

Li-O₂ Piller için α -MnO₂/Grafen/KNT Nanokompozit Elektrotlarının Üretimi ve Karakterizasyonu

*¹Miraç Alaf, ²Ubeyd Toçoğlu, ³Hatem Akbulut

¹Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Bilecik
Miraç.alaf@bilecik.edu.tr

²Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya
utocoglu@sakarya.edu.tr

³Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya
akbulut@sakarya.edu.tr

Geliş Tarihi: 2017-11-05 Kabul Tarihi: 2017-12-27

Öz

Bu çalışmada Li-O₂ pilleri için elektrot malzemesi α -MnO₂/Grafen/KNT nanokompozitleri üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Grafen Hummer metodu ile üretilmiş ve tabakalar arası boşluk yapıcı olarak karbon nano tüp ilavesi yapılmıştır. α -MnO₂ nano çubuklar sentezlenerek α -MnO₂/Grafen/KNT nanokompozitleri vakum filtrasyon yöntemi ile kağıt halinde elektrot olarak üretilmiştir. Üç farklı oranda ilave edilen α -MnO₂ nano çubukları ile elektrotların yapısal karakterizasyonu FESEM, XRD kullanılarak ve elektrokimyasal karakterizasyonu da ECC-hava test hücreleri ile yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Grafen, α -MnO₂ nano çubuklar, kompozit, enerji depolama

Production and Characterization of α -MnO₂/Graphene/CNT Nanocomposite Electrodes for Li-O₂ Batteries

*¹Miraç Alaf, ²Ubeyd Toçoğlu, ³Hatem Akbulut

¹Bilecik Sheikh Edebali University, Faculty of Engineering, Metallurgical and Materials Engineering, Bilecik
mirac.alaf@bilecik.edu.tr

²Sakarya University, Faculty of Engineering, Metallurgy and Materials Engineering, Sakarya
utocoglu@sakarya.edu.tr

³Sakarya University, Faculty of Engineering, Metallurgy and Materials Engineering, Sakarya
akbulut@sakarya.edu.tr

Abstract

In this study, of α -MnO₂/Graphene/CNT nanocomposites were produced and characterized as electrode for Li-O₂ batteries. Graphene was produced with Hummer method and carbon nano tubes were added to graphene as spacers between layers. α -MnO₂ nanorods were synthesized and α -MnO₂/Graphene/CNT nanocomposites were fabricated by vacuum filtration technique as a paper electrode. α -MnO₂ nanorods were added to composite at three different rates and electrodes were characterized by FESEM and XRD. The electrochemical characterization was carried out in ECC-air test cells.

Keywords: Graphene, α -MnO₂ nanorods, composite, energy storage

1. GİRİŞ

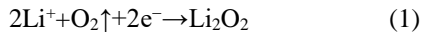
Modern dünyanın büyüyen küresel enerji ihtiyacı; petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtların aksine daha çevreyle dost ve daha yenilenebilir büyük ölçekli enerji kaynaklarına yönelmeyi sevk

etmektedir. CO₂ emisyonunda ki artış ve petrolün sınırlı olması da temiz enerji kaynakları bulmayı gerektirmektedir. Bu kapsamda piller, süper kapasitörler ve yakıt hücreleri dahil enerji üretimi, dönüşümü ve depolanması için kullanılan elektrokimyasal sistemler önemli bir rol

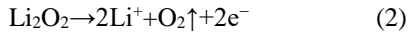
*Sorumlu Yazar: ¹Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Bilecik, mirac.alaf@bilecik.edu.tr

oynamaktadır. Taşınabilir elektronik devreler (bilgisayar, akıllı telefon vb.) ve otomotiv (elektrikli veya hibrit araçlar) uygulamaları dahil geleceğin enerji depolama sistemlerinde özellikle şarj olabilen lityum pillerin kilit bir rol üstleneceği bilinmektedir [1]. Lityum piller yüksek enerji ve güç yoğunluğunun eşsiz kombinasyonuna sahiptir. Bu özellik lityum pilleri taşınabilir elektronik devreler, elektrikli aletler ve elektrikli veya hibrit araçlar için tercih edilen bir teknoloji yapar. Elektrikli araçlar petrolle çalışan araçların yerini aldığına Li-iyon piller CO₂ emisyonunu önemli derecede azaltacaktır. Lityum pillerin yüksek enerji verimliliği bu pillerin rüzgar, güneş, jeotermal ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin kalitesini arttırmada kullanılan elektrik nakil uygulamalarında da kullanılmasını sağlamaktadır. Bu yüzden lityum piller için hem endüstri hem akademik çalışmalar için ilgi çekicidir [2].

Piller içinde en yüksek teorik enerji yoğunluğuna sahip (11.248 Wh kg⁻¹) Li-O₂ pilleri olarak bilinen Li-hava pilleri Abraham tarafından ilk olarak 1996 yılında sunulmuştur [3]. Li-hava pili genellikle bir metalik Li anot, bir aprotik çözücü içinde çözünmüş bir lityum tuzundan oluşan bir elektrolit, bir katı seperatör ve bir poroz oksijen geçiren katottan oluşmaktadır [4]. Deşarj esnasında katotta indirgenen oksijen (dışarıdaki havadan gelen) ile Li-metal anottan gelen Li⁺ iyonu Li₂O₂ oluşturmak için birleşir (oksijen redüksiyon reaksiyonu-ORR);



Şarj esnasında, Li₂O₂, Li⁺ ve O₂'ye geri döner (oksijen evölüsyon reaksiyonu-OER) [5].



Bir hekzagonal latiste sp² bağları ile bağlanmış karbon atomlarının tek bir tabakası olan grafen yüksek elektronik iletkenlik, geniş teorik yüzey alanı (2630 m²g⁻¹), mükemmel yapısal esneklik ve yüksek yüzey/hacim oranından dolayı enerji depolama alanında kullanım için harika bir potansiyele sahiptir [6]–[8]. Grafenin yüzeyi kimyasal reaksiyonlar için aktif bölge olarak görev yapabilen çok sayıda hatalı bölge ve kenar içerir. Bu karakteristik özellikler grafeni enerji depolama sistemleri için çok uygun bir malzeme yapar [9]. Bu avantajlarının yanında grafen tabakaları indirgendikleri esnada güçlü van der Waals etkileşimi ve artan hidrofobiklikten dolayı geri dönüşümsüz olarak agregat olma eğilimi gösterirler. Bu yüzden grafenin elde edilebilen yüzey alanı, iletkenlik ve spesifik kapasite değerleri beklenenin çok altında kalır. Grafen

tabakalarının kimyasal redüksiyonu esnasında aglomerasyonunu minimize etmek için kullanılan stratejilerden biri tabakaların arasına bir boşluk yapıcı malzeme (karbon nano tüp, fulleren, karbon karası vb.) ilave etmektir. Bu sadece tabakalar arası mesafeyi arttırmaya değil aktif malzemenin iletkenliğini ve yüzey alanını arttırmaya da katkı sağlar[10].

Katalist olarak grafen-metal oksit heterojen malzemeler OER/ORR reaksiyonlarının kinetiklerini geliştirmede yeni bir yol sağlar [11], [12]. α-MnO₂ oksijen redüksiyon reaksiyonları (ORR) için umut vaat etmektedir. Düşük maliyetli bir alternatif için çalışmalarda mangan oksit elementel bolluğu, alkalın içinde yüksek aktivitesi ve zehirli olmamasından ötürü dikkat çekmektedir. Grafen ve α-MnO₂ çekici özelliklerinden ötürü Li-O₂ pillerde katalist olarak kullanılır [13]. Mevcut çalışmada, grafen Hummer metodu ile üretilmiştir. Üretilen grafenin tabakaları arası aglomerasyonunu önlemek için üretim esnasında uygun anyonik ve katyonik yüzey aktif maddeler kullanılmıştır. Grafene daha sonra tabakaların arasına bir boşluk yapıcı malzeme olan karbon nano tüp (KNT) ilave edilerek tabakalar arası mesafe, aktif malzemenin iletkenliği ve yüzey alanı artırılmıştır. Üretilen α-MnO₂ nano çubukları ile grafen kompozit haline getirilerek heterojen elektrotlar Li-O₂ pilleri için vakum filtrasyon yöntemi ile üretilmiştir ve karakterize edilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Li-O₂ pilleri için elektrotların üretimi 3 adımda yapılmıştır; i) Grafenin sentezlenmesi, ii) α-MnO₂ nano çubukların sentezlenmesi, iii) Elektrotların hazırlanması. Pulcuk grafitten grafen sentezlenmesi için Hummer metodu kullanılmıştır. Grafit pulcukları H₂SO₄ ve HNO₃ çözeltisinde 2 saat karıştırıldıktan sonra saf su ile yıkanıp kurutulmuş ve daha sonra 800°C'de 120 sn arası ısı işleme maruz bırakılmıştır. Bu ön işlemler grafit NaNO₃ ile birlikte H₂SO₄ ile birlikte yaklaşık iki saat karıştırılmıştır. Karışım sıcaklığı -20°C ye kadar düşürülerek KMnO₄ ilavesi yapılmıştır. Ardından sıcaklık 98 °C'ye getirilip karıştırmaya devam edilmiştir. Oda sıcaklığına inildikten sonra saf su ve H₂O₂ ilave edilmiştir. Burada H₂O₂'nin ilave edilmesinin nedeni çözeltide çözünmemiş olarak bulunan kalıntı permanganat yapısını mangan iyonlarına indirgemektir. Elde edilen çözelti süzülükten sonra gram başına 100 ml % 30'luk HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Ardından pH 6–6,5 olana kadar saf su ile yıkanıp santrifüjle süzümüştür. Elde edilen ürün grafen oksit (GO) olarak adlandırılmaktadır.

α -MnO₂ nano çubukların üretim prosedüründe, 3,16 g KMnO₄ ve 5,07 g MnSO₄ 80 ml saf su içinde karıştırılarak çözülmüştür. Bu çözelti Teflon otoklava alınarak 140°C'de 30 dk mikrodalga sentez fırınında tutulmuştur. Ardından otoklav oda sıcaklığına kendi kendine soğutulmuştur. Çökelti süzülüş ve kalıntı kalmayana ve pH'ı nötr olana kadar saf su ile defalarca yıkanmıştır. Çökelen MnO₂'ler vakumlu etüvde 80°C'de kurutulmuştur.

Kompozit elektrot üretim prosesinde, α -MnO₂, KNT ve grafen oksit saf su içine konulmuş ve ultrasonik prosesörde (sonikatör) yüzey aktif madde ilavesi de yapılarak homojenlik sağlanana kadar 1 saat süre ile karıştırılmıştır. Suda partiküllerin homojen dağılması sağlandıktan sonra çözelti vakum filtrasyon sisteminde 0,22 µm por boyutlu PVDF membran üzerinde süzülümüştür. Vakum filtrasyondan sonra serbest (free-standing) ve esnek elektrot membran üzerinden soyulmuş ve vakumlu etüvde 40°C'de kurutulmuştur.

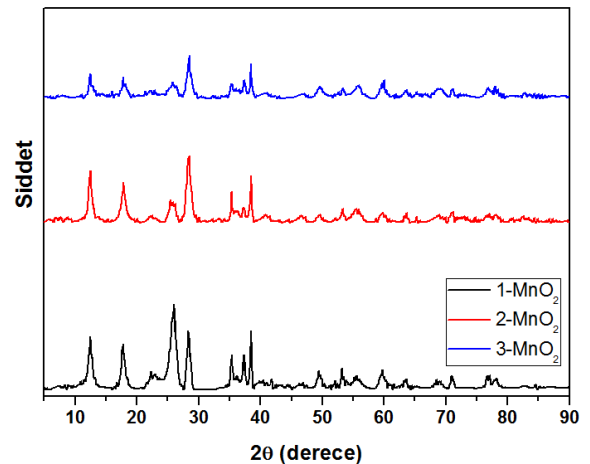
Kompozitlerin bileşimlerini ve yapılarını belirlemek için Cu-K α radyasyonu ile X-ışını (Rigaku D/MAX2000) difraktometresi kullanılmıştır. Yüzey morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır (SEM, JEOL 6335F). Elektrokimyasal karakterizasyon için ECC-hava test hücreleri argon ile doldurulmuş eldivenli kutuda hazırlanmıştır. Üretilen kompozitler katot, lityum metal folyo anot, 1M'lık LiPF₆ NMP çözeltisi elektrolit ve cam fiberler seperatör olarak kullanılmıştır. ECC-hava test hücrelerinin şarj-deşarj işlemi 1-4,5 V aralığında sabit akım yoğunluğunda MTI BST8-MA Battery Analyzer cihazı ile yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları Gamry Instrument Version 5.67 cihazı ile yapılmıştır. Çevrimsel voltametri eğrileri 1,5-4,5 V aralığında 0,2 mVs⁻¹ tarama hızında elde edilmiştir. Empedans spektrumları 10 mV şiddetinde (genliğinde) bir sinüs dalgasının uygulanması ile 0,01-100 kHz frekans aralığında alınmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

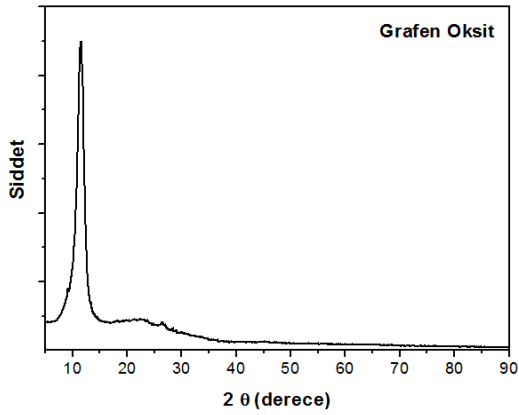
Şekil 1 sentezlenen grafen oksit ve α -MnO₂'e ait XRD analizlerini ve alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntülerini vermektedir. Şekil 1a üretilen grafen oksite ait XRD paternini göstermektedir 11.5 derecedeki

pik 00-026-1080 JCPDS kart numarası ile belirtilen karbon pikine ve (002) düzlemine aittir. 26,4 derecede bulunan pikin şiddetinin çok düşük olması kalıntı grafit kalmadığını işaret etmektedir [14]. Şekil 1b'de sunulan grafen oksitten alınmış FESEM fotoğrafı grafitin bazal düzlemlerinin birbirlerinden başarılı bir şekilde ayrılarak elde edilen ince grafen oksit tabakasını göstermektedir. Şekil 1c sentezlenen α -MnO₂'e ait XRD paternidir ve 01-081-1947 JCPDS kart numaralı Mangan oksit-alfa fazı ile uyusmaktadır [15]. Herhangi bir empirüteye rastlanmayan patern ürünün yüksek saflıkta olduğunu göstermektedir. Şekil 1d üniform bir şekilde üretilmiş 60-80 nm çaplı ve yaklaşık 2µm uzunluğundaki α -MnO₂ nanoçubuklarına ait FESEM görüntüsüdür.

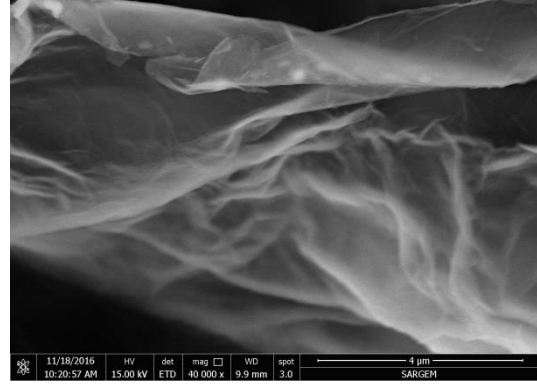
Üretilen grafen oksit (GO) ve α -MnO₂, KNT ilavesi ile birlikte kompozit haline getirilerek elektrot üretimleri gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça grafen oksit (GO) ve KNT miktarı sabit tutularak α -MnO₂ miktarına göre üç farklı oranda kompozitler üretilmiştir. İçerikleri α -MnO₂:GO:KNT 1:1:1, 2:1:1 ve 3:1:1 olacak şekilde numuneler sırasıyla 1-MnO₂, 2-MnO₂ ve 3-MnO₂ şeklinde kodlanmıştır. Şekil 2 üretilen kompozit elektrotlara ait XRD paternlerini vermektedir. 26,2° deki pik karbon nanotüplerin pikini göstermektedir [16]. b ve d deki ana pikler (12.88°, 18.29°, 28.91° ve 37.73° deki pikler) tetragonal fazdaki α -MnO₂ fazını göstermektedir. Kompozitlerin üretimi esnasında kimyasal olarak (hidrazin hidrat ile) grafene indirgenmiş grafen oksit piki görülmemektedir. Tamamen grafene indirgenme işlemi gerçekleştiğinden grafen oksit piki görülmemektedir [17].



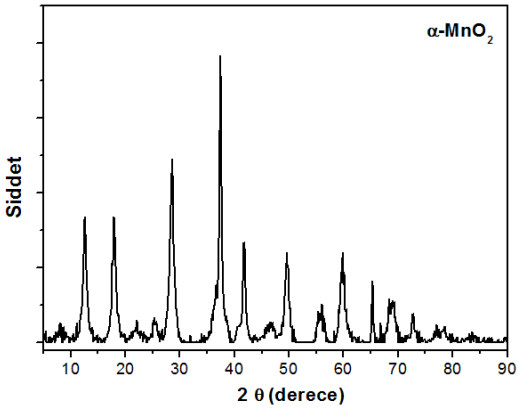
Şekil 2. Kompozit elektrotların XRD paternlerini



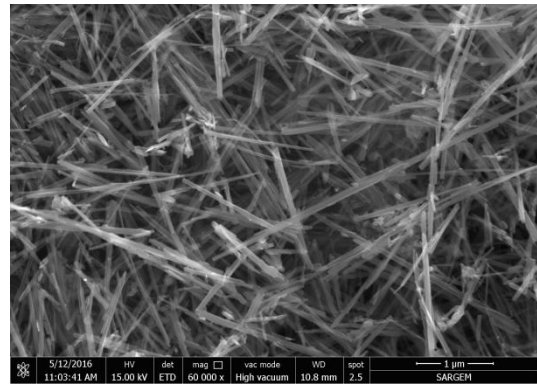
(a)



(b)



(c)



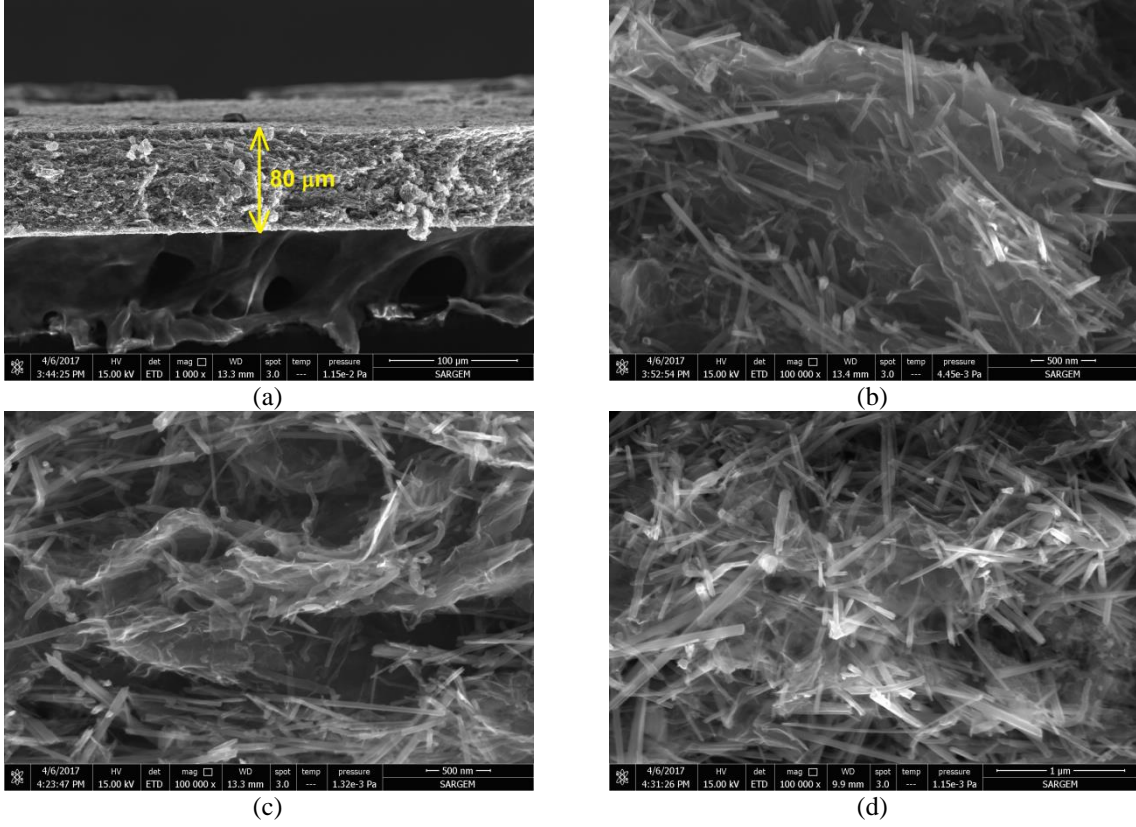
(d)

Şekil 1. a) Grafen oksitin XRD paterni b) Grafen oksitin FESEM fotoğrafı c) α - MnO_2 nano çubukların XRD paterni d) α - MnO_2 nano çubukların FESEM fotoğrafı

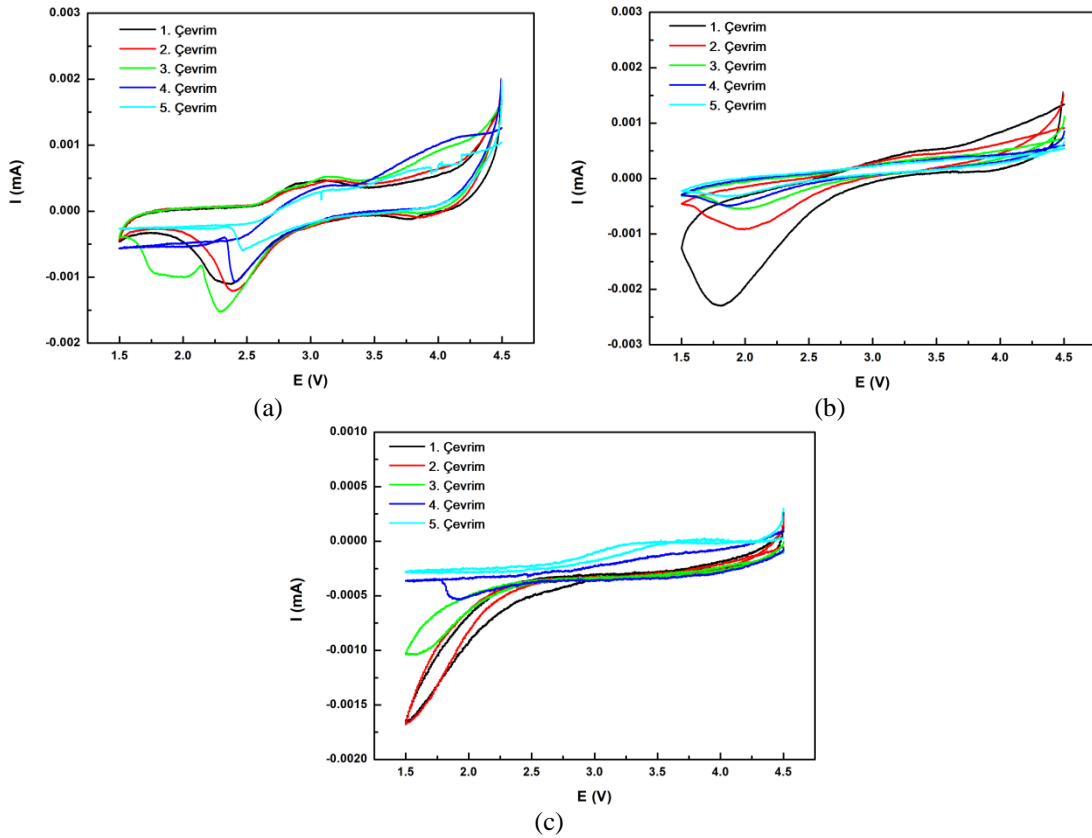
Şekil 3a üretilen elektrotlara ait kesit görüntüsünü sunmaktadır. 80 μm kalınlığında üretilen elektrot herhangi bir metal altlık üzerine kaplama gerektiren geleneksel elektrotlarına aksine üretildiği haliyle direkt olarak kullanıma imkan sağlamaktadır. Şekil 3b, 3c ve 3d sırasıyla 1- MnO_2 , 2- MnO_2 ve 3- MnO_2 numunelerine ait FESEM görüntüleridir. Aglomere olmaya eğilimli grafen tabakaları arasında MnO_2 ve KNT ilave edilmesi ile aglomerasyon engellenmiş, tabakaların arası mesafe artırılmıştır. α - MnO_2 nano çubuklarının homojen olarak dağılımı olduğu görüntülerden anlaşılmaktadır.

Üretilen elektrotların elektrokimyasal testleri ECC-hava hücresi içinde yapılmıştır. Şekil 4 her bir elektrottan üretilmiş Li-O₂ pillerinin ilk 5

çevrim için dönüşümlü voltametri (CV) eğrilerini vermektedir. Çevrimsel voltametri eğrileri 1,5-4,5 V aralığında 0,2 mVs⁻¹ tarama hızında elde edilmiştir. Katodik taramada elde edilen pikler Li-O₂ hücrelerindeki ORR reaksiyonlarından beklendiği gibidir. ORR reaksiyonlarındaki ana reaksiyon (1) nolu reaksiyon şeklindedir. Katodik taramalarda 2,5 V değerindeki redüksiyon piki süper oksitin oluşumuna işaret etmektedir [1]. Bir elektron transfer reaksiyonu LiO₂ oluşumunda baskın reaksiyondur. Kararsız LiO₂ de Li₂O₂'ye dekompose olur. Bu Li₂O₂ deşarj reaksiyonunun bir ürünü olarak Li⁺ ve O₂'ye dönüşür (Reaksiyon (2)). Bu reaksiyonun piki anodik taramadaki 3,0-3,5 aralığındaki piklerdir.



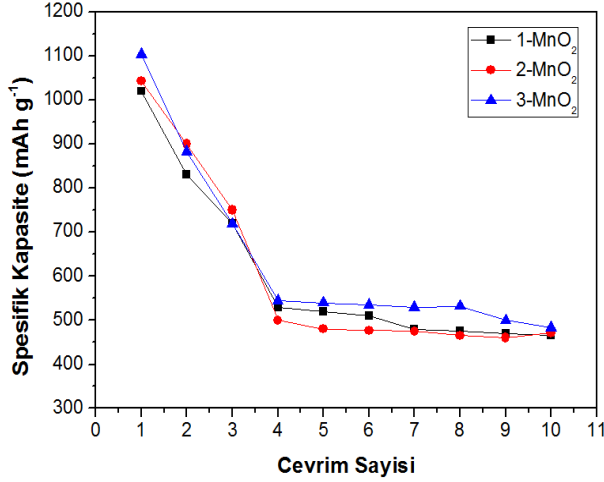
Şekil 3. a) Elektrotun kesit görüntüsü b) 1-MnO₂ elektrotunun FESEM görüntüsü c) 2-MnO₂ elektrotunun FESEM görüntüsü d) 3-MnO₂ elektrotunun FESEM görüntüsü



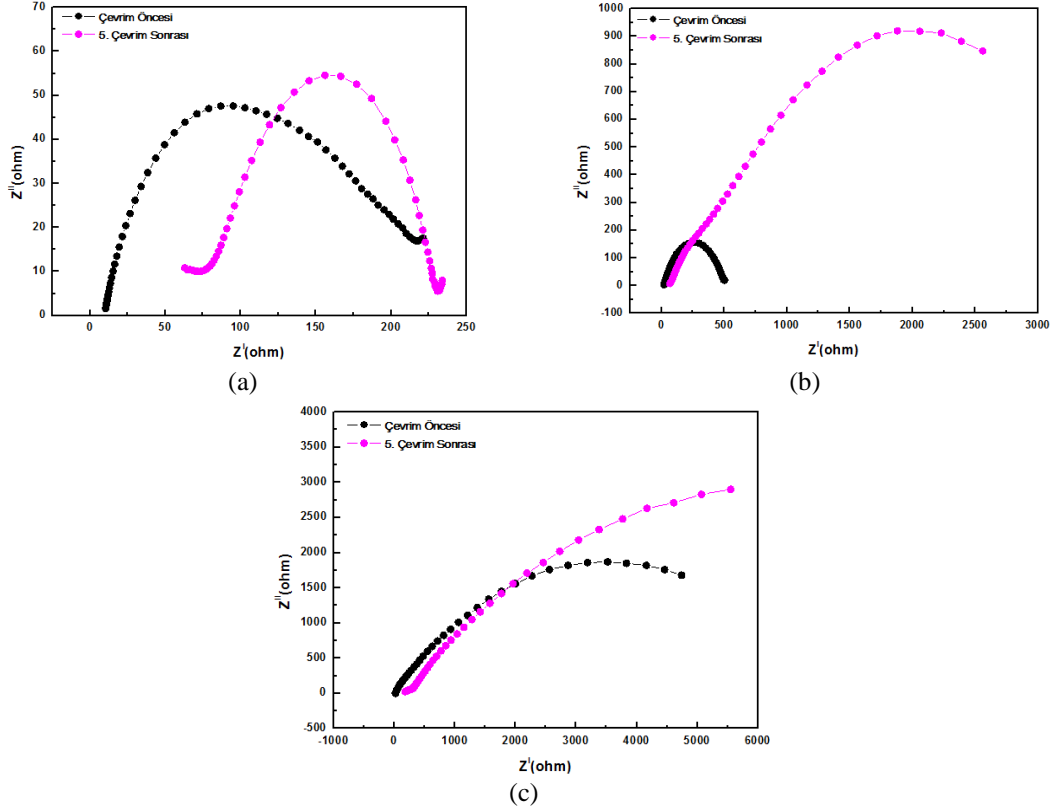
Şekil 4. a) 1-MnO₂, b) 2-MnO₂ ve c) 3-MnO₂ kodlu elektrotlara ait CV eğrileri

Şekil 5 1-MnO₂, 2-MnO₂ ve 3-MnO₂ kodlu elektrotlara ait spesifik deşarj kapasitesi ve çevrim sayısı grafiğini göstermektedir. 10 çevrim sonunda grafen, 1-MnO₂, 2-MnO₂ ve 3-MnO₂ kodlu elektrotlar için sırasıyla 490 mAh g⁻¹, 471 mAh g⁻¹, 484 mAh g⁻¹lik kapasiteler elde

edilmiştir. Kapasite kaybı çevrim esnasındaki geri dönüşümsüz ürünlerin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Li-O₂ pillerinde çevrim ömrü önemli ölçüde elektrolitin dekompozisyonuna bağlıdır [18].



Şekil 5. Elektrotların spesifik kapasite eğrileri



Şekil 6. a) 1-MnO₂, b) 2-MnO₂ ve c) 3-MnO₂ kodlu elektrotlara ait çevrim öncesi ve 5 çevrim sonrası Nyquist eğrileri

Şekil 6 1-MnO₂, 2-MnO₂ ve 3-MnO₂ kodlu elektrotlara ait çevrim öncesi ve 5. çevrim sonrası elektrokimyasal impedans spektroskopisi analizi ile elde edilmiş Nyquist eğrilerini göstermektedir. Çevrim sonrası alınan eğrilerde iki tane yarı-çember görülmektedir. Yüksek frekandaki ilki elektrolit ile elektrot arasındaki direnci göstermektedir. İkinci yarı-çember ise şarj transfer direnci ile ilgilidir [19].

TEŞEKKÜR

Yazarlar bu çalışma için 2015-02.BŞEÜ.03-05 numaralı proje kapsamında destek sağlayan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür eder.

KAYNAKÇA

- [1]D. Capsoni, M. Bini, S. Ferrari, E. Quartarone, and P. Mustarelli, "Recent advances in the development of Li-air batteries," *J. Power Sources*, vol. 220, pp. 253–263, 2012.
- [2]N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "Li-ion battery materials: Present and future," *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015.
- [3]M. J. Song and M. W. Shin, "Fabrication and characterization of carbon nanofiber@mesoporous carbon core-shell composite for the Li-air battery," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 320, pp. 435–440, 2014.
- [4]A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli, "Review on Li-air batteries - Opportunities, limitations and perspective," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 3, pp. 886–893, 2011.
- [5]J. Liu, R. Younesi, T. Gustafsson, K. Edström, and J. Zhu, "Pt/ α -MnO₂ nanotube: A highly active electrocatalyst for Li-O₂ battery," *Nano Energy*, vol. 10, pp. 19–27, 2014.
- [6]W. Xiao, Z. Wang, H. Guo, X. Li, J. Wang, S. Huang, and L. Gan, "Fe₂O₃ particles enwrapped by graphene with excellent cyclability and rate capability as anode materials for lithium ion batteries," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 266, pp. 148–154, 2013.
- [7]Y. Wen, C. Huang, L. Wang, and D. Hulicova-Jurcakova, "Heteroatom-doped graphene for electrochemical energy storage," *Chinese Sci. Bull.*, vol. 59, no. 18, pp. 2102–2121, 2014.
- [8]G. Gnana kumar, Z. Awan, K. Suk Nahm, and J. Stanley Xavier, "Nanotubular MnO₂/graphene oxide composites for the application of open air-breathing cathode microbial fuel cells," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 53, pp. 528–534, 2014.
- [9]H. Zhou, X. Yang, J. Lv, Q. Dang, L. Kang, Z. Lei, Z. Yang, Z. Hao, and Z. H. Liu, "Graphene/MnO₂ hybrid film with high capacitive performance," *Electrochim. Acta*, vol. 154, pp. 300–307, 2015.
- [10]Y. Wimalasiri and L. Zou, "Carbon nanotube/graphene composite for enhanced capacitive deionization performance," *Carbon N. Y.*, vol. 59, pp. 464–471, 2013.
- [11]L. Zhang, F. Zhang, G. Huang, J. Wang, X. Du, Y. Qin, and L. Wang, "Freestanding MnO₂@carbon papers air electrodes for rechargeable Li-O₂ batteries," *J. Power Sources*, vol. 261, pp. 311–316, 2014.
- [12]R. S. Kalubarme, C. H. Ahn, and C. J. Park, "Electrochemical characteristics of graphene/manganese oxide composite catalyst for Li-oxygen rechargeable batteries," *Scr. Mater.*, vol. 68, no. 8, pp. 619–622, 2013.
- [13]D. A. Tompsett, S. C. Parker, and M. S. Islam, "Surface properties of α -MnO₂: relevance to catalytic and supercapacitor behaviour," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 37, pp. 15509–15518, 2014.
- [14]L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, and I. Bieloshapka, "Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 195, pp. 145–154, 2014.
- [15]A. A. Hlaing and P. P. Win, "The synthesis of α -MnO₂ nanorods using hydrothermal homogeneous precipitation," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 2, p. 25001, 2012.
- [16]M. Salehi and Z. Shariatnia, "Electrochimica Acta An optimization of MnO₂ amount in CNT-MnO₂ nanocomposite as a high rate cathode catalyst for the rechargeable Li-O₂ batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 188, pp. 428–440, 2016.
- [17]M. Jiang, H. He, C. Huang, B. Liu, W. J. Yi, and Z. S. Chao, " α -MnO₂ Nanowires/Graphene Composites with High Electrocatalytic Activity for Mg-Air Fuel Cell," *Electrochim. Acta*, vol. 219, pp. 492–501, 2016.
- [18]J. Yuan, J. S. Yu, and B. Sundén, "Review on mechanisms and continuum models of multi-phase transport phenomena in porous structures of non-aqueous Li-Air batteries," *J. Power Sources*, vol. 278, pp. 352–369, 2015.
- [19]J. Zang, H. Qian, Z. Wei, Y. Cao, M. Zheng, and Q. Dong, "Reduced graphene oxide supported MnO nanoparticles with excellent lithium storage performance," *Electrochim. Acta*, vol. 118, pp. 112–117, 2014.