

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİMYASAL YÖNTEMLERLE GRAFEN VE GRAFEN
OKSİT ÜRETİMİ VE Li-HAVA PİL UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şeyma ÖZCAN

Enstitü Anabilim Dalı : **METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. M. Oğuz GÜLER**

Ocak 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


**KİMYASAL YÖNTEMLERLE GRAFEN VE GRAFEN
OKSİT ÜRETİMİ VE Li-HAVA PİL UYGULAMALARI**


YÜKSEK LİSANS TEZİ

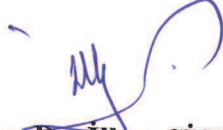
Şeyma ÖZCAN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ
:

Bu tez 05/01/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Yrd. Doc. Dr. Mehmet Oğuz
GÜLER
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Hatem
AKBULUT
Üye


Doc. Dr. İlkay ŞİŞMAN
Üye

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında katkıları ve tecrübesini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a ve Sayın Prof. Dr. Ahmet ALP'e katkılarından ve desteklerinden dolayı şükranlarımı sunarım.

Çalışmama olan katkılarından dolayı Arş. Gör. Mahmud TOKUR'a, Arş. Gör. Hasan ALGÜL'e, Uzman Tuğrul ÇETİNKAYA'ya, Arş. Gör. Mehmet UYSAL'a, Murat KAZANCI'ya ve yüksek lisans eğitimim boyunca gerek analizlerime verdiği emeğinden gerekse manevi desteğinden dolayı Uzm. Fuat KAYIŞ'a, her zaman yardıma hazır arkadaşım Aslıhan ERDAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman üzerimden desteklerini asla esirgemeyen babacığım Hayrettin ÖZCAN'a, anneciğim Nermin ÖZCAN'a, canım ablalarım Ayşegül ÖZCAN DENİZ, Zeynep Fatma SÜTÇÜ ve Sümeyra Cansu ÖZCAN'a teşekkür eder, sonsuz saygı ve hürmetlerimi sunarım. Ailemizin en sevimli üyeleri yeğenlerim Emine, Selma ve Mustafa'ya farkında olmadan verdikleri motivasyon için ve İbrahim DUMAN'a yardımları için teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezde gerçekleştirilen çalışmaları 314508 numaralı hibe anlaşması altında (STABLE-Stable elektrikli araçlar için yüksek-kapasiteli uzun çevrim ömürlü lityum hava pilleri) projesi kapsamında destekleyen Avrupa Birliği Yedinci Çerçeve Programına (FP7) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GRAFEN VE GRAFEN OKSİT YAPILARI VE ÖZELLİKLERİ	3
2.1. Grafen ve Grafen Oksit Yapıları.....	3
2.2. Grafen ve Grafen Oksidin Özellikleri.....	5
2.2.1. Grafenin elektriksel özellikleri.....	7
2.2.2. Grafenin mekanik özellikleri.....	7
2.2.3. Grafenin termal özellikleri.....	8
2.3. Grafen Üretim Yöntemleri.....	9
2.3.1. Mekanik soyma yöntemi.....	10
2.3.2. Grafen oksidin kimyasal indirgenmesi.....	12
2.3.3. Kimyasal buhar biriktirme (KBB).....	13
2.3.4. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PDKBB).....	14
2.3.5. SiC ve benzeri altlıklar üzerinde termal ayrışma.....	15

BÖLÜM 3.

PİL TEKNOLOJİSİ VE LİTYUM-HAVA PİLLERİ	16
3.1. Enerji Depolama Sistemleri.....	16
3.1.1. Süperkapasitörler.....	16
3.1.2. Birincil piller.....	16
3.1.3. İkincil piller.....	17
3.2. Li-Hava Pilleri.....	18
3.2.1. Li-hava pillerinde kullanılan katot malzemeler.....	20
3.2.2. Li-Hava Pillerinde Anot Malzemeler.....	22
3.2.3. Li-hava pillerinde elektrolitler.....	23
3.3. Grafen Esaslı Katot Malzemeler.....	24

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
4.1. Grafen üretimi.....	26
4.1.1. Grafitin ön işleme.....	26
4.1.2. Grafit oksit ve grafen oksit üretimi.....	27
4.1.3. Grafen oksitin kimyasal yöntem ile indirgenmesi	28
4.2. α -MnO ₂ Sentezi.....	30
4.3. α -MnO ₂ +Grafen Oksit Serbest Elektrot Hazırlanışı.....	30
4.4. Numune Karakterizasyonu.....	31
4.4.1. X-ışınları kırınım (XRD) analizi.....	31
4.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımı spektroskopisi (EDS).....	33
4.4.3. Raman spektroskopisi.....	34
4.4.4. Elektrokimyasal Testler.....	35
4.4.4.1. Elektrokimyasal hücrenin hazırlanması.....	35
4.4.4.2. Galvanostatik şarj/deşarj analizleri.....	36

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	38
5.1. X-ışınları Kırınımı (XRD) Analizi.....	39

5.1.1. Grafit, grafen oksit ve grafenin X-ışınları kırınımı (XRD) spektroskopisi (EDS).....	39
5.1.2 α -MnO ₂ +GO katotlarının X-ışınları kırınımı (XRD) analizi.	41
5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri.....	43
5.2.1. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin SEM Görüntüleri.....	43
5.2.2. α -MnO ₂ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların SEM görüntüleri.....	44
5.3. Raman Spektroskopisi.....	46
5.3.1. Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin Raman Spektroskopisi.....	46
5.3.2. α -MnO ₂ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların Raman spektroskopisi.....	47
5.4. Elektrokimyasal Test Sonuçları.....	48
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	52
6.1. Sonuçlar.....	52
6.2. Öneriler.....	54
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

α -MnO ₂	: Alfa- mangan dioksit
Å	: Angström
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
ASTM	: American Society for Testing and Materials
EDS	: Enerji dağılımlı spektrometresi
GO	: Grafen oksit
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
JCPDS	: X-ışınları toz veri dosya kataloğu
KBB	: Kimyasal buhar biriktirme
NMP	: N-metil-2-pirolidon
OER	: Oksijen yükseltgenme reaksiyonu
ORR	: Oksijen indirgenme reaksiyonu
PDKBB	: Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme
PVDF	: Poliviniliden Florid
SEI	: Katı-elektrolit arayüzü
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
SiC	: Silisyum-karbür
XRD	: X-ışınları kırınımı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	(a) Bernal grafit istiflenmesi (b) Rombohedral grafit istiflenmesi..	4
Şekil 2.2.	Grafen ve grafit oksit yapıları.....	5
Şekil 2.3.	AFM ile grafitin mekanik özelliklerinin belirlenmesi.....	8
Şekil 2.4.	Kalitesi ve maliyetine göre grafit elde etme yöntemleri.....	10
Şekil 2.5.	Yapışkan bant ile çok düzenli pirolitik grafitten mekanik soyma ile grafit elde edilişi.....	11
Şekil 2.6.	2boyutlu kristallerin mikromekanik soyulması.....	12
Şekil 2.7.	1nm kalınlığındaki Grafit tabakasının AFM görüntüsü.....	13
Şekil 2.8.	PDKBB ile tek katmanlı Grafit üretimi aşamaları.....	14
Şekil 2.9.	Yüksek sıcaklık SiC süblimasyonu ile tek katmanlı grafit üretimi prosesi.....	15
Şekil 3.1.	2023 yılında birincil piller, ikincil piller ve süperkapasitörlerin değer satış pasta grafiği.....	18
Şekil 3.2.	Li-hava pil düzeneği.....	20
Şekil 4.1.	Grafit üretimi işlem basamakları.....	26
Şekil 4.2.	Hielscher UP400S marka ultrasonik homojenizatör.....	28
Şekil 4.3.	Vakum filtrasyon aparatı.....	29
Şekil 4.4.	Grafit oksitten grafit'e geçiş.....	29
Şekil 4.5.	α -MnO ₂ +GO serbest elektrot fotoğrafı	31
Şekil 4.6.	Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi.....	32
Şekil 4.7.	Jeol JSM-6060 LV marka taramalı elektron mikroskopu.....	33
Şekil 4.8.	Kaiser Raman RXN1 markalı Raman spektrumu analiz cihazı.....	34
Şekil 4.9.	ECC-Air test hücresi ve elektrot kurulumunun şematik gösterimi.	36
Şekil 4.10.	Galvanostatik şarj/deşarj testleri için kullanılan MTI-BST8 elektrokimyasal analiz cihazı.....	37

Şekil 5.1.	Esnek ve sağlam yapıda elde edilen(a) grafen oksit, (b) indirgenmiş grafen oksit fotoğrafları.....	38
Şekil 5.2.	Pulcuklu grafit, ön işlemlili grafit ve grafen oksitin XRD desenleri.	40
Şekil 5.3.	Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin (grafen) XRD desenleri.....	40
Şekil 5.4.	α -MnO ₂ oranlarına göre hazırlanan α -MnO ₂ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların XRD desenleri.....	42
Şekil 5.5.	(a) Grafen oksidin yüzey (b) grafen oksidin kesit görüntüsü, (c)indirgenmiş grafen oksidin yüzey ve (d) indirgenmiş grafen kesit görüntüsü.....	43
Şekil 5.6.	(a) % 10 α -MnO ₂ + Grafen oksit, (b) % 30 α -MnO ₂ + Grafen oksit, (c) % 50 α -MnO ₂ + Grafen oksit ve (d) % 70 α -MnO ₂ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	45
Şekil 5.7.	(a) % 10 α -MnO ₂ + Grafen oksit, (b) % 30 α -MnO ₂ + Grafen oksit, (c) % 50 α -MnO ₂ + Grafen oksit ve (d) % 70 α -MnO ₂ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların kesitlerinin SEM görüntüleri.....	45
Şekil 5.8.	İndirgenmiş grafen oksit, grafen oksit ve pulcuklu grafitin Raman analizi.....	46
Şekil 5.9.	% 10 α -MnO ₂ + Grafen oksit, % 30 α -MnO ₂ + Grafen oksit, % 50 α -MnO ₂ + Grafen oksit ve % 70 α -MnO ₂ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların Raman spektroskopisi.....	48
Şekil 5.10.	% 10 α -MnO ₂ + Grafen oksit, % 30 α -MnO ₂ + Grafen oksit, % 50 α -MnO ₂ + Grafen oksit ve % 70 α -MnO ₂ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların ilk tam deşarjlarının kapasite voltaj eğrileri.....	49
Şekil 5.11.	% (a) 10 α -MnO ₂ + Grafen oksit, (b) % 30 α -MnO ₂ + Grafen oksit, (c) % 50 α -MnO ₂ + Grafen oksit ve (d) % 70 α -MnO ₂ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların 10 saat şarj-10 saat deşarj sonrası 1., 2. ve 5. çevrimlerinin kapasite voltaj eğrileri.....	50

Şekil 5.12. %10 α -MnO₂+GO ve %70 α -MnO₂+GO içeren katot elektrotların çevrimsel voltometri eğrileri..... 51

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Farklı boyutlardaki karbon malzemeler için önemli parametreler..	6
Tablo 3.1.	Gözenek boyutlarının çeşitleri.....	21
Tablo 5.1.	Üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin XRD ile ölçülen düzlemler arası mesafesi.....	41
Tablo 5.2.	Hazırlanan katotlardaki α -MnO ₂ ve grafen oksit oranları.....	42
Tablo 5.3.	Pulcuklu grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin EDS analizleri.....	44

ÖZET

Anahtar kelimeler: Grafen, Grafen oksit, α -MnO₂, Li-hava pilleri, Katot.

11,140 Wh kg⁻¹ yüksek enerji yoğunluğu değeri ile benzine yakın bir enerji yoğunluğuna sahip Li-hava pilleri tüm dünyanın ilgisini çekmiştir. Li-hava pillerindeki en önemli konu hava elektrodunun mimarisini oluşturmaktır. Katot malzemeleri arasında grafen esaslı katot malzemeleri ideal katot malzemeleri olarak öngörülmektedir. Grafen nanokompozitleri farklı bileşiklerde farklı avantajlar sunarak geliştirilmiş bir performans sunmaktadır. α -mangan dioksit (α - MnO₂) ise katalizör olarak kullanılan en dikkat çekici inorganik malzemedir.

Mevcut tez çalışmasında, kağıt formundaki grafen oksit (GO) Hummers metodu ile hazırlanmış ve GO'nun kimyasal indirgenmesi ile grafen elde edilmiştir. α - MnO₂ tozları mikrodalga hidro termal sentez yöntemi ile hazırlanmıştır.

Li-hava pillerinde kullanılmak üzere α - MnO₂'in oranlarına göre % 10, % 30, % 50 ve %70 olmak üzere kağıt formunda α - MnO₂ + GO serbest elektrotlar hazırlanmıştır. Üretilen numunelerin ve elektrotların yüzey morfolojisi taramalı electron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Numunelerin yapısını incelemek için X-ışınları kırınımı (XRD) ve Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal performansını incelemek için ECC-Air hücreleri kullanılmıştır. Test hücresinde anot elektrot olarak Li folyo, katot elektrot olarak hazırlanan kağır elektrotlar ve elektrolit olarak lityum iyonu içeren aprotik solvent kullanılmıştır. Çalışma elektrodu cam fiberli membran ile ayrılmıştır. Hazırlanan nanokompozit elektrotların elektrokimyasal çevrim testleri sabit akım yoğunluğunda test edilmiştir.

GRAPHENE AND GRAPHENE OXIDE SYNTHESIS VIA CHEMICAL TECHNIQUES AND Li-AIR BATTERY APPLICATIONS

SUMMARY

Keywords: Graphene, Graphene Oxide, α -MnO₂, Li-Air Batteries, Cathode

The lithium-air battery has gained worldwide attention due to its high specific energy density of 11.140 Wh kg⁻¹, which close the gasoline. The main issue of lithium-air batteries is creating architecture of air electrode. In cathode materials, graphene containing materials have been reported as ideal cathode materials. The nanocomposites of graphene can display different advantages of each component and provide an improved performance. α -manganese dioxide (MnO₂) is one of the most attractive inorganic material and has been used in catalysis.

In this study, graphene oxide was prepared via Hummers' Method and reduced with chemical methods due to obtain graphene. α -MnO₂ powders were prepared by using microwave hydrothermal synthesis route.

α -MnO₂+Graphene oxide free standing papers were prepared with varying amount of α -MnO₂ (10 wt. %, 30 wt. %, 50 wt. % and 70 wt. %) as air breathing cathode electrodes for Li-Air batteries. Surface morphology of the produced paper was characterized using scanning electron microscopy (SEM). X-ray diffraction technique (XRD) and Raman spectroscopy were carried out to investigate the structure of the paper. To investigate electrochemical performance of the produced electrodes, ECC-Air test cell was used. In the test cell, lithium foil is used as anode electrode, produced nanocomposite paper electrodes were used as the cathode and lithium ion containing aprotic solvent was used as the electrolyte. The working and counter electrode was separated with glass fibre separator. The electrochemical cycling test of the nanocomposite electrode was performed at a constant current density.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde kullanıcılar tarafından daha yüksek hıza ve güce sahip; daha küçük, taşınabilir ve hafif cihazlar talep edilmektedir. Bunun yanı sıra sıfır emisyon değerlerine sahip, çevreyle dost elektrikli araçların geliştirilme çabaları da hem yüksek enerji hem de yüksek güç yoğunluğuna sahip şarj edilebilir enerji kaynaklarına ihtiyacı artırmıştır. Bu ihtiyaçları karşılamak amacıyla Li esaslı pillerin üstün niteliklerinden faydalanılmaktadır. Li-iyon piller özellikle cep telefonları, mini kameralar ve dizüstü bilgisayarları gibi portatif elektronik ürünlerinde oldukça yaygın ve başarılı bir şekilde uygulansa da elektrikli araçlarda kullanımı sınırlıdır.

Bir pil hücresinin spesifik enerjisi ve enerji yoğunluğu Watt-saat şeklinde gösterilir ve sırası ile birim kütle ve hacim esas alınarak hesaplanır. Pil içerisindeki tek bir elektrot malzemesi performans açısından değerlendirilirken, spesifik kapasite (Ah/kg) ya da hacimsel kapasite (Ah/l) mutlaka belirlenmelidir. Spesifik enerji ve enerji yoğunluğu gibi değerler ya katot ya da anot malzemesine ait değerler olup, pilin bütünü için kesin bir bilgi vermede kullanılamazlar. Bunun yanı sıra hücrenin ortalama voltajı ile spesifik kapasitesinin ya da hacimsel kapasitesinin çarpılması ile de pilin bütünü hakkında yorum yapabilecek değerlere ulaşabilir.

Lityum hava pilleri, günümüzde geleneksel pil sistemleri olan en yüksek spesifik enerji yoğunluğuna sahip lityum-iyon pillerden çok daha yüksek teorik enerji yoğunluğuna sahiptir ve oksijenin ağırlığı hariç hesaplanan spesifik enerji yoğunluğu, 11,430 Wh/kg'dır. Sıradan şarj edilebilir pillerde kullanılan pahalı kimyasal bileşenler yerine, deşarj sırasında havada bulunan oksijeni kullanarak ucuza mal ediliyor olması ve hafifliği nedeniyle elektrikli araçlar için umut verici olmuştur.

Doğada çok yaygın bulunan karbonun 1985'te keşfedilen küre biçimli formu olan fullerenler [1] ve ardından 1991'de ilk kez tanımlanan silindirik forma sahip karbon

nanotüpler [2] bugüne kadar endüstride sınırlı bir kullanım alanına sahip olabilmüşlerdir. Dünyanın en ince, en güçlü ve en sert malzemesi olmasının yanı sıra, ısı ve elektriği iletme özelliği olan, tek atom kalınlığında ve düz bir levha formundaki grafen, 2004 yılında ilk kez Andre Geim ve Kostya Novoselov tarafından grafitin selobant ile pul pul soyulması yöntemi ile elde edilmiştir [3]. Çok kısa bir süre sonra 2010'da araştırmacılara Nobel Fizik Ödülü'nü kazandırmıştır [4].

Grafenin, hafif ve metalik lityuma yakın bir elektrokimyasal potansiyele sahip olması pil uygulamaları için ilgi çekici bir malzeme haline getirmiştir. Grafenin teorik kapasitesi 744 mAh/g'dir, bu değer 3 karbon atomu başına 1 lityum iyonunun eklenmesi anlamını taşır. Aynı zamanda çevrim ömrünü iyileştirmek amacıyla iletken malzeme olarak ve indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları esnasında geniş spesifik yüzey alanı ($2600\text{m}^2/\text{g}$) sayesinde hacim değişikliğini önlemek üzere tampon malzeme olarak da kullanılabilir [5].

Mevcut tez çalışmasında yüksek kapasiteli Li-hava pilleri için grafen esaslı katot malzemeleri geliştirmek amacıyla kimyasal yöntemlerle grafen ve grafen oksit üretimine yoğunlaşmıştır. Üretilen grafen ve grafen oksitlerin analizleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Işınları Difraksiyonu (XRD) ve Raman Spektroskopisi analizleri ile yapılmış olup, Li-hava pillerinde $\alpha\text{-MnO}_2$ katalizörü ile birlikte kullanılarak elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir.

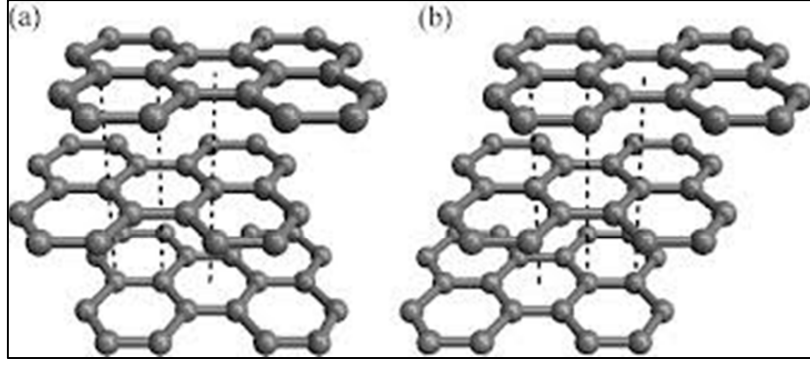
BÖLÜM 2. GRAFEN VE GRAFEN OKSİT YAPILARI VE ÖZELLİKLERİ

2.1. Grafen ve Grafen Oksit Yapıları

İnce tek tabaka grafit ya da grafen elde etmek teorik ve deneysel açıdan zorlu bir iş olarak düşünülmüştür. Ancak, 20. Yüzyılın sonlarına doğru bu konuya olan ilgi grafenin üstün elektriksel özellikler göstereceği umuduyla artmaya başlamıştır. Yapılan teorik hesaplamalar 2-boyutlu malzemelerin 3-boyutlu bir altlık olmadan olamayacağını göstermekteydi. Başından beri yapılan hesaplamalar, bir grafen düzleminin boyutunun yaklaşık 20 nm'den daha küçük olması halinde fulleren yapılarına göre termodinamik açıdan daha kararsız olacağını gösterrmekteydi. Ancak bu teorik sonuçlar deneysel olarak grafenin elde edilmesiyle geçerliliğini kaybetmiştir [6, 7, 8].

Grafen, grafitin tek katmanlı halidir ve sp^2 hibritlenmiş karbon atomlarının oluşturduğu hegzagonal petek kristal örgüsüne sahiptir. Grafenin petek kafesi, sigma bağları ile birbirine bağlanmış iki eşdeğer karbon atomunun alt örgülerinden oluşmaktadır. İki boyutlu yapısından ötürü, grafenin her atomunun bir yüzey atomu olduğunu göstermektedir. Grafen de tıpkı grafit, elmas, karbon nanotüpler ve fulleren gibi temel bir karbon yapısıdır [9, 10].

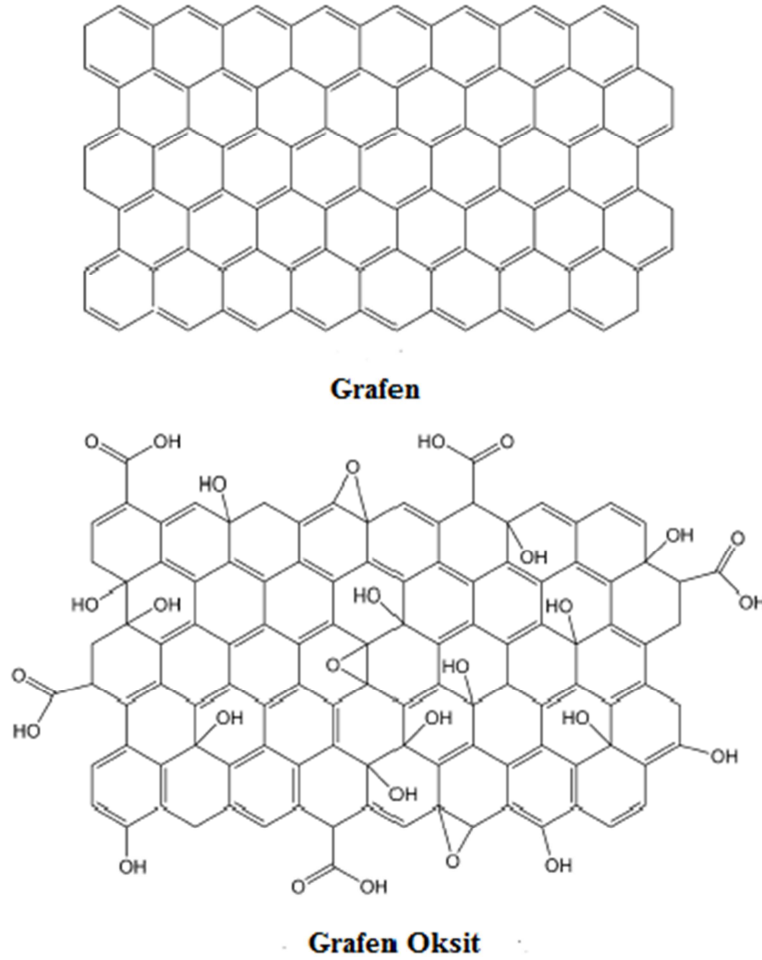
Tek katmanlı grafen hiçbir istiflenme göstermemekle birlikte dalgalı bir yapı gösterirken birkaç tabakalı grafen düzlemler arası zayıf Van der Waals eşleşmesinden dolayı Bernal İstiflemesi veya rombohedral istiflemesi gibi farklı istiflenme düzenine sahip olabilir [11, 12].



Şek.2.1. (a) Bernal grafit istiflenmesi (b) Rombohedral grafit istiflenmesi [13].

Grafen üretiminde bir ara basamak olan grafit oksit, ilk defa Brodie tarafından 1859 yılında Ceylon grafitin potasyum klorat ve nitrik asit ile oksitlenmesi ile elde edilmiştir [14]. Ancak bu yöntem 1958 yılında Hummers ve Offerman tarafından iyileştirilmiştir. Günümüzde Hummers yöntemi olarak da bilinen bu teknikle grafit çeşitli oksitleyici malzemelerle işleme tabi tutularak grafit oksit başarılı bir şekilde elde edilmektedir. Grafit oksit grafitin istiflenmiş yapısını korursa da kristal yapısı içerisinde oksijen ve hidrojen içeren fonksiyonel gruplar bulundurulur. Tek veya birkaç katmanlı grafit oksit yapıları grafen oksit olarak adlandırılır [9]. Aynı zamanda grafenin yoğun bir şekilde güçlü oksitleyicilerle oksitlenmiş hali olarak da tanımlanmaktadır [15]

Grafen oksit, köşelerinde oksijen içeren karboksilik asit grupları ve taban düzleminde ağırlıklı olarak fenol hidroksi ve epoksi grupları ile türevlendirilmiş grafen tabakalar olarak kabul edilebilir. Grafen gibi 2-boyutlu yapıya sahiptir. Kalınlığı yaklaşık 1nm iken yanal boyutları birkaç nm ile yüzlerce nm arasında değişiklik gösterebilir [16].



Şekil 2.2. Grafen ve grafen oksit yapıları [9].

2.2. Grafen ve Grafen Oksidin Özellikleri

2 boyutlu, tek katmanlı yapısı ile diğer karbon allotroplarından farklı olması sayesinde tüm dünyanın ilgisini çeken grafen, teknolojide yeni bir dönem açmış; olağanüstü mekanik, elektronik, termal özellikleri ile nanoelektronik, enerji depolama ve dönüşümü, sensörler ve katalizörler gibi birçok uygulamada umut verici bir malzeme haline gelmiştir [17].

Grafen diğer boyutlu karbon malzemeler için yapı taşıdır ve bu nedenle tüm grafitik malzemelerin en küçük birim hücresidir. Karbonun sp^2 hibritleşmesi ile oluşan diğer allotropları ise grafenin kapalı polihedral içinde düzlemsel yerel yapı formundaki hali fullerenler ve silindirik formu olan karbon nanotüplerdir ve grafenden farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedirler. Grafenin 2-boyutlu sp^2 bağlı tek

katmanlı karbon yapısından kaynaklanan yüksek termal ve elektriksel iletkenliği, mükemmel mekanik mukavemeti, geniş spesifik yüzey alanı, termal kararlılığı, kimyasal dayanıklılığı gibi üstün özellikleri Tablo 1.1’de diğer karbon allotropları ile kıyaslanarak verilmiştir [15, 17].

Tablo 1.1. Farklı boyutlardaki karbon malzemeler için önemli parametreler [15-17].

Boyut	0-boyut	1-boyut	2-boyut	3-boyut
İzomer	Fulleren	Nanotüp	Grafen	Elmas
Hibritleşme	sp ²	sp ²	sp ²	sp ³
Elektronik özellikleri	Yarıiletken E _g =1,9 eV	Metal/yarıiletken E _g ≈~0,3–1,1 eV	Sıfır-boşluk yarıiletken	Yalıtkan
Elektriksel iletkenlik(Scm⁻¹)	10 ⁻⁵	10 ² – 10 ⁶	≈10 ⁶	10 ⁻²
Termal iletkenlik (W/(m.K))	0,4	≈6000	4400-5780	900-2320
Yüzey alanı (m²g⁻¹)	>100	>100	Maksimum 2950	10-50
Elastik modülü (GPa)	14	1200	≈1000	500-1000

Grafen oksidin tek katmanının kalınlığı yaklaşık 1,1 ± 0,2 nm’dir. Grafen iyi bir iletkendir. Buna karşılık grafen oksidin yapı itibari ile içerdiği hidroksil, epoksi ve karboksil gibi oksijenli gruplar içermesi grafen oksidin yalıtkan olmasına sebebiyet vermektedir ve elektriksel iletkenliği 10⁻³ S.cm⁻¹,dir [15].

2.2.1. Grafenin elektriksel özellikleri

Geniş konjuge sp^2 karbon ağından kaynaklanan elektriksel iletkenliği yaklaşık 64 mS/cm olarak bildirilmiştir. Bu değer tek katmanlı karbon nanotüplerin elektriksel iletkenliğinin yaklaşık 60 katıdır. Birçok güvenilir enerji uygulamaları için gerekli olan geniş sıcaklık aralığında çalışma koşulunu da sağlayabilmektedir. Sıcaktan bağımsız olarak yüksek yük mobilitesine sahiptir [18].

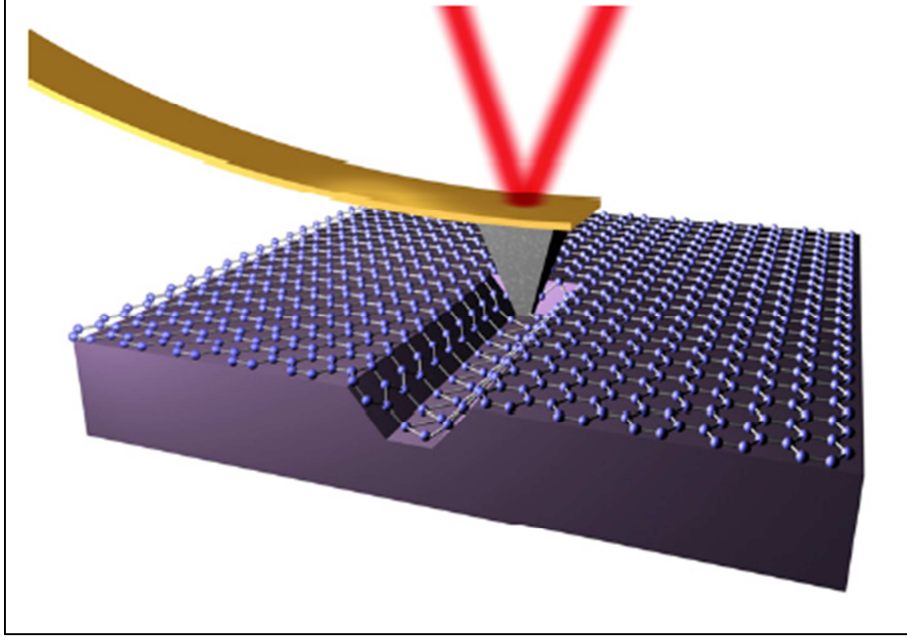
Grafende, enerji dağılım ilişkisi Dirac noktalarının yakınında lineerdir. Bu da grafene kütsüzük ve oldukça yüksek mobilite özellikleri kazandırmaktadır [19]. Yapılan bir çalışmada (Bolotin et. al. 2008) yaklaşık $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ yoğunluğa sahip askıda bırakılmış tek katmanlı grafenin mobilitesi $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak ölçülmüştür [20].

Bant-boşluk teriminin fiziksel açıklaması Brillouin bölgesindeki Dirac noktalarının konumu ile yapılmaktadır [20]. Bir katının elektronik band yapısı enerji aralıklarını ifade eder ve enerji bandı olarak adlandırılır. Grafen, sıfır band aralığına sahip bir yarıiletkenidir. Bu özelliği ise grafeni organik ve inorganik malzemeler ile fonksiyonelleştirilerek elektriksel özelliklerinin kontrol edilmesi gibi alternatif bir yaklaşım beraberinde sunmaktadır [21].

2.2.2. Grafenin mekanik özellikleri

Grafenin mekanik özelliklerini belirlemek klasik mekanik testler ile mümkün değildir. Malzemelerin mekanik özellikleri belirlemek için öncelikle elastik modülü ve kopma gerilmesi bilinmelidir.

Tek katmanlı grafenlerin üretilmesinin ardından özellikle Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile mekanik özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları başlamıştır. Yapılan bir çalışmada grafenin kopmadan %25 esneyebildiği ve elastik modülünün 1TPa ve gerçek gerilmesi 130GPa olarak ölçülmüştür. Grafenin mekanik özelliklerinin boyutuna ve sıcaklığa bağlı değişiklik gösterdiği gözlemlenmiştir [22].



Şekil 2.3. AFM ile grafenin mekanik özelliklerinin belirlenmesi [17].

Grafenin hidroksil, epoksi, karboksil grupları içeren formu olan grafen oksitinin mekanik özellikleri de AFM ile belirlenmektedir. Suk et al. 2010, tarafından yapılan çalışmada 2 ve 3 tabakalı grafen oksitinin elastik modülü sırasıyla yaklaşık 223,9 GPa ve 229 GPa olarak belirtilmiştir [22].

2.2.3. Grafenin termal özellikleri

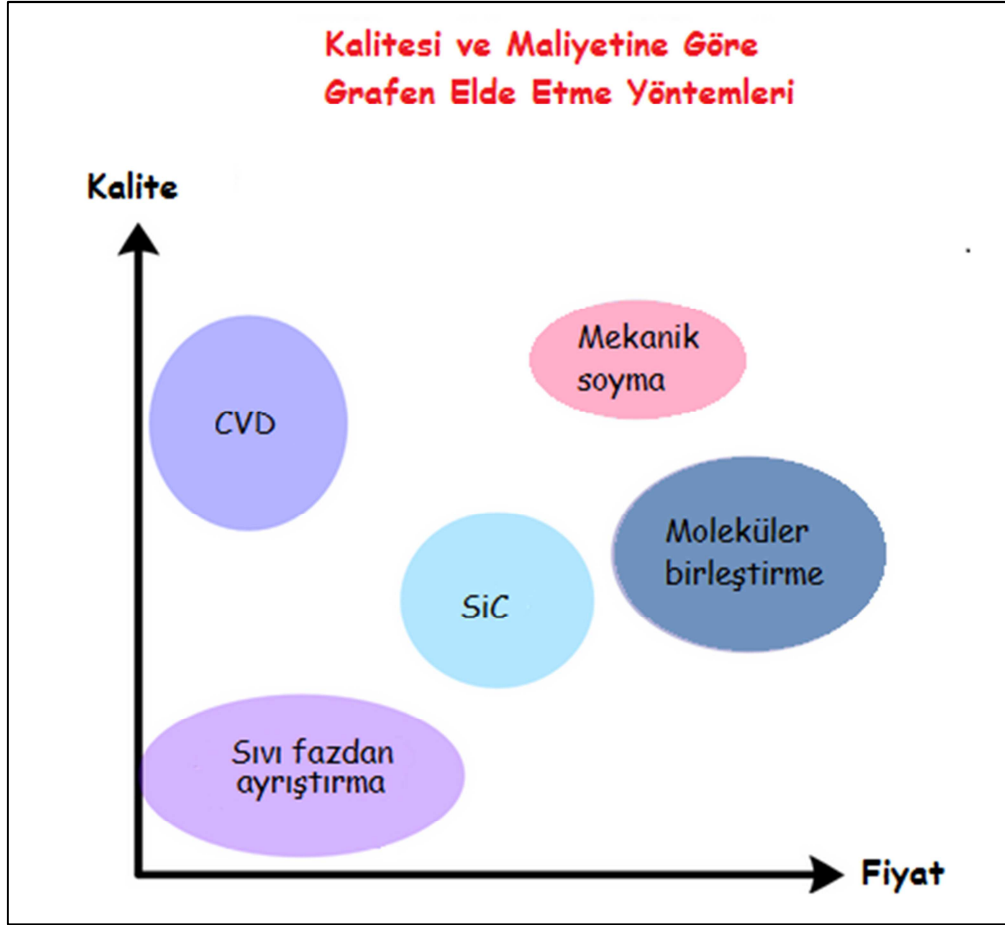
Termal iletkenlik (K), bir malzemenin ısıyı iletme yeteneğidir ve genellikle termal iletkenlik Fourier kanunu ile hesaplanır. Katı maddelerin termal iletkenliği genellikle akustik fononlar ile gerçekleşir. Metallerin termal iletkenliği yüksek konsantrasyonlarda serbest elektronlar ile sağlanırken (K_e), karbon malzemelerin termal iletkenliği fononlar (K_p) ile sağlanır. Amorf karbonun termal iletkenliği $\sim 0,01$ $W\ mK^{-1}$ 'ken grafen ve elmas için bu değer ~ 2000 $W\ mK^{-1}$ 'dir [22]. Bu değer bakırın termal iletkenliğinden (~ 400 $W\ mK^{-1}$) çok daha yüksek bir değerdir.

2.3. Grafen Üretim Yöntemleri

Grafen üretiminde literatürde birçok çalışma bulunmaktadır ve bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir [21, 23].

- 1) Mekanik soyma
- 2) Kimyasal soyma
- 3) Grafen oksitin indirgenmesi
- 4) Moleküler aşağıdan-yukarı (bottom-up) sentez
- 5) Kimyasal buhar biriktirme ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (KBB ve PDKBB)
- 6) SiC ve benzeri altlıklar üzerinde termal ayrışma
- 7) Organik sentez
- 8) Grafitin sıvı fazda soyulması
- 9) Grafitin elektrokimyasal soyulması
- 10) Grafitin öğütülmesi
- 11) Karbon nanotüplerin açılması

Üretim yöntemine göre grafenin kalitesi ve maliyeti değişmektedir. Kalite ve maliyetine göre üretim yöntemleri Şekil 2.4'te kıyaslanmıştır.



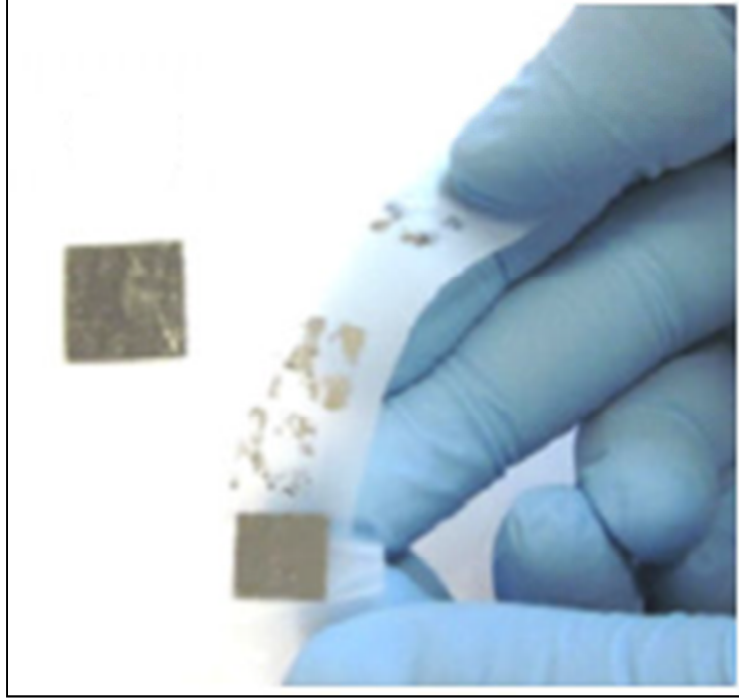
Şekil 2.4. Kalitesi ve maliyetine göre grafen elde etme yöntemleri [24].

2.3.1. Mekanik soyma yöntemi

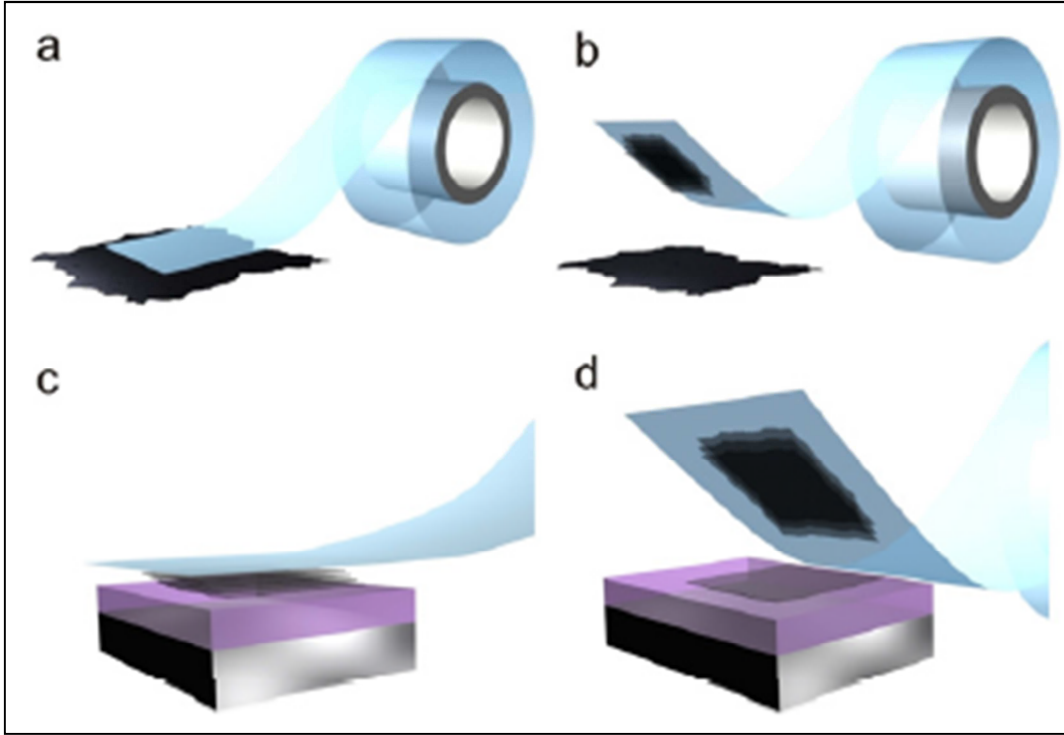
Grafen üretiminde kullanılan ilk tekniktir, Novoselov ve arkadaşları tarafından 2004 yılında mono kristalli grafit filmlerden grafen hazırlamak amacı ile geliştirilmiştir. Saf grafitin tepeciklerinin ayrıştırılıp soyulması ile gerçekleştirilir. Veriminin çok düşük olması itibariyle büyük ölçekli uygulamalar için uygun değildir.

Mekanik soyma yöntemi çok düzenli pirolitik grafit tabakaların oksijen plazmada dağlanıp bir fotorezist üzerinde sıkıştırılıp bir bantla soyulma işlemidir. İnce pulcuklar aseton banyosunda yıkanarak fotorezistten kaldırılır ve silikon yonga üzerine taşınırlar. Bu yöntemle üretilmiş olan grafenin tek ya da birkaç tabakadan ibaret olduğu raporlanmıştır. Bu yöntem ile elde edilmiş grafen tabakaları Şekil 2.5’de gösterilmiştir [26]. Yöntemin gerçekleştirilişi ise Şekil 2.6’da grafiksel olarak verilmiştir.

Kimyasal oksidasyon yöntemi ile üretilmiş olan grafen oksidin mekanik soyma yöntemi kullanılarak tabakalar şeklinde soyulması ile verim artırılabilir. Ancak bu işlem sonrasında meydana gelen yapısal kusurlar grafenin elektronik özelliklerinin bozulmasına neden olacaktır [25].



Şekil 2.5. Yapışkan bant ile çok düzenli pirolitik grafitten mekanik soyma ile grafen elde edilişi [26].



Şekil 2.6. (a) 2 boyutlu kristallerin mikromekanik soyulması. (b) Yapışkan bant 2 boyutlu bir kristale karşı bastırılır üstteki birkaç tabaka banta takılır. (c) katmanlı malzeme kristallerinin olduğu bant seçtiğiniz bir yüzeye bastırılır. (d) soyulma sonrası, alt tabaka, altlık üzerinde bırakılır [27].

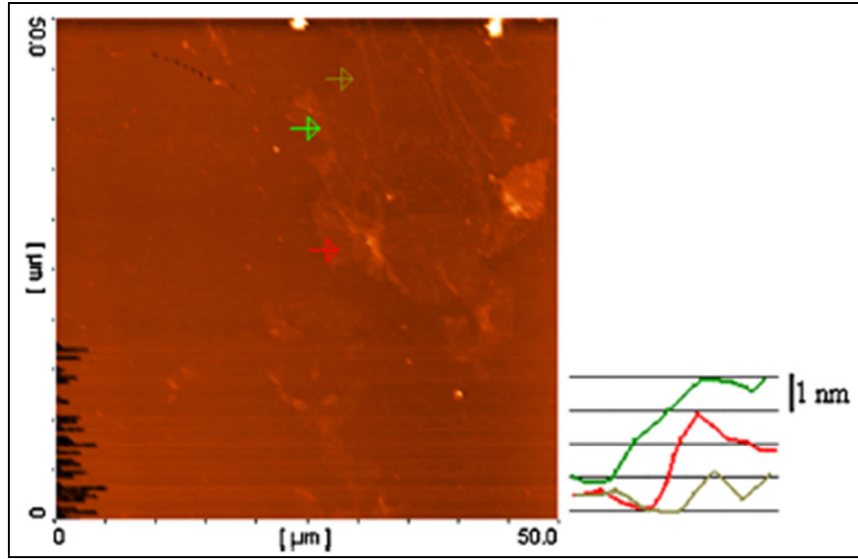
2.3.2. Grafen oksidin kimyasal indirgenmesi

Tez çalışmasının da konusu olan grafen oksitin kimyasal indirgenmesi ile grafen elde etme yöntemi, grafitin oksitlenmesi sonucu elde edilen grafen oksitin bir indirgeyici vasıtasıyla oksijenli fonksiyonel gruplardan arındırılarak grafen elde etme yöntemidir. Mekanik soyma yönteminin tersine bu yöntemde fazla miktarda ürün elde edilebilirken, elde edilen grafen üzerinde kusurlar oluşabilmektedir [23].

Hidrazin hidrat, NaBH_4 , hidrokinon gibi indirgeyici kimyasal vasıtasıyla $80-100^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında karıştırılmasıyla grafen oksitten grafen elde edilebilmektedir [25]. Bu yöntemle genellikle birkaç katmanlı grafen elde edilse de bazı çalışmalar tek katmanlı grafenin de üretilebildiğini göstermiştir [28].

Nakahi ve arkadaşları, GO ince filmlerini polietilen tereftalat alt-tabaka üzerinde sıcak GO süspansiyonunu ($1 \text{ mg} / \text{mL}$) kullanarak damlacık-döküm yöntemi ile hazırlamışlardır. Üretilen ince filmler 20 dakika boyunca 40°C 'de hidroiyodik asit

buharı kullanılarak indirgenmiş ve grafen yapraklar elde etmişlerdir. Elde edilen bu yaprakların atomik kuvvet mikroskobu ile ölçülen kalınlıkları yaklaşık 1nm'dir. Böylelikle kimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilen yapının tek katmanlı grafen olduğu anlaşılmıştır [25, 28]. Nakahi ve arkadaşlarının atomik kuvvet mikroskobu ile aldıkları 1 nm'lik kalınlığa sahip yapılar Şekil 2.7'te gösterilmiştir.



Şekil 2.7. 1nm kalınlığındaki Grafen tabakasının AFM görüntüsü [28].

2.3.3. Kimyasal buhar biriktirme (KBB)

Kimyasal buhar biriktirme KBB yöntemi büyük ölçekli tek ya da birkaç tabaka grafen üretimi için en tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Sıcak bir hücre içerisinde Ni, Ru, Pt, Ir ve Cu gibi geçiş metallerinin yüzeylerinin hidrokarbon gazına maruz kalması ile elde edilir.

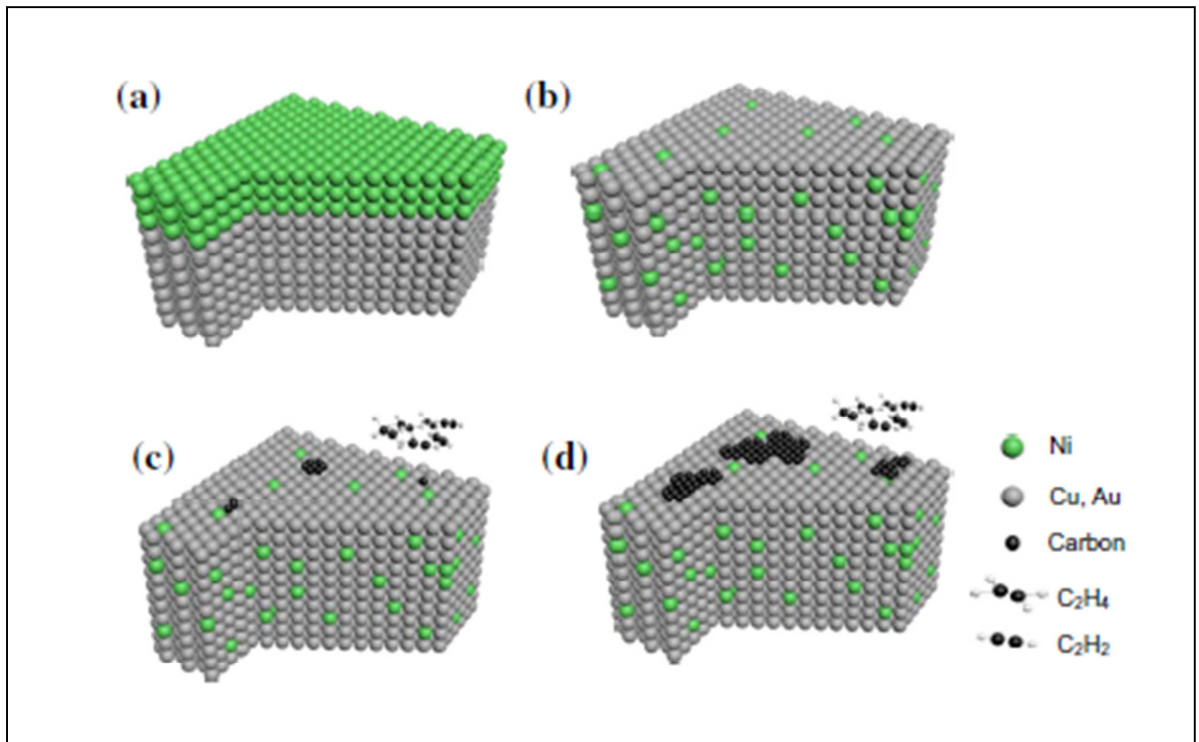
KBB yöntemi ile kullanarak birkaç katman grafen filmlerinin başarılı olarak üretimi karbon kaynağı olarak kafur ve Ni folyo kullanılarak ilk defa Somani ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. KBB sırasında, Ni altlık reaksiyon sıcaklığı 1000 °C'nin altında olan ve seyreltilmiş bir hidrokarbon gazı ile 10^{-3} Pa vakuma alınmış bir boru fırına yerleştirilir. Bu yöntemde ilk olarak karbon Ni altlık üzerinde çözünür ve Ni soğuduğu zaman karbon altlık yüzeyine çökelir [25].

2.3.4. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PDKBB)

Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PDKBB) yöntemi ile geleneksel KBB yöntemi karşılaştırıldığında, daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında grafen üretimi kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Tek ve birkaç tabakalı grafenin ilk üretimi radyo frekansı PDKBB yöntemi ile 900 W ve 680°C reaksiyon sıcaklığında CH₄ ve bir H₂ gaz karışımı kullanılarak çeşitli altlıklar üzerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.8).

KBB ile karşılaştırıldığında PDKBB iki avantajı vardır;

- Biriktirme süresi 5 dakikadan azdır
- 650°C gibi düşük bir sıcaklıkta yapılabilir [25].

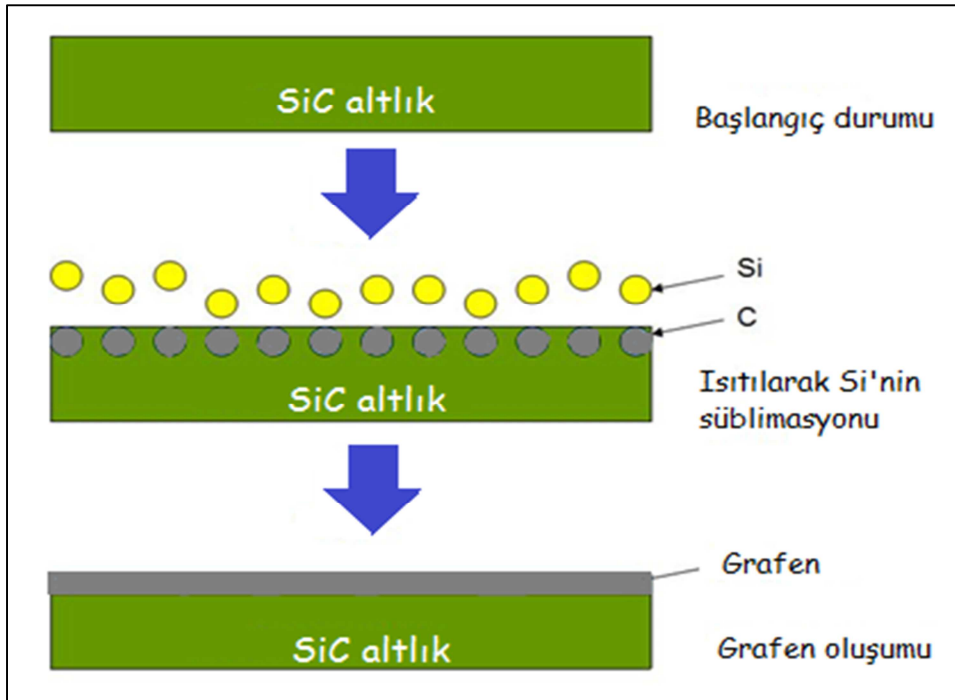


Şekil 2.8. PDKBB ile tek katmanlı Grafen üretimi aşamaları [29].

2.3.5. SiC ve benzeri altlıklar üzerinde termal ayrışma

Saf ve tek tabakalı grafen üretim yöntemlerinden bir tanesi olan silisyum karbür (SiC) altlık üzerinde termal ayrışma yöntemi iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada SiC yüzeyi H_2 ortamında $1400^{\circ}C$ - $1600^{\circ}C$ 'de temizlenir. Bu işlem sırasında yüzey dağlanır ve altlık üzerinde mikron mertebesinde çizikler oluşturulur. İkinci aşamada ise numune vakum altında $1100^{\circ}C$ - $1500^{\circ}C$ 'ye ısıtılır [30].

Vakum altında yaklaşık $1300^{\circ}C$ 'de silisyum karbid ısı ile etkileşerek yapıdan silisyum atomlarının süblimleşmesi sağlanır. Yüzeyden kopan her bir Si atomuna karşın taban yüzeyinde bir karbon atomu kalır ve yeteri kadar yüksek sıcaklıklara çıktığında bu bölgelerin yeniden düzenlenmesi ile grafitleşme gözlenir. Süblimleşmenin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi SiC tabakası yüzeyinde çok ince grafenin oluşmasına imkan verir [31]. SiC altlık üzerinde termal ayrışma yöntemi ile grafen elde etme metodu Şekil 2.9'de ilüstre edilmiştir.



Şekil 2.9. Yüksek sıcaklık SiC süblimasyonu ile tek katmanlı grafen üretimi prosesi [32].

BÖLÜM 3. PİL TEKNOLOJİSİ VE LİTYUM-HAVA PİLLERİ

3.1. Enerji Depolama Sistemleri

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri genel olarak süperkapasitörler, birincil piller ve ikincil piller olarak üçe ayrılır.

3.1.1. Süperkapasitörler

Kapasitörler elektrokimyasal reaksiyon yerine elektrostatik olarak enerji depolayan elektiksel birimlerdir. Süperkapasitör ise iletken bir sıvı veya iletken polimer elektrolite daldırılmış iki elektrottan oluşan bir çeşit kapasitör türüdür. Kapasitörler ile karşılaştırıldığında olağanüstü yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir elektrokimyasal kondansatördür. Nanogözenekli malzeme kullanılarak enerji depolama yoğunluğu artırılır. Çok geniş yüzey alanına sahip gözenekli iki elektrot elektrolite batırılır. Bu iki tabaka arasında enerji depolanır [33]. Yüksek şarj ve deşarj hızına sahip uzun çevrim ömrü olan enerji depolama sistemleridir.

3.1.2. Birincil piller

Elektrokimyasal reaksiyonların tersinir olmadığı pillerdir. Bu piller kurulduğu andan hemen sonra akım üretebilir. Kimyasal reaksiyonun tersinir olmaması ve aktif malzemenin orijinal yerine geri dönmemesinden dolayı bu piller şarj edilemez [34]. Bu nedenle bu tür piller genellikle tek kullanımda ve yüksek enerji yoğunluğu gerektiren cihazlarda tercih edilirler.

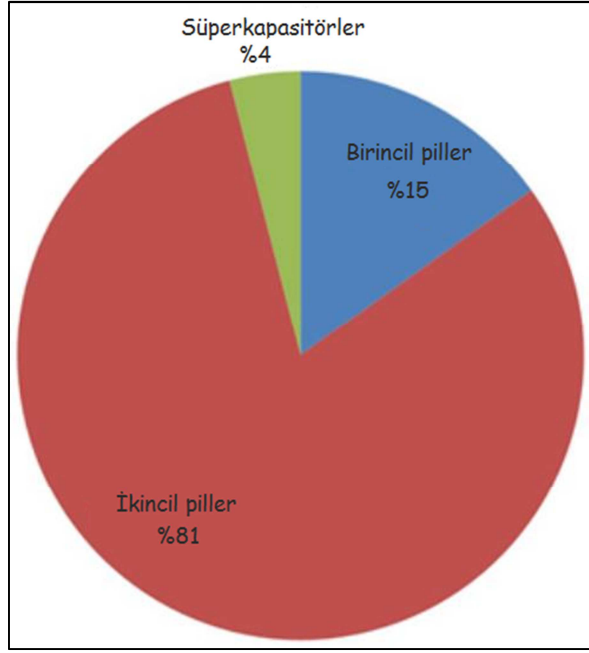
3.1.3. İkincil piller

Elektrokimyasal reaksiyonları elektriksel olarak tersinir olduğu için bu pillere aynı zamanda şarj edilebilir piller de denilmektedir. Deşarj sonrası dışarıdan akım vermek suretiyle pil tekrardan şarj edilebilmektedir. Bu tür piller deşarj esnasında kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine, şarj sırasında ise elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürür. Günümüzde ticarileşmiş olan altı çeşit şarj edilebilir pil aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Kurşun-Asit (Pb-Asit),
- Nikel-Kadmiyum (NiCd),
- Nikel-Metal Hidrür (NiMH),
- Çinko-Hava,
- Lityum İyon (Li-İyon),
- Lityum İyon Polimer.

Li-iyon piller tipik şarj edilebilir pillerdir. Li iyonları deşarj süresince negatif elektrottan pozitif elektroda doğru, şarj süresince de tam tersi hareketi yapar. Deşarj süresince oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiği negatif elektrot anot ve şarj süresince indirgeme reaksiyonunun gerçekleştiği yer ise katottur [34].

Şekil 3.1’de 2023 yılında öngörülen birincil piller, ikincil piller ve süperkapasitörlerin değer satış pasta grafiği verilmiştir. Bu grafiğe göre ikincil piller en çok kullanılan enerji depolama sistemi olarak görülmektedir.



Şekil 3.1. 2023 yılında birincil piller, ikincil piller ve süperkapasitörlerin değer satış pasta grafiği [35].

3.2. Li-Hava Pilleri

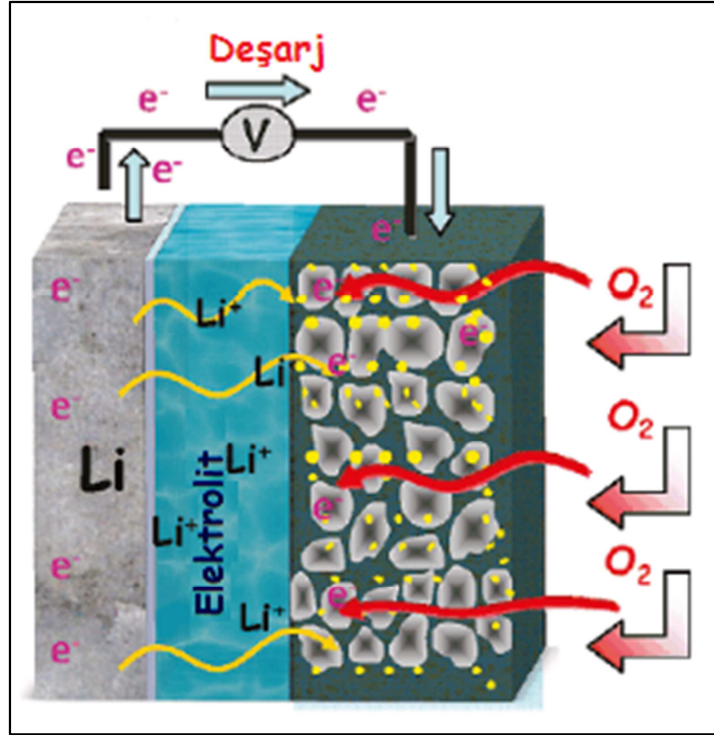
İkincil piller sınıfında yer alan Li- hava pilleri; anot aktif malzeme olarak Li metali, katot aktif malzemesi olarak havadaki oksijeni kullanan, 1996 yılında Abraham ve arkadaşları tarafından keşfedilmiş olan gelecek vaat eden bir enerji kaynağıdır [31, 32]. Cep telefonları diz üstü bilgisayarlar ve benzeri elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılan ve enerji yoğunluğu 100-200 Wh/kg olan Li-iyon piller elektrikli taşıtlar için yeterli gücü karşılayamazken, 1 kg Li metalinin oksidasyonu ile teorik olarak 11680 Wh/kg güç yoğunluğu sağlanabilmektedir. Bu değerise hemen hemen fosil yakıtlardan(13 000 Wh/kg) elde edilen enerji yoğunluğuna eşittir Bu nedenle yüksek enerjili Li-hava pilleri, modern elektrik taşıtlarda güç kaynağı olarak kullanım potansiyeline sahiptir [36, 37, 38].

Katotta indirgenme reaksiyonlarını gerçekleştiren oksijen diğer pillerden farklı olarak pilde bulunmaz ve açık atmosferden elde edilir ve kullanım sırasında pilin toplam kütleini önemli ölçüde azaltır. Böylelikle hem enerji yoğunluğu artar hem de diğer pillerden daha hafif olma özelliği elde edilir.

Keşfedilişinden bu yana geçen sürede, Li-hava pilleri gelecekteki enerji depolama sistemleri arasında önemli bir aday olarak ortaya çıkmıştır. Diğer elektrokimyasal sistemler arasında en yüksek teorik enerji yoğunluğuna ve spesifik kapasiteye sahip olan Li-hava pilleri, oksijen indirgeme reaksiyonuna bağlı bir sistemdir. Bununla birlikte, teorik enerji değerlerinin uygulamalarda elde edilememesi ve çevrimkapasitelerinin düşük olması elektrikli cihazlarda ve araçlarda kullanımına engel olmaktadır. Ticari uygulamalarda Li-hava pillerinin kullanımını sınırlayan en önemli hususlar aşağıdaki gibi sıralanabilir [36-41]:

- Oksijenin çözünürlüğü
- Lityum oksit ürünlerinin çözünmesi
- Lityum anodun kararlılığı
- Yeniden şarj edilebilmesi için katalizörün geliştirilmesi

Lityum hava pilleri Şekil 3.2'den de görülebileceği gibi lityum metal anot, karbon katot, mikro lifli cam membrandan ve lityum tuzları ihtiva eden bir elektrolitten meydana gelmektedir. Lityum metali, karbon ve elektrolit bir hazneye yerleştirilip kapalı devreden oksijen gazı geçirildiğinde bir lityum atomundan bir elektron koparak dış devreden geçerek enerji açığa çıkarır ve karbon katoda ulaşır. Elektron kaybeden Li atomu Li iyonuna dönüşür ve elektrolitten katota doğru hareket eder. Katota gelen Li iyonları oksijen ile birleşerek lityum oksit veya lityum peroksit vermek üzere oksit ya da peroksit iyonlarına indirgenir [42].



Şekil 3.2: Li-hava pil düzeneği [42].

3.2.1. Li-hava pillerinde kullanılan katot malzemeler

Piller taşınabilir enerji kaynakları olmasından dolayı sahip oldukları elektrokimyasal enerjilerinin belirlenmesi büyük önem arz etmektedir. Enerji yoğunluğu ise ölçülen pil kapasitesi ile teorik olarak hesaplanmış değerlerin karşılaştırılması sayesinde elde edilir. Bu nedenle, Li-hava pillerinde en önemli çalışma alanı katot elektrotlarıdır. Lityum-hava pillerinde deşarj sırasında oksijen aşağıdaki reaksiyonlar yoluyla indirgenmektedir



Yukarıdaki reaksiyonlardan da görüleceği üzere deşarj işlemleri boyunca lityum iyonları oksijen tarafından Li_2O ve Li_2O_2 'ye indirgenir. Şarj süresince ise bu ürünler lityum iyonlarına ve oksijene geri ayrışır [39].

Deneysel çalışmalarda deşarj ürünleri Li_2O_2 ve Li_2O katotta birikip tıkanmalara neden olmaktadır. Bu nedenle, yüksek teorik kapasite değerleri deneysel çalışmalarda oldukça düşük olarak elde edilmektedir. Literatür çalışmaları geniş yüzey alanına ve yüksek gözenek hacmine sahip olmanın yanı sıra deşarj sonrası oksitli lityum ürünlerini maksimum miktarda tutabilecek karbon esaslı bir malzeme seçilmesi gerektiğini vurgulamaktadır. Yüksek spesifik enerjili Li-hava pili elde etmek için oksijen elektrotunun iyi iletkenliğe ve mekanik kararlılığa sahip olması ayrıca rapor edilmiştir [40].

Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde en yaygın kullanıma sahip elektrot doğada kolay bulunabilirliği, fiziksel yapısı, iyi elektriksel iletkenliği ve yeterli korozyon direnci nedeniyle karbondur. Seçilen karbon yapısının gözenek hacmi ve gözenek boyutu elektrotlar arasındaki elektrokimyasal performansı etkileyen en önemli parametrelerden biridir [41].

IUPAC sınıflandırmasına göre mikrogözenek, mezogözenek ve makrogözenek boyutları Tablo 3.1'de verilmiştir. Literatür çalışmaları gerek Li-iyon gerekse Li-hava pil uygulamalarında elektrot gözeneklerine elektrolitin kolay difüzyonunun sağlanması ve bunun yanı sıra deşarj ürününün depolanması için yeterli alan sağlayan mezogözenekli karbon elektrotların kullanılmasını işaret etmektedir [38, 41].

Tablo 3.1: gözenek boyutlarının çeşitleri [41].

Gözenek sınıflandırması	Gözenek çapı (D)
Mikrogözenek	$D < 2 \text{ nm}$
Mezogözenek	$2 \leq D \leq 50 \text{ nm}$
Makrogözenek	$D > 50 \text{ nm}$

Karbondan imal edilecek bir elektrotta porozite, yüzey alanı ve morfoloji gibi özellikler hücrenin performansını doğrudan etkilemektedir [38]. Karbon nanotüpler, karbon köpükler ve grafit gibi karbon katotların yanı sıra grafit kendine özgü morfolojisi ve geniş yüzey alanı sayesinde enerji depolama uygulamaları için büyük

ilgi çekmiştir. Her ne kadar geniş yüzey alanına ve kolay gaz difüzyonu özelliklerine sahip olsa da karbon esaslı malzemelerin katalizörsüz olarak kullanılması deşarj sonrası oksitli lityum bileşiklerinin parçalanmamasına neden olmaktadır. Bu nedenle uygun maliyeti, düşük zehirleyici etkiyeve yüksek yapısal esnekliğisahip olmasından dolayı MnO_2 'nin çeşitli yapısal formlarıLi-hava pillerinde en dikkat çeken katalizörlerdir[43, 44].

3.2.2. Li-Hava Pillerinde Anot Malzemeler

Geçmişte şarj edilebilir pillerde anot malzemesi olarak en yüksek elektronegatifliğe sahip (-3,04 V) ve en hafif elementlerden (6,94 g/mol) bir tanesi olan lityum metalinin kullanımına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ancak lityum iyon pillerin çevrimsel ömrünü ve güvenilirliğinin artırılması için ticari uygulamalarda grafit anot olarak tercih edilmektedir. Grafitin LiC_6 oluşumu göz önüne alındığında Li-iyon pillerin teorik olarak kapasitesi 372 mAh g^{-1} 'dir. Söz konusu değer Li-hava pilleri ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Bu nedenle uygulamalarda yüksek kapasiteli metalik Li tercih edilmektedir[38].

Li hava pillerinde uzun vadeli çalışma için diğer önemli bir konu da ağırlıklı olarak açık atmosferde Li metalinin kararlılığıdır. Metalik lityum havadaki nem ile reaksiyona girerek elektrolit içinde çeşitli kirliliklere neden olur. Bu sorundan en çok etkilenen sistemler sulu elektrolit kullanılan sistemlerdir. Bunu önlemek için geliştirilen yöntemler ise pil ömrünü kısaltmaktadır. Sulu elektrolitlerde bu sorunu önlemek için çeşitli çalışmalar yapılmış ve anodun kaplanması gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [44].

Anot-elektrolit arayüzey temas alanı lityum metal yüzeyinde homojen olmayan tekrarlı birleşme ve ayrışma reaksiyonları nedeniyle azalmaya eğilimlidir. Ayrıca, lityum metal anodun çevrim verimliliği lityum metal yüzey üzerinde bir katı elektrolit arayüzey (SEI) oluşumundan da etkilenir [45].

3.2.3. Li-hava pillerinde elektrolitler

Li-hava kimyası ilk olarak Littauer ve Tsai tarafından ortaya atılmıştır. Bu araştırmacılar Li-hava hücrelerine Sulu elektrolit ile çalışanlar ve susuz elektrolit ile çalışanlar olmak üzere iki farklı elektrolit tipi geliştirmişlerdir. Abraham ve Jiang ise uniform susuz elektrolit ile çalışan bir elektrolit önermiştir.[42].

İki sitem de büyük ilgi çekmiştir ancak organik elektrolit ve iyonik sıvılardan hazırlanan susuz elektrolitler son zamanlarda birçok araştırmacı tarafından incelenmektedir. Susuz bir elektrolitte oksijen indirgenmesi sulu bir elektrolit içinde indirgenmesinden oldukça farklıdır. Yüksek oksijen çözünürlüğüne ve düşük viskoziteye sahip elektrolitler yüksek deşarj kapasitesi ve daha iyi performans göstermektedirler. Elektrolit viskozitesinin artması oksijen difüzyonunu zorlaştırır [42].

Günümüzde kullanılan dört farklı elektrolit tipi vardır. Bunlardan biri katı, diğer üçü ise aprotik, sulu ve karışık olarak adlandırılan sıvı elektrolit sistemleridir. Aprotik sıvı elektrolitlerde, metalik lityum anot elektrolit ile temas halinde olan kararlı bir katı elektrolit arayüzey (SEI) oluşturur. Katotta ise oksijenin indirgenmesi ile çözünmeyen LiO_2 ve Li_2O_2 oluşur. Sulu elektrolitler ve karışık elektrolitler için katot kimyası aynıdır ve reaksiyon tersinir değildir [38]. Sulu elektrolitler tek başına kullanıldığında 2,9V'dan daha yüksek açık devre gerilimi elde edilemez [33]. Sulu elektrolitlerin avantajı deşarj ürünlerinin suda çözülebilir olmasıyken dezavantajı ise pilin yapısına uygun anodu koruyacak bir ayraç ihtiyaç duymasıdır. Yüksek Li-iyon iletkenliğine sahip katı elektrolit ayraçlar ilk kez Kumar ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir[46]. Bu ayraçlar kullanılarak test edilmişLi-hava pilleri 105 °C'ye kadar mükemmel bir termal kararlılık sergilemiştir [33, 38].

3.3. Grafen Esaslı Katot Malzemeler

Li-hava pilleri için katot tasarımında kullanılacak malzeme seçilirken aşağıdaki hususlara dikkat edilmelidir;

- Gözenekli,
- Yüzey alanı geniş,
- Gaz geçirgenliği yüksek
- Mekanik ve kimyasal olarak kararlı,
- Hacimsel genleşmeye izin vermeyen,
- Elektriksel iletkenliği yüksek

Grafit, ticari karbon tozları, karbon köpük, karbon nanotüpler ve nanofiberler söz konusu hususlar göz önüne alınarak katot malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Ancak son zamanlarda başta geniş yüzey alanı olmak üzere birçok üstün niteliğe sahip olan grafit Li-Hava pilleri için umut verici bir malzeme olarak göze çarpmaktadır [46].

Grafen elektrotlar oksijen için elektrokimyasal ulaşılabilir boşluklar ve geniş difüzyon yollarına sahiptirler. Geniş yüzey alanı ve iki boyutlu olması ise deşarj ürünlerinin grafit tabakasının her iki yüzüne birikmesine olanak sağlayarak katodun tıkanmasını geciktirir ve buna bağlı olarak çevrim ömrü uzar [47-53].

Grafenin yüzeyinde bulunan kenar ve boşluk kusurları katalitik kimyasal reaksiyonlar için aktif bölgeler sağlar. Bu özelliği grafiti lityum hava pilleri için iyi bir elektrokatalizör haline getirmektedir. Bunun yanı sıra, katot olarak grafit-metal oksit kompozitlerinin lityum hava pillerinde oksijen indirgeme ve yükseltgeme reaksiyonlarını geliştirdiği ve çevrim ömrünü iyileştirdiği gözlemlenmiştir [48, 49].

Grafen gibi iki boyutlu düzlemsel bir yapıya sahip olan diğer bir malzeme de grafit oksittir. Grafit oksit yapısındaki kovalent bağlı karbon atomları taban düzleminde ve kenarlarında çeşitli oksijenli fonksiyonel gruplar içerirler. Bu formdaki grafit oksit nanoyapraklarının bir araya gelip kilitlenmesi ve /veya örülmesi ile meydana gelen

grafen oksit tabakalarının diğer kağıt benzeri membran malzemelerden daha yüksek mukavemete ve sertliğe sahip olduğu rapor edilmiştir [50].

Karbon malzemelerin fiziko-kimyasal özelliklerini etkileyen yüzey fonksiyonel gruplarının arasında en sık görülen ve en önemli yüzey fonksiyonel grupları karbon-oksijen kompleksleridir. Lityum iyon pillerde yapılan bazı çalışmalarda açık karbon uçlarında bulunan karbonil ve karboksil gruplarındaki oksijen ile Li iyonları ile reaksiyona girerek elektrokimyasal performansı arttırdığı görülmüştür [41, 51].

Birçok sektörde kullanılan grafen oksit, lityum hava pillerinde de kendine yer bulmuş ve yapılan çalışmalarda yüksek kapasite ve yüksek performans göstererek umut vaat eden bir malzeme haline gelmiştir [50, 52].

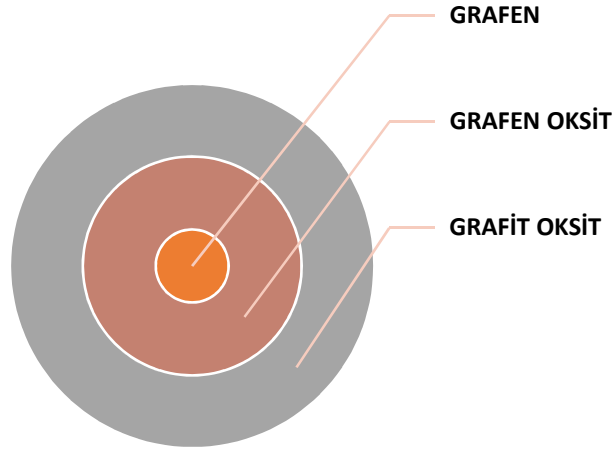
Metal-hava pilleri için en önemli problemlerden biri de oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) için gerekli olan katalizör seçimidir. Şarj ve deşarj reaksiyonları pratik uygulamalar için diğer pillere göre daha yavaş gerçekleştiğinden katodun bir katalizör ile hazırlanmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Katalizörün ORR için katalitik aktivitesinin iyi olması, elektrolitin oluşturabileceği korozyona karşı dirençli olması, yüksek iletkenliğe sahip olması ve geniş spesifik yüzey alanına sahip olması arzu edilmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde Li-hava pillerinde platin benzeri birçok metal esaslı malzeme katalizör olarak çalışılmıştır. Ancak düşük maliyetli, kolay elde edilebilir, çevreyle dost, geniş spesifik yüzey alanına sahip ve oksijen indirgeme reaksiyonu için önemli bir katalitik elektrokimyasal aktiviteye sahip mangan oksitlerin Li-hava pilleri için en umut verici aday olarak rapor edilmiştir [48, 54, 55].

Mangan oksidin Mn_5O_8 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 ve $MnOOH$ gibi birçok karmaşık kimyasal yapısı vardır. Bu yapılar birbirinden farklı morfolojilere ve katalitik aktiviteye sahiptirler [56]. Oksijen indirgeme reaksiyonu için mangan oksit yapılarının aktifliği birbirleri arasında kıyaslandığında sırasıyla $Mn_5O_8 < Mn_3O_4 < Mn_2O_3 < MnOOH$ şeklinde bulunmuştur [57]. MnO_2 'nin 5 farklı kristal fazının katalitik aktiviteleri birbirleri arasında kıyaslandığında ise β - $MnO_2 < \lambda$ - $MnO_2 < \gamma$ - $MnO_2 < \alpha$ - $MnO_2 \approx \delta$ - MnO_2 şeklinde sıralanır [58].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Grafen üretimi

Bu çalışmada grafen üretimi Şekil 4.1'den de görülebileceği gibi grafen oksidin kimyasal indirgenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Grafen oksit üretimi ise Hummers metodu ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1: Grafen üretimi işlem basamakları.

4.1.1. Grafitin ön işlemleri

Grafenin elde edilmesinde başlangıç malzemesi olarak pulcuklu grafit kullanılmıştır. 1 gr pulcuklu grafit öncelikle hacimsel oranı 1:3 olan 50 mL'lik H_2SO_4 ve HNO_3 ön işlem çözeltisinde 2 saat karıştırılmıştır. Yapılan asidik ön işlemin amacı grafitin oksidasyonunun kolaylaştırılmasının yanı sıra grafit yapısında çeşitli boşluk ve kusurların oluşturulmasıdır. Asidik işlem sonrası elde edilmiş olan ürün pH seviyesi 7 olana kadar saf su ile yıkanmış ve hemen sonrasında 50 °C'de vakum altında

kurutulmuştur. Elde edilen nihai ürün 800 °C’de yaklaşık olarak 120 sn ısıtma işlemine tabi tutularak ön işlem tamamlanmıştır.

4.1.2. Grafit oksit ve grafen oksit üretimi

Ön işlem sonrası elde edilmiş grafitin oksitlenmesi Hummers metoduyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen 1 gr ön işlemlenmiş grafit 0,5 gr NaNO₃ ile birlikte 23 mL H₂SO₄ içinde iki saat karıştırılmış ve karışım bir buz banyosuna alınır. Çözelti sıcaklığı 0 °C’ye geldiğinde ise 3 gr KMnO₄ birer gramlık parçalar halinde yavaşça eklenmiştir. Bu işlem sırasındaki en kritik basamak sıcaklığın 20 °C’yi geçmemesidir. Ardından buz banyosu kaldırılır ve karışım 35 °C’de yarım saat bir ısıtıcı-karıştırıcı üzerinde karıştırılarak kahverengi bir macun kıvamında elde edilmiştir.

Elde edilmiş macun kıvamındaki karışıma 46 mL saf su eklenerek seyreltilmiştir. Karışıma su ilavesi sırasında şiddetli bir ekzotermik bir reaksiyon meydana gelmiş ve bu reaksiyonun belirli bir süre daha devam edebilmesi için sıcaklık 98 °C’ye ayarlanmıştır. 15 dakika bu sıcaklıkta karışma sonrasında karışım oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğutulan karışıma 140 mL saf su ve 10 mL’lik %3 H₂O₂ çözeltileri sarı bir renk elde edilinceye kadar eklenmiş ve çözelti 2 saat karıştırılarak işlem sonlandırılmıştır.

Elde edilen çözelti süzülmüş ve arka arkaya 100 mL % 30’luk HCl çözeltisi ile 3 kez yıkanmıştır. Ardından pH değeri 7 olana kadar saf su ile yıkanıp 4000 rpm’de beşer dakika santrifüjlenerek süzülmüş ve 50 °C’de vakum ortamında gece boyunca kurutulmuştur.

Yukarıdaki işlemler sonrasında elde edilmiş grafit oksidin 50 mg’ı 100 mL saf su içerisinde 2 saat boyunca Şekil 4.2’deki ultrasonik homojenizatör vasıtası ile dağıtılmıştır. Bu işlemle düzlemler arası mesafe açılarak grafen oksit elde edilmiştir.



Şekil 4.2: Hielscher UP400S marka ultrasonik homojenizatör.

4.1.3. Grafen oksidin kimyasal yöntem ile indirgenmesi

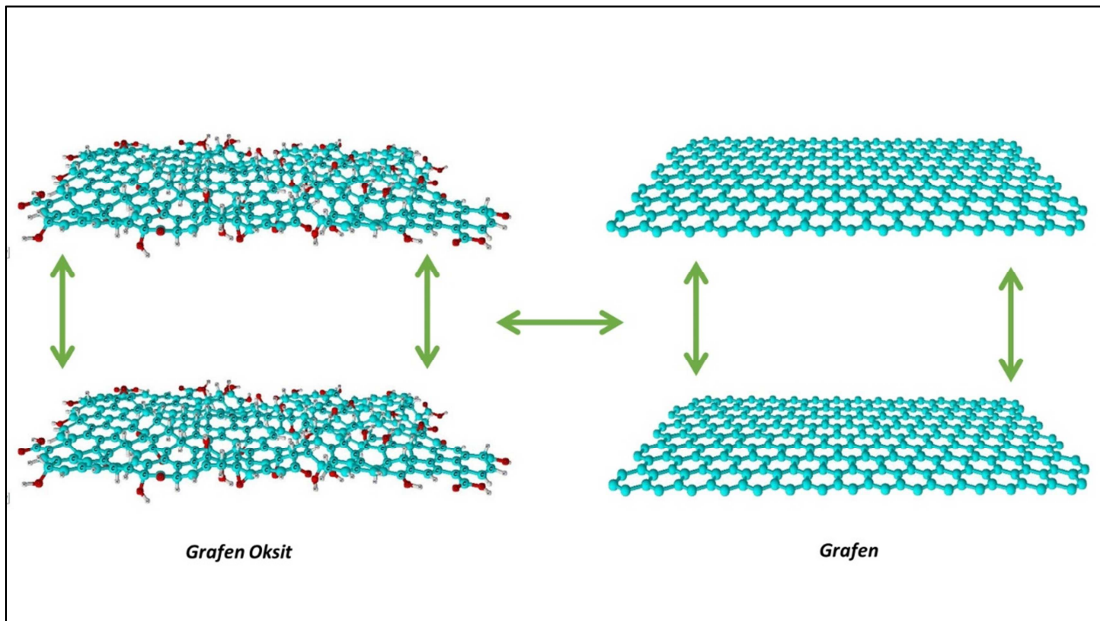
Elde edilen grafen oksit bir sonraki basamakta hidrazin hidratla ($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) indirgeme işlemine tabi tutularak grafen üretimi hedeflenmiştir. İndirgeme işleminde 30 mg grafen oksit 2M'lık 50 mL hidrazin hidrat içerisinde 1 saat ultrasonik homojenizatörle dağıtılmıştır. Bu işlem sırasında ses dalgalarının oluşturduğu titreşim solüsyonun ısınmasına sebep olmuş ve sıcaklık 65 ± 5 °C'ye yükselmiştir. Sıcaklığın artmasının indirgeme reaksiyonlarına olumlu yönde etki etmiştir.

Elde edilen solüsyon Şekil 4.3'deki vakum filtrasyon düzeneği kullanılarak 220 nm gözenek çapına sahip PVDF (Poliviniliden Florid) membran aracılığıyla filtrelenmiş ve vakum ortamında 50 °C'de kurutulmuştur.



Şekil 4.3: Vakum filtrasyon aparatı.

Şekil 4.4'te grafen oksidin ve grafen oksidin indirgenmesi ile elde edilen grafenin yapıları şematize edilmiştir. İndirgeme sonucu oksijenli fonksiyonel grupların yapıyı terk etmesi sonucunda yapı artık sadece karbon atomlarından oluşan iki boyutlu bir hal almıştır.



Şekil 4.4: Grafen oksitten grafene geçiş.

4.2. α -MnO₂ Sentezi

α -MnO₂ nano tozları mikrodalga hidrotermal sentez metoduyla üretilmiştir. 2 mmol Potasyum Permanganat (KMnO₄) ve 3 mmol Manganaz Sülfat (MnSO₄.H₂O) 80 mL saf su içinde çözüldükten sonra Teflon (PTFE) kaplı basınçlı bir kaba aktarılarak kapatılmış ve mikrodalga (Milestone ROTOSYNTH) fırınına yerleştirilmiştir. Hidrotermal reaksiyon 140 °C'de 30 dakika gerçekleştirilmiştir. Ardından basınçlı kabın sıcaklığı oda sıcaklığına getirilip dışarı alınmıştır. Elde edilen siyah renkteki çökelti birkaç kez saf su ile yıkanıp 60 °C'de vakum ortamında kurutulmuştur.

4.3. α -MnO₂+Grafen Oksit Serbest Elektrot Üretimi

α -MnO₂+GO serbest elektrot elde etmek için toplam ağırlık 40mg olacak şekilde α -MnO₂'in % 10, % 30, % 50 ve %70 oranlarda bulunması ile hazırlanmıştır. Bu oranlarda hazırlanan α -MnO₂+GO karışımı 100 mL saf su içinde ultrasonik homojenizatör vasıtası ile dağıtılarak homojen bir süspansiyon elde edilmiştir. Ardından 220 nm gözenek çapına sahip PVDF membran ile vakum filtrasyon tekniği ile süzülüp membrandan soyularak α -MnO₂+GO serbest elektrotları elde edilmiştir. Elde edilen serbest elektrotlardan % 50 α -MnO₂+GO'in bir fotoğrafı Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere elde edilen elektrotlar esnek bir yapıya sahiptir.



Şekil 4.5: α -MnO₂+GO serbest elektrot fotoğrafı.

4.4. Numune Karakterizasyonu

4.4.1. X-ışınları kırınım (XRD) analizi

X-ışınları difraksiyon verilerinin en basit kullanım şekli faz tanımlamasıdır. Her bir kristalin malzeme kendine özel bir difraksiyon deseni ortaya çıkarır. Tanımlama işlemi pratik olarak ASTM (American Society for Testing and Materials) tarafından yayımlanan X-ışınları toz veri dosya kataloğundan (JCPDS) alınmış standart bir patern kullanılarak gerçekleştirilir.

Elde edilen X-ışınları verileri Debye-Scherrer denklemi ile birlikte kullanıldığında grafenin tabaka sayısı Eşitlik 4.1 ve 4.2 kullanılarak hesaplanabilmektedir [59]

$$L = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

$$n = \frac{L}{d} \quad (4.2)$$

Denkleminde;

L =istif yüksekliğini;

λ = kullanılan X-ışınının dalga boyunu;

β = Ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliğini;

θ = Bragg difraksiyon açısını;

d = düzlemler arası mesafeyi;

n = tabaka sayısını ifade etmektedir.

Mevcut tez çalışmasında üretilmiş olan grafen oksit ve grafenin X-ışınları difraksiyon testleri Şekil 4.6'daki Rigaku D/MAX 2200 marka X-ışınları difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları kaynağı olarak bakır tüp ($\lambda=1,5418$ °A) kullanılmıştır. X-ışınları taraması 5° ile 90° arasında $1^\circ/\text{dk}$ 'lık hızla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6: Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi.

4.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımı spektroskopisi (EDS)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) modern analiz yöntemleri arasında yüzey morfolojilerini incelemek için kullanılan en iyi tekniklerden biridir. SEM cihazı ile mikrometre mertebesinde ya da mikro naltı mertebede partiküller gözlemlenebilmektedir.

İncelenen numune yüzeyindeki bileşenlerin kalitatif ve kantitatif tayini, numune içinde istenilenden başka elementlerin olup olmadığı EDS tekniği ile belirlenebilir. EDS genelde taramalı elektron mikroskobu ile kombine haldedir. Karakterizasyon yeteneği yüksek olan bu teknik mevcut elementlerin oranını da verir.

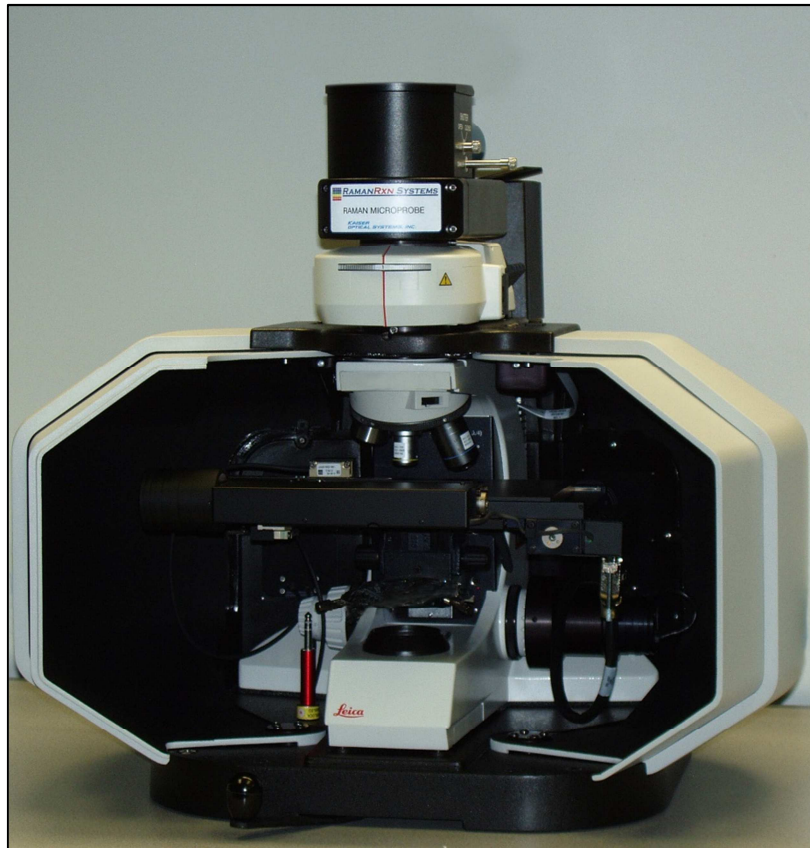
Üretilen grafen oksit ve grafen yapılarının morfolojileri ve kesit görüntüleri Şekil 4.7’de gösterilen Jeol JSM-6060 LV marka taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.



Şekil 4.7: Jeol JSM-6060 LV marka taramalı elektron mikroskobu.

4.4.3. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisinin temelleri 1928 yılında Hintli bilim adamı C.V. Raman tarafından atılmış ve 1931 yılında Fizik dalında Nobel ödülünü kazandırmıştır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti (lazer) ile etkileşmesi sırasında, ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Bu tür elastik olmayan saçılma olayı ise, Raman saçılması adını alır. Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem, Raman spektroskopisi adını alır [31].



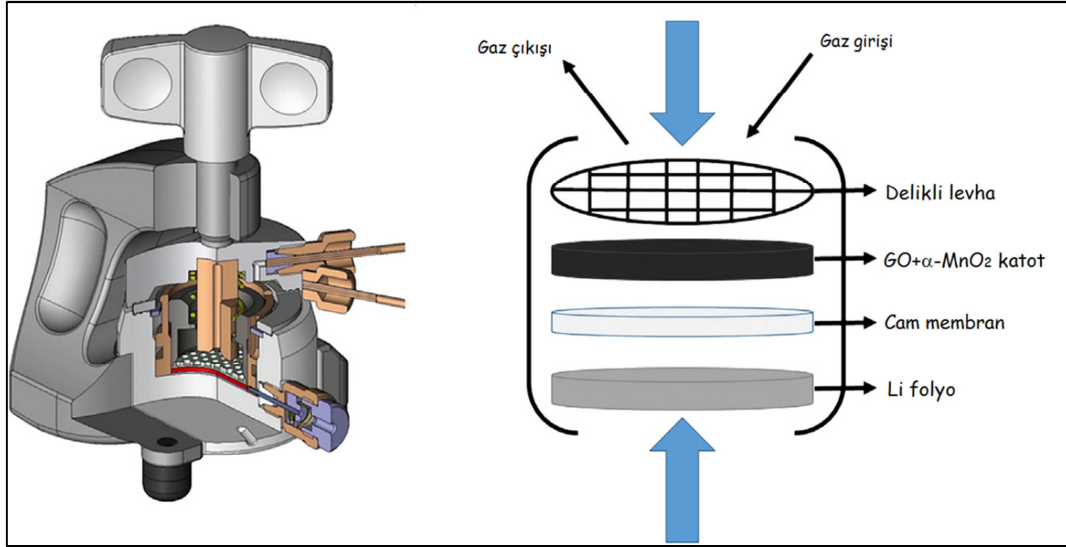
Şekil 4.8: Kaiser Raman RXN1 markalı Raman spektrumu analiz cihazı.

Bir karakterizasyon aracının cazip hale gelmesi için yüksek çözünürlüklü, hızlı, tahribatsız olması, maksimum yapısal ve elektronik bilgi verme gibi özelliklere sahip olması beklenmektedir. Raman spektroskopisi tüm bu ihtiyaçlara cevap veren bir teknik olduğundan grafen incelme yöntemleri arasında standart bir yöntem haline gelmiştir [60]. Üretilen grafen oksit, grafen ve α -MnO₂+GO serbest elektrotlarının Raman spektrumu Şekil 4.8'de gösterilmiş olan Kaiser Raman RXN1 markalı sistem ile elde edilmiştir.

4.4.4 Elektrokimyasal Testler

4.4.4.1. Elektrokimyasal hücrenin hazırlanması

Elektrokimyasal testler Şekil 4.9'da şematik olarak gösterilen El Cell marka ECC Air model pil hücresinde gerçekleştirilmiştir. Pil hücreleri argon gazı ile doldurulmuş MBraun marka glove box içerisinde birleştirilmişlerdir. Pozitif elektrot (katot) olarak % 10, % 30, % 50 ve %70 oranlarında hazırlanan α -MnO₂+GO nanokompozit serbest elektrotlar kullanılmıştır. Negatif elektrot (anot) olarak lityum folyo (20 mm dış çap ve 16 mm kalınlık) kullanılmıştır. Anot ile katot arasındaki iyonik iletkenliği sağlamak amacıyla 1 M'lık N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) çözeltisi içerisinde çözüldürülmüş LiBF₄ tuzu içeren çözelti kullanılmıştır. Hücrede negatif ve pozitif elektrotların temas ederek kısa devre yapmasını önleyen ve iyonik iletkenliğe izin veren cam seramik (18×0.65 mm, ECC1-01-0012-A/L) araç kullanılmıştır.



Şekil 4.9: ECC-Air test hücresi ve elektrot kurulumunun şematik gösterimi.

4.4.4.2. Galvanostatik şarj/deşarj analizleri

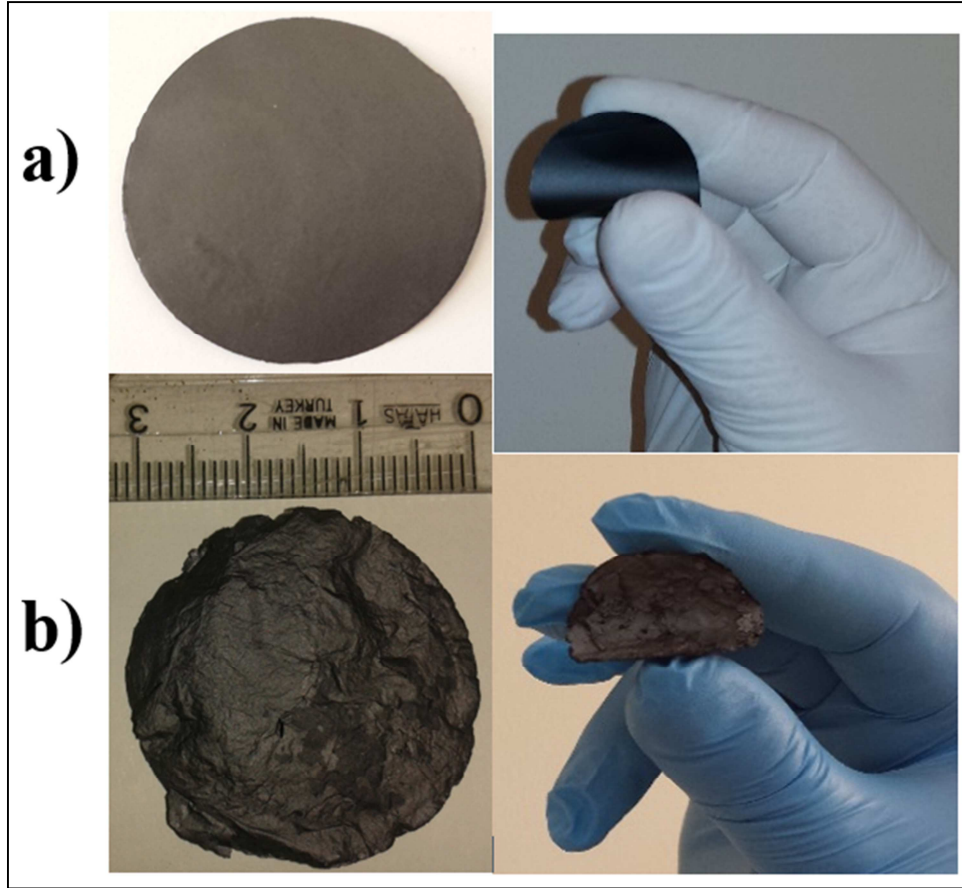
Bu yöntemde, elde edilen hava piller öncelikle açık devre voltajından başlayarakdeşarj edildikten sonra sabit akım değerinde, belirli voltaj değerleri arasında şarj vedeşarj edilir. Bu voltaj aralığı pil hücresinin verdiği reaksiyonlar ve kullanılan elektrolitin bozunması göz önünde alınarak belirlenir. Yöntemde, şarj vedeşarj sayıları arzulanan sayıda gerçekleştirilebilir. Aynı zamanda bu test sonucunda voltaj-zaman, voltaj-kapasite, kapasite-çevrim sayısı gibi verilerin grafikleri elde edilmektedir. Bu çalışmada galvanostatik şarj/deşarj testleri için MTI BST8-MA tipi elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmıştır. MTI BST8-MA tipi elektrokimyasal analiz cihazı Şekil 4.10.'da gösterilmiştir. Çalışmada bu teknikle test edilen elektrotların tümü 1,0-4,5 V potansiyel aralığında ve 0,1 A/cm²'lik bir sabit akımda teste tabi tutulmuştur. Galvanostatik şarj/deşarj testleri sırasında 2,5 ml/dk akış hızıyla %99.9 saflığa sahip oksijen pil hücresine verilerek bir gaz sirkülasyonu sağlanmıştır.



Şekil 4.10: Galvanostatik şarj/deşarj testleri için kullanılan MTI-BST8 elektrokimyasal analiz cihazı.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Hummers metodu ile elde edilen grafen oksitin mekanik olarak dayanıklı ve oldukça esnek bir yapıya sahip olduğu, indirgeme sonrasında ise yapının tamamen değiştiği ve yapıda büzülmelerin olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.1’de üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin fotoğrafları verilmiştir.



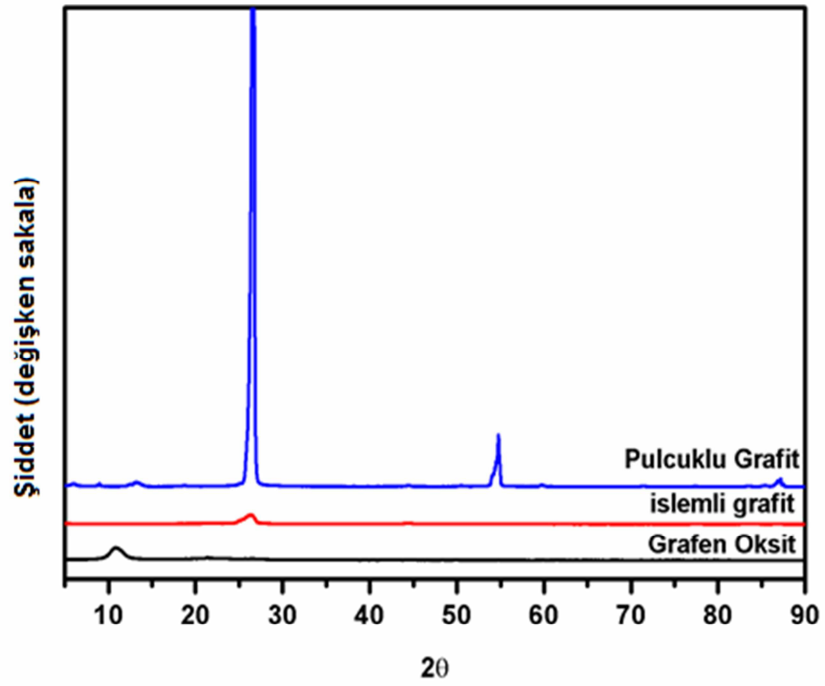
Şekil 5.1. Esnek ve sağlam yapıda elde edilen(a) grafen oksit, (b) indirgenmiş grafen oksit fotoğrafları.

5.1. X-ışınları Kırınımı (XRD) Analizi

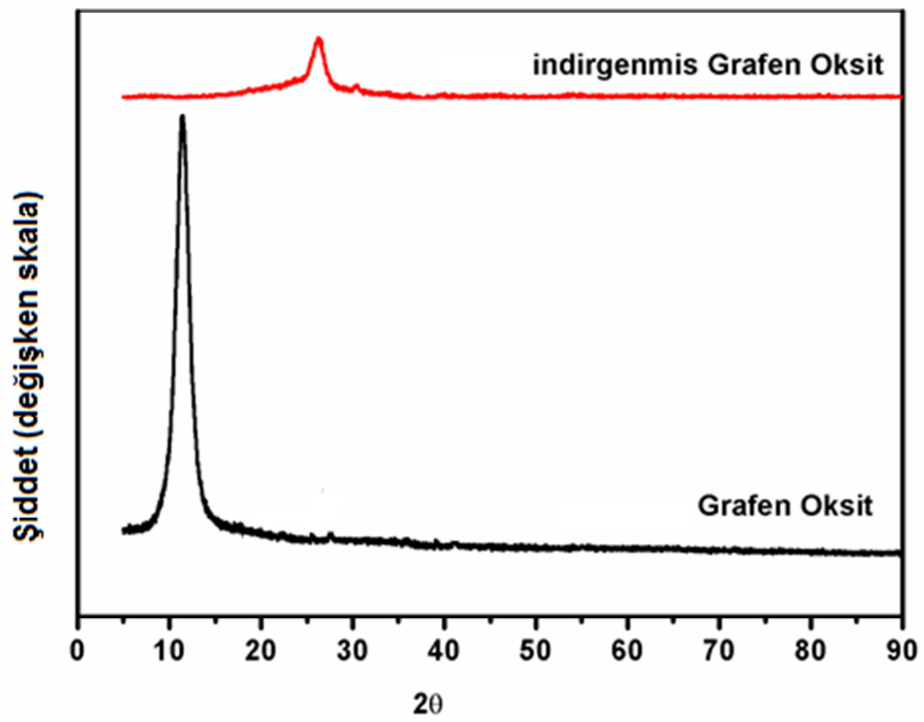
5.1.1. Grafit, grafen oksit ve grafenin X-ışınları kırınımı (XRD) analizi

Şekil 5.2. de pulcuklu grafit, ön işlemlenmiş grafit ve grafen oksitinin XRD analizleri verilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan ticari pulcuklu grafitte ait en şiddetli pik $26,6^\circ$ 'de, düzlemler arası mesafesi $d = 3,3459 \text{ \AA}$ olarak görülmüştür. Pulcuklu grafitte uygulanan ön işlem sonrasında pikin şiddetinin düştüğü ve düzlemler arası mesafenin $d = 3,3658 \text{ \AA}$ 'e çıktığı gözlemlenmiştir. Bu değişiklikler kuvvetli asitler ile yapılan ön işlem sonunda yapıda kusurların oluşturulmasından kaynaklanmaktadır [61]. Ön işlemlenmiş grafitte uygulanan oksidasyon işlemi sonucunda grafit tabakaları arasındaki mesafe yapıya eklenen oksijenli fonksiyonel gruplar sayesinde açılmış ve düzlemler arası mesafe $d = 8,1854 \text{ \AA}$ olmuştur. Çünkü grafitin c-eksenindeki zayıf bağlar oksidasyon işlemi sırasında kırılarak yerlerine fonksiyonel gruplar bağlanmıştır. Oksidasyon işlemi aynı zamanda yapının tamamen değişmesine sebep olmaktadır. Bu işlem sonucunda başlangıçtaki $2\theta=26,6^\circ$ 'deki pikin tamamen kaybolup $10,7^\circ$ 'de bir pik ortaya çıktığı görülmektedir. Bu sonuç grafitin tamamının oksitlendiğine işaret eder ve başarılı bir oksidasyon işlemi uygulandığının kanıtıdır.

İndirgenmiş grafen oksit ve grafen oksitinin XRD analizleri karşılaştırabilmek amacıyla Şekil 5.3'de birlikte verilmiştir. İndirgeme sonrası yapıda bulunan oksijenli fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşır ve geride kalan tabakaların birbirlerine yaklaşmasına sebep olur. Bu grupların yapıyı terk etmesinin ardından geride sadece karbon örgüsü kalmaktadır. Bu nedenle oksidasyon sonrası $10,7^\circ$ 'ye kayan pik tekrar tipik karbon piki olan $26,6^\circ$ 'de gözlemlenmiştir. Ön işlemlenmiş grafit ile karşılaştırıldığında şiddeti oldukça düşüktür ve düzlemler arası mesafe $d = 3,3708 \text{ \AA}$ 'dir.



Şekil 5.2. Pulcuklu grafit, ön işlemlı grafit ve grafen oksitin XRD desenleri.



Şekil 5.3. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin (grafen) XRD desenleri.

Tablo 5.1. Üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin XRD ile ölçülen düzlemler arası mesafesi

Numune	Düzlemler arası mesafe (Å)
Pulcuklu grafit	3,3459
Ön işlemlenmiş grafit	3,3658
Grafen oksit	8,1854
İndirgenmiş grafen oksit	3,3708

İndirgenmiş grafen oksidin tabaka sayısı Eşitlik 4.1 ve 4.2 esaslı alınarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır. Üretilen indirgenmiş grafen oksit 28 tabakadan oluşmaktadır.

$$La = 0.89\lambda/\beta\cos\theta \quad (4.1)$$

$$n = La/d \quad (4.2)$$

$$La = \frac{0,89 \times 1,54059}{0,01497 \times \cos 13,3} = 94,076$$

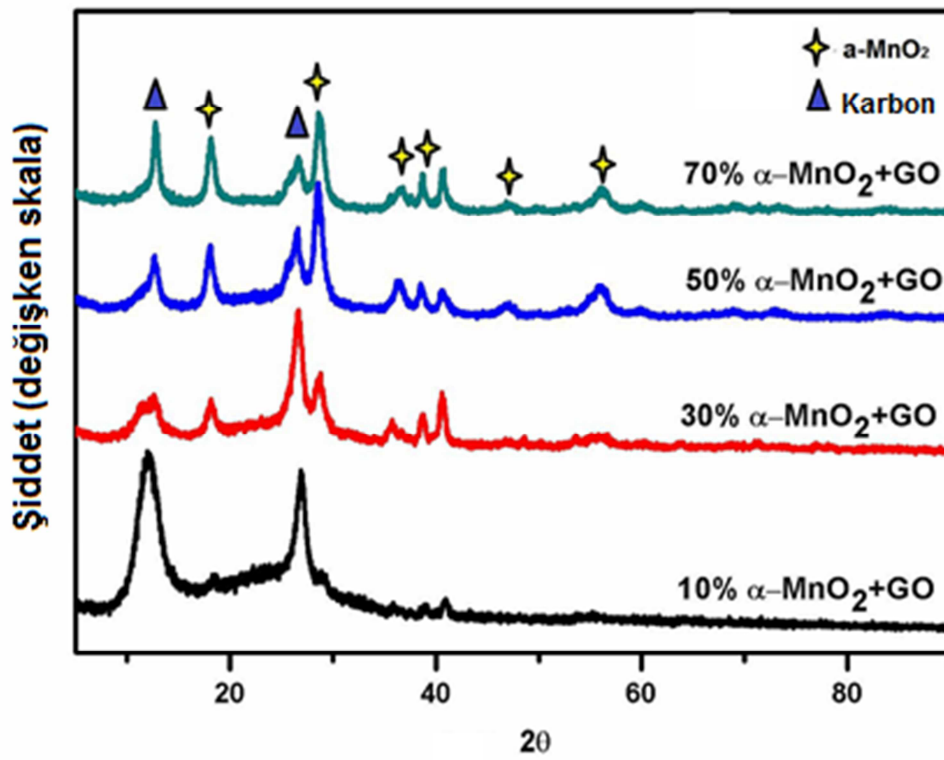
$$n = 94,076 / 3,3708 = 28 \text{ tabaka.}$$

5.1.2 α -MnO₂+GO katotlarının X-ışınları kırınımı (XRD) analizi

Tablo 5.2’de hazırlanan katotların içerdiği α -MnO₂ ve grafen oksit oranları verilmiştir. Şekil 5.4’te hazırlanan katotların XRD desenleri görülmektedir. $2\theta=11,5^\circ$ ve $26,6^\circ$ deki pikler tipik karbon pikleridir. α -MnO₂ oranı arttıkça $2\theta = 12,7^\circ, 18,2^\circ, 28,6^\circ, 36,7^\circ, 38,6^\circ, 40,^\circ$ ve $56,4^\circ$ lerinde ortaya çıkan ve şiddeti artan pikler α -MnO₂ yapısının karakteristik pikleridir [62, 63].

Tablo 5.2. Hazırlanan katotlardaki α -MnO₂ ve grafen oksit oranları

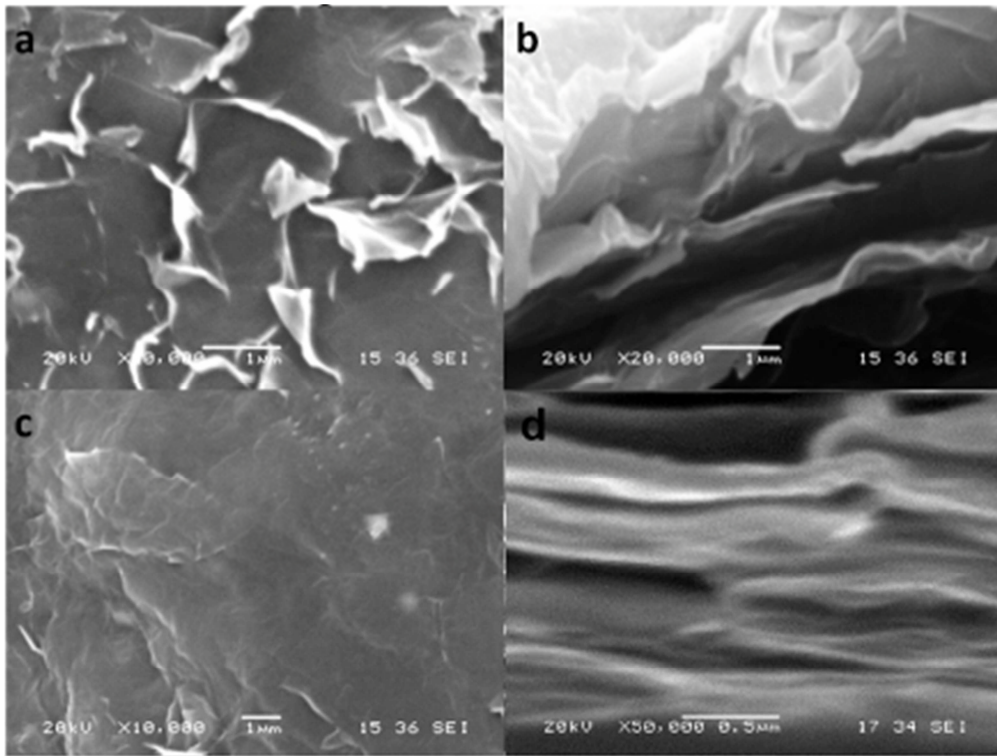
α -MnO ₂ oranı	Grafen oksit oranı
%10	%90
%30	%70
%50	%50
%70	%30

Şekil 5.4. α -MnO₂ oranlarına göre hazırlanan α -MnO₂ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların XRD desenleri.

5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

5.2.1. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin SEM görüntüleri

Şekil 5.5’de grafen oksidin ve indirgenmiş grafen oksidin kesit ve yüzey görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 5.5(a)’da verilen grafen oksidin ve Şekil 5.5(c)’de verilen indirgenmiş grafen oksidin yüzey görüntüsünden nano tabakaların birbiri üzerine örtüldüğü görülmektedir. Şekil 5.5(c) ve Şekil 5.5(d)’de sırasıyla grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin kesit görüntüsünden ise her iki yapının da tabakalardan oluştuğu görülmektedir. SEM görüntülerinden her iki numunenin de gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.5. (a) Grafen oksidin yüzey (b) grafen oksidin kesit görüntüsü, (c)indirgenmiş grafen oksidin yüzey ve (d) indirgenmiş grafen kesit görüntüsü

Tablo 5.3'te SEM'e bağlı eneji dağılım spektrumundan (EDS) elde edilen karbon/oksijen oranları verilmiştir. Beklendiği üzere oksidasyon sonrası yapıda oksijen yüzdesinin arttığı, indirgeme sonrasında ise oksijen oranının düştüğü hatta başlangıç malzemesi olan pulcuklu grafitten bile daha yüksek olduğu bulunmuştur.

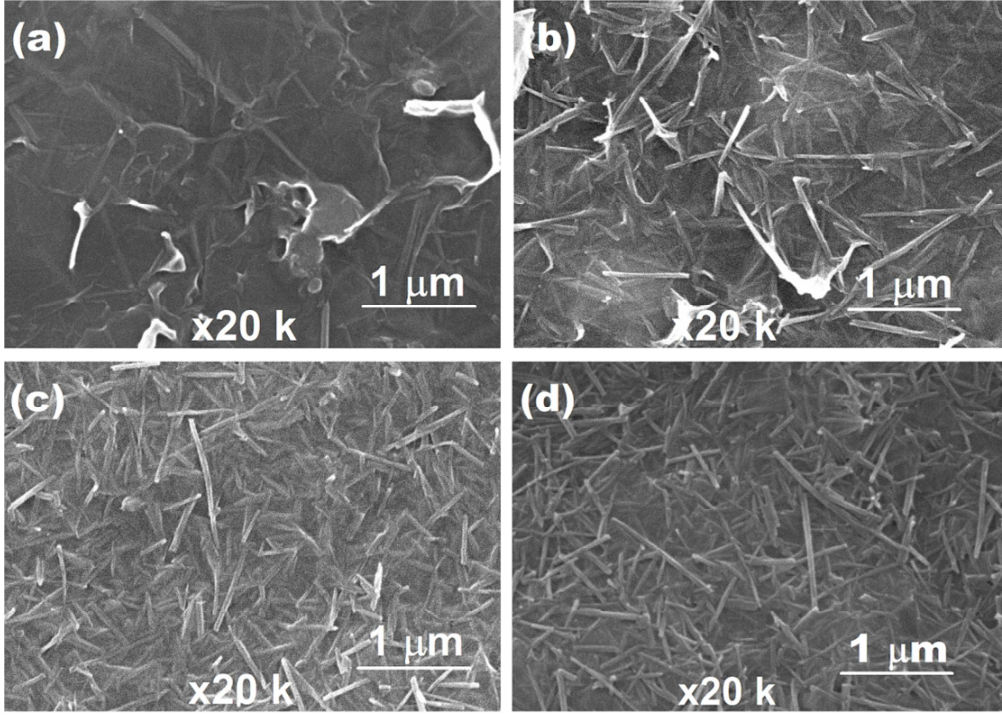
Tablo 5.3 Pulcuklu grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin EDS analizleri.

Numune	Karbon yüzdesi	Oksijen yüzdesi	C/O atomik oran
<i>Pulcuklu grafit</i>	62,520	37,480	1,668
<i>Grafen oksit</i>	47,685	52,315	0,911
<i>İndirgenmiş Grafen Oksit</i>	74,571	25,429	2,932

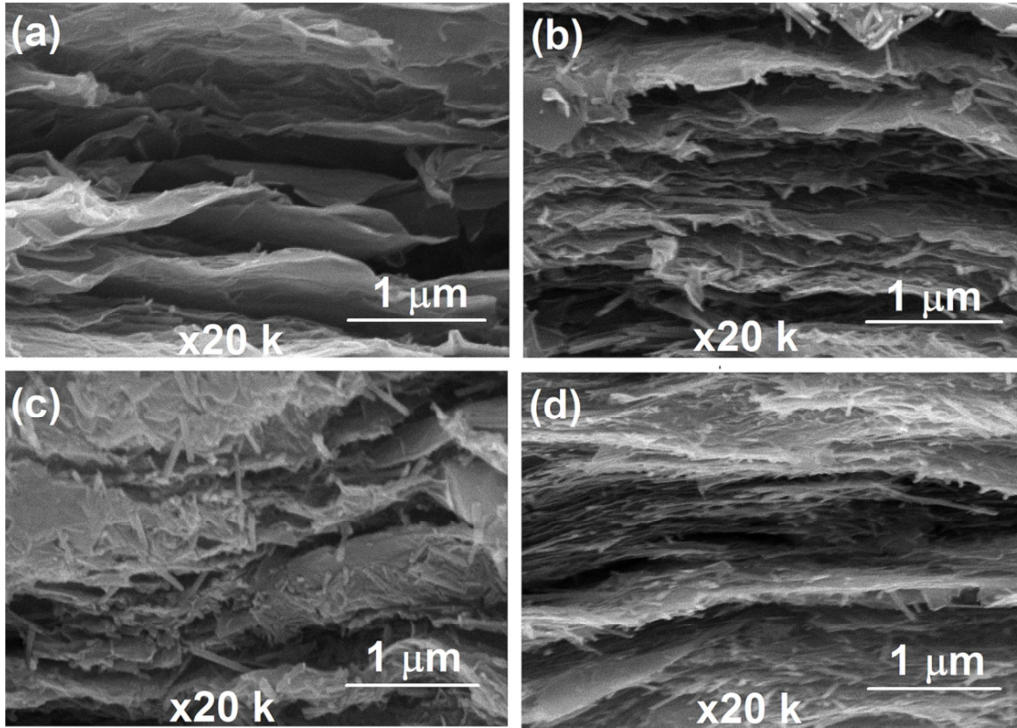
5.2.2. α -MnO₂ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların SEM görüntüleri

şekil 5.6'da sırasıyla (a) % 10 α -MnO₂ + Grafen oksit, (b) % 30 α -MnO₂ + Grafen oksit, (c) % 50 α -MnO₂ + Grafen oksit ve (d) % 70 α -MnO₂ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların yüzey görüntüleri verilmiştir. Tel şeklindeki nano boyutlu α -MnO₂'lerin grafen oksit yüzeyinde homojen bir şekilde dağıldığı belirgin bir şekilde görölmektedir.

şekil 5.7'de sırasıyla % 10 α -MnO₂ + Grafen oksit, % 30 α -MnO₂ + Grafen oksit, % 50 α -MnO₂ + Grafen oksit ve % 70 α -MnO₂ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların SEM ile alınmış kesit görüntüleri verilmiştir. α -MnO₂'in nanotel formunda olduğu ve α -MnO₂ nanotellerin grafen oksit tabakaları arasına yerleşerek homojen bir şekilde dağıldığı görölmektedir. Bununla birlikte α -MnO₂ miktarının artırılması ile çapraz-bağlanmış bir yapı oluştuğu gözlenmiştir. Bu yapı şarj ve deşarj için elektrolitin katoda kolayca nüfuz edebilmesini sağlar.



Şekil 5.6. (a) % 10 $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit, (b) % 30 $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit, (c) % 50 $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit ve (d) % 70 $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların yüzeylerinin SEM görüntüleri.



Şekil 5.7: (a) % 10 $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit, (b) % 30 $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit, (c) % 50 $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit ve (d) % 70 $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların kesitlerinin SEM görüntüleri.

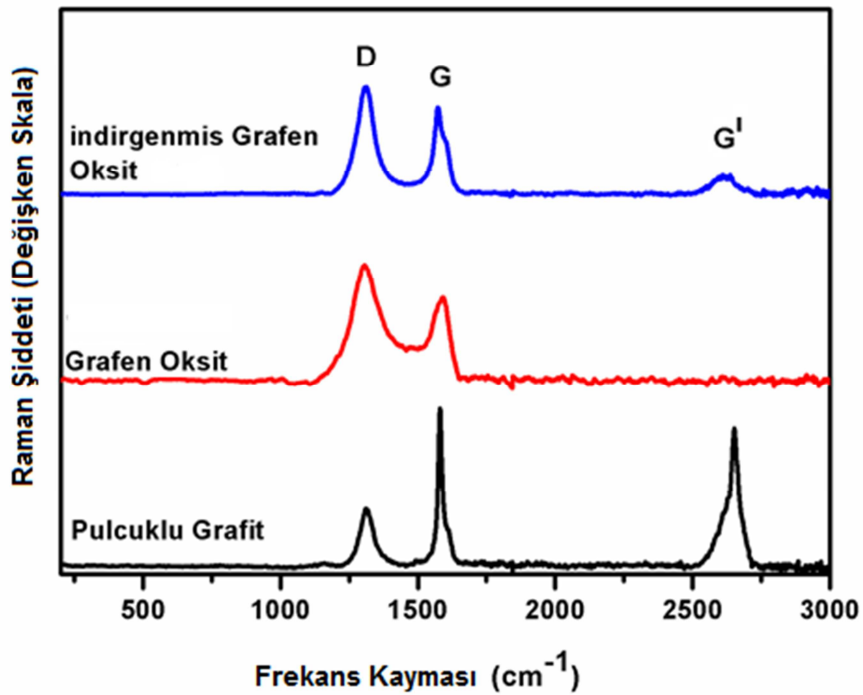
5.3. Raman Spektroskopisi

5.3.1. Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi karbon içerisindeki düzenli ve düzensiz yapıları göstermek için kullanılan tahribatsız bir analiz yöntemidir [64].

Şekil 5.8’de pulcuklu grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin Raman analizleri verilmiştir. Raman spektroskopisinde D bandı yapıdaki düzensiz karbon atomlarını, G bandı ise karbon atomlarının tabakalar arasındaki titreşimini ifade etmektedir. G¹ bandı ise yapının istiflenmesi ile ilişkilidir [65].

Grafitin D bandının 1310 cm^{-1} de çok düşük bir şiddete sahip olduğunu, G bandında ise çok şiddetli bir piki olduğu görülmektedir. 2600 cm^{-1} ’deki G¹ bandının keskin ve şiddetli bir pik vermesi grafitin istifli ve çok tabakalı bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.8. İndirgenmiş grafen oksit, grafen oksit ve pulcuklu grafitin Raman analizi

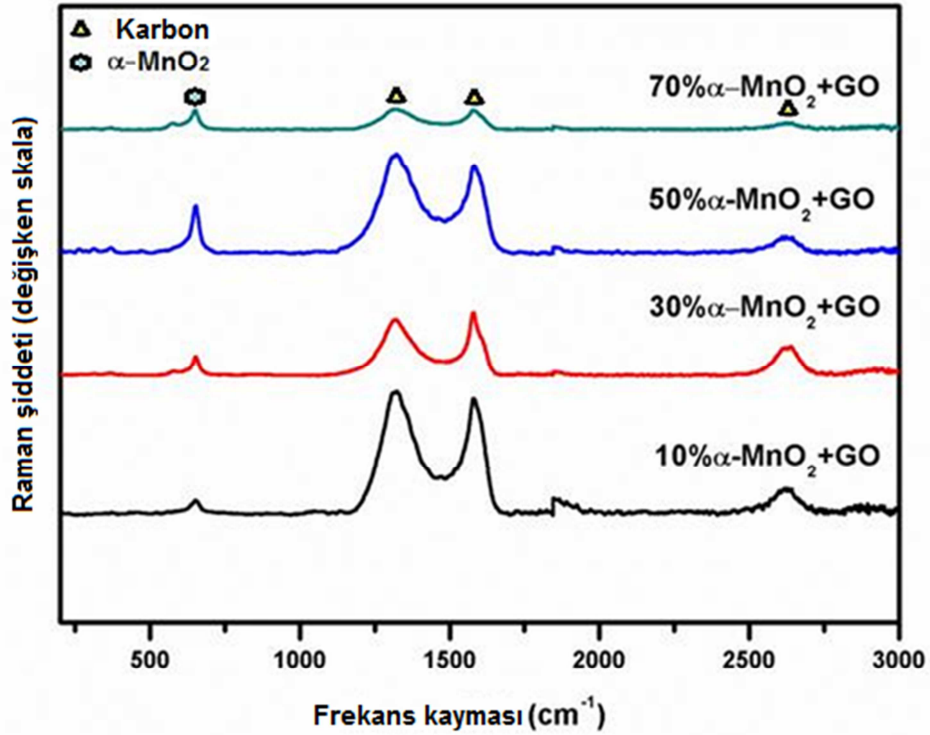
Oksidasyon işleminden sonra yapı grafitten grafen okside dönüştüğünde D ve G bantları sırasıyla 1306 cm^{-1} ve $1591,35\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. D bandının şiddetindeki artış oksidasyon işlemi sırasında yapıda kusurların artması ve boşlukların oluşmasından kaynaklanmaktadır [66].

İndirgenmiş grafen oksidin G pikinin ve G^1 pikinin grafitte kıyasla küçülüp genişlediği görülmektedir. Bu sonuç istif sayısının, yani tabaka sayısının azaldığını ispatlamaktadır. D pikinin daha şiddetli ve geniş olması ise indirgeme işlemi esnasında yapıda kusurların oluşturulduğunu göstermektedir.

5.3.2. $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların Raman spektroskopisi

Şekil 5.9'da % 10 $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit, % 30 $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit, % 50 $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit ve % 70 $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların Raman spektroskopisi verilmiştir. 1306 cm^{-1} ve $1591,35\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler grafen oksidin tipik D ve G bandı piklerini göstermektedir.

629 cm^{-1} 'de görülen pik ise saf $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nin tipik pikidir [67, 68]. $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotlardaki $\alpha\text{-MnO}_2$ miktarı arttıkça beklendiği üzere saf $\alpha\text{-MnO}_2$ pikinin şiddetinin artıp, grafen oksite ait piklerin şiddetlerinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.9. % 10 α -MnO₂ + Grafen oksit, % 30 α -MnO₂ + Grafen oksit, % 50 α -MnO₂ + Grafen oksit ve % 70 α -MnO₂ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların Raman spektroskopisi.

5.4. Elektrokimyasal Test Sonuçları

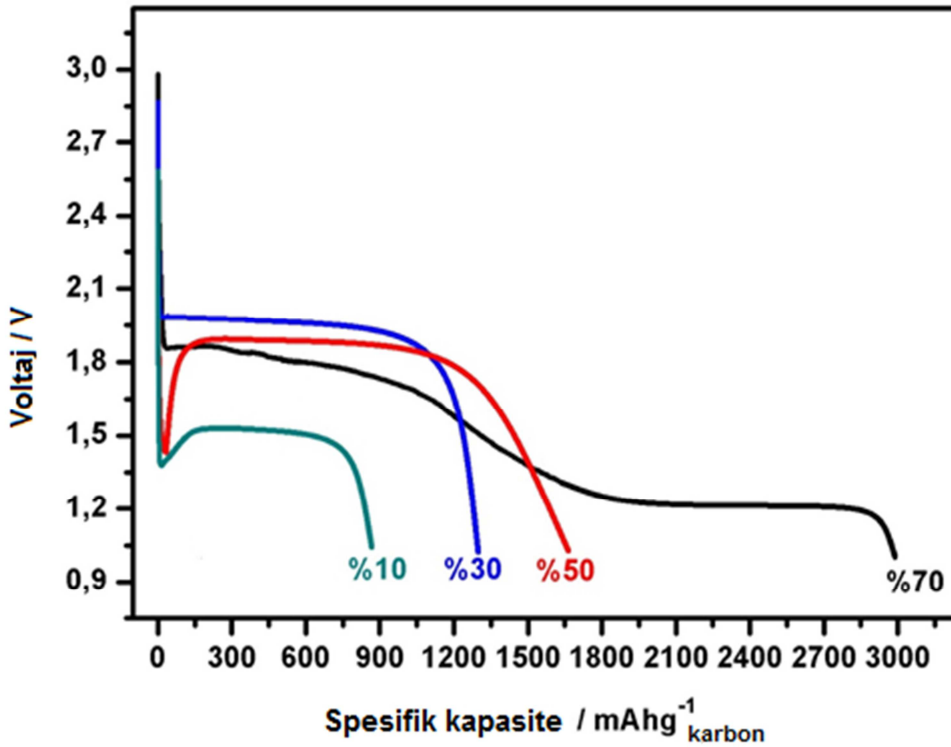
Şekil 5.10'da üretilen % 10 α -MnO₂ + Grafen oksit, % 30 α -MnO₂ + Grafen oksit, % 50 α -MnO₂ + Grafen oksit ve % 70 α -MnO₂ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların ilk tam deşarj çevrimlerinin kapasite-voltaj eğrileri Şekil 5.11'de ise 10 saat şarj-10 saat deşarj sonrası 1., 2. ve 5. çevrimlerinin kapasite voltaj eğrileri verilmiştir.

Kapasite voltaj eğrilerinin bu şekilde tam deşarj ve 10 saat şarj-10saat deşarj şeklinde ayrılmasının sebebi şu şekilde sıralanabilir;

- tam deşarj sonucunda üretilen katot elektrotun maksimum kapasitesini görebilmek,

- b. zaman kontrollü şarj-deşarj deşarj ile kapasitesini limitleyerek üretilen katot elektrotlar ile oluşturulan pilin çevrim ömrü ve çevrimlerin kararlılığını anlayabilmektir [69].

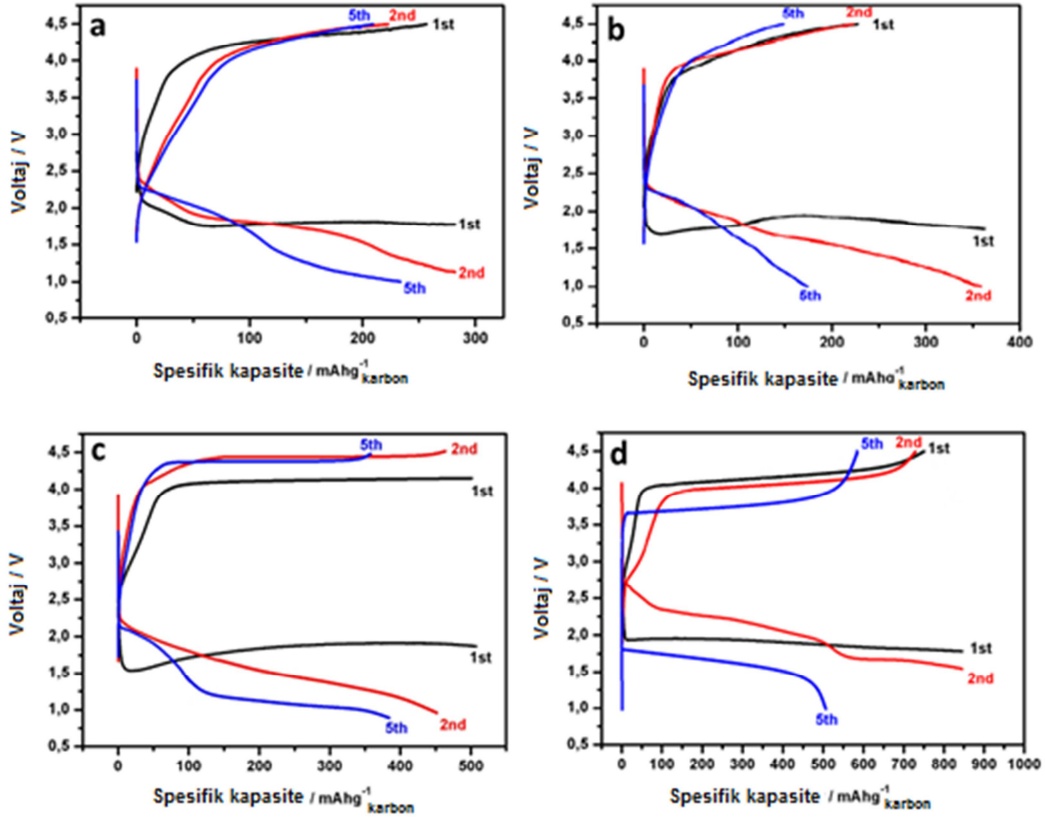
Şekil 5.10'da da görüldüğü üzere katalizör olarak kullanılan α -MnO₂ miktarının artırılması ile kapasite artışı sağlanmıştır. En yüksek kapasite ise % 70 α -MnO₂ takviyeli katot elektrottan elde edilmiştir. Bu artış deşarj süresince gerçekleşen lityum ile reaksiyona girme işlemlerinin katalizör ilavesi ile geliştirilmesinden kaynaklanmaktadır [70].



Şekil 5.10: % 10 α -MnO₂ + Grafen oksit, % 30 α -MnO₂ + Grafen oksit, % 50 α -MnO₂ + Grafen oksit ve % 70 α -MnO₂ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların ilk tam deşarjlarının kapasite voltaj eğrileri.

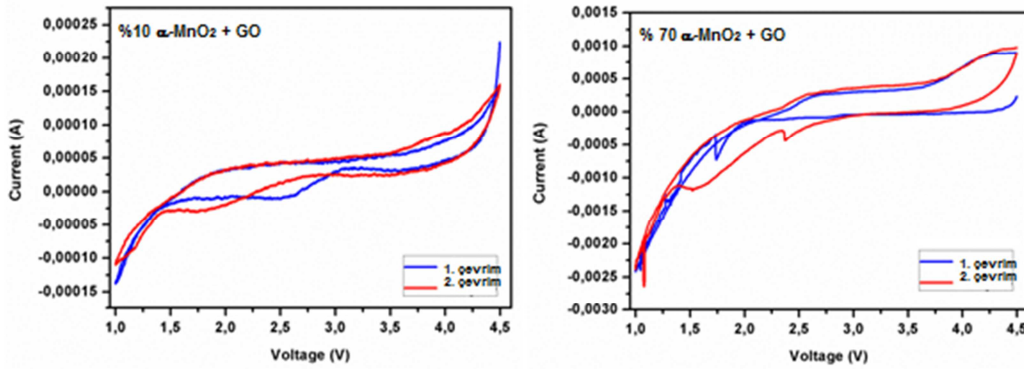
Şekil 5.11'de ise nanokompozit katot elektrotların 10 saat şarj-10 saat deşarj sonrası 1., 2. ve 5. çevrimlerinin kapasite voltaj eğrileri gösterilmektedir. Şekil 5.11'den de görülebileceği üzere %10 α -MnO₂ + Grafen oksit, %30 α -MnO₂ + Grafen oksit, %50 α -MnO₂ + Grafen oksit ve %70 α -MnO₂ + Grafen oksit nanokompozit katot

elektrotlarından 10 saat deşarj sonrası kapasite değerleri sırasıyla 285 mAh g^{-1} , 370 mAh g^{-1} , 517 mAh g^{-1} ve 860 mAh g^{-1} olarak elde edilmiştir. Üretilen katot elektrotların 5. çevrim sonrasında bile kararlılığını koruduğu, ani bir kapasite kaybına uğramadıkları gözlenmiştir.



Şekil 5.11: (a) % 10 $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit, (b) % 30 $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit, (c) % 50 $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit ve (d) % 70 $\alpha\text{-MnO}_2$ + Grafen oksit nanokompozit katot elektrotların 10 saat şarj-10 saat deşarj sonrası 1., 2. ve 5. çevrimlerinin kapasite voltaj eğrileri.

Katottaki $\alpha\text{-MnO}_2$ içeriğinin oksijene karşı elektrokimyasal reaksiyona etkisini incelemek amacıyla, çevrimsel voltametri testi 0,499 mV / sn tarama hızında 1V – 4,5V voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir. %10 $\alpha\text{-MnO}_2$ içeren ve %70 $\alpha\text{-MnO}_2$ içeren katot elektrotların çevrimsel voltametri test sonuçları Şekil 5.12’de verilmiştir.



Şekil 5.12: % 10 α -MnO₂+GO ve %70 α -MnO₂+GO içeren katot elektrotların çevrimsel voltmetri eğrileri.

% 10 α -MnO₂ içeren katotta ilk çevrimde katodik bölgede 2,5V – 1,5 V arasında gözlenen pik ikinci çevrimde 2,2V - 1,0V aralığına doğru kaymıştır. Bu pik deşarj sırasında Li₂O₂ oluşumundan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak 3,5V - 4,5V arasında gözlenen pik ise Li₂O₂'nin ayrışmasından kaynaklanmaktadır. % 70 α -MnO₂ içeren katotta ilk çevrimde katodik bölgede 2,2V – 2,0V arasında gözlenen pik ikinci çevrimde 2,2V - 1,05V aralığına doğru kaymıştır. Bu pik deşarj sırasında Li₂O₂ oluşumundan kaynaklanmaktadır. 3,5V - 4,2V arasında gözlenen pik ise Li₂O₂'nin ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Elde edilen çevrimsel voltmetri sonuçları üretilen katotların şarj-deşarj eğrileri ile uyumludur.

Katottaki α -MnO₂ miktarının %10'dan %70'e çıkarılmasıyla anodik ve katodik pikler arasındaki polarizasyonun azaldığı ve %70 α -MnO₂ içeren katodun pik şiddetinin daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Bu sonuç α -MnO₂ miktarının artmasıyla Li₂O₂ oluşumu ve bozunumu reaksiyonlarının tersinirliğini artırdığını göstermektedir [48, 71].

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında günümüzde üstün özellikleri nedeniyle en popüler malzemelerden biri olan grafenin ve oksijenli fonksiyonel gruplar içeren formu olan grafen oksidin yapısı, elde etme yöntemleri ve karakterizasyonu üzerinde çalışılmıştır.

İlk kez 1996 yılında keşfedilmiş ve neredeyse benzine yakın bir güç yoğunluğuna sahip olan Li-hava şarj edilebilir pillerde katot malzemesi olarak üretilmiş grafen oksit, metal oksit esaslı bir katalizör ile birleştirilerek farklı parametrelerde katot elektrotlar sentezlenmiştir. Değişen üretim parametrelerine bağlı olarak elde edilmiş nanokompozit malzemelerin karakterizasyonu ve bu elektrotlar ile oluşturulan Li-hava pillerin elektrokimyasal testleri ile çevrim ömrünün kararlılığı ve elde edilebilecek maksimum spesifik kapasiteleri kıyaslanmıştır.

Grafen üretimi için grafen oksitin kimyasal indirgenmesi yöntemi seçilmiştir. Bu yöntemin seçilmesinin amacı düşük maliyetli ve elde edilen ürün miktarının fazla olmasıdır. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan yüksek safiyetli grafit öncelikle Hummers metodu ile grafit okside dönüştürülmüştür. Üretilen grafit oksitlere ultrasonikasyon işlemi uygulanarak düzlemler arası mesafe açılması sağlanarak grafen oksit elde edilmiştir. Elde edilen grafen oksitler kimyasal yöntemler ile indirgenerek grafen üretilmiştir.

Li-hava pilinin katot elektrodunda kullanılacak metal oksit yapısındaki katalizör olarak α -MnO₂ seçilmiştir. α -MnO₂ üretimi hidrotermal sentez metodu ile gerçekleştirilmiştir.

Hummers metodu ile üretilen grafen oksit ve α -MnO₂, α -MnO₂ içeriğine göre % 10, % 30, % 50 ve %70 oranlarında birleştirilerek katot elektrotlar olarak kullanılmıştır. Üretilen elektrotların elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal testler 1,0-4,5 V potansiyel aralığında ve 0,1 A/cm²'lik bir sabit akımda gerçekleştirilmiştir.

Üretilen numuelerin karakterizasyonu için X-ışınları kırınımı ve Raman Spektroskopisi kullanılmıştır. Numunelerin morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve elementel analizi için enerji dağılım spektroskopisi kullanılmıştır (EDS).

X-ışınları kırınımı analizi elde edilen sonuçlarda grafen oksidin ön madde olan pulcuklu grafitte göre düzlemler arası mesafesinin oldukça açıldığı ve 2 θ pikinin yer değiştirdiği gözlenmiştir. Bu veriler literatür ile kıyaslanarak oksidasyon işleminin başarılı olduğu şeklinde yorumlanmıştır. İndirgeme işlemi sonucunda XRD piki tekrar değişerek ve pulcuklu grafit ile aynı yerde fakat şiddeti muazzam ölçüde azalarak ortaya çıkmıştır. Bu sonuç yapıda oluşturulan oksitli bileşiklerin etkin bir şekilde yok edildiğini ispatlamaktadır.

Raman spektroskopisi ile grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit yapıları kıyaslanmıştır. Oksidasyon sonucu yapıda kusurlar oluşması sonucu D bandının şiddetinin arttığı, indirgeme sonrasında karbonun tekrar daha düzenli bir hale geldiği görülmüştür.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri ile grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin tabakalı bir yapıya sahip olduğu, α -MnO₂'nin ise nanotel formunda olduğu gözlenmiştir. Grafen oksit+ α -MnO₂ nanokompozit elektrotlarda α -MnO₂'nin grafen oksit yüzeyinde ve tabakalar arasına homojen dağıldığı gözlemlenmiştir.

Üretilen katot elektrotların pil testleri ECC-Air test hücresinde gerçekleştirilmiştir. Karşıt elektrot (anot) olarak Li folyo ve elektrolit olarak NMP+LiBF₄ kullanılmıştır.

En iyi kapasite sonucu % 70 α -MnO₂ + % 30 Grafen oksit içeren katotlardan elde edilmiştir. Katalizör ilavesinin kapasiteye olumlu yönde etki ettiği sonucuna varılmıştır.

6.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında üretilmiş olan Li-hava pili katot elektrotları arasından en iyi pil performansı % 70 α -MnO₂ + % 30 Grafen oksit içeren elektrottan elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar katot elektrottaki α -MnO₂ miktarının artışı ile daha yüksek spesifik kapasite ve daha kararlı çevrim ömrü sağlanmıştır.

Grafen oksit ve grafen üretiminde kullanılan kimyasal yöntem ile üretilen numunelerin tabaka sayıları yaklaşık 20'dir. Tabaka sayısını indirmek için üretilen grafen oksidin indirgenme işlemi termal indirgeme veya mikrodalga ile indirgeme ile desteklenebilir. Bunun yanı sıra birkaç tabakalı veya tek tabakalı grafen üretilmesi için Kimyasal Buhar Biriktirme veya SiC üzerinde termal ayrıştırma gibi yöntemler kullanılarak daha kaliteli grafen üretimi gerçekleştirilebilir.

Grafen oksit esnekliği, geniş yüzey alanı sayesinde iyi bir bağlayıcı vazifesi görmüştür. α -MnO₂ oranı grafen oksit oranından daha yüksek olduğunda bile mekanik olarak esnek bir katot üretilmiştir. Ancak mekanik özellikleri ve elektriksel iletkenliği daha üstün olan gibi bir katalizör ile kullanımı ile kapasitenin artırılacağı düşünülmektedir.

Grafen oksit + α -MnO₂ kompozitleri; Li-hava piller [72] ve Li-iyon piller [73] ve süperkapasitörler [74] gibi diğer enerji depolama sistemlerinde sık kullanılan bir katalizör olmasına ve α -MnO₂ katalizörü ile kapasitede artış gözlemlenmesine rağmen katodun ilave bir katalizör ile desteklenerek daha verimli pil üretimi gerçekleştirilebilir. Li-hava pillerde pahalı bir teknoloji olmasına rağmen platinyum veya altın nanoparçacıkları [75] elektrokatalizörler olarak kullanılarak grafen oksit + α -MnO₂ ile birlikte katot elektrot olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] KROTO H. W., J. R. HEATH J. R., O'BRIEN S. C., CURL R. F., SMALLEY R. E., C60: Buckminsterfullerene. *Nature* 318: 162–163, 1985.
- [2] IJIMA, S., Helical Microtubules Of Graphitic Carbon. *Nature* 354: 56–58, 1991.
- [3] NOVOSELOV K. S., GEIM A. K., MOROZOV S. V., JIANG D., ZHANG Y., DUBONOS S. V., GRIGORIEVA I. V., FIRSOV A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306: 666–669, 2004.
- [4] NOORDEN R.V. , The Trials of Carbon. *Nature*, 469: 14-16, 2011.
- [5] CHEEKATI S. L., Graphene Based Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. Yüksek Lisans Tezi, Wright State University, 2011.
- [6] SINGH V., JOUNG D., ZHAI L., DAS S., KHONDAKER S. I., SEAL S., Graphene Based Materials: Past, Present And Future. *Progress in Materials Science*, 56:1178–1271, 2011.
- [7] MOĞULKOÇ A., Grafende Kütlesiz Dirac Fermiyonları Gazı. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 2008.
- [8] ELİBOL K., Grafit Soyma Ve Epitaksiyel Yöntemlerle Elde Edilmiş Grafenlerde Manyetoiletim Ve Yüzey Özellikleri İncelemeleri. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, 2012.
- [9] KUCINSKIS G., BAJARS G., KLEPERIS J., Graphene in Lithium Ion Battery Cathode Materials: A Review. *Journal of Power Sources*, 240: 66-79, 2013.
- [10] ZHU Y. , MURALI S., CAI W., LI X., SUK J.W., POTTS J.R. , RUOFF R.S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, 22: 3906–3924, 2010.
- [11] EDWARDS R.S., COLEMAN K.S., Graphene Synthesis: Relationship To Applications. *Nanoscale*, 5: 38-52, 2013.

- [12] KOSHINO M., McCANN E., Multilayer Graphenes With Mixed Stacking Structure: Interplay Of Bernal and Rhombohedral Stacking. *Physical Review B* 87, 045420: 1-12, 2013.
- [13] TRUSHIN M., SCHLIEMANN J., Polarization-Sensitive Absorption Of THz Radiation By Interacting Electrons In Chirally Stacked Multilayer Graphene. *New Journal of Physics*, 14: 1-10, 2012.
- [14] HUMMERS W.S., OFFEMAN R. E., Preparation Of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80: 1339, 1958.
- [15] ZHENDONG H., Development of Nano-structured Electrode Materials for High Performance Energy Storage System. *Doktora Tezi*, The Hong Kong University of Science and Technology, 2012.
- [16] LI S., ZHU F., MENG F., LI H., WANG L., ZHAO J., YUE Q., LIU J., JIA J., Separation of graphene oxide by density gradient centrifugation and study on their morphology-dependent electrochemical properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 703: 135–145 2013.
- [17] MARCANO D. C., KOSYNKIN D.V., BERLIN J. M., SINITSKII A., SUN Z., SLESAREV A., ALEMANY L. B., LU W., TOUR J.M., Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* 4(8): 4806-4814.
- [18] BROWNSON D. A.C., KAMPOURIS D.K., BANKS C. E., An Overview Of Graphene In Energy Production And Storage Applications. *Journal of Power Sources*, 196: 4873–4885, 2011.
- [19] KUMAR P , SKOMSKI R. , MANCHANDA P. KASHYAP A., DOWBEN P.A., Effective Mass And Band Gap Of Strained Graphene. *Current Applied Physics*, 14: 136-139, 2014.
- [20] BOLOTIN K.I., SIKES K.J., JIANG Z.,D, KLIMA M., FUDENBERG G., HONE J., KIM P., STORMER H.L., Ultrahigh Electron Mobility In Suspended Graphene. *Solid State Communications*, 146: 351–355, 2008.
- [21] QUINTANA M., VAZQUEZ E., PRATO M., Organic Functionalization Of Graphene In Dispersions. *Accounts Of Chemical Research*, 46: 138–148, 2013.
- [22] CHRISTOPHER S. A., JAMIE H. W. Graphene: Fundamentals and Emergent Applications, Elsevier / Chapter 3 Properties of Graphene, 2013.
- [23] IBRAHIM I., RUMMELI M. H., Graphene: Fundamentals and Emergent Applications / Chapter 4 Methods For Obtaining Graphene, Elsevier, 2013.

- [24] <http://www.graphenea.com/blogs/graphene-news/7251786-what-kind-of-graphene-for-which-application>, Erişim tarihi 28.11.2014.
- [25] LIU W.W., CHAI S.P., MOHAMED A.R., HASHIM U., Synthesis And Characterization Of Graphene And Carbon Nanotubes: A Review On The Past And Recent Developments. *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, 20(4): 1171-1185, 2014.
- [26] SINGH K., OHLAN A., DHAWAN S.K., Nanocomposites - New Trends and Developments/ Chapter 3: Polymer-Graphene Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, And Applications. InTech, 2012.
- [27] NOVOSELOV K.S., NETO A.H.C., Two-Dimensional Crystals-Based Heterostructures: Materials With Tailored Properties. *Physica Scripta T146*: 1-6, 2012.
- [28] NEKAHI A., MARASHI P.H., HAGHSHENAS D., Transparent Conductive Thin Film Of Ultra Large Reduced Graphene Oxide Monolayers, *Applied Surface Science*, 295: 59– 65, 2014.
- [29] WOO Y.S., SEO D.H., YEON D.H., HEO J., CHUNG H.-J., BENAYAD A., CHUNG J.G., HAN H., LEE H.-S., SEO S., CHOI J.-Y., Low Temperature Growth Of Complete Monolayer Graphene Films On Ni-Doped Copper And Gold Catalysts By A Self-Limiting Surface Reaction. *Carbon* 64: 315-323, 2013.
- [30] MANUKYAN S., Mechanically Exfoliated Single And Multilayer Graphene Sheets And Graphene Field Effect Transistor. Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, 2008.
- [31] DOĞAN H. Ö., Grafit Oksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi İle Grafen Ve Metal-Grafen Kompozit Sentezi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, 2014.
- [32] http://graphenewiki.org/wpcontent/uploads/2013/04/SiC_sublimation.jpg, Erişim tarihi 01.12.2014.
- [33] IMANISHI N, LUNTZ A.C., BRUCE P, The Lithium Air Battery: Fundamentals, Springer, New York, 2014.
- [34] MIT Open Courses. Electrochemical Energy Systems, Equivalent Circuit Models, Lecture 3: Electrochemical Energy Storage. Spring 2011.
- [35] OHKUMA H., UECHI I., MATSUI M., TAKEDA Y., YAMAMOTO O., IMANISHI N., Stability Of Carbon Electrodes For Aqueous Lithium-Air Secondary Batteries. *Journal of Power Sources*, 245: 947-952, 2014.

- [36] PARK C.K., PARK S.B., LEE S.Y., LEE H. JANG H., CHO W.I., Electrochemical Performances Of Lithium-Air Cell With Carbon Materials. *Bull. Korean Chem. Soc.* 31: 3221-3223, 2010.
- [37] YOO E., ZHOU H., Li-Air Rechargeable Battery Based On Metal-Free Graphene Nanosheet Catalysts. *American Chemical Society*, 5: 3020–3026, 2011.
- [38] GIRISHKUMAR G., MCCLOSKEY B., LUNTZ A.C., SWANSON S., WILCKE W., Lithium-Air Battery: Promise And Challenges. *The Journal Of Physical Letters*, 1: 2193–2203, 2010.
- [39] Ó'LAOIRE C. M., Investigations Of Oxygen Reduction Reactions In Non-Aqueous Electrolytes And The Lithium-Air Battery. *Doktora Tezi*, Northeastern University, 2010.
- [40] WANG L., ARA M., WADUMESTHRIGE K., SALLEY S., NG K.Y.S., Graphene Nanosheet Supported Bifunctional Catalyst For High Cycle Life Li-Air Batteries. *Journal of Power Sources*, 234: 8-15, 2013.
- [41] SHITTA-BEY G. O., Nanostructured Phenol-Formaldehyde Based Carbons As Electrodes For Lithium/Oxygen Batteries. *Doktora Tezi*, University of Straclyde Glasgow, 2012.
- [42] TRAN C. D., Investigation Of Oxygen Reduction On The Carbon Gas-Diffusion Electrode In Non-Aqueous Electrolyte. *Yüksek Lisans Tezi*, University of Massachusetts Boston, 2011.
- [43] KRAYTSBERG A., ELI Y.E., Review On Li–Air Batteries—Opportunities, LIMITATIONS AND PERSPECTIVE. *JOURNAL OF POWER SOURCES*, 196: 886–893, 2011.
- [44] CAPSONI D., BINI M., FERRARI S., QUARTARONE E., MUSTARELLI P., Recent Advances In The Development Of Li-Air Batteries. *Journal of Power Sources*, 220: 253-263, 2012.
- [45] SONG M.K., PARK S., ALAMGIR F.M., CHO J., LIU M., Nanostructured Electrodes For Lithium-Ion And Lithium-Air Batteries: The Latest Developments, Challenges, And Perspectives. *Materials Science and Engineering*, R 72: 203–252, 2011.
- [46] KUMAR B., KUMAR J., LEESE R., FELLNER J.P., RODRIGUES S.J.R., ABRAHAM K.M., A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium–Air Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 157: A50-A54, 2010.

- [47] WANG J., LI Y., SUN X., Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium–air batteries. *Nano Energy*, 2: 443–467, 2013.
- [48] KALUBARME R. S., AHN C., PARK C., Electrochemical characteristics of graphene/manganese oxide composite catalyst for Li–oxygen rechargeable batteries. *Scripta Materialia*, 68: 619–622, 2013.
- [49] AHN C., KALUBARME R. S., KIM Y, JUNG K., SHIN K., PARK C., Graphene/doped ceria nano-blend for catalytic oxygen reduction in non-aqueous lithium–oxygen batteries. *Electrochimica Acta*, 117: 18– 25, 2014.
- [50] CETINKAYA T., OZCAN S., UYSAL M., GULER M. O., AKBULUT H., Free-standing flexible graphene oxide paper electrode for rechargeable Li–O₂ batteries. *Journal of Power Sources*, 267: 140–147, 2014.
- [51] SUN B., HUANG X., CHEN S., MUNROE P., WANG G., Porous Graphene Nanoarchitectures: An Efficient Catalyst for Low Charge-Overpotential, Long Life, and High Capacity Lithium–Oxygen Batteries. *Nano Lett.*, 14: 3145–3152, 2014.
- [52] WANG Z., XU D., XU J., ZHANG L., ZHANG X., Graphene Oxide Gel-Derived, Free-Standing, Hierarchically Porous Carbon for High-Capacity and High-Rate Rechargeable Li–O₂ Batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 22: 3699–3705, 2012.
- [53] KIM S.Y., LEE H., KIM K., Electrochemical properties of graphene flakes as an air cathode material for Li–O₂ batteries in an ether-based electrolyte. *Phys.Chem. Chem. Phys.*, 15: 20262–20271, 2013.
- [54] GAO H., LI Z., QIN X, Synthesis of carbon microspheres loaded with manganese oxide as air cathode in alkaline media. *Journal of Power Sources*, 248: 565–569, 2014.
- [55] IDA S., THAPA A. K., HIDAKA Y., OKAMOTO Y., MATSUKA M., HAGIWARA H., ISHIHARA T., Manganese oxide with a card-house-like structure reassembled from nanosheets for rechargeable Li–air battery. *Journal of Power Sources*, 203: 159– 164, 2012.
- [56] WU J., ZHANG D., WANG Y., WAN Y., Manganese oxide–graphene composite as an efficient catalyst for 4-electron reduction of oxygen in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 75: 305–310, 2012.
- [57] MAO L., ZHANG D., SOTOMURA T., NAKATSU K., KOSHIBA N., OHSAKA T., Mechanistic study of the reduction of oxygen in air electrode with manganese oxides as electrocatalysts. *Electrochimica Acta*, 48: 1015–1021, 2003.

- [58] CAO Y.L., YANG H.X., AI X.P., XIAO L.F., The mechanism of oxygen reduction on MnO₂-catalyzed air cathode in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 557: 127-134, 2003.
- [59] CHENG H., SCOTT K., Carbon-supported manganese oxide nanocatalysts for rechargeable lithium-air batteries. *Journal of Power Sources*, 195: 1370–1374, 2010.
- [60] FERRARI A. C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143: 47–57, 2007.
- [61] MENG L., PARK S., Preparation and Characterization of Reduced Graphene Nanosheets via Pre-exfoliation of Graphite Flakes. *Bull. Korean Chem. Soc.* 33 (1): 209-214, 2012.
- [62] CETINKAYA T., TOCOGLU U., UYSAL M., GULER M. O., AKBULUT H., A parametric study on the rapid synthesis of one dimensional (1D) α -MnO₂ nanowires. *Microelectronic Engineering*, 126: 54–59, 2014.
- [63] JOHNSON C. S., DEES D.W., MANSUETTO M. F., THACKERAY M. M., VISSERS D. R., ARGYRIOU D., LOONG C. K., CHRISTENSEN L., Structural and electrochemical studies of α -manganese dioxide (α -MnO₂). *Journal of Power Sources*, 68: 570-577, 1997.
- [64] WANG G., YANG J., PARK J., GOU X., WANG B., LIU H., YAO J., Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. *J. Phys. Chem.*, 112: 8192–8195, 2008.
- [65] KUDIN K. N., OZBAS B., SCHNIEPP H. C., PRUD’HOMME R. K., AKSAY I. A., CAR R., Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Lett.*, 8(1): 36-41, 2008.
- [66] FERRARI A. C., MEYER J. C., SCARDACI V., CASIRAGHI C., LAZZERI M., MAURI F., PISCANEC S., JIANG D., NOVOSELOV K. S., ROTH S., GEIM A. K., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 97(187401): 1-4, 2006.
- [67] SUN M., LAN B., YU L., YE F., SONG W., HE J., DIAO G., ZHENG Y., Manganese oxides with different crystalline structures: Facile hydrothermal synthesis and catalytic activities. *Materials Letters*, 86: 18–20, 2012.
- [68] LIANG S., TENG F., BULGAN G., ZONG R., ZHU Y., Effect of Phase Structure of MnO₂ Nanorod Catalyst on the Activity for CO Oxidation. *J. Phys. Chem. C* 112: 5307-5315, 2008.

- [69] ZENG J., FRANZIA C., AMICI J., BODOARDO S., PENAZZI N., Mesoporous Co₃O₄ Nanocrystals As An Effective Electro-Catalyst For Highly Reversible Li-O₂ Batteries. *Journal of Power Sources* 272: 1003-1009, 2014.
- [70] ZENG J., NAIR J. R., FRANZIA C., BODOARDO S., PENAZZI N., Li-O₂ Cells Based on Hierarchically Structured Porous α -MnO₂ Catalyst and an Imidazolium Based Ionic Liquid Electrolyte, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8: 3912 – 3927, 2013.
- [71] WANG H., XIE K., WANG L., HAN Y. N-methyl-2-pyrrolidone as a solvent for the non-aqueous electrolyte of rechargeable Li-air batteries. *Journal of Power Sources* 219: 263-271, 2012.
- [72] YU Y., ZHANG B., HE Y., HUANG Z., OH Z., KIM J., Mechanisms of capacity degradation in reduced graphene oxide/ α -MnO₂ nanorod composite cathodes of Li-air batteries. *J. Mater. Chem. A*, 1: 1163–1170, 2013.
- [73] RADICH J. G., KAMAT P. V., Origin of Reduced Graphene Oxide Enhancements in Electrochemical Energy Storage. *ACS Catal.*, 2: 807–816, 2012.
- [74] CHEN S., ZHU J., WU X., HAN Q., WANG X., Graphene Oxide-MnO₂ Nanocomposites for Supercapacitors. *ACS Nano*, 4 (5): 2822–2830, 2010.
- [75] LU Y., XU Z., GASTEIGER H. A., CHEN S., HAMAD-SCHIFFERLI K., SHAO-HORN Y., Platinum-Gold Nanoparticles: A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Lithium-Air Batteries. *J. AM. CHEM. SOC.* 132: 12170–12171, 2010.

ÖZGEÇMİŞ

Şeyma Özcan 19.07.1989 da Ankara'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini 23 Nisan İlköğretim Okulu'nda 2003'te ve lise eğitimini Fatih Sultan Mehmet Lisesi'nde (Y.D.A) 2007'de tamamladı. 2007 yılında başladığı Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü'nde bir sene İngilizce hazırlık eğitimi aldı ve 2012 yılında mezun oldu. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı ve projede görev aldı. Kendisi halen Sakarya Üniversitesi'nde proje asistanı olarak çalışmaktadır.