

Metal Hava Pilleri için Li-Si Alaşımı Esaslı Anot ile Nanokarbon Esaslı Katot
Malzemelerinin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonları

Ersu LÖKÇÜ

DOKTORA TEZİ

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Ocak 2020

Development and Characterization of Li-Si Alloy Anode and Nanocarbon Based
Cathode Materials for Metal-Air Batteries

Ersu LÖKÇÜ

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Nanoscience and Nanotechnology

January 2020

Metal Hava Pilleri için Li-Si Alaşımı Esaslı Anot ile Nanokarbon Esaslı Katot
Malzemelerinin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonları

Ersu LÖKÇÜ

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalında

DOKTORA TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ANIK

Bu TEZ ESOGÜ BAP 201615045 ve 2017A212 no' lu projeler ve TÜBİTAK 2211A
doktora burs programı çerçevesinde desteklenmiştir.

Ocak 2020

ONAY

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Ersu Lökçü'nün DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Metal Hava Pilleri için Li-Si Alaşımı Esaslı Anot ile Nanokarbon Esaslı Katot Malzemelerinin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonları” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mustafa ANIK

İkinci Danışman : ---

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Mustafa ANIK

Üye : Prof. Dr. Ender SUVACI

Üye : Doç. Dr. Hakan GAŞAN

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Şahin COŞKUN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Mustafa ANIK danışmanlığında hazırlamış olduğum “Metal Hava Pilleri için Li-Si Alışımı Esaslı Anot ile Nanokarbon Esaslı Katot Malzemelerinin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonları” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.

10/01/2020

Ersu Lökçü

İmza

ÖZET

Günümüzde fosil yakıtların kullanımına alternatif olabilecek yenilenebilir enerji kaynakları kullanımının yaygınlaşması için yoğun bir çaba sarf edilmektedir. Şüphesiz ki yenilenebilir enerji kaynakları kullanımı ile ilgili en önemli mesele enerjinin etkin depolanabilmesidir. Li-hava pillerinin sahip oldukları yüksek özgül enerji yoğunluğu (teorik olarak 11430 W sa. kg^{-1}) değerleri, günümüzde yaygın olarak kullanılan fosil yakıtların özgül enerji yoğunluğu değerleri ile neredeyse kıyaslanabilir durumdadır. Li-hava pillerini sahip oldukları bu potansiyel özgül enerji yoğunluğu değerleri gelecekte elektrikli arabalarda kullanılması muhtemel en önemli enerji kaynağı haline getirmektedir.

Bu çalışmadaki amaç, Li-hava pili uygulamaları için nanokarbon esaslı katot malzemeleri ve Li metaline alternatif olabilecek alaşım esaslı anot malzemelerinin sentezlenmesi ve elektrokimyasal performanslarının belirlenmesidir. Bu kapsamda çeşitli gözenek boyutlarına sahip beş farklı gözenekli grafen ile anot olarak kullanılması öngörülen dört farklı $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 ve $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ alaşımı sentezlenmiştir. Ayrıca yine katot olarak kullanılması öngörülen karbon nanotüpler ergimiş tuz metodu ile sentezlenmiştir.

Farklı gözenekli grafenlerin katot olarak kullanıldığı Li-hava pilinde, en yüksek kapasite değeri rGO-30 numunesinde 8240 mA sa. g^{-1} olarak elde edilmiştir. Sentezlenen tüm gözenekli grafen esaslı elektrotların kapasite değerleri gözeneksiz rGO numunesinden yüksektir. Elde edilen deneysel veriler sonunda katotların yüzey alanının tek başına pil kapasitesini etkileyen parametre olmadığı, özellikle gözenek hacmi ve dağılımının pilin deşarj kapasitesinde daha etkin rol oynadığı belirlenmiştir. Mekanik alaşımlandırma yöntemiyle sentezlenen alaşım anotların performansları karbon nanotüplerin katot olarak kullanıldığı Li-hava pilinde gerçekleştirilmiştir. Alaşımlar içerisinde en yüksek kapasite değerleri 648 mA sa. g^{-1} ve 544 mA sa. g^{-1} olmak üzere sırasıyla $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ve $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ alaşımlarından elde edilmiştir. Elde edilen bu kapasite değerleri 10 çevrim sonundaki değerler olup hava pil hücresinin kapasite koruma oranı %80 civarındadır.

Anahtar Kelimeler: Li-hava pilleri, Li-Si Alaşımları, Gözenekli Grafen, Karbon Nanotüp

SUMMARY

There are extensive efforts to spread the usage of renewable energy sources alternative to fossil fuels. Undoubtedly, the most important issue related to the use of renewable energy sources is effective energy storage. Lithium-air batteries have received significant attention in the past several years due to their theoretical energy density (11430 Wh kg⁻¹) which is comparable to that of fossil fuels. Hence, the lithium-air batteries are one of the most promising energy storage systems for electric vehicles (EVs) in the near future because of their extremely high theoretical energy density.

The aim of this study is to synthesize and determine the electrochemical performances of nanocarbon-based cathode materials and alloy-based anode materials that can be an alternative to Li metal for Li-air battery applications. In this scope, five different porous graphene with various pore sizes and four different Li₂₂Si₅, Li₁₃Si₄, Li₇Si₃ and Li₁₂Si₇ alloys that are intended to be used as anodes are synthesized. In addition, carbon nanotubes, which are also intended to be used as cathodes, were synthesized by the molten salt method.

In Li-air battery where different porous graphene is used as cathode, the highest capacity value is obtained in rGO-30 sample as 8240 mA h g⁻¹. Capacity values of all synthesized porous graphene based electrodes are higher than non-porous rGO sample. As a result of obtained experimental data, the surface area of the cathodes is not the mere parameter for discharge capacity of battery, particularly pore volume and distribution have a more efficient role on discharge capacity of cathode. The performances of alloy anodes synthesized by mechanical alloying method were performed on Li-air cell, with carbon nanotubes used as cathodes. The highest capacity values among the alloys are 648 mA h g⁻¹ and 544 mA h g⁻¹ from alloys Li₂₂Si₅ and Li₁₃Si₄, respectively, These obtained capacity values are gathered after 10 cycles and the capacity retention rate of the air battery cell is around %80.

Keywords: Li-air batteries, Li-Si Based Alloys, Porous Graphene, Carbon Nanotube

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimine başladığım günden bugüne kadar gerek mesleki bilgi gerek hayat tecrübesi açısından çok şey öğrendiğim, çalışmalarım süresince her türlü desteğini eksik etmeyerek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan sayın hocam Prof. Dr. Mustafa ANIK' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitesinde yer aldıkları için ve tez çalışmalarım sırasında paylaştıkları teorik ve pratik bilgilerden dolayı, tanımaktan onur duyduğum Prof. Dr. Ender SUVACI ve Doç. Dr. Hakan GAŞAN' a teşekkür ederim.

Her zaman laboratuvarının kapısını açık tutarak çalışmalarımın gerçekleştirilmesine destek sağlayan ve bunun yanı sıra her zaman benim için zamanının olduğunu bildiğim çok sevgili hocam Dr. Öğr. Üyesi Nurşen KOÇ' a teşekkürü bir borç bilirim.

Özel ve mesleki hayatım boyunca en sıkıntılı günlerimde yanımda olup bana katlandıkları için başta R. Can ÖZDEN olmak üzere Duygu YILMAZ ve Akın ÖZCAN' a çok teşekkür ederim. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve çalışanlarına; korozyon laboratuvarında, çalışma fırsatı bulduğum Nilüfer KÜÇÜKDEVECİ' ye teşekkür ederim. Yine korozyon laboratuvarında beraber çalıştığım ve birlikte eğlenceli birçok gün geçirdiğim Süleyman CAN ve Meltem ÇAYIRLI' ya teşekkür ederim.

Doktora eğitimime 2211-A Genel Yurt İçi Doktora Burs Programı ile destek veren Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) ve tez kapsamındaki deneysel çalışmaların bir kısmının gerçekleştirilmesine 201615045 ve 201715A212 No' lu projeler ile destek veren Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (ESOGÜ BAP) birimine teşekkürü bir borç bilirim.

Bugünlere gelmem için maddi ve manevi ellerinden gelen her türlü desteği bana sağlayan babam, annem, kardeşim ve halam Gülay LÖKÇÜ' ye sevgilerimi sunarım. Son

olarak tanıdığım günden itibaren bana koşulsuz sevgi gösteren ve destek veren Çiğdem' e teşekkür etmek istiyorum.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTYUM-HAVA PİLLERİ	7
2.1. Giriş.....	7
2.1.1. Li-hava pil türleri	10
2.2. Li-Hava Pillerinin Mekanizması	12
2.2.1. Oksijen indirgenme reaksiyonları (ORR).....	12
2.2.2. Oksijen oluşum reaksiyonları (OER)	14
2.2.3. Yan reaksiyonlar	16
2.3. Li-Hava Pillerinin Temel Bileşenleri	19
2.3.1. Katot.....	20
2.3.2. Anot.....	25
2.3.3. Elektrolit.....	29
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	34
3.1. Grafen ve karbon nanotüp esaslı katot malzemeleri.....	34
3.2. Alaşım esaslı anot malzemeleri.....	41
4. MATERYAL VE YÖNTEM	46
4.1. Gözenekli Grafen Esaslı Yapıların Şablon Metodu ile Sentezlenmesi	46
4.1.1. Grafen oksit (GO) sentezi	46
4.1.2. Silika (SiO ₂) nanopartiküllerinin sentezi.....	49
4.1.3. GO-SiO ₂ nanoyapıların sentezi	51

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.1.4. GO-SiO ₂ nanoyapıların indirgenmesi ve dağlanması	52
4.2. Karbon Nanotüplerin Elektrolitik Olarak Ergimiş Tuz Metodu ile Sentezlenmesi.....	52
4.2.1. Teori	52
4.2.2. Deney düzeneği ve karbon nanotüp sentezi	55
4.2.3. Ayırıştırma ve saflaştırma işlemleri	56
4.3. Alaşımların Mekanik Alaşımlandırma Metodu ile Sentezlenmesi.....	58
4.4. Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları	59
4.5. Pil Hücre Montajı ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları.....	59
4.5.1. Elektrotların hazırlanması	59
4.5.2. Elektrolitlerin hazırlanması	59
4.5.3. Hava-pil hücresi ve montajı	60
4.5.4. Galvanostatik şarj/deşarj deneyleri	61
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	62
5.1. Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları	62
5.1.1. GO karakterizasyonu.....	62
5.1.2. SiO ₂ nanopartiküllerinin karakterizasyonu	66
5.1.3. GO-SiO ₂ nanoyapıların karakterizasyonu	67
5.1.4. Gözenekli grafenlerin karakterizasyonu.....	70
5.1.5. Ergimiş tuz metodu ile sentezlenen karbon nanotüplerin karakterizasyonu	73
5.1.6. Li-Si alaşımlarının karakterizasyonu	76
5.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları	78
5.2.1. Gözenekli grafen esaslı katotların Li-hava pilindeki performansı	78
5.2.2. Li-Si alaşım esaslı anotların Li-hava pilindeki performansı	82
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	88
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	91
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

1.1. Günümüzde dünya üzerindeki (a) kullanılan enerji kaynakları ve kullanım oranları, (b) mevcut enerji tüketimi ve yıllara göre öngörülen enerji tüketimi.	1
1.2. Çeşitli enerji depolama cihazlarının özgül enerji-güç yoğunluğu değerleri.....	3
1.3. Elektrikli arabalar için mevcut ve geliştirilmekte olan elektrokimyasal enerji depolama sistemleri ve çeşitli firmalara ait elektrikli araç modelleri.....	4
1.4. Li-hava pillerindeki anot, elektrolit ve katot kaynaklı mevcut problemler.	5
1.5. Tez kapsamında geliştirilecek Li-hava pili ve bileşenleri.	6
2.1. (a) Zn-hava ve (b) Li-hava pillerinin çalışma prensibi ve şematik gösterimi.	7
2.2. Bazı metal-hava pillerinin teorik özgül enerji, enerji yoğunluğu ve açık devre potansiyel değerleri.	8
2.3. Kullanılan elektrolite göre şekillenen dört farklı (a) susuz (b) sulu (c) katı ve (d) hibrit tip Li- hava pil türü.	10
2.4. Li-hava pilleri için öngörülen deşarj (ORR) reaksiyonlarının şematik gösterimi.	14
2.5. Li-hava pilleri için öngörülen şarj (OER) reaksiyonlarının şematik gösterimi.	15
2.6. Li-hava pilinin (a) farklı atmosferler altında deşarj eğrileri ve (b) deşarj sonrası katotun FTIR analizi.	17
2.7. Li-hava pilinin farklı bağıl nem oranlarında ilk deşarj/şarj eğrileri.	18
2.8. Deşarj sonrası ince film ve toroidal Li_2O_2 morfolojilerine sahip katotun SEM görüntüleri ve şarj/deşarj eğrileri.....	19
2.9. Li-hava pillerinde hücre potansiyeline bağlı katot bozunumunun şematik gösterimi.	21
2.10. Li-hava pillerinde karbon esaslı katot kullanımından kaynaklı şarj/deşarj esnasında yan ürün oluşumunun şematik gösterimi.	22
2.11. Karbon harici katot kullanılan Li-hava pillerinin potansiyel-kapasite eğrileri (a) gözenekli altın, (b) TiC.....	23
2.12. Redoks servis sağlayıcılarının Li-hava pilleri için uygun potansiyel aralıkları.	24
2.13. Lityum metal anot üzerinde oluşan SEI tabakasının şematik gösterimi.....	26
2.14. Li-hava pili çalışması sırasında anot üzerinde LiOH ve Li_2CO_3 oluşumunu gösteren (a) in-situ XRD desenleri ve (b) bu desenlere karşılık gelen potansiyel-zaman eğrisi.	27
2.15. Lityumun dendritik büyümesinin şematik gösterimi.....	28
2.16. Li-hava pillerinde elektrolit bozunum mekanizmaları ve ilgili reaktif O_2 molekülleri.	30
3.1. (a) Grafen, (b) GO ve (c) rGO yapılarının şematik gösterimi.	34
3.2. Grafen esaslı malzemelerin Li-hava pillerinde katot olarak kullanımı ve elde edilen kapasite değerleri.	36

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.3. Farklı boyutlardaki gözeneklerde Li_2O_2 birikimi.	37
3.4. Grafen kafes yapısındaki birim vektörler ve grafen tabakasının katlanmasıyla oluşan simetriler.	39
3.5. Li-Si sistemine ait faz diyagramı.	41
3.6. Li_xSi -C anodun (a) şarj-deşarj eğrileri, (b) 200 mA g^{-1} akım yoğunluğu altında çevrim performansı.	43
3.7. Li_xSi -C anodun (a)deşarj ve (b) şarj işlemleri sonrası XRD desenleri.	44
3.8. Li_3N ile lityumlanmış Li_xSi anodun (a) şarj-deşarj eğrileri, (b) 200 mA g^{-1} akım yoğunluğu altında çevrim performansı.	45
3.9. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ anodun 500 mA g^{-1} akım yoğunluğu altında şarj-deşarj eğrileri ve çevrim performansı.	45
4.1. Gözenekli grafen sentezinde izlenen yolların şematik gösterimi.	46
4.2. Grafit oksit üretimi (a) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_3\text{PO}_4$ ilavesi sonrası karışım, (b) 24 saatlik karıştırma işlemi sonrası karışım ve (c) H_2O_2 ilavesi sonrası karışım.	47
4.3. Çeşitli yıkama ve saflaştırma işlemlerine tabi tutulan karışım (a) elek işlemi ve (b) santrifüj işlemi sonrası.	48
4.4. Farklı derişimlerdeki grafen oksit dispersiyonları.	49
4.5. SiO_2 nanopartikül üretim aşamaları (a) başlangıç, (b) 6 saat sonra, (c, d) santrifüj öncesi ve sonrası.	50
4.6. GO- SiO_2 nanoyapılarının sentezinin şematik gösterimi.	51
4.7. Ergimiş tuz elektrolizi deney düzeneğinin şematik gösterimi.	53
4.8. Ergimiş NaCl elektrolizinde grafitin karbon nanotüplere dönüşüm mekanizmasının şematik gösterimi.	55
4.9. Karbon nanotüp üretim deney düzeneği.	56
4.10. Elektroliz işlemi sonrası karbon nanotüp ayırma ve saflaştırma basamakları a) çözündürme, b) vakum filtrasyon, c) ayırıştırma.	57
4.11. Karbon nanotüplerin saflaştırılmasında izlenen basamaklara ait akış diyagramı.	57
4.12. Mekanik alaşımlandırma öncesi (a) tozların tartılması (b) kullanılan bilyalı değirmen (c) mekanik alaşımlandırma sonrası.	58
4.13. Hava pilinde kullanılan katotların görünümü.	59
4.14. Li-hava pil hücresi ve montaj aşamaları.	60

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.15. (a) Şarj/deşarj deneylerinde kullanılan Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı, (b) hava pil hücresi ve deney düzeneği.	61
5.1. GO sentezinde kullanılan grafitin XRD deseni.	62
5.2. Farklı koşullarda sentezlenen GO numunelerine ait XRD desenleri.	63
5.3. GO sentezinde kullanılan (a) grafit ve farklı koşullarda sentezlenen (b) GO-12-1 (c) GO-18-1, (d) GO-24-1, (e) GO-24-2 numunelerine ait SEM görüntüleri.	64
5.4. Farklı koşullarda sentezlenen GO numunelerine ait XRD desenleri.	65
5.5. Sentezlenen SiO ₂ nanopartiküllerine ait DLS analizleri.	67
5.6. SiO ₂ miktarı fazla homojen yapıda elde edilemeyen GO-SiO ₂ nanoyapısı.	68
5.7. Yüzey modifikasyonu gerçekleştirilememiş homojen yapıda elde edilemeyen GO-SiO ₂ nanoyapısı.	68
5.8. Sentezlenen GO-SiO ₂ nanoyapıları (a) GO-SNP30, (b) GO-SNP50, (c) GO-SNP100 (d) GO-SNP200, (e) GO-SNP300.	69
5.9. Sentezlenen rGO ve GO numunelerine ait XRD desenleri.	70
5.10. Sentezlenen gözenekli grafenlerin (a) rGO-30 (b) rGO-50 (c) rGO-100 (d) rGO-200 ve (e) rGO-300 SEM görüntüleri.	71
5.11. rGO ve GO numunelerine ait Raman spektroskopisi analizleri.	72
5.12. BET analizi gerçekleştirilen numunelerin yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri.	73
5.13. 580°C’ de sentezlenen nanotüp, küresel ve silindirik esaslı karbon yapılar.	74
5.14. 700°C’ de sentezlenen nanotüp, küresel ve silindirik esaslı karbon yapılar.	74
5.15. 750°C’ de sentezlenen nanotüp, küresel ve silindirik esaslı karbon yapılar.	74
5.16. 800°C’ de sentezlenen nanotüp, küresel ve silindirik esaslı karbon yapılar.	75
5.17. Farklı akım yoğunluğu değerlerinde 800°C’ de sentezlenen karbon nanotüplerin SEM görüntüsü esaslı karbon yapılar.	75
5.18. Ekstra yıkama ve saflaştırma işlemlerine tabi tutulan karbon nanotüplerin görüntüsü.	76
5.19. 2 saat öğütme ile üretilen Li ₂₂ Si ₅ alaşımı X-ışın deseni.	76
5.20. 10 saat öğütme ile üretilen Li ₁₃ Si ₄ alaşımı X-ışın deseni.	77
5.21. 20 saat öğütme ile üretilen Li ₇ Si ₃ alaşımı X-ışın deseni.	77
5.22. 30 saat öğütme ile üretilen Li ₁₂ Si ₇ alaşımı X-ışın deseni.	77
5.23. rGO-30 numunesine ait şarj/deşarj çevrim performansı.	78
5.24. rGO-50 numunesine ait şarj/deşarj çevrim performansı.	79
5.25. rGO-100 numunesine ait şarj/deşarj çevrim performansı.	79

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.26. rGO-200 numunesine ait şarj/deşarj çevrim performansı.	80
5.27. rGO-300 numunesine ait şarj/deşarj çevrim performansı.	80
5.28. rGO-30 numunesinin farklı elektrolitlerdeki ilkdeşarj kapasiteleri.....	81
5.29. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ anotun farklı elektrolit kombinasyonlarındadeşarj kapasite değerleri.	82
5.30. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ anota ait şarj/deşarj çevrim performansı.....	84
5.31. $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ anota ait şarj/deşarj çevrim performansı.....	85
5.32. Li_7Si_3 anota ait şarj/deşarj çevrim performansı.	86
5.33. $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ anota ait şarj/deşarj çevrim performansı.	87
6.1. Tez çalışması sonucunda elde edilen Li-hava pillerinin elektrokimyasal performansları (a) gözenekli grafen katot, (b) Li-Si alaşımları anot.	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

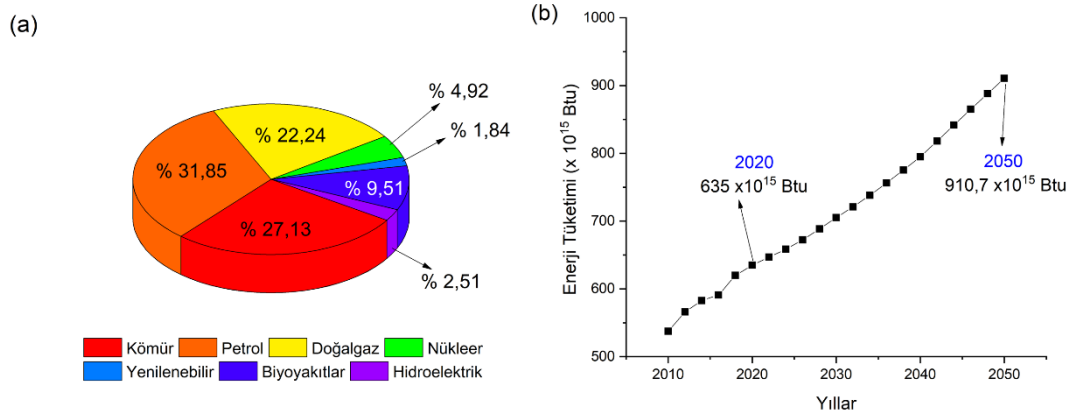
Cizelge

Sayfa

2.1. Susuz ve sulu tip elektrolitlerin kullanıldığı Li-hava pillerinde meydana gelen elektrot reaksiyonları.....	11
2.2. Çeşitli karbon esaslı yapıların yüzey alanı, gözenek boyutu ve özgül kapasite değerleri.....	20
2.3. Literatürde Li-hava pillerinde kullanılan redoks servis sağlayıcıları.	25
2.4. Literatürde yaygın olarak kullanılan aprotik çözücülerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.	32
2.5. Li-hava pillerinde elektrolit bileşeni olarak kullanılan Li tuzları.....	33
3.1. Gözenekli grafen sentezi için kullanılan çeşitli metodlar ve elde edilen özellikler.	38
3.2. Li-Si sistemine ait özellikler ve teorik kapasite değerleri.	42
4.1. SiO ₂ nanopartikül sentezinde kullanılan başlangıç kimyasalları ve miktarları.	51
4.2. Ergimiş tuz elektrolizine ait tipik deney parametreleri.	53
4.3. LiCl, NaCl ve KCl tuzlarının fiziksel özellikleri.	54
4.4. Mekanik alaşımlandırma işleminde kullanılan elementlerin başlangıç miktarları.....	58
4.5. Li-hava pil hücresinde kullanılan elektrolit kombinasyonları.....	61
5.1. Raman spektroskopisi analizi sonucunda elde edilen GO numunelerine ait karakteristik değerleri.	66

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Modern teknolojinin gelişimi ve dünyamızın artan nüfusu, giderek artan enerji talebini de beraberinde getirmektedir. Bilindiği üzere, bu enerji talebi yüzyıllardır kömür, petrol ve doğalgazdan oluşan fosil yakıtlar sayesinde karşılanmaktadır. Günümüzde fosil yakıtlar dünyadaki en yaygın enerji kaynağı olup, toplam enerji üretiminin % 81,2' sini oluşturmaktadır (Şekil 1.1a). Fakat fosil yakıtlar sonlu enerji kaynaklarıdır ve yakın gelecekte artan bu enerji talebini karşılayamaz hale gelecektir. Şekil 1.1b' den görüldüğü üzere günümüzde 635×10^{15} Btu olan enerji talebinin 2050 yılına kadar $910,7 \times 10^{15}$ Btu değerine ulaşması öngörülmüştür (U.S. Energy Information Administration, 2019). Bir diğer husus ise fosil yakıtların sonlu enerji kaynakları olmasının ötesinde, bu yakıtların kullanımı sonucu ortaya çıkan ve atmosfere salınan sera gazlarının (CO_2 , NO, NO_2 , CH_4) yarattığı çevresel sorun olan küresel ısınma problemidir (Florides ve Christodoulides, 2009). Küresel ısınmanın en önemli nedeninin CO_2 gazının atmosferdeki miktarında yaşanan artış olduğu bilinmektedir (Florides ve Christodoulides, 2009). Bu yüzden günümüzde fosil yakıtlara alternatif enerji kaynaklarının yaratılması ve kullanılması adına yoğun bir çaba sarf edilmektedir.



Şekil 1.1. Günümüzde dünya üzerindeki (a) kullanılan enerji kaynakları ve kullanım oranları, (b) mevcut enerji tüketimi ve yıllara göre öngörülen enerji tüketimi.

Fosil yakıtların kullanımı sonucu ortaya çıkan problemlerin üstesinden gelmek için, küresel enerjideki talebin azaltılması veya kullanılan enerji kaynaklarının çeşitlendirilerek fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılması çözüm olarak düşünülebilir. Modern dünyamız ve gelişen teknoloji göz önüne alındığında bunlardan ilki pek gerçekçi bir çözüm

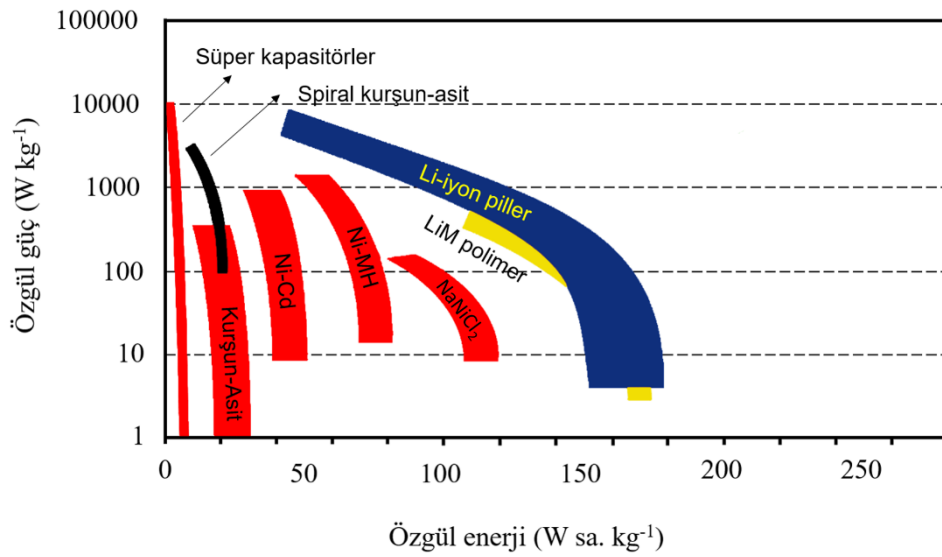
olmayacaktır. Bu yüzden güneş, rüzgâr, jeotermal ve hidroelektrik enerji gibi yenilenebilir ve nükleer enerji gibi farklı enerji kaynaklarının kullanımı fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmada en gerçekçi çözüm yoludur. Nükleer enerji üretiminde kullanılan reaktörlere yakıt sağlayan Uranyum gibi element madenlerinin rezervinin de sonlu olması ve nükleer enerji teknolojisinin beraberinde getirdiği radyoaktif atıklar bu enerji kaynağının en büyük dezavantajlarıdır (Kinsella, 2020).

Enerji kaynakları arasında güneş ve rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının, her yerde sınırsız ve mevcut olmaları çok çekicidir, ancak enerji üretimlerinin sürekli olmaması ve pratik kullanıma uygun olmayışları günümüzde ki en büyük sorunlarıdır (Kanoğlu vd., 2019). Bu enerji kaynaklarının yaygın olarak kullanımı ancak etkin enerji depolama teknolojilerinin gelişimi ile mümkündür. Dünyamızda fosil yakıt kullanımının büyük bir bölümünü ulaşım sektörü oluşturmaktadır. Bu yüzden fosil yakıtlar ile çalışan araçlardan elektrikli araçlara geçiş için verimli enerji depolama cihazlarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Çeşitli enerji depolama teknolojileri arasında elektrokimyasal enerji depolama günümüzde en çok çalışılan alandır. Yakıt hücreleri, süperkapasitörler ve piller gibi birçok cihaz bu çalışma alanı içinde bulunmaktadır (Manthiram vd., 2013).

Piller, depolanan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal hücrelerdir. İlk pil, 1800 yılında Alessandro Volta tarafından icat edilmiştir ve bu tarihten itibaren piller, endüstriyel ve günlük hayatımızda kullandığımız birçok uygulama için ortak bir güç kaynağı haline gelmişlerdir (Dunn vd., 2011). Bir pilin özgül enerjisi ($W \text{ sa. kg}^{-1}$), özgül kapasite ($A \text{ sa. kg}^{-1}$) değeri ile nominal voltaj (V) değerinin çarpımıdır. Pil kimyasının belirlediği bir özellik olan pilin nominal voltajındaki bir artış, özgül enerjide belirli bir artışa yol açacaktır. Özgül enerji aynı zamanda daha hafif ve/veya daha fazla akım taşıyabilen malzemelerin kullanılmasıyla yaratılan özgül kapasite artışı ile de artırılabilir. Anlaşıldığı üzere bir pilin teorik enerjisi, elektroaktif bileşenlerin kütlesi ve türü tarafından belirlenmektedir. Bir pilin enerji yoğunluğu ($W \text{ sa. l}^{-1}$) ise elektroaktif bileşenlerin hacmi ile tanımlanır. Bu terim elektrikli araçlar gibi pilin kapladığı alanın sınırlı olduğu uygulamalar için önemlidir.

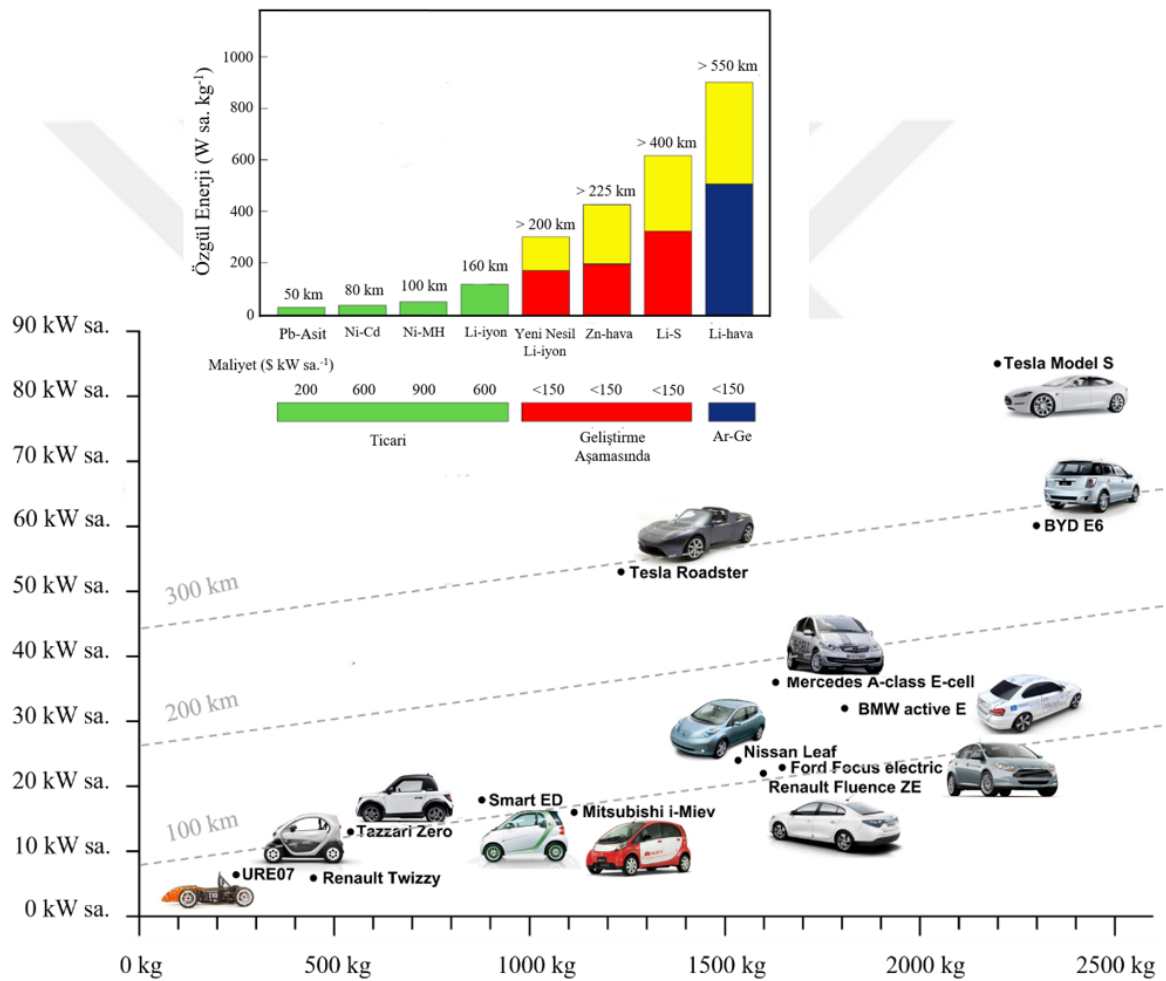
Günümüzde ticari halde bulunan birçok pil çeşidi vardır. Temel olarak bu pil çeşitleri, bir kez kullanılmak üzere tasarlanmış birincil piller ve birkaç kez şarj edilmek ve kullanılmak üzere tasarlanmış ikincil piller şeklinde sınıflandırılabilir. Bir cihazda kullanılan pil türü, uygulama alanının gereksinimlerine ve fiyatına bağlıdır. 1991 yılında Sony tarafından ticarileştirilen Li-iyon piller, o günden bu yana dizüstü bilgisayarlar ve cep telefonları gibi birçok yeni taşınabilir elektronik cihazın güç kaynağı haline gelmiştir (Wu, 2015). Nikel-Kadmiyum (Ni-Cd) pillerin yerini alan Nikel-Metal Hidrür (Ni-MH) pillerde birçok uygulama alanı bulmasına rağmen market payının büyük bir kısmını Li-iyon pillere kaptırmıştır. Diğer pil çeşitlerinden Zn-hava pilleri işitme cihazları ve saatlerde kullanılırken, kurşun-asit piller araç akülerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Budde-Meiwes vd., 2013). Şekil 1.2’ de mevcut ticari pillerin bir kısmının enerji ve güç değerleri gösterilmiştir (Budde-Meiwes vd., 2013).



Şekil 1.2. Çeşitli enerji depolama cihazlarının özgül enerji-güç yoğunluğu değerleri.

Şekil 1.2’ den görüldüğü üzere Li-iyon piller, ticari piller arasında en yüksek özgül enerjiye (200 W sa. kg⁻¹) sahip olmasına rağmen petrol yakıtlarının sahip olduğu özgül enerji değerinin (13000 W sa. kg⁻¹) yanına bile yaklaşamamaktadır (Imanishi vd., 2014). Alternatifsiz oldukları için Li-iyon piller elektrikli araçlarda yaygın olarak kullanılsa da menzil değerlerinin kısıtlı olması elektrikli araçların yaygınlaşması önünde önemli bir engeldir. Bu yüzden Li-iyon pillere alternatif yeni tip elektrokimyasal enerji depolama uygulamaları üzerine halen araştırmalar devam etmektedir.

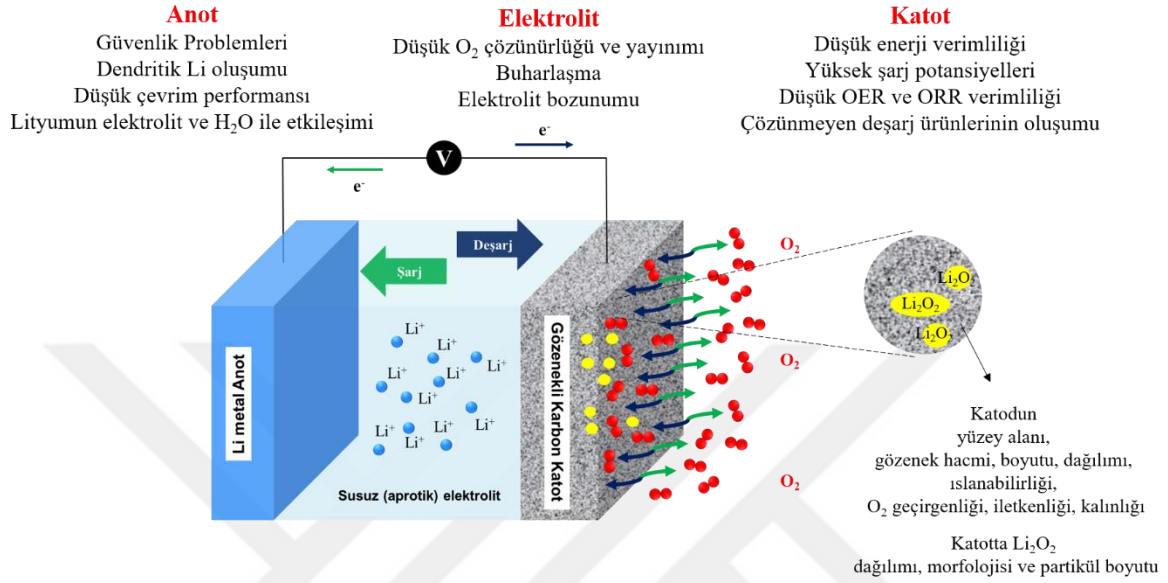
Bu çalışmalar arasında ise metal-hava pilleri (özellikle Li-hava pilleri) artan enerji depolama ihtiyacına yönelik üzerinde çalışılan yeni pil sistemlerinin başında gelmektedir. Şekil 1.3' den görüldüğü üzere bu pillerin ne kadar enerji depolama kapasitesi vadettiği ($1000 \text{ W sa. kg}^{-1}$) ve bu kapasite değerleri ile günümüzde yaygınlaşmaya başlayan elektrikli arabalar ile yaklaşık ne kadar sürüş mesafesi ($> 550 \text{ km}$) elde edilebileceği gözükmemektedir. Ayrıca günümüzde bazı firmalara ait elektrikli araç modelleri ve bu araçların menzil değerleri Şekil 1.3' ün içinde verilmiştir (Yoo vd., 2017).



Şekil 1.3. Elektrikli arabalar için mevcut ve geliştirilmekte olan elektrokimyasal enerji depolama sistemleri ve çeşitli firmalara ait elektrikli araç modelleri.

Son on yılda, Li-hava pilleri için Li-O₂ elektrokimyasının anlaşılması, pil bileşenleri olan elektrot ve elektrolitlerin elektrokimyasal davranışları gibi birçok alanda kapsamlı araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucu bir hayli yol kat edilse

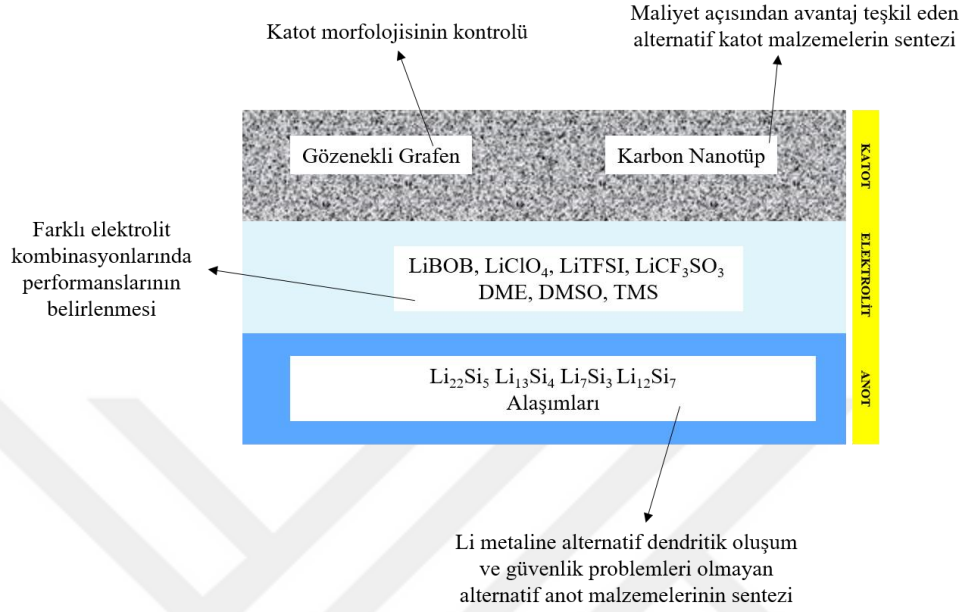
de Li-hava pilleri için hâlâ çözülmesi gereken düşük enerji verimliliği, düşük çevrim sayıları, düşük kapasite değerleri ve güvenlik problemleri gibi birçok sorun mevcuttur. Anot, elektrolit ve katot kaynaklı bu sorunlar Şekil 1.4' de özetlenmiştir.



Şekil 1.4. Li-hava pillerindeki anot, elektrolit ve katot kaynaklı mevcut problemler.

Bu kapsamda, bir önceki bölümde değinilen temel problemlere odaklanarak Li metal anota alternatif Li-Si esaslı alaşımların sentezi, katot morfolojisinin kontrol edilebilirliğini ve pil performansına etkisini incelemek adına gözenekli grafen sentezi, maliyet açısından avantaj teşkil eden ergimiş tuz metodu gibi alternatif yöntemler ile katot olarak kullanılması öngörülen karbon nanotüp sentezi ve sentezlenen elektrotların farklı elektrolit kombinasyonlarında elektrokimyasal performanslarının belirlenmesi amaçlanmıştır (Şekil 1.5). Gerçekleştirilen bu çalışma toplam yedi bölümden oluşmaktadır. Çalışmanın birinci bölümü metal-hava pillerinin önemini vurgulayan genel bir giriş kısmından oluşmaktadır. İkinci bölümde ise metal-hava pillerinin temel mekanizması, meydana gelen reaksiyonlar, hücre bileşenleri, mevcut problemler ve son gelişmeler Li-hava pilleri üzerinden detaylı olarak incelenmiştir. Üçüncü bölümde, çalışma kapsamında sentezlenen elektrot bileşenleri hakkında literatürde gerçekleştirilen çalışmalara yer verilmiştir. Gerçekleştirilen tüm deneysel çalışmalara ait detaylara dördüncü bölümde yer verilirken, beşinci bölümde elde edilen deneysel sonuçlar sunulurken bu sonuçların irdelenmesiyle beraber sentezlenen elektrot malzemelerinin Li-hava pillerindeki elektrokimyasal performansları ortaya

konmuştur. Altıncı bölümde çalışmanın sonuçları maddeler halinde özetlenmiştir. Çalışmanın sonunda ise, yararlanılan kaynaklar verilmiştir.

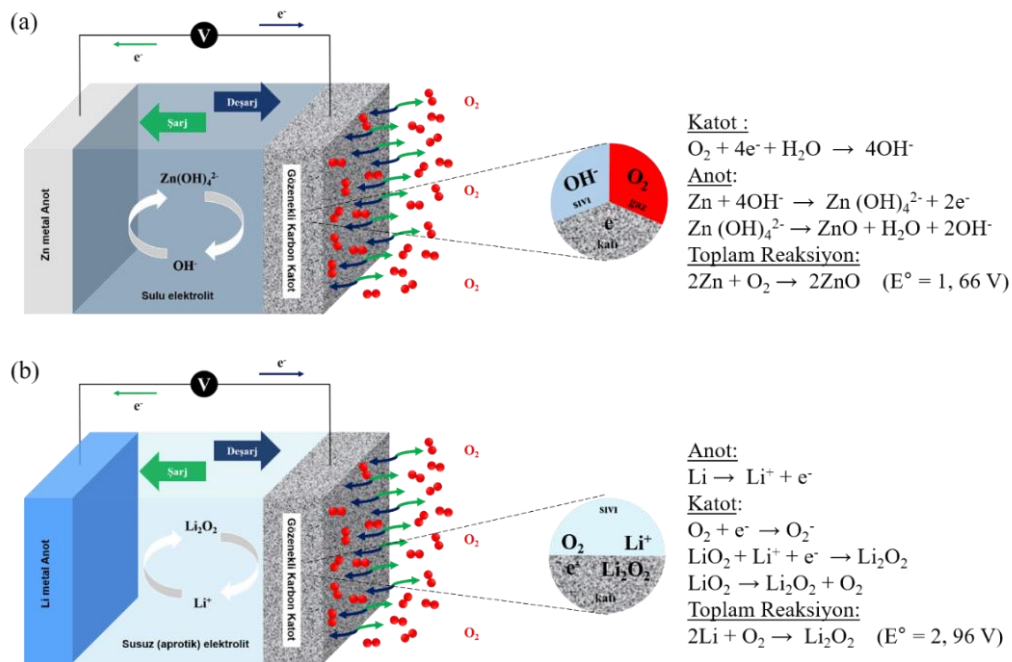


Şekil 1.5. Tez kapsamında geliştirilecek Li-hava pili ve bileşenleri.

2.LİTYUM-HAVA PİLLERİ

2.1.Giriş

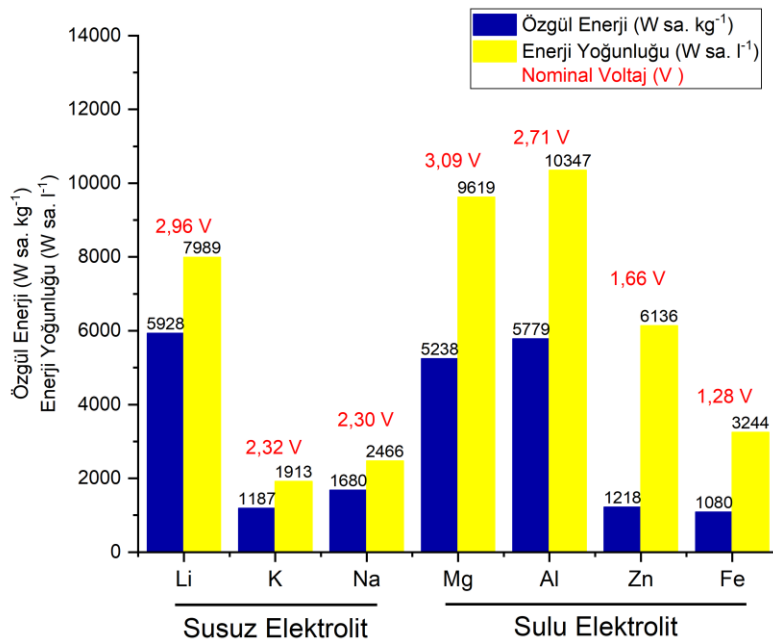
Metal-hava pilleri, metalin yükseltgenmesi ve O_2 'nin indirgenmesi prensibi ile çalışan atmosfere açık elektrokimyasal hücrelerdir. Bu pillerde Li, Na, K gibi alkali metaller, Mg gibi toprak alkali metaller ve Zn, Fe gibi geçiş metalleri anot olarak kullanılmaktadır. Direkt olarak metalik elementlerin anot olarak kullanılması, diğer pillere kıyasla bu pillere eşsiz bir özgül enerji sağlamaktadır. Metal-hava pillerinde teorik olarak aktif katot malzemesi pil hücresinde depo edilmeyi gerektirmeyen havadaki O_2 'dir. Bu özelliğiyle de diğer pillerden ayrılan metal-hava pillerinde katot olarak O_2 'yi geçiren herhangi bir gözenekli malzeme kullanılabilir (Imanishi vd.,2014). Metal-hava pillerinde elektrolit olarak ise sulu ve susuz (aprotik) tip elektrolitler, seçilen metalin (anodun) doğasına göre kullanılabilir. Sulu elektrolit kullanılan Zn-hava ve susuz elektrolitin kullanıldığı Li-hava pilleri günümüzde en çok çalışılan hava pili türleridir (Tan vd., 2017). Şekil 2.1a' da Zn-hava ve Şekil 2.1b' de Li-hava pilleri ve bu pillerde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. (a) Zn-hava ve (b) Li-hava pillerinin çalışma prensibi ve şematik gösterimi.

Bilindiği üzere Zn, Fe, Al ve Mg gibi metaller sulu ortamlarda termodinamik olarak kararsızdır, ancak yüzeyleri belirli koşullar altında oksit veya hidroksit bileşikler tarafından pasifleştirilebilir. Bu sayede bu piller sulu ortamda çalışmaya uygun hale gelmektedirler (Tan vd., 2017). Ancak söz konusu durum Li, Na ve K metalleri için geçerli değildir. Bu metallerin mutlaka susuz tip elektrolitler ile veya iyonik olarak iletken bir koruyucu film yardımıyla sulu ortamda kararlı hale getirilerek kullanılması gerekmektedir (Wang vd., 2019).

Hava pilleri içerisinde Li-hava pilleri $5928 \text{ W sa. kg}^{-1}$ ile en yüksek özgül enerji değerine sahiptir. Zn-hava pilleri ise $1218 \text{ W sa. kg}^{-1}$ özgül enerji değerine sahip olup, bu değer günümüzde ticari olarak kullanılan Li-iyon pillerden yaklaşık 5 kat daha fazladır. Ayrıca Zn-hava pilleri maliyet açısından da Li-iyon pillere göre oldukça avantajlıdır (Tan vd., 2017). Li-hava ve Zn-hava pillerinin yanı sıra, diğer metal hava pillerinin de kendi aralarında sahip olduğu üstün özellikler bulunmaktadır. Örneğin, Al-hava pilleri $8040 \text{ A sa. l}^{-1}$ ile en yüksek hacimsel kapasiteye sahipken Na-hava pilleri, Li-hava pillerine göre daha küçük şarj aşırı voltaj ($\eta_{\text{şarj}}$) değerleri göstermektedir (Tan vd., 2017; Wang vd., 2019). Bu nedenle metal-hava pilleri, Li-iyon pil teknolojisine yerine geçebilecek yeni nesil piller olarak gözükmemektedir.



Şekil 2.2. Bazı metal-hava pillerinin teorik özgül enerji, enerji yoğunluğu ve açık devre potansiyel değerleri.

Şekil 2.2' de teorik olarak hesaplanan metal-hava pillerinin özgül enerji ve enerji yoğunluğu değerleri gözükmemektedir. Değerildiği üzere farklı metal-hava pillerinin birbirine göre avantajları/dezavantajları olsa da susuz elektrolit içeren Li-hava pilleri sahip oldukları yüksek özgül enerji değerleri ve lityum metalinin sulu ortamda istenmeyen reaksiyonlarına yol açmaması nedeniyle günümüzde en çok çalışılan pil tipidir (Girishkumar vd., 2010).

Li-hava pilleri temel olarak; lityum metali anot, oksijenin lityum iyonları ile indirgenmesinin sağlandığı karbon esaslı katot ve bu iki elektrot arasında Li^+ iyonlarının iletimini sağlayan elektrolitten oluşmaktadır. Li-hava pillerinde, deşarj esnasında anotta oluşan Li^+ iyonları elektrolit boyunca taşınarak karbon esaslı katoda ulaşır; bu esnada havadan gelen O_2 de Li^+ iyonları ile reaksiyona girerek katot üzerinde biriken Li_2O_2 oluşumunu sağlar (Girishkumar vd., 2010). Şarj esnasında ise Li_2O_2 parçalanır ve Li^+ iyonları elektrolit boyunca anota taşınırken, O_2 ise atmosfere salınır. Buna göre Li-hava pillerinde gerçekleşen toplam reaksiyon Denklem 2.1' deki gibi ifade edilebilir.



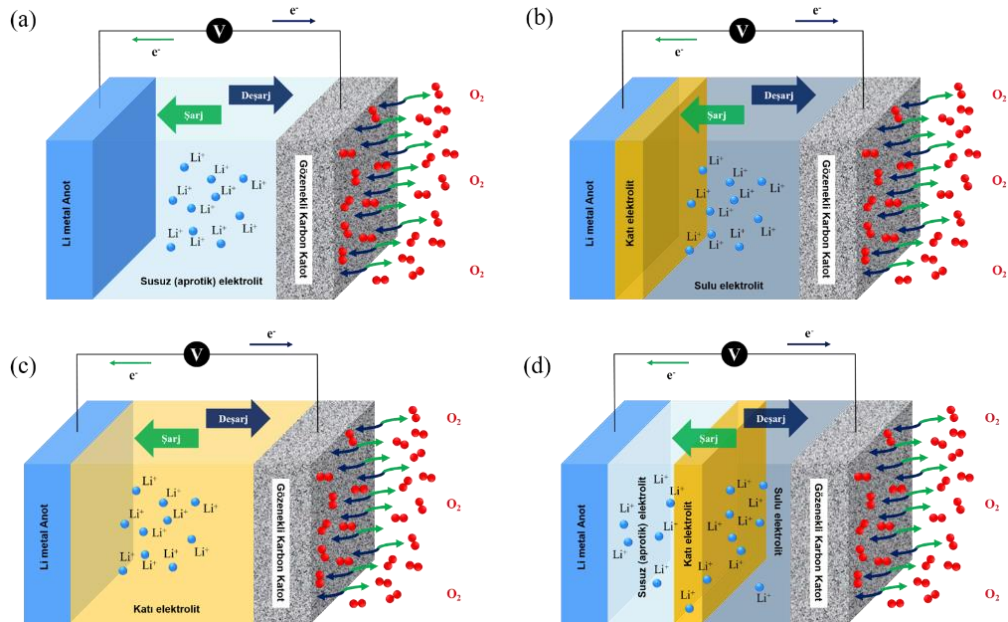
Denklem 2.1' e göre şarj ve deşarj reaksiyonları basit gözükmemektedir. Ancak, temel adımlar görüldüğünün aksine oldukça karmaşıktır ve Li-hava pillerinde şarj ve deşarj mekanizmaları halen birçok tartışmayı içinde barındırmaktadır. Bölüm 2.2' de öngörülen şarj ve deşarj mekanizmalarından detaylı olarak bahsedilmiştir. Li-hava pili kavramı ilk olarak Littauer ve Tsai (1976) tarafından ortaya atılmıştır. Ancak, lityum metalinin sulu ortamdaki istenmeyen elektrokimyasal davranışı sonucunda bu pillerin gelişimi ve bu piller üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlı kalmıştır. Ardından Abraham ve Jiang (1996) tarafından gerçekleştirilen çalışmada karbonat esaslı susuz elektrolitten oluşan şarj edilebilir Li-hava pili ilk kez literatüre girmiştir. Ogasawara vd. (2006) ise 50 çevrimli bir Li-hava pilinde şarj esnasında oluşan O_2 ' nin ölçülebilirliğini ispatlamasıyla bu piller üzerine gerçekleştirilen çalışmalar farklı bir ivme kazanmıştır.

Li-hava pil çalışmalarının ilk yıllarında, Li-iyon piller vasıtasıyla bilinen karbonat esaslı susuz elektrolitler yaygın olarak kullanılmıştır. Ancak Mizuno vd. (2010) 1,0 M LiTFSI:PC elektrolitin kullanıldığı Li-hava pilinde belirli bir çevrim sonucunda elektrolitin

bozularak çözünemeyen Li_2CO_3 bileşiğinin meydana geldiğini rapor etmiştir. Ardından, McCloskey vd. (2012) de karbonat esaslı çözücülerin kullanıldığı Li-hava pillerinde, şarj esnasında CO_2 oluşumuna neden olan ve çözünemeyen bir bileşik olarak katotta biriken Li_2CO_3 ' un varlığını ispatlamışlardır. Bu çalışmalarla, özellikle karbonat esaslı elektrolit kullanımından uzaklaşmıştır. Bununla birlikte Li-hava pillerinde kullanılan katot ve/veya elektrolitten kaynaklı istenmeyen yan reaksiyonların meydana gelebileceğinin gösterilmesi, Li-hava pillerinin dikkatli bir şekilde karakterizasyonuna duyulan ihtiyaç bilincini arttırmıştır. Günümüzde halen birçok bilinmeyen parametreye sahip aktif bir araştırma alanı olan Li-hava pilleri üzerine gerçekleştirilen çalışmalar anot, katot ve elektrolit olmak üzere üç ana koldan devam etmektedir. Bu çalışmalardan ve mevcut problemlerden Bölüm 2.3' de Li-hava pillerinin temel bileşenleri adı altında detaylı olarak bahsedilmiştir.

2.1.1. Li-hava pil türleri

Pillerde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar, kullanılan elektrolit ile doğrudan ilişkili olduğundan pil elektrokimyası da kullanılan elektrolite göre farklılık göstermektedir. Mevcut Li-hava pil türleri şematik olarak Şekil 2.3' de verilmiştir (Girishkumar vd., 2010).



Şekil 2.3. Kullanılan elektrolite göre şekillenen dört farklı (a) susuz (b) sulu (c) katı ve (d) hibrit tip Li-hava pil türü.

Şekil 2.3' den görüldüğü üzere sulu tip Li-hava pillerinde Li metali, suya dayanıklı ve Li^+ iletkenliği olan katı bir elektrolit ile ayrılmalıdır. Sulu tip elektrolitlerde deşarj ürünleri elektrolit içerisinde çözünmediğinden katotta herhangi bir gözenek tıkanmasına yol açmamaktadır. Ancak katı tip Li-hava pillerinde olduğu gibi bu hücrelerde de katı elektrolit kullanımı en büyük sorundur. Günümüzde ne yazık ki katı elektrolitlerden istenilen iletkenlik ve kapasite değerleri elde edilememektedir (Imanishi ve Yamamoto, 2014). Hibrit tip Li-hava pili ise susuz ve sulu elektrolitlerin birlikte kullanıldığı kompleks bir sistemdir. Çizelge 2.1' de sulu ve susuz tip elektrolitlerde meydana gelen reaksiyonlara yer verilmiştir.

Çizelge 2.1. Susuz ve sulu tip elektrolitlerin kullanıldığı Li-hava pillerinde meydana gelen elektrot reaksiyonları

Tip	Elektrot Reaksiyonları
Susuz	Anot $\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^- \quad (E^\circ = -3,05 \text{ V})$ Katot $\text{O}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- = \text{Li}_2\text{O}_2 \quad (E^\circ = -0,09 \text{ V})$
Sulu	Anot $\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^- \quad (E^\circ = -3,05 \text{ V})$ Katot Alkalın Elektrolit $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^- \quad (E^\circ = 0,401 \text{ V})$ Asidik Elektrolit $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} \quad (E^\circ = 1,229 \text{ V})$

Literatürde, bunlardan farklı olarak Giordini vd. (2016) tarafından $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ ergimiş tuz elektrolitin kullanıldığı 140 °C derecede çalışan bir Li-hava pil hücresi de yer almıştır. Bu pilde deşarj ürünü olan Li_2O_2 ' nin elektrolit içerisinde yüksek çözünürlüğü sayesinde umut vaat eden çevrim sayıları ve enerji verimliği elde edilmiştir. Ayrıca 0,1 V' luk aşırı voltaj (η) değeri, Li-hava pilleri arasında literatüre geçen en düşük değerdir. Tüm bunlara rağmen fazla üzerine gidilmeyen bu tip pil hücresinin en büyük dezavantajı ise oda sıcaklığında çalışmıyor olmasıdır.

Daha önceki bölümlerde değinildiği üzere susuz tip elektrolitlerin kullanıldığı Li-hava pilleri en çok çalışılan hava pili tipi olup, tez kapsamında da susuz tip elektrolitler kullanıldığından bu pillerde meydana gelen mekanizmalar, mevcut problemler ve son gelişmeler susuz tip Li-hava pili üzerinden anlatılmıştır.

2.2.Li-Hava Pillerinin Mekanizması

Li-hava pillerinin mekanizması, deşarj işlemi sırasında katı Li_2O_2 üreten oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) ve şarj işlemi sırasında O_2 'yi meydana getiren oksijen oluşum reaksiyonunu (OER) içermektedir. Gerçekleştirilen *in-situ* karakterizasyonu teknikleri ile anlaşılmıştır ki bu süreçlerde oluşan ara bileşiklerin (LiO_2 , O_2^- vb.) varlığı hem ORR hem de OER için daha karmaşık reaksiyon mekanizmaları ortaya çıkarmaktadır.

2.2.1.Oksijen indirgenme reaksiyonları (ORR)

Literatürde Li-hava pillerinde deşarj reaksiyonu olan ORR reaksiyonlarının iki basamaktan meydana geldiği iddia edilmektedir. Aşağıdaki denklemlerden görüldüğü üzere, ilk olarak O_2 tek elektron transfer reaksiyonuyla O_2^- 'ye indirgenir (Denklem 2.2) ve Li^+ iyonlarıyla LiO_2 bileşiğini oluşturur (Denklem 2.3). Ardından oluşan LiO_2 'nin tekrar indirgenmesi ve/veya parçalanması ile Li_2O_2 bileşiği oluşur (Denklem 2.4, 2.5). Arabileşik olarak oluşan LiO_2 'nin çözünürlüğü de ORR reaksiyonlarında ayrı bir öneme sahiptir. Li^+ çözünürlüğü zayıf olan elektrolitlerde reaksiyon elektrot yüzeyinde gerçekleşir ve yüzey aracılı mekanizma (Mekanizma I) olarak adlandırılır (Lyu vd., 2017; Liu vd., 2017).

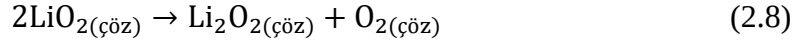
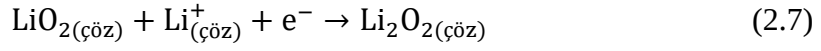
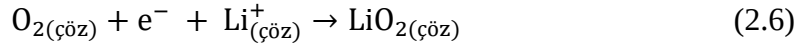


Mekanizma I:



Li^+ çözünürlüğü yüksek olan elektrolitlerde ise, oluşan LiO_2 , elektrolit içerisinde çözünerek çözelti aracılı mekanizmayı (Mekanizma II, Denklem 2.6 - 2.8) teşvik etmektedir (Lyu vd., 2017; Liu vd., 2017).

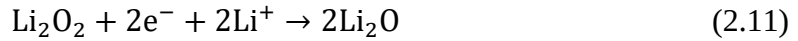
Mekanizma II:



Diğer yandan, aşağıdaki denklemden görüldüğü üzere Li_2O_2 doğrudan iki elektron transfer indirgeme işlemi ile katot üzerinde oluşabilir (Lyu vd., 2017; Liu vd., 2017). Ancak, bu doğrudan reaksiyonun (Denklem 2.9) elektrokimyasal olarak gerçekleşmesi muhtemel görünmemektedir. Çünkü iki elektron transfer indirgenmesi, tek elektron transfer indirgenmesinden çok daha yüksek bir aktivasyon enerjisi bariyerine sahiptir (Lyu vd., 2017; Liu vd., 2017).

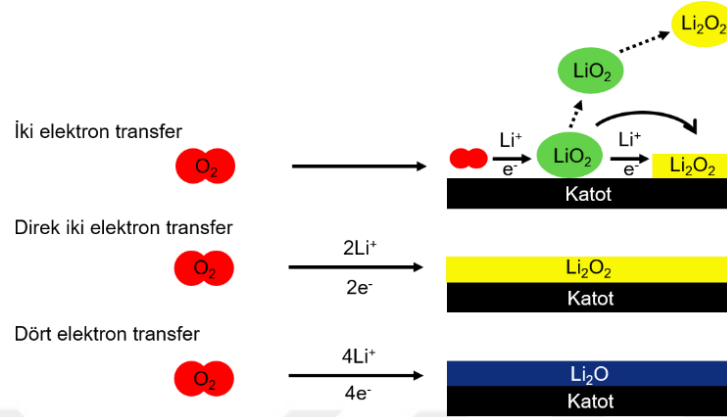


Ayrıca dört elektronlu bir transfer reaksiyonu ile O_2 'nin indirgenmesi (Denklem 2.10, Denklem 2.11) elektron transfer sayısının yüksek olması nedeniyle susuz Li-hava pilleri için istenilen reaksiyonlardır.



Ancak bu reaksiyonlarında gerçekleşmesi termodinamik olarak mümkün olsa da kinetik olarak gerçekleşmesinin mümkün olmadığı ifade edilmiş ve gerçekleştirilen spektroskopik analiz yöntemleriyle lityum hava pilleri için kesme potansiyeli olan 2,0 V' üzerinde Li_2O bileşiğine rastlanmamıştır (Xu vd., 2011). Ayrıca, Li_2O oluşumu gözükse dahi bu oksitin hava-pilinde tersinir olmayışı diğer bir ifade ile şarj potansiyellerinde O_2 oluşturmayacağı rapor edilmiştir (Lyu vd., 2017; Liu vd., 2017). Yukarıda değinilen ORR reaksiyonları şematik olarak Şekil 2.4' de gösterilmiştir. Günümüzde Mekanizma I ve

Mekanizma II' de yer alan reaksiyonlar Li-hava pillerinin ORR reaksiyonları için geçerli mekanizmalar olarak kabul görmektedir.



Şekil 2.4. Li-hava pilleri için öngörülen deşarj (ORR) reaksiyonlarının şematik gösterimi.

2.2.2.Oksijen oluşum reaksiyonları (OER)

Literatürde Li-hava pillerinde deşarj ürünü olan Li_2O_2 ' nin parçalanmasıyla alakalı meydana gelen şarj reaksiyonları için iki farklı tip OER reaksiyonu öngörülmektedir. İlk mekanizmaya göre Li_2O_2 ilk önce Li^+ iyonları ve LiO_2 ' ye ayrışır (Denklem 2.12). Ardından Denklem 2.13' ye göre O_2 ' nin atmosfere salınımı gözlenir. Bu mekanizmaya göre deşarj reaksiyonlarında olduğu gibi şarj reaksiyonlarında da LiO_2 ara bileşiği oluşmaktadır. Her iki reaksiyon basamağında da Li^+ iyonlarının elektrolit boyunca anota taşınması devam etmektedir.

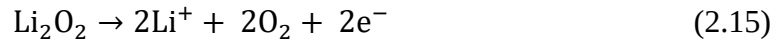
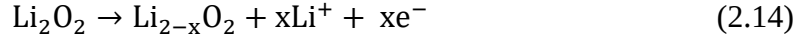
Mekanizma I:



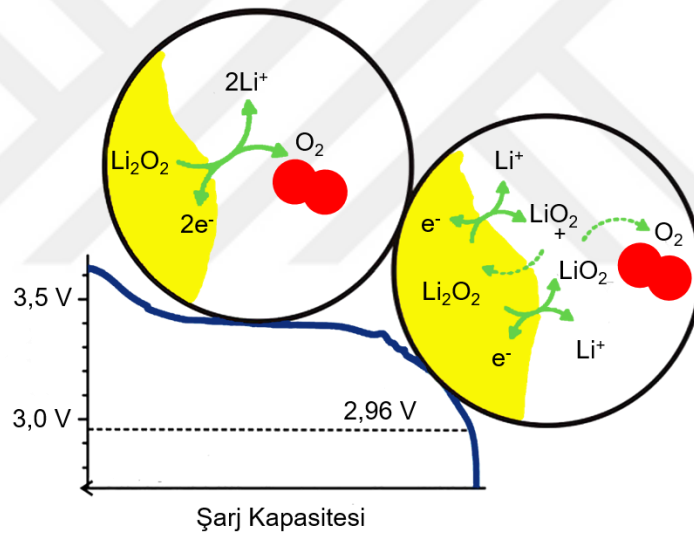
İkinci şarj mekanizmasına göre ise ilk olarak deşarj ürünü olan, Li_2O_2 yüzeyinde lityumun yapıdan uzaklaşmasıyla lityumca eksik $\text{Li}_{2-x}\text{O}_2$ bileşiği oluşur (Denklem 2.14). Ardından şarj reaksiyonu kalan Li_2O_2 üzerinden aşağıdaki Denklem 2.15' e göre ilerler.

Aslında OER reaksiyonları için öngörülen iki mekanizma da benzer basamaklar içermektedir (örneğin $x=1$ olduğunda).

Mekanizma II:



Günümüzde ise Li-hava pilleri için yaygın olarak kabul gören şarj reaksiyonları Şekil 2.5’ de şematik olarak gösterilmiştir (Lyu vd., 2017; Liu vd., 2017).



Şekil 2.5. Li-hava pilleri için öngörülen şarj (OER) reaksiyonlarının şematik gösterimi.

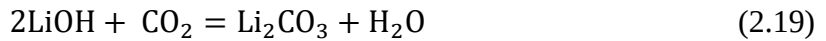
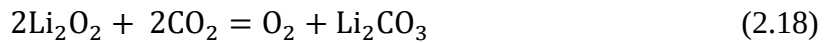
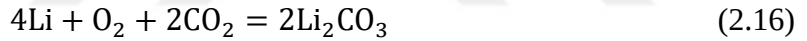
Şekil 2.5’ den görüldüğü üzere ilk OER basamağı düşük aşırı potansiyel ($<0,4$ V) değerlerinde gerçekleşmekte olup bu basamak şarj akım yoğunluğu, kullanılan katalizör vb. parametrelerden bağımsızdır. Bu basamak, deşarj ürünü olan Li_2O_2 ’nin yüzeyinde lityumca eksik $\text{Li}_{2-x}\text{O}_2$ bileşiği oluşumuna bağlanabilir. İkinci basamak ise, şarj akım yoğunluğuna, Li_2O_2 morfolojisine ve katalizörlere karşı oldukça duyarlı olup yüksek aşırı voltaj ($0,4-1,2$ V) değerlerinde gerçekleşir (Kang vd., 2013).

2.2.3.Yan reaksiyonlar

Li-hava pillerinde meydana gelen istenmeyen yan reaksiyonlar, pilin performansını olumsuz etkileyen en yaygın problemlerin başında gelmektedir. Bu pillerde meydana gelen yan reaksiyonlar katottaki karbon korozyonu, elektrolit bozunumu, redoks servis sağlayıcı ve CO₂, H₂O ve N₂ kirliliği gibi birçok sebepten meydana gelebilmektedir (Wang ve Xu, 2019). Bu bölümde sadece CO₂, H₂O ve N₂' den kaynaklı oluşabilecek yan reaksiyonlardan bahsedilmiştir. Hücre bileşenleri (anot, katot, elektrolit) kaynaklı oluşan yan reaksiyonlar ise ileri ki bölümlerde her bir hücre bileşeni için açıklanmıştır.

Normalde Li-hava pilleri N₂ (%78), O₂ (%21) ve CO₂ (%0,03) içeren atmosfer ortamında çalışan açık bir sistemdir. Fakat laboratuvar ortamındaki birçok çalışmada istenmeyen yan reaksiyonlardan dolayı saf O₂ kullanılmaktadır. Sözü geçen atmosfer kaynaklı olası reaksiyonlar irdelenmiştir.

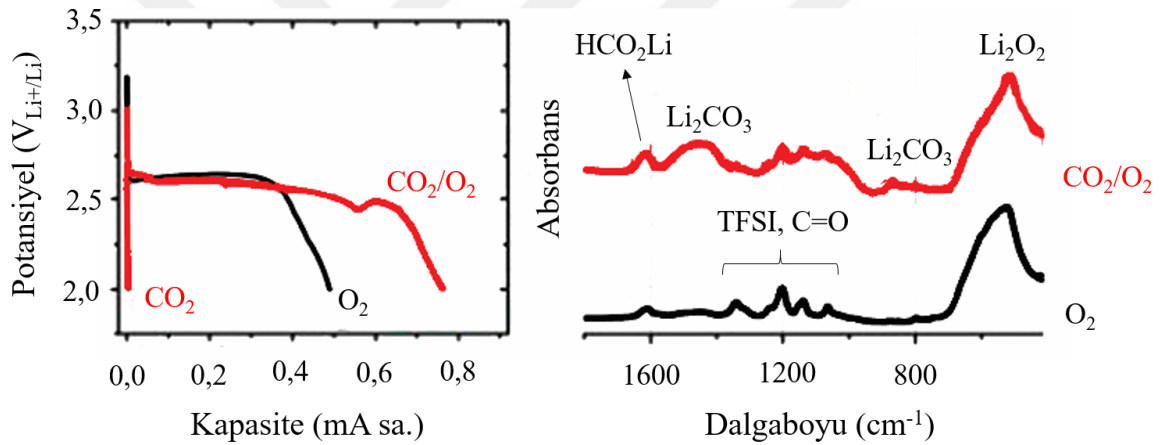
CO₂ kaynaklı:



CO₂' nin organik elektrolitlerdeki yüksek çözünürlüğe sahip oluşu (O₂'den 50 kat daha fazla) hava pillerinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonları etkilemektedir. Hava pilindeki çözünmüş CO₂, Li metali ve deşarj ürünü olan Li₂O₂ ile reaksiyona girerek Li₂CO₃ oluşturabilir (Denklem 2.16-2.19). Standart Gibbs serbest oluşum enerjilerine göre de Li₂CO₃ bileşiği, Li₂O₂' den daha karardır (Geng vd., 2016). Bu nedenle, CO₂ varlığında Li₂O₂' yi Li₂CO₃' e dönüştürmek için her zaman bir termodinamik itici güç vardır. Geri dönüşümsüz Li₂CO₃ oluşumu, katot yüzeyinde pasif bir tabaka oluşturur ve hava pillerinin

kullanım ömrünü sınırlar. Bu yüzden hava pillerinin CO₂' ye maruz kalmasından kaçınılmalıdır (Geng vd., 2016; Liu vd., 2017).

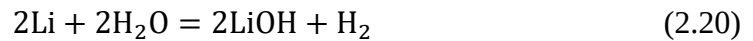
Diğer yandan McCloskey vd. (2013) CO₂ kirliliğinin hava pilinin şarj edilebilirliği üzerindeki etkisini araştırdıkları çalışmada, CO₂/O₂ karışımından oluşan yan ürünlerin deşarj kapasitesine katkıda bulunabileceğini gözlemlemişlerdir. Şekil 2.6' dan görüldüğü üzere, FTIR analizleri deşarj ürünlerinin Li₂O₂, Li₂CO₃ ve HCO₂Li olduğunu göstermektedir. Saf CO₂ ortamında ise deşarj kapasitesi sıfıra yakındır. Deşarj kapasitesinde bir artış gözükse de aynı artıştan pilin çevrim performansı için bahsetmek söz konusu değildir. Bu tür çalışmaların başarıya ulaşması için Li-CO₂ elektrokimyası üzerine daha kapsamlı araştırmaların gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

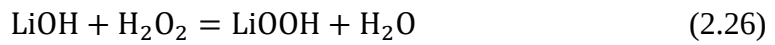
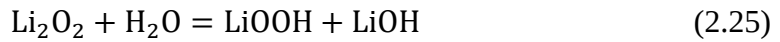
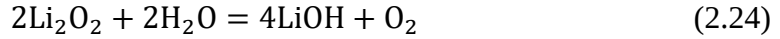
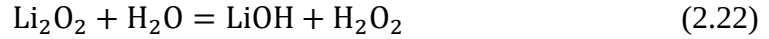


Şekil 2.6. Li-hava pilinin (a) farklı atmosferler altında deşarj eğrileri ve (b) deşarj sonrası katotun FTIR analizi.

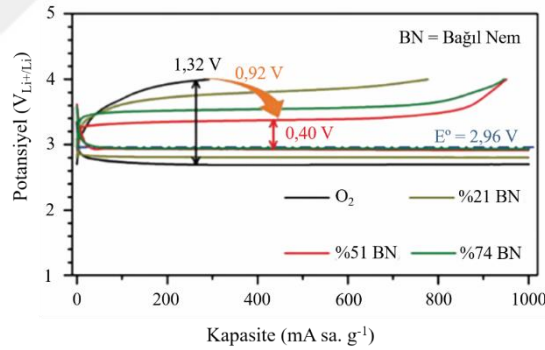
Havadaki nem, Li-hava pillerinin pratik uygulamasının önündeki en büyük engellerden biri olarak kabul edilmiştir (Tan vd., 2016). Denklem 2.20-2.26' daki denklemlerde H₂O kaynaklı oluşabilecek çeşitli reaksiyonlar gösterilmiştir.

H₂O kaynaklı:





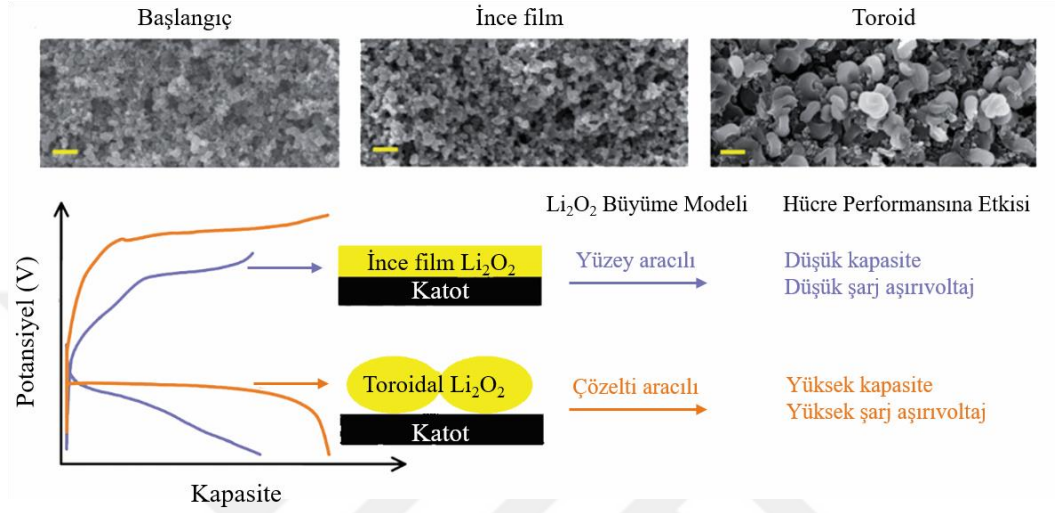
Özellikle Li metalinin H_2O ile etkileşimi sonucu meydana gelen yan reaksiyonlar pilin şarj edilebilirliğini, dolayısıyla da çevrim performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Ancak literatürde farklı sonuçlara da rastlamak mümkündür. Wu vd. (2016) çeşitli nem miktarlarının hava pili performansı üzerine etkilerini incelemiş ve çalışmaya ait sonuçlar Şekil 2.7' de sunulmuştur.



Şekil 2.7. Li-hava pilinin farklı bağıl nem oranlarında ilk deşarj/şarj eğrileri.

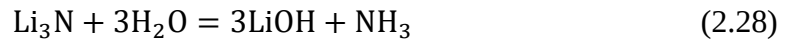
Şekil 2.7' den görüldüğü üzere saf O_2 altında pilin aşırı voltaj değeri 1,32 V iken, %51 bağıl nem altında bu değer 0,4 V değerine düşmüştür. Bunun sebebi ise katotta oluşan LiOH bileşiğinin tersinir oluşu ile açıklanmıştır. Artan bağıl nem (%74) altında ise aşırı voltaj değerinin tekrar artış gösterdiği görülmektedir. Bu ise fazla nem miktarının deşarj ürünü olan Li_2O_2 ' nin morfolojik evrimi ile ilgilidir. Artan bağıl nem miktarı ile birlikte Li_2O_2 morfolojisinin toroidal formdan büyük pullara ve hatta film formuna dönüştüğü ifade edilmiştir (Adams vd., 2013). Li-hava pillerinde deşarj ürünü olan Li_2O_2 ' nin toroid formu Şekil 2.8' den görüldüğü üzere yüksek kapasite değerlerine olanak sağlarken, yüksek şarj

aşırı voltaj değerlerini beraberinde getirmektedir (Adams vd, 2013; Gallant vd., 2013). Bir başka çalışmada ise mevcut nemin Li_2O_2 ' nin elektrolit içerisinde çözünürlüğünü arttırabilmesi ile çözelti aracılı mekanizma yoluyla Li_2O_2 toroidlerinin oluşumu için faydalı olduğu ifade edilmiştir (Horstmann vd., 2013).



Şekil 2.8. Deşarj sonrası ince film ve toroidal Li_2O_2 morfolojilerine sahip katotun SEM görüntüleri ve şarj/deşarj eğrileri.

N_2 kaynaklı:



Li-hava pilleri için N_2 atmosferi altında herhangi bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Ancak, kolombik verimi %58' lere varan Li- N_2 pilleri Ma vd. (2017) diğerleri tarafından ortaya atılmıştır. Denklem 2.27' deki reaksiyon üzerinden bu pillerde Li^+ iyonları deşarj esnasında N_2 ile reaksiyona girerek Li_3N bileşiğini oluştururken şarj esnasında ise Li^+ iyonları ve N_2 serbest kalmak üzere ayrışır. Denklem 2.28' de mevcut nem miktarı ile meydana gelebilecek LiOH oluşum reaksiyonu verilmiştir.

2.3.Li-Hava Pillerinin Temel Bileşenleri

2.3.1.Katot

Li-hava bileşenleri arasında katot, şüphesiz en önemli bileşendir. Li-hava pillerinde katot, deşarj ürünü olan Li_2O_2 ' nin oluşumunun, depolanmasının ve parçalanmasının meydana geldiği kısım olup aynı zamanda elektron taşıyıcısı görevi de görmektedir (Ma vd., 2015). Söz konusu fiziksel/kimyasal/elektrokimyasal olayların ne şekilde ve ne hızda gerçekleşeceği katodun yapısı ve özellikleri ile doğrudan ilişkilidir.

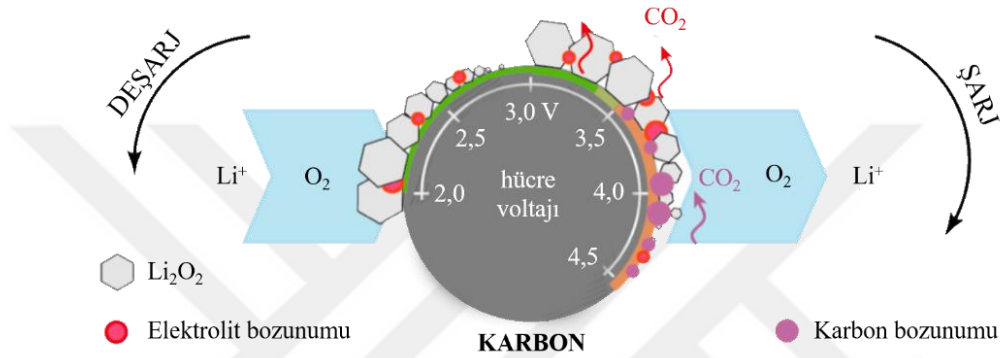
Hafifliği, bulunabilirliği ve yüksek iletkenliği sayesinde karbon esaslı yapılar, diğer pillerde olduğu gibi Li-hava pillerinde de katot olarak yaygın kullanılmaktadır (Mitchell vd, 2011; Sun vd., 2012; Soavi vd., 2013). Ayrıca, karbon esaslı yapıların morfolojisi (nanopartikül, nanofiber, nanotüp vb.), yüzey alanı ve gözeneklilikleri kolayca kontrol edilebildiğinden araştırmacılara pek çok çalışma alanı yaratmıştır (Mitchell vd, 2011; Sun vd., 2012; Soavi vd., 2013).). Çizelge 2.2' de Li-hava pillerinde katot olarak kullanılan çeşitli karbon esaslı yapıların yüzey alanı, gözenek boyutları ve özgül kapasiteleri verilmiştir (Bhatt vd.,2014; Franco vd.,2013).

Çizelge 2.2. Çeşitli karbon esaslı yapıların yüzey alanı, gözenek boyutu ve özgül kapasite değerleri.

Malzeme Özellikler	Yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Gözenek Boyutu (nm)	Özgül Kapasite (mA sa. g^{-1})
Super P	62	50	1736
Karbon siyahı	250	2	762
Aktif karbon	2100	2	414
Grafit	6	-	560
Öğütülmüş Grafit	480	-	1136
Karbon nanotüp	40	10	583
Mezogönekli karbon köpük	824	30	2500

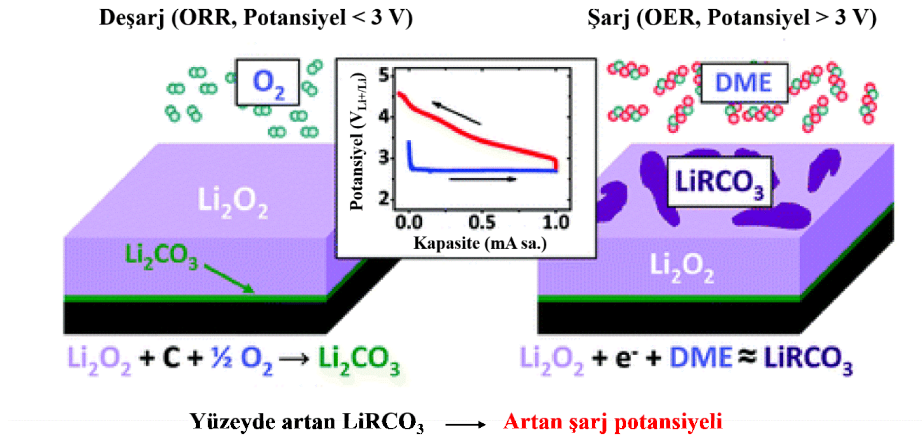
Ancak günümüzde gerçekleştirilen çalışmalar göstermektedir ki karbon esaslı yapıların birçok avantajı olmasına rağmen Li-hava pilleri için bazı temel problemlere sahiptir. Katodu oluşturan karbonun pilin çalışması sırasında O_2 ile veya başka reaktif bileşenlerle reaksiyona girmesi sonucu pilde istenmeyen yan ürünler oluşmaktadır. Bu yan ürünler zamanla katotta birikerek pilin birkaç çevrimden sonra işlevini yitirmesine sebep olmaktadır. Li-hava pilinin çalışması sırasında karbon katotta görülen yan reaksiyonların hangi sebepten kaynaklandığına dair iki yaygın görüş vardır.

Bunların ilki Şekil 2.9’ da gösterildiği üzere Ottakam vd. (2012) tarafından ortaya konmuştur. Şekil 2.9’ a göre deşarj sırasında sadece elektrolit bozunması gerçekleşmekte, şarj sırasında hücrenin potansiyeli 3,5 V’ u geçmeye başladığında ise karbon katot kararsızlaşmakta ve yan reaksiyonlara sebebiyet vermektedir. Bu yan reaksiyonlar sonucu katot yüzeyinde karbonatlı bileşikler oluşmaktadır ve bu bileşikler yalıtkan karakterlerinden ötürü potansiyeli daha da yükseltmekte ve bunun sonucu artmaya devam eden şarj potansiyeli katodun daha fazla bozunmasına sebep olmaktadır.



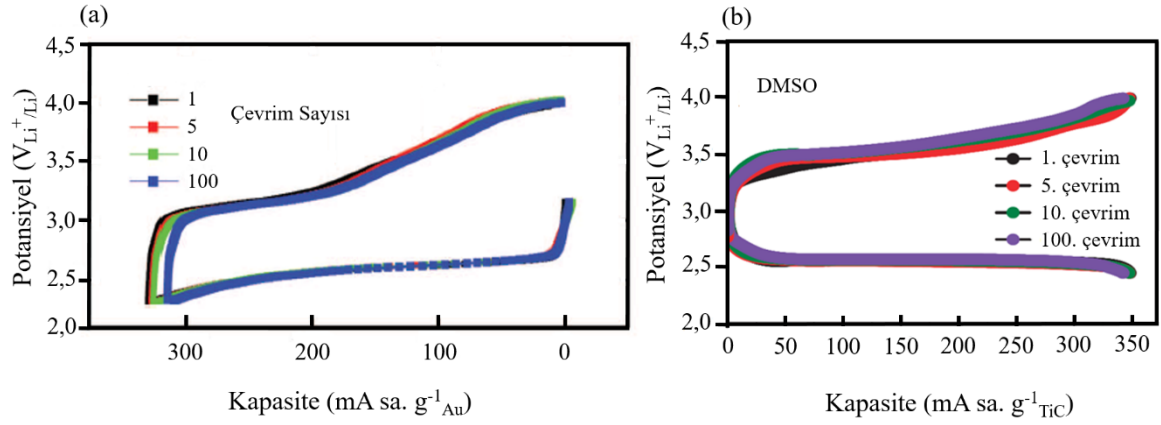
Şekil 2.9. Li-hava pillerinde hücre potansiyeline bağlı katot bozunumunun şematik gösterimi.

İkinci görüş ise McCloskey vd (2012) tarafından ortaya sürülmüştür. Şekil 2.10’ dan görülen karbon esaslı katot deşarj ürünü olan Li_2O_2 ’ ye karşı dayanaksızdır. Karbon katot, Li_2O_2 ile kolaylıkla reaksiyona girerek Li_2CO_3 oluşturur ve bu yalıtkan malzeme ürün ve katot arasında elektron geçişini zorlaştıran bir bariyer oluşturmaktadır. Şarj aşamasına gelindiğinde arada oluşan bu bariyer, ürünün parçalanmasını zorlaştırarak şarj potansiyelinin hızla artmasına neden olur ve artan şarj potansiyeli de elektrolitin bozulmasına sebebiyet vermektedir. Sonuçta hem katotla ürün arasında hem de ürünün elektrolit ile temas halinde olan üst tabakalarında karbonatlı bileşikler oluşur ve bunların parçalanabilmesi için şarj potansiyeli daha da yükselmektedir.



Şekil 2.10. Li-hava pillerinde karbon esaslı katot kullanımından kaynaklı şarj/deşarj esnasında yan ürün oluşumunun şematik gösterimi.

Bu çalışmaların ardından Ottakam vd. (2012) tarafından ilk kez karbon dışında bir katot kullanılarak geliştirilen Li-hava pili literatüre girmiştir. Gözenekli altın katot kullanılarak incelenen Li-hava pilinde, karbon katot kaynaklı görülen pek çok yan reaksiyonun bu katot kullanıldığında oluşmadığı ifade edilmiştir. Geliştirilen bu pil 100 çevrime kadar kararlı bir davranış sergilese de elde edilen kapasite değeri yalnızca 320 mA sa. g⁻¹ dır (Şekil 2.11a). Ayrıca altın oldukça pahalı bir malzeme olup karbon esaslı malzemelere göre 10 kat daha ağırdır. Bu yüzden bu ürünün ticarileşme potansiyeli mümkün değildir. Karbon harici katot içeren Li-hava pili uygulaması üzerine gerçekleştirilen bir diğer çalışma ise aynı grup tarafından ortaya konan TiC katot olarak kullanımınıdır (Ottakam vd., 2013). TiC katot kullanarak hazırlanan Li-hava pilinde de karbon kaynaklı yan reaksiyonların büyük ölçüde önlenildiği görülmüştür. Ancak bu malzeme kullanılarak elde edilen kapasite değeri sadece 350 mA sa. g⁻¹ dır (Şekil 2.11b). Karbon olmayan katot geliştirme üzerine yapılan çalışmalardan bir diğeri ise Zho vd. (2013) tarafından gerçekleştirilen gözenekli ITO kullanılarak hazırlanan katotlardır. Bu çalışmada ayrıca Ru katalizörleri kullanılmıştır. Bunun sebebi ITO tek başına kullanıldığında Li ve O₂ arasındaki reaksiyonun yeterince yüksek potansiyelde gerçekleşmemesidir. Reaksiyonun hızlandırılması için Ru nanopartiküllerin kullanıldığında ise potansiyelin yükseldiği ve 50 çevrim boyunca pilin kararlı bir şekilde çalıştığı görülmüştür. Bu çalışmada da katodun sağladığı enerji kapasitesi düşük olup sadece 300 mA sa. g⁻¹ dır.



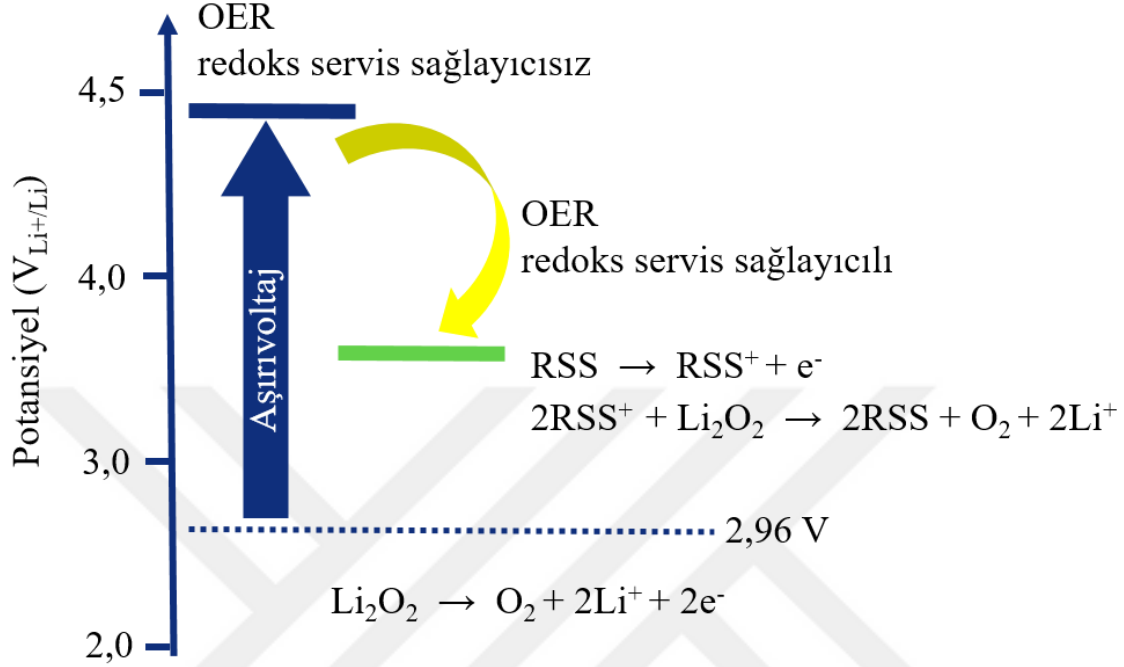
Şekil 2.11. Karbon harici katot kullanılan Li-hava pillerinin potansiyel-kapasite eğrileri (a) gözenekli altın, (b) TiC.

Katot kararlılığının arttırmak adına uygulanan diğer stratejiler ise katalizör ve elektrolit içerisinde çözülmüş redoks servis sağlayıcıları (RSS) kullanımıdır (Liang vd., 2016; Lim vd., 2014). Bunların kullanımındaki temel prensip Li-hava pillerinde meydana gelen yüksek şarj potansiyellerini düşürmek ve reaksiyon kinetiklerini (Li_2O_2 oluşumu ve parçalanması) iyileştirmektir (Liang vd., 2016; Lim vd., 2014).

Son araştırmalar, değerli metaller, değerli olmayan metaller ve metal oksitler dahil olmak üzere uygun katalizörler kullanılarak, şarj üzerindeki aşırı potansiyelin önemli ölçüde azaltılabileceğini göstermiştir (Ren vd., 2011). Ancak yapıda bulunan katalizörlerin deşarj esnasında deşarj ürünü olan Li_2O_2 oluşumu ile beraber işlevini kaybettikleri, Li_2O_2 tarafından üzerlerinin kapanması, vurgulanmıştır (Kundu vd., 2015). Bu yüzden bifonksiyonel (OER ve ORR reaksiyonları için) katalizörlerin geliştirilmesi üzerine yoğun araştırmalar devam etmektedir.

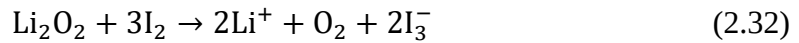
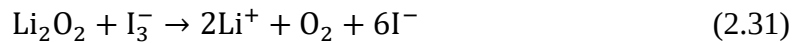
Li-hava pillerinde katalizörlerden ziyade RSS kullanımı, yüksek şarj potansiyelleri ile başa çıkmak için daha olası çözüm gibi gözükmektedir. Şekil 2.12' den görüldüğü üzere bir O_2/Li_2O_2 (2,96 V) çiftinden daha yüksek redoks potansiyeline sahip bir RSS şarj işleminde yükseltgendikten sonra Li_2O_2 ile reaksiyona girerek indirgenir. Böylelikle Li_2O_2 'nin parçalanmasını sağlayan RSS ile Li-hava pillerinin şarj potansiyelleri düşük seviyeye çekilmiş olur. Ayrıca, Li_2O_2 ile temas eden yüzeyin büyük ölçüde sınırlı olduğu

katalizörlerin aksine RSS' ler elektrolit içerisinde çözünebilir olduklarından tüm Li_2O_2 yüzeylerine erişimleri kolaylıkla sağlanmaktadır.



Şekil 2.12. Redoks servis sağlayıcılarının Li-hava pilleri için uygun potansiyel aralıkları.

Çizelge 2.3' de Li-hava pillerinde kullanılan çeşitli redoks servis sağlayıcıları ve redoks potansiyelleri verilmiştir. Bunlar arasında halojenür esaslı LiI yaygın olarak kullanılmakta olup iyodür esaslı RSS' lerin kullanıldığı Li-hava pillerinde meydana gelen şarj reaksiyonları yukarıda Denklem 2.29-2.32' de verilmiştir (Kwak vd., 2015).



Çizelge 2.3. Literatürde Li-hava pillerinde kullanılan redoks servis sağlayıcıları.

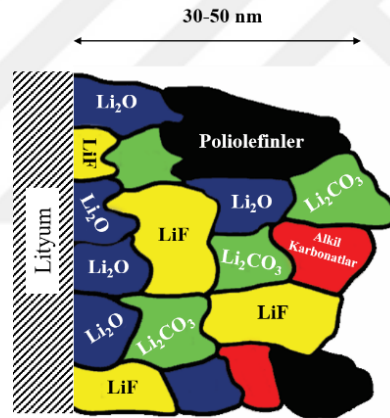
RSS		Konsantrasyon Elektrolit	Redoks Potansiyeli (Li ⁺ /Li)	Kaynak
Organik Esash	TTF	10×10 ⁻³ M 1,0M DMSO:LiClO ₄	3,43 V	Chen vd., 2013.
	TEMPO	10×10 ⁻³ M 0,1M Diglyme:LiTFSI	3,74 V	Bergner vd., 2014.
	MPT	100×10 ⁻³ M 1,0M Tetraglyme:LiCF ₃ SO ₃	3,67 V	Feng vd., 2015.
	DMPZ	10×10 ⁻³ M 1,0M Tetraglyme:LiTFSI	3,4 V	Lim vd., 2016.
	TDPA	50×10 ⁻³ M 0,5M Tetraglyme:LiTFSI	3,4 V	Kundu vd., 2015.
	LiNO ₃	1,0M 1,0M Diglyme:LiNO ₃	3,8 V	Sharon vd., 2015.
Organik-Metalik Esash	FePc	2×10 ⁻³ M 0,1M DMSO:LiTFSI	3,65 V	Sun vd., 2014.
	tb-CoPc	10×10 ⁻³ M 1,0M Tetraglyme:LiTFSI	3,4 V	Matsuda vd., 2014.
Halojenür Esash	LiI	50×10 ⁻³ M 1,0M Tetraglyme:LiTFSI	3,25 V	Lim vd., 2014.
		1,0M 1,0M Tetraglyme:LiI	3,0 V	Kwak vd., 2015.
		50×10 ⁻³ M 0,25M DME:LiTFSI	3,0 V	Liu vd., 2015.
	LiBr	50×10 ⁻³ M 0,2M Diglyme:LiTFSI	3,5 V	Kwak vd., 2016.
		10×10 ⁻³ M 1,0M Diglyme:LiTFSI	3,5 V	Liang vd., 2016.

2.3.2.Anot

Lityum metali sahip olduğu düşük potansiyeli (-3,05 V_{SHE}) ve teorik olarak yüksek kapasitesi (3860 mA sa. g⁻¹ ve 2060 mA sa. cm⁻³) sayesinde mükemmel bir elektrot malzemesidir. Ancak günümüzde çeşitli güvenlik problemleri nedeniyle metalik olarak lityumun ticari pillerde kullanımı mümkün olmamıştır. Lityum, oksijen ve nem ile çok kolay

reaksiyon veren bir metaldir ve üretimi, korunması yada servis koşullarında uzun süre kullanımı son derece sıkıntılıdır (Imanishi vd., 2008). Lityum metalinin elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde kullanımını sınırlayan en önemli iki faktör ise; reaktifliği yüzünden birçok istenmeyen yan reaksiyona sebebiyet vermesi ve dendrit oluşumudur (Li vd., 2013). Tüm bunlara rağmen, günümüzde lityum metali kullanım kolaylığı ve hücreye yeterince lityum kaynağı sağladığı için Li-hava pil araştırmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Değinildiği üzere Li metali yüksek negatif elektrokimyasal potansiyele sahip olduğundan neredeyse tüm mevcut elektrolitler, Li yüzeyinde indirgenir (Wang vd., 2020). Bunun sonucunda da Li metali yüzeyinde katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) olarak adlandırılan bir film tabakası (Bkz. Şekil 2.13) oluşur (Xu vd., 2014).

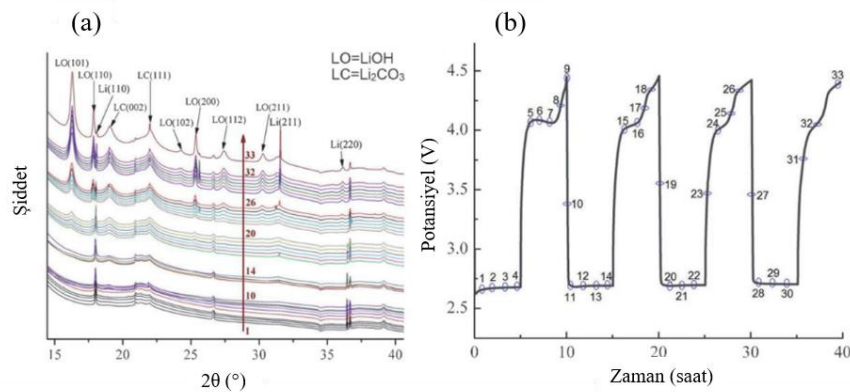


Şekil 2.13. Lityum metal anot üzerinde oluşan SEI tabakasının şematik gösterimi.

Oluşan SEI tabakası tarafından sağlanan pasivasyon, pilin elektrokimyasal penceresini 4 V ve üstüne çıkarır ve pilin yüksek indirgeyici ortamda çalışmasını mümkün kılar (Xu vd., 2014). Bu yüzden istenilen özelliklerdeki SEI tabakası birçok ikincil lityum piller olmak üzere Li-hava pilleri üzerine de gerçekleştirilen araştırmaların kritik bir parçası haline gelmiştir (Xu vd., 2014). Gerçekleştirilen araştırmalar SEI tabakasının kompozisyon, morfoloji ve iyonik iletkenlik bakımından homojen bir yapıda olması gerektiğini ortaya koymuştur (Golozar vd., 2019). Ayrıca SEI tabakası çevrim (şarj/deşarj) sırasında yüzeyinde meydana gelen değişimleri ve Li dendritlerin büyümesini baskılayabilecek belirli bir kalınlıkta ve esnek hatta elastik bir formda olmalıdır (Golozar vd., 2019).

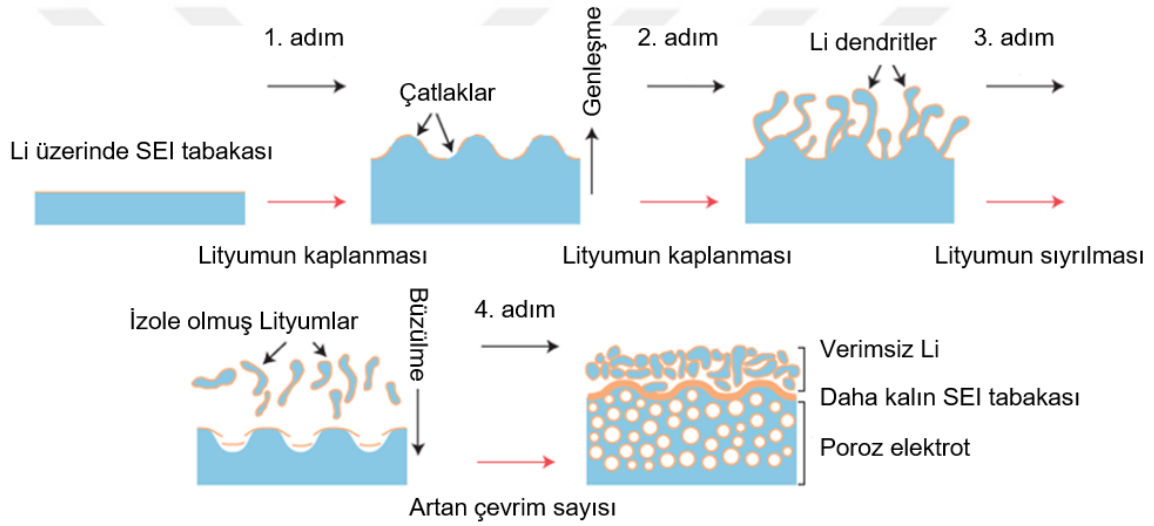
Şekil 2.13' den görüldüğü üzere SEI tabakasının tipik kalınlığı 30-50 nm arasında değişmekte olup yaygın olarak Li_2O , Li_2CO_3 , LiOH , LiF ve lityum alkil karbonat (ROCOOLi) bileşikleri SEI tabakasında bulunmaktadır. Bu bileşikler kullanılan anot ve elektrolite göre farklılık gösterebilir. Li_2O ve Li_2CO_3 gibi daha kararlı bileşenler SEI tabakasının iç katmanında yer alırken, daha kararsız alkil karbonatlar gibi bileşikler dış katmanda yer almaktadır. SEI tabakası ayrıca farklı kompozisyonlara sahip küçük alanların heterojen istiflenmesiyle oluşturulan bir “mozaik model” ile de tanımlanabilir (Rikka vd., 2018). Tahmin edileceği üzere bu tip yapılar yeterli esneklikten yoksundur ve ara yüzeyde meydana gelen değişimlere karşı oldukça dayanaksızdır (Gauthier vd., 2015).

Assary vd. (2013) 1M LiCF_3SO_3 :TEGDME elektrolit kullandıkları çalışmada lityum metal anot üzerinde meydana gelen yan reaksiyonları incelemişlerdir. Şekil 2.14' de bu çalışmaya ait In-situ XRD desenleri ve buna karşılık gelen potansiyel-zaman grafiği görülmektedir. Şekil 2.14' den görüldüğü üzere elektrolit bozunmasından kaynaklı artan çevrim sayısı ile beraber anot üzerinde LiOH ve Li_2CO_3 oluşumu ve birikimi gözlenmiştir. Ardından aynı elektrolit kullanılarak hem şarj hem de deşarj koşullarında sürekli LiOH birikimi Shui vd. (2013) tarafından kapsamlı bir şekilde incelenerek 14 çevrimden sonra anot ile elektrolit arasında 140 μm kalınlığında bir LiOH tabakasının oluşumu gösterilmiştir. İlerleyen çevrimlerde hava pili çalışıyor olsa da Li^+ iyonunun LiOH içindeki yavaş difüzyonu ve anotta gerçekleşen sürekli lityum tüketimi sayesinde 50 çevrim sonunda pil ancak ilk kapasitesinin %10' unu koruyabilmiştir.



Şekil 2.14. Li-hava pili çalışması sırasında anot üzerinde LiOH ve Li_2CO_3 oluşumunu gösteren (a) in-situ XRD desenleri ve (b) bu desenlere karşılık gelen potansiyel-zaman eğrisi.

Lityum metalinin hava pillerinde anot olarak kullanılmasında karşılaşılan bir diğer sorun ise dendritik oluşum problemidir. Bilindiği üzere bu problem yüzünden Li-iyon pil uygulamalarında Li metali yerini grafit anotlara bırakmak zorunda kalmıştır (Chun vd., 2014). Dendritik oluşum, metalin hızlı katılaşması sırasında enerji olarak en kararlı olacağı düzlem boyunca homojen olmayan çekirdeklenmeden dolayı Şekil 2.15’ den görüldüğü gibi ağaç dallarına benzer yapıların oluşumuna verilen isimdir. Dendritik oluşum sonucunda belirli çevrimden sonra metal anot kararlılığını koruyamaz ve hücrede istenen yük transferini gerçekleştiremez hale gelmektedir. Ayrıca dendritler hücrede kısa devre problemlerine de yol açarak, ciddi güvenlik problemleri teşkil etmektedir (Cheng ve Zhang, 2015).



Şekil 2.15. Lityumun dendritik büyümesinin şematik gösterimi.

Aslında Li metali için dendritik oluşumu elektrolit kaynaklı düşünülebilir. Şekil 2.15’ den görüldüğü ve daha önceden bahsedildiği üzere Li metali kendiliğinden yüzeyinde bir SEI tabakası oluşturur. Oluşan bu SEI tabakası üzerinde farklı Li^+ iyon iletkenliğine sahip bölgeler mevcut ise homojen olmayan çekirdeklenmeye sebebiyet vererek dendritik oluşum gözlenebilir (Cheng vd., 2015). Ayrıca SEI tabakası yeterli esnekliğe ve mekanik kararlılığa sahip değilse birkaç çevrim sonrası büyük hacim değişiklikleri altında SEI yüzeyinde çatlaklar oluşabilir. Bunun sonucunda da daha düşük enerji bariyerine sahip Li yüzeyler meydana gelir ve buralarda Li^+ iyon taşınımı daha kolay olacağından düzgün olmayan Li birikimi diğer adıyla dendritik oluşum meydana gelebilir.

Li-hava pillerinde Li metalinden kaynaklı problemlerin ortadan kaldırılması üzerine gerçekleştirilen çalışmalar temel olarak iki kol üzerinden ilerlemektedir. Bunlardan ilki, Li anotun O_2 difüzyonunu bloke eden LISICON gibi katı bir elektrolit tabakasıyla kaplanmasını içerir (Stevens vd., 2010). Literatürde bu yaklaşım üzerine çeşitli ilerlemeler kaydedilmiş olsa da LISICON gibi koruyucu tabakaların kırılabilirliği, maliyeti ve ağırlığı bu tip malzemelerin pratik olarak kullanımlarını sınırlandırmaktadır. İkincisi ise metalik Li yerine lityum esaslı alaşımların kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır (Hassoun vd., 2012; Zhang vd., 2017). Çalışmada bu kapsamda Li-hava pilleri için metalik Li yerine Li-Si esaslı alaşımların anot olarak kullanılması araştırılmıştır. Li-Si alaşım sistemi ve elektrot olarak kullanım potansiyelleri hakkında bilgilere Bölüm 3.2’ de yer verilmiştir.

2.3.3.Elektrolit

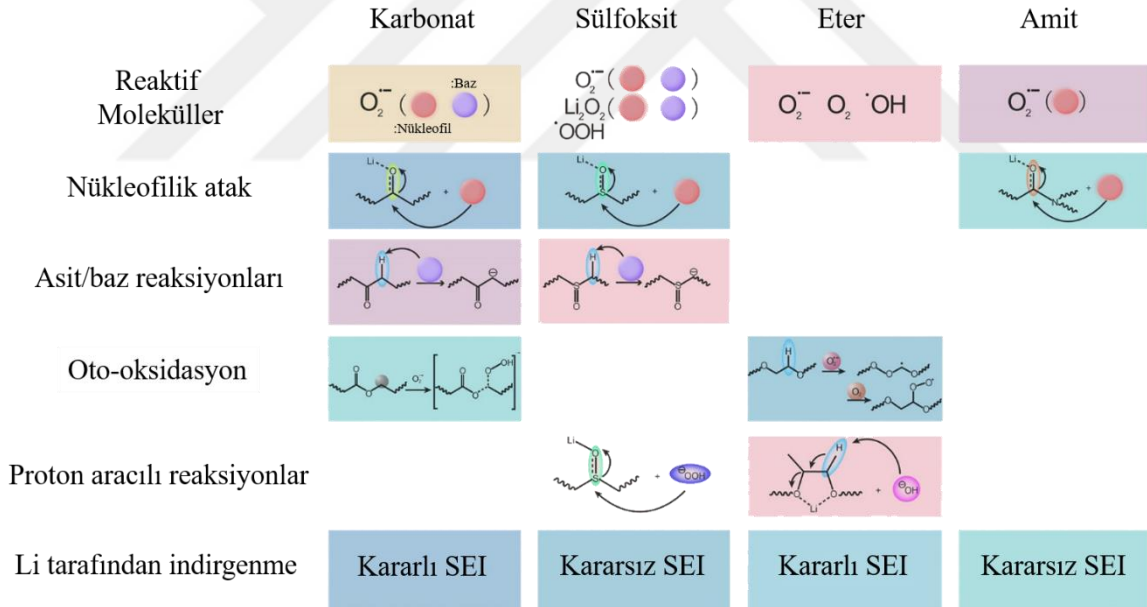
Bölüm 2.1.1’ de değinildiği üzere Li-hava pil türleri doğrudan kullanılan elektrolite göre sınıflandırılır. Bunlar arasında susuz (aprotik) tip elektrolitler Li-Hava pilleri için en çok çalışan sistemlerdir. Tüm lityum pil sistemleri için tipik elektrolit gereksinimleri, yüksek Li^+ iletkenliği, yüksek kaynama noktası, düşük buhar basıncı, geniş bir elektrokimyasal pencere ve elektronik olarak yalıtkanlık şeklinde sıralanabilir (Balaish vd., 2014). Ancak Li-hava pilleri için ideal bir susuz elektrolit aşağıdaki gereksinimleri de karşılamalıdır (Balaish vd., 2014; Sharon vd.,2017).

- ♣ Elektrolit içerisinde yüksek O_2 çözünürlüğü ve yayılabilirliği,
- ♣ Oksidatif O_2 ortamında yüksek kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık,
- ♣ Katot/elektrolit/ O_2 reaksiyon ortamında Li_2O_2 oluşumunu teşvik etmesi ve zorunlu olmasada aynı ortamda Li_2O_2 ayrışmasını teşvik edebilen güçlü çözme etkisine sahip

Bugüne dek susuz elektrolit sistemleri üzerine yapılan çalışmalarda birçok ilerleme kaydedilmiş olsa da, yukarıdaki tüm gereklilikleri karşılayan nihai susuz elektrolitler henüz bulunamamıştır. Susuz tip elektrolitler, aprotik çözücülerden ve lityum tuzlarından oluşurlar (Lai vd., 2019). Aprotik çözücü moleküllerinin temel görevi hızlı Li^+ ve O_2 taşınımı ile Li^+ ve O_2 arasındaki elektrokimyasal reaksiyonları kolaylaştırmak için uygun koordinasyon ortamını sağlamaktır (Khetan vd., 2015). Literatür incelendiğinde karbonat, eter, amit,

sülfon, sülfoksit ve nitril esaslı aprotik çözücüler Li-hava pillerinde yaygın elektrolit bileşenleri olarak karşımıza çıkmaktadır (Lai vd., 2019).

Li-hava pillerinde elektrolit bozunumu kapasite kaybının temel nedenlerindendir (Lai vd., 2019; Balaish vd., 2014). Çözücünün kararlılığı LiO_2 , Li_2O_2 ve özellikle O_2^- gibi reaktif moleküllerden önemli ölçüde etkilenmektedir (Yao vd., 2016). Literatürde genel olarak çözücülerin Li-hava pillerindeki bozunum mekanizmaları Şekil 2.16' dan görüldüğü üzere nükleofilik atak, oto-oksidasyon, asit/baz reaksiyonları, proton aracılı reaksiyonlar ve Li tarafından indirgenme olmak üzere beş farklı şekilde gerçekleşir. Bu mekanizmalarından birincisi güçlü bir nükleofil olan O_2^- ' nin çözücünün elektron eksikliği olan kısımlarına, örneğin karbonil gruplarının karbon atomlarına ($\text{C}=\text{O}$) ve sülfoksitlerin sülfür atomlarına ($\text{S}=\text{O}$), etki etmesini içermektedir. Bu aşamayı takiben $[\text{çözücü}-\text{O}_2]^-$ kompleksi oluşur ve elektrolit hızlı bir bozunmaya uğrar (Yao vd., 2016).



Şekil 2.16. Li-hava pillerinde elektrolit bozunum mekanizmaları ve ilgili reaktif O_2 molekülleri.

Tipik olarak, EC, PC ve DMC gibi alkil karbonatlar, DMA, DMF ve NMP gibi amitler ve DMSO gibi sülfoksitler nükleofilik ataklara karşı oldukça hassastır. Tetraetilen TEGDME ve DME gibi eterler Li-Hava pillerinde en yaygın kullanılan çözücülerdir. Bu çözücüler, moleküler yapılarında elektron eksikliği olmayan fonksiyonel grupların yüzünden

nükleofillere karşı oldukça karardır. Ancak bu tip çözücüler bir diğr bozunma mekanizması olan oto-oksidasyona karşı oldukça duyarlıdır. Şekil 2.16' da eter esaslı çözücülerdeki H atomunun O_2^- molekülüne karşı reaktivite gösterdiği görölmektedir (Yao vd., 2016; Lai vd., 2019). Bu etkileşim ayrıca proton salınımını, esterleşmeyi ve polimerleşmeyi destekleyerek elektrolitin ciddi şekilde bozunmasına neden olmaktadır. Eter esaslı çözücülerdeki bir diğr önemli husus ise çözücülerin zincir uzunluğunun pil performansını önemli derecede etkileyebilmesidir. DME, diglyme, triglyme, TEGDME ve LiTFSI içeren elektrolitlerin Li-hava pil hücrelerinde performansları incelenmiş ve en uzun çevrim diglyme çözücüsü kullanılan elektrolitte elde edilmiştir. Bu sonuç daha kısa zincir uzunluğuna sahip eter esaslı çözücülerin daha kararlı davranış gösterdiği anlamına gelmektedir (Balaish vd., 2014).

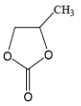
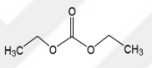
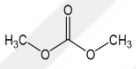
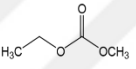
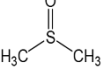
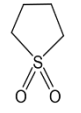
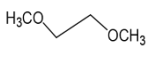
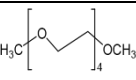
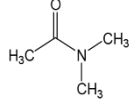
Elektrolitlerin bozunmasındaki diğr bir mekanizma ise proton aracılı reaksiyonlardır. Bilindiği üzere H_2O , elektrolitlerde kaçınılmaz bir safsızlıktır. Önemli bir proton kaynağı olan H_2O , O_2^- molekülü ile güçlü etkileşime girerek protonlanmış süperoksitleri, peroksitleri ve hidroksitleri oluşturur (Yao vd., 2016). Protonlanmış ürünler ayrıca yukarıda bahsedilen elektrolitin çeşitli bozunma reaksiyonlarına katılan nükleofiller ve güçlü bazlardır. Bu yüzden Li-hava pil hücrelerinde kullanılan elektrolitlerdeki H_2O miktarına dikkat edilmelidir.

Son olarak, Li-hava pillerinde anot olarak kullanılan ve indirgeyici doğasıyla bilinen Li metali, elektrolitlerin çoğunun bozunmasında etkilidir. Li metali tarafından bozunmaya uğrayan eter ve karbonat esaslı elektrolitler, Li_2O , Li_2CO_3 , alkil karbonatlar ve LiOH gibi çözünmeyen yan ürünleri meydana getirir. Bu yan ürünler SEI olarak adlandırılan bir katman oluşturmak üzere Li anotun üzerinde birikir ve daha fazla elektrolit bozunmasının önlenmesine yardımcı olur (Sharon vd., 2017; Lai vd., 2019). Ancak bu durum her elektrolit sistemi için geçerli olmamakla beraber sülfoksit ve amit esaslı çözücüler içeren elektrolitlerde kararlı bir SEI katmanı gözlemlemek halen mümkün değildir.

Çizelge 2.4' de aprotik çözücüler Çizelge 2.5' de ise literatürde bu çözücüler ile birlikte yaygın olarak kullanılan Li tuzları verilmiştir. Elektrolit bileşeni olarak tuz seçimi, aprotik çözücü kadar kritik olmasa da seçilen tuzların çözücü içerisindeki çözünürlüklerine ve iyonik iletkenliklerine dikkat edilmelidir. Ayrıca seçilen Li tuzunun kimyasal bileşeni

SEI katmanında oluşabilecek çeşitli bileşiklerin kompozisyonunu direk olarak etkilemektedir (Laoire vd., 2010).

Çizelge 2.4. Literatürde yaygın olarak kullanılan aprotik çözücülerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Çözücü	Kimyasal Formül	Kimyasal Yapı	Kaynama Noktası (°C)	Viskozite (MPa s ⁻¹) 25°C	AN	DN	O ₂ Çözünürlüğü (mM cm ⁻³)
PC	C ₄ H ₆ O ₃		242,0	2,513	18,3	15,1	3,2
EC	C ₃ H ₄ O ₃		248,0	0,1825	-	16,4	1,71
DEC	C ₅ H ₁₀ O ₃		126,8	0,5805	-	8,0	7,92
DMC	C ₃ H ₆ O ₃		91,0	0,59	-	17,2	7,29
EMC	C ₄ H ₈ O ₃		110,0	0,65	-	-	7,95
DMSO	C ₂ H ₆ OS		189,0	1,996	19,3	29,8	2,1
TMS	C ₄ H ₁₂ Si		285,0	1,01×10 ⁻⁸	-	-	1,59
DME	C ₂ H ₆ O		85,0	0,455	10,2	20,0	9,57
TEGDME	C ₁₀ H ₂₂ O ₅		275,3	-	11,7	16,6	4,43
DMA	C ₄ H ₉ NO		165,5	0,927	13,6	27,8	-
NMP	C ₅ H ₉ NO		204,3	1,663	13,3	27,3	-

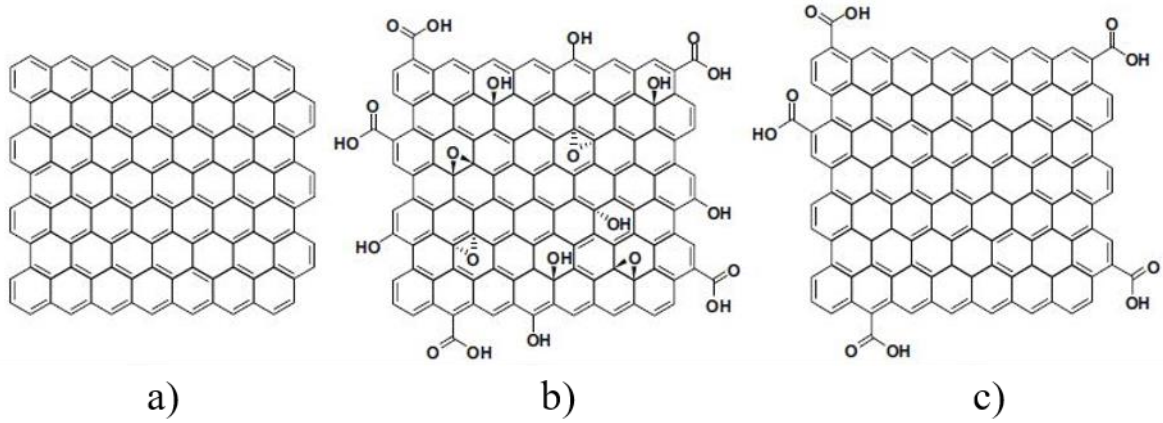
Çizelge 2.5. Li-hava pillerinde elektrolit bileşeni olarak kullanılan Li tuzları.

Tuz	Kimyasal Formül	Kimyasal Yapı
LiPF ₆	LiPF ₆	
LiBF ₄	LiBF ₄	
LiClO ₄	LiClO ₄	
LiBOB	LiB(C ₂ O ₄) ₂	
LiTFSI	LiC ₂ F ₆ NO ₄ S ₂	
LiTf	LiCF ₃ SO ₃	
LiDFOB	LiBF ₂ (C ₂ O ₄)	

3.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

3.1.Grafen ve karbon nanotüp esaslı katot malzemeleri

Bölüm 2.3.1’ de karbon esaslı malzemelerin Li-hava pillerindeki elektrokimyasal reaksiyonlara karşı yeterince dayanıklılık göstermediğinden ve bunu aşmak adına gerçekleştirilen çeşitli yaklaşımlardan bahsedilmiştir. Hatta karbon esaslı malzemelerin başka bir malzeme grubu ile değiştirilmesi bile gündeme gelmiştir. Ancak elde edilen kapasite değerlerinin yanı sıra maliyet gibi parametreler göz önüne alındığında karbon esaslı malzemelerinin yerini alabilecek herhangi bir malzeme grubundan bahsetmek mümkün değildir. Bu bölümde karbon atomunun en ilgi çeken formlardan olan grafen ve karbon nanotüp esaslı malzemelerin Li-hava pillerinde katot olarak kullanılması üzerine gerçekleştirilen çalışmalar incelenmiştir.



Şekil 3.1. (a) Grafen, (b) GO ve (c) rGO yapılarının şematik gösterimi.

Grafen, Şekil 3.1’ den görüldüğü üzere sp^2 hibritleşmesine sahip karbon atomlarının bal peteği şeklinde dizilimi ile meydana gelen, tek katmanlı, iki boyutlu bir malzemedir (Geim ve Novoselov, 2007). Keşfedildiği tarihten itibaren, gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda sahip olduğu üstün özellikleri grafeni birçok uygulama alanı için potansiyel aday malzeme haline getirmiştir (Ando ve Enoki, 2013; Warner vd., 2012). Bunlar arasında grafenin elektrokimyasal enerji depolama cihazları için elektrot olarak kullanımı en fazla çalışılan alanların başında gelmektedir. Grafenin sahip olduğu düşük yoğunluk ($2,27 \text{ g cm}^{-3}$), yüksek elektriksel iletkenlik (2700 S cm^{-1}) ve yüksek yüzey alanı ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) gibi

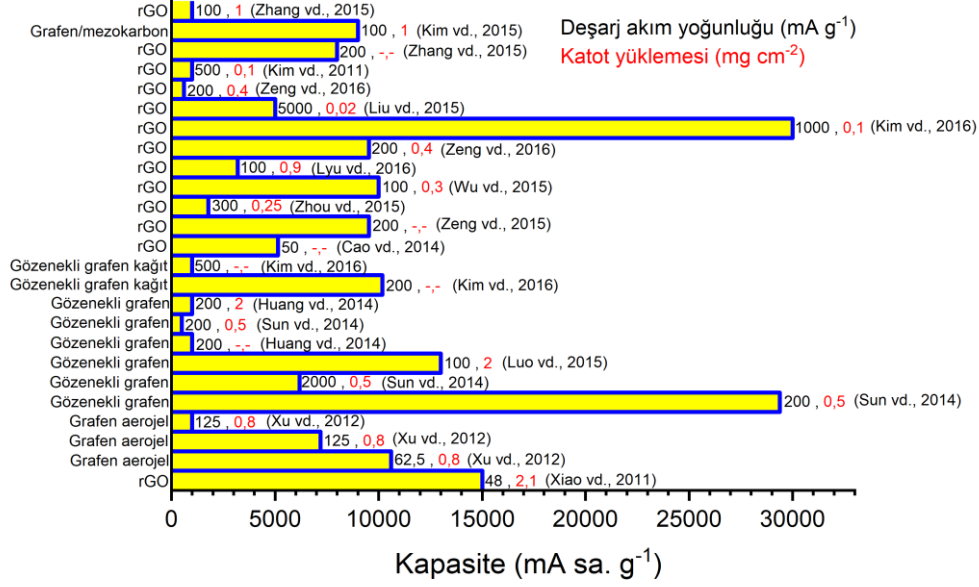
özellikleri elektrot malzemelerinin sahip olması gereken temel özellikleri fazlasıyla karşılamaktadır (McDonald vd., 2015).

Günümüzde farklı metotlar ile sentezlenebilen grafenin büyük ölçekli üretimi adına en yaygın kullanılan metot grafen oksit (GO) (Bkz. Şekil 3.1b) öncül ürününün kimyasal olarak sentezlenmesi ve akabinde çeşitli indirgeme metotları (Singh vd., 2016) ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) eldesidir. Aslında rGO tek veya birkaç katmandan meydana gelen yapısında bazı hatalar ve fonksiyonel oksijen gruplarının bulunduğu grafen türevi bir malzemedir (Bkz Şekil 3.1c) fakat grafen gibi düşük yoğunluğa, yüksek elektriksel iletkenliğe ve yüksek yüzey alanına sahiptir (Dimiev ve Eigler, 2016).

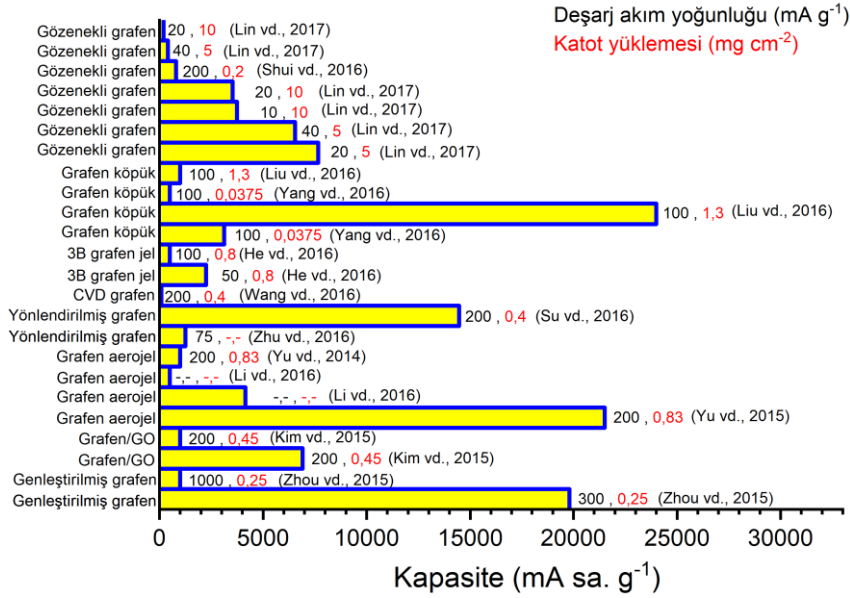
Grafen esaslı yapıların katalizörlü ve/veya tek başlarına Li-hava pilleri için katot olarak kullanımı uzun süredir araştırılmaktadır. 2011 yılında Sun vd. tarafından gerçekleştirilen çalışmada grafenin katot olarak kullanıldığı ve diğer ticari karbon esaslı malzemer ile kıyaslandığı Li-hava pil hücresinde 8705,9 mA sa. g⁻¹ lık bir deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Aynı yıl gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise 15000 mA sa. g⁻¹ lık deşarj kapasite ölçülmüştür (Xiao vd., 2011). Ancak bu çalışmalarda hücreler yeterli sayıda şarj edilememiştir. Li-hava pillerinde grafenin katot olarak kullanımındaki bu öncü çalışmalar sonucunda elde edilen bu yüksek deşarj kapasite değerleri birçok araştırmacıyı heyecanlandırmış ve o tarihten bugüne birçok umut vaat eden çalışmaların gerçekleştirilmesine neden olmuştur. Şekil 3.2’ de bu çalışmalara ait bazı detaylar ve elde edilen kapasite değerleri özetlenmiştir. Şekil 3.2’ de verilen örnekler özellikle katalizörsüz olarak seçilmiştir.

Şekil 3.2 incelendiğinde benzer şartlarda ve aynı grafen esaslı malzemeler ile gerçekleştirilen çalışmalarda dahi birbirinden çok farklı kapasite değerleri ile karşılaşılmaktadır. Bunun temel nedeni olarak grafen esaslı yapıların morfolojisi, kullanılan elektrolit tipi ve deşarj akım yoğunluğu farklılıkları gösterilebilir. Grafenin sergilediği bu yüksek ve farklı deşarj kapasite değerlerinin grafenin morfolojisinden (yüzey alanı gözenek boyutu, gözenek hacmi, gözenek dağılımı) kaynaklandığı Williford ve Zhang tarafından da gündeme gelmiştir (2009). Williford ve Zhang grafen morfolojisi için mezogözenekli ve makrogözenekli olmak üzere çift gözenekli bir yapı öne sürmüşlerdir. Mezogözenek yapısının deşarj ürünü olan Li₂O₂’ nin depolanması için, makrogözeneklerin ise O₂’ nin

taşıyımını için ideal olduğunun böylece tüm katot/elektrolit ara yüzeyinin verimli bir şekilde kullanılabileceğini ifade etmişlerdir.



(devamı)

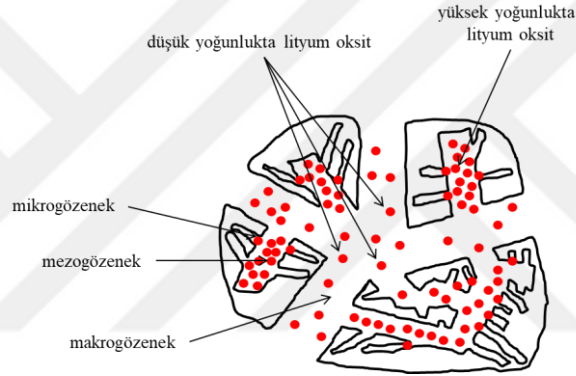


Şekil 3.2. Grafen esaslı malzemelerin Li-hava pillerinde katot olarak kullanımı ve elde edilen kapasite değerleri.

Katot malzemesinin morfolojik özellikleri, deşarj kapasitesini etkileyen en önemli parametrelerin başında gelmektedir (Zang vd, 2015; Zhu vd., 2016). Literatürde özellikle

ticari halde bulunan karbon esaslı yapılar üzerine gerçekleştirilen çalışmalar yüzey alanı ve deşarj kapasitesi arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermektedir (Xiao vd., 2011; Lin vd., 2014). Yüzey alanının yanı sıra katodun sahip olduğu gözeneklerin büyüklüğü, dağılımı ve miktarı gibi özellikleri deşarj kapasitesini belirleyen bir diğer önemli parametredir.

Tran vd.'nin yapmış olduğu çalışmada deşarj ürünü olan Li_2O_2 'nin katotta hangi bölgelerde biriktiği ve gözenek boyutunun etkisini inceledikleri çalışma Şekil 3.3' de şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 3.3' den görüldüğü üzere katottaki mezogözenekli (2-50 nm) yapılar mikrogözenek (<2 nm) ve makrogözenek (>50 nm) yapılara göre deşarj ürünü olan Li_2O_2 'nin depolanmasında etkin rol oynamaktadır.



Şekil 3.3. Farklı boyutlardaki gözeneklerde Li_2O_2 birikimi.

Gözenekli grafen esaslı malzemelerin sentezlenmesi adına şablonlu ve şablonsuz olmak üzere kullanılabilecek iki temel yöntem vardır (Xiao vd., 2011; Lin vd., 2014). Bu temel iki yaklaşım arasında, şablon metodu, grafenin gözenekli grafene dönüştürülmesi için etkili bir yöntemdir. Şablon olarak çeşitli inorganik ve organik yapıların kullanılması şablonsuz metoda göre daha kontrollü bir sentez avantajı sunmaktadır (Huang vd., 2014; Lin vd., 2014; Gong vd., 2015).

Şablon metodunun temel prensibi, şablon olarak kullanılacak yapıların istenilen boyutsal ve morfolojik özelliklerde önceden hazırlanmasının ardından GO veya rGO ile bir araya gelecek şekilde yüzeylerinin modifiye edilmesini içermektedir. Bu aşama son derece önemli olup şablon olarak kullanılan yapıların grafen yüzeyinde nasıl konumlanacağı belirlenir. Son olarak elde edilmek istenen grafen yapısını tahrip etmeden şablon olarak

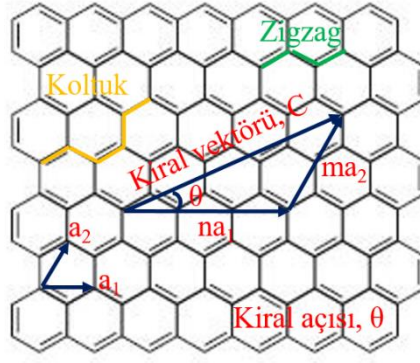
kullanılan yapılar seçici olarak uzaklaştırılmaktadır (Shi vd., 2004; Gong vd., 2015). Çizelge 3.1’ de gözenekli grafen sentezi için kullanılan çeşitli metotlara yer verilmiştir.

Çizelge 3.1. Gözenekli grafen sentezi için kullanılan çeşitli metodlar ve elde edilen özellikler.

Yöntem	Detay	Gözenek Boyutu	Özgül Yüzey Alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Kaynak
Asit/oksitleyici	HNO ₃ , mikrodalga	7-600 nm	15-25	Zhao vd., 2011.
	HNO ₃ , mikrodalga	100-1000 nm	784	Yu vd., 2013.
	KMnO ₄ , mikrodalga	3 nm	1374	Fan vd., 2012.
	KMnO ₄ , HCl, H ₂ O ₂	-	81	Chen vd., 2013.
Baz	KOH	0,6-5 nm	3100	Tan vd., 2012.
	KOH	5 nm	2400	Zhang vd., 2012.
	KOH	1-10 nm	3523	Zhang vd., 2013.
Şablon Metodu	SiO ₂	32,5 nm	851	Huang vd., 2012.
	SiO ₂	140 nm	412	Bo vd., 2013.
	PMMA	107,3 nm	128,2	Chen vd., 2012.
	PS, Ni köpük	-	70	Wang vd., 2013.
	PS	2000 nm	-	Choi vd., 2012.
Biriktirme	CVD	100 μm	670	Qiu vd., 2013.
	CVD	-	-	Chen vd., 2011.
	CVD	-	1654	Ning vd., 2011.
	Elektrokimyasal biriktirme	100-1000 nm	1000	Chen vd., 2012.
Hidrotermal	Hidrotermal	20 nm	-	Han vd., 2011.
	Hidrotermal	9 nm	281	Fang vd., 2013.
	Hidrotermal	1000 nm	-	Wang vd., 2012.

Karbon nanotüpler, 1991 yılında karbon atomunun bir diğer allotropu olan fullerenlerin ark deşarj metodu ile sentezi sırasında katot üzerinde biriken malzemeleri inceleyen Japon elektron mikroskobisti Sumio Iijima tarafından keşfedilmiştir (Iijima, 2002). Karbon nanotüpler, tek bir grafen tabakasının silindir oluşturacak şekilde katlanmasıyla oluşan sp^2 hibritleşmesine sahip yapılardır (Prato vd., 2008). Şekil 3.3’ den

görüldüğü üzere karbon nanotüpler grafen tabakasının katlanma şekline göre zigzag, koltuk ve kiral olmak üzere adlandırılan farklı simetriler oluşturmaktadır. Karbon nanotüplerdeki bu simetriyi belirlerken grafen kafes yapısındaki eşdeğer iki noktanın toplamı olarak tanımlanan C vektörü kullanılır. C vektörü iki boyutlu grafen tabakasının katlanarak hangi simetriye sahip nanotüp oluşturduğunu göstermektedir (Obitayo ve Liu, 2012).



Şekil 3.4. Grafen kafes yapısındaki birim vektörler ve grafen tabakasının katlanmasıyla oluşan simetriler.

Diğer yandan karbon nanotüpler, tek duvarlı karbon nanotüpler ve çok duvarlı karbon nanotüpler olarak da sınıflandırılmaktadırlar. Boyutları birkaç mikrondan milimetreye kadar değişen uzunluklara sahip olan karbon nanotüplerin çapları tek duvarlı karbon nanotüpler için 1-3 nm, çok duvarlı karbon nanotüpler için ise 5-200 nm arasında değişmektedir (Pettes ve Shi, 2009). Her iki karbon nanotüp çeşidinin kullanılacak uygulamaya bağlı olarak avantajlarından ve dezavantajlarından söz edilebilir. Grafen gibi karbon nanotüpler de sahip olduğu mekanik, elektriksel ve termal özellikleri, nanometre civarındaki çapları, yüksek boy/çap oranları ve $50-1315 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Peigney vd., 2001) arasında değişebilen özgül yüzey alanları sayesinde bir çok alanda uygulama sahası bulmaktadır.

Karbon nanotüplerin Li-hava pillerinde kullanımı ilk olarak Li vd. (2011) tarafından incelenmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin katalitik etkiye sahip MnO_2 ile kaplanarak kullanıldığı bu çalışmada $1768 \text{ mA sa. g}^{-1}$ deşarj kapasitesi değeri elde edilmiştir. Aynı yıl gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise N katkılı karbon nanotüplerin elektrot olarak kullanıldığı Li-hava pil hücresinde $866 \text{ mA sa. g}^{-1}$ kapasite değerleri elde edilmiştir (Li vd., 2011c). Katot olarak Li-hava pillerinde kullanılması öngörülen karbon nanotüplerin üzerine

en dikkat çekici çalışma, konsantre asit karışımı ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$, 3:1) ile aktive edilen çok duvarlı karbon nanotüplerin Ni köpük üzerine emdirilmesiyle elde edilmiştir (Wang vd., 2013). 8300 mA sa. g^{-1} gibi karbon nanotüpler arasında en yüksek deşarj kapasitesinin elde edildiği bu çalışmada çapları 10-20 nm arasında değişen çok duvarlı karbon nanotüplerin özgül yüzey alanları $148 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, toplam gözenek hacmi $0.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ dır. Elde edilen kapasite değerleri, katottaki gözenek dağılımı ve boyutlarının 4-6 nm arasında değiştiği göz önüne alınırsa mezogözenek yapısı ile ilişkilendirilebilir.

Grafen esaslı malzemelerde olduğu gibi morfolojik özelliklerinin ayarlanmasıyla karbon nanotüp esaslı malzemelerin de Li-hava pillerinde kullanımının avantaj teşkil ettiği görülmektedir. Ancak karbon nanotüplerin büyük ölçekli üretim ve maliyetleri göz önüne alındığında ticari karbon esaslı malzemeler ile yarışabilecek durumda olması söz konusu değildir. Günümüzde karbon nanotüplerin üretiminde üç temel yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar tüplerin ilk sentezlendiği teknik olan ark-deşarj tekniği, ikincisi tek duvarlı nanotüplerin miktarca en çok büyütüldüğü lazerle buharlaştırma tekniği ve son olarak da kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniğidir. Bu tekniklerden lazerle buharlaştırma tekniği ile yüksek kalitelerde karbon nanotüplerin sentezi gerçekleştirilse de yöntem, sahip olduğu düşük verim, pahalı cihaz ve yüksek sıcaklık gibi dezavantajlar yüzünden hava pili gibi elektrokimyasal enerji depolama cihazlarında elektrot olarak kullanılması öngörülen karbon nanotüplerin büyük ölçekli üretimi adına elverişli değildir. Ark-deşarj ve CVD teknikleri ile lazerle buharlaştırma tekniğine kıyasla daha büyük ölçekte ürün elde edilebilse de (0.25-1g) bu tekniklerin de kendi içinde kalite, safsızlık ve tekrarlanabilirlik açısından dezavantajları bulunmaktadır (Ebbesen vd., 1992; Thess, 1996; Dai, 2002; Rafique ve Iqbal, 2011).

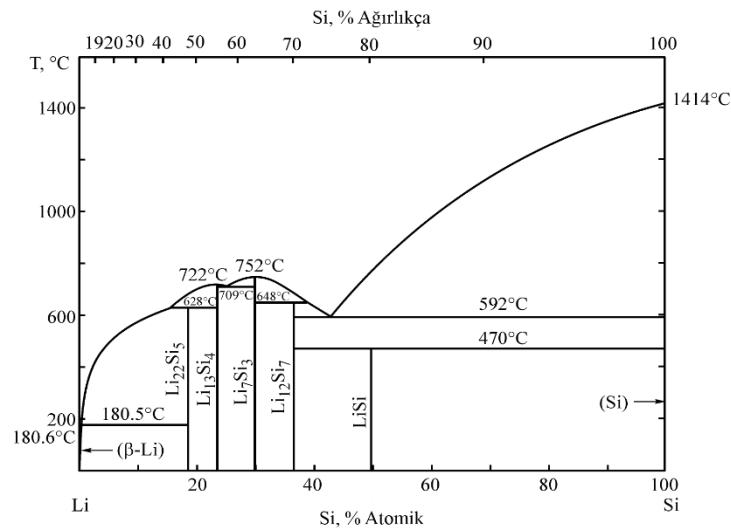
Pahalı tekniklerin yanı sıra çok duvarlı karbon nanotüplerin ergimiş tuz içerisinde de üretilebileceği Hsu vd. (1995) tarafından gündeme gelmiştir. Bu çalışmada, ergimiş LiCl elektrolizinde katot olarak kullanılan grafit çubuğun erozyona uğradığı ve grafit çubuk yüzeyinden ayrılan erozyon ürünlerinin ergimiş tuz ile karıştığı ortaya konulmuştur. Ardından oda sıcaklığına soğutulan ergimiş tuz karışımının yıkanması ile ayrıştırılan karbon esaslı ürünler arasında karbon nanotüplerin de mevcut olduğu bildirilmiştir. Daha sonra gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde NaCl ve KCl gibi farklı ergimiş tuzlar içerisinde de karbon nanotüplerin üretilirliği onaylanmış ve bu sürece ait çeşitli deney parametreleri

optimize edilmiştir (Kamali ve Fray, 2014). Ayrıca bu yöntemle 10 grama kadar karbon nanotüplerin, küresel ve silindirik karbon nanopartiküller ile bir arada üretilebildiği çalışma (Kamali ve Fray, 2014) karbon nanotüplerin geniş ölçekli kullanımlar için üretilebilmesi adına oldukça ümit verici olmuştur.

3.2. Alaşım esaslı anot malzemeleri

Bölüm 2.3.2’ de Li-hava pillerinde anot odaklı çalışmaların bir kolu olan metalik Li yerine Li esaslı alaşımların kullanımından bahsedilmiştir. Özellikle Li-iyon piller için silisyum (Si), sahip olduğu yüksek kapasite değerleri, yeryüzündeki bolluğu ve uygun maliyet gibi özellikleri sayesinde en umut verici anot malzemelerinden biri olarak kabul edilmiştir (Obrovac ve Krause, 2007; Cloud vd., 2014). Bu yüzden Li-Si esaslı alaşımlarda Li-hava pilleri için en çok çalışılan alaşım sistemlerinin başında gelmektedir.

Li-Si alaşım sistemi üzerine yapılan çalışmalar ilk olarak 1902 yılında Moissan tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu tarihten itibaren farklı araştırmacılar tarafından çeşitli çalışmalar yapılmış olsa da bu sisteme ait ilk ikili faz diyagramı 1985 yılında van der Marel vd. tarafından ortaya konulmuştur. Bu çalışmada Li-Si sisteminde $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 ve $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ olmak üzere dört kararlı fazın varlığından bahsedilmiştir. Ardından Okamoto (2009) tarafından gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde güncellenen ve günümüzde yaygın olarak kullanılan Li-Si sistemine ait faz diyagramı Şekil 3.5’ de verilmiştir.



Şekil 3.5. Li-Si sistemine ait faz diyagramı.

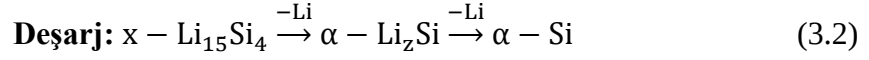
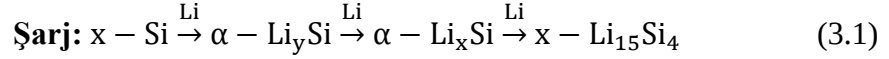
Li ve Si ayrı ayrı günümüzde teknolojinin ilerlemesinde belirleyici rol oynayan elementlerin başında gelmektedir. Bununla beraber bu iki elementi bir araya getiren en önemli uygulama lityum pillerdeki potansiyel kullanım alanlarıdır (Cloud vd., 2014; Iwamura vd., 2015). Silisyum, Li metale karşı elektrokimyasal olarak oldukça aktif bir malzemedir ve Li-iyon pillerde kullanılan grafit anota alternatif yeni alaşımlama tipi anot malzemelerinin başında gelmektedir. Gerçekleştirilen galvanostatik testler ile yüksek sıcaklıklarda silisyumun Li_xSi yapısında x miktarına bağlı olarak 4200 mAhg^{-1} ($x=4,4$) değerine kadar bir kapasite sağlayabileceği gösterilmiştir (Park vd., 2010). Çizelge 3.2’ den görüldüğü üzere Li-Si sisteminin sahip olduğu yüksek teorik kapasite değerleri günümüzde bu sistem üzerine yönelik birçok çalışmayı motive etmiştir.

Ancak silisyumun elektrokimyasal olarak lityumlanması (Li_xSi_y alaşım oluşumu) esnasında meydana gelen yüksek hacimsel genleşme ve tersi durumda meydana gelen hacimsel azalma değerleri Li-iyon piller için elektrot malzemesi olarak başarılı bir şekilde uygulanmasında ki en büyük sorunlardan biridir. Li-Si sistemi için meydana gelen hacimsel genleşme oranları saf Si ile karşılaştırıldığında $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ve $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımları için sırasıyla % 117, % 157, % 236 ve % 311’ dir (Park vd., 2010).

Çizelge 3.2. Li-Si sistemine ait özellikler ve teorik kapasite değerleri.

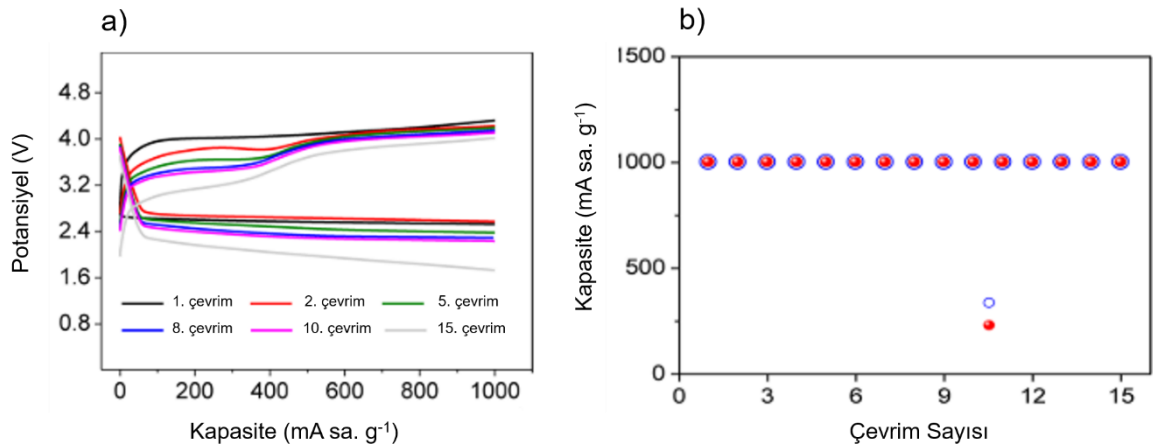
Alaşım	Teorik Kapasite (mA sa.g ⁻¹)	Kristal Yapı
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	4198,8	$a = 18,647 \text{ Å}$, Kübik
$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$	3587,1	$a = 10,654 \text{ Å}$, Kübik
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	3101,3	$a = 7,972 \text{ Å}$, $b = 15,142 \text{ Å}$, $c = 4,4495 \text{ Å}$, Kübik
Li_7Si_3	2223,3	$a = 7,629 \text{ Å}$, $c = 18,009 \text{ Å}$, Trigonal
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	1632,8	$a = 8,554 \text{ Å}$, $b = 19,657 \text{ Å}$, $c = 14,310 \text{ Å}$ Ortorombik

Diğer yandan saf silisyumun anot olarak kullanıldığı Li-iyon pillerde şarj/deşarj işlemi sonunda Li-Si faz diyagramında bulunmayan ve sadece elektrokimyasal olarak oluşan (Denklem 3.1-3.3) $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ alaşımının varlığı söz konusudur. $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ alaşımı saf silisyum kullanıldığında oluşabilecek lityumca en zengin sistemdir (Li ve Dahn, 2007)



Yukarıdaki denklemlerde x, kristalin fazı ifade ederken, α amorf yapıdaki fazları ifade etmektedir. Bu açıdan bakıldığında saf silisyum yerine hali hazırda hacimsel genişlemeye maruz kalmış Li-Si alaşımlarının elektrot olarak kullanılmasıyla, çevrim sırasında Si esaslı anotların kırılması ve pulverizasyonu risklerinin azalması beklenebilir (Iwamura vd., 2015). Ayrıca bu alaşımların elektrot olarak kullanılmasıyla daha fazla lityumun pil sistemine dahil olması söz konusudur.

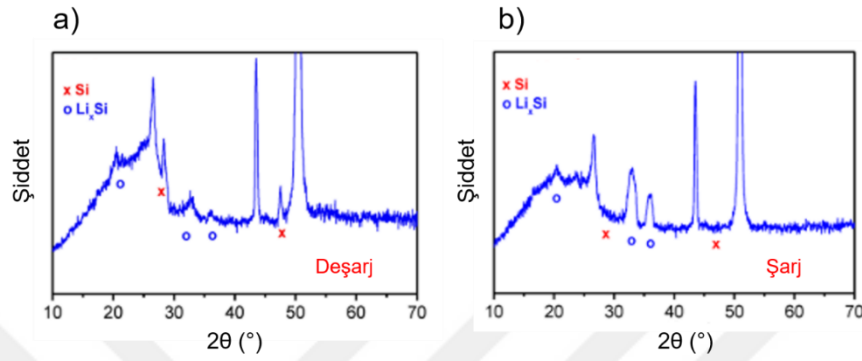
Benzer yaklaşımın Li-hava pili uygulamaları için ilk örneği ise 2012 yılında Hassoun vd. tarafından elektrokimyasal olarak lityumlanmış Si-C kompozitin anot olarak kullanılmasıyla gerçekleşmiştir. Elektrokimyasal lityumlama sonucu silisyumun $\text{Li}_{21}\text{Si}_8$ fazına dönüştüğü ve anot olarak kullanıldığı Li-hava pil hücresine ait elektrokimyasal performans değerleri Şekil 3.6' da verilmiştir.



Şekil 3.6. Li_xSi -C anodun (a) şarj-deşarj eğrileri, (b) 200 mA g⁻¹ akım yoğunluğu altında çevrim performansı.

Şekil 3.6' dan görüldüğü üzere artan çevrim sayısına bağlı olarak hava pilinin deşarj potansiyellerinde bir azalma görülmektedir. Bu eğilimin elektrolit (1,0M TEGDME- LiCF_3SO_3) boyunca nüfuz eden oksijen nedeniyle Li_xSi anot aşırıvoltaj değerinin giderek

artmasıyla ilişkili olduğu düşünülebilir. 2,40 V' luk bir çalışma deşarj potansiyelinde ise Li_xSi -hava pilinin özgül enerjisi 980 W sa. kg^{-1} civarındadır. Ayrıca bu çalışmada şarj ve deşarj sonrası hücredeki anodun XRD karakterizasyonları gerçekleştirilmiş (Şekil 3.7) ve bu sonuçlara göre hava pilinde meydana gelen toplam reaksiyon Denklem 3.4' deki gibi ifade edilmiştir (Hassoun vd., 2012).



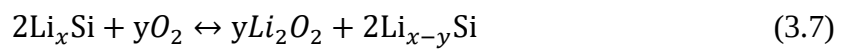
Şekil 3.7. Li_xSi -C anodun (a) deşarj ve (b) şarj işlemleri sonrası XRD desenleri.



2017 yılında Zhang vd. tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise Si anot, katot içerisine önceden yüklenen Li_3N ile lityumlanarak Li_xSi -hava pili geliştirilmesinde farklı bir strateji izlenmiştir. Bu çalışmada katotta bulunan Li_3N ilk şarj esnasında Denklem 3.5' e göre ayrışarak Li^+ iyonları Li_xSi alaşımını oluşturmak üzere (Denklem 3.6) Si anoda doğru taşınmaktadırlar.

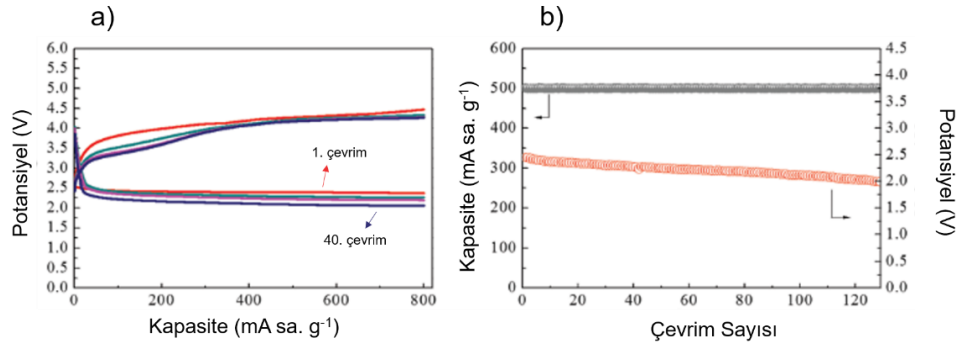


Ardından ilerleyen çevrim sayılarında hava pil hücresinde gerçekleşen toplam reaksiyon Denklem 3.7' ye göre ifade edilmiştir (Zhang vd., 2017).



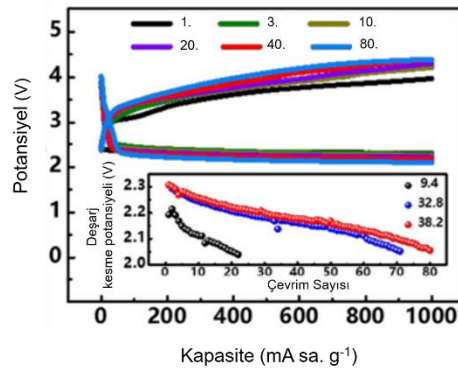
1,0 M LiPF_6 EC-DMC-FEC (% 45:45:10) elektrolitin kullanıldığı Li_xSi -hava pili hücresi 200 mA g^{-1} deşarj akım yoğunluğu altında 40 çevrime kadar 800 mA sa. g^{-1} lık bir

kapasite sergilemektedir. Bu çalışmaya ait elektrokimyasal performans değerleri Şekil 3.8’ de verilmiştir.



Şekil 3.8. Li₃N ile lityumlanmış Li_xSi anodun (a) şarj-deşarj eğrileri, (b) 200 mA g⁻¹ akım yoğunluğu altında çevrim performansı.

Bir diğer çalışmada ise mekanik alaşımlandırma yöntemiyle üretilmiş Li₂₂Si₅ alaşımı hava pilinde anot olarak kullanılmıştır (Deng vd., 2017). Anlaşılabacağı üzere daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda kompozit anotlar hava pilini oluşturmada önce elektrokimyasal olarak lityumlanmıştır. Bu yüzden bu aşamayı ortadan kaldırmak alaşım esaslı anotların hava pili uygulamalarında yaygınlaşması adına önemli bir gelişmedir. Mekanik alaşımlandırma yöntemiyle sentezlenen Li₂₂Si₅ anodun elektrokimyasal olarak aktif olduğu ve 1,0M LiPF₆-EC:DMC:EMC (hacimce, 1:1:1) elektrolit kullanılarak gerçekleştirilen elektrokimyasal deneylere ait sonuçlar Şekil 3.9’ da sunulmuştur. Bu hava pilinin 80 çevrim sonunda 1000 mA sa. g⁻¹ kapasite sergilemesi alaşım esaslı anotların hava pili uygulamalarında Li metaline alternatif olarak kullanılması adına oldukça umut vaat etmektedir.

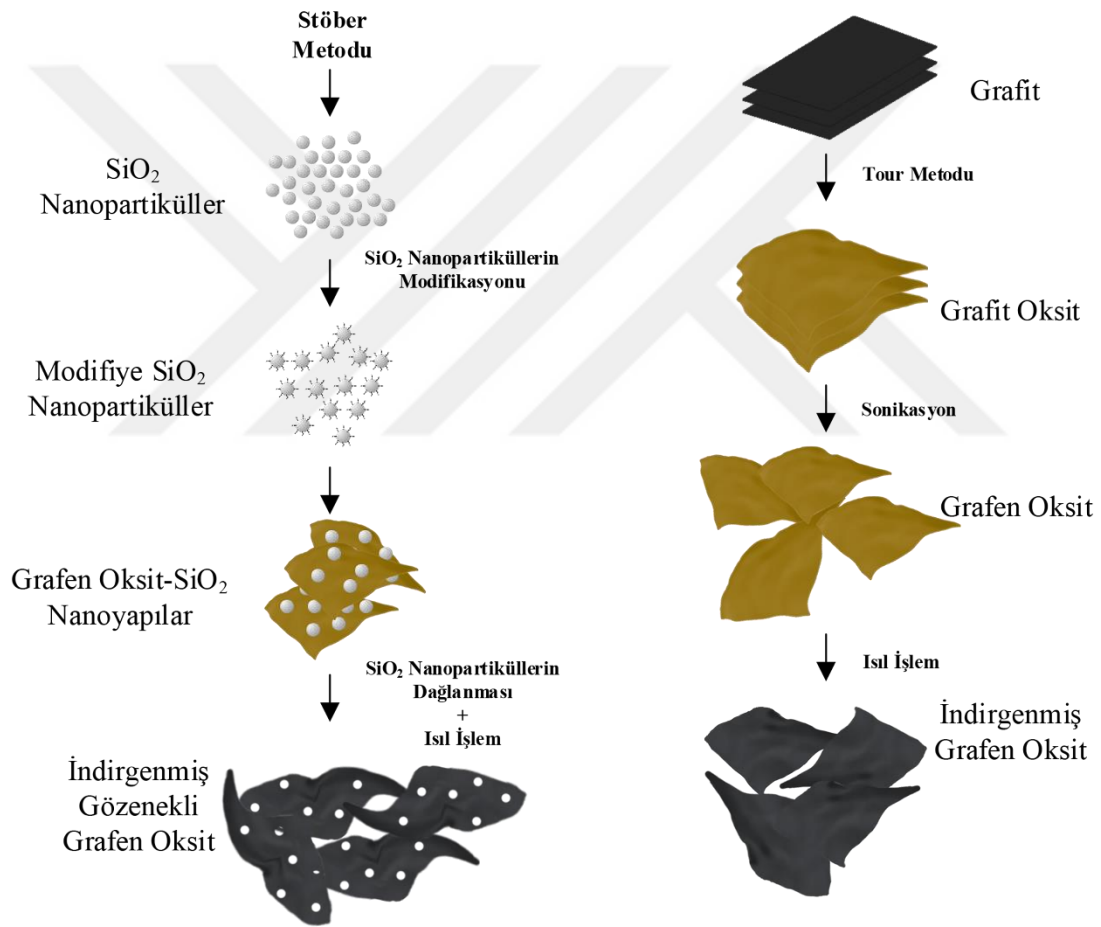


Şekil 3.9. Li₂₂Si₅ anodun 500 mA g⁻¹ akım yoğunluğu altında şarj-deşarj eğrileri ve çevrim performansı.

4.MATERYAL VE YÖNTEM

4.1.Gözenekli Grafen Esaslı Yapıların Şablon Metodu ile Sentezlenmesi

Bu bölümde gözenekli grafen sentezi için öncül ürün olan GO ve şablon olarak kullanılan SiO_2 nanopartiküllerin sentezi başta olmak üzere gerçekleştirilen deneysel çalışmalar detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Deneysel çalışmaların takibinin kolay olması adına izlenen basamaklar şematik olarak Şekil 4.1’ de gösterilmiştir.

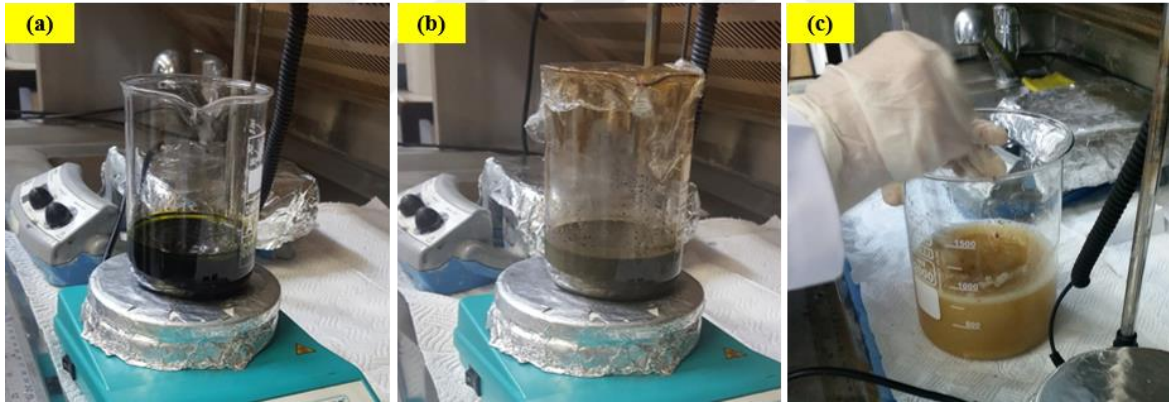


Şekil 4.1. Gözenekli grafen sentezinde izlenen yolların şematik gösterimi.

4.1.1.Grafen oksit (GO) sentezi

Günümüzde grafenin büyük ölçekli üretimi adına en yaygın kullanılan öncül ürün grafen oksittir. Literatürde GO ve rGO üretim yöntemleri üzerine birçok araştırma ve

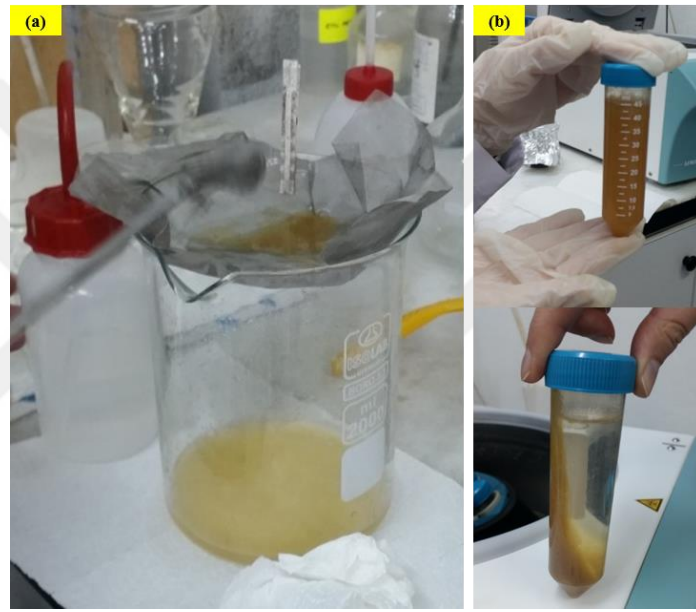
derleme makalesi bulunmaktadır. Bu çalışmada, grafen oksit, Tour ve ekibi tarafından geliştirilen literatürde iyileştirilmiş grafen oksit sentezi olarak bilinen metoda göre sentezlenmiştir (Marcano vd. 2010). Bu metoda göre 1,5 g grafit (flake $\sim 150\mu\text{m}$) ve oksitleyici ajan görevi gören 9,0 g potasyum permanganat (KMnO_4) karışımına konsantre sülfürik asit (H_2SO_4) ve fosforik asit (H_3PO_4) karışımı (180:20 ml) yavaşça ilave edilmiştir (Şekil 4.2.a) Bu esnada sıcaklığı $35\text{-}40^\circ\text{C}$ ' yi bulan ekzotermik reaksiyon meydana gelmektedir. Ardından karışım etkin bir şekilde oksitlenmenin gerçekleşmesi adına 2 dakika boyunca sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla 50°C ' de (300 rpm) 24 saat boyunca karıştırma işlemine devam edilmiştir. Bu süre sonunda jel kıvamına gelen karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır (Şekil 4.2.b). Ardından karışım oda sıcaklığında 300 ml buz içeren behere döküldükten sonra 3,0 ml hidrojen peroksit (H_2O_2 , %30) ilavesi ile reaksiyon sonlandırılmıştır. Bu aşamayı takiben belirli bir süre karıştırılan karışım Şekil 4.2.c' de görülen sarı rengi almıştır.



Şekil 4.2. Grafüt oksit üretimi (a) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_3\text{PO}_4$ ilavesi sonrası karışım, (b) 24 saatlik karıştırma işlemi sonrası karışım ve (c) H_2O_2 ilavesi sonrası karışım.

Elde edilen karışım $300\ \mu\text{m}$ ' lik elek ile süzöldükten sonra 50 ml' lik santrifüj tüplerine (6x50ml) konularak 4000 rpm' de 15 dakika süreyle santrifüjleme işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj işlemi sonunda üstte kalan sıvı çekilerek yerine 20 ml saf su ilave edilerek santrifüj işlemi aynı koşullarda tekrarlanmıştır. Bu işlem sonucunda da üstte ki sıvı çekilerek, istenmeyen iyonların giderilmesi adına 20 ml, 5 M HCl çözeltisi ilave edilmiş ve yıkama işlemi üstte kalan sıvı transparan oluncaya kadar tekrarlanmıştır (Bkz. Şekil 4.3). Ardından karışım nötr pH değerine gelene kadar saf su ile benzer koşullarda yıkanmıştır.

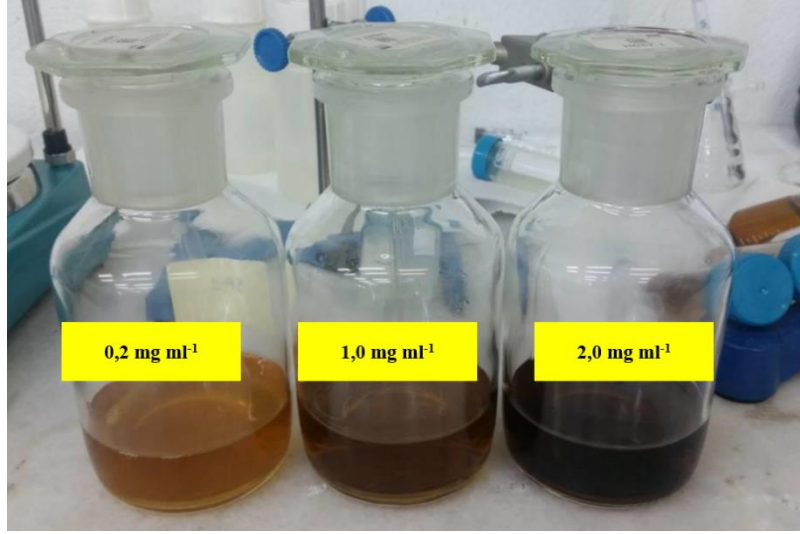
Son olarak etanol ile 4000 rpm’ de 4 saat süreyle santrifüjleme işlemine tabi tutulan karışımın nihai katı içeriği 50°C’ de vakum kontrollü atmosferde kurutulmaya bırakılmıştır. Elde edilen katı 500 ml saf su ile 6 saat süreyle karıştırıldıktan sonra 1 saat boyunca Sonics VCX-750 cihazı kullanılarak sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu aşamada grafit oksit yapısının grafen oksit yapısına dönüşümü beklenmektedir. Son olarak grafen oksit dispersiyonu 6000 rpm’ de 20 dakika boyunca santrifüjleme işlemine tabi tutularak; hem ayrılmayan grafit oksit tabakalarının ayrışması hem de karışımın nihai katı (grafen oksit) içeriği elde edilmesi sağlanmıştır.



Şekil 4.3. Çeşitli yıkama ve saflaştırma işlemlerine tabi tutulan karışım (a) elek işlemi ve (b) santrifüj işlemi sonrası.

Elde edilen katı 500 ml saf su ile 6 saat süreyle karıştırıldıktan sonra 2 saat boyunca sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu aşamada grafit oksit yapısının grafen oksit yapısına dönüşümü beklenmektedir. Son olarak grafen oksit dispersiyonu 6000 rpm’ de 20 dakika boyunca santrifüjleme işlemine tabi tutularak; hem ayrılmayan grafit oksit tabakalarının ayrışması hem de karışımın nihai katı içeriği elde edilmesi sağlanmıştır.

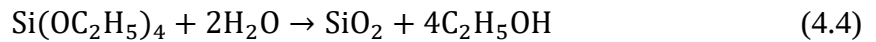
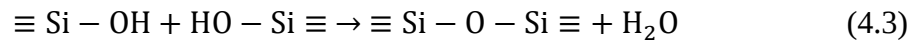
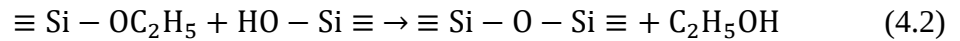
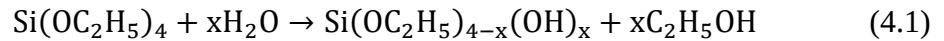
Ardından gözenekli grafen üretiminde öncül ürün olarak kullanılacak grafen oksit dispersiyonları (0,2, 1,0 ve 2,0 mg ml⁻¹) Şekil 4.4’ de görüldüğü gibi muhafaza edilmiştir.



Şekil 4.4. Farklı derişimlerdeki grafen oksit dispersiyonları.

4.1.2.Silika (SiO₂) nanopartiküllerinin sentezi

SiO₂ nanopartikülleri, amonyağın (NH₃) katalizör görevi gördüğü saf su/etanol ortamında tetraetil ortosilikatın (TEOS) hidrolizi esasına dayanan Stöber Metoduna göre sentezlenmiştir (Stöber, 1968). SiO₂ nanopartikül oluşumunda meydana gelen kimyasal reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.



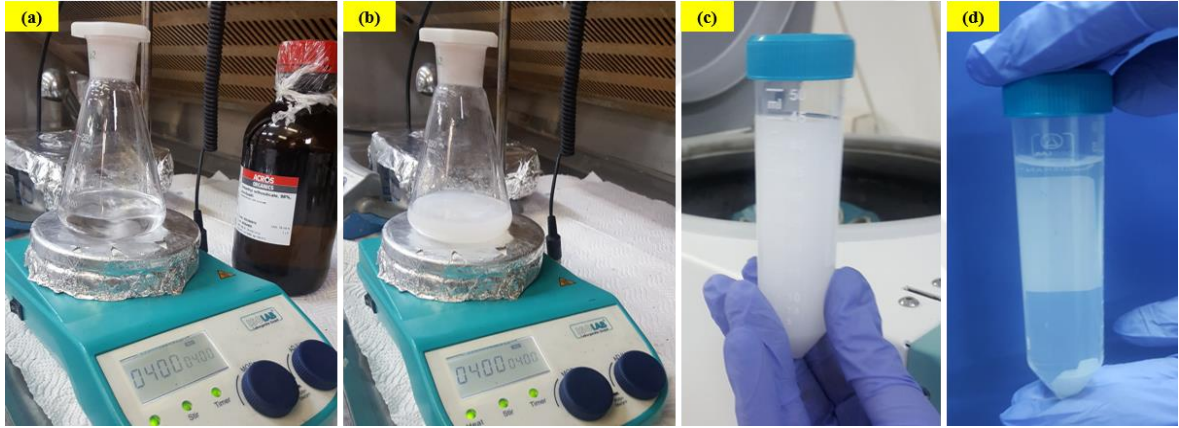
Sentezlenen SiO₂ nanopartiküllerinin boyutlarını tahmin etmek için literatürde deneysel çalışmalardan elde edilen ampirik formülünden yararlanılmıştır (Bogush vd., 1988). Aşağıda verilen denklemde, *d* nanopartikül çapını ifade etmekte olup denklemin geçerli olabilmesi için kullanılan kimyasalların derişimleri H₂O için 0,5-20,0 M, NH₃ için 0,5-3,0 M ve TEOS için 0,1-0,5 M aralığında tutulmuştur (Bogush vd., 1988).

$$d = A[H_2O]^2 \exp(-B[H_2O]^{\frac{1}{2}}) \quad (4.5)$$

$$A = [TEOS]^{\frac{1}{2}}(82 + 151[NH_3] + 1200[NH_3]^2 - 366[NH_3]^3) \quad (4.6)$$

$$B = 1.05 + 0.523[NH_3] - 0.128[NH_3]^2 \quad (4.7)$$

Sentezlenen SiO₂ nanopartiküller numunenin beklenen partikül boyutuna göre isimlendirilmiştir. Örneğin, SNP200 numunesi partikül boyutu 200 nm olan SiO₂ nanopartiküllerini ifade etmektedir. SiO₂ nanopartiküllerin sentez basamakları Şekil 4.5’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. SiO₂ nanopartikül üretim aşamaları (a) başlangıç, (b) 6 saat sonra, (c, d) santrifüj öncesi ve sonrası.

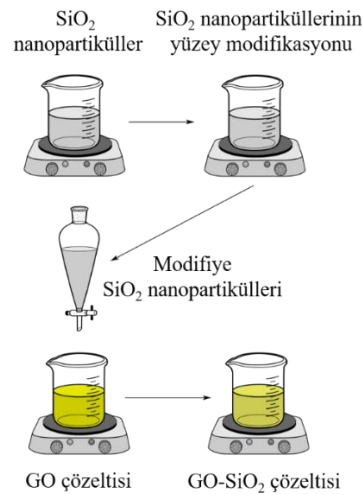
Stöber metoduna göre SNP200 numunesi için belirlenen oranlardaki saf su (1,0 ml), amonyum hidroksit (NH₄OH) (3,0 ml, %30) ve etanol (58,0 ml, %99.8) 100 ml’ lik erlen içerisinde ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla 50°C’ de 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Ardından karışıma TEOS (2,3 ml, >%98) ilave edilerek karıştırma işlemine 6 saat (400 rpm’ de) boyunca devam edilmiştir. İşlem sonucu elde edilen çözelti santrifüj (5000 rpm, 30 dakika) cihazı yardımıyla izopropil alkol ile 3 kez yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonunda, elde edilen nihai katı içerik 80°C’ de vakum atmosferi altında kurutulmaya bırakılmıştır. 5 farklı boyutta sentezlenen SiO₂ nanopartikülleri için deneysel çalışmalarda kullanılan başlangıç miktarları Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1. SiO₂ nanopartikül sentezinde kullanılan başlangıç kimyasalları ve miktarları.

	Etanol (ml)	TEOS (ml)	NH₄OH (ml)	H₂O (ml)
SNP30	100	2,3	2,9	-
SNP50	85	2,3	3,0	-
SNP100	65	2,3	3,0	-
SNP200	58	2,3	3,0	1
SNP300	62	2,3	3,0	10

4.1.3.GO-SiO₂ nanoyapıların sentezi

GO-SiO₂ nanoyapıların sentezi için ilk olarak sentezlenen SiO₂ nanopartiküllerinin yüzeyi modifiye edilmiştir. Bu kapsamda öncelikle SiO₂ nanopartikülleri sonikasyon yardımıyla 75 ml saf su içerisinde dispers edilmiştir. Ardından belirlenen oranlardaki HCl, metil grubu içeren (-CH₃) dimetoksidimetilsilan (DMDMO) hazırlanan SiO₂ dispersiyonuna ilave edilerek 24 saat boyunca 400 rpm’ de karıştırılmıştır. Daha sonra nihai süspansiyon NH₄OH yardımıyla nötr pH değerine getirilmiştir. Bu aşamadan sonra yüzeyi modifiye edilen SiO₂ nanopartikülleri daha önceden hazırlanan grafen oksit dispersiyonuna yavaşça ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmıştır (Şekil 4.6). Son olarak elde edilen GO-SiO₂ karışımının katı içeriği 6000 rpm’ de 1 saat boyunca uygulanan santrifüj işlemi ile ayrılarak oda sıcaklığında vakum kontrollü atmosferde kurutulmaya bırakılmıştır.

Şekil 4.6. GO-SiO₂ nanoyapılarının sentezinin şematik gösterimi.

4.1.4.GO-SiO₂ nanoyapıların indirgenmesi ve dağılması

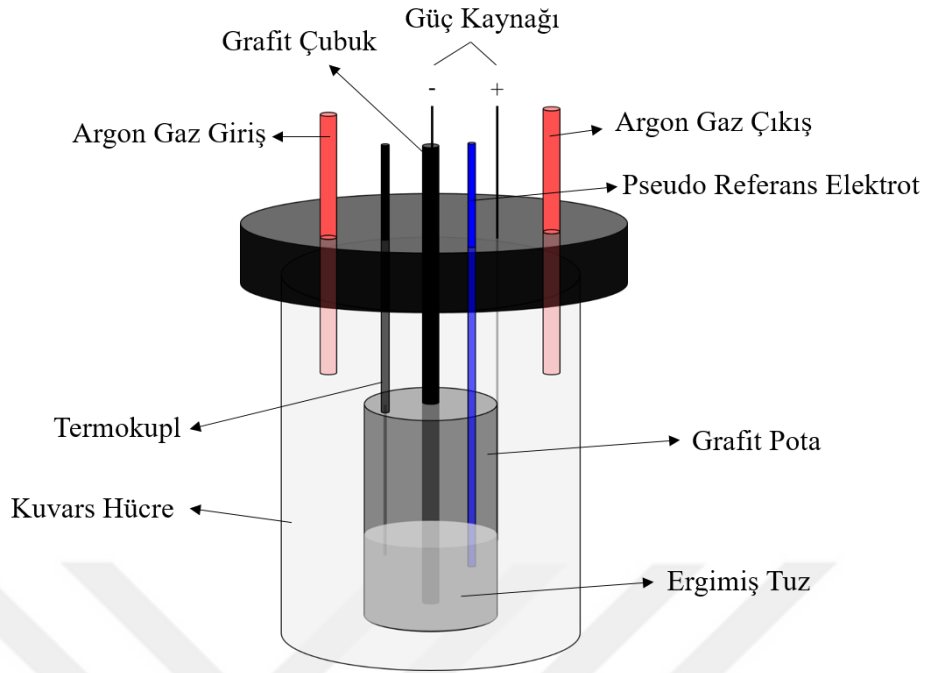
Gözenekli grafen sentezi için, sentezlenen GO-SiO₂ nanoyapılar ilk olarak 900°C’ de 5 saat boyunca argon atmosferi (Neytech Qex, atmosfer kontrollü fırın) altında ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Ardından rGO-SiO₂ nanoyapılar 2M NaOH ile manyetik karıştırıcı ve sonikasyon yardımıyla yıkanarak (SiO₂ nanopartiküllerinin kimyasal dağılması) tekrar 900°C’ de 5 saat boyunca argon atmosfer kontrollü ortamda ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Bu aşamadan sonra elde edilmesi beklenen gözenekli grafenler katot üretimi için muhafaza edilmiştir. Sentezlenen gözenekli grafen esaslı nanoyapılar şablon olarak kullanılan SiO₂ nanopartiküllerinin boyutlarına göre isimlendirilmiştir. Örneğin rGO-30 numunesi, 30 nm çapındaki SiO₂ nanopartiküller kullanılarak elde edilen gözenekli grafeni ifade etmektedir.

4.2.Karbon Nanotüplerin Elektrolitik Olarak Ergimiş Tuz Metodu ile Sentezlenmesi

4.2.1.Teori

Çok duvarlı karbon nanotüplerin ergimiş tuz metodu yaklaşımıyla sentezi ilk olarak 1995 yılında Nature dergisinde yayınlanan “Condensed-phase nanotubes” adlı makale ile literatüre girmiştir (Hsu, 1995). Bu çalışmada, ergimiş LiCl elektrolizinde katot olarak kullanılan grafit çubuğun erozyona uğradığı ve grafit çubuk yüzeyinden ayrılan erozyon ürünlerinin ergimiş tuz ile karıştığı ortaya konulmuştur. Ardından oda sıcaklığına soğutulan ergimiş tuz karışımının yıkanması ile ayrıştırılan karbon esaslı ürünler arasında karbon nanotüplerin de mevcut olduğu bildirilmiştir. Daha sonra gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde NaCl ve KCl gibi farklı ergimiş tuzlar içerisinde de karbon nanotüplerin üretilebilirliği onaylanmış ve bu süreçte ait çeşitli deney parametreleri optimize edilmiştir (Fray ve Kamali, 2014).

Şekil 4.7’ de ergimiş tuz elektrolizi için tipik bir deney düzeneği şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 4.7’ den görüldüğü üzere deney düzeneğinde grafit pota anot, grafit çubuk ise katot olarak kullanılmaktadır. Literatürden derlenen karbon nanotüp üretimi adına ergimiş tuz elektrolizine ait tipik deney parametreleri Çizelge 4.2’ de verilmiştir (Fray ve Chen, 2003).



Şekil 4.7. Ergimiş tuz elektrolizi deney düzeneğinin şematik gösterimi.

Sabit akım yoğunluğu değerleri altında gerçekleştirilen elektroliz işleminin süresi 10 ila 1000 saniye arasında değişmektedir. Çizelge 4.2’ den görüldüğü üzere elektroliz işlemi değişen sıcaklık aralıklarında da gerçekleştirilmekte olup işlem sıcaklığını belirleyen en önemli parametre tuz seçimidir.

Çizelge 4.2. Ergimiş tuz elektrolizine ait tipik deney parametreleri.

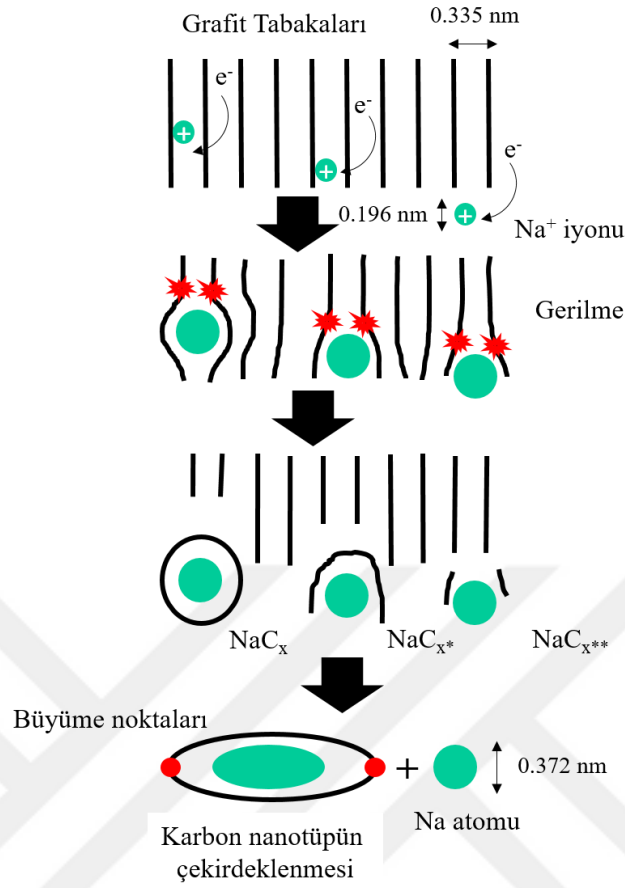
Katodik akım yoğunluğu	0,4-2 A cm ⁻²
Süre	10-1000 saniye
Sıcaklık	605-1050 °C
Tuz	LiCl, NaCl, KCl
Anot-katot arası mesafe	~7 mm
Anot/katot yüzey alanı oranı	~10

Ergimiş tuz elektrolizi sıcaklık değerleri seçilen tuzun ergime noktası ile tuzdaki alkali metalin kaynama noktası arasında olmalıdır. Çalışmalar içerisinde en yaygın kullanılan tuz LiCl’ nin ergime noktası 605°C iken Li metalinin kaynama noktası 1342°C’ dir. Çizelge 4.3’ den görüldüğü üzere diğer tuzlar ile bu kadar geniş aralıklarda elektroliz işlemini gerçekleştirmek mümkün değildir.

Çizelge 4.3. LiCl, NaCl ve KCl tuzlarının fiziksel özellikleri.

	LiCl	Li	NaCl	Na	KCl	K
Ergime noktası (°C)	605	181	801	98	770	63
Kaynama noktası (°C)	1426	1342	1516	883	1495	760
Atom çapı (nm)	-	0,304	-	0,372	-	0,462
İyon çapı (nm)	-	0,156	-	0,196	-	0,266

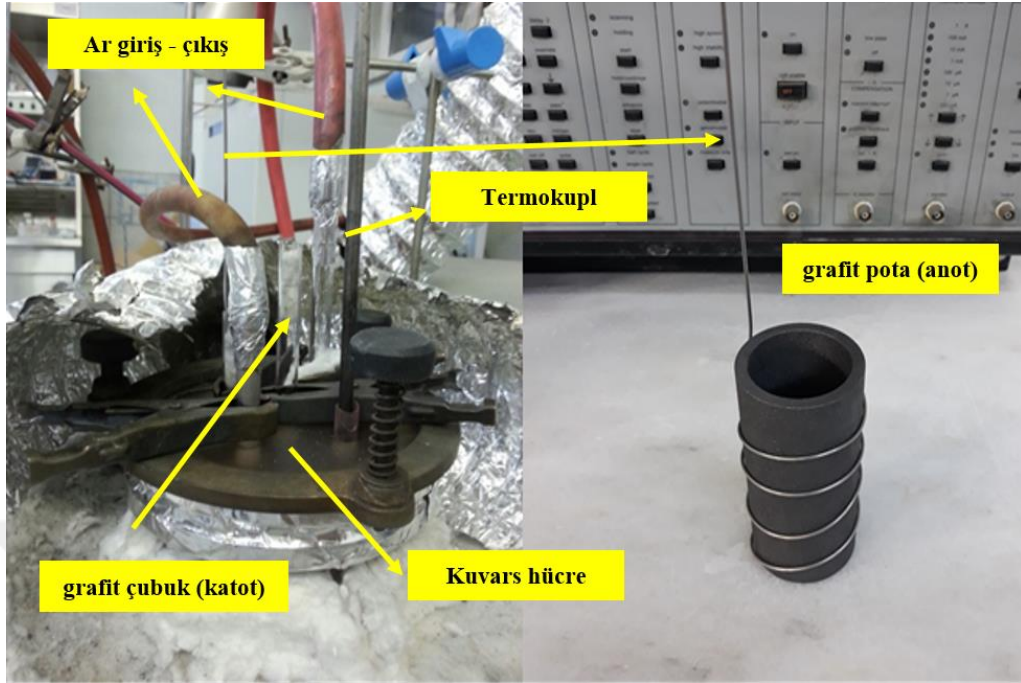
Ergimiş tuz metodu ile sentezlenen karbon nanotüplerin oluşum mekanizması için Chen vd. (1998) enterkalasyon mekanizmasını öne sürmüşlerdir. Bu mekanizmaya göre yeterli miktarda uygulanan elektrot potansiyeli altında alkali metal iyonları (Li^+ , Na^+ , K^+) grafit tabakaları arasına girerek indirgenir. Metal iyonundan daha büyük yarıçapa sahip metal atomu grafit kafesini genişletir ve artan metal atomu miktarı ile grafit kafesi parçalanır. Şekil 4.8' den görüldüğü üzere bu parçalanma sonucu M_xC_y ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) olarak adlandırılan karbon esaslı yapılar ergimiş tuz içerisine dağılır. Ergimiş tuz içerisinde yeniden düzenli hale geçen bu yapılar karbon nanotüp, karbon nanopartikül vb. olmak üzere çeşitli formlarda oluşurlar. Elektroliz sonunda elde edilen nanokarbon esaslı ürün miktarının elektroliz sürecine bağlı tüm parametrelerden etkilendiği ve nanotüp oluşumunun ise çok dar bir aralıkta (sıcaklık, akım yoğunluğu, grafit türü vb.) gerçekleştiği ifade edilmektedir (Fray ve Kamali, 2014; Fray ve Chen, 2003).



Şekil 4.8. Ergimiş NaCl elektrolizinde grafitin karbon nanotüplere dönüşüm mekanizmasının şematik gösterimi.

4.2.2. Deney düzeneği ve karbon nanotüp sentezi

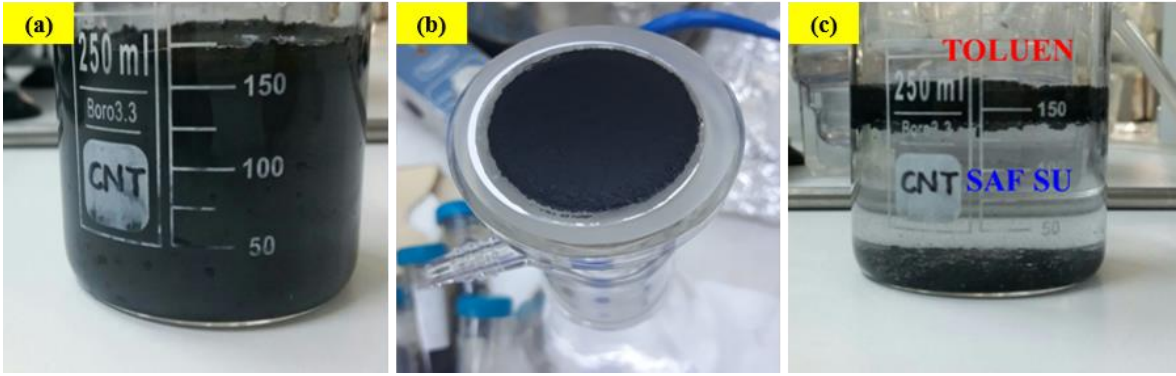
Çalışma kapsamında Li-hava pilinde katot olarak kullanılması öngörülen karbon nanotüpler eriyik tuz sistemi içinde grafitin elektrolizi prensibine dayanan yöntemle sentezlenmiştir. Şekil 4.9’ da görülen deney düzeneğinde Ar atmosferi altında 580, 700, 750 ve 800°C sıcaklık değerlerinde belirlenen oranlardaki NaCl:LiCl eriyik tuz içerisinde katot olarak grafit çubuk 5 dakikalık süre boyunca farklı akım yoğunluğu değerlerinde (1,0, 2,0 ve 4,0 A cm⁻²) elektroliz işlemine tabi tutulmuştur. Elektroliz işlemi öncesinde tuz bileşimi oda sıcaklığından işlem sıcaklığına kadar 12 saat süreyle Ar atmosferi altında kurutulma işlemine tabi tutulmuştur. Elektroliz işleminde, doğru akım kaynağı yerine hassas olarak potansiyel takibini yapabilmek için yüksek akım booster bağlı olan Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı kullanılmıştır. Elektroliz işlemi toplamda 60 dakika olacak şekilde yeni grafit çubuk (12 tane) yüzeyleri ile tekrarlanarak sistem oda sıcaklığında soğutulmaya bırakılmıştır.



Şekil 4.9. Karbon nanotüp üretim deney düzeneği.

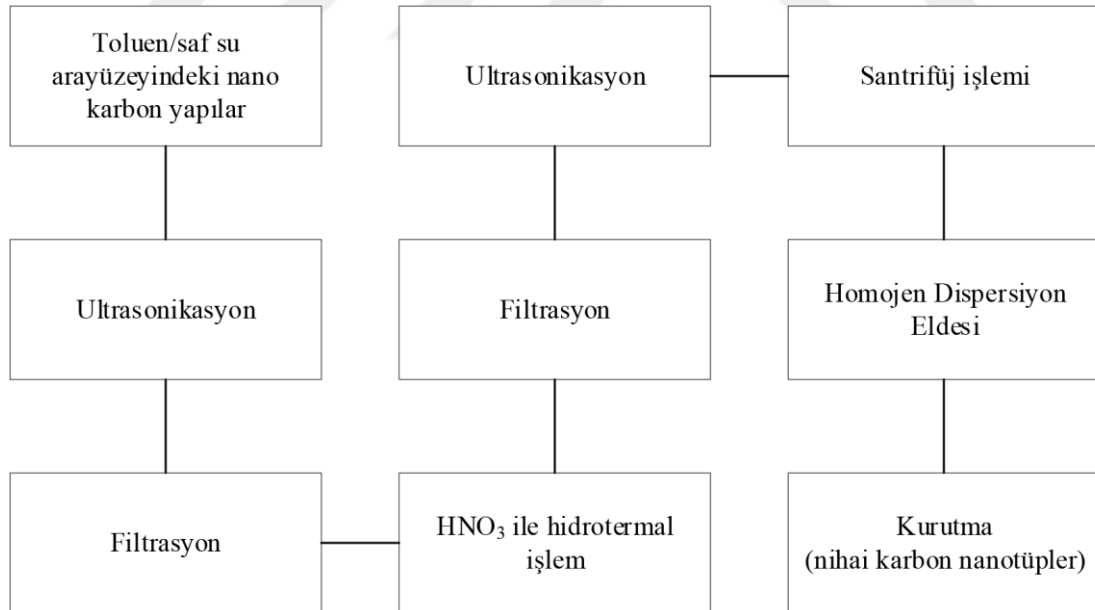
4.2.3. Ayırıştırma ve saflaştırma işlemleri

Karbon nanotüplerin ekstraksiyonu için oda sıcaklığında soğumaya bırakılan ve grafit potada katılan tuz ilk olarak saf su ile 60°C sıcaklıkta ultrasonik karıştırıcı içerisinde çözündürülmüştür. Çözünmüş sıvı içindeki karbon esaslı ürünler vakum filtrasyon işlemi ile ayırıştırılmıştır (vakum filtrasyon işlemi 3 kere tekrarlanmıştır). Yıkanan karbon esaslı ürünler apolar özellikteki toluen ve saf su karışımına (hacimce, 1:10) ilave edilmiştir. Ardından toluene/saf su ara yüzeyinde biriken nanokarbon esaslı yapılar (karbon nanotüpler, nanopartiküller vb.) ayırıştırılmıştır. Toluene/safsu ara yüzeyinde biriken nanokarbon esaslı yapıların görüntüsü Şekil 4.10.' da verilmiştir.



Şekil 4.10. Elektroliz işlemi sonrası karbon nanotüp ayırma ve saflaştırma basamakları a) çözündürme, b) vakum filtrasyon, c) ayırıştırma.

Toluen/saf su yardımıyla grafit parçacıklarından ayrılan nanokarbon esaslı yapılar içindeki mevcut nanotüpler ekstra bir saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Saflaştırma işlemi nanotüp duvarlarına yapışan karbon kalıntıları, amorf yapıdaki karbon yapılar, karbon nanopartiküller ve halen yapıda kalması muhtemel grafit parçacıklarını ayırmak için gerekmektedir. Uygulanan bu ekstra saflaştırma işlemine ait detaylar akış diyagramı halinde Şekil 4.11’ de sunulmuştur.



Şekil 4.11. Karbon nanotüplerin saflaştırılmasında izlenen basamaklara ait akış diyagramı.

4.3. Alaşımların Mekanik Alaşımlandırma Metodu ile Sentezlenmesi

Li-hava pillerinde anot olarak kullanılması öngörülen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 ve $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ alaşımları mekanik alaşımlandırma yöntemiyle sentezlenmiştir. Mekanik alaşımlandırma, bilyeli değirmen (Fritsch Pulverisette 7 premium line) ile 500 rpm dönme hızında, her iki yöne de dönme sağlanarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.12). Toz:top oranı ise 90:1 olarak seçilmiştir. Alaşımlandırma işlemine her bir alaşım için farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.12. Mekanik alaşımlandırma öncesi (a) tozların tartılması (b) kullanılan bilyalı değirmen (c) mekanik alaşımlandırma sonrası.

Alaşımlarının homojenliğinin sağlanabilmesi için belirli sürelerde öğütme kabının duvarlarına yapışan tozların sıyrılarak alaşımlandırma işlemine devam edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan Li miktarı alaşımın stokiometrik oranından %10 fazla tutulmuştur. Kullanılan başlangıç Li ve Si miktarları ve mekanik alaşımlandırma süreleri Çizelge 4.4' de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Mekanik alaşımlandırma işleminde kullanılan elementlerin başlangıç miktarları.

	$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	Li_7Si_3
Li	0,573 gram	0,489 gram	0,326 gram	0,402 gram
Si	0,479 gram	0,554 gram	0,702 gram	0,634 gram
Süre	2 saat	10 saat	20 saat	30 saat

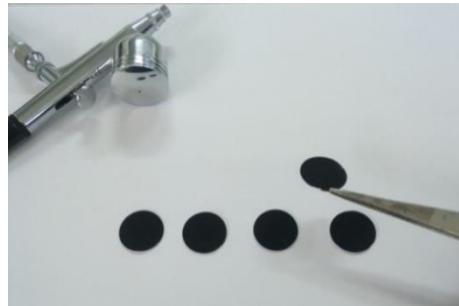
4.4.Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları

4.5.Pil Hücre Montajı ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları

4.5.1.Elektrotların hazırlanması

Katot Elektrotların Hazırlanması: Elde edilen karbon nanotüpler ve gözenekli grafenler ağırlıkça %10 polivinilidin florür (PVDF) bağlayıcı ile N-metil-2-pirolidon (NMP) içinde çözüldükten sonra homojen dispersiyonların elde edilmesi adına 10 dakika süreyle sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ardından boya tabancası (air brush) yardımıyla GDL üzerine kaplanarak 100°C’ de 12 saat boyunca vakum kontrollü atmosferde kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulan elektrotlar elektrot kesme cihazı ile 16 mm çapında olacak şekilde kesilerek hava pil hücresinde katot olarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Elektrotlardaki tipik karbon yüklemesi 4 mg ($\pm$ 0.2mg) olarak belirlenmiştir (Bkz. Şekil 4.13).

Anot Elektrotların Hazırlanması: Elde edilen alaşım tozları Cu tozu ile (ağırlıkça 50:50) homojen karıştırılarak, çapları 15 mm olacak şekilde 200 MPa basınç altında preslenmiştir.



Şekil 4.13. Hava pilinde kullanılan katotların görünümü.

4.5.2.Elektrolitlerin hazırlanması

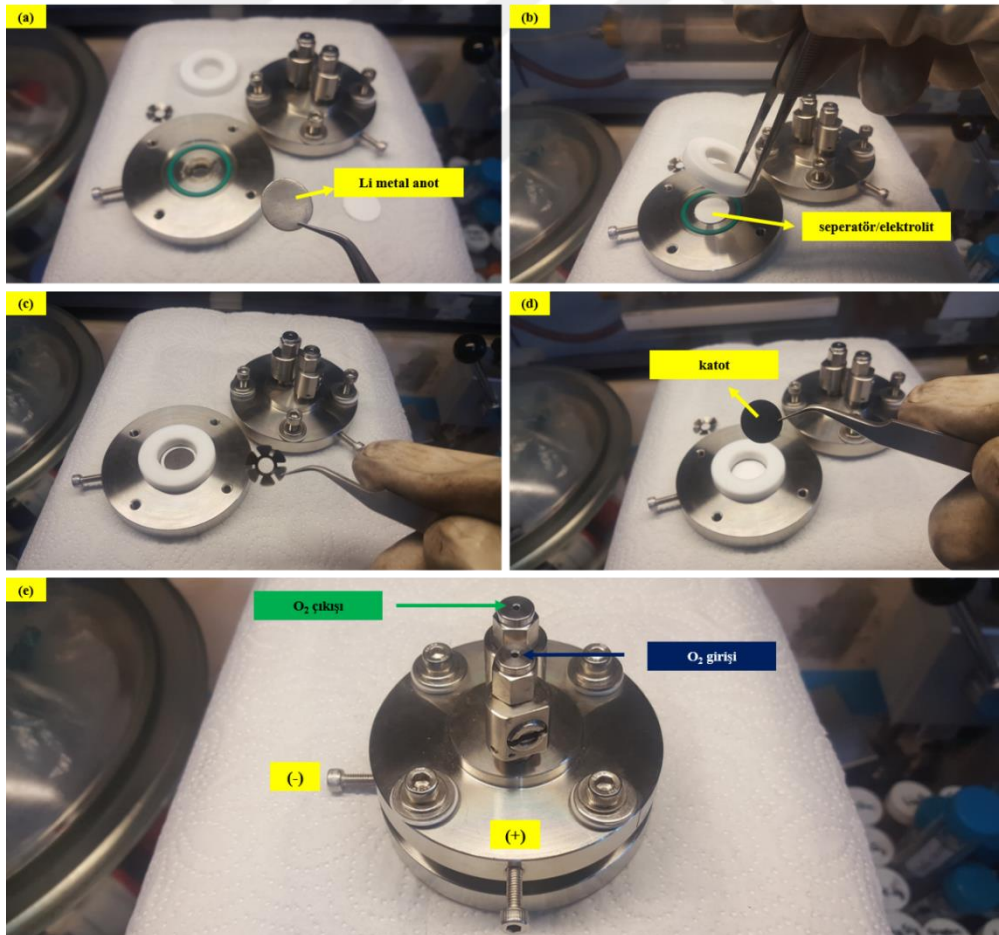
Deneysel çalışmalarda kullanılan elektrolit kombinasyonları ise Çizelge 4.5’ de verilmiştir. Elektrolitler belirlenen oranlarda ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla 12 saat

süreyle karıştırılarak hazırlanmıştır. Çözücüler kullanılmadan önce mevcut nem miktarlarının giderilmesi için 2 gün boyunca moleküler elek ($4 \text{ \AA}$) işlemine tabi tutulmuştur.

Elektrolitler hücrede seperatör görevi gören cam fiber filtre kağıdına (Whatman GF/D, $675 \text{ \mu m}$) emdirilerek kullanılmıştır. Seperatöre emdirilen elektrolit miktarı mikropipet yardımıyla $750 \text{ \mu l}$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Tüm elektrolitler 1M olacak şekilde hazırlanmıştır.

4.5.3.Hava-pil hücresi ve montajı

Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal performansları Şekil 4.14' de görülen split tip hava pili (MTI, EQ-STC-LI-AIR) hücresinde belirlenmiştir. Hava pil hücresinin montajı atmosfer (argon) kontrollü ortamda (eldiven kutu: $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$ ve $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.14. Li-hava pil hücresi ve montaj aşamaları

4.5.4. Galvanostatik şarj/deşarj deneyleri

Montajı tamamlanan hava-pil hücresi öncelikle açık devre potansiyelinden başlayarakdeşarj edilmiştir. Ardından 200 mA g^{-1} akım yoğunluğu değerinde gerçekleştirilen galvanostatik şarj/deşarj deneylerine $4,5 \text{ V}_{\text{Li/Li}^+}$ (şarj) - $2,0 \text{ V}_{\text{Li/Li}^+}$ (deşarj) potansiyeline kadar devam edilmiştir. Şarj/deşarj deneyleri boyunca 5 ml dk^{-1} bir debiyle %99,9 saflıkta oksijen, pil hücresine verilerek redüksiyon için gerekli atmosfer sağlanmıştır. Tüm akım yoğunluğu ve kapasite değerleri, katottaki karbon (gözenekli grafen ve karbon nanotüp) miktarına göre hesaplanmıştır. Şekil 4.15’ de şarj/deşarj testlerinin gerçekleştirildiği Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı ve deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 4.15. (a) Şarj/deşarj deneylerinde kullanılan Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı, (b) hava pil hücresi ve deney düzeneği.

Çizelge 4.5. Li-hava pil hücresinde kullanılan elektrolit kombinasyonları.

Anot Elektrolit Katot			
Li elektrolit (1-6) rGO-30		Li ₂₂ Si ₅ elektrolit (7-12) Karbon Nanotüp	
Elektrolit Kombinasyonları			
1	1,0M LiTFSI:DME	7	1,0M LiTFSI:DME
2	1,0M LiTFSI:DMSO	8	1,0M LiClO ₄ :DME
3	1,0M LiTFSI:TMS	9	1,0M LiBOB:DME
4	1,0M LiCF ₃ SO ₃ :DME	10	0,5M LiTFSI:DME
5	1,0M LiCF ₃ SO ₃ :DMSO	11	0,5M LiClO ₄ :DME
6	1,0M LiCF ₃ SO ₃ :TMS	12	0,5M LiBOB:DME

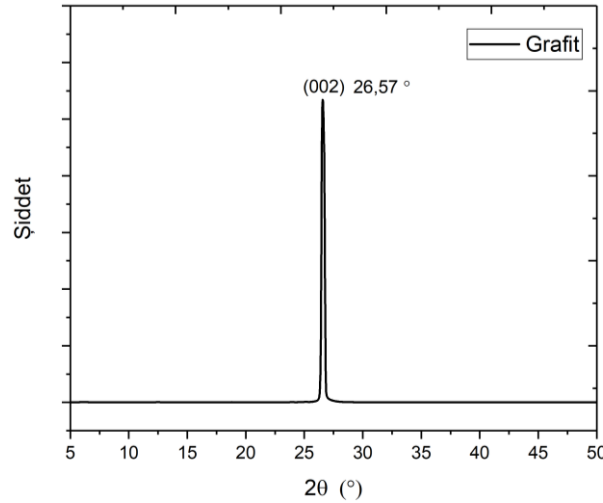
5.BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1.Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları

5.1.1.GO karakterizasyonu

5.1.1.1.XRD analizleri

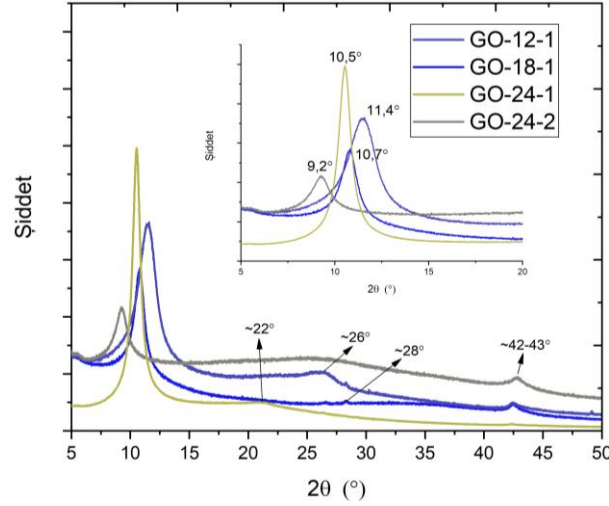
Gözenekli grafen üretiminde öncül olarak kullanılan grafen oksit yapısı öncelikle XRD tekniği kullanılarak incelenmiştir. Şekil 5.1’ den görüldüğü üzere saf grafit, XRD deseninde (002) düzleminden $2\theta \sim 26^\circ$ de bir pik göstermektedir. Oksidasyon sonrası (002) düzlem piki oksijen fonksiyonel gruplarının varlığı nedeniyle daha düşük açı ($9-13^\circ$) değerlerine kaymaktadır. Bu yüzden XRD karakterizasyonu benzer çalışmalar da incelendiğinde grafitten grafen okside dönüşümün en belirgin şekilde görüldüğü tekniktir.. Farklı oksidasyon sürelerinde ve farklı saflaştırma işlemleri altında sentezlenen grafen oksit numunelerine ait XRD desenleri Şekil 5.2’ de verilmiştir.



Şekil 5.1. GO sentezinde kullanılan grafitin XRD deseni.

Şekil 5.2’ de dört farklı GO numunesine ait XRD deseni gözükmemektedir. Numuneler oksidasyon süresi göz önüne alınarak kodlanmıştır. Örneğin, GO-12-1 numunesi 12 saat süreyle oksidasyon işlemine tabi tutulan, GO-24-1 numunesi ise 24 saat oksidasyon süresi

altında sentezlenen numuneleri ifade etmektedir. Şekil 5.2’ de artan oksidasyon süresi ile piklerin daha düşük 2θ değerlerine kaydığı gözükmemektedir. GO sentezinde elde edilen daha düşük 2θ değerleri oksidasyon işleminin etkin bir şekilde gerçekleştiğinin kanıtıdır. Ayrıca GO pikine ait daha düşük 2θ değerleri numunenin daha az tabakalı yapıdan meydana geldiğinin bir göstergesidir.



Şekil 5.2. Farklı koşullarda sentezlenen GO numunelerine ait XRD desenleri.

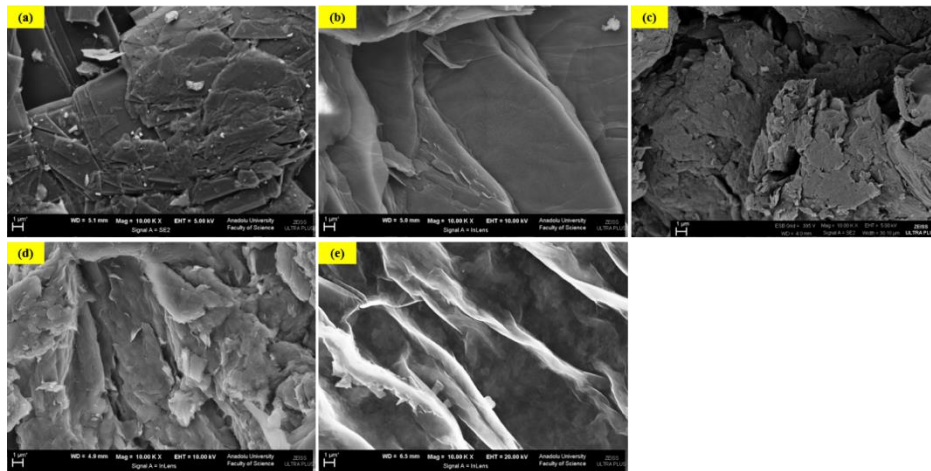
GO numunelerine ait Şekil 5.2 üzerinde görülen farklı 2θ değerleri incelendiğinde GO-12-1 numunesindeki $2\theta \sim 26^\circ$ civarında bulunan geniş pik oksidasyonun verimli bir şekilde gerçekleşmediğini (grafit tabakalarının yeterince ayrışmadığı) göstermektedir. Literatürde $2\theta \sim 22^\circ$ ve $2\theta \sim 28^\circ$ civarında gözlemlenen pikler ise yıkama ve saflaştırma işlemlerinin yetersizliğinden kaynaklı grafit-hidrojen sülfat bileşiklerini ve/veya mangan oksit kaynaklı safsızlıkları ifade etmektedir. $2\theta \sim 42-43^\circ$ civarında görülen 001 düzlemine ait pikler ise GO numunelerinin kurutma aşamasında bir miktar indirgenerek rGO yapısında bulunabileceği şeklinde yorumlanmaktadır.

Çalışma kapsamında gözenekli grafen üretiminde öncül ürün olarak kullanılacak GO’ nun olabildiğince safsızlıklardan uzak, tabakalar arası mesafesinin fazla ve tabaka sayısının az (<10) olması gerekmektedir. Bu durum homojen GO-SiO₂ nanoyapılarının elde edilmesinde son derece önemlidir. Diğer bir ifadeyle SiO₂ nanopartiküllerinin grafen oksit tabakaları arasında homojen bir şekilde dağılması gerekmektedir. Bu kapsamda XRD analizleri sonucunda 24 saatlik oksidasyon süresinin GO sentezi için yeterli olduğu

görülmüştür. Çalışma kapsamında 12 ve 18 saatlik oksidasyon sürelerinde sentezlenen GO numunelerinde görülen safsızlıklar sürekli iyileştirilmiştir. Söz konusu iyileştirmeler ayrılmayan ve/veya oksitlenmeyen grafit parçalarının elekten geçirilmesi, KMnO_4 kaynaklı oluşan mangan oksit bileşiklerinin HCl ile ekstra yıkama işlemine tabi tutulması ve ilave santrifüj basamaklarını içermektedir. Deneysel çalışmalar kısmında detayları verilen bu basamakların sonunda çalışma kapsamında, SEM ve Raman spektroskopisi analizleri ile de desteklenen GO-24-2 numunesinin kullanılmıştır.

5.1.1.2. SEM analizleri

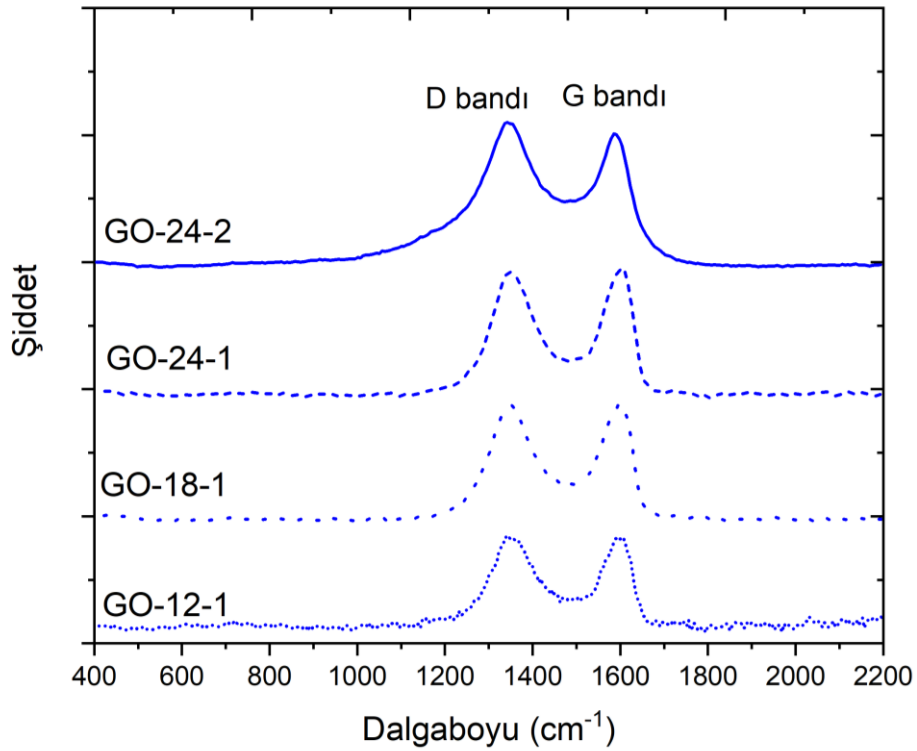
Şekil 5.3’ de GO sentezinde kullanılan grafit ve farklı koşullarda sentezlenen GO numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri literatürdeki mevcut grafen oksit SEM görüntüleri ile benzerlik göstermektedir. Diğer yandan şekilden görüldüğü üzere GO-12-1 numunesi diğer numunelere göre daha düz ve pürüzsüzdür. Ayrıca GO-24-1 numunesine kıyasla 1 saat fazla sonikasyon işlemi görmüş GO-24-2 numunesi daha az tabaka sayısına ve daha kıvrımlı bir yapıya sahiptir. Ancak SEM görüntüleri ile yapıdaki nano boyuttaki değişim hakkında çalışmanın genelini temsil edebilecek bir çıkarım yapmak doğru değildir. Numunelerin mevcut tabaka sayılarını ve daha detaylı yapısal özelliklerini belirlemek adına TEM, AFM, XPS gibi karakterizasyon teknikleri kullanılabilir [9]. Çalışmada SEM tekniği temel morfolojik değişimlerin takip edilmesi ve yapıdaki safsızlıkların görülebilmesi adına kullanılmıştır.



Şekil 5.3. GO sentezinde kullanılan (a) grafit ve farklı koşullarda sentezlenen (b) GO-12-1, (c) GO-18-1, (d) GO-24-1, (e) GO-24-2 numunelerine ait SEM görüntüleri.

5.1.1.3. Raman Spektroskopisi analizleri

Şekil 5.4’ de farklı koşullarda sentezlenen GO numunelerine ait Raman spektroskopisi analizleri verilmiştir. Raman spektroskopisi, karbon esaslı malzemeleri karakterize etmek için güvenilir ve hızlı bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Raman spektroskopisinde $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ civarında görülen D bandı karbon esaslı malzemelerde kusurların (boşluklar, hatalar vb.) varlığı ile ilgili olup düzensizlikleri ifade etmektedir. $1580\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$ civarında görülen G bandı ise grafen tabakalarını oluşturan sp^2 hibritleşmesine sahip karbon atomlarıyla aynı düzlemdeki titreşimleri ifade etmektedir. Grafen esaslı malzemelerde Raman spektroskopisi analizi sonucu elde edilen ve yaygın olarak kullanılan en önemli parametrelerden biri de D bandı şiddetinin G bandı şiddetine oranıdır (I_D/I_G). Tahmin edileceği üzere bu oran arttıkça yapıdaki düzensizlikler artarken, azaldıkça ise sp^2 hibritleşmesine sahip karbon atomlarının büyüklüğü ve miktarı artmaktadır. GO için bu oran genellikle 0,7-1,1 aralığında değişmektedir.



Şekil 5.4. Farklı koşullarda sentezlenen GO numunelerine ait XRD desenleri.

Çizelge 5.1' de Raman spektroskopisi analizi sonucu elde edilen numunelere ait D ve G bandı değerleri ile I_D/I_G oranları verilmiştir.

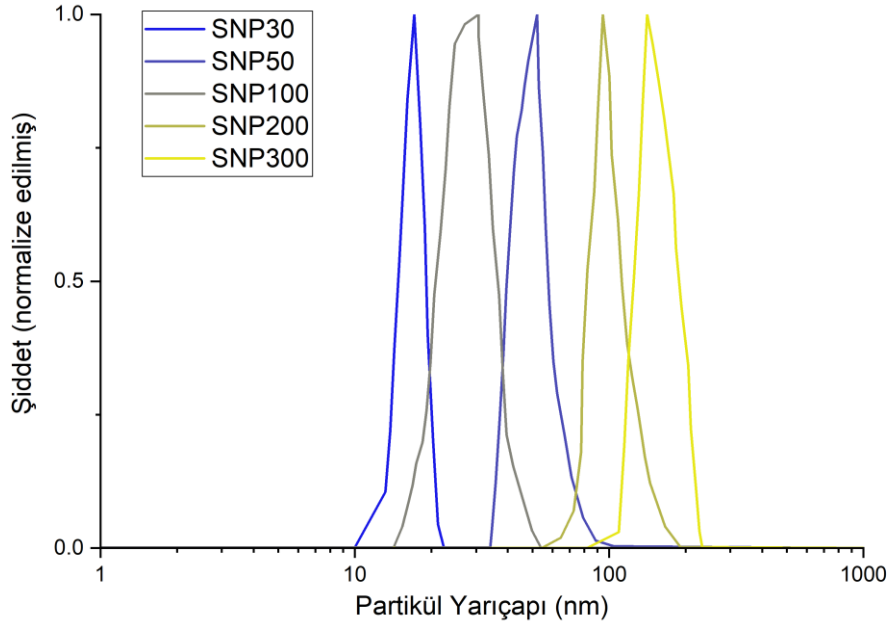
Çizelge 5.1. Raman spektroskopisi analizi sonucunda elde edilen GO numunelerine ait karakteristik değerleri.

	D bandı (cm^{-1})	G bandı (cm^{-1})	I_D/I_G oranı
GO-12-1	1347	1600	0,945
GO-18-1	1340	1595	0,961
GO-24-1	1345	1589	0,987
GO-24-2	1342	1585	1,038

Çizelge 5.1 incelendiğinde numunelerin I_D/I_G oranları 0,945-1,038 arasında olduğu görülmektedir. Bu durum oksidasyondan sürecinden kaynaklı biraz daha fazla yapısal bozukluk olduğu gösterebilir. Ayrıca GO-24-2 numunesi ilave sonikasyon işlemine maruz kaldığından yapısında bir miktar da düzensizlikler meydana gelmiş olabilir. Ancak, Raman spektroskopisi yüzeye duyarlı bir yöntemdir ve sentezlenen GO' ların tüm yapısal özelliklerini yansıtmayabilir. Diğer bir ifade ile GO tabakaları arasındaki yapısal bozukluklar ve düzenli yapılar hakkındaki bilgiler eksik olabilmektedir.

5.1.2.SiO₂ nanopartiküllerinin karakterizasyonu

Şablon olarak kullanılacak SiO₂ nanopartiküllerin boyutları dinamik ışın saçılımı (DLS) tekniği kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.5' de verilmiştir. Numunelerin yarıçapları sırasıyla 18 nm, 27 nm, 52 nm, 107 nm ve 136 nm olarak belirlenmiştir. DLS analizleri sonucunda numunelerin polidispersite indeks değerleri (PDI), 0.06-0.01 aralığında ölçülmüştür. PDI değeri numunedeki dağılımın bir göstergesi olup, düşük PDI değeri (PDI < 0,.) numunelerin monodispers karakterde olduğunun bir göstergesidir. Özellikle elektrottaki gözenek boyutunun pil performansına etkisinin incelendiği tez kapsamında monodispers partiküllerinin elde edilmesi son derece önem teşkil etmektedir.



Şekil 5.5. Sentezlenen SiO₂ nanopartiküllerine ait DLS analizleri.

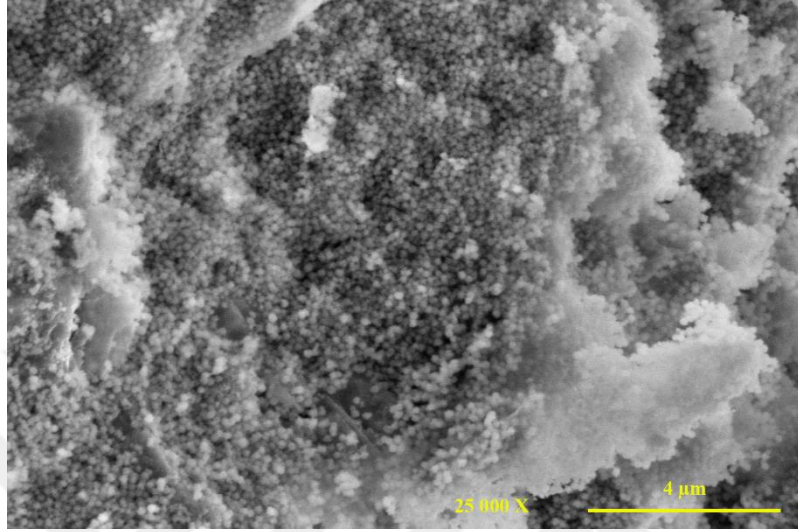
5.1.3.GO-SiO₂ nanoyapıların karakterizasyonu

Şekil 5.6 ve 5.7’ de tez çalışmalarının ilk aşamalarında sentezlenen GO-SiO₂ nanoyapıların SEM görüntüleri verilmiştir. İstenilen GO-SiO₂ nanoyapıların elde edilmesi adına gerçekleştirilen sentez çalışmalarında SNP200 nanopartikülleri kullanılmıştır.

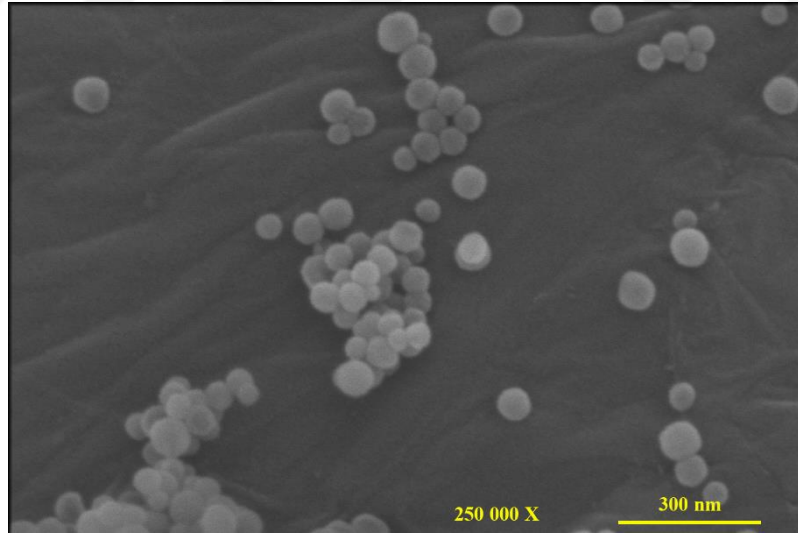
Şekillerden görüldüğü üzere istenilen homojen yapıda GO-SiO₂ nanoyapılar üretilenmemiştir. İlk olarak Şekil 5.6’ da GO-SiO₂ yapısındaki SiO₂ miktarının fazlalığı söz konusu olup SiO₂ nanopartiküllerinin GO yapısını homojen bir şekilde sarmadığı görülmektedir. Ayrıca SiO₂ nanopartiküllerinin yapıda aglomere şeklinde bulunduğu ve GO yapısının neredeyse gözükmediği ve bu halde gerçekleştirilecek gözenekli grafen üretimini kontrol etmenin mümkün olmadığı görülmüştür.

Bu kapsamda öncelikle GO-SiO₂ yapısına yüklenen SiO₂ miktarı yarıya indirilmiştir. Şekil 5.7’ den görüldüğü üzere azalan SiO₂ miktarı ile beraber GO-SiO₂ nanoyapıları daha belirgin bir şekilde gözükmemektedir. Ancak halen istenilen GO-SiO₂ nanoyapıların sentezi söz konusu değildir. Tez çalışmasında GO-SiO₂ nanoyapıların sentezi sırasında

gerçekleştirilecek yüzey modifikasyonu tek basamak halinde düşünülmüş ve belirlenen miktarlardaki GO-SiO₂ dispersiyonu içerisinde yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Ancak, yüzey modifikasyonun başarı ile gerçekleşmediği görülmüştür (Bkz. Şekil 5.7).



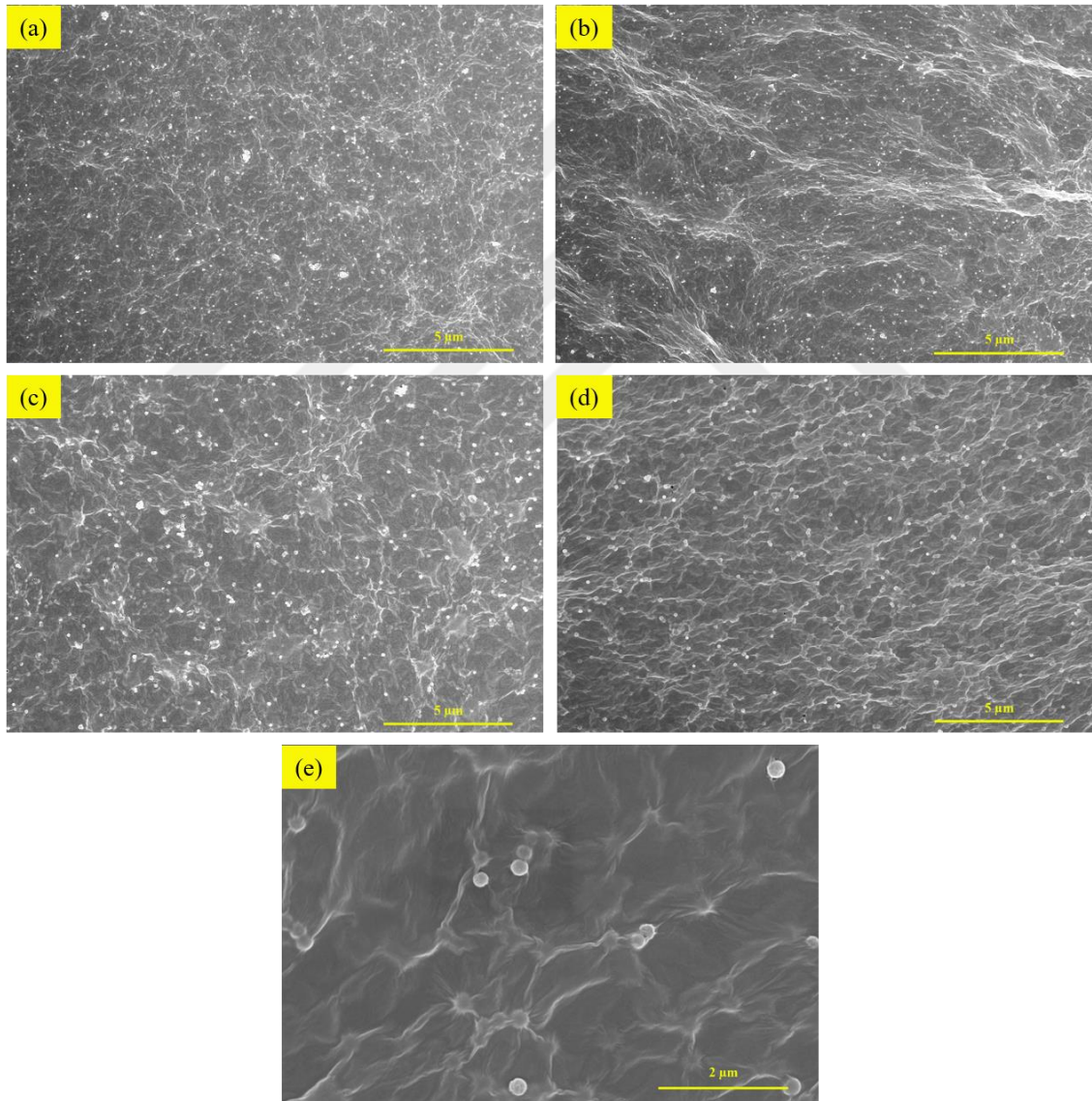
Şekil 5.6. SiO₂ miktarı fazla homojen yapıda elde edilemeyen GO-SiO₂ nanoyapısı



Şekil 5.7. Yüzey modifikasyonu gerçekleştirilememiş homojen yapıda elde edilemeyen GO-SiO₂ nanoyapısı

Bu yüzden deneysel çalışmalarda ayrıntıları verilen GO-SiO₂ nanoyapıların üretiminde SiO₂ nanopartiküllerinin önce yüzey modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiş ardından GO çözeltisi ile karıştırılarak homojen GO-SiO₂ nanoyapılar elde edilebilmiştir.

Elde edilen GO-SiO₂ nanoyapıların SEM görüntüleri Şekil 5.8’ de verilmiştir. Homojen GO-SiO₂ nano yapıların sentez çalışmaları tez çalışmasının en önemli basamağını oluşturmaktadır. SiO₂ nanopartiküllerinin GO tabakaları arasında homojen olarak dağılması (birbirleri arasında herhangi bir aglomerasyon meydana gelmemesi) diğer bir ifade ile tabakaların arasına girmesi gerekmektedir (grafen oksit tabakalarının yeteri kadar ayrılması). Böylece, tez kapsamında, yapıdaki porozite miktarı / yüzey alanı / gözenek hacmi gibi özellikleri birbirleri ile ilişkilendirilerek pil hücre performansına nasıl bir etki yarattıklarının ortaya konması amaçlanmıştır.



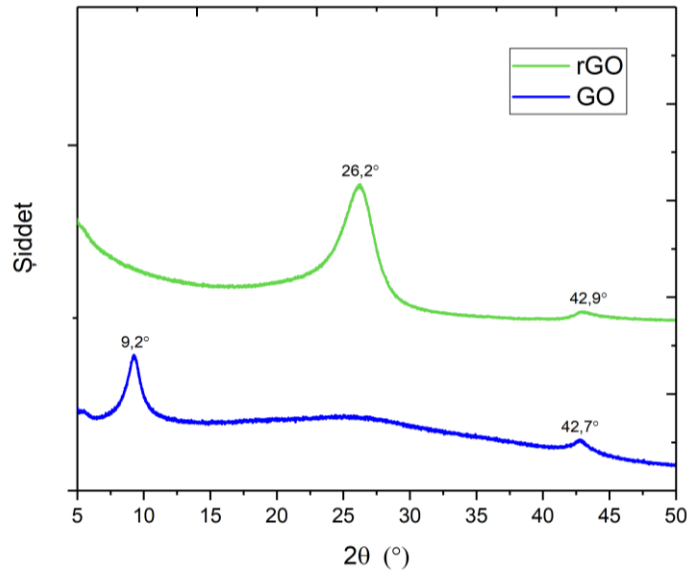
Şekil 5.8. Sentezlenen GO-SiO₂ nanoyapıları (a) GO-SNP30, (b) GO-SNP50, (c) GO-SNP100, (d) GO-SNP200, (e) GO-SNP300.

SEM görüntülerinden grafen oksit yapısının SiO_2 nanopartiküllerini sardığı ve SiO_2 nanopartiküller arasında herhangi bir aglomerasyonun meydana gelmediği görülmektedir. Şekil 5.8a ve 5.8b' de ise SiO_2 nanopartiküllerinin boyutları küçüldükçe bir miktar aglomerasyonun meydana gelmektedir. Ancak yapıda görülen bu aglomerasyonlar kabul edilebilir derecede olup üzerine herhangi bir çalışma gerçekleştirilmesi düşünülmemiştir.

5.1.4.Gözenekli grafenlerin karakterizasyonu

5.1.4.1.XRD analizleri

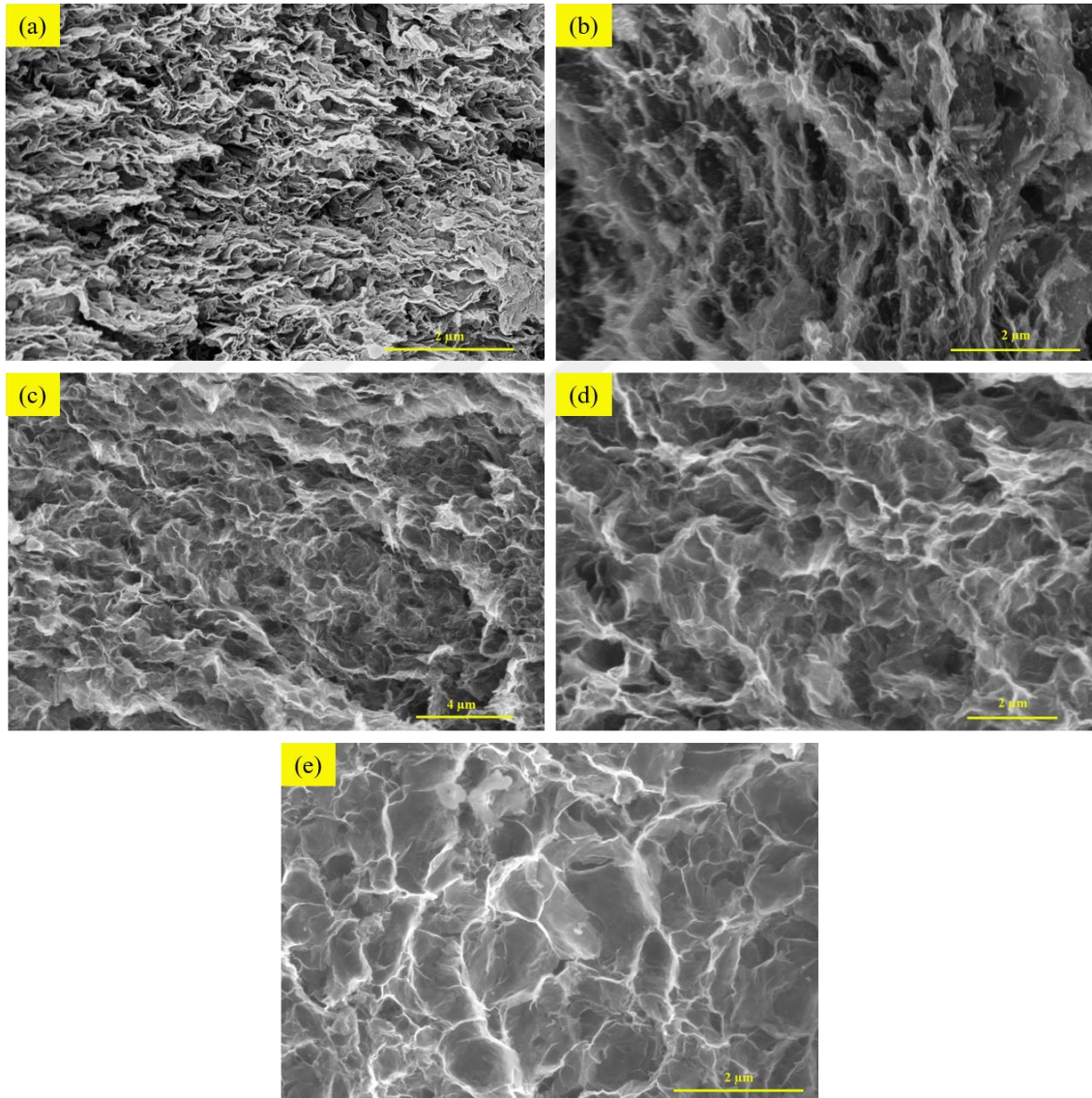
Şekil 5.9' da grafen okside ait karakteristik pikin kaybolduğu ve grafen oksitten grafene dönüşümün uygulanan ısı işlem sonrası başarıyla gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 5.9'dan görüldüğü üzere GO numunesine ait $9,2^\circ$ civarında görülen pik indirgeme sonrası kaybolurken karbon esaslı malzemelere ait karakteristik pik olan 26° civarında geniş bir pik gözlemlenmiştir. İndirgenmiş grafen oksite ait olan bu pik indirgeme işleminin başarı ile gerçekleştiğinin bir göstergesi olup numunelerde herhangi bir kalıntıya ve SiO_2 nanopartiküllerine rastlanmamıştır. $2\theta = 42,9^\circ$ da görülen 001 düzlemine ait pik ise GO numunesinde olduğu gibi bir miktar grafen tabakalarının istiflenerek düzenli yapı (grafit gibi) sergilediğini göstermektedir.



Şekil 5.9. Sentezlenen rGO ve GO numunelerine ait XRD desenleri.

5.1.4.2. SEM analizleri

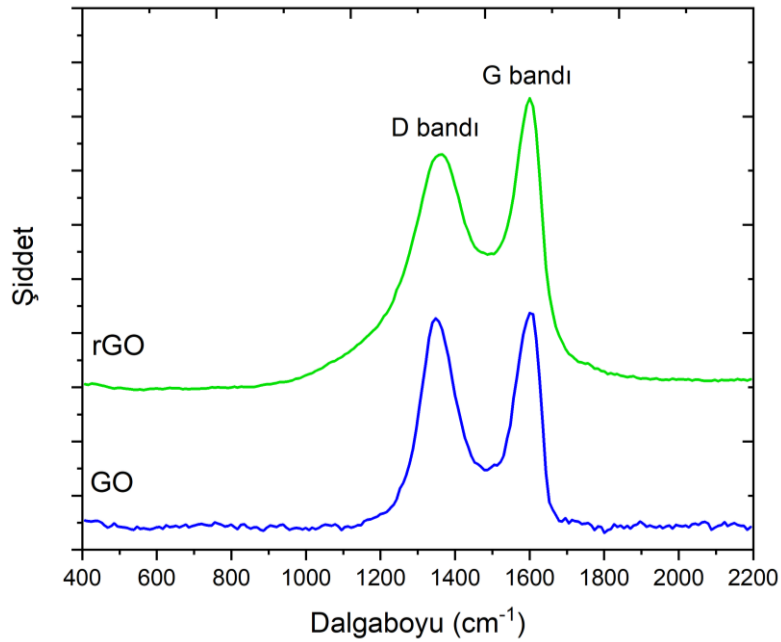
Çalışmada gözenekli grafen esaslı yapılar termal indirgenme ($\text{GO} \rightarrow \text{rGO}$) yoluyla elde edilmektedir. Elde edilen beş farklı GO-SiO_2 numunesi öncelikle 900°C ' de 5 saat boyunca argon atmosfer kontrollü ortamda ısıtılma tabi tutulmuştur. Ardından 2M NaOH ile yıkanan ve tekrar aynı koşullarda ısıtılma tabi tutulan numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 5.10' da verilmiştir. Sentezlenen gözenekli grafenlerde gözenek yapıları şablon olarak kullanılan SiO_2 nanopartiküllerin boyutları ve şekilleri ile tutarlıdır.



Şekil 5.10. Sentezlenen gözenekli grafenlerin (a) rGO-30 (b) rGO-50 (c) rGO-100 (d) rGO-200 ve (e) rGO-300 SEM görüntüleri.

5.1.4.3. Raman Spektroskopi analizleri

Şekil 5.11’ de rGO ve gözenekli grafen üretiminde öncül ürün olan grafen oksit nanoyapıların Raman analizleri verilmiştir. Raman spektroskopisinde D bandı yapıdaki düzensiz karbon atomlarını, G bandı ise karbon atomlarının tabakalar arasındaki titreşimini ifade etmektedir. Oksidasyon işleminden sonra yapı grafen okside dönüştüğünde D ve G bantları sırasıyla 1342 cm^{-1} ve 1585 cm^{-1} ’ de görülmektedir. D bandının şiddetindeki artış oksidasyon işlemi sırasında yapıda kusurların artması ve boşlukların oluşmasından kaynaklanmaktadır. İndirgenme sonucunda D bandına göre G bandının şiddetindeki artış ise yapıda karbonun tekrar daha düzenli bir hale geldiğini göstermektedir. İndirgenmiş gözenekli grafen yapısının (rGO-30 için) D ve G bantları sırasıyla 1353 cm^{-1} ve 1598 cm^{-1} olarak belirlenmiştir.



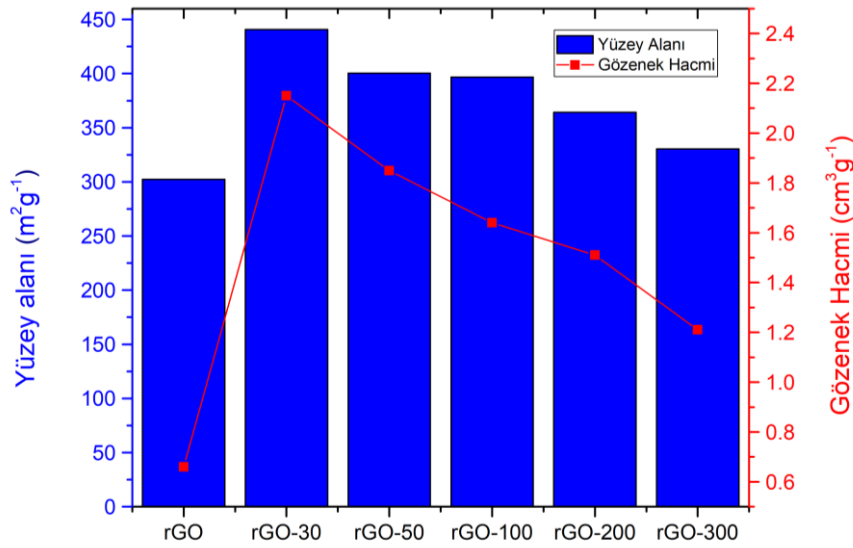
Şekil 5.11. rGO ve GO numunelerine ait Raman spektroskopi analizleri.

5.1.4.4. BET analizleri

Sentezlenen gözenekli grafen yapıların BET analiz sonuçları Şekil 5.12’ de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere termal olarak indirgenen ve sentezlenen gözenekli

grafen esaslı yapılara referans olacak olan indirgenmiş rGO numunesinin özgül yüzey alanı $302,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, gözenek hacmi ise $0,66 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Şablon olarak kullanılan SiO_2 nanopartiküllerinin boyutları arttıkça gözenek hacmi değerleri ise azalmaktadır. Gözenekli grafenler arasında en yüksek özgül yüzey alanı ve gözenek hacmi değeri sırasıyla $440,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $2,15 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ile rGO-30 numunesine aittir. En düşük özgül yüzey alanı ve gözenek hacmi değeri sırasıyla $330,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ve $1,21 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ile rGO-300 numunesine aittir. Sentezlenen tüm gözenekli grafenlerin özgül yüzey alanları ve gözenek hacimleri gözeneksiz rGO numunesinden yüksektir. Şablon olarak kullanılan SiO_2 nanopartiküllerinin boyutları arttıkça numunelerin özgül yüzey alanı değerleri göreceli olarak azalırken; gözeneksiz rGO numunesi ile kıyas yapıldığında SiO_2 nanopartiküllerinin numunelerin yüzey alanı değerlerini gözenek hacmi kadar etkilemediği görülmektedir.

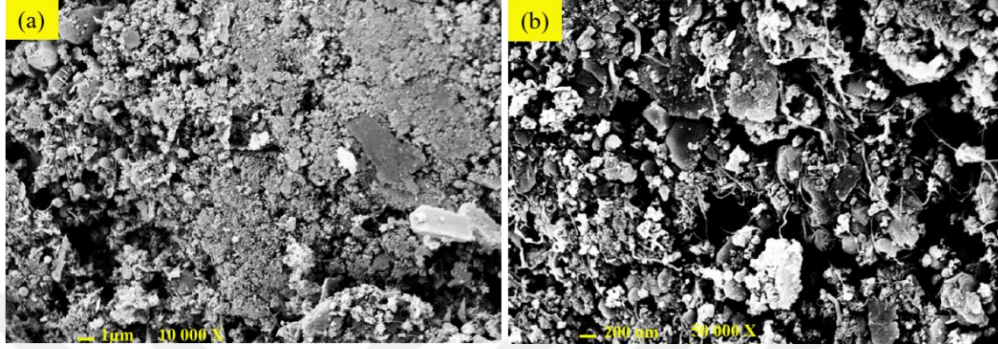


Şekil 5.12. BET analizi gerçekleştirilen numunelerin yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri.

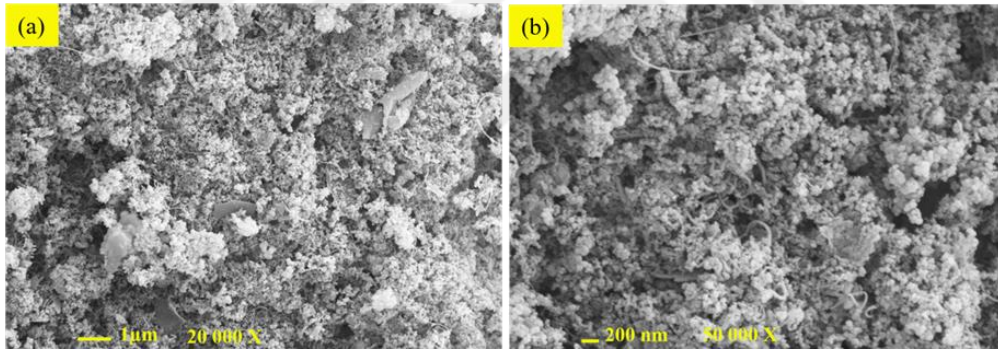
5.1.5. Ergimiş tuz metodu ile sentezlenen karbon nanotüplerin karakterizasyonu

Şekil 5.13-5.16' da farklı sıcaklıklarda sabit elektroliz akım yoğunluğunda sentezlenen (2 A cm^{-2}) karbon nanotüplerin SEM görüntüleri verilmiştir. Grafitin elektrolizi prensibine dayanan CNT üretiminde sıcaklık oldukça kritik bir parametredir. Şekil 5.13' dan görüldüğü üzere 580°C ' de yapıda nanotüp oluşumu gözlenmezken çoğunlukla grafitik

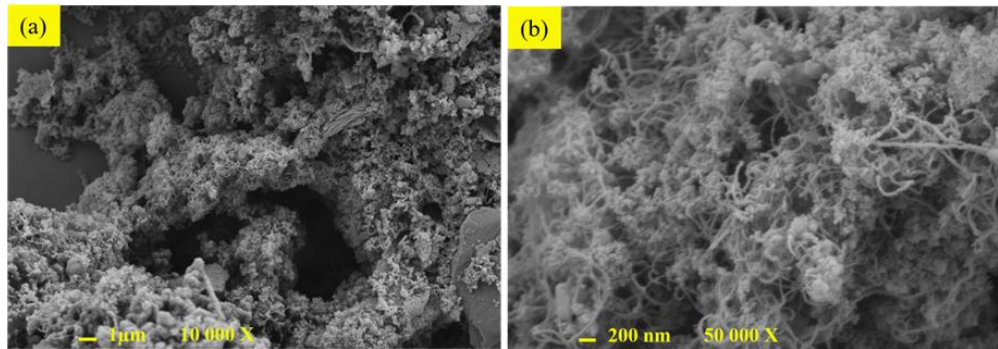
parçalara ve küresel karbon nanopartiküller mevcuttur. 700°C’ de ise (Şekil 5.14) yapının çoğunlukla küresel karbon nanopartiküllerden meydana geldiği görülmektedir. Artan sıcaklık değerlerinde ise özellikle 800°C’de (Şekil 5.16) karbon nanotüp oluşumunun yoğun bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.



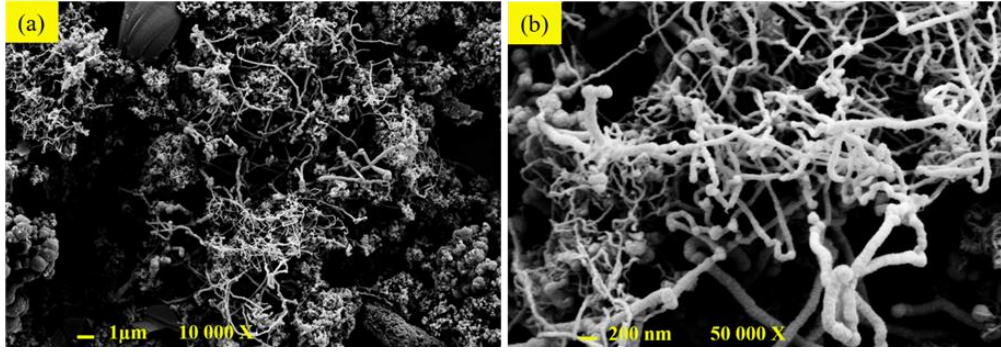
Şekil 5.13. 580°C’ de sentezlenen nanotüp, küresel ve silindirik esaslı karbon yapılar.



Şekil 5.14. 700°C’ de sentezlenen nanotüp, küresel ve silindirik esaslı karbon yapılar.

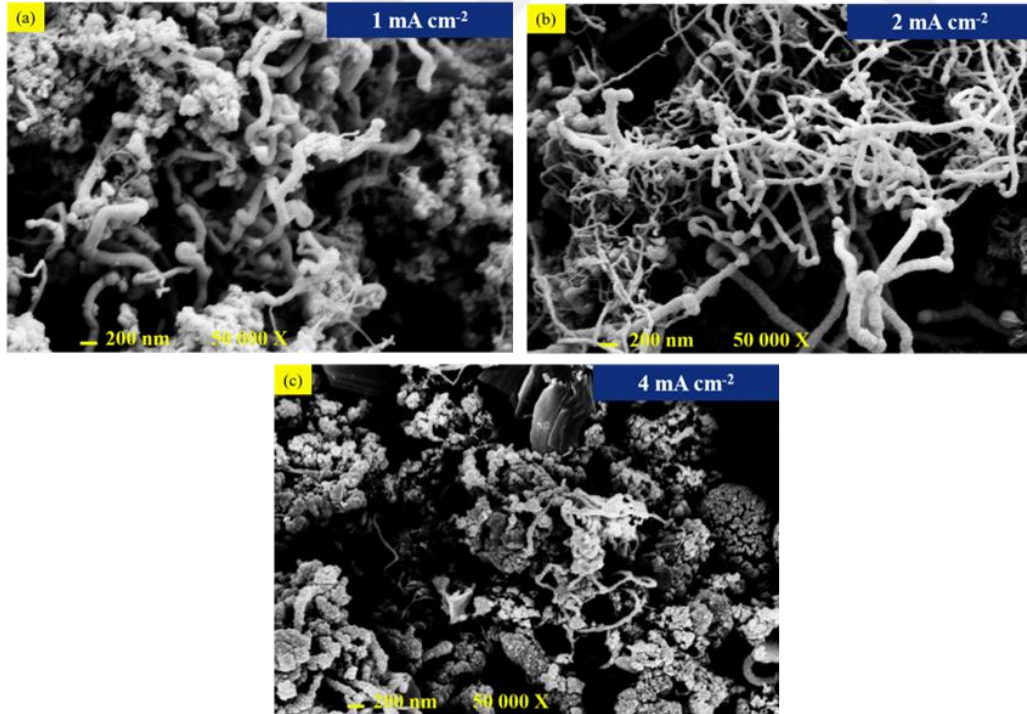


Şekil 5.15. 750°C’ de sentezlenen nanotüp, küresel ve silindirik esaslı karbon yapılar.



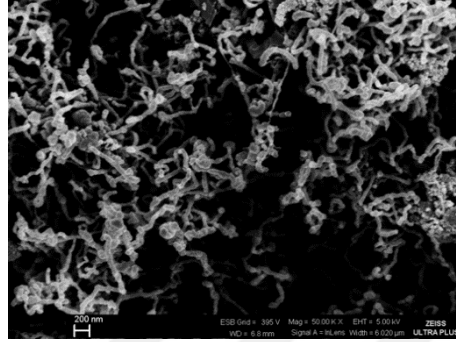
Şekil 5.16. 800°C’ de sentezlenen nanotüp, küresel ve silindirik esaslı karbon yapılar.

Şekil 5.17’ de ise farklı akım yoğunluklarında 800°C’ de sentezlenen karbon nanotüplerin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüldüğü üzere uygulanan elektroliz akım yoğunluğu değerleri ile de karbon nanotüplerin morfolojilerinde önemli değişiklikler meydana gelmektedir. SEM analizlerinden görüldüğü üzere en ideal akım yoğunluğunun 2 A cm⁻² olduğu azalan (1 A cm⁻²) ve artan (4 A cm⁻²) akım yoğunluğu değerlerinde ise amorf yapılarla kaplı borusul nanoyapıların meydana geldiği gözükmemektedir.



Şekil 5.17. Farklı akım yoğunluğu değerlerinde 800°C’ de sentezlenen karbon nanotüplerin SEM görüntüsü esaslı karbon yapılar.

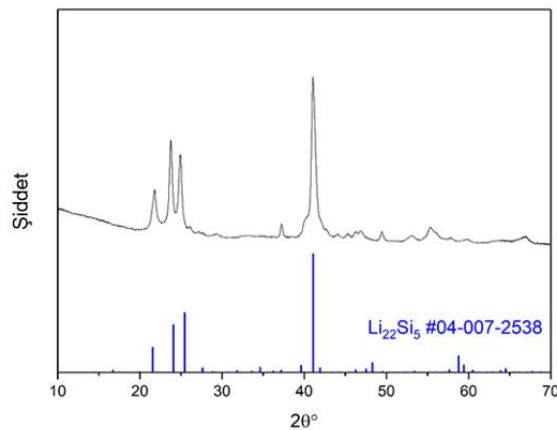
Şekil 5.18’de ise ekstra yıkama ve saflaştırma işleminden (Bkz. Şekil 4.11) sonra elde edilen karbon nanotüplerin görüntüsü verilmiştir. Hava pilinde katot olarak kullanılacak karbon nanotüpler çok duvarlı karakterde olup ortalama çapları 20-30 nm arasında değişmektedir.



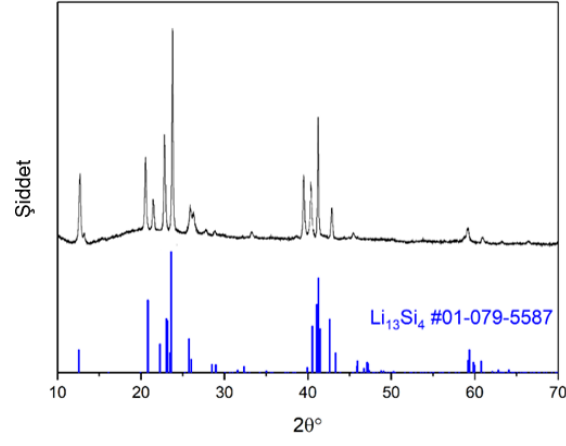
Şekil 5.18. Ekstra yıkama ve saflaştırma işlemlerine tabi tutulan karbon nanotüplerin görüntüsü.

5.1.6.Li-Si alaşımlarının karakterizasyonu

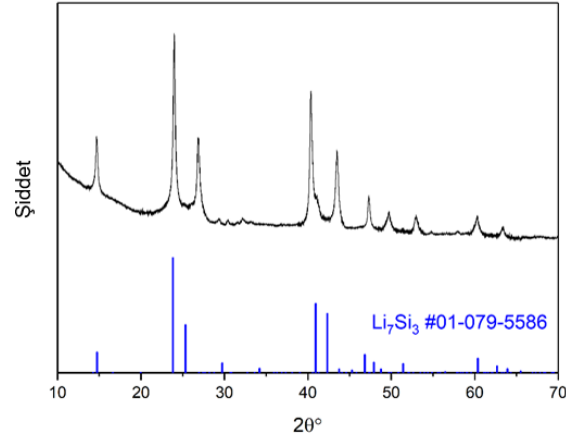
Şekil 5.19-5.22’ de farklı sürelerde mekanik alaşımlama yöntemi ile sentezlenen numunelerin XRD analiz sonuçları $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ (PDF#-04-007-2538), $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ (PDF#-01-079-5587), Li_7Si_3 (PDF#-01-079-5586) ve $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ (PDF#-00-040-0942) alaşımlarına ait referans kartları ile birlikte verilmiştir. Alaşımdaki Si miktarı arttıkça alaşım sentez süresi de artmaktadır. Bunun yanında referans karta göre mevcut XRD piklerinde sağa doğru kayma meydana gelmiştir. Bu durum mekanik alaşımlandırma metoduna bağlı olarak kafes parametrelerinde değişiklikten kaynaklanmaktadır.



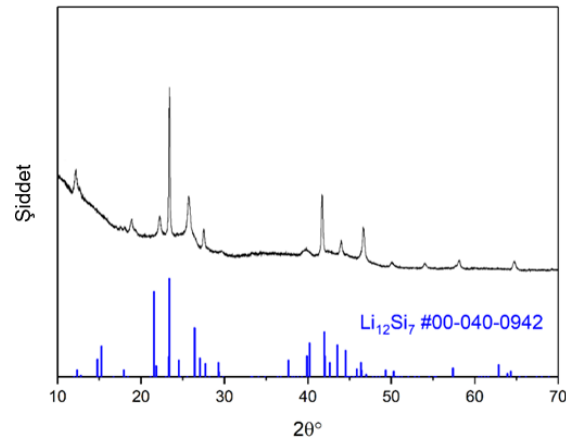
Şekil 5.19. 2 saat öğütme ile üretilen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı X-ışın deseni.



Şekil 5.20. 10 saat öğütme ile üretilen $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ alaşımı X-ışın deseni.



Şekil 5.21. 20 saat öğütme ile üretilen Li_7Si_3 alaşımı X-ışın deseni.

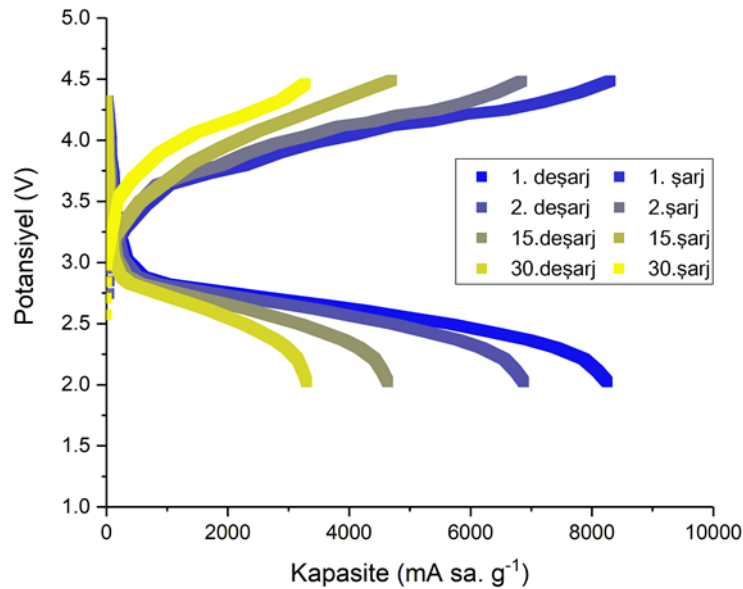


Şekil 5.22. 30 saat öğütme ile üretilen $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ alaşımı X-ışın deseni.

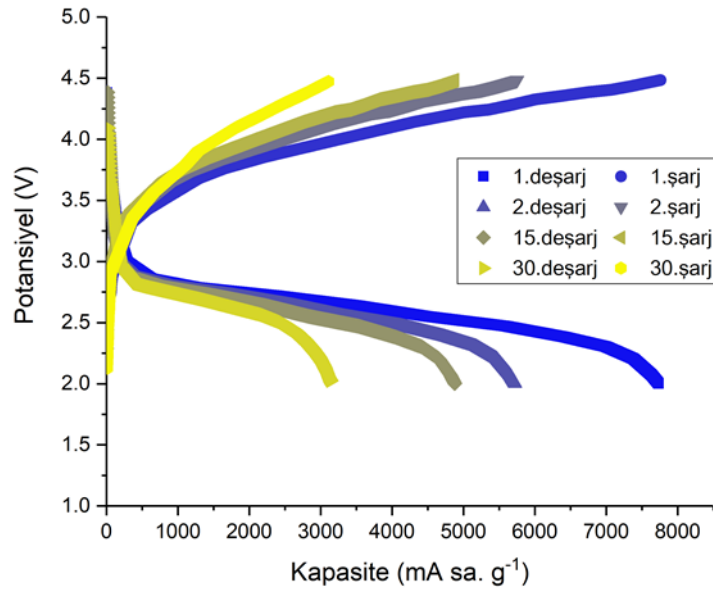
5.2.Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları

5.2.1.Gözenekli grafen esaslı katotların Li-hava pilindeki performansı

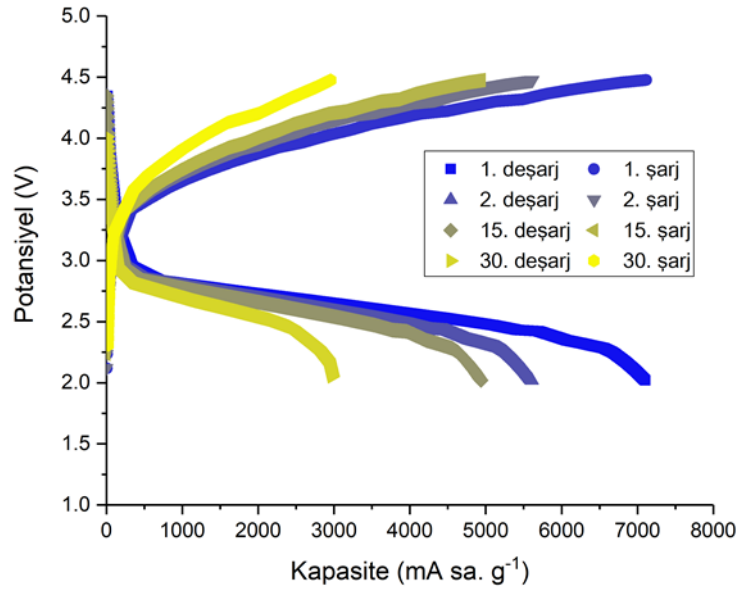
Elektrotların maksimum kapasitesini görebilmek amacıyla eğriler tam deşarj durumunda verilmiştir. En yüksek kapasite değeri rGO-30 numunesinde görülürken (8240 mA sa. g⁻¹), en düşük kapasite değeri ise rGO-300 numunesinde görülmüştür (5355 mA sa. g⁻¹). rGO-50, rGO-100 ve rGO-200 numunelerinin ilk deşarj kapasite değerleri sırasıyla 7750 mA sa. g⁻¹, 7150 mA sa. g⁻¹ ve 5780 mA sa. g⁻¹ olarak ölçülmüştür. rGO elektrotun deşarj kapasite değeri ise 2750 mA sa. g⁻¹ olarak ölçülmüştür. Sentezlenen tüm gözenekli grafen esaslı elektrotların ilk deşarj kapasite değerleri gözeneksiz rGO numunesinden yüksektir. Elde edilen sonuçlar, katottaki gözenekli yapının deşarj ürünlerine ekstra yer sağladığı ve elektrot boyunca oksijen difüzyonunu kolaylaştırdığını göstermektedir. Sentezlenen elektrotların çevrim performanslarını gösteren şarj/deşarj eğrileri Şekil 5.23-5.27’ de verilmiştir. Deneylere 30 çevrim boyunca takip edilmiştir.



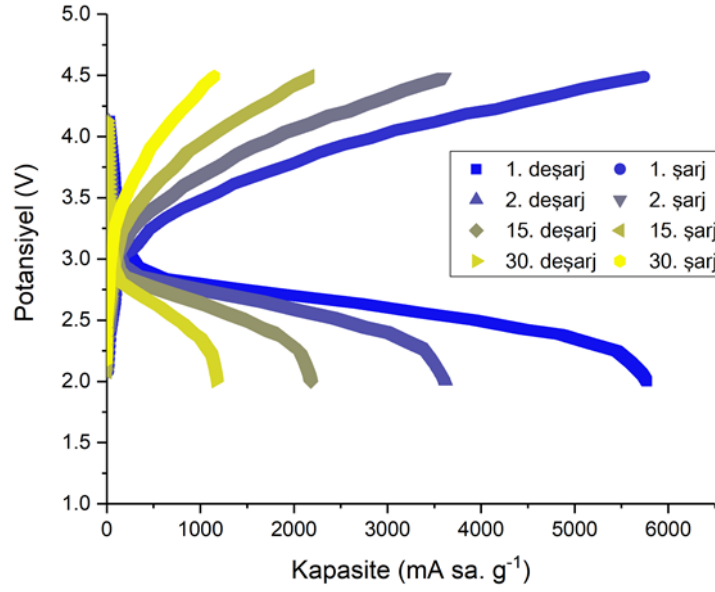
Şekil 5.23. rGO-30 numunesine ait şarj/deşarj çevrim performansı.



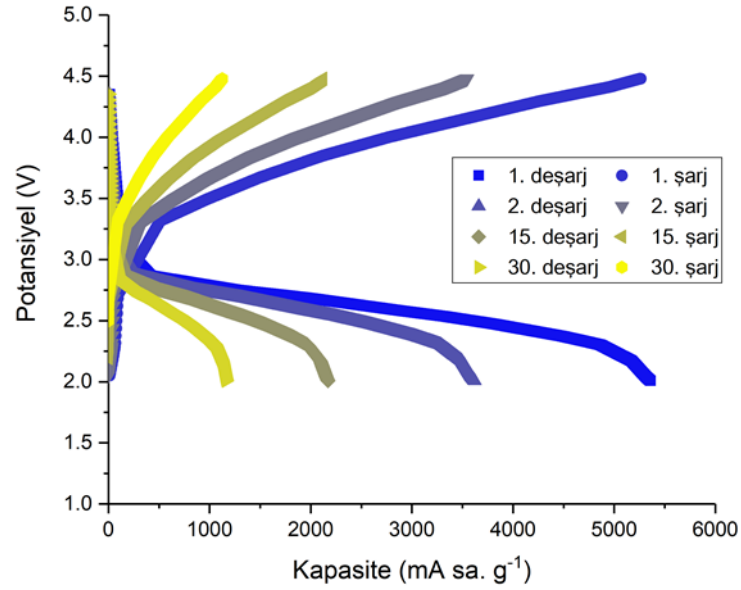
Şekil 5.24. rGO-50 numunesine ait şarj/deşarj çevrim performansı.



Şekil 5.25. rGO-100 numunesine ait şarj/deşarj çevrim performansı.



Şekil 5.26. rGO-200 numunesine ait şarj/deşarj çevrim performansı.

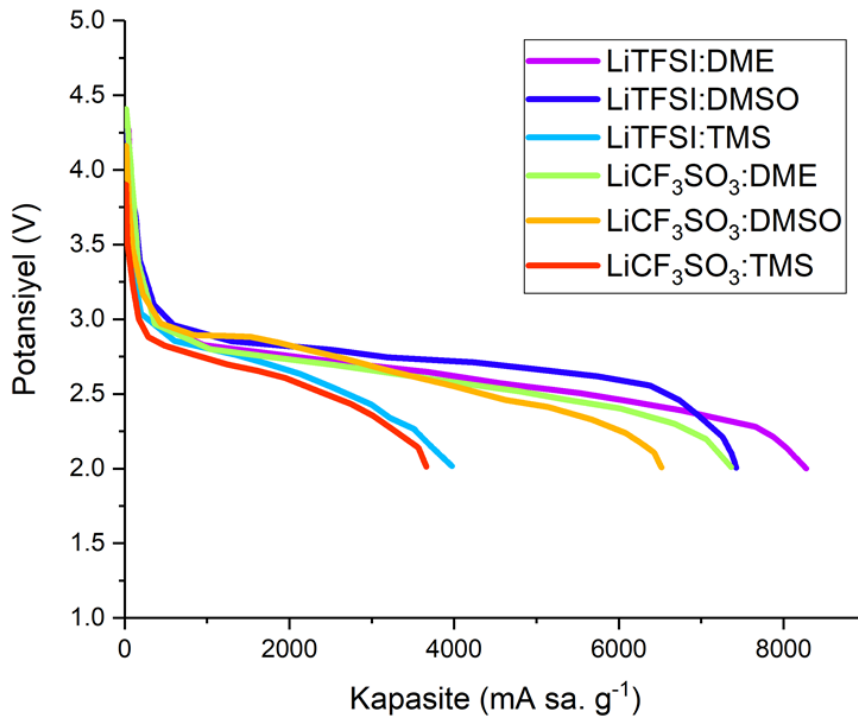


Şekil 5.27. rGO-300 numunesine ait şarj/deşarj çevrim performansı.

Sentezlenen elektrotların çevrim performansları benzer karakterde olup 30. çevrim sonunda tüm elektrotların kapasite değerlerinde hızlı bir düşüş meydana gelmektedir. Hava pillerinde temel olarak, deşarj eğrisinde oksijen gazının indirgenmesi ve Li_xO_y (Li_2O_2 , LiO_2 , Li_2O) bileşiklerinin oluşması; şarj eğrisinde ise Li_xO_y türlerinin O_2 gazına yükseltgenip Li^+ iyonlarının oluşması beklenmektedir. Elde edilen deneysel veriler sonunda katotların yüzey

alanının tek başına pil kapasitesini etkileyen parametre olmadığı, özellikle gözenek hacminin pilin deşarj kapasitesinde daha etkin rol oynadığı görülmektedir.

Geliştirilen gözenekli grafen esaslı elektrotların farklı tip elektrolitlerdeki elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi için şarj/deşarj deneyleri sonucunda elde edilen en yüksek kapasite değerine sahip rGO-30 numunesi seçilmiştir. Bu kapsamda rGO-30 numunesine ait farklı elektrolit kombinasyonlarında gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Şekil 5.28’ de sunulmuştur. rGO-30 numunesinin LiTFSI:DME elektrolitin kullanıldığı hava pil hücresindeki deşarj kapasite değeri 8240 mA sa. g⁻¹ olmakla birlikte diğer elektrolit kombinasyonlarında elde edilen en yüksek deşarj kapasite değeri olduğu Şekil 5.28’ de görülmektedir. Şekil 5.28’ den görüldüğü üzere LiTFSI ve LiCF₃SO₃ tuzlarının TMS çözücü ile hazırlanan elektrolit kombinasyonlarında elde edilen kapasite değerleri oldukça düşüktür. Göreceli olarak DMSO esaslı çözücü ile hazırlanan elektrolit kombinasyonlarında da deşarj kapasite değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca DMSO esaslı çözücünün pil hava hücresinin deşarj eğrilerindeki potansiyel değerini bir miktar arttırdığı gözlemlenmiştir

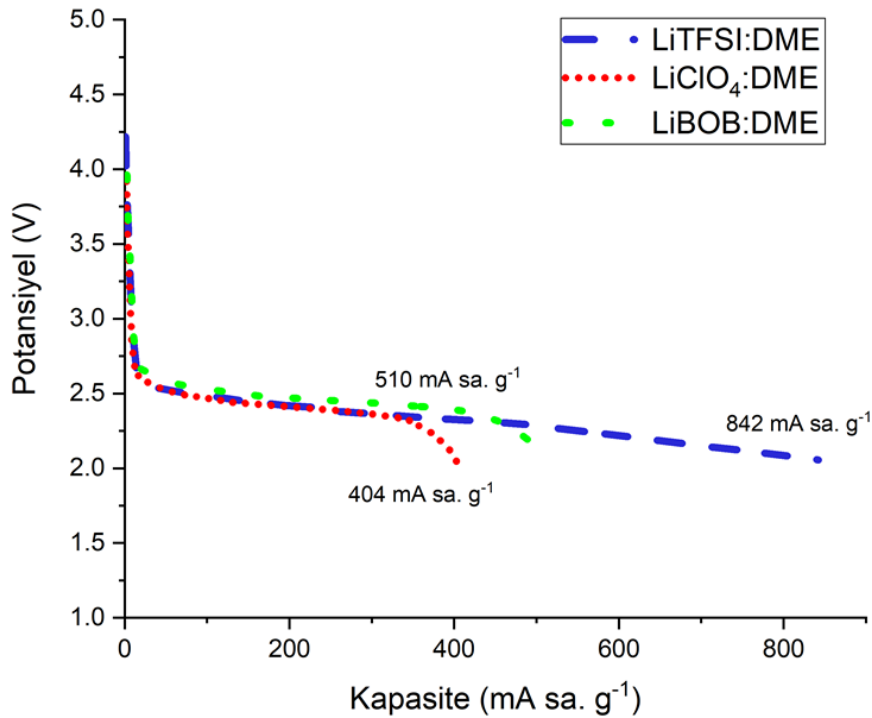


Şekil 5.28. rGO-30 numunesinin farklı elektrolitlerdeki ilk deşarj kapasiteleri.

5.2.2.Li-Si alaşım esaslı anotların Li-hava pilindeki performansı

5.2.2.1.Li₂₂Si₅ anodun Li-hava pilindeki performansı

Sentezlenen tüm alaşım esaslı anotların performansları yine ergimiş tuz metodu ile sentezlenen karbon nanotüplerin katot olarak kullanıldığı Li-hava pil hücresinde incelenmiştir. Karbon nanotüplerin ORR reaksiyonları için katalizör görevi gördüğü çeşitliçalışmalar tarafından ortaya konmuştur. Bu yüzden çalışmalarda gözenekli grafen esaslı katotlarda olduğu gibi herhangi bir katalizör kullanılmamıştır. Alaşım esaslı anotlar arasında ilk olarak lityumca zengin Li₂₂Si₅ anotun farklı lityum tuzlarından (LiTFSI, LiClO₄ ve LiBOB) oluşan eter (DME) esaslı elektrolitlerin kullanıldığı Li-hava pil hücresindeki ilk deşarj kapasite değerleri şekil 5.29’ da verilmiştir

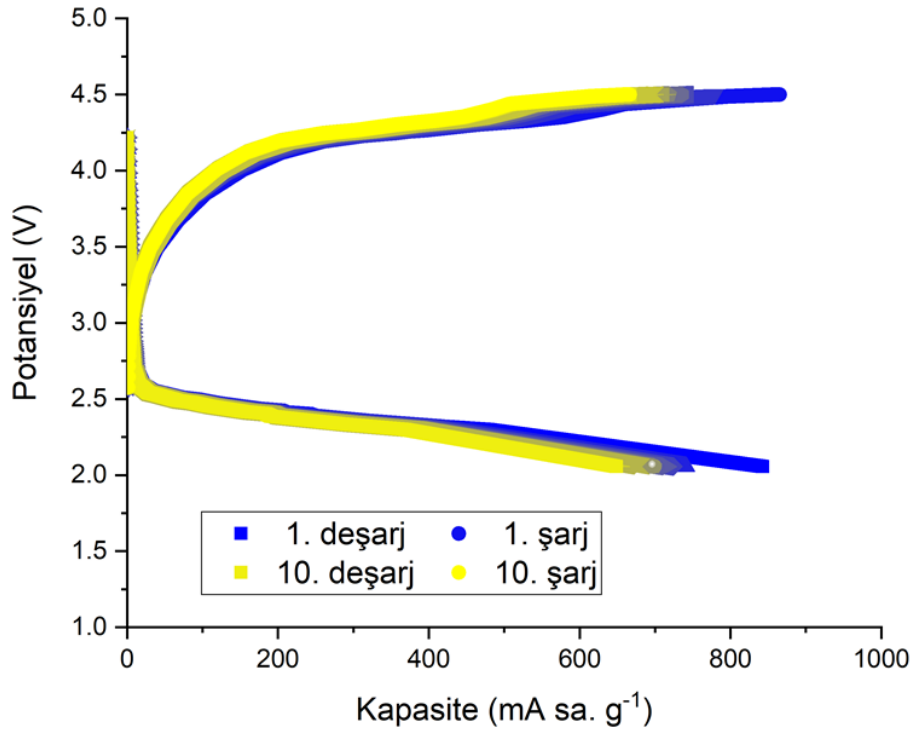


şekil 5.29. Li₂₂Si₅ anodun farklı elektrolit kombinasyonlarında deşarj kapasite değerleri.

şekil 5.29’den görüldüğü üzere farklı lityum tuzları ile hazırlanan elektrolitler arasında en yüksek kapasite değerı 1,0M LiTFSI-DME elektrolitinde 842 mA sa. g⁻¹ olarak belirlenmiştir. 1,0M derişime sahip LiClO₄ ve LiBOB tuzlarının kullanıldığı Li-hava pil

hücresinde ise sırasıyla 404 mA sa. g⁻¹ ve 510 mA sa. g⁻¹ kapasite değerleri elde edilmiştir. Şekil 5.29' den görüldüğü üzere Li-hava pil hücresinin deşarj platoları her üç elektrolit için de benzer olup 2,5-2,4 V civarındadır. Çalışmada Li₂₂Si₅ anotun çevrim performansı en yüksek kapasite değerinin gözlemlendiği 1,0M LiTFSI:DME elektrolitin kullanıldığı Li-hava pil hücresinde incelenmiştir. Diğer elektrolitlerde gözlemlenen düşük kapasite değerleri LiTFSI:DME elektrolit içerisinde O₂ çözünürlüğünün (9,62 mg l⁻¹) yüksek olması ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca LiTFSI tuzunun DME içerisinde iyonik iletkenliği de diğer tuzlara oranla fazladır. Ancak bu durumun anlaşılabilmesi adına detaylı karakterizasyon ve deşarj sonrası katot morfolojisinin incelenmesi çalışmaları gerçekleştirilmelidir.

Li₂₂Si₅ anotun çevrim performansının incelenmesi amacıyla LiTFSI:DME elektrolitin kullanıldığı Li-hava pil hücresi 200 mA g⁻¹ akım yoğunluğunda 10 çevrim boyunca galvanostatik olarak deşarj/şarj testine tabi tutulmuştur. Elde edilen deşarj ve şarj eğrileri Şekil 5.30' da verilmiştir. Şekil 5.30' dan görüldüğü üzere ilk on çevrim sonunda Li-hava pil hücresinin kapasite değeri 648 mA sa. g⁻¹ olup kapasite koruma oranı % 77 olarak belirlenmiştir. Deşaj ve şarj kapasiteleri arasında hızlı bir düşüş gözlemlenmeyen Li-hava pil hücresinde kolombik verim % 96-98 civarındadır. Ayrıca artan çevrim sayısı ile beraber şarj ile deşarj potansiyellerinde de önemli bir değişim meydana gelmemekle beraber Li-hava pil hücresinin aşırıvoltaj değeri 1,8 V olarak ölçülmüştür.



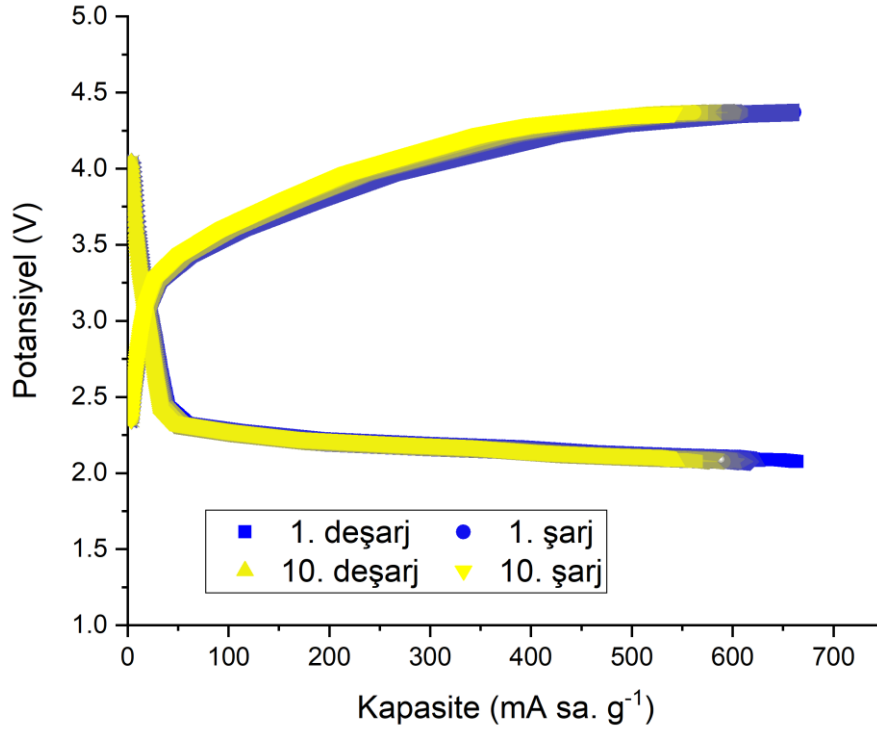
Şekil 5.30. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ anota ait şarj/deşarj çevrim performansı.

Li-hava pil hücresinin 2,5-2,4 V değerleri arasında olandeşarj platoları bir önceki bölümde Li metal anotun kullanıldığı hava pil hücresinindeşarj potansiyellerinden ($\sim 2,8$ V) düşüktür. Bu durum $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ anotun Li metaline kıyasla daha yüksek Li^+ deinterkalasyon potansiyeline sahip oluşu ile açıklanabilir. Elde edilen sonuçlar mekanik alaşımlandırma metodu ile sentezlenen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımlarının Li-hava pillerinde Li metaline alternatif anot olarak kullanılması açısından oldukça umut vaat etmektedir. Ancak çevrim kararlılıklarının daha da iyileştirilmesinin yanı sıra Li-hava pil hücresinin şarj potansiyel değerleri hala 4,0 V değerinin üstünde olduğundan $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ esaslı anot malzemelerinin alternatif katot ve katalizör kombinasyonlarınca birlikte kullanımı istenilen performanslar değerlerine ulaşılması adına öncelikli olarak düşünülebilir.

5.2.2.2. $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ anodun Li-hava pilindeki performansı

Mekanik alaşımlandırma metoduyla sentezlenmiş $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ anotun çevrim performansı LiTFSI:DME elektrolitin kullanıldığı Li-hava pil hücresi 200 mA g^{-1} akım yoğunluğunda 10

çevrim boyunca galvanostatik olarak deşarj/şarj testine tabi tutularak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.31’ de verilmiştir.

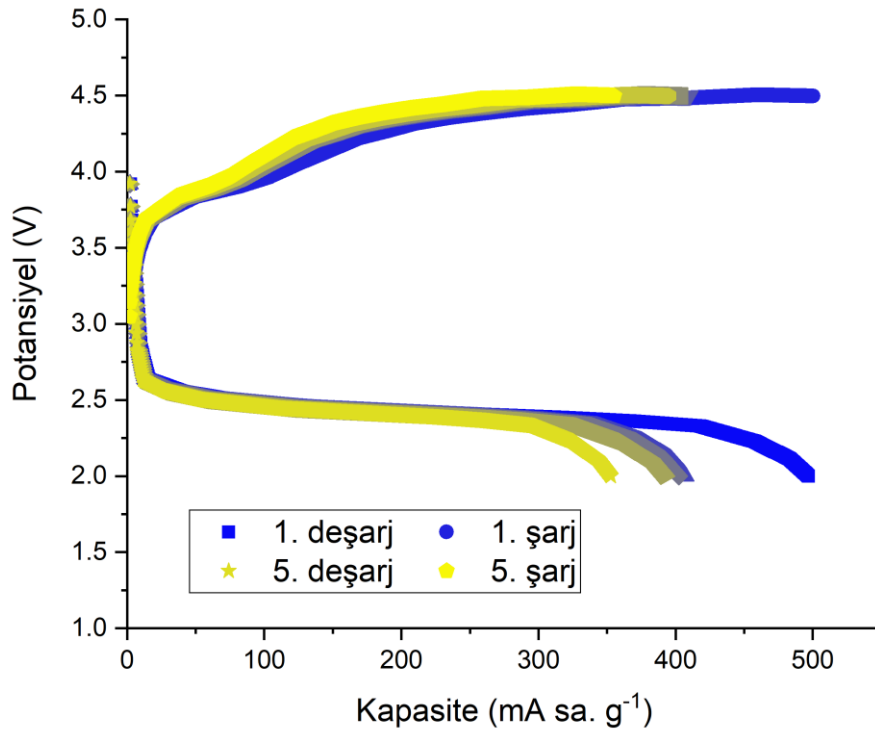


Şekil 5.31. Li₁₃Si₄ anota ait şarj/deşarj çevrim performansı.

Li₁₃Si₄ anotun kullanıldığı Li-hava pil hücresinin ilk deşarj kapasite değeri 664 mA sa. g⁻¹ olarak ölçülmüştür. Bu pil hücrelerinden Li₂₂Si₅ anotun kullanıldığı Li-hava pil hücrelerine kıyasla daha düşük ilk deşarj kapasite değerleri elde edilse de pil hücresinin 10 çevrim sonunda ölçülen kapasite değeri 544 mA sa. g⁻¹ olup kapasite koruma oranı %81,9’ dur. Li₂₂Si₅ anota göre daha kararlı bir davranış sergileyen Li₁₃Si₄ anotun kullanıldığı Li-hava pil hücresinin deşarj platoları 2,2 V civarındadır. Ayrıca Şekil 5.31’ den görüldüğü üzere Li-hava pil hücresinin deşarj eğrileri Li₂₂Si₅ anotun kullanıldığı hücreye göre daha düzdür. Bu yüzden Li₁₃Si₄ anot kullanılan hücrenin Li₂₂Si₅ anotun kullanıldığı hücreye göre daha iyi şarj/deşarj kabiliyetinin sergilediği söylenebilir. Kapasite değerindeki düşüş ise alaşımların (Li₂₂Si₅=%81,48, Li₁₃Si₄=%76,47; atomik % Li) Li içeriğine bağlı olarak teorik kapasiteleri göz önüne alındığında beklenen bir durumdur.

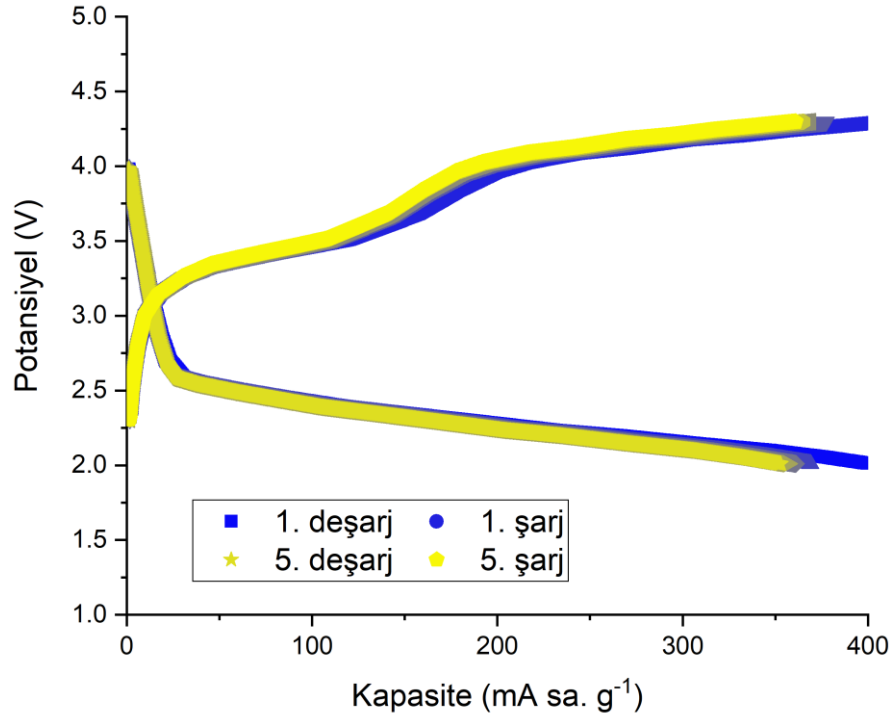
5.2.2.3. Li_7Si_3 ve $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ anotun Li-hava pilindeki performansı

Mekanik alaşımlandırma metoduyla sentezlenmiş Li_7Si_3 ve $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ anotlarının çevrim performansı LiTFSI:DME elektrolitin kullanıldığı Li-hava pil hücresi 200 mA g^{-1} akım yoğunluğunda hızlı kapasite düşüşünden dolayı 5 çevrim boyunca galvanostatik olarak deşarj/şarj testine tabi tutularak belirlenmiştir. Li_7Si_3 anotun kullanıldığı hücreye ait sonuçlar Şekil 5.32’ de verilmiştir.



Şekil 5.32. Li_7Si_3 anota ait şarj/deşarj çevrim performansı.

Şekil 5.32’ den görüldüğü üzere ilk deşarj kapasite değeri $498 \text{ mA sa. g}^{-1}$ olan Li-hava pil hücresinin 5 çevrim sonunda kapasite değeri $354 \text{ mA sa. g}^{-1}$ olup kapasite koruma oranı % 70’ dir. Hücrenin şarj potansiyel değerleri de artarak 4,3 V değerine ulaşmaktadır. Bu durum ve elde edilen kapasite değerleri göz önüne alındığında Li-hava pilleri için istenilen performans değerlerine ulaşılması çok mümkün gözükmemektedir. Benzer şekilde şarj/deşarj eğrileri Şekil 5.33’ de verilen $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ anotun kullanıldığı Li-hava pil hücresinde 5 çevrim sonunda sadece $352 \text{ mA sa. g}^{-1}$ kapasite değeri elde edilmiştir.



Şekil 5.33. $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ anota ait şarj/deşarj çevrim performansı.

6.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında Li-hava pili uygulamaları için nanokarbon esaslı katot malzemeleri ve Li metale alternatif olabilecek alaşım esaslı anot malzemeleri sentezlenerek yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Nanokarbon esaslı gözenekli grafen ve karbon nanotüp; alaşım esaslı $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 ve $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ malzemelerinin sentezine ve elektrot olarak sergiledikleri performanslarına ait elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur:

Katot morfolojisinin kontrol edilebilirliğinin çalışılması adına sentezlenen gözenek grafen esaslı yapılarda özellikle ara basamak olan GO-SiO₂ nanoyapıların sentezi istenilen nihai gözenek boyut ve hacimleri ulaşmak adına optimize edilmiştir. Şablon olarak kullanılan SiO₂ nanopartikülleri ile tutarlı boyutlarda homojen yapıda rGO-30, rGO-50, rGO-100, rGO-200 ve rGO-300 olmak üzere beş farklı gözenekli grafen başarıyla sentezlenmiştir.

Sentezlenen tüm gözenekli grafenlerin özgül yüzey alanları ve gözenek hacimleri gözeneksiz rGO numunesinden yüksek olup, gözenekli grafenler arasında en yüksek özgül yüzey alanı ve gözenek hacmi değeri sırasıyla 440.6 m²g⁻¹ ve 2.15 cm³g⁻¹ ile rGO-30 numunesine aittir.

Gözenekli grafenlerin katot olarak kullanıldığı Li-hava pilinde, en yüksek kapasite değeri rGO-30 numunesinde görülürken (8240 mA sa. g⁻¹), en düşük kapasite değeri ise rGO-300 numunesinde görülmüştür (5355 mA sa. g⁻¹). Sentezlenen tüm gözenekli grafen esaslı elektrotların ilk deşarj kapasite değerleri gözeneksiz rGO numunesinden yüksektir.

rGO-30 numunesinin LiTFSI ve LiCF₃SO₃ tuzlarının DME ve/veya DMSO esaslı çözücüler ile beraber kullanıldığı koşullarda TMS çözücü esaslı elektrolitlere göre daha üstün performans sergilediği gözlemlenmiştir

Elde edilen deneysel veriler sonunda katotların yüzey alanının tek başına pil kapasitesini etkileyen parametre olmadığı, özellikle gözenek hacminin uygun elektrolit bileşeni ile pilin deşarj kapasitesinde daha etkin rol oynadığı belirlenmiştir.

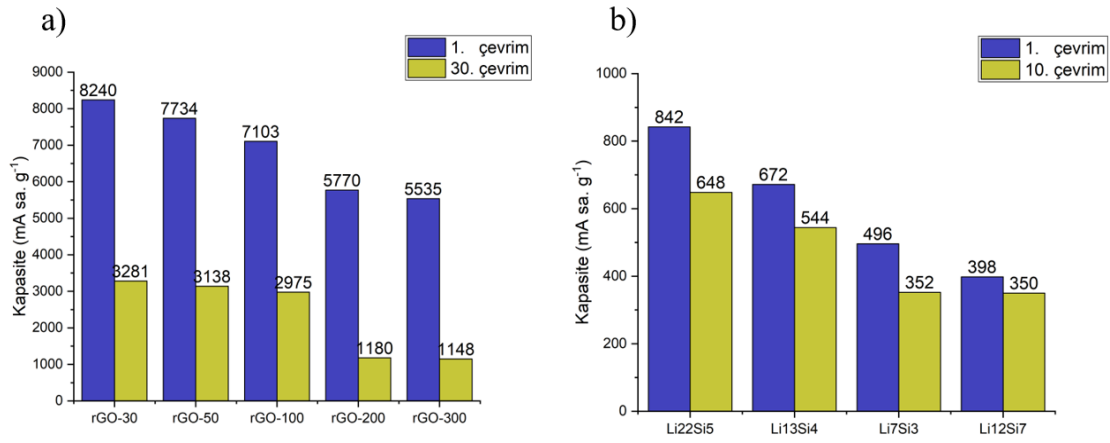
Tez çalışmasında yine Li-hava pillerinde katot olarak kullanılması öngörülen karbon nanotüpler ergimiş tuz metodu ile başarı ile sentezlenmiştir. Literatüre katkı sağlamak amacıyla ilk defa NaCl:LiCl ergimiş tuz içerisinde sentezlenen karbon nanotüplerin deney parametreleri optimize edilmiş ve elektrokimyasal performansları Li-hava pil hücresinde katot olarak incelenmiştir.

Mekanik alaşımla yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 ve $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ alaşımlarının Li-hava pillerinde Li metaline alternatif anot olarak kullanımları incelenmiştir. Alaşımların Li-hava pili performansları çalışmada sentezlenen karbon nanotüplerin katot olarak kullanıldığı hücrelerde gerçekleştirilmiştir.

Alaşımlar içerisinde en yüksek kapasite değerleri $648 \text{ mA sa. g}^{-1}$ ve $544 \text{ mA sa. g}^{-1}$ olmak üzere sırasıyla $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ve $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ alaşımlarından elde edilmiştir. Elde edilen bu kapasite değerleri 10 çevrim sonundaki değerler olup hava pil hücresinin kapasite koruma oranı %80 civarındadır.

Alaşımlardaki artan Si miktarına bağlı olarak Li_7Si_3 ve $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ alaşımlarından ise sırasıyla $354 \text{ mA sa. g}^{-1}$ ve $352 \text{ mA sa. g}^{-1}$ kapasite değerleri elde edilmiştir. Oldukça düşük olan çevrim sayıları ve kapasite değerleri nedeniyle bu alaşımların Li-hava pillerinde anot olarak kullanımı pek uygun görülmemektedir.

Çalışma voltajı 2,2 V civarında olan hava pil hücresinin aşırı voltaj değerleri (1,8 V), Li metal kullanılan hücrelere (2,0 V) göre daha azdır. Bu açıdan alaşımların herhangi bir katalizör kullanmaksızın karbon nanotüpler ile elektrokimyasal performanslarının incelendiği Li-hava pil hücresi elektrokimyasal performans açısından oldukça umut vaat etmektedir.



Şekil 6.1. Tez çalışması sonucunda elde edilen Li-hava pillerinin elektrokimyasal performansları (a) gözenekli grafen katot, (b) Li-Si alaşımları anot.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abraham, K. M., Jiang, Z., 1996, A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery, *Journal of the Electrochemical Society*, 143,1, 1-5.
- Adams, B. D., Radtke, C., Black, R., Trudeau, M. L., Zaghbi, K., vd., 2013, Current density dependence of peroxide formation in the Li-O₂ battery and its effect on charge, *Energy & Environmental Science*, 6,6, 1772-1778.
- Aetukuri, N. B., McCloskey, B. D., Garcia, J. M., Krupp, L. E., Viswanathan, V., vd., 2015, Solvating additives drive solution-mediated electrochemistry and enhance toroid growth in non-aqueous Li-O₂ batteries, *Nature Chemistry*, 7, 50-56.
- Ando, T., Enoki, T., 2013, *Physics and chemistry of graphene: Graphene to nanographene*, CRC Press Taylor & Francis Group, p. 28-34.
- Assary, R. S., Lu, J., Du, P., Luo, X., Zhang, X., vd., 2012, The effect of oxygen crossover on the anode of a Li-O₂ battery using an ether-based solvent: Insights from experimental and computational studies, *ChemSusChem*, 6,1, 51-55.
- Balaish, M., Kraytsberg, A., Ein-Eli, Y., 2014, *Physical chemistry chemical physics*, Physical Chemistry Chemical Physics, 16, 2801-2822.
- Bergner, B. J., Bushe, M.R., Pinedo, R., Berkes, B., Schröder, D., vd., 2015, How to improve capacity and cycling stability for next generation Li-O₂ batteries: Approach with a solid electrolyte and elevated redox mediator concentrations, *Applied Materials & Interfaces*, 8,12, 7756-7765.
- Bergner, B. J., Hofmann, C., Schürmann, A., Schröder, D., Peppler, K., vd., 2014, Understanding the fundamentals of redox mediators in Li-O₂ batteries: A case study on nitroxides, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 31769-31779.
- Bi, H., Yin, K., Xie, X., Zhou, Y., Wan, N., vd., 2012, Low temperature casting of graphene with high compressive strength. *Advanced Materials*, 24, 5124-5129.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bi, H., Yin, K., Xie, X., Zhou, Y., Wan, N., vd., 2012, Low temperature casting of graphene with high compressive strength. *Advanced Materials*, 24, 5124-5129.
- Bogush, G. H., Tracy, M. A., Zukoski IV, C. F., 1988, Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 104,1, 95-106.
- Budde-Meiwes, H., Drillkens, J., Lunz, B., Muennix, J., Rothgang, S., vd., 2013, A review of current automotive battery technology and future prospects, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, 227,5, 761-776.
- Cao, Y., Cai, S. R., Fan, S. C., Hu, W. Q., Zheng, M. Sen., vd., 2014, Reduced graphene oxide anchoring CoFe_2O_4 nanoparticles as an effective catalyst for non-aqueous lithium-oxygen batteries, *Faraday Discussions*, 172, 215-221.
- Chen, J., Yao, B., Li, C., Shi, G., 2013, An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon*, 64, 225-229.
- Chen, K., Chen, L., Chen, Y., Bai, H., Li, L., 2012, Three-dimensional porous graphene-based composite materials: Electrochemical synthesis and application, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 20968-20976.
- Chen, S., Huang, X., Sun, B., Zhang, J., Liu, H., vd., 2014, Multi-shelled hollow carbon nanospheres for lithium-sulfur batteries with superior performances, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 16199-16207.
- Chen, Y., Freunberger, S. A., Peng, Z., Fontaine, O., Bruce, P. G., 2013, Charging a Li-O_2 battery using a redox mediator, *Nature Chemistry*, 5, 489-494.
- Chen, Z., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Pei, S., vd., 2011, Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition, *Nature Materials*, 10,6, 424-428.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Choi, B. G., Yang, M., Hong, W. H., Choi, J. W., Huh, Y. S., 2012, 3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities, *ACS Nano*, 6,5, 4020-4028
- Cloud, J. E., Wang, Y., Li, X., Yoder, T. S., Yang, Y., vd., 2014, Lithium silicide nanocrystals: Synthesis, chemical stability, thermal stability, and carbon encapsulation, *Inorganic Chemistry*, 53,20, 11289-11297.
- Deng, H., Qiu, F., Li, X., Qin, H., Zhao, S., vd., 2017, A Li-ion oxygen battery with Li-Si alloy anode prepared by a mechanical method, *Electrochemistry Communications*, 78, 11-15.
- Dimiev, A. M., Eigler, S., 2016, Graphane oxide: Fundamentals and application, *WILEY*, p. 36-39.
- Dunn, B., Kamath, H., Tarascon, J. M., 2011, Electrical energy storage for the grid: A battery of choices, *Science*, 334,6058, 928-935.
- Estevez, L., Kellarakis, A., Gong, Q., Da'as, E. H., Giannelis, E. P., 2011, Multifunctional graphene/platinum/naion hybrids via ice templating, *ACS Publications*, 133,16, 6122-6125.
- Fan, Z., Zhao, Q., Li, T., Yan, J., Ren, Y., vd., 2012, Easy synthesis of porous graphene nanosheets and their use in supercapacitors, *Carbon*, 50,4, 1699-1712.
- Feng, N., He, P., Zhou, H., 2015, Enabling catalytic oxidation of Li_2O_2 at the liquid-solid interface: The evolution of an aprotic Li- O_2 Battery, *ChemSusChem*, 8, 600-602.
- Florides, G. A., Christodoulides, P., 2009, Global warming and carbon dioxide through sciences, *Environment International*, 35,2, 390-401.
- Franco, A. A., Xue, K. H., 2013, Carbon-based electrodes for lithium air batteries: Scientific and technological challenges from a modeling perspective, *ECS Journal of solid state science and technology*, 2,10, M3084-M3100.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gallant, B. M., Kwabi, D. G., Mitchell, R. R., Zhou, J., Thompson, C. V., 2013, Influence of Li_2O_2 morphology on oxygen reduction and evolution kinetics in Li- O_2 batteries, *Energy & Environmental Science*, 6,8, 2518-2528.
- Gauthier, M., Carney, T. J., Grimaud, A., Giordano, L., Pour, N., 2015, Electrode-electrolyte interface in Li-ion batteries: Current understanding and new insights, *ACS Publications*, 6,22, 4653-4672.
- Geim, A. K., Novoselov, K. S., 2019, The rise of graphene, *Nature Materials*, 6, 11-19.
- Geng, D., Ding, N., Hor, T. S. A., Chien, S. W., Liu, Z., vd., 2016, From lithium-oxygen to lithium-air batteries: Challenges and opportunities, *Advanced Energy Materials*, 6, 1-14.
- Giordani, V., Tozier, D., Tan, H., Burke, C. M., Gallant, B. M., vd., 2016, A molten salt lithium-oxygen battery, *Journal of the American Chemical Society*, 138,8, 2656-2663.
- Golozar, M., Paoletta, A., Demers, H., Bessette, S., Lagace, M., vd., 2019, In situ observation of solid electrolyte interphase evolution in a lithium metal battery, *Communications Chemistry*, 131, 1-9.
- Gowda, S. R., Brunet, A., Wallraff, G. M., McCloskey, B. D., 2013, Implications of CO_2 contamination in rechargeable nonaqueous Li- O_2 batteries, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, 276-279.
- Grishkumar, G., McCloskey, B., Luntz, A. C., Swanson, S., Wilcke, W., 2010, Lithium-air battery: Promise and challenges, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1,14, 2193-2203.
- Han, T. H., Huang, Y., Tan, A. T. L., Dravid, N. P., Huang, J., 2011, Steam etched porous graphene oxide network for chemical sensing, *ACS Publications*, 133,39, 15264-15267.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hase, Y., Seki, J., Shiga, T., Mizuno, F., Nishikoori, H., vd., 2016, Highly efficient Li_2O_2 oxidation system in Li- O_2 batteries, *Chemical Communications*, 52, 12151-12154.
- Hassoun, J., Jung, H. G., Lee, D. J., Park, J. B., Amine, K., vd., 2012, A metal-free, lithium-ion oxygen battery: A step forward to safety in lithium-air batteries, *Nano Letters*, 12,11, 5775-5779.
- He, M., Zhang, P., Liu, L., Liu, B., Xu, S., 2016, Hierarchical porous nitrogen doped three dimensional graphene as a free-standing cathode for rechargeable lithium-oxygen batteries, *Electrochimica Acta*, 191, 90-97.
- Hortsmann, B., Gallant, B., Mitchell, R., Bessler, W. G., Shao-Horn, Y., vd., 2013, Rate-dependent morphology of Li_2O_2 growth in Li- O_2 batteries, *ACS Publications*, 4,24, 4217-4222.
- Hsu, W. K., Hare, J. P., Terrones, M., Kroto, H. W., Walton, D. R. M., 1995, Condensed-phase nanotubes, *Nature*, 377, 687.
- Huang, X., Qian, K., Yang, J., Zhang, J., Li, L., vd., 2012, Functional nanoporous graphene foams with controlled pore sizes, *Advanced Materials*, 24,32, 4419-4423.
- Imanishi, N., Luntz, A. C., Bruce, P. G., 2014, The lithium air battery fundamentals, Springer, p. 235-242.
- Imanishi, N., Yamamoto, O., 2014, Rechargeable lithium-air batteries: Characteristics and prospects, *Elsevier*, 17,1, 24-30.
- Iwamura, S., Nishihara, H., Ono, Y., Morito, H., Yamane, H., vd., 2015, Li-rich Li-Si alloy as a lithium-containing negative electrode material towards high energy lithium-ion batteries, *Scientific Reports*, 5, 25-27.
- Kang, S.Y., Mo, Y., Ong, S. P., Ceder, G., 2013, A facile mechanism for recharging Li_2O_2 in Li- O_2 batteries, *Chemistry of materials*, 25,16, 3328-3336.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kanoğlu, M., Çengel, Y. A., Cimbala, J. M., 2019, Fundamentals and applications of renewable energy, Mc Graw- Hill Education, p. 50-54.
- Khetan, A., Luntz, A., Viswanathan, V., 2015, Trade-offs in capacity and rechargeability in nonaqueous Li-O₂ batteries: Solution-driven growth versus nucleophilic stability, ACS Publications, 6,7, 1254-1259.
- Kim, D. Y., Kim, M., Kim, D. W., Suk, J., Park, J. J., vd., 2016, Graphene paper with controlled pore structure for high-performance cathodes in Li-O₂ batteries, Carbon, 100, 265-272.
- Kim, J., Carlin, J. M., Smith, S. A., Yin, J., Joo, Y. L., 2016, Thermal restacking of graphene structure to improve lithium-air battery cyclability, Electrochemistry Communications, 70, 43-46.
- Kim, J.H., Kannan, A. G., Woo, H.S., Jin, D.G., Kim, W., vd., 2015, A bi-functional metal-free catalyst composed of dual-doped graphene and mesoporous carbon for rechargeable lithium-oxygen batteries, Journal of Material Chemistry A, 3, 18456-18465.
- Kinsella, W. J., 2020, Extracting uranium's futures: Nuclear wastes, toxic temporalities, and uncertain decisions, The Extractive Industries and Society, 1-11.
- Kumar, C. V., Pattammattel, A., 2017 , Introduction to Graphene : Chemical and Biochemical Applications, Elsevier , p. 20-26.
- Kundu, D., Black, R., Adams, B., Nazar, L. F., 2015, A highly active low voltage redox mediator for enhanced rechargeability of lithium-oxygen batteries, ACS Publications, 1,9, 510-515.
- Kwak, W. J., Hirshberg, D., Sharon, D., Afri, M., Frimer, A. A., vd., 2016, Li-O₂ cells with LiBr as an electrolyte and a redox mediator, Energy & Environmental Science, 9, 2334- 2345.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kwak, W. J., Hirshberg, D., Sharon, D., Shin, H. J., Afri, M., vd., 2015, Understanding the behavior of Li-oxygen cells containing LiI, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 8855-8864.
- Lai, J., Xing, Y., Chen, N., Li, L., Feng, W., 2019, A comprehensive insight into the electrolytes for rechargeable lithium-air batteries, *Angewandte Chemie International Edition*, 2-26.
- Laoire, C., Mukerjee, S., Abraham, K. M., Plichta, E. J., Hendrickson, M. A., 2010, Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium- air battery, *ACS Publications*, 114,19, 9178-9186.
- Lavin-Lopez, M. P., Romero, A., Garrido, J., Sanchez-Silva, L., Valverde J. L., 2016, Influence of different improved hummers method modifications on the characteristics of graphite oxide in order to make a more easily scalable method, *ACS Publications*, 55,50, 12836-12847.
- Li, F., Zhang, T., Zhou, H., 2013, Challenges of non-aqueous Li-O₂ batteries: Electrolytes, catalysts, and anodes, *Energy & Environmental Science*, 6, 1125-1141.
- Li, J., Dahn, J. R., 2007, An in situ X-ray diffraction study of the reaction of Li with crystalline Si, *Journal of The Electrochemical Society*, 154,3, A156-A161.
- Li, L., Chen, C., Su, J., Kuang, P., Zhang, C., vd., 2016, Three-dimensional MoS_x (1 < x < 2) nanosheets decorated graphene aerogel for lithium-oxygen batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 10986-10991.
- Li, Y., Wang, X., Dang, S., Chen, X., Cui, G., 2016, Recent advances in non-aqueous electrolyte for rechargeable Li-O₂ batteries, *Advanced Energy Materials*, 6, 1-26.
- Liang, Z., Lu, Y. C., 2016, Critical role of redox mediator in suppressing charging instabilities of lithium-oxygen batteries, *Journal of the American Chemical Society*, 138,24, 7574- 7583.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lim, H. D., Lee, B., Zheng, Y., Hong, J., Kim, J., 2016, Rational design of redox mediators for advanced Li-O₂ batteries, *Nature Energy*, 1, 1-9.
- Lim, H. D., Song, H., Kim, J., Gwon, H., Bae, Y., vd., 2014, Superior rechargeability and efficiency of lithium-oxygen batteries: Hierarchical air electrode architecture combined with a soluble catalyst, *Angewandte Chemie - International Edition*, 53, 3926-3931.
- Lin, Y., Moitoso, B., Martinez, C. M., Walsh, E. D., Lacey, S. D., vd., 2017, Ultrahigh-capacity lithium-oxygen batteries enabled by dry-pressed holey graphene air cathodes, *Nano Letters*, 17,5, 3252-3260.
- Littauer, E. L., Tsai, K. C., 1976, Anodic behavior of lithium in aqueous electrolytes: II. Mechanical passivation, *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, 123,7, 964-969.
- Liu T., Leskes M., Yu W., Moore A.J., Zhou L., vd., 2015, Cycling Li-O₂ batteries via LiOH formation and decomposition, *Science*, 350, 530-533.
- Liu, C., Younesi, R., Tai, C. W., Valvo, M., Edström, K., vd., 2016, 3-D binder-free graphene foam as a cathode for high capacity Li-O₂ batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 9767-9773.
- Liu, Y., Wang, L., Cao, L., Shang, C., Wang, Z., vd., 2017, Understanding and suppressing side reactions in Li-air batteries, *Materials Chemistry Frontiers*, 1,12, 2495- 2510.
- Liu, Y., Wang, L., Cao, L., Shang, C., Wang, Z., vd., 2017, Understanding and suppressing side reactions in Li-air batteries, *Materials Chemistry Frantiers*, 1, 2495-2510.
- Lopez-Diaz, D., Lopez-Holgado, M., Garcia-Fierro, J. L., Velazquez, M. M., 2017, Evolution of the raman spectrum with the chemical composition of graphene oxide, *ACS Publications*, 121,37, 20489-20497.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Luo, W. B., Chou, S. L., Wang, J. Z., Zhai, Y. C., Liu, H. K., 2015, A metal-free, free-standing, macroporous graphene@g-C₃N₄ composite air electrode for high-energy lithium oxygen batteries, *Small*, 11, 2817-2824.
- Lyu, Z., Zhang, J., Wang, L., Yuan, K., Luan, Y., vd., 2016, CoS₂ nanoparticles-graphene hybrid as a cathode catalyst for aprotic Li-O₂ batteries, *RSC Advances*, 6, 31739-31743.
- Lyu, Z., Zhou, Y., Dai, W., Cui, X., Lai, M., vd., 2017, Recent advances in understanding of the mechanism and control of Li₂O₂ formation in aprotic Li-O₂ batteries, *Chemical Society Reviews*, 46,19, 6046-6072.
- Lyu, Z., Zhou, Y., Dai, W., Cui, X., Lai, M., vd., 2017, Recent advances in understanding of the mechanism and control of Li₂O₂ formation in aprotic Li-O₂ batteries, *Chemical Society Reviews*, 46,19, 6046-6072.
- Ma, J. L., Bao, D., Shi, M. M., Yan, J. M., Zhang, X. B., 2017, Reversible nitrogen fixation based on a rechargeable lithium-nitrogen battery for energy storage, *Chem-Cell Press*, 2,4, 525-532.
- Ma, Z., Yuan, X., Li, L., Ma, Z. F., Wilkinson, D. P., vd., 2015, A review of cathode materials and structures for rechargeable lithium-air batteries, *Energy & Environmental Science*, 8,8, 2144-2198.
- Manthiram, A., Fu, Y., Su, Y. S., 2013, In charge of the world: Electrochemical energy storage, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4,8, 1295-1297.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitski, A., Sun, Z., vd., 2010, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*, 4,8, 4806-4814.
- Matsuda, S., Mori, S., Hashimoto, K., Nakanishi, S., 2014, Transition metal complexes with macrocyclic ligands serve as efficient electrocatalysts for aprotic oxygen evolution on Li₂O₂, *Journal of Physical Chemistry C*, 118,49, 28435-28439.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- McCloskey, B. D., Scheffler, R., Speidel, A., Grishkumar, G., Luntz, A. C., 2012, On the mechanism of nonaqueous Li-O₂ electrochemistry on C and its kinetic overpotentials: Some implications for Li-air batteries, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 23897-23905.
- McCloskey, B. D., Speidel, A., Scheffler, R., Miller, D. C., Viswanathan, V., vd., 2012, Twin problems of interfacial carbonate formation in nanaqueous Li-O₂ batteries, *ACS Publications*, 3,8, 997-1001.
- McCloskey, B. D., Valery, A., Luntz, A. C., Gowda, S. R., Wallraff, G. M., vd., 2013, Combining accurate O₂ and Li₂O₂ assays to separate discharge and charge stability limitations in nonaqueous Li-O₂ batteries, *American Chemical Society Publications*, 4,17, 2989-2993.
- McDonald, M. P., Morozov, Y., Hodak, J. H., Kuno, M., 2015, *Graphene Oxide: Reduction recipes, spectroscopy and applications*, Springer, p. 97-109.
- Mitchell, R. R., Gallant, B. M., Thompson, C. V., Shao-Horn, Y., vd., 2011, All-carbon-nanofiber electrodes for high-energy rechargeable Li-O₂ batteries, *Energy & Environmental Science*, 4,8, 2952-2958.
- Mizuno, F., Nakanishi, S., Kotani, Y., Yokoishi, S., Iba, H., 2010, Rechargeable Li-air batteries with carbonate- based liquid electrolytes, *Electrochemistry*, 78,5, 403-405.
- Ning, G., Fan, Z., Wang, G., Gao, J., Qian, W., vd., 2011, Gram-scale synthesis of nanomesh graphene with high surface area and its application in supercapacitor electrodes, *Chemical Communications*, 47, 5976-5978.
- Obrovac, M. N., Krause, L. J., 2007, Reversible cycling of crystalline silicon powder, *Journal of The Electrochemical Society*, 154,2, A103-A108.
- Ogasawara, T., Debart, A., Holzapfel, M., Novak, P., Bruce, P. G., 2006, Rechargeable Li₂O₂ electrode for lithium batteries, *Journal of the American Chemical Society*, 128,4, 1390-1393.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Qiu, H., Dong, X., Sana, B., Peng, T., Paramelle, D., vd., 2013, Ferritin-templated synthesis and self-assembly of Pt nanoparticles on a monolithic porous graphene network for electrocatalysis in fuel Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5,3, 782-787.
- Ren, X., Zhang, S. S., Tran, D. T., Read, J., 2011, Oxygen reduction reaction catalyst on lithium/air battery discharge performance, *Journal of Materials Chemistry*, 21,27, 10118-10125.
- Rikka, V. R., Sahu, S. R., Chatterjee, A., Satyom, P. V., Prakash, R., 2018, In situ/ex situ investigations on the formation of the mosaic solid electrolyte interface layer on graphite anode lithium-ion batteries, *ACS Publications*, 122,50, 28717-28726.
- Saovi, F., Monaco, S., Mastragostino, M., 2013, Catalyst-free porous carbon cathode and ionic liquid for high efficiency, rechargeable Li/O₂ battery, *Journal of Power Sources*, 224, 115-119.
- Sato, Y., Ogawa, T., Motomiya, K., Shinoda, K., Jeyadevan, B., vd., 2001, Purification of MWNTs combining wet grinding, hydrothermal treatment, and oxidation, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105,17, 3387-3392.
- Sharon, D., Hirsberg, D., Afri, M., Chesneau, F., Lavi, R., vd., 2015, Catalytic behavior of lithium nitrate in Li-O₂ cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7,30, 16590-16600.
- Sharon, D., Hirshberg, D., Afri, M., Frimer, A. A., Aurbach, D., 2017, The importance of solvent selection in Li- O₂ cells, *Chemical Communications*, 53, 3269-3272.
- Shui, J., Lin, Y., Connell, J. W., Xu, J., Fan, X., vd., 2016, Nitrogen-doped holey graphene for-high performance rechargeable Li-O₂ batteries, *ACS Publications*, 1,1, 260-265.
- Singh, R. K., Kumar, R., Singh, D. P., 2016, Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications, *Royal Society of Chemistry*, 6,69, 64993-65011.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., vd., 2014, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, 145-154.
- Stöber, W., Fink, A., 1968, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal of Colloid and Interface Science*, 26,1, 62-69.
- Su, D., Seo, D. H., Ju, Y., Han, Z., Ostrikov, K., vd., 2016, Ruthenium nanocrystal decorated vertical graphene nanosheets@Ni foam as highly efficient cathode catalysts for lithium-oxygen batteries, *NPG Asia Materials*, 8, 1-10.
- Sun, B., Huang, X., Chen, S., Munroe, P., Wang, G., 2014, Porous graphene nanoarchitectures: An efficient catalyst for low charge-overpotential, long life, and high capacity lithium-oxygen batteries, *Nano Letters*, 14,6, 3145-3152.
- Sun, B., Liu, H., Munroe, P., Ahn, H., Wang, G., 2012, Nanocomposites of CoO and a mesoporous carbon (CMK-3) as a high performance, cathode catalyst for lithium-oxygen batteries, *Springer*, 5, 460-469.
- Sun, D., Shen, Y., Zhang, W., Yu, L., Yi, Z., vd., 2014, A solution-phase bifunctional catalyst for lithium-oxygen batteries, *Journal of the American Chemical Society*, 136, 8941-8946.
- Tan, P., Chen, B., Xu, H., Zhang, H., Cai, W., vd., 2017, Flexible Zn-and Li-air batteries: Recent advances, challenges, and future perspectives, *Energy & Environmental Science*, 10,10, 2056-2080.
- Tan, P., Shyy, W., Zhao, T. S., Zhang, R. H., Zhu, X. B., 2016, Effects of moist air on the cycling performance of non-aqueous lithium-air batteries, *Elsevier*, 182, 569-575.
- Thotiyil, M. M. O., Freunberg, S. A., Peng, Z., Bruce, P. G., 2013, The carbon electrode in nonaqueous Li-O₂ cells, *ACS Publications*, 135,1, 494-500.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Thotiyl, M. M. O., Freunberg, S. A., Peng, Z., Chen, Y., Liu, Z., vd., 2013, A stable cathode for the aprotic Li-O₂ battery, *Nature Materials*, 12, 1050-1056.
- Vickery, J. L., Patil, A. J., Mann, S., 2009, Fabrication of graphene-polymer nanocomposites with higher-order three-dimensional architectures, *Advanced Materials*, 21, 2180-2184.
- Wang, C., Yu, Y., Niu, J., Liu, Y., Bridges, D., vd., 2019, Recent progress of metal-air batteries- A mini review, *Applied Science*, 9,14, 1-22.
- Wang, G., Tu, F., Xie, J., Du, G., Zhang, S., vd., 2016, High-performance Li-O₂ batteries with controlled Li₂O₂ growth in graphene/Au-nanoparticles/Au-nanosheets sandwich, *Advanced Science*, 1500339, 1-7.
- Wang, H. F., Xu, Q., 2019, Materials design for rechargeable metal-air batteries, *Matter*, 1, 565-595.
- Wang, R., Cui, W., Chu, F., Wu, F., 2020, Lithium metal anodes: Present and future, *Journal of Energy Chemistry*, 48, 145-159.
- Wang, Z., Xu, Dan., Wang, H., Wu, Z., Zhang, X., 2013, In situ fabrication of porous graphene electrodes for high-performance, *ACS Nano*, 7,3, 2422-2430.
- Warner, J. H., Schaffel, F., Rummeli, M., Bachmatiuk, A., 2012 , *Graphene: Fundamentals and Emergent Application*, Elsevier, p. 129-135.
- Wu, F., Xing, Y., Li, L., Qian, J., Qu, W., vd., 2016, Facile synthesis of boron-doped rGO as cathode material for high energy Li-O₂ batteries, *ACS Publications*, 8,36, 23635-23645.
- Wu, S., Tang, J., Li, F., Liu, X., Yamauchi, Y., vd., 2016, A synergistic system for lithium-oxygen batteries in humid atmosphere integrating a composite cathode and a hydrophobic ionic liquid-based electrolyte, *Advanced Functional Materials*, 26, 3291- 3298.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wu, S., Tang, J., Li, F., Liu, X., Zhou, H., 2015, Low charge overpotentials in lithium-oxygen batteries based on tetraglyme electrolytes with a limited amount of water, *Chemical Communications*, 51,94, 16860-16863.
- Wu, Y., 2015, *Lithium-ion batteries fundamentals and applications*, CRC Press Taylor & Francis Group, 1, p. 210-217.
- Xiao, J., Mei, D., Li, X., Xu, W., Wang, D., vd., 2011, Hierarchically porous graphene as a lithium-air battery electrode, *Nano Letters*, 11,11, 5071-5078.
- Xu, D., Wang, Z. L., Xu, J. J., Zhang, L. L., Zhang, X. B., 2012, Novel DMSO-based electrolyte for high performance rechargeable Li-O₂ batteries, *Chemical Communications*, 48, 6948-6950.
- Xu, W., Wang, J., Ding, F., Chen, X., Nasybulin, E., vd., 2014, Lithium metal anodes for rechargeable batteries, *Energy & Environmental Science*, 7,2, 513-537.
- Xu, W., Xu, K., Viswanathan, V. V., Towne, S. A., Hardy, J. S., 2011, Reaction mechanisms for the limited reversibility of Li-O₂ chemistry in organic carbonate electrolytes, *Journal of Power Sources*, 196,22, 9631-9639.
- Xu, Y., Sheng, K., Li, C., Shi, G., 2010, Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process, *ACS Nano*, 4,7, 4324-4330.
- Yang, Y., Yin, W., Wu, S., Yang, X., Xia, W., vd., 2016, Perovskite-type LaSrMnO electrocatalyst with uniform porous structure for an efficient Li-O₂ battery cathode, *ACS Nano*, 10,1, 1240-1248.
- Yao, K. P. C., Frith, J. T., Sayed, S. Y., Bardé, F., Owen, J. R., vd., 2016, On the utilization of cobalt bis(terpyridine) metal complex as soluble redox mediator in Li-O₂ batteries, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120,30, 16290-16297.
- Yao, X., Dang, Q., Cheng, Q., Wang, D., 2016, Why do lithium-oxygen batteries fail: Parasitic chemical reactions and their synergistic effect, 55,38, 11344-11353.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yoo, K., Banerjee, S., Kim, J., Dutta, P., vd., 2017, A review of lithium-air battery modeling studies, *Energies*, 10, 1-42.
- Yu, C., Zhao, C., Liu, S., Fan, X., Yang J., vd., 2015, Polystyrene sphere-mediated ultrathin graphene sheets-assembled frameworks for high-power density Li-O₂ batteries, *Chemical Communications*, 51, 13233-13236.
- Yu, D., Wei, L., Jiang, W., Wang, H., Sun, B., vd., 2013, Nitrogen doped holey graphene as an efficient metal-free multifunctional electrochemical catalyst for hydrazine oxidation and oxygen reduction, *Nanoscale*, 5, 3457-3469.
- Zeng, X., Dang, D., Leng, L., You, C., Wang, G., vd., 2016, Doped reduced graphene oxide mounted with IrO₂ nanoparticles shows significantly enhanced performance as a cathode catalyst for Li-O₂ batteries, *Electrochimica Acta*, 192, 431-438.
- Zeng, X., You, C., Leng, L., Dang, D., Qiao, X., vd., 2015, Ruthenium nanoparticles mounted on multielements co-doped graphene: An ultra-high-efficiency cathode catalyst for Li-O₂ batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 11224-11231.
- Zhang, L. L., Zhao, X., Stoller, M. D., Zhu, Y.; Ji, H., vd., 2012, Highly conductive and porous activated reduced graphene oxide films for high-power supercapacitors, *Nano Letters*, 12, 1806-1812.
- Zhang, L., Zhang, F., Yang, X., Long, G., Wu, Y., vd., 2013, Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors, *Scientific Reports*, 3, 1408, 1-9.
- Zhang, T., Yang, J., Zhu, J., Zhou, J., Xu, Z., vd., 2018, A lithium-ion oxygen battery with a Si anode lithiated in situ by a Li₃N containing cathode, *Chemical Communications*, 54, 9, 1069-1072.
- Zhang, Z., Chen, Y., Bao, J., Xie, Z., Wei, J., vd., 2015, Co₃O₄ hollow nanoparticles and Co organic complexes highly dispersed on N-doped graphene: An efficient cathode catalyst for Li-O₂ batteries, *Particle & Particle Systems Characterization*, 32, 680-685.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zhao, X., Hayner, C. M., Kung, M. C., Kung, H. H., 2011, Flexible holey graphene paper electrodes with enhanced rate capability for energy storage applications, *ACS Nano*, 5,11, 8739-8749.
- Zhou, W., Zhang, H., Nie, H., Ma, Y., Zhang, Y., vd., 2015, Hierarchical micron-sized mesoporous/macroporous graphene with well-tuned surface oxygen chemistry for high capacity and cycling stability Li-O₂ battery, *ACS Applied Materials Interfaces*, 7,5, 3389-3397.
- Zhu, J., Metzger, M., Antonietti, M., Feller, T. P., 2016, Vertically aligned two-dimensional graphene-metal hydroxide hybrid arrays for Li-O₂ batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8,39, 26041-26050.

ÖZGEÇMİŞ

11.03.1988 tarihinde Eskişehir’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimlerini Eskişehir’de tamamladı. 2011 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü, 2012 yılında ise İstanbul Teknik Üniversitesi Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Mühendisliği bölümünü çift anadal programı ile bitiren Ersu LÖKÇÜ, 2012 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Dr. Öğr. Üyesi Nuri SOLAK danışmanlığında yüksek lisans öğrenimine başladı. 2013 yılında sona eren yüksek lisans öğreniminin ardından 2014 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalında Prof. Dr. Mustafa Anık danışmanlığında doktora öğrenimine başlamış ve aynı kurumda Araştırma Görevlisi kadrosuna dahil olmuştur.