

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

**ENERJİ DEPOLAMA UYGULAMALARI İÇİN İKİ
BOYUTLU MoS₂ ESASLI NANOKOMPOZİT SERBEST
DURABİLEN ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra ÇETİNKAYA

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hatem AKBULUT

Mayıs 2021

T. C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENERJİ DEPOLAMA UYGULAMALARI İÇİN İKİ
BOYUTLU MoS₂ ESASLI NANOKOMPOZİT SERBEST
DURABİLEN ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra ÇETİNKAYA

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

**Bu tez 10/05/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile
kabul edilmiştir.**

**Prof.Dr.
Hatem AKBULUT
Jüri Başkanı**

**Doç.Dr.
Miraç ALAF
Üye**

**Doç.Dr.
Mehmet UYSAL
Üye**

BEYAN

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

Büşra ÇETİNKAYA

10/05/2021

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan saygı değer hocalarım Arş. Gör. Dr. Mahmud TOKUR, Öğr. Gör. Erdem KILIÇASLAN ve Arş. Gör. Dr. Abdülkadir KIZILASLAN'a teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans çalışmalarım boyunca yanımda olan proje arkadaşlarım başta Aslıhan ÖNCÜ ve Öğr. Gör. Mustafa ÇELİK olmak üzere Sara PAKSERESHT'e, Ahmed Al-OGAİLİ'ye, İbrahim Fatih KEKİK'e destekleri için teşekkürü borç bilirim. Bu tez çalışması 217M979 Numaralı ve "Novel carbon-free cathode materials for metal-air rechargeable batteries" başlıklı proje tarafından Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve Connecting and Coordinating European Research and Technology Development with Japan (EIG CONCERTJAPAN) projesi kapsamında desteklenmiş olup, desteklerinden ötürü TÜBİTAK 217M979 numaralı projeye teşekkür ederim. Tez çalışmasında üretim ve karakterizasyon testlerinin gerçekleştirildiği Sakarya Üniversitesi Araştırma, Geliştirme ve Uygulama Merkezi'ne (SARGEM) teşekkür ederim.

Sevgili ailem annem Nezahat KORKUSUZ'a babam Niyazi KORKUSUZ'a, abim Fatih KORKUSUZ'a ve manevi kardeşim Gülşen ŞİMŞEK'e teşekkür ederim. Bilgi birikiminden her zaman yararlandığım, bu süreç içerisinde bana göstermiş olduğu tevazu, hoşgörü ve sevgi için yüksek lisans çalışmam boyunca hep yanımda olan desteğiyle ışık bulduğum sevgili eşim Doç.Dr.Tuğrul ÇETİNKAYA'ya sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
2 BOYUTLU MALZEMELER.....	5
2.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemlerinde 2 Boyutlu malzemeler	5
2.1.1. 2B malzemelerin üretim yöntemleri.....	8
2.2. Grafen Yapısı.....	9
2.2.1. Grafen üretim yöntemleri	11
2.2.1.1. Grafenin eksfoliasyonu.....	11
2.2.1.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)	12
2.2.1.3. Grafen oksit indirgemesi.....	12
2.2.1.4. Epitaksiyel büyüme	13
2.2.1.5. Karbon nanotüplerin eksenel açılmasıyla grafen eldesi	14
2.2.1.6. Arc-deşarj yöntemi.....	14
2.3. Molibden Disülfür Yapısı (MoS_2)	14
2.3.1. Molibden disülfür üretim yöntemleri	15

2.3.1.1. Eksfoliasyon.....	16
2.3.1.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD).....	17

BÖLÜM 3.

ELEKTROKİMYASAL ENERJİ DEPOLAMADA İKİ BOYUTLU

MALZEMELER.....	18
3.1. Enerji Depolama	18
3.2. 2 Boyutlu Malzemelerin Kristal Yapısı	19
3.3. Lityum İyon Pillerde 2 Boyutlu Malzemeler	21
3.3.1. Boyutlu malzemelerde hidrojen oluşum reaksiyonları.....	25
3.4. Lityum İyon Pil Çalışma Mekanizması.....	26
3.4.1. Lityum iyon pil bileşenleri.....	28
3.4.2. MoS ₂ 'in lityum iyon pillerde uygulaması	34
3.4.3. Grafen'in lityum iyon pillerde uygulaması	36
3.5. Lityum Hava Pillerinde 2 Boyutlu Malzemeler.....	38
3.5.1. Lityum hava pil çalışma mekanizması	40
3.5.2. Lityum hava pil bileşenleri	42
3.5.3. Grafen'nin lityum hava pil uygulaması	44
3.5.4. MoS ₂ 'ün lityum hava pil uygulaması.....	45

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	47
4.1. Giriş.....	47
4.2. Üretim Yöntemleri	48
4.2.1. Grafen oksit (GO) üretimi	48
4.2.2. Yapraklarına ayrılmış MoS ₂ üretimi	48
4.2.3. Serbest durabilen esnek MoS ₂ /grafen nanokompozit elektrot üretimi	49
4.2.3.1. Lityum iyon piller için anot üretimi	49
4.2.3.2. Lityum hava piller için hava katodu üretimi.....	50
4.3. Karakterizasyon Yöntemleri.....	51
4.3.1. Fiziksel karakterizasyon	51

4.3.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	51
4.3.1.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri	51
4.3.1.3. X-ışını kırınım (XRD) analizleri	52
4.3.1.4. Raman analizleri.....	52
4.3.1.5. Termogravimetrik analiz (TG).....	52
4.4. Pil Hücresinin Hazırlanması	53
4.4.1. CR2032 düğme tipi hücrelerin birleştirilmesi.....	53
4.4.2. Lityum hava hücrelerin birleştirilmesi	53
4.4.3. Elektrokimyasal karakterizasyon	54
4.4.3.1. Lityum iyon pilleri için MoS ₂ /grafen nanokompozit anotların elektrokimyasal karakterizasyonu.....	54
4.4.3.2. Lityum hava pilleri için MoS ₂ /grafen nanokompozit katotların elektrokimyasal karakterizasyonu	55
 BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	56
5.1. Eksfoliye Edilen MoS ₂ Yapısının Fiziksel Karakterizasyonu	56
5.2. Eksfoliye Edilen İndirgenmiş Grafen Oksit'in Karakterizasyonu	57
5.3. Lityum İyon Piller İçin Geliştirilen Grafen/MoS ₂ Serbest Durabilen Anotlar	59
5.4. Lityum Hava Pilleri İçin Geliştirilen Grafen/MoS ₂ Serbest Durabilen Hava Katotları.....	64
5.5. Genel Sonuçlar	69
5.6. Öneriler.....	70
 KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ.....	88

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

0B	: 0 boyutlu
1B	: 1 boyutlu
2B	: 2 boyutlu
3B	: 3 boyutlu
B	: Bor
C	: Karbon
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DEC	: Dietil karbonat
DMC	: Dimetil karbonat
EC	: Etilen karbonat
EDS	: Enerji dağılım spektroskopisi
EMC	: Etil metil karbonat
F	: Farat
Fe	: Demir
GDL	: Gaz difüzyon tabakası
GO	: Grafen Oksit
HER	: Hidrojen oluşum reaksiyonu
K	: Kelvin
KMnO ₄	: Potasyum permanganat
Li ⁺	: Lityum
LiO ₂	: Lityum hava pili
mA	: Miliamper
Mn:	: Manganez
Mo	: Molibden

MoS ₂	: Molibden disülfür
MXen	: Geçiş metali karbürler ve nitrürler
N	: Azot
NH ₄	: Amonyum
Ni	: Nikel
Nm	: Nano metre
NSM:	: Nano yapısal malzemeler
OER	: Oksijen oluşum reaksiyonları
PC	: Propilen karbonat
Pd	: Palladyum
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
Ru	: Rutenyum
S	: Sülfür
SEI	: Katı-elektrolit arayüzü
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Si	: Silisyum
SiC	: Silisyum karbür
Sn	: Kalay
SWNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
Ti	: Titanyum
TMDC	: Tek tabakalı geçiş metali dikalkojenit
TMDC	: Tek tabakalı geçiş metali dikalkojenit
TOF	: Yüksek devir frekansı
V	: Volt
V:	: Vanadyum
W	: Walt
µm	: Mikroamper

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Gelecekte enerji depolama pazarına artan talebin 12 katına çıkmasının grafiksel gösterimi	1
Şekil 1.2. Bükülebilir lityum iyon pil	2
Şekil 2.1. Nanoyapılı malzemelerin boyutları; sıfır boyutlu (0B), bir boyutlu (1B), iki boyutlu (2B) ve üç boyutlu (3B) dur.....	7
Şekil 2.2. Grafen, diğer tüm boyutlardaki karbon malzemeler için 2B yapı malzemesidir. 0B buckyball'lara sarılabilir, 1B nanotüplere sarılabilir veya 3B grafitte istiflenebilir	10
Şekil 2.3. Grafen oksit oluşturmak için grafen tabakasının oksidasyonu	11
Şekil 2.4. Grafenin eksfoliasyonu şeması.	12
Şekil 2.5. Grafen Oksit ve Grafen'in yapısal görünümleri	13
Şekil 2.6. Molibden disülfür yapısı.....	15
Şekil 3.1. İlk Lityum iyon pilin şematik gösterimi (LiCoO ₂ /Li elektrolit/grafit)	24
Şekil 3.2. Bir lityum iyon pilde şarj / deşarj işleminin şeması.....	27
Şekil 3.3. LiMPO ₄ 'ün olivin kristal yapısı.....	32
Şekil 3.4. (LiFePO ₄) ve (FePO ₄) trigonal yapının ortorombik yapısı	32
Şekil 3.5. SEI oluşum mekanizmasını gösteren şematik diyagram L (solvent) x Cy 'nin ayrışması yoluyla genel olarak, herhangi bir elektrolit, büyük pil uygulamalarını tatmin edecek şekilde tasarlanmıştır	34
Şekil 3.6. MoS ₂ / karbon atomik arayüzünde lityum iyon depolama . Lityum iyon depolamayı geliştirmek için MoS ₂ / C atomik arayüz oluşturmak için MoS ₂ / m-C nanolevha üst yapısının rasyonel tasarımı kavramı	35
Şekil 3.7. Grafenin şarj/ deşarj sırasındaki durumu.....	38
Şekil 3.8. Lityum hava pil hücresi [172].ve li-O ₂ şarj ve deşarj şeması	41
Şekil 3.9. Li-O ₂ elektrolitlerine göre hücreler	43
Şekil 3.10. Gözenekli karbon katotlarda deşarj işleminin şematik mekanizması.....	44

Şekil 3.11 Lityum hava pillerinde MoS ₂ katot un çalışma şeması	45
Şekil 3.12. Metalik MoS ₂ nanosheets, lityum hava pillerde bir katot olarak uygulandığında elektrolit için mükemmel difüzyon yolları sağlayan gözenekli nanotüp yapıları oluşturmak için hizalanır. Metalik yapı, lityum difüzyonu için daha fazla interkalasyon alanı sun	46
Şekil 4.1. Grafen Oksidin Üretim sırasında oluşan renk değişimleri.....	48
Şekil 4.2. Serbest durabilen kağıt anot.....	49
Şekil 4.3. Grafenin içerisine MoS ₂ ‘ün dekore olması.....	50
Şekil 4.4. Yarım hücre tasarımı	53
Şekil 4.5. Lityum hava pil hücresi	54
Şekil 4.6. 8 Kanallı Gamry Refernece 1000 Potentiostat.....	55
Şekil 5.1. MoS ₂ düşük büyütme, yüksek büyütme SEM resimleri (a-c) ve EDS analizi (d).....	56
Şekil 5.2. Eksfoliye edilmiş MoS ₂ ’ nin XRD analizi.....	57
Şekil 5.3. GO yapısının SEM resmi (a), EDS analizi (b) ve rGO yapısının SEM resmi (c) ve EDS analizi (d)	58
Şekil 5.4. 3 GO ve rGO yapılarının XRD analizi (a) ve Raman spektroskopisi (b) .	59
Şekil 5.5. Grafen/MoS ₂ serbest durabilen nanokompozit yapısının SEM ve EDS görüntüsü.....	60
Şekil 5.6. Grafen/MoS ₂ serbest durabilen elektrotun EDS haritalama (C: karbon, S: Sülfür, Mo: Molibden) ve EDS analizi.	60
Şekil 5.7. Grafen/MoS ₂ serbest durabilen elektrot yapısının düşük ve yüksek büyütme TEM görüntüleri.....	61
Şekil 5.8. Farklı miktarlarda grafen içeren Grafen/MoS ₂ -10, Grafen/MoS ₂ -30, Grafen/MoS ₂ -50 numunelerin XRD analizi (a) ve Grafen/MoS ₂ -50 elektrotunun Raman spektroskopi analizi (b).....	61
Şekil 5.9. Farklı miktarlarda grafen içeren serbest durabilen Grafen/MoS ₂ anotların çevrimsel voltametre profilleri.	63
Şekil 5.10. Lityuma karşı Grafen/MoS ₂ anotların şarj-deşarj profilleri (a-c) ve kapasite-çevrim sayısı grafiği (d).....	64
Şekil 5.11. GDL, MoS ₂ ve Grafen/MoS ₂ elektrotların yüzey morfolojileri.....	65
Şekil 5.12. GDL, MoS ₂ ve Grafen/MoS ₂ elektrotların EDS elementel analizleri.	66

Şekil 5.13. GDL, Grafen/MoS ₂ ve MoS ₂ 'ün Raman spektroskopisi (a) ve Grafen/MoS ₂ ve MoS ₂ 'nin XRD analizi	66
Şekil 5.14. MoS ₂ ve Grafen/MoS ₂ katotların çevrimsel voltametri profilleri.	67
Şekil 5.15. Grafen/MoS ₂ ve MoS ₂ katotların tam şarj deşarj profilleri (a), 1000 mAhg ⁻¹ spesifik kapasiteye limitlenmiş MoS ₂ (b) ve Grafen/MoS ₂ (c) katotların şarj-deşarj profilleri ve çevrim sayısı kapasite grafikleri (d).	68
Şekil 5.16. Elektrokimyasal çevrim testi sonrası düşük ve yüksek büyütme SEM resimleri a, b) MoS ₂ ve c, d) Grafen/MoS ₂	69



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Ara katman mesafeleri ve iç katman bağ uzunlukları	19
Tablo 3.2. Lityum iyon pillerdeki farklı anot malzemelerinin çeşitli elektrokimyasal özellikleri: hacim değişimi, teorik kapasite, başlangıç potansiyeli ve şarj.	28
Tablo 4.1. Hazırlanan numunelerin adı ve üretilirken içerdikleri grafen oksit ve MoS ₂ oranları	50

ÖZET

Anahtar kelime: Enerji depolama, 2 Boyutlu malzeme, Grafen/MoS₂, Serbest durabilen, Lityum hava pili, lityum iyon pili.

Elektrokimyasal enerji depolama elektrik enerjisini bir ortamda rezerve olarak tutup, ihtiyaç duyulduğunda depolanan bu enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen sistemlerdir. Enerji depolama aygıtlarından bataryaların spesifik kapasite ve enerji yoğunluğu değerlerinin artırılması artan enerji talebiyle paralel olarak yükseltilmeye çalışılmaktadır. Oldukça üstün özelliklere sahip iki boyutlu malzemelerin kullanılması yeni nesil bataryaların geliştirilmesine de katkı sunmaktadır. Bu tez çalışmasında modifeye edilmiş hummors yöntemiyle üretilmiş grafen oksit ve elektrokimyasal lityumlama yöntemiyle eksfoliye edilmiş MoS₂ iki boyutlu malzemeleri kullanılarak MoS₂/Grafen nanokompozit serbest durabilen elektrotlar üretilmiştir. Üretilen nanokompozit elektrotlar lityum iyon piller için 0.01-3.0V aralığında test edilerek anot malzeme performansı ve lityum hava pillerinde ise 2.0-4.5V aralığında oksijen akışı altında test edilerek nefes alabilen katot malzemesi olarak kullanılmıştır. Üretilen nanokompozitlerin morfolojileri, Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Grafen ve MoS₂ katalizörlerinin element dağılımı, enerji dağılım spektrometresi (EDS) ile incelenmiştir. Faz yapıları Raman spektroskopisi ve X-ışını kırınım paternleri (XRD) kullanılarak incelenmiştir. Elektrokimyasal performansları, çevrimsel voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), galvanostatik şarj-deşarj ve elektrokimyasal döngü testleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Temel olarak optimize edilmiş MoS₂/Grafen nanokompozit anot 100 çevrim sonunda 700 mAh/gdeşarj kapasitesi ve ilk çevrimden sonra %99 kapasite korunumu sergilemiştir ve lityum hava pilleri için üretilen MoS₂/Grafen nanokompozit katot malzemesinde 12, 500 mAhg⁻¹'e ulaşan tamdeşarj kapasitesi ve 1000 mAhg⁻¹ limitli kapasitede 50 çevrim kararlı kapasite davranışı sergilemiştir.

DEVELOPMENT OF TWO-DIMENSIONAL MoS₂-BASED NANOCOMPOSITE FREE-STANDING ELECTRODES FOR ENERGY STORAGE APPLICATIONS

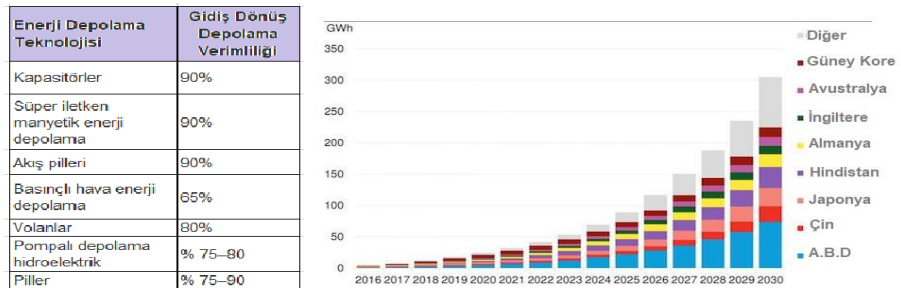
SUMMARY

Keyword: Energy storage, 2D material, Graphene/MoS₂, Free standing, Lithium air battery, lithium ion battery.

Electrochemical energy storage are systems that can keep electrical energy as a reserve in an environment and convert this stored energy into electrical energy when needed. Increasing the specific capacity and energy density values of the batteries among the energy storage devices is tried to be increased in parallel with the increasing energy demand. The use of two-dimensional materials with highly superior properties also contributes to the development of new generation batteries. In this thesis, MoS₂/Graphene nanocomposite free-standing electrodes were produced using graphene oxide produced by the modified hummers method and MoS₂ two-dimensional materials exfoliated by electrochemical lithiation method. The produced nanocomposite electrodes were tested as an anode in the range of 0.01-3.0V for lithium-ion batteries and it is tested as an air breathing cathode material in the range of 2.0-4.5V under oxygen gas flow for lithium air batteries. The morphology of the nanocomposites was characterized by using Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) and Transmission Electron Microscope (TEM). The elemental distribution of graphene and MoS₂ catalysts was studied by energy dispersion spectrometry (EDS). Phase structures were studied using Raman spectroscopy and X-ray diffraction patterns (XRD). Their electrochemical performances were performed using cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), galvanostatic charge-discharge and electrochemical cyclic tests. The optimized MoS₂ / Graphene nanocomposite anode exhibited 700 mAhg⁻¹ discharge capacity at the end of 100 cycles and 99% capacity retention after the first cycle, and the full discharge capacity reaching 12, 500 mAhg⁻¹ in the MoS₂/Graphene nanocomposite cathode material produced for lithium air batteries and It was demonstrated stable capacity behaviour of 50 cycles in 1000 mAhg⁻¹ limited capacity.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Taşınabilir elektronik cihazların dünyada kullanımının artmasıyla günümüzde oluşan enerji depolama ihtiyacı başlıca enerjinin bir depolama ortamında rezerve olarak tutulmasıyla akabinde bu enerjinin tekrar elektrik enerjisine geri dönüşümüne dayanır. Enerji depolamada önemli faktörlerden biri daha yüksek enerji ve güç yoğunluğudur. Buna bağlı olarak enerji depolamada daha fazla çeşitli malzemelere yönelim olmuştur buda geliştirilen malzemenin laboratuvarından çıkmasından sanayi ölçeğine kadar geliştirilmesinde bir süreci içinde barındırır [1]. Enerji depolama malzemeleri, yüksek verimlilik, çok yönlü enerji depolaması ve tüketimi ekonomik açıdan günümüz dünyasında sürekli olarak geliştirilmeye devam etmektedir. Süper kapasitörler, lityum piller araştırmacılar tarafında sürekli olarak modifiye edilmeye devam edilmektedir günümüzde elektrikli araçlara olan ilgi ve yatırımlar taşınabilir bataryalara artan yatırımlar ve ortaya çıkarılan yeni elektronik cihazlar enerji depolamanın geleceğin en önemli faktörü olduğunu göstermektedir. Çevreye duyarlı, geridönüşümü kolay, esnek, yüksek enerjili olması oldukça önemli faktörlerden biridir. Geçmişten beri kullanılan fosil yakıtların elde edilmesi nispeten daha ekonomik ve büyük miktarda enerji elde edilse de fosil yakıtların yanması havayı kirletir ve sonuç olarak küresel ısınmaya sebep olur bu yüzden günümüzde lityum pillere olan ihtiyaç gittikçe artmaktadır aşağıda (Şekil 1.1.) günümüzde kullanılan bazı lityum pillerinin verimliliğini görüyoruz [2].



Şekil 1.1. Gelecekte enerji depolama pazarına artan talebin 12 katına çıkmasının grafiksel gösterimi [3].

Elektrik enerjisinin şarj edilebilir bir pilde depolanması, elektrokimyasal bir hücrede tersine çevrilebilir kimyasal reaksiyonların sınırlamalarına bağlıdır. Yeniden şarj edilebilen bir pilin tasarımındaki sınırlayıcı kısıtlamalar aynı zamanda pilin uygulanmasına da bağlıdır. Sürdürülebilir bir modern toplum için özellikle ilgi çekici olan, içten yanmalı motorla çalışan arabalarla rekabet edebilecek elektrikli araçlara güç sağlamak ve fosil yakıtlarda depolanan enerjiyle rekabet edebilecek yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik enerjisinin sabit depolanmasıdır. Gece boyunca şarj edilen elektrikli araçlar dağıtılmış bir enerji deposu sunar bunun yanısıra giyilebilir enerji teknolojisini ve esnek bataryaları da doğurmuştur.



Şekil 1.2. Bükülebilir lityum iyon pil [4].

Enerji depolama deyince akla gelen elektrokimyasal enerji depolama yöntemleri başta lityum piller olmak üzere dünyada çokça araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Enerji depolama eski zamanlara kadar uzanan oldukça basit ve doğaldır. İnsanoğlu başlangıçta güneş enerjisinin biyokütle enerji depolama taşıyıcıları olan odun ve odun kömürü kullanarak ateş yaktı. Ateş, sıcaklık, parlaklık, pişmiş yiyecekler ve daha sonra bronz eşyalar ve demir eşyalar getirir ve bu nedenle kömür enerjisi, eski uygarlık için en önemli itici güçlerden biri olarak hareket etti [5]. Yaklaşık 900 yıl önce, milyonlarca ve hatta milyarlarca yıl önce yetiştirilen gömülü bitkilerden gelişen ve güneş enerjisini odun veya odun kömüründen çok daha yüksek yoğunlukta depolayan kömür keşfedildi ve yakıt olarak kullanıldı. Daha sonra, 18.yüzyılda buhar motorlarına güç sağlamak için kömür kullanıldı 20.yüzyılda, ilk sanayi devriminin ve daha sonra elektrik üretiminin sembolü oldu. Biyodegradasyona organik maddelerin kalıntısı elde edilir Petrol, güneş enerjisi için başka bir yüksek yoğunluklu enerji depolama ortamıdır ve çıkarılmış ve 20.yüzyıl başından beri ağırlıklı olarak kullanılmaktadır . Petrol açıkça

bir yakıttan daha fazlasıdır ve sadece içten yanmalı motorlar aracılığıyla araçlara güç sağlamak için değil, aynı zamanda sentetik lifler, reçineler, plastikler ve bugün hayatımızdaki hemen hemen her şeyi yapmak için de kullanılmaktadır. Kömür, petrol ve doğal gaz birincil enerji kaynaklarıdır ve güneş enerjisini milyarlarca yıldır doğal olarak toplayan ve depolayan enerji taşıyıcılarıdır. Elektrik motorları ve jeneratörler 1870'lerde icat edildiğinde, elektrik enerjisi en önemli ikincil enerji kaynağı ve tüketilen enerjinin birincil şekli haline geldi [6]. Elektrik, yakıt yakan güç, güneş enerjisi, hidroelektrik, rüzgar enerjisi, nükleer güç, gelgit gücü ve biyo-güç sistemlerinden üretilebilir ve aydınlatma, ısınma ve soğutmadan, yemek pişirmeden eğlenceye kadar hayatımızın hemen her alanında vazgeçilmezdir. Ulaşım ve iletişim modern endüstrilerin hızla gelişmesi ve küresel nüfusun sürekli artmasıyla elektrik enerjisi tüketim oranı önemli ölçüde artmış ve tüketim şekli çeşitlenmiştir. Enerjiyi depolaması daha da karmaşık ve önemli hale gelmiştir çok yönlü ve verimli olmasını sağlamak için arzu edilen ve yüksek performanslı enerji depolama tekniklerine çevre dostu enerji kullanımına ihtiyaç vardır. Tipik bir enerji depolama işleminde, bir enerji türü, gerektiğinde kullanılmak üzere depolanabilen ve dönüştürülebilen başka bir enerji biçimine dönüştürülür. Bu nedenle, farklı enerji kaynaklarının uygun şekilde kullanılması için çeşitli enerji depolama sistemleri geliştirilmektedir. Elektrokimyasal enerji depolama elektron ve iyon şarjı / deşarjı ile gerçekleştirilir [7]. Piller ve süper kapasitörler, her ikisi de elektrokimyasal işlemlerde elektriği depolayan iki tür tipik elektrokimyasal enerji depolama cihazıdır. Bir elektrokimyasal enerji depolama cihazı genellikle bir anot, bir katot, bir separatör ve bir elektrolitten oluşur. Deşarj sırasında, elektrotlarda elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelir ve harici bir devreden akan elektronlar üretilir; Şarj sırasında, elektrotlar boyunca elektrotların hareketlerini ve reaksiyonları yönlendiren harici bir voltaj uygulanır. Şarj edilebilir piller, elektrotlarının bileşenine göre kurşun-asit, çinko-hava, nikel-kadmiyum, nikel-hidrojen, sodyum-sülfür, sodyum-nikel-klorür ve Li-ion piller olarak sınıflandırılabilir. Süper kapasitörlerin ilkeleri, elektrikli bir çift katman ve sözde kapasitif şarj depolama modlarını içerir. Birincisi, fiziksel bir dielektrik kapasitörüne benzer şekilde, bir katı elektrot ile bir elektrolit arasındaki arayüzde yüklerin ayrılmasına dayanır ve ikincisi, elektrokimyasal indirgeme reaksiyonlarını içeren hızlı bir Faradaik işlemdir. Süper kapasitörler için elektrot malzemeleri esas olarak karbon,

geçiş metal oksitleri ve iletken polimerler içerir [8]. Çeşitli alternatif enerji depolama teknolojileri arasında elektrokimyasal enerji depolama, yüksek verimlilik, çok yönlülük ve esneklik avantajlarını gösterir. Lityum piller yüksek voltaj, düşük kendi kendine deşarj, uzun döngü ömrü, düşük toksisite ve yüksek güvenilirlik avantajları ile en önemli ve yaygın olarak kullanılan şarj edilebilir pillerdir. Süper kapasitörler, elektrikli araçlar ve hibrit elektrikli araçlar uygulamalarında oldukça arzu edilen yüksek güç depolama kapasiteleri nedeniyle artan ilgi görmektedir. Lityum piller ve süper kapasitörlerin performansı, kullanılan elektrot malzemeleriyle yakından ilişkilidir. Malzeme tasarım stratejilerinin, sentez tekniklerinin ve karakterizasyon metodolojilerinin geliştirilmesiyle, elektrot malzemeleri ve dolayısıyla pillerin ve süperkapasitörlerin performansı hızla ilerlemektedir. Farklı tekniklerden, farklı aktif malzeme seçimlerinden kaynaklanan üstün bir elektrokimyasal enerji depolama sistemi yapmak mümkündür [9].

BÖLÜM 2. 2 BOYUTLU MALZEMELER

2.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemlerinde 2 Boyutlu malzemeler

İki boyutlu malzemeler (2B) son on yıl içersinde üstün özellikleri, geniş çeşitlilikte uygulama alanları nedeniyle araştırmacılar tarafından ilgi çekmiştir. Gerilimi, doğrudan kafes yapılarını etkilediği ve dolayısıyla elektronik yapıları değiştirdiği için 2B malzemelerin özelliklerini modüle etmek basit ama güçlü bir anlatımdır [10].

Nano yaprakların veya pul pul dökülmüş tabakaların geçmişi 1950'lere kadar uzanır. Seramik tipi kil minerallerinin suda iyice dağıldığı ve kendiliğinden pul pul dökülme veya delaminasyonun (Tabakalara bölünme ve katmanlara ayrılma durumu) bir sonucu olarak koloidal bir süspansiyon oluşturduğu bilir. Literatürde, 2B nano mekanik ve kimyasal pul pul dökülme yöntemleri ile üretilmektedir ana tabakaları arasındaki etkileşimi de bundan başka bir tek ya da az-katmanlı yapıların tabakalar halinde olması. Dolayısıyla, bu sentezin anahtar kısmı, şişme derecesinde ve ara katman etkileşiminin gücünde yatmaktadır. Eksiksiz bir pul pul dökülme işlemi, ara katman aralıklarında iyonik konuk türlerin uygun şekilde kontrol edilmesi ve pul pul dökücü çözücülerle gerçekleştirilebilir [10, 11].

Öte yandan, nanoteknolojilerdeki gelişmeler, 2 boyutlu nanoyapıları elde etmek için aşağıdan yukarıya yöntemlerin geliştirilmesinde bazı ilerlemeler sağlamıştır. Bir itici güç olarak içsel bir anizotropik büyüme olmadan, iyi tanımlanmış morfoloji ve bileşime sahip 2B nanoyapıları gerçekleştirmek daha zor görünüyor. Bugüne kadar, pul pul dökülme sürecine ek olarak, giderek artan ilgi, aşağıdan yukarıya süreçlerle 2B geçiş metal oksitleri / hidroksitleri sentezlemeye odaklanmıştır. Sürfaktan destekli kendi kendine montaj, yönlendirilmiş bağlantı ve katmanlı bir ara üründen

topokimyasal dönüşüm yoluyla 2B morfolojinin anizotropik büyümesini teşvik etmek için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir [12].

Lityum piller ve süperkapasitörler voltajla çalışan elektrokimyasal reaksiyonları gerçekleştirmek için katyonların / anyonların bir ayırıcı boyunca elektrotlara doğru hareket ettiği benzer enerji depolama çalışma prensiplerini gösterir. Metal oksitler ve hidroksitler gibi çoğu yarı iletken için, geniş bant aralıkları, bu elektrot malzemelerindeki katı hal iyon difüzyonunu sınırlandırarak, onlara içsel olarak düşük elektronik iletkenlikler kazandırır. Sonuç olarak, redoks tersine çevrilebilirliği etkilenebilir ve özellikle yüksek oranlı ölçümlerde kullanım için yetersiz kalır. Çeşitli malzeme mühendisliği yaklaşımları arasında, morfolojik ayarlama, metal oksitlerin / hidroksitlerin yukarıda bahsedilen olumsuz tarafını telafi etmek için alternatif yollardan biri olabilir. Katmanların nano ölçekli boyutlara yaklaşmak için art arda inceltilmesiyle, içsel özellikleri değiştirilebilir [10]. Ek olarak, lityum pillerde ve Süperkapasitörlerin performansı, aşağıdaki denklem 1 kullanılarak elektrot ara yüzlerindeki iyon yayılımına bağlı olarak açıklanır:

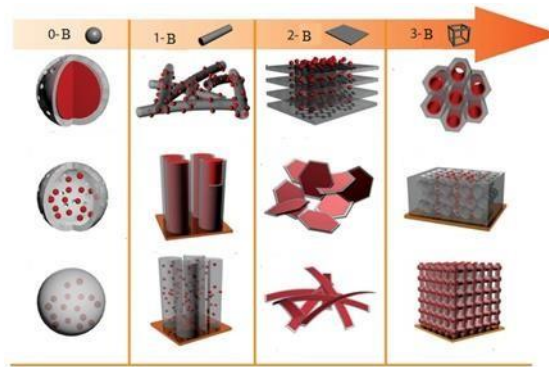
$$r = \frac{\lambda^2}{D_i} \quad (2.1)$$

Bu denklemde τ , λ , ve D_i , sırasıyla difüzyon zamanını, iyon / elektron difüzyon uzunluğunu ve iyon difüzyon katsayısını temsil eder. τ değerini en aza indirmenin iki yolu vardır: iyon/elektron difüzyon uzunluğunu kısaltmak veya elektrot malzemelerindeki difüzyonu maksimize etmek. İlk durumda, dökme malzemelerin farklı derinliklerine ulaşmak için iyon difüzyon yolu, dökme malzemeleri ultra ince 2B morfolojiye dilimledikten sonra önemli ölçüde azaltılır ve bu da aktif sahada çok daha hızlı bir elektrokimyasal etkileşimi teşvik eder. Elektrot malzemelerindeki iyonların hareketi, içsel D_i ile ilişkili olduğu için neredeyse hiç kontrol edilemez. Malzemelerin nano yapılandırma stratejilerinin ötesinde, kristal oryantasyon mühendisliği, iyon difüzyonu için nispeten düşük enerjili bir bariyer fasetini oyarak elektrot malzemelerinde kolay iyon hareketini teşvik etmek için kullanılabilir. Bu doğrultuda, düşük enerjili bariyer yüzeylerinin geniş alan maruziyetine sahip 2B malzemeler, kasıtlı olarak iyon difüzyon süresini azaltmak için tasarlanmıştır, çünkü

belirli iyonların hareketi belirli bir yüzeyde daha uygundur. Bir elektrokimyasal reaksiyona yanıt olarak aktif malzemelerin maruz kaldığı mekanik gerilim, yanıl yönde dağıtılmasıyla kolayca hafifletilebilir. Toplu formla karşılaştırıldığında, 2B morfoloji mükemmel mekanik esneklik sağlar ve döngü sırasında daha uzun süre dayanır. Enerji depolama uygulamalarında (lityum piller ve süperkapasitörler) 2B geçiş metal oksitler / hidroksitler (Ni, Co, Mn, Ti, Sn, Fe ve V) ile ilgili son gelişmeleri özetlemektedir [10], [13].

Son 20 yılda geliştirilen performansı Grafenin ve benzeri 2B malzemeler, elektrotlar için ümit verici uygulamaları nedeniyle lityum iyon, sodyum iyon ve lityum sülfür piller ve süper kapasitörler için ideal elektrot malzemeleri olarak kabul edilir [14].

Nano Yapısal Malzemelerin ilk sınıflandırma fikri - NSM'ler 1995 yılında Gleiter tarafından verildi ve ayrıca 2000 yılında Skorokhod tarafından açıklandı. Bununla birlikte, Gleiter ve Skorokhod şeması, 0B, 1B, 2B ve fullerener, nanotüpler ve nanoflowers gibi 3B yapılar dikkate alınmadığı için tam olarak dikkate alınmadı. Bu nedenle Pokropivny ve Skorokhod, NSM'ler için 0B, 1B, 2B ve 3B NSM'lerin dahil edildiği değiştirilmiş bir sınıflandırma şeması oluşturdu [15].



Şekil 2.1. Nanoyapılı malzemelerin boyutları; sıfır boyutlu (0B), bir boyutlu (1B), iki boyutlu (2B) ve üç boyutlu (3B) dur [15].

Sıfır-boyutlu nanomalzemeler arasında nanoküme (nanocluster) malzemeleri ve nanodispersiyonlar, yani nanopartiküllerin birbirlerinden izole edildiği malzemeler bulunur. Bir boyutlu malzemeler nanoçubuk ve fiberli malzemelerdir (uzunluğu 100 nm'den onlu mikronlara kadar). İki boyutlu malzemeler nanometre kalınlıkta

filmlerdir. Üç-boyutlu malzemeler 0B, 1B ve 2B yapısal elemlentlerin birbirleriyle yakın temasta olduğu ve arayüzler oluşturan tozlar, fiberler, multitabakalar ve polikristalin malzemelerdir.

2.1.1. 2B malzemelerin üretim yöntemleri

Ultra ince 2B malzemeleri imal etmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Genellikle aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yöntemler olarak sınıflandırılabilirler [16].

- Aşağıdan yukarıya yöntemler;

Aşağıdan yukarıya yöntemler, çeşitli öncüler kullanılarak kimyasal reaksiyonlarla 2B malzemelerin doğrudan sentezine dayanır. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yaygın olarak uygulanan bir yöntemdir. Katı alt tabakalar üzerinde kontrol edilebilir boyut ve kalınlığa sahip yüksek kristalli 2B malzemeler üretmek için [17]. Bununla birlikte, bu tür bir yöntem, yüksek vakum, yüksek sıcaklık ve spesifik substratları içeren karmaşık ve pahalı prosedürlerle sınırlıdır. Islak kimyasal sentez, esas olarak hidrotermal ve solvotermal reaksiyonları içeren başka bir yaygın aşağıdan yukarıya yöntemdir. Örneğin MoS_2 , molibden kaynak reaktifleri (örn., Na_2MoO_4 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) ve kükürt kaynağı reaktifleri (örn., Tiyoüre, L sistein) kullanılarak hidrotermal olarak sentezlenebilir. CVD yöntemiyle karşılaştırıldığında, yaş kimyasal sentez nispeten düşük maliyetle büyük ölçekli üretim için kullanılabilirken, ürünlerin kalitesi nispeten düşüktür [18].

- Yukarıdan aşağıya yöntemler;

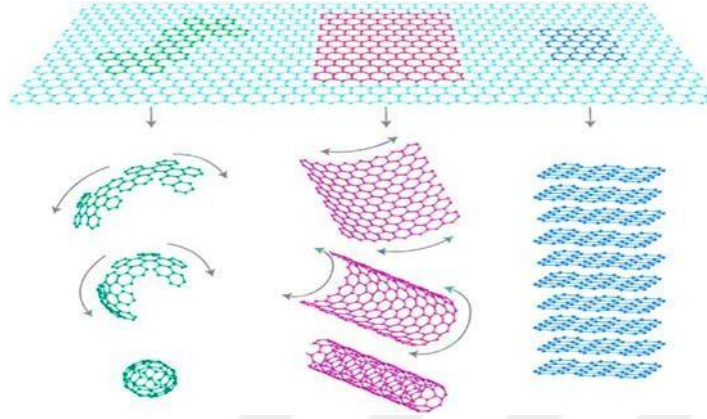
Yukarıdan aşağıya yöntemlerle hazırlanan 2B materyaller, mekanik pul pul dökülme sıvı pul pul dökülme ve interkalasyon destekli pul pul dökülme dahil olmak üzere toplu kristallerinin pul pul dökülmesinden elde edilir. Mekanik bölünme, Scotch-bant ile gerçekleştirilebilir [18], [19]. Bu sayede birkaç katmanlı veya hatta tek bir katmana sahip 2B nanomateriyal yığın kristal yüzeyinden elde edilebilir. Bu tür bir yöntem, çok düşük verimle zaman alıcıdır, ancak elde edilen 2B nanomateriyaller, yapı-özellik

temel çalışmalar için uygun olan bozulmamış yapılarında ve özelliklerinde kalabilir. Sıvı pul pul dökülme ve interkalasyon destekli pul pul dökülme, büyük iş hacmiyle 2 boyutlu nano yaprak üretebilir. Sıvı pul pul dökülme genellikle çözücüler içinde gerçekleştirilir ultrasonikasyon yardımı ile etkili pul pul dökülme için ön koşul, çözücüler ve üretilen nano tabakalar arasındaki yüzey enerjisinin iyi eşleşmesidir [19].

2.2. Grafen Yapısı

Bir 2 boyutlu bal peteği kafesi içine paketlenmiş bir karbonun tek tabakası olan grafen, uzun bir süre sadece diğer boyutlardaki karbonlu malzemeler için (yani grafit, fullerenler ve karbon nanotüpler) bir yapı taşı olarak kabul edildi . Başlangıçta 'akademik materyal' olarak etiketlenen grafenin, Novoselov ve meslektaşlarının tek atom kalınlığında bir karbon tabakası izole ettiği 2004 yılına kadar özgür bir durumda olmadığı düşünülüyordu . O zamandan beri, grafene olan ilgi sürekli arttı ve "grafen altına hücum" olarak adlandırılabilen duruma yol açtı [20]. Grafen sp^2 tek bir tabaka, altıgen karbon atomuna grafen denir. Yüksek bir yapısal taşıyıcı hareketliliğine ($200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), mükemmel termal iletkenliğe ($\sim 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), yüksek optik geçirgenliğe ($\sim 97.7\%$), yüksek teorik özgül yüzey alanı ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), ve üstün mekanik mukavemet. Böylece grafenin geniş bir uygulama yelpazesi mevcuttur [9]. Teorik olarak grafen, $744 \text{ mAh g}^{-1} \text{ Li} + \text{depolama kapasitesi}$ ve 550 F g^{-1} elektrik çift katmanlı kapasitansı sunar.sırasıyla Li-iyon anot ve elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör elektrodu için aktif malzeme olarak kullanılır [21]. Grafen sp^2 iki eşdeğer alt kafeslerin oluşan tek katmanlı karbon nanosheet olan σ bağlarla bağlı karbon atomu kafesteki her karbon atomunun, yerleştirilmiş bir elektron ağına katkıda bulunan bir π yörüngesi vardır. Bu olağanüstü kimyasal yapı (Dirac fermiyon sistemi olarak bilinir) grafenin doğrusal enerji dağılımı, yüksek elektron deliği simetrisi ve iç serbestlik derecesi nedeniyle benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemesine yol açar. Grafenin elektronik bant yapısı, yarı iletken ve metalik özelliklere yol açar, dolayısıyla hem kaybolan bir Fermi yüzeyine sahip bir metal hem de kaybolan bir bant aralığı olan bir yarı iletken olarak kabul edilir. Grafenin oda sıcaklığında taşıyıcı hareketliliği $15\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ kadar yüksektir ve yük taşıyıcılar, $10\,13 \text{ cm}^{-2}$ kadar yüksek konsantrasyonlara sahip elektronlar ve delikler arasında sürekli olarak

ayarlanabilir . Buna ek olarak, aşan safsızlık saçılması hareketliliği en aza indirerek $200\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ süspansiyon grafen elde edilebilir.



Şekil 2.2. Grafen, diğer tüm boyutlardaki karbon malzemeler için 2B yapı malzemesidir. 0B buckyball'lara sarılabılır, 1B nanotüplere sarılabılır veya 3B grafite istiflenebilir [22].

Grafenin elektronik özellikleri, istifleme sırasına göre belirlenen katman sayısı ve bitişik katmanlardaki atomların göreceli konumu ile değişir. İki tabakalı grafen, Fermi seviyesine dokunan parabolik bantları gösterir [9], [23]. Bununla birlikte, bir elektrik alanının mevcudiyetinde iki tabakalı grafenin boşluğu açılabilir. Genel olarak birkaç katmanlı grafen için katman sayısı tek ise doğrusal bir bant olacaktır, katmanların sayısı arttıkça, bant yapısı daha karmaşık hale gelir ve bu da birkaç yük taşıyıcısının ortaya çıkmasına ve iletim ve değerlik bantlarının üst üste binmesine yol açar [23], [24]. Kusursuz veya oldukça kristalli grafenin yüzeyi kimyasal olarak inert görünmektedir. Saf grafenin yüzeyi genellikle fiziksel adsorpsiyon ($\pi - \pi$ etkileşimleri) yoluyla diğer moleküllerle etkileşime girer. Grafen yüzeyinin daha reaktif olmasını sağlamak için genellikle yüzey kusurları veya yüzey fonksiyonel grupları eklenir. Örneğin, B ve N gibi atomlarla kimyasal katkı ve karboksil, karbonil ve amin grupları gibi fonksiyonel grupların dahil edilmesi, grafenin yüzey özelliklerini ve elektronik özelliklerini ayarlayabilir. GO hidrofiliktir, dolayısıyla heterojen kataliz, sensör teknolojisi ve enerji depolama gibi uygulamalar için sulu bir sistemde kolaylıkla daha fazla işlenebilir [9], [25].

Grafen çeliğe göre 6 kat daha küçük özkütleyle sahiptir ve çelikten 6 kat daha sert ve 13 kat daha esnektir. Grafenin sahip olduğu mükemmel özellikler sayesinde geleceğin

teknolojisinde çok önemli bir yere sahip olacaktır. Giyilebilir bataryalara süper esnek batarya teknolojisine katlanabilir ekranlardan süper hızlı şarj süresine sahip süperkapasitörlere kadar birçok teknolojiye grafenin kullanılması öngörülmektedir.



Şekil 2.3. Grafen oksit oluşturmak için grafen tabakasının oksidasyonu [26].

2.2.1. Grafen üretim yöntemleri

Kimyasal pul pul dökülme üzerinde yoğunlaşan grafeni izole etmek için önceki girişimler bu amaçla, kütle grafit ilk olarak araya eklendi, böylece grafen düzlemleri araya giren atom veya molekül katmanlarıyla ayrıldı. Bu genellikle yeni 3B malzemelerle sonuçlandı. Bununla birlikte, bazı durumlarda, atomik düzlemler arasına büyük moleküller eklenebilir ve böylece ortaya çıkan bileşikler 3B matris içine gömülü izole edilmiş grafen katmanları olarak kabul edilebilir. Dahası, yeniden paketlenmiş ve kaydırılmış grafen tabakalarından oluşan bir çamur elde etmek için kimyasal bir reaksiyonda ara moleküller sık sık ortadan kaldırılabilir. Kontrol edilemeyen karakteri nedeniyle, grafitik çamur şimdiye kadar sadece sınırlı ilgi gördü [27], [28], [29].

Grafende ilk başarılı hazırlanması grafen kalkmasına Scotch-bant yöntemiyle oldu ile oldukça yönlendirilmiş pirolitik grafit gelen tabaka tekniği ile bir tabaka, bir organik çözücü ile desteklenmiş bir silikon alt-tabaka üzerinde biriktirilmesi takip eder. Bu yöntem, yaklaşık 10 µm boyutlarında yüksek kaliteli grafen elde edilmesini sağlar. Bununla birlikte skoç tipi yöntemin verimi ve etkinliği düşüktür [30].

2.2.1.1. Grafenin eksfoliasyonu

İki tür mekanik kuvvet vardır yanal kuvvet (kesme kuvveti) ve normal kuvvet eksfoliasyon tekniğinin ürettiği kuvvet, büyük grafit parçacıklarını veya grafen

katmanlarını daha küçük parçalara bölebilir. Bu parçalanma etkisinin çift yüzlü taktikleri vardır. Bir yandan grafenin yanal boyutunu azaltabilir. Bu geniş alan grafeni elde etmek için arzu edilen bir durum değildir. Öte yandan parçalanmayı (pul şeklinde dökülme) kolaylaştırır çünkü daha küçük grafit pullarındaki katmanlar arasında daha küçük kolektif Van der Waals etkileşim kuvvetleri nedeniyle daha küçük grafit pullarının pul şeklinde dökülmesi daha büyük olanlara göre daha kolaydır [31]. Bu şekilde elde edilen ürün, genellikle su içinde zayıf dağılma veya geri döndürülemez aglomerasyondan muzdariptir. Ek olarak, indirgeyici maddeler toksiktir ve kararsızdır, bu da işlemeyi zorlaştırır [32], [33].



Şekil 2.4. Grafenin eksfoliasyonu şeması.

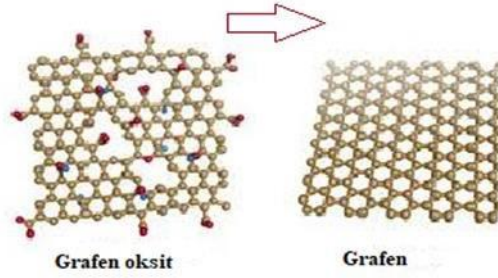
2.2.1.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Grafende hazırlanması için bir başka yaklaşım ise yüksek sıcaklıklarda, bir metal katalizörün yüzeyinde hidrokarbon bileşiklerinin piroliz kullanan kimyasal buhar biriktirme (CVD), Karbonun metaldeki çözünürlüğüne bağlı olarak iki tür büyüme mekanizması vardır. Biri şematik olarak gösterilen karbon ayrıştırma ve / veya çökeltme mekanizmasıdır [34]. Ni gibi yüksek karbon çözünürlüğüne sahip katalizörler için, hidrokarbon bileşiği, metalde çözünen karbon türlerini oluşturmak için yüksek sıcaklıklarda çatlar [32], [35]. Bu yüzden genellikle Cu metalinin kullanıldığı geçiş metalleri üzerine buhar fazında olan karbon atomlarının biriktirilmesi ve ardından ayırıcı bir ajan ile yüzeyden alınması yöntemidir.

2.2.1.3. Grafen oksit indirgemesi

GO'nun en çekici özelliği, bağlı halde olan bir yapının geri kazanılmasıyla oksijen içeren grupların uzaklaştırılmasıyla (kısmen) grafen benzeri tabakalara indirgenebilmesidir. GO'nun hidrazin (hidrazin monohidrat, dimetilhidrazin ve susuz

hidrazin), hidritler (sodyum borohidrit ve sodyum hidrit), hidrokinon gibi indirgeyici kimyasallara maruz kalmasını içerir, indirgenmiş GO (rGO) levhaları genellikle kimyasal olarak türetilmiş bir tür grafen olarak kabul edilir [36]. İşlevselleştirilmiş grafen, kimyasal olarak değiştirilmiş grafen, kimyasal olarak dönüştürülmüş grafen veya indirgenmiş grafen gibi bazı başka isimler de rGO'ya verilmiştir [37].



Şekil 2.5. Grafen Oksit ve Grafen'in yapısal görünümeleri [38].

2.2.1.4. Epitaksiyel büyüme

Bu yöntemde, tek katmanlı ve/veya çok katmanlı grafen, Si atomlarının SiC altlıklarından yüksek sıcaklıkta süblimleştirilmesiyle büyütülebilir. Termal desorpsiyonla geniş tek tip, elektronik dereceli grafen alanları oluşturmak için sentez yöntemlerinin iyileştirilmesine adanmış birçok çabaya rağmen süreç hala çok zorlu.

Yarı iletken yüzeyler üzerindeki grafenin epitaksiyel büyümesi 1975 gibi erken bir tarihte bilinmesine rağmen , son birkaç yılda bu alana yeniden ilgi duyulmasının sebebi kesinlikle şudur: bağımsız grafendeki fraksiyonel kuantum Hall etkisinin keşfi, 2B gözlemi epitaksiyel örneklerde de elektron gazı davranışı ve epitaksiyel grafeni kitlesel üretim ve modelleme için mevcut silikonteknolojiyi dahil etme çabasıdır yöntem kısaca 3 farklı yöntemle uygulanabilir (a) termik ayrışma ve karbür (özellikle SiC) ; (b) hidrokarbon gazının diğer karbür substratlar (TiC, TaC, WC, vb.) ve metalik substratlar (Ni, Pt) üzerinde kırılması ; (c) karbon atomlarının yığıntan ayrılması [39].

2.2.1.5. Karbon nanotüplerin eksenel açılmasıyla grafen eldesi

Oksijen atomlarının adsorbe edilmesi ve ardından küçük çaplı tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT) üzerinde sıkıştırılmamış C-O-C epoksi zinciri oluşturması için optimum bir enerji yönü uygulanması sonucunda oluşturulan sıkıştırılmamış epoksi zincirlerini daha fazla oksitleyerek, rastgele kiralitelere sahip küçük çaplı tek duvarlı nanotüp haline gelmesi sonucunda dar, benzersiz zikzak kenarları olan Grafen'e açılabilmesidir [40].

2.2.1.6. Arc-deşarj yöntemi

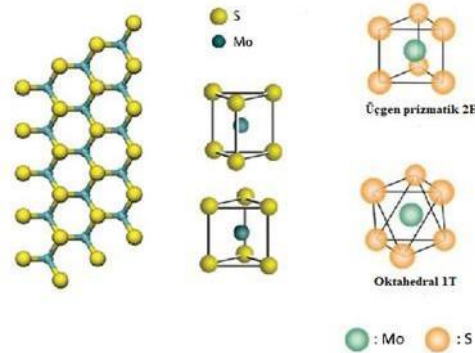
Son yirmi yılda, arkdeşarj yöntemi, fulleren ve nanotüp gibi karbon bazlı nanomateriyalleri hazırlamak için yaygın olarak kullanılır. Karbonlu ailenin diğer bir üyesi olan grafen levhalar da arkdeşarj yöntemi ile sentezlenebilir [41].

N katkılı çok katmanlı grafen levhalar, saf grafit çubuklar arasında doğru akım arkdeşarjı yöntemi ile büyük ölçekte sentezlenir. NH_3 kullanımı için o tampon gaz, çok katmanlı grafin yaprak eklenmeden N azot kaynağı takviye edilir . Bu şekilde elde edilen ürün, transmisyon elektron mikroskobu, raman spek-troskopisi, termogravimetrik analiz, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve element analizi ile karakterize edilir ve Grafenin katmanlarının oluştuğu gözlemlenir. Grafen levhalar çoğunlukla 2–6 katmandır ve boyutları yaklaşık 100–200 nm 'dir. Çok katmanlı grafen levhalar, basit bir ısıtma işlemiyle saflaştırılır . Çok katmanlı grafen levhalar üzerindeki N atomunun içeriği, atmosferdeki NH_3 oranını değiştirerek basitçe ayarlanabilir [41], [42], [43].

2.3. Molibden Disülfür Yapısı (MoS_2)

Molibden disülfür (MoS_2) kristal yapısının öncü çalışması Dickinson ve Pauling (1923) tarafından çalışılmıştır .Ancak birkaç katman ve olası tek katman gözlemi Frindt ve Yoffe (1963) tarafından 1963'te rapor edilmiştir. MoS_2 iki farklı olası kenar ucunda iki S atomu arasında bağlanmış geçiş metal atomu Mo ile bir petek tabakasında

yapılandırılmış Mo – S düzlem içi bağları ve tabakalar arasında zayıf Van der Waals bağı olan tipik ve inorganik katmanlı bir bileşiktir (Mahyavanshi 2017) [44]. Zayıf ara katman etkileşimi, yabancı iyonların veya moleküllerin ara katma yoluyla katmanlar arasına sokulmasına izin verir. Böylece MoS₂ yüksek enerji yoğunluklu pillerde gelecek vaat eden bir elektrot materyali oluşturmak için bir ara katman barındırıcısı olarak geliştirilebilir. Lityum piller için MoS₂ dahil olmak üzere geçiş metali disülfidlerin elektrokimyasal performansı araştırılmış ve sonuçlar malzemelerin parçacık boyutu ve morfolojisinin elektrokimyasal özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir [45], [46]. MoS₂ filmlerintek katmanında, Mo (+4) ve S (-2), S – Mo – S dizisindeki kovalent bağlarla bir sandviç yapıya düzenlenirken, sandviç katmanlar nispeten zayıf Van der Waals kuvvetleri genel olarak, her katmanın kalınlığı -0, 65 nm'dir. Tek Tabakalı MoS₂ Üçgen prizmatik çok tipli yarı iletken (2H olarak adlandırılır), oktahedral kristal simetri konfigürasyonunda (1T olarak adlandırılır) metalik bulunur . Grafene çok benzer şekilde MoS₂, Young modülü 0.33 ± 0.07 TPa ile mekanik olarak esnektir [47].



Şekil 2.6. Molibden disülfür yapısı.

2.3.1. Molibden disülfür üretim yöntemleri

Grafenin grafitten başarılı bir şekilde mekanik olarak ayrılması araştırmacılara MoS₂ ‘yi tek katmanlarını aynı şekilde elde etme konusunda ilham verdi. 2005 yılında 2B MoS₂ tek tabakalı hali ilk olarak basit bir ovalama prosedürü ile elde edilmiştir. Elde edilen MoS₂ tek tabakaları yüksek kristal kalitesine sahiptir ve oda sıcaklığında stabildir. Bu yolu kullanarak araştırmacılar çeşitli 2B atomik kristalleri başarılı bir

şekilde ayırdılar . Skoç-bant mikromekanik parçalama tekniği gibi SL-MoS₂ üretimi için uygulandı (2012, 200 cm² / Vs'den fazla bir taşıyıcı hareketliliği ve oda sıcaklığında 108'lik bir akım açma / kapama oranı) . Aynı yıl anodik bağ adı verilen modifiye bir bant kesme yöntemi önerildi. İlk olarak MoS₂ tozu ile cam alt tabaka arasında yüksek voltaj (200-1500 V) ve sıcaklıkla bir bağlama kuvveti uygulandı. Tek katmanlı veya birkaç katmanlı MoS₂ katmanları daha sonra bağlanmamış materyallerin soyulmasıyla elde edildi [48].

2.3.1.1. Eksfoliasyon

İlk olarak 1973 yılında Somoano ve arkadaşları araya sokulduktan sonra geniş bir tabaka yer değiştirmeleri gözlemledi, sonuçta ortaya çıkan ürünün düzensiz bileşiklerin bir karışımı olduğunu ortaya koydu. Bununla birlikte, 1983 yılında Py ve ark adaşları doğal trigonal prizmatikten (2H) bir oktahedral (1T) faza birinci dereceden bir faz geçişiyle alkali metal pul pul dökülmüş yapının kristalize olduğunu bildirmiştir. MoS₂ için, lityum interkalasyonu, MoS₂ tozunun lityum içerisine batırılmasıyla gerçekleşir. Karışım etkisiz bir atmosferde uzun süre karıştırılmasıyla daha sonra bileşik, filtre kağıdında yıkanır ve daha sonra bir şişede toplanır. MoS₂ tozunu filtre kağıdından çıkarmak için sonikasyona tabi tutulur. Filtre kağıdı daha sonra şişeden çıkarılır sonikasyon uygulanır çözelti daha sonra bir diyaliz torbasına aktarılır ve 3 gün boyunca akan suya karşı diyaliz edilir. Çözelti daha sonra, agregatları uzaklaştırmak için tekrar santrifüjlenir [47]. Eksfoliasyon yönteminin başka bir sınıfı, iyon interkalasyonu ve solvent bazlı pul pul dökülmeyi içeren kimyasal yaklaşımdır [49]. 2011 yılında Hua Zhang'ın grubu, bir dizi yarı iletken nano tabakayı pul pul dökmek için hızlı ve oldukça kontrol edilebilir bir yöntem bildirdi. Elektrokimyasal lityasyon deşarj işlemi yoluyla, toplu MoS₂ lityum interkalasyonu gerçekleştirilebilir [50]. Daha sonra ultrasonikasyonun ardından, yüksek verim (% 92) tek katmanlı MoS₂ elde edildi. Metalik 1T-MoS₂, yukarıdaki yolla üretilen büyük bir orana sahipti. Solvent bazlı pul pul dökülme, Coleman yöntemi olarak da bilinir organik çözücüler içinde süspanse edilmiş yığın MoS₂ pullarının pul pul dökülmesinden çoğunlukla yarı iletken 2H – MoS₂ elde edebilen ilk olarak 2011 yılında rapor edilmiştir [51].

2.3.1.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Mo bazlı bileşiğin sülfürizasyonu; 2012'de ilk kez, Lain-Jong Li'nin grubu, ortam ortamında silikon dioksit (SiO_2) substrat üzerinde geniş alanlı, tek katmanlı MoS_2 filmleri sentezlemek için bir CVD yöntemi bildirdi . Molibden trioksit (MoO_3) ve kükürt (S) tozları katı reaktanlar olarak işlev görür ve SiO_2 substratı çekirdeklenme noktalarını artırmak için grafen benzeri moleküller tarafından ön işleme tabi tutulmalıdır . AFM kesitsel profil karakterizasyonu, MoS_2 tabakasının kalınlığının yaklaşık 0.72 nm olduğunu, mekanik olarak pul pul dökülmüş tek tabakaninkine çok yakın olduğunu gösterir. Bu filme dayanan FET, tipik n tipi davranışı gösterir ve mevcut açma / kapama oranı 10'a kadar ulaşabilir [52]. Daha sonra, 2013 yılında, Yifei Yu grup homojen MOS_2 hazırlamak için Torr çevresinde bir basınç altında bir kendini sınırlayan bir CVD yöntemi, önerilen MoO_3 değiştirerek santimetre filmler molibden klorüre (MoCl_5 öncüler olarak) . Bu yüksek kaliteli filmin göre FET aletleri Li'nin grubu tarafından rapor edilene benzer bir performans gösterir, bir alan etkili hareketlilik $0.03 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ kadar ulaşabilir [53].

BÖLÜM 3. ELEKTROKİMYASAL ENERJİ DEPOLAMADA İKİ BOYUTLU MALZEMELER

3.1. Enerji Depolama

2 boyutlu malzemeleri tanımlamanın bir yolu, onları bir boyutta sabitken serbest şarj edilebilen hareketli malzemeler olarak sınıflandırmaktır [1]. Bu malzemeler, güçlü iç katman kovalent bağlanması ve nispeten daha zayıf ara katman Van der Waals etkileşimi nedeniyle katmanlı yapıya sahip olan yığın kristallerden pul pul dökülür [54]. Van der Waals bağları kırılarak tek tek katmanlar çıkarılabilir, bu da çıkarılan katmana veya kalan yapıya çok az zarar verir [55]. 2 boyutlu malzemelerin bazıları elektronik, fotonik, kompozitler ve enerji depolamadaki uygulamalar için uygun olan çok çeşitli fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahiptir. Yapısal konfigürasyonlarına ve kimyasal bileşimlerine bağlı olarak, 2B malzemeler metalik, yarı metalik veya yarı iletken olarak sınıflandırılabilir. 3B dökme malzemelerle karşılaştırıldığında, olağanüstü özellikleri, boyutsallığın azalması ve elektrik alanı taramasının azalmasından kaynaklanır ve bu da yine gelişmiş kuantum etkilerine yol açar. Elektronik bant yapısı bir materyalin elektronik özelliklerini etkilediğinden, 2B materyallerde ilk Brillouin bölgesinin (K ve K 'olarak işaretlenmiş) köşelerine yakın yarı göreceli partikülleri tanıtarak elektronik bant yapısını basitleştirmek yararlıdır [55], [56]. Yarı relativistik parçacıklar, göreceli parçacıklar gibi davranan yanıltıcı sistemlerdir. Kuasipartiküller mikroskobik olarak karmaşık sistemleri basitleştirmek için kullanılır ve örneğin elektron delikleri iyi bilinen yarı parçacıklardır. İlk Brillouin bölgesi, karşılıklı (veya momentum) uzayda tek bir kafes noktasına karşılık gelen bir birim hücredir. Karşılıklı kafes, Bravais kafes gibi doğrudan bir kafesten bir Fourier dönüşümü olarak oluşturulur.

3.2. 2 Boyutlu Malzemelerin Kristal Yapısı

Tek tabakalı grafen ve hBN, tüm atomların altıgen bir kafese kovalent olarak bağlı olduğu tek gerçek 2B kristallerdir . Fosforen gibi diğer tek elemanlı 2B malzemeler, atomların birden fazla düzlem boyunca dağıldığı oluklu (veya bükülmüş) tek katmanlı yapılar oluşturur.

Tek tabakalı TMDC'ler üç atom kalınlığındadır ve metal atomunun trigonal prizmatik veya oktahedral koordinasyonuna sahip bir X-M-X sandviçinden oluşur [57]. D M orbitalleri ve p X orbitalleri MX₂ içindeki kovalent bağlanmasını kolaylaştırmak görüntülendiğinde atomunun bir altıgen şeklinde düzenlenmiştir, tek tabakalı cksen yönü ve bireysel katmanlar zayıf vdW kuvvetleri tarafından tutulur. Daha da önemlisi, bazal yüzeydeki M ve X'in tüm erişilebilir orbitalleri, katman içi bağlanmada yer alır ve sadece ara katman veya harici bağlanma için yüksek enerjili antibonding orbitallerini bırakır ve bu da sarkan bağların tamamen yokluğuna yol açar [58]. Ara katman mesafeleri ve iç katman bağ uzunlukları, Tablo 3.1.'de gösterildiği gibi, genellikle M ve X boyutuyla artar .

Tablo 3.1. Ara katman mesafeleri ve iç katman bağ uzunlukları [57], [59], [60], [61], [62].

2D malzeme	Ara katman mesafesi ^a (Å)	vdW boşluğu ^b (Å)	MX ₂ sandviç kalınlığı (Å)	M - X bağ uzunluğu (Å)	M M mesafe ^c (Å)
2H-MoS ₂	6.15	2.98	3.17	2.42	3.16
2H-MoSe ₂	6.47	3.24	3.23	2.49	3.29
2H-MoTe ₂	7.28	3.68	3.60	2.72	3.52
2H-WSe ₂	7.00	3.76	3.24	2.49	3.29
1T'-WTe ₂	7.02	3.80-3.90	3.50-4.00	2.71-2.82	2.86

a İki komşu katmandaki M atomik düzlemlerine uzaklık.

b İki komşu katmandaki X atomik düzlemleri arasındaki en yakın mesafe.

c İki M atomu arasındaki en yakın mesafe (ayrıca iki X atomu arasında).

Konik şekiller burada enerji dikey boyutta ve momentumda yatay boyutta temsil edilir, bu nedenle enerji momentumla doğru orantılıdır ve kuasipartiküller kütlesiz

elektronlar gibi hareket eder [56]. İki grafen tabakası üst üste istiflendiğinde, bir bal peteği örgüsü oluştururlar. Tablo 3.1.'de görüldüğü gibi artık enerji dağılımı parabolik hale gelir, kuasipartiküller bir kütle kazanır ve inversiyon simetrisi bant aralığının açılmasını engeller. İnversiyon simetrisinin kırılmasıyla dispersiyon yükseltilebilir, bu da konik alandaki bant boşluğunu açar Şekil 3.2.'de gösterdiği gibi, Tek tabakalı geçiş metali dikalkojenit (TMDC)'lerin kristal yapısı, ters çevirme simetrisine sahip olmadıklarına ve dolayısıyla çoğunun sıfır olmayan bant boşluklarına sahip olmasına neden olur [56].

Şarj edilebilir enerji depolarının mevcut kullanımı, küresel bir pazara ulaşmak ve böylelikle çevre dostu seçenek talebini karşılamak için fark edilmesi gereken özellikler olan hafif ve esnek malzemeler gerektirmektedir. Pillerin ve süperkapasitörlerin çalışma yöntemlerine dayanarak, yüksek enerji yoğunluğuna (Wh kg^{-1}), yüksek güç yoğunluğuna (kW kg^{-1}) ve geniş yüzey / kütle oranına (m^2g^{-1}) sahip malzemeler arıyoruz. Büyük yüzey-kütle oranı, malzemenin sırasıyla piller veya süperkapasitörler durumunda iyonları veya elektrik yükünü depolamasına ve serbest bırakmasına izin verir. İstenilen diğer özellikler, bir pilin kapasitesi olan elektrik depolamanın kalitesini tanımlar (Ah g^{-1}) ve elektrot malzemesinin döngüsel ömrü. Bir pilin kapasitesi, ölçülen bir zaman biriminde verebileceği elektrik yükü miktarını tanımlar [63]. Kapasite, malzemenin miktarına bağlı olduğundan, bu açıdan daha hafif elektrot malzemeleri aramak da haklıdır. Şarj edilebilir piller için pil ömrü döngüsel olarak ölçülür. Burada döngü miktarı, pil hücrelerinin istenen şekilde çalışmamasından önce mümkün olan şarj-deşarj döngülerinin sayısıdır. Mevcut şarj edilebilir enerji depolarının çoğu, anot için kullanılan malzemenin grafit olduğu lityum iyon bazlı pillerdir. Lityum iyon piller, ilgili yüksek enerji yoğunlukları, hafıza etkisi olmaması ve uzun ömürleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır.

Karşılaştırma yapmak gerekirse, grafitli en yaygın lityum iyon piller 372 mAh g^{-1} kapasiteye, 500 döngüden fazla kullanım ömrüne, 387 Wh kg^{-1} teorik enerji yoğunluğuna ve 120 ila -150 Wh kg^{-1} ölçülen enerji yoğunluğuna sahiptir. Grafitin ötesinde, lityum iyon pillerdeki diğer olası anot malzemeleri için birkaç örnek silikon, fosfor ve sülfürdür [64]. Ancak, bu yüksek kapasiteli anotlarla ilgili zayıf elektriksel

bağlantı, döngü sırasında büyük hacim değişikliklerinin neden olduğu elektriksellik ve elektrotların olası kırılması. Her elektrot malzemesi için toplam depolanan enerji, üç farklı fenomene ayrılabilir; difüzyon kontrollü ekleme / çıkarma süreç; yüzey kapasitif etkiler; ve çift katman etkisinin neden olduğu Faradaik olmayan katkı. Geleneksel lityum depolama malzemeleri durumunda, son ikisi göz ardı edilebilir. Bununla birlikte, son derece geniş yüzey alanları nedeniyle 2 boyutlu malzemelerden yapılan elektrotlarda bu iki kapasitif bileşen dikkate alınmalıdır.

Şarj edilebilir piller için uygun elektrot malzemesi, Grafen ve Grafen bazlı, 2 boyutlu malzemelerdir. Grafen ve ayrıca MoS₂ gibi 2 boyutlu malzemeler piller için daha iyi elektriksel özelliklere sahiptir. Grafen, mükemmel elektriksel özellikleriyle ünlüdür, ancak aynı zamanda sıfır enerji bandı boşluğuna ve dopingden ve 2 boyutlu-2 boyutlu kompozitlerin oluşturulmasından etkilenebilecek taşıyıcı hareketliliğinde oldukça korkunç bir bozulmaya sahiptir [63]. Örneğin, N katkılı grafenin, 794-1054 mA h g⁻¹ lik tersine çevrilebilir kapasiteler sağladığı gösterilen saf grafenden daha yüksek oran kapasitesi ve lityum depolama kapasitesi sergilediği bulunmuştur. Öte yandan, 2B MoS₂ ve onun hibritleri, küçük güvenlik endişeleri olan operasyonel cihazların tasarımında kullanılabilecekleri için batarya topluluğu için ilginç olanaklardır. MoS₂, ~1.8eV bant boşluğuna ve ~200 cm²V⁻¹s⁻¹ hareketliliğe sahiptir. Bu bağlamda bunu grafenle karşılaştırmak, MoS₂'nin avantajlarını gösterir, çünkü bir kuyu oluşturmak için doping veya aşırı dar şeritler yapmaya gerek yoktur. MoS₂'nin lityum iyonları için 173 mA hg⁻¹ özgül kapasiteye sahip sözde kapasitif enerji depolama malzemesi olarak hareket edebileceği de gösterilmiştir [47].

3.3. Lityum İyon Pillerde 2 Boyutlu Malzemeler

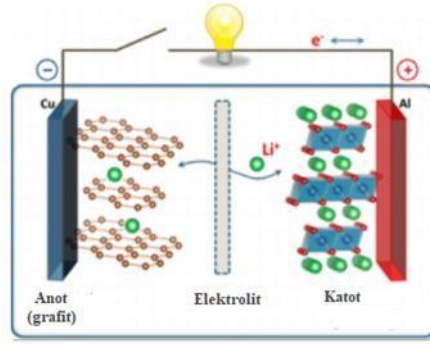
Enerji israfını en aza indirmek için mevcut cihazların ve altyapıların verimliliğini artırmak [65]. Alternatif ve sürdürülebilir temiz kaynakları aramak, gerçekleştirmek ve enerji ortamımızı sistematik olarak optimize etmek zorunludur. CO₂ emisyonlarını daha da azaltmak için fosil olmayan yakıtlar bu hedefi gerçekleştirmek için iki ana başlıkta toplanır enerji depolama ve enerji dönüşümü, bu süreçte malzeme bilimcileri için zorluklar devam etmektedir. Öncelikle, enerji depolama cihazları, enerji

uygulamalarının verimliliğini sistematik olarak iyileştirmek için kritik öneme sahiptir [66]. Piller, kapasitörler, volanlar, basınçlı hava, yakıt hücreleri ve pompalanan hidrojen dahil olmak üzere bu cihazlar yaygın olarak enerji uygulamalarında ve bu enerji depolama cihazlarının içinde biriktirme ve çıkarma sırasında büyük miktarda enerji atığı meydana getirmektedir. Bu nedenle, enerji depolama cihazlarının yüksek performansı, kesintili yenilenebilir kaynakların mevcut elektrik şebekelerine dönüştürülmesi ve depolanması [66]. Storage sürekli tek şebeke elektriğinin sabit ve istikrarlı bireysel ve ticari kullanım için ayrı formlara dönüştürülmesi için vazgeçilmezdir. Farklı enerji depolama cihazları arasında piller, yüksek enerji yoğunluğu olması nedeniyle en umut verici olanıdır. Pillerin enerji yoğunluğu, taşınabilir boyut, güvenlik, uyumluluk ve yüksek verimliliği sayesinde yalnızca elektronik cihazların patlaması değil aynı zamanda elektrikli araçlarda son uygulamalarda kullanılmaya başlamıştır. Böylelikle daha yüksek kapasite, daha düşük maliyet, daha kompakt ve daha verimli pillerin gelişimi ihtiyacı doğmuştur ve pil uygulamasını tüketiciden nakliye sektörüne kadar geniş bir ağ oluşmuştur. Bununla birlikte pillerde halihazırda kullanılan elektrot malzemelerinin teorik sınırlarına yakın çalışılmaktadır bu nedenle, gelecek vaat eden pil elektrotları olarak yeni nesil malzeme sistemleri bulmak gerekmektedir. İkincisi, fosil yakıtlara yenilenebilir alternatifler bulmak gerekiyor. Su bölünmesi, rüzgar, güneş ve biyokütleden gelen yenilenebilir enerji, şebekeye temiz ve sürdürülebilir bir şekilde iyi miktarda enerji sağlayabilir [67]. Bunlar arasında, yüksek enerji yoğunluğu ve yanma sonrası tek yan ürünü H_2O olan sıfır emisyonlu bir yakıt olan hidrojen, hidrojen yakıt hücresi araçlar ve taşınabilir elektronikler gibi uygulamalarda kullanım için umut vaat etmektedir. Bu nedenle, düşük maliyetli, yüksek verimli hidrojen üretimi çok önemlidir. Şu anki zorluğun üstesinden gelmek için, hidrojenin yalnızca yüzde çok azının yenilenebilir kaynaklardan su elektrolizi yoluyla üretilmesi, geri kalanı ise fosil yakıtlardan türetilmesi yolu düşük maliyetli ve yüksek performanslı bir katalizör hidrojen evrim reaksiyonu gerektirmektedir. Şu anda kullanılan alaşım veya platin (Pt) gibi asil metal katalizörleri pahalı ve azdır. Geçtiğimiz yıllarda, metal alaşımları, kalkojenitler, nitrürler, fosfitler, borürler gibi çeşitli malzeme sistemlerinde Pt grubu metal katalizörlerinin düşük maliyetli, bol miktarda bulunan ve toksik olmayan alternatiflerini aramak için önemli çabalar sarf edilmiştir [68], [69]. Yakın zamanda

gerçekleştirilen iki boyutlu (2B) malzemeler, benzersiz morfolojileri ve ayarlanabilir elektrik, kimyasal, optik ve mekanik özelliklerinden dolayı yukarıda bahsedilen enerji depolama ve enerji dönüştürme sorunlarına umut vaat eden bir çözüm haline gelmiştir [70].

Geliştirilmiş 2B malzeme, grafen, aşırı geniş yüzey-kütle oranı, oda sıcaklığında yüksek elektron hareketliliği ($2, 5 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), mükemmel mekanik davranış (Young modülü $>1\text{TPa}$) ve çok yüksek termal iletkenlik ($> 3000 \text{ W mK}^{-1}$) [70], [71]. Grafen sadece bize enerji uygulamalarındaki malzeme zorluklarını çözmenin yeni bir yolunu sunmaz ayrıca 2B malzeme ailesindeki halefleri bize enerji uygulamalarında zengin, esnek ve benzeri görülmemiş bir olasılık sunar. Genişletilmiş 2B malzeme ailesi, katmanlı 2B oksitler, MXenler (geçiş metali karbürler ve nitrürler), 2B geçiş metali dikalkojenürler (TMD'ler) ve grafen benzeri malzemeler (heksagonal bor nitrür h-BN, grafen allotroplar, fosfen, germanen) içerir. Bu 2B malzemeleri istifleyerek, geleneksel 3B benzerlerinden veya 2B tek katmanlarından çok farklı heteroyapılar oluşturarak çok daha geniş bir malzeme portföyü sunmak mümkün olmaktadır [69], [72]. Örneğin, bant aralığı mühendisliği, katmanların sayısını değiştirerek dolayısıyla atomik ince transistörler ve elektronik cihazlar etkinleştirilerek gerçekleştirmektedir [70], [73]. Benzer şekilde, 2B TMD'lerin çeşitli biçimlerde umut verici bir alternatif katalizör olduğu belirtilmiştir. Benzersiz kristal, kimyasal ve elektronik özelliklerinden dolayı HER uygulamaları için uygundur [68], [74]. Bu yeni keşfedilen 2B malzemeler, mevcut işlevsel malzeme kapsamını genişletir ve yapı, sentez yöntemleri, aktarım, ölçekleme ve en önemlisi arzu edilen enerji uygulamaları için mekanik, optik, manyetik, elektronik ve kimyasal özelliklerde uyarlama için oldukça önem teşkil etmektedir [75], [76], [77].

Her pil hücresi, elektrolitlerin yardımıyla iki elektrot arasında kimyasal enerji biçiminde elektrik enerjisi depolar ve harici devrelere güç sağlama yeteneği sağlar. Spesifik olarak, tipik bir şarj edilebilir elektrokimyasal hücre bir elektrolit iki elektrottan, anot ve katottan oluşur. Şekil 3.1.'de gösterildiği gibi.. İlk pil, Volta'nın alternatif çinko ve bakır diskleri ayrılmış olan hücresiydi (1800) [78].



Şekil 3.1. İlk Lityum iyon pilin şematik gösterimi (LiCoO_2 / Li elektrolit / grafit) [78].

Lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunlukları ve geniş voltajları nedeniyle, Sony tarafından 1991'de ilk kez ticarileştirilmesinden bu yana (Şekil 3.3.'de gösterildiği gibi) en çok ilgiyi çekmiştir [78]. Lityum iyon pillerin ortaya çıkışı, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, dijital kameralar ve tabletler gibi kişisel elektronik cihazların kablosuz devrimini mümkün kılmıştır. Son yirmi yılda kişisel elektronik cihazlarda LİP'lerin dikkate değer bir şekilde kullanıldığına tanık olunurken, günümüzde [79]. Lityum iyon pil uygulaması, teknolojinin hızlı ilerlemesi, kısmen yanmalı araçların neden olduğu çevresel sorunları nedeniyle ulaşım sektörüne genişletildi [80]. Bu arada, bataryaların sabit uygulamaları, sürdürülebilir enerjiyi mevcut şebekeye entegre etmede yeni bir trend oluşturdu .Mevcut LİP'ler için zorluklar devam etmektedir, öncelikle mevcut pillerin performansı iyileştirilmelidir, Mevcut LİP'ler, malzeme teorik sınırlarına yakın çalıştığından, mevcut malzemeleri düşük maliyetli, gelişmiş kapasite, güç yoğunluğu, çevrilebilirlik, yüksek oranlı performanslarla ayarlamak için yeni bir malzeme ailesi veya yeni bir yol bulmak gerekmektedir. Bu nedenle, Şekil 3.3.'de gösterildiği gibi, batarya geliştirmede mevcut olan daha iyi elektrotlara ihtiyaç vardır. Yani yeni pil uygulamalarında ihtiyaç duyulan Li kaynaklarının miktarının önemli olduğu anlamına gelir. Bu yeni trend, elektrikli araçların artan popüleritesi ve büyük ölçekli uygulamalar için ham Li kaynaklarının azlığı ile birlikte durumu daha da kötüleştirdi. Sonuç olarak, Li'ye uygun alternatif ve karşılık gelen uygun elektrot malzemelerinin araştırılması büyük önem taşır.

3.3.1. Boyutlu malzemelerde hidrojen oluşum reaksiyonları

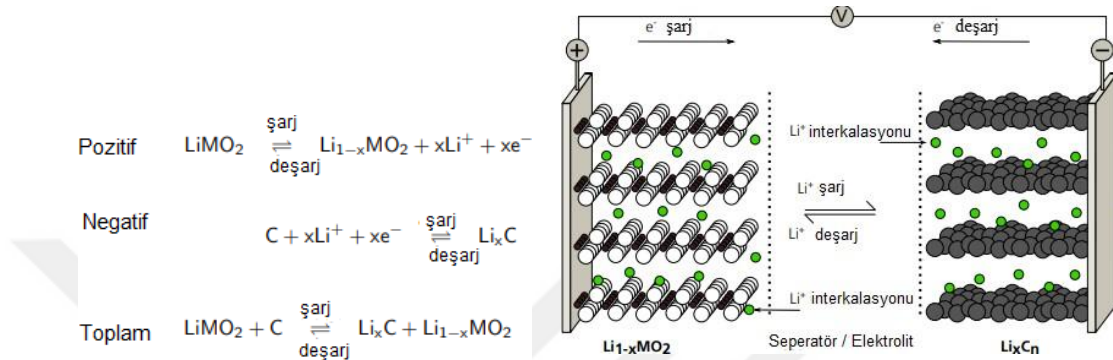
Hidrojen, küresel nüfus ve fosil yakıt tüketimi artmaya devam ederken yenilenebilir enerji kaynağının önemli bir biçimidir [81], [82]. Yanması, yalnızca su üretir ve bu sırada çok yüksek enerji yoğunluğu ve istenmeyen yan ürünler olmadan kullanılabilir. Böylece fosil yakıtlara olan bağımlılığımızı azaltabilir ve istikrarlı bir küresel çevre sağlamak için karbondioksit emisyonlarını azaltılır. Hidrojen üretmek için suyun elektrolizini kullanmak yeni bir fikir değil. Henry Bergmann'nın makalesinde anlattığı gibi 1895'te Danimarkalı bir bilim adamı Poul la Cour, suyu hidrojene elektrolize etmek için rüzgar enerjisini kullandı ve bunları bir kimyasal enerji formu olarak depoladı [69]. Bununla birlikte, yakın zamana kadar büyük ölçekli hidrojen üretimi katalizörlerin geliştirilmesiyle mümkün oldu. Bugün, hidrojen öncelikle CO₂'nin yan ürün olarak üretildiği doğal gazdaki metanın yeniden biçimlendirilmesiyle üretilir. Yeşil kimya ilkeleri altında hidrojenin elde edilmesi son derece arzu edilmektedir. Bu nedenle en çok istenen, en yüksek atom ekonomisine sahip, daha az tehlikeli olan su bölünmesidir. Kimyasal dahil ve yüksek verimlilik. Hidrojen oluşum reaksiyonunu (HER) maksimize etmek için, elektrokatalizörler tipik olarak reaksiyon yollarını değiştirerek ve aşırı potansiyelleri reaktanlardan nihai ürünlere düşürerek reaksiyonu kolaylaştırmak için uygulanır ve sonunda iç kinetik hızı artırır [82]. Platin (Pt) gibi asil metaller veya alaşımları günümüzde yaygın olarak katalizör olarak kullanılmaktadır [83], [84], [85]. Sıfır aşırı potansiyele yakın en yüksek değişim akımı yoğunluğunu sağlarlar ve bu nedenle aktif bölge başına saniyede kaç molekül üretildiğini açıklayan en yüksek devir frekansı (TOF) ile sonuçlanır. Rutenyum (Ru) ve Palladyum (Pd) gibi diğer yeni metal katalizörler nispeten iyi Hidrojen oluşum reaksiyonu performansına sahiptir ancak nadiren uygulanmıştır. Yüksek maliyetleri ve kıtlıkları nedeniyle endüstride bu bağlamda, Pt.11-14 ile karşılaştırılabilir bir HER performansı elde edebilen düşük maliyetli ve bol miktarda bulunan bir katalizör bulmak çok önemlidir metal alaşımları, kalkojenitler, nitrürler, fosfitler, borürler ve karbürler dahil olmak üzere çeşitli malzeme sistemlerindeki katalizörlerdir [68], [69]. Bu katalizörler arasında, 2B TMD sistemi, H atomlarının reaktif bölgelere 3B difüzyonunu asla gerektirmeyen benzersiz açık morfolojisi ve tercih edilen kimyasal ve elektronik olması nedeniyle umut verici bir alternatif Hidrojen oluşum reaksiyonu

katalizörü olarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir [75]. Dahası, 2B doğası nedeniyle bant yapılarındaki değişiklikler, anlamlı ölçüde artmış hidrojen oluşum reaksiyonu HER'nun kaynağı olarak tanımlanmıştır. 2H fazı MoS_2 'nin kenarlarının aktif katalitik bölgeler olduğu gösterilmiştir. Bununla birlikte, MoS_2 'nin büyük bir kısmı tek katman, aktif olmayan bazal düzlem bölgelerinden oluşur ve bir ana görevi hidrojen oluşum reaksiyonu katalitik aktivitelerini etkinleştirmektir [75], [84].

3.4. Lityum İyon Pil Çalışma Mekanizması

Lityum iyon pil (LİP) Japonya'da Asahi Kasei Company tarafından geliştirildi ve daha sonra 1991 yılında Sony tarafından ticarileştirildi. Lityum iyon pilin yüksek enerji yoğunluğu, iyi performans ve hafıza etkisi olmaması, Lityumun en hafif metal element olması, ona yüksek gravimetrik yoğunluk vermesi ve lityumun en elektropozitif olması gibi faydaları pilin piyasada hızlı bir kabul görmesini sağladı. Standart hidrojen elektroduna karşı -3.04 V olan metal, yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir elektrokimyasal depolama sistemini kolaylaştırır [86]. LiCoO_2 ve grafitten oluşan ilk nesil lityum iyon piller, güç kaynağı uygulamaları için büyük bir geçiş yaptı ve kablosuz telefonlar gibi taşınabilir elektronik cihazlar ve dizüstü bilgisayarların gözdesi oldu [87]. Son zamanlarda temiz enerji kaynaklarına olan ihtiyaç arttı ve bununla birlikte yeni enerji depolama sistemleri ortaya çıktı. CO_2 emisyonlarını önemli ölçüde azaltmak için, sıfır emisyonlu araçlar otomotiv endüstrisindeki içten yanmalı motorların yerini almaya başladı. Lityum iyon piller, elektriğin gerçekleştirilmesinde hibrit elektrikli araçlar ve plug-in elektrikli araçlarda önemli bir rol oynar. Yenilenebilir enerji kaynakları dünya çapında artarken, bağımsız elektrik santrali gibi yüksek verimli enerji depolama sistemleri gelecekte daha büyük bir rol oynayacaktır [88]. Lityum iyon piller, en geleneksel biçimiyle iki lityum yerleştirme malzemesinden oluşur, bir grafit anot ve bir lityum metal oksit katodu, genellikle LiCoO_2 lityum tuzu içeren bir elektrolitin kullanılmasıyla, lityum iyonları pozitif ve negatif elektrot arasında gidip gelir. Bulk malzeme tahrip edilmeden katı bir matrise/katı bir matrise çıkarılırken, aynı anda, elektronlar bir elektrottan çıkarılır ve diğerine yerleştirilir, böylece elektrik enerjisi depolanır ve iletilir. Bu lityum iyon mekiği, sisteme sallanan koltuklu hücre adını vermiştir [89].

Şekil 3.2.'de, anot olarak grafit ve katot olarak bir lityum metal oksitten oluşan tipik bir lityum-iyon pilin şemasını göstermektedir. Lityum iyonlarının negatif elektroda ara katkısıyla yüklenmesi üzerine, pozitif malzeme oksitlenirken, negatif malzeme indirgenir. Deşarjda bunun tersi olur . Elektrotreaksiyonlar ve genel reaksiyon aşağıda görülebilir [90].



Şekil 3.2. Bir lityum iyon pilde şarj /deşarj işleminin şeması [90].

Bir pilin mevcut enerjisi, bir hücrenin performansını veya hız kapasitesini etkileyen birkaç başka faktör olmasına rağmen, çoğunlukla her iki elektrottaki temel elektrokimyasal reaksiyonlara bağlı olacaktır. Elektrot tasarımı, elektrolit iletkenliği ve ayırıcı özellikleri, şarj aktarımı reaksiyonunu, difüzyon oranlarını ve enerji kaybının büyüklüğünü etkileyebilecek faktörler arasındadır [90]. Şekil 3.5.'te görülebileceği gibi, genel kutuplaşma için üç farklı kinetik önemli bir rol oynar. İlk olarak, aktivasyon polarizasyonu, elektrot / elektrolit arayüzünde şarj-transfer reaksiyonlarının gerçekleşmesi durumunda kinetik ile ilgilidir. Omik polarizasyon, bireysel hücre bileşenlerinin direncine ve hücre bileşenleri arasındaki temas sorunlarından kaynaklanan dirence bağlanabilir. Son olarak, konsantrasyon polarizasyonu, hücre işlemleri sırasında kütle taşıma sınırlamalarından kaynaklanmaktadır. Hücre kapasitesini belirlemek için yaygın bir elektrokimyasal teknik olan deşarjdaki akım-voltaj özelliklerini de göstermektedir [91].

Son olarak, lityum iyon pillerdeki kinetiklerin elektrokimyasal performanslarını değerlendirmek için kritik olduğu da not edilebilir. Bu kinetiğe göre elektrik enerjisinin oluşumu, sırasıyla anot ve katot elektrotlarında meydana gelen oksidasyon

ve indirgeme reaksiyonları ile kimyasal enerjinin dönüşümü ile gerçekleşir. Bu tür reaksiyonlar genellikle voltaj, lityum iyonlarının konsantrasyonu, sıcaklık ve akım gibi birçok farklı koşul altında meydana gelir [91], [88].

3.4.1. Lityum iyon pil bileşenleri

- Anot

Lityum iyon pillerdeki alaşım anotlar, enerji depolama güç kaynakları için ümit verici anot malzemeleri olarak kabul edildiğinden, yüksek enerji kapasitesi ve güvenli çalışma sağlayabilir. Kristalin veya amorf formdaki metaller arası bileşikler veya saf metaller gibi çeşitli alaşım anot formları vardır. Ayrıca alaşım anotları, grafit anottan 2-10 kat daha büyük özel teorik kapasitelere sahiptir. Elektrokimyasal özellikler, Tablo 3.2.'de alaşım anotları ve lityum metal anot arasında karşılaştırılmıştır [92].

Tablo 3.2. Lityum iyon pillerdeki farklı anot malzemelerinin çeşitli elektrokimyasal özellikleri: hacim değişimi, teorik kapasite, başlangıç potansiyeli ve şarj [92].

Malzeme	Yoğunluk							
	Li	C	Si	Sn	Sb	Al	Mg	Bi
Yoğunluk gcm ⁻³	0.53	2.25	2.33	7.29	6.7	2.7	1.3	9.78
Lityum faz	Li	LiC ₆	Li ₄ Si	Li ₄ Sn	Li ₃ Sb	LiAl	Li ₃ Mg	Li ₃ Bi
Teorik kapasite mAhg ⁻¹	3862	372	4200	994	660	993	3350	385
Teorik şarj yoğunluğu mAh cm ⁻³	2047	837	9786	7846	4422	2681	4955	3765
Hacim değişimi %	100	12	320	260	200	96	100	215
Lityum (V) karşı potansiyel	0	0.05	0.4	0.6	0.9	0.3	0.1	0.8

Gelişmiş anot malzemeleri için en temel iki gerekliliğin uzun çevrim ömrü ve düşük geri dönüşü olmayan kapasite olduğu gösterilebilir. Ne yazık ki, son araştırmalar, birkaç tür alaşım anotunun, ilk C-oranı kapasitesi arasındaki farkı temsil eden yüksek başlangıçta geri döndürülemez kapasitelere sahip olduğunu doğrulamıştır ve derin döngü sırasında kapasitenin hızlı azalması, bu da geri dönüşü olmayan kapasite kaybına yol açar. Ayrıca, alaşım anotları, (% 300) 'den fazla büyük hacim değişimleri nedeniyle lityum yerleştirme-çıkarma işlemleri sırasında zayıf döngü stabilitesi

sergiler. Alaşım anotlar, ilk döngüde ve C-oranı sırasında yüksek geri dönüşü olmayan kapasite kaybına sahiptir [93]. Bu, katı elektrolit filmlerinin oluşumundan kaynaklanır fazlar arası (SEI), alایشım anot partiküllerinin toplanması, ana alایشımda meydana gelen yakalama, aktif materyal eksikliği ve ayrıca alایشım anotlarının yüzey oksit tabakaları ile reaksiyonu [94]. Bununla birlikte, lityum iyon pilin tam potansiyeline erişmek için, güç kaynakları alanındaki çoğu araştırma, pil hücrelerinde gelişmiş bir katotla başa çıkarak için yüksek kapasiteli anot malzemeleri geliştirmeye başlamıştır [95].

- Grafit

Özellikle grafit, çoğu metal okside kıyasla daha yüksek negatif redoks potansiyeli, bulunabilirliği, uzun döngü sırasında yapısının iyi stabilitesi, düşük elektrot potansiyeli gibi birçok nedenden dolayı şarj edilebilir lityum iyon pil'lerde lityum metale alternatif bir anot olarak kullanılır. Li metaline kıyasla ve voltaj profilinde daha yüksektir. Bununla birlikte, karbon bazlı anot malzemeleri, karbonlu malzemenin kristallığı, yapısı ve morfolojisi gibi birçok kritere bağlıdır, bu nedenle lityum iyonlarının grafitte eklenmesi aşağıdaki denklemde gösterilebilir:

Grafit ayrıca, 0.3554 nm'lik düzlemler arası aralık d002'ye sahip birçok yığılmış karbon atomu katmanından oluşan iyi düzenlenmiş bir yapıya sahiptir. Grafit yapısını oluşturan grafen katmanlarındaki her bir karbon atomu, trigonal bağ içinde bir düzenleme oluşturan diğer üç karbon atomu ile bağlantılıdır. Bu oluşacak iki boyutta sonsuzluğa uzanabilen sp^2 karbon atomlarının altıgen tabaka yapısıdır. Ayrıca, lityum ile elektrokimyasal reaksiyon altında lityum iyon pil'lerde anot olarak grafit kullanıldığında ve karbondaki interkalasyon nedeniyle büyük miktarda Li alımı olduğunda, LiC_6 372 mAh / g kapasite sergileyecektir [95].

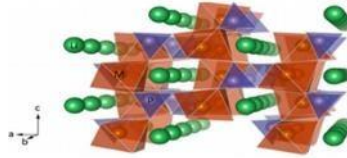
- Katot

İkincil şarj edilebilir lityum iyon pillerde kullanılan ilk tip katot elektrot genellikle katmanlı bir yapıya sahip olan $LiCoO_2$ 'dir. Katot elektrot lityum kobalt dioksit, geniş bir partikül boyutu dağılımı, homojen olmayan bir morfoloji gibi elektrokimyasal

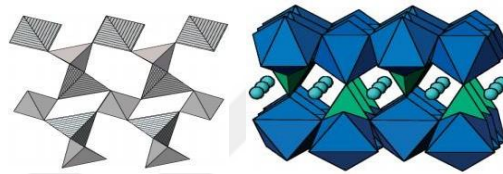
performansını etkileyen birçok özelliğe sahiptir. Bu özellikler, katı hal reaksiyon yöntemi ile elde edilebilir. LiCoO_2 oluşumu için bu yöntem çok ucuz ve basittir ve lityum öncüsü ve Co_3O_4 'ün reaksiyonu ile gerçekleşir yetersiz karıştırma ve 850-900 °C'deki yüksek kalsinasyon sıcaklığı gibi özel koşullar altında oluşur. Ayrıca, mikrometre ölçeğinde LiCoO_2 üretebilen sol-jel yöntemi gibi LiCoO_2 hazırlamak için birçok alternatif yöntem vardır [96], [97]. LiCoO_2 'nin nispeten güvensiz olması, yüksek maliyet gibi birçok dezavantajı vardır. Bu nedenle, büyük ölçekli enerji depolama uygulaması için uygun değildir [97]. Son yıllarda, $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ve $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ gibi ilk katot materyali (LiCoO_2) yerine lityum iyon pil'lerde birçok alternatif katot materyali kullanılmıştır. Bu tür katot malzemeleri, α - NaFeO_2 'nin yapısına dayanan katmanlı altıgen yapıya ve boşluk grubuna ($R3m$) sahip bileşiklerdir. Bu yapıya Al, Li, Co, Ni, Mn ve Cr gibi farklı metaller ikame edilebilir. Elektronik iletkenliği, katmanların sırasını, ıslatma işlemi sırasındaki kararlılığı ve döngü performansını etkileyebilir. [98], [99], [100]. Ayrıca, maliyeti düşürmek ve tabakalı bileşikler içindeki yapının stabilitesini artırmak için önemli araştırmalar yapılmıştır. Özellikle metallerin maliyetlerine göre sıralaması, daha stabil bir yapı verebilme kabiliyeti ve ayrıca destekleri geçiş metalinin lityum bölgelerine taşınmasıdır. Buna ek olarak, son yıllarda araştırmacılar, 180 Ah / kg'dan düşük kapasiteye sahip lityum iyon pillerde, uzun döngü performansı ve uzun hizmet ömrü ile birlikte birçok katot malzemesi kullanmışlardır [98]. Güvenli çalışma gereksinimi, lityum iyon pil'lerde uygulamaları için hala tatmin edici değildir çünkü bu elektrotların çoğu pil aşırı şarjı sırasında termal olarak kararsız. Ayrıca, Thackeray ve diğerleri tarafından keşfedilen başka bir alternatif katot spinel yapısı ile LiMn_2O_4 'dir. Lityuma kıyasla 4.0 V'den daha yüksek bir voltaja ve LiCoO_2 'nin kapasitesinden yaklaşık %10 daha düşük bir kapasiteye sahiptir. Li-iyonlarının tetrahedrellere (8a) yerleşir, geçiş metallerinin ise oktahedral bölgeleri (16d) yerleşir uzay grubu ($Fd3m$) ile lityum iyon difüzyonu için üç boyutlu bir kafes sağlar. (8a, 48f) tetrahedral ve (16c) oktahedral yerlerdir. Bu, kübik yapısından kaynaklanır. Böyle bir yapı LiMO_4 ($M = \text{Mn, V, Ti}$) [60, 61]. gibi birçok katot elektrot malzemesinde gözlenmektedir. Ayrıca, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ hücrelerinin deşarjı sırasında (4V) ve lityum burada ($0 \leq x \leq 1$) ve (3V) ile lityum burada ($1 \leq x \leq 2$) (4 V) 'deki indirgeme ve oksidasyon reaksiyonlarının deşarjda (3V) deşarjdaki redoks reaksiyonundan daha kararlı olduğu açıkça görülebilir. Bunun

nedeni, kübik kristal simetrisinin $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 'ün spinel yapısı, elektrotun lityum iyonlarının yerleştirilmesi ve çıkarılması işlemi sırasında genişlemesine ve izotropik olarak büzülmesine izin vermek için (4V) deşarjda tutulabilirken (3V) lityum iyonları $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 'e ve değerlik durumuna sokulur. Mn'nin oranı 3.5'in altına düşer. İlginç bir şekilde, Jahn-Teller distorsiyon, $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 'ün kristal simetrisini dönüştürür. Uzay grubu ile kübikten dörtgen simetriye ($141 / \text{amd}$). Bu, $c \setminus a$ oranında yaklaşık % 16'lık bir artışla ilişkilidir. Böylece, $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ döngü sırasında yapısında çok yüksek derecede bütünlük sağlayabilir. Daha istikrarlı bir döngü olmasına rağmen aşırı gerilimde (4V) lityum ve yüksek kapasiteye karşı oluşur, daha yüksek gerilim değerlerinde meydana gelen hızlı bir kapasite kaybı vardır [101], [102]. Dahası, $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ katot LiCoO_2 'den daha ucuz ve daha güvenli olmasına rağmen ortam sıcaklığından daha yüksek lityum mangan spinel lityum hücrelerde çok döngü sonunda elektrolit içinde çözünebilir. Bu ciddi olgu, lityum hücrenin çevrim ömrünün kısılmasına ve kapasite kaybına neden olur [101]. Kapasite kaybı ayrıca lityum mangan partiküllerinin morfolojisindeki değişikliklerden kaynaklanır. Buna göre bu katodun enerji depolamada kullanımı sınırlıdır [103], [104]. Bu nedenle, lityum iyon pil'ler için alternatif katot elektrotları bulmak için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Örneğin, 1990'ların sonlarında Padhi ve arkadaşları. Lityum iyon pil'ler için alternatif bir elektrot olarak boşluk grubu (Pnma) ile lityum demir fosfat LiFePO_4 'ten olivin yapısını önerdi. Bu pozitif elektrot çok düşük bir voltaja sahip olsa da (3, 45 V ve $\text{Li}^+ \setminus \text{Li}$) LiCoO_2 ile karşılaştırıldığında 170 mAh / g gibi çok yüksek bir kapasiteye sahiptir çünkü iki faz arasında bir geçiş vardır ($\text{LiFePO}_4 / \text{FePO}_4$), lityum iyonlarının difüzyon yolları (010) yönü boyunca olacak ve yüzey potansiyeli, demir bazlı katot elektrotlara kıyasla Li / Li^+ 'ye göre 3, 5 V daha yüksek voltajda olacaktır [105], [106]. Ayrıca, Şekil 3.6.'da gösterildiği gibi, lityum iyon pil'lerde katot elektrot esaslı olivin yapısı, yalnızca daha düşük maliyete ve çevreye daha düşük bir etkiye sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda Li-iyonlarının uzun süre döngüsüne izin veren kararlı bir yapıya sahiptir. Ek olarak, LiFePO_4 elektrodu, demir ve oksijen atomları arasındaki oldukça güçlü kovalent bağlar nedeniyle termal olarak kararlıdır. Reaksiyon sırasında artan sıcaklıktan dolayı yangınlara neden olabilecek oksijen atomlarının salınımını önler. Bunun aksine, lityum iyon pil'lerdeki lityum demir fosfat bazlı katot elektrotlar düşük iyonik ve elektronik iletkenliğe sahiptir. Bu, nano yapılı LiFePO_4 bazlı katot

elektrodunun kullanılmasına yol açmıştır. Şekil 3.3.'de gösterildiği gibi olivin yapısının elektrokimyasal performansını iyileştirmek, bu elektrodu son yıllarda katot olarak ticari bir başarı haline getirmektedir [98].



Şekil 3.3. LiMPO₄'ün olivin kristal yapısı [67].



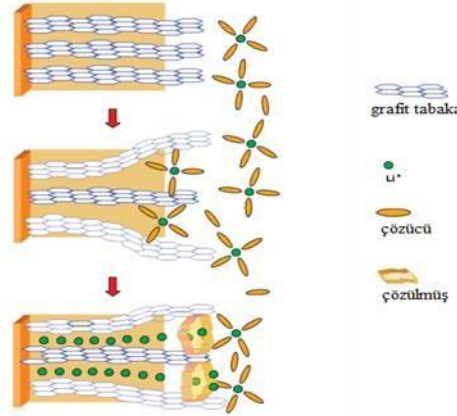
Şekil 3.4. (LiFePO₄) ve (FePO₄) trigonal yapının ortorombik yapısı [107], [108].

- Elektrolit

Genel olarak, elektrolit belirli bir pil sistemi için özel olarak tasarlanmıştır ve inorganik bir katı, bir sıvı, bir katı polimer veya bir jel olabilir. Lityum iyon pil'lerde kullanılan en yaygın elektrolitler, LiPF₄, LiBC₄O, LiBF₄ veya LiBC₄O₈ (LiBOB) gibi bir lityum tuzu içeren sıvı elektrolitlerdir. Bu elektrolitler, alkil karbonat gibi bir organik çözücü karışımı içinde çözülebilir. Bununla birlikte, mevcut durumda, lityum iyon pil'lerde yanıcı organik elektrolit çözücülerin kullanılmasından kaynaklanan, daha yüksek ısı üretimi, yangın ve kararsız termal etkiler ve ayrıca daha yüksek maliyet gibi birçok tehlikeli olay vardır, bunun kullanımını sınırlayabilecek diğer nedenler küçük elektronik taşınabilir uygulamalarda elektrolit türü. Özellikle, vinilen karbonat gibi birçok katkı maddesi daha kararlı elektrolit ve elektrot arayüzü oluşturulur [98]. Karbonatlar, iyi çözücüler olarak kabul edilen organik sıvı elektrolitlerdir, bir indirgeme reaksiyonu için yaklaşık 1.0 V'ye karşı Li⁺ / Li potansiyeli ve bir oksidasyon için 4, 7 V potansiyelde lityum iyon pil'lerde lityum tuzları ile kullanılabilen en yaygın elektrolitlerdir . Bunu akılda tutarak, karbonat elektrolitleri aşağıdaki bileşenlerden bir veya daha fazlasına sahiptir: Propilen karbonat (PC), dietil karbonat (DEC), etilen karbonat (EC), dimetil karbonat (DMC)

ve etil metil karbonat (EMC) [109]. Etilen karbonat içeren lityum iyon pil'lerdeki karbonat bazlı çözücüler söz konusu olduğunda, anot elektrot olarak grafit kullanıldığında, karbonatın indirgenme reaksiyonunun Li^+ / Li 'ye göre çok düşük potansiyelde gerçekleştiği görülebilir. Ayrıca propilen karbonat, karbonat ailesinin diğer üyelerinden daha yüksek bir dielektrik sabitine sahiptir, ancak bu çözücü diğer karbonatlardan daha yüksek bir erime noktasına sahiptir, bu nedenle lityum iyon pillerde kullanımı sınırlıdır [110], [111]. Ayrıca, 1964'ün başlarında Elliot, etilen karbonatın daha yüksek bir dielektrik sabitine ve daha düşük viskoziteye sahip olduğunu keşfetti. Bu nedenle yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir [112]. Etilen karbonat yardımcı çözücü elektroliti, sadece iyi iyonik iletkenliği nedeniyle değil, aynı zamanda çeşitli katot elektrotlarının yüzeyindeki düşük polarizasyonundan dolayı propilen elektrolitinden daha iyidir [113]. Ayrıca, etilen karbonatın varlığı, elektroliti SEI tabakasının oluşumundan sonra meydana gelebilecek olası ayrışmadan korumak için karbonlu anodun yüzeyinde pasifleştirici bir katı elektrolit ara faz tabakasının oluşumuna yardımcı olur [112], [113]. Ek olarak, LiPF_4 gibi elektrolit tuzlarının konsantrasyonu lityum iyon pillerde (EC) ve (EMC) gibi karbonat-çözücü bazlı elektrolitlere katkı maddesi olarak kullanılabilen, serbest iyon sayısını etkiler. Konsantrasyon (1.0 M) 'nin altına düştüğünde, bu serbest iyonların sayısında bir artışa yol açar. Aksine, tuz elektrolit içeriğinin artırılması, serbest iyon konsantrasyonunun ve hareketliliğinin azalmasına yol açar. Böylece, serbest iyonların aglomerasyonu ve viskozite elektrolitte artan tuz ile artar. Bu sıcaklığa ve çözücülerin dielektrik sabitine bağlı olarak daha yüksek iyonik iletkenlik ile sonuçlanır. Sıcaklık arttıkça, çözücü içindeki tuzun viskozitesi azalırken iletkenlik artar [114]. Son çalışmalar, katı elektrolit ara fazının (SEI) oluşumunun arkasındaki mekanizmayı araştırmıştır. Besenhard SEI öncüsünün, grafit düzlemlerinin kenar bölgelerinde çözücünün ayrışması nedeniyle üçlü grafit interkalasyon bileşiklerine atıfta bulunan (Li (çözücü) $\times$ Cy) formülüne sahip olduğunu kaydetti. Ayrıca grafit anodun 28 katodik polarizasyonunu içeren bu mekanizmayı lityum iyonlarının dönüşümü takip eder. Grafit anotta herhangi bir indirgeme reaksiyonu meydana gelmeden önce (1 V_0.80 V) 'de. Grafen katmanlarına yerleştirme daha sonra gerçekleşir ve üçlü üretilir. Bu senaryoda, katı elektrolit ara fazı bu mekanizma temelinde oluşturulur [115], [116].

Şekil 3.5.'de gösterildiği gibi, SEI oluşumunun arkasındaki mekanizma, çözücü elektrolitin ayrışması yoluyla gerçekleşir.



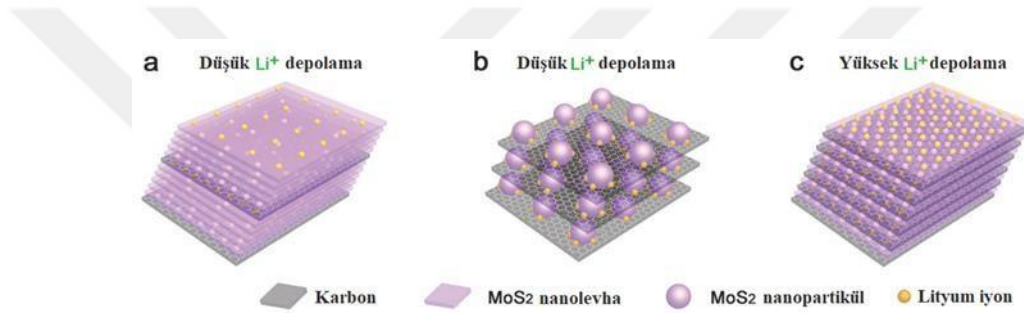
Şekil 3.5. SEI oluşum mekanizmasını gösteren şematik diyagram **Li (solvent) x Cy** 'nin ayrışması yoluyla genel olarak, herhangi bir elektrolit, büyük pil uygulamalarını tatmin edecek şekilde tasarlanmıştır [112].

3.4.2. MoS₂'in lityum iyon pillerde uygulaması

Temsili bir TMD malzemesi olarak molibden disülfid (MoS₂) yağlama, kataliz ve fotovoltaiik gibi birçok uygulamada kullanılmıştır [117], [118]. Lityum / sodyum / potasyum / alüminyum / Çinko iyonunda yüksek performanslı elektrotlar geliştirmek için kullanılmıştır. Düşük maliyeti ve iyi elektrokimyasal etkinliği nedeniyle piller, lityum-oksijen piller, lityum-sülfür piller ve süperkapasitörler de uygulanmıştır [119], [120], [121]. MoS₂'nin kristal yapısı iki ana konfigürasyona sahiptir: 1T MoS₂ olarak adlandırılan üçgen prizma yapısı ve 2H-MoS₂ olarak belirtilen oktahedral yapısıdır [122], [123]. MoS₂ yarı iletkenidir, oktahedral yapıda MoS₂ genellikle pul pul dökülmüş olup MoS₂'de bulunan daha fazla metalik özellikler gösterir [124], [125].

Lityum-iyon piller, diğer alternatiflere kıyasla yüksek enerji yoğunlukları, uzun ömürleri ve çevreye zarar vermemeleri nedeniyle gelecekteki taşınabilir elektronik cihazlar ve hibrit elektrikli araçlar için ana güç kaynaklarından biri haline geliyor [91], [126]. Şimdiye kadar, anot malzemesi olarak grafiti kullanan popüler lityum iyon pil'ler, düşük teorik spesifik kapasitesi (372 mAh g⁻¹) talepleri karşılayamıyor. Molibden disülfid (MoS₂) 670 mAh g⁻¹ çok daha yüksek bir teorik lityum depolama kapasitesi [127]. MoS₂ katmanları arasındaki zayıf van der Waals etkileşimi, önemli

bir hacim değişikliği olmaksızın tersine çevrilebilir Li^+ interkalasyonunu ve ekstraksiyonunu kolaylaştırabildiğinden ve aynı zamanda, tekrarlanan lithiasyonun neden olduğu aktif materyallerin toz haline getirme problemini önlediğinden teorik olarak iyi oran kabiliyeti, döngü kararlılığı sergiler [128]. Yine de, pratik olarak, elektron / iyon transferini etkilemek için genellikle iki bitişik S-Mo-S tabakası (c-yönü) arasında çok sınırlı bir iletkenliğe sahiptir, bu nedenle önemli kapasite kaybına yol açar. Bu engelleri aşmak için son önemli gelişmeler, MoS_2 / karbon arayüzünü oluşturarak veya sunarak lityum iyon pillerin kapasitesini, hız kapasitesini ve kararlılığını kısmen artırmak için özel tasarıma sahip yeni MoS_2 / C tabanlı nanokompozitlerin mühendisliğine odaklanmıştır [129].



Şekil 3.6. MoS_2 / karbon atomik arayüzünde lityum iyon depolama . Lityum iyon depolamayı geliştirmek için MoS_2 / C atomik arayüz oluşturmak için MoS_2 / m-C nanolevha üst yapısının rasyonel tasarımı kavramı [130].

2B tek tabakalı MoS_2 nanolevha, yeni bir inorganik grafin analog olarak, son zamanlarda yaygın olarak elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal hidrojen yakıt üretimi de dahil olmak üzere, tek tabakalı yapıda birçok ve ilginç özellikleri ortaya çıkması [131]. Lityum iyon piller ham petrol hidrojen ile kükürt giderme, yenilenebilir enerji ile ilgili uygulamalar için çalışılmıştır. Lityum iyon pillerde tabanlı anot malzemeleri olarak, 2B tek katmanlı MoS_2 nanolevha, tüm MoS_2 'deki en geniş yüzey alanı sayesinde lityum depolama için en iyi fırsatı sağlayabilir. Nanomalzemeler, çok sınırlı iletkenlikten muzdarip oldukları için bugüne kadar etkili değiller. Bu bağlamda, açıkça, 2B MoS_2 'nin karbon nanolevha (örneğin grafen) ile kombinasyonu, çok yüksek lityum iyon pil kapasitesi, hız yeteneği ve mevcut tüm MoS_2 'den daha iyi performans gösteren kararlılık için maksimize edilmiş atomik arayüz ile yeni 2B kompozit malzeme sınıfı oluşturabilir, ancak bugüne kadar hala büyük bir zorluktur [132], [133].

- MoS₂ anotların karşılaştığı zorluklar

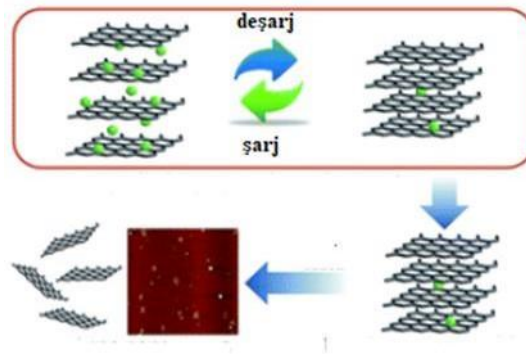
Batarya elektrot malzemeleri için, hız performansı elektron taşınması ve toplu taşıma tarafından belirlenir [134], [135]. 1T-MoS₂ metalik özelliklere sahip olmasına rağmen, yarı kararlı bir poliptir ve zamanla daha kararlı 2H politipine dönüşür [136]. Yarı iletken 2H-MoS₂'nin doğal düşük iletkenliği, iyi hız performansı sağlamak için büyük bir zorluk teşkil etmektedir [137]. MoS₂ ayrıca, MoS₂ tek tabakalarının yüksek yüzey enerjisi ve bitişik nano-tabakalar arasındaki zayıf van der Waals çekimleri nedeniyle yeniden bir araya gelme eğilimindedir [138], [139]. Yüzey alanının azalmasına neden olur lityum depolama. Elektrot ve elektrolit iyonları (arayüz) arasındaki temas alanı ve difüzyon yolları da azaltılır. Sonuç olarak, MoS₂ anotları kararlı bir İyonik iletkenliğin azalması nedeniyle hız kapasitesi döngü sırasında kötüleşir [140], [141].

Lityum iyon pillerde bir anot olarak lityum iyonları, deşarj aşamasında interkalasyon işlemi sırasında Li_xMoS₂'yi oluşturan MoS₂ katmanlarına eklenir. Daha sonra Li_xMoS₂, metal Mo ve Li₂S'ye indirgenerek yaklaşık %103'lük bir hacim genişlemesine neden olur [140]. MoS₂'nin tahrip olmuş yapısı, aktif madde ve lityum envanterinin kaybına neden olan izolasyon bölgeleri oluşturabilir [142]. Direnç ayrıca şundan dolayı artabilir aktif malzemeler ve iletken katkı maddeleri arasında yok edilen yakın temas. Yapı arızasının MoS₂'nin yaşlanma mekanizmasının ana nedenlerinden biri olduğu ortaya çıkmıştır. Dahası bildirilen yüksek performanslı MoS₂ tabanlı malzemelerin çoğu, kaçınılmaz olarak ölü hacimler getiren elektrotları imal etmek için katkı maddelerinin yardımına ihtiyaç duyan bir güç formundadır [143]. Esnek lityum iyon pillerdeki anotlar için MoS₂ oldukça istenen iyi esnekliğe sahip değildir. Bu nedenle, yüksek performanslı, bağımsız ve esnek MoS₂ tabanlı anotların geliştirilmesi gereklidir.

3.4.3. Grafen'in lityum iyon pillerde uygulaması

Son zamanlarda, tek bir karbon tabakası olan grafenin (2B bir bal peteği kafesinde karbon atomları) bağımsız bir form olarak var olduğu ve pek çok olağandışı ve ilgi çekici fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler sergilediği bulunmuştur [30], [144]. Sp

² karbon kafesinin yüksek kalitesi nedeniyle, elektronların ortam sıcaklığında bile grafen tabakasında balistik olarak hareket ettiği bulundu [22], [145]. Grafen tozları, oldukça iletken plastikler üretmek için polimerlere başarıyla uygulanmıştır [146]. Grafit için maksimum spesifik lityum ekleme kapasitesi (3 boyutlu grafen ağı) 372 mAh g⁻¹ olup, LiC₆ oluşumuna karşılık gelir bir birinci aşama grafit interkalasyon bileşikleridir. İnterkalasyon işlemi sırasında lityum, 2s elektronlarını karbona aktarır ve karbon tabakalarının arasına yerleştirilir. Bu, temel olarak (i) malzemedeki "boşluklar" içine lityum yerleştirilmesi [147]., (ii) karbon tabakasının her iki tarafında emilen lityum, (iii) "kovalent" ve (iv) karbon malzemelerdeki grafen parçalarının hidrojenle sonlanan kenarlarında lityum bağlanması. Büyük yüzey-hacim oranı ve oldukça iletken yapısı nedeniyle, grafen, lityum iyon pillerde tersinir lityum depolaması için onu uygun kılan özelliklere sahip olabilir. Ayrıca, çeşitli sp² karbon malzemeleri, karbon siyahı, iletken grafit, Etilen siyah ve yakın zamanda, karbon nano borucuklar katot sisteme iletken katkı maddeleri olarak kullanılmaktadır. Bu durumda, bu katkı maddelerinin kritik bir kütle fraksiyonunun üzerinde, komşu karbon parçacıkları, pozitif aktif malzemelerin gömülü olduğu bir iletken ağ oluşturmak için elektron tünelleme veya doğrudan temas yoluyla birbirlerine elektrik teması sağlayacak kadar yakındır [148], [149], [150]. Günümüzde, bu iletken karbon katkı maddelerinin katot sistemindeki kütle oranı nispeten yüksektir, örneğin, LiFePO₄ durumunda ağırlıkça yaklaşık % 3–5 ve hatta yüksek oran durumunda ağırlıkça % 6–10 kadar yüksektir. Grafenin bu grafit bazlı malzemelerden ayrılmasının nedeni, lityum iyonlarının yalnızca grafen tabakalarının her iki tarafında değil, aynı zamanda grafen nanoplateletlerin kenarlarında ve kovalent bölgelerinde de bağlanabilmesidir. Bu nedenle, grafenin, lityum iyon pillerde gelişmiş lityum depolaması için uygun olduğu anlaşılmıştır [151], [152], [153]. Geleneksel karbon elektrot malzemeleriyle karşılaştırıldığında grafen, düşük başlangıç kulombik verimliliği, yüksek şarj ve deşarj platformu ve diğer eksiklikler nedeniyle, bir anot malzemesi olarak geleneksel grafitin yerini doğrudan alamaz. Bununla birlikte, grafen, yüksek elektriksel iletkenlik, iyi mekanik mukavemet, mükemmel esneklik, büyük kimyasal stabilite ve yüksek spesifik yüzey alanı sergilemektedir. Bu, grafen kimyasal olarak daha büyük oranda fonksiyonel grupla dönüştürüldüğünde özellikle belirgindir, bu da bir temel kompozit elektrot malzemesi olarak kullanım için uygun olduğunu kanıtlar.



Şekil 3.7. Grafenin şarj/ deşarj sırasındaki durumu [154].

Elektrot materyali olarak kullanıldığında grafen, aktif materyalin boyutunu etkili bir şekilde azaltabilir, nanopartiküllerin aglomerasyonunu önleyebilir, elektron ve iyon iletim kapasitesini iyileştirebilir ve elektrotun mekanik stabilitesini artırabilir. Sonuç olarak, grafen içeren elektrot malzemeleri yüksek kapasiteye ve iyi oran performansına sahiptir [155].

3.5. Lityum Hava Pillerinde 2 Boyutlu Malzemeler

Lityum hava (Li-hava) pil, anotta lityumun oksidasyonu ve bir deşarj işlemi sırasında katottaki oksijenin azaltılması yoluyla elektrik akımı üreten bir metal hava pilidir. Li-air pil, elektrolit olarak alkali sulu bir çözelti kullanan son derece yüksek özgül enerjisi ve gücü için ilk olarak Lockheed'deki araştırmacılar tarafından 1976'da önerildi [156]. Sulu olmayan Li-hava pilin ilk olarak 1996 yılında Abraham ve Jiang tarafından anot olarak lityum, katot olarak gözenekli bir karbon ve ayırıcı olarak bir jel polimer elektrolit membran kullanılarak yeniden şarj edilebileceği bildirildi [157].

Lityum hava pillerin teorik özgül enerjisi, oksijen ağırlığı dahil edildiğinde 5200 Wh / kg veya eşdeğer olarak 18.7 MJ / kg olarak ölçülmüştür [158]. Bir içten yanmalı motorla karşılaştırılabilir olan bu yüksek enerji yoğunluğu, son on yılda büyük ilgi gördü ve susuz elektrolitli Lityum hava akülere ilgi çekti ve büyümeye devam ediyor. Hem yanmalı motor hem de Li-hava bataryasının, mevcut batarya sistemlerinin çoğundan birkaç kat daha yüksek olan 1.700 Wh / kg'lık pratik bir özgül enerji elde edeceği tahmin edilmektedir [159]. Lityum hava piller, malzeme teknolojisindeki

ilerlemeler ve otomobillerde yanmalı motorları değiştirme potansiyelleri nedeniyle 2009'dan beri daha fazla bilimsel ilgiyi yeniden ele geçirdi. Bununla birlikte, mevcut lityum iyon pillerin maksimum enerji yoğunluğu, elektrot malzemeleri içinde meydana gelen interkalasyon kimyası ile sınırlıdır . Benzinin teorik enerji yoğunluğunun 13000 Wh kg^{-1} olduğu bilinirken, lityum iyon pillerin enerji yoğunluğu genellikle 200 Wh kg^{-1} 'den azdır [160]. %12, 6'lık enerji dönüşüm verimliliği göz önüne alındığında, otomotiv uygulamaları için pratik enerji yoğunluğu 1700 Wh kg^{-1} 'dir ve bu da lityum iyon pillerden çok daha yüksektir. Lityum iyon pilin interkalasyon reaksiyon mekanizması sınırı nedeniyle mevcut ve hatta gelecekteki lityum iyon pillerin bu hedefe ulaşacağına dair hiçbir beklenti yoktur, lityum hava gibi umut vadeden yeni bir enerji sistemi dşnlmelidir [161]. Lityum en hafif metal elementtir bu nedenle, lityum hava pil araştırmalarına birçok çaba harcanmıştır [162], [163], [164]. Lityum-hava kimyası kavramı ilk olarak 1976'da Lockheed'de Littauer ve Tsai tarafından tanıtıldı, ancak bir lityum-hava pil sistemine dayanana kadar çok az ilgi gördü [165].

Abraham ve diğerleri tarafından 1996'da ilk olarak sunmasıyla birlikte Bruce ve arkadaşları 2006'da şarj edilebilirliğini keşfetti. Bu nc çalışmalar dünya çapında dikkatleri üzerine çekmiş ve lityum hava alanında sayısız araştırma çalışmalarını tetiklemiştir [166], [167]. Bununla birlikte, mevcut lityum hava pili (mevcut araştırmaların çoğu lityum-hava pilleri, hava, istenen elektrokimyasal davranışa müdahale eden H_2O ve CO_2 içerdiğinden, hava yerine saf oksijene odaklanmıştır) teorik olana kıyasla nispeten düşük pratik enerji yoğunluğundan muzdariptir. Bu yeni elektrokimyasal enerji sistemini olgunlaştırmak için çok sayıda temel ve sistematik çalışma gereklidir. şüphesiz, lityum hava pili, yeni nesil güç kaynağı için çok önemli bir araştırma alanıdır ve gelecekte elektrikli araçları kitle pazarına getirebilir.

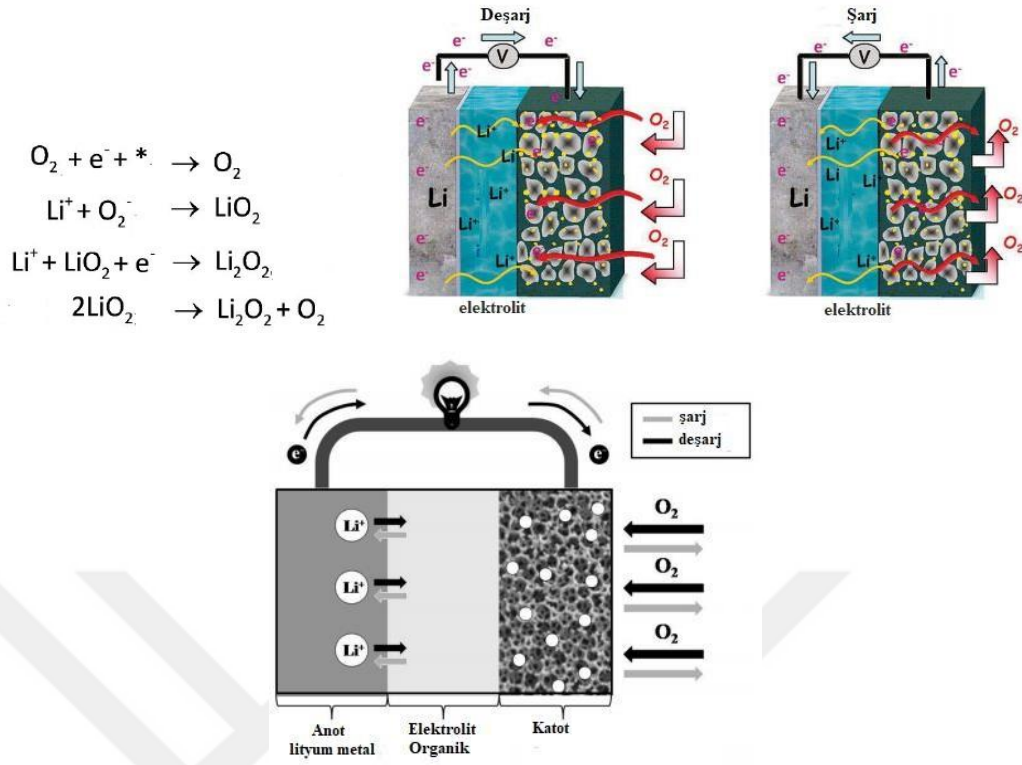
- Karbon bazlı elektrot

Karbon, yüksek elektronik iletkenliği, yüksek yüzey alanı ve düşük maliyeti nedeniyle $\text{Li} - \text{O}_2$ pillerin oksijen katodunda en yaygın kullanılan malzemedir. Karbon malzemenin katalitik etkisi hala net olmasa da bir gaz difüzyon elektrodu (GDE)

olarak gözenekliliği hücre performansı için hayati öneme sahiptir. Yukarıda sözü edildiği gibi, GDE hızlı bir oksijen taşınımı sağladığından deşarj ürünleri tamamen oluşana kadar deşarj işlemi durmaz [168]. Son araştırmalar, çözünmeyen tahliye ürünlerinin yüksek hacimli kısmının, oksijen taşıma direncinin önemli ölçüde artmasına yol açacağını göstermektedir. Diğer sonuçlar da, yüzey alanı yerine, gözenek yapısı ile boşaltma kapasitesi arasında güçlü bir korelasyon olduğunu göstermiştir. [169], [170]. V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Co_3O_4 , gibi birçok 2B metal oksit nanomateriyali, "yukarıdan aşağıya" ve "aşağıdan yukarıya" dahil olmak üzere çeşitli sentez yöntemleriyle rasyonel olarak tasarlanmış nano mimarilere dönüştürülür. Bu iyi tasarlanmış 2B metal oksit nanoyapıları genellikle elektrolitlerle geliştirilmiş etkileşim arayüzlerine ve ilgili dökme malzemelere göre geliştirilmiş düzlem içi iyon taşıma ve düzlem içi taşıyıcı-taşıma kinetiğine sahiptir ve bu nedenle Li^+ 'nin depolama davranışını büyük ölçüde geliştirir. Dahası, 2B nano yapı, daha fazla sayıda aktif alan oluşturmak, daha iyi bir yük dağılımı elde etmek ve redoks reaksiyon hızını arttırmak için yararlı olan geniş bir spesifik yüzey alanı sağlar, Lityum hava pillerde nano tabakalar özel 2B özellikleri, şarj-deşarj döngülerinde ortaya çıkan hacim genişlemesini bastırmak veya düzenlemek için etkilidir. [171].

3.5.1. Lityum hava pil çalışma mekanizması

Deşarj sırasında lityum iyonları çözülür, lityum metal anodun yüzeyinden elektrolit vasıtasıyla katoda aktarılır ve şarj sırasında lityum iyonları, lityum metal yüzeyine geri dönmek için anoda geri döner. Lityum hava pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdadır.



Şekil 3.8. Lityum hava pil hücresi [172].ve li-O₂ şarj vedeşarj şeması [172].

Deşaj sırasında lityum iyonları katoda doğru ilerlemeye başlar ve katotta Li₂O₂ oluşturur.Şarj sırasında tersinir reaksiyon gerçekleşir .

Sağlayabilecekleri tüm üstünlüklere rağmen, mevcut Li-O₂ piller tatmin edici olmayan ana konuları aşağıda listelenmiştir:

- Katot elektrotlarında yetersiz gözeneklilik nedeniyle düşük pratik kapasitedeşarj ürünlerini barındırmak
- Organik elektrolitlerin ayrışması nedeniyle zayıf çevrim kabiliyeti
- Sulu elektrolit içinde lityum metalin yüksek reaktivitesi
- Büyükdeşarj şarj aşırı potansiyelleri
- CO₂ ve H₂O gibi kirleticilerden kaynaklanan yan reaksiyonlar.

3.5.2. Lityum hava pil bileşenleri

- Anot

Li-O₂ pilindeki anot görevini, elektrokimyasal reaksiyonlar için Li⁺ sağlar. Lityum metal genellikle doğrudan anot olarak kullanılır. Anot reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir, Metalik lityum hafif olmasına ve çok yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Li-O₂ pillerde anot malzemesi olarak lityum metalin doğrudan kullanımı dezavantajı [173], [174].;

- Döngü sırasında dendrit büyümesi
- Gözenekli katotlardan elektrolite karşı yan reaksiyonlar
- O₂ geçişi gibi sorunlara neden olur

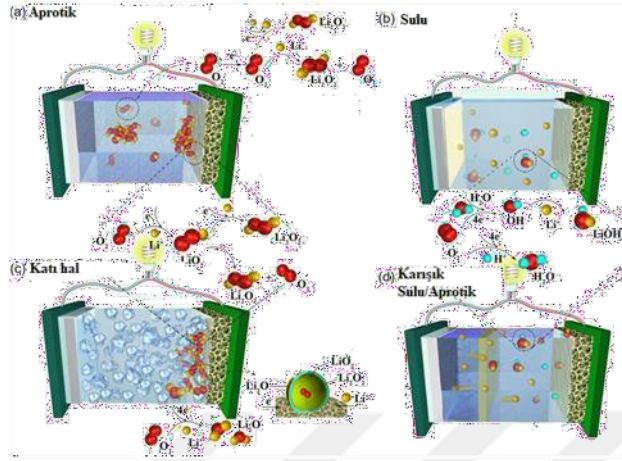
Bu, Li-O₂ pillerin elektrokimyasal performansı üzerinde zararlı bir etkiye sahip olabilir. Bazı araştırma grupları, lityum metal anodu, iyi döngü performansına sahip olduğu kanıtlanan Li_xSi veya kısmen yüklü LiFeO₄ gibi lityum alaşım bileşikleriyle değiştirmeye çalıştı. [175], [176].

Bir dimetil sülfoksit (DMSO) elektrolitinde anot olarak kullanılmadan önce lityum folyoyu işlemek için propilen karbonat (PC) elektroliti . Bu işlemin, lityum metali DMSO elektrolitinde stabilize etmek ve aynı zamanda iyi döngü performansı sağlamak için etkili olduğuna inanılmaktadır. Anot malzemelerini işlemenin yanı sıra, özellikle sulu elektrolit sisteminde bir lityum koruma tabakası da kullanılabilir, çünkü lityum metal, su elektroliti ile agresif bir şekilde reaksiyona girebilir ve ciddi güvenlik sorunlarına neden olabilir [177].

- Elektrolit

Li-hava pillerin elektrolitleri, aprotik ve katı hal elektrolitlerinin yanı sıra sulu ve karışık elektrolitler dahil olmak üzere dört türe ayrılabilir. Katottaki kimya, elektrolite bağlı olarak değişir. Aprotik Li-hava piller, basit bir pil yapısı ile son derece yüksek bir

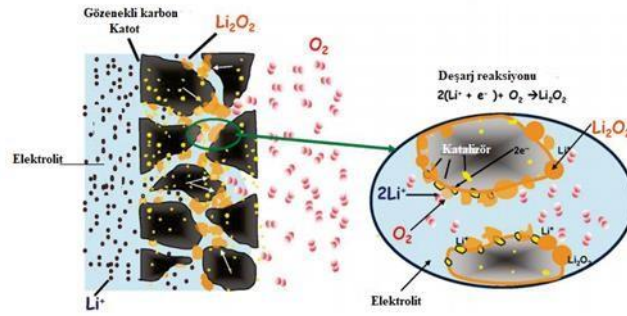
enerji yoğunluğu sağlayabildikleri için geçtiğimiz on yıllarda geniş çapta incelenmiştir [112].



Şekil 3.9. Li-O₂ elektrolitlerine göre hücreler [178].

- Katot

Hava elektrotları olarak da bilinen katotların Li-O₂ pillerde önemli rol oynadığına inanılmaktadır çünkü pil reaksiyonları, hem oksijen azaltma hem de oksijen evrimi reaksiyonları katotlarda meydana gelmektedir. En yaygın kullanılan katot matrisi iç iletkenliği ve hafifliği nedeniyle karbondur. Karbonun gözenekliliği, yüzey alanı ve morfolojisi gibi özellikler performansı büyük ölçüde etkileyebilir [179], [180]. Sulu olmayan Li-O₂ pillerin deşarj ürünleri elektrolit içinde çözünemediğinden ve genellikle oksijen, elektrolit ve hatta elektronların difüzyonunu engelleyen katotların gözeneklerinde çökelmediğinden, Li-O₂ pillerin pratik kullanımdaki kapasitesi çok daha azdır. Bu nedenle elektrotların gözenekliliği ve gözenek hacmi, düşük aşırı potansiyelleri ve yüksek kapasiteyi sürdürmek için çok önemli olabilir. Şekil 3.10.'de karbon katot gözeneklerine giren oksijeni göstermektedir. Ancak, yüzey alanı ile deşarj kapasitesi arasındaki ilişki hala net değildir [180], [181].



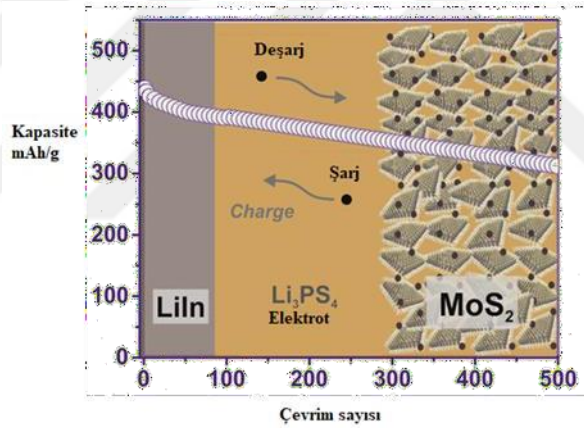
Şekil 3.10. Gözenekli karbon katotlarda deşarj işleminin şematik mekanizması [182].

3.5.3. Grafen'nin lityum hava pil uygulaması

iki boyutlu karbona sahip grafen nanoyapı, elektrokatalizörler için karbon destek malzemesi olarak enerji depolamada büyük ilgi gördü . Bunun nedeni, grafenin yüksek termal iletkenliğe ($\sim 5000 \text{ W3m}^{-1} \text{ 3 K}^{-1}$), yüksek elektrik iletkenliğine sahip olmasıdır. ($103\text{-}104 \text{ Sm}^{-1}$) yüksek özgül yüzey alanı (hesaplanan teorik değer $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ve yaklaşık ($1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) geniş özgül yüzey alanı ile kendi başına Li –O₂ pillerde yaklaşık 8705 mA hg^{-1} gibi yüksek bir deşarj kapasitesi sağlamaktadır [183], [184]. Büyük ölçekte grafitten pul pul grafen levhalar üretmek kimyasal bir yöntemle hızırlanır. Grafenin uçlarında ve yüzeyinde pekçok kusur vardır. Bu tür kenar ve kusur bölgelerinin, kimyasal reaksiyonlar için aktif bölgeler olarak hizmet ettiği kabul edilir. Dahası, Grafenin iki boyutlu yapısı, nano tabakanın her iki tarafından oksijen gazı ile erişim için bir yol sağlar. Bu özellikler, grafenin Li-O₂ piller için yararlı yeni katalizörler haline getirmiştir. Ancak şimdiye kadar, yakıt hücreleri veya Li-hava pilleri için hava elektrotlarında katalizör olarak doğrudan kullanılmamıştır [185], [186]. Katalizör olarak Grafen tabakalarının kenarlarının yanı sıra grafendeki kusurların genellikle Oksijen oluşum reaksiyonları (OER) ve hidrojen oluşum reaksiyonları (HER'ler) için katalitik aktivite gösterebileceği görülmüştür. Spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi nedeniyle, grafen elektrotlar, iyileştirilmiş şarj deşarj verimliliği ile daha küçük bir polarizasyon göstermektedir. Kusurları ve kenarları için grafen genellikle hızlı daha yüksek reaktivite sergileyebilir elektron transferi kütle ile karşılaştırıldığında grafen levhalar oluşumu ve ayrışma tercihen bu bölgelerde meydana gelebilir reaksiyon ürünlerinin [187], [188], [189].

3.5.4. MoS₂'ün lityum hava pil uygulaması

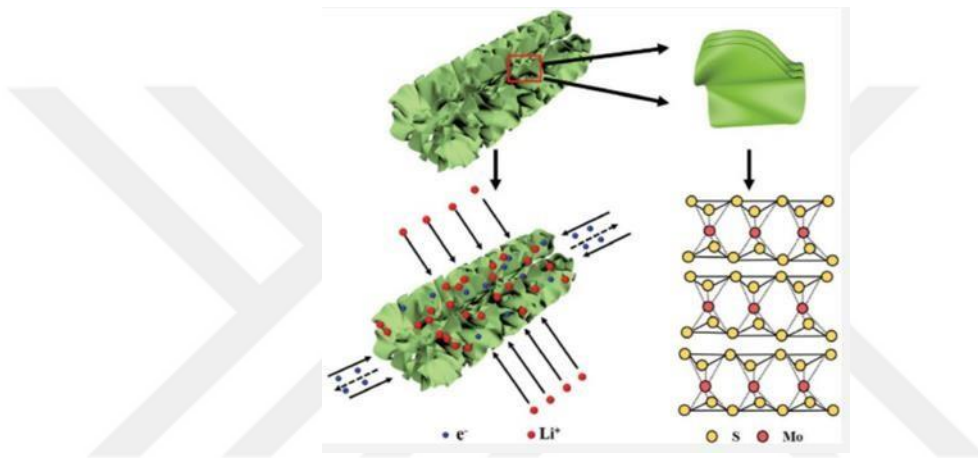
Karbon nanomalzemeler, asal metaller, geçiş metal oksitler ve sülfidler, geçtiğimiz birkaç yılda oksijen elektrot katalizörü olarak geliştirilmiştir . Bunların arasında, 2B katmanlı malzemeler göz alıcı özellikler sergiler; örneğin, katalitik bölgelerin tam olarak açığa çıkmasına katkıda bulunan yüksek yüzey alanları nedeniyle yarı iletkenlerden metalik ve nano yapraklı yapıya kadar değişen yeni elektronik özellikler . Geçiş metali dikalkojenidlerinin, örneğin molibden disülfür (MoS₂), enerji depolama sistemlerinin hızlı gelişmesine yol açmıştır . Uygun MoS₂ tabanlı nano yapının seçilmesi dışında, genel yapısal faz mühendisliği, elektronik ve kristal yapıların modülasyonu ile yakından ilişkilidir, bu da yarı iletken ve metalik faz MoS₂ oluşumuyla sonuçlanır [190], [191], [192], [193], [194].



Şekil 3.11 Lityum hava pillerinde MoS₂ katot un çalışma şeması [195].

Trigonal koordinasyona sahip yaygın olarak kararlı altıgen MoS₂ (2H-MoS₂) yapısı, yarı iletken özelliği nedeniyle, döngü sırasında pilin büyük omik direncine neden olacak elektrot uygulaması için uygun değildir. Ayrıca, 2H-MoS₂'nin elektrokatalitik olarak aktif bölgelerinin çoğu sadece kenarlarında vardır. Bu amaçla, çeşitli stratejiler 2H-MOS₂ nano tasarlamak için kullanılmıştır , örneğin Mo kenarları, kükürt boşluk kendi iletkenliği ve yoğunluğu arttırmak için tabanlı malzeme [196], [197]. Geçiş metali heteroatomlar, iletken desteklerin değiştirilmesi ve karbon malzemelerle hibridizasyona neden olmuştur . Bununla birlikte, 2H-MoS₂'nin doğal özellikleri yukarıdaki stratejilerle optimize edilemez.

MoS₂'nin bant boşluğu, yarı iletken metalik özelliğe kadar faz mühendisliği ile ayarlanabilir, bu da katalitik performansını arttırmak için çok önemli kabul edilir [198]. 2H-MoS₂ ile karşılaştırıldığında, elverişli elektronik yapılara sahip metalik MoS₂ (1T-MoS₂), hızlı reaksiyon kinetiği, yüksek elektrik taşıma hızı ve çoğalan katalitik aktif bölgeleri mümkün kılar ve bu da elektrokatalitikte içsel katalitik aktivitelerinde çarpıcı bir iyileşmeye yol açar. Bu nedenle, 2H-MoS₂'nin dönüşümü yapısal faz geçişi yoluyla 1T'ye muadiline büyük umut verici bir stratejidir [199], [200].



Şekil 3.12. Metalik MoS₂ nanosheets, lityum hava pillerde bir katot olarak uygulandığında elektrolit için mükemmel difüzyon yolları sağlayan gözenekli nanotüp yapıları oluşturmak için hizalanır. Metalik yapı, lityum difüzyonu için daha fazla interkalasyon alanı sun [201].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Giriş

Geçiş metali kalkojenit malzemeleri, özellikle katmanlı molibden disülfür (MoS_2) esaslı nanokompozitler, çeşitli araştırma alanlarındaki mükemmel kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı son yıllarda artan ilgi görmüştür [202]. Bu tez çalışmasında, MoS_2 'nin elektrokimyasal yöntemle eksfoliye edilerek enerji depolama alanlarındaki davranışı ortaya konulmaya çalışılmıştır. Bu amaçla lityum iyon pillerde interkalasyon ve lityum hava pillerinde ise oksijen katalizör davranışı araştırılmıştır. 2H yapısına sahip olan MoS_2 'nin yarı iletken yapısı genel anlamda performans davranışını etkilediğinden farklı miktarlardaki Grafen yapıları ile nanokompozit mimarileri oluşturulmuştur.

Molibden disülfür (MoS_2) ve Hummers yöntemiyle üretilen Grafen oksitin tamamlayıcı fiziksel özellikleri ve benzer katmanlı yapıları, he iki malzemenin heteroyapıları ve nanokompozit yapılarının üretilmesini sağlamıştır [203]. Son gelişmeler, MoS_2 /Grafen (MoS_2 /Gr) nanokompozitlerin yapısı ve morfolojisinin yanı sıra sürekli iletken kanallarının aktif alanlar sağladığı, iletkenliği iyileştirdiği ve yük taşınmasını ve elektrolit difüzyonunu hızlandırdığını ortaya koymuştur .

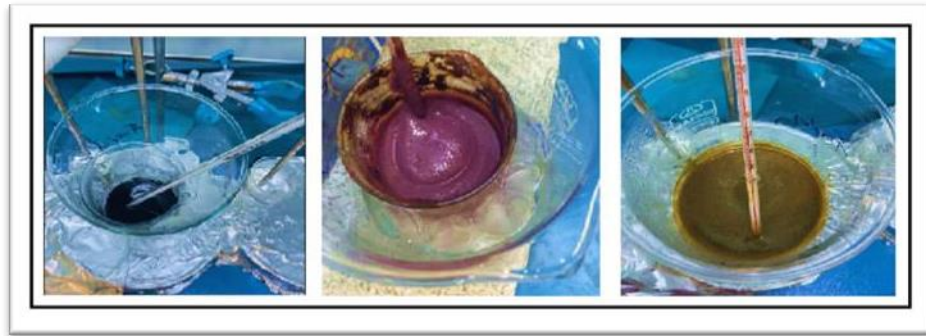
Dr. Hyun Deog Yoo ve arkadaşlarının çalışmalarında enerji depolama için eksfoliye edilmiş MoS_2 kullanmış ve bir lityum iyon pil için tam hücre kapasitesinin 240 Fg^{-1} olduğu raporlanmıştır. Bu da MoS_2 'nin lityum interkalasyonu için uygun bir aktif malzeme olduğunu göstermiştir. Bu tez çalışmasında esnek enerji depolama aygıtlarının gelişiminde katkı sunma hipoteziyle lityum iyon piller için esnek ve serbest durabilen Grafen/ MoS_2 nanokompozit anotlar ve lityum hava pilleri içinde

hava katotları geliştirilmiştir. Grafen miktarı nanokompozit yapı içerisinde değiştirilerek optimum Grafen ve MoS₂ oranları ortaya konulmaya çalışılmıştır.

4.2. Üretim Yöntemleri

4.2.1. Grafen oksit (GO) üretimi

Hummers yöntemi ile GO üretimi gerçekleştirilmiştir. GO üretimi için ilk aşamada buz banyosu içerisinde toz grafit, sodyum nitrat (NaNO₃), sülfürik asit (H₂SO₄) ilave edilerek 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan banyo içerisine potasyum permanganat (KMnO₄) yavaşça eklenmiştir. Bu esnada ekleme işlemi süresince sıcaklığın 5 °C'nin altında olmasına dikkat edilmektedir. Karışım buz banyosundan çıkartılıp 2 saat karıştırılmaktadır. Bu işlemler esnasında karışım sıcaklığının 35-40 °C aralığında tutulmaktadır. Üretim işleminin ikinci aşamasında karışıma yavaşça saf su eklenip 1 saat karıştırılmaya devam edilmektedir. Karışıma hidrojen peroksit, karışım sıcaklığı 40 °C'yi geçmeyecek şekilde eklenip 2 saat karıştırıldı. Bu aşamada karışımın renginin siyahtan kahverengiye dönüştüğü gözlemlendi, daha sonra karışım saf su ile pH=7 oluncaya kadar yıkandı ve filtrelendi.



Şekil 4.1. Grafen Oksidin Üretim sırasında oluşan renk değişimleri

4.2.2. Yapraklarına ayrılmış MoS₂ üretimi

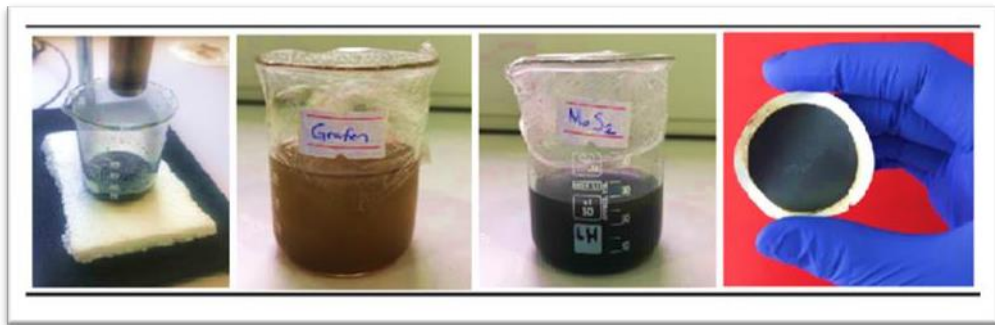
1T fazında yapraklarına ayrılmış MoS₂, bulk MoS₂'nin lityum iyonlarıyla elektrokimyasal olarak interkalasyona maruz bırakma tekniği ile üretilmiştir. Üretim prosesinde platin elektrot karşı elektrot, referans elektrot olarak gümüş tel ve çalışma

elektrotu olarak MoS_2 peleti kullanılmaktadır. Elektrolit olarak TEGDME'de çözülmüş 1M LiClO_4 tuzu kullanılmaktadır. Kronoamperometri tekniği ile 2 saat işlem süresi sonrası -4.5V 'da gerçekleştirilen Li^+ interkalasyonu sonrası, MoS_2 'lerin tamamen lityum ile interkale olması sağlanmaktadır. Daha sonra su içerisine daldırılan pelet içerisindeki Li^+ iyonları su ile reaksiyona girerek LiOH oluşturmuş ve MoS_2 tabakalarının ayrılmasını sağlamıştır.

4.2.3. Serbest durabilen esnek MoS_2 /grafen nanokompozit elektrot üretimi

4.2.3.1. Lityum iyon piller için anot üretimi

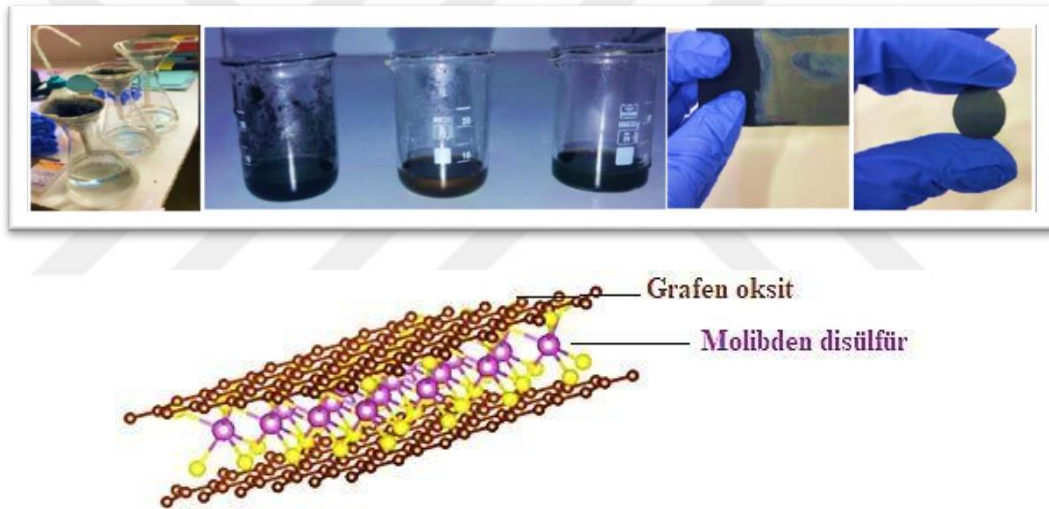
Yapraklarına ayrılmış MoS_2 ve Modifiye Hummers yöntemi ile üretilmiş Grafen oksit bir cam beher içerisinde ağırlıkça %90, %70 ve %50 oranlarında birleştirilmiştir. Daha sonra 1 saat ultrasonik işlem ile homojen bir şekilde dağıtılmış MoS_2 /Grafen oksit süspansiyonu vakum filitreleme yöntemi ile membran üzerine biriktirilmektedir. MoS_2 /Grafen Oksit kağıtın filitre membran üzerinden ayrılarak serbest durabilen esnek elektrotlar elde edilmiştir. Üretilen MoS_2 /Grafen oksit kağıtlara Ar gaz akışı altında 600°C 'de ısıtıl işlem uygulanarak grafen oksitin grafene indirgenmesi sağlanmıştır ve MoS_2 /Grafen nanokompozit serbest durabilen elektrotlar elde edilmiştir. Şekil 4.4.'de ultrasonik işlem sonunda dağıtılmış, MoS_2 , Grafen ve vakum filtrasyon membran üzerinde birikmiş Grafen/ MoS_2 elektrot gözükmemektedir.



Şekil 4.2. Serbest durabilen kağıt anot

4.2.3.2. Lityum hava piller için hava katodu üretimi

Lityum hava pilleri için katot üretiminde serbest durabilen elektrot yapısı Grafen ve MoS_2 ile hazırlanan çamurun gaz difüzyon tabakası (GDL, Sigracet 24BC) üzerine doktor blade kaplama yöntemiyle üretilmiştir. Hazırlanan çamur, yapraklarına ayrılmış MoS_2 veya Grafen/ MoS_2 'den ağırlıkça %90 ve N-Metil pirolidon (NMP) içerisinde çözündürülmüş ağırlıkça %10 PVDF bağlayıcı içermektedir. Çamur 2 saat karıştırıldıktan sonra GDL kağıt üzerine sıvanmıştır. Üretilen katotlar ve numune isimleri Tablo 4.1.'de gösterilmiştir. Şekil 4.3.'de GDL üzerinde hazırlanmış MoS_2 ve Grafen/ MoS_2 katotların üretim aşamaları ve elde edilen serbest durabilen katot yapısı gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Grafenin içerisine MoS_2 'ün dekore olması

Tablo 4.1. Hazırlanan numunelerin adı ve üretilirken içerdikleri grafen oksit ve MoS_2 oranları

Kompozit Elektrot Adı	Grafen Oksit (%Ağ.)	MoS_2 (%Ağ.)
Grafen	100	0
Grafen/ MoS_2 -10	90	10
Grafen/ MoS_2 -30	70	30
Grafen/ MoS_2 -50	50	50

4.3. Karakterizasyon Yöntemleri

4.3.1. Fiziksel karakterizasyon

4.3.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) üretilen MoS₂ ve Grafen/MoS₂ elektrotların yüzey ve kesit morfolojilerini incelemek için kullanılmıştır. Üretilen nanokompozit yapı içerisinde Grafen ve MoS₂ dağılımları serbest elektrotların hem yüzeyden hem de kesitten görüntüleri alınarak incelenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu olarak, bu çalışmada FEI ESEM Quanta 450 cihazının Field Emission Gun aparatı kullanılarak yüksek çözünürlükte mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca üretilen elektrotların elektrokimyasal testler sonrası morfolojik yapısı yine piller sökülerek detaylı olarak karakterize edilmiştir. Lityum iyon pil anot malzemesi olarak kullanılan elektrotlarda lityum interkalasyonu ve de-interkalasyonu sonrası elektrot yapısının morfolojik durumu analiz edilirken, lityum hava pillerinde katot olarak kullanılan elektrot yapısında çevrim testi sonrası katot yüzeyinde biriken deşarj ürünleri analiz edilmiştir. Ayrıca taramalı elektron mikroskobuna bağlı enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile nanokompozit yapıların ve elektrotların yüzeylerindeki elementel dağılım, EDS haritalama teknikleri kullanılarak anlaşılmasına çalışılmıştır.

4.3.1.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri

Geçirimli elektron mikroskobu, malzeme bilimi için çok güçlü bir araçtır. Yüksek enerjili bir elektron ışını hazırlanan ince numuneden geçerek, numune içerisindeki elektronlar ve atomlar arasındaki etkileşim ve kristal yapı hakkında bilgi verir. Bu tez çalışmasında Grafen/MoS₂ yapısı TEM analizleriyle incelenmiş, eksfoliye edilmiş MoS₂ ile Grafen arasındaki etkileşim açık bir şekilde ortaya konulmuştur. Gerçekleştirilen TEM analizlerinde Hitachi marka HT71 model cihaz kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

4.3.1.3. X-ışını kırınım (XRD) analizleri

X-ışını kırınım analizi grafen oksitten grafen üretimi, eksfoliye edilmiş 2H-MoS₂ ve farklı miktarlarda hazırlanan Grafen/MoS₂ yapılarının faz analizlerinin gerçekleştirilmesi için kullanılmıştır. Tez çalışmasında X-ışını kaynağı olarak bakır tüp ($\lambda=1,5418$) kullanılmış ve X-ışınları taraması 5° ile 90° arasında 1°/dk'lık hızla gerçekleştirilmiştir. XRD modeli için standart veritabanı (JCPDS veritabanı) kullanılarak kristal düzlemler ve faz yapısı tanımlanmıştır.

4.3.1.4. Raman analizleri

Raman spektroskopisi numunelerin faz bileşenlerinin belirlenmesinde kullanılan alternatif tekniklerden biridir. Spektroskopik tekniklerden biri olan Raman spektroskopi tekniği, sabit ışık kaynağından numuneye gelen ışınların, sadece Raman saçılımı yapan kısmını (farklı dalga boyunda yansıyan) tanımlayarak numunelerin bağ titreşimlerine ve konumlarına bağlı olarak karakteristik pikler verir. Tez çalışmasında grafen oksit, grafen, MoS₂ ve Grafen/MoS₂ nanokompozit yapıların Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilerek faz yapıları daha detaylı olarak ortaya konulmuştur. Bu tez çalışmasında Raman spektroskopisi analizleri için 785 nm invictus lazer kullanan KAISER RAMAN RXN1 cihazı kullanılmıştır.

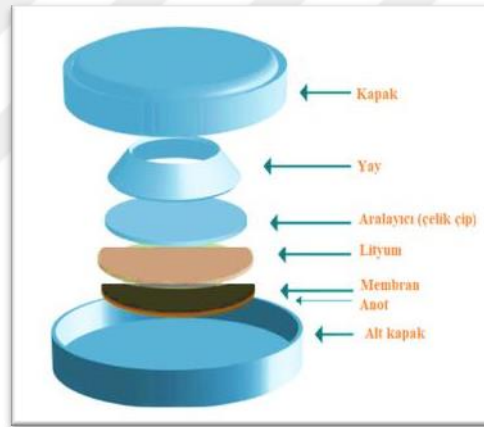
4.3.1.5. Termogravimetrik analiz (TG)

Termogravimetrik analiz ile Grafen/MoS₂ nanokompozit numuneler kuru hava ortamında 10oC/dk ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 800°C'ye kadar ısıtılarak ağırlık kayıpları incelenmiştir. Burada asıl amaç grafeni yakarak Grafen/MoS₂ içerisindeki MoS₂ ve Grafen miktarlarını belirlemektir. Tez çalışmasında NETZSCH STA 449 F1 cihazı kullanılarak TG analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.4. Pil Hücresinin Hazırlanması

4.4.1. CR2032 düğme tipi hücrelerin birleştirilmesi

Lityum iyon pil için üretilen Grafen/MoS₂ anotlar bir gece etüv fırında 50°C derece de bekletilip gözenekler içerisindeki nem giderilir. Daha sonra CR2032 lik boyutunda düğme hücre birleştirme adımı için glovebox içerisine alınır. Katot olarak lityum folyo, katot ve anot arasındaki iyonik iletkenliğe izin veren mikro gözenekli ayırıcı kullanılır ve elektrolit olarak 1 M LiPF₆ (EC/DMC) kullanılmıştır. Pil hücresi içerisi argon gaz ile doldurulmuş eldivenli kutu içerisinde birleştirilmiştir. Şekil 4.4.'de CR2032 hücresinin şematik gösterimi ve kullanılan bileşenlerin sıralı resmi sunulmuştur.



Şekil 4.4. Yarım hücre tasarımı [204].

4.4.2. Lityum hava hücrelerin birleştirilmesi

Lityum hava pilleri için hazırlanan katot malzemesi benzer şekilde içerisi argon doldurulmuş eldivenli kutu içerisinde ECC-Air test hücreleri (EL-Cell şirketinden alınmıştır) kullanılarak birleştirilmiştir. Hücre içerisinde anot olarak lityum folyo, katot malzemesi olarak 18mm çapında kesilmiş üretilen MoS₂ ve Grafen/MoS₂ katotlar kullanılmıştır. Anot ve katotun temas ederek kısa devre yapmasını önleyip aynı zamanda iyonik iletkenliği sağlayan cam seramik (18 × 0,65 mm, ECC1-01-0012-A/L) seperatör kullanılmıştır. Katot ve seperatör birleşim işleminden önce bir

gün vakum etüvde kurutularak nemi giderilmiştir. Elektrolit olarak 1 M LiClO_4 (Lityum Perklorat) tuzunun TEGDME (Tetraethylene glycol dimethyl ether) çözücü içerisinde argon atmosferinde ve oda sıcaklığında 1 gün karıştırılmasıyla oluşturulan organik elektrolit kullanılmıştır. Kullanılan ECC-Air hücresi ve hücre içi aparatlar Şekil 4.5.'de gösterilmiştir.



1. Hücre haznesi
2. Zıvana
3. Kilitleme sistemi ve conta
4. Piston (delik düzeni)
5. Hücre kapağı
6. Hücre tutucu

Şekil 4.5. Lityum hava pil hücresi

4.4.3. Elektrokimyasal karakterizasyon

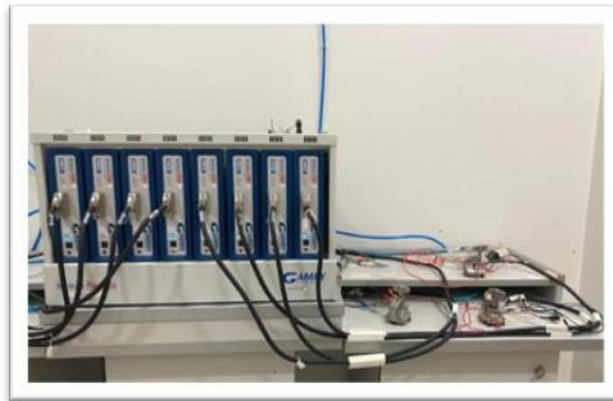
4.4.3.1. Lityum iyon pilleri için MoS_2 /grafen nanokompozit anotların elektrokimyasal karakterizasyonu

Elektrokimyasal karakterizasyon için CR2032 buton tipi hücreler içi saf argon ile doldurulmuş eldivenli kutuda hazırlanmıştır. Üretilen Grafen/ MoS_2 nanokompozitler anot, lityum metal folyo karşıt elektrot, 1M'lık LiPF_6 çözeltisi elektrolit ve mikro gözenekli polipropilen seperatör olarak kullanılmıştır. Hazırlanan yarım hücrelerde dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları Gamry Reference 1000 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel voltametri eğrileri 0.01-3 V aralığında 0, 1 mVs^{-1} tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Empedans spektrumları alternatif akım (AC) 10 mV genliğinde bir sinüs dalgasının uygulanması ile 0, 01Hz–100 kHz frekans aralığında ölçülmüştür. Şarj/deşarj testlerinin

gerçekleştirilmesi için MTI BST8-MA tipi elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmış ve sabit akımda 0.01-3.0V aralığında 100 mA/g sabit akımda testler gerçekleştirilmiştir.

4.4.3.2. Lityum hava pilleri için MoS₂/grafen nanokompozit katotların elektrokimyasal karakterizasyonu

Lityum hava pil testleri için ECC-Air test hücreleri kullanılmıştır. Üretilen elektrotlar lityum hava pilleri için nefes alabilen katot olarak ve lityum folyo anot olarak kullanılmıştır. Anot ve katot cam fiber ayıraç ile birbirlerinden ayrılmış ve TEGDME içerisinde çözülmüş 1M LiClO₄ solüsyonu elektrolit olarak kullanılmıştır. Hücre birleştirme işlemi içerisi argon doldurulmuş eldivenli kutu içerisinde gerçekleştirilmiştir. Hücreye 5 mL/dk sabit O₂ gaz akışı sağlanarak 2.0V-4.5V arasında pil 0.1mA/cm₂ sabit akımda test edilmiştir. Çevrimsel Voltametri (CV) testleri 0.5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal empedans ölçümleri ise 1000kHz-0.1 Hz arasında 10mV AC genliğinde ölçülmüştür. Testlerin tamamı Gamry Reference 1000 cihazı kullanılarak yüksek hassasiyette gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6.'da lityum hava hücrelerinin bağlı olduğu Gamry Reference 1000 cihazı görülmektedir.

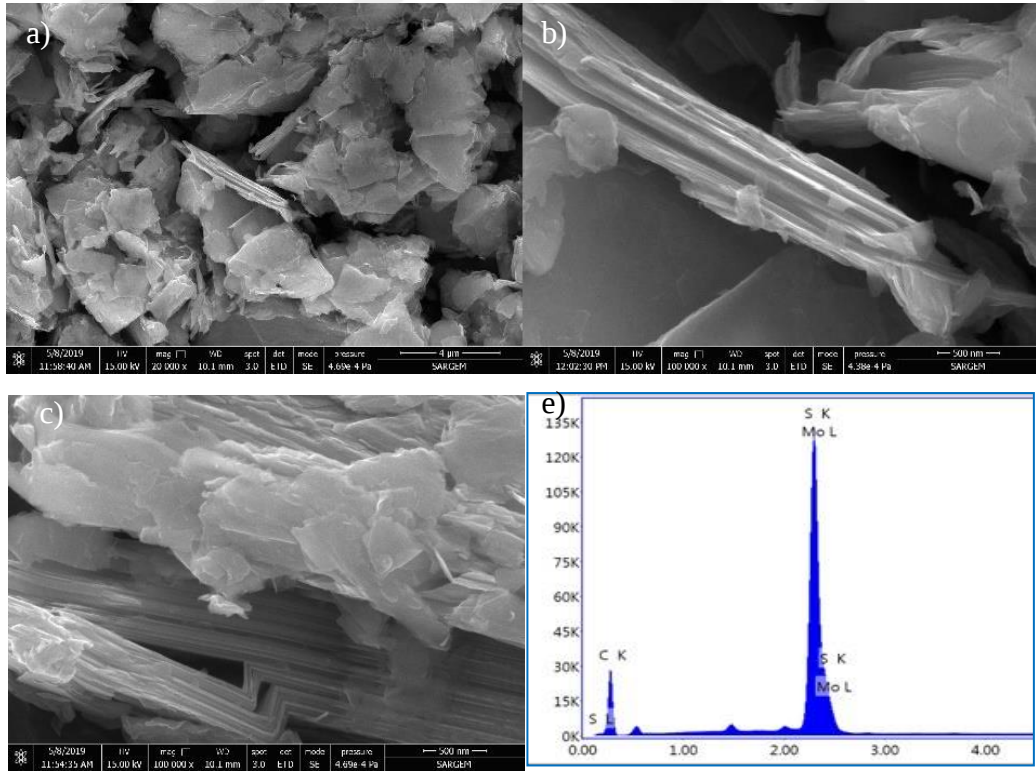


Şekil 4.6. 8 Kanallı Gamry Refernece 1000 Potentiostat

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

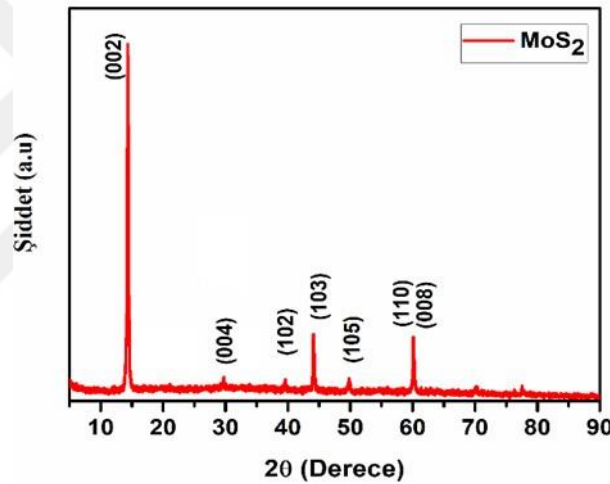
5.1. Eksfoliye Edilen MoS₂ Yapısının Fiziksel Karakterizasyonu

MoS₂ tozları lityumun interkalasyonu ile yapraklarına ayrılmış ve nanokompozit serbest elektrotların üretimi için kullanılmıştır. Şekil 5.1.'de yapraklarına ayrılmış MoS₂ yapısının düşük ve yüksek büyütme SEM resimleri görülmektedir. SEM resimlerinden görüleceği üzere MoS₂'ler başarılı bir şekilde eksfoliye edilmiş, flake boyutları 1-5 µm arasında değişen çok katmanlı MoS₂ tabakaları elde edilmiştir. Şekil 5.1.'de MoS₂'nin EDS analizi sunulmuş ve lityum interkalasyon prosesi ile içerdiği, bunun dışında emprüte bir element içermediği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.1. MoS₂ düşük büyütme, yüksek büyütme SEM resimleri (a-c) ve EDS analizi (d).

Literatür incelemelerinde de görüldüğü üzere lityum interkalasyonu işlemiyle üretilen MoS_2 'ler 1T fazındadır. Bunun sebebi lityumun yapıda yer almasıyla 2H- MoS_2 yapısının kristal yapısının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak eksfoliye işlemi için su içerisine daldırılan MoS_2 yapısında Li^+ iyonları LiOH yapısına dönüşerek sistemi terk eder, bu nedenle MoS_2 yapısı 1T fazında kararlı kalmayarak 2H fazına yani yarı iletken faza tekrar geri dönüşüm gösterir [205]. 2H fazı yarı iletken yapıdadır ve yüksek yüzey alanına sahip olmasına rağmen yarı iletken yapısından ötürü elektron transferi yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir. Şekil 5.2.'de yapraklarına ayrılmış tek kristal MoS_2 yapısının XRD analizi verilmiştir. XRD analizinde görülen farklı 2θ derecelerinde görülen (002), (004), (102), (103), (105), (110) ve (008) düzlemleri tek kristal 2H- MoS_2 yapısını göstermektedir [206].

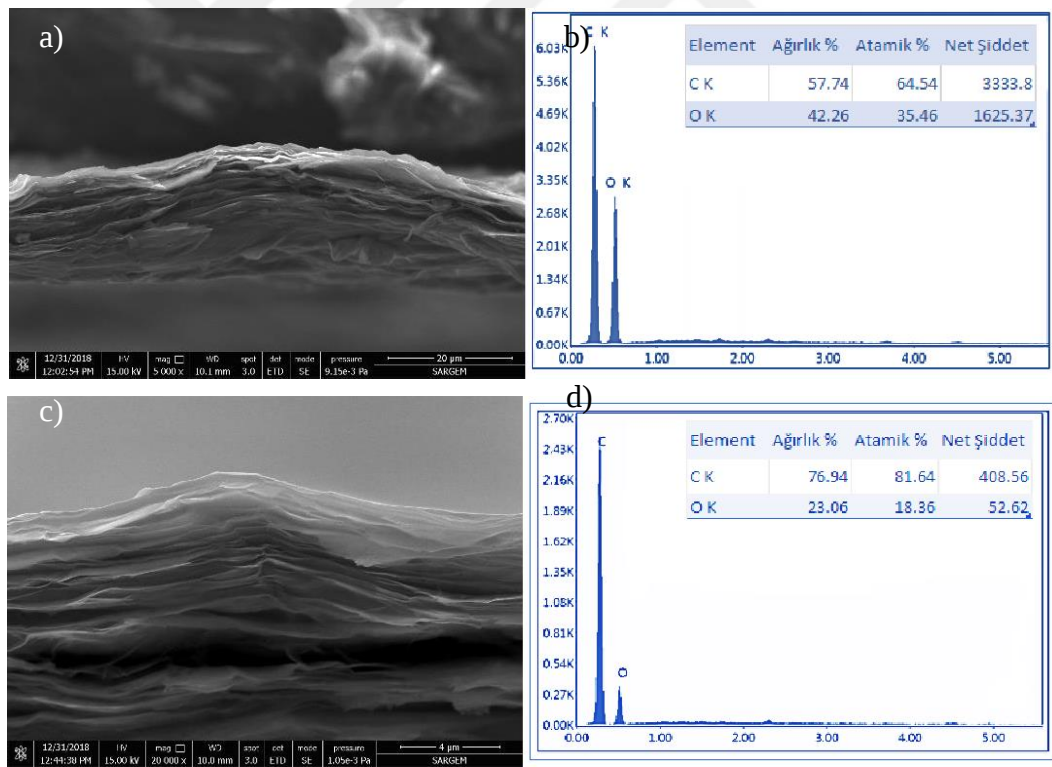


Şekil 5.2. Eksfoliye edilmiş MoS_2 'nin XRD analizi

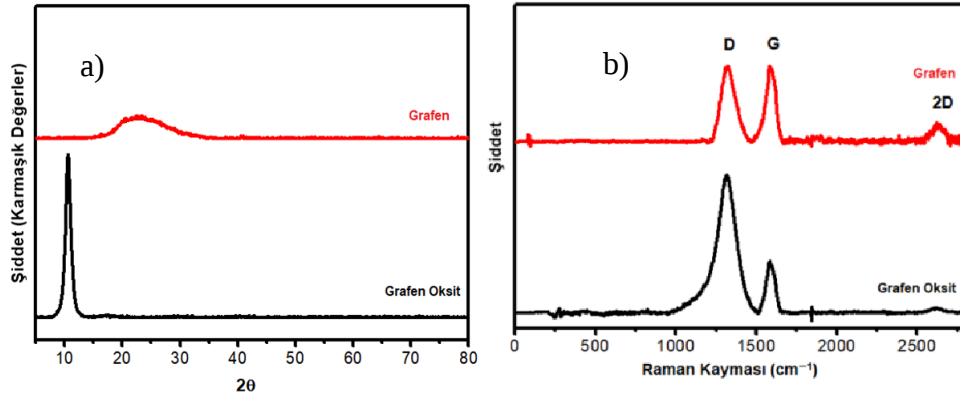
5.2. Eksfoliye Edilen İndirgenmiş Grafen Oksit'in Karakterizasyonu

Grafen yapısı elde edilen grafen oksitin Ar gazı altında termal indirgenmesi ile üretilmiştir. Şekil 5.3.'de grafen oksitin SEM resmi ve EDS analizi, Şekil 5.4.'de ise indirgenmiş grafen oksitin SEM resmi ve EDS analizi verilmiştir. Hem grafen oksit hem de grafen yapısında tabakalı yapı açık bir şekilde görünmesine rağmen, indirgeme işlemiyle grafen oksit tabakalarının daha da açıldığı ve çok katmanlı grafen yapısının başarılı bir şekilde elde edildiği görülmüştür. Elde edilen grafen'in hem lityumun interkalasyonuna hem de oksijenlerin tutunabileceği geniş yüzey ve gözenek

alanına imkan tanıyacağı görülmektedir. EDS analizleri incelendiğinde ise grafen oksit yapısında karbon/oksijen (C/O) oranı 1.35 iken bu oranının indirgenmiş grafen oksit yapısında 3.33'e yükseldiği belirlenmiştir, bu da grafen yapısında indirgeme işlemi sonrasında çok az bir oksijenin mevcut olduğunu ve indirgenmiş grafen oksit yapısının başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir [207]. Şekil 5.4.'de üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) yapısının XRD ve Raman spektroskopi analiz sonuçları verilmiştir. XRD sonuçlarına bakıldığında yaklaşık $2\theta = 11, 7^\circ$ 'de görülen grafen oksit pikinin indirgeme işlemi sonrası $2\theta = 26^\circ$ 'de yayvan bir pik verdiği görülmektedir [208], [209]. Raman analiz sonuçlarına bakıldığında, grafen yapısının karakteristik pikleri olan D (1315cm^{-1}), G (1594cm^{-1}) ve 2D (2670cm^{-1}) Raman kayma değerlerinde görülen piklerde D/G (hata/grafitleşme) oranının indirgeme işlemi sonrası 2.6 dan 0.9'a düştüğü ve buda indirgeme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır [210].



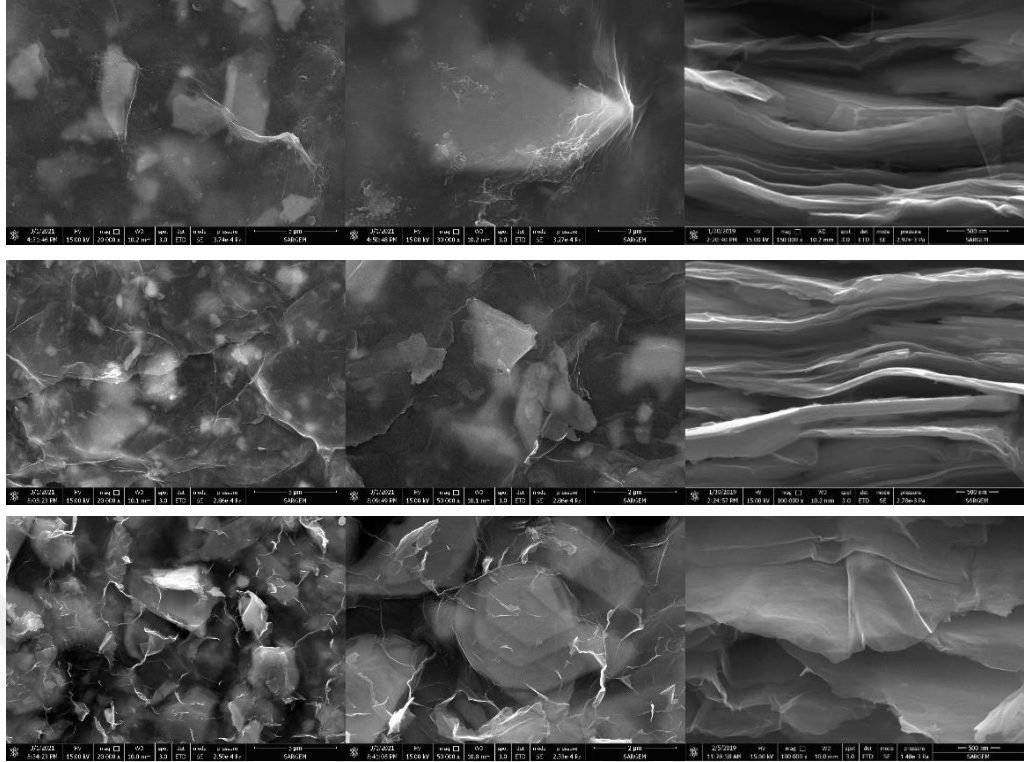
Şekil 5.3. GO yapısının SEM resmi (a), EDS analizi (b) ve rGO yapısının SEM resmi (c) ve EDS analizi (d).



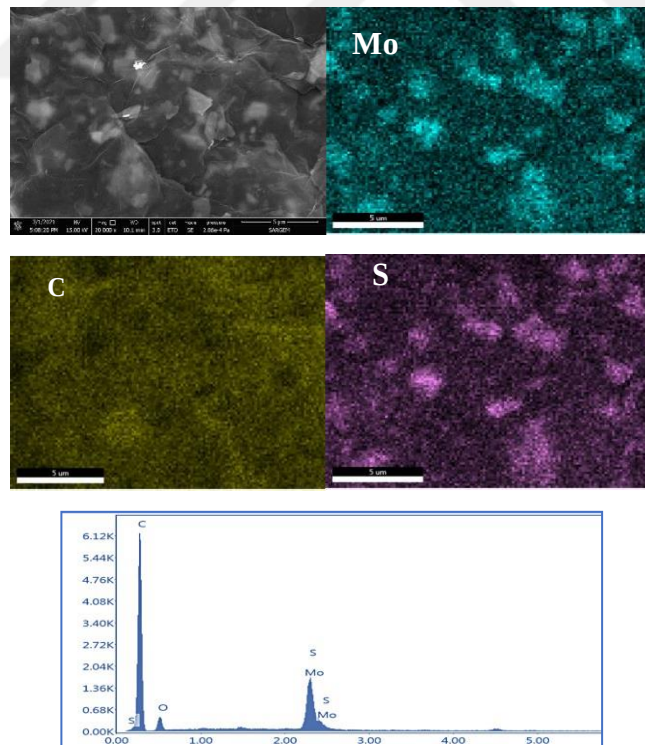
Şekil 5.4. 3 GO ve rGO yapılarının XRD analizi (a) ve Raman spektroskopisi (b).

5.3. Lityum İyon Piller İçin Geliştirilen Grafen/MoS₂ Serbest Durabilen Anotlar

Lityum iyon piller için geliştirilen Grafen/MoS₂ anotlar'da farklı miktarlarda grafen oksit ve MoS₂ kullanılarak serbest durabilen ve esnek yapısını koruyan anotlar üretilmiştir. MoS₂'nin yarı iletken yapıya sahip olması nedeniyle gösterdiği düşük iletkenlik grafen tabakaları arasına MoS₂ tabakalarının yerleştirilmesiyle hem iletkenliği yüksek hem de yüksek spesifik kapasite ve çevrim kararlılığı gösteren anotların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Sadece grafen anotların kullanıldığı pillerde karşılaşılan düşük kapasite korunumunun MoS₂ ile oluşturacağı sinerjik etki ile birlikte engellenmeye çalışılmıştır. Şekil 5.5.'de üretilen Grafen/MoS₂-10, Grafen/MoS₂-30 ve Grafen/MoS₂-50 numunelerinin düşük ve yüksek büyütme yüzey morfolojileri ve kesit görüntüsü verilmiştir. Şekillerden görüleceği üzere MoS₂ tabakaları grafen yaprakları ile sarılmış ve homojen bir dağılım sergilemiştir. Yine kesit görüntülerinden de görüleceği üzere grafen yaprakları arasına MoS₂ tabakaları yerleştirilmiştir. MoS₂ miktarının artışı ile grafen yaprakları arasındaki mesafelerde açılmış ve grafen yaprakları tarafından MoS₂ tabakaları tamamen sarmalanmıştır. Bu durum lityum interkalasyonu için yeni yollar yaratma ve lityum difüzyon hızını arttırmayı sağlamaktadır. Grafen/MoS₂ yapısındaki homojen dağılımın detaylı analizi için EDS-haritalama yapılmış ve Şekil 5.6.'da EDS-Haritalama sonuçları EDS analizi ile birlikte verilmiştir. Elementel haritalama analizi gösterdiği homojen olarak yayılmış Mo, S ve C element dağılımları ile MoS₂ tabakalarının homojen olarak yapıda yer aldığını kanıtlamaktadır. EDS analizi ile sadece Mo, S ve C ve O elementleri gözlenmiş ve herhangi bir empirüte ile karşılaşılmamıştır.

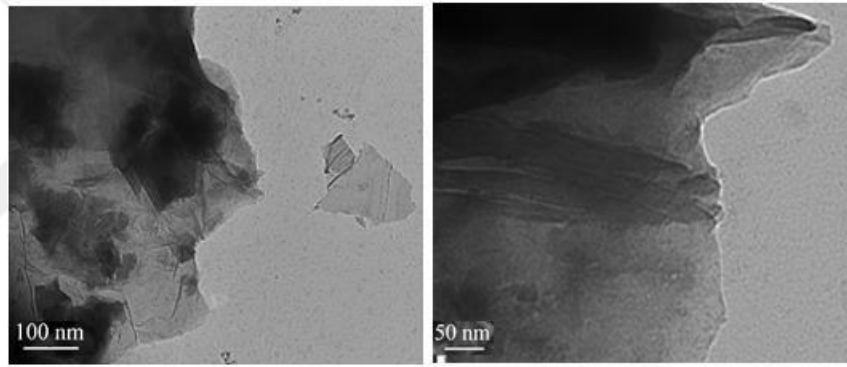


Şekil 5.5. Grafen/MoS₂ serbest durabilen nanokompozit yapısının SEM ve EDS görüntüsü

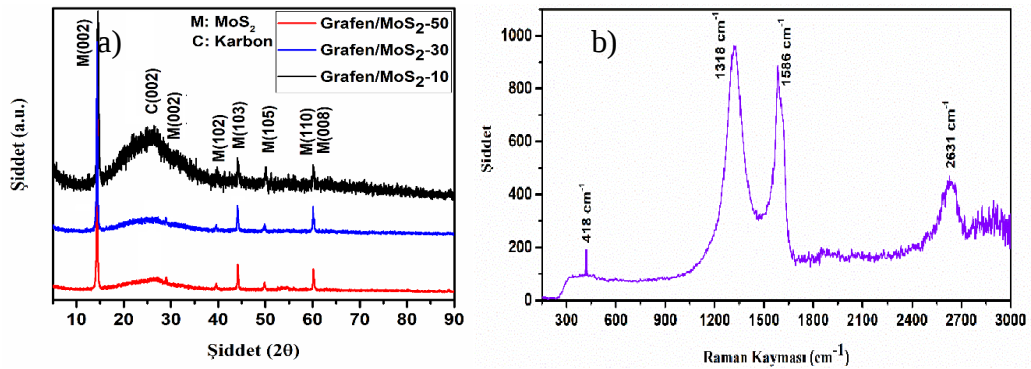


Şekil 5.6. Grafen/MoS₂ serbest durabilen elektrotun EDS haritalama (C:karbon, S: Sülfür, Mo: Molibden) ve EDS analizi.

Grafen/MoS₂ yapısının detaylı analizi ayrıca TEM analizi ile incelenmiş ve elde edilen görüntüler Şekil 5.7.'de paylaşılmıştır. Düşük ve yüksek büyütme TEM resimlerinden görüleceği üzere küçük MoS₂ tabakaları, grafen yaprakları üzerine tutunmuş ve başarılı bir şekilde dekore edilmiştir. Grafenin saydam yapısı ve MoS₂'in ince katmanları her iki malzemenin üretiminde kullanılan eksfoliasyon yöntemlerinin başarısını da ortaya koymaktadır. Şekil 5.8.'da Grafen/MoS₂ elektrotların XRD analizleri verilmiştir. XRD analizinden görüleceği üzere karakteristik MoS₂ piklerinin yanı sıra $2\theta=20^\circ-30^\circ$ arasında geniş yayvan grafen piki görülmekte ve elektrot içerisinde grafen miktarının artması ile bu pik daha baskın bir şekilde yer almaktadır. Yine Şekil 5.8.'de verilen Grafen/MoS₂-50'nin Raman spektroskopisi analizinde de gözlemlenen Grafenin D, G, 2D piklerinin yanı sıra 418 cm⁻¹'de elde edilen pik MoS₂'nin yapıdaki varlığını kanıtlamaktadır.

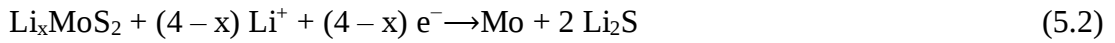


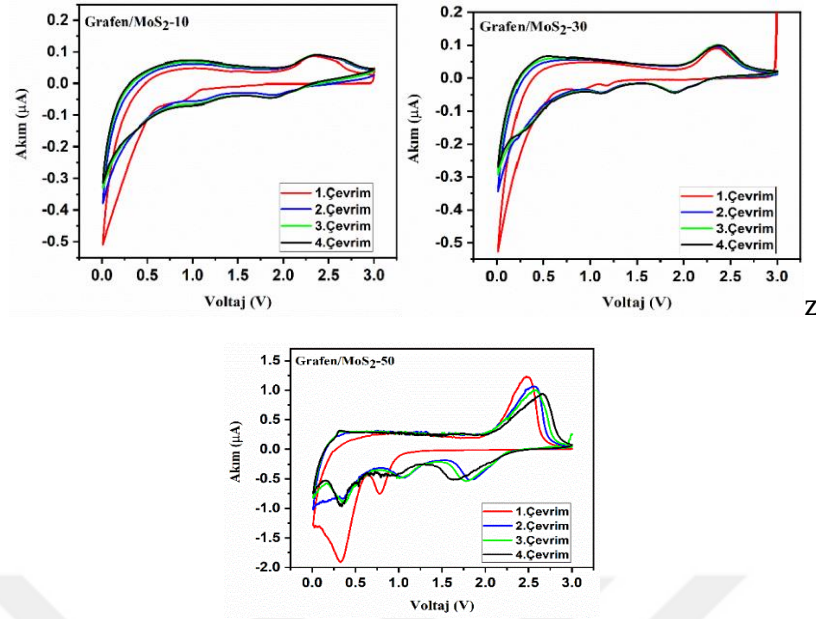
Şekil 5.7. Grafen/MoS₂ serbest durabilen elektrot yapısının düşük ve yüksek büyütme TEM görüntüleri



Şekil 5.8. Farklı miktarlarda grafen içeren Grafen/MoS₂-10, Grafen/MoS₂-30, Grafen/MoS₂-50 numunelerin XRD analizi (a) ve Grafen/MoS₂-50 elektrotunun Raman spektroskopisi analizi (b).

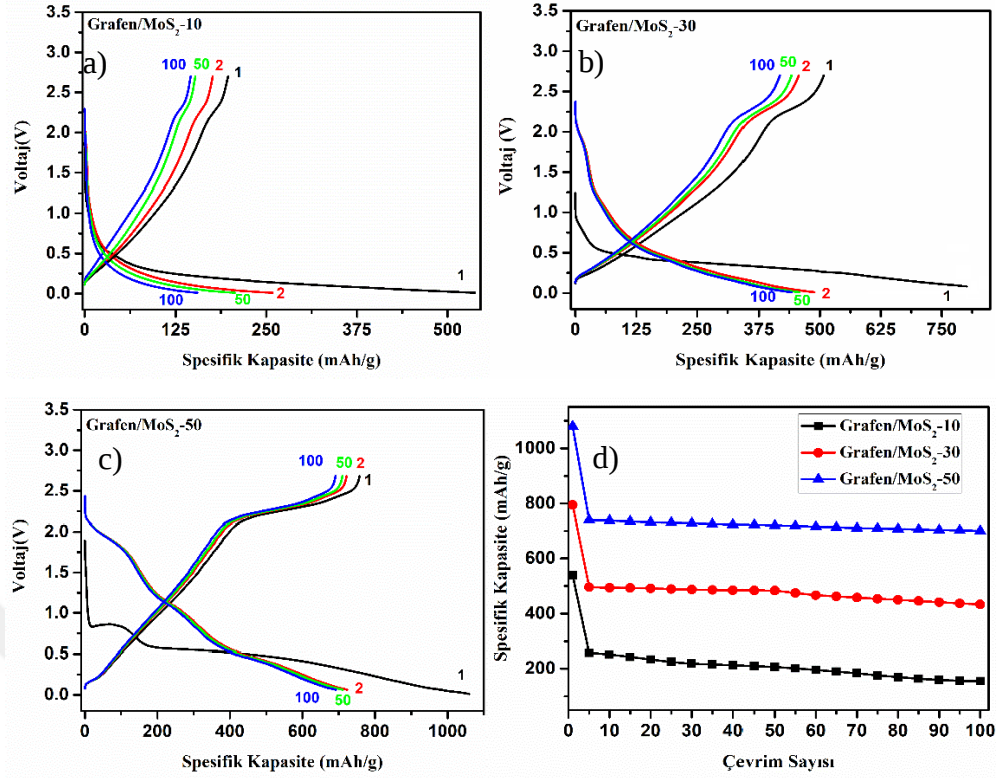
Üretilen farklı miktarlarda grafen içeren Grafen/MoS₂ serbest durabilen elektrotlar, CR2032 düğme tipi hücrede birleştirilmiş ve 0.01-3.0V aralığında çevrimsel voltametri analizleri gerçekleştirilmiştir. CV analizleri ile nanokompozit yapıdaki grafen ve MoS₂'ün Li⁺ ile gösterdiği anodik ve katodik reaksiyonlar anlaşılmaya çalışılmış ve elde edilen grafikler Şekil 5.9.'da verilmiştir. CV eğrisinin katodik bölümü incelendiğinde 3.0V ile 1.1V arasında görülen pik trigonal prizmatik 2H-MoS₂'in oktahedral 1T-Li_xMoS₂'ye dönüşümünü tanımlar (Eşitlik 5.1). 0.6-0.7V arasında görülen ikinci pik ise Li_xMoS₂'den Mo+Li₂S oluşum reaksiyonunu göstermektedir (Eşitlik 5.2). Anodik bölümde ise Li₂S'den S₈⁻² lityumun yapıdan ayrılması reaksiyonu 2.6V'da geniş bir pik olarak gözlemlenir [211].. Graphen'in lityumla gösterdiği katodik reaksiyon 0.2V'da gözlenirken, anodik reaksiyon 0.4V'da oluşmaktadır [212].. MoS₂ miktarı arttıkça Li₂S katodik reaksiyon pikleri daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Katodik ve anodik akım şiddetleri dikkate alındığında ilk çevrimden sonra aynı akım şiddeti görülmüş ve reaksiyonun tersinirliği artmıştır.





Şekil 5.9. Farklı miktarlarda grafen içeren serbest durabilen Grafen/MoS₂ anotların çevrimsel voltametre profilleri.

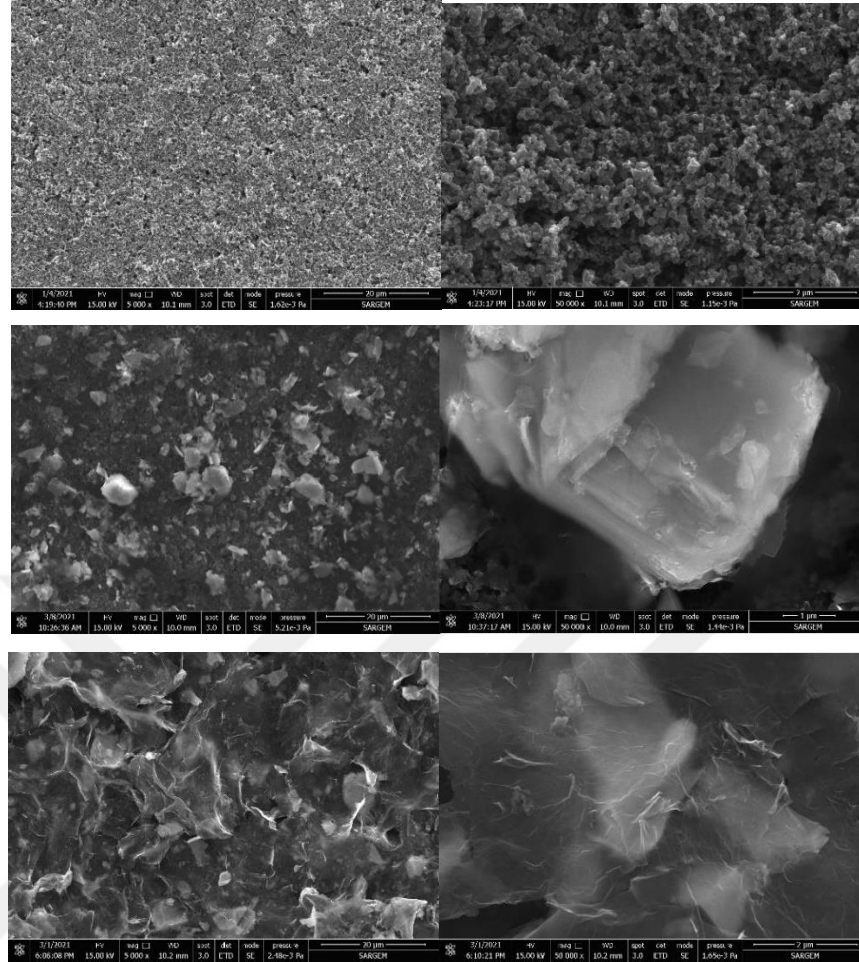
Şekil 5.10.'de üretilen Grafen/MoS₂ anotların 0.01V-2.7V aralığında sabit 100 mA/g akımda galvanostatik şarj-deşarj profilleri gösterilmiştir. Nanokompozit elektrot içerisinde MoS₂ miktarı arttıkça MoS₂ reaksiyonları daha baskın bir şekilde yer almış daha kararlı bir kapasite korunumu sergilemiştir. Şekil 5.10.'den görüleceği üzere Grafen/MoS₂-50 anot 100 çevrim sonunda 700 mAh/g deşarj kapasitesi ve ilk çevrimden sonra %99 kapasite korunumu sergilemiştir.



Şekil 5.10. Lityuma karşı Grafen/MoS₂ anotların şarj-deşarj profilleri (a-c) ve kapasite-çevrim sayısı grafiği (d).

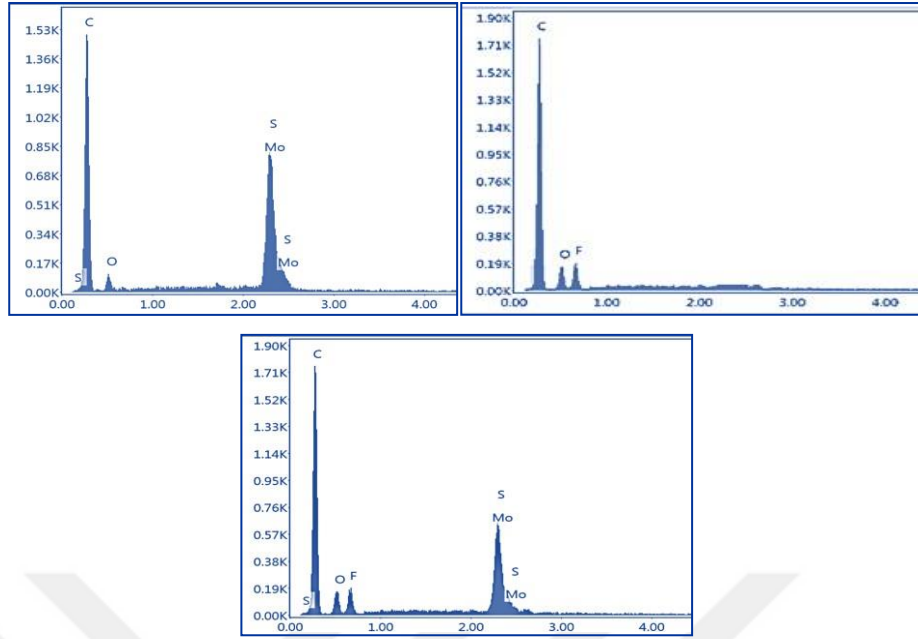
5.4. Lityum Hava Pilleri İçin Geliştirilen Grafen/MoS₂ Serbest Durabilen Hava Katotları

MoS₂'nin lityum hava pillerinde sergileyeceği katalizör etkisini incelemek için GDL kağıtlar üzerine MoS₂ ve Grafen/MoS₂ sıvanarak biriktirilmiş ve esnek durabilen elektrot üretilmiştir. Ağırlıkça %50 Grafen'in kullanıldığı anot çalışmalarında MoS₂'nin en iyi performansı sergilemesinden ötürü lityum hava pil uygulamalarında da ağırlıkça %50 grafen ve MoS₂ kullanılmıştır.



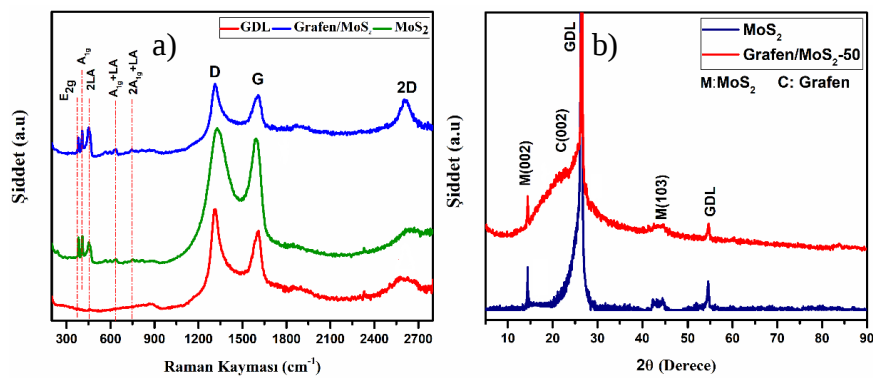
Şekil 5.11. GDL, MoS₂ ve Grafen/MoS₂ elektrotların yüzey morfolojileri

Şekil 5.11.'de herhangi bir işlem yapılmamış GDL (Fig. 5.11a, b), GDL yüzeyine kaplanmış MoS₂ (Fig. 5.11c, d) ve Grafen/MoS₂ (Fig. 5.11d, e) elektrotların yüzey morfolojileri düşük ve yüksek büyütme SEM resimleri ile gösterilmiştir. SEM resimlerinden görüleceği üzere saydam grafen yaprakları MoS₂ tabaklarını homojen bir şekilde sarmalamıştır. Bu durum grafen ve MoS₂ arasındaki etkileşimi artırarak oksijen indirgeme ve yükseltgenme reaksiyonlarının artışı sağlması beklenmektedir. Şekil 5.12.'de üretilen elektrotların EDS analizleri verilmiş ve GDL'den karbon (C), flor (f) ve oksijen (O) pikleri gözlenirken (Şekil 5.12.), MoS₂ elektrotunda bunların dışında Mo (molibden) ve S (sülfür) pikleri ortaya çıkmıştır (5.12b). Grafen/MoS₂ elektrotunda ise MoS₂ elektrotun EDS'inden farklı olarak karbon şiddeti daha yüksek elde edilmiştir (5.12c).



Şekil 5.12. GDL, MoS₂ ve Grafen/MoS₂ elektrotların EDS elementel analizleri.

GDL ve GDL üzerine kaplanmış MoS₂ ve Grafen/MoS₂'nin Raman spektroskopisi analizi Şekil 5.13.'da gösterilmiştir. GDL'de karbon ve polimer karışımı bir malzeme olduğundan tipik karbon piklerinin gözlemlendiği D, G ve 2D pikleri görülmüştür. MoS₂ elektrotunda görülen E1g, E2g ve A1g pikleri S-Mo-S tabakalarının titreşim modunu göstermektedir. Eksfoliye edilmiş MoS₂ tabakalarının E2g ve A1g modları 379 cm⁻¹ ve 404 cm⁻¹ Raman kayması değerlerinde görülmüştür [213].

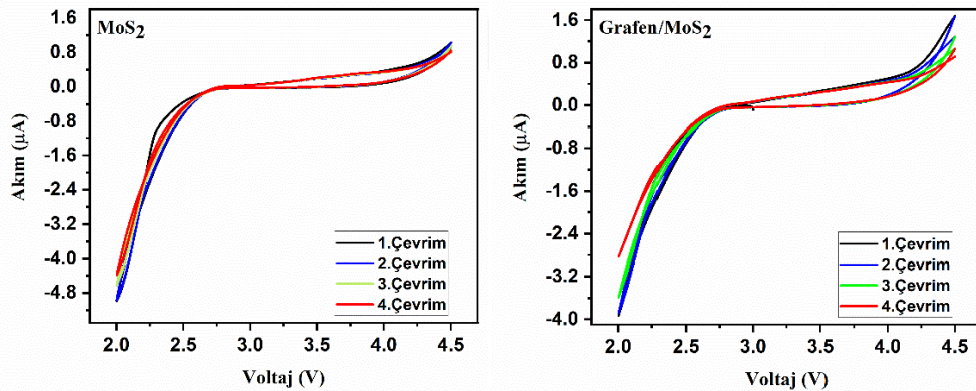


Şekil 5.13. GDL, Grafen/MoS₂ ve MoS₂'ün Raman spektroskopisi (a) ve Grafen/MoS₂ ve MoS₂'nin XRD analizi

Şekil 5.13.'de görülen MoS₂ ve Grafen/MoS₂ nanokompozit elektrot yapılarında ise MoS₂ düzlemleri ve grafenin (002) düzlem piki görülmektedir. GDL $2\theta = 25^\circ$ ve 55° 'de karakteristik piklerini sergilemiştir [214]. XRD analizinde de görüleceği üzere

hem MoS₂ elektrot yapısı hem de Grafen/MoS₂ elektrot yapısı GDL altlık üzerine başarılı bir şekilde kaplanmış ve iyi bir tutunma sergilemiştir

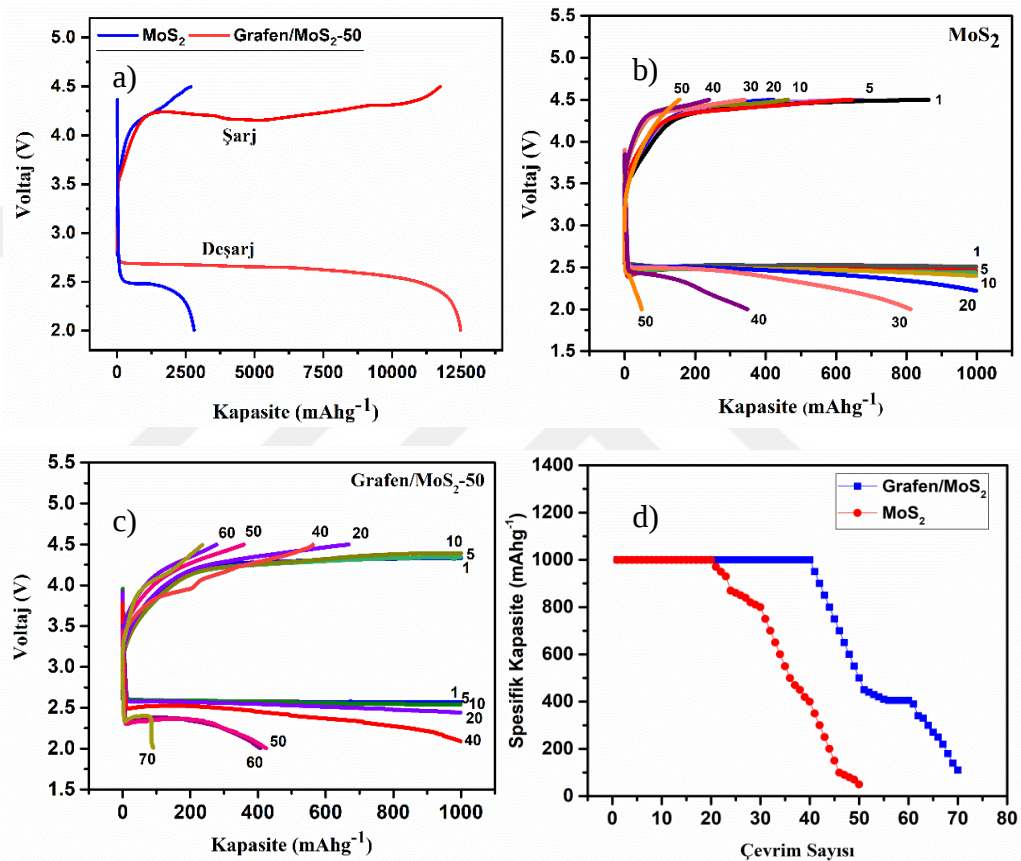
ECC-Air hücresinde 5mL/dk saf oksijen akışı altında 2.0-4.5V aralığında 0.5 mV/sn tarama hızında elde edilen Grafen/MoS₂ ve MoS₂ katotların çevrimsel voltametri grafikleri Şekil 5.14.'de gösterilmiştir. Katodik bölgede MoS₂ katot 2.55-2.0V arasında deşarj ürünlerinin oluşum reaksiyonunu gösterirken 3.0-4.5V arasında görülen reaksiyon deşarj ürünlerinin ayrışma reaksiyonunu göstermektedir. Her iki CV profili incelendiğinde her iki katotta benzer bir katodik reaksiyon sergilerken anodik bölgede Grafen/MoS₂ elektrot daha yüksek bir akım şiddeti ve daha geniş bir anodik bölge alanı sergilemiştir. Bu durum Grafen/MoS₂'nin daha iyi oksidasyon reaksiyonu gösterdiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca katodik bölgede reaksiyon başlangıcı 2.7V'da gözlemlenmiştir. Sonuç olarak Grafen/MoS₂, katodik reaksiyon başlangıç potansiyelini arttırmış ve daha iyi bir oksijen oluşum reaksiyonu sergilemiştir.



Şekil 5.14. MoS₂ ve Grafen/MoS₂ katotların çevrimsel voltametri profilleri.

Şekil 5.16.'da MoS₂ ve Grafen/MoS₂ katotların tam şarj-deşarj eğrileri verilmiştir. Tam şarj deşarj eğrileri incelendiğinde Grafen/MoS₂ katodun 12, 500 mAhg⁻¹'e ulaşan deşarj kapasitesi sergilediği görülmektedir, bu değer sadece MoS₂ katot kullanımında ancak 2500 mAhg⁻¹ değerini bulmuştur. Çevrim kararlılığını test edebilmek için 1000 mAhg⁻¹ spesifik kapasite değerine limitlenmiş MoS₂ (5.16b) ve Grafen/MoS₂ (5.16c) katodun kullanıldığı pillerin şarj-deşarj profilleri sergilenmiştir. Şarj-deşarj profilleri incelendiğinde Grafen/MoS₂'nin MoS₂'ye göre daha düşük bir polarizasyon sergilediği ve deşarj kapasitesini 10 çevrim boyunca kararlı sağladıktan sonra şarj

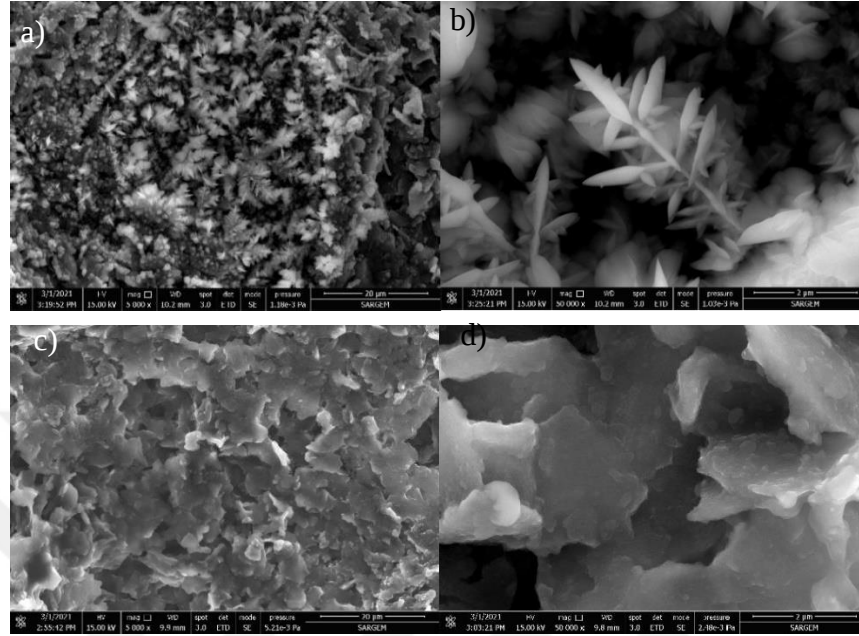
kapasitesinde kayıpların olmaya başladığı görülmektedir. Bu durum MoS₂ katotta ilk çevrimden sonra kademeli olarak başlamaktadır. Bu durum Grafen/MoS₂ katodun daha iyi bir oksijen oluşum reaksiyonu (OER) ve tersinir reaksiyon kinetiği gösterdiğini ortaya koymaktadır. Şekil 5.16. ise çevrim sayısı boyunca kapasite kararlılığı davranışı izlenmiş ve Grafen/MoS₂ katot MoS₂'ye göre daha kararlı bir çevrim ömrü sunmuştur.



Şekil 5.15. Grafen/MoS₂ ve MoS₂ katotların tam şarj deşarj profilleri (a), 1000 mAhg⁻¹ spesifik kapasiteye limitlenmiş MoS₂ (b) ve Grafen/MoS₂ (c) katotların şarj-deşarj profilleri ve çevrim sayısı kapasite grafikleri (d).

Çevrim testi sonra ECC-Air hücreleri eldivenli kutu içerisinde açılarak, kullanılan katotlar çıkarılmış ve yüzey morfolojileri incelenmiştir. Şekil 5.17.'de görüleceği üzere MoS₂ katot yüzeyleri dendritik bir Li₂O₂ oluşumu ortaya koyarken, Grafen/MoS₂ katot grafen ve MoS₂ tabakaları üzerine ince ve geniş bir şekilde yayılmış küçük partiküllerden oluşan deşarj ürünleri oluşturmuştur. Grafen/MoS₂ elektrot yapısı deşarj ürünlerini belli noktalarda birikerek büyüyen değil, geniş yüzey

alanına homojen bir şekilde dağıttığı için daha yüksek bir çevrim ömrü ve deşarj kapasitesi oluşturmıştır.



Şekil 5.16. Elektrokimyasal çevrim testi sonrası düşük ve yüksek büyütme SEM resimleri a, b) MoS₂ ve c, d) Grafen/MoS₂

5.5. Genel Sonuçlar

- İki boyutlu MoS₂ ve Grafen yapısı başarılı şekilde üretilmiştir.
- Grafen/MoS₂ ağırlıkça %10-30-50 serbest durabilen anot malzemeler lityum iyon piller için başarılı şekilde üretilmiştir. Grafen tabakaları arasında MoS₂ başarılı bir şekilde dekore olmuştur.
- Grafene molibden disülfür homojen bir şekilde dağıtılıp. Grafenin yüzey alanı arttırılmış ve bu sayede lityum interkalasyonu sağlanmıştır.
- Yüksek miktarda iki boyutlu malzemelerin üretilmiştir ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.
- Temel olarak optimize edilmiş MoS₂/Grafen nanokompozit anot 100 çevrim sonunda 700 mAh/g deşarj kapasitesi ve ilk çevrimden sonra %99 kapasite korunumu sergilemiştir.
- MoS₂ ve Grafen/MoS₂ nanokompozit elektrotlar GDL üzerinde lityum hava katodu olarak başarılı bir şekilde üretilmiştir.

- Lityum hava pilleri için üretilen MoS_2 /Grafen nanokompozit katot malzemesinde 12, 500 mAhg^{-1} 'e ulaşan tam deşarj kapasitesi ve 1000 mAhg^{-1} limitli kapasitede 50 çevrim kararlı kapasite davranışı sergilemiştir.

5.6. Öneriler

- Üretilen Grafen/ MoS_2 nanokompozitler Al, Zn, Mg.v.b İyon piller içinde anot ve /veya katot malzemesi olarak kullanılabilir.
- Üretilen Serbest durabilen elektrotlar esnek yapısı sayesinde giyilebilir bataryalar için kullanılabilir.
- MoS_2 nin yüksek oksijen tutma kapasitesi sayesinde lityum hava pilleri için umut vaad edici bir katalizör olarak geliştirilebilir.
- Üretilen Grafen/ MoS_2 elektrot testleri farklı sıcaklıklarda testler yapılarak hücre içerisindeki reaksiyonların termal dayanımı ölçülebilir.

KAYNAKLAR

- [1] R. Sahoo, A. Pal, and T. Pal, "2D materials for renewable energy storage devices: Outlook and challenges, " Chem. Commun., 2016.
- [2] T. S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, and Y. Gogotsi, "Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems, " Advanced Energy Materials. 2019.
- [3] R. C. McKenna et al., "The future role of Power-to-Gas in the energy transition: Regional and local techno-economic analyses in Baden-Württemberg, " Appl. Energy, 2018.
- [4] M. Koo et al., "Bendable inorganic thin-film battery for fully flexible electronic systems, " Nano Lett., 2012.
- [5] P. Simon, Y. Gogotsi, and B. Dunn, "Where do batteries end and supercapacitors begin?, " Science. 2014.
- [6] Z. Yang et al., "Electrochemical energy storage for green grid, " Chemical Reviews. 2011.
- [7] P. Denholm and T. Mai, "Timescales of energy storage needed for reducing renewable energy curtailment, " Renew. Energy, 2019.
- [8] H. Abdi, B. Mohammadi-ivatloo, S. Javadi, A. R. Khodaei, and E. Dehnavi, "Energy Storage Systems, " in Distributed Generation Systems: Design, Operation and Grid Integration, 2017.
- [9] C. Xu, B. Xu, Y. Gu, Z. Xiong, J. Sun, and X. S. Zhao, "Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage, " Energy and Environmental Science. 2013.
- [10] Y. Sun and K. Liu, "Strain engineering in functional 2-dimensional materials, " Journal of Applied Physics. 2019.
- [11] R. Ma and T. Sasaki, "Nanosheets of oxides and hydroxides: Ultimate 2D charge-bearing functional crystallites, " Advanced Materials. 2010.
- [12] R. F. Service, "Carbon sheets an atom thick give rise to graphene dreams, " Science. 2009.

- [13] M. Wagemaker, A. P. M. Kentjens, and F. M. Mulder, "Equilibrium lithium transport between nanocrystalline phases in intercalated TiO₂ anatase, " *Nature*, 2002.
- [14] M. Kim, H. M. Hwang, G. H. Park, and H. Lee, "Graphene-based composite electrodes for electrochemical energy storage devices: Recent progress and challenges, " *FlatChem*. 2017.
- [15] G. A. Papoian and R. Hoffmann, "Hypervalent bonding in one, two, and three dimensions: Extending the Zintl-Klemm concept to nonclassical electron-rich networks, " *Angewandte Chemie - International Edition*. 2000.
- [16] J. Yu, J. Li, W. Zhang, and H. Chang, "Synthesis of high quality two-dimensional materials via chemical vapor deposition, " *Chem. Sci.*, 2015.
- [17] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, and A. C. Ferrari, "Production and processing of graphene and 2d crystals, " *Materials Today*. 2012.
- [18] H. Zhang, "Introduction: 2D Materials Chemistry, " *Chemical Reviews*. 2018.
- [19] L. Zeng, C. You, N. Hong, X. Zhang, and T. Liang, "Large-Scale Preparation of 2D Metal Films by a Top-Down Approach, " *Adv. Eng. Mater.*, 2020.
- [20] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene, " *Nat. Mater.*, 2007.
- [21] B. Wang et al., "Graphene-based composites for electrochemical energy storage, " *Energy Storage Materials*. 2020.
- [22] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, " *Nature*, 2005.
- [23] M. Pumera, "Graphene-based nanomaterials for energy storage, " *Energy Environ. Sci.*, 2011.
- [24] C. Gómez-Navarro et al., "Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets, " *Nano Lett.*, 2007.
- [25] C. Wang et al., "An aptameric graphene nanosensor for label-free detection of small-molecule biomarkers, " *Biosens. Bioelectron.*, 2015.
- [26] V. Georgakilas et al., "Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications, " *Chemical Reviews*. 2016.
- [27] S. Horiuchi, T. Gotou, M. Fujiwara, T. Asaka, T. Yokosawa, and Y. Matsui, "Single graphene sheet detected in a carbon nanofilm, " *Appl. Phys. Lett.*, 2004.
- [28] H. Shioyama, "Cleavage of graphite to graphene, " *J. Mater. Sci. Lett.*, 2001.

- [29] M. Inagaki, Y. A. Kim, and M. Endo, "Graphene: Preparation and structural perfection, " J. Mater. Chem., 2011.
- [30] K. S. Novoselov et al., "Electric field in atomically thin carbon films, " Science (80-.), 2004.
- [31] M. Yi and Z. Shen, "A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene, " Journal of Materials Chemistry A. 2015.
- [32] D. A. Dikin et al., "Preparation and characterization of graphene oxide paper, " Nature, 2007.
- [33] S. Park and R. S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes, " Nat. Nanotechnol., 2009.
- [34] X. Li et al., "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, " Science (80-.), 2009.
- [35] X. Li, W. Cai, L. Colombo, and R. S. Ruoff, "Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling, " Nano Lett., 2009.
- [36] G. Eda and M. Chhowalla, "Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin-film electronics and optoelectronics, " Advanced Materials. 2010.
- [37] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide, " Carbon N. Y., 2012.
- [38] A. BEDELOĞLU and M. TAŞ, "Graphene And Its Production Methods, " Afyon Kocatepe Univ. J. Sci. Eng., 2016.
- [39] X. Z. Yu, C. G. Hwang, C. M. Jozwiak, A. Köhl, A. K. Schmid, and A. Lanzara, "New synthesis method for the growth of epitaxial graphene, " J. Electron Spectros. Relat. Phenomena, 2011.
- [40] Y. Guo, L. Jiang, and W. Guo, "Opening carbon nanotubes into zigzag graphene nanoribbons by energy-optimum oxidation, " Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., 2010.
- [41] K. S. Subrahmanyam, L. S. Panchakarla, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, "Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method, " J. Phys. Chem. C, 2009.
- [42] N. Li, Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, Z. Gu, and S. Xu, "Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method, " Carbon N. Y., 2010.
- [43] F. Kokai et al., "Three nanostructured graphitic particles and their growth mechanisms from high-temperature carbon vapor confined by Ar gas, " Carbon N. Y., 2004.

- [44] N. Dalila R, M. K. Md Arshad, S. C. B. Gopinath, W. M. W. Norhaimi, and M. F. M. Fathil, "Current and future envision on developing biosensors aided by 2D molybdenum disulfide (MoS_2) productions, " *Biosensors and Bioelectronics*. 2019.
- [45] C. Feng, J. Ma, H. Li, R. Zeng, Z. Guo, and H. Liu, "Synthesis of molybdenum disulfide (MoS_2) for lithium ion battery applications, " *Mater. Res. Bull.*, 2009.
- [46] X. L. Li and Y. D. Li, "MoS₂ nanostructures: Synthesis and electrochemical Mg²⁺ intercalation, " *J. Phys. Chem. B*, 2004.
- [47] X. Li and H. Zhu, "Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications, " *J. Mater.*, 2015.
- [48] A. K. M. Newaz et al., "Electrical control of optical properties of monolayer MoS₂, " *Solid State Commun.*, 2013.
- [49] R. Ganatra and Q. Zhang, "Few-layer MoS₂: A promising layered semiconductor, " *ACS Nano*. 2014.
- [50] M. hong Wu, L. Li, N. Liu, D. jin Wang, Y. cheng Xue, and L. Tang, "Molybdenum disulfide (MoS_2) as a co-catalyst for photocatalytic degradation of organic contaminants: A review, " *Process Safety and Environmental Protection*. 2018.
- [51] A. O'Neill, U. Khan, and J. N. Coleman, "Preparation of high concentration dispersions of exfoliated MoS₂ with increased flake size, " *Chem. Mater.*, 2012.
- [52] Y. H. Lee et al., "Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition, " *Adv. Mater.*, 2012.
- [53] Y. Yu, A. El Kamel, and G. Gong, "Modeling and simulation of overtaking behavior involving environment, " *Adv. Eng. Softw.*, 2014.
- [54] M. Velický and P. S. Toth, "From two-dimensional materials to their heterostructures: An electrochemist's perspective, " *Applied Materials Today*. 2017.
- [55] P. Ajayan, P. Kim, and K. Banerjee, "Two-dimensional van der Waals materials, " *Phys. Today*, 2016.
- [56] C. L. Kane and E. J. Mele, "Quantum Spin hall effect in graphene, " *Phys. Rev. Lett.*, 2005.
- [57] L. F. Mattheiss, "Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds, " *Phys. Rev. B*, 1973.

- [58] P. D. Fleischauer, J. R. Lince, P. A. Bertrand, and R. Bauer, "Electronic structure and lubrication properties of molybdenum disulfide: a qualitative molecular orbital approach, " *Langmuir*, vol. 5, no. 4, pp. 1009–1015, Jul. 1989.
- [59] O. Knop and R. D. MacDonald, "CHALKOGENIDES OF THE TRANSITION ELEMENTS: III. MOLYBDENUM DITELLURIDE, " *Can. J. Chem.*, vol. 39, no. 4, pp. 897–904, Apr. 1961.
- [60] W. G. Dawson and D. W. Bullett, "Electronic structure and crystallography of MoTe_2 and WTe_2 , " *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 20, no. 36, pp. 6159–6174, Dec. 1987.
- [61] B. E. Brown, "The crystal structures of WTe_2 and high-temperature MoTe_2 , " *Acta Crystallogr.*, vol. 20, no. 2, pp. 268–274, Feb. 1966.
- [62] P. B. James and M. T. Lavik, "The crystal structure of MoSe_2 , " *Acta Crystallogr.*, vol. 16, no. 11, pp. 1183–1183, Nov. 1963.
- [63] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, "Graphene-based ultracapacitors., " *Nano Lett.*, vol. 8, no. 10, pp. 3498–502, Oct. 2008.
- [64] M. Inzlicht, B. J. Schmeichel, and C. N. Macrae, "Why self-control seems (but may not be) limited., " *Trends Cogn. Sci.*, vol. 18, no. 3, pp. 127–33, Mar. 2014.
- [65] L. Vinet and A. Zhedanov, "A 'missing' family of classical orthogonal polynomials, " *Annu. Energy Outlook 2019 with Proj. to 2050*, Nov. 2010.
- [66] M. S. Whittingham, "History, evolution, and future status of energy storage, " in *Proceedings of the IEEE*, 2012.
- [67] J. B. Goodenough and Y. Kim, "Challenges for rechargeable Li batteries, " *Chemistry of Materials*. 2010.
- [68] A. B. Laursen, S. Kegnæs, S. Dahl, and I. Chorkendorff, "Molybdenum sulfides—efficient and viable materials for electro - and photoelectrocatalytic hydrogen evolution, " *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 2, p. 5577, 2012.
- [69] P. C. K. Vesborg, B. Seger, and I. Chorkendorff, "Recent development in hydrogen evolution reaction catalysts and their practical implementation, " *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015.
- [70] K. S. Novoselov, V. I. Fal'Ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, "A roadmap for graphene, " *Nature*. 2012.
- [71] K. S. Novoselov et al., "Two-dimensional atomic crystals, " *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2005.

- [72] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, "Van der Waals heterostructures," *Nature*. 2013.
- [73] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, "Atomically Thin MoS_2 : A New Direct-Gap Semiconductor," *Phys. Rev. Lett.*, 2010.
- [74] C. G. Morales-Guio and X. Hu, "Amorphous molybdenum sulfides as hydrogen evolution catalysts," *Acc. Chem. Res.*, 2014.
- [75] D. Voiry et al., "Conducting MoS_2 nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction," *Nano Lett.*, 2013.
- [76] H. Li et al., "Activating and optimizing MoS_2 basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies," *Nat. Mater.*, 2016.
- [77] S. Z. Butler et al., "Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene," *ACS Nano*. 2013.
- [78] J. B. Goodenough and K. S. Park, "The Li-ion rechargeable battery: A perspective," *Journal of the American Chemical Society*. 2013.
- [79] Y. Sui et al., "Dual-ion batteries: The emerging alternative rechargeable batteries," *Energy Storage Materials*. 2020.
- [80] D. Er, E. Detsi, H. Kumar, and V. B. Shenoy, "Defective Graphene and Graphene Allotropes as High-Capacity Anode Materials for Mg Ion Batteries," *ACS Energy Lett.*, 2016.
- [81] N. S. Lewis and D. G. Nocera, "Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2006.
- [82] Q. Ding, B. Song, P. Xu, and S. Jin, "Efficient Electrocatalytic and Photoelectrochemical Hydrogen Generation Using MoS_2 and Related Compounds," *Chem*. 2016.
- [83] D. Voiry et al., "The role of electronic coupling between substrate and 2D MoS_2 nanosheets in electrocatalytic production of hydrogen," *Nat. Mater.*, 2016.
- [84] T. F. Jaramillo, K. P. Jørgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Hørch, and I. Chorkendorff, "Identification of active edge sites for electrochemical H_2 evolution from MoS_2 nanocatalysts," *Science* (80-.), 2007.
- [85] D. Voiry et al., "Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS_2 nanosheets for hydrogen evolution," *Nat. Mater.*, 2013.

- [86] E. Luais, A. Mery, J. Abou-Rjeily, J. Sakai, F. Tran-Van, and F. Ghamouss, "A self-standing and binder-free electrodes carbon nanotubes and an electrodeposited applied in lithium-ion batteries, " J. Electrochem. Sci. Technol., 2019.
- [87] T. Ohzuku and R. J. Brodd, "An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries, " J. Power Sources, 2007.
- [88] B. Scrosati and J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future, " Journal of Power Sources. 2010.
- [89] X. Zeng and J. Li, "Spent rechargeable lithium batteries in e-waste: Composition and its implications, " Front. Environ. Sci. Eng., 2014.
- [90] D. L. and T. B. Reddy, Linden's Handbook of Batteries, Fourth Edition. 2002.
- [91] M. Winter and R. J. Brodd, "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, " Chem. Rev., 2004.
- [92] U. Kasavajjula, C. Wang, and A. J. Appleby, "Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, " Journal of Power Sources. 2007.
- [93] W. J. Weydanz, M. Wohlfahrt-Mehrens, and R. A. Huggins, "A room temperature study of the binary lithium-silicon and the ternary lithium-chromium-silicon system for use in rechargeable lithium batteries, " J. Power Sources, 1999.
- [94] H. Li, L. Shi, W. Lu, X. Huang, and L. Chen, "Studies on Capacity Loss and Capacity Fading of Nanosized SnSb Alloy Anode for Li-Ion Batteries, " J. Electrochem. Soc., 2001.
- [95] M. Yoshio, R. J. Brodd, and A. Kozawa, Lithium-ion batteries: Science and technologies. 2009.
- [96] K. MIZUSHIMA, P. C. JONES, P. J. WISEMAN, and J. B. GOODENOUGH, "LixCoO₂ (0 < x < 1) - a New Cathode Material for Batteries of High-Energy Density, " Solid State Ionics, 1981.
- [97] K. A. Striebel, C. Z. Deng, S. J. Wen, and E. J. Cairns, "Electrochemical Behavior of LiMn₂O₄ and LiCoO₂ Thin Films Produced with Pulsed Laser Deposition, " J. Electrochem. Soc., 1996.
- [98] X. Yuan, H. Liu, and J. Zhang, Lithium-ion batteries: Advanced materials and technologies. 2016.
- [99] M. Wakihara, "Recent developments in lithium ion batteries, " Materials Science and Engineering: R: Reports. 2001.

- [100] J. Akimoto, Y. Gotoh, and Y. Oosawa, "Synthesis and Structure Refinement of LiCoO_2 Single Crystals," *Journal of Solid State Chemistry*. 1998.
- [101] J. W. Fergus, "Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries," *Journal of Power Sources*. 2010.
- [102] X. Han, Q. Meng, T. Sun, and J. Sun, "Preparation and electrochemical characterization of single-crystalline spherical $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders cathode material for Li-ion batteries," *Journal of Power Sources*. 2010.
- [103] L. Yunjian et al., "Electrochemical performance and capacity fading reason of LiMn_2O_4 /graphite batteries stored at room temperature," *J. Power Sources*, 2009.
- [104] T. Doi et al., "Electrochemical AFM study of LiMn_2O_4 thin film electrodes exposed to elevated temperatures," *J. Power Sources*, 2008.
- [105] V. Vivier, J. Farcy, and J. P. Pereira-Ramos, "Electrochemical lithium insertion in sol-gel crystalline vanadium pentoxide thin films," *Electrochim. Acta*, 1998.
- [106] X. W. Liu, H. Wei, Y. F. Deng, J. Tang, Z. C. Shi, and G. H. Chen, "Synthesis of sub-micrometer lithium iron phosphate particles using supercritical hydrothermal method for lithium ion batteries," *J. Shanghai Jiaotong Univ.*, 2012.
- [107] M. S. Whittingham, "Lithium batteries and cathode materials," *Chem. Rev.*, 2004.
- [108] B. L. Ellis, K. T. Lee, and L. F. Nazar, "Positive electrode materials for Li-Ion and Li-batteries," *Chemistry of Materials*. 2010.
- [109] K. Xu, S. P. Ding, and T. R. Jow, "Toward Reliable Values of Electrochemical Stability Limits for Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, 1999.
- [110] C. A. Angell and Y. Choi, "Crystallization and vitrification in aqueous systems," *J. Microsc.*, 1986.
- [111] K. Xu, M. S. Ding, and T. R. Jow, "Quaternary Onium Salts as Nonaqueous Electrolytes for Electrochemical Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, 2001.
- [112] K. Xu, "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries," *Chem. Rev.*, 2004.
- [113] G. Pistoia, "Nonaqueous Batteries with LiClO_4 -Ethylene Carbonate as Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, 1971.

- [114] M. S. Ding, K. Xu, S. S. Zhang, K. Amine, G. L. Henriksen, and T. R. Jow, "Change of Conductivity with Salt Content, Solvent Composition, and Temperature for Electrolytes of LiPF_6 in Ethylene Carbonate-Ethyl Methyl Carbonate," *J. Electrochem. Soc.*, 2001.
- [115] J. O. Besenhard, "The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal-and NR_4 -graphite intercalation compounds in organic electrolytes," *Carbon* N. Y., 1976.
- [116] M. Arakawa and J. I. Yamaki, "The cathodic decomposition of propylene carbonate in lithium batteries," *J. Electroanal. Chem.*, 1987.
- [117] M. Xu, T. Liang, M. Shi, and H. Chen, "Graphene-like two-dimensional materials," *Chemical Reviews*. 2013.
- [118] T. Chu et al., "Cationic Hexagonal Boron Nitride, Graphene, and MoS_2 Nanosheets Heteroassembled with Their Anionic Counterparts for Photocatalysis and Sodium-Ion Battery Applications," *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020.
- [119] A. Hu et al., "Interface-engineered metallic 1T- MoS_2 nanosheet array induced via palladium doping enabling catalysis enhancement for lithium-oxygen battery," *Chem. Eng. J.*, 2020.
- [120] A. Hu, C. Shu, X. Qiu, M. Li, R. Zheng, and J. Long, "Improved Cyclability of Lithium-Oxygen Batteries by Synergistic Catalytic Effects of Two-Dimensional MoS_2 Nanosheets Anchored on Hollow Carbon Spheres," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019.
- [121] Y. Cao et al., "Two- Dimensional MoS_2 for Li-S Batteries: Structural Design and Electronic Modulation," *ChemSusChem*, vol. 13, no. 6, pp. 1392–1408, Mar. 2020.
- [122] M. Liu et al., "Propelling Polysulfide Conversion by Defect-Rich MoS_2 Nanosheets for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 23, pp. 20788–20795, Jun. 2019.
- [123] H. Gupta, S. Chakrabarti, S. Mothkuri, B. Padya, T. N. Rao, and P. K. Jain, "High performance supercapacitor based on 2D- MoS_2 nanostructures," *Mater. Today Proc.*, vol. 26, pp. 20–24, 2020.
- [124] N. A. Kumar, M. A. Dar, R. Gul, and J.-B. Baek, "Graphene and molybdenum disulfide hybrids: synthesis and applications," *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 286–298, Jun. 2015.
- [125] M. Acerce, D. Voiry, and M. Chhowalla, "Metallic 1T phase MoS_2 nanosheets as supercapacitor electrode materials," *Nat. Nanotechnol.*, 2015.

- [126] P. Zhang, F. Wang, M. Yu, X. Zhuang, and X. Feng, "Two-dimensional materials for miniaturized energy storage devices: from individual devices to smart integrated systems," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 19, pp. 7426–7451, 2018.
- [127] J. Du et al., "Ternary MoS₂/MoO₃/C Nanosheets as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," *J. Electron. Mater.*, vol. 47, no. 11, pp. 6767–6773, Nov. 2018.
- [128] A. V. Murugan et al., "Synthesis and characterization of organic–inorganic poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)/MoS₂ nanocomposite via in situ oxidative polymerization," *J. Mater. Res.*, vol. 21, no. 1, pp. 112–118, Jan. 2006.
- [129] J.-Q. Huang et al., "Flexible all-carbon interlinked nanoarchitectures as cathode scaffolds for high-rate lithium–sulfur batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 28, pp. 10869–10875, 2014.
- [130] K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, and M. Endo, "A mechanism of lithium storage in disordered carbons," *Science*, vol. 264, no. 5158, pp. 556–8, Apr. 1994.
- [131] P. Zhang, F. Wang, M. Yu, X. Zhuang, and X. Feng, "Two-dimensional materials for miniaturized energy storage devices: from individual devices to smart integrated systems," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 19, pp. 7426–7451, Oct. 2018.
- [132] G. SHI, W. HAN, P. YUAN, Y. FAN, and X. BAO, "Sulfided Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalyst prepared by ethanol-assisted chemical deposition method," *Chinese J. Catal.*, vol. 34, no. 4, pp. 659–666, Apr. 2013.
- [133] T. Stephenson, Z. Li, B. Olsen, and D. Mitlin, "Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS₂) nanocomposites," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 209–231, 2014.
- [134] K. Sawai and T. Ohzuku, "Factors Affecting Rate Capability of Graphite Electrodes for Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 6, p. A674, 2003.
- [135] M. Kunduraci, J. Al-Sharab, and G. Amatucci, "High-Power Nanostructured LiMn₂-xNi_xO₄ High-Voltage Lithium-Ion Battery Electrode Materials," *Chem. Mater.*, 2006.
- [136] U. Maitra, U. Gupta, M. De, R. Datta, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, "Highly Effective Visible-Light-Induced H₂ Generation by Single-Layer 1T-MoS₂ and a Nanocomposite of Few-Layer 2H-MoS₂ with Heavily Nitrogenated Graphene," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 52, no. 49, pp. 13057–13061, Dec. 2013.

- [137] H. Shu, F. Li, C. Hu, P. Liang, D. Cao, and X. Chen, "The capacity fading mechanism and improvement of cycling stability in MoS₂-based anode materials for lithium-ion batteries," *Nanoscale*, vol. 8, no. 5, pp. 2918–2926, 2016.
- [138] H. Liu et al., "Liquid-exfoliated MoS₂ nanosheets/graphene composites with high capacity and excellent cycle stability for lithium-ion batteries," *Chem. Eng. J.*, vol. 311, pp. 293–301, Mar. 2017.
- [139] Y. Jing, E. O. Ortiz-Quiles, C. R. Cabrera, Z. Chen, and Z. Zhou, "Layer-by-Layer Hybrids of MoS₂ and Reduced Graphene Oxide for Lithium Ion Batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 147, pp. 392–400, Nov. 2014.
- [140] Z. Hu et al., "MoS₂ with an intercalation reaction as a long-life anode material for lithium ion batteries," *Inorg. Chem. Front.*, vol. 3, no. 4, pp. 532–535, 2016.
- [141] G. Ji et al., "Promotion of reversible Li⁺ storage in transition metal dichalcogenides by Ag nanoclusters," *NPG Asia Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. e247–e247, Mar. 2016.
- [142] M. Dubarry et al., "Identifying battery aging mechanisms in large format Li ion cells," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 7, pp. 3420–3425, Apr. 2011.
- [143] V. Agubra and J. Fergus, "Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms," *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 4, pp. 1310–1325, Mar. 2013.
- [144] K. S. Novoselov et al., "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, Nov. 2005.
- [145] H. B. Heersche, P. Jarillo-Herrero, J. B. Oostinga, L. M. K. Vandersypen, and A. F. Morpurgo, "Bipolar supercurrent in graphene," *Nature*, vol. 446, no. 7131, pp. 56–59, Mar. 2007.
- [146] S. Stankovich et al., "Graphene-based composite materials," *Nature*, vol. 442, no. 7100, pp. 282–6, Jul. 2006.
- [147] A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto, and T. Kasuh, "Charge- Discharge Characteristics of the Mesocarbon Microbeads Heat- Treated at Different Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 4, pp. 1041–1046, Apr. 1995.
- [148] K. Zaghib, J. Shim, A. Guerfi, P. Charest, and K. A. Striebel, "Effect of Carbon Source as Additives in LiFePO₄ as Positive Electrode for Lithium-Ion Batteries," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 8, no. 4, p. A207, 2005.
- [149] H. C. Shin, W. Il Cho, and H. Jang, "Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO₄ cathode using graphite, carbon black, and acetylene black," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 4, pp. 1472–1476, Dec. 2006.

- [150] Y. YIN, S. LI, L. YAN, H. ZHANG, and S. YANG, "Modified carbothermal reduction method for synthesis of LiFePO_4/C composite," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 22, no. 3, pp. 621–626, Mar. 2012.
- [151] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, "Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials," *Science (80-.)*, vol. 270, no. 5236, pp. 590–593, Oct. 1995.
- [152] K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, and M. Endo, "A Mechanism of Lithium Storage in Disordered Carbons," *Science (80-.)*, vol. 264, no. 5158, pp. 556–558, Apr. 1994.
- [153] Y. Liu, J. S. Xue, T. Zheng, and J. R. Dahn, "Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins," *Carbon N. Y.*, vol. 34, no. 2, pp. 193–200, 1996.
- [154] X. Chen et al., "Direct exfoliation of the anode graphite of used Li-ion batteries into few-layer graphene sheets: a green and high yield route to high-quality graphene preparation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 12, pp. 5880–5885, 2017.
- [155] J. Zhu, R. Duan, S. Zhang, N. Jiang, Y. Zhang, and J. Zhu, "The application of graphene in lithium ion battery electrode materials," *Springerplus*, vol. 3, no. 1, p. 585, Dec. 2014.
- [156] E. L. Littauer, "Anodic Behavior of Lithium in Aqueous Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, 1976.
- [157] K. M. Abraham and Z. Jiang, "A Polymer Electrolyte- Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 1, pp. 1–5, Jan. 1996.
- [158] J. P. Zheng, R. Y. Liang, M. Hendrickson, and E. J. Plichta, "Theoretical Energy Density of Li–Air Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 6, p. A432, 2008.
- [159] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, and W. Wilcke, "Lithium–Air Battery: Promise and Challenges," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 14, pp. 2193–2203, Jul. 2010.
- [160] D. Deng et al., "Toward N-Doped Graphene via Solvothermal Synthesis," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 5, pp. 1188–1193, Mar. 2011.
- [161] X. Li et al., "High concentration nitrogen doped carbon nanotube anodes with superior Li^+ storage performance for lithium rechargeable battery application," *J. Power Sources*, vol. 197, pp. 238–245, Jan. 2012.
- [162] Y. Li, H. Yadegari, X. Li, M. N. Banis, R. Li, and X. Sun, "Superior catalytic activity of nitrogen-doped graphene cathodes for high energy capacity sodium–air batteries," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 100, p. 11731, 2013.

- [163] D. Geng et al., "High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 3, p. 760, 2011.
- [164] J. Wang et al., "Surface aging at olivine LiFePO_4 : a direct visual observation of iron dissolution and the protection role of nano-carbon coating," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 5, pp. 1579–1586, 2013.
- [165] J. Liang et al., "Sodium borohydride hydrolysis on highly efficient Co–B/Pd catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 15, pp. 4048–4054, Aug. 2008.
- [166] J. Yang, Y. Li, Y. Huang, J. Liang, and P. K. Shen, "Dynamic conducting effect of WO_3 /PFSA membranes on the performance of proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 177, no. 1, pp. 56–60, Feb. 2008.
- [167] F. P. Hu et al., "Highly Stable Pd-Based Catalytic Nanoarchitectures for Low Temperature Fuel Cells," *Fuel Cells*, vol. 8, no. 6, pp. 429–435, Dec. 2008.
- [168] Y. Wang and S. C. Cho, "Analysis of Air Cathode Performance for Lithium-Air Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 10, pp. A1847–A1855, 2013.
- [169] J. Mei, T. Liao, L. Kou, and Z. Sun, "Two-Dimensional Metal Oxide Nanomaterials for Next-Generation Rechargeable Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 48, p. 1700176, Dec. 2017.
- [170] Y. Zhang, H. Zhang, J. Li, M. Wang, H. Nie, and F. Zhang, "The use of mixed carbon materials with improved oxygen transport in a lithium-air battery," *J. Power Sources*, vol. 240, pp. 390–396, Oct. 2013.
- [171] J. Mei, T. Liao, L. Kou, and Z. Sun, "Two-Dimensional Metal Oxide Nanomaterials for Next-Generation Rechargeable Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 48, p. 1700176, Dec. 2017.
- [172] X. Ren, S. S. Zhang, D. T. Tran, and J. Read, "Oxygen reduction reaction catalyst on lithium/air battery discharge performance," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 27, p. 10118, 2011.
- [173] M.-K. Song, S. Park, F. M. Alamgir, J. Cho, and M. Liu, "Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 72, no. 11, pp. 203–252, Nov. 2011.
- [174] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, and J.-M. Tarascon, "Li– O_2 and Li–S batteries with high energy storage," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 19–29, Jan. 2012.
- [175] J. Hassoun et al., "A Metal-Free, Lithium-Ion Oxygen Battery: A Step Forward to Safety in Lithium-Air Batteries," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 11, pp. 5775–5779, Nov. 2012.

- [176] Z. Peng, S. A. Freunberger, Y. Chen, and P. G. Bruce, "A Reversible and Higher-Rate Li-O₂ Battery," *Science* (80-.), vol. 337, no. 6094, pp. 563–566, Aug. 2012.
- [177] Z. Peng, S. A. Freunberger, Y. Chen, and P. G. Bruce, "A Reversible and Higher-Rate Li-O₂ Battery," *Science* (80-.), vol. 337, no. 6094, pp. 563–566, Aug. 2012.
- [178] P. Tan et al., "Advances and challenges in lithium-air batteries," *Appl. Energy*, vol. 204, pp. 780–806, Oct. 2017.
- [179] M. Mirzaeian and P. J. Hall, "Preparation of controlled porosity carbon aerogels for energy storage in rechargeable lithium oxygen batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 28, pp. 7444–7451, Dec. 2009.
- [180] A. A. Balandin et al., "Superior thermal conductivity of single-layer graphene., " *Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 902–7, Mar. 2008.
- [181] M. HAYASHI, H. MINOWA, M. TAKAHASHI, and T. SHODAI, "Surface Properties and Electrochemical Performance of Carbon Materials for Air Electrodes of Lithium-Air Batteries," *Electrochemistry*, vol. 78, no. 5, pp. 325–328, 2010.
- [182] D. Capsoni, M. Bini, S. Ferrari, E. Quartarone, and P. Mustarelli, "Recent advances in the development of Li–air batteries," *J. Power Sources*, vol. 220, pp. 253–263, Dec. 2012.
- [183] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, "Graphene-based ultracapacitors., " *Nano Lett.*, vol. 8, no. 10, pp. 3498–502, Oct. 2008.
- [184] M. A. Rahman, X. Wang, and C. Wen, "A review of high energy density lithium–air battery technology," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 44, no. 1, pp. 5–22, Jan. 2014.
- [185] A. A. Balandin et al., "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, Mar. 2008.
- [186] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, "Graphene-Based Ultracapacitors," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 10, pp. 3498–3502, Oct. 2008.
- [187] D. Deng et al., "Size effect of graphene on electrocatalytic activation of oxygen," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 36, p. 10016, 2011.
- [188] K. R. Lee, K. U. Lee, J. W. Lee, B. T. Ahn, and S. I. Woo, "Electrochemical oxygen reduction on nitrogen doped graphene sheets in acid media," *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 8, pp. 1052–1055, Aug. 2010.
- [189] M. Nazarian-Samani et al., "A robust design of Ru quantum dot/N-doped holey graphene for efficient Li–O₂ batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 2, pp. 619–631, 2017.

- [190] X. Chia and M. Pumera, "Characteristics and performance of two-dimensional materials for electrocatalysis, " *Nat. Catal.*, vol. 1, no. 12, pp. 909–921, Dec. 2018.
- [191] M. Idrees et al., "Polyborosilazane derived ceramics - Nitrogen sulfur dual doped graphene nanocomposite anode for enhanced lithium ion batteries, " *Electrochim. Acta*, vol. 296, pp. 925–937, Feb. 2019.
- [192] H. Wang, C. Li, P. Fang, Z. Zhang, and J. Z. Zhang, "Synthesis, properties, and optoelectronic applications of two-dimensional MoS₂ and MoS₂-based heterostructures, " *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 16, pp. 6101–6127, Aug. 2018.
- [193] A. Hu, J. Long, C. Shu, R. Liang, and J. Li, "Three-Dimensional Interconnected Network Architecture with Homogeneously Dispersed Carbon Nanotubes and Layered MoS₂ as a Highly Efficient Cathode Catalyst for Lithium-Oxygen Battery., " *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 40, pp. 34077–34086, Oct. 2018.
- [194] B. Lin et al., "Surface intercalated spherical MoS₂xSe₂(1-x) nanocatalysts for highly efficient and durable hydrogen evolution reactions., " *Dalton Trans.*, vol. 48, no. 23, pp. 8279–8287, Jun. 2019.
- [195] A. L. Santhosha, P. K. Nayak, K. Pollok, F. Langenhorst, and P. Adelhelm, "Exfoliated MoS₂ as Electrode for All-Solid-State Rechargeable Lithium-Ion Batteries, " *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 19, pp. 12126–12134, May 2019.
- [196] D. Voiry, A. Mohite, and M. Chhowalla, "Phase engineering of transition metal dichalcogenides, " *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 9, pp. 2702–2712, 2015.
- [197] C. Tsai et al., "Electrochemical generation of sulfur vacancies in the basal plane of MoS₂ for hydrogen evolution., " *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, p. 15113, Apr. 2017.
- [198] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides., " *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 11, pp. 699–712, Nov. 2012.
- [199] D. Voiry, J. Yang, and M. Chhowalla, "Recent Strategies for Improving the Catalytic Activity of 2D TMD Nanosheets Toward the Hydrogen Evolution Reaction, " *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 29, pp. 6197–6206, Aug. 2016.
- [200] Z. Lin et al., "Facile Preparation of 1T/2H- Mo(S_{1-x}Se_x)₂ Nanoparticles for Boosting Hydrogen Evolution Reaction, " *ChemCatChem*, vol. 11, no. 8, pp. 2217–2222, Apr. 2019.
- [201] J. Deng et al., "Graphene layer reinforcing mesoporous molybdenum disulfide foam as high-performance anode for sodium-ion battery, " *Mater. Today Energy*, vol. 8, pp. 151–156, Jun. 2018.

- [202] T. Wang, S. Chen, H. Pang, H. Xue, and Y. Yu, "MoS₂-Based Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage," *Adv. Sci.*, vol. 4, no. 2, p. 1600289, Feb. 2017.
- [203] L. Shahriary and A. a. Athawale, "Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach," *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.*, 2014.
- [204] P. Wang et al., "Real-time monitoring of internal temperature evolution of the lithium-ion coin cell battery during the charge and discharge process," *Extrem. Mech. Lett.*, vol. 9, pp. 459–466, Dec. 2016.
- [205] J. Ekspong, R. Sandström, L. P. Rajukumar, M. Terrones, T. Wågberg, and E. Gracia-Espino, "Stable Sulfur-Intercalated 1T' MoS₂ on Graphitic Nanoribbons as Hydrogen Evolution Electrocatalyst," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 46, p. 1802744, Nov. 2018.
- [206] S. Wang et al., "Ultrastable In-Plane 1T-2H MoS₂ Heterostructures for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction," *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 25, p. 1801345, Sep. 2018.
- [207] N. Sharma, M. Arif, S. Monga, M. Shkir, Y. K. Mishra, and A. Singh, "Investigation of bandgap alteration in graphene oxide with different reduction routes," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 513, p. 145396, May 2020.
- [208] T. Cetinkaya, S. Ozcan, M. Uysal, M. O. Guler, and H. Akbulut, "Free-standing flexible graphene oxide paper electrode for rechargeable Li–O₂ batteries," *J. Power Sources*, vol. 267, pp. 140–147, Dec. 2014.
- [209] F. T. Johra, J.-W. Lee, and W.-G. Jung, "Facile and safe graphene preparation on solution based platform," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 2883–2887, Sep. 2014.
- [210] Z. Li, J. Wang, S. Liu, X. Liu, and S. Yang, "Synthesis of hydrothermally reduced graphene/MnO₂ composites and their electrochemical properties as supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 19, pp. 8160–8165, Oct. 2011.
- [211] T. M. N. Nguyen, V.-D. Vuong, M. T. Phong, and T. Van Le, "Fabrication of MoS₂ Nanoflakes Supported on Carbon Nanotubes for High Performance Anode in Lithium-Ion Batteries (LIBs)," *J. Nanomater.*, vol. 2019, pp. 1–7, Dec. 2019.
- [212] H. Gürsu et al., "Preparation of N- doped graphene powders by cyclic voltammetry and a potential application of them: Anode materials of Li- ion batteries," *Int. J. Energy Res.*, vol. 43, no. 10, pp. 5346–5354, Aug. 2019.
- [213] Z. Lei, X. Yu, Y. Zhang, and J. Zhan, "Thermally stable fishnet-like 1T-MoS₂ /CNT heterostructures with improved electrode performance," *J. Mater. Chem. A*, vol. 9, no. 8, pp. 4707–4715, 2021.

- [214] J. H. Lee, J. Koo, G. D. Han, J. W. Kim, H. J. Choi, and J. H. Shim, "Surface Treatment of Pt Cathode Using Ceria Infiltration for High Performance Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, " *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 509–518, Mar. 2021.



ÖZGEÇMİŞ

Büşra ÇETİNKAYA 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümüne başladı akabinde 2018 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitime devam etti. Yüksek lisans eğitimi boyunca TÜBİTAK projesinde aktif bir şekilde görev aldı.

