T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO ANOT ELEKTROTUN SULU ELEKTROLİT İÇEREN BATARYALARDA KULLANIMI

EREN DEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO ANOT ELEKTROTUN SULU ELEKTROLİT İÇEREN BATARYALARDA KULLANIMI

EREN DEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

GEBZE
2019

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

USING ZINC ANODE ELECTRODE IN AQUEOUS ELECTROLYTE CONTAINING BATTERIES

EREN DEMİR

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

ASSOC. PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

GEBZE

2019

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/06/2019 tarih ve 29/19 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24/09/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Eren Demir'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Rezan Demir Çakan

ÜYE : Doç. Dr. Ayça Meriç Hasanoğlu

ÜYE :Dr. Öğr. Üyesi Aligül Büyükaksoy

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

ÖZET

Günümüzde teknolojik aletlerin kullanımı ve teknolojik gelişmenin devamı için gereken enerjinin doğayı tahrip etmeyecek şekilde üretilmesi ve konvansiyonel olarak depolanıp kullanılabilmesi şarttır. Bataryalar birkaç yüzyıl boyunca gelişimlerini devam ettirerek, üretilen enerjinin depo edilmesi için en uygun aday olduğu görülmüştür. Bataryalar ile ilgili ilk çalışmalarda sulu elektrolitler kullanılmıştır. Organik çözücü içeren Li-iyon bataryalar da enerji depolama ünitesi olarak sıklıkla kullanılmasına rağmen, güvenlik problemleri ile karşı karşıya kalmışlardır. Dolayısıyla, günümüzde daha güvenli, çevre dostu ve ekonomik elektrolit ile çalışan ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip enerji depolama sistemlerinin arayışı devam etmektedir. Yüksek değerlikli sulu elektrolit bataryalar, iyon transferi sonucu daha yüksek teorik kapasitesine sahip olmaları ve kullanılan metallerin daha ucuz olmaları sebebiyle lityum iyon bataryaların yerine geçebilecek kullanışlı bir alternatiftir. Sulu elektrolit Zn-iyon bataryalar çok değerlikli iyon bataryalar arasında umut verici performansa sahip seçeneklerden bir tanesidir. Sulu elektrolit Zn-iyon bataryalar için uygun katot yapısı ve uygun interkalasyon mekanizmasının arayışı devam etmektedir.

Bu çalışmada, çinko iyon bataryalarda kullanılabilecek Zn anotun ve çinko iyon bataryalarda kullanılabilecek $LiFePO_4$, $FePO_4$ ve λ-MnO_2 katot adaylarının yarım hücre performansları incelenmiştir. Daha sonra, $FePO_4$ katot, Zn anot ve 1M $ZnSO_4$ sulu elektrolitten oluşan tam hücre test edilmiş ve ilk çevrimde 150 mAh/g'lık kapasite elde edilmiştir. Tam hücredeki Zn iyon interkalasyon mekanizması EKKM tekniği ile detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Enerji Depolama, Sulu Elektrolit Çinko İyon Bataryalar, Zn Anot, Çokdeğerlikli İyon.

SUMMARY

Nowadays, the energy required for the use of technological tools and for the continuation of technological development must be produced in a way that does not destroy the nature and can be stored and used conventionally. Batteries have continued to evolve over several centuries, making it the most suitable candidate for the storage of energy produced. Aqueous electrolytes were used in the first studies on batteries. Although Li-ion batteries containing organic solvents are frequently used as energy storage units, they have faced security problems. Therefore, today, the search for safer, environmentally friendly and economical electrolyte and high energy density energy storage systems continues. Multivalent aqueous electrolyte batteries are a useful alternative to lithium ion batteries because they have a higher theoretical capacity as a result of ion transfer and are cheaper than metals used. Aqueous electrolyte Zn-ion batteries are one of the options with promising performance among multivalent ion batteries. The search for suitable cathode structure and suitable intercalation mechanism for aqueous electrolyte Zn-ion batteries continues. In this study, the half cell performances of Zn anode and $LiFePO_4$, $FePO_4$ and λ-MnO_2 cathode candidates that can be used in zinc ion batteries were investigated. And then, the full cell consisting of $FePO_4$ cathode, Zn anode and 1M $ZnSO_4$ aqueous electrolyte was tested and a capacity of 150 mAh/g was obtained in the first cycle. The Zn ion intercalation mechanism in the full cell was investigated in detail by the EQCM technique.

Key Words: Energy Storage, Aqueous Zinc Ion Batteries, Zn Anode, Multivalent Ion.

TEŞEKKÜR

Öncelikle, yüksek lisans öğrenimim boyunca bana destek olmuş, benden ümidini kesmemiş olan değerli danışmanım Doç. Dr. Rezan Demir Çakan'a teşekkürlerimi iletmek isterim. Sağlamış olduğu laboratuvar imkanı, bana göstermiş olduğu sabrı, bana karşı olan yardımseverliği ve bana olan inancı için kendisine bir teşekkürü borç bilirim.

Bu zorlu yolda, bana desteklerini esirgemeyen çok değerli laboratuvar arkadaşlarıma, başta bana çok yardımları dokunmuş Burak Tekin ve Selin Sarıyer'e derinden teşekkürlerimi iletmek isterim. Sorbonne Üniversitesi'nden Dr. Özlem Sel'e EKMM ölçüm ve analizleri için teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca laboratuvarda bana hep destek olmuş, GTÜ Nanoteknoloji Enstitüsü Batarya Araştırma Laboratuvar grubumuzdaki herkese teşekkürlerimi sunarım.

En son olarak, bu yolda bana sürekli destek olan değerli aileme çok teşekkür ederim. Bu çetin macera boyunca, sıkıntılarımı paylaştığım, beni dinleyen değerli arkadaşım İpek Salihoğlu'na teşekkür eder, gelecekteki akademik çalışmalarında kendisine başarılar dilediğimi belirtmek isterim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR	2
2.1. Genel Olarak Bataryalar	2
2.1.1. Kavramlar	3
2.2. Batarya Sistemleri	3
2.2.1. Birincil Bataryalar	3
2.2.1.1. Çinko-Hava Bataryalar	4
2.2.2. İkincil Bataryalar	4
2.2.2.1. Kurşun Asit Bataryalar	4
2.2.2.2. Nikel-Metal Hidrür Bataryalar	5
2.2.2.3. Lityum-iyon Bataryalar	6
2.2.2.4. Yeni Nesil Lityum-iyon Bataryalar	6
2.2.2.4.1. Li-sülfür Bataryalar	7
2.2.2.4.2. Li-hava Bataryalar	8
2.2.2.4.3 Sodyum-iyon Bataryalar	8
2.2.3. Sulu Elektrolit Bataryalar	9
2.2.3.1. Sulu Elektrolit Çok Değerlikli İyon Bataryalar	11
2.2.3.1.1. Sulu Elektrolit Alüminyum İyon Bataryalar	12
2.2.3.1.2. Sulu Elektrolit Magnezyum İyon Bataryalar	13
2.2.3.1.3. Sulu Elektrolit Çinko İyon Bataryalar	14
2.3. Elektrokimyasal Yöntemler	20

2.3.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) 20
2.3.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj 21
2.4 Karakterizasyon Teknikleri 21
2.4.1. X-ışını Difraksiyonu Analizi 21
2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu 21
2.4.3 Elektrokimyasal Kuartz Kristal Mikrobalans Testi (EKKM) 23
3.DENEYSEL METODLAR VE SONUÇLAR 25
3.1. Çinko (Zn) Anot Malzemesi Yarım Hücre Deneyleri 25
3.1.1. Yapısal Karakterizasyonu 25
3.1.2. Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Testler 25
3.1.3. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları 25
3.1.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları 26
3.2. $LiFePO_4$ Katot Malzemesi Yarım Hücre Deneyleri 27
3.2.1. Elektrot Malzemesinin Sentezi 27
3.2.2. Yapısal Karakterizasyonu 28
3.2.3. Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Testler 28
3.2.4. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları 29
3.2.5. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları 30
3.3. $FePO_4$ Katot Malzemesi Yarım Hücre Deneyleri 35
3.3.1. Elektrot Malzemesinin Sentezi 35
3.3.2. Yapısal Karakterizasyonu 36
3.3.3. Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Testler 36
3.3.4. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları 36
3.3.5. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları 37
3.4. λ-MnO_2 Katot Malzemesi Yarım Hücre Deneyleri 41
3.4.1. Elektrot Malzemesinin Sentezi 41
3.4.2. Yapısal Karakterizasyonu 42
3.4.3. Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Testler 42
3.4.4. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları 42
3.4.5. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları 43
3.5. FePO4//Zn Tam Hücre Çalışmaları 47
3.5.1. Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Testler 47
3.5.2. Yapısal ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları 47

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA 53

KAYNAKLAR 55
ÖZGEÇMİŞ 60

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
A	:	Amper
Å	:	Angstrom
E_{we}	:	Çalışma voltajı
dk	:	Dakika
λ	:	Dalga boyu
Δf_m	:	Frekans değişimi
kkal	:	Kilokalori
Δm		Kütle değişimi
d	:	Latis aralığı uzunluğu
mA.h/g	:	Miliamper.saat/gram
m_q	:	Kuartz kristalin kesme modülü
p_q	:	Kuartz kristalin yoğunluğu
f_0	:	Rezonant frekans
°C	:	Santigrat derece
cm^2	:	Santimetre kare
cm^3	:	Santimetre küp
θ	:	Yansıma açısı
V	:	Voltaj
W.h/kg	:	Watt.saat/kilogram
%	:	Yüzde
CV	:	Dönüşümlü voltametri
DDS	:	Dalgaboyu dağılımlı spektroskopi
DMSO	:	Dimetil sülfoksit
EDS	:	Enerji dağılımlı spektroskopi
EKKM	:	Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalans
FP	:	Demir fosfat
GATT	:	Galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği
HCl	:	Hidroklorik asit
LFP	:	Lityum demir fosfat

NASICON	:	Na-Süper iyonik iletken
NMP	:	N-metil-2-pirrolidon
NO_2BF_4	:	Nitronyum tetrafloroborat
PVDF	:	Poliviniliden florür
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	:	X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Yeniden şarj edilebilir bataryaların genel gösterimi.	2
2.2:	Farklı tür bataryaların spesifik enerji ve enerji yoğunluklarına göre karşılaştırılması.	6
2.3:	a) Suyun Pourbaix diyagramı, b) Sulu elektrolit Zn-iyon bataryalarda kullanılan popüler katot malzemelerinin Pourbaix diyagramı.	11
2.4:	Çinkonun hangi pH ve voltaj aralığında redoks tepkimeleri sonucu hangi ürünlerin oluştuğunu gösteren Pourbaix diyagramı	14
2.5:	Piklerin görülebildiği dönüşümlü voltametri örneği.	20
2.6:	Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi.	23
3.1:	a) 100 çevrimden önce çinko anodun 100 µm ölçekte ve 250x büyütmeli taramalı elektron mikroskobu yüzey görüntüsü, b) 100 çevrimden sonra çinko anodun 100 µm ölçekte ve 250x büyütmeli taramalı elektron mikroskobu yüzey görüntüsü.	26
3.2:	Çinko anotun 1 M $ZnSO_4$ sulu çözelti elektrolit içerisinde bir çevrimlik CV grafiği.	27
3.3:	a) Hazırlanan çamuru grafit plakaya sürerek elde edilen pozitif $LiFePO_4$ elektrot, b) grafit anot, c) tüm elektrotların konfigüre edilerek oluşturdukları beher yarım hücre.	29
3.4:	$LiFePO_4$'ın X-ışını difraktometre analizi. (Cu ışıma)	30
3.5:	$LiFePO_4$'ün a)5000x, b)10000x, c)20000x büyütmedeki nanopartikülerinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilen görüntüsü.	30
3.6:	a) $LiFePO_4$ elektrot malzemesinin 1M Li_2SO_4 elektrolit içinde ve C/5 sabit akım yoğunluğundaki şarj-deşarj eğrileri, b) $LiFePO_4$'ın 1M Li_2SO_4 elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği.	31
3.7:	a) $LiFePO_4$ katot//grafit anot//1 M $ZnSO_4$ sulu çözeltisi elektrolitinde şarj edilerek yapıdan çıkarılan lityumun gösterimi, b) Yapısından lityum çıkarılmış $Li_{(1-x)}FePO_4$ katot//Grafit anot//1 M $ZnSO_4$ yarım hücresinin 1., 10. ve 50. çevrimlerindeki Zn^{2+} interkalasyonunu gösteren galvanostatik şarj deşarj testi c) LiFePO4'ın 1M $ZnSO_4$	32

elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği.

3.8: a) $LiFePO_4$ katot//grafit anot//1 M $ZnSO_4$ + 1 M Li_2SO_4 sulu çözeltisi elektrolitinde şarj edilerek yapıdan çıkarılan lityumun gösterimi, b) Yapısından lityum çıkarılmış $Li_{(1-x)}FePO_4$ katot//Grafit anot//1 M $ZnSO_4$ + 1 M Li_2SO_4 yarım hücresinin 1., 10. ve 50. çevrimlerindeki Zn^{2+} interkalasyonunu gösteren galvanostatik şarj deşarj testi, c) $LiFePO_4$'ın 1 M $ZnSO_4$ + 1 M Li_2SO_4 hibrit elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği 34

3.9: $LiFePO_4$ katot malzemesinin a) 1M Li_2SO_4 elektroliti, b) 1M $ZnSO_4$ elektroliti, c) 1M Li_2SO_4+1M $ZnSO_4$ elektroliti içerisindeki dq-V grafikleri. 35

3.10: $FePO_4$'ın X-ışını difraktometre analizi. 37

3.11: $FePO_4$'ın a)10000x, b)20000x, c)50000x büyütmedeki nanopartikülerinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilen görüntüsü. 37

3.12: a) $FePO_4$ katot//Grafit anot//1 M Li_2SO_4 yarım hücresinin C/5 akım yoğunluğundaki Ewe-x grafiği, b) $FePO_4$'ın 1M Li_2SO_4 elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği 38

3.13: a) $FePO_4$ katot//grafit anot//1 M $ZnSO_4$ yarım hücresinin 1., 10., ve 50. çevrimlerindeki Zn^{2+} interkalasyonunu gösteren galvanostatik şarj deşarj testi, b) $FePO_4$'ın 1M $ZnSO_4$ elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği. 39

3.14: a) $FePO_4$ katot//grafit anot//1 M $ZnSO_4$ + 1 M Li_2SO_4 yarım hücresinin 1., 10., ve 50. çevrimlerindeki Zn^{2+} interkalasyonunu gösteren galvanostatik şarj deşarj testi, b) $FePO_4$'ın 1 M $ZnSO_4$ + 1 M Li_2SO_4 hibrit elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği. 40

3.15: $FePO_4$ katot malzemesinin a) 1 M sulu Li_2SO_4 elektroliti, b) 1 M $ZnSO_4$ elektroliti, c) 1 M Li_2SO_4 + 1 M $ZnSO_4$ elektroliti içerisindeki dq-V grafikleri. 41

3.16: λ-MnO_2'in X-ışını difraktometre analizi. 43

3.17: λ-MnO_2'nin a) 2000x, b) 5000x büyütmelerindeki taramalı elektron mikroskobu ile çekilen görüntüsü. 43

3.18: a) λ-MnO_2 katot//Grafit anot//1 M Li_2SO_4 yarım hücresinin C/5 akım yoğunluğundaki Ewe-x grafiği, b) λ-MnO_2'nin 1M Li_2SO_4 elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği 44

3.19: a) λ-MnO_2 katot//grafit anot//1 M $ZnSO_4$ yarım hücresinin 1., 10., ve 50. çevrimlerindeki Zn^{2+} interkalasyonunu gösteren galvanostatik şarj deşarj testi, b) λ-MnO_2'nin 1M $ZnSO_4$ elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği. 45

3.20: a) λ-MnO_2 katot//grafit anot//1 M $ZnSO_4$ + 1 M Li_2SO_4 yarım hücresinin 1., 10., ve 50. çevrimlerindeki Zn^{2+} interkalasyonunu gösteren galvanostatik şarj deşarj testi, b) λ-MnO_2'nin 1 M $ZnSO_4$ + 1 M Li_2SO_4 hibrit elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği. 46

3.21: λ-MnO_2 katot malzemesinin a) 1 M sulu Li_2SO_4 elektroliti, b) 1 M $ZnSO_4$ elektroliti, c) 1 M Li_2SO_4+1M $ZnSO_4$ elektroliti içerisindeki dq-V grafikleri. 47

3.22: $FePO_4$ katot/Zn anot/1 M $ZnSO_4$ swagelok tam hücre konfigürasyonu. 47

3.23: $FePO_4$ katot, Zn anot, 1 M $ZnSO_4$ elektrolitten oluşan tam hücrenin a) Ewe-x grafiği, b) ilerleyen çevrimlere göre kapasite miktarı, c) Hücrenin deşarjı boyunca elde edilen GATT grafiği, d) Hücrenin şarjı boyunca elde edilen GATT grafiği. 49

3.24: a) $FePO_4$ katot/Zn anot/1 M $ZnSO_4$ elektrolitten oluşan hücrenin dönüşümlü voltametri grafiği, b) Hücrenin ilk önce deşarj daha sonra şarj evresinde elektrolitindeki pH değelinin değişimi. 50

3.25: $FePO_4$ katodun çevrim öncesi ve çevrim sonrası XRD analizi 51

3.26: $FePO_4$ elektrot malzemesi üzerinde yapılan EKKM çalışmaları. 52

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Bir bataryada evrelere göre oluşan denklemlerin Şekil 2.1'e göre gösterimi.	3
2.2:	Farklı iyonların elektrot potansiyel, iyonik yarıçap ve teorik kapasiteler bakımından gösterimi.	12
2.3:	Farklı MnO_2 polimorflarının elektrokimyasal performansları.	16
2.4:	Farklı vanadyumlu bileşiklerin elektrokimyasal performansları.	17
2.5:	Farklı Prusya mavisi analoglarının elektrokimyasal performansları.	18

1. GİRİŞ

Modern teknolojilerin insanların günlük hayatlarını kolaylaştırmasının yanı sıra, insanoğlunu, bu teknolojileri ayakta tutabilecek enerjiyi üretmeye ve depolayacak sistemleri geliştirmesine mecbur bırakmıştır. Şu an kullanılmakta olan araçların birçoğu, içten yanmalı motor teknolojisinin gerektirdiği gibi fosil yakıtları kullanmaktadır. Fosil yakıtlar havaya CO_2 salmaktadır. Salınan CO_2, Dünya'yı ısıtmakta ve küresel ısınma gibi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Bu sebeple çevreyi daha az tahrip edecek yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygınlaşması önemlidir. Halihazırda yaygınlaşmaya başlayan birçok yenilenebilir enerji kaynakları mevcuttur. Bunlardan en çok bilinenleri, rüzgâr türbinleri, güneş panelleri, hidroelektrik santraller gibi yerleşik sistemlerdir. Ancak yenilenebilir enerji kaynakları düzensizdir. Örneğin, güneşten havanın bulutlu olduğu zamanlarda, rüzgârdan da esintisiz havalarda tam verim alınamaz. Dolayısıyla bu kaynaklardan elde edilen enerjini optimum bir şekilde kullanılabilmesi için üretilen enerjinin depolanması gerekmektedir.

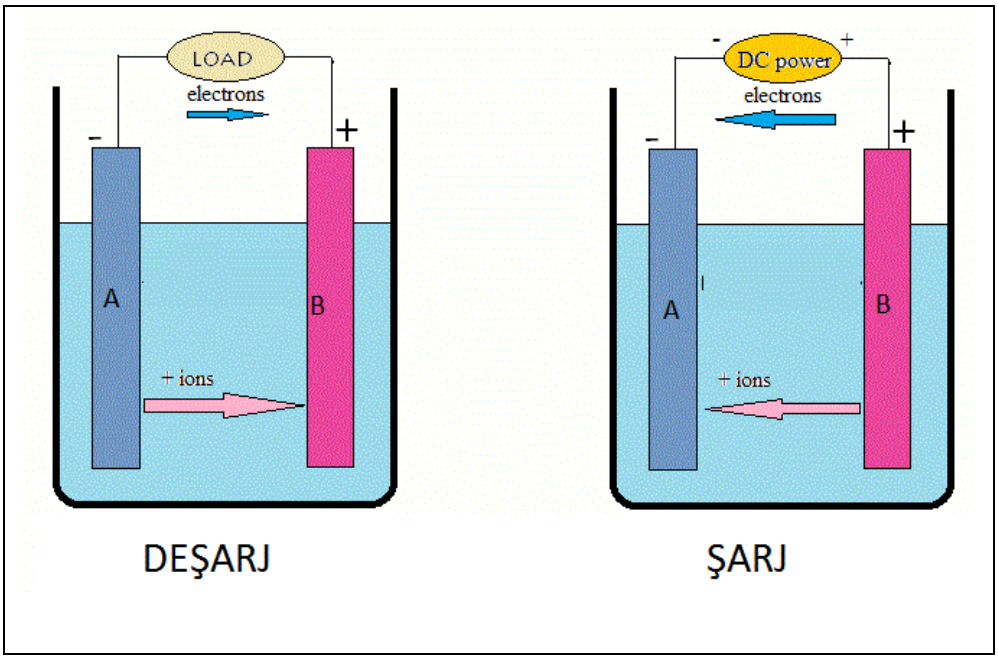
Ayrıca, çevresel kaygıların artmasıyla, Dünya'da bilinçli bir şekilde CO_2 emisyonun azaltılması için her türlü çalışmalar başlamıştır ve bu çalışmalar içerisinde en kayda değer olanlardan birisi de elektrikli taşıtların geliştirilmesi ve kullanımının yaygınlaştırılmasıdır. Bu taşıtların geliştirilmesinde de en önemli bileşen bataryalardır. Yine bataryalar, dizüstü bilgisayar ve akıllı telefonlar gibi daha küçük boyutlu cihazlarda da en önemli bileşen olarak karşımıza çıkmaktadır. Sürekli gelişen teknolojik ilerlemeler, daha kararlı, daha yüksek güç ve enerji yoğunluklu bataryaların bilim insanları tarafından geliştirilmesini elzem kılmıştır. Sürekli artan çevresel kaygılar ise bu durumun aciliyetini gözler önüne sermektedir. Yapılan çalışmalarda önemli gelişmeler kaydedilmesine rağmen, hem çevreci hem de yüksek enerji yoğunluklu sistem arayışı günümüzde de hala devam etmektedir.

2. LİTERATÜR

2.1. Genel Olarak Bataryalar

Bataryalar, elektrokimyasal redoks tepkimeleri ile çalışan ve enerji depolamaya yarayan sistemlerdir. Birçok hücre birbirlerine seri veya paralel bağlanarak bir batarya sistemini oluştururlar. Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirebilirler.

Deşarj durumunda negatif elektrot (anot), yükseltgenir ve elektron kaybeder. Yükseltgenme sonucu olarak oluşan elektronlar dış devreye gider. Elektronlarını kaybetmiş olan katyon iyonlar elektrolit yardımıyla pozitif elektroda taşınır ve katot malzemenin kristal yapısının içine yerleşirler. Şarj durumunda ise bu olayların tersi gerçekleşir ve elektrotlar rol değişir. Özet olarak, deşarj evresinde yükseltgenen negatif elektrot, anot rolünü oynarken, şarj evresinde bu durum tersine döner ve pozitif elektrot yükseltgendiği için anot pozitif elektrottur.



Şekil 2.1: Yeniden şarj edilebilir bataryaların genel gösterimi.

Tablo 2.1: Bir bataryada evrelere göre oluşan denklemlerin Şekil 2.1'e göre gösterimi.

Deşarj evresi	Şarj evresi
$A \rightarrow A^+ + e^-$	$A^+ + e^- \rightarrow A$
$B + A^+ + e^- \rightarrow A_xB$	$A_xB \rightarrow xA^+ + xe^- + B$

2.1.1. Kavramlar

- Kapasite: Bataryanın içerisinde depolayabildiği enerji miktarıdır. Ah ile ölçülür. 1 Ah 3600 Columb'a karşılık gelir.
- C-oranı: Bataryada kullanılan deşarj akımının ne kadarını deşarj edebileceğini gösteren ölçüttür. 1C oranı, deşarj akımının 1 saat içinde tüm bataryayı deşarj edeceğini göstermektedir. Örneğin, 1000 A.h kapasiteye sahip bir batarya için gereken deşarj akımı 1000 Amper'dir (1C). 5C oranı ise gereken akımın 5000 A olduğunu ve bu akım ile deşarj işleminin 0,2 saat (12 dakika) süreceğini göstermektedir. C/2 oranı ise gereken akımın 500 A olduğunu ve gereken sürenin de 2 saat olduğunu göstermektedir.
- Çevrim ömrü: Bataryanın bir kez deşarj-şarj olması bir çevrim olarak adlandırılır. Bataryanın yapabileceği çevrim sayısını gösteren ölçüt ise çevrim ömrüdür.
- Spesifik güç: Birim kütle başına düşen enerji miktarıdır (W/kg).
- Spesifik enerji: Birim kütle başına düşen güç miktarıdır (Wh/kg).
- Enerji yoğunluğu: Bataryanın enerji depolamasını hacimsel olarak gösteren ölçüt (Wh/l).
- Güç yoğunluğu: Bataryanın güç depolamasının hacimsel gösterimidir (W/l).

2.2. Batarya Sistemleri

2.2.1. Birincil Bataryalar

Birincil bataryalarda, tersinir olmayan elektrokimyasal reaksiyonlar sebebiyle, tekrar kullanımı mümkün olmayan bir batarya çeşididir. Kullanılan aktif materyaller

geri dönülemez bir şekilde dönüşür ve bu bataryaların ömrü tüm dönüşüm tamamlanana kadardır.

2.2.1.1. Çinko-Hava Bataryalar

Çinko-hava bataryalar, negatif çinko elektrot, gözenekli membran aracılığıyla sisteme dahil olan O_2 pozitif elektrot, alkali bir elektrolit sıvısı ve separatörden oluşan primer bir batarya türüdür.

Batarya deşarj olurken, çinko, hidroksil iyonları ile tepkimeye girer ve $Zn(OH)_4^{2-}$ iyonları açığa çıkar. Böylelikle, ortam aşırı doymuş bir hale geldiğinde, $Zn(OH)_4^{2-}$ parçalanarak çinko oksitleri oluşturur [1]. Çinko hava bataryalar, teorik olarak standart 1,65 V potansiyele sahiptir. Ancak, pratikte 1,35 V – 1,40 V aralığında potansiyel gözlenmektedir.

Genelde saat pilleri ve işitme cihaz pillerinde kullanılan bu bataryaların bünyelerindeki hava elektrot içerisindeki karbondioksidin alkali elektrolit ile tepkimeye girmemesi gerekir. Aksi halde oluşacak olan karbonatlar, hava elektrotun porlarını tıkayabilir.

Pozitif elektrot: $$O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^- \quad (2.1)$$

Negatif elektrot: $$Zn + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \quad (2.2)$$

$$Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^- \quad (2.3)$$

2.2.2 İkincil Bataryalar

İkincil bataryalar, tersinir elektrokimyasal tepkimeler sebebiyle tekrar şarj edilebilirler.

2.2.2.1. Kurşun Asit Bataryalar

İlk olarak 1859'da Fransız fizikçi Gaston Planté tarafından geliştirilen bu batarya sistemi, günümüzde en yaygın kullanıma sahip sekonder batarya türüdür.

Kurşun anot, kurşun dioksit katot ve sülfürik asit elektroliti içeren sistem, çevreye zararlı olsa da, maliyetinin az olması ve çok daha geniş sıcaklık aralığında çalışabilmesi bu sistemin yaygın olmasında ön ayak olmuştur. Teknik özellikler bakımından, yüksek spesifik güce sahip olması gibi bir avantajı varken, aynı zamanda düşük spesifik enerjiye sahip olması ve kısa çevrimlerle çalışması gibi dezavantajlara da sahiptir. Kurşun asit bataryalar 2V'luk teorik voltaja ve %75-85 oranında verime sahiptirler [2].

Deşarj olurken, anot ve katot kurşun(II) sülfata dönüşmektedir ve elektrolit, içerisinde bulundurduğu tüm sülfürik asidi kaybederek suya dönüşür. Şarj durumunda ise tepkimelerin tersi geçerlidir.

Anottaki reaksiyon;

$$Pb_{(s)} + HSO^{4-}_{(aq)} \rightarrow PbSO4_{(s)} + H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \qquad (2.4)$$

Katottaki reaksiyon;

$$PbO_{2(s)} + HSO^{4-}_{(aq)} + 3H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)} \qquad (2.5)$$

2.2.2.2. Nikel-Metal Hidrür Bataryalar

Pozitif elektrot olarak nikel hidroksit ($Ni(OH)_2$), negatif elektrot olarak bünyesine tersinir şekilde H^+ iyonları alıp verebilecek intermetalik bir bileşik olan metal-hidrür ve alkali KOH elektrolite sahip sistemlerdir. Deşarj olurken metal hidrür anottaki reaksiyon şu şekildedir;

$$MH + OH^{-} \rightarrow M + H_2O + e^{-} \qquad (2.6)$$

Katottaki reaksiyon;

$$Ni(OH)_2 + OH^{-} \rightarrow NiO(OH) + H_2O + e^{-} \qquad (2.7)$$

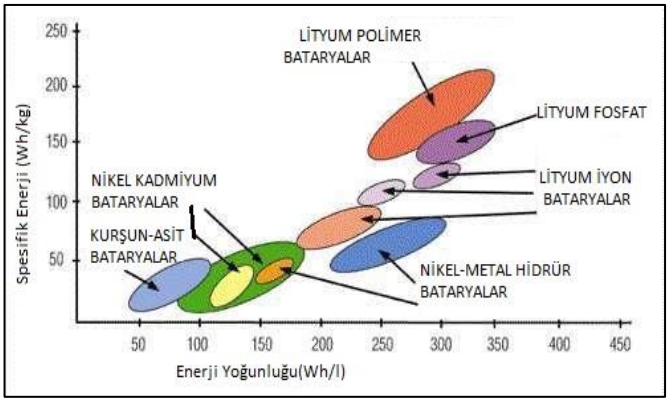
1967'de Battelle-Geneva Araştırma Enstitüsü tarafından geliştirilen bu bataryalar, 1989'da ticari olarak üretilmeye başlandı.

2.2.2.3. Lityum-iyon Bataryalar

Lityum-iyon bataryaların anlaşılabilmesi için öncelikle lityum batarya ile lityum-iyon bataryaların farklı birer kavram olduklarının bilinmesi gereklidir. Lityum bataryalarda, saf lityum anot ve metal oksit katot bulunur ve lityum bataryalar tekrar şarj edilemezler. Ancak, lityum iyon bataryalarda, anot olarak karbon (grafit vb.), katot olarak lityum içeren bir metal oksit bulunur. Sahip oldukları lityum içeren metal oksit sebebiyle lityum iyon bataryalara göre daha kararlı ve güvenlidirler.

İlk olarak 1991 yılında Sony şirketi tarafından ticari amaçla üretilip satılmaya başlanan bu bataryalar $LiCoO_2$ katota sahiplerdi ve kurşun asit bataryalara göre daha yüksek enerji yoğunluklarına ulaşıyorlardı (180 Wh/kg) [3]. O zamandan bu yana pek çok ticari lityum-iyon pilleri üretildi ve gitgide gelişmeye devam etmektedir.

Önceki araştırmalar sonrası lityumun kullanılması yeniden şarj edilebilir bataryalar hakkında yapılan çalışmaları bir tık daha yukarı çıkarmayı başarmıştır. Lityum iyon seviyesine çıkılmasıyla, lityum bataryalardaki lityum anotun dendrit oluşturarak tehlike arz etmesi de önlenmiştir [4]. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip, hafif ve uzun ömürlü bir seçenek olan lityum iyon bataryalar günümüzde kullandığımız teknolojik aletlerde yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.2: Farklı tür bataryaların spesifik enerji ve enerji yoğunluklarına göre karşılaştırılması.

2.2.2.4. Yeni Nesil Lityum İyon Bataryalar

Yeni nesil Li-iyon bataryalar, Li-iyon bataryaların sahip olduğu dezavantajlar sebebiyle, Li-iyon bataryalara alternatif olabilecek başka bir tür batarya ailesinin

gerekliliği söz konusu olduğu için günümüzde araştırmacılar sıklıkla çalışmaktadırlar. Bu dezavantajlar şu şekilde sıralanabilirler:

- Yerküredeki Li rezervlerinin sınırlı olması
- Sınırlı rezervlere sahip olması sebebiyle pahalı olması
- Lityumun insan sağlığına zarar vermesi
- Lityumun çevresel sıkıntılar oluşturabilmesi
- Çok reaktif olması sebebiyle sistemlerde patlama gibi istenmeyen sonuçlar doğurabilmesi

2.2.2.4.1. Li-sülfür Bataryalar

Henüz ticarileşmesi için çok erken olan bir batarya çeşididir. Yüksek gravimetrik kapasiteleri, sülfürün ucuz ve kolay erişilebilir olması gibi avantajlara sahip olması sebebiyle üzerinde yoğun olarak çalışılan batarya türlerinden biridir. Bu tür bataryalarda ulaşılan en yüksek kapasite 400 Wh/kg'dır ve bu kapasite değerleri lityum-iyon bataryaların sahip olduğu kapasite değerlerine göre çok daha yüksektir (150-250 Wh/kg) [5]. Ancak Li-S bataryaların en genel problemi kullanılan sülfür katotun düşük iletkenliğe sahip olmasıdır. Sülfürün iletkenliğini artıracak katkılar için gerekli araştırmalar yapılmaktadır.

Lityum anot ve karbon tabanlı polisülfit katottan oluşan bu bataryaların genel çalışma mekanizmaları şu şekildedir:

- Sistem deşarj olduğunda anottan gelen Li^+ iyonları polisülfit karbon katota yerleşir.

$$S_8 \rightarrow Li_2S_8 \rightarrow Li_2S_6 \rightarrow Li_2S_4 \rightarrow Li_2S_3 \qquad (2.8)$$

- Sistem şarj edildiğinde Li^+ iyonlarının yerleştiği polisülfit karbon katot Li^+ iyonlarını bünyesinden atar.

$$Li_2S \rightarrow Li_2S_2 \rightarrow Li_2S_3 \rightarrow Li_2S_4 \rightarrow Li_2S_6 \rightarrow Li_2S_8 \rightarrow S_8 \qquad (2.9)$$

Li-S bataryaların en önemli problemlerinden biri de, Li^+ iyonlarının polisülfit katota girmesiyle oluşan Li_xS bileşiğinin normal hacmine göre %80 daha fazla artması ve artan hacime bağlı olarak oluşan iç gerilmeler sonucu, polsülfitin yapısında bozunmaların oluşmasıdır [6]. Ayrıca, polisülfitlerin elektrolit ile oluşturabilecekleri tepkimeler katottaki aktif sülfürün kaybolmasına yol açabilir [7]. Bu sorunu çözmek adına, farklı elektrolitlerin geliştirilmesi ve polisülfit katot için koruyucu kaplamalar yapılması gibi konular üzerine çalışmalar devam etmektedir.

2.2.2.4.2. Li-hava Bataryalar

Anot olarak lityum, katot olarak karbon yüzeye sahip içine O_2 doldurulmuş gözenekli bir yapının kullanıldığı batarya çeşididir. Elektrolit olarak aprotik, sulu, katı-hal veya aprotik-sulu karışık gibi seçenekler mevcuttur. Metal-hava türü bataryaların yüksek teorik kapasiteye sahip olmaları sebebiyle bu bataryalar yoğun bir şekilde araştırılan konulardan bir tanesidir. Lityum-hava bataryalar ise teorik olarak 3840 mAh/g kapasiteye ulaşabilmektedir [8].

Deşarj edildiğinde, anottan çıkan Li^+ iyonları katota doğru yönelir. Sulu olmayan elektrolit varsa katotta LiO_2 veya Li_2O_2 oluşurken, sulu elektrolit olduğunda katotta LiOH oluşur. Şarj edildiğinde Li^+, elektrolite göre katotta oluşan bileşikten kopar ve anoda geri döner.

Bu bataryaların üzerinde çalışılan dezavantajları ise aşağıdaki gibidir:

- Aprotik çözücü içeren elektrolitin katotta oluşturduğu Li_2O_2 gibi bileşiklerin karbon katot yüzeyindeki gözenekleri tıkaması
- Elektrotlarda ve elektrolitlerde çok fazla oksidasyon tepkimesi olması sebebiyle düşük stabiliteye sahip olması
- Yüksek deşarj hızlarında, aşırı düşük kapasiteye ulaşılması
- Sistemde oluşan çok fazla istenmeyen tepkimeler sebebiyle düşük verim elde edilmesi

2.2.2.4.3. Sodyum İyon Bataryalar

Sodyum iyon bataryalar, sodyum iyonlarının elektrolitler arasında taşındığı, tekrar şarj edilebilir bir batarya çeşididir. Genellikle katot olarak, sodyum içeren bir

bileşik, Na^+ iyonlarını yapısına alabilecek bir anot, $NaPF_6$, $NaClO_4$ tuzu içeren organik çözücülü elektrolit yaygın olarak kullanılır. Bu konu üzerinde çok fazla çalışılmasının sebebi, sodyum tuzlarının ucuz ve kolay bulunabilmesi gibi avantajlara sahip olması ve bu avantajların lityum iyon bataryalarda kullanılan lityumun sahip olduğu maddiyat ve erişilebilirlik konularındaki dezavantajlarını karşılayabilmeleridir.

Batarya ilk olarak şarj edildiğinde, katottaki sodyum iyonları anoda doğru hareket eder. Deşarj durumunda ise, sodyum iyonları karbondan çıkıp katota geri dönerler. Bu bataryalarda genel olarak çalışma voltajı 3,6 V olup, ulaşılan kapasite, 50 çevrimden sonra 115 Ah/kg'dır [9].

Daha önce bahsedilen avantajlara rağmen bu bataryaların birtakım dezavantajları şu şekildedir:

- Kararlı katot eksikliği
- Sınırlı sayıda anot malzemesini olması
- Düşük spesifik kapasite
- Kısa çevrim ömrü
- Düşük çalışma voltajı
- Düşük enerji yoğunluğu
- Lityuma göre, Na atomlarının daha büyük olması ve bu durumun teorik kapasiteyi kötü yönde etkilemesi

Sodyum iyon bataryalar, yapılan çalışmalar ışığında henüz Li-iyon bataryalar yerine bir alternatif olabilecek kapasiteye sahip değillerdir. Atom çaplarının daha büyük olması sebebiyle kişisel kullanım bataryaları yerine geniş ölçekli şebeke sistemlerinde kullanımı daha uygun olarak gözükmektedir.

2.2.3. Sulu Elektrolit Bataryalar

Şimdiye kadar anlatılan bataryalarda kullanılan organik elektrotların belirli sebepler nedeniyle kendilerine alternatif başka elektrolitlerin var olması önemlidir. Çünkü, organik elektrolitler kolay alev alabilmesi, pahalı ve üretimi zor olması gibi belirli dezavantajlara sahiptir.

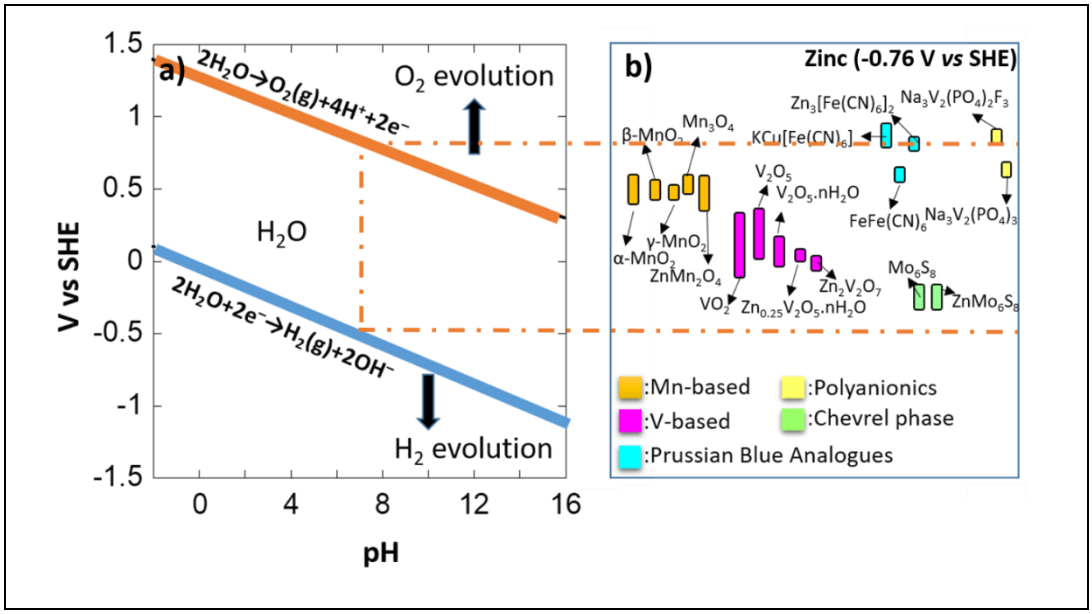
Bataryalar ile ilgili üzerinde düşünülmesi gereken bir diğer konu ise, doğru elektrolitin seçilmesidir. Dahn'ın ilk defa Li-iyon bataryalarda kullandığı sulu elektrolitin, organik elektrolite göre avantajları şu şekildedir [10].

- Suyun kullanılması sebebiyle daha ekonomik olması
- Organik elektrolitlerin sahip olduğu yanma ve patlama gibi çeşitli güvenlik risklerine sahip olmaması
- Organik elektrolitlerin aksine insan sağlığına zararlı olmaması
- Organik elektrolitlerin aksine daha uzun çevrim ömrüne sahip olması
- Sulu elektrolitlerin iyonik iletkenliğinin organik elektrolitlere göre daha fazla olması
- Organik elektrolitlere göre daha hızlı kinetiğe sahip olması

Bu avantajlara rağmen, sulu elektrolitlerde reaksiyonlar çok daha karmaşıktır. Suyun yapısındaki hidrojenin ve oksijenin istenmeyen reaksiyonlar oluşturması ve elektrotlara proton girebilmesi gibi sonuçlarla karşılaşılabilmektedir. Ancak, oluşan bu durumlar bir takım önlemlerle kontrol altına alınabilir:

- Doğru pH ve voltaj çalışma aralığı seçimi
- Suda çözünmeyecek bir katot seçilmesi
- Katot için doğru mikroyapının seçilmesi

Sulu elektrolitler için doğru katodun ve doğru pH'ın seçilmesi adına yardımcı olabilecek başka bir önemli nüans da Pourbaix diyagramıdır (Şekil 2.3). Şekil 2.3.a)'da görülen suyun Pourbaix diyagramı yardımıyla, sulu elektrolitlerin belirli pH'a göre hangi voltaj aralığında uygun oldukları görünmektedir. Seçilen sulu elektrolitin pH değerinin bilinmesi sulu bataryalar için en uygun sonuçları elde etmek adına son derece önemlidir. H_2 ve O_2 oluşum sınırlarının görülebildiği bu diyagramda belirtilen sınırların dışına çıkıldığı zaman suyun parçalandığı ve H^+ ve OH^- gibi bataryanın performansını kötü etkileyecek istenmeyen iyonların oluşabildiği anlaşılmaktadır [11]. Şekil 2.3.b)'de ise sulu elektrolit Zn-iyon bataryalarda kullanılan yaygın katot malzemelerinin hangi pH'da ve hangi voltaj aralığında çalışabildiği gösterilmektedir.



Şekil 2.3: a) Suyun Pourbaix diyagramı, b) Sulu elektrolit Zn-iyon bataryalarda kullanılan popüler katot malzemelerinin Pourbaix diyagramı.

2.2.3.1. Sulu Elektrolit Çok Değerlikli İyon Bataryalar

Sulu elektrolit metal-iyon batarya sistemlerinde, öncelikle lityum iyon kullanılmıştır. Ancak, lityum pahalı olması, rezervlerinin hızla tükeniyor olması ve göreceli olarak düşük enerji sağlamaları lityum yerine çok değerlikli başka iyonların taşındığı pil sistemlerinin geliştirilmesine yol açmıştır. Şu an ağırlıklı olarak Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+} gibi katyonlar ile araştırmalar yürütülmektedir.

Çok değerlikli iyonların, Li^{+} veya Na^{+} gibi tek değerlikli iyonlara göre avantajları şunlardır:

- Daha çok elektron transfer edilmesi ve böylelikle daha fazla enerji transferi sonucu daha yüksek teorik kapasitesi [12]
- Daha ucuz ve erişilebilir olmaları

Tablo 2.2: Farklı iyonların elektrot potansiyel, iyonik yarıçap ve teorik kapasiteler bakımından gösterimi.

İyon	Elektrot Potansiyeli (V)	İyon Yarıçapı (Å)	Spesifik Kapasite (mAh/g)	Hacimsel Kapasite (mAh/cm^3)
Li^+	-3,05	0,69	3829	2044
Na^+	-2,71	1,02	1165	1128
Mg^{2+}	-2,36	0,66	2234	3882
Ca^{2+}	-2,87	0,99	1337	2073
Ni^{2+}	-0,57	0,72	913	8133
Zn^{2+}	-0,76	0,74	820	5854
Al^{3+}	-1,66	0,53	2980	8046

Çok değerlikli iyon bataryalarda kullanılacak anoda göre uygun katot oluşturulması gerekmektedir. Şu an kısıtlı katot seçenekleri bulunmasına rağmen yeni katotların bulunması için çalışmalar devam etmektedir. Geliştirilen katotların aşağıdaki özelliklere sahip olması önemlidir:

- Geniş tüneller ve büyük boşluklar içeren bir mikroyapıya sahip olması
- İyonların yapıya yerleşip ayrılması sonucu herhangi bir yapısal bozunmaya uğramaması

Özet olarak, çokdeğerlikli iyon bataryaların gelişmeleri için, yeni katot adaylarının ortaya çıkması, daha uygun elektrolitlerin geliştirilmesi ve istenmeyen reaksiyonlara yol açan bir takım mekanizmaların daha çok aydınlatılması gerekmektedir.

2.2.3.1.1. Sulu Elektrolit Alüminyum İyon Bataryalar

Dünyada en çok bulunan maden olması sebebiyle son derece ekonomik olan bu bataryalar, uzun süredir üzerinde çalışmalar yapılan bataryalardan biridir. Daha önce primer bataryalarda kullanılan alüminyumun birtakım avantajları şunlardır:

- Lityumdan daha inert olması
- Alüminyumun +3 değerliğe sahip olması (bir Al^{3+} iyonunun, üç adet Li^+ iyonuna eş değer olması)
- Yüksek hacimsel kapasite
- Yüksek enerji yoğunluğu

Üzerinde en çok çalışılan pozitif elektrotlar titanyum oksit (TiO_2), vanadyum oksit (V_2O_5), grafit, CuHCF, NASICON tipi $Na_3V_2(PO_4)_3$ şeklinde sıralanabilir.

2015'te Leitat Teknoloji Merkezi tarafından yürütülen ve alüminyum iyon bataryaların ticarileşmesi uğruna başlatılmış en somut örnek çalışmalardan biridir [13]. Bununla birlikte, Cornell Üniversitesi ve Stanford Üniversitesi'nin geliştirdikleri prototipler ve yaptıkları çalışmalar bu konu ile ilgili yapılmış önemli ilerlemeler arasındadır [14], [15], [16].

Alüminyum iyon bataryalar, sahip oldukları avantajlara rağmen birtakım dezavantajlara da sahiptir. Bunlar;

- Li-iyon bataryalara kıyasla daha düşük teorik voltaj (2,65 V)
- Kısa ömür
- Alüminyumun elektrolizi için gereken voltajın, su elektrolizine göre yüksek olması ve bu sebeple sulu bataryalarda kullanımının zor olması
- Kullanılan iyonik elektronik sıvıların Al elektrota göre fazla asidik olması ve elektrotta degradasyona yol açması
- Henüz kararlı ve verimli bir pozitif elektrot adayının bulunmamış olması

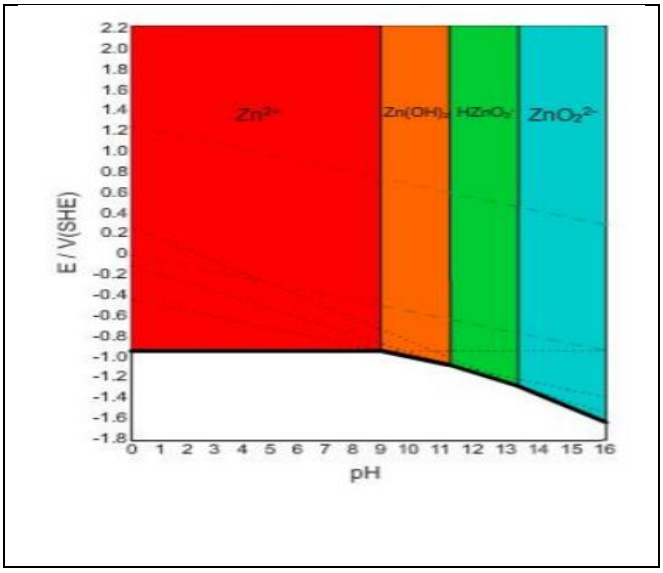
2.2.3.1.2. Sulu Elektrolit Magnezyum İyon Bataryalar

+2 değerlikleri sayesinde sahip oldukları yüksek teorik enerji yoğunlukları lityum yerine iyi bir alternatif olabileceklerini gösterse de sulu elektrolit Mg-iyon bataryaların ticarileşmesini engelleyen çok sayıda dezavantajları mevcuttur. Sulu elektrolitin olmadığı zamanlarda genellikle dendrit (dallanma) problemi olmayan Mg anot kullanılmasına rağmen, sulu elektrolitte Mg anot kullanılamamaktadır. Bunun en temel sebebi, Mg anotun su ile etkileşimi sonucu Mg anot yüzeyinde pasifleştirici bir tabakanın oluşmasıdır [11]. Şu ana kadar, sulu Mg-iyon bataryalar için uyumlu üzerinde çalışılan en temel pozitif elektrot adaylar, MnO_2, NiHCF, V_2O_5'tir. Ancak bu örneklerle beraber Li-iyon bataryalarla da yüksek verimle çalışan diğer katotlar sulu Mg-iyon bataryalarda kötü performans göstermektedir. Bu durumun en temel sebebi Mg^{2+} iyonlarının pozitif elektrotun yapısındaki atomlarla oluşturduğu güçlü elektrostatik çekim sonucu iyon kinetiğinin yavaş olmasıdır. Sulu Mg-iyon bataryalar, geliştirilmeleri açısından henüz yolun başındadırlar. Önceden bahsedilen

temel sıkıntılar sebebiyle henüz diğer bataryalara rakip olamayacak bir performansa sahiptirler ve geliştirilme aşamalrı günden güne devam etmektedir.

2.2.3.1.3. Sulu Elektrolit Çinko İyon Bataryalar

1799'da Volta, çinkoyu bataryalarda ilk defa kullanması üzerine, çinko pek çok primer ve sekonder bataryalarda kullanılmaktadır. Güvenli, ekonomik, düşük elektrot potansiyeline ve yüksek teorik kapasiteye sahip olması, çinkonun iyi bir anot adayı olmasında yardımcı olmuştur. Şekil 2.4'te görülem Pourbaix diyagramı sulu elektrolit Zn-iyon bataryaların geliştirilmelerinde önemli bir kılavuzdur. Şekilde görüldüğü üzere, suyun parçalanarak oluşturduğu istenmeyen H^+ ve OH^- iyonlarının oluşması Zn elektrot yüzeyine çökelerek dendrit oluşmasını başlatacak $Zn(OH)_2$, $HZnO_2$, ZnO_2^{2-} bileşiklerinin oluşmaması için elektrolitin pH değerinin 8 veya 8'den düşük olması gerekmektedir. Oluşan dendritler elektrotların yüzeylerini tıkayarak yapıya elektroaktif iyonların girmesini engelleyerek bataryanın düşük çevrim ömrüne sahip olmasına yol açmıştır [17].



Şekil 2.4: Çinkonun hangi pH ve voltaj aralığında redoks tepkimeleri sonucu hangi ürünlerin oluştuğunu gösteren Pourbaix diyagramı

Sulu elektrolit Zn-iyon bataryaların geliştirilmesi için atılan önemli adımlardan bir tanesi de doğru katot seçimidir ve çalışmaların büyük bir çoğunluğu doğru katotun araştırılması ve denenmesi gibi konulara odaklanmaktadır. Konu ile ilgili

birçok katot adayı denenmesine rağmen halen lityum iyon bataryaların sahip olduğu performansa erişebilecek bir katot adayına ulaşılamamıştır. Sıklıkla denenmiş olan katot adayları aşağıda sıralanmıştır.

- MnO_2 Polimorfları

Ucuz, çevre dostu, doğada bolca bulunabilen, yapısındaki manganın farklı değerliklere sahip olabilmesi gibi özelliklere sahip MnO_2 doğada farklı polimorfları ile bulunur. Tünelli veya tabakalı yapılara sahip olan bu polimorflara Zn^{2+} iyonları rahatlıkla girip çıkabilmektedirler. İlk olarak α-MnO_2 katotun, Zn metalik anot ve hafif asidik 1 M $ZnSO_4$ sulu çözelti elektrolitle denenmesiyle 210 mAh/g deşarj kapasitesine ulaşılmıştır [18]. Oluşan tersinir reaksiyonlar ile şu şekildedir:

Katot: $$Zn^{2+} + 2e^- + 2\alpha\text{-}MnO_2 \rightarrow ZnMn_2O_4 \quad (2.10)$$

Anot: $$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad (2.11)$$

Tersinir reaksiyonların oluştuğu mekanizmalar dışında farklı mekanizmalar da görülmüştür. Lee'nin yaptığı çalışmada, deşarj sonucu bir faz değişimi oluşmuş, beklenen $ZnMn_2O_4$ yapısı yerine Zn-birnessite ve buserite yapıları görülmüştür [19]. Bir başka çalışmada ise Pan, çalışmasına çinko iyonlarının yapıya girip çıkma mekanizmasından farklı olarak kimyasal dönüşüm ile çinko iyonlarının yapıya girebildiğini göstermiştir [20].

MnO_2 polimorfları, gösterdikleri iyi kapasite değerleri ve düşük kapasite kayıpları sebebiyle iyi birer katot adaylarıdır. Ancak, farklı iyonların yapıya girebilmesi veya katodun tabakalı Zn-buserite, Zn-birnessite fazlarına dönüşebilmesi gibi karmaşık olaylar görülebilmektedir.

Tablo 2.3: Farklı MnO_2 polimorflarının elektrokimyasal performansları.

Katot	Elektrolit	Çalışma Voltajı	Deşarj Kapasitesi (Deşarj hızı)	Kaynak
α-MnO_2	1 M $ZnSO_4$	1,5 V	210 mAh/g (6C)	[18]
α-MnO_2 - CNT	2 M $ZnSO_4$ + 0,5 M $MnSO_4$	1,4 V	400 mAh/g (5A/g)	[21]
α-MnO_2	1 M $ZnSO_4$	1,4 V	255 mAh/g (50mA/g)	[22]
α-MnO_2	1 M $ZnSO_4$	1,5 V	205 mAh/g (10 mA/g)	[23]
α-MnO_2	2 M $ZnSO_4$ + 0,1 M $MnSO_4$	1,44 V	285 mAh/g (5C)	[20]
α-MnO_2	1 M $ZnSO_4$	1,4 V	200 mAh/g (83 mA/g)	[24]
α-MnO_2	2 M $ZnSO_4$ + 0,2 M $MnSO_4$	1,4 V	290 mAh/g (90 mA/g)	[25]
α-MnO_2	2 M $ZnSO_4$ + 0,1 M $MnSO_4$	1,3 V	302 mAh/g (60mA/g)	[26]
α-MnO_2/grafen	2 M $ZnSO_4$ + 0,2 M $MnSO_4$	1,38 V,	362 mAh/g (300 mA/g)	[27]
β-MnO_2	1 M $ZnSO_4$	1,4 V	180 mAh/g (200 mA/g)	[28]
β-MnO_2	3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$	1,35 V	307 mAh/g (0,32 C)	[29]
δ-MnO_2	1 M $ZnSO_4$	1,5 V	170 mAh/g (83 mA/g)	[30]
δ-MnO_2	1 M $ZnSO_4$	1,3 V	225 mAh/g (100 mA/g)	[31]
γ-MnO_2	1 M $ZnSO_4$	1,3 V	285 mAh/g (0,05 mA/cm^2)	[32]

- Vanadyumlu Bileşikler

Li-iyon ve Na-iyon bataryalarda da sıkça görülen bu katotlar, MnO_2 gibi ucuz, kolay bulunabilir ve farklı valans değerliklerine sahip olması sebebiyle üzerinde sıkça çalışılan katotlardan biridir. Genel olarak, vanadyum pentoksitler, metal vanadatlar ve NASICON yapılı bileşikler hakkında çalışmalar görülmektedir.

Vanadyum pentoksitlerde, V_2O_5 tabakaları arasına giren su, katyonlar ve yapı arasındaki coulomb etkileşimini azaltarak yapıya daha rahat girmesine yardımcı olur ve bataryanın çevrim ömrünü uzatır [33]. Ancak, yapının içine giren suyun kristal yapısına etkisi konusunda çelişkili bulgular vardır. Bazı çalışmalar yapıya giren

katyonların oluşturduğu elektrostatik çekim sonucu V_2O_5 tabakalarının birbirlerine yakınlaştıklarını gösterirken, bazı çalışmalar ise, yapıya giren katyonların latiste büyümeye yol açtığını ve tabakalar arasındaki boşlukların arttığını göstermiştir [34], [35].

Genel formülü $A_xV_2(PO_4)_3$ (A:tek veya çift valanslı katyon) olan NASICON çerçeve yapılı bileşikler başka katyonlarda olduğu gibi çinko katyonlarla da denenmişlerdir. Diğer vanadyumlu bileşiklerden daha yüksek voltaj değerlerine ulaşabilen bu katotlar, aynı zamanda uzun süre çalışmaları sonucu kapasite kayıpları çok düşük olması sebebiyle son derece stabil yapıdadırlar. Ancak diğer vanadyumlu bileşiklere göre daha az kapasiteye ulaşabilmektedirler.

Gösterdikleri iyi performanslara rağmen, Zn^{2+} iyonları arasındaki güçlü elektrostatik çekim sebebiyle yapıdan ayrılmayan Zn^{2+} iyonları, yeni faz oluşumlarına yol açabilir ve bu durum çinko iyon bataryanın çevrim ömrünü kısaltabilir.

Tablo 2.4: Farklı vanadyumlu bileşiklerin elektrokimyasal performansı.

Katot	Elektrolit	Çalışma Voltajı	Deşarj Kapasitesi (Deşarj Hızı)	Kaynak
$Zn_{0,25}V_2O_5.nH_2O$	1 M $ZnSO_4$	0,7 V	230 mAh/g (15 C)	[36]
$V_2O_5.nH_2O$	3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$	0,5 V	230 mAh/g (6 A/g)	[35]
V_2O_5	3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$	0,72 V	470 mAh/g (200 mA/g)	[37]
V_2O_5	3 M $ZnSO_4$	0,7 V	372 mAh/g (0,3 A/g)	[38]
$Na_{0,33}V_2O_5$	3 M $Zn(CH_3F_3SO_3)_2$	0,6 V	300 mAh/g (1 A/g)	[39]
$Na_3V_2(PO_4)_6$	0,5 M $Zn(CH_3COO)_2$	1,1 V	97 mAh/g (50 mA/g)	[40]
$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$	2 M $Zn(CF_3SO_3)_2$	1,62 V	50 mAh/g (1 A/g)	[41]
$Li_3V_2(PO_4)_3$	1 M Li_2SO_4+2 M ZnSO4	1,72 V	128 mAh/g (0,2 C)	[42]

- Prusya Mavisi Analogları

Metal-organik çerçeve yapısına sahip olan bu katotlar, daha önce farklı iyonlarla çalışan bataryalarda uygulanmış, ilk olarak Zhang tarafından $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$

çinko iyon bataryalarda denenmiştir [43]. Bu katotların sahip olduğu kapasite değerleri diğer katotlara göre daha düşük kalmaktadır.

Tablo 2.5 : Farklı Prusya Mavisi analoglarının elektrokimyasal performansı.

Katot	Elektrolit	Çalışma Voltajı	Deşarj Kapasitesi (Deşarj Hızı)	Referans
$Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	1 M $ZnSO_4$	1,7 V	52,5 mAh/g (300 mA/g)	[43]
$Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	3 M $ZnSO_4$	1,73 V	59,3 mAh/g (300 mA/g)	[44]
$Cu[Fe(CN)_6]$	0,2 M $ZnSO_4$	1,73 V	52,5 mAh/g (60 mA/g)	[45]

Konu ile alakalı yapılan çalışmalar sonucu elde edilen iyi sonuçlara rağmen, Zn-iyon bataryaların Li-iyon batarya karşısında iyi bir rakip ve yerine alternatif olabilmesi için, Zn-iyon bataryaların karşılaştığı olumsuz durumlarla başa çıkabilmeleri gerekmektedir. Bu olumsuz durumlar, Zn-iyon bataryaların ticarileşmesi ve sürdürülebilir bir şekilde ihtiyaçları karşılayabilmesine engel olmaktadır. Bilim insanlarının bu olumsuz durumların çözülmesine yönelik yaptığı çalışmalar yol gösterici olmaları açısından son derece önemlidir.

Çok değerlikli iyonlar, doğaları gereği sahip oldukları düşük difüzivite ve düşük kinetik performanslar sebebiyle, elektrotların iç yapısına kolaylıkla girip çıkmasından ziyade iyonların elektrot yüzeyine tutunması şeklinde bir mekanizma gösterirler. Bu mekanizma, psüdokapasitif özellik olarak adlandırılır. Bu özelliğin görülmemesi için ortaya atılan çözüm yöntemleri şu şekilde sıralanabilir.

- Katot yapısındaki küçük oksijen kafesleri yerine küçük sülfit kafes yapılarına sahip olması [46]
- Katodun aktif yüzeyi ile çinko katyonlar arasındaki elektrostatik çekimin sağlanması
- Katot yapısının iyon girişi sonucu yapısının bozulmaması ve yapının bozulmamasını sağlayacak mikroyapıların geliştirilip kullanılması
- Dizayn edilen katodun yapısında çok değerlikli iyonların bulunmaması ve giren iyonların kolay yerleşebileceği yapıya sahip olması [34]

Elektrolit içerisindeki O_2, elektrotları oksitlediği takdirde istenmeyen voltaj ve kapasite kayıpları görülmektedir. Bu durumun engellenmesine ilişkin yapılan başlıca yöntem, elektrolitlerin soygazlar aracılığıyla oksijenden arındırılmasıdır.

Elektrottaki aktif malzemenin, elektrolit tarafından çözülmesi sonucu oluşan aktif yüzey kaybı, bataryanın genel performansına zarar veren etmenlerden biridir. Her katodun çalıştırıldığı voltaj ve pH'a göre dönüştüğü bileşikler Pourbaix diyagramlarında gösterilir ve oluşan bu bileşikler bataryanın çevrim performansını kötü yönde etkileyebilir (Şekil 2.3). Bataryanın elektrokimyasal düzeninin değiştirebilecek bu yapıların oluşmasını engellemek için, doğru seçilen elektrolit pH değeri ve doğru seçilmiş bir çalışma voltaj aralığının diyagramlar aracılığıyla belirlenmesi gereklidir.

Organik elektrolitlerin aksine, sulu elektrolitler, elektrot yüzeyinde istenmeyen reaksiyonlar sonucu oksijen veya hidrojen oluşumlarına ve istenmeyen su molekülleri ve katyonlarının katot yapısına girmesine sebebiyet verebilir. Bu durum elektrot kafes yapısına zarar vermesiyle beraber, bataryanın stabilitesini kötü yönde etkiler. Bu durumun engellenmesinde aşağıdaki stratejiler uygulanabilir.

- Elektrolite birtakım katkıların yapılması
- Elektrolitin aşırı doymuş bir şekilde hazırlanması
- Elektrolit yüzeyine koruyucu kaplamanın yapılması

1,23 V gerilim değerinde suyun elektrolize uğraması sonucu elektrolit içerindeki H^+ iyonları serbest halde bulunurlar. Katotun iç yapısına Zn^{2+} iyonlarının girmesi gerekirken, yerine H^+ iyonları geçtikçe Zn^{2+} iyonlarının yapıya girip çıkması git gide zorlaşır ve bu durumun belirli katotlarda kapasite açısından değişikliklere yol açabilir [24]. Bu problemin çözülmesi adına aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

- Aşırı doymuş elektrolitlerin kullanılması
- H^+ girişini bastırmak adına pH'ın yükselmesi [47]
- Katot için uygun kristal yapısının seçilmesi [48]

Görüldüğü üzere, çinko iyon bataryaların ticarileşmesi ve lityum iyon bataryaların karşısında güçlü bir alternatif olması için, bu negatif durumların engellenmesine ön ayak olacak gerekli çalışmaların yapılması çok önemlidir ve

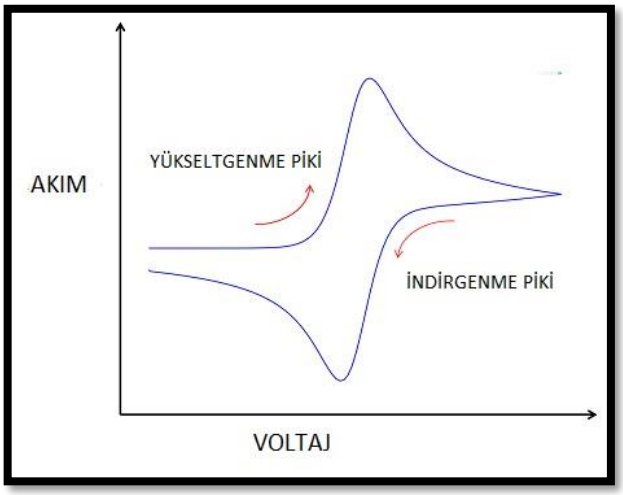
yapılan bu çalışmalar henüz tam anlamıyla önemli bir başarı sağlamamış olsa bile atılan adımlar küçük ve istikrarlı bir şekilde sürdürülmektedir.

2.3. Elektrokimyasal Yöntemler

2.3.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, redoks tepkimeleri ve akabinde reaksiyona giren ve çıkan bileşiklerin, reaksiyonların çevrilebilirlikleri ve reaksiyonların kinetik özellikleri üzerinde bilgi sahibi olabilmek için uygulanması gereken temel yöntemlerden biridir. Üzerinde çalışılan elektrotun potansiyeli, belirlenmiş iki farklı potansiyel değerleri arasında yükseltip alçaltılır. Üzerinde çalışılan elektrot, karşıt elektrot, referans elektrot ve elektrolitten oluşan hücrelerin elektrotları potensiyostatlara takılır. Potansiyel sınırları, çevrim sayısı ve tarama hızı yazılımlar yardımıyla belirlenir. Hücrenin denge hali sonucu oluşan potansiyel farka açık devre voltajı denir ve metot bu noktadan başlatılır. Belirtilen voltaj aralığı boyunca elektrotlar tersinir bir şekilde yükseltgenir ve indirgenir. Ancak, üzerinde çalışılan elektrot yükseltgenirken, karşı elektrot indirgenmek zorundadır.

Bu teknik sonucu, üzerinde çalışılan elektrottaki akım ile uygulanan voltajın grafikleri elde edilir.



Şekil 2.4: Piklerin görülebildiği dönüşümlü voltametri örneği.

2.3.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj

Bu metotta, hücreye verilen akım sonucu oluşan voltaj gözlenir. Verilen akım, kullanılan aktif malzemenin kütlesi ile ilişkilidir. Galvanostatik ölçümlerde belirli bir şarj veya deşarj hızı (C-oranı) verilecek olan akım miktarı ile kontrol edilebilir.

2.4. Karakterizasyon Teknikleri

2.4.1. X-ışını Difraksiyonu Analizi

Kristal yapıdaki malzemelerin tanımlanması ve içerisinde bulunan fazların karakterize edilmesi için kullanılan en yaygın yöntemdir. Katot tüpünden çıkan X ışınları numuneye gönderilir. Gelen X ışınları numune ile etkileşimi sonucu kırınırlar. Kırınan ışınlar toplandıktan sonra kırınma açısı hesaplanır. Gönderilen ışının dalga boyu, numunenin latis aralık uzunluğu ve kırının ışının açısı arasındaki ilişkiyi gösteren Bragg yasasının yardımıyla latis aralık uzunluğu (d) hesaplanır ($n.\lambda = 2.d.\sin\theta$). Yasaya göre elde edilen d uzunluğu her kristal malzeme için belli değerlere sahiptir ve saptanan d uzunluğu sayesinde malzemenin fazı ve içeriği tespit edilir.

2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu, özellikle numune yüzeyinden görüntünün alınabilmesi için kullanılan en bilinen cihazlardan biridir. Cihazın kullanım amaçları şu şekilde sıralanabilir:

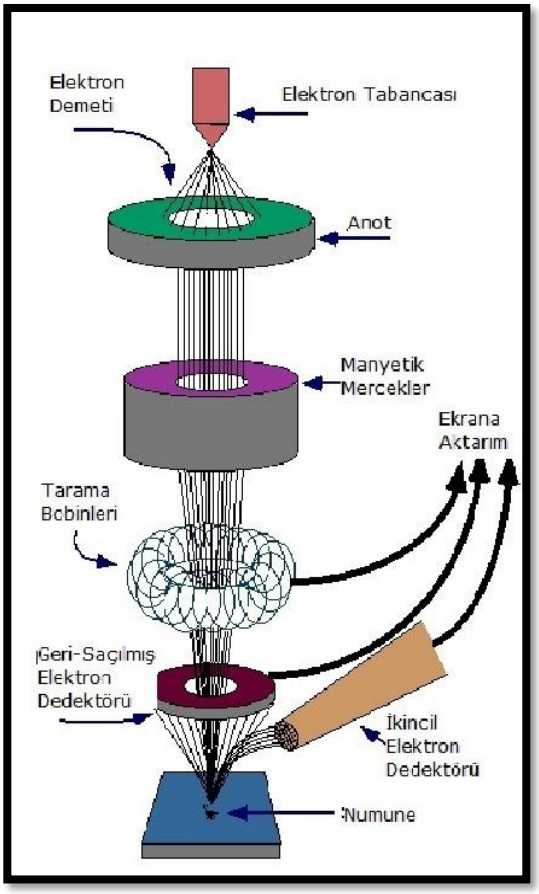
- Numune yüzey görüntüsünün incelenmesi
- Oluşan yüzey görüntüsü ile yüzey morfolojisinin incelenmesi
- Oluşan yüzey görüntüsü ile yüzey topografisinin incelenmesi
- EDS(enerji dağılımlı spektrometri) veya DDS(dalgaboyu dağılımlı spektrometri) teknikleri ile kimyasal kompozisyonun analizi

Bünyesinde barındırdığı elektron tabancasının oluşturduğu yüksek enerjili elektron hüzmesi, numuneye yönlendirilir. Oluşturulan elektron hüzmesi numuneye gelmeden önce mercekler sayesinde yoğunlaştırılır. Elektron hüzmesinin numune ile

etkileşimi sonucu numune yüzeyinden farklı elektronlar saçılır. Saçılan elektronların belirli bir kısmı dedektörler tarafından toplanır. Saçılan elektron türleri şu şekilde sıralanabilir:

- İkincil Elektron: Numunenin yüzeyinden saçılan bu elektronlar, Everhart-Thornley dedektör içerisindeki pozitif sintilatör tarafından toplanır ve bu elektronlar numune yüzeyinin topografisinin görüntülenmesi için kullanılır.
- Geri Saçılmış Elektronlar: Elektron tabancasından çıkan elektronların, numunedeki atomların pozitif yüklü çekirdek ile etkileşimi sonucu numuneden dışarı atılan elektronlardır. İkincil elektronlar kıyasla numunenin daha derin kısımlarından geri yansırlar ve enerjileri daha yüksektir. Bu elektronlar dedektörler tarafından numune görüntülenmesi için kullanılırlar.

Numuneye yapılan elektron bombardımanı sonucu atomun iç yörüngelerindeki atomların koparılmasıyla, herhangi bir dış yörüngedeki elektron, iç yörüngedeki boşluğu doldurmak için iç yörüngeye doğru hareket eder. Bu yer değişimi sonucu dış orbitalden gelen yüksek enerjili elektron bünyesinde barındırdığı fazla enerjiyi X-ışını oluşturarak bünyesinden atar. Böylelikle, numunedeki atomların yaydığı X-ışınları cihaza bağlı EDS ve DDS yarı iletken dedektörler tarafından toplanır. Toplanan X-ışınlarının karakteristik enerjileri veya karakteristik dalgaboyları tespit edilerek saçılan X-ışın demetlerinin hangi atomdan geldiği saptanır. Böylelikle numunenin elemental analizi gerçekleşmiş olur.



Şekil 2.5: Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi.

2.4.3. Elektrokimyasal Kuartz Kristal Mikrobalans Testi (EKKM)

Elektrolitten gelen iyonların kristal yapısına yerleşmesi sonucu olarak oluşan kütle farkının tespitinde bu yöntem kullanılır. Kütle değişimlerine karşı oldukça hassas piezoelektriksel bir alettir. Elektrokimyasal hücrelerde EKKM elektrotlarının oluşturduğu elektrik alan, hücredeki çalışan elektrodun salınmasını sağlar. Piezoelektrik kristalin salınım frekansının ölçülmesiyle, dakikalık kütle değişiminin tayini yapılır. Başlıca kullanım alanları, iyon interkalasyonu, elektrokaplama, iyon adsorbsiyonu, elektropolimerizasyon ve korozyon gibi konuların incelenmesidir. EKKM, elektrokimyasal analizler boyunca, kuartz kristale bağlı olan filmdeki kütlesel veya viskozite değişimlerinin sebep olduğu frekans değişikliğine duyarlı bir sensör şeklinde çalışır ve bu ilişki Sauerbrey tarafından formülize edilmiştir [49]. Elektrokimyasal yük ve kütlesel değişimin aynı anda ölçülmesiyle, elektronların her bir mol elektrona düşen kütle miktarı tespit edilir. Ölçülen mol elektron başına kütle, elektron tekli veya çoklu elektronlu proseslerle yapıya girip yerleşen veya yapıdan

atılan belirli bir ağırlık miktarına dönüşebilir [50]. Bu teknik, iyon interkalasyonu ve iyon adsorbsiyonu gibi konulara aşina olan elektrokimya konusunda çalışan bilim insanlarının dikkatlerini çekmektedir [51].

$$\Delta m = -\frac{\sqrt{\rho_q \mu_q}}{2 f_\circ^2} . \Delta f = -k_s . \Delta f_m \qquad (2.12)$$

3.DENEYSEL METODLAR VE SONUÇLAR

3.1. Çinko (Zn) Anot Malzemesi Yarım Hücre Deneyleri

3.1.1. Yapısal Karakterizasyonu

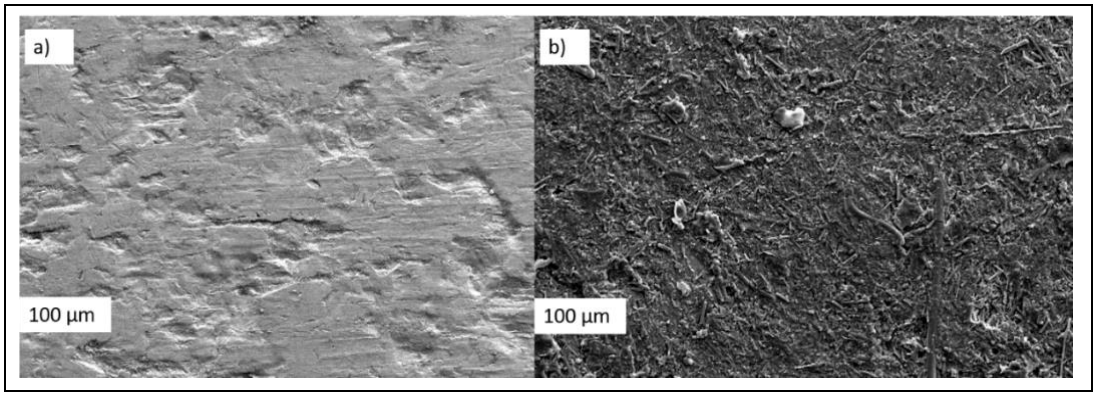
Çinko anotun CV deneylerinden önce ve sonra yapılan taramalı elektron mikroskobu ile yüzey topoğrafik yapısının analizi Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskopu ile farklı ölçütlerde gerçekleştirildi.

3.1.2. Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Testler

Çinkonun yarım hücre elektrokimyasal testlerinde, beher düzeneğinde negatif elektrot (çalışma elektrodu) olarak Zn plaka, pozitif elektrot (karşıt elektrot) olarak grafit plaka, elektrolit olarak 1 M $ZnSO_4$ sulu çözeltisi kullanıldı. CV deneyi 5 mV/s tarama hızı ile -1,5 V – 0,5 V aralığında yapıldı. Testler sırasında referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanıldı. Elektrokimyasal ölçümler, Biologic VMP 2 test istasyonunda gerçekleştirildi.

3.1.3. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

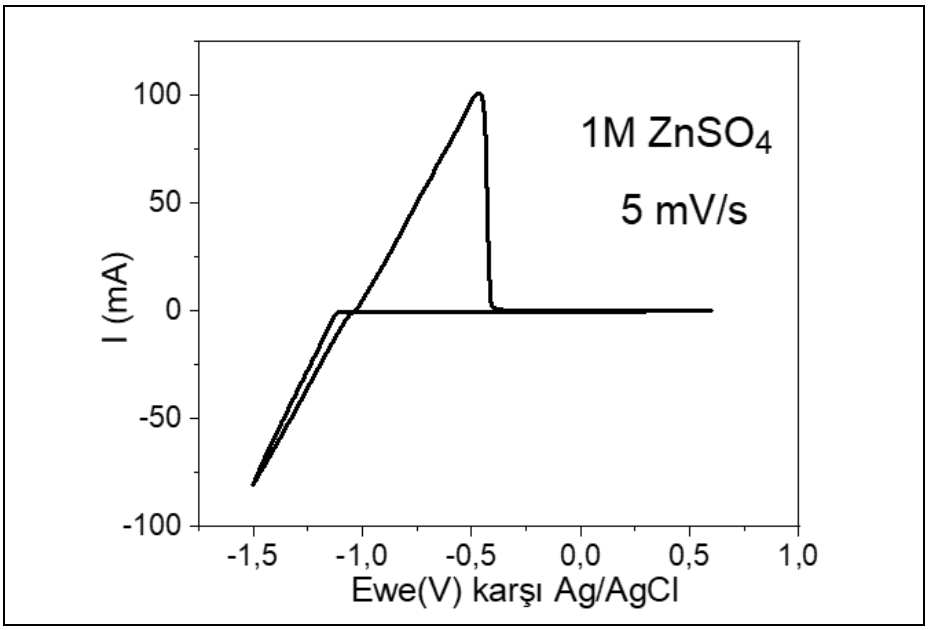
Çinko anotun, 100 çevrimden önce ve sonraki yüzey morfolojisi ve taramalı elektron mikroskop görüntüsü Şekil 3.1'de sunulmuştur. Çevrimler boyunca anotun yapısını terk eden çinko katyonları, her çevrim boyunca yapıya geri döndüğü Şekil 3.1.b) 'de görülebilmektedir. Bu geri dönüş esnasında Zn yüzey topolojisi de değişmiş, yukarıda bahsi geçen dallanmış yapılar oluşmuştur.



Şekil 3.1: a) 100 çevrimden önce çinko anodun 100 µm ölçekte ve 250x büyütmeli taramalı elektron mikroskobu yüzey görüntüsü, b) 100 çevrimden sonra çinko anodun 100 µm ölçekte ve 250x büyütmeli taramalı elektron mikroskobu yüzey görüntüsü

3.1.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

Çalışma elektrot olarak kullanılan plaka halindeki çinkonun karşısına karşıt elektrot olarak grafit ve 1 M $ZnSO_4$ sulu çözelti elektrolit ile oluşturulan yarım hücrenin, 5 mV/s tarama hızında ve Ag/AgCl referans elektroda göre dönüşümlü voltametri deneyi Şekil 3.2'de sunulmuştur. Çinko anodun deşarj edilmeye başlatıldıktan sonra Ag/AgCl'ye göre -1,5 V değerinde indirgenme pikinin görülmesinin ardından yükseltgenirken 0,46 V civarında yükseltgenme piki ortaya çıktığı gözlenmiştir. Böylelikle çinko anodun elektrokimyasal olarak oksitlenmesi ve ardından tersinir bir şekilde bünyesine tekrar iyon alabildiği tespit edilmiştir. Elde edilen bu veri, literatürdeki verilerle karşılaştırılmıştır [18].



Şekil 3.2: Çinko anotun 1 M ZnSO4 sulu çözelti elektrolit içerisinde bir çevrimlik CV grafiği.

Deneyde 1 M $ZnSO_4$ gibi hafif asidik sulu bir çözeltinin kullanılmasının en temel sebebi, Şekil 2.4'teki Zn'nin Pourbaix diyagramına bakılarak anlaşılabilir. Çinko anotun yükseltgenirken hangi pH'ta hangi ürüne dönüşebileceğini gösteren bu diyagram çözeltinin 4 ila 6 pH değeri aralığında deşarj sonucu Zn^{2+}'ya dönüşmesi, hafif asidik 1 M $ZnSO_4$ çözeltisinin redoks tepkimelerinin devamlılığı açısından son derece olumlu bir sonuç doğurduğu görülmektedir. Çinkonun Pourbaix diyagramından da görülebileceği üzere 4 ila 6 arasındaki pH değerlerinde bir elektrolit kullanımı bu sorunun bastırılması için atılabilecek adımlardan bir tanesidir.

3.2. $LiFePO_4$ Katot Malzemesi Yarım Hücre Deneyleri

3.2.1. Elektrot Malzemesinin Sentezi

Kütlece 1:3:1 oranlarında $FeSO_4$, LiOH ve H_3PO_4'ün ayrı ayrı deiyonize su ve DMSO içerisinde çözüldü. Bu üç ayrı karışım daha sonra bir araya getirildi ve manyetik karıştırıcıda 30 dk. boyunca karıştırıldı. Ortaya çıkan karışım otoklava alındı ve 12 saat boyunca 180 °C'de ısıtıldı (Parr Instrument Company). Oluşan bu yeşil-gri madde, aseton ve su yardımıyla defalarca yıkandı ve 3 saat boyunca 70 °C'de kurutuldu. Yıkama işleminden sonra, oluşan malzeme ağırlığınca %20 sükroz

ile karıştırılıp, 10 °C/dk hızla 700 °C'ye varan sıcaklıklarda ve %95 Ar+%5 H_2 atmosferinde ısıl işlem yapıldı.

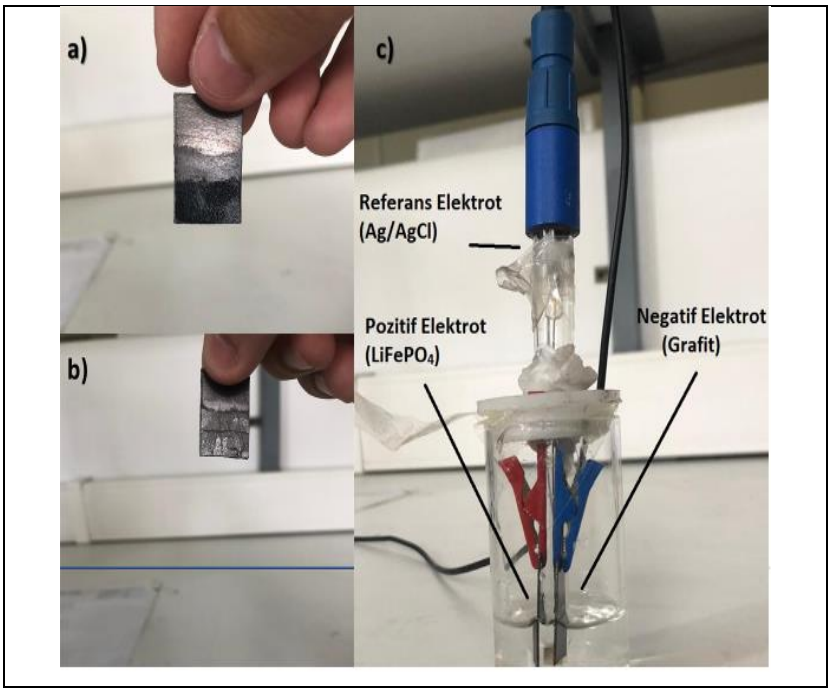
3.2.2. Yapısal Karakterizasyonu

Sentezlenen $LiFePO_4$ Rigeko marka cihaz ile X-ışını difraktometre yöntemi ile elemental analizi yapıldı. 2°/dk hızla 0°-90° aralığında tarama yapıldı. Philips XL 30 SFEG model taramalı elektron mikroskopu ile farklı ölçütlerde numune yüzey görüntüleri kaydedildi.

3.2.3. Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Testler

Hazırlanan $LiFePO_4$'tan çamur oluşturmak için ağırlıkça %80 $LiFePO_4$, %10 karbon siyahı, %10 PVDF ile beraber karıştırıldı. Karışıma 1 ml NMP eklendikten sonra, karışım bir gece boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Oluşturulan çamur test edilirken 1 cm^2'lik grafit plakalara sürüldü.

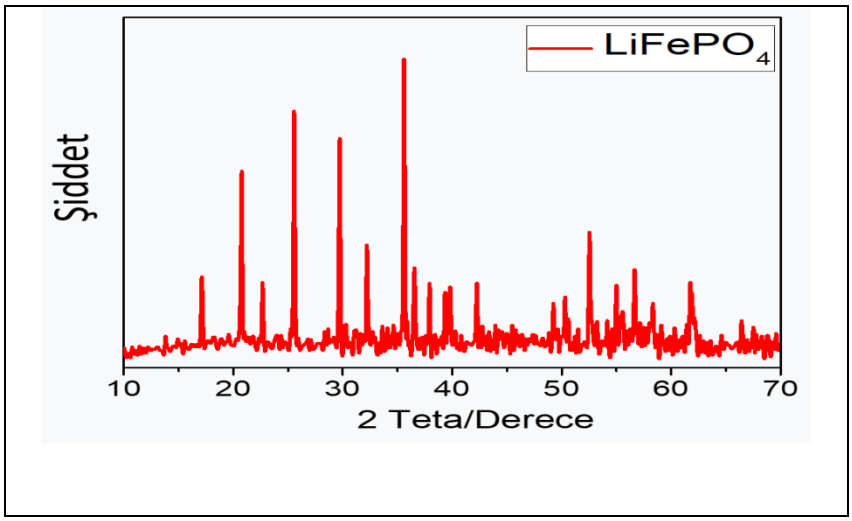
$LiFePO_4$ elektrotlar hazırlandıktan sonra, yarım hücre şeklinde grafit karşıt elektrot, Ag/AgCl referans elektrot ve farklı elektrolitlerle beherli sistemlerde elektrokimyasal testleri yapıldı. İlk olarak $LiFePO_4$ katot, grafit kombinasyonunun 1 M Li_2SO_4 sulu çözeltisi elektrolitinde galvanostatik şarj deşarj testleri yapıldı. Daha sonra 1 M $ZnSO_4$ ve 1 M Li_2SO_4 + 1 M $ZnSO_4$ sulu çözeltilerinin elektrolit olarak kullanımında öncelikle $LiFePO_4$ katotları karşılarında grafit karşıt elektrot ve 1 M Li_2SO_4 sulu çözeltisi elektrolit ile beraber beher hücrede şarj edilerek yapısındaki lityum çıkarıldı. Lityumu çıkarılmış $Li_{(1-x)}FePO_4$ katotların saf su ve toz peçete yardımıyla yüzeyleri temizlendi. Lityumunu kaybetmiş olan katotlar daha sonra grafit karşıt elektrot, Ag/AgCl referans elektrot ve ayrı hücrelerde 1 M $ZnSO_4$ ve 1 M Li_2SO_4 + 1 M $ZnSO_4$ sulu çözelti elektrolitlerinde galvanostatik şarj deşarj testleri yapıldı. Bu testlerle yapılarına Zn^{2+} iyonlarının interkalasyonu ile kapasitenin çevrim sayısına göre değişimi tespit edildi. Tüm elektrokimyasal karakterizasyon C/5 hızlarında ve Biologic VMP 2 test istasyonunda gerçekleşti.



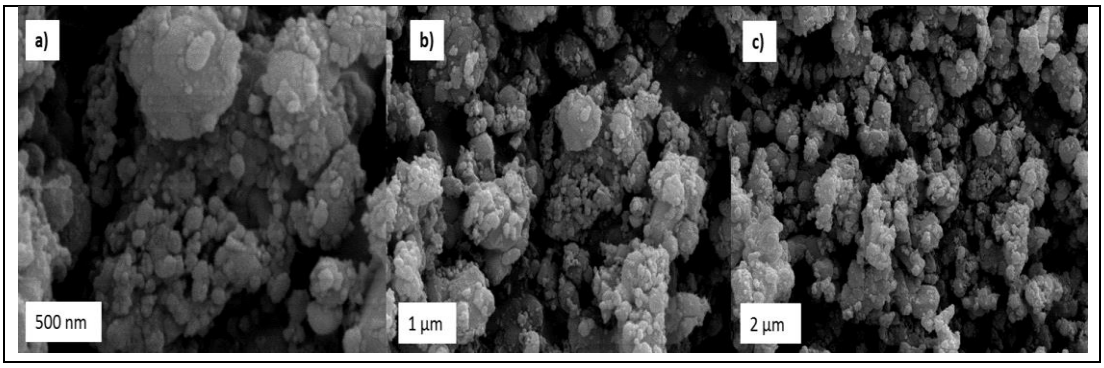
Şekil 3.3: a) Hazırlanan çamuru grafit plakaya sürerek elde edilen pozitif $LiFePO_4$ elektrot, b) grafit anot, c) tüm elektrotların konfigüre edilerek oluşturdukları beher yarım hücre.

3.2.4. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

Sentezlenen $LiFePO_4$'ın yapısı X-ışını kırınım analizi (XRD) ile belirlendi. $LiFePO_4$'a ait pikler Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Tüm Bragg kırınım pikleri, safsızlık içermeyen $LiFePO_4$'ın (JCPDS, Kart no. 40–1499) standart ortorombik yapısına indekslenebilir ve yüksek kristalliliğe sahip bu pikler, $LiFePO_4$'ın olivin yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Literatürde yapılan çalışmalardaki $LiFePO_4$'a ait XRD desenleri ile bu tez çalışmasında sentezlenen $LiFePO_4$ ile örtüşmektedir [52], [53], [54]. Şekil 3.5 $LiFePO_4$'ın taramalı elektron mikroskobu görüntülerine bakıldığında taneler arasında bir aglomerasyon meydana gelmeden partiküllerin küresel ve eliptik yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.4: $LiFePO_4$'ın X-ışını difraktometre analizi. (Cu ışıma)

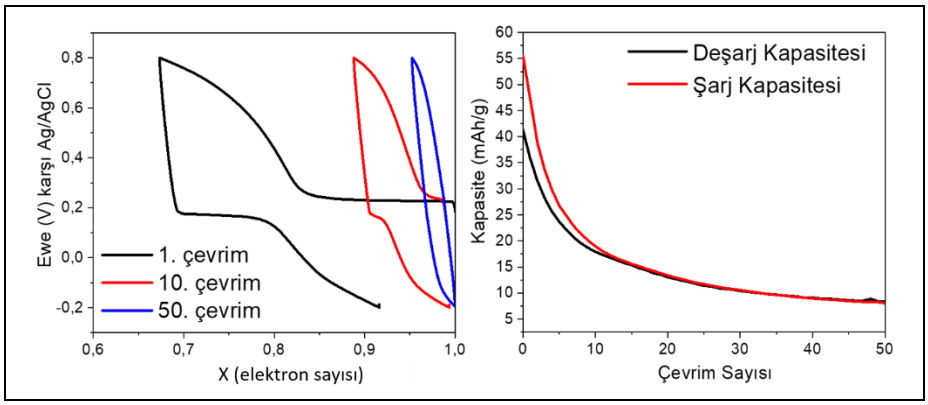


Şekil 3.5: $LiFePO_4$'ün a)5000x, b)10000x, c)20000x büyütmedeki nanopartikülerinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilen görüntüsü.

3.2.5. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

Solvotermal yöntemle üretilen olivin yapılı $LiFePO_4$ (LFP) katot malzemesinin 1 M sulu Li_2SO_4 elektrolit içerisinde C/5 akım yoğunluğundaki şarj-deşarj grafiği Şekil 3.6'da sunulmuştur. Sulu fazda yürütülen galvanostatik şarj-deşarj çalışmasında referans elektrot olarak Ag/AgCI alındığından dolayı şarj-deşarj sırasında suyun parçalanarak hidrojen gazı çıkışını önlemek için yarım hücre deneyleri suyun kararlı olduğu ve elektrot malzemesinin elektrokimyasal aktivite gösterdiği -0,2V ile 0,8V aralığında yapılmıştır. Yarım hücre testlerinde çalışma elektrotu olarak görev yapan LFP katot malzemesi birinci çevrimde yaklaşık olarak 0,33 mol elektron alabildiği gözlemlenmiştir. Devam eden çevrimlerde redoks reaksiyonları sırasında yapıya alınan/verilen elektron sayısında azalma Şekil 3.6.a)'da gözlemlenmiştir. Alınan verilen elektron sayıları kapasite cinsinden

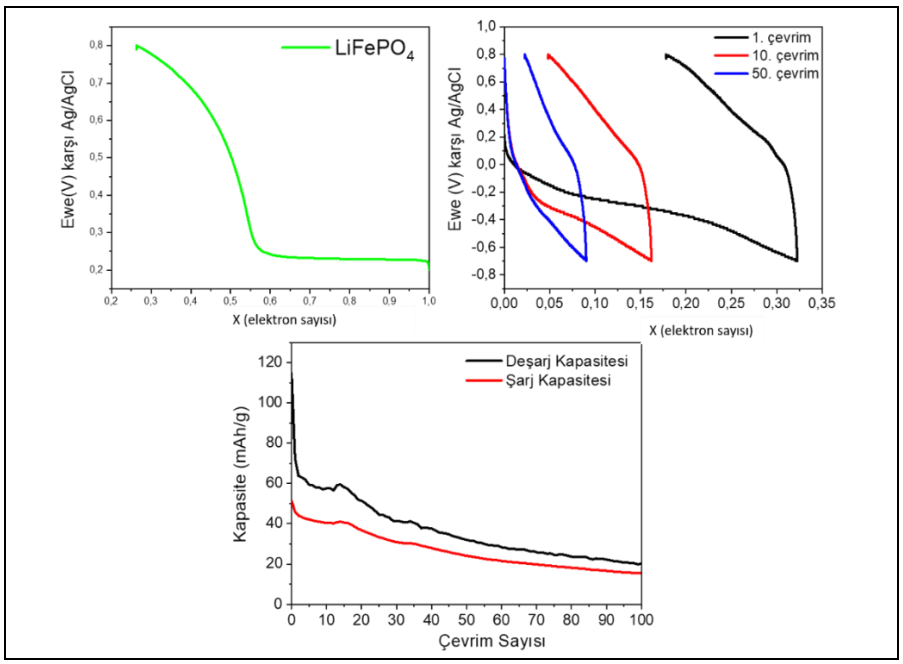
değerlendirildiğinde elektrot malzemesinden başlangıçta 55 mAh/g'lık deşarj kapasitesi çekilmiştir. 50 çevrimlik sabit akım çevrimleri sonrasında çekilen kapasite yaklaşık olarak 10 mAh/g değerine düştüğü Şekil 3.6.b)'de gözlenmiştir. Ölçümler sırasında kullanılan 1M Li_2SO_4 elektroliti, 9,30 pH değerine sahipti. Elde edilen sonuçlar, LFP katot malzemesinin su bazlı alkali çözeltiler içerisinde elektrokimyasal kararlılığının düşük olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.6: a) $LiFePO_4$ elektrot malzemesinin 1M Li_2SO_4 elektrolit içinde ve C/5 sabit akım yoğunluğundaki şarj-deşarj eğrileri, b) $LiFePO_4$'ın 1M Li_2SO_4 elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği.

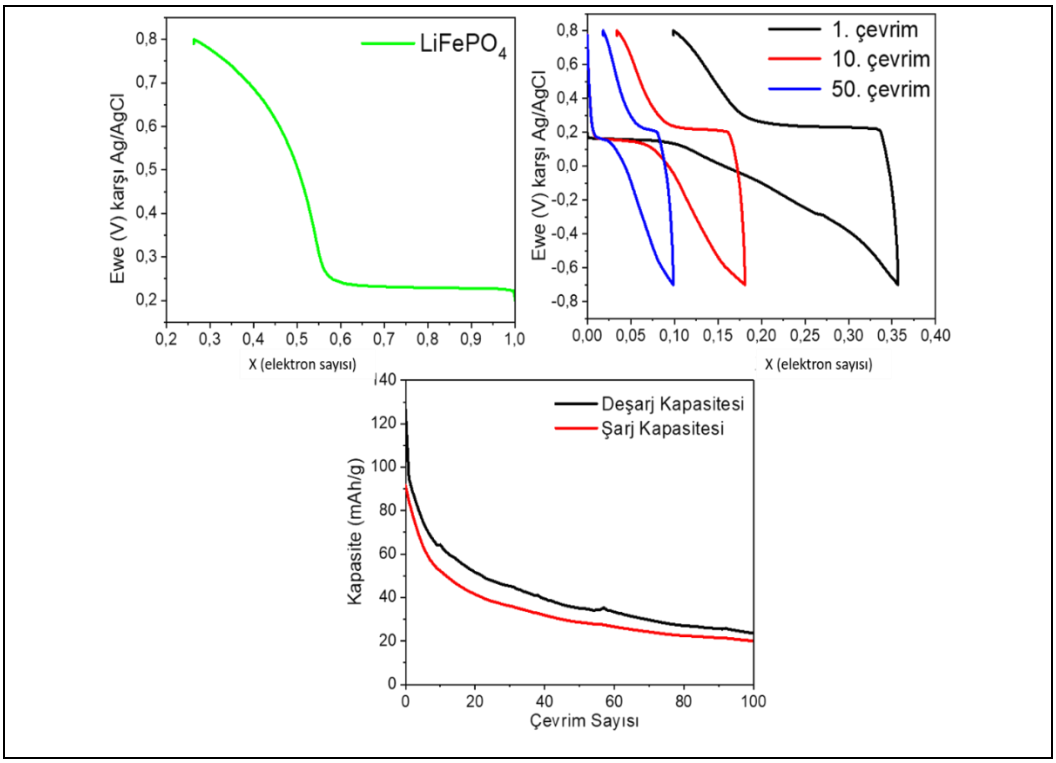
Olivin yapılı $LiFePO_4$ elektrot malzemesinin 1M $ZnSO_4$ elektrolit içerisinde sabit akım altında elektrokimyasal çinko depolama performans sonuçları Şekil 3.7'de sunulmuştur. Elektrot malzemesinin elektrokimyasal çinko depolama testlerine başlamadan C/5 sabit akım yoğunluğu altında galvanostatik deşarj testi ile önce $LiFePO_4$ elektrot malzemesinden Li^+ iyonu dışarı atılmıştır. 1M Li_2SO_4 elektrolit ortamı içerisinde yapılan galvanostatik deşarj testi sırasında elektroaktif yapı içerisinden yaklaşık 0,75 mol elektron çıktığı Şekil 3.7.a)'da görülmüştür. Sabit akım altında yapılan deşarj işlemi sonucunda $LiFePO_4$'tan $Li_{(1-x)}FePO_4$ formuna dönen elektroaktif yapı üzerinden 1M $ZnSO_4$ sulu elektrolit ortamı içerisinde Zn^{2+} iyonunun yapıya elektrokimyasal giriş-çıkışı incelenmiştir. $Li_{1-x}FePO_4$ elektrot malzemesinin 1M $ZnSO_4$ elektrolit ortamı içerisinde C/5 akım yoğunluğundaki şarj-deşarj grafiği Şekil 3.7.b)'de sunulmuştur. Elektroaktif yapı 1. çevrimde yapıya 0,32 mol elektron kabul etmektedir. Elektrokimyasal iyon değişimi yöntemi ile ara faz olarak değerlendirilen elektroaktif FP yapısı teorik olarak 0,5 elektron alabildiği dikkate alındığında başlangıçta çekilen 0,32 mol elektron sayısının sulu fazda iyi olduğu düşünebilir. Ancak devam eden çevrimlerde yapıya kabul edilen elektron

sayısı 50 çevrim şarj-deşarj döngüsü sonucunda 0,32 elektrondan 0,09 elektrona düşmüştür. Elektroaktif yapının çinko elektroliti ortamı içerisinde kabul ettiği elektron sayısındaki azalma birkaç sebep ile açıklanabilir: 1) Elektrotlar arasında interkale olan iyonik formdaki çinko elementinin molekül formülünün fazla olması. Bu durum özellikle doğada en elektropozitif olan Li^+ iyonu ile karşılaştırıldığında redoks mekanizmasının yavaş yürümesine neden olmaktadır. 2) Çinko elementinin değerlik elektron sayısının 2 olmasından dolayı ortamda iyonik formda bulunan Zn^{2+} iyonları arasındaki elektrostatik kuvvetin daha yüksek olması ve 3) atomik çap olarak Li elementi (0,74 Å) ile yaklaşık olarak aynı çapa sahip olsa bile Zn (0,72 Å) iyonun ortamda bulunan anyon bileşikleri ile oluşturduğu kompleks bileşiğin iyonik çapının daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. LFP katot malzemesinin 1M ZnSO4 elektrolit ortamı içerisindeki kapasite-çevrim sayısı grafiği Şekil 3.7.c)'de sunulmuştur. Sabit akım altında yürütülen galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri sırasında LFP katot malzemesi 1M $ZnSO_4$ elektrolit içerisinde yaklaşık olarak 120 mAh/g deşarj kapasitesi vermiştir. 50 çevrim sonrasında kapasitesinin yaklaşık olarak %85'ini kaybetmiş ve 20 mAh/g'lık spesifik deşarj kapasitesi vermiştir.



Şekil 3.7: a) $LiFePO_4$ katot//grafit anot//1 M $ZnSO_4$ sulu çözeltisi elektrolitinde şarj edilerek yapıdan çıkarılan lityumun gösterimi, b) Yapısından lityum çıkarılmış $Li_{(1-x)}FePO_4$ katot//Grafit anot//1 M $ZnSO_4$ yarım hücresinin 1., 10. ve 50. çevrimlerindeki Zn^{2+} interkalasyonunu gösteren galvanostatik şarj deşarj testi, c) $LiFePO_4$'ın 1M $ZnSO_4$ elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği.

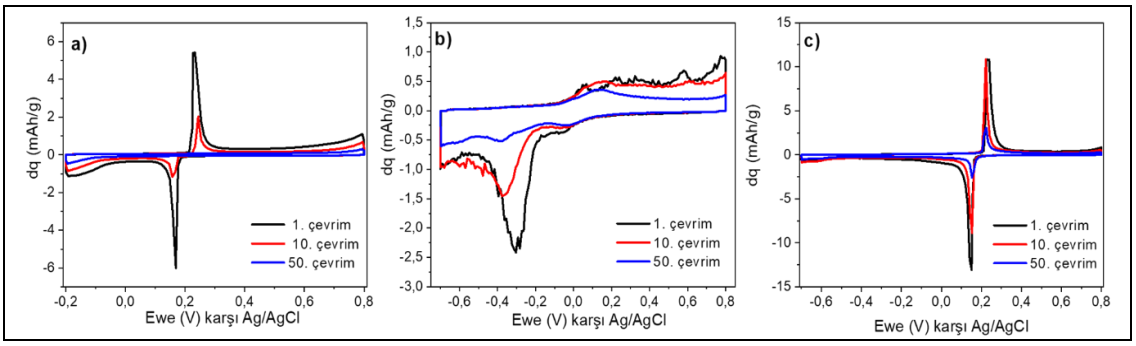
$LiFePO_4$ elektrot malzemesinin sulu hibrit elektrolit içerisindeki elektrokimyasal performansı Şekil 3.8'de sunulmuştur. 1M Li_2SO_4 ve 1M $ZnSO_4$ elektrolitlerinin hacimce eşit olduğu sulu elektrolit içerisinde katot malzemesinin sabit akım altındaki şarj-deşarj testlerine başlamadan önce yine 1M Li_2SO_4 elektrolit ortamı içerisinde yapıdan Li^+ iyonu elektrokimyasal olarak ekstrakte edildi. Li^+ iyonu içeren sulu elektrolit içerisinde C/5 akım yoğunluğunda yapılan galvanostatik deşarj grafiği Şekil 3.8.a)' da sunulmuştur. Sabit akım yoğunluğunda yapılan deney sonucunda elektroaktif yapıdan 0,75 mol elektronun çıkarıldığı görülmüştür. Katot malzemesinin mix elektrolit içerisindeki testleri için öncelikle elektrot malzemesi sulu Li_2SO_4 elektrolit içerisinden çıkarıldı ve elektrolitin 1M Li_2SO_4 ve 1M $ZnSO_4$, karşıt elektrotun grafit tabakası ve referans elektrotun Ag/AgCI olduğu üç elektrotlu beher tipi yarım hücre konfigürasyonu kuruldu. Üç elektrotlu pil düzeneği C/5 akım yoğunluğunda şarj-deşarj edildiğinde 1. çevrimde yapının 0,35 mol elektronu aldığı, devam eden 50 çevrimlik şarj-deşarj testi sonucunda yapının 0,1 mol elektron aldığı Şekil 3.8.b)'de görülmüştür. LFP malzemesinin yalnızca 1M Li_2SO_4 elektroliti ortamında şarj-deşarj testi sırasında yaklaşık 0,2 V değerlerinde gözlemlenen yatay platoların hibrit elektrolit ortamları içerisinde elde edilen Ewe-x grafiğinde de belirgin olarak gözlemlenmesi, şarj-deşarj sırasında yapıya pil çalışırken Li iyonlarının interkale olduğunun bir göstergesidir. Bu gözlemlenen platolar, 50 çevrim sonrasında bile, hibrit elektrolit ortamı içerisinde gözlemlenebilirken, yalnızca Li içeren sulu elektrolit içerisinde gözlemlenememiştir. Bu durum, hibrit elektrolit ortamının elektrokimyasal kararlılığı daha fazla desteklediğini göstermektedir. Hibrit elektrolit ortamı içerisinde LFP malzemesinden çekilen kapasite performansları Şekil 3.8.c)'de sunulmuştur. Hibrit elektrolit ortamı içerisinde elde edilen performanslar, yalnızca $ZnSO_4$ içeren ortamda elde edilen galvanostatik şarj-deşarj performansları ile aynıdır. Ancak, sulu hibrit elektrolit içerisinde iken başlangıçta 80 mAh/g şarj kapasitesi elde edilirken, yalnızca $ZnSO_4$ elektroliti içeren ortamda elektroaktif yapıdan 40 mAh/'g'lık şarj kapasitesi elde edilebilmiştir. Elde edilen sonuçlar, LFP malzemesinin hibrit elektrolit ortamları içerisinde daha iyi performans sergilediğini göstermektedir.



Şekil 3.8: a) $LiFePO_4$ katot//grafit anot//1 M $ZnSO_4$ + 1 M Li_2SO_4 sulu çözeltisi elektrolitinde şarj edilerek yapıdan çıkarılan lityumun gösterimi, b) Yapısından lityum çıkarılmış $Li_{(1-x)}FePO_4$ katot//Grafit anot//1 M $ZnSO_4$ + 1 M Li_2SO_4 yarım hücresinin 1., 10. ve 50. çevrimlerindeki Zn^{2+} interkalasyonunu gösteren galvanostatik şarj deşarj testi, c) $LiFePO_4$'ın 1 M $ZnSO_4$ + 1 M Li_2SO_4 hibrit elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği

Solvotermal yöntemle sentezlenen olivin yapılı $LiFePO_4$ elektrot malzemesinin 1M Li_2SO_4 elektrolit içerisinde farklı elektrolitler içerisinde dq/dV'ye karşı Ewe grafikleri Şekil 3.9'da sunulmuştur. LFP malzemesi 1M Li_2SO_4 elektrolit ortamı içerisinde ve 1M Li_2SO_4 +1M $ZnSO_4$ elektrolit ortamı içerisindeki dq-Ewe grafiklerinin birbirine benzer olduğu Şekil 3.9.a) ve Şekil 3.9.c)'de görülmektedir. İki ayrı deneyde referans elektrot Ag/AgCI'ye karşı 0,2 V değerinde bir çift redoks piki gözlemlenmiştir. Bu durum, ortam içerisinde hibrit elektrolit olduğunda elektrot yapısına interkale olan iyonun, düşük moleküler ağırlığı ve yüksek elektrokimyasal aktivitesi nedeniyle Li tercihli olduğunu göstermektedir. LFP malzemesinin yalnızca $ZnSO_4$ içeren sulu elektrolit ortamı içerisindeki dq-Ewe grafiği Şekil 3.9.b)'de görülmektedir. Bu durumda gözlemlenen piklerin yerleri değişmiştir. Özellikle 1. çevrimde -0,3 V değerinde net olarak gözlenen indirgenme piki Zn iyonunun yapıya girişine atfedilebilir. Birinci çevrimde pozitif yönde yükseltgenme pikleri ne olarak gözlemlenemese de devam eden çevrimlerde 0,1 V değerinde gözlemlenen bir adet

yükseltgenme piki Zn iyonun yapıdan yükseltgenerek sulu faza geçişine atfedilebilir. Ancak gözlemlenen pik pozisyonlarının devam eden çevrimlerde yerlerini değiştirmesi, şarj-deşarj sırasında meydana gelen redoks reaksiyonunun tersinirliğinin düşük olduğunu göstermektedir. Ayrıca Şekil 3.9'daki tüm grafikler akım cinsinden ele alındığında en fazla akım hibrit elektrolit ortamı içerisinde çekildiği görülmektedir. Bu durum LFP elektrot malzemesinin hibrit elektrolit ortamı içerisinde üstün performans sergilediğini desteklemektedir.



Şekil 3.9: $LiFePO_4$ katot malzemesinin a) 1M Li_2SO_4 elektroliti, b) 1M $ZnSO_4$ elektroliti, c) 1M Li_2SO_4+1M $ZnSO_4$ elektroliti içerisindeki dq-V grafikleri.

3.3. $FePO_4$ Katot Malzemesi Yarım Hücre Deneyleri

3.3.1. Elektrot Malzemesinin Sentezi

Solvotermal yöntemle üretilen olivin yapılı $LiFePO_4$ başlangıç elektrot malzemesi, Argon içeren inert ortamda, asetonitril çözelti içerisinde (anhidrit, %99,8, Aldrich) oksitleyici NO_2BF_4 (%95, Aldrich) ile beraber kimyasal oksidasyon yardımıyla lityumu yapısından çıkardı. 60°C'de 24 saat çözelti içerisinde bekletilen lityumundan arınmış $FePO_4$, santrifüjlenerek asetonitrilinden arındı ve 2 saat boyunca 80°C vakumda kurutuldu.

$$LiFePO_4 + NO_2BF_4 \rightarrow FePO_4 + LiBF_4 + NO_2 \qquad (3.1)$$

3.3.2. Yapısal Karakterizasyonu

Sentezlenen $FePO_4$ Rigeko marka cihaz ile X-ışını difraktometre yöntemi ile elemental analizi yapıldı. 2°/dk hızla 0°-90° aralığında tarama yapıldı. Philips XL 30 SFEG model taramalı elektron mikroskopu ile farklı ölçütlerde numune yüzey görüntüleri kaydedildi.

3.3.3. Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Testler

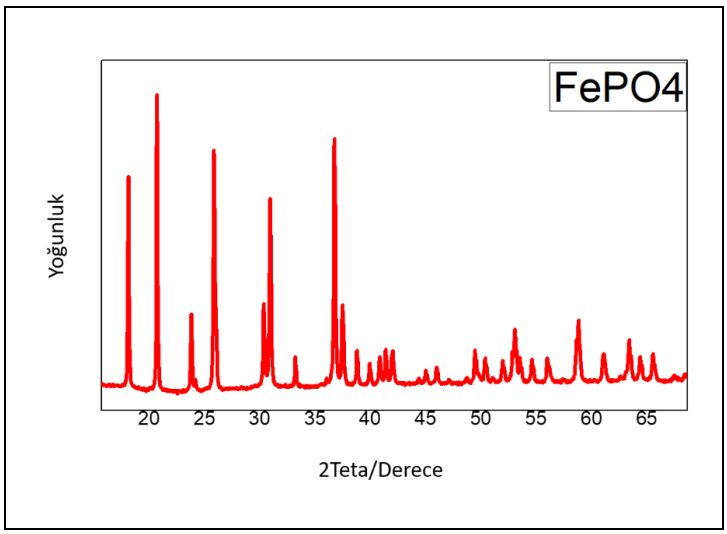
Hazırlanan $FePO_4$'tan çamur oluşturmak için ağırlıkça %80 $FePO_4$, %10 karbon siyahı, %10 PVDF ile beraber karıştırıldı. Karışıma 1 ml NMP eklendikten sonra, karışım bir gece boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Oluşturulan çamur test edilirken 1 cm^2'lik grafit plakalara sürüldü.

$FePO_4$ elektrotlar hazırlandıktan sonra, yarım hücre şeklinde grafit karşıt elektrot, Ag/AgCl referans elektrot ve farklı elektrolitlerle beherli sistemlerde elektrokimyasal testleri yapıldı. İlk olarak $FePO_4$ katot, grafit kombinasyonunun 1 M Li_2SO_4, daha sonra 1 M $ZnSO_4$ ve en son olarak 1 M $ZnSO_4$ + 1 M Li_2SO_4 sulu çözelti elektrolitinde galvanostatik şarj deşarj testleri yapıldı. Bu testlerle yapılarına Zn^{2+} iyonlarının interkalasyonu ile kapasitenin çevrim sayısına göre değişimi tespit edildi. Tüm elektrokimyasal karakterizasyon C/5 hızlarında ve Biologic VMP 2 test istasyonunda gerçekleşti.

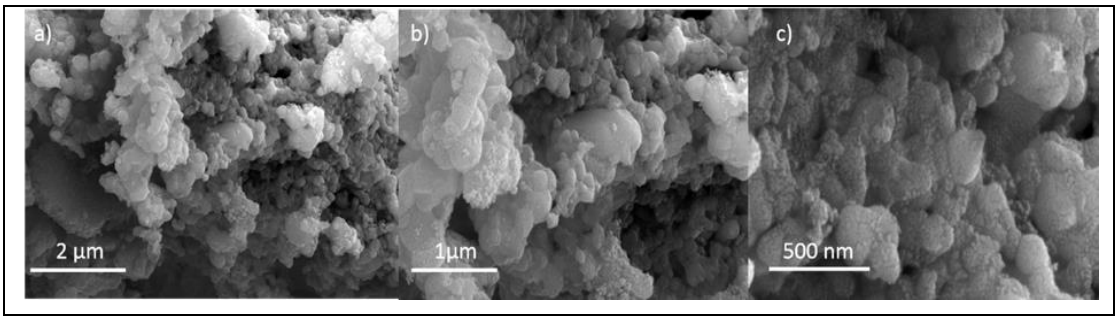
3.3.4. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

Sentezlenen $FePO_4$'ün yapısı X-ışını kırınım analizi ile analiz edildi (Şekil 3.10). XRD desenine bakıldığında aktif yapının kimyasal oksidasyonu yöntemi ile saf bir şekilde üretildiği görülmüştür. X ışını kırınımı analiz sonucuna göre, $FePO_4$'ün yapısında herhangi bir safsızlık veya ikinci bir faz oluşumu gözlenmemiştir. $FePO_4$ ait elde edilen tüm Bragg kırınım pikleri yüksek kristalliğe sahiptir ve $FePO_4$'ün trigonal yapısına indekslenebilir. Yapısında safsızlıkların gözlenmediği kristal yapıdaki $FePO_4$'ün analiz deseni literatürde yapılan benzer çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmüştür [55]. Elektroaktif $FePO_4$ malzemesinin yüzey morfolojisini incelemek amacı ile SEM görüntüleri alınmış ve elde edilen

görüntü sonuçları Şekil 3.11'de sunulmuştur. $FePO_4$'ın taramalı elektron mikroskobu görüntülerine bakıldığında taneler arasında topaklanma görülmeyen partiküllerin küresel yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.10: $FePO_4$'ın X-ışını difraktometre analizi.

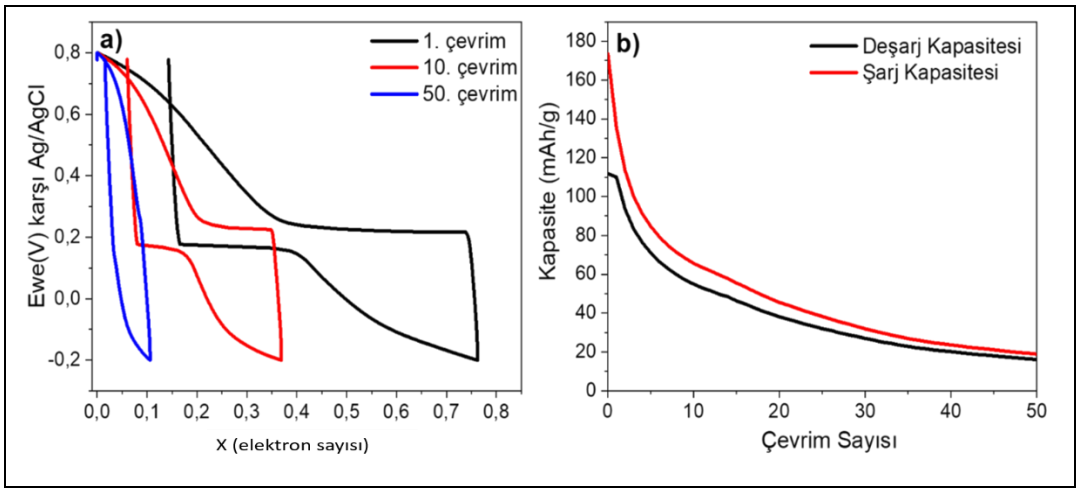


Şekil 3.11: $FePO_4$'ın a) 10000x, b) 20000x, c) 50000x büyütmedeki nanopartikülerinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilen görüntüsü.

3.3.5. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

Olivin yapılı $LiFePO_4$ (LFP) başlangıç malzemesinin kimyasal oksidasyonu ile üretilen $FePO_4$ (FP) katot malzemesinin 1M sulu Li_2SO_4 elektrolit içerisinde C/5 sabit akım yoğunluğu altında yürütülen ölçümlerinden elde edilen şarj-deşarj grafiği Şekil 3.12'de sunulmuştur. Galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri, 3.2 başlığı altında anlatılan LFP malzemesinde olduğu gibi Ag/AgCI referans elektrota karşı -0,2 V ile 0,8 V aralığında üç elektrotlu beher tipi hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Yarım hücre testleri sırasında elektroaktif FP elektrot yapısı, birinci şarj çevrimde yaklaşık

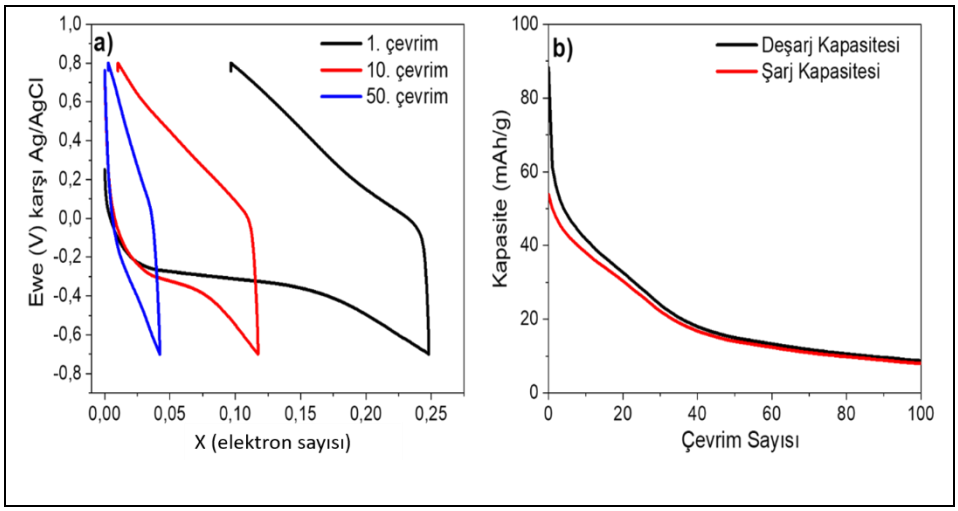
olarak 0,75 mol elektron alabildiği deşarj gözlemlenmiştir. 50 çevrim sonrasında yapıya kabul edilen elektron sayısının 0,1 olduğu Şekil 3.12.a)'da gözlemlenmiştir. Alınan averilen elektron sayıları kapasite cinsinden değerlendirildiğinde elektrot malzemesinden başlangıçta 110 mAh/g'lık deşarj kapasitesi çekilmiştir. Şekil 3.12.b)'de görüldüğü gibi, 50 çevrimlik sabit akım çevrimleri sonrasında çekilen kapasite yaklaşık olarak 20 mAh/g değerine düşmüştür



Şekil 3.12: a) $FePO_4$ katot//Grafit anot//1 M Li_2SO_4 yarım hücresinin C/5 akım yoğunluğundaki Ewe-x grafiği, b) $FePO_4$'ın 1M Li_2SO_4 elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği.

$FePO_4$ (FP) katodun 1M $ZnSO_4$ elektrolit içerisinde sabit akım altında elektrokimyasal çinko depolama performans sonuçları Şekil 3.13'te sunulmuştur. Doğrudan kimyasal oksidasyon yöntemi ile üretilen FP elektrot malzemesinin 1M $ZnSO_4$ elektrolit ortamı içerisinde -0,6 V-0,8 V (Ag/AgCI referans elektroda karşı) ve C/5 sabit akım yoğunluğundaki şarj-deşarj grafiği Şekil 3.13.a)'da sunulmuştur. Elektroaktif yapı 1. şarj çevrimi sırasında yapıya 0,24 mol elektron kabul ettiği gözlemlenmiştir. Ancak devam eden 50 çevrim sonunda yapıya kabul edilen elektron sayısı, 0,05 elektrona düşmüştür. FP katot malzemesinin 1M $ZnSO_4$ elektrolit ortamı içerisindeki kapasite-çevrim sayısı grafiği Şekil 3.13.b)'de sunulmuştur. Sabit akım altında yürütülen galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri sırasında FP katot malzemesi 1M $ZnSO_4$ sulu elektrolit içerisinde yaklaşık olarak 90 mAh/g deşarj kapasitesi vermiştir. 100 çevrim sonrasında kapasitesinin yaklaşık olarak %90'ını kaybetmiş ve 10 mAh/g'lık spesifik deşarj kapasitesi vermiştir. LFP elektrot malzemesi ile benzer yapılı FP malzemesinin aynı elektrolit ortamı içerisinde aynı akım koşulları altındaki

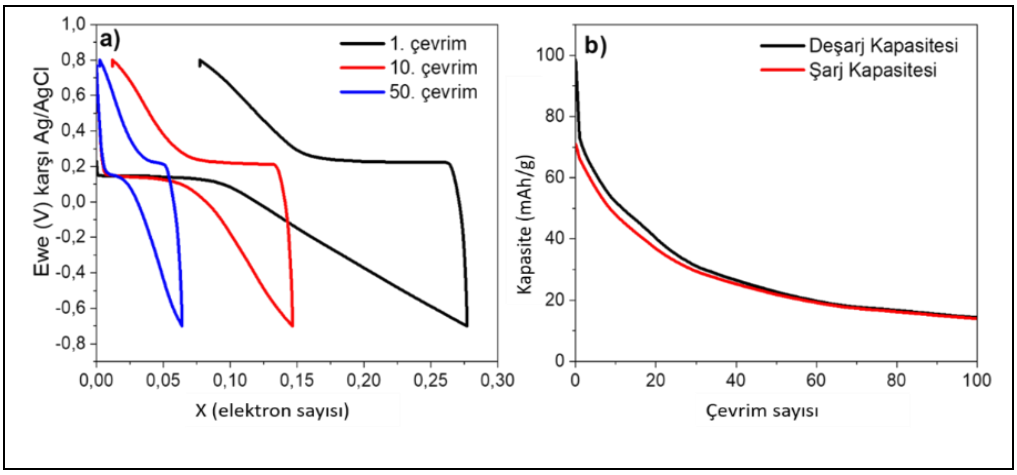
yüksek kapasite kaybı, LFP malzemesinde olduğu gibi Zn iyonunun redoks kimyasının yavaş olması, metalik çinko üzerinde pasivasyon tabakasının oluşması gibi sebeplerle açıklanabilir.



Şekil 3.13: a) $FePO_4$ katot//grafit anot//1 M $ZnSO_4$ yarım hücresinin 1., 10., ve 50. çevrimlerindeki Zn^{2+} interkalasyonunu gösteren galvanostatik şarj deşarj testi, b) $FePO_4$'ın 1M $ZnSO_4$ elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği.

$FePO_4$(FP) elektrot malzemesinin sulu hibrit elektrolit ortamı içerisindeki elektrokimyasal performansı Şekil 3.14'te sunulmuştur. Hibrit elektrolit içerisinde kullanılan 1M Li_2SO_4 ve 1M $ZnSO_4$ hacimce eşit karıştırılarak hazırlanmıştır. Referans elektrot Ag/AgCl' ye karşı -0,7 V ile 0,8 V aralığında yürütülen galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri sırasında elde edilen Ewe-x grafiklerinin farklı çevrimlerdeki görünümü Şekil 3.14.a)'da sunulmuştur. Ölçümler sırasında elektroaktif yapının 1. deşarj çevrimi sırasında yaklaşık olarak 0,24 mol elektronu yapıya kabul ettiği gözlemlenmiştir. Devam eden 50 çevrimlik şarj-deşarj testi sonucunda yapıya kabul edilen elektron sayısının yaklaşık olarak 0,07'ye tekabül ettiği görülmüştür. FP malzemesinin yalnızca 1M Li_2SO_4 elektroliti ortamında şarj-deşarj testi sırasında yaklaşık 0,2V değerlerinde gözlemlenen yatay platoların hibrit elektrolit ortamları içerisinde elde edilen Ewe-x grafiğinde de belirgin olara"k gözlemlenmesi, tıpkı LFP'de olduğu gibi burada FP malzemesine şarj-deşarj sırasında Li iyonlarının interkale olduğunun bir göstergesidir. Bu gözlemlenen platolar, 50 çevrim sonrasında bile, hibrit elektrolit ortamı içerisinde gözlemlenebilirken, yalnızca Li içeren sulu elektrolit içerisinde gözlemlenememiştir.

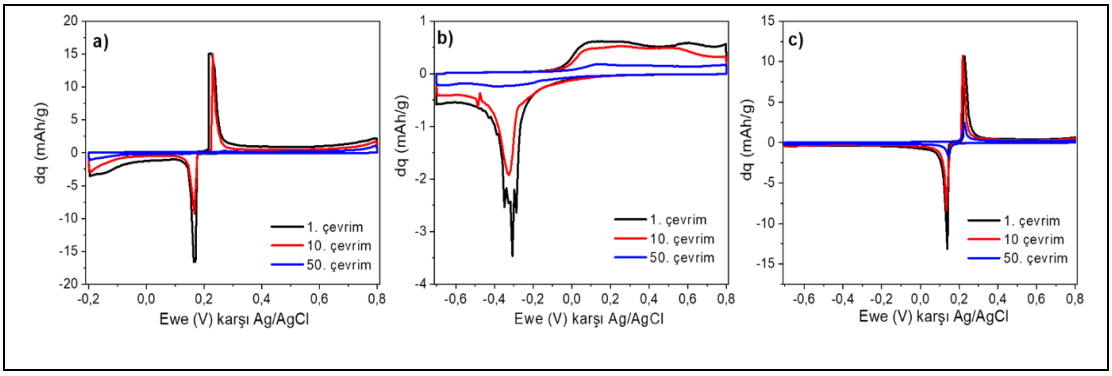
Bu durum, hibrit elektrolit ortamının elektrokimyasal kararlılığı daha fazla desteklediğini göstermektedir. Hibrit elektrolit ortamı içerisinde FP malzemesinden çekilen kapasite performansları Şekil 3.14.b)'de sunulmuştur. 100 çevrimlik şarj-deşarj testi sonrasında hibrit elektrolit ortamı içerisinde elde edilen performanslar, yalnızca $ZnSO_4$ içeren ortamda elde edilen galvanostatik şarj-deşarj performanslarına göre biraz daha iyi olup, 100 çevrim sonrasında çekilen spesifik kapasitenin yaklaşık olarak 20 mAh/g olduğu gözlemlenmiştir. Ek olarak, başlangıçta elde edilen şarj-deşarj kapasiteleri dikkate alındığında şarj-deşarj verimi (deşarj kapasitesi-şarj kapasitesi) hibrit elektrolit ortamı içerisinde yalnızca $ZnSO_4$ ortamındaki şarj-deşarj verimine göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, FP malzemesinin hibrit elektrolit ortamları içerisinde daha iyi performans sergilediğini göstermektedir.



Şekil 3.14: a) $FePO_4$ katot//grafit anot//1 M $ZnSO_4$ + 1 M Li_2SO_4 yarım hücresinin 1., 10., ve 50. çevrimlerindeki Zn^{2+} interkalasyonunu gösteren galvanostatik şarj deşarj testi, b) $FePO_4$'ın 1 M $ZnSO_4$ + 1 M Li_2SO_4 hibrit elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği.

Doğrudan kimyasal oksidasyonu yöntemi kullanılarak üretilen $FePO_4$ (FP) elektrot malzemesinin 1M Li_2SO_4 elektrolit içerisinde farklı elektrolitler içerisinde dq'ye karşı Ewe grafikleri Şekil 3.15'te sunulmuştur. FP malzemesi 1M Li_2SO_4 elektrolit ortamı içerisinde ve 1M Li_2SO_4 +1M $ZnSO_4$ elektrolit ortamı içerisindeki dq-Ewe grafiklerinin birbirine benzer olduğu Şekil 3.15.a) ve Şekil 3.15.c)'de görülmektedir. İki ayrı deneyde referans elektrot Ag/AgCI'ye karşı 0,2 V değerinde bir çift redoks piki gözlemlenmiştir. Bu durum, ortam içerisinde hibrit elektrolit olduğunda elektrot yapısına interkale olan iyonun, düşük moleküler ağırlığı ve

yüksek elektrokimyasal aktivitesi nedeniyle Li tercihli olduğunu göstermektedir. FP malzemesinin yalnızca $ZnSO_4$ içeren sulu elektrolit ortamı içerisindeki dq-Ewe grafiği Şekil 3.15.b)'de görülmektedir. Burada, gözlemlenen piklerin akım değerleri dikkate alındığında 50 çevrim sonrasında piklerin akım değerleri çok fazla azalmıştır. 1. çevrimde -0,3 V değerinde net olarak gözlenen ancak devam eden çevrimlerde giderek azalan indirgenme pikleri Zn iyonunun yapıya girişine atfedilebilir. 1. çevrimde pozitif yönde farklı voltaj değerlerinde gözlemlenen yükseltgenme pikleri Zn iyonun yapıdan yükseltgenerek sulu faza geçişine atfedilebilir. Öte yandan Şekil 3.15'teki tüm grafikler akım cinsinden ele alındığında, en fazla akım hibrit elektrolit ortamı içerisinde çekildiği görülmektedir. Bu durum FP elektrot malzemesinin sulu hibrit elektrolit ortamı içerisinde daha iyi performans sergilediğini desteklemektedir.



Şekil 3.15: $FePO_4$ katot malzemesinin a) 1 M sulu Li_2SO_4 sulu elektrolit, b) 1 M $ZnSO_4$ sulu elektrolit, c) 1 M Li_2SO_4 + 1 M $ZnSO_4$ sulu elektrolit içerisindeki dq-V grafikleri.

3.4. λ-MnO_2 Katot Malzemesi Yarım Hücre Deneyleri

3.4.1. Elektrot Malzemesinin Sentezi

λ-MnO_2, $LiMn_2O_4$'in asitte özütleme yapılarak yapısındaki lityum kaybetmesiyle elde edilmiştir. 0,5 M HCl asidik çözeltisi içerisine $LiMn_2O_4$ eklendi. Oluşturulan karışım 2 gün boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve asit yardımıyla Li yapıdan çıkarılarak λ-MnO_2 elde edilmiş oldu. Daha sonra, çözelti 5 dakika içinde 55 rpm'de santrifüj edilerek HCl çözeltisinden arındırıldı ve 80 °C'de 2 saat boyunca kurutularak toz λ-MnO_2 elde edildi.

$$2LiMn_2O_4 + 4\ HCl \rightarrow 2\ LiCl + 3\lambda\text{-}MnO_2 + MnCl_2 + 2\ H_2O \qquad (3.2)$$

3.4.2. Yapısal Karakterizasyon

Sentezlenen λ-MnO_2 Rigeko marka cihaz ile X-ışını difraktometre yöntemi ile elemental analizi yapıldı. 2°/dk hızla 0°-90° aralığında tarama yapıldı. Philips XL 30 SFEG model taramalı elektron mikroskopu ile farklı ölçütlerde numune yüzey görüntüleri kaydedildi.

3.4.3. Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Testler

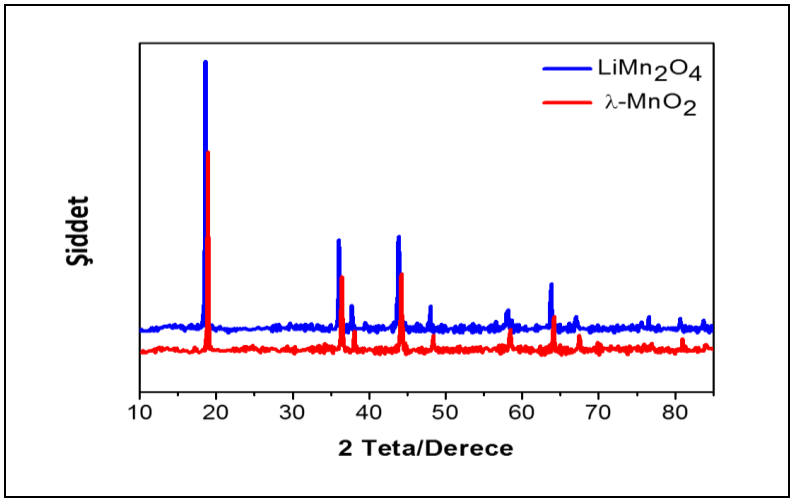
Hazırlanan λ-MnO_2'den çamur oluşturmak için ağırlıkça %80 λ-MnO_2, %10 karbon siyahı, %10 PVDF ile beraber karıştırıldı. Karışıma 1 ml NMP eklendikten sonra, karışım bir gece boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Oluşturulan çamur test edilirken 1 cm^2'lik grafit plakalara sürüldü.

λ-MnO_2 elektrotlar hazırlandıktan sonra, yarım hücre şeklinde grafit karşıt elektrot, Ag/AgCl referans elektrot ve farklı elektrolitlerle beherli sistemlerde elektrokimyasal testleri yapıldı. İlk olarak λ-MnO2 katot, grafit kombinasyonunun 1 M Li_2SO_4, daha sonra 1 M $ZnSO_4$ ve en son olarak 1 M $ZnSO_4$ + 1 M Li_2SO_4 sulu çözelti elektrolitinde galvanostatik şarj deşarj testleri yapıldı. Bu testlerle yapılarına Zn^{2+} iyonlarının interkalasyonu ile kapasitenin çevrim sayısına göre değişimi tespit edildi. Tüm elektrokimyasal karakterizasyon C/5 hızlarında ve Biologic VMP 2 test istasyonunda gerçekleşti.

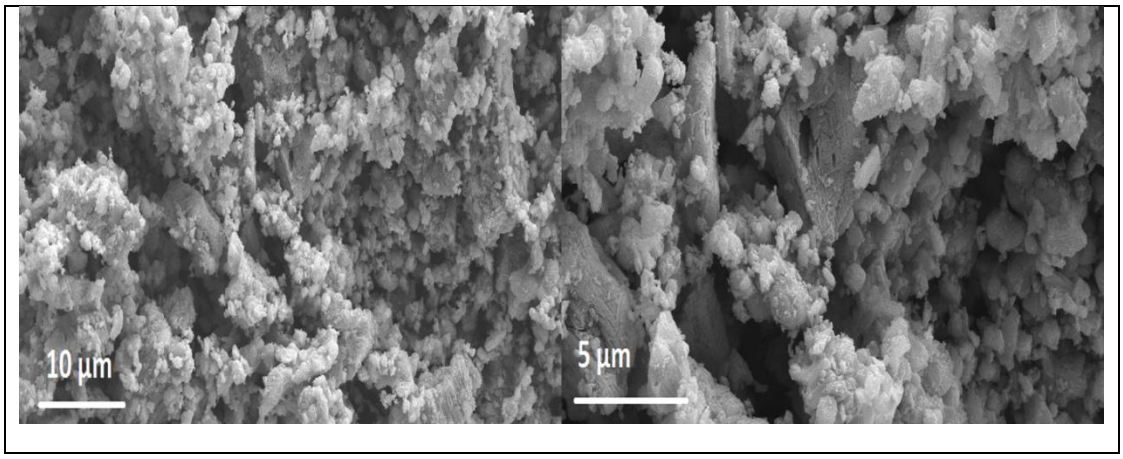
3.4.4. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

Sentezlenen λ-MnO_2'nin ve $LiMn_2O_4$'ün X ışını kırınım analizi Şekil 3.16'da gösterilmiştir. λ-MnO_2'nin ve $LiMn_2O_4$'ün X ışını kırınım analizinin desenlerinin birbirlerine çok benzemesine rağmen $LiMn_2O_4$'ün daha yüksek şiddet değerlerine ulaştığı gözlenmektedir. Bu desen benzerliğinin temel nedeninin $LiMn_2O_4$'ün yapısından Li^+ iyonlarının çıkmasıyla kristalin stabilitesini koruması ve λ-MnO_2'in de $LiMn_2O_4$ ile aynı kristal yapısına sahip olmasıyla açıklanabilir [56]. Keskin piklerin görülmesi, yapının yüksek kristalliğe sahip olduğunu da göstermektedir.

Sentezlenen λ-MnO_2'nin taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey görüntüleri Şekil 3.17'de sunulmuştur. Yapılan analiz sonucu sentezlenen λ-MnO_2'nin birçok farklı ve düzensiz yapıda partiküller içerdiği gözlenmiştir.



Şekil 3.16: λ-MnO_2'in X-ışını difraktometre analizi.

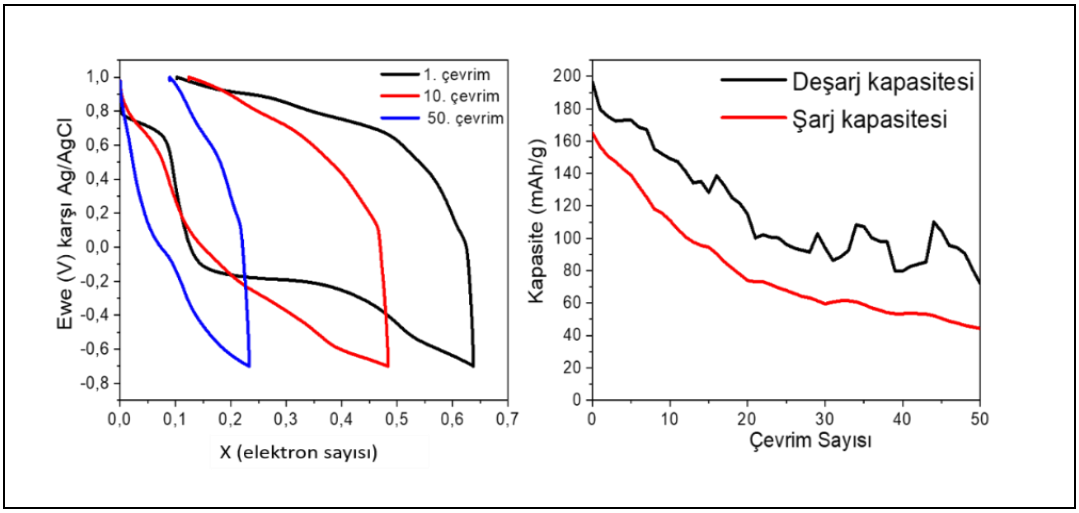


Şekil 3.17: λ-MnO2'nin a) 2000x, b) 5000x büyütmelerindeki taramalı elektron mikroskobu ile çekilen görüntüsü.

3.4.5. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

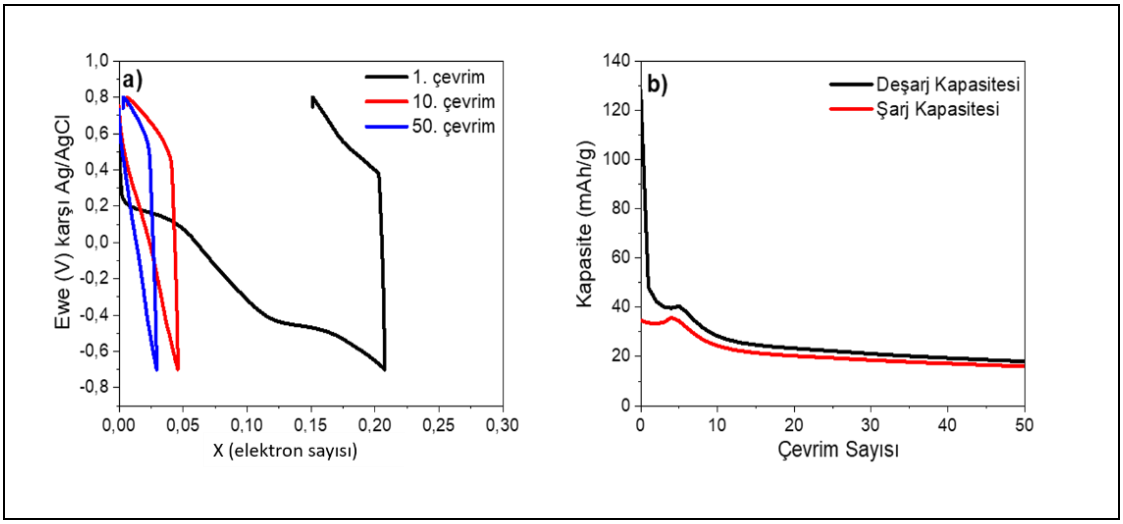
$LiMn_2O_4$'ün asit özütleme yöntemi ile yapısındaki lityumu kaybetmesiyle oluşan λ-MnO_2'nin katot malzemesi olarak kullanıldığı, 1M sulu Li_2SO_4 elektrolide ve C/5 sabit akım yoğunluğuna sahip beher yarım hücrenin şarj-deşarj grafiği Şekil 3.18'de sunulmuştur. Galvanostatik şarj-deşarj testi, Ag/AgCI referans elektrota karşı -0,7 V ile 1,1 V aralığında yapılmıştır. Şekil 3.18.a)'daki testler esnasında λ-

MnO_2 elektrot ilk çevriminde yapısına 0,64 mol elektron alabildiği, ancak 50 çevrim sonrasında yapıya girebilen elektron sayısının 0,24 molden de az olduğu ortaya çıkmıştır. Elimizdeki verilerle beraber, Şekil 3.18.b)'de görüldüğü gibi, hücrenin ilk çevrimde 190 mAh/g değerinde deşarj kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. 50. çevrime gelindiğinde, bu değer yaklaşık 80 mAh/g 'a düşmüştür.



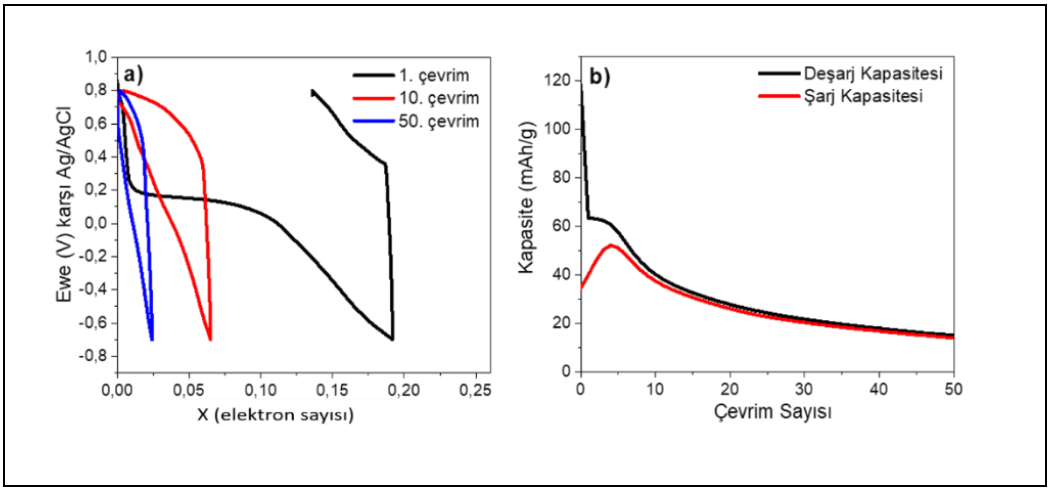
Şekil 3.18: a) λ-MnO_2 katot//Grafit anot//1 M Li_2SO_4 yarım hücresinin C/5 akım yoğunluğundaki Ewe-x grafiği, b) λ-MnO_2'nin 1M Li_2SO_4 elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği.

λ-MnO_2 katodun 1M $ZnSO_4$ sulu çözeltisi elektrolitin kullanılmasıyla yapısına ne kadar Zn^{2+} alabildiğini ve ne kadar kapasite değerleri elde edildiğini gösteren sonuçlar Şekil 3.19'da sunulmuştur. C/5 sabit akım yoğunluğunda 1 M $ZnSO_4$ elektrolit ortamı içerisinde C/5 akım yoğunluğundaki beher hücrenin şarj-deşarj grafiği Şekil 3.19.a)'da sunulmuştur. λ-MnO_2 elektrot ilk çevrimde yapısına 0,21 mol elektron alabilmiştir ve 50 çevrimden sonra alınan elektron miktarı 0,025 elektrona düşmüştür. Ayrıca, λ-MnO_2 katodun 1M $ZnSO_4$ sulu elektrolit ortamındaki kapasite-çevrim sayısı grafiği Şekil 3.19.b)'de görülebilir. İlk çevrimde 105 mAh/g deşarj kapasitesine ulaşılmış, ancak 50 çevrim sonrasında 20 mAh/g'lık deşarj kapasitesine ulaşılmıştır.



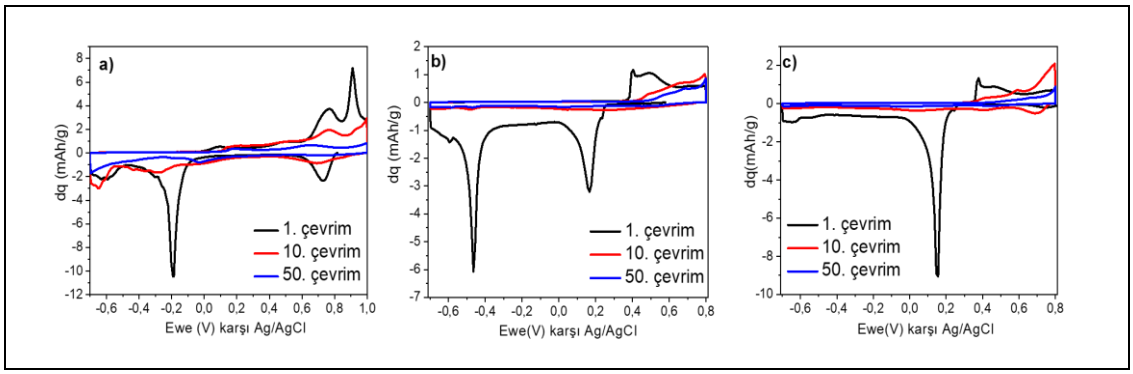
Şekil 3.19: a) λ-MnO_2 katot//grafit anot//1 M $ZnSO_4$ yarım hücresinin 1., 10., ve 50. çevrimlerindeki Zn^{2+} interkalasyonunu gösteren galvanostatik şarj deşarj testi, b) λ-MnO_2'nin 1M $ZnSO_4$ elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği.

λ-MnO_2 elektrotun 1 M $ZnSO_4$ + 1 M Li_2SO_4 sulu çözeltisi hibrit elektrolit olarak kullanıldığı yarım hücre, Zn^{2+} interkalasyonu ve kapasite açısından Şekil 3.20'de değerlendirilmiştir. Bu testler Şekil 3.19'daki testler gibi C/5 sabit akım hızında ve -0,7 V ile 0,8 V gerilim aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.20.a)'da görüldüğü gibi katot malzemesi, ilk deşarj boyunca 0,19 mol elektronu yapısına kabul etmiş ve süregelen 50 çevrimin ardından, yapıya giren elektron sayısının yaklaşık olarak 0,02'ye kadar indiği gözlenmiştir. Daha önceki katot malzemeleri ile yapılan hibrit elektrolitlerin kullanıldığı testlerde 0,2 V gerilim değerine gelindiğinde görülen yatay platoların λ-MnO_2 katot malzemesinde de ilk çevrimde görüldüğü tespit edilmesine rağmen, 50. çevrimde bu platonun varlığına dair bir bulguya rastlanamamıştır. Hibrit elektrolitin kullanıldığı hücrenin ulaşabildiği kapasite değerleri Şekil 3.20.b)'de görülebilir. 50 çevrim boyunca elde edilen kapasite değerlerine bakıldığında, ilk çevrimde 117 mAh/g gibi bir kapasite değerine ulaşıldığı görülürken, 50 çevrim sonrasında görülen spesifik kapasite yaklaşık olarak 20 mAh/g'dır. Ek olarak, başlangıçta elde edilen şarj-deşarj kapasiteleri dikkate alındığında şarj-deşarj verimi hibrit elektrolit ortamı içerisinde yalnızca $ZnSO_4$ ortamındaki şarj-deşarj verimine göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. λ-MnO_2 katodunun 3 farklı elektrolit içerisinde denenmesi sonucu en yüksek kapasite değerine 1 M Li_2SO_4 elektroliti ile ulaşılabildiği göze çarpmaktadır.



Şekil 3.20: a) λ-MnO2 katot//grafit anot//1 M $ZnSO_4$ + 1 M Li_2SO_4 yarım hücresinin 1., 10., ve 50. çevrimlerindeki Zn^{2+} interkalasyonunu gösteren galvanostatik şarj deşarj testi, b) λ-MnO_2'nin 1 M $ZnSO_4$ + 1 M Li_2SO_4 hibrit elektrolit içinde ve C/5 akım yoğunluğundaki kapasite-çevrim sayısı grafiği.

λ-MnO_2 elektrodunun daha önce kullandığımız tüm elektrolitler içerisinde test edilerek oluşan dq'ya karşı Ewe grafikleri Şekil 3.21'de sunulmuştur. Önceki denenen katot malzemelerinden farklı olarak, denenen her elektrolitin birbirlerinden farklı redoks pik konumlarına sahip olduğu görülmüştür. Şekil 3.21.a)'da 1 M Li_2SO_4 elektrolitin kullanıldığı testte önceki veriler gibi 50 çevrim sonrasında pik oluşumunun gözlenmediği ve ilk çevrimde yaklaşık 0,9 V 'ta yükseltgenme, -0,2 V'ta indirgenme pikinin oluşumu ile beraber yaklaşık 0,75 V değerinde de ikinci bir redoks pikinin gözlendiği görülmektedir. Şekil 3.21.b)'de görüldüğü kadarıyla ilk deşarj boyunca sırasıyla 0,2 V ve -0,4 V voltaj değerlerinde iki redoks piki görülmektedir. Her ne kadar, katodun yapısına birinci çevrimde yüksek oranda Zn^{2+} alabildiği gözükse de, devam eden çevrimler boyunca piklerin şiddetleri büyük ölçüde azalmıştır. Şekil 3.21.c)'de sunulan 1 M Li_2SO_4 + 1 M $ZnSO_4$ hibrit elektrolitinde test edilen hücrenin ilk çevrimde denenen tüm elektrolitler arasında en şiddetli indirgenme pikine sahip olduğu görülmüştür. Ancak Şekil 3.21.b)'de görüldüğü gibi devam eden çevrimlerin piklerin çok hızlı bir şekilde küçülmeleri burada da görülmüştür. Bu durum, Zn^{2+} iyonunun bulunduğu elektrolit ortamlarında Li^+ içeren elektrolit ortamlarına göre λ-MnO_2 elektrot malzemesinin çok daha hızlı bir şekilde kapasite kaybettiğini göstermektedir. Ayrıca en yüksek yoğunluğa sahip piklerin Li/Zn hibrit elektrolit ortamında çıktığı ve bu bağlamda en yüksek kapasite değerine Li/Zn hibrit elektrolit ortamında ulaşıldığı görülmüştür.

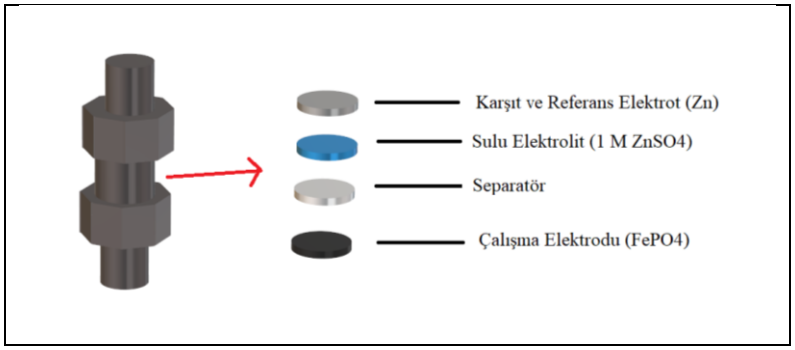


Şekil 3.21: λ-MnO_2 katot malzemesinin a) 1 M sulu Li_2SO_4 elektroliti, b) 1 M $ZnSO_4$ elektroliti, c) 1 M Li_2SO_4+1M $ZnSO_4$ elektroliti içerisindeki dq-V grafikleri.

3.5. $FePO_4$//Zn Tam Hücre Çalışmaları

3.5.1. Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Testler

Sentezlenen $FePO_4$ çamuru 1 cm'lik çapa sahip dairesel grafit plakalar üstüne sürülerek çalışma elektrodu elde edildi. Swagelok tipi hücrelere sırasıyla çalışma elektrotu, separatör, 0,5 ml 1 M $ZnSO_4$ sulu elektrolit ve 1 cm'lik çapa sahip Zn karşıt elektrot yerleştirildi. Hazırlanan swagelok tam hücrede Zn karşıt elektrotu aynı zamanda referans elektrot olarak kullanıldı. Tüm elektrokimyasal ölçümler C/10 hızında ve Biologic VMP 2 test istasyonunda gerçekleşti.



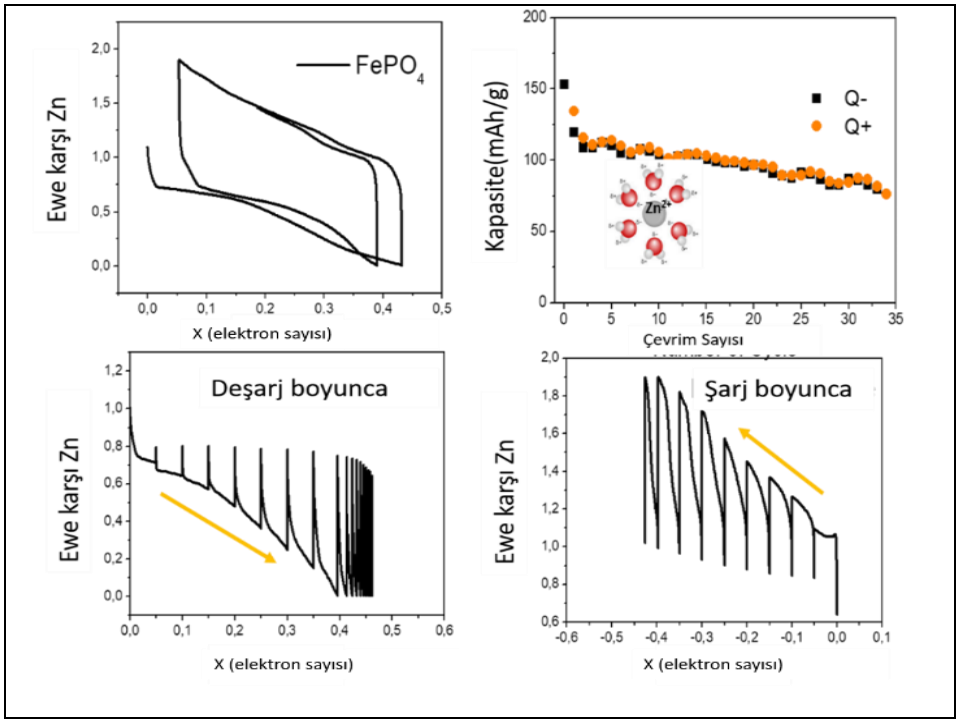
Şekil 3.22: $FePO_4$ katot/Zn anot/1 M $ZnSO_4$ swagelok tam hücre konfigürasyonu.

3.5.2. Yapısal ve Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

Li^+ ve Na^+ gibi tek değerlikli iyonların elektrostatik etkileşimler aracılığıyla su moleküllerine bağlandığı bilinirken, Zn^{2+} iyonları için bu durum daha farklı ve daha

karmaşıktır. Yapılan hesaplamalarda Zn^{2+} iyonunun suda çözünebilmesi ve su molekülleri ile etkileşime girebilmesi için suda yaklaşık 500 kkal/mol çözünüm enerjisine sahip olması gerekmektedir. Sulu elektrolitte Zn^{2+} iyonunun çözünme kabuğuna 6 adet su molekülünün yerleşip, Zn^{2+} iyonunu çevrelediği bilinmesiyle beraber, tek su molekülünün Zn^{2+} iyonu ile etkileşime girerek Zn-O kovalent bağları oluşturması için gereken çözünüm entalpisi yaklaşık de 80 kkal/mol'dür [57]. Bu nedenle, Zn^{2+} iyonunun 6 su molekülü ile koordineli bir şekilde elektrokimyasal prosese dahil olması, başka bir ifade ile kovalent benzeri bağ oluşturması, genel olarak reaksiyon kinetiğinde bir yavaşlamaya yol açmaktadır.

$FePO_4$ katodun Zn karşıt elektrot ve Zn referans elektroda göre Zn^{2+} interkalasyonu ve performansını gösteren grafikler Şekil 3.23'te gösterilmiştir. Şekil 3.23.a)'da C/10 hızında test edilen Swagelok tam hücrenin ilk çevrimde yaklaşık 0,38 mol elektronun $FePO_4$ çalışma elektrotuna girebildiği tespit edilmiştir. Şekil 3.23.b)'de oluşturulan tam hücrenin ulaşabildiği kapasite değerleri gözlenebilmektedir. İlk çevrimde elde edilen 150 mAh/g'lık deşarj kapasitesinin ardından 35. çevrimde yaklaşık 80 mAh/g'lık deşarj kapasitesi elde edilebildiği görülmektedir. Şekil 3.23.c) ve Şekil 3.23.d)'de hücre şarj ve deşarj olurken Zn iyonun taşınımı hakkında bilgi edinebilmek için galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği (GATT) ile elektrokimyasal olarak karakterize edildi. Elde edilen yüksek eğime sahip grafikler Zn'nin düşük difüzivitesini ve Fe^{+3} 'ün Fe^{+2} 'ye belirli bir şekilde indirgenemediği gözlenmiştir. Ayrıca, hücre dinlenme halindeyken elde edilen büyük salınımlar da yine $FePO_4$-Zn sisteminin yavaş kinetiği olduğunu göstermektedir.



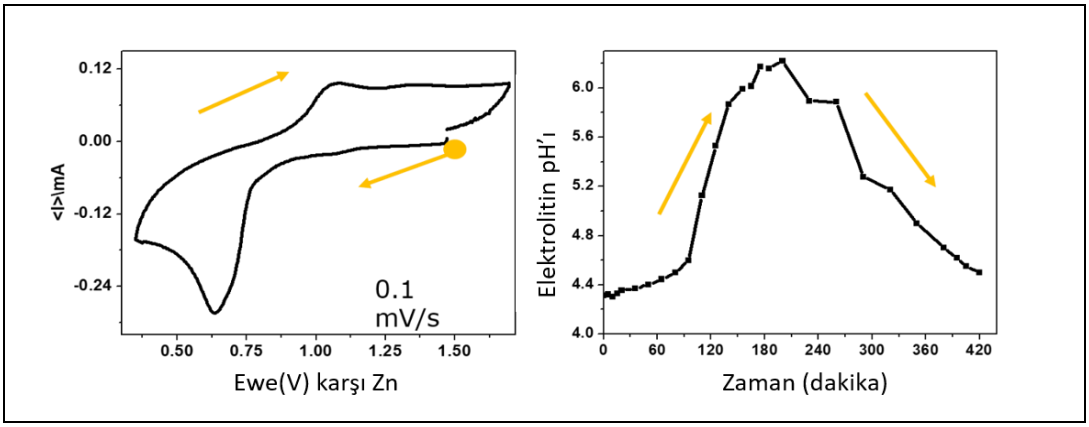
Şekil 3.23: $FePO_4$ katot, Zn anot, 1 M $ZnSO_4$ elektrolitten oluşan tam hücrenin a) Ewe-x grafiği, b) ilerleyen çevrimlere göre kapasite miktarı, c) hücrenin deşarjı boyunca elde edilen GATT grafiği, d) hücrenin şarjı boyunca elde edilen GATT grafiği.

Elde edilen bu veriler ışığında, Zn^{2+} iyonunun $FePO_4$ elektrotun yapısına tam olarak girebildiği tespit edilememiştir. Konunun daha iyi aydınlatılabilmesi için şu iki sorunun cevaplandırılması şarttır. 1 M $ZnSO_4$ sulu çözelti elektrolit içerisinde, $FePO_4$ katodun yapısına Zn^{2+} iyonunun ya da başka bir yapının girdiğinin tespit edilmesi ve $FePO_4$ katodunun yapısına Zn^{2+} iyonlarının girmesi esnasında oluşan Zn_XFePO_4 bileşiğinde Fe^{3+}'nın Fe^{2+}'ya indirgenip indirgenemediği gözlenmelidir.

Oluşturulan hücrenin CV grafiği ve hücrenin çalışması esnasında ortamın zamana göre pH değerini gösteren grafik Şekil 3.24'te sunulmuştur. Şekil 3.24.a)'daki 0,1 mV/s tarama hızıyla yapılmış CV deneyinde ilk olarak deşarj sırasında, Zn'ye göre 0,63 V civarında şiddetli bir indirgenme piki, şarj esnasında 1,1 V civarında yükseltgenme piki gözlenmektedir. Şekil 3.24.b)'de hücrenin çalışırken elektrolitin pH'ının zamana göre değişimi gözlenebilmektedir. Hücre çalıştırılmadan önce 4,4 pH değerine sahip hafif asidik 1 M $ZnSO_4$ sulu çözelti elektrolitin, indirgendiğinde pH'ın 6,2 değerine çıktığı gözlenirken, 7 saat sonra bir çevrimi tamamlayarak yükseltgenme boyunca denge halindeki yaklaşık pH değerine indiği gözlenmiştir. Elektrolit pH'ındaki bu değişim, suyun parçalanarak oluşturduğu H^+

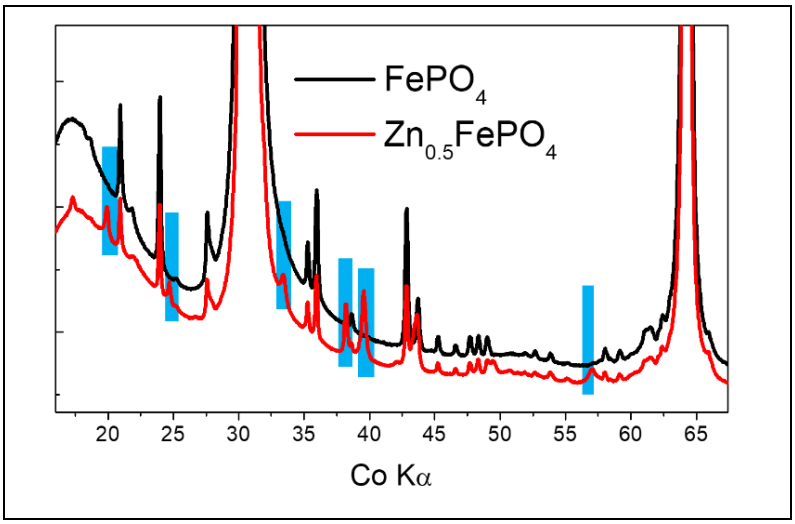
iyonunun elektrolitten $FePO_4$ katotun yapısına girebilme ihtimalini akıllara getirmiştir. Daha önceden de bahsedildiği gibi Zn kimyası sulu elektolit pillerde çok komplekstir ve elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında bazı parazitik reaksiyonlar oluşmaktadır. Örneğin, Mn elektrot malzemesiyle yapılan çalışmalarda gözlendiği gibi pH artışı, batarya deşarj evresindeyken pozitif elektrotun üzerine $Zn_4(OH)_6(SO_4).5H_2O$ formülüne sahip çinko hidroksit sülfatın çökeldiği daha önceden tespit edilmiştir [58].

$$3\ MnO_2 + 8\ Zn^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16\ H_2O + 6\ e^- \rightarrow 3\ Mn^{2+} + 2\ Zn_4(OH)_6(SO_4)\cdot 5H_2O \quad (3.3)$$



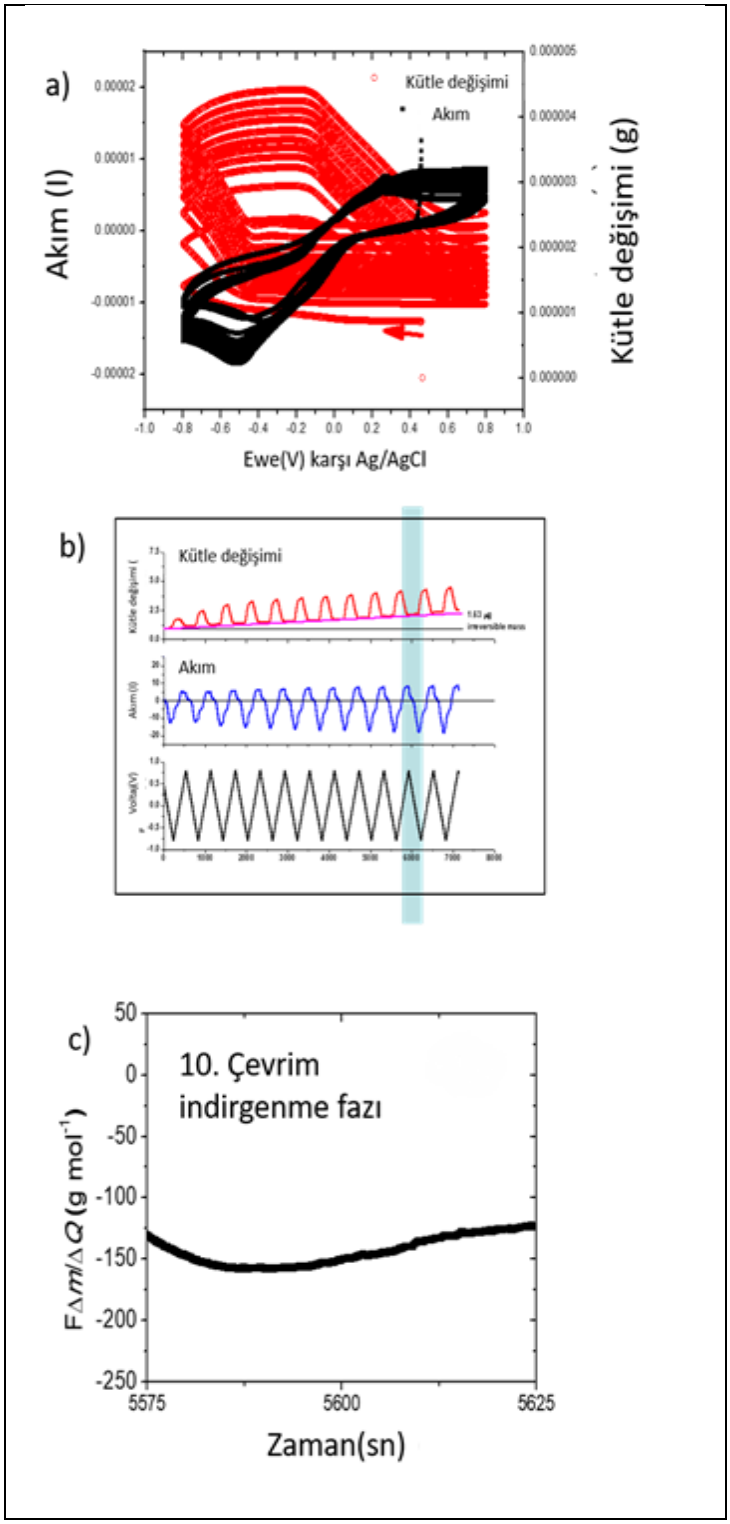
Şekil 3.24: a) $FePO_4$ katot/Zn anot/1 M $ZnSO_4$ elektrolitten oluşan hücrenin dönüşümlü voltametri grafiği, b) Hücrenin ilk önce deşarj daha sonra şarj evresinde elektrolitindeki pH değelinin değişimi.

Bu tür parazitik reaksiyonların $FePO_4$ elektrot malzemesi için de geçerli olup olmadığını araştırmak için XRD çalışması yapılmıştır. Grafit elektrot malzemesi üzerine kaplanan $FePO_4$ elektrotunun çevrim öncesi ve çevrim sonundaki XRD analizleri Şekil 3.25'te görülebilir. Çevrim sonunda $FePO_4$ elektrot pil pozisyonunda herhangi bir değişim gözlenmezken yüzey üzerinde toplanan $ZnSO_4\cdot 3Zn(OH)_2\cdot 4H_2O$ pikinin varlığı gözükmektedir. Oluşan bu karmaşık yapıdaki tuz, şarj sırasında elektrolit içerisinde çözünmektedir ve yine takip eden deşarj sırasında oluşmaktadır. Bu sonuçlar da Şekil 3.24'teki pH ölçümleri ile tutarlıdır.



Şekil 3.25: $FePO_4$ katodun çevrim öncesi ve çevrim sonrası XRD analizi.

Bu bilgiler ışığında $FePO_4$ elektrotun yapiya giren iyonların molekül ağırlıklarını tayin etmek için 1M $ZnSO_4$ tuzu içeren çözeltide EKKM çalışmaları yapıldı. Şekil 3.26'daki kütle değişiminden yüzeyde biriken malzemenin molekül ağırlığının 100-150 aralığında olduğu saptanmıştır. Eğer redoks reaksiyonun tamamlanması için yapıya Zn iyonu girmiş olsaydı bu değer 32 olması gerekiyordu (64/2). Eğer yük dengelenmesi anyon (SO_2^{4-}) ile sağlanmış olsaydı bu değerin de 48 (96/2) olması gerekiyordu. Dolayısıyla, Zn^{2+} veya SO_2^{4-} gibi iyonların elektrot yüzeyine yerleşmediği sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu elde edilen çok daha yüksek molekül ağırlığının tersinir bir şekilde deşarj sırasında oluşması ve şarj esnasında da azalması katot üzerinde biriken yapının elektrolitin bozunması sonucu oluşan parazitik reaksiyonlara atfedilebilir. Bu Zn^{2+} veya SO_2^{4-} iyonların yerine, elektroda yerleşen yapının daha yüksek molekül ağırlığına sahip karmaşık bir tuz olduğu düşünülmektedir ve bu durumun Şekil 3.25'teki XRD analizi ile örtüştüğü gözlenmektedir.



Şekil 3.26: $FePO_4$ elektrot malzemesi üzerinde yapılan EKKM çalışmaları.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Herkesçe bilinen Li-iyon bataryaların sahip oldukları birtakım dezavantajlar nedeniyle geliştirilmekte olan çok değerlikli iyon bataryaların yüksek teorik kapasiteleri ve hali hazırda Li-iyon ve Na-iyon gibi tekdeğerlikli iyonların kullanıldığı bataryalarda da kullanılan sulu elektrolitlerin ucuzluk, güvenilirlik ve yüksek iletkenlik gibi avantajları göz önünde bulundurularak, sulu Zn-iyon bataryaların Li-iyon bataryalara alternatif olabileceği düşünülmektedir. Bu tez çalışmasında, öncelikle Zn anotun elektrokimyasal performans testleri farklı elektolitler içerisinde dönüşümlü voltametrisi ile incelendi. Daha sonra, sulu elektrolite sahip Zn-iyon bataryalar için üç farklı katot malzemesinin yarım hücre testleri 1 M Li_2SO_4, 1 M $ZnSO_4$, 1 M Li_2SO_4 + 1 M $ZnSO_4$ olmak üzere üç farklı sulu elektrolitte incelenerek Zn iyon interkalasyon (yapıya iyonun girmesi) durumları ve kapasite değerleri incelendi.

Öncelikle $LiFePO_4$ katot ile elektrokimyasal performans testleri yapıldı. Solvotermal sentez yöntemi ile sentezlenen $LiFePO_4$ saf olarak mikron boyutunda sentezlenmiştir. Suda ve DMSO içerisinde çözünen $FeSO_4$, LiOH, H_3PO_4, birbirleriyle karıştırılıp elde edilen $LiFePO_4$, yüksek kristalliğe sahip olivin yapısındadır. Üç farklı elektrolit içerisinde en iyi performası veren elektrolitler Li iyonunun bulunduğu sistemler olarak belirlenmiştir. $LiFePO_4$ kristal yapısında Li iyonu seçici olarak yer aldığından elektrokimyasal performans değeri yalnızca Zn içeren elektrolitlerden fazladır. 120 mAh/g değerinde kapasite gösterdiği için, en uygun elektrolit adayının 1 M Li_2SO_4 + 1 M $ZnSO_4$ hibrit elektrolit olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak, 1 M Li_2SO_4 elektrolite ve hibrit elektrolite sahip hücrenin birbirlerine çok yakın kapasiteye sahip olması sistemin Li interkalasyonuna daha yatkın olduğunu göstermektedir.

İkinci katot malzemesi olarak $FePO_4$ test edilmiştir. Solvotermal yöntemle üretilen $LiFePO_4$'ün asetonitril çözeltisi içerisinde kimyasal oksidasyonla yapısından Li çıkarılmasıyla elde edilen $FePO_4$ trigonal yapılı yüksek kristalliğe sahiptir. Bu katot adayı için en uygun elektrolitin, 110 mAh/g kapasite ile 1 M Li_2SO_4 elektrolit tespit edilmiştir. $LiFePO_4$ katodun testlerinde de görüldüğü gibi bu katotta da Li iyonları istenen interkalasyon birimleridir.

Kristal yapıda düzensiz partiküllere sahip λ-MnO_2, $LiMn_2O_4$'ün asitte özütlenmesiyle elde edilmiştir. λ-MnO_2 katot için en iyi elektrolit adayının 190 mAh/g kapasite ile 1 M Li_2SO_4 elektrolitin olduğu belirlenmiş, ayrıca en yüksek kapasite değerine λ-MnO_2 katot ile ulaşılmıştır.

Her üç katotta da sadece çinko içeren 1 M $ZnSO_4$ içeren sulu elektrolitler kullanıldığı taktirde diğerlerine nazaran daha iyi bir performansa ulaşılamamıştır. dq-V grafiklerine bakıldığında 1 M $ZnSO_4$'ün kullanıldığı verilerde çevrimler boyunca verilerin birbirlerinden oldukça farklı ve düzensiz oldukları görülmektedir. Bu durum sadece Zn içeren elektrolitin kullanıldığı hücrelerin tersinirliklerinde ciddi bir problem olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu durum, çinkonun çok değerlikli iyon kimyasının yavaş olmasıyla ve çinko iyonlarının katot yapısını bozabilmesiyle açıklanabilir.

Daha sonra, çinko iyon bataryalar adına daha derin ve detaylı araştırma yapabilmek, interkalasyon mekanizmasını görebilmek ve anlayabilmek için Zn anottan, sentezlediğimiz $FePO_4$'ten ve 1 M $ZnSO_4$ elektrolitten oluşan bir tam hücre oluşturuldu. Bu tam hücreden 150 mAh/g'lık bir deşarj kapasitesi elde edildi ve interkalasyon mekanizmasını daha iyi gözlemleyebilmek için ex-situ (pil kapatıldıktan sonra) X-ışını kırınımı analizi ve in-situ (pilin çalışması esnasında) EKKM analizleri yapıldı. EKKM ile elde edilen sonuçlara göre, $FePO_4$ katot içerisine Zn^{2+} iyonlarının girmediği, aksine moleküler olarak daha ağır bir yapının biriktiği ortaya çıktı ve bu istenmeyen yapının XRD analizleri sonucu $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ formülüne sahip olduğu belirlendi.

Sulu elektrolit çinko iyon bataryalar teorik açıdan sulu Li-iyon bataryalar yerine daha yüksek teorik kapasiteye sahip olması ve çinkonun genel olarak daha ucuz ve güvenli olması sebebiyle iyi bir alternatif olabilecekken çinko iyonlarının tersinirlik bakımından sahip olduğu sorunlar Zn-iyon bataryaların geliştirilmesini zorlaştırmaktadır. Zn-iyon bataryalarda, Zn iyonlarının çok fazla su molekülü ile koordine olabilmesi bu bataryaların geliştirilmesinin önündeki sorunlardan bir tanesidir. Ayrıca, bu bataryaların interkalasyon mekanizmaları henüz tam olarak açıklanamamıştır. Üstelik elektrolitteki suyun karmaşık kimyası olayın anlaşılmasını zorlaştırmaktadır. Genel tablo her ne kadar ümitsiz olarak gözükse de bu sıkıntıları çözmeye yönelik çalışmalar günden güne sulu Zn-iyon bataryaların kayda değer performanslara sahip olması için alınan yolları daha da aydınlatmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] Li Y., Gong M., Liang Y., Feng J., Kim J. E., Wang H., Hong G., Zhang B., Dai H., (2013), "Advanced zinc–air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts". Nature Communications. 4, 1805.

[2] Eckroad S., Gyuk I., (2003), "EPRI-DOE handbook of energy storage for transmission & distribution applications", Electric Power Research Institute, Inc.

[3] Nagaura T., Tozawa K., (1990), "Lithium ion rechargeable battery", Prog. Batteries Solar Cells, 9, 209.

[4] Orsini F., Du Pasquier A., Beaudouin B., Tarascon J., Trentin M., Langenhuizen N., De Beer E., Notten P., (1999), "In situ SEM study of the interfaces in plastic lithium cells" Journal of power sources, 81, 918-921.

[5] Web 1, (2018), https://oxisenergy.com/technology, (Erişim Tarihi: 19/12/2018)

[6] Web 2, (2018), https://newatlas.com/lithium-sulfur-battery-energy-density/29907/ (Erişim Tarihi: 19/12/2018)

[7] Jeong S. S., Lim Y., Choi Y. T., Kim K. W., Ahn H. J., Cho K. K., (2006), "Electrochemical properties of lithium sulfur cells using PEO polymer electrolytes prepared under three different mixing conditions", J. Power Sources, 174 (2), 745–750.

[8] Kumar B., Kumar J., (2010), "Cathodes for Solid-State Lithium–Oxygen Cells: Roles of Nasicon Glass-Ceramics", Journal of the Electrochemical Society, 157 (5), A611.

[9] Ellis B. L., Makahnouk W. R. M., Makimura Y., Toghill K., Nazar L. F., (2007), "A multifunctional 3.5V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries", Nature Materials. 6 (10), 749–53.

[10] Li W., Dahn J.R., Wainwright D.S., (1994), "Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes", Science-AAAS-Weekly Paper Edition-including Guide to Scientific Information, 264(5162), 1115-1117

[11] Guduru R., Icaza J. A., (2016), "A Brief Review on Multivalent Intercalation Batteries with Aqueous Electrolytes", Nanomaterials, 6,41

[12] Demir-Cakan R., Palacin M. R., Croguennec L., (2019) "Rechargeable aqueous electrolyte batteries: from univalent to multivalent cation chemistry", J. Mater. Chem. A, 7(36), 20519-20539.

[13] Web 2, (2019), http://alionproject.eu/project, (Erişim Tarihi: 25/04/2019)

[14] Sun X. G., Bi Z., Liu H., Fang Y., Bridges C.A., Paranthaman M. P., Dai S., Brown G. M., (2016), "A high performance hybrid battery based on aluminum

anode and LiFePO4 cathode", Chemical Communications, 52(8), 1713-1716

[15] Das S. K., Mahapatra S., Lahan H., (2017), "Aluminum-ion batteries: developments and challenges". Journal of Materials Chemistry A., 5 (14),6347-6367.

[16] Lin M. C., Gong M., Lu B., Wu Y., Wang D. Y., Guan M., Angell M., Chen C., Yang J., Hwang B. J., Dai H., (2015), "An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery", Nature, 520 (7547), 324–328

[17] Senguttuvan P., Han S.-D., Kim S., Lipson A. L., Tepavcevic S., Fister T. T., Bloom I. D., Burrell A. K., Johnson C. S., (2016), "A High Power Rechargeable Nonaqueous Multivalent Zn/V_2O_5 Battery", Adv.Energy Mater, 6, 1600826.

[18] Xu C., Li B., Du H., Kang F., (2012), "Energetic zinc ion chemistry: the Rechargeable Zinc Ion Battery", Angew. Chem., Int. Ed., 51, 933−5.

[19] Lee B., Lee H. R., Kim H., Chung K. Y., Cho B. W., Oh S. H., (2015), "Elucidating the Intercalation Mechanism of Zinc Ions into alpha-MnO_2 for Rechargeable Zinc Batteries", Chem. Commun., 51,9265−8.

[20] Pan H., Shao Y., Yan P., Cheng Y., Han K. S., Nie Z., Wang C., Yang C., Li X., Bhattacharya P., Mueller K. T., Liu J., (2016), "Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions", Nat. Energy, 1, 16039.

[21] Xu D., Li B., Wei C., He Y.-B., Du H., Chu X., Qin X., Yang Q.-H., Kang F., (2014), "Preparation and Characterization of MnO_2/acid-treated CNT Nanocomposites for Energy Storage with Zinc Ions", Electrochim. Acta, 133, 254.

[22] Lee J., Ju J. B., Cho W. I., Cho B. W., Oh S. H., (2013), "Todorokite-type MnO_2 as a Zinc-Ion Intercalating Material", Electrochim. Acta 2013, 112, 138−143.

[23] Lee B., Yoon C. S., Lee H. R., Chung K. Y., Cho B. W., Oh S. H., (2015), "Electrochemically-Induced Reversible Transition from the Tunneled to Layered Polymorphs of Manganese Dioxide", Sci. Rep., 4, 6066.

[24] Alfaruqi M. H., Islam S., Gim J., Song J., Kim S., Pham D.T., Jo J., Xiu Z., Mathew V., Kim J., (2016), "A high surface area tunnel-type α-MnO2 nanorod cathode by a simple solvent-free synthesis for rechargeable aqueous zinc-ion batteries", Chem. Phys. Lett., 650, 64.

[25] Sun W., Wang F., Hou S., Yang C., Fan X., Ma Z., Gao T., Han, F., Hu R., Zhu M., et al., (2017), "Zn/MnO_2 Battery Chemistry With H^+ and Zn^{2+} Coinsertion", J. Am. Chem. Soc., 139(29), 9775-9778.

[26] Li H., Liu Z., Liang G., Huang Y., Huang Y., Zhu M., Pei Z., Xue Q., Tang Z., Wang Y., et al., (2018), "Waterproof and Tailorable Elastic Rechargeable Yarn

Zinc Ion Batteries by a Cross-Linked Polyacrylamide Electrolyte", ACS Nano, 12(4), 3140-3148.

[27] Wu B., Zhang G., Yan M., Xiong T., He P., He L., Xu X., Mai L., (2018), "Graphene Scroll-Coated alpha-MnO_2 Nanowires as High-Performance Cathode Materials for Aqueous Zn-Ion Battery", Small, 14(13), 1703850.

[28] Islam S., Alfaruqi M. H., Mathew V., Song J., Kim S., Kim S., J. Jo, Baboo J.P., Pham D.T., Putro D.Y., Sun Y.-K., Kim J., (2017), "Facile synthesis and the exploration of the zinc storage mechanism of β-MnO_2 nanorods with exposed (101) planes as a novel cathode material for high performance eco-friendly zinc-ion batteries", Mater. Chem. A , 5(44), 23299.

[29] Zhang N., Cheng F., Liu J., Wang L., Long X., Liu X., Li F., Chen J., (2017), "Rechargeable Aqueous Zinc-Manganese Dioxide Batteries with High Energy and Power Densities" Nat. Commun.2017, 8(405).

[30] Alfaruqi M. H., Gim J., Kim S., Song J., Pham D.T., Jo J., Xiu Z., Mathew V., Kim J., (2015), "A layered δ-MnO_2 nanoflake cathode with high zinc-storage capacities for eco-friendly battery applications", Electrochem. Commun., 60, 121-125.

[31] Alfaruqi M. H., Islam S., Putro D. Y., Mathew V., Kim S., Jo J., Kim S., Sun Y.-K., Kim K., Kim J., (2018), "Structural transformation and electrochemical study of layered MnO2 in rechargeable aqueous zinc-ion battery", Electrochim. Acta, 276, 1-11.

[32] Alfaruqi M. H., Mathew V., Gim J., Kim S., Song J., Baboo J. P., Choi S. H., Kim J., (2015), "Electrochemically Induced Structural Transformation in a λ-MnO_2 Cathode of a High Capacity Zinc-Ion System", Chem. Mater., 27(10), 3609-3620.

[33] Levi E., Gofer Y., Aurbach D., (2009), "On the Way to Rechargeable Mg Batteries: The Challenge of New Cathode Materials", Chem. Mater., 22(3), 860-868.

[34] Soundharrajan V., Sambandam B., Kim S., Alfaruqi M. H., Putro D. Y., Jo J., Kim S., Mathew V., Sun Y. K., Kim J., (2018), "$Na_2V_6O_{16}.1.63H_2O$ Barnesite Nanorod: An Open Door to Display a Stable and High Energy for Aqueous Rechargeable Zn-Ion Batteries as Cathodes", Nano Lett., 18(4), 2402-2410.

[35] Yan M., He P., Chen Y., Wang S., Wei Q., Zhao K., Xu X., An Q., Shuang Y., Shao Y., et al., (2018), "Water-Lubricated Intercalation in $V_2O_5.nH_2O$ for High-Capacity and High-Rate Aqueous Rechargeable Zinc Batteries", Adv. Mater., 30, 1703725.

[36] Kundu D., Adams B. D., Duffort V., Vajargah S. H., Nazar L. F., (2016), "A High-Capacity and Long-Life Aqueous Rechargeable Zinc Battery Using A Metal Oxide Intercalation Cathode" Nat. Energy, 1, 16119.

[37] Zhang N., Dong Y., Jia M., Bian X., Wang Y., Qiu M., Xu J., Liu Y., Jiao, L.; Cheng, F. (2018) "Rechargeable Aqueous Zn-V_2O_5 Battery with High Energy Density and Long Cycle Life", ACS Energy Lett., 3(6), 1366-1372.

[38] Zhou J., Shan L., Wu Z., Guo X., Fang G., Liang S., (2018), "Investigation of V_2O_5 as A Low-Cost Rechargeable Aqueous Zinc Ion Battery Cathode" Chem. Commun., 54(35), 4457-4460.

[39] He P., Zhang G., Liao X., Yan M., Xu X., An Q., Liu J., Mai L., (2018), "Sodium Ion Stabilized Vanadium Oxide Nanowire Cathode for High-Performance Zinc-Ion Batteries", Adv. Energy Mater., 8(10), 1702463.

[40] Li G., Yang Z., Jiang Y., Jin C., Huang W., Ding X., Huang Y, (2016), "Towards Polyvalent Ion Batteries: A Zinc-Ion Battery Based on NASICON Structured $Na_3V_2(PO_4)_3$" Nano Energy, 25, 211-217.

[41] Li W., Wang K., Cheng S., Jiang K., (2018), "A Long-Life Aqueous Zn- Ion Battery Based on $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ Cathode" Energy Storage Mater., 15, 14-21

[42] Zhao H. B., Hu C. J., Cheng H. W., Fang J. H., Xie Y. P., Fang W. Y., Doan T. N., Hoang T. K., Xu J. Q., Chen P., (2016), "Novel Rechargeable $M_3V_2(PO_4)_3$//Zinc (M = Li, Na) Hybrid Aqueous Batteries with Excellent Cycling Performance" Sci. Rep., 6, 25809.

[43] Zhang L., Chen L., Zhou X., Liu Z., (2015), "Towards High-Voltage Aqueous Metal-Ion Batteries Beyond 1.5 V: The Zinc/Zinc Hexacyanoferrate System" Adv. Energy Mater., 5(2), 1400930.

[44] Zhang L., Chen L., Zhou X., Liu Z., (2016), "Morphology-Dependent Electrochemical Performance of Zinc Hexacyanoferrate Cathode for Zinc-Ion Battery", Sci. Rep., 5, 18263.

[45] Trocoli R., La Mantia F., (2015), "An Aqueous Zinc-Ion Battery Basedon Copper Hexacyanoferrate" ChemSusChem, 8(3), 481-485.

[46] Levi E., Gershinsky G., Aurbach D., Isnard O., Ceder G., (2009), "New Insight on the Unusually High Ionic Mobility in Chevrel Phases" Chem. Mater., 21(7), 1390-1399.

[47] Luo J.-Y., Cui W. -J., He P., Xia Y. -Y., (2011), "Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte", Nat. Chem., 2(9), 760-765.

[48] R. Benedek, M. M. Thackeray, (2008), "Free Energy for Protonation Reaction in Lithium-Ion Battery Cathode Materials ", A. van de Walle, Chem. Mater., 20(17), 5485-5490.

[49] Sauerbrey G., (1959), Z. Phys. (1959), 155, 206-222.

[50] Amalraj S. F., Aurbach D., (2011), “The use of in situ techniques in R&D of Li and Mg rechargeable batteries”, Journal of Solid State Electrochem, 15(5), 877-890.

[51] Tsai W., Taberna P., Simon P., (2014), “Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) Study of Ion Dynamics in Nanoporous Carbons”, J. Am. Chem. Soc., 136(24), 8722-8728.

[52] Zeng J., Wang Q., Wu H., Wu J., Jing P., Wang Y., Jiang H., Wei Y., Liu H., Zhang Y., (2019), “$LiFePO_4$/carbon hybrids with fast Li-ion solid transfer capability obtained by adjusting the superheat temperature”, Journal of Alloys and Compounds, 803, 998-1004.

[53] Sun X., Sun K., Chen C., Sun H., Cui b., (2012), “Controlled Preparation and Surface Structure Characterization of Carbon-Coated Lithium Iron Phosphate and Electrochemical Studies as Cathode Materials for Lithium Ion Battery”, International Journal of Materials and Chemistry, 2, 218-224.

[54] Yang Z., Wang S., (2014), “High Cycling Performance Cathode Material: Interconnected $LiFePO_4$/Carbon Nanoparticles Fabricated by Sol-Gel Method”, Journal of Nanomaterials, 2014, 1-7.

[55] Mathew, V., Kim S., Kang J., Gim J., Song J., Paul Baboo J., Park W., Ahn D., Han J., Gu L., Wang Y., Hu H.-S., Sun Y.-K., Kim J., (2014), “Amorphous iron phosphate: Potential host for various charge carrier ions” NPG Asia Material, 6, e138.

[56] Tekin B., Demir-Cakan, R., (2019), “Understanding the role of water- based electrolytes on magnesium-ion insertion/extraction into λ-MnO_2 lattice structure”, Solid State Ionics, 335, 67-73.

[57] Krezel A., Maret W., (2016), “The biological inorganic chemistry of zinc ions”, Archives of Biochemistry and Biophysics, 611, 3-19.

[58] Konarov A., Voronina N., Jo J. H., Bakenov Z., Sun Y.K., Myung S.T., (2018), “Present and Future Perspective on Electrode Materials for Rechargeable Zinc-Ion Batteries”, Acs Energy Letters, 3(10), 2620-2640.

ÖZGEÇMİŞ

Eren Demir, 27 Haziran 1993'te İstanbul'da dünyaya geldi. Lise eğitimini Ümraniye Mustafa Kemal Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra, lisans eğitimini 2011-2015 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi'nde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde tamamladı. Daha sonra 2016-2019 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi'nde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği tezli yüksek lisans programını tamamladı. Yüksek lisans öğrenimi boyunca Gebze Teknik Üniversitesi Nanoteknoloji Enstitüsü'nde çeşitli görevlerde çalıştı. Genel çalışma alanları sulu çinko iyon bataryalar için katot ve elektrolitlerin incelenmesidir.