

**T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT İÇERİSİNE DEKORE EDİLMİŞ ALTIN GÜMÜŞ
ÇEKİRDEK KABUK METAL NANOPARTİKÜLLERİ ÜRETİMİ VE LİTYUM
HAVA PİLLERİNDE KATOT OLARAK KULLANIMININ SİMÜLASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cihan KOŞAR

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

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mustafa CAN

Haziran 2023

T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT İÇERİSİNE DEKORE EDİLMİŞ ALTIN GÜMÜŞ
ÇEKİRDEK KABUK METAL NANOPARTİKÜLLERİ ÜRETİMİ VE LİTYUM
HAVA PİLLERİNDE KATOT OLARAK KULLANIMININ SİMÜLASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cihan KOŞAR

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 12/06/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ	BAŞARI DURUMU
Jüri Başkanı: Doç. Dr. Mehmet UYSAL	BAŞARILI
Üye: Dr. Öğr. Üyesi Harun GÜL	BAŞARILI
Üye: Doç. Dr. Mustafa CAN	BAŞARILI

BEYAN

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

Cihan KOŞAR

12/06/2023

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Mustafa CAN hocama teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan saygı değer hocam Dr. Öğr. Üyesi Abdülkadir KIZILASLAN'a teşekkürlerimi sunarım. Bu süreç boyunca çalışmalarına desteklerini esirgemeyen Büşra ÇETİNKAYA ve Özge ÖZTEN'e destekleri için teşekkürü borç bilirim.

Son olarak, bu süreçte beni destekleyen aileme, arkadaşlarıma ve sevdiklerime minnettarlığımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
KISALTMALAR	v
SİMGELER	vii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT	xi

BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1

BÖLÜM 2.	
ELEKTROKİMYASAL ENERJİ DEPOLAMA	2
2.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama	2
2.1.1. Birincil piller	4
2.1.2. İkincil piller.....	4
2.1.3. Yakıt pilleri	5
2.2. Lityum Hava Pilleri	6
2.2.1. Lityum hava pilinin çalışma prensibi.....	7
2.2.2. Lityum hava pilinin bileşenleri	7
2.2.2.1. Anot.....	8
2.2.2.2. Katot.....	9
2.2.2.3. Seperatör	10
2.2.2.4. Elektrolit.....	11
2.2.3. Yapı Bakımından Lityum hava pillerinin çeşitleri.....	12
2.2.3.1. Aprotik lityum hava piller	12
2.2.3.2. Sulu lityum hava piller	14
2.2.3.3. Solid-State lityum hava piller	15
2.2.4. Lityum hava pillerinde karşılaşılan zorluklar	17
2.2.4.1. Katot zorlukları	17
2.2.4.2. Anot zorlukları	17
2.2.4.3. Elektrolit zorlukları	19

BÖLÜM 3.

KOMPOZİT MALZEMELER VE GRAFEN	20
3.1. Kompozit Malzemeler	20
3.1.1. Kompozit Malzemelerin Avantaj ve Dezavantajları.....	20
3.1.2. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması.....	21
3.2. Karbon Matrisi Olarak Grafen	23
3.2.1. Grafenin yapısı ve özellikleri	23
3.2.2. Grafen üretim yöntemleri.....	24
3.2.2.1. Mekanik eksfoliasyon	24
3.2.2.2. Epitaksiyel büyüme.....	25
3.2.2.3. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)	25
3.2.2.4. Grafen oksitten grafen eldesi	27
3.2.3. Grafen oksit hazırlama yöntemleri.....	29

BÖLÜM 4.

NANOPARTİKÜLLER VE YEŞİL SENTEZ	31
4.1. Nanopartiküller.....	31
4.2. Nanopartikül Sentez Yöntemleri	31
4.2.1. Katı Hal Reaksiyon Tekniği.....	32
4.2.2. Birlikte Çökeltme Tekniği	33
4.2.3. Sol-Jel Tekniği	33
4.2.4. Hidrotermal Teknik.....	34
4.2.5. Yanma Tekniği.....	35
4.2.6. Termoliz Tekniği.....	36
4.2.7. Mikrodalga Destekli Sentez Tekniği.....	37
4.3. Çekirdek Kabuk Metal Nanopartikül Sentez Yöntemleri	37
4.4. Yeşil Sentez.....	39
4.4.1. Yeşil Sentez İçin Kullanılan Tanenler	41

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOD.....	44
5.1. Katot Hazırlama	44
5.1.1. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi.....	44
5.1.2. Au@Ag Çekirdek Kabuk Metal Nanopartikül Sentezi.....	45
5.1.3. Au@Ag NP'lerin rGO İçerisine Dekore Edilerek Katot Hazırlanması ...	54
5.2. Simüle Edilecek Lityum-Hava Pili Hücresinin Özellikleri	54
5.3. 1D Lityum-Hava Pili Simülasyonu	55
5.3.1. Modelin tanımlanması.....	55
5.3.2. Elektrokimyasal Reaksiyonlar	55
5.3.3. Fizik Tanımlamaları	56
5.3.4. Sınır Koşulları ve Parametreler.....	57
5.3.5. Varsayımlar	59

BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR.....	60
6.1. Uygulanan Akım Yoğunluğunun Kapasiteye ve Hücre Voltajına Etkisi.....	60
6.2. Döngü Sayısının Kapasiteye ve Hücre Voltajına Etkisi.....	62

6.3. Oksijen Konsantrasyonu Değişimi.....	64
6.4. Porozite Değişimi.....	66

BÖLÜM 7.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	67
-----------------------------------	-----------

7.1. Sonuçlar.....	67
--------------------	----

7.2. Öneriler.....	67
--------------------	----

KAYNAKLAR	68
------------------------	-----------



KISALTMALAR

Ar-Ge	: Araştırma geliştirme
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
Au@Ag-rGO	: Altın@Gümüş-İndirgenmiş Grafen Oksit
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
CMC	: Seramik matris kompozit
DC	: Doğru akım
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EC	: Etilen karbonat
EDS	: Çizgisel tarama analizi
FRC	: Fiber takviyeli kompozitler
GA	: Galik asit
GDL	: Gaz difüzyon tabakası
GO	: Grafen Oksit
HAADF	: Yüksek açılı halka şeklindeki karanlık alan
HOPG	: Pirolitik grafit
Li-iyon	: Lityum iyon
Li-hava	: Lityum hava
LiPON	: Lithium phosphorous oxynitride
LiICON	: Lityum süper iyonik iletken
MMC	: Metal matris kompozit
NP	: Nanopartikül
OA	: Oleik asit
ODE	: Oktadesendir
OER	: Oksijen oluşum reaksiyonu
OM	: Oleilamin
ORR	: Oksijen indirgeme reaksiyonu
PC	: Propilen karbonat

PMC	: Polimer matris kompozit
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
RM	: Redoks araçları
SEI	: Katı-elektrolit arayüzü
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEGDME	: Tetraethylene glycol dimethyl ether
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TOF	: Hasat frekansı
TOPO	: Trioktilfosfin oksit
VT	: Valonia tanin



SİMGELER

A	: Amper
Ag	: Gümüş
Au	: Altın
C	: Karbon
Cd	: Kadmiyum
Cu	: Bakır
Li	: Lityum
mA	: Miliamper
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
OH	: Hidrosit
Pb	: Kurşun
Pd	: Paladyum
Pt	: Platin
t	: Zaman
V	: Volt
Zn	: Çinko

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1 Lityum iyon ve Lityum hava pillerinin karşılaştırılması	7
Tablo 2.2: Hidrojen elektrotuna göre düzenlenmiş metallerin standart potansiyelleri.	8
Tablo 4.1: Quercus türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler.	42
Tablo 4.2: Trabzon ve Trakya bölgelerinden toplanan bitkilerdeki hidrolize ve kondense tanen miktarları.....	42
Tablo 5.1: Au@Ag-GA nanopartikül hidrojellerin parametreleri.	50
Tablo 5.2. Simülasyonda kullanılan parametreler.....	58
Tablo 5.3. Simülasyonda kullanılan parametre hesaplamaları.....	59
Tablo 6.1: Au@Ag-rGO katot ile Karbon katodun hava ve saf oksijen ile uygulanan akım yoğunluğuna göre başlangıç voltajı ve spesifik kapasitelerinin karşılaştırması.	62
Tablo 6.2: Döngü sayısına göre Au@Ag-rGO katot ile karbon katodun hava ve saf oksijen ile spesifik kapasite değişimleri ve yüzdesel olarak kapasite korunumlarının karşılaştırılması.....	63

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1: Pil seçimi için önemli hususlar	3
Şekil 2.2 Basit birincil pil hücresi	4
Şekil 2.3 İkincil pillerin şarj ve deşarj prensiplerinin şematik gösterimi	5
Şekil 2.4 Yakıt hücrelerinin şematik gösterimi	5
Şekil 2.5 Benzin, Li-iyon ve Li-hava pillerinin gravimetrik enerji yoğunlukları	6
Şekil 2.6: Aprotik Lityum hava pillerin şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.7: Li-O ₂ çiftleri için olası elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonlar.....	13
Şekil 2.8: Sulu Lityum hava pillerin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.9: Solid-State Lityum hava pillerin şematik gösterimi	16
Şekil 2.10 Lityum pillerde oluşan dendrit yapılarının şematik gösterimi	18
Şekil 3.1 Takviye elemanına göre kompozitlerin sınıflandırması	22
Şekil 3.2 Matris malzemesine göre kompozitlerin sınıflandırması.....	22
Şekil 3.3: 2 boyutlu grafen, fulleren, karbon nanotüp ve grafit formları	23
Şekil 3.4: Mekanik eksfoliasyon tekniği ile tek katmanlı grafen eldesi	24
Şekil 3.5: a-Si _{1-x} C _x alaşımlarının grafene ayrışmasının şeması.....	25
Şekil 3.6: Kimyasal buhar biriktirme ile Ni substrat üzerine grafenin şematik büyüme mekanizması	26
Şekil 3.7: Bakır folyo üzerinde rulo bazlı büyütülen grafen filmlerin üretimi	27
Şekil 3.8: Grafen ve Grafen Oksit'in yapısı.....	27
Şekil 3.9: GO üretmek için farklı yöntemlerin prosedür karşılaştırması	30
Şekil 4.1: Sol-Jel tekniğinin şematik gösterimi	34
Şekil 4.2: Çözelti yanma sentezindeki üç ana adımın şematik açıklaması	36
Şekil 5.1: Sentezlenen yapının TEM görüntüsü.....	48
Şekil 5.2: GA ₃ -Au ₄ NP'lerin TEM görüntüsü.....	52
Şekil 5.3: GA ₁ -Ag ₁ NP'lerin TEM görüntüsü.....	52
Şekil 5.4: GA _{9,4} -Au ₅ @Ag ₂ nanopartül hidrojelinin TEM analiz sonucu.	52
Şekil 5.5: Galik asitin NP'ler meydana gelirken indirgenme mekanizması.	53
Şekil 5.6: Simüle edilecek lityum-hava pil hücresinin şematik gösterimi.....	54
Şekil 5.7: Simüle edilecek hücrenin 1 boyutlu model geometrisi.....	55
Şekil 6.1: Uygulanan farklı deşarj akımı yoğunlukları için çizilen hücre voltajı ve kapasitesi profilleri	60
Şekil 6.2: 0,1 mA/cm ² akım yoğunluğu altında farklı döngü sayıları için hücre voltajı ve hücre kapasitesi profilleri.....	62
Şekil 6.3: 0.1 mA/cm ² deşarj akım yoğunluğu için farklı deşarj durumlarında pozitif gözenekli elektrottaki oksijen konsantrasyonu.....	64
Şekil 6.4: 0.1 mA/cm ² deşarj akımı yoğunluğu altında, farklı deşarj profilleri ile lityum hava pil hücresi içindeki gözeneklilik profili.....	66

İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT İÇERİSİNE DEKORE EDİLMİŞ ALTIN GÜMÜŞ ÇEKİRDEK KABUK METAL NANOPARTİKÜLLERİ ÜRETİMİ VE LİTYUM HAVA PİLLERİNDE KATOT OLARAK KULLANIMININ SİMÜLASYONU

ÖZET

Bu çalışmada, indirgenmiş grafen oksit içerisine çekirdek kabuk formunda altın ve gümüş içeren nanopartiküller dekore edilerek katot malzemesi üretilmiştir. Kullanılan grafen sayesinde özellikle katalizör içeren pillerde boşalma sırasında CO₂ gazı gibi istenmeyen bileşiklerin oluşumu azaltılmıştır. Ayrıca bitkilerden elde edilen doğal tanenler sayesinde daha temiz ve çevreci bir sentez yapılmıştır. Oluşturulan katot malzemesinden çeşitli ölçümler alarak bilgisayar ortamında lityum hava pili hücresinin simülasyonu yapılmıştır. Altın@Gümüş-İndirgenmiş grafen oksit katot kullanarak saf oksijen ve 0,1 mA/cm² deşarj akımı şartları altında yaptığımız çalışmada spesifik kapasite yaklaşık 2512 mAh/g olarak bulunmuştur. 0,8 mA/cm² akım yoğunluğunda ise hücre kapasitesi yaklaşık 581 mAh/g ile sınırlı kalmıştır. Döngü sayısına göre 0,1 mA/cm² deşarj akımı şartları altında yapılan analizde, birinci döngüde spesifik kapasite 2512 mA/cm² civarındadır. İkinci döngüde spesifik kapasite %87 korunum ile 2191 mAh/g, üçüncü döngüde %79 korunum ile 1988 mAh/g şeklinde devam etmektedir. Onuncu döngüde 1144 mAh/g olan spesifik kapasite, %46'lık bir kapasite korunumu göstermiştir. Kapasite, yüz döngü sonunda ise 100 mAh/g'ın altına düşmüştür. Porozite ise, pozitif elektrodun oksijen besleme tarafına yakın yerde, beklendiği gibi azalmıştır. Pil hücresi full şarj durumunda iken porozite 0,74 civarındadır. Hücre deşarj durumu arttıkça porozite pozitif elektrodun oksijen besleme tarafına yakın yerde 0,12 birime kadar azalmaktadır. Bu durum oksijenin hücre içine difüzyonunu engellemektedir. Deşarj yoğunluğuna göre oksijen konsantrasyonuna bakıldığında ise, pozitif elektrodun oksijen besleme tarafına yakın bölgelerdeki oksijen konsantrasyonu, beklendiği gibi azalmaktadır. Yapılan bu çalışma ışığında Altın@Gümüş-İndirgenmiş grafen oksit katodun, teoride karbon katoda göre daha yüksek spesifik hücre kapasitesine sahip olduğu söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Enerji depolama, Grafen, Lityum hava pili, yeşil sentez

PRODUCTION OF GOLD SILVER CORE-SHELL METAL NANOPARTICLES DECORATED IN REDUCED GRAPHENE OXIDE AND SIMULATION OF THEIR USE AS CATHODES IN LITHIUM AIR BATTERIES

ABSTRACT

In this study, a cathode material was produced by decorating gold and silver containing nanoparticles in a core-shell form into reduced graphene oxide. The use of graphene reduced the formation of unwanted compounds such as CO₂ gas during discharge, especially in batteries containing catalysts. In addition, a cleaner and more environmentally synthesis achieved thanks to natural tannins obtained from plants.

Various measurements were taken from the cathode material and the lithium air cell cell was simulated in a computer environment. Using Gold@Silver-Reduced Graphene Oxide cathode under pure oxygen and 0.1 mA/cm² discharge current conditions, the specific capacity was found to be approximately 2512 mAh/g. At 0.8 mA/cm² current density, the cell capacity was limited to approximately 581 mAh/g. In the analysis performed under 0.1 mA/cm² discharge current conditions according to the number of cycles, the specific capacity in the first cycle was 2512 mA/cm² is around. In the second cycle, the specific capacity is 2191 mAh/g with 87% conservation and continues as 1988 mAh/g with 79% conservation in the third cycle. In the tenth cycle, the specific capacity is 1144 mAh/g, showing a capacity conservation of 46%. The capacity dropped below 100 mAh/g at the end of one hundred cycles. Porosity decreased near the oxygen supply side of the positive electrode, as expected. When the battery cell is fully charged, the porosity is around 0.74. As the cell discharge increases, the porosity decreases to 0.12 units near the oxygen supply side of the positive electrode. This situation prevents the diffusion of oxygen into the cell. When the oxygen concentration is analyzed according to the discharge intensity, the oxygen concentration near the oxygen supply side of the positive electrode decreases as expected. In the light of this study, it can be said that the Gold@Silver-Doped Graphene Oxide cathode has a higher specific cell capacity than the carbon cathode in theory.

Keywords: Energy storage, Graphene, Lithium-air battery, green synthesis.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile birlikte artan enerji talebinin karşılanabilmesi için yüksek enerji yoğunluğuna sahip şarj edilebilir pillere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu noktada yüksek teorik enerji yoğunluklu lityum hava pilleri, diğer ticari pillere göre öne çıkmaktadır. Lityum hava pillerinin depolayabileceği teorik enerji kapasitesi, lityum iyon piller ile kıyaslandığında yaklaşık 10 kat daha fazladır [1]. Lityum hava pillerinin teorik olarak enerji yoğunluğunun yüksek olmasının yanı sıra pratikteki enerji yoğunluğu oldukça düşüktür. Lityum hava pillerinin performanslarını büyük ölçüde elektrolit verimliliği ve katot verimliliği sınırlamaktadır.

Bu tez çalışmasında, indirgenmiş grafen oksit içerisine çekirdek kabuk formunda dekore edilmiş altın ve gümüş içeren nanopartiküllerinden katot malzemesi üreterek, bu katot malzemesinden ölçümler alarak bilgisayar ortamında pil hücresinin simülasyonu yapılacaktır. Bu çalışma ile, pil hücresinin stabilitesi ve katot veriminin artırılması hedeflenmiştir. Bu çalışmada 0.1 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 2000 mAh/g deşarj kapasitesine ulaşmak ve en az 10 döngü boyunca 1000 mAh/g üzerinde bir spesifik hücre kapasitesi korunumu hedeflenmektedir. Kullanılan grafen sayesinde özellikle katalizör içeren pillerde boşalma sırasında CO_2 gazı gibi istenmeyen bileşiklerin oluşumu azaltılmış olacaktır. Grafen tabakaları arasına dekore edilmiş olan Altın-Gümüş çekirdek kabuk yapılarının sentezi sırasında yüksek bitkilerin sekonder metabolizma ürünleri olan tanenler kullanması sayesinde daha temiz ve yeşik kimya prensiplerine daha uygun bir sentez yapılmış olacaktır.

BÖLÜM 2. ELEKTROKİMYASAL ENERJİ DEPOLAMA

2.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama

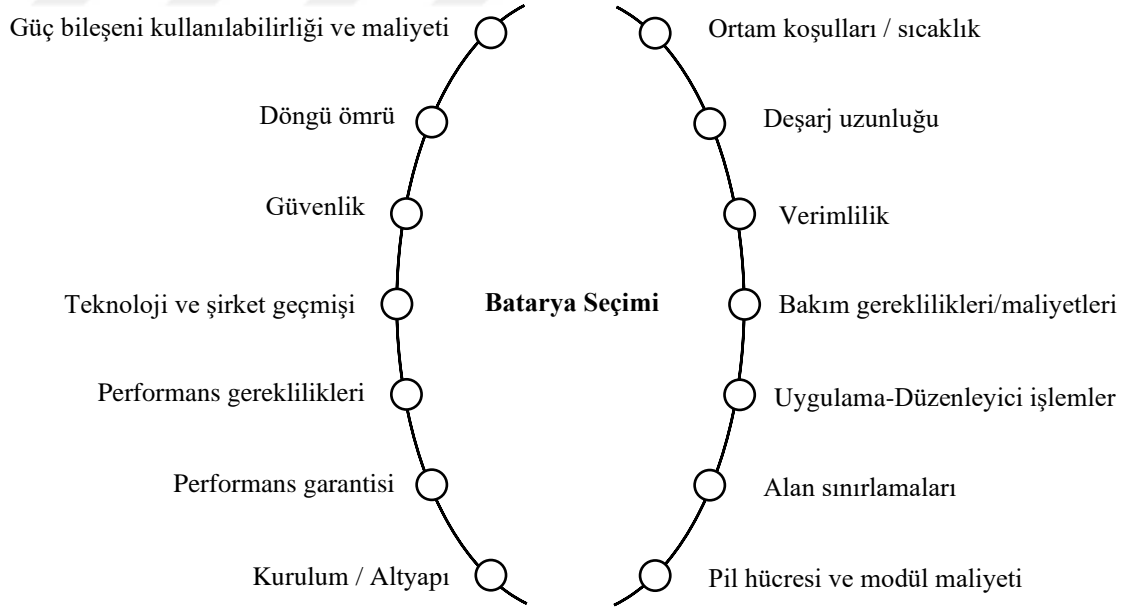
Elektrokimyasal güç kaynakları kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürür. Bu işlem iki veya daha fazla reaktifin kimyasal tepkimesiyle oluşmaktadır. Deşarj esnasında anotta yükseltgenme, katotta indirgenme reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu reaksiyonların gerçekleşebilmesi için itici bir güç gerekmektedir. Bu itici güç elektrotlar arasındaki potansiyel farktan sağlanmaktadır. İyonlar elektrolit içerisinden geçerek, katoda ulaşır ve katotta indirgenme reaksiyonu meydana gelir. Anot ve katot arasına yalıtkan bir separatör yerleştirilerek kısa devre oluşması engellenir [1,2].

Elektrokimyasal güç kaynakları, enerji dönüşümünün herhangi bir ara adım olmadan gerçekleşmesi sebebiyle termik santraller gibi diğer enerji dönüşüm yöntemlerinden ayrılmaktadır. Örneğin termik santrallerde yakıt önce ısı enerjisine, sonra mekanik enerjiye ve son olarak da jeneratörler vasıtasıyla elektrik enerjisine dönüştürülür. Elektrokimyasal güç kaynakları söz konusu olduğunda, bu çok adımlı süreç yalnızca bir adımla gerçekleştirilmektedir.

Sonuç olarak, elektrokimyasal enerji depolama sistemleri yüksek enerji verimliliği gibi önemli bir avantaj sergilemektedir. Mevcuttaki elektrokimyasal depolama sistemleri, kimyasal reaksiyonun doğasına, yapısal özelliklere ve tasarıma göre çeşitlilik göstermektedir. En basit sistem, galvanik eleman olarak adlandırılan bir elektrokimyasal hücreden oluşur [3]. Bu, 0,5–5 V'luk nispeten düşük bir hücre voltajı sağlar. Daha yüksek voltaj elde etmek için hücre, diğerleriyle seri olarak bağlanabilir ve daha yüksek bir kapasite için paralel olarak bağlamak gerekir. Her iki şekilde de ortaya çıkan topluluğa pil denir. Çalışma prensibine göre elektrokimyasal enerji depolama hücreleri, birincil piller, ikincil piller ve yakıt pilleri olmak üzere üç ana başlık altında gruplandırılabilir.

Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin tipik uygulama alanları, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, kablosuz elektrikli aletler ve otomobiller gibi taşınabilir sistemlerdir. Acil akım cihazları ve yenilenebilir enerji kaynakları (rüzgar, güneş) için enerji depolama sistemleri gibi giderek artan sayıda sabit uygulama alanları vardır. Özellikle taşınabilir uygulamalar için pillerin düşük ağırlık ve hacme, geniş depolama kapasitesine ve yüksek özgül enerji yoğunluğuna sahip olması gerekir. Bahsedilen uygulamaların çoğu birincil piller tarafından kapsanabilir, ancak ekonomik ve ekolojik hususlar ikincil sistemlerin kullanımına yol açar.

Farklı uygulamalar için yüksek performanslı birincil ve ikincil pillerin geliştirilmesi, yüksek enerji, yüksek güç gibi birden fazla pil performans gereksinimini aynı anda karşılama ihtiyacı nedeniyle son derece zorlu bir çalışma olarak karşımıza çıkmıştır. Verimli bir pil hücresi uzun ömür, düşük maliyet, aşırı çalışma sıcaklıklarına karşı direnç, mükemmel yakın güvenlik ve minimum çevresel etkiler gibi kriterlerle belirlenir (Şekil 2.1) [4]. Dünya çapında yıllarca süren yoğun Ar-Ge çalışmalarına rağmen, hiçbir pil bu hedeflerin tümünü birden karşılayamaz [3].

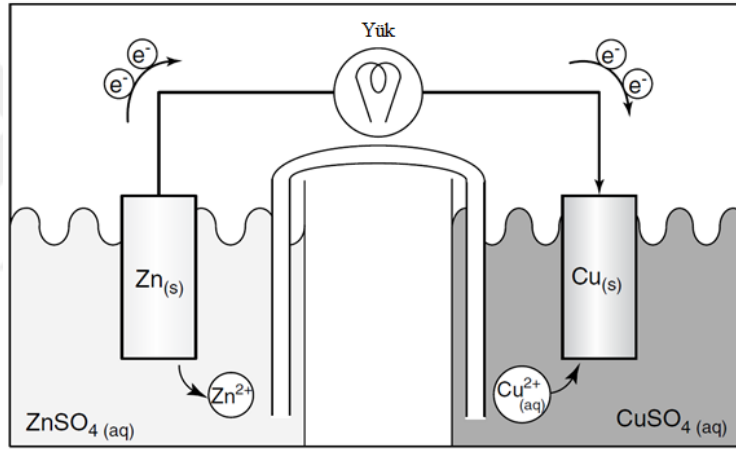


Şekil 2.1 : Pil seçimi için önemli hususlar [4].

2.1.1. Birincil piller

Birincil piller, elektrokimyasal reaksiyonun geri döndürülemez olduğu, şarj edilemeyen hücrelerdir. Reaksiyona giren bileşiklerin yalnızca sabit bir miktarını içerirler ve yalnızca bir kez boşaltılabilirler. Bileşiklerin miktarı zamanla azalır, bileşikler tükenince de hücre elektromotor kuvvet üretmez hale gelir. Birincil hücrenin iyi bilinen bir örneği, elektrot malzemesi çinko ve bakırdan oluşan Daniell elementidir (Şekil 2.2).

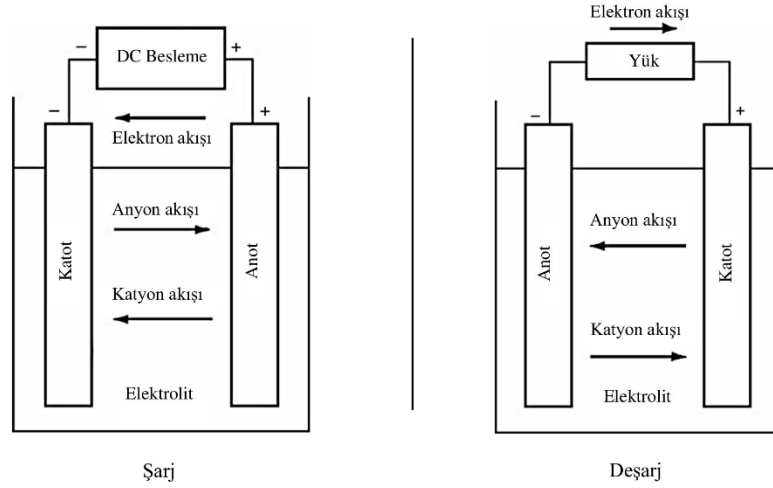
Birincil piller elektrikle şarj edilemez, ancak yüksek enerji yoğunluğuna ve iyi depolama özelliklerine sahiptirler [3]. Yaklaşık 20 yıl önce ticarileştirilen lityum birincil piller, örneğin lityum-manganez dioksit, lityum-karbon monoflorür ve lityum-tiyonil klorür piller gibi birçok biçimde bulunur. Diğer piller arasında karbon-çinko, alkalın-manganez, çinko-hava ve gümüş oksit-çinko piller bulunur.



Şekil 2.2 : Basit birincil pil hücresi [3].

2.1.2. İkincil piller

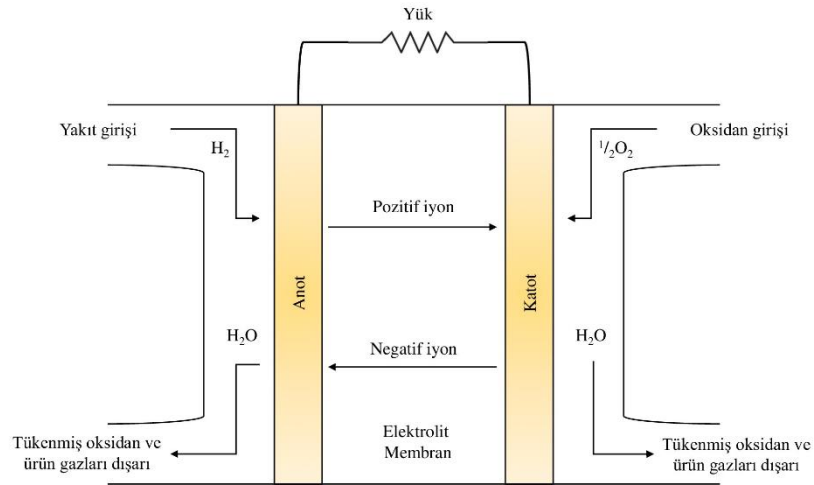
İkincil piller birçok kez şarj edilebilir pillerdir. Yalnızca tersinir elektrokimyasal reaksiyonlar böylesine bir olasılık sunar. Hücre boşaltıldıktan sonra, harici olarak uygulanan bir elektrik enerjisi, elektrokimyasal işlemin tersine çevrilmesini sağlar; sonuç olarak, reaktanlar ilk hallerine geri döndürülür ve depolanan elektrokimyasal enerji tekrar olarak tüketici tarafından kullanılabilir. Bu operasyon birçok kez tersine çevrilebilir, böylece hücrenin ömrü uzatılabilir. Bu sayede ikincil hücre, birincil hücreye göre daha ekonomiktir [5]. İkincil pillerin şarj ve deşarj prensiplerinin şematik gösterimi Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3 : İkincil pillerin şarj ve deşarj prensiplerinin şematik gösterimi [5].

2.1.3. Yakıt pilleri

Şimdiye kadar ele alınan birincil ve ikincil pillerin aksine, yakıt pilleri sürekli bir reaksiyon içinde çalışır. Yakıt hücreleri tersinir sistemler değildir. Yakıt hücreleri piller gibi çalışır, ancak bitmez veya yeniden şarj edilmeleri gerekmez. Yakıt sağlandığı sürece elektrik ve ısı üretirler. Bir yakıt hücresi, bir elektrolitin etrafına sarılmış iki elektrottan (bir negatif ve bir pozitif elektrot) oluşur (Şekil 2.4). Hidrojen gibi bir yakıt anoda, hava ise katoda beslenir. Bir hidrojen yakıt hücresinde, anottaki bir katalizör, hidrojen moleküllerini protonlara ve elektronlara ayırır. Elektronlar harici bir devreden geçerek bir elektrik akımı oluşturur. Protonlar elektrolitten katoda hareket ederler ve burada oksijen ve elektronlarla birleşerek su ve ısı üretirler [2,5].

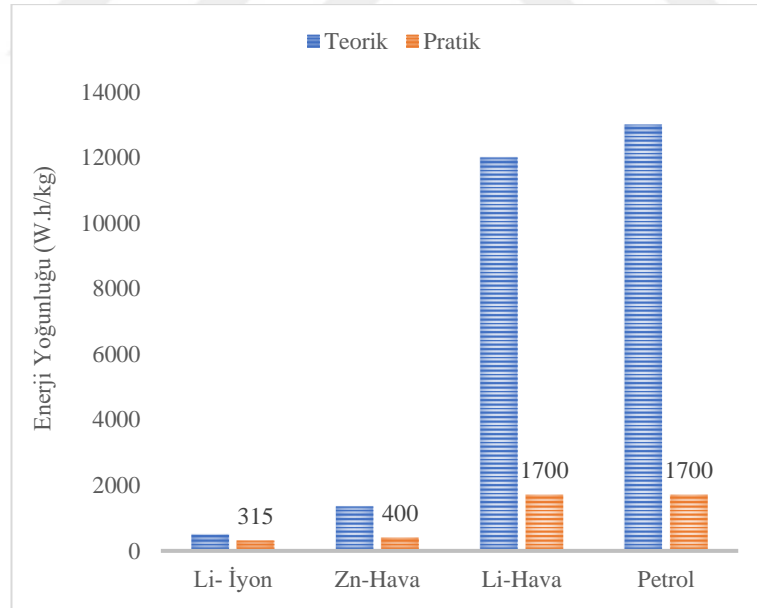


Şekil 2.4 : Yakıt hücrelerinin şematik gösterimi [6].

2.2. Lityum Hava Pilleri

Lityum periyodik cetvelde alkali metallerin yer aldığı 1A grubundadır ve atom numarası 3'tür. Yörüngesinde yalnızca bir elektronu vardır ve elektron verme eğilimidir. Bu olduğunda, pozitif yüklü ve daha kararlı bir lityum iyonu oluşur. Lityum, metal elementleri arasında en yüksek elektrokimyasal potansiyele ve enerji yoğunluğuna sahip olduğundan dolayı piller için kullanılabilir en uygun element olarak değerlendirilmektedir [7].

Ulaşım yöntemleri çeşitlendikçe, fosil yakıtların kullanımına önerilen kısıtlamalar nedeniyle, yüksek enerji yoğunluğuna sahip pillerin geliştirilmesine olan talep artmaya devam etmektedir. Lityum hava (Li-O₂) piller, pil teknolojileri arasında en yüksek teorik enerji yoğunluğunu sergiledikleri için giderek daha fazla önemli hale gelmektedir. Öngörülen enerji yoğunluğu, elektrikli araçlara 550 km'nin üzerinde bir sürüş mesafesi sağlayabilen ticari Li-ion pillerinkinden en az 2-3 kat daha yüksektir [7,8]. Benzine kıyasla Lityum-iyon, Çinko-hava ve Lityum hava pillerinin gravimetrik enerji yoğunlukları Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5 : Benzin, Li-iyon ve Li-hava pillerinin gravimetrik enerji yoğunlukları [9–12].

Teorik yoğunluk termodinamiğe dayalıdır ve mavi çubuklarla gösterilmiştir. Pratik olarak ulaşılabilir yoğunluk turuncu çubuklarla ve sayısal değerlerle gösterilmiştir. Lityum- hava pilleri için pratik değer tahmindir. Benzin için pratik değer, otomobillerin

ortalama tanktan tekerleğe verimliliğini içerir. Şekil 2.5'te görüldüğü üzere Lityum hava pillerinin enerji yoğunluğu açısından kapasitesi oldukça yüksektir ve geliştirilmeye açıktır. Tablo 2.1'de görüldüğü üzere lityum hava pilleri, lityum iyon pillere oranla daha hafif ve daha ucuz olmasının yanısıra spesifik enerji yoğunluğu da oldukça yüksektir. Bu avantajlar lityum hava pillerini oldukça önemli bir konu durumuna getirmektedir.

Tablo 2.1 : Lityum iyon ve Lityum hava pillerinin karşılaştırılması [13,14].

Pil Türü	Ağırlık	Maliyet	Spesifik Enerji Yoğunluğu	Emniyet
Lityum-iyon	Ağır	Pahalı	300	Yüksek
Lityum hava	Hafif	Ucuz	>1500	Daha yüksek

2.2.1. Lityum hava pilinin çalışma prensibi

Deşarj sürecinde Li^+ iyonları anottan ayrılıp elektrolit üzerinden geçerek katoda ulaşır. Bu durum sonucunda anotta elektron kaybı oluşarak yükseltgenme reaksiyonu meydana gelir. Katotta ise indirgenme reaksiyonu meydana gelir ve lityum metal oksit bileşiği oluşur. Şarj sürecinde ise tam tersi reaksiyon meydana gelir [2,15].

Lityum-hava pil performansını etkileyen faktörler şunlar olarak sıralanabilir [13–21]:

- Katalizör seçimi
- Elektrolit bileşimi
- Hava elektrodunun makro yapısı
- Karbon bazlı malzemelerin nano yapısı
- Hücre tasarımı

2.2.2. Lityum hava pilinin bileşenleri

Lityum hava pilleri temelde bir lityum anot, bir gözenekli katot ve iki elektrot arasındaki elektrolitten oluşur [9].

2.2.2.1. Anot

Metalik lityum, son derece yüksek bir özgül enerjiye (3860 mA·h/g) ve düşük bir negatif potansiyele (-3.04 V) sahip olması nedeniyle hücre düzeyinde en yüksek enerji yoğunluğunu elde etmesi beklenen Li-O₂ piller için oldukça verimli bir elektrot malzemesidir [3]. Bununla birlikte, şarj edilebilir Li iyon pillerde, metal elektrot olarak lityumun kullanılması, çözülmesi gereken ve uzun zamandır devam eden bir sorun olmuştur. Ana sorun, tekrarlanan şarj/deşarj döngüleri sırasında lityum tarafında dendrit yapılı morfolojilerin oluşumudur, bu da Li iyon hücresinin dahili kısa devre yapmasına ve dolayısıyla ciddi bir güvenlik sorununa neden olabilir [22,23]. Düşük Coulombic verimlilik, lityum elektrotun karşı karşıya olduğu bir başka sorundur. Eşit olmayan akım dağılımları altında lityum elektrot yüzeyinde katı-elektrolit arayüzü (SEI)'nin sürekli büyümesinin ve geri dönüşü olmayan ölü lityum oluşumunun dendrit oluşumundan sorumlu olduğu öne sürülmüştür [23]. Aslında, Li-O₂ hücrelerinde Li elektrotu ile elektrolit arasındaki arayüzde meydana gelen reaksiyonlar, hava elektrotundan O₂ geçişi nedeniyle beklenenden çok daha karmaşıktır [10].

Anot elektrodu seçiminde bir başka husus ise metalin standart potansiyelidir. Hücre voltajı anot ve katot malzemelerine bağlı olarak değişmektedir. Hidrojen elektrotuna göre düzenlenmiş metallerin standart potansiyelleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2 : Hidrojen elektrotuna göre düzenlenmiş metallerin standart potansiyelleri [2,24].

Element ve Elektrot Potansiyeli											
Li/Li ⁺	Na/Na ⁺	Mg/Mg ²⁺	Al/Al ³⁺	Zn/Zn ²⁺	Cd/Cd ²⁺	Ni/Ni ²⁺	Pb/Pb ²⁺	Cu/Cu ²⁺	Ag/Ag ⁺	Hg/Hg ²⁺	Au/Au ³⁺
-3.04	-2.71	-2.37	-1.67	-0.76	-0.40	-0.24	-0.12	+0.34	+0.80	+0.85	+1.50

Lityum metal elektrotun su korozyonu ve dendrit oluşumu, lityum hava pillerinin pratik uygulamasının önündeki ana engellerden biridir. Bu nedenle, lityum metal elektrotun korunması bu alandaki araştırmaların odak noktasıdır. Yapılan çalışmalar neticesinde lityum metal anotlarda liSICON [5], liPON [26], IATP [26], ve liGC gibi koruyucu katmanlar kullanılmaya başlanmıştır [27].

Lityum anotlarda güvenlik sorunları, dendritik formasyon, düşük çevrim verimi, lityum anodun su ile reaksiyonu ve lityum anodun elektrolit ile reaksiyonu gibi iyileştirilmesi üzerinde çalışılan sorunlar mevcuttur [28].

2.2.2.2. Katot

Lityum hava pillerinde yaygın olarak kullanılan katot malzemeleri karbon ve katalizörlerden meydana gelmektedir. Katot üretimi için yaygın olarak kullanılmakta olan teknik bağlayıcıyı bir çözelti içerisinde aktif madde ile karıştırıp çamur haline getirmek ve daha sonra hazırlanmış bu çamuru bir köpük ya da meş üzerine sıvamaktır [5,16,28]. Bununla beraber bağlayıcısız katot [29,30] ve sıcak haddelenmiş katotlar [32] gibi farklı tasarımlar da bulunmaktadır.

Lityum hava pillerinde hücrenin deşarj kapasitesi; katot malzemesinin yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu dağılımı gibi porozite özellikleri tarafından belirlenir [33]. Şarj edilebilir lityum hava pillerde kullanılmakta olan katot aktif maddesi şu gibi özelliklere sahip olmalıdır [34]:

- Yüksek çevrim sayısı için, tepkime sırasında kristal yapı bozulmamalıdır.
- Ucuz olmalıdır.
- Kolay bulunabilmelidir.
- Çevreye zararlı olmamalıdır.
- Kararlı yapıda olmalıdır.
- Elektrolit içerisinde çözünmemelidir.
- Katot iyi elektronik iletkenliğe sahip olmalıdır.

Tüm lityum hava pil sistemlerinde, hava elektrotlarının aktif malzemesi oksijen olduğundan, havadan oksijen elde etmek için açık bir sistem gereklidir. Olabilecek en yüksek hava ile temas sağlayabilmek pil performansını olumlu yönde etkilemektedir. Bu yüzden katotların poroz yapıda olması önerilmektedir [10].

Katottaki bir diğer önemli kriter ise oksijen indirgenmesidir. Yavaş oksijen indirgenmesi, lityum hava hücre performansını kısıtlanmaktadır [35]. Bununla beraber susuz bir elektrolit içerisinde oksijen indirgenmesi meydana gelirken LiO_2 ve/veya

Li_2O_2 redoks ürünlerinin açığa çıkmasıyla katot gözeneklerini tıkaması da ciddi bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Gözeneklerin tıkanması deşarj performansının düşmesine ve deşarj süresinin kısılmasına sebep olmaktadır. Katalizör eklenmesi ve susuz elektrolit kullanımı yerine katı elektrolitlerin kullanımıyla bu olumsuz durum engellenmeye çalışılmaktadır [36].

Pratik olarak, Lityum hava piller için ulaşılabilir enerji yoğunluğu hava elektrotunun gözenekliliğine ve hava elektrotu tarafında kullanılan elektrolite büyük ölçüde bağlıdır [37]. Hücre şarj veya deşarj olurken bir elektron, katottan ayrılır ya da katoda geri döner. Bu operasyonun kararlı şekilde gerçekleşebilmesi malzemenin iyi elektrik iletkenliğine sahip olması ve yüksek Li^+ hareketliliğine izin vermesine bağlıdır. Ayrıca katodun elektrolit içerisinde çözünmemesi gereklidir [37,38].

Lityum hava pillerinde katodun yüksek şarj potansiyeline sahip olmasının yanı sıra, düşük şarj/deşarj verimliliği, oksijen reaksiyonunun yavaş kinetiği gibi çözülmesi gereken problemleri de vardır [28].

2.2.2.3. Seperatör

Lityum hava pillerinde kullanılmakta olan seperatörlerin başlıca görevi, anot ve katodun temasını engellemek ve iyon geçişini sağlamaktır. Seperatörün, anot ve katodun birbirlerine temasını engelleyerek hücre içerisinde kısa devre oluşumuna müsaade etmemesi beklenmektedir. Bunun yanı sıra seperatörler, pil hücresinden akım geçişi sırasında iyonik yük taşıyıcılarının hızlı bir şekilde iletimini gerçekleştirmektedir [19].

Seperatör, elektrolit ile nemlendirilir ve şarj sırasında katottan anoda iyon geçişine izin veren bir yapıdadır. Deşarj sırasında ise tam tersi yönde iyon hareketini sağlamaktadır. İyonlar, elektron kaybederek veya kazanarak elektrik yükü kazanmış atomlardır. İyonlar anot ve katot elektrotları arasında serbestçe geçebilir fakat, seperatör elektriksel iletkenliği olmayan bir yalıtıcıdır [40].

Seperatör seçimini aşağıdaki kriterlere dikkat edilmelidir [41]:

- Elektriksel açıdan yalıtkan olmalıdır.
- İyon geçişine izin vermelidir.
- Fiziksel ve kimyasal bakımdan kararlı yapıda olmalıdır.

- Pil hücresi içerisinde bulunan diğer bileşenlerle kimyasal tepkimeye girmemelidir.
- Elektrolit tarafından kolayca ıslatılabilir olmalıdır.
- Homojen yapıda olmalıdır.

2.2.2.4. Elektrolit

Lityum-hava pil hücreleri için üçü sıvı olmak üzere dört çeşit elektrolit kullanılmaktadır. Tüm tasarımlar metalik lityum anot, iyonik iletken bir elektrolit ve katalizör kaplı karbon partikülleri ile geniş yüzey alanına sahip poroz yapıda hava katodundan oluşur [42].

Katı elektrolitli hücreler güvenli, düşük maliyetli, dayanıklı, esnek ve ince profilli olmaları gibi avantajlar sundukları için ve geniş kullanım sıcaklıklarına, lityum dendrit oluşumunu önleme yeteneğine ve daha uzun çevrim ömürlü pillere sahip oldukları için sıvı elektrolitlere alternatif olarak görülmektedir. Lityum hava pillerinde katı elektrolit olarak kullanılan malzemeler genel olarak ikiye ayrılır: organik polimerler ve Li^+ iyonu ileten inorganik seramikler [40].

Lityum hava pili hücrelerinde kullanılan elektrolitler aşağıda listelenmiştir:

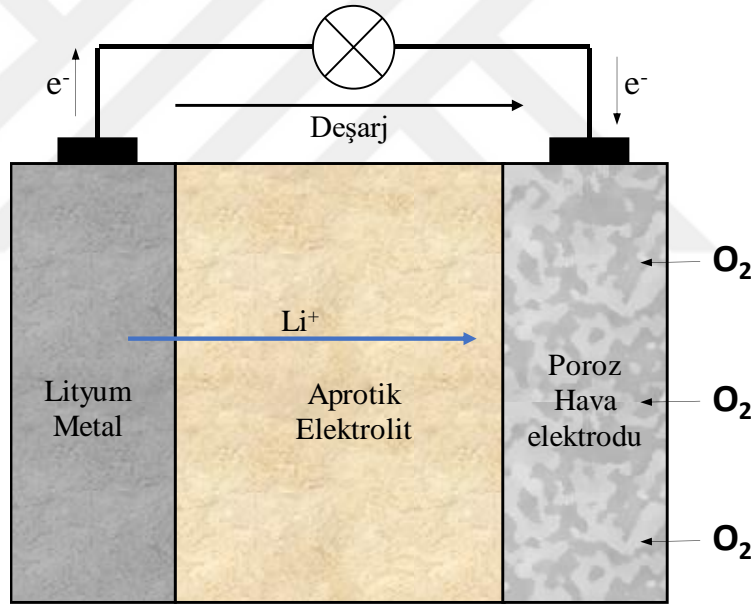
- Alkil karbonat esaslılar
- Amid esaslılar
- Nitril esaslılar
- Dimetil sülfoksit (DMSO) esaslılar
- Sülfon esaslılar
- İyonik sıvı esaslılar
- Eter esaslılar
- Bileşik/mühendislik tasarımlılar
- Katı elektrolitler
- TEGDME esaslı elektrolitler

2.2.3. Yapı Bakımından Lityum hava pillerinin çeşitleri

Şu anda, üç tip Lityum–hava pili geliştirme aşamasındadır ve kullanılan elektrolit tipine göre isimlendirilir. Bunlar; aprotik [29], sulu [43] ve katı hal [44] Lityum-hava pillerdir.

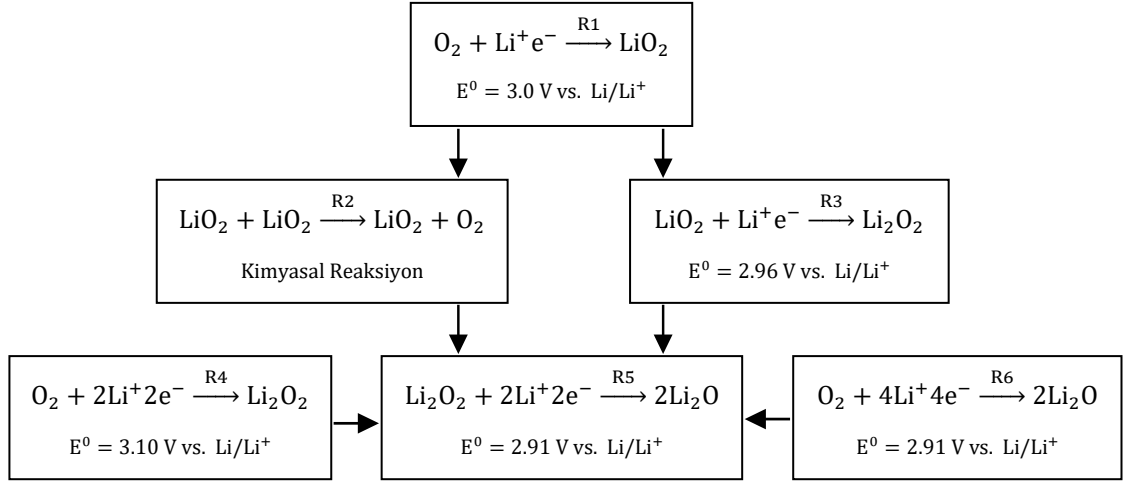
2.2.3.1. Aprotik lityum hava piller

Şekil 2.6’da gösterildiği gibi genel bir aprotik Li-O₂ hücresi, bir lityum elektrottan, aprotik bir çözücü içerisinde çözülmüş lityum tuzundan oluşmakta olan bir elektrolitten ve karbon parçacıkları içeren gözenekli bir hava elektrodundan oluşur. Hava elektrodu bazı durumlarda ilave bir elektrokatalizör içerebilmektedir. Bir Li-O₂ hücresinin deşarjı sırasında oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR), şarjı sırasında oksijen evrim reaksiyonu (OER) meydana gelmektedir [10].



Şekil 2.6 : Aprotik Lityum hava pillerinin şematik gösterimi [10].

Hiçbir parazitik yan reaksiyonun meydana gelmediğini varsayarsak, deşarj sırasında bir Li-O₂ elektrokimyasal çiftinin temel kimyası, Şekil 2.7’de açıklandığı gibi, bir oksijen indirgeme işlemi yoluyla hava elektrotunda birkaç olası reaksiyon gerektirecektir.



Şekil 2.7 : Li–O₂ çiftleri için olası elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonlar [10].

R2 hariç tüm reaksiyonlar lityum süperoksidin (LiO₂) orantısızlığı, Li/Li⁺'ya kıyasla 3.0 V'a yakın bir standart redoks potansiyeline sahiptir, bu durum reaksiyonların termodinamik olarak eşit derecede tercih edildiğini gösterir. Bununla birlikte, bir elektron transferi (R1) yoluyla oksijen indirgemesi, LiO₂ oluşumuna yol açan deşarj sırasında kinetik olarak en uygun olacaktır. Daha sonra, LiO₂, kimyasal kararsızlığı nedeniyle orantısızlık reaksiyonu (R2) veya başka bir tek elektron transferli elektrokimyasal işlem (R3) yoluyla lityum peroksit (Li₂O₂) dönüşebilir. Boşalma üzerine, (R4) açıklandığı gibi, hava elektrotunda doğrudan iki elektron transferi yoluyla Li₂O₂ oluşabilir. Bununla birlikte, kesme voltajı 2,0 V veya altına düşürülürse (Li/Li⁺'ya kıyasla), hava elektrotunda deşarj ürünü olarak Li₂O oluşur. Bu nedenle deşarj büyük olasılıkla çok aşamalı reaksiyonlar alır [44,45].

Örneğin, R1 → R3 → R5, R1 → R2 → R5 veya R4 → R5 şeklinde olabilir.

Aprotik Lityum hava pilleri en avantajlı sistemdir, çünkü en yüksek enerji yoğunluğunu sunma ve tersinir döngüyü sürdürme yeteneğine sahiptir [9,27]. Aprotik Lityum hava pillerin karşı karşıya olduğu temel zorluklar şu şekildedir:

Susuz elektrolitlerin ayrışması

Bugüne kadar, Lityum iyon piller için karbonat bazlı elektrolitler yaygın olarak kullanılmıştır. Ne yazık ki, Lityum hava pilinin çalışması sırasında oluşan süperoksit radikallerine (O₂) karşı kararsızdırlar [46–48]. Bununla birlikte, gerçekten kararlı bir elektrolit henüz kanıtlanmamıştır [28].

a) Li dendritlerinin büyümesi ve Lityumun H₂O ile parazitik reaksiyonu

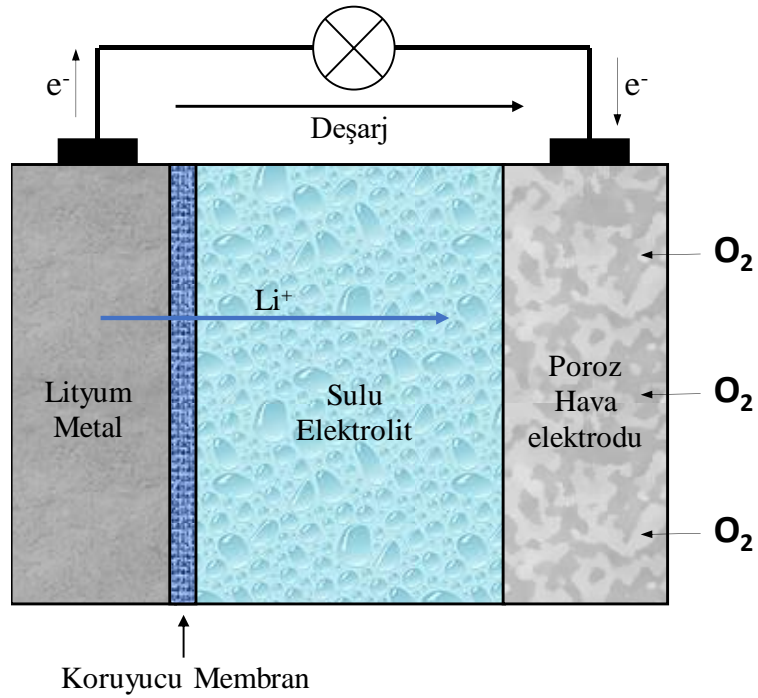
Tekrarlanan lityum çözünme/birikirme işlemi sırasında dendritik büyüme ile bağlantılı lityum metalinin bozunması hala açık bir problem olarak kalmaktadır [9,49,50]. Lityumun ortam havasında bulunan kirliliklerle (örneğin H₂O) ve elektrolit ile istenmeyen reaksiyonlarını önlemek de oldukça önemlidir [28].

b) Oksijen reaksiyonlarının yavaş kinetiği ve karbon katotların bozunması

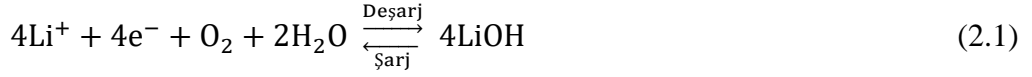
Katot deşarj ürünlerini barındırmada önemli bir rol oynar. Hücre içinde Li₂O₂ olması durumunda karbon ayrışması olur ve zayıf döngü performansı gözlenir [51,52].

2.2.3.2. Sulu lityum hava piller

Tipik bir sulu Lityum hava hücre konfigürasyonu Şekil 2.8’de gösterilmiştir. Hücre deşarjı sırasında oksijen, aprotik sistemdekine benzer şekilde ORR aracılığıyla hava elektrotunda indirgenir. Bununla birlikte, elektrolit çözeltisindeki su da elektrokimyasal reaksiyonlara da katılır. İkincil sulu Li-hava hücresinin şarj edilmesi için, OER, Li⁺, O₂ ve elektronları üretmek için hava elektrotunda gerçekleşir. Sulu elektrolitli lityum hava pillerinde katot reaksiyonu “ 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.8 : Sulu Lityum hava pillerin şematik gösterimi [10].

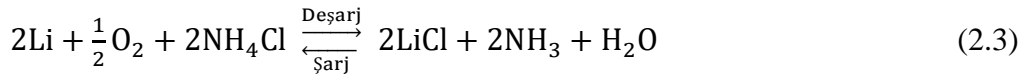


Şarj edilebilir sulu bir Lityum hava hücresi için, gaz difüzyon katmanı (GDL)'nin sırasıyla ORR sırasında O₂ sağlamak ve taşmayı durdurmak için hava elektrotundan su taşımak için hem hidrofobik hem de hidrofilik gözeneklere sahip olması gerekir. Lityum metal ve H₂O arasında aşırı şiddetli reaksiyonu önlemek için lityum elektrot üzerinde bir Li⁺ iletken film bulunmalıdır [10].

Genel olarak sulu Lityum hava hücrelerinin deşarj potansiyelleri, pH'a bağlı olarak normalde 3.0-3,3 V vs Li/Li⁺ aralığındaki aprotik sistemlerin deşarj potansiyellerinden biraz daha yüksektir. Tipik sulu elektrolit, LiCl konsantrasyonunun ve/veya çözeltinin pH'ının değişebildiği sudaki bir LiOH-LiCl karışımıdır. Elektrolitin pH'ına bağlı olarak, sulu Lityum hava hücre sisteminin hava elektrotunda birkaç elektrokimyasal reaksiyon meydana gelebilir [45,20]. Bazı bir sulu çözeltide, hava elektrotunda O₂ indirilmesi, Denklem 2.2'deki reaksiyonda gösterildiği gibi, bir reaktan olarak H₂O'yu içerir:



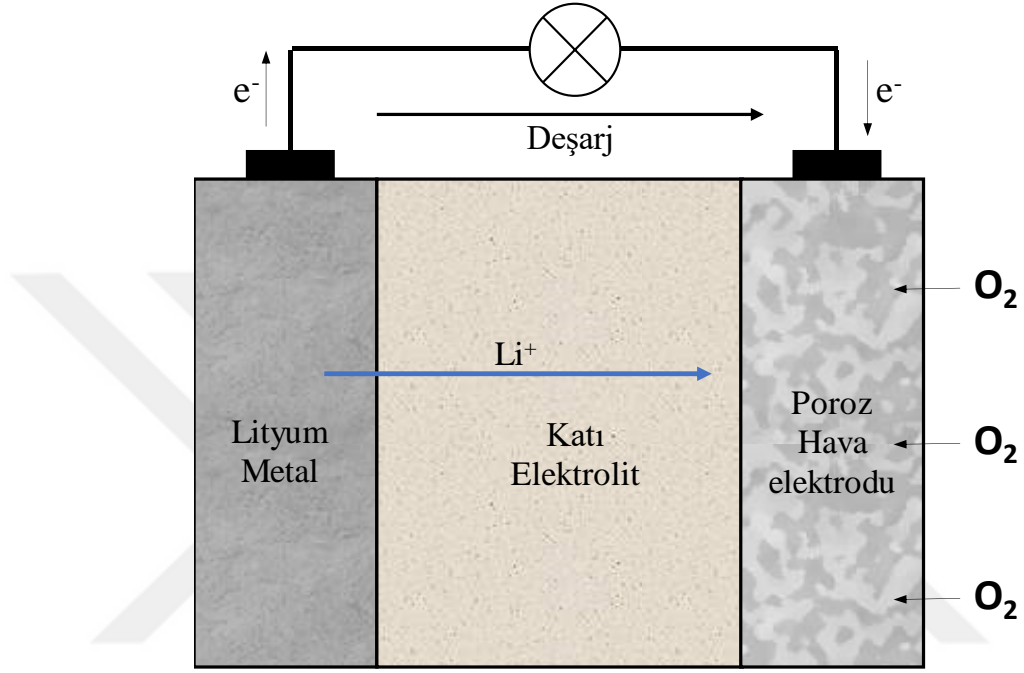
Bu reaksiyondan çıkan ürün, oda sıcaklığında suda sınırlı çözünürlüğe sahip çözünür LiOH'dir. OH konsantrasyonu, LiOH'nin çözünürlük sınırına ulaşıncaya kadar artan deşarj derinliği ile yükselir, daha sonra çözeltiden bir monohidrat, LiOH·H₂O olarak çökecektir [54]. Bu aşırı çökeltiler hava elektrotunun gözeneklerini tıkayabilir ve bu nedenle mekanik olarak uzaklaştırılmazlarsa daha fazla O₂ difüzyonunu bloke edebilir. Standart denge potansiyeli göz önüne alındığında, asidik elektrolit içindeki sulu bir Li-hava pil için hücre deşarj voltajı biraz daha yüksek olabilir ve bu durum farklı deşarj ürünlerine yol açar [10]. Örneğin, hafif asidik bir ortamda, Li'nin O₂ ile reaksiyonu, Denklem 2.3'teki reaksiyonda gösterildiği gibi LiCl oluşumu ile sonuçlanır:



2.2.3.3. Solid-State lityum hava piller

Sıvı elektrolitli Lityum hava pillerin ciddi sorunları, elektrolitin uzun süre boyunca sızması ve buharlaşmasıdır. Elektrikli araçlar için 10 yıldan fazla çalışma süresi ve açık

havada sabit kullanım gereklidir. Bu sorunları çözmek için katı hal lityum hava pil sistemi geliştirilmiştir (Şekil 2.9). Bir lityum anot, gözenekli bir karbon katot ve seramik, cam veya seramik-camdan yapılmış bir elektrolit kullanır. Polimer-seramik kompozitler, anotlar ve elektrolitler ile elektrolitler ve katotlar arasındadır [55].



Şekil 2.9 : Solid-State Lityum hava pillerin şematik gösterimi [10].

1997 yılında ilk pratik susuz şarj edilebilir lityum hava pil hücresini çalışmaları yapılmıştır. Hücre tasarımlarında, bir poliakrilonitril veya bir polivinilidin diflorür polimerinden türetilen bir Li-iyon iletken jel polimer elektrolit membranı kullanılmıştır. Hücre, deşarj oranlarına karşı iyi kapasite kullanımı sergiledi, ancak kısmen lityum anodunun sınırlı çevrim ömrüne atfedilen yeniden şarj edilebilirliği sınırlıydı. Bu erken araştırmayı takiben, lityum hava pilinin performansını iyileştirmek için çeşitli çalışmalar rapor edilmiştir. Pil ömrünü artırmak için uçucu olmayan sıvı plastikleştiricilerle jel elektrolitler kullanılmıştır. Son zamanlardaki bu çabalara rağmen, şarj ve deşarjın düşük polarizasyonlarla ilerlediği, yüksek enerji verimliliğine ve uzun ömre sahip, yeniden şarj edilebilir bir lityum hava hücresi bulunması zor olmuştur [56].

2.2.4. Lityum hava pillerinde karşılaşılan zorluklar

Lityum-hava pillerinin üretiminde havada bulunan nem etkisi ile meydana gelen bozulmalar gibi pratik zorluklar hala devam etse de enerji yoğunluğu, ömür, güvenlik ve maliyet gibi konular ana parametrelerdir. Teorik ve pratik enerji yoğunluğu arasındaki uçurum en yüksek olduğu piller lityum-hava pilleridir.

Bununla birlikte, lityum hava pillerin keşfi henüz başlangıç aşamasındadır. Pratik uygulama için bazı kritik engeller vardır. Bu dezavantajlar esas olarak şunlardan kaynaklanmaktadır: yavaş oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) ve oksijen evrimi reaksiyon (OER) kinetiği ve katot üzerinde yavaş kütle aktarımıdır. Bu nedenle, birçok araştırmacı kendilerini yeni katotlar bulmaya adanmış durumdadır. Katotlar çok önemli bir rol oynamasına rağmen tüm sistem içerisinde katotların tek handikap olduğunu söylemek zordur. Anotlar, elektrolitler ve diğer ilgili parçalar da pillerin performansını etkiler [57].

2.2.4.1. Katot zorlukları

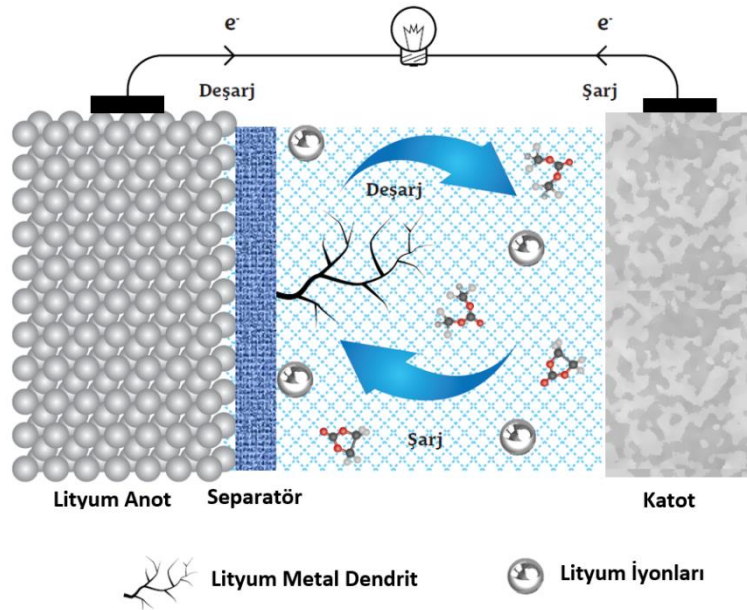
Katottan beklenen üç kritik özellik şu şekildedir: yüksek katalitik aktivite, yüksek elektronik iletkenlik ve yüksek gözeneklilik. İlk olarak, katot malzemeleri ağır ORR/OER işlemlerini kolaylaştırmak için yüksek iki işlevli katalitik aktiviteye sahip olmalıdır ve böylece aşırı potansiyeli azaltabilir. İkincisi, yüksek elektriksel iletkenlik gereklidir. Üçüncüsü, deşarj ürünleri katotta üretilip depolandığı için yüksek gözeneklilik vazgeçilmezdir. Ayrıca, yüksek gözeneklilik hızlı kütle taşınımı ve yeterli elektrolit sızmasını sürdürebilir [57].

2.2.4.2. Anot zorlukları

Lityum hava pillerin özel elektrokimyasına dayanarak, aktif madde olan oksijen havadan sonsuz olarak kabul edilebilir, bu nedenle kapasite esas olarak anotlar tarafından ne kadar lityum sağlanabileceğine bağlıdır. Lityum metal anotlar, lityum hava pillerin enerji yoğunluğunu maksimize edebilen standart hidrojen elektroduna (SHE) kıyasla en yüksek teorik kapasiteye (3860 mAh g^{-1}) ve en düşük elektrokimyasal potansiyele ($-3,04 \text{ V}$) sahiptir. Bununla birlikte, lityum metal anotların pratik uygulamalarından önce çözülmesi gereken birçok zorluğu vardır. İlk olarak, lityum hava

piller için lityum metal anotlar, lityum dendrit büyümesi, kararsız katı elektrolit arayüzü (SEI) filmleri ve sonsuz bağıl hacim değişikliği gibi geleneksel lityum pillerde olduğu gibi aynı problemlerle karşı karşıyadır. İkincisi, lityum hava piller için lityum metal anotlar, benzersiz elektrokimyasal reaksiyonlar ve yarı açık konfigürasyon nedeniyle özel zorluklarla karşı karşıyadır. Katot tarafındaki lityum ve oksijen türleri arasındaki reaksiyonlar, Li anotlarının Coulombic verimini ve döngü stabilitesini önemli ölçüde azaltır. Neyse ki, lityum hava pillerin giderek daha iyi anlaşılmasıyla Li anotların önemi yavaş yavaş anlaşıldı. Li metal anotlar üzerinde koruyucu filmler oluşturmak en yaygın kullanılan stratejydi. Bu strateji iki türe ayrılabilir: SEI filmleri ve yapay filmler. Birincisi için en yaygın kullanılan yöntem, kararlı bir SEI filmi oluşturmak için elektrolit katkı maddeleri eklemektir. Örneğin, LiNO_3 'ün kararlı bir SEI katmanı oluşturmak için iyi bir seçim olduğuna inanılıyordu ve lityum hava pillerde de yararlı olduğu kanıtlandı. İkinci strateji için, Li metal anot üzerine fazladan bir zar koymak popüler bir yöntemdir [57].

Lityum piller tekrar tekrar şarj edildiğinden, lityum elektrotta dendrit (dallanmış kristal) adı verilen yapılar meydana gelebilmektedir (Şekil 2.10). Bu yapılar diğer elektroda ulaştıklarında pilde kısa devreye neden olmaktadır [6,34]. Dendrit oluşumuna bağlı olarak iyon geçişi de azalmaktadır ve pil kısa süre içinde işlevini yapamaz hale gelmektedir [58].



Şekil 2.10 : Lityum pillerde oluşan dendrit yapılarının şematik gösterimi [59].

2.2.4.3. Elektrolit zorlukları

İlk aprotik lityum hava pili, çözücü olarak etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC) ve Li tuzu olarak LiPF_6 karışımıydı. Ne yazık ki, karbonat bazlı elektrolitlerin lityum hava piller için kararsız olduğu bulundu. Li_2CO_3 , PC bazlı elektrolitler kullanıldığında daha yüksek aşırı şarj potansiyeline neden olan bir yan ürün olarak tespit edildi. Bu nedenle araştırmacılar, düşük uçuculuk, düşük viskozite, yüksek O_2 difüzyonu ve özellikle süperoksit tolere edilebilirlik gibi birçok avantajı olan sülfoksit bazlı elektrolitlere yöneldiler. Ancak bazı araştırmacılar, DMSO bazlı elektrolitlerin şarj işlemi sırasında ayrışabileceğini savundu. Süperoksit türlerine karşı mükemmel stabilite ve Li^+ ve oksijen için iyi çözünürlük sayesinde, eter bazlı elektrolitler çeşitli organik elektrolitlerden sıyrıldı ve lityum hava piller için en yaygın kullanılan elektrolit oldu. Ek olarak, kararlı çalışma voltajı penceresi 4,5 V'a kadar çıkabilir ve bu, uzun çevrim ömrüne sahip lityum hava pilleri elde etmek için çok önemlidir [57].

Kararlılık sorununun yanı sıra, organik solventlerin buharlaşması da kaçınılmaz bir sorundur. Yarı katı hal ve özellikle katı hal elektrolitler bu sorunu çözmek için daha iyi bir seçim olabilir. Ayrıca, yarı katı hal veya katı hal elektrolitlerinin kullanılması, süperoksit ve peroksit türlerinin çapraz geçişini önemli ölçüde bastırabilir ve bu da Li metal anotlarını korur. Diğer bir avantaj ise, yanıcı organik solventlerin bulunmaması nedeniyle pillerin güvenlik seviyesinin daha iyi olabilmesidir. Şimdiye kadar, lityum hava piller için pek çok türde katı katalizör sunulmuştur. Ancak bu katı katalizörlerin katalitik yeteneği, katalizörler ve deşarj ürünleri arasındaki zayıf bağlantı ile sınırlıdır. Bu sınırlama, boşaltma/şarj işlemlerinin sonuna yaklaşıldığında daha da kötüleşir. Diğer bir deyişle, deşarj ürünlerinin bir kısmı katalizörlerden çok uzakta oldukları için katalizlenemezler. Elektrolit içinde çözündükleri ve tüm deşarj ürünleriyle reaksiyona girebildikleri için tüm deşarj ürünlerinin oluşumunu/ayırışmasını kolaylaştırabilen redoks araçları (RM'ler) adı verilen başka bir önemli elektrokatalizör türü vardır. Bununla birlikte lityum hava piller için RM'lerin en büyük sorunu, mekik reaksiyonlarıdır; bu, RM'lerin ayırıcılığı geçip Li metal anotlarla reaksiyona girebileceği anlamına gelir. RM'leri pratik uygulamaya koymak için daha fazla dikkat gösterilmelidir [57].

BÖLÜM 3. KOMPOZİT MALZEMELER VE GRAFEN

3.1. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler matris ve takviye elemanı olmak üzere en az iki farklı malzemenin birbiri içerisinde fiziksel olarak karıştırılmasıyla elde edilen yeni malzemelerdir. Kompozit malzeme oluşturmadaki amaç, tek bir malzeme ile elde edilemeyen dayanım, tokluk, elektrik iletkenliği, termal iletkenlik vb. özelliklerin bir araya getirilerek geliştirilmesidir. Kompozit malzemeler alaşım değildir ve kimyasal olarak birbirlerini etkilemezler [60].

Kompozit malzemeler temelde matris adı verilen bir ana bileşen ve takviye elemanı adı verilen bir başka bileşenin birleşiminden meydana gelir. Matris, takviye elemanlarını çevresel etkilerden korur ve tokluk gibi hem matris malzemesine hem de takviye elemanına bağlı özelliklere katkı sunar. Takviye elemanı ise, kompozite dayanım, rijitlik ve diğer mekanik özellikleri verir. Ayrıca termal genleşme katsayısı, iletkenlik ve termal taşınım gibi diğer bütün özellikleri belirlemede baskın rol oynar [61].

3.1.1. Kompozit Malzemelerin Avantaj ve Dezavantajları

Kompozit malzemelerin avantajları şu şekildedir [61]:

- Hafiflik
- Yüksek özgül sertlik
- Yüksek özgül mukavemet
- Uyarlanmış özellikler (anizotropik)
- Karmaşık şekillere kolayca kalıplanabilirlik
- Kolayca birleştirilebilirlik

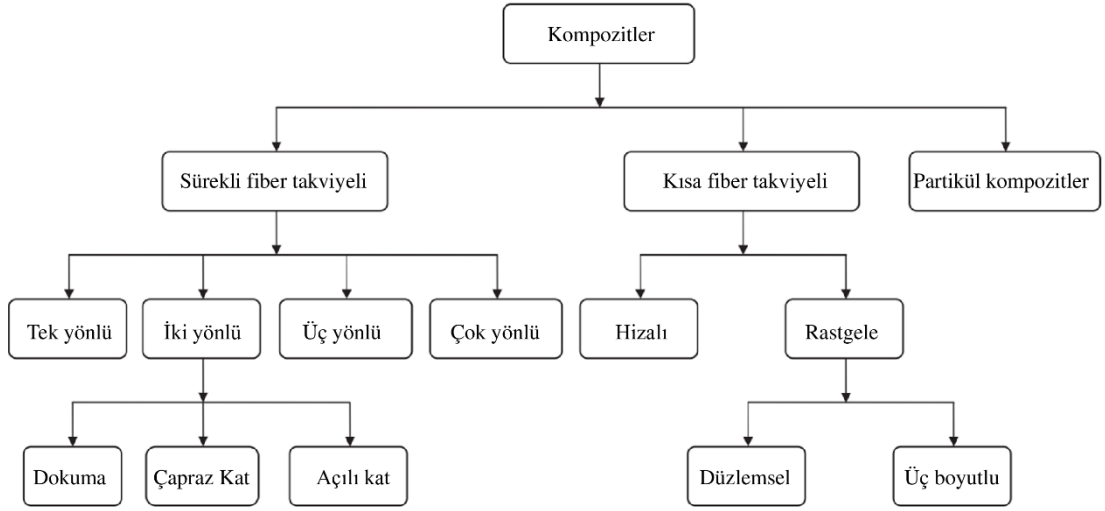
- İyi yorulma direnci
- İyi sönümlenme
- Çarpmaya dayanıklılık
- Dahili enerji depolama ve serbest bırakma kabiliyeti
- Düşük termal genişleme
- Düşük elektrik iletkenliği
- Gizlilik (düşük radar görünürlüğü)

Kompozit malzemelerin dezavantajları şu şekildedir [61]:

- Malzeme maliyeti yüksekliği
- Kanıtlanmış tasarım kurallarının olmaması
- Uzun geliştirme süresi
- İmalat zorlukları (manuel, yavaş, çevresel olarak sorunlu, düşük güvenilirlik)
- Düşük süneklik (verimsiz bağlantılar, stres yükselticiler metallere göre daha kritik)
- Solvent ve nem dayanımı düşüklüğü
- Sıcaklık limitleri
- Gizli hasar

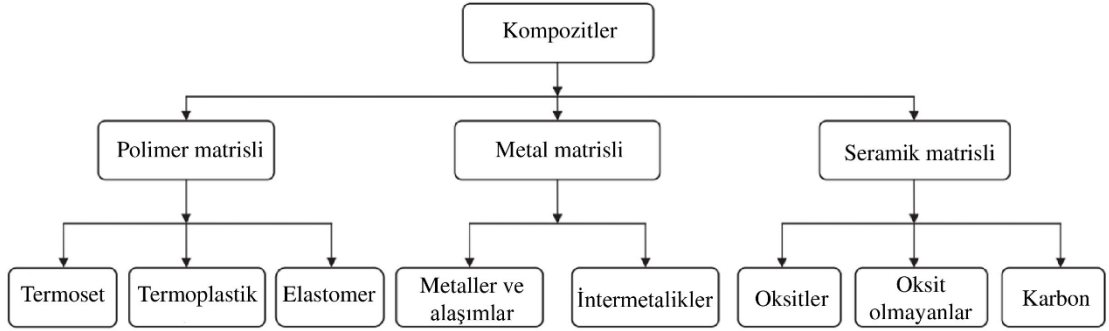
3.1.2. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Kompozit malzemeler doğal ve sentetik olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılabilir. Doğal kompozitler arasında ahşap ve kemik örnek olarak verilebilirken, sentetik kompozitler insan yapımı malzemelerdir. Sentetik kompozitlerin özellikleri, çeşitli takviye ve matris malzemeleri kullanarak özelleştirilebilir. Bu sayede, istenilen özelliklere sahip bir kompozit malzeme seçmek için çok fazla imkan bulunur. [61,62]. Kompozit malzemeler takviye elemanına göre sınıflandırma ve matris malzemesine göre sınıflandırma olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Takviye elemanına göre yapılan sınıflandırma Şekil 3.1’de verilmiştir [62].



Şekil 3.1 : Takviye elemanına göre kompozitlerin sınıflandırması [62].

Matris malzemesine göre sınıflandırma Şekil 3.2’de verilmiştir [62].



Şekil 3.2 : Matris malzemesine göre kompozitlerin sınıflandırması [62].

Matris malzemesi, PMC (polymer matrix composites)’lerde bir termoset polimer, bir termoplastik polimer veya bir elastomer olabilir. Termoset polimerler, işleme avantajı nedeniyle çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Şu anda termoplastik polimerler, nispeten yüksek tokluk değerleri ve sonradan işlenme olasılıkları nedeniyle önem kazanmaktadır. Spesifik özellik gereksinimlerini karşılamak için çok çeşitli termoplastik polimerler mevcuttur. PMC’ler, ortam sıcaklığında kullanılan ürünleri yapmak için uygundur. 250°C’ye kadar kullanılabilen bazı özel polimerler vardır. Her durumda, PMC’ler servis sıcaklığının 350°C’den fazla olduğu uygulamalar için uygun değildir. Büyük ölçüde metallerin yerini alan PMC’lerin başarısı, plastik matris malzemelerine kıyasla kompozitlerin çok daha gelişmiş mekanik özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

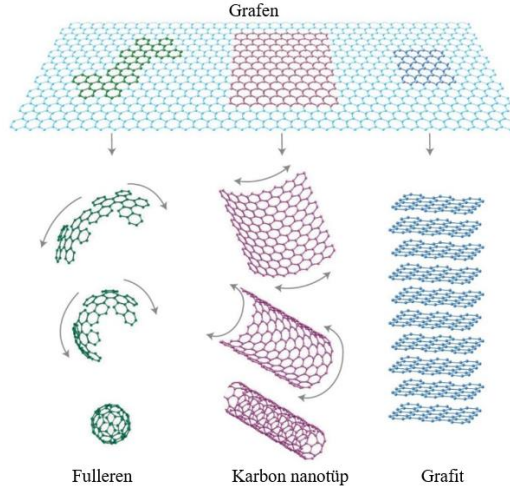
Kompozitlerin iyi mekanik özellikleri, yüksek mukavemetli ve yüksek modüllü fiber takviye kullanımının bir sonucudur [61,63].

MMC (metal matrix composites)'lerde matris malzemesi olarak metaller veya metalik alaşımlar kullanılır. Ağırlıklı olarak alüminyum, titanyum ve bunların alaşımları gibi hafif metaller ve alaşımlar kullanılmaktadır. Bazı özel uygulamalarda bakır ve kobalt gibi ağır metaller kullanılmaktadır. MMC'ler için önemli bir sorun korozyondur.

CMC (ceramic matrix composites)'lerde matris malzemesi olarak birçok oksit ve oksit olmayan seramik malzeme kullanılmaktadır. CMC'ler, servis sıcaklıklarının 1200°C'nin üzerinde olduğu yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanışlıdır. Bu malzemeler çok pahalıdır çünkü CMC'lerin çoğu yüksek sıcaklıkta işlenir. Bazı durumlarda, kaliteli bir ürün elde etmek için o yüksek sıcaklıkta yüksek basınç uygulamak gerekir [62].

3.2. Karbon Matrisi Olarak Grafen

Grafen, karbon atomlarının tek atom kalınlığında ve petek kafes şeklinde bağlı olduğu düzlemsel bir tabakadır. İki boyutlu yapıda olan grafen, fulleren, karbon nanotüp ve grafit gibi malzemelerin yapı taşıdır [65]. 2 boyutlu grafen, fulleren, karbon nanotüp ve grafit formları Şekil 3.3'te verilmiştir [66].



Şekil 3.3 : 2 boyutlu grafen, fulleren, karbon nanotüp ve grafit formları [66].

3.2.1. Grafenin yapısı ve özellikleri

Grafen ilk olarak Geim ve Novoselov tarafından 2004 yılında Manchester Üniversitesinde grafitten izole edilerek elde edilmiştir. Yapılan çalışmalara göre grafen,

ortam sıcaklığında yüksek bir yük taşıyıcı hareketliliği değerine ($\sim 10000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sahip ambipolar elektrik alan etkisi göstermiştir [67]. Bir başka çalışmada ise grafenin düşük sıcaklıkta $200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'lik üstün yük taşıyıcılığı bildirmiştir [68]. Ayrıca grafen tabakasının artmasıyla yük taşıyıcı hareketliliğinin azaldığı tespit edilmiştir [69]. Tek katmanlı grafen levhanın termal iletkenlik ölçümleri, $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ gibi son derece yüksek bir termal iletkenlik değeri göstermiştir [70].

3.2.2. Grafen üretim yöntemleri

Grafen sentezi için en yaygın dört yol, mekanik eksfoliasyon, epitaksiyel büyüme, kimyasal buhar biriktirme ve grafen oksitten grafen eldesi şeklindedir.

3.2.2.1. Mekanik eksfoliasyon

2004 yılında, Geim ve arkadaşları 300 nm silikon dioksit substrat üzerine mekanik eksfoliasyon tekniği ile tek katmanlı grafeni transfer ettiklerini bildirmiştir. Bu yöntem ile, bir Scotch bant kullanılarak yüksek oranda yönlendirilmiş pirolitik grafitten (HOPG) sıyrılarak izole edilmiş bir grafen üretilmiştir [67]. Mekanik eksfoliasyon tekniği ile tek katmanlı grafen elde edilmesi Şekil 3.4'te verilmiştir [71].



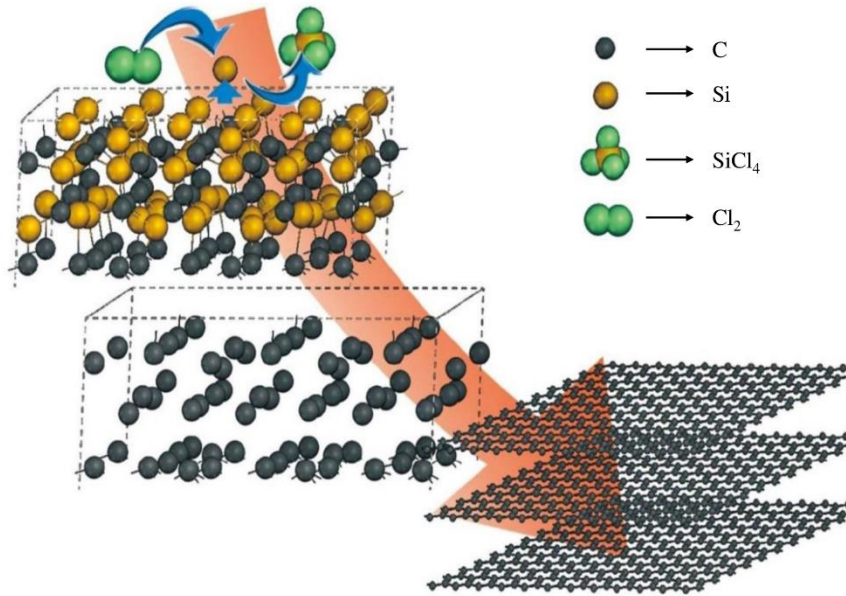
Şekil 3.4 : Mekanik eksfoliasyon tekniği ile tek katmanlı grafen eldesi [71].

Birkaç katmanlı grafen levhalar şeffaf olmasına rağmen, SiO_2 substratın grafen levha ile arasındaki optik kontrastı nedeniyle SiO_2 yüzeyinde optik mikroskopla kolayca tanımlanabilmektedir. SiO_2 yüzeyindeki katmanlı grafen levhaların kalınlığı Atomik

kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak ölçülebilir. Bu teknikle hazırlanan grafen tabakası yüksek kaliteye sahiptir. Fakat bu teknik büyük ölçekli üretim için uygun değildir [65].

3.2.2.2. Epitaksiyel büyüme

Genel olarak, bir silisyum karbür (SiC), ultra yüksek vakum altında 1000 °C'den daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılır. Bu koşullarda, silisyum atomları silisyum karbürün yüzeyinden desorbe olur ve geride kalan karbon atomları birkaç grafen tabakası oluşturmak üzere yeniden düzenlenir. Bu yöntem ilk olarak A.J. Van Bommel ve arkadaşları tarafından 1975'te hazırlanmıştır. Bu yöntemin avantajları, büyük ölçekli üretim için kullanım potansiyeline sahip olması ve SiC üzerindeki epitaksiyel grafenin elektronik cihazlarda anında uygulama için kullanılabilmesidir. Bu yöntemin dezavantajı SiC substratı üzerinde epitaksiyel büyüme ile üretilen birkaç katmanlı grafen, eşit kalınlıkta olmamaktadır [65]. a-Si_{1-x}C_x alaşımlarının grafene ayrışmasının şeması Şekil 3.5'te verilmiştir [72].

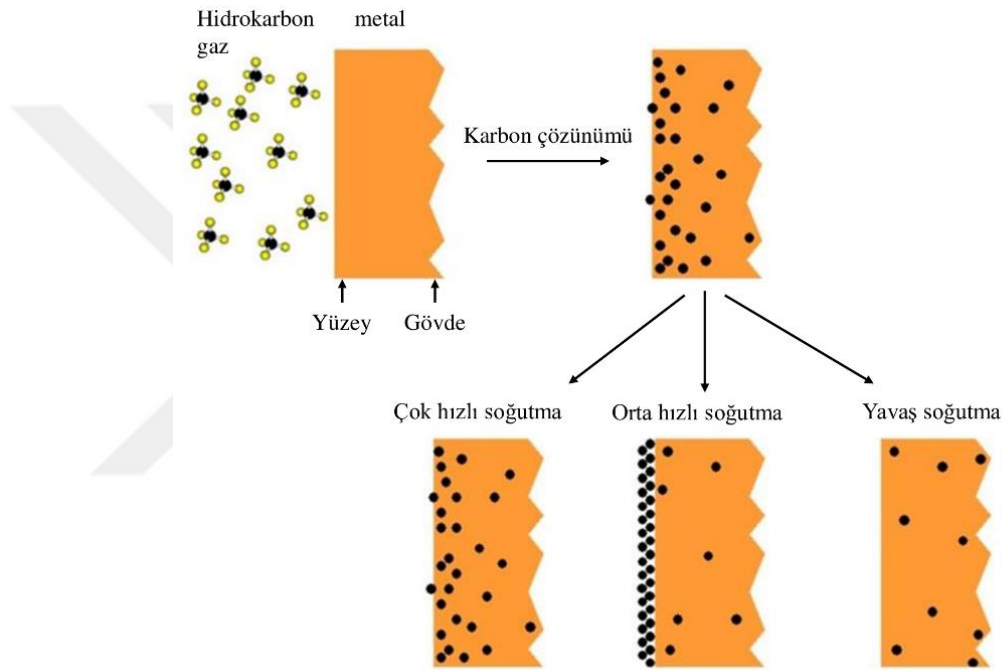


Şekil 3.5 : a-Si_{1-x}C_x alaşımlarının grafene ayrışmasının şeması [72].

3.2.2.3. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

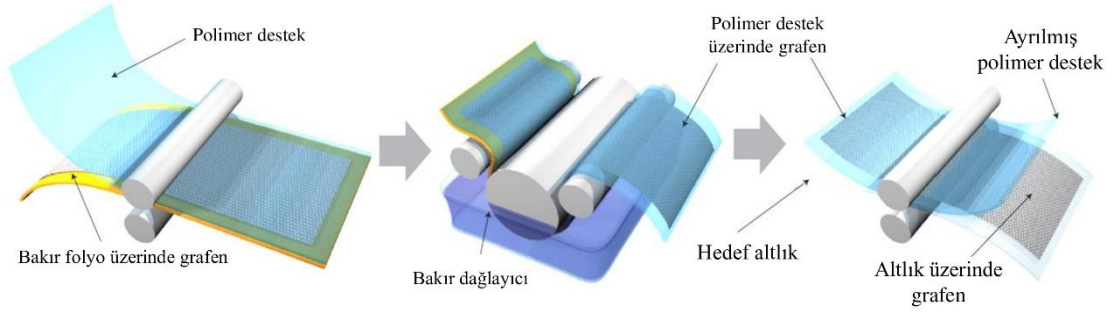
Genel olarak, karbon atomları hidrokarbon gazından (örneğin, CH₄ veya C₂H₂) ayrılabilir ve bir metal katalitik substratın yüzeyine adsorbe edilebilir. Bu sayede

yüksek sıcaklık ve vakum altında tek katmanlı veya birkaç katmanlı grafen oluşturabilir. CVD tekniğindeki büyüme mekanizması, metal substratın karbon çözünürlüğüne bağlıdır. Ni ve Co gibi aracı ve yüksek karbon çözünürlüğüne sahip metal substrat için, ayrılmış karbon atomları, katı bir çözelti oluşturmak üzere sıcaklığı artırırken metal substratın yüzeyine yayılır. Daha sonra, karbon atomları metal substratın içinden çıkar ve soğutma işlemi sırasında metal yüzeyinde bir grafen tabakası olarak çöker [72,73]. Grafen katmanlarının kalınlığı ve kalitesi, soğutma hızı ve metal substrata yayılan karbon atomlarının konsantrasyonu değiştirilerek kontrol edilebilir (Şekil 3.6) [75].



Şekil 3.6 : Kimyasal buhar biriktirme ile Ni substrat üzerine grafenin şematik büyüme mekanizması [75].

CVD ile metal üzerinde büyütülen grafen diğer substrata aktarılabilir. 2010 yılında Bae ve arkadaşları CVD tekniğini kullanarak bir bakır folyo rulosu üzerinde ağırlıklı olarak tek katmanlı grafen üretmişlerdir. Grafeni şekil Şekil 3.7’de gösterildiği gibi üç adımda diğer alt tabakaya aktarmışlardır. Birinci adımda üzeri bakır kaplı folyo bir polimer tabakası ile desteklenmiştir. İkinci adımda bakır folyo kimyasal olarak aşındırılmıştır. Son adımda ise grafen tabakaları serbest kalarak alt tabakalara aktarılmıştır [76].

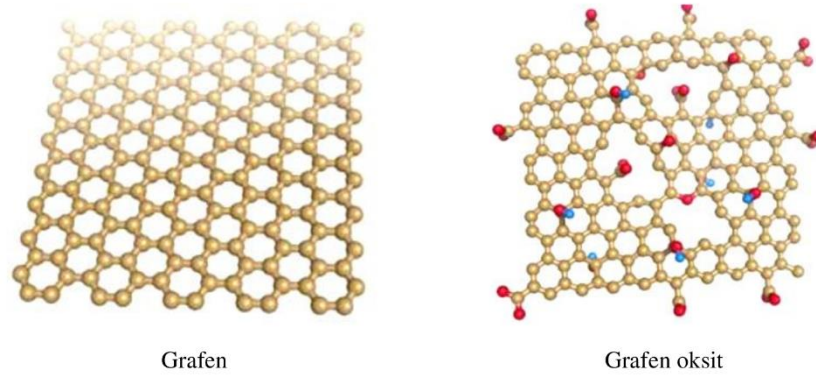


Şekil 3.7 : Bakır folyo üzerinde rulo bazlı büyütülen grafen filmlerin üretimi [76].

3.2.2.4. Grafen oksitten grafen eldesi

Grafit pulları, güçlü asitler ve oksitleyici ajanlar ile oksitlenebilmektedir. Grafit oksitin karbon düzlemleri, oksijen içeren gruplarla yoğun şekilde işlevlendirilir. Bu oksijen içeren gruplar nedeniyle, grafit oksit, su içinde sonikasyon veya hızlı ısıtma işlemi ile bireysel grafen oksit (GO) tabakalarına kolayca eksfoliye edilebilir [65]. Bu çalışma kapsamında, katot malzemesi olarak kullanılan indirgenmiş grafen oksit (rGO) sentezi için bu yöntem kullanılmıştır.

Grafen ve grafen oksit'in yapısı Şekil 3.8'de verilmiştir [77].



Şekil 3.8 : Grafen ve Grafen Oksit'in yapısı [77].

Grafen, esas olarak grafitik kafesin normalden daha uzun olan sp^2 hibrit bağları sebebiyle iletkenidir [78]. GO, oksidasyon işlemi esnasında oksijen içeren gruplar tarafından sp^2 bağ ağının bozulması nedeniyle elektriksel olarak iletkenliği düşüktür. GO'nun iletkenliği, oksijen içeren grupların uzaklaştırılması ve redüksiyon adı verilen işlemde sp^2 bağlanma ağının geri yüklenmesiyle artırılabilir. Elde edilen ürün genellikle indirgenmiş grafen oksit, kimyasal olarak değiştirilmiş grafen veya kimyasal olarak

dönüştürülmüş grafen olarak adlandırılır. Oksijen içeren grupların tamamen çıkarılması henüz sağlanmamıştır, bu da sp^2 bağlama ağının yalnızca kısmen restorasyonu ile sonuçlanmıştır. Bu nedenle rGO, bozulmamış grafen ile karşılaştırıldığında daha düşük elektrik iletkenliğine sahiptir. Termal indirgeme ve indirgeyici ajanlar kullanarak kimyasal indirgeme gibi GO'nun indirgenmesi için birtakım stratejiler vardır [65].

Termal indirgeme

GO termal olarak kararsızdır ve ısı ile indirgenebilir. Bu işleme termal tavlama indirgemesi denir. Hızlı ısıtma (>2000 °C/dk) grafit oksidi pul pul dökerek ve azaltarak siyah bir toz oluşturmaktadır [78,79]. Grafit oksidin pul pul dökülmesi ve azalması esas olarak oksijen içeren grupların yüksek sıcaklıkta ayrışmasından ve grafit oksit levhalar arasındaki boşlukta yüksek basınç (1000 °C'de 130 MPa) oluşturan ani CO veya CO_2 gazlarının oluşmasından kaynaklanır [80]. Hızlı ısıtma, bu yöntemi büyük ölçekli grafen üretmek için iyi bir yol haline getirirse de bu yöntemle üretilen rGO, kusurlu ve küçük yüzey alanına sahiptir. Bunun ana nedeni termal indirgeme işlemi sırasında oluşan karbondioksit salınımıdır. Sonuç olarak, rGO'nun elektriksel iletkenliği, saf grafenden (10^4 S/cm) daha düşük olan 10 ila 23 S/cm arasında bir değer aralığına sahiptir [78,80].

Başka bir strateji, vakumda veya indirgeyici gaz varlığında yavaş ısıtma ile termal tavlama şeklinde GO'nun indirgenmesidir. Bu yöntemde, indirgenmiş GO filminin elektriksel iletkenliği tavlama sıcaklığına bağlıdır. Tavlama sıcaklığının artmasıyla rGO filminin elektriksel iletkenliği artmaktadır. Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma neticesinde 550 derece yapılan indirgeme işleminde 50 S/cm iletkenlik gözlenirken, 1100 derecelerde 500 S/cm iletkenlik gözlenmiştir [82].

Tavlama sıcaklığına ek olarak, tavlama atmosferi, indirgenmiş GO filminin kalitesini etkiler. Bu nedenle, termal tavlama indirgemesi vakumda, inert gazda veya indirgeyici atmosferde yapılabilmektedir [64,82].

Kimyasal indirgeme

GO, oksijen içeren grupların bileşikten uzaklaştırılmasıyla grafen benzeri formlara indirgenebilmektedir. GO'nun kimyasal olarak grafene indirgenmesi yani oksijen içeren grupların uzaklaşmasıyla renkte kahverengiden siyaha bir değişim gözlenmektedir.

Çözelti rengindeki bu değişim ve iletkenliğin artması indirgeme işleminin ne derece yapılabildiği hakkında fikir verici niteliktedir. Kimyasal metotlarla GO'nun indirgenmesi konusunda birçok farklı yöntem ve bu yöntemlere bağlı olarak farklı indirgeyiciler kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan indirgeyiciler hidrazinler, borhidridler, aliminyumhidridlerdir [83–86].

3.2.3. Grafen oksit hazırlama yöntemleri

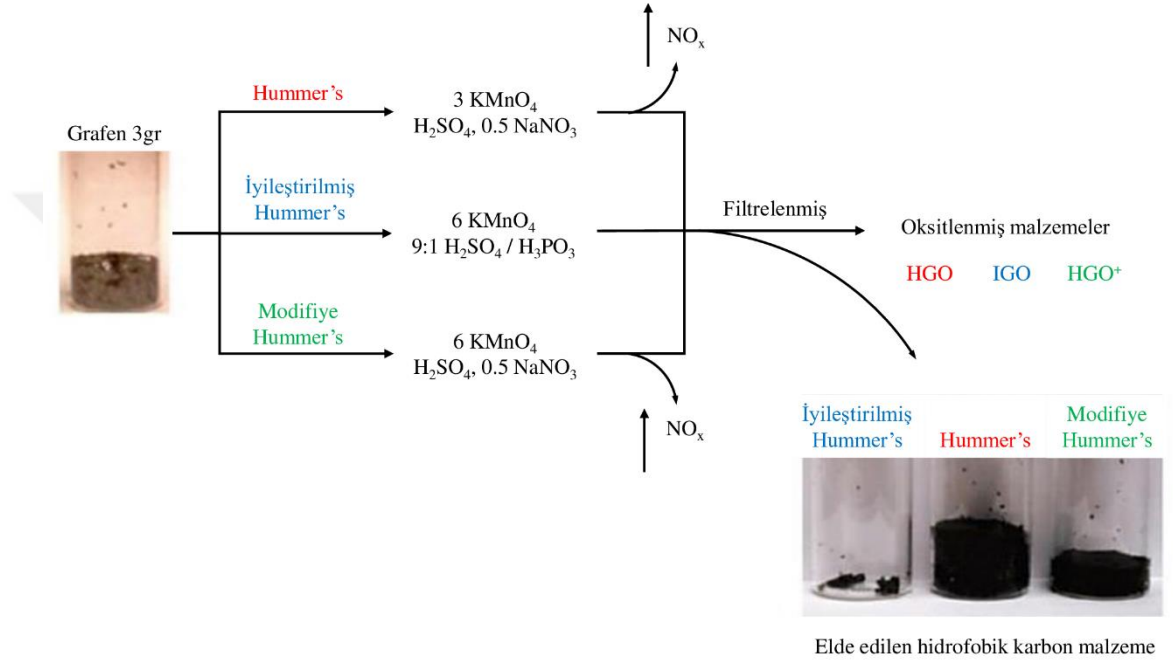
1957'de Hummer's ve Offeman, grafitin potasyum permanganat (KMnO_4), sodyum nitrat (NaNO_3) ve konsantre sülfürik asit (H_2SO_4) karışımı ile reaksiyona girerek oksitlendiği gözlemlədiler. Bu sayede GO sentezleyebilmek için hızlı ve güvenli bir yöntem geliştirdiler. Hummer's yöntemi kullanılarak hazırlanan ürünlerin genellikle tam olarak oksitlenmemiş grafit çekirdek/GO-kabuk partikülleri içerdiği tespit edilmiştir. Bu parçacıkların miktarını azaltmak ve daha yüksek oksidasyon oranı elde edebilmek için Kovtyukhova ve arkadaşları, Hummer's yöntemini kullanmadan önce grafit tozunun konsantre H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve P_2O_5 karışımı içinde $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ön işleme tabi tutulmasını önermişlerdir. Tüm bu yöntemler, NO_2 , N_2O_4 ve/veya ClO_2 gibi zehirli gazlar üretir. Ayrıca bu yöntemler, reaksiyon dikkatli bir şekilde yapılmazsa patlamaya neden olabilmektedir [88].

GO hazırlama prosedürünü iyileştirmek için Tour ve arkadaşları 2010 yılında GO hazırlamak için yeni bir tarif bildirdiler. Sodyum nitratı reaksiyondan çıkarıp, potasyum permanganat miktarını artırmışlar ve fosforik asidi (H_3PO_4) 9:1'lik bir $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ karışımı içinde reaksiyona sokmuşlardır. Bu yöntemle hazırlanan GO'nun, Hummer's yöntemiyle hazırlanan GO'ya kıyasla daha sağlam grafit bazal düzlemlerle daha yüksek oksidasyon seviyesine sahip olduğu düşünölmektedir [88,89].

Grafit pulları, güçlü oksitleyici ajanlar kullanılarak oksitlendiğinde, karbon atomlarının grafit tabakası, grafit oksit oluşturmak için oksijen-fonksiyonel gruplar tarafından süslenir. Bu oksijen-fonksiyonel gruplar, grafit düzlemlerinin ara katman alanını $0,34\text{ nm}$ ila $0,8\text{ nm}$ arasında genişletebilir ve düzlemleri hidrofilik hale getirebilir. Sonuç olarak, grafit oksit, orta derecede sonikasyon kullanılarak veya uzun süre karıştırılarak suda kolayca dağılabilir ve pul pul dökülebilir. Eksfoliasyondan sonra çözelti, GO olarak adlandırılan tek katmanlı, çift katmanlı veya birkaç katmanlı karbon atomu

tabakaları içerir. GO tabakalarının yüzey yükü ölçümü, GO tabakalarının suda dağıldığında negatif yüklü olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, GO levhalar arasındaki elektrostatik itme, kararlı bir köprü oluşturur [91].

Yukarıda bahsedilen Hummer's metodu, geliştirilmiş metot ve modifiye edilmiş Hummer's metoduna ait hidrofobik karbon malzemesi geri kazanımına ait karşılaştırma Şekil 3.9'da verilmiştir [89].



Şekil 3.9 : GO üretmek için farklı yöntemlerin prosedür karşılaştırması [89].

BÖLÜM 4. NANOPARTİKÜLLER VE YEŞİL SENTEZ

4.1. Nanopartiküller

Nanopartikül (NP) bir maddenin boyutları 100 nanometre ve altındaki parçacıklara verilen addır. Nanoteknolojiye temel oluşturmaktadır. Nanopartiküller hacimsel yapılı malzemelere göre çok daha üstün özellikler sergilemektedir.

NP'ler çok küçük boyutları, iyi oranda bağlanma alanı içeren büyük yüzey alanları, ara yüzey reaktivitesi elektronik yapı gibi belirgin seviyede farklı fizikokimyasal ve morfolojik özelliklere sahiptir. NP'lerin fiziksel, kimyasal, ısıl, katalitik, optik, elektriksel, biyoaktivite ve toksisite özellikleri boyutları ve şekillerine bağlıdır. İstenilen boyutta NP üretebilmek için partikül büyümesini önlenir ve ayırıcı ajanlar kullanılır. NP atomlarının yaklaşık olarak %50'sinin yüzeyde olmasından dolayı reaktivitesi oldukça yüksektir. Bu özellikler NP'lerin diğer malzemelere göre önemini oldukça artırmaktadır [92].

Nanopartiküller, boyutlarından dolayı spesifik bazı avantajlı özellikler taşırlar. Bu avantajlardan dolayı metal nanopartiküllere dair talep gün geçtikçe artmaktadır. Nanoteknoloji, son yıllarda sıklıkla adı geçen bir kavram haline gelmiştir. Nanoteknoloji ile ilgili araştırmalar dünya genelinde 1950'li yıllara dayanmaktadır [93]. Nanoteknoloji uygulaması, geleneksel malzemelerin temel fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesini mümkün kılar. Çünkü malzemelerin boyutlarının nanometreye indirgenmesiyle birlikte benzersiz elektrik, optik ve mekanik özelliklere sahip yeni malzemeler elde etmek mümkün hale gelir [94].

4.2. Nanopartikül Sentez Yöntemleri

Genel olarak, nanopartikül hazırlamak için kullanılan, yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya olarak adlandırılan iki yöntem vardır [95].

Yukarıdan-aşağıya (Top-Down) fiziksel yöntem, bir katının, bir miktar dış kuvvetin uygulanması üzerine sistematik olarak azar azar daha küçük parçacıklara ayrıldığı bir parçalama yöntemidir. Geleneksel yukarıdan aşağıya yaklaşımlar, elektron demeti litografisi, fotolitografi, öğütme teknikleri, anotlama ve iyon ve plazma aşındırma. Fiziksel yöntemlerin yararı büyük ölçekli üretimdir, ancak hazırlanan nanokristallerin boyutunu ve tek biçimliliğini kontrol etmek çok zordur. Bu stratejiler, işlenmiş modellerde, daha fazla kusura neden olabilecek ciddi kristalografik hasar sorunuyla karşı karşıyadır. Ayrıca bu tekniklerin uygulanabilmesi için temiz bir oda veya vakum ortamı ve büyük makinelere de ihtiyaç duyulmaktadır [95].

Aşağıdan-yukarıya (Bottom Up) kimyasal yöntem yöntem ise, atomik dönüşümlere veya moleküler yoğunlaşmalara dayalı olarak gaz veya sıvı atomlarının birleştirilmesi veya bir araya getirilmesi yoluyla NP'leri üreten bir oluşturma yöntemidir. Aşağıdan yukarıya yöntemler esas olarak kimyaya dayanır ve oluşan nanoyapıların termodinamik denge durumuna daha yakın bir durumda olduğu Gibbs serbest enerjisinin azaltılmasıyla oluşturulur. Böylece, bu teknikleri nispeten düşük maliyetle, yüksek verimle ve büyük ölçekli endüstriyel üretim potansiyeli ile kullanarak daha az kusur, daha fazla homojenlik ve daha iyi kısa ve uzun menzilli sipariş ile çeşitli nanoyapılar üretilebilir. Aşağıdan yukarıya stratejinin bazı örnekleri, kimyasal veya elektrokimyasal nanoyapısal çökeltme, sol-jel işleme, hidrotermal, yanma, termoliz, monomer/polimer moleküllerinin kendiliğinden birleşmesi, lazer piroliz, plazma veya alev püskürtme sentezi ve biyo-destekli sentezlerdir [95–98].

4.2.1. Katı Hal Reaksiyon Tekniği

Katı hal tepkime yöntemi, nanopartikülleri hazırlanması için en kolay yollardan biridir. Bu teknik genellikle tek kristalleri ve polikristal toz malzemeleri sentezlemek için kullanılır. Bu yöntemde prekürsörler istenilen miktarlarda tartılır ve agat havanda aseton yardımıyla homojen bir şekilde karıştırılır. Bu kapsamlı öğütme işlemi, belirli bir süre için devam ettirilir. Daha sonra elde edilen toz bir alümina potaya yerleştirilir ve ısıtılır. Bazen ısıl işlem iki adımla gerçekleştirilir, yani öğütülmüş tozun 350 °C ve 400 °C arasında birkaç saat önceden ısıtılması, bu da ilk öncülerin ayrışmasını sağlar ve NH₃, NO₂, CO₂ ve H₂O gibi uçucu ürünleri uzaklaştırır, sadece oksitler kalır. Bundan sonra, karışım daha homojen hale getirmek, tane boyutunu en aza indirmek için tekrar öğütülür

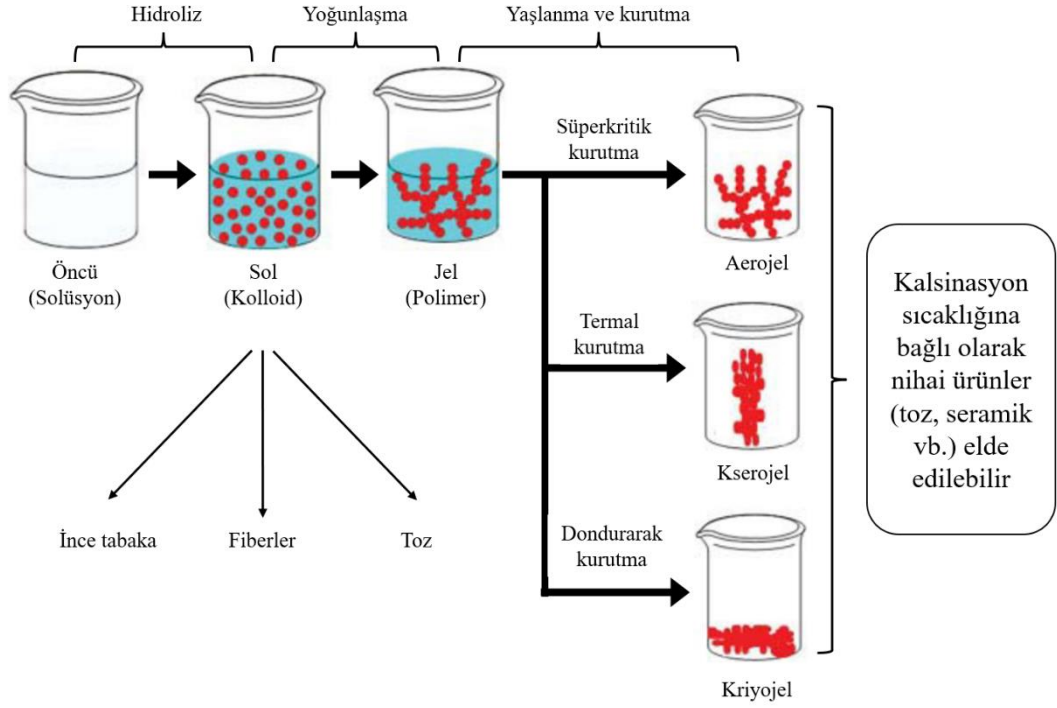
ve daha sonra tekrar yüksek sıcaklıkta ısıtılır. Fosforların uygun faz oluşumu için, sınırlar boyunca difüzyonu artırmak ve böylece ürün oluşum hızını arttırmak için başlangıç reaktiflerini çok yüksek basınç ve sıcaklıkta işlemek gerekir [99,100].

4.2.2. Birlikte Çökeltme Tekniği

Kısa işlem süresi, kolay ve ucuz reaksiyon protokolleri içerdiğinden, birlikte çökeltme nanopartikül hazırlamanın en uygun ve en basit yoludur. Ek olarak, bu prosedürü kullanarak homojen karıştırma, dar boyut dağılımı ve partiküller arasında iyi stokiometrik kontrol elde edilebilir. Bu yöntemde, hammaddeler nitratlar, asetatlar ve çökeltiiler şeklinde karbonatlar, oksalatlar, sitratlar veya hidroksitler şeklinde karıştırılır. Elde edilen çökeltiiler, damıtılmış su ve etanol içinde birkaç kez yıkanır ve sonuç olarak, malzemenin istenen fazını elde etmek için çökeltiye ısı işlem uygulanır. Elde edilen ürünün daha yüksek sıcaklıkta tavllanması, artan parçacık boyutu ve gelişmiş lüminesans yoğunluğu elde etmek için sıklıkla gerçekleştirilir. Uygun çökeltme elde etmek için kullanılan reaktiflerin çözünürlüğü birbirine çok yakın olmalıdır. Karıştırma hızı, öncü çözeltilerin pH'ı, konsantrasyonu ve karışımın sıcaklığı gibi düzenlenmesi gereken bazı önemli parametreler vardır [94,101].

4.2.3. Sol-Jel Tekniği

Sol-jel tekniği, kontrollü şekil ve boyutta malzemeler üretme yeteneği nedeniyle nanopartikülleri imal etmek için diğer sentetik yöntemlere göre çok etkileyici bir yaklaşımdır. Bu tekniğin araştırmacıları cezbeden temel özellikleri, düşük sıcaklık kimyası, maliyet etkinliği, daha az enerji tüketimi, tekrarlanabilirlik, saflık ve elde edilen malzemenin yüksek yüzey-hacim oranıdır. Katı parçacıkların sıvı içinde koloidal süspansiyon oluşturma süreci olan "sol" ve sıvı içinde polimerler olan "jel" olmak üzere iki farklı fazın katkısıyla meydana gelen çok basit bir işlemdir. Jel, sıvı faz içeren retiküler gözeneklere bitişik üç boyutlu bir iskelet tarafından oluşturulur [102,103]. Sol-jel reaksiyonu, çözeltilerin pH'ı, öncüllerin özellikleri, çözücünün doğası, yüzey aktif maddelerin ve katalizörlerin türleri ve konsantrasyonları, sıcaklık ve yaşlandırma süresi çok sayıda parametreye duyarlıdır. Sol-Jel tekniğinin şematik gösterimi Şekil 4.1'de verilmiştir [95].



Şekil 4.1 : Sol-Jel tekniğinin şematik gösterimi [95].

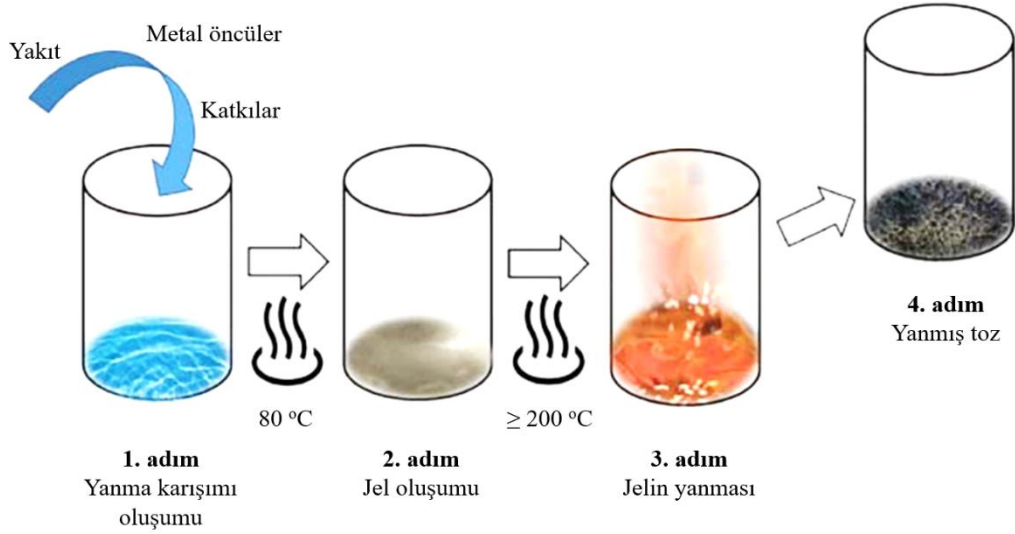
4.2.4. Hidrotermal Teknik

Hidrotermal teknik, kompleks oksitler, seramikler, florürler, ışıltayan fosforlar, mikro gözenekli kristaller, iletken katılar, manyetik malzemeler vb. hazırlanması için en önemli çözelti bazlı kimyasal sentez yaklaşımlarından biridir. İlk olarak İngiliz Jeolog Sir Roderick Murchison tarafından, soğuyan magmadan yükselen sıcak su çözeltileri ile mineral oluşumunu tanımlamak için kullanılmıştır. “Hidrotermal” kelimesi, Yunanca su anlamına gelen “hidros” ve ısı anlamına gelen “termos” kelimelerinden gelmektedir. Terimden de anlaşılacağı gibi, sentez işlemi, çözücü olarak su kullanıldığında hidrotermal işlem olarak adlandırılırken, çözücü olarak organikler kullanıldığında solvotermal işlem olarak adlandırılır. Solvotermal yolda kullanılan bazı organik çözücüler genellikle metanol, bütandiol, toluen, aminlerdir. Hidro/solvotermal teknik, sentez sırasında öncüler arasındaki etkileşimi kolaylaştıran yüksek sıcaklık ve otojen basınçta kapalı bir ortamda solventlerin varlığında kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesi olarak tanımlanır [104,105]. Basınç ve sıcaklık kullanılan çözücünün kritik noktasının üzerinde olmalıdır, böylece malzemelerin çözünürlüğü ve reaktifliği olağan koşullara kıyasla arttırılmış olur. Bu teknikte gerekli öncüler, çözücüler ve yüzey aktif maddeler karıştırılır ve kapalı bir kaptan ısıtılır [107].

Bu yöntem, monodispers ve homojen NP'lerin yanı sıra nanohibritler ve nanokompozitler hazırlamak için çok kullanışlıdır. Bu tekniğin avantajları, çözücü türleri, yüzey aktif maddeler, reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi bazı parametreleri ayarlayarak nispeten daha düşük sıcaklıkta yüksek kristallik, homojenlik, kontrollü boyut, morfoloji ve diğer yüzey kimyasına sahip büyük miktarda NP hazırlama yeteneğidir. Ayrıca, yüksek buhar basıncına sahip ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olmayan nanomalzemeler, minimum malzeme kaybıyla hidrotermal sentez yoluyla sentezlenebilir. Ayrıca bu teknik sayesinde ara hal ve spesifik faz ürünleri kolaylıkla sentezlenebilmektedir. Hidrotermal prosesin aksine, solvotermal proste elde edilen ürünler, daha düşük bir sıcaklık ve basınçta nispeten daha küçük ve daha dar boyut dağılımına sahiptir. En önemlisi, solvotermal teknik, suya duyarlı öncüllerin işlenmesi için çok umut vericidir [104,107].

4.2.5. Yanma Tekniği

Kendi kendine yayılan yüksek sıcaklık sentezi olarak da bilinen yanma sentezi, yeni katalizörlerin, nanotaşıyıcıların ve daha iyi özelliklere sahip çeşitli endüstriyel olarak yararlı malzemelerin geliştirilmesi için etkili, düşük maliyetli bir yöntemdir. İlk reaksiyon ortamının doğasına bağlı olarak, yanma sentezi prosedürü, esas olarak, yoğun fazlı yanma, çözelti yanması ve gaz fazlı yanma sentezi olmak üzere üç tiptedir. Farklı yakma prosesleri arasında çözelti yakma sentezi, nano ölçekli malzeme sentezi için çok yönlü, basit ve hızlı bir prosestir. Çözelti yanma sentezi, kendi kendini idame ettiren bir durumu korumak için reaksiyon boyunca yayılan bir yanma dalgası şeklinde meydana gelen 500 °C ila 3000 °C arasında değişen sıcaklıklarda yeterince ekzotermik olması gereken oksitleyici ve yakıtın sulu bir çözeltisinde kimyasal reaksiyon gerçekleştirilebilir [95]. Genellikle oksitleyici olarak hidratlı metal nitratlar kullanılırken, yakıtlar üre, glisin, sitrik asit vb. gibi çok çeşitli bileşikler ifade eder. Yakıtın rolünün sadece sisteme yeterli ısı sağlamak değil, aynı zamanda ayrıca metal iyonlarının çözünürlüğünü artırmak ve su uzaklaştırma sırasında metal iyonlarının seçici çökmesini önlemek için metal iyonları ile kararlı komplekslerin oluşmasını sağlamaktır [108,109]. Sentez tekniğinde yer alan ana adımlar Şekil 4.2'de şematik olarak gösterilmiştir [109].



Şekil 4.2 : Çözelti yanma sentezindeki üç ana adımın şematik açıklaması [109].

4.2.6. Termoliz Tekniği

Termoliz yaklaşımı, kontrollü boyut, monodispersite ve iyi fotoluminesans özelliklerine sahip yüksek kaliteli nanokristaller hazırlamak için kullanılır. Bu stratejide, organometalik bileşikler genellikle, yüksek sıcaklıkta yüzey aktif maddeler tarafından desteklenen yüksek kaynama noktasına sahip polar olmayan bir organik çözücü içinde ayrışan öncüler (örneğin asetat veya trifloroasetat tuzları) olarak kullanılır. Yaygın olarak kullanılan çözücüler, oleilamin (OM), trioktilfosfin oksit (TOPO) veya oktadesendir (ODE). Oleic asit (OA), NP'lerin boyutunu düzenlemek, metalik elementleri koordine etmek ve uzun hidrokarbon zincirlerinden dolayı agregasyonu azaltmak için kapatma grupları olan bir yüzey aktif madde olarak kullanılır. Bazı faktörleri, yani metal öncüllerinin konsantrasyonu, çözücü yapısı, kapatma ajanları, reaksiyon süresi ve sıcaklığı kontrol ederek, çok iyi kristalliğe sahip yüksek oranda monodispers NP'ler üretilebilir.

Tüm bu özelliklere sahip olmasına rağmen, bu sentez yöntemi, pahalı prosedürler, yüksek sıcaklık, havaya duyarlı başlangıç malzemelerinin işlenmesi, oldukça toksik florlu yan ürünlerin oluşumu vb. gibi bazı büyük engellerle karşı karşıyadır [110,111]. Sentez sırasında kullanılan çözücüler temelinde, termoliz işlemi OA bazlı karışık çözücülerde termoliz, OM bazlı karışık çözücülerde termoliz, TOPO bazlı karışık çözücülerde termoliz olmak üzere üç tiptir [95].

4.2.7. Mikrodalga Destekli Sentez Tekniği

Son zamanlarda, mikrodalga ısıtma stratejisi, homojen olmayan ısıtmanın zorluğuna hitap edebildiği için biyokimyasal süreçlerden nanoteknolojiye kadar artan talep üzerine olmuştur. Mikrodalga ışınlatma, diğer geleneksel ısıtma yöntemlerine kıyasla, enerji kullanımındaki yüksek verimliliği nedeniyle temiz, ucuz ve uygun bir yöntem sağlar ve böylece daha kısa reaksiyon süresinde daha yüksek verimle NP'ler üretir. Mikrodalga radyasyon bölgesi, elektromanyetik spektrumda kızılötesi radyasyon ve radyo dalgaları arasında yer alır. Telekomünikasyon ve mikrodalga radar cihazları bu bölgede birçok bant frekansına sahiptir. Bunlarla etkileşimi önlemek için, mikrodalgalarda genellikle ~2,45 GHz'lik sabit bir çalışma frekansı kullanılır. Mikrodalga destekli sentez yöntemleri, reaksiyon karıştırma, çekirdeklenme ve büyüme aşamalarının ayrılması, yüksek sıcaklıklara ve basınçlara dayanma, iyi tekrarlanabilirlik vb. üzerinde üstün kontrol sağlar. Bu teknik, çözücü veya öncü malzemeleri seçici olarak etkinleştirme ve ısıtma yeteneğine sahiptir, ölçeklenebilirlik için önemlidir [112,113].

Daha önce ev tipi mikrodalga fırınlar kullanılarak birçok çalışma yapılmıştır. Bununla birlikte, reaksiyon üzerinde zayıf kontrol, sıcaklık ve mikrodalga gücünün tam olarak ölçülememesi ve yanıcı çözücüler ve reaktifler durumunda kaçınılmaz tehlikeli durum gibi bazı dezavantajlar sergilemektedir. Bu eksiklikler bilimsel mikrodalga sistemleri kullanılarak giderilebilir [114]. Sıcaklık, basınç, reaksiyon süresi ve güç önceden belirlenmiş program yardımıyla doğru bir şekilde ayarlanabilir ve ölçülebilir. Bu nedenle, bir çalışmada birkaç paralel reaksiyon gerçekleştirilebilir ve her reaksiyonda elde edilen parametreler kolayca kaydedilebilir. Araştırmacılar, mikrodalga ışınlatma yöntemi yardımıyla öncü kimyasalları, kapak ajanlarını ve yaşlandırma sürelerini ayarlayarak nanoçubuklar, nano mumlar, nanoiğneler, nanodiskler ve nanonutlar gibi çeşitli yapılara sahip ZnO kristallerinin sentezini bildirmişlerdir [115].

4.3. Çekirdek Kabuk Metal Nanopartikül Sentez Yöntemleri

Geçiş metalleri, lantanit ve aktinit katkılı NP'ler, yüzey kusurlarının ciddi zararlı etkisinden ve konsantrasyon söndürme fenomeninden muzdariptir. Ayrıca, dağılmış NP'lerin yüzeyinde bulunan lantanitler, NP'lerin iç kısmında mevcut olana kıyasla, çözücü fononlar nedeniyle gelişmiş bir radyasyonsuz multifonon gevşemesi yaşarlar.

Böylece, bu problemden kurtulmak ve emisyon verimliliğini güçlendirmek için çekirdek@kabuk tasarımı, çekirdek NP'lerin ek bir kabuk tarafından korunduğu çok umut verici bir strateji haline gelir. Tipik olarak, çekirdek kabuk NP'leri iki adımda sentezlenir: ilk önce, çekirdek NP'lerin hazırlanması ve ardından bunun üzerine kabuk katmanının yerleştirilmesi şeklindedir. Bazı durumlarda tek potada aynı anda iki farklı oluşum kinetiğine sahip metal iyonu M1@M2 yapısı şeklinde sentezlenebilir. Çekirdek metali M1, çözeltide çok hızlı olarak indirgendikten sonra tükenecek, daha sonra yavaş indirgenme hızına sahip M2 kabuk metali yavaş kinetiğinden dolayından dolayı ortamdaki indirgeyici vasıtası etki vasıtası ile indirgenmeye başlayacaktır. İndirgeyici etki bazen bir redoks potansiyeli uygun molekül ve bazı durumlarda da elektromotor kuvvet uygulanması olabilmektedir. Metal iyonlarının, indirgeyici molekülün redoks potansiyeli bu sistemlerin başarı ile sonuca ulaşabilmesi için kritik öneme sahiptir. Oluşumların çeşitli ilkelerine uygun olarak, çekirdek@kabuk NP'lerin sentez prosedürü dört tipte olabilir. Bunlar katı faz reaksiyonu, sıvı faz reaksiyonu, gaz fazı reaksiyonu ve mekanik karıştırma şeklinde ayrılabilir [115,116].

Katı Faz Reaksiyonunda, çekirdek malzemeler ve kabuk öncüleri, dispersiyon, mekanik karıştırma, öğütme, bilyeli öğütme ve ayrıştırma işlemleri ile karıştırılır. Genellikle bu yöntem, ıslak kimya stratejisi ile elde edilemeyen, yüksek sıcaklık altında kalsinasyon ile belirli özellikler kazanmak için faz dönüşümüne ihtiyaç duyan malzemelerin sentezlenmesinde kullanılır [95].

Sıvı faz reaksiyonu yöntemi, önceden oluşturulmuş parçacıkların yüzeyinde değiştiriciler veya filmler biriktirmek için ıslak bir ortam altındaki kimyasal reaksiyonları ifade eder. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, sıvı faz reaksiyon yöntemi, basit ekipman ve düşük reaksiyon sıcaklıkları avantajlarına sahiptir ve laboratuvar ve endüstride çekirdek@kabuk NP'leri hazırlamak için yaygın olarak kullanılır [95].

Gaz faz reaksiyonu tekniği, çekirdek@kabuk NP'lerinin oluşumu için gaz fazı aşırı doymuş sistemdeki kabuğu hedef yüzey üzerine yerleştirmek için kullanılır. Yöntem esas olarak fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) olmak üzere iki tiptedir.

Mekanik Karıştırma tekniğinde, belirli bir sıcaklıkta iyi yapışma veya adsorpsiyon özelliklerine sahip iki veya daha fazla partikül, konveksiyon ve difüzyon yardımıyla modifiye partiküllerin yüzeylerine eşit olarak adsorbe edilebilir. Daha sonra parçacıklar, aerodinamik kuvvet, yerçekimi ve mekanik kuvvetler gibi bazı dış kuvvetler vasıtasıyla hedef parçacıkların yüzeyini kaplayacak şekilde yakın bir şekilde birleştirilir. Parçacık yüzeyini düzgün bir şekilde kaplamak çok zordur ve bu nedenle çekirdek@kabuk NP sentezinin mekanik karıştırma yöntemi günümüzde çok nadiren kullanılmaktadır [95].

4.4. Yeşil Sentez

Son yirmi yılda nanoteknoloji, insan refahının çeşitli alanlarındaki uygulamaları nedeniyle en çok araştırılan ve gelişen alanlardan biri haline gelmek için büyük adımlar attı. Nanoparçacıklar (NP'ler), doğal olarak oluşan veya 1 ila 100 nm aralığında son derece küçük boyutlu parçacıklardır. Eşsiz ve değerli fiziksel ve kimyasal özellikler sergilerler. Nano ölçekte parçacıklar daha iyi katalitik, manyetik, elektriksel, mekanik, optik, kimyasal ve biyolojik özellikler gösterir. Yüksek yüzey/hacim oranı nedeniyle, NP'ler daha yüksek reaktivite, hareketlilik, çözünme özellikleri ve dayanıklılık gösterir. NP'lerin yeryüzünde kökeninden beri toprak, su, volkanik toz ve mineraller şeklinde bulunduğu düşünülmektedir. Doğal kökenlerinin yanı sıra, insanlar da çeşitli yöntemlerle NP'leri sentezlemeye başlamıştır. NP'ler ve bunlardan türetilen nanomateryaller, gıda, tarım, kozmetik, ilaç vb. gibi çeşitli sektörlerde geniş uygulama alanı bulmaktadır.

Kimyasal bileşimlerine bağlı olarak, karbon bazlı (nanotüpler ve karbon nanolifleri, vb.), metal ve metal oksit bazlı (Ag, Cu, vb.), biyo-organik bazlı (lipozomlar, miseller vb.) ve kompozit bazlı olarak dört ana grupta incelenir. NP'ler ayrıca doğada organik ve inorganik olarak sınıflandırılabilir. Organik NP'ler doğada biyolojik olarak parçalanabilir ve polimerik NP'leri, lipid bazlı nano taşıyıcıları, lipozomları, karbon bazlı nanomalzemeleri ve katı lipid NP'leri içerirken, inorganik NP'ler metallere ve gümüş oksit, çinko oksit gibi metal oksitlerden oluşan inorganik malzemeleri temel alır. Sentezlenen tüm NP'ler arasında, gümüş NP'ler en yaygın kullanılanlardır ve çeşitli tüketici ürünlerinde baskınlıklarını gösterirler (%25'ten fazla). AgNP'ler büyük ölçüde antibakteriyel, antifungal ve antiviral ajanlar olarak kullanılır. Her geçen yıl ile, çeşitli sektörlerde farklı uygulamalara sahip en son teknoloji kullanılarak yeni NP çeşitleri

geliştirilmektedir. NP'lerin sentezi iki farklı yaklaşım izlenerek gerçekleştirilebilir, birincisi yukarıdan aşağıya yaklaşım (top-down) ve aşağıdan yukarıya yaklaşım (bottom-up)'dır. Ayrıca, sentez için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler gibi üç farklı strateji benimsenmiştir. Fiziksel yöntemler yukarıdan aşağıya yaklaşım kategorisine aitken, kimyasal ve biyolojik yöntemler NP'lerin sentezi için aşağıdan yukarıya yaklaşımı takip eder [118].

Yakın geçmişte, NP'ler ve potansiyel uygulamaları hakkındaki araştırmalar büyük bir hızla ilerlemiştir. Çok sayıda çalışma, bitkiler, bakteriler, mantarlar ve mayalar gibi çeşitli biyolojik kaynakları kullanarak metalik NP'lerin yeşil sentezini bildirmiştir. Ancak, birkaç büyük ölçekli üretimini ve buna bağlı uygulamaları sınırlayan zorluklar devam ediyor. Sentez sırasında gözlemlenen başlıca zorluklardan bazıları aşağıda özetlenmiştir:

- NP'lerin boyutunu ve şeklini kontrol etmek için reaktantlar (bitki ekstraktı, mikroorganizma inokulumu, fermantasyon ortamı bileşimi vb.) ve proses parametreleri (sıcaklık, pH, dönme hızı vb.) üzerinde ayrıntılı optimizasyon çalışmaları gereklidir.
- Çalışmaların ayrıca özel uygulamalar için NP'lerin çeşitli fizikokimyasal özelliklerini geliştirmeye odaklanması gerekir.
- Bitki ekstraktının her bir metabolitinin ve mikroorganizmanın hücresel bileşenlerinin NP'lerin sentezindeki rolü tamamen analiz edilmelidir.
- Yeşil sentez yöntemleri kullanılarak ticari amaçlar için NP üretiminin ölçeklendirilmesine öncelik verilmelidir.
- Çeşitli reaksiyon parametrelerinin optimize edilmesiyle NP veriminin ve stabilitesinin azaltılmış reaksiyon süresi ile iyileştirilmesi gerekmektedir.

Bu zorlukların ele alınması, yeşil sentez yöntemlerini uygun maliyetli ve büyük ölçekli NP üretimi için geleneksel yöntemlerle karşılaştırılabilir hale getirebilir. Ek olarak, NP'lerin reaksiyon karışımından ayrılması ve saflaştırılması, keşfedilmesi gereken bir diğer önemli husustur. NP'lerin bitkiler ve hayvanlar üzerindeki ayrıntılı bir toksikolojik çalışması, çeşitli alanlardaki uygulamalarını genişletmek için gereklidir. Vahşi tip suşlara ek olarak, daha fazla miktarda enzim, protein ve biyomolekül üretme

kabiliyetine sahip genetiği değiştirilmiş mikroorganizmalar, NP'lerin biyosentezini ve stabilizasyonunu daha da geliştirebilir. Ayrıca, metal biriktirme kapasitesinin ve genetiği değiştirilmiş mikroorganizmaların toleransının artırılması, yeşil sentez yöntemini kullanarak metal NP'lerin üretimi ve uygulaması için fütüristik bir yaklaşım sağlayabilir [118].

Yeşil sentez yöntemleri, fiziksel ve kimyasal yöntemler gibi diğer geleneksel tekniklere kıyasla metal NP'lerin sentezi için temiz, toksik olmayan ve çevre dostu bir yaklaşım sağlar. Yaprak özü, meyve özü, tohum, meyve, kabuk vb. dahil olmak üzere çok çeşitli bitki materyalleri ve bakteri, mantar, aktinomisetler vb. gibi mikroorganizmalar, çeşitli metal ve metal oksit NP'lerin sentezi için potansiyel göstermiştir. NP'lerin boyutu ve şekli ve reaksiyon hızı, reaksiyon süresi, reaktan konsantrasyonu, pH, sıcaklık, havalandırma, tuz konsantrasyonu, vb. gibi çeşitli deneysel parametrelere güçlü bir şekilde bağlıdır.

4.4.1. Yeşil Sentez İçin Kullanılan Tanenler

Bitkisel ekstraktlar olarak tanenler yeşil kimya için iyi bir alternatiftir. Bazı bitki türlerinde bol miktarda bulunurlar ve basit yöntemlerle ekstrakte edilebilirler. Tanenlerin ana özelliği ve avantajı, sentetik fenollere çok benzeyen fenolik yapılarıdır. Tanenlerin bir diğer önemli özelliği de anti-oksidan olarak hareket etmeleridir. Günümüzde deri tabaklama, yapıştırıcı yapımı, balıkçılık, içecek üretimi, hayvan yemi ve diğer birçok alanda aktif olarak kullanılmaktadırlar. [119].

Taninlerin bir diğer özelliği ise, değerli metalleri indirgeme kapasiteleridir. Yeşil kimya ve diğer biyolojik süreçler gibi tehlikesiz prosedürlere yönelik artan farkındalık, değerli metal nanopartiküllerin sentezi için çevre dostu bir yaklaşımın geliştirilmesine yol açmıştır [120]. Bu, çoğunlukla yaprak, kabuk, meyve özleri ve biyoorganizmalar gibi bitki kaynaklarının kullanılmasıyla elde edilmektedir. Nanopartiküllerin sentezi için bitki özütü kullanımı, hücre kültürlerini sürdürmenin ayrıntılı sürecini ortadan kaldırarak diğer çevresel olarak iyi huylu biyolojik süreçlere göre avantajlı olabilmektedir. Bu yeşil yöntemler düşük maliyetli, hızlı, verimli ve genellikle çeşitli şekillerde kristal nanopartiküllerin oluşumuna imkan sağlamaktadır [121].

Tanenler, hidroliz olabilen, kondanse ve psödo (Sahte) tanenler olarak üç guruba ayrılır. Hidroliz olabilen tanenler seyreltik mineral asitlerin ya da bazı enzimlerin olduğu ortamda fenol karboksilik asit türevlerine parçalanabilen tanenlerdir. Farklı Quercus türlerinde bulunan hidrolize olabilen tanenler Tablo 4.1’de verilmiştir [122].

Tablo 4.1 : Quercus türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler.

Bitki Adı	Bitki Kısmı	Bileşik
Quercus coccifera	Odun ve Yaprak	Elagik Asit
Quercus robur	Kabuk	Gallik Asit
Quercus petraea	Kabuk	Gallik Asit
Quercus infectoria	Mazı	Elagik Asit
Quercus robur	Meyve	Elagik Asit
Quercus petraea	Kabuk	Elagik Asit
Quercus macrolepis	Meyve	Gallik Asit

Anadolu palamut meşesi’nde (*Quercus macrolepis*) valonia tanini bulunmaktadır. Meşe palamutu kadehlerinin asetondaki ekstraksiyonu sonucunda valonia tanini elde edilir. Bu taninler hidroliz edildiğinde, fenolik asit özellikleri gösteren valonik asit dilaktonu ile birlikte önemli miktarda ellagik asit üretilir.

Valonia tanini, rutubet oranı en fazla %7, kül oranı en fazla %2 ve tanin olmayan maddeler oranı en fazla %27 olan bir yapıya sahiptir. Palamut özünden elde edilen taninler en az %65 oranında tanin içerir [123]. Gallik asit, valonia tanininin ana yapısını oluştururken, nispeten daha az miktarda hegzahidroksidifenik asit ve ellagik asit bulunur [124].

Türkiye’de bol miktarda bulunan palamut meşeleri hidroliz olabilen tanenler içermektedir. Palamut meşelerinin pelit kısmında %6-10, kadeh kısmında %27,5, tırnak kısımları ise %34-50 oranında gallik tanen içermektedir.

Trabzon ve Trakya bölgelerinden toplanan 100 çeşit bitki üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda elde edilmiş veriler incelendiğinde, bu bölgede yüksek miktarda tanen içeren bitkiler tespit edilmiştir. Trabzon ve Trakya bölgelerinden toplanan bazı bitkilerdeki hidrolize ve kondense tanen miktarları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2 : Trabzon ve Trakya bölgelerinden toplanan bitkilerdeki hidrolize ve kondense tanen miktarları.

Bitki Adı	Hidrolize Tanen miktarı	Kondense tanen miktarı
<i>Arbutus unedo</i> L.	+++	+++
<i>E. majör</i> Host	-	+++
<i>Juniperus oxycedrus</i> L.	-	+++
<i>Quercus coccifera</i> L.	+++	++
<i>Rhus coriaria</i> L.	+++	-
<i>S. sempervivum</i> Ledeb	-	+++
<i>Typha angustifolia</i> L.	-	+++

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOD

5.1. Katot Hazırlama

Deneysel çalışmaya katot hazırlama ile başlanmıştır. Hazırlanacak katot için ilk olarak ihtiyaç duyulan indirgenmiş GO sentezi yapılmıştır. Daha sonra Au@Ag çekirdek-kabuk formunda metal nanopartikül sentezi yapılarak rGO içerisine dekore edilmiştir. Hazırlanan bu katot çamuru, uygun ölçülerde bir nikel köpük üzerine sıvanarak katot malzemesi elde edilmiştir.

5.1.1. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi

2 gr pulcuklu grafit ve 2 gr NaNO₃ hassas terazide tartılarak hazırlandı. 100 ml H₂SO₄ 500 ml'lik beher içerisine alındı. Bu beher karıştırıcıya alındı ve 600 rpm ile karıştırılmaya başlandı. Ardından, hazırlanan grafit ve NaNO₃ oda sıcaklığında yavaş yavaş behere eklendi. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığında 600 rpm ile 1 gece boyunca karışmaya bırakıldı.

12 gram KMnO₄ hassas terazide tartılarak bir kap içerisine alındı. Daha sonra karışımın içerisine 1 gramı yaklaşık 15 dakikaya denk gelecek şekilde 12 gram KMnO₄ eklendi. Bu süreç boyunca karışım 300 rpm ile karıştırılmaya devam edildi ve karışımın sıcaklığının 10 °C'nin altında tutulmasına dikkat edildi. Süreç boyunca beherler arasındaki buz eridikçe buz ilave edildi. KMnO₄ ilave etme işlemi bittikten sonra buzlar çıkarıldı. Karışım 300 rpm ile karıştırılırken ısıtıcı 15°C'ye ayarlandı ve karışım ısıtılmaya başlandı. Bu süreçte karışım çamur kıvamına geldi ve bir gece boyunca karıştırılmaya bırakıldı.

100 ml saf su damla damla karışım içerisine eklendi. Bu süreç boyunca karışım manuel olarak karıştırıldı. Karışım 90-95 °C'ye ısıtıldı ve 800 rpm ile karıştırılmaya başlandı. 1 saat boyunca karıştırılan karışımın rengi kahverengi-sarı renge dönüştü. Karışım oda

sıcaklığında 200 rpm ile karıştırılırken 16ml H₂O₂ damla damla eklendi ve 2 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra karışım 2000 ml'lik beher içerisine alındı ve da sıcaklığında 100 rpm ile karıştırılmaya başlandı. 1000 ml'lik ayrı bir beher içerisinde 420 ml saf su ve 180 ml HCl karışımı dikkatli bir şekilde hazırlandı. Oluşturulan HCl-Saf su karışımı asıl karışımın içerisine yavaşça boşaltıldı. 1 gece boyunca karıştırılmaya bırakıldı.

Karışıma 500 ml saf su ilave edildi ve GO'ların dibe çökmesi için 6 saat bekletildi. Daha sonra beherin üst kısmında kalan saf su ve kimyasal atıkları döküldü. Bu sırada karışımın pH'ı 1 olarak ölçüldü. Karışım 50 ml'lik 6 adet tüpe dolduruldu ve santrifüj makinasında 12000 rpm ile 20 dakika boyunca döndürüldü. Bu süreçte GO parçacıkları tüpün dibine çöktü ve tüpün üst kısmında kalan renksiz sıvı boşaltıldı. Daha sonra her santrifüj işlemi sonunda tüp içerisine 50 ml olana kadar saf su eklendi. Bu şekilde karışımın pH'ı 5 olana kadar yıkama işlemi yapıldı.

Yıkama işlemi tamamlanan karışım süzme işleminin ardından etüv'de 12 saat boyunca kurutuldu ve GO elde edildi.

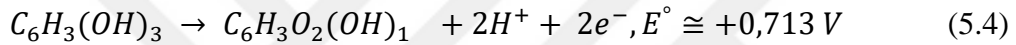
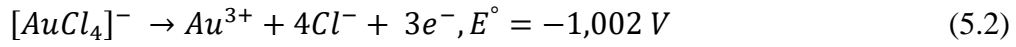
5.1.2. Au@Ag Çekirdek Kabuk Metal Nanopartikül Sentezi

Metal, alaşım ve çekirdek-kabuk NP'lerin doğal bitki bazlı malzemelerle sentezi, yeşil kimyada verimli ve güvenli nanoteknolojik yöntemlerden biridir. Au NP'lerin üretiminde çok sayıda bitki, kahve, muz ve benzerleri gibi malzemelerden elde edilen özler kullanılmaktadır [125]. Altın içeren ikili ve üçlü alaşım ve çekirdek-kabuk yapılarının sentezi ve kataliz başta olmak üzere çeşitli uygulama alanlarında kullanımı ile ilgili çeşitli çalışmalar bulunmaktadır [121–124].

Çekirdek-kabuk NP'lerin sentezi önceden sentezlenen çekirdek NP'lerinin üzerinde kabuk oluşturacak şekilde iki adımda indirgenme yapılması yaygın bir yöntem olmakla birlikte zaman kaybını azaltmak için tek adımda ve/veya potada indirgenme yaygın olarak kullanılan bir yöntem olarak son zamanlarda önem arz etmektedir. Her yöntemde olduğu gibi bu yöntemin de kendine has kısıtlamaları mevcuttur. Tek potada yapılan sentezin temel sorunu çekirdek kabuk yapıları yerine ikili NP alaşımlarında elde edilme ihtimalidir [125]. Bun durumun oluşumunu engellemek için bakılması gereken nokta indirgeciyunin ve sulu çözeltide bulunan metal iyonlarının türlerinin yükseltgenme

potansiyellerinin karşılaştırılması olacaktır. Seçilen metallerin yükseltgenme potansiyelleri indirgeyicinin yükseltgenme potansiyeline eşit ya da yüksek olduğunda metalik halde çekirdeklenmeler başlayacaktır [129].

İkili metal çözeltilerinde yükseltgenme potansiyeli yüksek olan metalin daha hızlı bir indirgenme kinetiği gerçekleştireceği düşünüldüğünde çekirdek molekülünün hangisi olacağı belirlenmiş olacaktır. Aşağıda Altın ve Ag sulu çözelti iyonlarının bazılarının yükseltgenme potansiyelleri verilmiştir [125–127]:



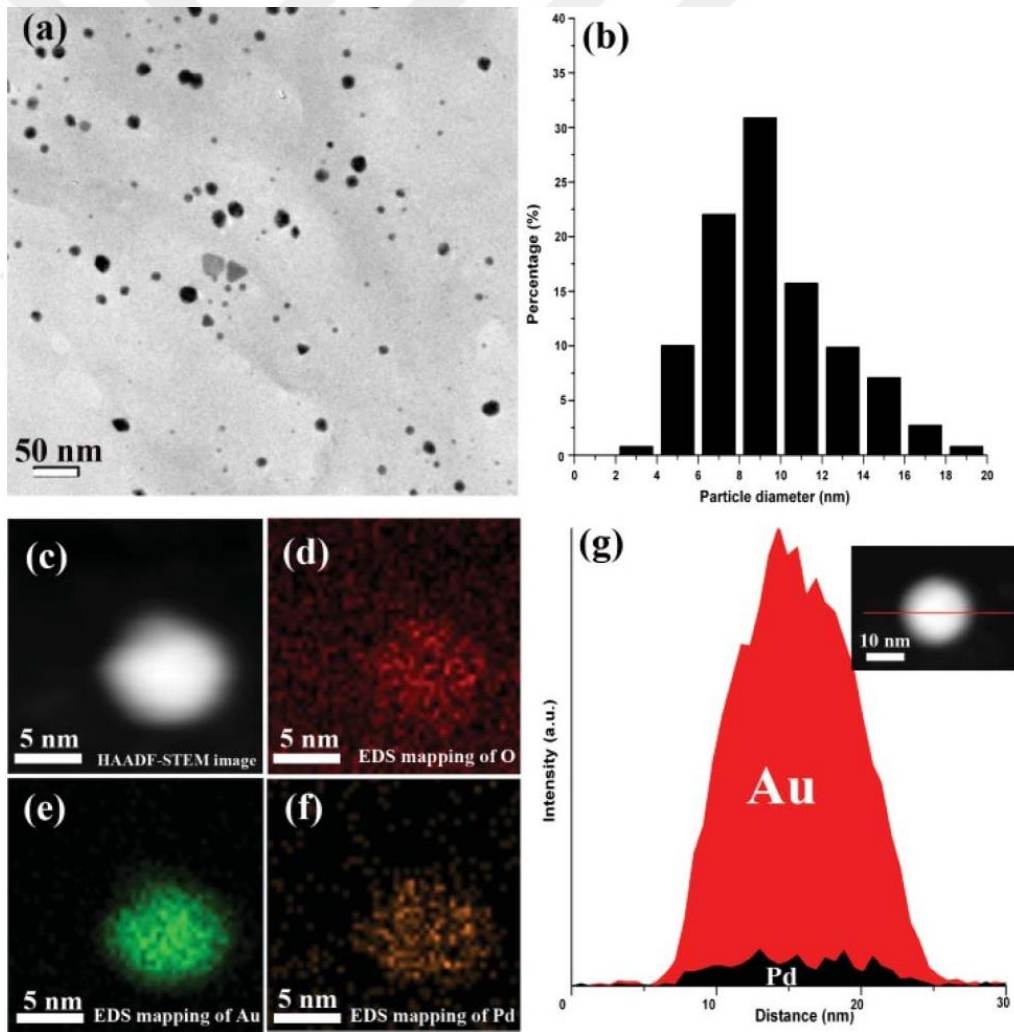
Denklem 5.1 ve Denklem 5.2 karşılaştırıldığında sulu çözeltide klor iyonu içeren Au (III) iyonlarının yükseltgenme potansiyelleri bir miktar düşmektedir. Bunun sebebi daha karmaşık bir mekanizma ile koordinasyon bileşiğinin ayrışması adımının mekanizmaya eklenmesidir. Yine de Denklem 5.3'te görüldüğü gibi bu potansiyel Ag (I) iyonları için gerekli potansiyelden yüksektir. Bu durumda altın iyonlarının daha hızlı bir indirgenme kinetiği olacaktır denilebilir. Bu da altın iyonunun gümül ile gerçekleştirilecek bir tek potada çekirdek-kabuk yapısı sentezinde çekirdek atomlarını oluşturacağını göstermektedir. Sentez optimizasyonu gerçekleştirildikten sonra çizgisel tarama analizi (EDS) bu konudaki en uygun göstergelerden birisi olacaktır [122,128].

Literatüre bakıldığında altın ile sentezlenen çekirdek-kabuk NP yapılarında Pd, Pt, Ag gibi değerli metaller seçildiği görülmektedir. Örneğin, apo-ferritin proteini kullanarak ürettikleri Au-Pd çekirdek-kabuk NP'leri etraflıca karakterize edildikten sonra olefinlerin katalitik hidrojenlenmesinde kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Pd NP'leri ile karşılaştırılmıştır [133]. Bu çalışmada doğal indirgeyici proteinin yanında NaBH₄ de kullanılmıştır. Protein ile indirgenmiş bir başka çift metal içeren NP çalışmasında, *Spirulina platensis* mavi-yeşil alg proteini kullanılmış ve 464-509 nm boyut aralığında sekonder Au-Ag çekirdek-kabuk NP'leri sentezlemişlerdir [134].

Bir başka Ag ve Au NP'lerinin aynı anda ikili sentezi Tamuly ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [135]. Burada EDS çizgisel tarama çalışması yapılmadığından yapının alaşım mı yoksa çekirdek-kabuk yapısı mı olduğu yine tam olarak aydınlatılamamıştır. Üretilen NP'ler bu çalışmada 2-30 nm arasında ve üçgen, beşgen, altıgen ve küresel gibi değişik şekillerdedir. Literatürde karakterizasyonu uygun şekilde ve yeterli bir şekilde yapılmış çekirdek kabuk yapıları da mevcuttur. Huang ve arkadaşları tarafından rapor edilen Au-Pd çekirdek-kabuk yapısı yüksek bitkilerin sekonder metabolizma ürünleri olan polifenolikler (taninler) ile gerçekleştirilmiştir [132]. Senteze etki eden Au-Pd molar oranı ve polifenol konsantrasyonu incelenmiş ve tüm bu sentezler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Au çekirdeğine bağlanan polifenollerin toplam NP yükündeki değişimi DFT kullanılarak ölçülmüştür. Üçgen şekilli Au-Ag çekirdek-kabuk yapısının limon ekstraktı kullanarak Rai ve arkadaşları tarafından sentezi çalışılmıştır [136]. Burada daha önce de bahsedildiği üzere yaklaşık 200 nm boyutundaki sekonder NP yapılarının oluşması için gerekli şartlar olan yeterli zamanın, fazlaca indirgeyici ve metal iyonun sağlanmış olmasıdır. Ma ve arkadaşları, Kollagen (collagen) fiberine bağlanmış tanin molekülleri ile sentezledikleri ortalama küresel 11,2 nm boyutundaki Au-Pd çekirdek-kabuk NP'leri ile alkol, sitiren (styrene) ve nintrobenzen türlerindeki gibi 8 değişik molekülün katalitik hidrojenlenmesinde çok yüksek hasat frekansı (turnover frequency (TOF)) elde etmişlerdir [137]. Altıgen şekilli ve yaklaşık 60 nm boyutundaki Au-Pd çekirdek-kabuk yapılarını triptofan (tryptophan) aminoasidi ile tek adımda ve potada sentezleyen Srivastava ve arkadaşları iyi bir karakterizasyon gerçekleştirmişler, ancak materyallerinin bir uygulamasını yapmamışlardır [138]. Tüm bu ikili yapılar ile yapılan çekirdek-kabuk NP'lerin ortak özelliği Au'nun hızlıca metalik hale indirgenerek çekirdek kısmını oluşturması, daha sonra kabuk atomunun indirgenmesidir. Ayrıca Au atomları ile çekirdek-kabuk yapısı oluşturmaya en uygun olan element atomu Pd olduğu yapılan çalışmalara bakarak anlaşılmaktadır. Sentezlenen NP'lerin yapının boyutları 10 nm'nin altına kadar inebilmesinden dolayı Şekil 5.1'de görüldüğü gibi yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (TEM) görüntülerine tekniklerine ve yüksek açılı halka şeklindeki karanlık alan (HAADF) donanımları ile elde edilmiş EDS çizgisel tarama sonuçlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde Şekil 5.1(g)'de görüldüğü gibi EDS çizgisel tarama

yapılmadığından dolayı yapının alaşım ya da çekirdek-kabuk olduğuna dair belirsizlik içeren çalışmalara da rastlanmaktadır [139].

E. condylocarpa M. Bieb ekstraktı ile ürettikleri Au-Pd iki metalli NP'ler ile Suzuki ve Heck bağlanma reaksiyonu uygulaması yapmışlar ve katalitik olarak 4 döngü sonunda %91 verim elde etmişlerdir. Ancak yapının alaşım ya da çekirdek-kabuk yapısından hangisi olduğu belirtilmemiştir. İndirgeyici ve stabilizatör olarak polifenolik kullanılan bu yeşil sentez, görece olarak daha benzer formda ve 80 nm'den küçük çekirdek-kabuk NP'lerin yapılarının elde edilmesini sağlamıştır. Fakat yine de denilebilir ki Li-hava pillerinde sentezlenen yapının kabuğunun ince olması difüzyon yolu ile çekirdekteki altın atomlarının da kataliz kabiliyeti sağlayabilmeleri bakımından yapının alaşım ya da çekirdek-kabuk olmasının belirlenmesinden daha kritik bir konudur.

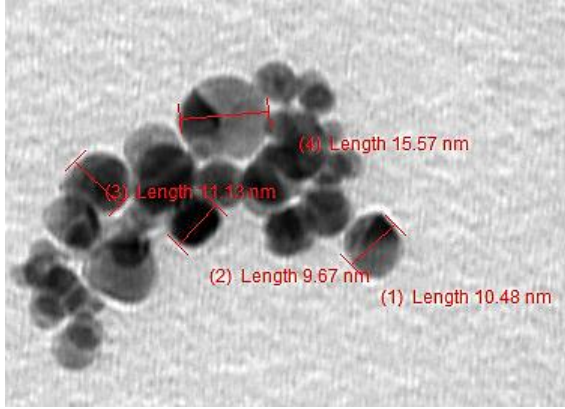


Şekil 5.1 : Sentezlenen yapının TEM görüntüsü(a), küresel BT_{0.4}-Au_{0.5}@Pd_{0.01} NP'lerinin parçacık boyut dağılımı(b), HAADF-STEM mappingleri(d, e, f) ve BT_{0.4}-Au_{0.5}@Pd_{0.01} NP çizgisel EDS spektrumu [132].

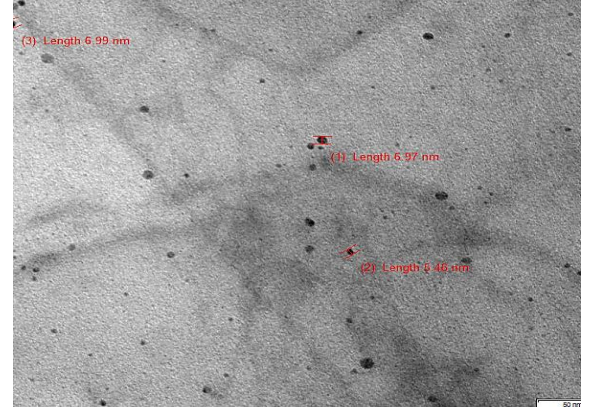
Üçlü metal çekirdek kabuk yapıları da literatürde görülmektedir [128]. Çekirdekdeki yapı aslında Au-Ag alaşımı olmasına rağmen, dışında Pt metalinden oluşan bir kabuk bulunmaktadır. Burada Au ve Ag iyonlarının yakın redoks potansiyeli olduğu ve bu değer Pt'den daha yüksek olduğu söylenebilir. Galik asit (GA) stabilize edilmiş ve indirgenmiş nanopartiküllerin sentez şartları ve elde edilen parçacıkların şekil ve boyutları ile gözlemler Tablo 5.1'de verilmiştir. Çalışılan hacimde ihtiyaç duyulan gallik asit miktarını belirlemek amacıyla daha önceden yapılan çalışmalarda 1-100 mg gallik asit miktarının kullanılan metal iyonu miktarına göre yeterli olduğu sonucuna varıldığından, her bir metal için ayrı ayrı tek potada NP'ler değişen gallik asit miktarına göre denenmiştir. Altın tekli NP'leri için 0,03 mmol miktara karşı gallik asit miktarı değiştirilmiştir. Görüldüğü gibi sulu çözeltide klor Altın ve gümüş iyonu içeren çözeltilerde değişik moleküler yapıdaki gallik asit bileşiği ile tek potada ve aynı anda indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Görüldüğü gibi ilk **GA4-Au6** deneyde 5,6 mg gallik asit miktarının 3,94 mg Au (III) iyonu için yeterli olduğu daha yüksek miktarlarda 600 nm büyüklüklerine kadar topaklanarak birleşmiş NP'lerin oluştuğu gözlenmiştir. Bu optimum noktada 9-16 nm büyüklüğünde sentezlenen **GA3-Au6** NP'lerinin TEM görüntüleri Şekil 5.2'de görülmektedir. Ag (I) iyonu için seçilen miktarlarda genel olarak GA miktarının fazla olduğu TEM görüntülerindeki topaklanmış ve kalın tabaklar halindeki GA varlığından anlaşılmaktadır. 1 mg GA karşı 1,1 g Ag (I) yeterli olduğu hatta miktarın biraz daha azaltılabileceği söylenebilir. Şekil 5.3'te **GA1-Ag1** notasyonlu sentezlenen NP'lerin TEM görüntüsü görülmektedir. Yapılan ön denemeler sonucunda GA miktarının indirgeyici ve stabilizatör olarak fazlası ile yeterli olduğu çalışılan miktarların düşük kütlelerinin seçilmesinin daha topaklanmayı önleyeceği düşüncesi ile 9,366 mg GA ile ikili metal iyonu indirgenmesi deneyleri iki değişik miktarda gerçekleştirilmiştir. 3,94 mg Au (III) ile 7,13 mg Ag (I) ve 7,88 mg Au (III) ile 4,26 mg Ag (I) değerini ikişer katı metal iyonu ile yapılacak olan bir başka sentezin detayları Tablo 5.1'de görülmektedir. **GA9,4-Au3,9@Ag2** miktarı ile sentezlenen çekirdek kabuk yapıları 3-10 nm boyutlarında çoğunlukla oldukları gözlemlenmiştir. GA miktarını sabit tutarak Metal iyonu miktarlarını iki katına çıkarttığımızda (**GA9,4-Au8@Ag4**) ise daha büyük NP yapılarının elde edildiği görülmektedir. Ayrıca yer yer topaklanmalar da olduğu görülmüştür. Bu sebeple **GA9,4-Au3,9@Ag2** kodlu deneyin en uygun çekirdek kabul NP yapısı olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 5.1 : Au@Ag-GA nanopartikül hidrojellerin parametreleri.

Sentez	VT (mg)	Au ⁺³ (mg)	Ag ⁺ (mg)	Hacim	Parçacık Şekli ve Boyutu
GA ₂ -Au ₆	2	5,91 (0,003 mmol)	-	50	5-7 nm aralığında
GA ₃ -Au ₆	3	5,91	-	50	9-16 nm aralığında
GA ₄ -Au ₆	4	5,91	-	50	10-18 nm aralığında ve yer yer 600-700 nm büyüklüğünde ikincil topaklanmış NP'ler
GA ₅ -Au ₆	5	5,91	-	50	Çoğunlukla büyük 600-700 nm büyüklüğünde ikincil topaklanmış NP'ler
GA ₆ -Au ₆	6	5,91	-	50	Çoğunlukla büyük 600-700 nm büyüklüğünde ikincil topaklanmış çokgen NP'ler
GA ₁₀ -Au ₆	10	5,91	-	50	Çok fazla VT tabakası içeren tamamlanmamış çokgen yapılar. 600-700 nm boyutlarda, aşırı VT
GA ₁₅ -Au ₆	15	5,91	-	50	20-250 nm arasında değişen küresel NP'ler, aşırı VT
GA ₃₀ -Au ₆	30	5,91	-	50	Topaklanmış 1300 nm dolaylarında NP'ler, aşırı VT
GA ₁ Ag ₁	1	-	1,1 (0,01 mmol)	50	Çok küçük kare ve çokgen küçük 1-7 nm NP'ler
GA ₁ -Ag ₂	1	-	2,16 (0,02 mmol)	50	Çokgen küçük 15-30 nm NP'ler, aşırı VT
GA ₂ -Ag ₂	2	-	2,16	50	Topaklanmış çokgen NP'ler, yer yer 40 nm yassı NP'ler, aşırı VT
GA ₃ -Ag ₂	3	-	2,16	50	Topaklanmış yassı 200-700 nm arası değişen NP'ler, yer yer 100 nm kare NP'ler, aşırı VT
GA ₄ -Ag ₂	4	-	2,16	50	Topaklanmış büyük dallanmalar, 10-40 nm dairesel ve çokgenlerin birleşimiyle, aşırı VT
GA ₁₀ -Ag ₂	10	-	2,16	50	Topaklanmış yaprak biçimli NP'ler, yer yer 20-30 nm ayrı NP'ler, aşırı VT
GA ₂₀ -Ag ₂	20	-	2,16	50	Topaklanmış yaprak biçimli NP'ler, yer yer 20-30 nm ayrı NP'ler, aşırı VT
GA _{9,4} -Au _{3,9} @Ag ₂	9,366 (0,05 mmol)	3,94 (0,02 mmol)	2,13 (0,02 mmol)	50	3-10 nm arasında çokgen NP'ler
GA _{9,4} -Au ₈ @Ag ₄	9,366 (0,05 mmol)	7,88 (0,04 mmol)	4,26 (0,04 mmol)	50	9-12 nm arasında çokgen NP'ler, yer yer topaklanmalar

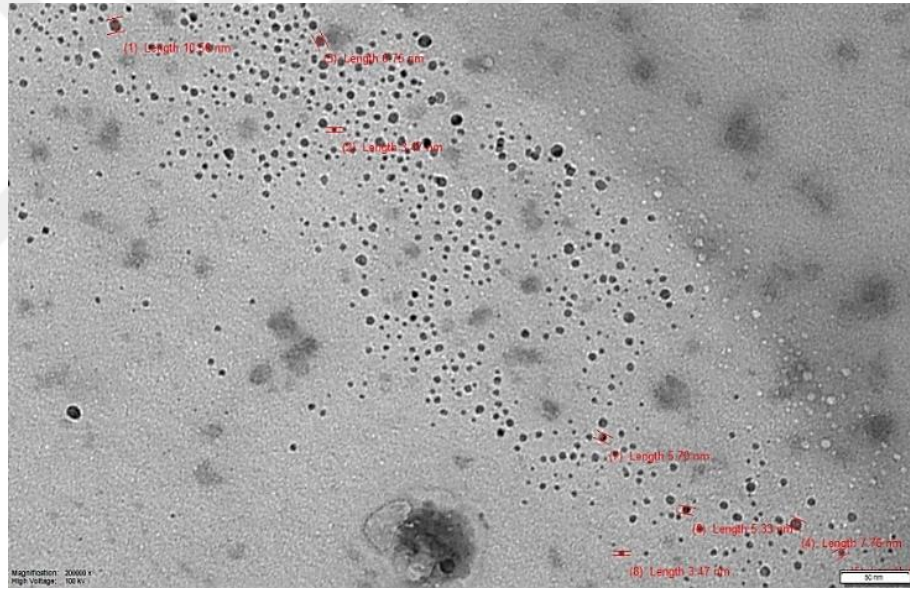


Şekil 5.2 : GA₃-Au₄₁ NP'lerin TEM görüntüsü.



Şekil 5.3 : GA₁-Ag₁ NP'lerin TEM görüntüsü.

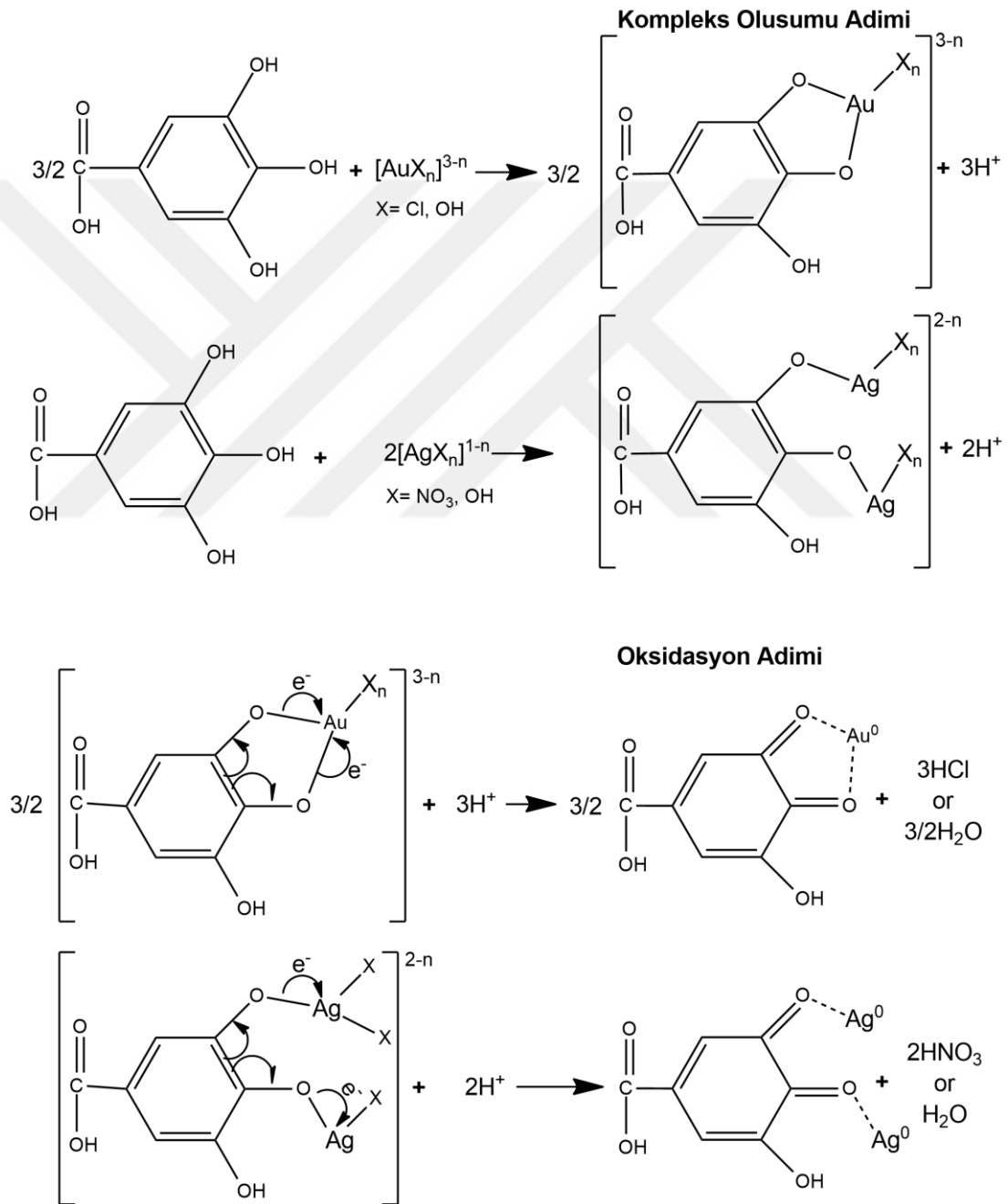
Yapılan TEM analizi sonucunda 0,005 mmol GA ile 0,002 mmol Au⁺³ ve Ag⁺ parametreleri kullanıldığında, Şekil 5.4'e göre 3,5 ile 10,6 nm boyutlarında NP'ler sentezlediği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.4 : GA_{9,4}-Au₅@Ag₂ nanopartül hidrojelinin TEM analiz sonucu.

Taninlerin bir adımda hidrolizi ile saflaştırılabilen galik asit [129] Au ve Pd NP'leri oluştururken meydana gelen yükseltgenmesi mekanizması Şekil 5.5'deki gibidir [136–138]. NP'lerin metal iyonlarının indirgenmesi yolu ile oluşumu sonrasında oluşan NP'ler büyümeye ve sekonder NP yapılarına dönüşmeye başlamaktadır. Bu aşamada indirgen olarak kullanılan GA molekülleri aynı zamanda stabilizatör olarak rol oynayarak yapıya son halini vermekte ve böylece aşağıdan yukarıya sentez aşamaları sona ermiş olmaktadır. Genel olarak GA redoks potansiyeline yakın ve yüksek olan her

metal iyonu indirgenir ve yüksek redoks potansiyeline sahip metal iyonu daha hızlı indirgenir. Bu durumda Au (III) iyonlar Ag (I) iyonlarına göre çok daha çabuk indirgenecek ve daha sonra Ag (I) iyonları indirgenecektir [143]. Çekirdek kabuk yapısının oluşmasındaki temel elektrokimyasal açıklama bu potansiyel farka dayanır. Bu şekildeki bir mekanizma ile $GA_{9,4}-Au_{3,9}@Ag_2$ notasyonu ile gösterilen deneyde 3-10 nm arasında çokgen Au@Ag çekirdek-kabuk NP'leri başarıyla sentezlenmiştir.



Şekil 5.5 : Galik asitin NP'ler meydana gelirken indirgenme mekanizması.

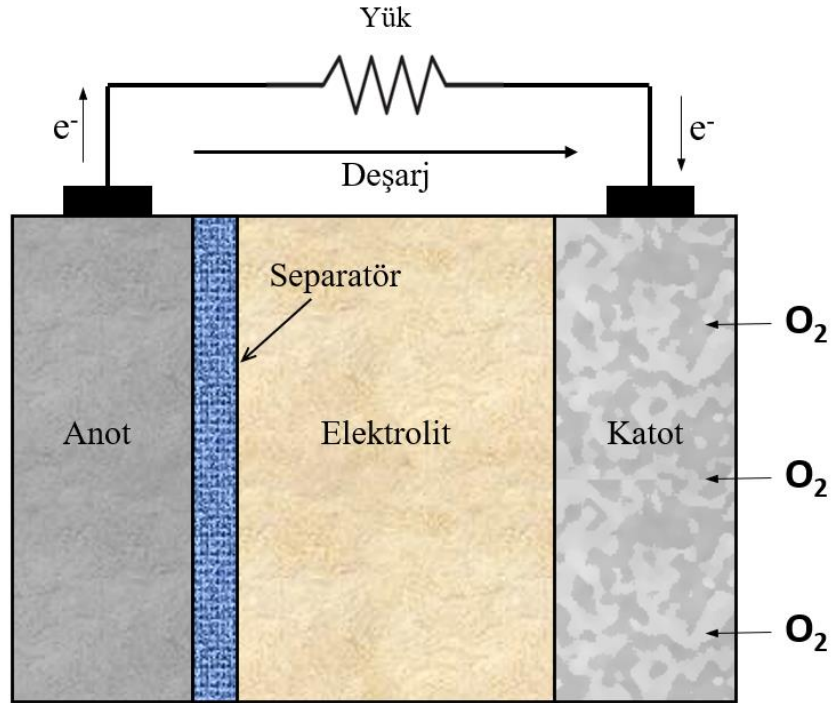
5.1.3. Au@Ag NP'lerin rGO İçerisine Dekore Edilerek Katot Hazırlanması

Üretilen NP'lerde bulunan reaksiyona girmiş ve girmemiş VT yaklaşık 350 °C 'de azot atmosferinde 5 saat karbonlaştırılmıştır. NP'ler, kütlece %35 olacak şekilde Grafen içerisine ilave edilerek karıştırma işlemi 30 dakika kadar uygulanmıştır. Ardından NP içeren kompozitler tekrar 30 dakika kadar ultrasonikasyona tabi tutulmuşlardır.

Uygun kıvamdaki elde edilen Au@Ag NP dekore grafen katot çamuru nikel köpük akım toplayıcı altlığa sıvanarak -15 °C'de 48 saat liyofilize edildikten sonra vakum etüvde 24 saat kadar bekletilmiştir. Tekrar -15 °C'de 24 saat liyofilize edilmesi sonrasında katot hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan katot, ilgili karakterizasyon yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

5.2. Simüle Edilecek Lityum-Hava PİL Hücresinin Özellikleri

Şekil 5.6'da görüldüğü üzere simülasyon için kullanılan lityum-hava pil hücresi, lityum anot, separatör ve gözenekli katot olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Hücre içerisi, bir elektrolit çözeltisi ile doldurulur.



Şekil 5.6 : Simüle edilecek lityum-hava pil hücresinin şematik gösterimi.

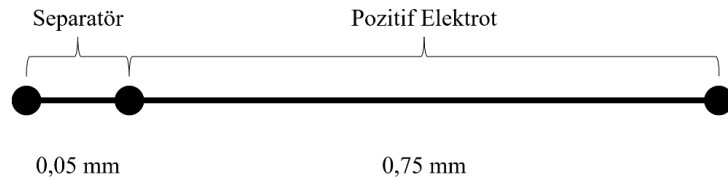
Anot olarak Lityum metali kullanılmaktadır. Separatör, 0,05 mm kalınlıkta ve 0,87 porozite oranına sahiptir. Elektrolit olarak 0,5 M LiTFSI ve 0,5 M LiNO₃, TEGDME içinde olacak şekilde elektrolit çözeltisi kullanılmıştır. Katot kısmında ise nikel köpük üzerine sıvanarak hazırlanan Au@Ag-rGO gözenekli katot kullanılmıştır.

5.3. 1D Lityum-Hava Pili Simülasyonu

Simülasyonda kullanılan bilgisayar Intel Xeon W-11955M 3.2 GHz işlemci, 64 GB RAM bellek ve 8 GB ekran kartına sahiptir. COMSOL Multiphysics 5.4 programında, reaksiyon denklemleri programa tanıtarak lityum hava pilinin deşarjı simüle edilmiştir.

5.3.1. Modelin tanımlanması

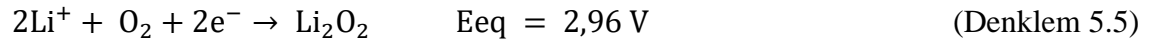
Şekil 5.7, 1D model geometrisini göstermektedir. Bu model, separatör ve gözenekli karbon elektrot olmak üzere iki alandan oluşur. Lityum metal negatif elektrot bir sınır olarak modellenmiştir.



Şekil 5.7 : Simüle edilecek hücrenin 1 boyutlu model geometrisi.

5.3.2. Elektrokimyasal Reaksiyonlar

Gözenekli karbon elektrot, oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi için bir alan sağlamaktadır. Çalışma sırasında oksijen, elektrolit içinde çözünür, pozitif elektrotun gözeneklerinden geçer ve aktif bölgede lityum iyonları ile reaksiyona girer. Pozitif elektrotta dikkate alınan reaksiyon:



Pozitif elektrottaki reaksiyon ürünü (Li₂O₂) organik elektrolitte çözünmez ve gözenekli elektrotta aktif yüzey alanı üzerinde bir film olarak birikir. Yukarıdaki elektrot reaksiyonu için kinetik ifade şu şekildedir:

$$i_{loc} = nF \left\{ k_a c_{Li_2O_2} \exp\left(\frac{0.5nF\eta}{RT}\right) - k_c (c_{Li^+})^2 c_{O_2} \exp\left(\frac{-0.5nF\eta}{RT}\right) \right\} \quad (5.6)$$

i_{loc} yerel akım yoğunluğu, n aktarılan elektron sayısı, η aşırı potansiyel, k_a anodik aktarım katsayısı, k_c katodik aktarım katsayısı ve c_i türün aktif bölgedeki konsantrasyonudur.

Reaksiyon için aşırı potansiyel η , elektrik potansiyelinden (ϕ_s), elektrolit potansiyeli (ϕ_1), partikül film direncinden kaynaklanan potansiyel düşüşten ($\Delta\phi_{film}$), reaksiyonun denge potansiyeli (E_{eq}) aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$\eta = \phi_s - \phi_1 - \Delta\phi_{film} - E_{eq} \quad (5.7)$$

Parçacık filmi direncinden kaynaklanan potansiyel düşüş şu şekilde hesaplanır:

$$\Delta\phi_{film} = i_{loc} R_{film} \varepsilon Li_2O_2 \quad (5.8)$$

Burada R_{film} , Li_2O_2 filmi boyunca elektriksel özdirençtir ve εLi_2O_2 , katı Li_2O_2 'in hacim fraksiyonudur.

Negatif elektrotta dikkate alınan reaksiyon:



Negatif elektrotta bu reaksiyon için lityum metal kinetiği kullanılır.

5.3.3. Fizik Tanımlamaları

Pozitif elektrotta, Lityum İyon Pil arayüzünde konsantrasyona bağlı elektrot kinetiğine sahip küresel interkalasyonsuz parçacıklar kullanılır. İnce lityum levha (negatif elektrot), lityum metal elektrot kinetiğine sahip Elektrot Yüzey düğümü kullanılarak temsil edilir. Pozitif gözenekli elektrot ve ayırıcıdaki tüm etkili taşıma özellikleri için Bruggeman düzeltmesi kullanılır. Pozitif elektrotun çözelti fazındaki reaksiyon ürününün (Li_2O_2) konsantrasyonundaki değişiklik şu şekilde verilir:

$$\frac{\partial(\varepsilon_1 c_{Li_2O_2})}{\partial t} = \frac{-1}{2F} a i_{loc} \times (c_{Li_2O_2} < c_{max, Li_2O_2}) \quad (5.10)$$

Burada ε_1 gözenekliliktir, a pozitif elektrodun aktif spesifik yüzey alanıdır ve c_{max} , Li_2O_2 elektrolit içinde çözülmüş Li_2O_2 'nin çözünürlük sınırınıdır.

Elektrolitteki çözünürlük sınırının ötesinde, pozitif elektrottaki reaksiyon ürünü (Li_2O_2) aktif yüzey alanı üzerinde bir film olarak birikir. Pozitif elektrottaki katı konsantrasyonundaki değişim ($c_{\text{Li}_2\text{O}_2}$, $c_{s,\text{Li}_2\text{O}_2}$) şu şekilde verilir:

$$\frac{\partial c_{s,\text{Li}_2\text{O}_2}}{\partial t} = \frac{1}{2F} a_{i,oc} \times (c_{\text{Li}_2\text{O}_2} \geq c_{\text{max},\text{Li}_2\text{O}_2}) \quad (5.11)$$

Pozitif elektrotta katı Li_2O_2 birikmesinden kaynaklanan gözeneklilik değişimi şu şekilde verilir:

$$\varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2} = (c_{s,\text{Li}_2\text{O}_2} - c_{s0,\text{Li}_2\text{O}_2}) \times \frac{MW_{\text{Li}_2\text{O}_2}}{\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}} \quad (5.12)$$

burada $c_{s,\text{Li}_2\text{O}_2}$, $MW_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ ve $\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ sırasıyla filmdeki katı Li_2O_2 'nin başlangıç konsantrasyonu, molekül ağırlığı ve yoğunluğudur.

Pozitif gözenekli elektrodun aktif spesifik yüzey alanı, katı Li_2O_2 film oluşumundan dolayı gözenekliliğin morfolojisi ve dinamik değişimi ile azalır. Elektrotun birim hacmi başına etkili yerel yüzey alanı şu şekilde verilir:

$$a = a_0 \left(1 - \left(\frac{\varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}}{\varepsilon_{l,0}} \right)^{0.5} \right) \quad (5.13)$$

burada $\varepsilon_{l,0}$ pozitif elektrodun ilk gözenekliliği, a_0 ilk aktif spesifik yüzey alanıdır. 0,5 değeri, katı Li_2O_2 reaksiyon ürününün morfoloji şekli ile ilgilidir.

5.3.4. Sınır Koşulları ve Parametreler

Çalışma, minimum voltajı 2,5 V olan bir durma koşulu içermektedir. Pozitif elektrot iletkenliği (K_{pos}), karbon katot için 10 S/m, Au@Ag-rGO katot için 23 S/m olarak belirlenmiştir. Pozitif elektrottaki parçacık yarıçapı ($r_{\text{pos}0}$) TEM analizlerinden elde edilen NP boyutları olan 3-10 nm ölçülerinin ortalaması olarak 7 nm kabul edilmiştir. Oksijen konsantrasyonu ($c_{\text{O}_2\text{ext}}$) hava için 9,46 mol/m³, saf oksijen için ideal gaz denkleminde 40,47 mol/m³ olarak hesaplanmıştır. Katot yoğunluğu (ρ_{carbon}) karbon katot için 2260 kg/m³, Au@Ag-rGO katot için 1650 kg/m³ alınmıştır. Kullanılan parametreler Tablo 5.2'de verilmiştir. Simülasyonda kullanılan parametre hesaplamaları ise Tablo 5.3'te verilmiştir.

Tablo 5.2 : Simülasyonda kullanılan parametreler.

Parametre Açıklaması	Parametre	Değer	Birim	Referans
Separatör kalınlığı	Lsep	5×10^{-5}	m	[144]
Pozitif elektrot kalınlığı	Lpos	$7,5 \times 10^{-4}$	m	[144]
Pozitif elektrot iletkenliği	Kpos	10-23	S / m	Hesaplandı
Pozitif elektrot başlangıç porozitesi	epsilon0	0,73	-	[144]
Separatör porozitesi	epsilonsep	0,87	-	[145]
Pozitif elektrottaki parçacık yarıçapı	rpos0	7×10^{-9}	m	TEM
Li ₂ O ₂ filmi boyunca film direnci	Rfilm	50	$\Omega \text{ m}^2$	[146]
Başlangıçta elektrolitteki Li ⁺ konsantrasyonu	cLi0	1000	mol / m ³	[147]
Oksijenin elektrolit içindeki çözünürlük faktörü	SolO ₂	0,40	-	[148]
Oksijen konsantrasyonu	cO ₂ ext	9,46-40,47	mol / m ³	Hesaplandı
Elektrolitte çözünen Li ₂ O ₂ 'nin çözünürlük sınırı	cmaxLi ₂ O ₂	0,09	mol / m ³	[149]
Elektrolitte Li ⁺ difüzyon katsayısı	DLi	$2,11 \times 10^{-9}$	m ² / s	[150]
Oksijen difüzyon katsayısı	DO ₂	7×10^{-10}	m ² / s	[20]
Elektrolitte Li ⁺ iletkenliği	kappaLi	2,386	S / m	[151]
Elektrolitteki Li ⁺ taşınım sayısı	tplus	0,2594	-	[144]
Aktivite bağılılığı	dlnfdlnc	-1,03	-	[144]
Anodik akım reaksiyon oranı katsayısı	ka	$1,11 \times 10^{-15}$	m / s	-
Katodik akım reaksiyon oranı katsayısı	kc	$3,4 \times 10^{-17}$	m ⁷ / s / mol ²	-
Li metalin referans değişimi akım yoğunluğu	i0refLi	$9,65 \times 10^{-1}$	A / m ²	-
ORR için Equilibrium potansiyeli	Eeq	2,96	V	[152]
Li ₂ O ₂ yoğunluğu	rhoLi ₂ O ₂	2140	kg / m ³	[131]
Li ₂ O ₂ moleküler ağırlığı	MLi ₂ O ₂	$45,88 \times 10^{-3}$	kg / mol	[153]
Au@Ag-rGO Katot ve Karbon Katot yoğunluğu	rhocarbon	1650-2260	kg / m ³	[154]
Uygulanan akım yoğunluğu	i_app	0,1	mA / cm ²	-
Sıcaklık	T	298,15	K	-

Tablo 5.3 : Simülasyonda kullanılan parametre hesaplamaları.

Parametre Açıklaması	Parametre	Değer
Pozitif elektrodun başlangıçtaki aktif malzeme katı fraksiyonu	epsilons0	1 - epsilonI0
Pozitif elektrodun başlangıçtaki aktif yüzey alanı	apos0	3 x epsilons0 / rpos0
Pozitif elektrodun başlangıçtaki oksijen konsantrasyonu	cO20	SoI02 x cO2ext
Li2O2 hacim fraksiyonu	epsilonLi2O2	liion.deltaepstot_pce1
Hücrenin özgül kapasitesi	capacity	abs(i_app) x t / (epsilons0 x Lpos x rhocarbon x 3600)
Gözeneklerdeki çözelti hacmine bağlı olarak Li2O2 konsantrasyonu	cLi2O2	ecLi2O2 / epsilons0
Pozitif elektrotta aktif yüzey alanı	apos	apos0 x (1 - max ((epsilonLi2O2 / epsilons0), eps) ^{0.5})
Pozitif elektrot için azaltılmış tür ifadesi	CRpos	ka x min (cLi2O2, cmaxLi2O2) x (n x F_const) / (1[A / m ²])
Pozitif elektrot için oksitlenmiş tür ifadesi	COpos	kc x cLi ² x cO2 x (n x F_const) / (1[A/m ²])

5.3.5. Varsayımlar

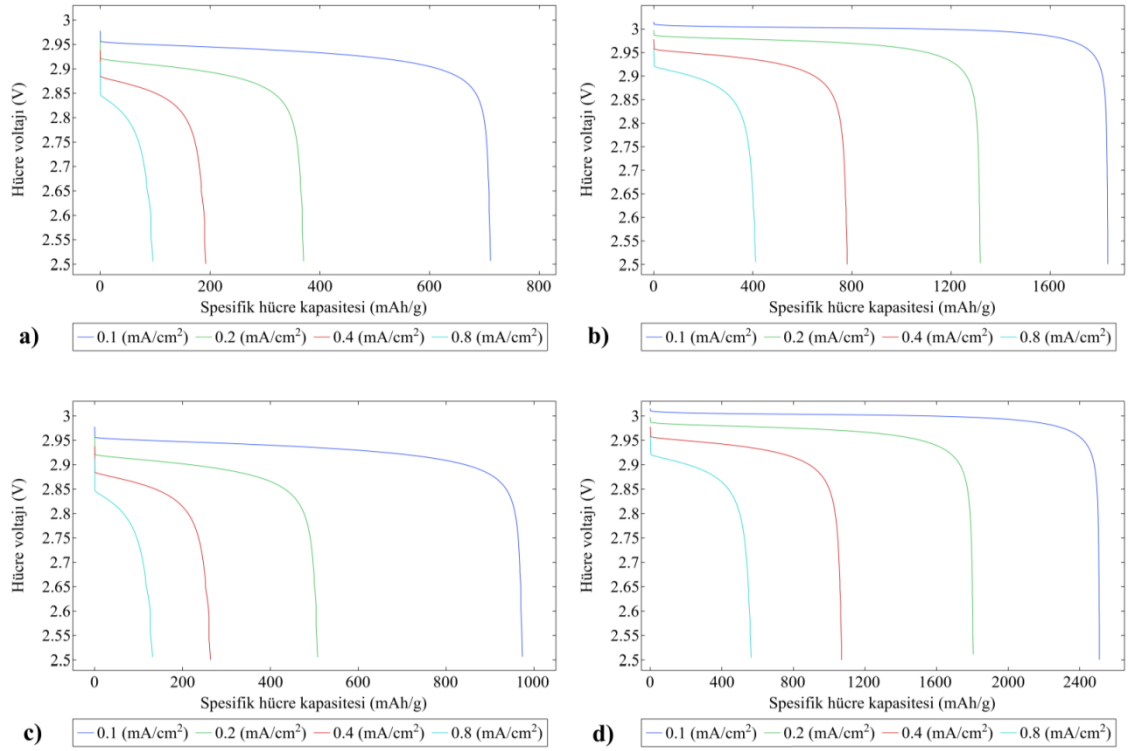
Bu modelde aşağıdaki varsayımlar kullanılmaktadır:

- Li₂O₂ ana reaksiyon ürünüdür ve sadece poroz katodun içinde oluşur.
- Li⁺ difüzyonu, konsantre çözelti teorisi ile simüle edilebilir.
- Katot içindeki gözenekler sıvı fazlı elektrolitle doludur.
- Oksijenin başlangıçta doymuş konsantrasyonda organik elektrolit içinde çözüldüğü varsayılır.
- Kütle taşınımı için konveksiyon, hücre içinde ihmal edilebilir düzeydedir.
- Lityum hava pil hücresi, izotermal durumda çalışmaktadır.

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Uygulanan Akım Yoğunluğunun Kapasiteye ve Hücre Voltajına Etkisi

Ön kabuller ve Tablo 5.2'deki belirtilen parametreler kullanılarak Li-Hava pil hücresi simüle edildiğinde, Au@Ag-rGO katot ve karbon katot için hava ve saf oksijen ile farklı deşarj akımı yoğunluğunda çizilen hücre voltajı ve hücre kapasitesi profillerini gösteren Şekil 6.1'deki grafik elde edilmiştir.



Şekil 6.1 : Uygulanan farklı deşarj akımı yoğunlukları için çizilen hücre voltajı ve kapasitesi profilleri (a) Karbon katot/Hava, (b) Karbon katot/O₂, (c) Au@Ag-rGO katot/Hava, (d) Au@Ag-rGO katot/O₂.

Grafikte görüldüğü üzere en yüksek başlangıç voltajı ve spesifik kapasite saf oksijen ile çalışan Au@Ag-rGO katot (Şekil 6.1-d) ile elde edilmiştir.

Saf oksijen ve Au@Ag-rGO katot ile çalışan hücrenin 0,1 mA/cm² ile deşarjı sırasında, hücre potansiyeli başlangıçta 3,2 V'luk bir voltajdan 3,1 V civarında bir düzlüğe dik bir şekilde düşmüştür ve 3 V civarında bir plato oluşturup kararlı bir şekilde çalışmaya devam etmiştir. 0,1 mA/cm² akım yoğunluğundaki kapasite 2512 mAh/g civarındadır. 0,1 mA/cm² akım yoğunluğundan 0,2 mA/cm² akım yoğunluğuna çıkıldığında hücre potansiyeli başlangıçta 3 V'luk bir voltajdan 2,98 V civarlarına kadar düşmüştür ve bu civarda bir plato oluşturup kararlı bir şekilde çalışmaya devam etmiştir. 0,2 mA/cm² akım yoğunluğundaki kapasite 1802 mAh/g civarındadır. 0,4 mA/cm² akım yoğunluğuna çıkıldığında hücre potansiyeli başlangıçta 2,98 V'luk bir voltajdan 2,96 V civarlarına kadar düşmüştür ve bu civarda bir plato oluşturup kararlı bir şekilde çalışmaya devam etmiştir. 0,4 mA/cm² akım yoğunluğundaki kapasite 1076 mAh/g civarındadır. 0,8 mA/cm² akım yoğunluğuna çıkıldığında hücre potansiyeli başlangıçta 2,96 V'luk bir voltajdan 2,92 V civarlarına kadar düşmüştür. Bu akım yoğunluğunda hücre kapasitesi yaklaşık 581 mAh/g ile sınırlı kalmıştır.

Saf oksijen ve karbon katot ile çalışan hücrenin deşarjı sırasında oluşturulan grafikte ise, 0,1 mA/cm² akım yoğunluğundaki kapasite 722 mAh/g civarındadır. 0,2 mA/cm² akım yoğunluğundaki kapasite 374 mAh/g civarında, 0,4 mA/cm² akım yoğunluğundaki kapasite 192 mAh/g civarında ve 0,8 mA/cm² akım yoğunluğundaki kapasite ise 97 mAh/g civarındadır. Sahapatsombut ve arkadaşlarının 2014 yılında karbon katot kullanarak saf oksijen ve 0,1 mA/cm² deşarj akımı şartları altında yapmış olduğu çalışmada spesifik kapasite 700 mAh/g ile sınırlı kalmıştır [144]. Du ve arkadaşları tarafından 2018 yılında yapılan bir çalışmada ise 0,1 mA/cm² deşarj akımı altında spesifik kapasite 726 mAh/g ile sınırlı kalmıştır. 0,2 mA/cm² deşarj akımı altında spesifik kapasite 376.7 mAh/g civarındadır [155]. Au@Ag-rGO katot kullanarak saf oksijen ve 0,1 mA/cm² deşarj akımı şartları altında yaptığımız simülasyon çalışmasında spesifik kapasite yaklaşık 2512 mAh/g olarak bulunmuştur.

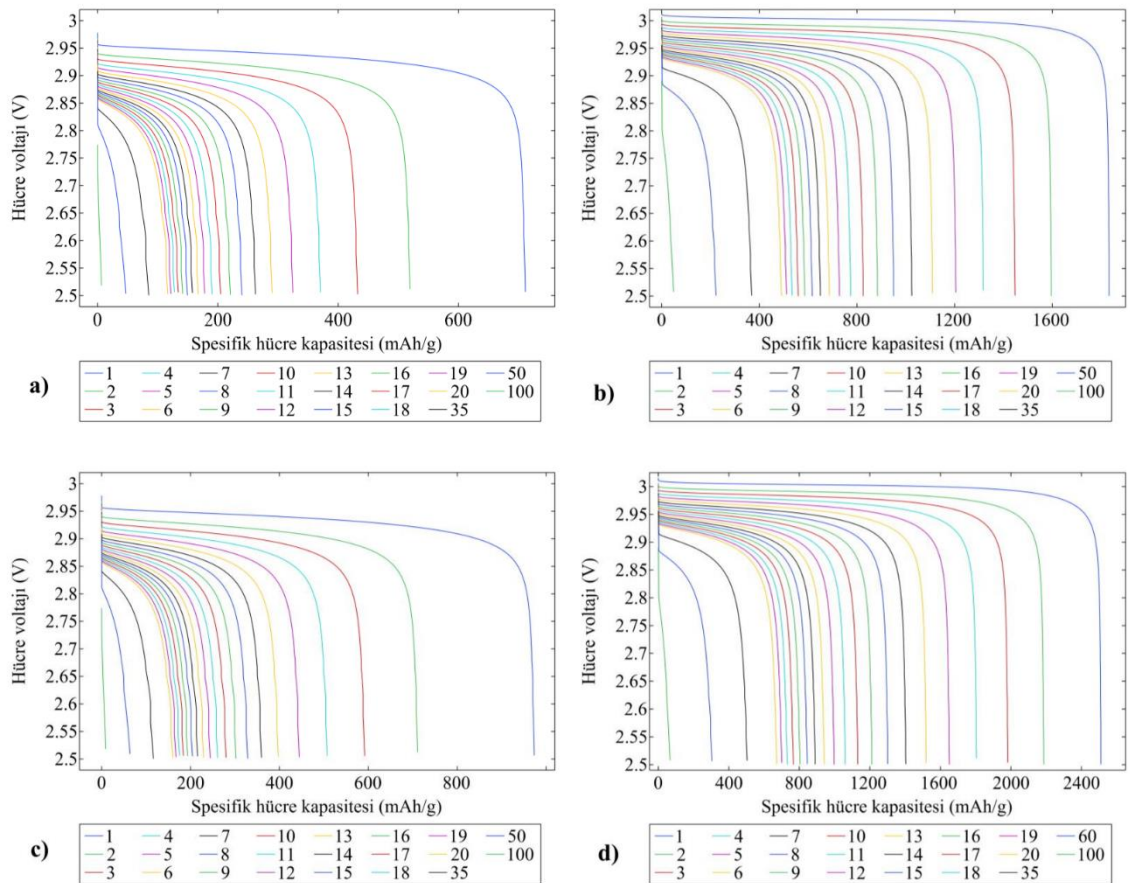
Oluşturulan simülasyon grafiklerinden elde edilen veriler ile Au@Ag-rGO katot ve Karbon katot için hava ve saf oksijen ile farklı deşarj akımı yoğunluğundaki başlangıç voltajı ve spesifik kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 6.1'de verilmiştir. Tablodaki sonuçlarda, saf oksijen ile çalışan Au@Ag-rGO katodun diğer kombinasyonlara göre daha yüksek başlangıç voltajı ve kapasiteye sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 6.1 : Au@Ag-rGO katot ile Karbon katodun hava ve saf oksijen ile uygulanan akım yoğunluğuna göre başlangıç voltajı ve spesifik kapasitelerinin karşılaştırması.

Akım Yoğunluğu	Au@Ag-rGO katot				Karbon katot			
	Hava		Oksijen		Hava		Oksijen	
	Voltaj	Kapasite	Voltaj	Kapasite	Voltaj	Kapasite	Voltaj	Kapasite
0,1 mA/cm ²	2,98 V	978 mAh/g	3,2 V	2512 mAh/g	2,98 V	722 mAh/g	3,1 V	1817 mAh/g
0,2 mA/cm ²	2,96 V	521 mAh/g	3 V	1802 mAh/g	2,96 V	374 mAh/g	2,99 V	1334 mAh/g
0,4 mA/cm ²	2,94 V	260 mAh/g	2,98 V	1076 mAh/g	2,94 V	192 mAh/g	2,98 V	787 mAh/g
0,8 mA/cm ²	2,92 V	137 mAh/g	2,96 V	581 mAh/g	2,92 V	97 mAh/g	2,96 V	411 mAh/g

6.2. Döngü Sayısının Kapasiteye ve Hücre Voltajına Etkisi

Şekil 6.2, ön kabuller ve Tablo 5.2'deki belirtilen parametreler ile 0,1 mA/cm² akım yoğunluğu altında, Au@Ag-rGO katot ve Karbon katot için hava ve saf oksijen ile döngü sayısına göre çizilen hücre voltajı ve hücre kapasitesi profillerini göstermektedir. Şekil, 100 döngülük bir simülasyonu göstermektedir.



Şekil 6.2 : 0,1 mA/cm² akım yoğunluğu altında farklı döngü sayıları için hücre voltajı ve hücre kapasitesi profilleri (a) Karbon katot/Hava, b) Karbon katot/O₂, c) Au@Ag-rGO katot/Hava, d) Au@Ag-rGO katot/O₂).

Şekil 6.2'den elde edilen verilerden yola çıkarak, döngü sayısına göre Au@Ag-rGO katot ile karbon katodun hava ve saf oksijen ile spesifik kapasite değişimleri ve yüzdesel olarak kapasite korunumlarının karşılaştırılması Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2 : Döngü sayısına göre Au@Ag-rGO katot ile karbon katodun hava ve saf oksijen ile spesifik kapasite değişimleri ve yüzdesel olarak kapasite korunumlarının karşılaştırılması

Döngü Sayısı	Au@Ag-rGO katot				Karbon katot			
	Hava		Oksijen		Hava		Oksijen	
	Kapasite (mAh/g)	Kapasite Korunumu	Kapasite (mAh/g)	Kapasite Korunumu	Kapasite (mAh/g)	Kapasite Korunumu	Kapasite (mAh/g)	Kapasite Korunumu
1	978	% 100	2512	% 100	722	% 100	1817	% 100
2	714	% 73	2191	% 87	521	% 72	1591	% 88
3	594	% 61	1988	% 79	435	% 60	1439	% 79
4	518	% 53	1804	% 72	380	% 53	1304	% 72
5	438	% 45	1655	% 66	321	% 44	1203	% 66
6	399	% 41	1555	% 62	289	% 40	1133	% 62
7	365	% 37	1407	% 56	263	% 36	1047	% 58
8	335	% 34	1307	% 52	243	% 34	977	% 54
9	307	% 31	1212	% 48	224	% 31	897	% 49
10	282	% 29	1144	% 46	208	% 29	816	% 45
20	172	% 18	667	% 27	128	% 18	497	% 27
35	122	% 12	503	% 20	91	% 13	384	% 21
50	71	% 7	322	% 13	56	% 8	234	% 13
100	14	% 1	96	% 4	11	% 2	67	% 4

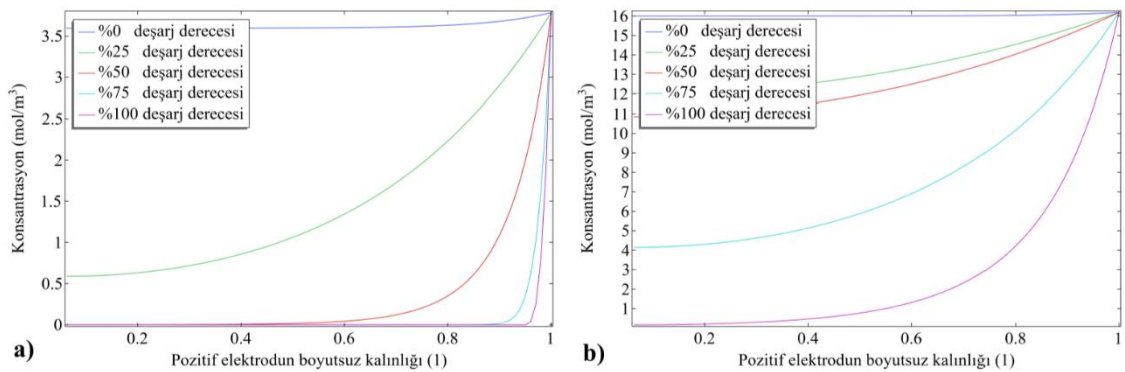
Şekil 6.2-d'deki grafikten ve Tablo 6.2'deki verilerden hareketle, saf oksijen ve Au@Ag-rGO katot ile çalışan hücre için birinci döngüde spesifik kapasite 2512 mAh/g civarındadır. İkinci döngüde spesifik kapasite 2191 mAh/g, üçüncü döngüde 1988 mAh/g şeklinde devam etmektedir. Birinci döngüde %100 olan kapasite tutma oranı, ikinci döngüde %87 civarına, üçüncü döngüde %79 civarına düşmüştür. Onuncu döngüde spesifik kapasitenin 1144 mAh/g civarına ve kapasite tutma oranının %46 civarına düştüğü görülmektedir. 50 döngü sonrasında 322 mAh/g spesifik kapasite 100 döngü sonrasında 100 mAh/g'in altına düşmüştür ve ilk döngüye göre kapasite tutma oranı %4 civarındadır.

Saf oksijen ve karbon katot ile çalışan hücre için (Şekil 6.2-b) birinci döngüde spesifik kapasite 1817 mAh/g civarındadır. İkinci döngüde spesifik kapasite 1591 mAh/g, üçüncü döngüde 1439 mAh/g şeklinde devam etmektedir. Birinci döngüde %100 olan kapasite tutma oranı, ikinci döngüde %88 civarına, üçüncü döngüde %79 civarına düşmüştür. Onuncu döngüde spesifik kapasitenin 816 mAh/g civarına ve kapasite tutma oranının %45 civarına düştüğü görülmektedir. 50 döngü sonrasında 234 mAh/g spesifik

kapasite 100 döngü sonrasında 70 mAh/g'ın altına düşmüştür ve ilk döngüye göre kapasite tutma oranı %4 civarındadır. Sahapatsombut ve arkadaşları tarafından 2013 yılında benzer şartlar altında 0.1 mA/cm² akım yoğunluğunda karbon katot ile yapmış oldukları simülasyon çalışmasında birinci döngüde 700 mAh/g kapasiteye ulaşan hücre, onuncu döngüde 352 mAh/g civarı kapasiteye düşmüştür. Kapasite tutma oranının onuncu döngüde %50 civarına gerilediğini belirtmişlerdir [156]. Sahapatsombut ve arkadaşları tarafından 2014 yılında 0.05 mA/cm² akım yoğunluğunda karbon katot ile yapılan bir diğer simülasyon çalışmasında birinci döngüde 226 mAh/g kapasiteye ulaşan hücre, sekizinci döngüde 132 mAh/g civarı kapasiteye düşmüştür. Ayrıca kapasite tutma oranının ikinci döngüde %65'e kademeli olarak düştüğünü ve daha sonra hafifçe azalarak sekizinci döngüde %58'e gerilediğini belirtmişlerdir. [144]. Au@Ag-rGO katot kullanarak saf oksijen ve 0,1 mA/cm² deşarj akımı şartları altında yaptığımız simülasyon çalışmasında birinci döngüde 2512 mAh/g olan spesifik kapasite onuncu döngüde 1144 mAh/g civarındadır.

6.3. Oksijen Konsantrasyonu Değişimi

Şekil 6.3, ön kabuller ve Tablo 5.2'deki belirtilen parametreler ile Au@Ag-rGO katot için hava ve saf oksijen ile 0.1 mA/cm² deşarj akım yoğunluğu için farklı deşarj durumlarında, pozitif gözenekli elektrottaki oksijen konsantrasyonunu göstermektedir.



Şekil 6.3 : 0.1 mA/cm² deşarj akım yoğunluğu için farklı deşarj durumlarında pozitif gözenekli elektrottaki oksijen konsantrasyonu (a) Au@Ag-rGO katot/Hava, (b) Au@Ag-rGO katot/O₂).

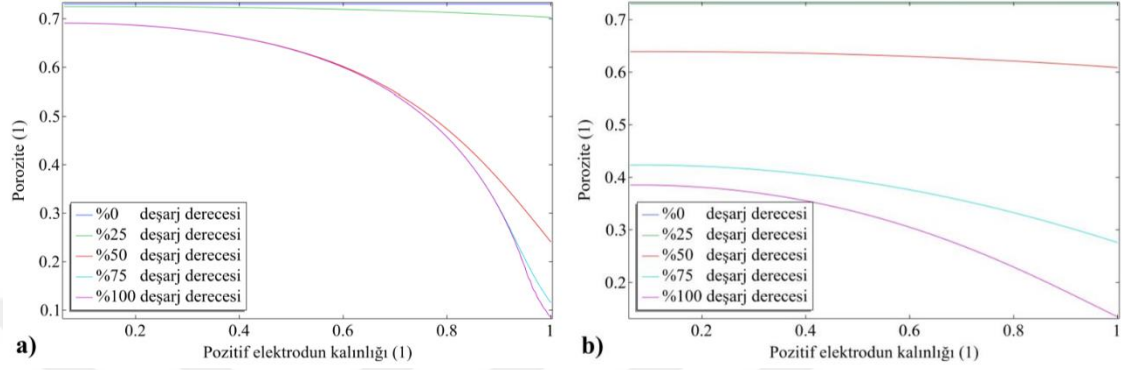
Şekil 6.3-a'da Au@Ag-rGO katot ve hava ile yapılan simülasyonda %100 deşarj derecesi durumunda oksijen konsantrasyonu, katodun oksijen toplayıcı kısmından ani bir şekilde $3,77 \text{ mol/m}^3$ 'ten $0,01 \text{ mol/m}^3$ civarına kadar düşmektedir. %75 deşarj derecesi durumunda konsantrasyon, %100 deşarj derecesi ile benzer bir profil sergilemektedir. %50 deşarj derecesi, %100 deşarj derecesine göre kısmen daha geniş bir kavis izlemektedir. %25 deşarj derecesinde ise konsantrasyon katodun oksijen toplayıcı kısmında $3,77 \text{ mol/m}^3$ 'ten geniş bir kavisle $0,52 \text{ mol/m}^3$ civarına düşmektedir. Sahapatombut ve arkadaşları tarafından 2013 yılında benzer şartlar altında 0.1 mA/cm^2 akım yoğunluğunda karbon katot ile yapmış oldukları simülasyon çalışmasında %25 deşarj derecesinde oksijen konsantrasyonu $0,36 \text{ mol/m}^3$, %50 deşarj derecesinde $0,14 \text{ mol/m}^3$ ve %100 deşarj derecesinde ise $0,01 \text{ mol/m}^3$ civarına kadar düşmektedir [147]. Du ve arkadaşları tarafından 2018 yılında yapılan bir çalışmada ise $0,05 \text{ mA/cm}^2$ deşarj akımı ile benzer şartlar altında karbon katot ile yapmış oldukları simülasyon çalışmasında %0 deşarj derecesinde $3,75 \text{ mol/m}^3$ olan oksijen konsantrasyonu %100 deşarj derecesinde $0,1 \text{ mol/m}^3$ 'ün altına düşmüştür [155].

Şekil 6.3-b'de Au@Ag-rGO katot ve saf oksijen ile yapılan simülasyonda ise %100 deşarj derecesinde oksijen konsantrasyonu, katodun oksijen toplayıcı kısmında $15,99 \text{ mol/m}^3$ 'ten geniş bir kavis ile $0,04 \text{ mol/m}^3$ civarına kadar düşmektedir. %75 deşarj derecesinde konsantrasyon $15,99 \text{ mol/m}^3$ 'ten geniş bir kavis ile $4,09 \text{ mol/m}^3$ civarına kadar düşmektedir. %50 deşarj derecesinde konsantrasyon $10,95 \text{ mol/m}^3$, %25 deşarj derecesinde ise $12,01 \text{ mol/m}^3$ civarına kadar düşmektedir.

Şekil 6.3'te görüldüğü üzere Au@Ag-rGO katot için hava ve saf oksijen ile yapılan her iki grafikte de pozitif elektrodun oksijen besleme tarafında yakın bölgelerdeki oksijen konsantrasyonu, beklendiği gibi azalmaktadır. Buradan, deşarj derecesi arttıkça katot oksijen besleme tarafında yakın bölgede oksijen azalması meydana geldiği sonucuna varılabilir. Ayrıca, gözenekli elektrot yüzey aktif alanında Li_2O_2 birikmesinden kaynaklanan hızlı gözeneklilik tıkanması ve gözeneklerin dolması da hücreye oksijen taşınmasını sınırlar ve elektrot gözenekliliğinin tam olarak kullanılamamasına sebebiyet vermektedir. Bu durum da oksijen taşınımının kısıtlanmasına yol açmaktadır ve hücre kapasitesini ciddi şekilde sınırlamaktadır.

6.4. Porozite Değişimi

Şekil 6.4, ön kabuller ve Tablo 5.2'deki belirtilen parametreler ile Au@Ag-rGO katot için hava ve saf oksijen ile 0.1 mA/cm² deşarj akımı yoğunluğu altında, farklı deşarj profilleri ile lityum hava pil hücresi içindeki gözeneklilik profilini göstermektedir.



Şekil 6.4 : 0.1 mA/cm² deşarj akımı yoğunluğu altında, farklı deşarj profilleri ile lityum hava pil hücresi içindeki gözeneklilik profili (a) Au@Ag-rGO katot/Hava, (b) Au@Ag-rGO katot/O₂).

Şekil 6.4-a'da görüldüğü üzere Au@Ag-rGO katot için hava ile yapılan simülasyonda pil hücresi full şarj durumunda iken (%0 deşarj derecesi) porozite 0,74 civarındadır. %25 deşarj derecesinde ise pozitif elektrodun oksijen besleme tarafına yakın bölgelerde porozite 0,71 seviyelerine düşmektedir. %50 deşarj derecesinde porozite 0,24, %75 deşarj derecesinde 0,12 ve %100 deşarj derecesinde ise 0,08 civarına kadar düşmektedir. Sahapatsombut ve arkadaşları tarafından 2013 yılında benzer şartlar altında karbon katot ile yapmış oldukları çalışmada porozite değeri %100 deşarj durumunda 0,1 birim civarına kadar düşmektedir [147].

Şekil 6.4-b'de görüldüğü üzere Au@Ag-rGO katot için saf oksijen ile yapılan simülasyonda ise pil hücresi full şarj durumunda iken porozite 0,74 civarındadır. %25 deşarj derecesinde %0 deşarj derecesi ile benzer bir profil sergilemektedir. %50 deşarj derecesinde porozite 0,64'ten 0,61'e düşmektedir. %75 deşarj derecesinde porozite 0,42'den 0,28'e, %100 deşarj derecesinde ise 0,38'den 0,12'ye kadar düşmektedir.

Şekil 6.4'te görüldüğü üzere Au@Ag-rGO katot için hava ve saf oksijen ile yapılan her iki grafikte de pozitif elektrodun oksijen besleme tarafına yakın bölgelerde porozite, beklendiği gibi azalmaktadır. Bu durum oksijenin hücre içine difüzyonunu engellemektedir.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Altın@Gümüş-İndirgenmiş grafen oksit katot kullanarak saf oksijen ve $0,1 \text{ mA/cm}^2$ deşarj akımı şartları altında yaptığımız bu çalışmada hedeflenen 2000 mAh/g deşarj kapasitesinin üzerinde bir değer olan 2512 mAh/g 'lık bir spesifik kapasiteye ulaşılmıştır. Bir diğer hedef olan en az 10 döngü boyunca 1000 mAh/g üzerinde bir spesifik hücre kapasitesi korunumu da sağlanmıştır. Birinci döngüde 2512 mAh/g olan kapasite, ikinci döngüde %87 korunum ile 2191 mAh/g , üçüncü döngüde %79 korunum ile 1988 mAh/g şeklinde bulunmuştur. 10 döngü sonunda spesifik kapasite 1144 mAh/g ile %46'lık bir korunum sergilemiştir. Kapasite, yüz döngü sonunda ise %4'lük korunum ile 100 mAh/g 'ın altına düşmüştür. Yapılan bu çalışma ışığında Altın@Gümüş-İndirgenmiş grafen oksit katodun, teoride karbon katoda göre daha yüksek spesifik hücre kapasitesine sahip olduğu söylenebilir.

7.2. Öneriler

Bu çalışmada sentezlenen Au@Ag-rGO katot ile gerçek bir pil hücresi yapıp, test edilebilir. Test sonucundaki deneysel veriler simülasyondaki verilerle karşılaştırılarak çıkarımlar yapılabilir. Deneysel veriler ile simülasyonda çeşitli iyileştirmeler yapılabilir. Fiziksel deneylere göre simülasyon çok daha hızlı sonuçlar verebildiğinden, istenen değişkenler değiştirilerek hızlıca ve pratik şekilde çeşitli simülasyonlar yapılabilir. Ayrıca bu çalışmada eksik kalan şarj simülasyonu yapılarak, katot içerisindeki altın ve gümüş nanopartiküllerinin şarj performansına etkisi simüle edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Abraham, K. M. ve Jiang, Z., (1996), A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium / Oxygen Battery, *Journal of The Electrochemical Society*, 143(1), 1–5.
- [2] Antolini, E., (2004), LiCoO₂: Formation, Structure, Lithium and Oxygen Nonstoichiometry, Electrochemical Behaviour and Transport Properties, *Solid State Ionics*, 170, 159–171.
- [3] Claus, D. ve Besenhard, J. O., (2011), *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.
- [4] IRENA, (2015), Battery Storage for Renewables : Market Status and Technology Outlook, *International Renewable Energy Agency*, (January), 60.
- [5] David, L., (2011), *Linden's Handbook of Batteries*, The McGraw-Hill Companies.
- [6] Kirubakaran, A. ve diğerleri, (2009), A Review on Fuel Cell Technologies and Power Electronic Interface, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2430–2440.
- [7] Ferhholm, A., (2019), They Developed the World's Most Powerful Battery, *The Royal Swedish Academy of Sciences*.
- [8] Kang, J. H. ve diğerleri, (2020), Lithium-air Batteries: Air-breathing Challenges and Perspective, *ACS Nano*, 14(11), 14549–14578.
- [9] Girishkumar, G. ve diğerleri, (2010), Lithium-air Battery: Promise and Challenges, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(14), 2193–2203.
- [10] Lu, J. ve diğerleri, (2014), Aprotic and Aqueous Li-O₂ Batteries, *Chemical Reviews*, 114(11), 5611–5640.
- [11] Bruce, P. G. ve diğerleri, (2012), Li-O₂ and LiS Batteries With High Energy Storage, *Nature Materials*, 11(1), 19–29.
- [12] Balogun, M. S. ve diğerleri, (2018), Achieving High Gravimetric Energy Density for Flexible Lithium-ion Batteries Facilitated by Core-double-shell Electrodes, *Energy and Environmental Science*, 11(7), 1859–1869.
- [13] Li, Y. ve Lu, J., (2017), Metal-Air Batteries : Future Electrochemical Energy Storage of Choice?, *ACS Energy Lett*, 2(6), 1370–1377.
- [14] Xu, W. ve diğerleri, (2009), Optimization of Nonaqueous Electrolytes for Primary Lithium/Air Batteries Operated in Ambient Environment, *Journal of The Electrochemical Society*, 156(10), A773.
- [15] Kırkbınar, M., (2019), *Lityum Hava Bataryalari İçin Lityum Alüminyum Titanyum Fosfat Esaslı Cam Seramik Membranların Geliştirilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [16] Kul, B., (2020), Geçmişten Günümüze Piller, *Takvim-i Vekayi*, 8(1), 104–115.

- [17] Débart, A. ve diğerleri, (2008), α -MnO₂ Nanowires: A Catalyst for the O₂ Electrode in Rechargeable Lithium Batteries, *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(24), 4521–4524.
- [18] Xiao, J. ve diğerleri, (2010), Optimization of Air Electrode for Li/Air Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 157(4), A487.
- [19] Kuboki, T. ve diğerleri, (2005), Lithium-air Batteries Using Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquid Electrolyte, *Journal of Power Sources*, 146, 766–769.
- [20] Read, J. ve diğerleri, (2003), Oxygen Transport Properties of Organic Electrolytes and Performance of Lithium/Oxygen Battery, *Journal of The Electrochemical Society*, 150(10), A1351.
- [21] Zhang, J. G. ve diğerleri, (2010), Ambient Operation of Li/Air Batteries, *Journal of Power Sources*, 195(13), 4332–4337.
- [22] Xiao, J. ve diğerleri, (2010), Hybrid Air-Electrode for Li/Air Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 157(3), A294.
- [23] Aurbach, D. ve diğerleri, (2002), A Short Review of Failure Mechanisms of Lithium Metal and Lithiated Graphite Anodes In Liquid Electrolyte Solutions, *Solid State Ionics*, 148, 405–416.
- [24] Yamaki, J. I. ve diğerleri, (1998), A Consideration of the Morphology of Electrochemically Deposited Lithium in An Organic Electrolyte, *Journal of Power Sources*, 74(2), 219–227.
- [25] Williams, M. L., (1996), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition, *Occupational and Environmental Medicine*, 53(7), 504–504.
- [26] Imanishi, N. ve diğerleri, (2008), Lithium Anode for Lithium-air Secondary Batteries, *Journal of Power Sources*, 185(2), 1392–1397.
- [27] Kowalczyk, I. ve diğerleri, (2007), Li-air Batteries: A Classic Example of Limitations Owing to Solubilities, *Pure and Applied Chemistry*, 79(5), 851–860.
- [28] Jung, K. N. ve diğerleri, (2016), Rechargeable Lithium-air Batteries: A Perspective on the Development of Oxygen Electrodes, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(37), 14050–14068.
- [29] Ogasawara, T. ve diğerleri, (2006), Rechargeable Li₂O₂ Electrode for Lithium Batteries, *Journal of the American Chemical Society*, 128(4), 1390–1393.
- [30] Cui, Y. ve diğerleri, (2011), A free-standing-type Design for Cathodes of Rechargeable Li-O₂ Batteries, *Energy and Environmental Science*, 4(11), 4727–4734.
- [31] Mitchell, R. R. ve diğerleri, (2011), All-carbon-nanofiber Electrodes for High-Energy Rechargeable Li-O₂ Batteries, *Energy and Environmental Science*, 4(8), 2952–2958.
- [32] Tran, C. ve diğerleri, (2011), Increased Discharge Capacity of a Li-air Activated Carbon Cathode Produced by Preventing Carbon Surface Passivation, *Carbon*, 49(4), 1266–1271.

- [33] Algül, H., (2015), *Lityum Hava Pilleri İçin Ag/Mg Katkılı Anot Malzemelerinin Geliştirilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [34] Thackeray, M. M., (1997), Manganese Oxides for Lithium Batteries, *Progress in Solid State Chemistry*, 25(1–2), 1–71.
- [35] Kraytsberg, A. ve Ein-Eli, Y., (2011), Review on Li-air Batteries - Opportunities, Limitations and Perspective, *Journal of Power Sources*, 196(3), 886–893.
- [36] Çelik, M., (2020), *Katı lityum hava pilleri için polimer jel elektrolitlerin geliştirilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [37] Zheng, J. P. ve diğerleri, (2008), Theoretical Energy Density of Li–Air Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 155(6), A432.
- [38] Ubeyd, T., (2012), *PVD Yöntemi İle Silisyum Matrisli Karbon Nanotüp Takviyeli Nano Kompozit Elektrotların Geliştirilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [39] Magasinski, A. ve diğerleri, (2010), Toward Efficient Binders for Li-ion Battery Si-based Anodes: Polyacrylic Acid, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2(11), 3004–3010.
- [40] Kanevskii, L. S. ve Dubasova, V. S., (2005), Degradation of Lithium-ion Batteries and How to Fight It: A Review, *Russian Journal of Electrochemistry*, 41, 1–16.
- [41] Diwakar, V. D., (2009), *Towards Efficient Models For Lithium Ion Batteries*, (Doktora Tezi), Tennessee Technological University, Tennessee.
- [42] Kartal, M., (2014), *Lityum Hava Pilleri İçin Yüksek Kararlılıkta Elektrolitlerin Geliştirilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [43] He, P. ve diğerleri, (2010), A Li-air Fuel Cell With Recycle Aqueous Electrolyte for Improved Stability, *Electrochemistry Communications*, 12(12), 1686–1689.
- [44] Kumar, B. ve Kumar, J., (2010), Cathodes for Solid-State Lithium–Oxygen Cells: Roles of Nasicon Glass-Ceramics, *Journal of The Electrochemical Society*, 157(5), A611.
- [45] Laoire, C. Ó. ve diğerleri, (2011), Rechargeable Lithium/TEGDME-LiPF₆/O₂ Battery, *Journal of The Electrochemical Society*, 158(3), A302.
- [46] Xiao, J. ve diğerleri, (2011), Hierarchically Porous Graphene as a Lithium/Air Battery Electrode, *Nano Letters*, 11, 5071–5078.
- [47] Freunberger, S. A. ve diğerleri, (1930), Reactions in the Rechargeable Lithium-O₂ Battery With Alkyl Carbonate Electrolytes.
- [48] Bryantsev, V. S. ve diğerleri, (2011), Predicting Solvent Stability in Aprotic Electrolyte Li–Air Batteries Nucleophilic Substitution by the Superoxide Anion Radical, *J. Phys. Chem.*, (115), 12399–12409.

- [49] Herranz, J. ve diğerleri, (2012), Using Rotating Ring Disc Electrode Voltammetry to Quantify the Superoxide Radical Stability of Aprotic Li–Air Battery Electrolytes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(36), 9084–19094.
- [50] Aurbach, D. ve Cohen, Y., (1996), The Application of Atomic Force Microscopy for the Study of Li Deposition Processes, *Journal of The Electrochemical Society*, 143(11), 3525–3532.
- [51] Xu, W. ve diğerleri, (2014), Lithium Metal Anodes for Rechargeable Batteries, *Energy and Environmental Science*, 7(2), 513–537.
- [52] Mccloskey, B. D. ve diğerleri, (2012), On the Mechanism of Nonaqueous Li–O₂ Electrochemistry on C and Its Kinetic Overpotentials: Some Implications for Li–Air Batteries, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 23897–23905.
- [53] Thotiyl, M. M. O. ve diğerleri, (2013), The Carbon Electrode in Nonaqueous Li–O₂ Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 494–500.
- [54] Gierszewski, P. J. ve diğerleri, (1990), Properties of LiOH and LiNO₃ aqueous solutions, *Fusion Engineering and Design*, 13(1), 59–71.
- [55] Imanishi, N. ve Yamamoto, O., (2019), Perspectives and Challenges of Rechargeable Lithium–Air Batteries, *Materials Today Advances*, 4, 100031.
- [56] Kumar, B. ve diğerleri, (2010), A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium–Air Battery, *Journal of The Electrochemical Society*, 157(1), A50.
- [57] Wang, C. ve diğerleri, (2019), Lithium-air batteries: Challenges coexist with opportunities, *APL Materials*, 7(4).
- [58] Baydemir, T., (2020), Yeni Enerji Kaynağı Lityum-Metal Piller Olabilir, *Bilim ve Teknik*, 1, 50–53.
- [59] Wang, L. ve diğerleri, (2018), Engineering of Lithium-Metal Anodes Towards a Safe and Stable Battery, *Energy Storage Materials*, 14(February), 22–48.
- [60] Zor, M., (2015), Kompozit Malzemeler Ders Notları.
- [61] Strong, B. A., (2008), *Fundamentals of Composites Manufacturing, Materials, Methods and Applications*, Society of Manufacturing Engineers.
- [62] Balasubramanian, M., (2014), *Composite Materials and Processing*, CRC Press.
- [63] Krishan K. Chawla, (2019), *Composite Materials: Science and Engineering*, Springer Nature Switzerland AG.
- [64] Yao, J. ve diğerleri, (2019), *Highway Engineering Composite Material and Its Application*, Springer.
- [65] Golsheikh, A. M., (2014), *Graphene-Based Metal/Metal Sulphide Nanocomposites: Fabrication, Characterization and its Applications*, (Doktora Tezi), Department of Physics, University of Malaya, Kuala Lumpur.
- [66] Geim, A. K. ve Novoselov, K. S., (2007), The Rise of Graphene, *Nature Materials*, 6(3), 183–191.
- [67] Novoselov, K. S. ve diğerleri, (2004), Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Sciencemag*, 306(52), 666–669.

- [68] Du, X. ve diğeri, (2008), Approaching Ballistic Transport in Suspended Graphene, *Nature Nanotechnology*, 3(8), 491–495.
- [69] Nagashio, K. ve diğeri, (2009), Mobility Variations in Mono and Multi-layer Graphene Films, *Applied Physics Express*, 2(2), 11–14.
- [70] Balandin, A. A. ve diğeri, (2008), Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *Nano Letters*, 8(3), 902–907.
- [71] NOORDEN, R., (2012), Beyond sticky tape: Graphene, *Nature (London)*, 483(7389), 5–6.
- [72] Peng, T. ve diğeri, (2013), Direct Transformation of Amorphous Silicon Carbide Into Graphene Under Low Temperature and Ambient Pressure, *Scientific Reports*, 3, 1–7.
- [73] Kim, K. S. ve diğeri, (2009), Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes, *Nature*, 457(7230), 706–710.
- [74] Reina, A. ve diğeri, (2008), Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition, *Nano Letters*, 9, 30–35.
- [75] Yu, Q. ve diğeri, (2008), Graphene Segregated on Ni Surfaces and Transferred to Insulators, *Applied Physics Letters*, 93(11).
- [76] Bae, S. ve diğeri, (2010), Roll-to-roll Production of 30-inch Graphene Films for Transparent Electrodes, *Nature Nanotechnology*, 5(8), 574–578.
- [77] Radic, S. ve diğeri, (2013), Competitive Binding of Natural Amphiphiles With Graphene Derivatives, *Scientific Reports*, 3, 1–8.
- [78] Kopelevich, Y. ve Esquinazi, P., (2007), Graphene Physics in Graphite, *Advanced Materials*, 19(24), 4559–4563.
- [79] Schniepp, H. C. ve diğeri, (2006), Functionalized Single Graphene Sheets Derived From Splitting Graphite Oxide, *Journal of Physical Chemistry B*, 110(17), 8535–8539.
- [80] Mcallister, M. J. ve diğeri, (2007), Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite, *Society*, 19(4), 4396–4404.
- [81] Cuong, T. V. ve diğeri, (2010), Solution-Processed ZnO-Chemically Converted Graphene Gas Sensor, *Materials Letters*, 64(22), 2479–2482.
- [82] Wang, X. ve diğeri, (2008), Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Nano Letters*, 8, NO. 1, 323–327.
- [83] BEDELOĞLU, A. ve TAŞ, M., (2016), Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri, *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, 16(3), 544–554.
- [84] Chua, C. K. ve Pumera, M., (2014), Chemical Reduction of Graphene Oxide: A Synthetic Chemistry Viewpoint, *Chemical Society Reviews*, 43(1), 291–312.
- [85] Chua, C. K. ve Pumera, M., (2013), Reduction of Graphene Oxide With Substituted Borohydrides, *Journal of Materials Chemistry A*, 1(5), 1892–1898.

- [86] Park, S. ve diğeri, (2011), Hydrazine-reduction of Graphite- and Graphene Oxide, *Carbon*, 49(9), 3019–3023.
- [87] Ambrosi, A. ve diğeri, (2012), Lithium Aluminum Hydride as Reducing Agent for Chemically Reduced Graphene Oxides, *Chemistry of Materials*, 24(12), 2292–2298.
- [88] Kovtyukhova, N. I., (1999), Layer-by-layer Assembly of Ultrathin Composite Films From Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations, *Chemistry of Materials*, 11(3), 771–778.
- [89] Marcano, D. C. ve diğeri, (2010), Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814.
- [90] Yu, H. ve diğeri, (2016), High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method, *Scientific Reports*, 6(October), 1–7.
- [91] Li, D. ve diğeri, (2008), Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets, *Nature Nanotechnology*, 3(2), 101–105.
- [92] Çiftçi, H. ve diğeri, (2020), Bioactive Nanoparticles Synthesized Via Biogenic, *Black Sea Journal of Engineering and Science*.
- [93] Yavuz, İ. ve diğeri, (2021), Biyolojik Sistemli Nanopartiküller, (1), 93–108.
- [94] dağlıoğlu, yeşim, (2018), Nanopartikül Karakterizasyon Yöntemleri ve Ekotoksikite Deneylerindeki Önemi, *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 1, 1–17.
- [95] Rai, V. K., (2022), *Upconverting Nanoparticles*, WILEY-VCH GmbH.
- [96] Gai, S. ve diğeri, (2014), Recent Progress in Rare Earth Micro/Nanocrystals: Soft Chemical Synthesis, Luminescent Properties, and Biomedical Applications, *Chemical Reviews*, 114(4), 2343–2389.
- [97] Anastasiou, E. ve diğeri, (2014), Prehistoric Schistosomiasis Parasite Found in the Middle East, *The Lancet Infectious Diseases*, 14(7), 553–554.
- [98] Liu, X. ve diğeri, (2015), Photon Upconversion Nanomaterials, *Chemical Society Reviews*, 44(6), 1299–1301.
- [99] Dhand, C. ve diğeri, (2015), Methods and Strategies for the Synthesis of Diverse Nanoparticles and Their Applications: A Comprehensive Overview, *RSC Advances*, 5(127), 105003–105037.
- [100] Mukhopadhyay, L. ve diğeri, (2017), 980 nm Excited Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺/Ba²⁺: NaZnPO₄ Upconverting Phosphors in Optical Thermometry, *Journal of Luminescence*, 187, 368–377.
- [101] Pan, Z. ve diğeri, (2012), Sunlight-Activated Long-Persistent Luminescence in the Near-infrared From Cr³⁺-Doped Zinc Gallogermanates, *Nature Materials*, 11(1), 58–63.
- [102] Yi, G. ve diğeri, (2004), Synthesis, Characterization, and Biological Application of Size-Controlled Nanocrystalline NaYF₄: Yb, Er Phosphors, *Nano letters*, 4(11), 2191–2196.

- [103] Guzel Kaya, G. ve Deveci, H., (2020), Synergistic Effects of Silica Aerogels/Xerogels on Properties of Polymer Composites: A Review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 89, 13–27.
- [104] Reiser, J. T. ve diğerleri, (2019), Sol-Gel Synthesis and Characterization of Gels with Compositions Relevant to Hydrated Glass Alteration Layers, *ACS Omega*, 4(15), 16257–16269.
- [105] Wang, Leyu ve diğerleri, (2007), Down- and Up-Conversion Luminescent Nanorods, *Advanced Materials*, 19(20), 3304–3307.
- [106] Feng, S. H. ve Li, G. H., (2017), *Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, Modern Inorganic Synthetic Chemistry: Second Edition*, Jilin University, Changchun, China.
- [107] Li, J. ve diğerleri, (2015), *Handbook of Nanoparticles*, Springer International Publishing Switzerland 2015.
- [108] Byrappa, K. ve Adschiri, T., (2007), Hydrothermal Technology for Nanotechnology, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53(2), 117–166.
- [109] Deganello, F. ve Tyagi, A. K., (2018), Solution Combustion Synthesis, Energy and Environment: Best Parameters for Better Materials, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 64(2), 23–61.
- [110] Aruna, S. T. ve Mukasyan, A. S., (2008), Combustion Synthesis and Nanomaterials, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12, 44-50.
- [111] Tiwari, S. P. ve diğerleri, (2016), Research Frontiers in Sciences Upconversion Phosphor Materials For Beginners: Synthesis And Applications, *Bhumi Publishing*, (1), 23–42.
- [112] Nguyen, T. D., (2013), From Formation Mechanisms to Synthetic Methods Toward Shape-Controlled Oxide Nanoparticles, *Nanoscale*, 5(20), 9455–9482.
- [113] Panda, A. B. ve diğerleri, (2007), Microwave Synthesis and Optical Properties of Uniform Nanorods and Nanoplates of Rare Earth Oxides, *Journal of Physical Chemistry C*, 111(5), 1861–1864.
- [114] Serpone, N., (2013), *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*, WILEY-VCH GmbH.
- [115] Cho, S. ve diğerleri, (2008), Morphology-controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: From Basic to Complex Structures, *Journal of Physical Chemistry C*, 112(33), 12769–12776.
- [116] Chen, G. ve diğerleri, (2015), Light Upconverting Core-Shell Nanostructures: Nanophotonic Control for Emerging Applications, *Chemical Society Reviews*, 44(6), 1680–1713.
- [117] Chen, H. ve diğerleri, (2020), Synthesis of Core–Shell Micro/Nanoparticles and Their Tribological Application: A Review, *Materials*, 13(20), 1–29.
- [118] Kumari, S. C. ve diğerleri, (2021), Green Synthesis of Metallic Nanoparticles: Applications and Limitations, *Nanomaterials: Application in Biofuels and Bioenergy Production Systems*, 259–281.

- [119] Shirmohammadli, Y. ve diğeri, (2018), Tannins As a Sustainable Raw Material for Green Chemistry: A Review, *Industrial Crops and Products*, 126(October), 316–332.
- [120] Hubenthal, F., (2016), *Noble Metal Nanoparticles: Synthesis and Optical Properties*, Elsevier Ltd.
- [121] Raja, P. B. ve diğeri, (2014), Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Tannins, *Materials Science- Poland*, 32(3), 408–413.
- [122] Şöhretoğlu, D. ve Sakar, M. K., (2004), Quercus Türlerinin Polifenolik Bileşikleri ve Biyolojik Aktiviteleri, *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 33(3), 183–215.
- [123] Wu, F.-C. ve diğeri, (2001), Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes and Metal Ions on Chitosan, *Pergamon*, 35, 613–618.
- [124] Can, M., (2010), *Polifenol – Formaldehit Reçineleri İle Palladyum ve Rodyum Adsorpsiyonu*, (Doktora Tezi), Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [125] Can, M., (2020), Green Gold Nanoparticles From Plant-Derived Materials: An Overview of the Reaction Synthesis Types, Conditions, and Applications, *Reviews in Chemical Engineering*, 36(7), 859–877.
- [126] Cao, Y. ve diğeri, (2001), DNA-Modified Core-Shell Ag/Au Nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 123(32), 7961–7962.
- [127] Ovais, M. ve diğeri, (2017), Current State and Prospects of the Phytosynthesized Colloidal Gold Nanoparticles and Their Applications in Cancer Theranostics, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 101(9), 3551–3565.
- [128] Karthikeyan, B. ve Loganathan, B., (2013), Rapid Green Synthetic Protocol for Novel Trimetallic Nanoparticles, *Hindawi*, 1–9.
- [129] Can, M. ve diğeri, (2015), Reduction of palladium onto pyrogallol-derived nano-resin and its mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 275, 322–330.
- [130] Can, M. ve diğeri, (2012), Synthesis and Characterization of Gallic Acid Resin and Its Interaction with Palladium(II), Rhodium(III) Chloro Complexes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(17), 6052–6063.
- [131] W. M. Haynes, David R. Lide, T. J. B., Ed., (2016), *CRC Handbook of Chemistry and Physics 97th Edition*, CRC Press.
- [132] Huang, X. ve diğeri, (2011), One-step Room-Temperature Synthesis of Au@Pd Core-Shell Nanoparticles With Tunable Structure Using Plant Tannin as Reductant and Stabilizer, *Green Chemistry*, 13(4), 950.
- [133] Suzuki, M. ve diğeri, (2009), Preparation and Catalytic Reaction of Au/Pd Bimetallic Nanoparticles in Apo-ferritin, *Chemical Communications*, (32), 4871.
- [134] Govindaraju, K. ve diğeri, (2008), Silver, Gold and Bimetallic Nanoparticles Production Using Single-Cell Protein (*Spirulina Platensis*) Geitler, *Journal of Materials Science*, 43(15), 5115–5122.

- [135] Tamuly, C. ve diğerleri, (2013), In Situ Biosynthesis of Ag, Au and Bimetallic Nanoparticles Using Piper Pedicellatum C.DC: Green Chemistry Approach, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 102, 627–634.
- [136] Rai, A. ve diğerleri, (2007), Synthesis of Triangular Au Core-Ag Shell Nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, 42(7), 1212–1220.
- [137] Ma, J. ve diğerleri, (2013), Preparation of Highly Active Heterogeneous Au@Pd Bimetallic Catalyst Using Plant Tannin Grafted Collagen Fiber as the Matrix, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 366, 8–16.
- [138] Srivastava, S. K. ve diğerleri, (2013), Green Synthesis of Au, Pd and Au@Pd Core-Shell Nanoparticles via a Tryptophan Induced Supramolecular Interface, *RSC Advances*, 3(40), 18367–18372.
- [139] Nasrollahzadeh, M. ve diğerleri, (2014), Journey on Greener Pathways: Use of Euphorbia Condylcarpa M. bieb as Reductant and Stabilizer for Green Synthesis of Au/Pd Bimetallic Nanoparticles as Reusable Catalysts in the Suzuki and Heck Coupling Reactions in Water, *RSC Advances*, 4(82), 43477–43484.
- [140] Can, M. ve diğerleri, (2012), Synthesis and Characterization of Valonea Tannin Resin and Its Interaction With Palladium (II), Rhodium (III) Chloro Complexes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 6052–6063.
- [141] Mittal, A. K. ve diğerleri, (2013), Synthesis of Metallic Nanoparticles Using Plant Extracts, *Biotechnology Advances*, 31(2), 346–356.
- [142] Zhang, A.-Q. Q. ve diğerleri, (2013), Reducing Properties of Polymers in the Synthesis of Noble Metal Nanoparticles, *Polymer Reviews*, 53(2), 240–276.
- [143] Hamamoto, K. ve diğerleri, (2009), Polymerization of Phenol Derivatives By the Reduction of Gold Ions to Gold Metal, *Reactive and Functional Polymers*, 69(9), 694–697.
- [144] Sahapatsombut, U. ve diğerleri, (2014), Modelling of Operation of a Lithium-Air Battery With Ambient Air and Oxygen-Selective Membrane, *Journal of Power Sources*, 249, 418–430.
- [145] Lu, Y. C. ve diğerleri, (2011), The Discharge Rate Capability of Rechargeable Li-O₂ Batteries, *Energy and Environmental Science*, 4(8), 2999–3007.
- [146] Li, Q. ve diğerleri, (2001), Interface Properties Between a Lithium Metal Electrode and a Poly(Ethylene Oxide) Based Composite Polymer Electrolyte, *Journal of Power Sources*, 94(2), 201–205.
- [147] Sahapatsombut, U. ve diğerleri, (2013), Modelling the Micro-Macro Homogeneous Cycling Behaviour of a Lithium-Air Battery, *Journal of Power Sources*, 227, 243–253.
- [148] Gittleston, F. S. ve diğerleri, (2017), Oxygen Solubility and Transport in Li-Air Battery Electrolytes: Establishing Criteria and Strategies for Electrolyte Design, *Energy and Environmental Science*, 10(5), 1167–1179.
- [149] Johnson, L. ve diğerleri, (2014), The Role of LiO₂ Solubility in O₂ Reduction in Aprotic Solvents and Its Consequences for Li-O₂ Batteries, *Nature Chemistry*, 6(12), 1091–1099.

- [150] Stewart, S. G. ve Newman, J., (2008), The Use of UV/vis Absorption to Measure Diffusion Coefficients in LiPF_6 Electrolytic Solutions, *Journal of The Electrochemical Society*, 155(1), F13.
- [151] Kartal, M. ve diğerleri, (2016), Electrical Conductivity, Viscosity and Thermal Properties of TEGDME-Based Composite Electrolytes for Lithium-Air Batteries, *Acta Physica Polonica A*, 129(4), 816–818.
- [152] Tan, P. ve diğerleri, (2017), Advances in Modeling and Simulation of Li–Air Batteries, *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 155–189.
- [153] Yuan, H. ve diğerleri, (2019), Capacity Loss of Non-Aqueous Li-Air Battery Due to Insoluble Product Formation: Approximate Solution and Experimental Validation, *Materials Today Energy*, 14, 100360.
- [154] Torrisi, L. ve diğerleri, (2022), Measurements on Five Characterizing Properties of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Foils, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 219(6), 1–9.
- [155] Du, S. L. ve diğerleri, (2018), Simulation of Lithium-Air Battery Based on Electrochemical Model, *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 28(6).
- [156] Sahapatsombut, U. ve diğerleri, (2013), Modelling of Electrolyte Degradation and Cycling Behaviour in a Lithium-Air Battery, *Journal of Power Sources*, 243, 409–418.