çevrim öncesi katot yüzeyiyle karşılaştırılarak bu yöntemle analizi sağlanmıştır. Bu çalışmada üretilen tozların, katot elektrotların çevrim öncesi ve sonrası morfolojileri, partikül boyutları FEI Marka Quanta FEG 450 modelindeki Alan Emisyonlu Taramalı Elektron mikroskobu (FE-SEM) ile incelenmiştir.

7.10. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizleri

XRD malzemelerin kristal yapısını ve faz tanımlamasını sağlayan analizdir. Her bir kristalin malzeme kendine özgü difraksiyon paterni ortaya çıkarır. XRD üretilen tozların, fazlarını tanımlamada ve ortalama kristalin tane boyutunu belirlemede kullanılan önemli bir karakterizasyon yöntemidir. Deşarj sonrası katot yüzeyinde biriken ve kompleks hale gelen yapılar olmasına rağmen bu kompleks yapıları belirlemede başvurulacak bir analiz yöntemidir.

Malzemelerden elde edilen X-ışınları paternleri kullanılarak yapılacak en önemli analizlerden biride ortalama tane boyutu hesaplamasıdır. Ortalama tane boyutunun (D) hesaplanmasında en genel olarak kullanılan Debye-Scherrer denklemidir.

$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta}$$

D; nanopartiküllerin çapını, K; sabit şekil faktörünü (0.9), λ ; Cu-K α dalga boyunu (0.154nm); B ise pik'in yarı yükseklikteki tam genişliğini (FWHM) göstermektedir. θ ise Bragg difraksiyon açısını ifade etmektedir.



Şekil 7.8. Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi

Oluşan fazların özelliklerini ve katot yapısında meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla Şekil 7.8.'de gösterilen Rigaku (D/MAX/200) X-ışını difraksiyonu (XRD) cihazı kullanılmıştır. $\text{CuK}\alpha$ radyasyonunda ışın demet açısı $2^\circ/\text{dk}$ olacak şekilde $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ açıları arasında tarama yapılmıştır.

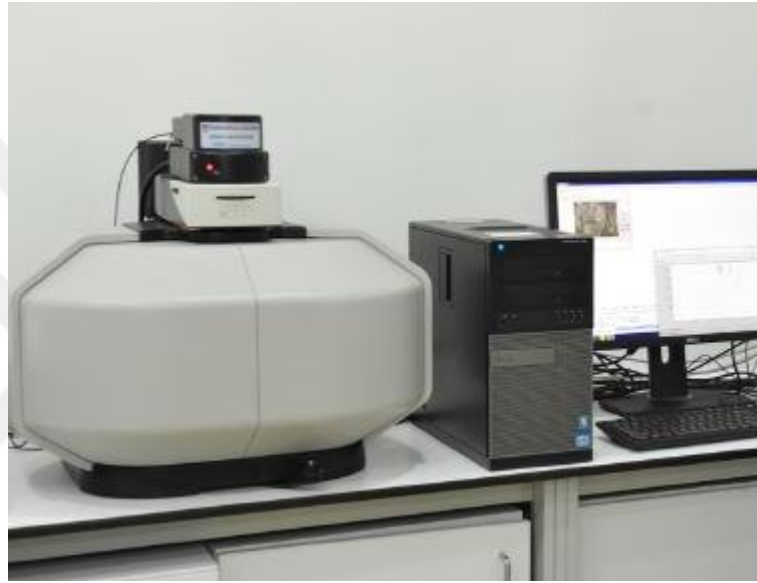
7.11. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisinin temeli Raman saçılması dayanmaktadır. Raman saçılması moleküllerin kimyasal bağları hakkında bize bilgi vermektedir. Bir molekülün titreşimsel spekturumu o molekülün parmak izi olarak adlandırılabilir. Raman spektroskopisi ışın kaynağıyla taşınan ve molekül üzerinden saçılan ışının yaptığı elastik olmayan saçılmaları inceleyen spektroskopik bir metottur. Işık kaynağı olarak en çok lazer kaynağı tercih edilir. Işının saçılma esnasında ışığın büyük kısmının sahip olduğu enerji maddeyle etkileşime giren ışıqla aynı enerjiye sahip olduğundan bu saçılmaya Rayleigh saçılması denir. Işının çok az bir kısmı ise elastik olmayan saçılma yapmaktadır bu saçılmaya da Raman saçılması denir.

Gelen ışın ile saçılan ışın arasında dalga boyundaki farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Raman spektroskopisi yöntemi ile katı, sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Sıvı ve katı numuneler az miktarda bile kolayca analiz edilebilir. Numunenin

hazırlanması oldukça kolaydır. Lazer kaynağı numunenin küçük bir alanına kolayca odaklanabilir.

Sentezlediğimiz tozların ve hazırladığımız elektrotların raman ölçümleri alınmıştır. Ölçüm için Kaiser RAMANRXN1 cihazı kullanılmıştır. Cihaz Şekil 7.9.'da gösterilmektedir. Sonuçlar literatürdeki Raman kayması değerleri ile karşılaştırarak yorum yapılmıştır.



Şekil 7.9. Kaiser RAMANRXN1 marka raman spektroskopi cihazı

7.12. Çevrimsel Voltametri (CV) Analizleri

CV yöntemi elektrot üzerindeki elektro aktif maddelerin karakterizasyonu için kullanılan en yaygın yöntemdir. CV yöntemi kullanılarak pildeki elektrokimyasal reaksiyonları gözlemleyebiliriz. Bu yöntemle tersinir reaksiyonların potansiyeli belirlenebilir ve reaksiyonlar hakkında bilgi sahibi olabiliriz.

Elektrota uygulanan potansiyele karşı elektrotun akım cevabı ölçülür. Hücrede oluşan akımın potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrisine CV denir. İleri doğru taramada elektrotta meydana gelecek olan indirgenme reaksiyonu katodik pik olarak tanımlanır. Geriye doğru taramada, ileri doğru taramada oluşan indirgenme reaksiyonunun tekrar yükseltgenmesiyle anodik

pik elde edilir. Tersinir reaksiyonlar için katodik pik ve anodik pik akımlarının büyüklükleri birbirine eşittir. Tersinirlik için bu parametreler önemlidir.

Elektrokimyasal çalışmalarda elektrot reaksiyonlarının incelenmesinde faydalıdır. Elde edilen CV eğrisi incelenerek oluşan reaksiyonlar ve reaksiyon mekanizmaları tahmin elde edilebilir. Ayrıca kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların her biri farklı reaksiyon hızlarına ve tersinirliğe sahiptir. CV analizi sonucu elde edilen grafikte elektrot yüzeyinde meydana gelen lityum elementinin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının ve lityumun oksijenle reaksiyonuyla meydana gelen çözünmez yan ürünlerin hangi voltaj aralığında oluştuğunu elde edebiliriz.



Şekil 7.10. Gamry Reference 3000

Çevrimsel voltametri analizi için Şekil 7.10.'da gösterilen Gamry Reference 3000 cihazı kullanılmıştır ve 2.0-4.3 V aralıklarında, 0.5 mV/sn tarama hızlarında testler gerçekleştirilmiştir.

7.13. Galvanostatik Şarj/Deşarj Testleri

Bölüm 7.7' de anlatıldığı gibi hazırlanan lityum hava pil hücresi ilk olarak açık devre voltajı değerlerinden başlayarak deşarj edilir. Pil deşarj edildikten sonra sabit bir akım değerinde belirli voltaj penceresi aralığında şarj ve deşarj işlemleri yapılır. Bu voltaj aralığı pil hücresinin verdiği reaksiyon ve kullanılan elektrotun elektrokimyasal özelliğine göre belirlenir.

Bu çalışmada şarjdeşarj analizleri yapılan elektrotların hepsinin voltaj aralıkları 2.5-4.3 V olup, akım yoğunluğu 0.1 Ag^{-1} değerinde sabitlenmiştir ve hücre yüksek saflıkta (%99.99) oksijen gazıyla 10 ml/dak akış hızıyla beslenmiştir. Testler oda sıcaklığında ve 800 mAh şarjdeşarj kapasitesiyle sınırlandırılmış hücreler 50 çevrim yaparak incelenmiştir. Aynı zamanda bu testler sonucu voltaj-zaman, voltaj-kapasite, kapasite-çevrim sayısı gibi verilerin grafikleri elde edilmektedir.

7.14. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Testleri

EIS yöntemi ile elektrokimyasal bir sisteme ait cevabın küçük sinyal etkileri ile incelenmesi mümkün olduğu etkili bir tekniktir. EIS analitik bir yöntem olarak elektrokimyasal piller için yaygın olarak kullanılır. EIS testleri farklı frekanslarda düşük genlikteki alternatif akım (ac) dalgalı komut sinyalinin uygulanması ile gerçekleştirilmektedir. EIS yöntemi elektrokimyasal olayları farklı frekanslarda elde edilen empedansın sanal kısmının negatifinin ($-Z'$) gerçek kısmının (Z') fonksiyonu şeklindeki Nyquist gösterimi ile karakterize edebilmektedir. Pillerin Nyquist çiziminde genellikle yüksek-orta frekans (kHz-Hz) bölgesinde elektrolit veya elektrotlardan iyonların ayrılması (elektrokimyasal reaksiyonlar ve kinetik), düşük frekans (Hz-mHz) bölgesinde ise iyonların difüzyonu ve kütle aktarım etkileri tanımlanabilmektedir.

BÖLÜM 8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8.1. TiO₂'nın Fiziksel Karakterizasyonu

Üretilen TiO₂ lerin faz analizlerinin karakterizasyonu XRD ile belirlenmiştir. Faz analizlerinin yanı sıra ortalama kristalin tane boyutunun belirlenmesinde de aynı analiz tekniği kullanılmıştır. XRD analizlerimiz CuK_α radyasyonunda 10-80° aralığında 2°/dk tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir.

Sol-jel yöntemi ile üretilen TiO₂ nanopartiküllere ait farklı kalsinasyon sıcaklıklarında elde edilen XRD analiz sonucu Şekil 8.1.'de verilmiştir. 400°C kalsine edilen TiO₂ nanopartiküllerinden elde edilen pikler (PDF 73-1764) kartıyla uyumlu olarak tetragonal kristal yapıdaki Anataz TiO₂ ile uyumlu çıkmaktadır. 800°C kalsine edilen TiO₂ nano partiküllerinden elde edilen pikler (PDF 75-1753) kart numarası ile uyumlu tetragonal kristal yapıdaki Rutil TiO₂ ile uyumlu çıkmaktadır. Katotta yüksek kristaliniteye sahip TiO₂ nanopartiküller tercih edilmektedir. Bu amaçla üretilen nanopartiküllerin ortalama tane boyutu aşağıda belirtilen Debye-Scherer formülü ile hesaplanmıştır.

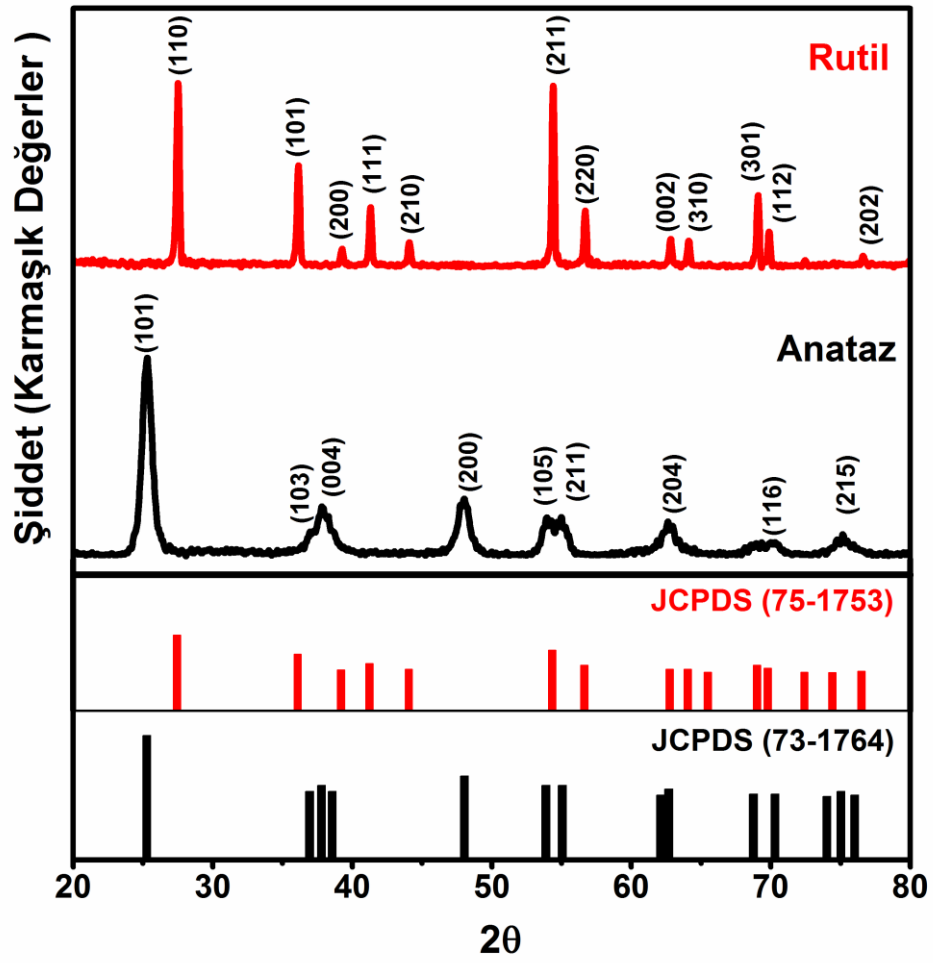
$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta}$$

D; nanopartiküllerin çapını

K; sabit şekil faktörünü (0.9)

λ; Cu-Kα dalga boyunu (0.154nm)

B; pik'in yarı yükseklikteki tam genişliğini (FWHM) göstermektedir.

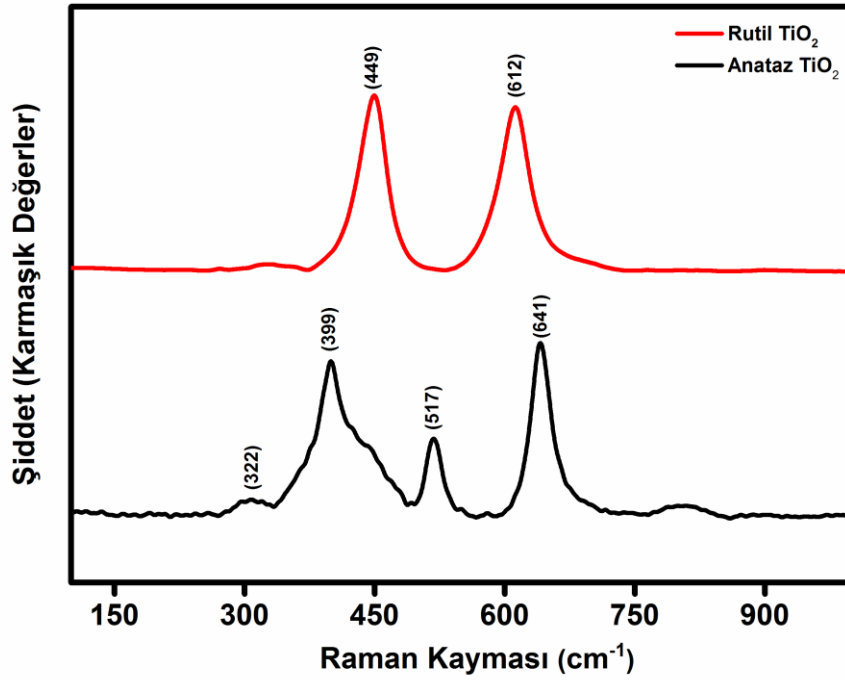


Şekil 8.1. Anataz ve Rutil TiO₂ fazına ait XRD analizi

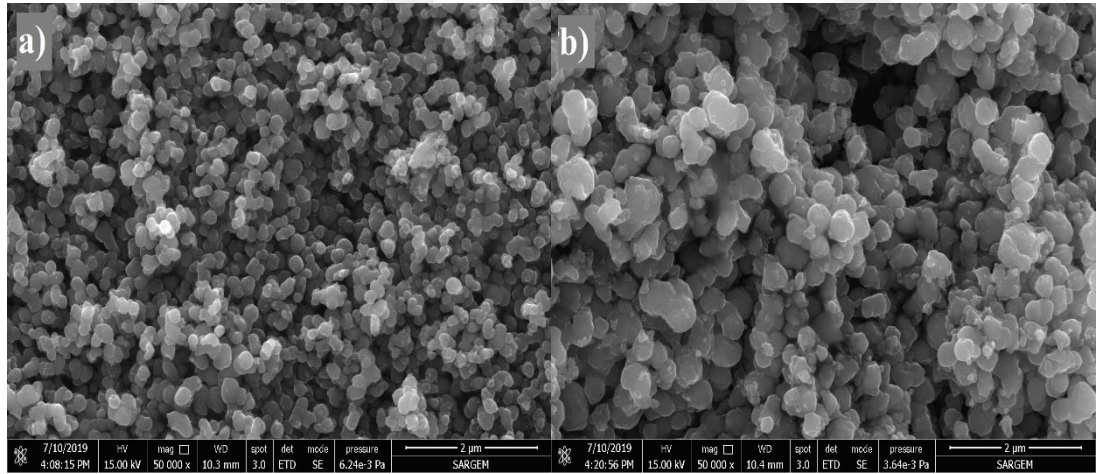
Tablo 8.1. Anataz ve Rutil TiO₂ fazına ait XRD analizi değerlendirme tablosu

Numune	2θ (derece)	d-aralığı (nm)	FWHM	Ortalama kristalin boyutu (nm)
Anataz TiO ₂	25.38	0.35	0.684	20.6
Rutil TiO ₂	26.42	0.16	0.205	57.46

Kimyasal yöntem ile üretilen farklı kalsinasyon sıcaklıklarına ait TiO₂ nanopartiküllerinin Raman analiz sonucu verilmiştir. 400°C kalsine edilmiş TiO₂ ye ait 399 (B_{1g}), 517 (A_{1g}), 641 cm⁻¹ (E_g) yer alan Raman modları Anataz fazına işaret etmektedir. 800°C kalsine edilen TiO₂ ye ait 449 (E_g), 610 cm⁻¹ (A_{1g}) ait Raman modları Rutil fazına işaret etmektedir. Farklı Raman piklerinin gözlenmemesi üretilen Anataz ve Rutil fazlarının saf olarak (empüritesiz) sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 8.2. Anataz ve Rutil TiO₂ fazına ait Raman Analizi

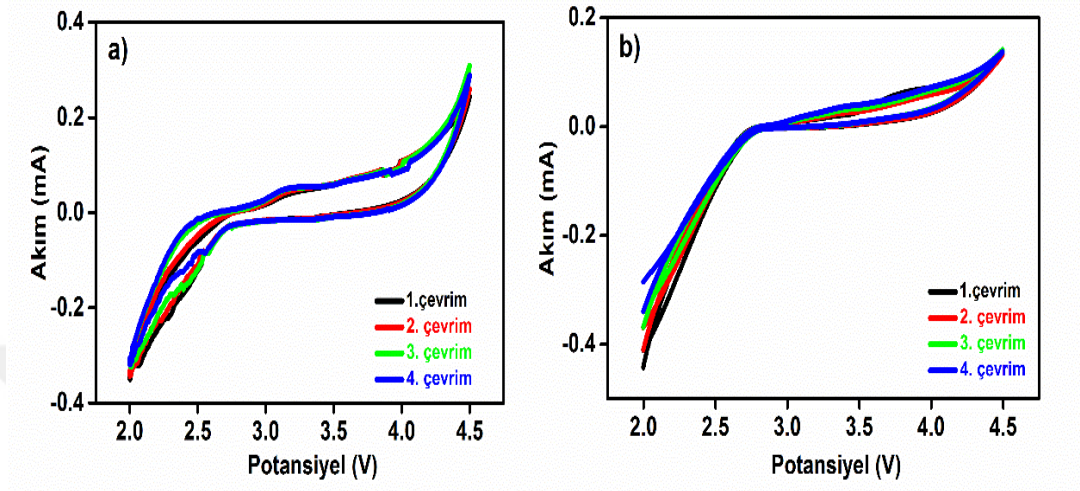


Şekil 8.3. TiO₂tozuna ait FESEM görüntüsü a)Anataz b)Rutil

8.2. TiO₂'nın Elektrokimyasal Test Sonuçları

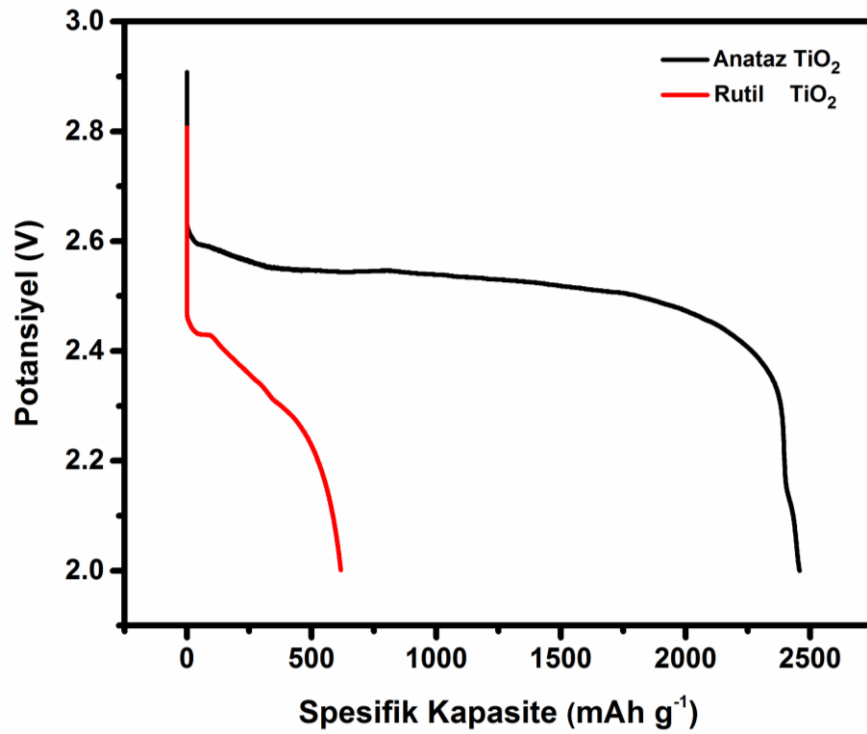
Anataz/Rutil TiO₂ ler kullanılarak üretilen katotlara ait çevrimsel voltametri analizi sonuçları Şekil 8.4.'te verilmiştir. Uygulanan çevrimsel voltametri tekniği ile lityumun oksijen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının hangi voltaj değerlerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. 2.6V seviyelerinde açığa çıkan katodik indirgeme piki

süper oksit (Li_2O_2) oluşumunu göstermektedir. Katot üzerinde O_2 redüksiyonu yaklaşık olarak 2.5-2.7V değerler aralığında görülebilir. 3-3.2V aralığında görülen katodik pikler reaksiyonun geri dönüşümlü bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



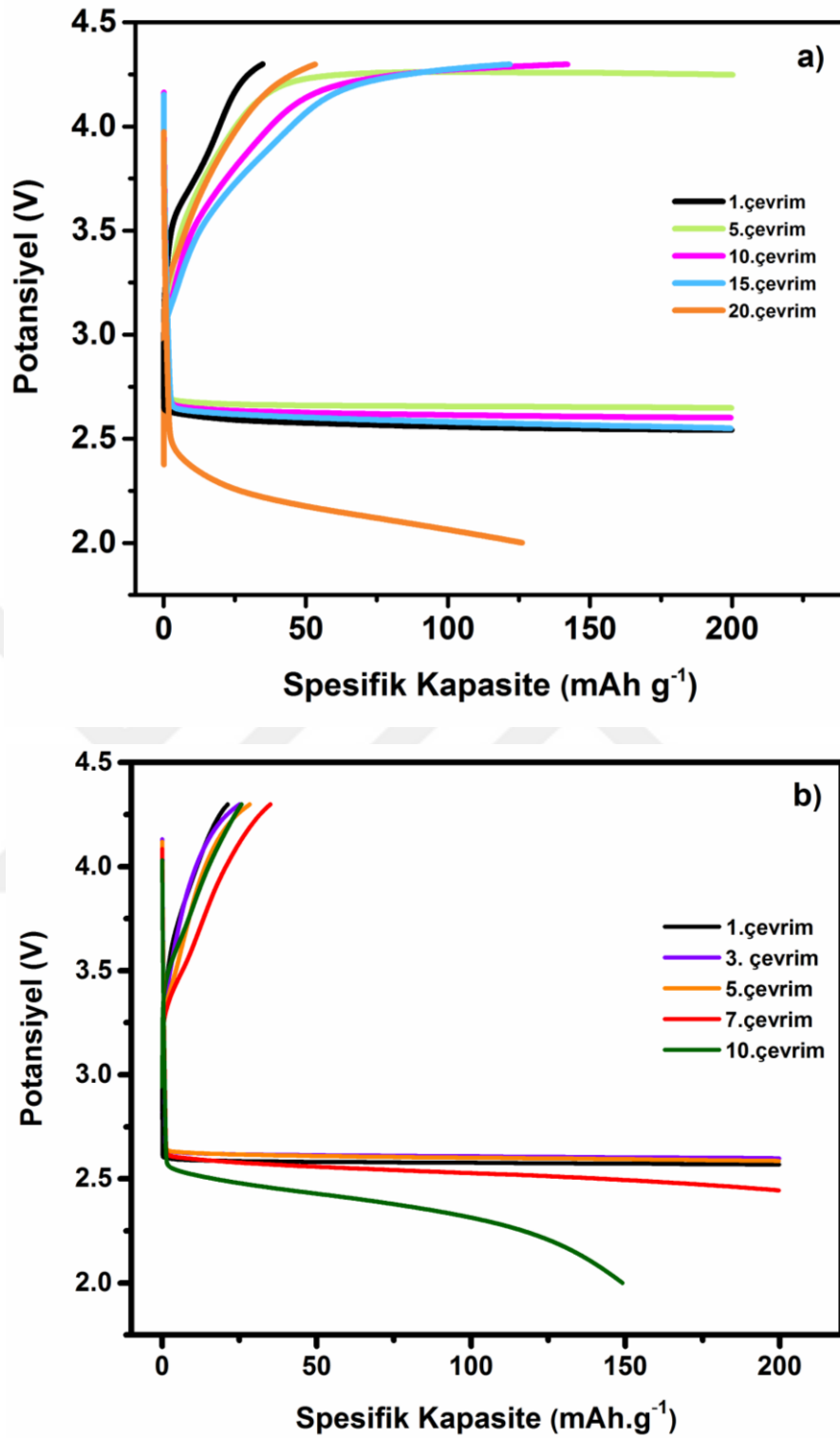
Şekil 8.4. a) TiO_2 Anataz b) TiO_2 Rutil elektrotuna ait CV eğrisi

Üretilen Anataz/Rutil TiO_2 ler kullanılarak üretilen lityum-hava pil hücresinin ilk çevrim şarj ve deşarj performansı Şekil 2.7.'de görülmektedir. Anataz TiO_2 ilk çevrimde 2500 mAh g^{-1} spesifik kapasite değerine ulaşırken Rutil TiO_2 'nin 600 mAh g^{-1} spesifik kapasite değerine ulaştığı görülmektedir. Rutil fazının birinci çevrim deşarjı göz önüne aldığımızda Anataz fazına göre daha düşük deşarj kapasitesine sahiptir.



Şekil 8.5. Anataz ve Rutil TiO₂ galvanostatik tam deşarj eğrisi

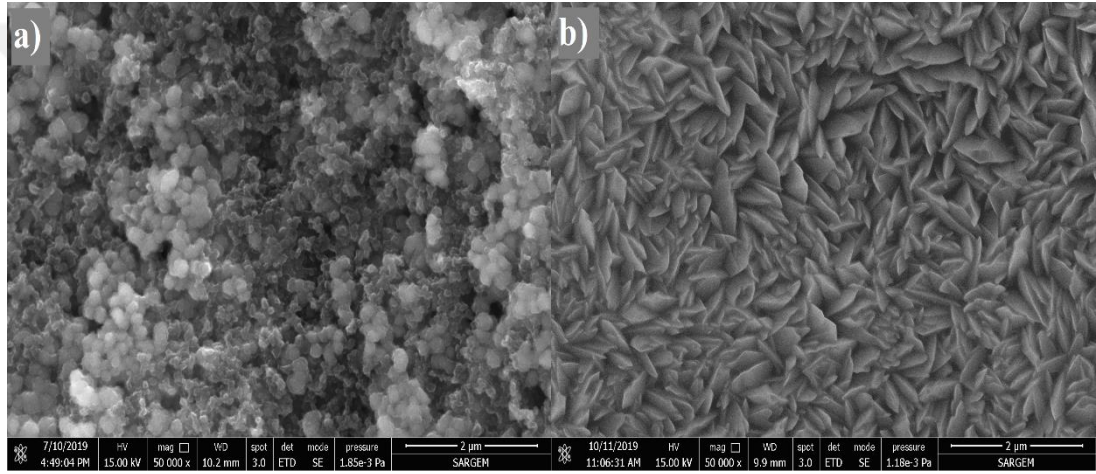
Anataz ve rutil TiO₂ tozları ile hazırlanmış katotun çevrim performansı 200 mAhg⁻¹ spesifik kapasite değerleri ile sınırlandırarak incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 8.6.'da verilmiştir. Şekil 8.6.'da görüldüğü üzere limitlediğimiz pil testlerinden alınan verilere göre Anataz TiO₂ katoduyla hazırlanan hücrenin ilk şarj/deşarj eğrisi 2.6V ve 4.3V arasında 1.7V luk bir voltaj aralığında devam etmiştir. Bu şekilde 15 çevrim devamlılığını korumuştur. 15 çevrim sonrası şarj vedeşarj arasında polarizasyonda artış meydana gelmiştir vedeşarj kapasitesinde düşüş olmuştur. Kapasitedeki düşüşün nedenideşarj sırasında meydana gelen Li₂O₂ ve Li₂O gibi geri dönüşümlü ürünlerin katot yüzeyinde çözünmemesi ve diğerdeşarj ürünleriyle katot yüzeyini tıkamasıdır. Şekil 8.6.'de Rutil TiO₂ katoduyla hazırlanan hücrenin şarj/deşarj eğrisi 2.6-4.3V aralığında 7 çevrim olarak devam etmiş; 10. çevrimdedeşarj kapasitesinde düşüş yaşanmıştır. Anataz fazı Rutil fazına göre pil hücresinde gerçekleşen reaksiyonları daha iyi katalize etmekte ve daha uzun çevrim ömrü göstermektedir. Li-hava pilleri için Anataz fazı Rutil fazına göre elektrokimyasal olarak daha iyi katot elektrotudur.



Şekil 8.6. 200 mAhg⁻¹ sınırlı kapasitede elektrotların döngüsel performansı a) Anataz TiO₂ b) Rutil TiO₂

Her elektrotta reaksiyon ürünlerinin oluşumunu gözlemek ve morfolojisini belirlemek için deşarj durumundan sonra her bir elektrot için FESEM analizi

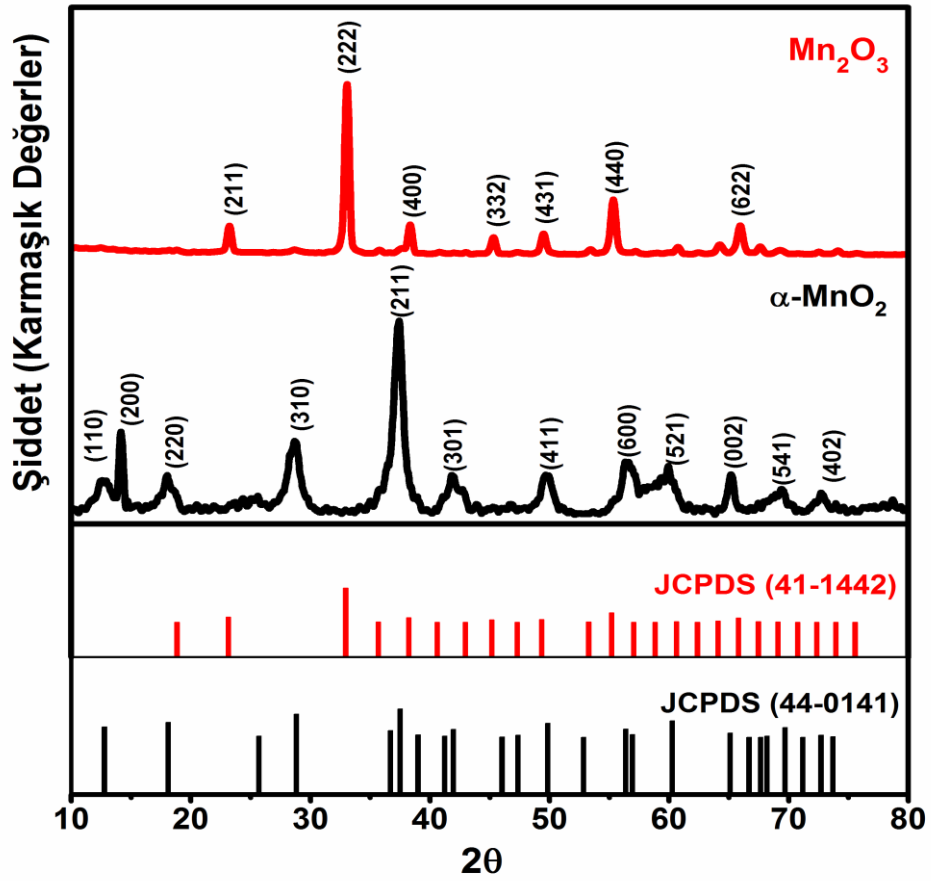
gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.7.'de gösterildiği gibi, reaksiyon ürünleri homojendir. Şekil 8.7.'de Rutil TiO_2 katodunda, reaksiyon ürünleri, katot malzemelerini üzerini örten bir ince tabaka olarak gözlemlenir. Reaksiyon ürünleri, katotların kristal yapısına ve anataz TiO_2 'nin daha küçük partikül boyutuna atfedilebilir, böylece tane boyutunun pil performansını etkileyen önemli bir parametre olduğunu görüyoruz. Ayrıca reaksiyon ürünlerinin ince film oluşumu hücrenin polarizasyonunu artırabilir. Anataz TiO_2 elektrotu Rutil TiO_2 elektrotuna göre daha küçük tane boyuna sahip olduğu için pil reaksiyonları için daha büyük yüzey alanı sağlar böylece anataz TiO_2 elektrotu daha üstün performans sergiler.



Şekil 8.7. Tam şarj /deşarj sonrası a) Anataz TiO_2 b) Rutil TiO_2 elektrotlarının Fesem görüntüsü

8.3. MnO_2 ve Mn_2O_3 'nin Fiziksel Karakterizasyonu

Kimyasal indirgeme yöntemiyle elde edilen $\alpha\text{-MnO}_2$ ve Mn_2O_3 tozlarının faz analizi XRD ile belirlenmiş ve Şekil 8.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 8.8. $\alpha\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 XRD analiz sonucu

XRD sonuçlarında görüldüğü üzere kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlenen MnO_2 (110), (200), (220), (310), (211), (301), (411), (600), (521), (002) yönlerinde büyümüş ve referans JPDS 44-0141 kart numarasına sahip tetragonal $\alpha\text{-MnO}_2$ ile örtüşmektedir.

Kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlenmiş olan Mn_2O_3 nun XRD sonuçlarında görüldüğü üzere (211), (222), (400), (332), (431), (440), (622) yönlerinde üzerinde büyümüş ve JCPDS 41-1442 kart numarasına sahip referans piklerle örtüşmektedir. Mn_2O_3 tozunun pikleri keskin ve dardır bunun sebebi ise Mn_2O_3 fazını elde etmek için MnO_2 tozuna sentezleme sırasında 600°C kalsinasyon sıcaklığı uygulanmasıdır. Kalsinasyon işlemi sonucunda faz değişiminin yanı sıra tane büyümesinin de gerçekleşmiştir. Tane kabalaşması ile XRD pikleri daha dar görülmektedir.

Elektrot malzemeler için tane boyutu da önemli bir etkidir. Faz analizin yanı sıra XRD ile malzemelerin tane boyutu da ölçülebilir. Bu ölçüm X-ışını kırınımı sonucunda elde edilen en yüksek pikin gözlemlendiği açıdaki yarı yükseklikle ilişkilidir. Bu değişim Scherrer denklemi ile verilir. Scherrer denklemi aşağıda verilmektedir.

$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta}$$

D; nanopartiküllerin çapını

K; sabit şekil faktörünü (0.9)

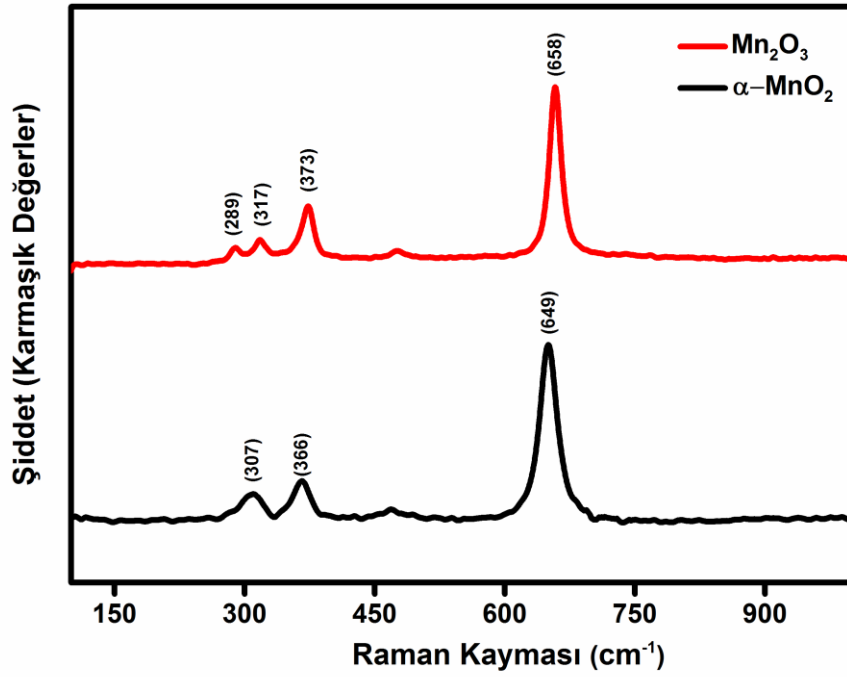
λ ; Cu-K α dalga boyunu (0.154nm)

B; pik'in yarı yükseklikteki tam genişliğini (FWHM) göstermektedir.

Tablo 8.2. α -MnO₂, Mn₂O₃ ait XRD analiz sonucu tane boyutu

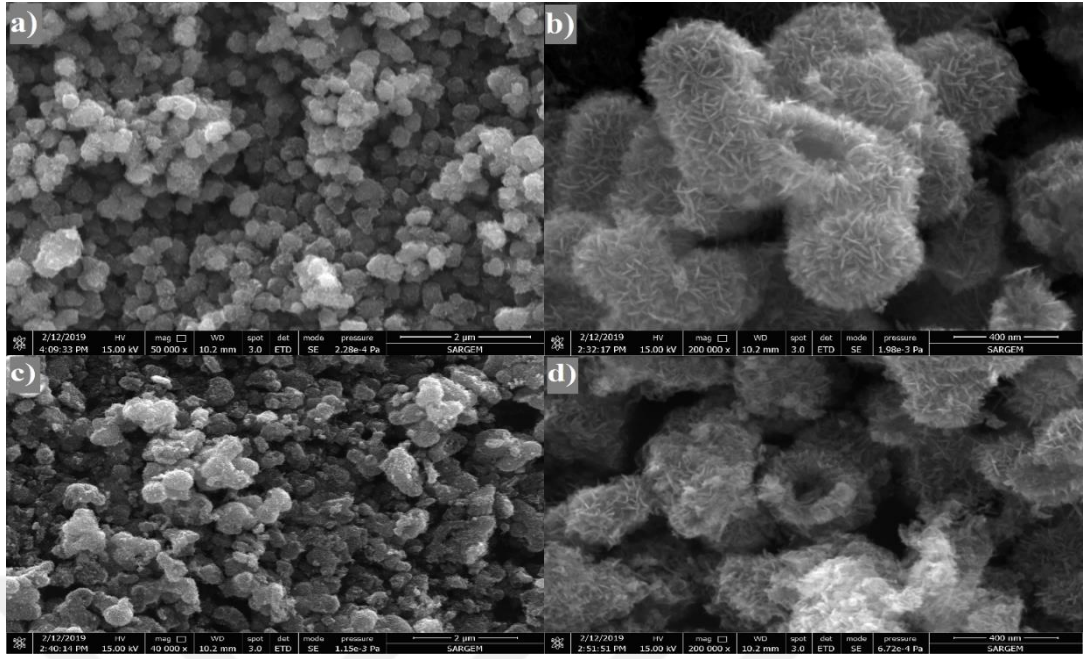
Numune	2 θ (derece)	d-aralığı (nm)	FWHM	Ortalama kristalin boyutu (nm)
Mn ₂ O ₃	37.52	0.23	0.711	22.71
α -MnO ₂	33.08	0.27	0.365	20.55

Üretimini gerçekleştirdiğimiz α -MnO₂ ve Mn₂O₃ nano partiküllerin atomik lokal çevresini belirlemenin yanı sıra empürite fazların varlığını belirlemek amacıyla Raman Spektroskopisi analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.9.'da de görüldüğü üzere α -MnO₂ nano küresel yapısında gözlenen 500 cm⁻¹ ve 700 cm⁻¹ arasında gözlenen pikler MnO₆'nın esneme modunu ve 300 cm⁻¹ ve 700 cm⁻¹ arasında gözlemlenen pikler ise Mn₂O₃ veya Mn₃O₄ oluşumundaki eğilme modunu göstermektedir. Analiz sonuçları katot üretimi için kullanılacak α -MnO₂ ve Mn₂O₃ ve başarılı bir şekilde üretildiğini açıkça ortaya koymaktadır.



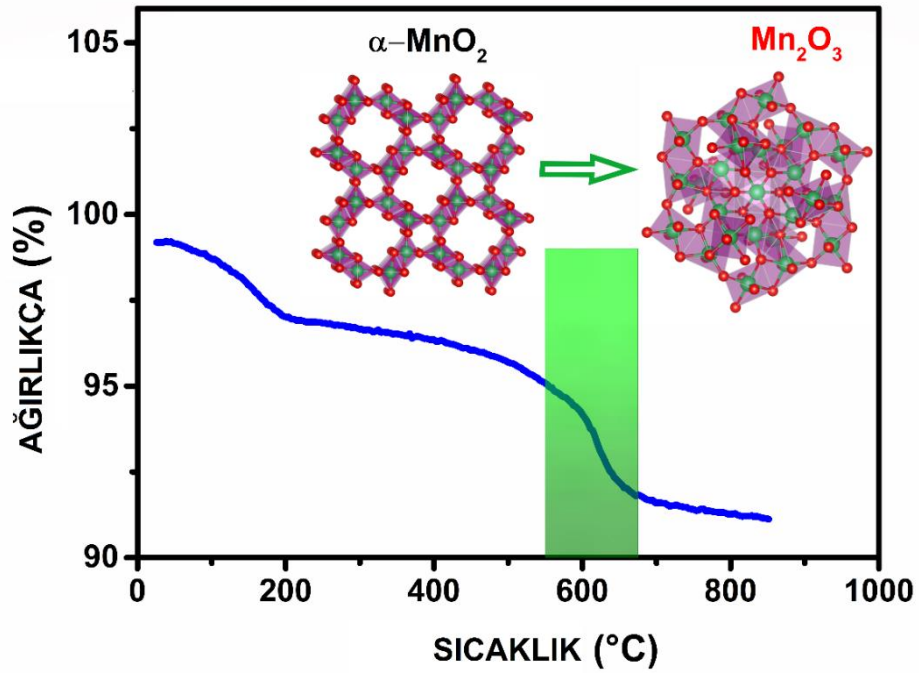
Şekil 8.9. $\alpha\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 ait raman analizi

Şekil 8.10.'da FESEM görüntüleri kimyasal sentezleme ile hem nano küresel MnO_2 hem de nano küresel Mn_2O_3 başarılı bir şekilde elde edilmiştir. MnO_2 küçük ve daha düzenli küresel bir yapı gösterirken Mn_2O_3 daha büyük ve daha düzensiz küresel bir yapı göstermektedir. Ayrıca küresel formda büyümüş nanoteller $\alpha\text{-MnO}_2$ de daha belirgindir buda $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nın daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu gösterir.



Şekil 8.10. a-b) Düşük ve yüksek büyütmede kimyasal sentezlenmiş MnO_2 c-d) Düşük ve yüksek büyütmede Mn_2O_3

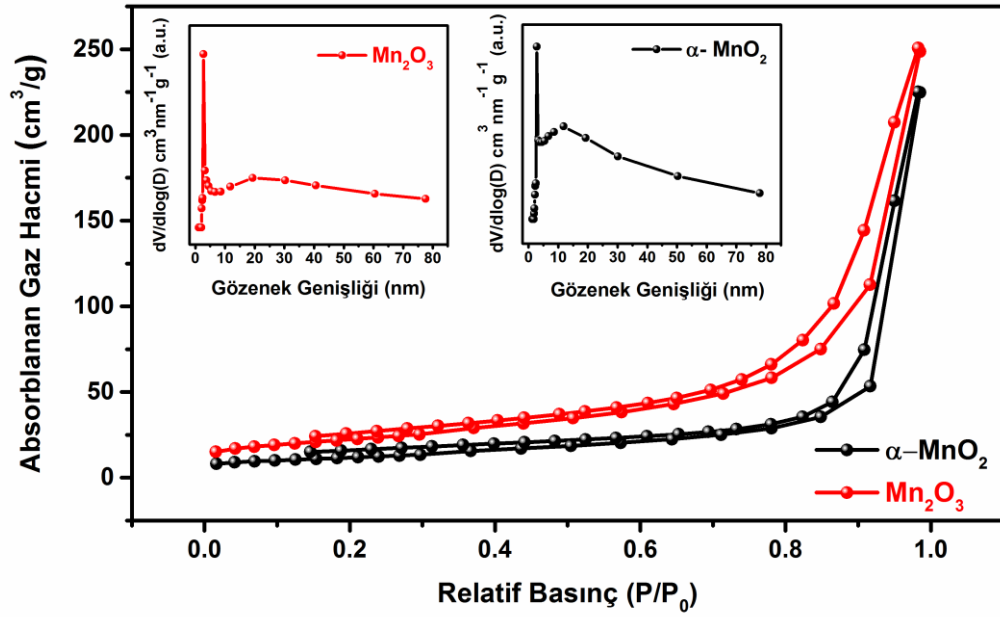
Polimorfik geçiş sıcaklığını belirlemek için termogravimetrik analizi gerçekleştirilmiş ve sonucu Şekil 8.11.'de verilmiştir. 200°C ve 600°C civarında iki büyük ağırlık kaybı gözlemlenmiştir, burada 200°C civarındaki ilk kayıp kimyasal olarak emilmiş suyun yapıdan uzaklaştırılmasına bağlıdır. Sonraki 600°C civarındaki ağırlık kaybı ise MnO_2 ' nın Mn_2O_3 'e ayrışarak dönüşmesi sonucu meydana gelmiştir.



Şekil 8.11. $\alpha\text{-MnO}_2$ TG analizi

Şekil 8.12.'de, $\alpha\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 sırasıyla $121.77 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $83.51 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğunu gösteren BET (Brunauer-Emmett-Teller) analizini göstermektedir. Şekil 8.6. BHJ yöntemiyle $\alpha\text{-MnO}_2$ ve Mn_2O_3 tozlarının gözenek boyutu dağılımını göstermektedir. BHJ yöntemi nano ve mezo gözenekli malzemelerin gözenek yapısını belirlenmesi için kullanılır. Grafikler yapıda hem nano gözeneklerin hemde mezo gözeneklerin bulunduğunu ortaya koymaktadır. $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nin gözenek boyutu dağılımı, gözenek boyutlarının nano ve mezo gözenekler olmak üzere sırasıyla 2.78 nm ve 11.6 nm olarak gösterirken, Mn_2O_3 'e karşılık gelen gözenek boyutları 2.98 nm ve 19.23 nm dir. Grafikler incelendiğinde mezo gözenek yapılarının daha fazla geliştiği görülmektedir.

Katot yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı katot yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar için aktif bölgeyi sağlar. Böylece Li-hava pilleri için gerekli olan oksijen bu gözeneklerde depo edilir. Yüzey alanın yüksek olması reaksiyonlar için daha fazla alan sağladığı için pilin çevrim ömrünü iyileştirmede pil sistemine yarar sağlayacaktır.

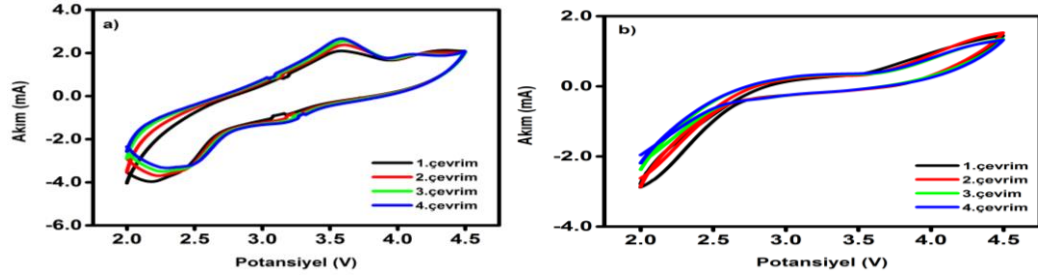


Şekil 8.12. Mn_2O_3 , $\alpha\text{-MnO}_2$, Biyo- MnO_2 tozlarının BET analizi

8.4. MnO_2 ve Mn_2O_3 ' nın Elektrokimyasal Test Sonuçları

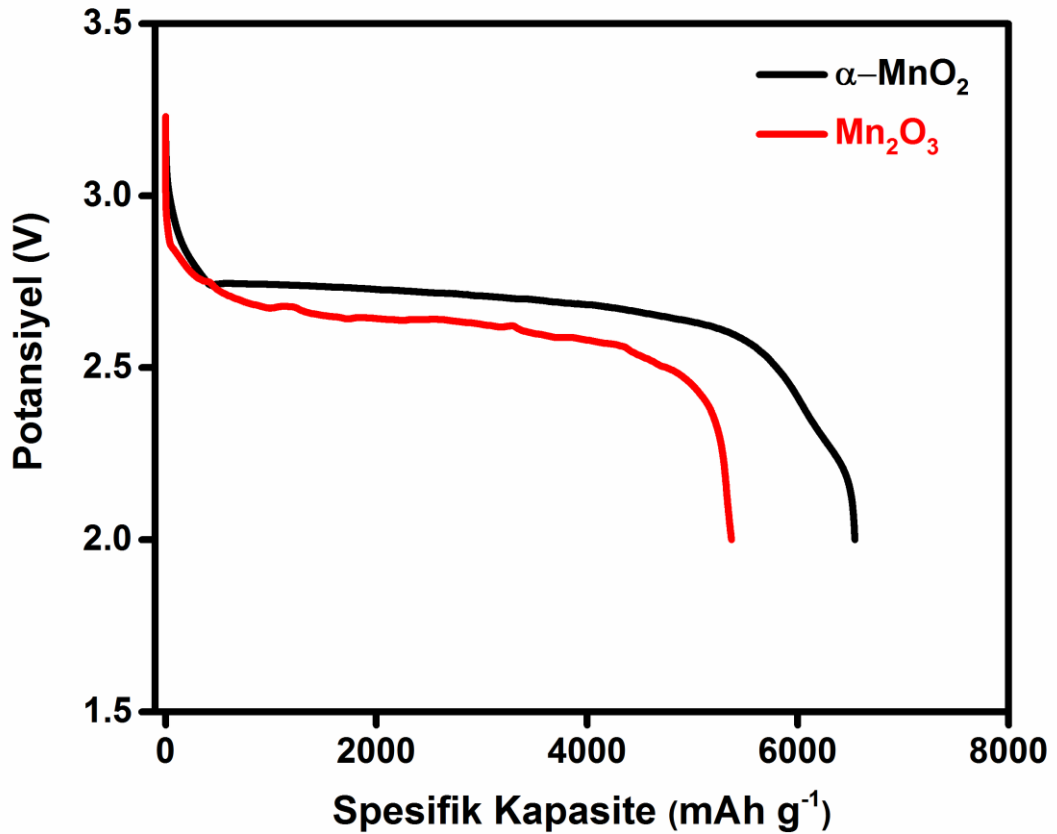
MnO_2 'nin farklı kristal yapıları ve morfolojileri süperkapasitör, lityum iyon ve lityum oksijen pillerde elektrot olarak incelenmiştir. MnO_2 oksijen indirgeme ve yükseltgenme reaksiyonlarını teşvik etme açısından mükemmel bir katalitik aktivite ve kararlılık göstermiştir. Burada MnO_2 'nin morfolojisinin ve kristal yapısının lityum oksijen pili üzerindeki etkisini inceledik.

Sentezlenen tozların aktif malzeme olarak kullanıldığı $\alpha\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 elektrotları hazırlandı. Elektrotların üzerindeki elektroaktif malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan en etkili yöntemdir. OER ve ORR için $\alpha\text{-MnO}_2$ ve Mn_2O_3 elektrotlarının elektro katalitik performansı hakkında bilgi sahibi olmak için Şekil 8.7.'de gösterilen 0.2 mVs^{-1} tarama hızında 2.0 V ve 4.5 V arasında Çevrimsel Voltametri (CV) testi yapıldı. Şekil 8.7., güçlü reaksiyonların varlığını ifade eden daha belirgin zirvelerin varlığını gösteren $\alpha\text{-MnO}_2$ 'ün CV analizini göstermektedir. Ayrıca, katodik reaksiyon yaklaşık 2, 4 V'de pik yapar ve döngüden sonra daha yüksek voltajlara geçerek hücrenin polarizasyonunu azaltır. Bununla birlikte, Şekil 8.7.'de Mn_2O_3 , katodik reaksiyon başlangıç potansiyelleri, polarizasyon artışını gösterdikten sonra azalır.



Şekil 8.13. a) α -MnO₂, b) Mn₂O₃ CV eğrisi

Şekil 8.14. sentezlenen elektrotlar galvanostatik tam deşarj analizini gösterir. Sentezlenen elektrotların tam deşarj testi 2V- 4.3 V aralığında ve 0.1 mA cm⁻¹ akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. α -MnO₂, 7541 mAh g⁻¹ deşarj kapasitesini gösterirken Mn₂O₃, 5317 mAh g⁻¹ göstermektedir.

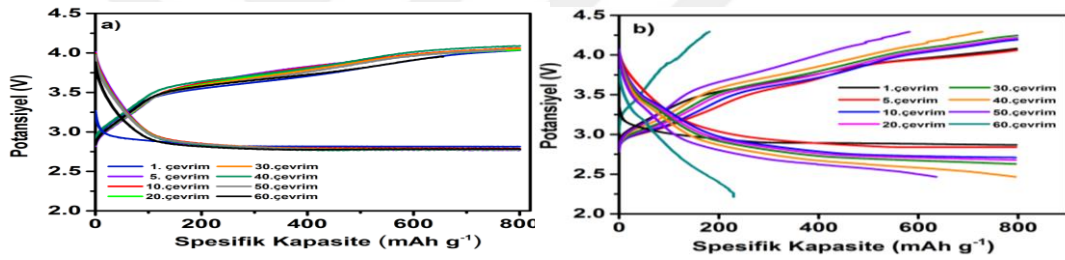


Şekil 8.14. α -MnO₂ ve Mn₂O₃'ün galvanostatik tam deşarj

α -MnO₂ ve Mn₂O₃ tozları ile hazırlanmış katotun çevrim performansı 800 mAhg⁻¹ spesifik kapasite değerleri ile sınırlandırarak incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 8.9.'da verilmiştir. 8.15(a)'da α -MnO₂ 50 çevrim için 800 mAh g⁻¹ sabit bir kapasiteyi

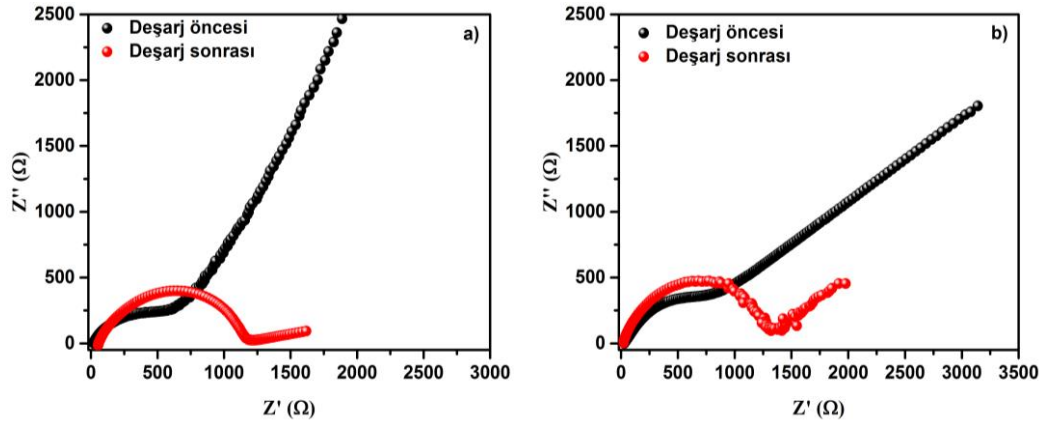
göstermektedir. Kolombik verimlilik %71, 5 iken 50 çevrimden sonra %67, 3'e düşmüştür. 60 döngüden sonra, hücrenin kapasitesi $538, 3 \text{ mAh g}^{-1}$ 'e düşer, bu da %89, 7 kapasite korumasına karşılık gelir. Aksine, Şekil 8.15.'de Mn_2O_3 kararlı kapasiteyi 40 döngü boyunca koruyabildi ve daha sonra ani kapasite kaybı gözlemlendi. Hücrelerde 60 döngüden sonra 229 mAh g^{-1} spesifik kapasite elde edildi, bu da %28.6 kapasite korumasına karşılık geldi. Kolombik verimlilik, döngü sonunda $\alpha\text{-MnO}_2$ için %72'den %64'ye, Mn_2O_3 için %71'den %57'ye düştü.

Elektrokimyasal sonuçlar, iyi yapısal kararlılığı sağlayan ve Li^+ iyon taşıma oranını artıran ve deşarj ürünlerinin ayrışmasını kolaylaştıran benzersiz morfolojisi ve kristal yapısı nedeniyle nano küresel $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nin katalitik aktivitesini diğer iki elektrota göre daha iyi olduğunu göstermiştir.



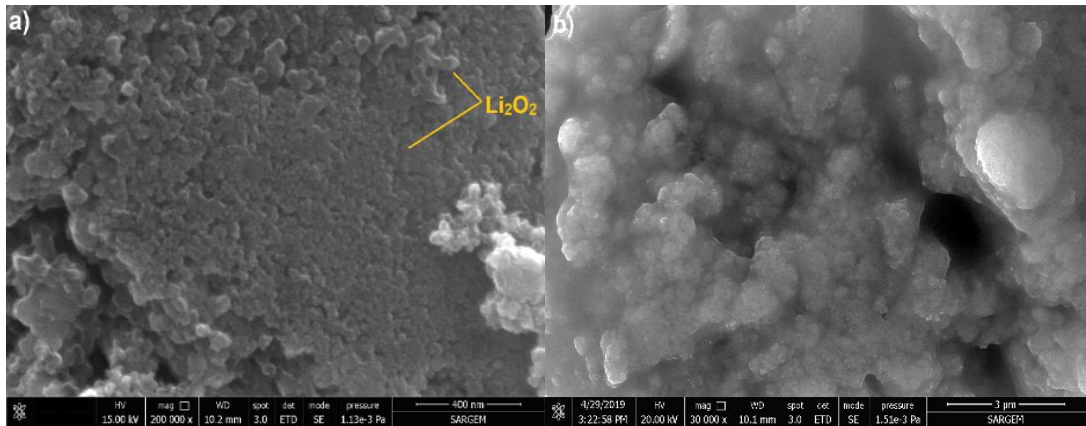
Şekil 8.15. 800 mAhg^{-1} sınırlı kapasitede elektrotların döngüsel performansı a) $\alpha\text{-MnO}_2$, b) Mn_2O_3

Şekil 8.16.'da, deşarj öncesi ve ilk deşarj testinden sonra 8.16(a) $\alpha\text{-MnO}_2$ ve 8.16(b) Mn_2O_3 elektrokimyasal empedans spektrumlarını (EIS) göstermektedir. EIS grafiği üç frekans bölgesinden oluşur, yüksek frekans bölgesi elektrolit, akım toplayıcı ve hücreye bağlı olan ohm direnci (R_s) ile ilgilidir. Orta frekans (R_{int}), elektrolit ve hava katot arayüzü arasındaki yük transferine atfedilir ve katalizörleri deşarj ürünleri tabakasıyla kaplamak bu direnci artırır. Düşük frekans bölgesi, bir Warburg kuyruğu oluşturan difüzyon sürecini temsil eder. Deşarj sırasında, R_{int} değeri $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nin 602Ω 'den 1192Ω 'ye, Mn_2O_3 'nin 664Ω 'den 1352Ω 'ye yükselmiştir, bu da muhtemelen katot üzerinde deşarj ürünlerinin oluşmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 8.16. a) α - MnO_2 , b) Mn_2O_3 deşarj öncesi ve sonrası EIS spektrumları

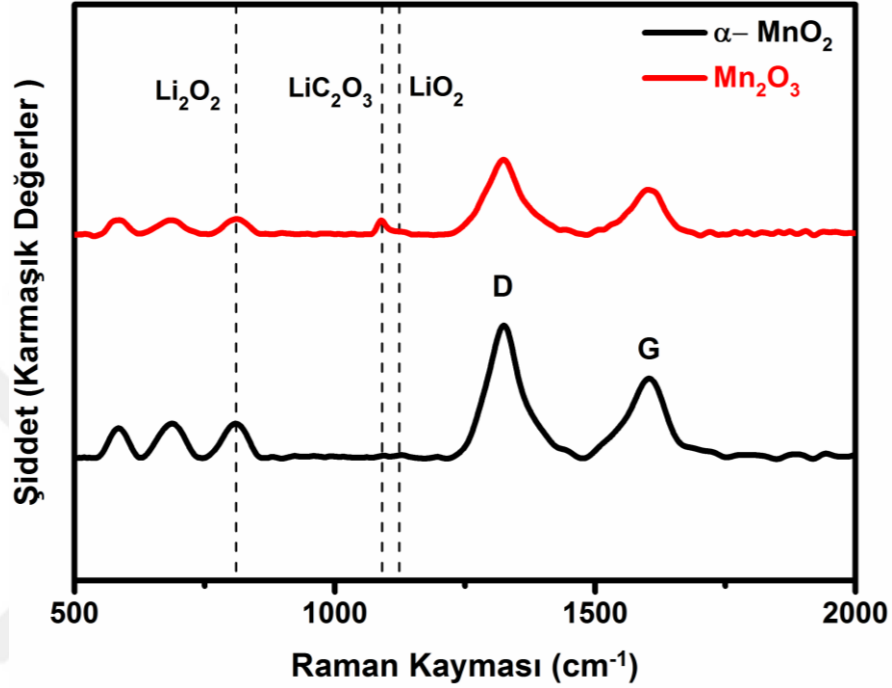
Şekil 8.17.'de her elektrotta reaksiyon ürünlerinin oluşumunu gözlemlemek ve morfolojisini belirlemek için deşarj durumundan sonra her bir elektrot için FESEM analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.17.'de gösterildiği gibi, reaksiyon ürünleri homojendir. Şekil 8.17.'de Mn_2O_3 katodunda, reaksiyon ürünleri, katot malzemelerini örten ince film tabakaları olarak gözlenir. Nano tanecik reaksiyon ürünleri, kristal yapısına ve α - MnO_2 'nin daha küçük partikül boyutuna atfedilebilir, bu da α - MnO_2 ile karbon siyahı arasında yakın teması mümkün kılar, böylece reaksiyon katot yüzeyi üzerinde muntazam bir şekilde gerçekleşir. Ayrıca reaksiyon ürünlerinin ince film oluşumu hücrenin polarizasyonunu artırabilir.



Şekil 8.17. Tam şarj/deşarj sonrası a) α - MnO_2 , b) Mn_2O_3 ve c) Biyo- α - MnO_2 elektrotlarının FESEM görüntüleri

Reaksiyon ürünlerinin oluşumu göstermek için tam deşarj sonrası Raman analizi gerçekleştirildi. Şekil 8.18. deşarjdan sonrası α - MnO_2 ve Mn_2O_3 katotlarının Raman analiz sonuçlarını gösterir. Yaklaşık $1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ 'deki karakteristik tepe noktaları,

500-750 cm^{-1} arasındaki tepe noktalarının Mn-O türlerinin varlığını temsil ettiği katodun karbon bileşenlerini gösterir. Deşarjdan sonra, sırasıyla Li_2O_2 ve Li_2O reaksiyon ürünlerinin oluşumu sebebiyle 810 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1} civarında iki yeni tepe ortaya çıktı.

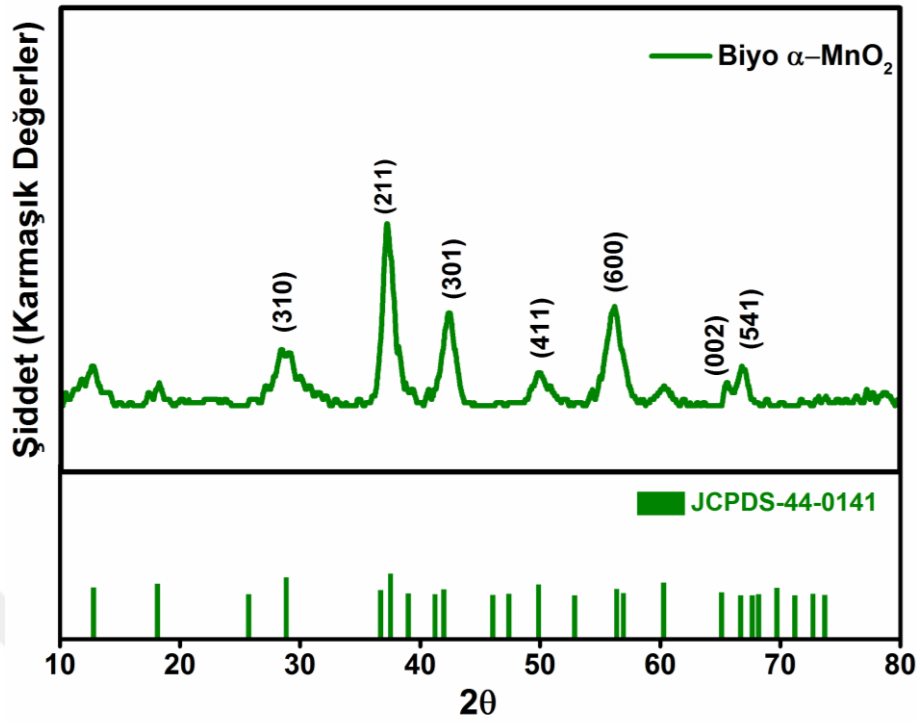


Şekil 8.18. Çevrim Sonrası $\alpha\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 , Biyo- MnO_2 ait Raman Analizi

8.5. Biyolojik Yöntemle Sentezlenen $\alpha\text{-MnO}_2$ Fiziksel Karakterizasyonu

M13 biyomoleküler virüs, şablon olarak kullanılarak kimyasal reaksiyon yoluyla $\alpha\text{-MnO}_2$ sentezlenmiştir. Virüs yüzeyinde mevcut p8 proteinlerinin fonksiyonel grupları elektrostatik etkileşimle MnO_2 yapısının virüs şablonu üzerine birikmesini sağlamıştır.

Elde edilen $\alpha\text{-MnO}_2$ faz analizi XRD ile belirlenmiş ve Şekil 8.19.'da gösterilmiştir.



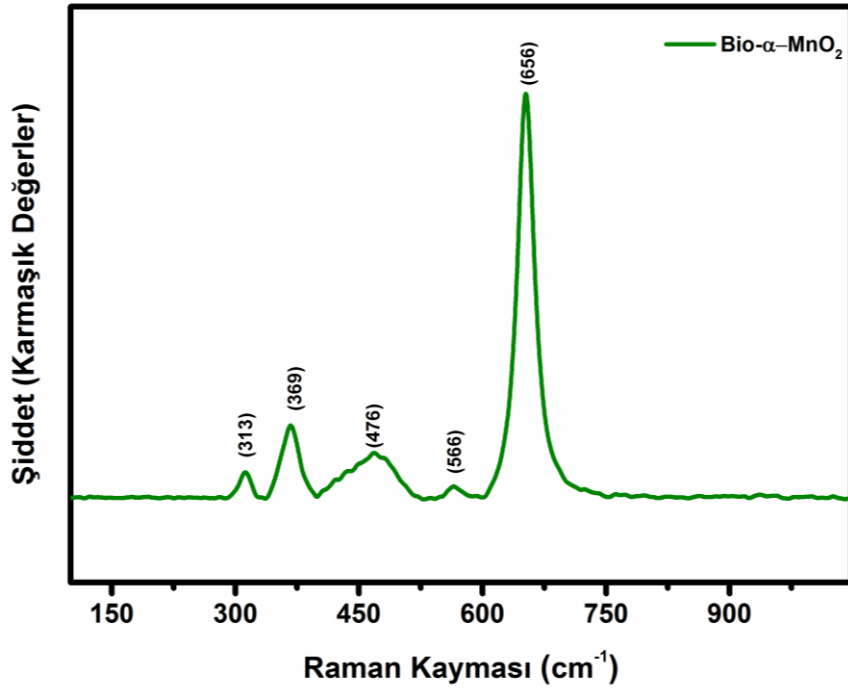
Şekil 8.19. Biyolojik olarak sentezlenen α -MnO₂ ait XRD analizi

Virüs ile sentezlenen α -MnO₂ (310), (211), (301), (411), (600), (521), (002), (541) yönleri üzerinde büyümüştür ve referans JCPDS 44-0141 kart numarasına sahip tetragonal α -MnO₂ pikleriyle örtüşmektedir. Biyolojik üretim yöntemiyle de α -MnO₂ yapısı başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Piklerden de görüldüğü üzere virüs ile sentezlenen α -MnO₂ oda sıcaklığında sentezlenmesi sebebiyle amorf bir yapıya sahiptir. Kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlenen α -MnO₂ ise pikler daha keskin ve dardır. Bunun sebebi kimyasal yöntemle sentezlenen MnO₂ tozunun 400°C sıcaklıkta kalsine edilmesidir.

Tablo 8.3. Biyo- α -MnO₂ ait XRD analiz sonucu tane boyutu

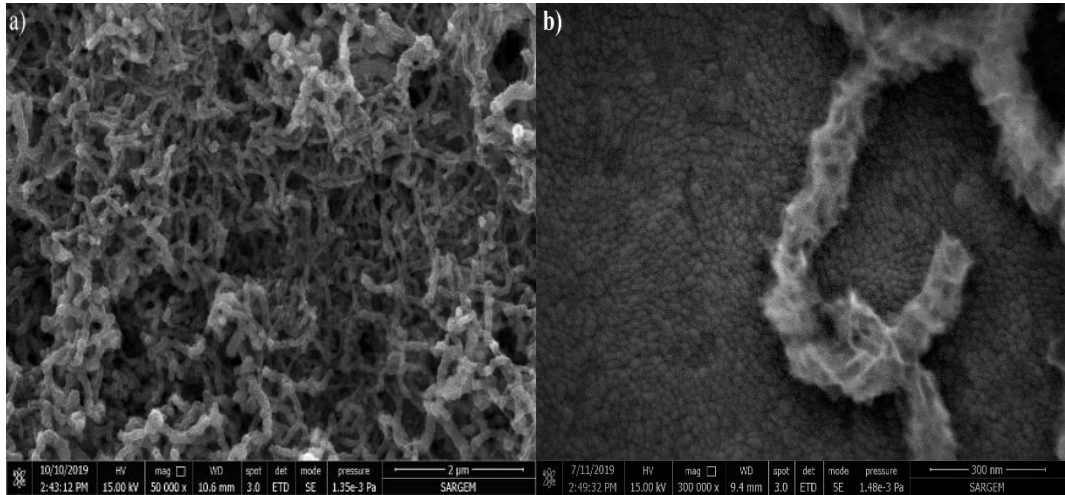
Numune	2 θ (derece)	d-aralığı (nm)	FWHM	Ortalama kristalin boyutu (nm)
Biyo- α -MnO ₂	37.22	0.24	0.692	12

Biyo-MnO₂'nin Raman spektrumları, 656 cm⁻¹'de görülen pik MnO₆'nın gerilme modunu ve 313 ve 369 cm⁻¹'de gözlemlenen zayıf pikler ise O-Mn-O eğilme modunu göstermektedir. Raman sonuçlarına göre α -MnO₂ fazı başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.



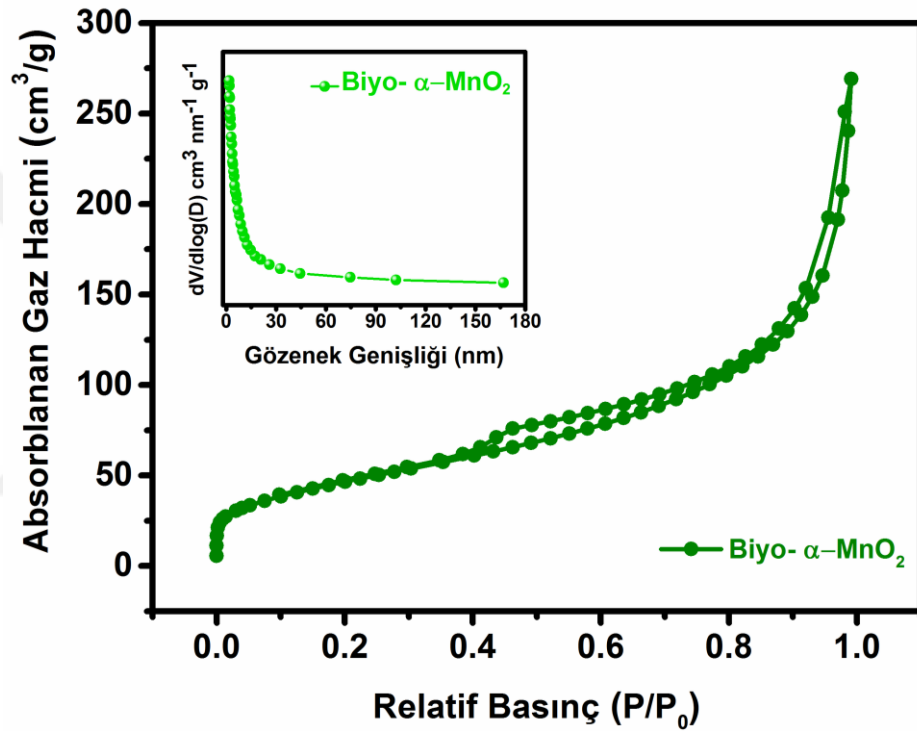
Şekil 8.20. Biyo- α -MnO₂ ait Raman Analiz

Şekil 8.21.'de FESEM resimlerinden görüldüğü gibi, 80 nm çapında biyo-MnO₂ nanoteller başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Bu nanoteller çiçek benzeri MnO₂ kürecikler şeklinde virüs şablonu üzerinde büyüyerek yüksek boyutlu ve yüksek gözenekli nanotellerin oluşmasını sağlamıştır. Bu şekilde elde edilen hiyerarşik nano yapıları biyo-MnO₂'nin Li-hava pil performansında avantaj sağlaması beklenmektedir.



Şekil 8.21. a-b) Düşük ve yüksek büyütmede biyolojik sentezlenmiş MnO₂

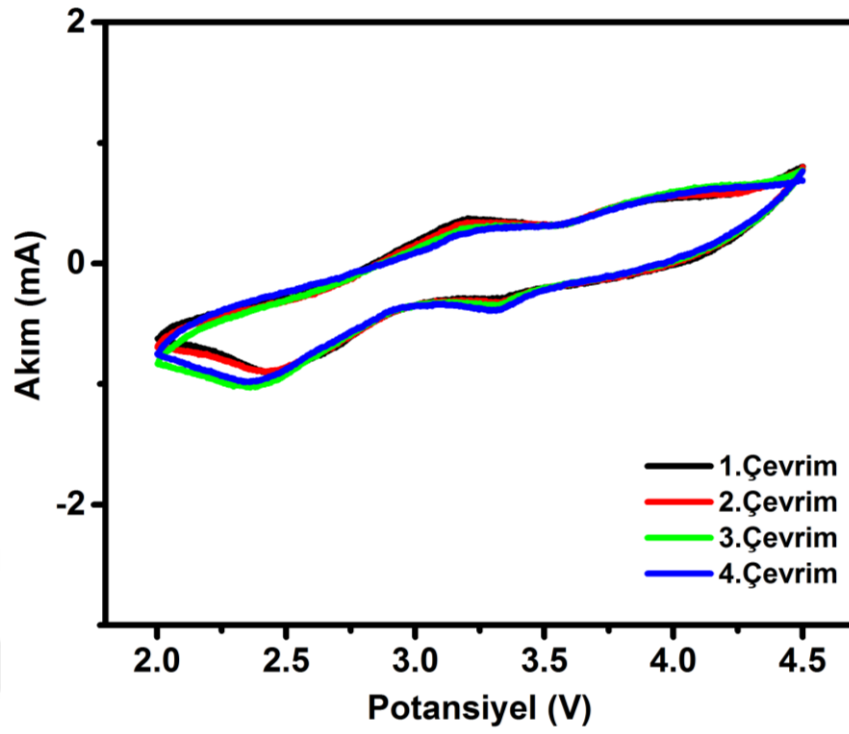
BET (Brunauer-Emmett-Teller) analizini göstermektedir. Biyo- α -MnO₂'e karşılık gelen gözenek boyutları 5.93 nm ve 10.37 nm dir. Grafikler incelendiğinde nano ve mezo gözenek yapılarının geliştiği görülmektedir. Katot yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımına bakıldığında kimyasal yöntemle üretilen α -MnO₂'e göre daha yüksek yüzey alanı elde edilmiştir. Yüzey alanını yüksek oluşu katot yüzeyinde gerçekleşecek reaksiyonlar için daha çok aktif bir alan sağlar. Böylece pil çevrim ömrüne pozitif bir katkı sağlanmış olur.



Şekil 8.22. Biyo-MnO₂ tozlarının BET analizi

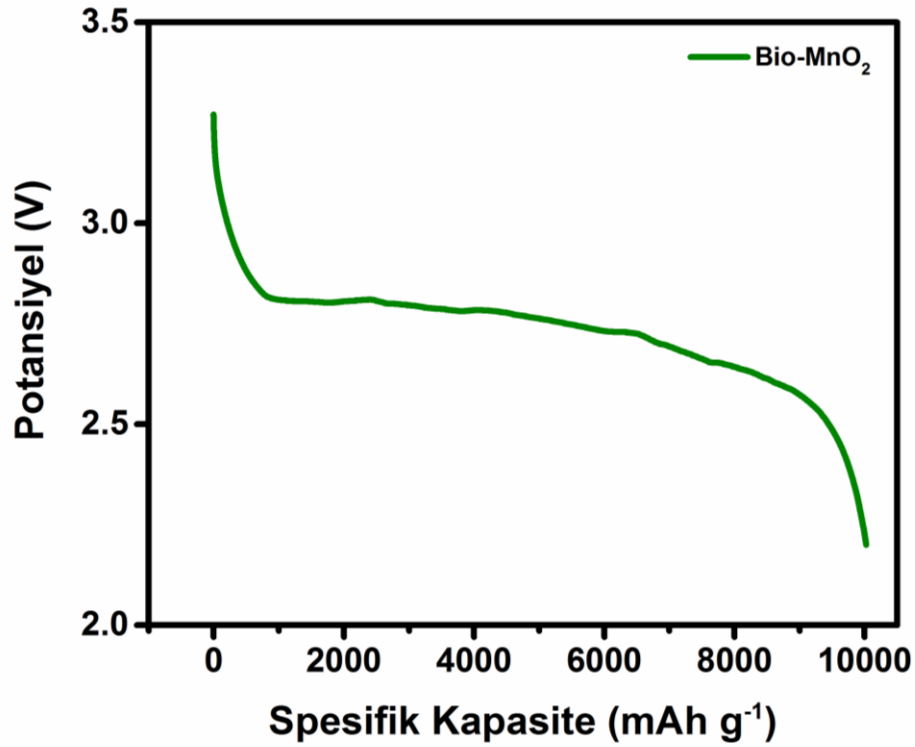
8.6. Biyolojik Yöntemle Sentezlenen α -MnO₂ Elektrokimyasal Test Sonuçları

Elektrotların üzerindeki elektroaktif malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan en etkili yöntemdir. OER ve ORR için biyo- α -MnO₂ elektrotunun elektro katalitik performansı hakkında bilgi sahibi olmak için Şekil 8.7.'de gösterilen 0.2 mVs⁻¹ tarama hızında 2.0 V ve 4.5 V arasında Çevrimsel Voltametri (CV) testi yapıldı. Şekil 8.23.'de biyo- α -MnO₂ OER/ORR kinetiğinin daha yüksek tersinir verimliliğe sahip olduğu ve ilk çevrimden sonra polarizasyonunda azaldığını göstermektedir.



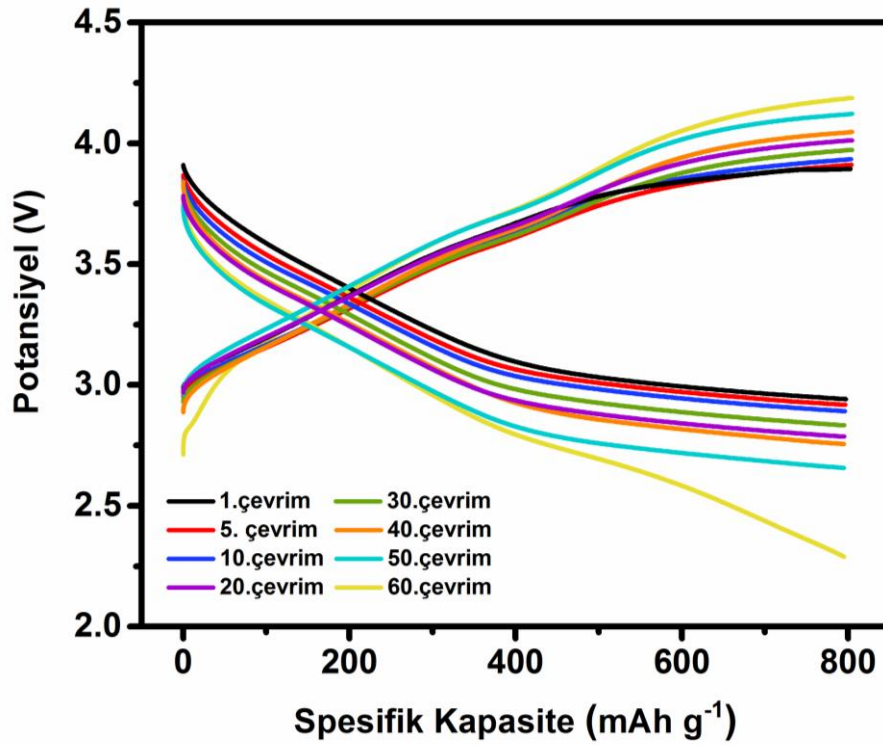
Şekil 8.23. Biyo- α -MnO₂ CV eğrisi

Şekil 8.24. biyolojik olarak sentezlenen α -MnO₂'nin galvanostatik tam deşarj analizini gösterir. Sentezlenen elektrotun tam deşarj testi 2V- 4.3 V aralığında ve 0.1 mA cm⁻¹ akım yoğunluğunda gerçekleşmiştir. Biyo- α -MnO₂ 10025 mAh g⁻¹ deşarj kapasitesi gösterir. Biyo α -MnO₂'ı α -MnO₂ ve Mn₂O₃, 'nin yanı sıra, OER reaksiyonlarında daha iyi katalitik aktiviteyi kanıtlayan daha yüksek voltajlarda reaksiyon platosuna sahiptir.



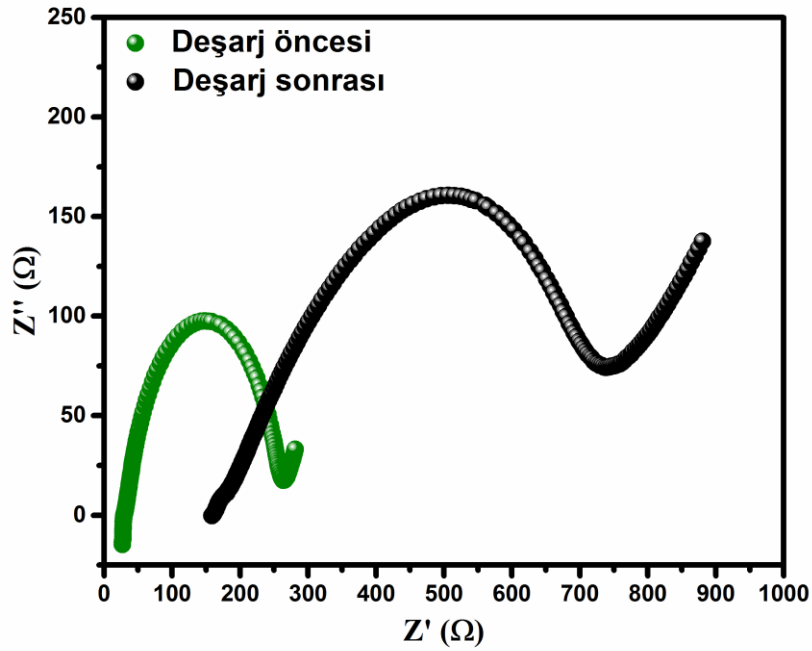
Şekil 8.24. Biyo- α -MnO₂'nin galvanostatik tam deşarj

Biyolojik olarak sentezlenmiş α -MnO₂ tozu ile hazırlanmış katotun çevrim performansı 800 mAhg⁻¹ spesifik kapasite değerleri ile sınırlandırılarak incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 8.25.'de verilmiştir. Şekil de gösterildiği gibi, biyo-MnO₂ elektrot 60 çevrim boyunca 800 mAh g⁻¹ sabit bir kapasiteyi göstermektedir. Kolombik verimlilik %74 iken 60 çevrimden sonra hücrenin kapasitesi 592 mAh g⁻¹ düşmüştür. Li-O₂ pilinin 800 mAhg⁻¹ sınırlı kapasitede uygun reaktan moleküllerinin kütle transferini ve Li₂O₂'nin elektrotta etkili bir şekilde birikmesini ve ayrışmasını sağlayan ilk deşarj ve şarj platosu sırasıyla yaklaşık 2.85 V ve 3.85V'dir. Li₂O₂'nin neden olduğu katot yüzeylerindeki pasivasyon iletkenliğin azalmasına neden olur ve meydana gelen kademeli pasivasyon deşarj potansiyelinin 2.8V'a doğru düşmesine sebep olur. Ancak lityumun korozyonu voltajın 2.6 V'da kesilmesine sebep olmuştur. Düşük akımlar, O₂ difüzyonunu hızlandıran ve daha iyi ORR ve OER'e yol açmasının yanı sıra Li₂O₂'nin kaba bir morfolojide MnO₂'nin üzerinde oluşmasına ve ayrışmasına sebep olur. Buda O₂ difüzyonu ve Li₂O₂ yerleşiminin hiyerarşik gözenekli yapıda etkili bir biçimde gerçekleştiğini göstermektedir.



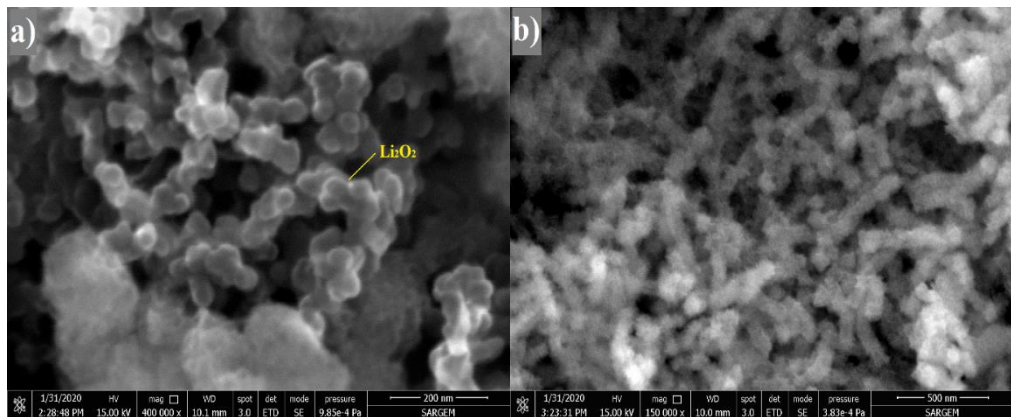
Şekil 8.25. 800 mVg⁻¹ sınırlı kapasitede biyo – MnO₂ elektrotunun döngüsel performansı

Şekil 8.26.'da, deşarj öncesi ve ilk deşarj testinden sonra biyo- α -MnO₂'nin elektrokimyasal empedans spektrumlarını (EIS) göstermektedir. EIS grafiği üç frekans bölgesinden oluşur, yüksek frekans bölgesi elektrolit, akım toplayıcı ve hücreye bağlı olan ohm direnci (R_s) ile ilgilidir. Orta frekans (R_{int}), elektrolit ve hava katot arayüzü arasındaki yük transferine atfedilir ve katalizörleri deşarj ürünleri tabakasıyla kaplamak bu direnci artırır. Düşük frekans bölgesi, bir Warburg kuyruğu oluşturan difüzyon sürecini temsil eder. Deşarj sırasında, R_{int} değeri biyo- α -MnO₂'nin 264 Ω 'den 850 Ω 'ye yükselmiştir, bu da muhtemelen katot üzerinde deşarj ürünlerinin oluşmasından kaynaklanmaktadır.



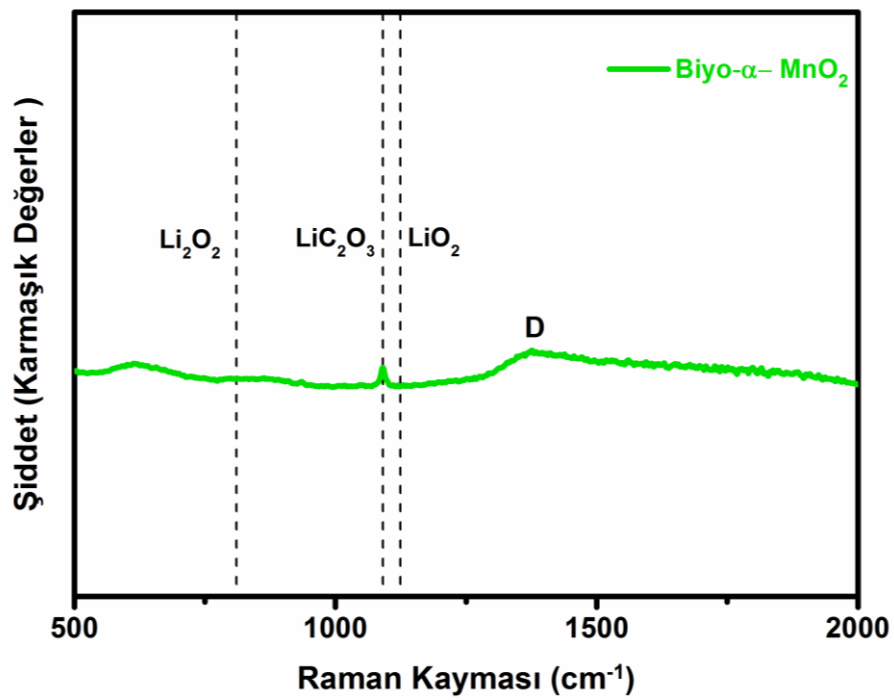
Şekil 8.26. Biyo- α -MnO₂ elektrotunun deşarj öncesi ve sonrası EIS spektrumları

Şekil 8.27.'de FESEM, deşarj ürününü ve morfolojisini belirlemek için ilk tam deşarj durumundan sonra biyo-MnO₂ elektrotu için gerçekleştirilmiştir. İlk deşarjdan sonra elektrotun FESEM görüntüleri, Li₂O₂ ürünlerinin küçük partiküller şeklinde oluştuğunu göstermektedir. biyo- α -MnO₂ ile hazırlanan katotta deşarj ürünü daha az toplanmıştır. Şekil 8.27.'de şarjdan sonra çoğu deşarj ürünü ayrıştırılmıştır. Bu Li₂O₂ morfolojisinin daha iyi ayrışma nedeniyle OER'yi iyileştirdiği, dolayısıyla spesifik kapasiteyi ve reaksiyon verimliliğini arttırdığını göstermektedir.



Şekil 8.27. Tam deşarj (a) ve tam şarj (b) sonrası biyo- α -MnO₂ elektrodunun FESEM görüntüleri

Reaksiyon ürünlerinin oluşumu göstermek için tam deşarj sonrası Raman analizi gerçekleştirildi. Şekil 8.28. deşarjdan Biyo- α - MnO_2 katottunun Raman analiz sonucunu gösterir. Yaklaşık 1300-1600 cm^{-1} 'deki karakteristik tepe noktaları, 500-750 cm^{-1} arasındaki tepe noktalarının Mn-O türlerinin varlığını temsil ettiği katodun karbon bileşenlerini gösterir. Biyo- α - MnO_2 'nın çevrim sonrası analizinde Fesem görüntülerini destekler niteliktedir ve tersinir reaksiyonların gerçekleştiğini doğrulamaktadır.



Şekil 8.28. Çevrim Sonrası Biyo- α - MnO_2 ait Raman Analiz

BÖLÜM 9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

9.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında Li-hava pillerinde kullanılması amacıyla karbonsuz elektrot olarak pil verimliliğini arttırmak amacıyla farklı morfoloji ve farklı fazlarda TiO_2 ve MnO_2 yapıları üretilip geliştirilmiştir.

İlk olarak CV eğrileri alınarak tez çalışmasında kullanılacak olan voltaj aralığı belirlenmiştir. CV testleri sonucunda pilin 2V-4.3V aralığında çalışılacağı belirlendi. Farklı elektrotların, elektrot/elektrolit ara yüzey direnci sonuçları empedans testleri sonucunda ortaya çıkmaktadır. Orta frekans olan R_{int} elektrolit ve hava katot ara yüzeyi arasında yük transferini göstermektedir. Katot yüzeyi deşarj ürünü ile kaplandığında bu direnç artar. Şarj deşarj döngüsü esnasında deşarjdan sonra, pilin şarj olması sırasında R_{int} değerinin ilk hücre direncine yakın bir değere düşmesi elektrot üzerinde reaksiyonların tersinirliğinin olduğunu gösterir. Yapılan pil testi sonuçlarında bu bilgiyi destekler niteliktedir. Bunlara ek olarak umut vaadedici olan üretimini gerçekleştirdiğimiz karbonsuz elektrotlar sınırlandırılmış şarj/deşarj testleri yapılarak çevrim performansı artırılmıştır.

Eşit şartlarda hazırlanan elektrotlara, pil hücreleri oluşturulup elektrokimyasal performansı incelenmiş ve elektrotların kimyasal kararlılığı karşılaştırılmıştır.

Üretilen tozların ve elektrotların karakterizasyonu XRD, FESEM, RAMAN, DTA, BET ile analiz edilmiştir. Çevrim testi sonrası pil ömrüne etki eden sebepler FESEM, RAMAN ile analiz edilip sebep sonuç ilişkisi oluşturarak incelenmiştir.

XRD ve Raman analiz sonuçlarına göre anataz TiO_2 , rutil TiO_2 , $\alpha\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 fazları başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

FESEM görüntülerine göre sol-jel yöntemi ile üretilen anataz TiO_2 , rutil TiO_2 küresel morfolojiye sahip, kimyasal çöktürme yöntemiyle üretilen $\alpha\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 içi boş nano küresel kestane morfolojisine sahiptir. Biyolojik olarak sentezlenmiş $\alpha\text{-MnO}_2$ ise nano tel morfolojisine sahiptir.

Anataz TiO_2 ilk çevrimde 2500 mAh g^{-1} spesifik kapasite değerine ulaşırken Rutil TiO_2 'nin 600 mAh g^{-1} spesifik kapasite değerine ulaştığı görülmektedir.

Anataz ve rutil TiO_2 tozları ile hazırlanmış katotun çevrim performansı 200 mAhg^{-1} spesifik kapasite değerleri ile sınırlandırılarak incelenmiştir. Anataz TiO_2 katoduyla hazırlanan pil hücresi 17 çevrim, Rutil TiO_2 katoduyla hazırlanan pil hücresi 10 çevrim boyunca devam etmiştir.

Anataz fazı Rutil fazına göre pil hücresinde gerçekleşen reaksiyonları daha iyi katalize etmekte ve daha uzun çevrim ömrü göstermektedir.

Kimyasal olarak üretilen $\alpha\text{-MnO}_2$, 7541 mAh g^{-1} deşarj kapasitesini gösterirken Mn_2O_3 , 5317 mAh g^{-1} göstermektedir. $\alpha\text{-MnO}_2$ ve Mn_2O_3 tozları ile hazırlanmış katotun çevrim performansı 800 mAhg^{-1} spesifik kapasite değerleri ile sınırlandırılarak incelenmiştir. $\alpha\text{-MnO}_2$ 50 çevrim kapasite kaybı olmadan devam etmiştir, Mn_2O_3 kararlı kapasiteyi 40 döngü boyunca koruyabilmiştir.

Biyo- $\alpha\text{-MnO}_2$ 10025 mAh g^{-1} deşarj kapasitesi gösterir. Biyolojik olarak sentezlenmiş $\alpha\text{-MnO}_2$ tozu ile hazırlanmış katotun çevrim performansı 800 mAhg^{-1} spesifik kapasite değerleri ile sınırlandırılarak incelenmiştir ve 60 çevrim boyunca 800 mAh g^{-1} sabit bir kapasiteyi göstermektedir.

Kimyasal yöntemle üretilen anataz TiO_2 , rutil TiO_2 , $\alpha\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 'un pil kararlılığı karşılaştırılmıştır. Elektrot arasında katalitik aktivitesi en iyiden başlayarak sıralandığında, sıralama $\alpha\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 , anataz TiO_2 , rutil TiO_2 şeklindedir.

TiO_2 anataz ve rutil fazının elektrokimyasal olarak pil performansı, diğer oksitli yapı olarak üretilen MnO_2 'nın polimorflarına göre daha düşük bir performans sergilemiştir.

Kimyasal yöntemle üretilen $\alpha\text{-MnO}_2$, ve biyolojik yöntemle üretilen nanotel $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nın pil kararlılığı karşılaştırılmıştır. İki elektrot arasında katalitik aktivitesi en iyi olan Biyo - $\alpha\text{-MnO}_2$ dir.

Nanotel olarak üretilen Biyo - $\alpha\text{-MnO}_2$ diğer elektrotlardan daha yüksek yüzey alanı sağlamış ve katot yüzeyinde gerçekleşecek reaksiyonlar için daha geniş bir alan sağlamıştır. Elektrokimyasal sonuçlarda Biyo - $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nın elektrokimyasal kararlılığının diğer iki katottan daha etkin olduğunu göstermektedir.

Tersinir olmayan ve yalıtkan özellik gösteren lityum deşarj ürünü olan LiCO_3 yapısından, hazırlamış olduğumuz elektrotlarda karbon miktarını en aza indirerek katot yüzeyinin deaktif olması ve katot gözeneklerinin tıkmaması gibi bir problemin önüne geçilmesinde umutvaad etmektedir.

9.2. Öneriler

Tersinir olmayan ve yalıtkan özellik gösteren lityum deşarj ürünü olan LiCO_3 yapısından, hazırlamış olduğumuz elektrotlarda karbon miktarını en aza indirerek katot yüzeyinin deaktif olması ve katot gözeneklerinin tıkmaması gibi bir problemin önüne geçmiş olduk. Tersinir reaksiyonları destekleyen, katalitik aktivite ve yüksek yüzey alanı sunan Mn_xO_y polimorf elektrotları sayesinde şarj/deşarj testlerinde pil yüzeyinde yalıtkan ancak tersinir Li_2O_2 ve LiO_2 bileşiklerinin yüzeyi kaplamasının önüne geçilmiş ve pil ömrüne önemli ölçüde katkı sağlamıştır.

TiO₂ polimorfları için karbon katkılamanın yanı sıra farklı metaller ile katkılama yapılarak kompozit bir elektrot üretilerek Li-hava pilleri üzerindeki performansı incelenebilir.

Ek olarak OER reaksiyonları elektrot metaryalinin yanı sıra elektrolitten, oksijen basıncından ve elektrokimyasal baskıdan etkilenebilir. Pil sistemi oluştururken bu etkenleri de göz önünde bulundurmak gerekir.



KAYNAKÇA

- [1] D. Larcher and J. M. Tarascon. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, . Nat. Chem. 7, 19–29 (2015)
- [2] D. Geng et al. From Lithium-Oxygen to Lithium-Air Batteries: Challenges and Opportunities, . Advanced Energy Materials vol. 6 (2016)
- [3] K. Holmberg, P. Andersson and A. Erdemir. Global energy consumption due to friction in passenger cars, . Tribol. Int. 47, 221–234 (2012)
- [4] V. R. Stamenkovic, D. Strmcnik, P. P. Lopes and N. M. Markovic. Energy and fuels from electrochemical interfaces, . Nature Materials vol. 16 57–69 (2016)
- [5] 6 -Electrochemical functionality of a battery during charging (a), ... | Download Scientific Diagram, . https://www.researchgate.net/figure/Electrochemical-functionality-of-a-battery-during-charging-a-discharging-b-13_fig6_306240899
- [6] K. W. Beard and T. B. Reddy. LINDEN’S HANDBOOK OF BATTERIES, Fifth Edition.
- [7] D. M. R. de Rooij. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, . Anti-Corrosion Methods Mater. 50, (2003)
- [8] N. Imanishi, A. C. Luntz and P. Bruce. The lithium air battery: Fundamentals. The Lithium Air Battery: Fundamentals vol. 9781489980625 Springer New York, 2014.
- [9] M. I. T. Electric and V. Team. A Guide to Understanding Battery Specifications, . (2008)
- [10] Understanding Batteries, . <http://e3f1649b359c7f12da7e23b3f0b85d901b0be4cd.vetisonline.com/eds/ebookviewer/ebook/ZTAwMHh0cl9fNDk2MTE5X19BTg2?sid=7be58169-ec3a-4429-a3cf-a45cc5c998ba@sdc-v-sessmgr01&vid=0&format=EB&rid=2>
- [11] T. Placke, R. Kloepsch, S. Dühnen and M. Winter. Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density, . J. Solid State Electrochem. 21, 1939–1964 (2017)

- [12] R. A. Powers. Batteries for Low Power Electronics, . Proc. IEEE 83, 687–693 (1995)
- [13] P. V. Braun, J. Cho, J. H. Pikul, W. P. King and H. Zhang. High power rechargeable batteries, . Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 16, 186–198 (2012)
- [14] D. Geng et al. From Lithium-Oxygen to Lithium-Air Batteries: Challenges and Opportunities, . Adv. Energy Mater. 6, (2016)
- [15] J. S. Lee et al. Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air, . Adv. Energy Mater. 1, 34–50 (2011)
- [16] P. Tan et al. Advances and challenges in lithium-air batteries, . Appl. Energy 204, 780–806 (2017)
- [17] K. N. Jung et al. Rechargeable lithium-air batteries: A perspective on the development of oxygen electrodes, . Journal of Materials Chemistry A vol. 4 14050–14068 (2016)
- [18] A. Eftekhari, Z. Jian and X. Ji. Potassium Secondary Batteries, . ACS Applied Materials and Interfaces vol. 9 4404–4419 (2017)
- [19] H. Yadegari, Q. Sun and X. Sun. Sodium-Oxygen Batteries: A Comparative Review from Chemical and Electrochemical Fundamentals to Future Perspective, . Advanced Materials vol. 28 7065–7093 (2016)
- [20] K. M. Abraham. A Brief History of Non-Aqueous Metal-Air Batteries, . ECS Trans. 3, 67–71 (2019)
- [21] P. Tan, W. Shyy, L. An, Z. H. Wei and T. S. Zhao. A gradient porous cathode for non-aqueous lithium-air batteries leading to a high capacity, . Electrochem. commun. 46, 111–114 (2014)
- [22] T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák and P. G. Bruce. Rechargeable Li₂O₂ electrode for lithium batteries, . J. Am. Chem. Soc. 128, 1390–1393 (2006)
- [23] M. Jacoby. Electrochemical cells offer big payout, but production is years away, . Chem. Eng. News 88, 29–31 (2010)
- [24] A STUDY OF ENGINEERING THE CATHODE STRUCTURES FOR IMPROVED PERFORMANCE IN LITHIUM BATTERIES A Dissertation Presented to the Faculty of the Graduate School of Cornell University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philoso, . (2017)
- [25] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson and W. Wilcke. Lithium-air battery: Promise and challenges, . J. Phys. Chem. Lett. 1, 2193–2203 (2010)

- [26] M. Armand and J. M. Tarascon. Building better batteries, . *Nature* vol. 451 652–657 (2008)
- [27] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick and J. M. Tarascon. LiO₂ and LiS batteries with high energy storage, . *Nature Materials* vol. 11 19–29 (2012)
- [28] H. Cheng and K. Scott. Nano-structured gas diffusion electrode-A high power and stable cathode material for rechargeable Li-air batteries, . *J. Power Sources* 235, 226–233 (2013)
- [29] I. Kowalczyk, J. Read and M. Salomon. Li-air batteries: A classic example of limitations owing to solubilities, . *Pure and Applied Chemistry* vol. 79 851–860 De Gruyter, 2007.
- [30] E. L. Littauer and K. C. Tsai. Corrosion of Lithium in Alkaline Solution, . *J. Electrochem. Soc.* 124, 850–855 (1977)
- [31] E. L. Littauer and K. C. Tsai. Anodic Behavior of Lithium in Aqueous Electrolytes: I . Transient Passivation, . *J. Electrochem. Soc.* 123, 771–776 (1976)
- [32] C. O. Laoire, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E. J. Plichta and M. A. Hendrickson. Elucidating the mechanism of oxygen reduction for lithium-air battery applications, . *J. Phys. Chem. C* 113, 20127–20134 (2009)
- [33] J. Read. Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery, . *J. Electrochem. Soc.* 149, A1190 (2002)
- [34] K. M. Abraham. Prospects and limits of energy storage in batteries, . *Journal of Physical Chemistry Letters* vol. 6 830–844 (2015)
- [35] S. S. Zhang, D. Foster and J. Read. Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O₂ battery, . *J. Power Sources* 195, 1235–1240 (2010)
- [36] J. Lu et al. Aprotic and aqueous Li-O₂ batteries, . *Chemical Reviews* vol. 114 5611–5640 (2014)
- [37] B. D. McCloskey, R. Scheffler, A. Speidel, G. Girishkumar and A. C. Luntz. On the mechanism of nonaqueous Li-O₂ electrochemistry on C and its kinetic overpotentials: Some implications for Li-air batteries, . *J. Phys. Chem. C* 116, 23897–23905 (2012)
- [38] A. C. Luntz and B. D. McCloskey. Nonaqueous Li-air batteries: A status report, . *Chem. Rev.* 114, 11721–11750 (2014)
- [39] T. Zhang et al. Highlight Review Aqueous Lithium/Air Rechargeable Batteries 25 °C and, . (2011)

- [40] J. P. Zheng, P. Andrei, M. Hendrickson and E. J. Plichta. The Theoretical Energy Densities of Dual-Electrolytes Rechargeable Li-Air and Li-Air Flow Batteries, . J. Electrochem. Soc. 158, A43 (2011)
- [41] J. Christensen et al. A Critical Review of Li/Air Batteries, . J. Electrochem. Soc. 159, R1–R30 (2011)
- [42] T. Zhang et al. A novel high energy density rechargeable lithium/air battery, . Chem. Commun. 46, 1661–1663 (2010)
- [43] Y. Wang and H. Zhou. A lithium-air battery with a potential to continuously reduce O₂ from air for delivering energy, . J. Power Sources 195, 358–361 (2010)
- [44] H. He et al. Effects of aqueous electrolytes on the voltage behaviors of rechargeable Li-air batteries, . Electrochim. Acta 67, 87–94 (2012)
- [45] S. Wang et al. Oxygen-enriched carbon material for catalyzing oxygen reduction towards hybrid electrolyte Li-air battery, . J. Mater. Chem. 22, 21051–21056 (2012)
- [46] B. Kumar and J. Kumar. Cathodes for Solid-State Lithium–Oxygen Cells: Roles of Nasicon Glass-Ceramics, . J. Electrochem. Soc. 157, A611 (2010)
- [47] B. Kumar et al. A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium–Air Battery, . J. Electrochem. Soc. 157, A50 (2010)
- [48] H. Kitaura and H. Zhou. Electrochemical performance of solid-state lithium-air batteries using carbon nanotube catalyst in the air electrode, . Adv. Energy Mater. 2, 889–894 (2012)
- [49] K. Zhang et al. A flexible NASICON-type composite electrolyte for lithium-oxygen/air battery, . Ionics (Kiel). 25, 25–33 (2019)
- [50] A. Manuel Stephan and K. S. Nahm. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries, . Polymer vol. 47 5952–5964 (2006)
- [51] F. Li, H. Kitaura and H. Zhou. The pursuit of rechargeable solid-state Li-air batteries, . Energy and Environmental Science vol. 6 2302–2311 (2013)
- [52] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson and W. Wilcke. Lithium-air battery: Promise and challenges, . J. Phys. Chem. Lett. 1, 2193–2203 (2010)
- [53] I. Landa-Medrano, R. Pinedo, N. Ortiz-Vitoriano, I. R. De Larramendi and T. Rojo. Carbon-Free Cathodes: A Step Forward in the Development of Stable Lithium-Oxygen Batteries, . ChemSusChem 8, 3932–3940 (2015)

- [54] I. Landa-Medrano, R. Pinedo, N. Ortiz-Vitoriano, I. R. De Larramendi and T. Rojo. Carbon-Free Cathodes: A Step Forward in the Development of Stable Lithium-Oxygen Batteries, . *ChemSusChem* 8, 3932–3940 (2015)
- [55] Z. Peng et al. Oxygen reactions in a non-aqueous Li⁺ electrolyte, . *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50, 6351–6355 (2011)
- [56] H. Cheng and K. Scott. Selection of oxygen reduction catalysts for rechargeable lithium-air batteries-Metal or oxide?, . *Appl. Catal. B Environ.* 108–109, 140–151 (2011)
- [57] D. Wang, J. Xiao, W. Xu and J.-G. Zhang. High Capacity Pouch-Type Li–Air Batteries, . *J. Electrochem. Soc.* 157, A760 (2010)
- [58] R. Devanathan. Recent developments in proton exchange membranes for fuel cells, . *Energy Environ. Sci.* 1, 101–119 (2008)
- [59] Y. Hwang, K. H. Yun and Y. C. Chung. Carbon-free and two-dimensional cathode structure based on silicene for lithium-oxygen batteries: A first-principles calculation, . *J. Power Sources* 275, 32–37 (2015)
- [60] S. R. Younesi, S. Urbonaite, F. Björefors and K. Edström. Influence of the cathode porosity on the discharge performance of the lithium-oxygen battery, . *J. Power Sources* 196, 9835–9838 (2011)
- [61] M. Carboni, A. G. Marrani, R. Spezia and S. Brutti. Degradation of LiTfO/TEGME and LiTfO/DME Electrolytes in Li-O₂ Batteries, . *J. Electrochem. Soc.* 165, A118–A125 (2018)
- [62] M. M. O. Thotiyl, S. A. Freunberger, Z. Peng and P. G. Bruce. The Carbon Electrode in Nonaqueous Li–O₂ Cells, . *J. Am. Chem. Soc.* 135, 494–500 (2013)
- [63] F. Li et al. Ru/ITO: A carbon-free cathode for nonaqueous Li-O₂ battery, . *Nano Lett.* 13, 4702–4707 (2013)
- [64] F. Li et al. Superior Performance of a Li-O₂ Battery with Metallic RuO₂ Hollow Spheres as the Carbon-Free Cathode, . *Adv. Energy Mater.* 5, 2–7 (2015)
- [65] M. S. Song, A. Benayad, Y. M. Choi and K. S. Park. Does Li₄Ti₅O₁₂ need carbon in lithium ion batteries? Carbon-free electrode with exceptionally high electrode capacity, . *Chem. Commun.* 48, 516–518 (2012)
- [66] B. G. Kim et al. Ordered Mesoporous Titanium Nitride as a Promising Carbon-Free Cathode for Aprotic Lithium-Oxygen Batteries, . *ACS Nano* 11, 1736–1746 (2017)
- [67] Y. Chang et al. A Carbon- and Binder-Free Nanostructured Cathode for High-Performance Nonaqueous Li-O₂ Battery, . *Adv. Sci.* 2, 1–6 (2015)

- [68] D. Kundu, R. Black, E. J. Berg and L. F. Nazar. Highly efficient α -Mn₂O₃ α -MnO₂-500 nanocomposite for peroxymonosulfate activation: Comprehensive investigation of manganese oxides, . *Energy Environ. Sci.* 8, 1292–1298 (2015)
- [69] G. Zhao, J. Lv, Z. Xu, L. Zhang and K. Sun. Carbon and binder free rechargeable Li-O₂ battery cathode with Pt/Co₃O₄ flake arrays as catalyst, . *J. Power Sources* 248, 1270–1274 (2014)
- [70] H. Cheng and K. Scott. Selection of oxygen reduction catalysts for rechargeable lithium-air batteries-Metal or oxide?, . *Appl. Catal. B Environ.* 108–109, 140–151 (2011)
- [71] Y. Liu, J. Wei, Y. Tian and S. Yan. The structure-property relationship of manganese oxides: Highly efficient removal of methyl orange from aqueous solution, . *J. Mater. Chem. A* 3, 19000–19010 (2015)
- [72] A. Débart, A. J. Paterson, J. Bao and P. G. Bruce. α -MnO₂ Nanowires: A Catalyst for the O₂ Electrode in Rechargeable Lithium Batteries, . *Angew. Chemie* 120, 4597–4600 (2008)
- [73] Z. Ma et al. A review of cathode materials and structures for rechargeable lithium-air batteries, . *Energy and Environmental Science* (2015)
- [74] Y. Surace. Manganese-based cathode materials for Li-ion batteries, . Thesis, Our Intro Very Basic, Dentrte Ppt Fig 1.2, Component, Lib Parameters, Concln (2015)
- [75] Q. Ma et al. Amorphous hierarchical porous manganese oxides for supercapacitors with excellent cycle performance and rate capability, . *Electrochim. Acta* 291, 9–17 (2018)
- [76] X. Gu et al. General Synthesis of MnO_x (MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO) Hierarchical Microspheres as Lithium-ion Battery Anodes, . *Electrochim. Acta* 184, 250–256 (2015)
- [77] C. M. Julien and A. Mauger. Nanostructured MnO₂ as electrode materials for energy storage, . *Nanomaterials* 7, (2017)
- [78] C. P. Yi and S. R. Majid. The Electrochemical Performance of Deposited Manganese Oxide-Based Film as Electrode Material for Electrochemical Capacitor Application, . *Semiconductors - Growth and Characterization InTech*, 2018.
- [79] Q. Zhang et al. α -MnO₂ nanowires transformed from precursor δ -MnO₂ by refluxing under ambient pressure: The key role of pH and growth mechanism, . *Mater. Chem. Phys.* 125, 678–685 (2011)
- [80] G. Pistoia, A. Antonini, D. Zane and M. Pasquali. Synthesis of Mn spinels from different polymorphs of MnO₂, . *J. Power Sources* 56, 37–43 (1995)

- [81] X. bei ZANG et al. A simple physical mixing method for MnO₂/MnO nanocomposites with superior Zn²⁺ storage performance, . Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed. 30, 3347–3355 (2020)
- [82] M. Han et al. Reaction mechanisms and optimization strategies of manganese-based materials for aqueous zinc batteries, . Mater. Today Energy 20, 100626 (2021)
- [83] T. Matching and R. Test. Chapter 8 Chapter 8, . Test 1937, 162–173 (2001)
- [84] S. H. Yang, W. J. Chung, S. McFarland and S. W. Lee. Assembly of bacteriophage into functional materials, . Chem. Rec. 13, 43–59 (2013)
- [85] K. T. Nam, B. R. Reelle, S. W. Lee and A. M. Belcher. Genetically Driven Assembly of Nanorings Based on the M13 Virus, . Nano Lett. 4, 23–27 (2004)
- [86] D. Oh et al. Biologically enhanced cathode design for improved capacity and cycle life for lithium-oxygen batteries, . Nat. Commun. 4, 4–11 (2013)
- [87] X. Fu, J. Feng, H. Wang and K. M. Ng. Manganese oxide hollow structures with different phases: Synthesis, characterization and catalytic application, . Catal. Commun. 10, 1844–1848 (2009)
- [88] K. Adpakpang et al. Holey 2D Nanosheets of Low-Valent Manganese Oxides with an Excellent Oxygen Catalytic Activity and a High Functionality as a Catalyst for Li–O₂ Batteries, . Adv. Funct. Mater. 28, 1707106 (2018)
- [89] A. M. Hashem et al. Urchin-like α -MnO₂ formed by nanoneedles for high-performance lithium batteries, . Ionics (Kiel). 22, 2263–2271 (2016)
- [90] X. Wang and Y. Li. Selected-control hydrothermal synthesis of α - and β -MnO₂ single crystal nanowires, . J. Am. Chem. Soc. 124, 2880–2881 (2002)
- [91] C. S. Johnson et al. Structural and electrochemical studies of α -manganese dioxide (α -MnO₂), . J. Power Sources 68, 570–577 (1997)
- [92] A. Khan et al. Highly efficient α -Mn₂O₃/ α -MnO₂-500 nanocomposite for peroxymonosulfate activation: Comprehensive investigation of manganese oxides, . J. Mater. Chem. A (2018)
- [93] 1 Three different polymorphs of titanium dioxide. (a) anatase, (b)... | Download Scientific Diagram, . https://www.researchgate.net/figure/Three-different-polymorphs-of-titanium-dioxide-a-anatase-b-rutile-and-c-brookite_fig1_309608616
- [94] G. Liu et al. Titanium dioxide crystals with tailored facets, . Chem. Rev. 114, 9559–9612 (2014)

- [95] N. Wetchakun and S. Phanichphant. Effect of temperature on the degree of anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method, . *Curr. Appl. Phys.* (2008)
- [96] F. Wan et al. Bioprocess-inspired preparation of silica with varied morphologies and potential in lithium storage, . *J. Mater. Sci. Technol.* 72, 61–68 (2021)
- [97] W. J. Chung, M. Sena, A. Merzlyak and S. W. Lee. Phages as tools for functional nanomaterials development. *Comprehensive Biomaterials* vol. 2 Elsevier Ltd., 2011.
- [98] D. Oh et al. M13 virus-directed synthesis of nanostructured metal oxides for lithium-oxygen batteries, . *Nano Lett.* 14, 4837–4845 (2014)



ÖZGEÇMİŞ

Mihraç Halebi, ortaokul ve lise eğitimini Zonguldak'ta tamamladı. 2011 yılında Hasan Ali Yücel Lisesinden mezun oldu. 2012 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği 2016 yılında bitirdi. 2017 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitimi sırasında Sakarya Üniversitesi Araştırma ve Geliştirme Merkezi'nde Uluslar Arası Tübitak Projesinde yüksek lisans öğrencisi olarak çalıştı ve akabinde yüksek lisans eğitimine devam etti.