

Enerji Depolama Cihazları için β -MnO₂ Bileşiğinin Yüksek Basınç Altında Yapısal ve Elektronik Özellikleri

Çağatay YAMÇIÇIER^{1*}

Öz

Bu çalışmada, MnO₂ bileşiğinin yapısal ve elektronik özellikleri hidrostatik basınç altında yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde genelleştirilmiş gradyant metodu (GGA) kullanılarak 120 GPa'ya kadar gerçekleştirildi. Çalışmada MnO₂ bileşiği kademeli olarak artan basıncın etkisiyle uzay grubu P4₂/mnm olan tetragonal yapıdan uzay grubu Pnnm olan ortorombik yapıya dönüşmüştür. Çalışmanın deneysel sonuçlarla uyumunu gözlemlemek için entalpi ve toplam enerji hesaplamaları gerçekleştirildi. Ayrıca çalışmada MnO₂ bileşiğinin elektronik özellikleri araştırıldı. Yapılan hesaplamalar sonucunda MnO₂ bileşiğinde yaklaşık olarak 9.8 GPa'da bir faz geçişi meydana geldiği ve tetragonal yapıdan ortorombik yapıya geçildiği sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler: Yapısal faz geçişi, Yoğunluk fonksiyonel teori, Ab-initio, Ara durum, Enerji depolama.

Structural and Electronic Properties of β -MnO₂ Compound Under High Pressure for Energy Storage Devices

Abstract

In this study, the structural and electronic properties of the MnO₂ compound were determined up to 120 GPa under hydrostatic pressure using the generalized gradient method (GGA) within the framework of density functional theory (DFT). In the study, the MnO₂ compound transformed from the tetragonal structure with the space group P4₂/mnm to the orthorhombic structure with the space group Pnnm with the effect of gradually increasing pressure. Enthalpy and total energy calculations were performed to observe the agreement of the study with the experimental results. In addition, the electronic properties of the MnO₂ compound were investigated in the study. As a result of the calculations, it was concluded that a phase transition occurred at approximately 9.8 GPa in the MnO₂ compound and the transition from the tetragonal structure to the orthorhombic structure was concluded.

Keywords: Structural phase transition, Density functional theory, Ab-initio, Intermediate state, Energy storage.

¹Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Kadırlı Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Osmaniye, Türkiye, cagatayyamciicier@osmaniye.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0003-3033-168X>

1. Giriş

Mangan dioksit bileşiğine özgün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasından dolayı katalizör iyonlarında, moleküler eleklerde, pillerdeki sensör elektrot malzemelerinde, süper kapasitörlerin potansiyel uygulamalarında, (Arnott ve ark., 2007; Chabre ve Pannetier, 1995; de, 1959; Ruetschi, 1984; Tull, 1996; Turner ve Buseck, 1983), diğer geçiş metalleri ile kıyaslandığında, düşük fiyatı, düşük toksisitesi, çevresel etkisi ve doğadaki bolluğundan dolayı büyük ilgi duyulmakta olan (Kozawa ve Yeager, 1965) ve enerji depolama cihazlarının çeşitli uygulamalarında kullanılan önemli bir malzemedir (Walanda ve ark., 2005).

Tüm yapısal polimorfların ortak yapı taşı bir MnO_6 oktahedrondur: $3d^3$ elektronik konfigürasyonunda bir Mn^{4+} iyonu, O^{2-} iyonlarından oluşan bir oktahedronla çevrilidir. Bu oktahedronların farklı uzamsal düzenlemeleri, farklı polimorflara yol açar. Literatürde yaygın olarak bildirilen altı polimorfтан α - MnO_2 ve β - MnO_2 , hollandite (uzay grubu I_4/m) ve pirolusit ($P4_2/mnm$) yapılarına sahip olup tetragonal birim hücrelere sahiptir. λ - MnO_2 , kübik yapıya sahip olan bir spinel bileşiğidir ($Fd\bar{3}m$). δ - MnO_2 altıgen bir yapıya sahiptir ($P6_3/mmc$), ancak en ilginç olanı katmanlı bir malzemedir. γ - MnO_2 ($C2/m$) ve R- MnO_2 ($Pnma$) olarak adlandırılan iki polimorf daha bilinmektedir (Alam ve ark., 2019). Rutil tipte bir tetragonal yapısı olan β - MnO_2 , tek bir kenar paylaşımli MnO_6 oktahedra zinciri tarafından oluşturulan termodinamik olarak en kararlı yapılardan biridir (Alam ve ark., 2019).

Clendenen ve Drickamer (1966) tarafından MnO_2 üzerine yapılan X-ışını kırınım çalışmasında, 15 GPa'da olası bir birinci dereceden geçişin görüldüğü belirtilmiştir (Clendenen ve Drickamer, 1966). Liu (1966) ortam koşulları altında yüksüz bir numuneden alınan kırınım verilerine dayanarak 22 GPa ve 1000- °C'nin üzerinde bilinmeyen bir yapıya sahip bir kübik faza geçiş bildirmiştir (Liu, 1976). Haines ve ark., (1995) deneysel olarak gerçekleştirdikleri çalışmada MnO_2 'nin yüksek basınçlı yapısını ve hal denklemini belirlemek için, bu bileşiği 46 GPa'ya kadar X-ışını toz kırınımı ile incelemiş ve 7.3 GPa'da faz geçişi raporlamışlardır (Haines ve ark., 1995).

Bolzan ve ark., (1997); Haines ve ark., (2001); Kingma ve ark., (1995) tarafından yapılan çalışmalarda rutil tipi yapıdaki dioksitlerin (SiO_2 , GeO_2 ve SnO_2 gibi) yüksek basıncın etkisiyle uzay grubu $Pnmm$ olan ortorombik yapıya dönüşümü gözlenmiştir (Bolzan ve ark., 1997; Haines ve ark., 2001; Kingma ve ark., 1995). Ayrıca son yıllarda MgH_2 (Kürkçü ve Merdan, 2018b), ZnF_2 (Perakis ve ark., 2005), CoF_2 (Kürkçü ve ark., 2016a), NiF_2 (Kürkçü ve ark., 2016b) gibi rutil tipi yapıdaki florürlerin de basıncın etkisiyle ilk olarak ortorombik yapıya faz dönüşümü meydana getirdiği gözlemlenmiştir. Yapılan araştırmalar β - MnO_2 bileşiğinin yüksek basınç altındaki davranışlarını anlamak için daha fazla deneysel ve teorik çalışmaya ihtiyaç duyulduğu görülmektedir.

Bu çalışmanın amacı β -MnO₂ bileşiğinin yüksek basınç altında oluşan faz geçiş mekanizmasının ve elektronik özelliğinin incelenmesidir. Ayrıca faz geçişi esnasında her hangi bir ara durumun olup olmadığının araştırılmasıdır.

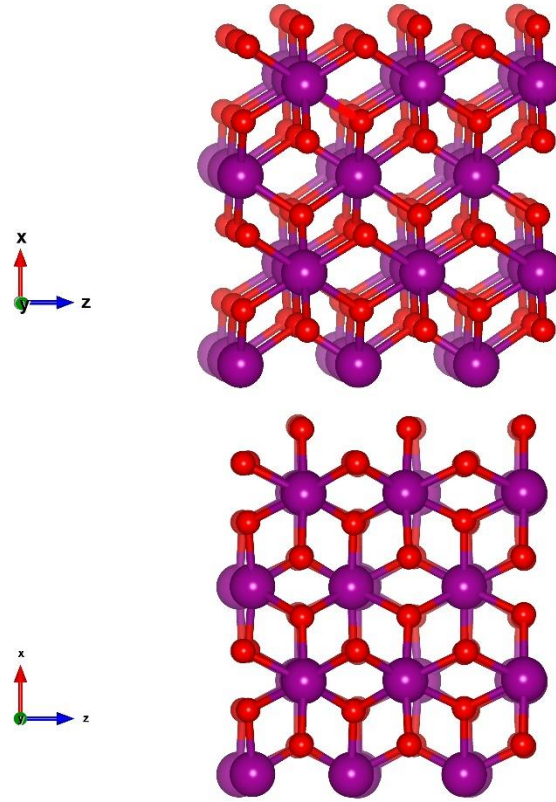
2. Materyal ve Metot

Çalışmada rutil tipi yapıdaki β -MnO₂ bileşiği için yoğunluk fonksiyonel teori çerçevesinde geliştirilmiş gradyant metodu (Perdew ve ark., 1996) kullanılarak hem yapısal hem de elektronik özellikler incelendi. Hesaplamalarda ab-initio paket programı SIESTA (Soler ve ark., 2002) kullanıldı. Yaklaşım olarak GGA ve Perdew – Burke – Ernzerhof değiş tokuş korelasyon parametreleri ve gerçek uzay ızgaraları hesaplamalarda double ζ polarize (DZP) orbitalleri kullanıldı. Hesaplamalar için Troullier – Martins'in (Troullier ve Martins, 1991) yaklaşımı kullanılarak üretilen norm koruyucu pseudopotansiyel yaklaşımı kullanıldı. 0 GPa'da yapılan optimizasyon sonucunda kesme enerjisi 200 Ryd olarak belirlendi. Başlangıçta periyodik bağ koşulları gözetilerek birim hücreye 2 x 3 x 3 süpercell uygulandı ve yapı 108 atomdan oluşturuldu. Basınç, eşlenik grandyant (conjugate gradyant: CG) tekniği kullanılarak kademeli olarak 10 GPa'lık adımlarla 120 GPa'a kadar artırıldı. Brillouin bölgesi entegrasyonu için Monkhorst- Pack (MP) mesh (Monkhorst ve Pack, 1976) olarak rutil tipi yapısı için 6 x 6 x 9, ortorombik yapısı için 6 x 5 x 9 seçildi ve kullanıldı. Her bir minimizasyon adımının analizini gerçekleştirmede KPLOT (Hundt ve ark., 1999) yazılımı ve RGS (Hannemann ve ark., 1998) algoritması kullanıldı. Bunlar, simetri analizi ve dönüşümü, uzay grubu belirleme, atom pozisyonları, koordinatları ve kristal hacmi gibi birçok özelliği sağlar. Ayrıca faz dönüşü sonucunda oluşan kristal yapıların görselleştirilmesi için Vesta (Momma ve Izumi, 2011) programı kullanıldı.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Yapısal Özellikler

KPLOT programı ile uygulan her bir basınç değeri analiz edildi ve 30 GPa'ya kadar rutil tipi yapının korunduğu gözlemlendi. 30 GPa'da gerçekleştirilen analiz neticesinde rutil tipi yapının uzay grubu Pnm olan ortorombik yapıya dönüşümü gözlemlendi. Elde edilen bu yapılar Şekil 1'de gösterildi ve bulk modülü (B_0), bulk modülün türevi (B_0'), geçiş basıncı değeri (P_t) ve hacim değeri (V) hesaplandı. Hesaplanan değerler Tablo 1'de literatürde bulunan diğer çalışmalar ile birlikte verildi.



Şekil 1. MnO₂'nin kristal yapıları: Sıfır basınçta P42/mnm fazı (üst) ve 30 GPa'da Pnnm fazı (alt).

Sabit basınç çalışmalarında elde edilen geçiş basınç değeri deneylerde elde edilen basınç değerlerinden yüksek çıkmaktadır. Bunun nedeni sistemin, bir fazdan başka bir faza geçiş sağlarken yüksek bir enerji bariyeriyle karşılaşmasıdır. Faz geçişi meydana gelirken simüle edilen sistem bu yüksek enerji bariyerini geçmek isteyecektir. Bu sebepten dolayı sistem fazlıca basınca maruz kalacaktır (Kürkçü ve Merdan, 2018a, 2018b; Kürkçü ve ark., 2019; Yamcicier ve ark., 2018). Diğer aşamada MnO₂'nin yüksek basınç fazının kararlılığını hesaplamak için enerji-hacim değerlerini kullanıldı. Enerji – hacim değerlerini hesaplamak için sabit basınç altında sistemin hacmini belli bir değere kadar artırılarak enerjisindeki değişimi gözlemlendi. Hesap edilen toplam enerji-hacim ilişkileri denklem (1)'de verilen 3. dereceden Birch - Murnaghan (Birch, 1947; Truesdell, 1952) durum denkleminde fit edildi ve Şekil 2'de gösterildi.

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ \left[1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (1)$$

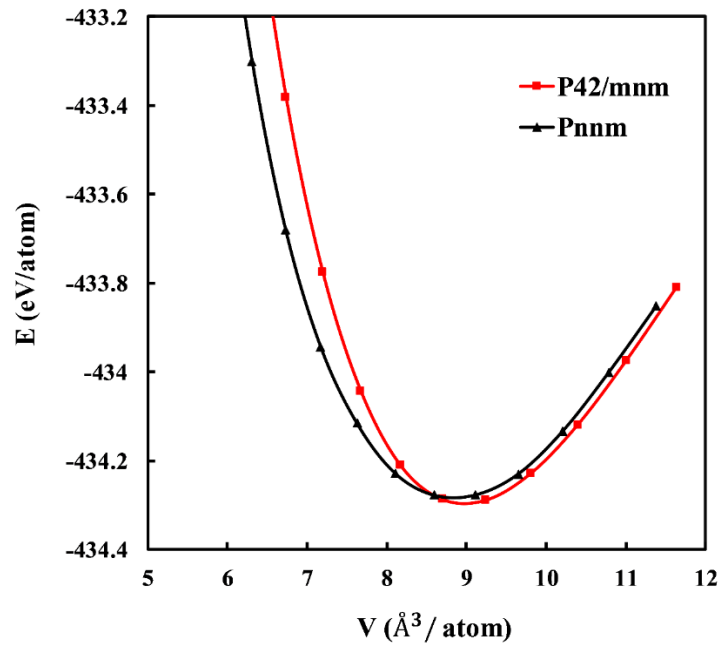
Burada P uygulanan basınç, V hacim, V₀ ilk hacim, B₀ bulk modülü ve B₀' bulk modülünün basınca göre türevidir.

Tablo 1. MnO₂ bileşiğinin P4₂/mnm ve Pnm yapıları için hesaplanan geçiş basıncı değerleri, örgü uzunlukları, hacim, bulk modülü ve türevi.

Fazlar	P(GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	B ₀ (GPa)	B' ₀	Referanslar
P4 ₂ /mnm	0	4.4542	4.4542	2.7930	55.41	305.53	4.10	Bu çalışma
		4.3990	4.3990	2.8750	55.66			*
		4.4008	4.4008	2.8745				**
Pnm	9.8	3.9233	4.4422	2.5619	48.61	263.29	4.18	Bu çalışma
	7.3	4.4370	4.3120	2.8620		328	4	**

*(Gangwar ve Rath, 2021)

**(Haines ve ark., 1995)

**Şekil 2.** MnO₂'nin P4₂/mnm ve Pnm yapılarının enerji hacim grafiği.

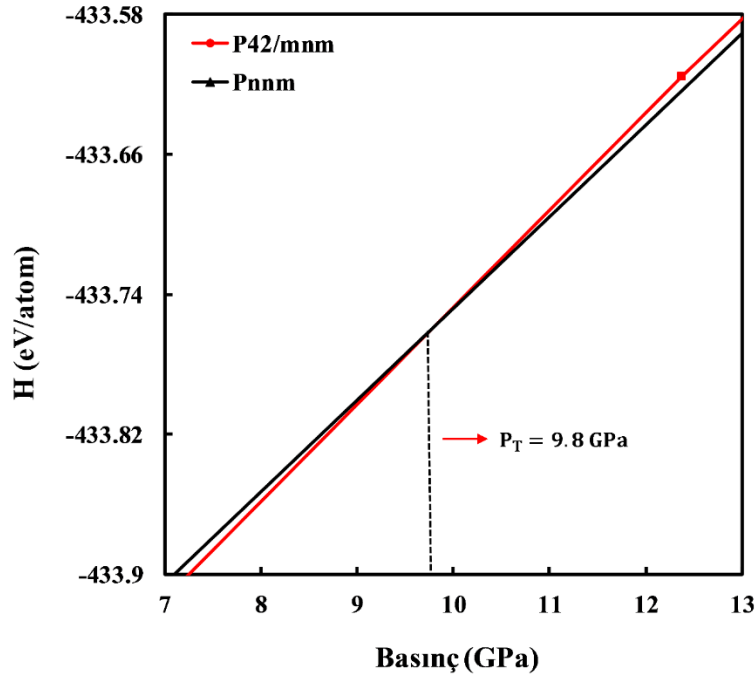
Termodinamik olarak kararlı olan fazın hangisi olduğuna karar verebilmek için verilen basınç ve sıcaklık değerlerini hesaplanmasında Denklem (2)'de verilen Gibbs serbest enerjisi denklemi kullanıldı.

$$G(T,p) = E_{tot} - TS + pV \quad (2)$$

Denklem (2)'de, E_{tot} toplam enerji, S entropi, T sıcaklık, p basınç ve V kristalin hacmini belirtir. Yaptığımız çalışmalar 0 K sıcaklıkta gerçekleştirildi. Bu durumda TS terimi ihmal olacağından Gibbs serbest enerjisi denklem (3)'deki entalpiye eşit olacaktır.

$$H = E_{tot} + pV \quad (3)$$

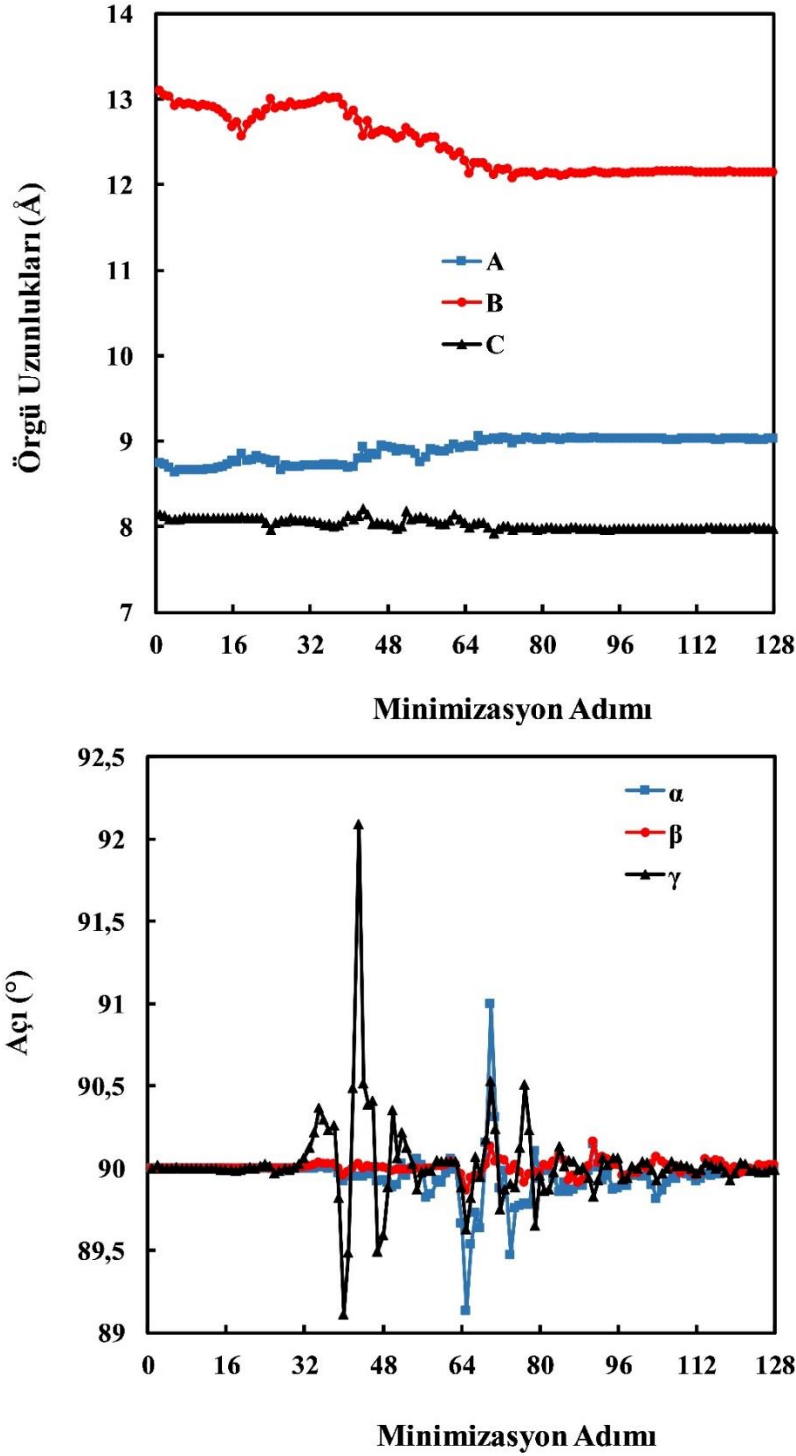
Entalpi değerinin hesaplanması ile deneysel sonuçlarla uyumlu olan geçiş basıncı değeri elde edilir. İki entalpi değerinin kesişimi, iki yapı arasındaki geçiş basıncının değerini gösterir. MnO_2 'nin elde edilen yapıları için Şekil 3'teki entalpi eğrileri çizdirildi.



Şekil 3. MnO_2 'nin kararlı fazları için entalpi grafiği.

Şekil 3'den görüldüğü üzere P4₂/mnm yapısından Pnm yapısına geçiş basıncı yaklaşık olarak 9.8 GPa olarak elde edildi.

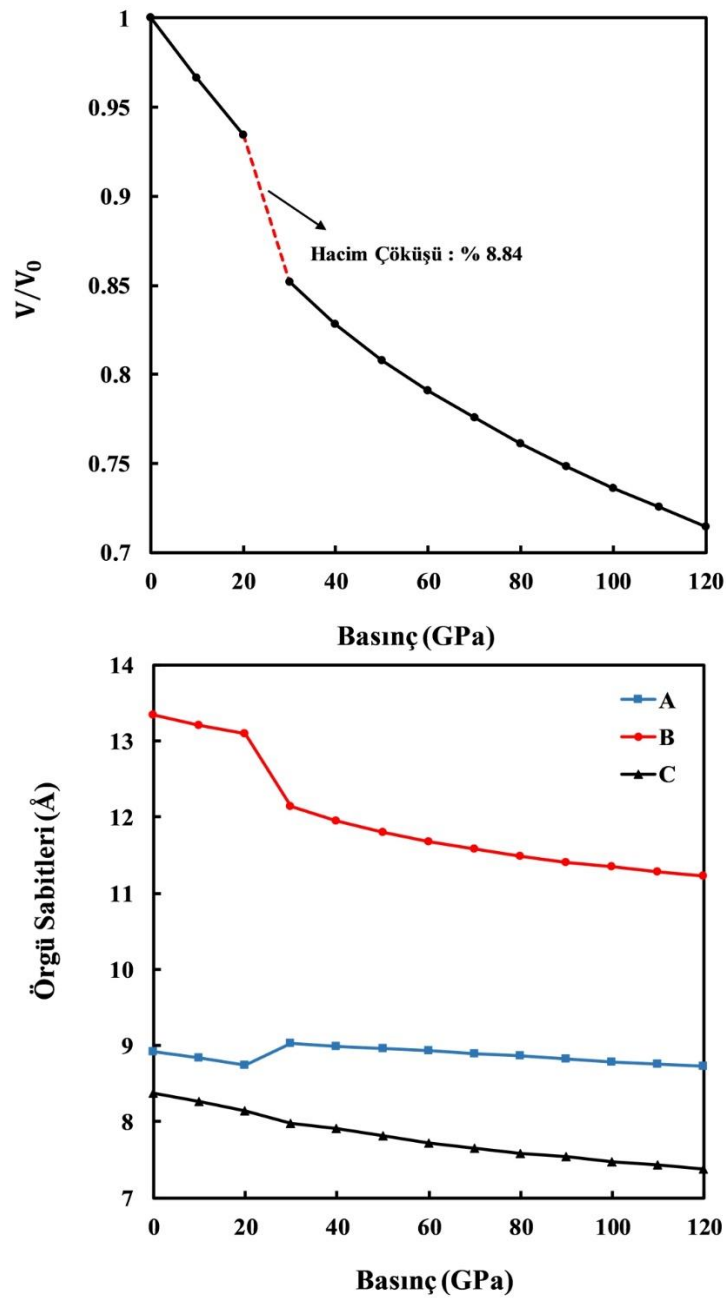
Faz geçişinin doğasını açıklamak için süper hücre uygulanmış sistemin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların minimizasyon adımlarına göre nasıl değiştiği araştırıldı. Vektörler sırasıyla [100], [010] ve [001] yönleri boyunca \vec{A} , \vec{B} ve \vec{C} olarak gösterildi. Burada, α açısı \vec{B} ve \vec{C} vektörleri arasındaki açıyı, β açısı \vec{A} ve \vec{C} vektörleri arasındaki açıyı ve γ açısı \vec{A} ve \vec{B} vektörleri arasındaki açıyı temsil eder. 30 GPa'da örgü vektörü uzunluklarının ve açıların minimizasyon adımlarına karşılık nasıl değiştiği Şekil 4'de gösterildi. Tablo 1'de görüldüğü üzere araştırmadan elde edilen sonuçlar, literatürde bulunan Gangwar ve Rath (2021) ve Haines ve ark., (1995) çalışmaları ile uyum içindedir.



Şekil 4. MnO₂'nin 30 GPa'da örgü uzunlukları ve açılarının minimizasyon adımına göre değişimi

Şekil 4'den görüldüğü gibi 30. adıma kadar açılarda bir değişim olmamışken 30. adımdan sonra yaklaşık 80. adıma kadar α açısında dikkate değer bir değişim olmuştur. 80. adımdan sonra ise herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. A, B ve C örgü uzunluklarında ise yaklaşık 70. adıma kadar değişimler söz konusu iken, 70. adımdan sonra değişim gözlemlenmemiştir. Açı ve örgü uzunluklarındaki bu değişimler bir faz dönüşümünün gerçekleştiğinin kanıtı niteliğindedir.

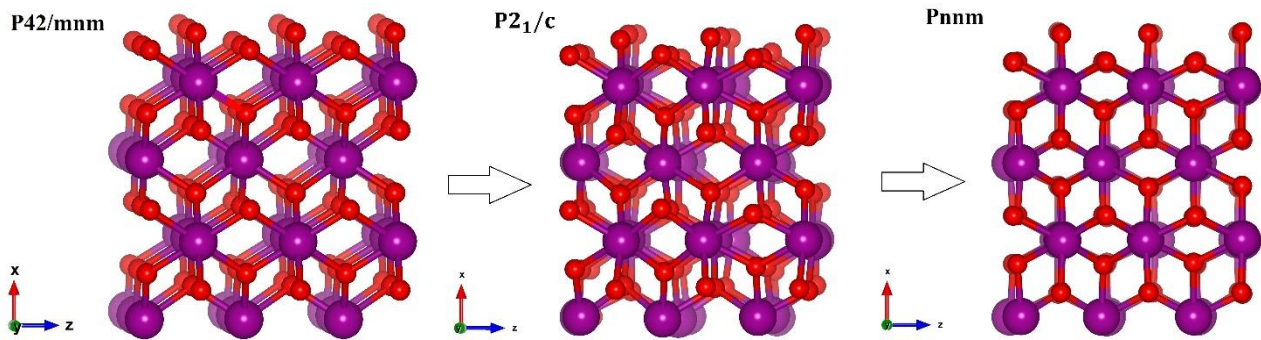
MnO₂'nin faz dönüşüm mekanizmasını belirlemek için Şekil 5'de basınç - hacim ve basınca bağlı olarak örgü uzunluklarının değişimi gösterilmiştir. 20 GPa'dan 30 GPa'ya geçerken, rutil tipi yapıdan ortorombik tipi yapıya birinci derecen bir faz geçişi gerçekleşmiştir. Bu faz geçişi esnasında yapının hacmi %8.84 azalmıştır. Daha sonra basınç artırılmaya devam edilmiş fakat 120 GPa'a kadar başka bir faz değişimine rastlanmamıştır. Yapılan literatür taraması sonucunda β -MnO₂ bileşiğinin başka bir fazına rastlanamamıştır. Çalışmanın literatürde bulunan çalışmalarla uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5. MnO₂'nin 30 GPa'da basıncın etkisiyle hacmin değişim eğrisi ve örgü sabitlerinin değişimi

Şekil 5'den anlaşıldığı üzere örgü sabitleri ve hacim, basınç 20 GPa'dan 30 GPa'ya çıkarıldığında değişime uğramıştır. Bu değişimin sebebi 30 GPa'da bileşiğin $P4_2/mnm$ fazının $Pnmm$ fazına geçişinden dolayıdır.

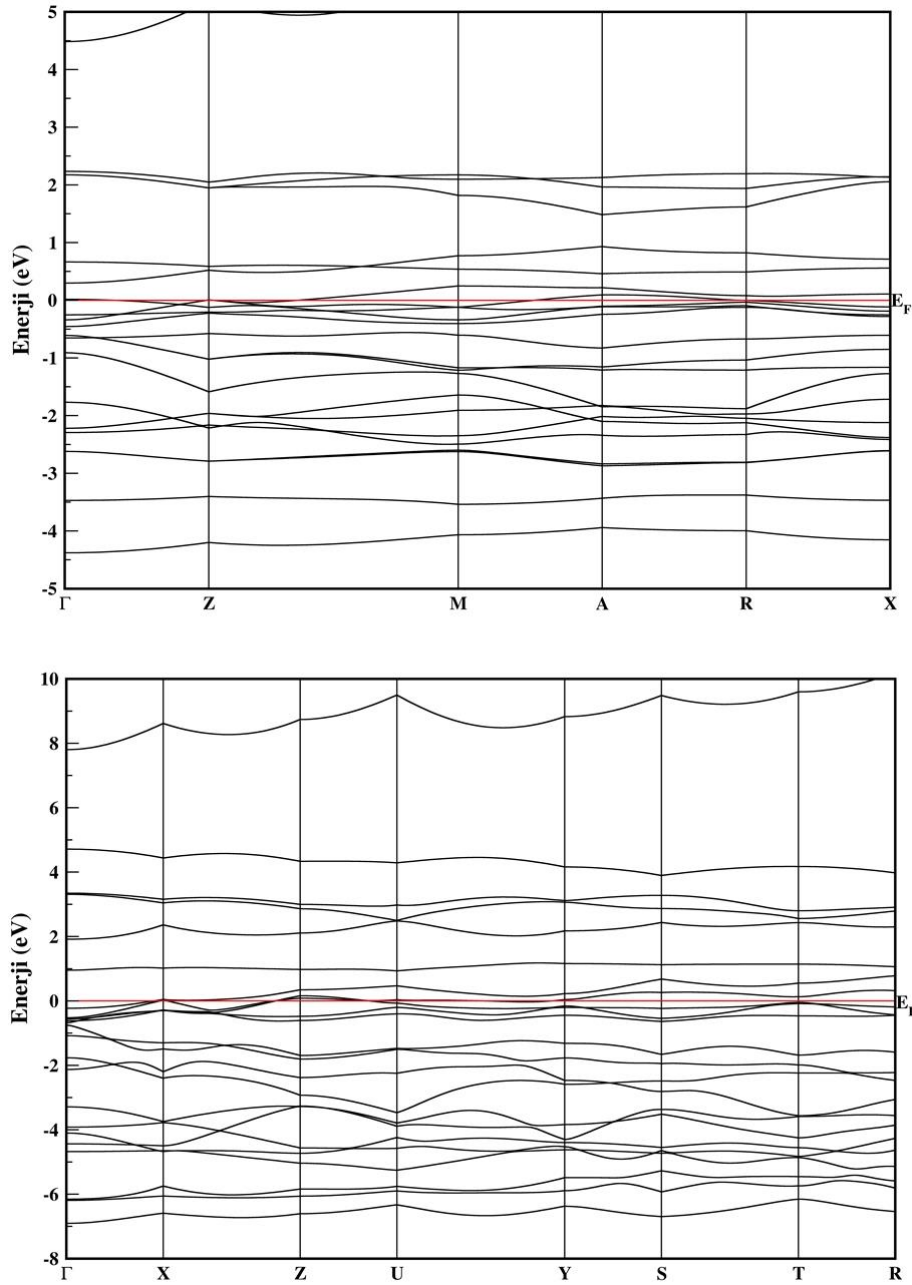
MnO_2 bileşiğini 20 GPa'dan 30 GPa'ya çıkardığımızda $P4_2/mnm$ fazından $Pnmm$ fazına geçişi esnasında 128 minimizasyon adımı gerçekleşti. Bu faz geçişi esnasında bir ara durum olup olmadığı bulmak için oluşan minimizasyon adımları KPLOT programıyla analiz edildi ve bulunan ara durumların Vesta programından elde edilen görüntüleri Şekil 6'da gösterildi. Yapılan inceleme sonunca 46. adımda bileşiğin uzay grubu $P2_1/c$ olan monoklinik yapıya daha sonra 96. adımda $Pnmm$ yapısına dönüşümü gözlemlenmiştir. Elde edilen bu ara durumun örgü sabitleri $a = 6.8068$, $b = 4.5747$, $c = 4.9914$ Å olarak elde edilmiştir. Bulunan bu ara durum literatürde daha önce herhangi bir çalışmada raporlanmamıştır. Şekil 6'da ortorombik yapının oluşumu görülmektedir.



Şekil 6. MnO_2 'nin 30 GPa'da ortorombik yapının oluşumu

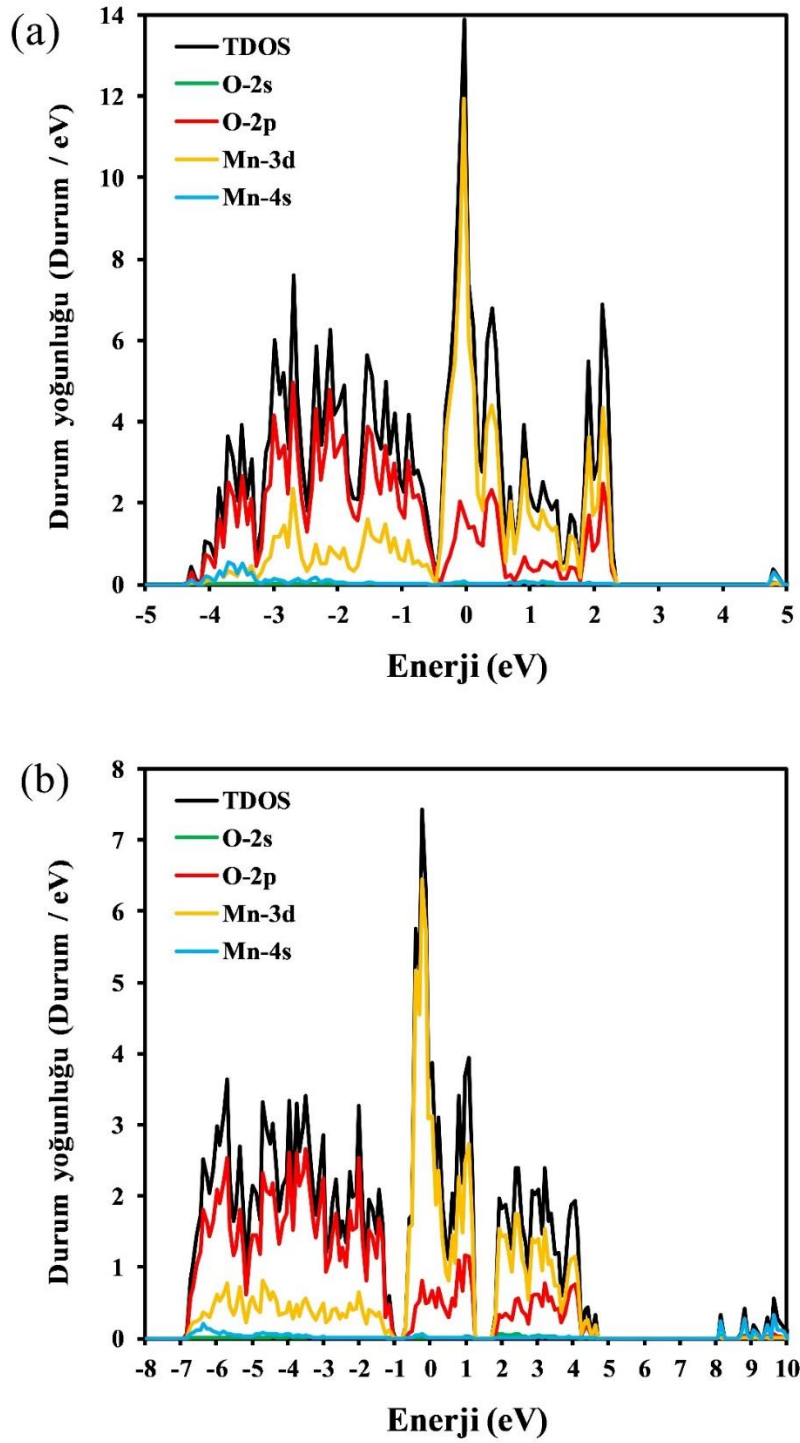
3.2. Elektronik Özellikler

MnO_2 'nin $P4_2/mnm$ yapısı ve $Pnmm$ yapısı için band yapısı grafikleri Şekil 7'de yüksek simetri noktaları boyunca enerjinin bir fonksiyonu olarak gösterildi. Fermi enerji seviyesi 0 eV olarak ayarlandı. Simetri noktaları $P4_2/mnm$ fazı için $\Gamma - Z - M - A - R - X$ ve $Pnmm$ fazı için $\Gamma - X - Z - U - Y - S - T - R$ olarak seçildi. Elektronik bant yapısından görüldüğü üzere her iki yapı içinde valans bandı iletim bandını kesmektedir. Bu durum, her iki yapının da metalik özellikte olduğunu göstermektedir.



Şekil 7. MnO_2 'nin $P4_2/mnm$ (üst) ve $Pnnm$ (alt) yapısının elektronik band yapısı

MnO_2 'nin elektronik yapısı hakkında daha fazla bilgi elde etmek, için kısmi durum yoğunluğu (PDOS) hesaplandı. Şekil 8'de görüldüğü gibi MnO_2 'in elde edilen her iki kararlı fazı içinde en büyük katkının, (-1) - (-7) aralığında O - 2p ve (-1) - (+7) aralığında Mn - 3d den geldiği görülmüştür. Bradlyn ve ark., (2017) yaptıkları çalışma sonucunda MnO_2 bileşiğinin hem $P4_2/mnm$ yapısının hem de $Pnnm$ yapısının metalik karaktere sahip olduğunu göstermişlerdir (Bradlyn ve ark., 2017). Çalışmada MnO_2 bileşiğinin yapılarının metalik karakterde olduğu sonucuna varılmış ve literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 8. MnO_2 'nin bileşiğinin (a) $P4_2/mnm$ ve (b) $Pnmm$ yapısının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi.

4. Sonuçlar ve Öneriler

MnO_2 bileşiği kademeli olarak artan basıncın etkisiyle 120 GPa'a kadar incelendi. Artan basıncın etkisiyle MnO_2 bileşiğinin $P4_2/mnm$ yapısından $Pnmm$ yapısına faz geçişi elde edildi. Yapılan analizler sonucunda $P4_2/mnm \rightarrow Pnmm$ faz geçişi esnasında uzay grubu $P2_1/c$ olan

monoklinik bir ara durum elde edildi. Elde edilen bu ara durum araştırılan literatür taraması sonucunda ilk olarak bu çalışmada gözlemlenmiştir. Ayrıca, MnO_2 'nin band yapısı ve durum yoğunluğu araştırıldı ve hem $P4_2/mnm$ hem de $Pnmm$ fazları için bant aralığı bulunmadığından metalik özellikte olduğu elde edildi. Ayrıca, çalışmadan elde edilen sonuçlar, deneysel verilerde gözlemlenen çelişkili sonuçların açıklanması, malzemeyi istenilen faz dönüşümüne uğratabilecek yeni deneysel yöntemlerin geliştirilmesi ve malzemelerin yüksek basınçtaki kimyası ve fiziğinin açıklanması bakımından son derece önemlidir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Al, S., Kürkçü, C., & Yamcicier, C. (2020a). High pressure phase transitions and physical properties of Li_2MgH_4 ; implications for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 4720-4730.
- Al, S., Kürkçü, C., & Yamcicier, C. (2020b). Structural evolution, mechanical, electronic and vibrational properties of high capacity hydrogen storage TiH_4 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(55), 30783-30791.
- Alam, K., Seriani, N., & Sen, P. (2019). α - MnO_2 under pressure: Possible route to δ - MnO_2 . *Materials Research Express*, 6(7). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab145c>
- Arnott, J., Williams, R., Pandolfo, A., & Donne, S. (2007). Microporosity of heat-treated manganese dioxide. *Journal of Power Sources*, 165(2), 581-590.
- Birch, F. (1947). Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical review*, 71(11), 809.
- Bolzan, A. A., Fong, C., Kennedy, B. J., & Howard, C. J. (1997). Structural studies of rutile-type metal dioxides. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 53(3), 373-380.
- Bradlyn, B., Elcoro, L., Cano, J., Vergniory, M. G., Wang, Z., Felser, C., Aroyo, M. I., & Bernevig, B. A. (2017). Topological quantum chemistry. *Nature*, 547(7663), 298-305. <https://doi.org/10.1038/nature23268>
- Chabre, Y., & Pannetier, J. (1995). Structural and electrochemical properties of the proton / γ - MnO_2 system. *Progress in Solid State Chemistry*, 23(1), 1-130. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0079-6786\(94\)00005-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0079-6786(94)00005-2)
- Clendenen, R., & Drickamer, H. (1966). Lattice parameters of nine oxides and sulfides as a function of pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 44(11), 4223-4228.
- de, P. (1959). Interpretation of some $[\gamma]$ - MnO_2 diffraction patterns. *Acta Crystallographica*, 12(4), 341-345. <https://doi.org/doi:10.1107/S0365110X59001001>
- Gangwar, D., & Rath, C. (2021). Structural, optical and magnetic properties of α - and β - MnO_2 nanorods. *Applied Surface Science*, 557. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149693>
- Haines, J., Leger, J., Gorelli, F., Klug, D., Tse, J., & Li, Z. (2001). X-ray diffraction and theoretical studies of the high-pressure structures and phase transitions in magnesium fluoride. *Physical Review B*, 64(13), 134110.
- Haines, J., Léger, J., & Hoyau, S. (1995). Second-order rutile-type to $CaCl_2$ -type phase transition in β - MnO_2 at high pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56(7), 965-973.
- Hannemann, A., Hundt, R., Schön, J., & Jansen, M. (1998). A new algorithm for space-group determination. *Journal of applied crystallography*, 31(6), 922-928.
- Hundt, R., Schön, J. C., Hannemann, A., & Jansen, M. (1999). Determination of symmetries and idealized cell parameters for simulated structures. *Journal of applied crystallography*, 32(3), 413-416.

- Kingma, K. J., Cohen, R. E., Hemley, R. J., & Mao, H.-k. (1995). Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressures. *Nature*, 374(6519), 243-245.
- Kozawa, A., & Yeager, J. (1965). The cathodic reduction mechanism of electrolytic manganese dioxide in alkaline electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 112(10), 959.
- Kürkçü, C., & Merdan, Z. (2018a). Güneş pilleri için ZnO'nun yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi: Ab-initio çalışması. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1-12. <https://doi.org/10.25092/baunfbed.416460>
- Kürkçü, C., & Merdan, Z. (2018b). Hidrojen depolama malzemeleri için MgH₂'nin yapısal ve elektronik özellikleri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 451-461. <https://doi.org/10.29109/http-gujsc-gazi-edu-tr.371285>
- Kürkçü, C., Merdan, Z., & Öztürk, H. (2016a). Pressure-induced phase transitions and structural properties of CoF₂: An ab-initio molecular dynamics study. *Solid State Communications*, 231, 17-25.
- Kürkçü, C., Merdan, Z., & Öztürk, H. (2016b). Theoretical calculations of high-pressure phases of NiF₂: An ab initio constant-pressure study. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 90(13), 2550-2555.
- Kürkçü, C., Merdan, Z., & Yamçıçier, Ç. (2019). Pressure-induced phase transitions, electronic, elastic and vibrational properties of zinc oxide under high pressure. *Indian Journal of Physics*, 93(8), 979-989. <https://doi.org/10.1007/s12648-018-01365-8>
- Liu, L.-G. (1976). Synthesis of a new high-pressure phase of manganese dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, 29(1), 104-106.
- Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6), 1272-1276.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188.
- Perakis, A., Lampakis, D., Boulmetis, Y. C., & Raptis, C. (2005). High-pressure Raman study of the ferroelastic rutile-to-Ca Cl₂ phase transition in Zn F₂. *Physical Review B*, 72(14), 144108.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- Ruetschi, P. (1984). Cation-Vacancy Model for MnO₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 131(12), 2737-2744. <https://doi.org/10.1149/1.2115399>
- Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., & Sánchez-Portal, D. (2002). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11), 2745.
- Troullier, N., & Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3), 1993.
- Truesdell, C. (1952). FD Murnaghan, finite deformation of an elastic solid. *Bulletin of the American Mathematical Society*, 58(5), 577-579.
- Tull, M. (1996). A Bibliography of University Theses on Australian Maritime History. *International Journal of Maritime History*, 8(1), 199-246.
- Turner, S., & Buseck, P. R. (1983). Defects in nsutite (γ -MnO₂) and dry-cell battery efficiency. *Nature*, 304(5922), 143-146.
- Walanda, D. K., Lawrance, G. A., & Donne, S. W. (2005). Hydrothermal MnO₂: synthesis, structure, morphology and discharge performance. *Journal of Power Sources*, 139(1-2), 325-341. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.06.062>
- Yamcicier, C., Merdan, Z., & Kurkcu, C. (2018). Investigation of the structural and electronic properties of CdS under high pressure: an ab initio study. *Canadian Journal of Physics*, 96(2), 216-224. <https://doi.org/10.1139/cjp-2017-0257>