





# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Derleme Makalesi

## Lityum Hava Pillerinde Kullanılan Grafen Elektrotlar

 Özge KILINÇ<sup>a,\*</sup>,  Nil TOPLAN<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Metaller ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, TÜRKİYE*  
\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: ozgekilinc1998@gmail.com  
DOI: 10.29130/dubited.1142965

### Öz

Grafen; karbon atomunun altıgen şeklinde bulunduğu, dünyadaki tek iki boyutlu malzemedir. Sahip olduğu üstün özellikleri sebebiyle farklı alanlarda kullanılabildiği için birçok çalışmaya konu olmuştur. Günümüzde teknolojik öneme sahip araştırma konularından biri de enerji üretimi ve enerjinin depolanmasıdır. Bu çalışmalarda ana hedef; verimli, ucuz enerji üretimini ve enerjinin depolanmasını sağlamaktır. Teknolojinin hızlı ilerlemesiyle, uzun ömürlü, yüksek güç yoğunluğuna ve küçük boyuta sahip pil geliştirme çalışmaları önemli bir konu olmuştur. Lityum hava pili, diğer pillere kıyasla daha fazla enerji depolayabilen sistemlerdir. Bu pillerde daha fazla enerji depolanabilmesinin nedeni, diğer pil sistemlerine göre daha hafif katot malzemesi kullanılmasıdır. Lityum hava pilinde oksijen geçişini sağlamak için katot olarak gözenekli karbon kullanılmaktadır. Karbon esaslı malzemelerden olan grafen, üstün özellikleri sayesinde lityum-hava pillerinde elektrot olarak tercih edilmektedir. Bu makale grafen yapısının özellikleri, grafenin üretim yöntemleri, bu yöntemlerin kıyaslaması ve potansiyel uygulama alanları konusundaki araştırmaları kapsamaktadır. Ayrıca pillerin tarihsel gelişimi, mevcut lityum-hava pil teknolojileri ve Li-hava pillerinde yeni nesil grafen esaslı elektrotların kullanımı konuları incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Lityum Hava Pilleri, Grafen Elektrotlar, Grafen Oksit

## Graphen Electrodes Used in Lithium Air Batteries

### ABSTRACT

Graphene; it is the only two-dimensional material in the world in which the carbon atom is located in a hexagonal shape. It has been the subject of many studies because it can be used in different areas due to its superior properties. Today, one of the research topics with technological importance is energy production and energy storage. The main target in these studies; to provide efficient, cheap energy production and energy storage. With the rapid progress of technology, battery development studies with long life, high power density and small size have become an important issue. Lithium air batteries are systems that can store more energy than other batteries. The reason why more energy can be stored in these batteries is the use of lighter cathode material compared to other battery systems. Porous carbon is used as the cathode to provide oxygen passage in the lithium-air battery. Graphene, which is one of the carbon-based materials, is preferred as an electrode in lithium-air batteries due to its superior properties. This article covers research on the properties of graphene structure, production methods of graphene, comparison of these methods and potential applications. In addition, the historical development of batteries, current lithium-air battery technologies and the use of New Generation Graphene-based electrodes in Li-air batteries are examined.

**Keywords:** Lithium Air batteries, Graphene Electrodes, Graphene Oxide

# I. GİRİŞ

Son yıllarda küresel ısınma, dünyada nüfusun hızlı artışı ve teknolojinin gelişmesi nedeniyle, iklim değişikliği ile ilgili endişeler artmaktadır. Fosil yakıtlardan enerji karşılanması ve bu rezervlerin sınırlı olması sürdürülebilir ve yenilenebilir alternatif enerji kaynakları arayışı söz konusudur. Bu arayış; çevreye zararsız, petrole olan bağımlılığı kaldıracak ve yüksek enerji verimliliği olan yakıt pillerinin keşfine yol açmıştır [1].

Piller için kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal sistemler denilmektedir. Pil hücreleri; anot, katot, separatör ve iyon geçişini sağlayan elektrolitten oluşan galvanik hücrelerdir. Piller; cep telefonlarında, işitme cihazlarında, bilgisayarlarda, hesap makinelerinde, saatlerde, radyolarda, oyuncaklarda, ev aletlerinde ve çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [1,2].

Lityum piller, birim kütle başına enerji kapasitesinin yüksek olmasıyla araştırmaların konusu olmuştur. Bu piller arasında lityum iyon piller, lityum polimer piller lityum hava pilleri ve lityum sülfür piller en yaygın olarak kullanılmaktadır [2].

Lityum hava pilleri, anotta depolanmış olduğu enerjiyi kullanması ve katotta dışarıdan hava gönderilerek enerji üretebilmesi açısından ilgi görmektedir. Lityum hava pillerinin yaygın olarak kullanımı, lityum iyon pillerinin yerine geçebilmesi için gözenekli karbon katot elektrotu geliştirilmelidir [2].

Son yıllarda karbon esaslı malzemeler arasında önemli hale gelen grafenin, üstün özellikleri sayesinde, enerjinin depolanması konusunda oldukça gelecek vaat eden lityum-hava pillerinde elektrot olarak kullanımı ve üretimi alanında da önemli çalışmalar devam etmektedir

## II. GRAFEN VE YAPISI

Karbon, sıfır boyuttan üç boyuta kadar izomerlere sahip olan tek elementtir [3].

- Grafit, grafen tabakalarının üst üste istiflenmesi ile oluşmaktadır.
- Grafen, karbon atomlarının bal peteği örgüsünden oluşmuştur.
- Karbon nanotüpler, grafenin nanometrik çapa ve mikrometrik uzunluğa sahip içi boş silindirik şekilde rulolanmış halidir [4].
- Fullerenler ise karbon atomlarından oluşan içi boş küre, elipsoid veya tüp şeklindeki yapılardır [5].

Grafen; kovalent bağ ile bağlı olan karbon atomlarının düzgün ve tek tabakalı sp<sup>2</sup> hibritli olarak bir araya gelmesinden oluşan bal peteği görünümünde bir yapıya sahiptir ve iki boyutlu petek kafes içine paketlenmiştir. Ayrıca farklı boyutlardaki diğer grafitik malzemelerin temel yapı taşıdır [6]. Grafen Bravais örgü kristal kafes yapısında değildir [7]. İdeal grafen, yapısındaki karbon-karbon arası bağ uzunluğu 0,142 nm olan tabakalı, ortohegzagonal kafes yapısına sahip, iki boyutlu atomik kristallerden oluşmaktadır [8]. Grafen sahip olduğu özellikleriyle son yıllarda birçok çalışmaya konu olmuştur. Elektronik, uçak sanayisi, robot yapımı, biyokimya, tıp, bataryalar, savunma sanayisi, bilişim teknolojileri gibi farklı alan ve sektörlerde kullanımı mevcuttur.

Grafenin en önemli özelliklerinden biri içindeki elektronların, 800 km/s gibi bir hızda hareket edebiliyor olmasıdır [3]. Bunun yanında geniş yüzey alanı (2630 m<sup>2</sup>/g), yüksek elektron mobilitesi (200.000 cm<sup>2</sup>/Vs), yüksek ısı iletkenliği (5000 W/mK), elektrik iletkenliği ve yüksek elastik modülü (~1100 GPa) grafenin üstün özelliklerindedir [9]. Grafen bilinen en ince malzeme olmasına karşın güçlü karbon bağları ona en sağlam malzeme olma özelliği kazandırmaktadır [3]. Grafenin sağlam yapıda olmasının sebebi s, p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub> orbitallerinden oluşan 120° açılı sp<sup>2</sup> hibritleşmesi ve sıkı paketlenmiş olan karbon atomlarıdır [7]. Grafenin yapısındaki boşta kalan p<sub>z</sub> orbitalleri, elektronik özelliklerinin

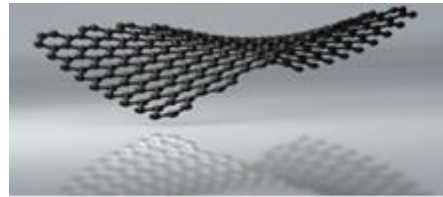
belirlenmesinin yanı sıra yüksek yüzey alanı ve optik transparanlık ( $\sim 97.7\%$ ) gibi özellikler de kazandırır [10]. Karbon atomlarının bağ yapması için dört elektronu mevcuttur. İki boyutlu grafen üç bağ yaptığından, dördüncü elektron kristalde serbestçe dolaşarak grafene yüksek iletkenlik kazandırmaktadır [11]. Tablo 1’de grafenin özellikleri yer almaktadır.

**Tablo 1.** Grafenin özellikleri [9,10,12,13]

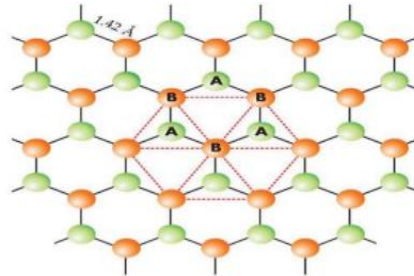
Parametre	Değer
Oda sıcaklığındaki hareketlilik (mobilité)	200.000 ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ )
Çekme mukavemeti Kırılma mukavemeti	1100 130 ( $GPa$ )
Spesifik Yoğunluk	2.26 ( $g/cm^3$ )
Spesifik yüzey alanı	2360 ( $m^2g^{-1}$ )
Işık geçirgenliği	$\sim 97.7\%$
Elastik limit	$\sim 20\%$
Termal iletkenlik	5000 ( $W/mK$ )

Grafen ayrıca yasak enerji aralığı olmayan bir yarıiletkendir çünkü grafenin iletim ve valans bantları Dirac noktasında buluşmaktadır [7]. Dirac noktaları, değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki geçiştir.

Grafen çelikten yaklaşık 100 kat daha mukavemetli, kolayca esneyebilen ve farklı formlarda olan malzemelerin yüzeylerine kolayca kaplanabilen ayrıca eğilip bükülmeden kendi ağırlığının 40 bin katını taşıyabilen önemli bir malzemedir. Yapılan araştırmalarla elmas keskinliğine bile dayanıklı olduğu ispatlanmıştır [3]. Şekil 1’de grafen tabakası ve örgü yapısı verilmiştir.



(a)

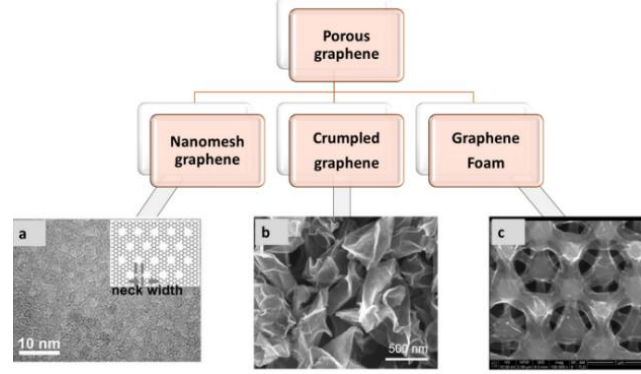


(b)

**Şekil 1.** (a) Grafen Tabakası ve (b) Örgü Yapısı [14,15]

## A. GÖZENEKLİ GRAFEN

Güçlü  $\pi$ - $\pi$  yığılması ve zayıf van der Waals bağları, etkili yüzey alanını sınırlayan grafen levhaların geri dönüşsüz olarak yığılmasına neden olmaktadır. Ayrıca, aglomerasyon nedeniyle grafen levhaların kullanımı sınırlanmaktadır. Gözenekli grafen; yüksek gözenekliliğe ve düşük yoğunluğa sahiptir ve gözenekli grafen ağı, yüzey alanlarını ve optoelektrik özellikleri daha da geliştirmektedir. Gözenekli grafen, şekil 2'deki gibi grafen nanomesh, buruşuk grafen ve grafen köpük formunda olabilir [16].



Şekil 2. Gözenekli Grafenin Türleri [14]

2 boyutlu grafenin kağıt top benzeri yapıya dönüştürülmesine buruşuk grafen topları denir. Buruşuk grafen topları, grafen tabakalarının istenmeyen şekilde yeniden istiflenmesini önlemenin yollarından birisidir [16].

Yüksek basınçla şekillendirildiğinde, buruşuk grafenin iyi yüzey alanını koruyabildiği, spesifik yüzey alanının (BET) ise 567'den 255 m<sup>2</sup>/g'a düştüğü bulunmuştur [16]. Buruşuk grafen genel olarak daha iyi ve kararlı bir yüzey alanı sağlamakla birlikte, grafen aglomere olursa, spesifik yüzey alanı, 407'den 66 m<sup>2</sup>/g'a düşmektedir [17].

Gözenekli grafen yapısını geliştirmek grafenin aglomerasyonunu azaltmanın yollarından biridir ve aglomerasyonun başlamasından sorumlu grafen tabakaları arasındaki  $\pi$  etkileşimlerini azaltır [16]. Gözenekli grafenin yoğun grafen elektrotlarından daha iyi performans gösterdiği görülmüştür. Elektrot yüzeyindeki kompakt grafen tabakası, hızlı elektrolit difüzyonunu etkiler, bu da grafen ile modifiye edilmiş elektrotun düşük performansına neden olmaktadır. Ancak grafen gözenekli yapısı, elektrolitin grafen tabakalarından daha verimli bir şekilde aşmasını (difüzyonunu) kolaylaştırır ve sürekli iyon taşınmasına izin verir [18].

## III. GRAFENİN ÜRETİMİ

Karbon ürünü olan grafenin sentezlenmesinde; kömür, kalem ucu gibi grafit kaynakları, ileri teknoloji ürünlerinde ise; asetilen, metan gibi karbon kaynakları kullanılmaktadır [3].

1970'lerin sonlarında geçiş metali yüzeylerinde ince grafit tabakalar şeklinde karbonun çökeltilmesi ile başlayan çalışmalar; Geim ve arkadaşlarının, grafeni SiO<sub>2</sub> altlık üzerinde izole etme ve elektriksel özelliklerini ölçmelerinden sonra hızlanmıştır. 2004 yılında grafenin keşfinden sonra, ince grafit filmler ve birkaç katmanlı grafen üretmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir [19].

Günümüzde grafenin elde edilmesinde dört farklı yöntem kullanılmaktadır. Bunlar katman ayırma yöntemi, epitaksiyel büyütme, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ve kimyasal ayrıştırma yöntemleridir [3].

### A. KATMAN AYIRMA YÖNTEMİ (KAYDIRMA YÖNTEMİ, EKSFOLİYASYON)

Bu yöntem ilk kez Geim ve arkadaşları tarafından sentezlenen tekniğin diğer bir adı da Selo bant yöntemidir [20]. Grafit tabakası bir zeminin üzerine kaydırılmasıyla grafen tabakalarının ayrılması sağlanır (Şekil 3.a). 100 mikrometre büyüklükteki grafen parçacıkları bu metot ile sentezlenebilmektedir. Mikromekanik ayırıştırma, başlangıç olarak yüksek kaliteli tek kristal grafit kaynağı kullanıldığında elde edilen grafenin elektriksel ve yapısal kalitesi çok yüksek olmaktadır [21]. Bu yöntemde grafen yapısının yapıştırıcı içeriğinin kirlenmesi ve sadece düşük verimler için uygun olması dezavantajlarındandır [20].

Ayrıca, üretilen malzemenin saflığı genellikle peeling ajanı kalıntıları içerir ve bir substrat üzerinde biriktirme sırasında grafen tabakası üzerinde gerilmeye neden olabilir böylece atomik kusurlar, kırışıklıklar veya dalgalanmalar gibi çeşitli kusurlar ortaya çıkarabilir [19]. Bu kusurlar da öteleme veya dönme simetrisini bozdukları için grafen cihazlarının elektrik performansını düşürebilir.

## **B. EPİTAKSİYEL BÜYÜTME YÖNTEMİ**

Bir diğer yöntem ise tek kristal SiC'ün grafitlenerek metal altlıklar üzerinde büyütülmesidir [3]. Bu yöntemde SiC tabakası 1150°C-2000°C arası bir sıcaklığa ısıtılır. Isıtma sonucunda silisyum desorpsiyonu meydana gelmektedir ve kalan karbonlar epitaksiyel olarak bir araya geldiklerinde grafeni oluştururlar. Karbon kaynağı, SiC tabakası olması sebebiyle yeni katmanlar, ilk oluşan katmanın altında oluşur ve bu sayede çok katmanlı grafenler elde edilir. Şekil 3.b'de görülen Epitaksiyel Büyütme ile Grafen Üretiminde grafenin katman sayısı SiC tabakasının kalınlığı ile ilişkilidir [22].

Grafenin SiC üzerindeki epitaksiyel büyümesiyle doğrudan elektronik cihazlara modellenebilir olması grafen filmlerin, elektronik uygulamalar için çok umut verici bir aday olarak kabul edilmiştir [23].

## **C. KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ (CVD)**

Bu yöntem verimli, ucuz, kaliteli ve tekrarlanabilir bir üretim metodu olup [22];. büyük boyutlarda grafen üretimi için sıklıkla kullanılır. Grafen, Cu, Ru, Ir ve Ni gibi birçok metal yüzeyi üzerinde CVD tekniği ile büyütülebilir ve bu yöntemde Cu en çok tercih edilen metal altlıktır [21]. Cu metalinin altlık olarak tercih edilmesinin sebebi; ucuz, aşındırılması kolay ve grafen ile etkileşiminin fiziksel düzeyde olmasıdır [3]. Şekil 3.c'de gösterilen CVD yöntemi, geçiş metalleri üzerine buhar fazındaki düşük molekül ağırlığa sahip hidrokarbonların karbon kaynağı olarak biriktirilmesi ve ayırıcı ajan ile yüzeyden alınması prensibine dayanmaktadır. Kullanılacak biriktirme yüzeyi epitaksiyel olarak grafenle uyumlu olmalıdır [22].

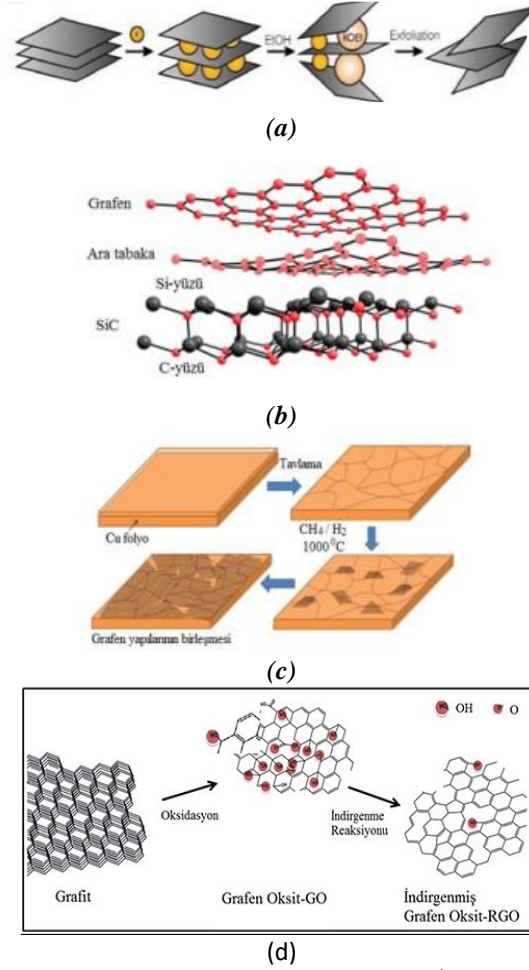
CVD yöntemi laboratuvarlardaki kurulum kolaylığı, endüstriyel ortamlarda başarılı uzun vadeli kullanımı, hem ekolojik hem de maliyet faktörleri göz önüne alındığında grafen bazlı malzemelerin sentezi için mevcut en iyi yöntemler arasındadır [24].

## **D. KİMYASAL AYRIŞTIRMA YÖNTEMİ (HUMMERS METODU)**

Bu metotta grafit, katalizör görevi gören potasyum permanganat, sodyum nitrat gibi kuvvetli oksidasyon ajanları ve yüksek konsantrasyonlu olan sülfürik asit ile reaksiyona sokulmaktadır [25,26]. Oksidasyon sonrası epoksi ve hidroksil fonksiyonel gruplar grafit yapısı içine yerleşmektedir. Su ve oksijen içeren fonksiyonel grupların, karıştırma işlemi ile tabakalar arasına yerleştirilerek kuvvetli etkileşime girmesi ve tabakaların birbirinden uzaklaştırılması sağlanır. Bu sayede grafit hidrofobik formdan, hidrofilik ve dağılma gösteren grafen oksite dönüşmüş olur [25,26].

Şekil 3.d.'de gösterilen üretim yöntemi, büyük miktarlarda grafen üretilmesi için tercih edilecek en uygun tekniktir. Üretilen malzeme grafen oksittir ve yapısındaki oksitler sebebiyle yalıtkan özellik

göstermektedir. Oksitlerin yapıdan uzaklaştırılarak tekrar iletkenlik kazanması için kimyasal veya termal yöntemler kullanılarak indirgeme işlemine tabi tutulur [3].



**Şekil 3.** (a) Katman Ayırma Yöntemiyle [21], (b) Epitaksiyel Büyütme İle [21], (c) CVD Yöntemi ile Grafen [21] ve (d) Grafitten Grafen Oksit Eldesi [9]

## IV. LİTYUM-HAVA PİLLERİ

### A. PİLLERİN TARİHSEL GELİŞİMİ

Piller, kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye çeviren elektrokimyasal hücrelerdir. Kimyasal reaksiyonlar sonucunda elektrik enerjisini depolayabilen, elektrik akımını (+) ve (-) uçları cihaza bağlandığında ileten farklı tip ve boyutlardaki araçlardır [27].

Volta pili ticari olarak kullanılan ilk pildir. 1800'lü yıllarda Alessandro Volta tarafından keşfedilmiştir ve asidik, iletken bir ortamla ayrılmış farklı metaller arasında oluşan kimyasal reaksiyonlar sonucunda elektrik akımı iletebileceği ispatlanmıştır. Bir metalde oksidasyon, diğer metalde hidrojen iyonları indirgenmektedir.

Daniell pili olarak da anılan John Frederic Daniell tarafından 1836 yılında geliştirilen volta pili, sülfürik asit ile suyun karıştırılmasıyla elde edilen elektrolit sayesinde daha verimli bir halde gelmiştir. Daniell pili, elektrokimyasal devrelerde hidrojenden ve bakırdan yüksek potansiyele sahip çinkonun, negatif yüklenmiş sülfat ( $SO_4^{2-}$ ) ile tepkimeye girmesiyle çalışmaktadır [28]. Daniell pili, katot aktif materyalinden kaynaklı kendiliğinden deşarj olma sorunu nedeniyle ticarileşememiş, bu nedenle Plante'nin 1859'da keşfettiği kurşun asit pillerinin önemi artmıştır. Kurşun asit pillerle birlikte,

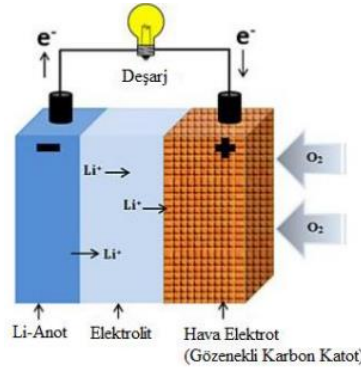
bilinirliği fazla olan Ni-Cd ve Ni-metal hidrit (Ni-MH) pillerle birlikte pil teknolojisi ilerlemiş ve günümüzde kullandığımız lityum iyon pil teknolojisinin ortaya çıkmasına katkısı olmuştur [28]. Lityum-hava pillerinde güç yoğunluğunun yüksek olması oksijen geçişi sağlayacak daha hafif katot malzemesi olarak gözenekli karbon kullanılmasından ve pilde depo edilmesine gerek olmamasından dolayı lityum-iyon pillerden sonra lityum-hava pilleri geliştirilmiştir [1].

Otomotiv sektöründe güç yoğunluğu yüksek ve hafif pillere olan ihtiyaç lityum-hava pilinin gelişmesinde önemli sebeplerden biri olmuştur. Böylece elektrikli arabaların kullanımı şehirlerde oluşan hava kirliliği için de bir çözüm olacaktır [1].

## B. Lİ-HAVA PİLLERİNİN TASARIMI VE ÇALIŞMA PRENSİBİ

Tüm pillerde bir anot, katot ve elektrolit mevcut olup; lityum-hava pili, lityum-iyon pili bir lityum metal anot, gözenekli bir karbon katot ve  $\text{Li}^+$  iyonlarının iletilmesini sağlayacak bir elektrolitten oluştuğundan büyük derecede benzerdir. Elektrik üretimi, anotta lityumun yükseltgenmesi sonucu  $\text{Li}^+$  iyonlarının elektrolitten katoda doğru oksijenin indirgenmesi için göç etmesiyle oluşur [2].

Lityum-hava piline adını veren "hava", pilin açık hücreli tasarımından gelmektedir; burada katottaki deşarj işlemi sırasında oksijen doğrudan atmosferden emilmektedir ve lityum dış ortamdaki serbest oksijen molekülleriyle elektrolitte hızlıca oksitlenmektedir [29]. Bu özel katoda "hava elektrotu" adı verilmektedir. Genel olarak piller, kullanıldıktan sonra atılan ve tekrar şarj edilebilen piller olarak ikiye ayrıldığında [30]; lityum-hava pili şarj edilebilir piller arasında yer almaktadır. Şekil 4'deki lityum-hava pilinin deşarjı sırasında iyon haline geçen lityum anottan katoda doğru ilerlemekte ve oksijen gazı ile birleşerek  $\text{Li}_2\text{O}_2$  oluşturmaktadır. Şarj sırasında ise lityum iyonları anota doğru ilerlemektedir, anot lityum metal ile kaplanmaktadır ve oksijen gazı oluşmaktadır [29]. Lityum-hava pillerinin verimini birkaç kat artırabilmek için katot malzemesinin kapasitesinin yüksek olması gerekir.



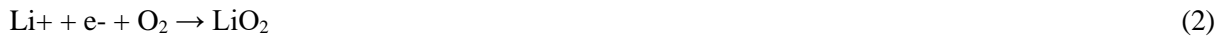
Şekil 4. Lityum-Hava Pilinin Deşarjı [29].

Anotta kullanılan metalik lityum bir elektron vererek 1 nolu eşitlikteki gibi yükseltgenir [1]. Anottaki yarı reaksiyon aşağıdaki gibidir;



Anot olarak metalik lityum kullanıldığında, lityum aktif bir metal olduğu için nemden etkilenmesi, lityum tuzları katmanlı olarak biriktirmesi ve lityum-elektrolit arasındaki birikme bir difüzyon bariyeri oluşturması gibi bazı önemli sorunlar vardır [1].

Lityum oksitler, katotta 2 ve 3 nolu indirgeme reaksiyonları ile üretilir: [2]





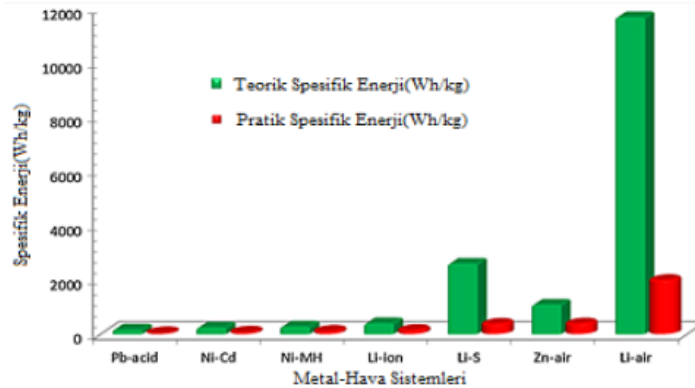
Gözenekli karbon katotta oksijenin indirgenmesi lityum iyonlarıyla birlikte oluşur. Oksijen indirgenme kinetiğini ve kapasitesini artırmak için karbon içine metal katalizörler eklenerek farklı katot malzemeleri de hazırlanabilmektedir.

Lityum-hava pilinde önemli olan katot reaksiyonunun verimliliğidir ve bu durum performansı etkilemektedir. Katot gözeneklerinin tıkanmasına neden olmayacak katalitik etkinliği yüksek olan katot malzemelerin geliştirilmesi önemlidir. Aynı zamanda şarj sırasında LiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, oksijen ve lityum iyonlarına yükseltgenmeyi etkin şekilde sağlayacak katalizörler geliştirilmesi gerekmektedir [2]. Lityum-hava pillerinde asidik ve alkali sulu elektrolit içeren hücrelerde katotta 4 ve 5 nolu indirgenme reaksiyonları gerçekleşmekte olup; sulu ortamdaki çalışmalar çok yaygın değildir [1].



### C. Lİ-HAVA PİLİNİN ÖZELLİKLERİ

Bir lityum-hava pilinin teorik enerji yoğunluğu, lityum-iyon pilinin enerji yoğunluğundan çok daha büyüktür. Bunun nedeni, lityum-iyon pilinin aksine, lityum-hava pilindeki katot aktif maddenin oksijen olması ve havadan oksijenin deşarj işlemi sırasında emilmesi ve böylece pil hacminden herhangi birisini kullanmamasıdır. Bu nedenle lityum-hava pili, lityum-iyon pilinden daha küçük bir hacimde, büyük miktarda enerji depolayabilmektedir. Lityum, 1.14x10<sup>4</sup> Wh/kg kadar çok yüksek spesifik enerjiye (birim kütle başına enerji) sahiptir [29]. Şekil 5'teki diyagram lityum-hava pilinin yüksek teorik spesifik enerjisinin diğer pil teknolojileri ile karşılaştırıldığında ne kadar yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. Lityum-Hava Pilinin Spesifik Enerjisinin Diğer Piller İle Karşılaştırılması [29].

Teorik olarak bir lityum-hava pili, yeşil sütunun spesifik enerjisine sahip olabilmesine rağmen, araştırmacılar yalnızca kırmızı sütunun spesifik enerjisini elde edebilmişlerdir. Dolayısıyla, ticari olarak kullanılabilmesi için geliştirilmeye ihtiyacı vardır.

Lityum-hava pilleri dört farklı elektrolit türüne göre sınıflandırıldığında bunlar; katı elektrolit ve üç çeşit sıvı elektrolitlerdir (susuz elektrolit, sulu elektrolit, sulu/susuz elektrolit). Sulu/susuz elektrolitte hidrofobik zarın, sulu ve susuz elektrolit arasında ayıraç görevi görmesi gerekmektedir. Lityum iyonunun iyonik iletkenliği, lityum iyonlarının hareketliliği ve hareketli iyonların sayısı ile doğru orantılıdır. Düşük viskoziteli elektrolitler lityum iyonlarının kolay hareket etmeleri için istenen bir özelliktir [1].

Doldurulabilir lityum-hava pillerde LiClO<sub>4</sub> gibi bir inorganik tuzun propilen karbonat gibi bir organik sıvıdaki çözeltisi geniş bir elektrokimyasal aralığa sahip olması nedeniyle elektrolit olarak kullanılır. Susuz elektrolit iyi bir iyonik iletken olmalı, kimyasal olarak kararlı, ucuz ve güvenli olmalıdır [1].

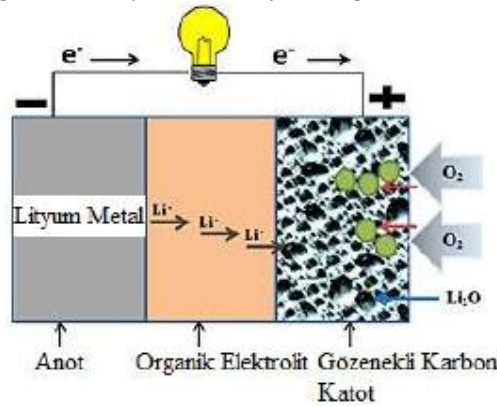
### D. MEVCUT Lİ-HAVA PİL TEKNOLOJİLERİ



## D. 1. Aprotik Li-Hava Pili

Aprotik lityum-hava pili; lityum metal anot, organik bir sıvı elektrolit ve gözenekli karbon katottan oluşan EIC Laboratuvarlarında Kuzhikalail Abraham tarafından geliştirilen lityum-hava pilinin en temel şeklidir [31]. Deşarj sırasındaki kimyasal reaksiyonlar katotta  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ve daha az miktarda  $\text{Li}_2\text{O}$  bileşiklerini yaratmaktadır. Bu deşarj ürünleri, organik elektrolit içinde çözünmediğinden katottaki gözenekleri potansiyel olarak tıkaçabilmektedir ve katodun katalizörlerine zarar verebilmektedir [19]. Bu deşarj ürünlerinin katottaki birikimi (Şekil 6'daki katottaki siyah alanlar), deşarj işlemi gerçekleşirken oksijen emilimini önemli ölçüde azaltabilmektedir [19]. Bu durum, katodun performansını ve deşarj kapasitesini (şarj başına enerji çıkışı miktarı) etkilemektedir. Bu problem pilin ömrünü ve pilin pratik enerji yoğunluğunu potansiyel olarak sınırlayabilmektedir.

Temel Aprotik lityum-hava pilinin diğer bir olumsuz tarafı, oksijenden başka havadaki diğer maddelerin (örneğin su) filtrelenmesidir [19]. Bu istenmeyen maddelerin varlığı lityum-metal anot ile reaksiyona girebilmektedir ve deşarj için gerekli kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmeyebilmektedir.



Şekil 6. Organik Elektrolit İçeren Lityum-Hava Pili [19].

## D. 2. Sulu Li-Hava Pili

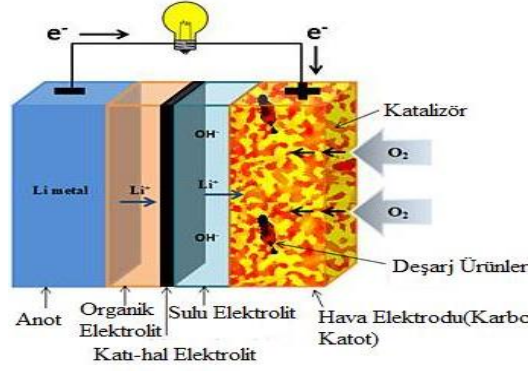
Japonya'daki Mie Üniversitesi'nden Nobuyuki Imanishi tarafından araştırılan sulu lityum-hava pili, katodun gözeneklerinde çözünmeyen deşarj ürünlerinin tıkanmasını önlemek için geliştirilmiştir [32]. Sulu lityum-hava pilleri metalik lityum anot, sulu elektrolit ve bir hava katodundan oluşmaktadır. Anot ve katot arasındaki elektrolit, katottaki ürünleri çözecek sulu bir çözeltilidir [19]. Dolayısıyla bu ürünler, pildeki elektron akışını yavaşlatmadan katot zarından serbestçe geçebilecek ve böylece enerji çıktısı artırılmış olacaktır. Bu tasarımda potansiyel olarak kullanılacak iki eşsiz sulu çözelti alkali elektrolit çözeltisi ve asidik elektrolit çözeltisi olup; yüksek iyonik iletkenlik sağlamak ve daha düşük maliyettedir [19].

Sulu lityum-hava pilleri, aprotik lityum-hava pillerinin havadaki nemden dolayı oluşan sorunlarına çözüm getirmektedir. Elektrolit olan sulu solüsyon suyun varlığı ile dengelendiği için havadaki oksijeni tamamen filtrelemek zorunda kalmayacağından dolayı havadan oksijeni daha hızlı alabilmektedir. Bununla birlikte, lityum-metal anodun pilin içindeki suyla şiddetle reaksiyona girmesini önlemek için güvenlik önlemlerinin alınmasına hala ihtiyaç duyulmaktadır [19]. Sulu lityum-hava pili, aprotik tasarımın tüm sorunlarını (lityum-metal anotların su ile reaksiyona girmesi gibi) çözümüyle olsa da, üretim için hazır bir lityum-hava pilinin oluşturulması için büyük bir adım atmaktadır.

## D. 3. Hibrit Li-Hava Pilleri

Nanjing Üniversitesinde Ping He tarafından araştırılan hibrid lityum-hava pili, bir organik elektrolit içine daldırılmış lityum-metal anot ve bir sulu elektrolit ile ara yüzey olan bir hava elektrotu (gözenekli

karbon katot) içermektedir [33]. Bunların arasında, sulu ve sulu olmayan elektrolitleri ayıran, ancak lityum iyonlarının içeriye nüfuz etmesini sağlayan, katı hal  $\text{Li}^+$  iletken zarın ince bir filmi vardır. Şekil 7’de hibrit lityum hava pilinde deşarj işlemi gösterilmektedir. Hibrit lityum-hava pili, aprotik sistemin organik olmayan susuz elektroliti ile sulu sistemin sulu elektrolitini birleştirmektedir. Şekilde lityum iyonlarının sulu olmayan elektrolit içerisinde dağıldığı, katı hal zarından geçirildiği ve daha sonra sulu elektrolit aracılığıyla katottan geçirildiği gösterilmektedir [19].



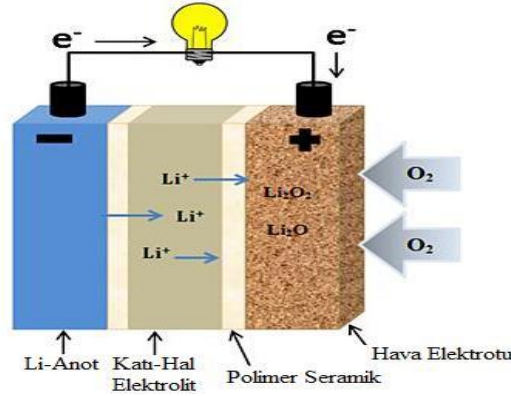
Şekil 7. Hibrit Lityum-Hava Pilinde Deşarj İşlemi [19].

Bu pilin iki önemli avantajı deşarj ürünlerinin etkileri ve havadaki nemle mücadele etmesidir [19]. Örneğin, karbon katot sulu elektrolit ile bağlandığından, deşarj ürünleri sulu elektrolit içinde çözünür oldukları için katot gözeneklerini tıkamayacaktır. Ayrıca, lityum-metal anodu sulu olmayan çözeltiye batırıldığı için suyla olan herhangi bir negatif reaksiyona karşı korunur ve katı hal zarı, sulu solüsyondaki suyun yanı sıra herhangi bir nemin anoda erişmesini önlemektedir. Sonuç olarak bu prototipin deşarj ürünlerinin ve nemli havanın sorunlarını gidermekle birlikte, daha düşük bir güç yoğunluğu sağlaması uzun süreli kullanımda pili etkileyecektir. Bunun bir nedeni, hücrenin sulu ve sulu olmayan bölmelerini ayıran lityum iyon iletken zarından kaynaklanmaktadır. Bu zar, elektrolit iletkenliğini düşürmektedir.

#### D. 4. Katı-Hal Lityum-Hava Pilleri

Bir katı-hal pilinde, elektrolit, pildeki anodu koruyan ve aynı zamanda  $\text{Li}^+$  iyonlarını ileten bir katı maddedir (Şekil 8) [19]. Katı kaplamanın, anodu havadaki nem, oksijen, karbondioksit ve azottan koruyabileceği ve yine de lityum iyonlarının içerisinde geçmesine izin veren bir elektrolit gibi davranabileceği anlamına gelmektedir [34]. Katı hal prototipinde bir başka faktör, onunla donatılmış filtredir. Çoğu filtre, havadan oksijen geçirme işlemlerinin yavaş olması nedeniyle pil reaksiyonunu belirgin şekilde yavaşlatırken, bu filtrenin tasarımı pil reaksiyonunu hızlandırmaktadır [34].

Filtrelenen pilin bileşenleri; gözenekli lityum alüminyum titanyum fosfat katot (lityum iyonlarının katoda girmesine müsaade etmek için), ultra-ince bir katı hal elektrolit tabakası (elektrolit üzerinde lityum iyonlarının yüksek difüzyon hızı sağlaması için) ve katodun gözenekli yüzeyleri üzerine kaplanan silisyum yağı filmleridir (reaksiyonun su gibi yabancı moleküllere müdahale etmesini önleyerek lityum ve oksijen reaksiyon oranını yüksek tutmak için) [34]. Lityum-hava pilinin çeşitli prototipleri mükemmel lityum-hava pili gerçekleşene kadar geliştirilmeye devam edecektir.



Şekil 8. Katı-Hal Lityum-Hava Pili Deşarj İşlemi [19].

## E. Lİ-HAVA PİLİNİN AVANTAJ VE DEZAVANTAJLARI

Lityum metaller içerisinde en hafif olmasının yanında (yaklaşık 6.94 g/mol) yüksek elektrokimyasal potansiyele sahiptir. Lityum anot malzemesi olarak diğer metal-hava pili malzemelerine göre (Çinko 2965 mA sa/g, Al 2965 mA sa/g) yüksek kapasiteye sahip (3842 mAsa/g) bir malzemedir. Lityum-hava pilleri yüksek miktarda (teorik olarak 5000 Wsa) enerji depolayabilmektedir. Performansı lityum iyon pillerinin 10 katından daha fazladır [1]. Bu pillerde saf lityum kullanımı sebebiyle pilin kısa devre yapması ve aktif bir metal olan lityumun su buharı ile reaksiyona girmesi önemli bir dezavantajdır. Lityum-iyon pilleri için de mevcut olan bu sorunların yanı sıra ayrıca lityum, katodun gözeneklerinin tıkanmasına da sebep olarak  $O_2$  geçirgenliğinin azalmasına neden olmaktadır [1].

## V. Lİ-HAVA PİLLERDE GRAFENİN KULLANIMI

### A. GRAFEN-KOMPOZİT ANOTLAR

Grafen oldukça iletken, yüksek mekanik mukavemete sahip, esneklik ve kararlılık gösteren ve yüksek spesifik yüzey alanına sahip bir malzemedir. Grafen, aktif malzemenin boyutunu azaltabilir, elektriksel ve iyonik iletimi iyileştirebilir nano parçacıkların aglomerasyonunu önleyebilir ve mekanik kararlılığı iyileştirebilir. Bu iyileştirmeler, daha iyi kapasite ve oran performansının yanı sıra daha uzun pil ömrü sağlar. Pratik lityum-hava pili elde etmedeki en önemli zorluklardan biri, lityum metal anodun düşük nem toleransısıdır. Nem stabilitesi, çevrim ömrünü uzatmak ve çalışma güvenliğini iyileştirmek için çok önemlidir [35].

Lityumun yüksek kimyasal reaktivitesi, heterojen ve kararsız katı/elektrolit ara fazı, lityum dendrit ve lityum birikiminin neden olduğu dögüsel hacim genişlemesi lityum anot kullanımının zorluklarındandır [36]. Çeşitli malzemelerle lityum metal yüzeyinin pasifleştirilmesi, lityum kaplama/sıyırma ve dendrit oluşumunu bastırmak bu zorluklara çözüm önerisi olabilmektedir [36].

Bir çalışmada, suya dayanıklı lityum anot Lisurface; yüksek kaliteli CVD grafen tabakası ile pasifleştirilerek oluşturulmaktadır. Bu elektriksel olarak iletken ve mekanik olarak sağlam grafen kaplama, yapay bir katı/elektrolit ara fazı işlevi görerek lityum yüzeyini nem erozyonu ve yan reaksiyonlardan pasifleştirmeye olanak tanır. Sonuç olarak, pasifleştirilmiş Li anotlarla üretilen lityum-hava pilleri, 2300 saate kadar (1000 mA/g, 200 mA/g'de 230 dögü) üstün bir dögü performansı sergiler. Sonrasında geri dönüştürülen anot, 400 uzatılmış saat boyunca sürekli olarak çalışacak şekilde yeni bir katot ile yeniden birleştirilebilir [36].

İletkenliği artırmak için pil elektrotlarına grafit, asetilen siyahı ve Super P gibi iletken katkı maddeleri eklenmektedir. Karbon esaslı anotlarda, grafen, siyah asetilene kıyasla, deşarj dögüsü boyunca daha tutarlı iletkenlik sağlayacaktır. Bu durum, daha iyi dögü ve hız performansı sağlamaktadır. Grafenin

esnek yüzeyleri, daha az malzeme ile daha fazla iletkenlik sağlamaktadır. Grafen iletken katkı maddelerinin benimsenmesindeki en büyük engel, düşük performanslı olmasıdır.

Özellikle, kimyasal olarak dönüştürülmüş grafen, yüksek sayıda fonksiyonel gruba sahiptir ve bu da onu kompozit elektrotlar için bir substrat olarak faydalı hale getirir. Kalay ve silikon bazlı elektrotlar, grafen ile katılandığında iki malzeme arasındaki sinerjiyi en üst düzeye çıkarabilir [37].

## B. KATOT MALZEMESİ OLARAK GRAFEN

Li-hava pillerin elektrokimyasal performansı, elektrolit bileşiminin yanı sıra bir katodun bileşimi, iletkenliği, yüzey alanı ve gözenekliliği gibi faktörlere bağlıdır [38,39].

Katotların iletkenliği, bir pilin etkinliğinin önemli bir sınırlandırıcıdır. Li-hava pil hücrelerinin gelişiminin ilk aşamalarında, Süper P ve Süper S gibi iletken maddeler geleneksel hava elektrotunun ana bileşeni olarak kullanılmıştır [40]. Deşarj kapasitesinin genellikle karbon malzemelerin yüzey alanı ile arttığı görülmüştür. En büyük özgül yüzey alanı olan 2.630 m<sup>2</sup>/g ile gözenekli grafen, prensipte, sadece reaksiyon bölgeleri için geniş bir etkili yüzey alanı sağlamakla kalmaz, aynı zamanda oksijen ve Li<sup>+</sup> iyonlarının erişilebilirliğini de kolaylaştırır [41].

Katot karışımına grafen eklenmesi, elektrolit ve aktif katot malzemesi arasındaki arayüzey direncini azaltır ve Li<sup>+</sup> iyon iletimini iyileştirir. Aynı zamanda katodun yüzeyine yerleştirilen grafen, metal oksitlerin çözünmesini veya dönüşmesini engelleyerek yapısal kararlılığı korur. Grafen, en yaygın olarak lityum demir fosfat katotlarıyla birlikte kullanılır. Bu kompozitlerde grafen, akım toplayıcı kaplama ve iletken katkı maddesi olarak işlev görür. Grafenin iki boyutlu iletken yüzeyi, oldukça aktif ve iletken bir elektrot sağlayarak pilin iletkenliğini ve hız performansını iyileştirir [37].

Yapılan bir çalışmada, birleştirilen gözenekli grafen levhaların, saf oksijende ilave bir katalizör olmaksızın 15.000 mAh/g'lik çok yüksek bir kapasite sağladığı bildirilmiştir [42]. Bir başka makalede, rutenyum (Ru) nanokristal ilave edilmiş gözenekli grafenin Li-hava piller için katot olabilirliği çalışılmıştır. Gözenek boyutu ve şekillerinin, gözeneksiz grafen muadili aynı test koşullarında çok daha küçük kapasite gösterdiği gerçeğiyle elektrokimyasal performansını büyük ölçüde etkilediği doğrulanmıştır [43].

Xiao ve ark. gözenekli grafenden oluşan bir hava elektrodunda oksijenin hava elektrotunun iç boşluğuna ulaşması için katı-sıvı-gaz üçlü noktasını büyütmek için geniş spesifik yüzey alanına sahip gözenekli bir yapı tasarlamışlardır. Gözenekli reaksiyon bölgelerinin sayısındaki artış, yaklaşık 15.000 mAh/g'lik büyük ölçüde artan bir deşarj kapasitesi sağlamış, ayrıca, grafen üzerindeki kusurların ve fonksiyonel grupların izole edilmiş nano boyutlu Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parçacıklarının oluşumunu desteklediğini ve hava elektrotunda hava tıkanmasını önlemeye yardımcı olduğunu gözlemlemişlerdir [42].

Li ve ark. grafenin kendi başına Li-O<sub>2</sub> pillerde yaklaşık 8.705 mAh/g'lik yüksek bir deşarj kapasitesi sağlayabildiğini, bu değer BP-2000 (1.909 mAh/g) ve Vulcan XC-72 (1.053 mAh/g) gibi diğer karbon substrat türleri ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu belirtilebilir [44].

Wang ve ark. grafen oksitten üretilen gözenekli karbon yapısının Li-hava pil hücreleri için etkili bir hava elektrotu olarak kullanılabilmesini bulmuşlardır. Deşarj sırasında, makro gözenekli yapı oksijen difüzyonunu kolaylaştırmış, modifiye edilmiş grafen yapısı, 0,2 mA/cm<sup>2</sup>'lik bir akım yoğunluğunda yaklaşık 11,060 mAh/g'lik bir spesifik kapasite sağlamıştır [45].

Çetinkaya ve arkadaşları lityum hava piller için katot malzemesi olarak esnek bir grafen oksit (GO) kağıdı kullanmıştır. Vakumla filtrelenmiş grafen oksit kağıdı, O<sub>2</sub> difüzyonu için yeterli gözeneklilik sağlayarak Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin oluşum ve ayrışma verimliliğini arttırmıştır. Lityum hava pilinde katot olarak kullanıldığında, 10 döngüden sonra 612 mAh/g deşarj kapasitesi ve 585 mAh/g şarj kapasitesi

sağlamaktadır. Ancak bu grafen oksit kağıdının zayıf iletkenliği nedeniyle, cihazın kapasitesi ve çevrim ömrü, pratik kullanım talebini karşılayamamıştır [46].

Kang ve arkadaşlarının bir çalışmada vakum destekli filtrasyon yöntemiyle esnek GNP (nanoplatelet)/GO filmleri hazırlanmış, elde edilen bu kağıt benzeri film, iyi bir elektriksel iletkenlik (164 S/cm), esneklik, 100 mA/g akım yoğunluğu ve 9760 mAh/g yüksek tam deşarj kapasitesi sağlamıştır. Böylece iletken katkı maddeleri ve bağlayıcılar kullanmadan doğrudan bağımsız bir katot olarak kullanılması sağlanmıştır [47].

Çeşitli grafen kompozitlerden G/LMO(lityum manganez oksit), G/LCMO(LiCr<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub>) ve G/LNMO(LiNi<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub>), üretildiği başka bir çalışmada; geniş spesifik yüzey alanları ve gözenek hacimleri nedeni ile elektrolit/elektrotun temas alanı artırılmış, bu da kompozitlerin Li iyon pillerde bir katot olarak kullanıldığında akım yoğunluğunun azaltılmasını sağlamıştır [20]. Tüm bu özelliklerin katot malzemelerinin iletkenliğini iyileştireceği ve lityum iyon iletimini artıracak umulmaktadır.

## VI. SONUC

Bu araştırmada grafen yapısı ve üretim yöntemlerinden bahsedilmiş, ayrıca pillerin tarihsel gelişimi, lityum-hava pil teknolojileri ve lityum hava pillerinde yeni nesil grafen esaslı elektrotların kullanımı incelenerek kıyaslamalar yapılmıştır. Volta tarafından 1800'lü yıllarda üretilen ilk pilden bu yana farklı tür ve özelliklerde piller üretilmiştir. Günümüzde hafif ve güç yoğunluğu yüksek olan piller tercih edilmektedir [2].

Lityum-iyon piller piyasada en yaygın kullanılan ticari piller olmuştur. Ancak sınırlı teorik kapasiteleri ve yüksek maliyetleri nedeni ile bu konudaki araştırmalar artarak devam etmektedir. Günümüzde pil hücrelerinin geliştirilmesi, birçok farklı alanda kullanım bulabilmesi nedeniyle önemlidir. Lityum-hava pili tarafından sağlanan enerji yoğunluğu diğer lityum esaslı pillere göre oldukça yüksektir [1]. Fakat bu piller henüz gelişme aşamasındadır ve laboratuvar ortamında çalışılmaktadır. Lityum-hava pillerin gerektiğinde, havadaki oksijen ile tepkimeye girmesi avantajlı yönüdür.

Tersinirliği ve iyi özgül kapasitesi nedeniyle grafen, birçok alana konu olmuş ve kullanım alanları günden güne genişlemekte olan bir malzemedir. Moleküler olarak ince bir karbon tabakası olan grafen, enerji depolama türleri için ihtiyaç duyulan, yüksek performansa sahip piller elde etmek için geliştirilen en ilginç yeni malzemeler arasındadır. Grafitin düzlemsel yapısı, katmanlar arasındaki bağların çok zayıf olmasına ve katmanların kendilerinin özünde güçlü olmasına sebep olur, bu nedenden dolayı malzemeleri veya mukavemeti artırmaya ilişkin uygulamaları güçlendirmek için grafit kullanmak mantıklı değildir. Ayrıca, grafitin iletkenliği, katmanlardan geçerken ve katmanlar boyunca çok farklıdır. Elektriğin veya ısının katmanlardan geçmesi gereken elektron taşıma miktarı nedeniyle çok zordur. Dolayısıyla grafenin yapısı bu iki yönden daha üstündür.

Grafenin gözenekli ve yüksek iyonik iletken olması ona yüksek yüzey alanı ve dikkat çekici elektrokimyasal performans sağlamak ve pillerde hız kapasitesini ve döngü kararlılığını artırmaktadır [3]. Grafen yapısından dolayı elektriği iletmektedir Grafendeki karbon atomları diğer 3 karbon atomuna kovalent bağla bağlı iken; dördüncü atom, bir elektrik yükü taşıyabilen ve iletebilen serbest 'lokalize olmayan' elektron içermektedir. Grafen levhası, arzu edilen fiziksel ve kimyasal özellikleri sergileyen gözenekli yapılar halinde birleştirilebilir veya işlenebilir. Gözenekli grafen, sonuç olarak, saf grafenden farklı benzersiz yapısal ve elektrokimyasal özelliklere sahip olan, tabaka üzerinde veya tabakalar arasında gözeneklere sahip modifiye edilmiş bir grafendir. Gözenekli grafen, enerji depolama, artan yüzey alanı ve artan elektrokimyasal performans nedenleri ile ilgi çekici bir malzemedir.

Grafenin çeşitli üretim yöntemlerinden SiC üzerinde epitaksiyel olarak büyütmede üretim maliyetleri, CVD ile üretilenlerden daha yüksektir ve bu farkın gelecekte daha da artması beklenmektedir. Grafenin, hidrojen depolama, süper kapasitörler, lityum-kükürt piller, lityum-hava pilleri ve diğer teknolojilerdeki

uygulamalar için çok fazla potansiyeli vardır. İleriye dönük olarak grafen, birçok sektörde potansiyeli olan ve gelişmiş özellikleriyle gelecekte çok etkili olacak bir malzemedir.

## **VII. KAYNAKLAR**

- [1] M. Farsak, “Lityum hava pilleri için karbon temelli gözenekli katot malzemesi geliştirilmesi,” Doktora tezi, Kimya, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye, 2015.
- [2] F. Tezcan, “Katot üzerinde oksijen gazı indirgenmesi için MoO<sub>3</sub> katalizörünün kullanılması,” Yüksek lisans tezi, Kimya, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2013.
- [3] M.A., Çakal, C. Çiftçi, E.B., Eymirli, “TRA1 bölgesi linyit ve oltu taşı madenlerinin grafen hammaddesi olarak kullanımına yönelik analiz çalışması,” T.C Kuzeydoğu Anadolu Kalkınma Ajansı, ss. 4-20, 2016.
- [4] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, no. 1, pp. 109-162, 2009.
- [5] R. Mishra and J. Militky, “Carbon-based nanomaterials,” *Nanotechnology in Textiles*, pp. 163–179, 2019.
- [6] İ. Tiyek, U. Dönmez, B. Yıldırım, M.H. Alma, M.S. Ersoy, Ş. Karataş ve M. Yazıcı, “Kimyasal Yöntem ile İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu,” *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c. 20, s. 2, ss. 349-357, 2016.
- [7] E. Adlı, “Grafen ve özellikleri,” Yüksek lisans tezi, Fizik, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye, 2019.
- [8] J. Wang, F. Ma and M. Sun, “Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 27, pp. 16801–16822, 2017.
- [9] H. Gedikoğlu. (2017). *Grafen nedir? Grafen nasıl üretilir? Grafen nerelerde kullanılır?*. [Çevrimiçi]. Erişim: <https://malzemebilimi.net/grafen-uretimi-ve-kullanim-alanlari.html>
- [10] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts and R. S. Ruoff. “Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications,” *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, 2010.
- [11] Ç. Agin, “Fiziksel ve kimyasal yöntemlerle nano boyutlu grafit tabakaların eldesi ve iletken kompozit uygulamalarında kullanımı,” Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2013.
- [12] The Graphene Council. (2020, April 14). *Detailed Insight into the Properties and Applications of Graphene*. [Online]. Available: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5470>
- [13] W. Luo, K. Yarn, Z. Zheng, F. Fasya, D. Faridah, C. N. Chen, “Performance Analysis of Direct Methanol Fuel Cell With Catalyst and Graphene Mixture Coated On To Fuel Channels,” *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 13, no. 3, pp. 765-775, 2018.
- [14] Sabancı Üniversitesi. (2016, Ağustos). *Grafen Projesi tüm hızıyla devam ediyor*. [Çevrimiçi]. Erişim: <http://gazetesu.sabanciuniv.edu/tr/2016-08/grafen-projesi-tum-hiziyla-devam-ediyor>



- [15] B. Kozal, “Karbon tabanlı petek örgülerin elektronik özellikleri,” Doktora tezi, Fizik Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2012.
- [16] N. Baig, A. Waheed, M. Sajid, I. Khan, A. Kawde, M. Sohail, “Porous graphene-based electrodes: Advances in electrochemical sensing of environmental contaminants,” *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, vol. 30, pp. 2214-1588, 2021.
- [17] J. Luo, H.D. Jang, T. Sun, L. Xiao, Z. He, A.P. Katsoulidis, M.G. Kanatzidis, J.M. Gibson, J. Huang, “Compression and aggregation-resistant particles of crumpled soft sheets,” *ACS Nano* vol. 5, no. 11, pp. 8943–8949, 2011.
- [18] E. Asadian, S. Shahrokhian, A. Iraj Zad, F. Ghorbani-Bidkorbeh, “Glassy carbon electrode modified with 3D graphene–carbon nanotube network for sensitive electrochemical determination of methotrexate,” *Sens. Actuators B Chem.* vol. 239, pp. 617–627, 2017.
- [19] S.A. Bhuyan, N. Uddin, M. Islam, F.A. Bipasha and S.S. Hossain, “Synthesis of graphene,” *International Nano Letters*, vol. 6, no. 2, pp. 65–83, 2016.
- [20] H. Akbulut. (2018, Haziran). *Grafen Sentezinde Yeni Bir Yaklaşım ve Yeni Nesil Grafen Esaslı Li-Pil Elektrotları*. [Çevrimiçi]. Erişim: <https://acikerisim.sakarya.edu.tr/bitstream/handle/20.500.12619/95062/214M125.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [21] D. Ickecan. (2015, 29 Eylül). *Grafen Sentezi*. [Çevrimiçi]. Erişim: <http://fizikakademisi.com/2015/09/29/grafen-sentezi/>
- [22] A. Bedeloğlu ve M. Taş, “Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri,” *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, c. 16, s. 3, ss. 544-554, 2016.
- [23] F. Ming, “Theoretical studies of the epitaxial growth of graphene,” Ph.D. dissertation, Dept. Physic, Georgia Institute of Technology, Atlanta, ABD, 2011.
- [24] J.H. Warner, F. Schäffel, A. Bachmatiuk and M.H. Rummeli, “Graphene: Fundamentals and emergent applications,” *Amsterdam: Elsevier*. 2013.
- [25] Ö. Kurt, “Grafen oksit ve nanoselüloz katkılı kitosan esaslı polimer membranların geliştirilmesi ve atık su arıtımında kullanılması,” Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2018.
- [26] M. Yazıcı, İ. Tiyek, M.S. Ersoy, M.H. Alma, U. Dönmez, B. Yıldırım, T. Salan, Ş. Karataş, S. Uruş, İ. Karteri ve K. Yıldız, “Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu,” *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, c. 4, s. 2, ss. 41-48, 2016 .
- [27] S. Arna, “Atık Pillerin Yönetimi,” *Kimya Mühendisliği Dergisi*, s. 172, ss. 32-34, 2009.
- [28] A. Üçtepe, “Lityum iyon bataryalarda silisyum/karbon kompozitlerinin anot malzemesi olarak kullanılması ve optimizasyonu,” Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü Gebze Teknik Üniversitesi, İzmit, Türkiye, 2019.
- [29] N. Akhtar and W. Akhtar, “Prospects, challenges, and latest developments in lithium-air batteries,” *International Journal of Energy Research*, vol. 39, no. 3, pp. 303–316, 2015.
- [30] Norm Enerji Sistemleri. (2012, Aralık). *Pil Akü Batarya Çeşitleri, Teknolojileri*. [Çevrimiçi]. Erişim: [http://www.normenerji.com.tr/menu\\_detay.asp?id=10125](http://www.normenerji.com.tr/menu_detay.asp?id=10125)



- [31] P. Ball. (2012, December). *Up in the air*. [Çevrimiçi]. Available: [https://www.zurich.ibm.com/pdf/news/lithium\\_air\\_batteries.pdf](https://www.zurich.ibm.com/pdf/news/lithium_air_batteries.pdf)
- [32] H. Minami, H. Izumi, T. Hasegawa, F. Bai, D. Mori, S. Taminato, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, "Aqueous Lithium--Air Batteries with High Power Density at Room Temperature under Air Atmosphere," *Journal of Energy and Power Technology*, vol. 3, no. 3, pp. 1-12, 2021.
- [33] P. He, T. Zhang, J. Jiang and H. Zhou, "Lithium Air Batteries with Hybrid Electrolytes," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, no. 7, pp. 1267-1280, 2016.
- [34] X. Zhu, T.S. Zhao, Z. Wei, P. Tan, L. An, "A high-rate and long cycle life solid-state lithium-air battery," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 12, pp. 3745-3754, 2015.
- [35] K. Liao, S. Wu, X. Mu, Q. Lu, M. Han, P. He, Z. Shao, H. Zhou, "Developing a "Water-Defendable" and "Dendrite-Free" Lithium-Metal Anode Using a Simple and Promising GeCl<sub>4</sub> Pretreatment Method," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 36, pp. 1-8, 2018.
- [36] Y. Ma, P. Qi, J. Ma, L. Wei, L. Zhao, J. Cheng, Y. Su, Y. Gu, Y. Lian, Y. Peng, Y. Shen, L. Chen, Z. Deng, Z. Liu, "Wax-Transferred Hydrophobic CVD Graphene Enables Water-Resistant and Dendrite-Free Lithium Anode toward Long Cycle Li-Air Battery," *Advanced Science*, vol. 8, no. 16, pp. 1-11, 2021.
- [37] China Energy Storage Alliance. (2015, July 21). *Applications of Graphene in Lithium-ion Batteries*, [Online]. Available: <http://en.cnesa.org/latest-news/2015/7/21/applications-of-graphene-in-lithium-ion-batteries>
- [38] Z. Ma, X. Yuan, L. Li, Z. Ma, D.P. Wilkinson, L. Zhang and J. Zhang, "A review of cathode materials and structures for rechargeable lithium-air batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 8, pp. 2144-2198, 2015.
- [39] D. Aurbach, B.D. McCloskey, L.F. Nazar, P.G. Bruce, "Advances in understanding mechanisms underpinning lithium-air batteries," *Nature Energy*, vol. 1, no. 9, pp. 1-11, 2016.
- [40] S. S. Zhang, X. Ren and J. Read, "Heat-treated metal phthalocyanine complex as an oxygen reduction catalyst for non-aqueous electrolyte Li/air batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 12, pp. 4544-4548, 2011.
- [41] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *carbon*, vol. 45, no. 7, pp. 1558-1565, 2007.
- [42] J. Xiao, D. Mei, X. Li, W. Xu, D. Wang, G. Graff, W. Bennett, Z. Nie, L. Saraf, I. Aksay, W. Liu, J. Zhang, "Hierarchically Porous Graphene as a Lithium-Air Battery Electrode," *Nano letters*, vol. 11, no. 11, pp. 5071-5078, 2011.
- [43] B. Sun, X. Huang, S. Chen, P. Munroe and G. Wang, "Porous Graphene Nanoarchitectures: An Efficient Catalyst for Low Charge-Overpotential, Long Life, and High Capacity Lithium-Oxygen Batteries," *Nano Letters*, vol. 14, no. 6, pp. 3145-3152, 2014.
- [44] Y. Li, J. Wang, X. Li, D. Geng, R. Li, X. Sun, "Superior energy capacity of graphene nanosheets for a nonaqueous lithium-oxygen battery," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 33, pp. 9438-9440, 2011.

- [45] Z. Wang, D. Xu, J. Xu, L. Zhang and X. Zhang. “Graphene Oxide Gel-Derived, Free-Standing, Hierarchically Porous Carbon for High-Capacity and High-Rate Rechargeable Li-O<sub>2</sub> Batteries,” *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 17, pp. 3699-3705, 2012.
- [46] T. Cetinkaya, S. Ozcan, M. Uysal, M. Guler, H. Akbulut, “Free-standing flexible graphene oxide paper electrode for rechargeable Li–O<sub>2</sub> batteries,” *Journal of Power Sources*. c. 267. ss. 140–147, 2014.
- [47] D.Y. Kim, M. Kim, W. Dong, J. Suk, O. Park, Y. Kang, “Flexible binder-free graphene paper cathodes for high-performance Li-O<sub>2</sub> batteries,” *Carbon*, vol. 93, ss. 625–635, 2015.