

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM İYON BAZLI ENERJİ DEPOLAMA
SİSTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

BURCU ÜNAL

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

AĞUSTOS 2025

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM İYON BAZLI ENERJİ DEPOLAMA
SİSTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

BURCU ÜNAL

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

AĞUSTOS 2025

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**DEVELOPMENT OF ALUMINIUM BASED ENERGY
STORAGE SYSTEMS**

BURCU ÜNAL

A THESIS OF DOCTORATE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

ADVISOR: PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

AUGUST 2025

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 27/01/2025 tarih ve 2025/07 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 19/08/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Burcu Ünal'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN

ÜYE

: Doç. Dr. Aligül BÜYÜKAKSOY

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TAŞDELEN YÜCEDAĞ

ÜYE

: Prof. Dr. Emel AKYOL

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Mehbare DOĞRUSÖZ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR



Annem ve Babam 'a.

ÖZET

Günümüzde lityum iyon bataryalar (LIB), yüksek enerji yoğunlukları, yüksek deşarj kapasiteleri gibi avantajları sebebiyle taşınabilir cihazlar ve elektrikli araçlar gibi büyük ölçekli enerji depolama sistemleri global pazarını domine etmektedir. LIB teknolojisi alanındaki gelişmeler devam ederken, katot tarafında yüksek derecede yanıcı elektrolitlerin ve toksik ağır metallerin kullanımına ilişkin bazı endişeler bulunmaktadır. Bunun yanında lityum rezervlerinin gelecekte tükenme tehdidi, araştırmacıların enerji depolama sistemleri için alternatif kimyalar aramaları için itici güç olmuştur. Lityum metaline alternatif olarak, alüminyumun, nispeten düşük maliyeti, güvenliği, kullanım kolaylığı ve üç değerlikli iyonlardan, üç elektron transferine izin verme yeteneği göz önüne alındığında, LIB'lere rakip olabilecek potansiyelde çalışma alanı sunmaktadır. Aynı zamanda alüminyum dünyada en çok bulunan metallerden birisidir ve gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluğu da Li ile kıyas edilebilir boyuttadır (teorik gravimetrik kapasitesi 2,98 Ah/g, teorik hacimsel kapasitesi 8,04 Ah/cm³). Elektrolit içerisinde Al katyonunun (53,5 pm), Li katyonundan (76 pm) daha küçük bir iyonik yarıçapa sahip olması da interkalasyon mekanizması için umut verici bir aday olarak alüminyumun gösterilmesine neden olmuştur.

Bu tez çalışması, Al iyon bataryaların (AIB) enerji depolama teknolojilerinde, güvenli, ekonomik ve sürdürülebilir bir alternatif olarak araştırılması, performanslarının optimize edilmesi ve sistemde karşılaşılan temel zorlukların çözülmesine odaklanmak amacıyla yürütülmüştür. Al iyonunun yapıya interkalasyonu/deinterkalasyonu sürecine uygun elektrot ve elektrolit malzemelerinin tasarımı, sulu ve iyonik elektrolitler içerisinde elektrokimyasal performansının optimize edilmesi, hidrojen oluşum reaksiyonu gibi parasitik yan reaksiyonlarının önüne geçmek amacıyla akım toplayıcı optimizasyonu, elektrot-elektrolit uyumlu malzeme geliştirme ve ileri karakterizasyon teknikleri ile mekanizmaların aydınlatılması hedeflenmiştir.

Bu amaçla, farklı akım toplayıcıların (paslanmaz çelik, titanyum, nikel ve grafit plaka) sulu elektrolit içerisindeki elektrokimyasal, yapısal karakterizasyonları ve korozyon davranışları döngüsel voltammetri (CV), lineer polarizasyon direnci (LPR), Tafel ekstrapolasyon metodu ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Al metalinin anot olarak kullanılması durumunda karşılaşılan düşük çevrim ömrü ve metal korozyonunun iyileştirilmesi amacıyla, Al anot metali farklı kalınlıklarda ve kaplama çözeltisi bileşimlerinde kaplanarak korunması incelenmiştir. Bunun yanı sıra Al metalinin anot olarak kullanılmasına alternatif olan inorganik metal oksit TiO₂ sol-gel metoduyla sentezlenmiş ve elektrokimyasal performansları ve korozyona karşı verdiği davranışlar LPR, Tafel, galvanostatik şarj-deşarj (GCD), CV yöntemleriyle belirlenmiştir.

İnorganik elektrotlara alternatif olarak geliştirilen ve organik katot olarak kullanılan THAQ ve TQC, Al iyon bataryalar için uygun elektrot malzemelerinin olup olmadığı, iki farklı elektrolit sisteminde (sulu ve iyonik sıvı elektrolitlerde) GCD, CV ve LSV elektrokimyasal yöntemleriyle araştırılmış ve reaksiyon mekanizmaları, ileri karakterizasyon tekniği olan *operando* AT-IR ve *ex-situ* karakterizasyon (IR, SEM, SEM-EDS) metotları kullanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Şarj Edilebilir Alüminyum-iyon Bataryalar, Akım Toplayıcıların Korozyon Davranışı, *Operando* AT-IR, Organik Elektrot.

ABSTRACT

Lithium-ion batteries (LIBs) dominate the global market for large-scale energy storage systems such as portable devices and electric vehicles due to their advantages such as high energy density and high discharge capacity. While developments in LIB technology continue, there are some concerns about the use of highly flammable electrolytes and toxic heavy metals on the cathode side. In addition, the threat of future depletion of lithium reserves has been a driving force for researchers to look for alternative chemistries for energy storage systems. As an alternative to lithium metal, aluminum has the potential to rival LIBs, given its relatively low cost, safety, ease of use and ability to allow the transfer of three electrons from trivalent ions. At the same time, aluminum is one of the most abundant metals in the world and its gravimetric and volumetric energy density is comparable to Li (theoretical gravimetric capacity 2.98 Ah/g, theoretical volumetric capacity 8.04 Ah/cm³). The fact that the Al cation (53.5 pm) has a smaller ionic radius than the Li cation (76 pm) in the electrolyte has led to aluminum as a promising candidate for the intercalation mechanism.

This thesis was carried out to investigate aluminum ion batteries (AIB) as a safe, economical and sustainable alternative in energy storage technologies, focusing on optimizing their performance and solving the main challenges encountered in the system. The design of electrode and electrolyte materials suitable for the intercalation/deintercalation process of aluminum ion into the structure, optimization of electrochemical performance in aqueous and ionic electrolytes, current collector optimization in order to prevent parasitic side reactions such as hydrogen formation reaction, electrode-electrolyte compatible material development and elucidation of mechanisms with advanced characterization techniques were aimed.

For this purpose, electrochemical, structural characterizations and corrosion behaviors of different current collectors (stainless steel, titanium, nickel, graphite plate) in aqueous electrolyte were carried out by cyclic voltammetry (CV), linear polarization resistance (LPR), Tafel extrapolation method and scanning electron microscopy (SEM). In order to improve the low cycle life and metal corrosion encountered when Al metal is used as an anode, the Al anode metal was coated with different thicknesses and coating solution compositions and its protection was investigated. The electrochemical behavior of the coated Al anode was investigated in different electrolytes. The electrochemically stable voltage ranges were determined by linear scanning voltammetry (LSV). In addition, inorganic metal oxide TiO₂, which is an alternative to the use of Al metal as an anode, was synthesized by sol-gel method and its electrochemical performances and corrosion behaviors were determined by LPR, Tafel, galvanostatic charge-discharge (GCD), CV methods.

The suitability of THAQ and TQC organic cathodes developed as alternatives to inorganic electrode materials for Al ion batteries was investigated in two different electrolyte systems (aqueous and ionic liquid) using electrochemical techniques such as GCD, CV, and LSV. The reaction mechanisms were elucidated through advanced characterization methods including *operando* ATR-IR spectroscopy and ex-situ (IR, SEM, SEM-EDX) analytical techniques.

Keywords: Rechargeable Aluminium ion Batteries, Corrosion of Current Collectors, *Operando* AT-IR, Organic Electrode.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, en kritik anlarda yardımlarıyla yol gösteren, bana hayal edemeyeceğim kapıların aralanmasında ışık olan, çalışma disipliniyle her zaman örnek aldığım, öğrencisi olmakla büyük onur ve gurur duyduğum değerli bilim insanı, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Rezan Demir Çakan'a,

İhtiyaç duyduğum her an yardımına koşan, hem akademik yolculuğumun hem de kişisel gelişimimin şekillenmesinde katkıda bulunan, Batarya Araştırma Laboratuvarı çatısı altında toplandığımız bütün çalışma arkadaşlarıma, ve size Dr. Tutku Mutlu Çetinkaya, Arş. Gör. Şebnem Cingisiz Uygun, Dr. Selin Sarıyer, Dr. Tansel Kemerli Kalbaran, Dr. Emine Sena Kazan Kaya, Dr. Nazmiye Kılıç ve onların nezdinde Kimya Mühendisliği Bölümü'nde adını tek tek yazamadığım bütün hocalarıma ve arkadaşlarıma, Bi₂O₃-CNF malzemesi için Dr. Serap Hayat Soytaş'a en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

I would like to express my heartfelt gratitude to Prof. Robert Dominko, who kindly hosted me for one year at the Modern Battery Laboratory of the National Institute of Chemistry within the scope of the TÜBİTAK 2214-A International Research Fellowship Program for PhD Students. I am truly thankful for his warm welcome, continuous support, and insightful guidance throughout my stay. I also sincerely thank Dr. Jan Bitenc and all the members of the Modern Battery Laboratory for generously sharing their knowledge and expertise, and for fostering a collaborative and inspiring research environment that greatly contributed to the progress of my work.

Doktora eğitimim boyunca, TÜBİTAK 2211C-Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Doktora Burs Programı, 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı ve Yüksek Öğretim Kurulu (YÖK) 100/2000 Doktora Bursu kapsamında beni finansal olarak destekleyen TÜBİTAK ve YÖK'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak bu uzun yolculukta varlıklarıyla, sonsuz anlayış ve destekleriyle yanımda olan ailem; Barış, Bahar, Dilara, Devrim, Ege, Esra, Dila, bu uzun yolculuğumun sonunda beni yalnız bırakan Çiko'm ve bütün sevdiklerim...En büyük teşekkürüm sizlere..

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	3
1.2. Enerji Depolama Sistemleri	6
2. ALÜMİNYUM İYON BATARYALAR	10
2.1. Alüminyum İyon Bataryaların Tarihi Gelişimi	13
2.2. Elektrolitler	15
2.2.1. İyonik Sıvı Elektrolit Alüminyum İyon Bataryalar	17
2.2.2. Sulu Elektrolit Alüminyum İyon Bataryalar	21
2.3. Elektrotlar	24
2.3.1. İnorganik Elektrotlar	24
2.3.2. Organik Elektrotlar	30
2.4. Alüminyum İyon Bataryalarda Karşılaşılan Problemler	34
2.4.1. Pasivasyon-Korozyon Etkisi ve Hidrojen Oluşum Reaksiyonu	35
3. DENEYSEL YÖNTEMLER	38
3.1. Malzeme Sentez ve Karakterizasyon	38
3.2. Elektrot Hazırlama ve Hücre Oluşturma	41
3.3. Elektrokimyasal Ölçümler	43
3.4. Kullanılan Elektrolitler	45
4. AKIM TOPLAYICILARIN SEÇİMİ	48
4.1. Giriş	48
4.2. Elektrolit Optimizasyonu	49
4.3. Korozyon Etkisinin İncelenmesi	53
5. ALÜMİNYUM İYON BATARYALARDA ANOT	62
5.1. Giriş	62
5.2. Alüminyum Anotun Korunması	63
5.2.1. Alüminyum Metal Anotun Kaplanması	63
5.2.2. Elektrokimyasal Hücrelerin Oluşturulması ve Elektrokimyasal Testler	64
5.2.3. Alüminyum Anotların Elektrokimyasal Performans Sonuçları	64
5.3. Titanyum Dioksit (TiO ₂) Anot Olarak Kullanımı ve Performans Sonuçları	74
6. HEKSAKİS (2-ANTRAKİNONİLOKSİ) SİKLOTRİFOSFAZEN (THAQ) ORGANİK ELEKTROT	82

6.1. Giriş	82
6.2. Organik Malzemenin (THAQ) Sentezi ve Elektrokimyasal Ölçümler	83
6.3. Spektroelektrokimyasal Ölçümler	84
6.4. THAQ Organik Elektrotunun Performans Sonuçları	86
7. TETRAKİNOKSALİNKATECHOL (TQC) ORGANİK ELEKTROT	99
7.1. Giriş	99
7.2. Organik Malzemenin (TQC) Sentezi ve Elektrokimyasal Ölçümler	99
7.3. TQC Organik Elektrotunun Performans Sonuçları	101
8. GENEL SONUÇLAR	112
 KAYNAKLAR	 119
ÖZGEÇMİŞ	134
TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR	135



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

[EmIm]Cl	: 1-etil-3-metilimidazolyum klorür
AAIB	: Sulu elektrolit alüminyum iyon bataryalar
AIB	: Alüminyum iyon bataryalar
AQ	: 9,10- Antrakinon
BQ	: Benzokinon
C	: Hız değeri
C4Q	: Kalix[4]kinon
CC	: Akım toplayıcı
CE	: Koulombik verim
CV	: Döngüsel voltammetri
EDX	: Enerji dağılımlı X ışınları spektrokopisi
FT-IR/AT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GCD	: Galvanostatik şarj-deşarj
GP	: Grafit plaka
HER	: Hidrojen oluşum reaksiyonu
HR-TEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
IL	: İyonik sıvı
LIB	: Lityum iyon bataryalar
LPR	: Lineer polarizasyon direnci
LSV	: Lineer taramalı voltametri
Ni	: Nikel folyo
NMP	: N-metil-2-pirolidon
OCV	: Açık devre voltajı
OER	: Oksijen oluşum reaksiyonu
PANI	: Polianilin
PQ	: Phenantrakinon
PTFE	: Politetrafloroetilen
PVdF	: Polivinilidin florür
RTIL	: Oda sıcaklığında iyonik sıvı
SCE	: Standart Kalomel Referans Elektrot
SEI	: Katı/elektrolit ara yüzeyi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SHE	: Standart Hidrojen Referans Elektrot
SS	: Paslanmaz çelik
TCQ	: Tetrachloro-1,4-benzokinon
THAQ	: Heksakis (2-antrakinoniloksi) siklotrifosfazen
Ti	: Titanyum folyo
TiO ₂	: Titanyum dioksit
TPB	: 2,3,5,6-tetraphthalimido-1,4-benzokinon
TQC	: Tetrakinoksalinkatechol
XRD	: X-Işını Kırınım Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: Depolanan enerji biçimine göre enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması.	7
Şekil 1.2: Güç ve enerji yoğunluğuna göre elektrokimyasal depolama sistemleri, Ragone grafiği.	7
Şekil 1.3: Li-iyon batarya genel çalışma prensibinin şematik gösterimi.	9
Şekil 2.1: Farklı metal iyonlarının standart elektrot potansiyelleri, iyon yarıçapları, gravimetrik ve hacimsel teorik kapasiteleri karşılaştırılması.	11
Şekil 2.2: Al iyon batarya çalışma prensibi ve ana bileşenleri şematik gösterimi.	13
Şekil 2.3: Alüminyum metal yüzeyindeki morfolojik değişimin şematik gösterimi.	18
Şekil 2.4: Şarj edilebilir Al iyon batarya sistemlerinde elektron transfer sürecinin şematik gösterimi.	19
Şekil 2.5: 25°C ve 1 atm basınçta suyun voltaj (V)-pH kararlılık diyagramı.	22
Şekil 2.6: n-tipi ve p-tipi organik pozitif elektrotların metal bataryalar için yükseltgenme ve indirgenme mekanizmaları.	31
Şekil 2.7: AQ elektrotunun elektrokimyasal mekanizması ve operando ATR-IR spektrum grafiği.	33
Şekil 2.8: Al bataryalarda karşılaşılan problemlerin şematik gösterimi.	35
Şekil 2.9: Pasivasyon tabakasının ve hidrojen oluşumunun şematik gösterimi.	36
Şekil 2.10: Al metalinin 25 °C su içerisindeki Pourbaix diyagramı.	37
Şekil 3.1: Si pencere içeren kese tipi batarya hücresi ve operando AT-IR şematik gösterimi.	40
Şekil 3.2: Kendi kendine duran (free-standing) elektrotların hazırlanması.	42
Şekil 3.3: 3-elektrotlu sulu elektrolit Al-iyon bataryada kullanılan beher tipi hücre.	42
Şekil 3.4: 2-elektrotlu sulu ve iyonik elektrolit Al-iyon bataryada kullanılan Swagelok tipi ve kese tipi (pouch cell) hücre.	43
Şekil 4.1: a) $AlCl_3$, b) $Al(NO_3)_3$ ve c) $Al_2(SO_4)_3$ sulu elektrolitlerinin farklı konsantrasyonlardaki pH ve iyonik iletkenlik değerleri.	49
Şekil 4.2: 0,1 mA/cm ² akım yoğunluğunda (1 saat kaplama/1 saat sıyırma) ve (-1,5 - 1,5)V aralığındaki aşırı potansiyelde (overpotential) Al kaplama/sıyırma simetrik hücresinin voltaj profilleri.	52
Şekil 4.3: 1 mV/s tarama hızında AE ve IL elektroliti için lineer taramalı voltametri (LSV) eğrileri.	53
Şekil 4.4: 1,0 M $AlCl_3$ sulu elektroliti içerisinde 5mV/s tarama hızında gerçekleştirilen boş akım toplayıcıların, a) SS, b) Ni, c) Ti, d) GP CV eğrileri.	55
Şekil 4.5: Kullanılan akım toplayıcıların CV eğrilerinin karşılaştırılması.	56
Şekil 4.6: Akım toplayıcıların, 1,0 M $AlCl_3$ 'te 5 mV/s tarama hızındaki CV çevrimlerinden önce ve sonrası elde edilen SEM görüntüleri: GP a) öncesi b) sonrası; Ti c) öncesi d) sonrası; Ni e) öncesi f) sonrası; SS g) öncesi h) sonrası.	57

Şekil 4.7: 1,0 M AlCl_3 sulu elektroliti içerisinde 1 mV/s tarama hızında akım toplayıcıların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, a) SS, b) Ni, c) Ti, d) GP.	59
Şekil 4.8: a) Akım toplayıcılarının Tafel ekstrapolasyon eğrileri, b) Denklem (4.1 – 4.2) ile hesaplanan korozyon oranlarının ve polarizasyon dirençlerinin karşılaştırılması.	61
Şekil 5.1: 1,0 M AlCl_3 AE içerisinde, 10 μm kaplama kalınlığındaki (PVDF ve PVDF+ AlCl_3) ve kaplamasız Al metallerinin 1 mV/s tarama hızında kaydedilen LSV eğrileri.	65
Şekil 5.2: 0,1 mA/cm^2 akım yoğunluğunda (1 saat kaplama/1 saat sıyırma) ve (-1,5 - 1,5)V aralığındaki aşırı potansiyelde kaplamalı (PVDF ve PVDF+ AlCl_3) ve kaplamasız Al'nin kaplama/sıyırma simetrik hücresinin voltaj-zaman profilleri ve dijital fotoğrafları (kaplamasız Al için 129 h, PVDF kaplama için 55 h ve PVDF+ AlCl_3 kaplama için 140 h sonunda çekilmiştir).	67
Şekil 5.3: Sırasıyla kaplamasız Al, PVDF+ AlCl_3 kaplamalı Al ve yalnızca PVDF ile kaplama yapılan Al'nin temas açıları ölçüm fotoğrafları (Temas açılarının alındığı yüzeylerin morfolojik görüntüsü).	68
Şekil 5.4: Bi_2O_3 -CNF elektrotunun, a) XRD paterni ve SEM görüntüsü, b)3-elektrotlu beher hücrede, 1mV/s tarama hızında CV eğrileri, c) C-hızlarındaki galvanostatik voltaj profilleri, e) uzun çevrim performansı ve Koulombik verimi ($1C= 173 \text{ mA/g}$).	70
Şekil 5.5: Bi_2O_3 -CNF elektrotunun, a) kaplamasız Al anot ile, b) kaplamalı Al anot ile 2-elektrotlu hücrede, 1mV/s tarama hızındaki CV eğrileri, c-d) sırasıyla kaplamasız ve kaplamalı Al ile C-hızlarındaki galvanostatik şarj-deşarj voltaj profilleri, e-f) C-hız testinden sonra alınan 3C akım yoğunluğunda gerçekleştirilen uzun çevrim performansları ve Koulombik verimleri.	72
Şekil 5.6: Bi_2O_3 -CNF katotuyla birleştirilen, sırasıyla a) kaplamasız Al anot , b) kaplamalı Al anotun CV öncesi farklı büyütmelede çekilen SEM görüntüleri, c-d) kaplamasız ve kaplamalı Al anotun 20. çevrim CV sonrası çekilen SEM görüntüleri.	73
Şekil 5.7: Sentezlenmiş anataz faz TiO_2 aktif malzemesinin, a, b) farklı ekran büyütmelelerinde SEM görüntüleri, c) X-ışını kırınım deseni, sırasıyla d, e, f) TEM, HR-TEM ve g) SAED (seçilmiş alan elektron kırınımı) analizi.	76
Şekil 5.8: Anataz faz TiO_2 elektrotunun, a) GP, b) Ti, c) SS, e) Ni akım toplayıcıları üzerindeki döngüsel voltammetri eğrileri.	77
Şekil 5.9: GP akım toplayıcı üzerindeki anataz faz TiO_2 elektrotunun, a) C-hızı testi, b) galvanostatik şarj-deşarj voltaj profilleri ve c) 1,0 M AlCl_3 elektrolitinde 3 A/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen uzun çevrim performansı ve Koulombic verimi.	80
Şekil 5.10: TiO_2/Ti elektrotunun, 1,0 M AlCl_3 sulu elektrolit içerisinde ve 3 A/g akım yoğunluğunda, a) galvanostatik şarj-deşarj voltaj eğrileri ve b) uzun çevrim ve Koulombik verim performansı.	80
Şekil 5.11: TiO_2 elektrotunun Ti ve GP akım toplayıcılarına ait Tafel ekstrapolasyonuna göre elde edilen fit eğrileri, a) çevrim öncesi ve 50 çevrim sonrası TiO_2/GP b) çevrim öncesi ve 50 çevrim sonrası TiO_2/Ti elektrotu.	8

Şekil 6.1: Üç elektrotlu beher hücrede AE içerisinde THAQ elektrotunun elektrokimyasal performansı, a) 100 mA/g akım yoğunluğunda galvanostatik şarj/deşarj eğrileri, b) 100 mA/g'de uzun çevrim performansı ve Koulombik verim, c) 100–600 mA/g aralığında farklı akım yoğunluklarında ölçülen şarj–deşarj profilleri, d) C-hızı performansı, e) 600 mA/g'deki çevrim ömrü ve Koulombik verimlilik.	87
Şekil 6.2: a) THAQ:Printex:PTFE (60:30:10) bileşimli katotunun AE elektrolitinde, 100 mA/g akım yoğunluğunda kapasite-çevrim performansı ve Koulombik verim, b) Farklı voltaj aralıklarında, Printex karbon katkısının kapasite üzerine etkisi.	88
Şekil 6.3: AE içerisinde THAQ elektrotunun elektrokimyasal performansı, a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, b) farklı tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrollü katkı oranları, c) $\log(i) - \log(v)$ grafiği.	90
Şekil 6.4: THAQ katodu ve Al anotunun iki elektrotlu hücre konfigürasyonundaki performansları, a, b) Swagelok tipi hücrede AE içerisinde farklı akım yoğunluklarındaki galvanostatik şarj/deşarj profilleri ve uzun çevrim performansı, c) IL-bazlı elektrolitte kese hücrede ve farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj/deşarj profilleri, d) IL elektrolitte C-hız testi, e) 600 mA/g akım yoğunluğunda uzun çevrim kararlılığı ve Koulombik verim.	92
Şekil 6.5: a) Yaklaşık 550 çevrim sonrası IL elektrolit içerisinde, b) 55 çevrim sonrası AE içerisinde Al anotun dijital fotoğrafları.	93
Şekil 6.6: a) THAQ molekülünün yapısı, b) THAQ elektrotunun IR spektrumu, c) birinci çevrimden altıncı çevrime kadar olan galvanostatik şarj–deşarj profilleri, d) <i>operando</i> ATR-IR spektrumlarının alındığı noktaları gösteren galvanostatik voltaj-zaman eğrileri, e) her çevrim spektrumunun, bir önceki çevrim spektrumundan çıkarılmasıyla elde edilen <i>operando</i> ATR-IR fark spektrumları.	94
Şekil 6.7: Si pencereli kese hücrede ve 50 mA/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen, birinci çevrim boyunca kaydedilen <i>operando</i> ATR-IR spektrumları.	95
Şekil 6.8: 50 mA/g akım yoğunluğunda ve IL elektroliti içerisinde beşinci çevrim boyunca kaydedilen THAQ elektrotuna ait <i>operando</i> ATR-IR spektrumları.	96
Şekil 6.9: 0,5 M AlCl_3 içeren sulu elektrolitte, 50 mA/g akım yoğunluğunda test edilen THAQ elektrotunun başlangıç (pristine), tam şarjlı (1,2 V) ve tamdeşarjlı (0 V) durumlarına ait <i>ex-situ</i> IR spektrumları.	97
Şekil 7.1: TQC sentezi ve yapısının şematik gösterimi	100
Şekil 7.2: TQC katotunun 0,5 M AlCl_3 elektroliti içerisinde, 100 mA/g akım yoğunluğunda ve farklı voltaj aralıklarında gerçekleştirilen, a) galvanostatik şarj–deşarj eğrileri ve b) karşılık gelen Koulombik verimleri.	102
Şekil 7.3: 3 elektrotlu hücrede, AE içerisinde TQC elektrotunun elektrokimyasal performansı, a) 100 mA/g akım yoğunluğunda	

galvanostatik şarj-deşarj eğrileri, b) 100 mA/g'de uzun çevrim performansı ve Koulombik verim.	102
Şekil 7.4: AE içerisinde TQC elektrotunun elektrokimyasal performansı, a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, b) farklı tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrollü katkı oranları, c) $\log(i) - \log(v)$ grafiği.	103
Şekil 7.5: TQC katodunun Al anot ile birlikte 2 elektrotlu hücre konfigürasyonunda elektrokimyasal performans karşılaştırması, a,b) 0.5 M $AlCl_3$ sulu elektrolit ortamında farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj/deşarj profilleri ve C-rate performansları; c,d) $[EMImCl]:AlCl_3$ (1:1.5) iyonik sıvı elektrolit ortamında farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj/deşarj profilleri ve C-rate performansları, e) İyonik sıvı elektrolitte uzun çevrim performansı.	105
Şekil 7.6: TQC elektrotun IL içerisinde yüksek sıcaklıkta (50 °C) galvanostatik şarj-deşarj performanslarının karşılaştırılması:,a)deşarj/şarj profilleri, b) uzun çevrim performansı ve Koulombik verim, c) 25 ve 50 °C'de gerçekleştirilen pillerin 100 mA/g akım yoğunluğunda ilk şarj-deşarj voltaj profillerinin karşılaştırılması, d) 25 ve 50 °C'de test edilen pillerin uzun çevrim Koulombik verim performanlarının karşılaştırılması.	107
Şekil 7.7: TQC elektrotunun başlangıç (pristine),deşarj (0 V) ve şarj (1,2 V) durumlarındaki AE içerisinde gerçekleştirilen <i>ex-situ</i> IR spektrumları.	108
Şekil 7.8: TQC elektrotunun IL elektroliti içerisinde başlangıç (pristine), 1.deşarj sonu (0,3 V) ve şarj (1,2 V) durumlarındaki <i>ex-situ</i> IR spektrumları ile şarj vedeşarj sonrası elde edilen SEM/EDS görüntüleri.	110
Şekil 7.9: Al anotun şarj vedeşarj durumlarındaki yüzey morfolojisi ve EDS analizleri.	111

TABLÖLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Literatürde iyonik sıvı elektrolit kullanılarak yapılan Al iyon batarya çalışmaları.	20
Tablo 2.2: Literatürde sulu elektrolit kullanılarak yapılan Al iyon batarya çalışmaları.	23
Tablo 2.3: Li, Mg ve Al metal anot ve antrakinin, 1,4-naftakinon, 1,4-benzokinon katot kullanan farklı metal-organik piller için teorik katot kapasiteleri, voltajları ve enerji yoğunlukları.	32
Tablo 3.1: Bölüm 4 ve Bölüm 5'te kullanılan, elektrokimyasal analizler, deneysel düzenekler, hücre tipleri, ve bileşenleri.	46
Tablo 4.1: Kullanılan akım toplayıcıların LPR eğrilerinden Tafel yöntemiyle fit edilmiş korozyon parametreleri değerleri.	60
Tablo 5.1: Seçilmiş alan elektron kırınımından (SAED) elde edilerek hesaplanan anataz faz TiO ₂ 'nin Miller İndeks kafes boşlukları.	76
Tablo 5.2: TiO ₂ ile GP ve Ti akım toplayıcılarının çevrim öncesi ve sonrası Tafel ekstrapolasyonu ile elde edilen korozyon parametreleri.	81
Tablo 6.1: Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizlerde kullanılan deneysel düzenekler, hücre tipleri, test amaçları ve bileşenleri.	85
Tablo 8.1: Sulu elektrolit Al iyon bataryalar için TiO ₂ elektrotların elektrokimyasal performanslarının literatür ile karşılaştırması.	114
Tablo 8.2: Al iyon batarya sisteminde kullanılan organik katotların elektrokimyasal performanslarının literatürde yapılan çalışmalarla karşılaştırılması.	117

1. GİRİŞ

21. yüzyıl, taşınabilir cihazların ve elektrikli araçlar gibi büyük ölçekli enerji depolama sistemlerinin artan kullanımı nedeniyle, Li-iyon batarya (LIB) teknolojilerinde önemli gelişmeler göstermiş ve bu atılımlardan sonra 2019 yılında Nobel Kimya Ödülü Li-iyon batarya çalışmalarına verilmiştir. Kurşun-asit ve nikel-kadmiyum (Ni-Cd) bataryalar gibi eski batarya türlerine kıyasla, sahip oldukları yüksek özgül ve hacimsel enerji yoğunluğu, taşınabilir cihazların ve elektrikli araçların taleplerini karşılayan küçük, taşınabilir veya daha kompakt batarya tasarımlarına olanak tanımakta ve bu da Li iyon bataryaları çeşitli uygulamalar için pratik bir seçim haline getirmektedir. Bu gelişmeler halen devam ederken, yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek deşarj kapasiteleri Li iyon pillerin enerji depolamada yoğun kullanımına yol açmıştır; fakat lityum rezervlerinin gelecekte yok olma tehdidi ve güvenlik konusundaki endişeler, diğer enerji depolama sistemlerinin kimyalarına yönelik araştırmalar için itici güç oluşturmuştur [1]. Lityum metaline alternatif olarak, alüminyumun, nispeten düşük maliyeti, güvenliği, kullanım kolaylığı ve üç değerlikli iyonlardan, üç elektron transferine izin verme yeteneği göz önüne alındığında, LIB'lere rakip olabilecek potansiyelde çalışma alanı sunmaktadır [2,3]. Aynı zamanda alüminyum dünyada en çok bulunan metallere birisidir. Gravimetrik ve hacimsel kapasitesi de Li ile kıyas edilebilir boyuttadır (gravimetrik spesifik kapasite 2,98 Ah/g, hacimsel spesifik kapasite 8,04 Ah/cm³). Elektrolit içerisinde Al³⁺ katyon çapının (53,5 pm), Li⁺ katyon çapından (76 pm) daha küçük bir yarıçapa sahip olması da interkalasyon mekanizması için umut verici bir aday olarak alüminyumun gösterilmesine neden olmuştur [4].

Alüminyum bazlı şarj edilebilir batarya teknolojileri, temel olarak düşük maliyetle yüksek enerji yoğunluğu elde etme olasılığı nedeniyle, mevcut şarj edilebilir pil sistemlerini iyileştirmek ve ilerisi için alternatif oluşturabilecek pil teknolojilerinden biri olarak görülmektedir. Al-iyon batarya (AIB) hücrelerinin LIB hücrelerine nazaran daha düşük voltaj aralıklarında çalışması nedeniyle, daha yüksek enerji yoğunluklarına çıkabilmesi için geliştirilen elektrotlar, hem iyonik sıvı elektrolitlerde (IL) hem de sulu elektrolitlerde kullanımı için iyileştirmelere ve geliştirmeye ihtiyaç duyulmasına yol açmıştır. AIB sistemlerinde yüksek kapasite sağlayan anot ve katot malzemelerinin sentezlenmesinin yanı sıra uygun elektrolitlerin belirlenmesi de batarya

performanslarının geliştirilmesi açısından önem arz etmektedir. Anot olarak alüminyum metalini kullanarak yapılan ilk AIB çalışmalarında elektrolit olarak $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ (1-etil-3-metylimidazolyum klorür) ve/veya $\text{AlCl}_3/[\text{BMIm}]\text{Cl}$ (1-butil-3-metylimidazolyum klorür) gibi iyonik sıvılara (IL- ionic liquids) odaklanılmıştır [5,6]. Bu IL elektrolitlerin başlarda stabil elektrokimyasal davranışları ve yüksek spesifik kapasite sağlamaları çalışmaları teşvik etse de araştırmalar geliştikçe baskın kloroalüminant bazlı bu elektrolitlerin yüksek korozyon etkisi sağlaması, yüksek maliyetleri ve fazla miktarda kullanımı gerektiğinden AIB sistemleri için sınırlayıcı bir etki yaratmıştır [7]. Bunun yanı sıra alüminyum tuzlarıyla (AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{OTf})_3$ gibi) hazırlanan sulu elektrolitler ise, yüksek iyonik iletkenlik sağlaması, ucuz olması, inert gaz içeren eldivenli kabin gibi ekipmanlara bağlı kalmadan kolay hazırlama olanağı sunması ve IL'lere göre daha güvenli olması nedeniyle sulu elektrolit Al-iyon bataryaların (AAIB) geliştirilmesine olanak sağlamıştır [8]. AAIB sistemlerinde suyun elektrokimyasal stabilitede kaldığı voltaj aralığının 1,23 V olması ve organik elektrolitlere göre daha düşük çalışma voltaj penceresinde sınırlı kalması, spesifik kapasite performanslarının iyileştirilmesi için uygun elektrot-elektrolit çiftlerinin oluşturulması konusunda itici bir güç oluşturmuştur. Bununla birlikte, diğer sulu elektrolit metal iyon pillerin (örneğin sulu çinko iyon pillerin) aksine, alüminyumun düşük indirgeme voltajından dolayı (SHE'ye karşı -1,67 V), hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) elektrot yüzeyinde meydana gelir [9] ve bu durum elektrot yüzeyinde Al^{+3} iyonunun yapıya katılmasını seçilimli olarak geciktirerek yanında protonun da geçişine izin vermektedir [10]. Alüminyum tuzlarıyla hazırlanan sulu elektrolitlerde de kloroalüminant bazlı iyonik sıvılarda olduğu gibi önemli bir konu olan korozyon probleminin önüne geçebilmek için akım toplayıcı seçimi, elektrolit optimizasyonu ve hidrojen oluşum reaksiyonunun baskılanması pil sistemini oluşturmada önemlidir.

Yüksek performansa sahip AIB geliştirilmesinde, yüksek şarj-deşarj kapasitesine sahip, yapıya iyon katılmasına/salınmasına izin verebilecek ve Al iyonuna ev sahipliği yapacak anot ve katot malzemeleri olarak VO_2 [11], V_2O_5 [1], anataz TiO_2 [12–14], metal oksitler, grafit [15], grafen [16,17], grafen oksit, bakır hekzasiyanoferrat (CuHCF , prusya mavisi analogları, PBAs) [18], organik bileşikler [19–22], iletken polimerler [23,24] gibi çok değerlikli metal iyonlarına sahip malzemeler ve redox aktif yapılar dikkat çekmektedir. Ancak anot ve katot seçiminin yanı sıra, Al pillerin

oluşturulmasında öne çıkan korozyon, elektrolit seçimi, Al metal anotun korunması, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen hidrojen/oksijen oluşum reaksiyonu gibi parasitik yan reaksiyonların gerçekleşmesi gibi engellerden dolayı AIB'ların teknolojik gelişiminin çoğu hala laboratuvar ölçekli olarak sınırlı kalmakta ve ticarileşmesinin önüne geçmektedir.

Bu tez çalışmasında, AIB'de karşılaşılan zorluklara ve çözüm yollarına değinilmiş ve bu pil sisteminin geliştirilmesine yönelik olarak elektrot, elektrolit ve akım toplayıcı seçimi parametreleri incelenmiştir. Bu amaçla sulu elektrolit içerisinde akım toplayıcıların kararlılığı ve korozyona karşı dirençleri değerlendirilmiştir. Sulu elektrolit ortamında uygun akım toplayıcı belirlendikten sonra, Al metal anotlarda meydana gelen sınırlamalara çözüm getirmek amacıyla, anotlara kaplama stratejisi uygulanmış, kaplamalı ve kaplamasız Al metal anotların davranışları karşılaştırılmıştır. Ayrıca, modifiye anot elektrotlat Bi_2O_3 -CNF inorganik katotu ile birleştirilerek elektrokimyasal performansları test edilmiştir. Ancak uzun çevrimlerde Al anotlar ile kararlılık sağlanamamıştır. Bu nedenle, anataz faz TiO_2 inorganik malzemesi, Al anotlara alternatif olarak sentezlenmiş ve elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir. Son olarak, organik elektrotlar üzerine odaklanılan bölümlerde, THAQ ve TQC organik malzemelerinin sulu ve iyonik sıvı elektrolit sistemlerindeki performansları araştırılmış; bu sistemlerin şarj-deşarj davranışları ve reaksiyon mekanizmaları elektrokimyasal, *ex-situ* ve *operando* karakterizasyon metotlarıyla karakterize edilmiştir. Sonuç olarak bu tezde, maksimum Koulombik verimle, yüksek kapasite sağlayacak uzun ömürlü Al-bataryaların oluşturulması ve karşılaşılan sorunlara çözüm metotları geliştirilmesi çalışmaları yürütülmüştür.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Günümüzde fosil yakıtların kullanımı ile ortaya çıkan iklim değişikliklerinin yol açtığı olumsuzluklar ve enerji ihtiyacının günden güne gereksinimi güvenli, ucuz ve ekonomik elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi için itici bir güç olmuştur. Bu depolama sistemleri, taşınabilir cihazlarda, elektrikli araçlarda kullanılabildiği gibi güneş ve rüzgar enerjisi gibi sürekli olmayan sistemlerden elde edilen enerjinin de optimum şekilde depolanarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. LIB'ler enerji yoğunluklarının fazla olmaları sebebiyle en cazip adaylardan biri olmuştur. Fakat yüksek maliyetleri, güvenlik kısıtlamaları, lityum rezervlerinin uzun

vadede kullanımı gibi faktörler bu sistemlerin büyük ölçekte çalışmalarına engel olmaktadır. Son yıllarda hem sulu hem de iyonik sıvı içeren elektrolitlerde şarj edilebilir Al bazlı batarya kimyası yeni bir çalışma alanı ve LIB'lere alternatif bir teknoloji sunmaktadır. Al iyon piller (AIB) de Li iyon pillerle benzer şekilde yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları, iyonların yapıya katılması/yapıdan ayrılması veya koordinasyonu prensibine göre çalışır. Bu sistemler için, AIB'lerin LIB'lere göre öngörülen üstünlüğü, Li'nin sağladığı tek elektronlu işlemin Al için teorik olarak üç elektronlu bir elektrokimya ile sağlaması ve LIB'lere göre yanıcı, patlayıcı güvenlik sorunlarının minimuma indirilmesidir. Bu bağlamda şarj edilebilir AIB'ler, uygun maliyetli, güvenli ve yüksek güç yoğunluğuna sahip olma potansiyeline sahiptir.

Bu tez çalışmasının amacı; i) Al bataryaların çalışma prensibini karakterizasyon teknikleriyle anlamak ve uygun akım toplayıcıları belirleyerek, kararlı, yüksek kapasiteye sahip elektrot malzemeleri geliştirmek, bu elektrotlara uygun elektrolitlerin belirlenmesini sağlamak, ii) farklı tuzlarla hazırlanan elektrolit çözeltileri kullanıldığında (sulu veya iyonik sıvı elektrolit içerisinde) ve farklı inorganik/organik çalışma elektrotlarıyla Al iyon hücrelerinin elektrokimyasal performanslarının nasıl etkilendiğini belirlemek ve optimum batarya çiftlerini elde etmek, iii) sulu elektrolit Al-temelli bataryalarda meydana gelen, kullanılan metallerin üzerinde oluşan geri dönüşümsüz pasif oksit tabakasının ve olası korozyonun önüne geçebilmek amacıyla, uygun akım toplayıcıların korozyona karşı verdikleri davranışların elektrokimyasal ve polarizasyon metotlarıyla belirlemek ve v) Al metalinin kullanılmasına alternatif olarak, Al^{+3} iyonunun (de)interkalasyonuna ev sahipliği yapabilen, inorganik titanyum dioksit (TiO_2) elektrotunun sentezlenmesi ve anot olarak kullanmaktır.

Bunun yanı sıra , inorganik elektrotlara alternatif olan son yıllarda büyük ilgi çeken yenilikçi ve daha düşük maliyetli, yüksek redox aktif merkezlere sahip, Li^+ , Na^+ gibi tek elektronlu sistemlerin yanında çok değerlikli iyonların da tersinir elektrokimyasal performans gösterdiği, fonksiyonel, karbonil yapılı, kinon, fosfozen gibi aktif polimerik birimler içeren organik elektrot malzemelerinin sulu ve iyonik elektrolit Al-iyon bataryalarında kullanımı ve çalışma mekanizmalarının ileri elektrokimyasal ve karakterizasyon teknikleriyle aydınlatılmasıdır.

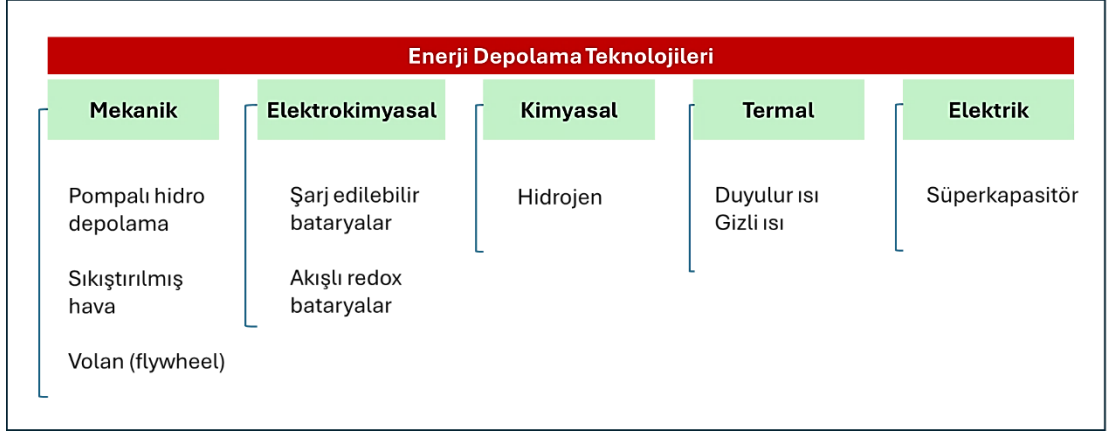
Bu amaçlara yönelik yapılan bu tez farklı bölümlere ayrılarak içeriği aşağıda açıklanmıştır;

- *Bölüm 1 ve Bölüm 2*'de genel enerji depolama sistemleri hakkında teorik bilgiler verilmiş ve daha sonra Al iyon bataryalara özelleştirilerek, kullanılan elektrotlar, elektrolitler, akım toplayıcılar ve karşılaşılan problemlerden bahsedilmiştir. *Bölüm 3*'te de tezin genel deneysel prosedüründen bahsedilmiş, malzeme sentez ve karakterizasyonları ve elektrokimyasal yöntemlere yer verilmiştir.
- *Bölüm 4*'te akım toplayıcıların seçimi, elektrokimyasal karakterizasyonları ve korozyon problemlerine odaklanılmıştır. Farklı akım toplayıcıların (paslanmaz çelik (SS), titanyum (Ti), nikel (Ni), grafit (GP)) sulu elektrolit içerisindeki elektrokimyasal ve yapısal karakterizasyonları döngüsel voltammetri (CV), lineer polarizasyon direnci (LPR), Tafel ekstrapolasyon metodu ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir.
- *Bölüm 5*'te sulu elektrolit içerisinde Al metal anotun korunmasını sağlamak amacıyla, metal anotların yüzeyi PVDF ve $AlCl_3$ ile hazırlanan kaplama çözeltisiyle, Dr. Blade yardımıyla 10 μm kalınlığında kaplanmıştır. Kaplamalı ve kaplamasız Al metallerinin performansları 1,0 M $AlCl_3$ içerisinde simetrik hücre konfigürasyonunda kaplama/sıyırma ve galvanostatik testler ile değerlendirilmiştir. Devamında, kaplamalı ve kaplamasız Al anotlar, Bi_2O_3 -CNF katot elektroduyla birleştirilmiş ve iki elektrotlu Swagelok hücrede galvanostatik şarj-deşarj ve CV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ancak bu sistemler uzun çevrimli testlerde kararlı performans gösterememiştir. Bu nedenle, Al metalin sulu elektrolit içerisinde anot olarak sınırlı performans sergilemesi üzerine, Al metalinin anot olarak kullanılmasına alternatif olan, inorganik metal oksit TiO_2 sol-gel metoduyla sentezlenmiş ve elektrokimyasal performansları ve korozyona karşı verdiği davranışlar LPR, Tafel, galvanostatik şarj-deşarj (GCD), CV yöntemleriyle belirlenmiştir. Yarım hücre testleri, 3-elektrotlu beher hücrede, oda sıcaklığında ve hava ortamında gerçekleştirilmiştir.
- *Bölüm 6 ve Bölüm 7*'de Al-iyon bataryalarda inorganik elektrotlara alternatif olarak kullanılan, organik heksakis (2-antrakinoniloksi) siklotrifosfazen (THAQ) ve tetrakinoksalinkatechol (TQC) katotlarının elektrokimyasal performansları sulu ve iyonik sıvı olarak iki farklı elektrolit sistemlerinde kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyonları GCD,

LSV ve CV yöntemleriyle 3-elektrotlu beher hücrede, 2-elektrotlu Swagelok ve 2-elektrotlu kese hücrede (pouch-cell) yapılmıştır. İyonik organik sıvı elektrolit çalışmalarının tamamı Argon dolu eldivenli kabin (glovebox) içerisinde, sulu elektrolit performansları ise eldivenli kabine ihtiyaç duymadan hava ortamında oluşturulmuştur. Hücrelerin elektrokimyasal analizleri dışında, karakterizasyonları ve çalışma mekanizmaları SEM, SEM-EDS, XRD, *ex-situ* AT-IR/FT-IR ve *operando* (çevrim sırasında gerçekleşen) AT-IR karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Bölüm 6 ve Bölüm 7'ye konu olan çalışmalar, TÜBİTAK 2214A-Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı kapsamında National Institute of Chemistry (Slovenya), Modern Batarya Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

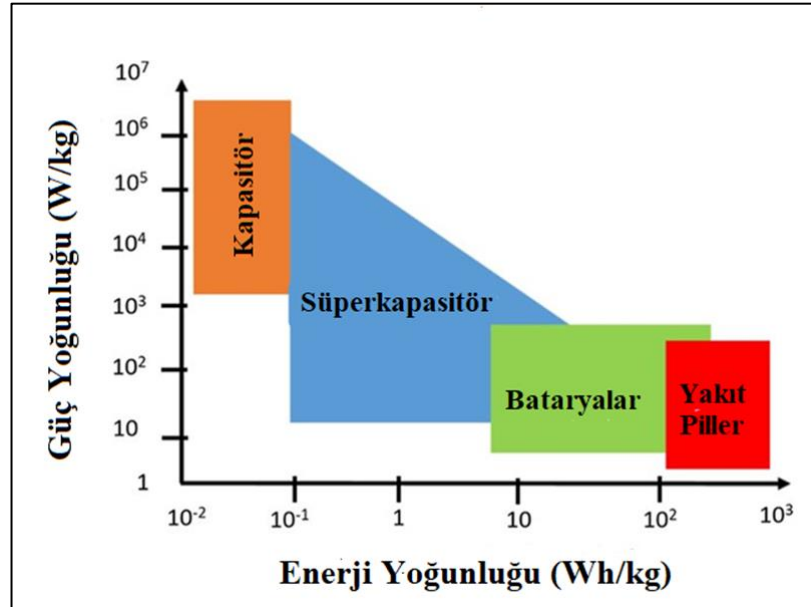
1.2. Enerji Depolama Sistemleri

İklim değişiklikleri ve küresel ısınma dünya üzerinde önemli ve geniş etkilere sahip sorunların başında gelmektedir. Bu etkilerin zamanla artarak ekosistemler, insan sağlığı ve küresel ekonomi için önemli riskler oluşturması beklenmektedir [25]. Bu sorunu ele almak için sera gazı emisyonlarını azaltmak, güneş ve rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı sürdürülebilir enerji sistemlerine geçiş yapmak önem taşımaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının sürekli olmayan yapısı nedeniyle enerji tüketimini ve üretimini dengeleyebilen enerji depolama sistemlerine ihtiyaç vardır [26]. Bu nedenle enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi, elektrik üretimi ve kullanımında sürdürülebilirlik açısından önemli bir araştırma alanıdır. Genel olarak enerji depolama sistemleri mekanik, elektrokimyasal, termal, elektrik ve kimyasal depolama sistemleri olmak üzere beş kategoriye ayrılabilir [27]. **Şekil 1.1**'de gösterilen her teknolojinin kendine özgü avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Uygun enerji depolama sistemlerinin seçimi, uygulama alanları, maliyet ve kaynak gibi faktörlere bağlıdır. Bunun yanında elektrokimyasal depolama sistemleri yani şarj edilebilir bataryalar, 2,03 GW kapasite ile diğerlerine kıyasla yüksek bir kapasiteye sahiptir [28]. En yaygın olarak kullanılan şebeke ölçekli elektrokimyasal bataryalar, Pb-asit, Li iyon, Na iyon, Ni-Cd ve akışlı bataryalarıdır. Batarya teknolojileri arasında Li-iyon 1,66 GW kapasite ile en yüksek pazar payına sahipken, onu sodyum iyon bataryalar (204,32 MW) ve akışlı redox bataryalar (71,94 MW) takip etmektedir [29].



Şekil 1.1: Depolanan enerji biçimine göre enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması.

Enerji depolama sistemleri yukarıda bahsedildiği gibi depolanan enerji biçimine göre kategorize edildiği gibi, depolama özellikleri, özgül enerji ve özgül güç şeklinde de sınıflandırılabilir ve **Şekil 1.2.**'de gösterilen Ragone grafiğinde karşılaştırılır. Grafik belirli uygulamalar veya ihtiyaçlar için en uygun enerji depolamasını seçmeye yardımcı olur. Grafikteki enerji yoğunluğu, birim hacim veya kütle başına depolanan enerjidir. Güç yoğunluğu ise birim hacim veya kütle başına enerji transfer oranıdır [30].

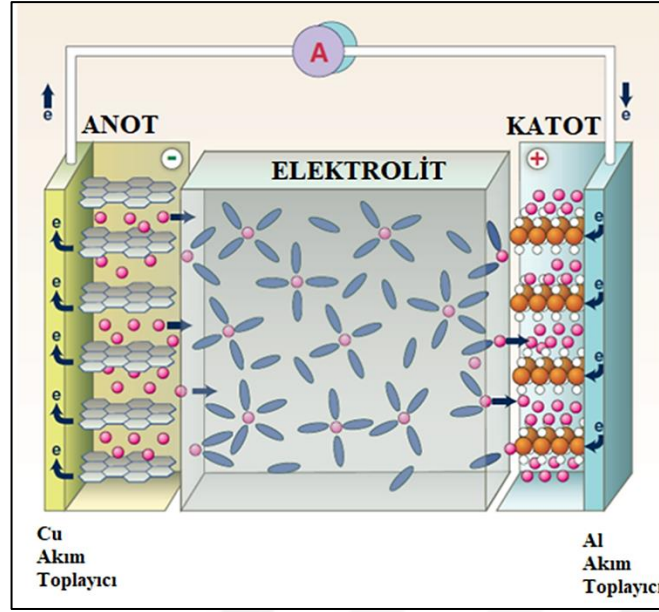


Şekil 1.2: Güç ve enerji yoğunluğuna göre elektrokimyasal depolama sistemleri, Ragone grafiği.

Ragone grafiğinde görüldüğü üzere, süperkapasitörler, pillerden daha yüksek güç yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü sağlarlar. Süperkapasitör teknolojisi, bir jeneratör, yakıt hücresi veya batarya hizmete girene kadar birkaç dakikalık kısa süreli kesintileri hafifletmek gibi güç kalitesi uygulamaları için kullanılır. Elektrokimyasal kapasitörler ve süperkapasitörler, yük depolama mekanizmasına ve kullanılan elektrot malzemelerine göre, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (electrochemical double-layered capacitor, EDLC), psödokapasitörler (pseudocapacitor) ve bu iki türün bir kombinasyonu olacak şekilde sınıflandırılır. Elektrot olarak genellikle karbon, metal oksitler, iletken polimerler veya hibrit malzemeler kullanılır.

Yakıt hücreleri ise kimyasal enerjiyi elektriğe dönüştüren bataryalar gibi düşük güç yoğunluklu cihazlardır. Yaklaşık %70-80 enerji verimliliği gösterirken, bazı enerji santralleri (örneğin, kombine çevrim üniteleri) %60'a kadar yüksek verimliliklere ulaşabilir. Yakıt hücreleri, yakıt olarak oksijen ve hidrojeni kullanırlar. Güç yoğunluklarını iyileştirmek için süper kapasitörlerle birleştirilebilirler [28].

Batarya teknolojisi ise, Sony tarafından 1990'ların başında Li-iyon bataryaların ticari olarak tanıtılması ile enerji depolama sistemleri pazarını domine etmiştir [31]. Temel olarak batarya hücreleri, redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği pozitif (katot) ve negatif (anot) elektrotlardan oluşur. Pozitif ve negatif elektrotlar, iki elektrot arasında iyon transferini sağlamak amacıyla ayrılmış tuzlar içeren bir elektrolit ile ayrılır ve Li iyonları, iki konak yapı arasında elektrolit boyunca göç eder (Şekil 1.3) [26]. Genellikle negatif elektrot, katmanlarında Li iyonunu tutabilen grafitik karbondur, pozitif elektrot ise genellikle daha yüksek potansiyelleri nedeniyle tercih edilen ve genellikle katmanlı yapısıyla ile karakterize edilen LiCoO_2 , spinel- LiMnO_2 ya da polianyonik bileşik olan LiFePO_4 gibi bileşiklerdir. Her iki elektrotta da Li iyonları, konak yapılara geri dönüşümlü olarak yerleştirebilir ve yapıdan çıkarabilir. Şarj sırasında, Li iyonları katmanlı oksit bileşiğinden ayrılır ve grafit katmanlarına yerleştirilir. İşlem, deşarj sırasında tersine kendiliğinden yürür ve bu şarj-deşarj döngüsü çevrimler boyunca devam eder [32].



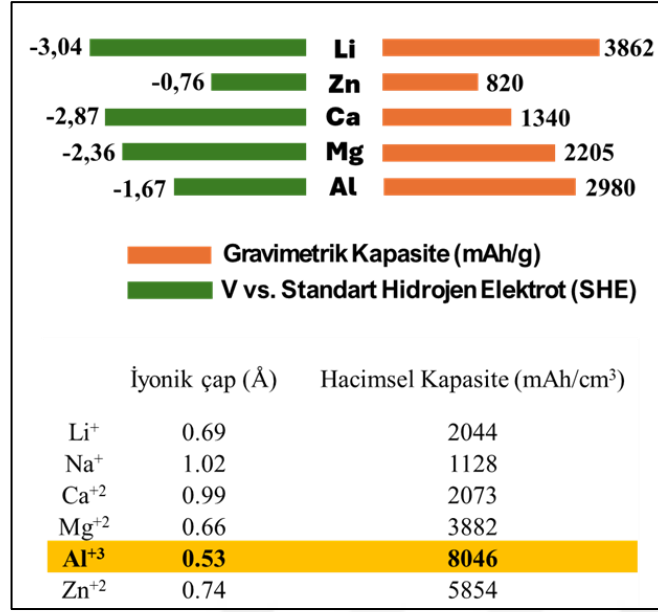
Şekil 1.3: Li-iyon batarya genel çalışma prensibinin şematik gösterimi.

Son olarak, LIB'ler, enerji ve güç yoğunluğu, yüksek deşarj kapasiteleri ve maliyet kombinasyonu söz konusu olduğunda şu anda enerji depolama sistemleri arasında en kanıtlanmış teknoloji olarak kabul edilmektedir. Ancak, daha önce bahsedildiği gibi özellikle elektrikli araçlar ve şebekeler gibi büyük ölçekli uygulamalarda maliyet düşürme beklentileri sürekli olarak devam ederken, güvenlik, lityum için doğal kaynakların bulunabilirliği ve çevresel iyileştirme konusunda artan endişeler nedeniyle, endüstri ve akademik çalışmalar odaklarını Li iyon teknolojilerinin ötesine (beyond Li-ion) kaydırmıştır. Bu bağlamda, Li bazlı olmayan Na, Zn, Al, Mg, Ca gibi tek değerlikli ve çok değerlikli iyon piller, potansiyel olarak uygun maliyetli ve lityum batarya teknolojisine alternatifler haline gelmektedir. Bu alanda çeşitli malzemeler, kimyalar, elektrot yapıları ve uygulamalar konusunda akademik alanda hızlı bir ilerleme yaşıyor olsa da henüz Na iyon bataryalar dışında, ticari uygulanabilirlikleri eksik kalmaktadır [33]. LIB'lerin ötesindeki bu yeni nesil bataryaların geliştirilmesi ve ticarileştirilmesine yönelik çalışmalar hızla sürerken, bu sürecin, lityum bataryaların aksine, çok daha kısa sürede tamamlanacağı öngörülmektedir [29].

2. ALÜMİNYUM İYON BATARYALAR

Şarj edilebilir Al bataryalar, yüksek teorik gravimetrik (2,98 Ah/g) ve hacimsel kapasiteleri (8,04 Ah/cm³), güvenli kullanımları ve doğada bol bulunmaları nedeniyle yeni nesil enerji depolama sistemlerinde potansiyel olarak görülmektedirler [4]. Yüksek enerjili elektrot malzemelerinin yanında uygun elektrolit ve uygun akım toplayıcıların, düşük maliyetli ve sürdürülebilir olarak geliştirilmesi alüminyum iyon bataryalar için bir araştırma alanı oluşturmaktadır. Bununla birlikte, alüminyum bazlı pillerin önemli bir parçası olan Al anotlarda dendrit büyümesi, pasif oksit film tabakası oluşması ve elektrolit içerisinde hidrojen oluşum reaksiyonuna eşlik eden korozyon gibi problemlerin varlığı nedeniyle batarya sistemlerini oluştururken çeşitli zorluklar meydana gelmektedir [34], [35–37].

Kullanılan Al anotlarda geri dönüşümsüz tabakanın oluşması nedeniyle ve bunun yanında hem sulu elektrolitlerde hem de iyonik elektrolitlerde meydana gelen dendrit oluşumu ve metalin korozyona uğrayarak tükenmesi kaçınılmazdır. Bu da bataryanın düşük kapasite, düşük Al kaplama/sıyırma elektrokimyasal aktivite ve Koloumbik verime sahip olmasına neden olmaktadır [38]. Şekil 2.1.'de görüldüğü üzere Al iyon çapının diğer iyonlarla karşılaştırıldığında daha küçük olması yapıya girip/çıkma (interkalasyon) mekanizmasını kolaylaştırır ancak metal iyon pillerin (örneğin çinko iyon piller) aksine, alüminyumun düşük indirgeme voltajı (SHE'ye karşı -1,67 V) nedeniyle, sulu elektrolitlerde meydana gelen hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) çevrim ömrünü kısıtlamaktadır [39].

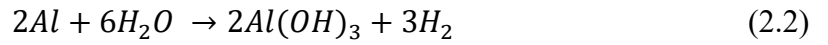


Şekil 2.1: Farklı metal iyonlarının standart elektrot potansiyelleri, iyon yarıçapları, gravimetrik ve hacimsel teorik kapasiteleri karşılaştırılması.

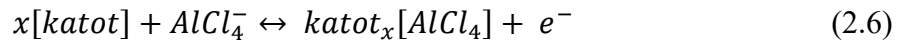
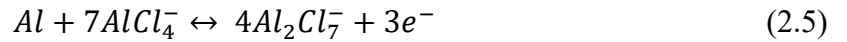
Al iyon bazlı enerji depolama sistemleri henüz ticari kullanımı bulunmayan ve hala geliştirilme aşamasında olan enerji depolama teknolojilerindendir. Yukarıda bahsedilen zorluklarla birlikte ele alınması gereken parametrelerin başında, optimum batarya hücrelerinin oluşturulması için güvenilir, toksik olmayan, kimyasal stabilitesi ve elektrokimyasal aktivitesi yüksek elektrot malzemelerinin yanında, verimli alüminyum kaplama/sıyırma performansı sağlayan uygun elektrolitlere ihtiyaç vardır. Alüminyum metali, doğal olarak oluşan koruyucu oksit tabakası tarafından kararlı hale gelir. Genel olarak, bu oksit tabaka yaklaşık 4,0 ila 8,6 pH aralığında kararlıdır [40]. Bu özellik bazı uygulamalarda, örneğin Li iyon bataryalarda akım toplayıcı olarak kullanıldığında avantaj sağladığından iyi bir özelliktir [41]. Ancak Al batarya sisteminde anot olarak kullanıldığında, elektrolitten gelen iyonun yapıya katılması için sınırlayıcı bir tabaka oluşturur ve elektrolitin pasivasyon tabakasını çözecek/geçecek kadar reaktif olması beklenir [40]. Bu nedenle, yüksek özgül enerjiye ve mükemmel döngü kararlılığına sahip AIB'lar hazırlamak zordur. Bundan dolayı yüksek performanslı elektrot malzemeleri ve eşleştirilmiş elektrolitler tasarlamak hala güncel araştırmaların odak noktasıdır.

Tipik bir Al iyon batarya hücresinin çalışma prensibi **Şekil 2.2.**'de gösterilmektedir. Al iyon bataryaların çalışma mekanizması kullanılan elektrolite göre farklılık gösterir. Al metalinin anot olarak kullanıldığı sulu elektrolit bataryalarda, alüminyum

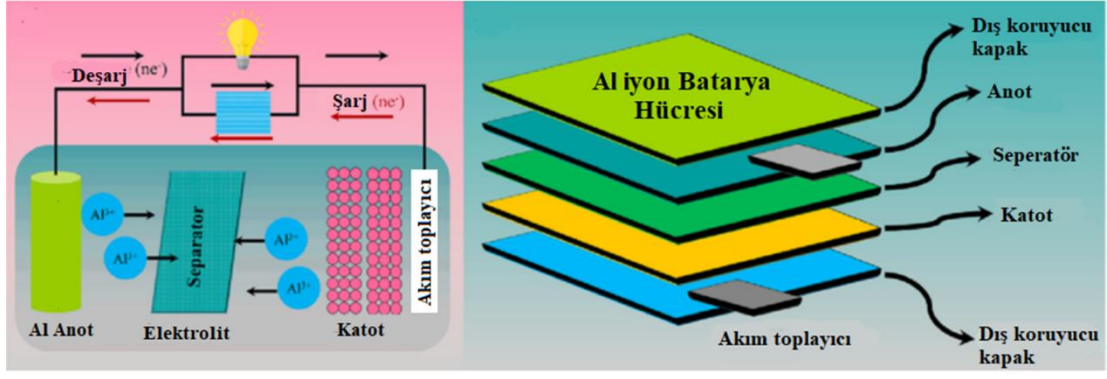
yükseltgenerek Al^{+3} iyonlarını oluşturur (**Denklem 2.1**). Bununla beraber su moleküllerinden gelen H^+ ve OH^- iyonlarının da mekanizmaya katılmasıyla, oksidasyon sırasında H_2 gazı oluşumu ve enerji kayıplarına neden olan $Al(OH)_3$, Al_2O_3 gibi geri dönüşümsüz pasif oksit tabakanın oluştuğu yan reaksiyonlar gözlemlenir (**Denklem 2.2-2.3**). Al metalinin oksidasyonu ve elektrolitten gelen Al iyonlarının elektrot yapısına (örneğin TiO_2 gibi bir metal oksit) katılması/yerleşmesi veya koordine olmasıyla şarj-deşarj reaksiyonları tersinir şekilde gerçekleşir [7].



Al metalinin, genellikle $AlCl_3/[EMIm]Cl$ (1-etil-3-metylimidazolyum klorür) ile hazırlanan iyonik sıvı elektrolitlerde kullanılmasında ise, elektrolit içerisinde Al^{+3} iyonunun yanı sıra, $AlCl_4^-$ ve/veya $Al_2Cl_7^-$ ($[Al_aCl_b]^-$) gibi koordinasyon iyonları oluşur [3]. Çünkü alüminyum yüksek yük yoğunluğuna sahiptir ve kompleks yapı oluşturma eğilimi yüksektir. Genellikle çevresinde ligandlarla (örneğin su molekülleri veya diğer anyonlarla) aşağıda görüldüğü gibi koordinasyon iyonları oluşturur.



Deşarj sürecinde **Denklem 2.1**'de olduğu gibi, Al^{+3} iyonları Al metalinden ayrılarak elektrik alan etkisinde katota doğru hareket ederken, elektrolitten gelen $[Al_aCl_b]^-$ koordinasyon anyonları katot yapısına yerleşir. Şarj sürecinde ise elektrokimyasal reaksiyonlar ters yönde gerçekleşir. Teorik olarak elektrolit içindeki Al^{+3} , $AlCl_4^-$ ve $Al_2Cl_7^-$ iyonları arasında iyon konsantrasyon dengesi bulunmaktadır [42].



Şekil 2.2: Al iyon batarya çalışma prensibi ve ana bileşenleri şematik gösterimi.

2.1. Alüminyum İyon Bataryaların Tarihi Gelişimi

Metalik alüminyumun ilk “birincil pil” (şarj edilemeyen) kullanımı 1855’lerde M. Hulot tarafından, civalı çinko anot ile birleştirilmesiyle seyreltik H_2SO_4 içerisinde başlamıştır [43]. Daha sonra 1857 yılında metalik Al, karbon katot ile Buff hücresinde kullanılmıştır [44]. Alüminyum anotların Leclanche tipi kuru hücrelerde kullanılmasına yönelik çalışmalar ilk olarak 1950’lerden sonra, sulu NaOH elektroliti içinde, ZnO ve karbon katkılı MnO_2 katot malzemesi kullanılarak ortaya çıkmasıyla başlamıştır [45]. 1962 yılında Al- O_2 /hava pili kavramı ilk kez Zaromb ve Trevethan tarafından [46] kullanılmıştır. Birincil Al-S bataryalar ise NaCl- $AlCl_3$ eriyik elektrolit ve sulu alkali elektrolit kullanılarak 1980’lerde, 1993 yılında Marassi ve daha sonra Licht tarafından ortaya atılmıştır [47].

Bununla birlikte, “ikincil pil” (şarj edilebilir) Al bataryalarla ilgili önemli araştırmalar Al- Cl_2 anot, grafit katot ve 1,2-dimetil-3-propil imidazolyum klorür, oda sıcaklığında iyonik sıvı (RTIL) elektrolit bileşimiyle 1980’lerde başlamış [48] ancak araştırmacılar ve şirketler, aynı yıllarda çalışılan yüksek kapasiteleri ve yüksek voltajları nedeniyle lityum iyon pillerin araştırmalarına yoğunluk vermişlerdir. Bu nedenle, o yıllarda AIB’ların gelişimi, düşük şarj-deşarj voltajı, kullanım ömrü ve düşük enerji yoğunluğu nedeniyle önemli ölçüde engellenmiştir. Bununla birlikte, LIB’ların güvenlik endişesi ve yer kabuğundaki sınırlı lityum kaynakları açısından gibi dezavantajları nedeniyle AIB geliştirme araştırmaları yeniden hız kazanmıştır. Bundan dolayı, şarj edilebilir Al-iyon batarya geliştirilmesine ilişkin ilk rapor 2011 yılında Cornell Üniversitesi’nde duyurulmuştur [49]. Anot olarak Al metalinin, katot olarak V_2O_5 nanotelinin ve elektrolit olarak $AlCl_3$ içeren 1-etil-3-metilimidazolyum klorür iyonik sıvısının (IL)

kullanıldığı çalışma Jayaprakash ve Archer tarafından rapor edilmiştir. Ancak ilk kez rapor edilen bu ikincil Al batarya 0,55 V'ta stabil bir çıkış voltajına sahip olmasına rağmen düşük çevrim ömrüne sahiptir (yaklaşık 20 çevrim). Bu atılımdan sonra, 2015 yılında Stanford Üniversitesi'nde yapılan çalışmada, metalik Al anot ve 3-boyutlu (3D) grafit köpük katot kullanarak yine IL elektrolit içerisinde yüksek hızlı ve uzun çevrim ömrüne (7500 çevrim) ve 40 Wh/kg enerji yoğunluğuna sahip şarj edilebilir AIB raporlanmıştır [6]. Bunun da kurşun-asit ve Ni-MH bataryalarla karşılaştırılabilir olduğunu ve grafit elektrotların optimize edilerek veya başka yeni katot malzemeleri geliştirilerek iyileştirme potansiyelinin bulunduğunu ve 3000 W/kg'a kadar yüksek bir güç yoğunluğu sunabileceğini rapor etmişlerdir.

Şarj edilebilir Al-iyon bataryalarda ilk çalışmalar iyonik sıvı elektrolitler, eriyik tuzlar (AlCl_3 -üre gibi) gibi elektrolitler kullanılarak gerçekleştirilse de, bu alanda diğer bir dönüm noktası ise, 2012 yılında Liu ve arkadaşlarının ilk olarak Al metale alternatif olarak 1,0 M AlCl_3 sulu elektrolit içinde anataz TiO_2 anotuna Al^{+3} iyonunun interkale olabileceğini göstermeleridir. TiO_2 filmi, maksimum elektron iletimi sağlayan metalik bir Ti toplayıcı üzerine elektrokimyasal anodizasyon metodu ile hazırlanmıştır. Elektrot deşarj edildikten sonra Al^{+3} iyonu TiO_2 içerisine katılma/ayrılma mekanizmasını anlamak için XPS analizi yapılmıştır. Bunun sonucunda TiO_2 yapısına Al^{+3} eklenmesi sırasında kapasite katkısından $\text{Ti}^{+4}/\text{Ti}^{+3}$ indirgenmesi sorumluyken, Ti^{+4} yük dengesini korumak için geri dönüşümsüz olarak Ti^{+2} 'ya indirgenmesinin düşük Koulombik verimliliğine yol açtığının üzerinde durmuşlardır [12]. Bu çıkarım devam eden sulu elektrolit Al iyon çalışmaları için bir öncü olmuştur.

Bu gelişmelerin yanında, Avrupa Komisyonu, 2015 yılında merkezi olmayan elektrik üretim sistemlerinde enerji depolama uygulamaları için alüminyum bataryalar geliştirmek üzere "ALION" adlı bir proje başlatmıştır [34]. Bu projenin çıktılarından biri, 36 kW/kg'a kadar yüksek güç enerjisi ve yaklaşık 500.000 döngü yüksek çevrim kapasitesine sahip laboratuvar ölçekli hücrelerin oluşturulmasıdır. Projenin bir diğer önemli çıktısı da 3D baskılı Al batarya hücrelerinin başarılı bir şekilde büyük ölçeğe entegre edilmesidir. Proje gelecek vaat eden büyük bir atılım olarak gösterilmektedir.

2015 yılından günümüze kadar olan yaklaşık 10 yıllık zaman içerisinde şarj edilebilir Al-iyon bataryalar, çok sayıda elektrolit optimizasyonu ve elektrolitlerle uyumlu çalışacak, yüksek güç yoğunluğuna sahip elektrotların geliştirilmesiyle devam etmiştir. Geleneksek grafit elektrot ve geçişli metal oksit elektrotların yanında

özellikle son yıllarda dönüşüm tipi (conversion type) elektrotların geliştirilmeye başlaması şarj edilebilir Al-S bataryaların başlangıcı olmuştur. 2016 yılında yapılan ilk Al-S batarya, sülfür katot, Al metal anot ve $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ iyonik sıvı elektrolitten oluşturulmuştur [50]. Al-S pilinin, yaklaşık 1500 mAh/g yüksek deşarj kapasitesi (sülfür katot kütlesi baz alındığında) ile yaklaşık 1700 Wh/kg enerji yoğunluğuna sahip olduğunu açıklamışlardır. Ancak sülfür içeren deşarj ürünlerinin elektrolitte çözünmesi ve polisülfid yan reaksiyonların oluşması gibi sorunlar nedeniyle düşük çevrim ömrüne sahiptir. Yine de bu bulgular, doğada bol bulunan, düşük maliyetli ve yüksek teorik kapasiteli doğal kaynaklar kullanılarak, enerji depolama sistemleri için fırsatlar sunan bir Al-batarya sistemini göstermektedir.

2.2. Elektrolitler

AIB'ler son yıllarda LIB'lere alternatif olarak önemli iyileştirmeler geçirmiş olsa da, Al iyonunun güçlü elektrostatik ve sterik etkisinden dolayı uygun elektrot malzemelerinin sınırlılığı, düşük Koulombik verim, geri dönüşümsüz SEI tabakasının oluşumu, geniş voltaj pencerelerine sahip uyumlu elektrolitlerin eksikliği ve kararlı akım toplayıcıların seçimi gibi sınırlamaların üstesinden gelinmesi gerekir. Bunların arasında önemli bir faktör olan elektrolitler, pil maliyetini, pil performansını, reaksiyon mekanizmasını ve pil bileşenlerinin kararlılığını büyük ölçüde etkiler. Bu nedenle uygun elektrolitlerin seçilmesi ve geliştirilmesi AIB'lerde ticari ve pratik uygulamalar için ilerlemenin anahtarından birisidir [51]. Ayrıca, geliştirilen elektrolit geniş bir elektrokimyasal stabilizasyon potansiyeli sağlamalıdır. Bir bataryanın enerji ve güç yoğunlukları, bir elektrolitin termodinamik ve kinetik özelliklerinden büyük ölçüde etkilenir [52]. Bundan dolayı uygun elektrolitlerinin tasarımında aşağıdaki faktörler dikkate alınmalıdır:

- Elektrokimyasal pencere: Elektrokimyasal pencere, elektrot yüzeyi ile elektrolit arasındaki elektron transferi için izin verilen stabil potansiyel farkıdır. Geniş elektrokimyasal voltaj penceresine sahip bir elektrolit, yan reaksiyonların oluşmasını etkili bir şekilde önleyerek bataryanın çevrim ömrünü iyileştirebilir. Bu nedenle, geniş bir elektrokimyasal pencere, çeşitli elektrot malzemelerinin kullanımını sağladığı ve nihayetinde bataryanın çalışma voltajını ve enerji yoğunluğunu artırdığından pratik uygulamalar için önemlidir.

- Elektrot malzemeleriyle uyumluluk: Elektrolit, kendi kendine deşarjı en aza indirmek ve Koulombik verimliliğini artırmak için elektrot malzemeleri ile kimyasal/elektrokimyasal olarak olumsuz reaksiyona girmemelidir.
- İletkenlik ve viskozite: İyonik iletkenlik, bir elektrolit aracılığıyla yükü taşıma yeteneğidir. Alüminyum bazlı elektrolitlerdeki alüminyum iyonlarının yüksek yük yoğunluğu nedeniyle, alüminyum tuzlarının katyonları ve anyonları arasında güçlü elektrostatik etkileşimler meydana gelir. Bu, alüminyum tuzlarının tipik organik çözücülerde düşük çözünürlüğüne yol açar ve böylece elektrolitin iyonik iletkenliğini azaltır [53]. Ek olarak, elektrolitin iyonik iletkenliği doğrudan çözücünün viskozitesiyle ilgilidir. Bu nedenle, düşük viskoziteli elektrolitler iyonik taşınmayı artırır ve elektrot ile elektrolit arayüzeyinde ıslanabilirlik (wettability) özelliklerini teşvik ederek bataryanın iç direncini azaltır.
- Çevresel değişimlere tolerans: Çeşitli hava şartlarındaki uygulamalar için bataryaların sıcaklık değişimlerine toleranslı olması beklenir. Bir bataryanın elektrokimyasal performansı aşırı düşük veya yüksek ortam sıcaklıklarından büyük ölçüde etkilenebilir ve bu da bataryanın çalışma performansını engeller ve dahası güvenlik açısından zorluk haline getirir. Çevresel sıcaklık değişimlerinin yanı sıra, elektrolitin suya veya havaya karşı yüksek korozyon direnci sağlaması bataryanın kararlılığını iyileştirir ve dahası üretim maliyetlerini önemli ölçüde azaltır.
- Maliyet ve güvenlik: Genel olarak bataryalarda güvenli kabul edilen elektrolitler, düşük buhar basıncına sahip olmalı ve hem yanıcı hem de toksik olmamalıdır. IL elektrolitler, erimiş tuzlar ve sulu elektrolitler dahil olmak üzere mevcut AIB elektrolitleri, yanıcı değildirler ve düşük buhar basıncına sahiptirler. Böylece LIB'lerde güvenlik endişesi yaratan yanıcı/patlayıcı elektrolitlerin kullanılmasının aksine, Al bataryalarda kullanılan elektrolitler güvenlidirler. Bununla birlikte, elektrolitlerin maliyeti, şarj edilebilir batarya üretim maliyetinin büyük bir bölümünü oluşturur ve sınırlayıcı bir faktör olarak kabul edilir. Bu nedenle, ucuz elektrolitlerin geliştirilmesi, AIB ticarileşmesi için kritik bir parametre olmaya devam etmektedir.

2.2.1. İyonik Sıvı Elektrolit Alüminyum İyon Bataryalar

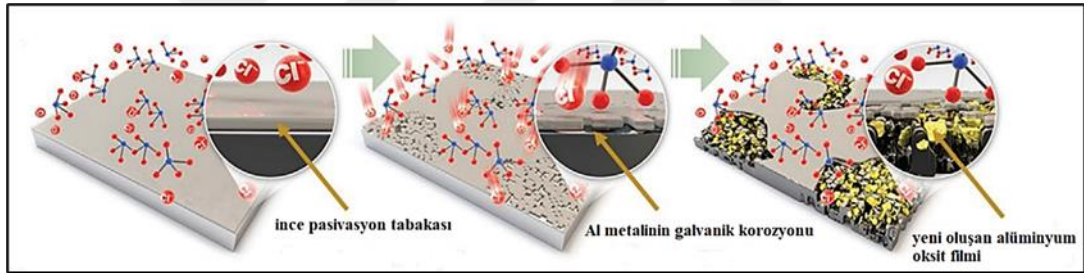
Al^{+3}/Al çiftinin standart elektrot potansiyeli negatif olduğundan (SHE'ye karşı -1,67 V), genellikle sulu elektrolit bataryalarda meydana gelen hidrojen oluşumu Al iyonunun seçilimini geciktirerek, iyonun yapıya yerleşme/koordine olma mekanizmasını etkiler. Lityum bazlı bataryalarla karşılaştırıldığında, Al^{+3} , Li^{+} 'dan çok daha yüksek yük yoğunluğuna sahiptir ve bu da kationlar ve anyonlar arasında güçlü bir Koulombik etkileşime yol açar. Güçlü Koulombik etkileşim, düşük iyonik iletkenliğe ve organik çözücülerde düşük çözünürlüğe yol açar. Bu nedenle, tek değerlikli bataryalar için kullanılan elektrolitler, şarj edilebilir Al bataryalar için uygun olmayabilir [54]. $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ gibi kloroalüminat eriyikleri, 1970'lerde şarj edilebilir Al bataryalar için potansiyel elektrolitler olarak önerilmiştir. Ancak, kloroalüminat eriyiklerinin çalışması yüksek bir sıcaklık (175 °C) gerektirir ve bu da uygulama alanını sınırlar. Sulu olmayan organik elektrolit Al bataryalar için genellikle AlCl_3 ve imidazolyum klorür bileşimine sahip IL elektrolitlere odaklanılmış ve iyon iletkenliği, viskozite ve erime noktası, AlCl_3 'ün imidazolyum klorüre molar oranının ayarlanmasıyla kontrol edilebilmiştir [55]. Bu imidazolyum klorür iyonik sıvı elektrolitler ile eriyik tuzların aksine, Al'nin tersinir sıyırma/kaplama (stripping/plating) işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilebilir. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan iyonik sıvı elektrolit, yüksek iyonik iletkenlik (yaklaşık 10^{-2} S/cm) sunan $\text{AlCl}_3/\text{EMIMCl}$ 'dir ve AlCl_3 'ün $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ 'ye molar oranı yaklaşık 1,3 veya 1,5'tir [56]. Bu iyonik sıvılar, geniş elektrokimyasal potansiyel pencereleri ve düşük buhar basınçları nedeniyle ilgi çekmektedir. Ancak, bu avantajlarına rağmen bazı dezavantajlara da sahiptirler.

Öncelikle, kloroalüminat bazlı iyonik sıvılar yüksek maliyetli ve higroskopik (nem çekici) bir yapıya sahiptir. Bu durum, büyük ölçekli uygulamalarını sınırlamaktadır. Ayrıca, enerji depolama sırasında beklenmeyen yan reaksiyonlar meydana gelmektedir. Özellikle AlCl_4^- iyonunun oksidasyonu, Cl_2 gazının oluşumuna neden olur. Bu reaksiyon, daha düşük bir Koulombik verim (CE) ve kapasite kaybına yol açmaktadır.

Buna ek olarak, kloroalüminat bileşiklerinin aşındırıcı yapısı, akım toplayıcı seçimlerini ciddi şekilde kısıtlamaktadır. Bu nedenle, molibdenyum (Mo) ve tantal

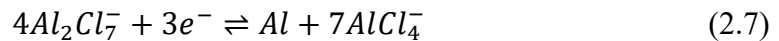
(Ta) gibi pahalı ve dayanıklı metalleri kullanmayı gerektirmektedir. Bu durum, genel maliyetleri önemli ölçüde artırmaktadır.

IL elektrolitler kullanıldığında, anot olarak kullanılan metalik alüminyumun yüzeyi, elektrolitten gelen alüminyum klorür kompleksleri ($AlCl_4^-$ ve/veya $Al_2Cl_7^-$) tarafından deformasyona uğramaktadır. Buna göre, Al yüzeyindeki oksit tabakası IL'lerde bölgesel olarak çözünür ve Al^{+3} ekleme/çıkarma işlemini dengelemek için yeni bir Al yüzeyi oluşur (**Şekil 2.3**). Lewis asidik kloroalüminat anyonları galvanik korozyona neden olabileceğinden Al metali, IL elektrolitinde kimyasal olarak kararsızdır [57]. Anot ve elektrolit arasındaki arayüzey sorunları, elektrokimyasal reaksiyonları, iyon taşınımını ve bataryanın elektrot/elektrolit iç direncini etkiler. İyonik sıvı elektrolitlerin geliştirilmesi, başlangıçta şarj edilebilir Al bataryaların gelişmesini büyük ölçüde desteklemiş olsa da, düşük hız kapasitesi, düşük döngü kararlılığı, sınırlı spesifik kapasite (çoğunlukla 100 mAh/g'in altında) ve yavaş reaksiyon kinetiği gibi sorunlar hala ele alınması gereken engellerdendir.



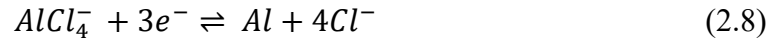
Şekil 2.3: Alüminyum metal yüzeyindeki morfolojik değişimin şematik gösterimi.

Şarj edilebilir AIB anot reaksiyonları, yaygın olarak kullanılan Lewis asidik kloroalüminat IL elektrolitleri içerisindeki kaplama/sıyırma reaksiyonları aşağıdaki gibi açıklanmaktadır:

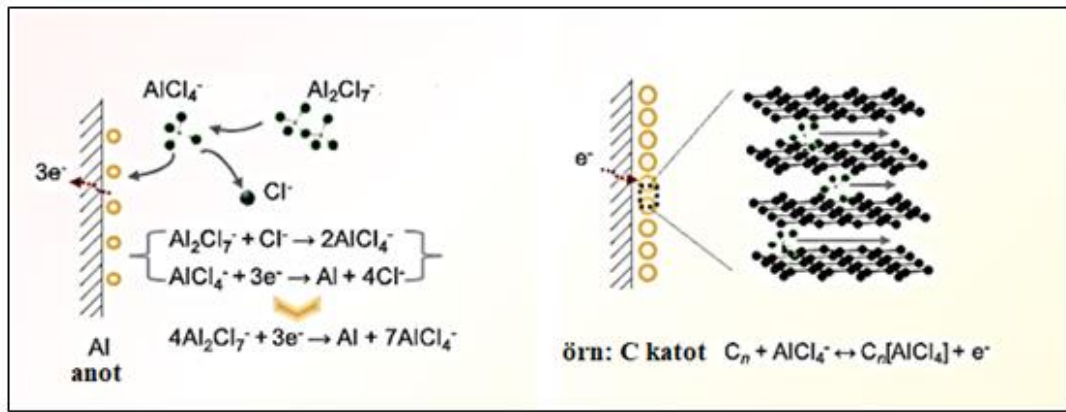


Heptaklorodialüminat $Al_2Cl_7^-$ anyonu, $AlCl_3$ tuzunun, iyonik sıvı katyonu olan $[EmIm]Cl$ 'ye mol oranı 0,5'ten yüksek olduğunda oluşur. Bu durumda sistem Lewis asidik hale gelir ve $AlCl_3$ fazlası $AlCl_4^-$ iyonlarıyla reaksiyona girerek $Al_2Cl_7^-$ oluşturur. Buna karşılık, $AlCl_3$ miktarının $[EMIm]Cl$ 'ye göre düşük olduğu yani mol oranının 0,5'ten küçük olduğu durumlarda, sistem Lewis bazik karakter kazanır. Bu

durumda ortamda serbest halojenür iyonlarının varlığı nedeniyle aşağıdaki reaksiyona neden olur.



Dolayısıyla, Al iyonunun IL elektrolit içerisindeki şarj/deşarj mekanizması, $AlCl_3$ 'ün mol oranına bağlı olarak aslında iki farklı denklemle açıklanır. $AlCl_3$ daha az miktarda eklendiğinde, iyonik sıvı alkaline veya nötr hale gelir ve alüminyum, **Denklem 2.8**'de gösterildiği gibi, $AlCl_4^-$ 'ündeşarj reaksiyonu nedeniyle yüzeyden ayrılır. Ancak $AlCl_3$ oranının $[EMImCl]$ 'den fazla olduğu durumda, Al'nin geri dönüşümlü kaplama/sıyırma süreci gerçekleşir ve bu da **Denklem 2.7**'ye atfedilir [58]. **Şekil 2.4**'te karbon katot ve Al anot kullanıldığında meydana gelen ve yukarıdaki denklemlerle de açıklanan iyon ve elektron transfer süreci gösterilmektedir.



Şekil 2.4: Şarj edilebilir Al iyon batarya sistemlerinde elektron transfer sürecinin şematik gösterimi.

Yapılan bazı iyonik elektrolit Al iyon batarya çalışmaları **Tablo 2.1**'de özetlenmiştir.

Tablo 2.1: Literatürde iyonik sıvı elektrolit kullanılarak yapılan Al iyon batarya çalışmaları.

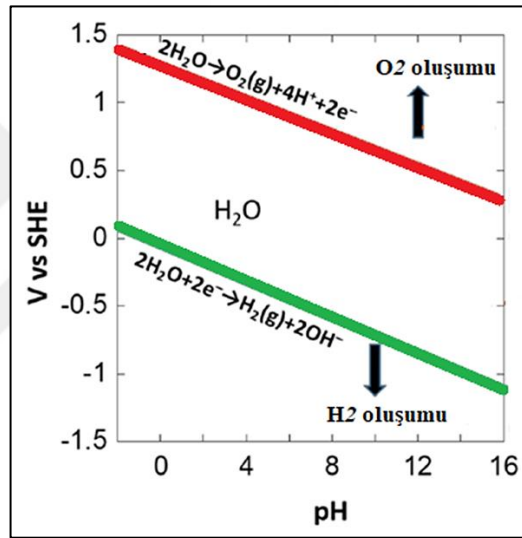
Elektrot	Elektrolit (oran)	Akım Toplayıcı	Deşarj Kapasitesi (mAh/g)	Akım yoğunluğu (mA/g)	Çevrim sayısı	Ref.
V₂O₅ nanotel	AlCl ₃ : [EMIm]Cl (1,1:1)	Paslanmaz Çelik	305	125	20	[49]
V₂O₅ (PVDF)	AlCl ₃ : [EMIm]Cl (1,1:1)	Nikel köpük	46	44,2	5	[11]
V₂O₅ (PTFE)	AlCl ₃ : [EMIm]Cl (1,1:1)	Nikel köpük	86,5	44,2	5	[11]
MoO₂	AlCl ₃ : [EMIm]Cl	Mo	90	100	100	[59]
MoS₂	AlCl ₃ : [EMIm]Cl (1,3:1)	Molibdeny um	77	40	100	[60]
Ni₃S₂/ grafen	AlCl ₃ : [EMIm]Cl (1,3:1)	Tantalum	235	200	100	[61]
CuS@C	AlCl ₃ : [EMIm]Cl (1,3:1)	Tantalum	240	20	100	[62]
Mo₆S₈	[BMIm]Cl (1,5:1)	Karbon Kağıt	148	12	50	[63]
Pirolitik grafit	AlCl ₃ : [EMIm]Cl (1,3:1)	-	60	4000	7500	[6]
Polypirrol	AlCl ₃ : [EMIm]Cl (1,5:1)	Camsı Karbon	75	20	100	[64]
Polypiren	AlCl ₃ : [EMIm]Cl (1,5:1)	Tungsten folyo	85	200	1000	[65]

2.2.2. Sulu Elektrolit Alüminyum İyon Bataryalar

Sulu elektrolitler çevresel uyumlulukları, yanıcı/patlayıcı olmamaları sebebiyle güvenilir oluşları ve düşük maliyet etkinlikleri nedeniyle alüminyum iyon bataryalarda önemli bir bileşen olarak öne çıkmaktadırlar [66]. Sulu elektrolit sistemler, yüksek iyonik iletkenlik sağlayarak hızlı şarj ve deşarj yeteneklerini kolaylaştırırken bataryanın elektrokimyasal performansı da artırır. Organik elektrolitlerin aksine, sulu sistemler havaya ve suya karşı duyarsızdır, bu da elektrokimyasal hücre oluşturma süreçlerini basitleştirir ve güvenliği önemli ölçüde artırır. Genellikle $AlCl_3$, $Al(NO_3)_3$, $Al_2(SO_4)_3$ gibi alüminyum tuzları kullanılarak hazırlanan sulu elektrolitler, maliyet, daha yüksek iyonik iletkenlik, inert atmosferli eldivenli kabin (glove-box) koşullarına bağlı olmadan kolay hazırlanması nedeniyle organik elektrolitlere alternatif olarak geliştirilmişlerdir. Çevre dostu ve toksik olmayan yapıları, sulu elektrolitleri sürdürülebilir enerji depolama teknolojileri için uygun bir seçenek haline getirir. Bu elektrolitler arasında genellikle, alüminyum sülfat ve nitrat bazlı sulu elektrolitler ya hiç ya da çok zayıf elektrokimyasal aktivite gösterdiğinden, klorür bazlı elektrolitler daha sık çalışılmıştır [67]. Cl^- anyonlarının AAIB'ler alanındaki rolünü anlamak için Liu ve arkadaşları $Al_2(SO_4)_3$ sulu elektrolitine NaCl ekleyerek, TiO_2 nanotüp çalışma elektrotunda performansını incelemişlerdir. Sadece $Al_2(SO_4)_3$ elektrolit içeren elektrotun elektrokimyasal aktivite göstermediğini, Cl^- iyonlarının eklenmesiyle tersinir redoks piklerinin ortaya çıktığını ve bunun da interkalasyon işlemi sırasında sulu elektrolitteki destekleyici rol üstlendiğini göstermişlerdir [68]. Başka bir çalışmada Kumar ve ekibi de klorün diglyme çözücü bazlı, $Al(OTf)_3$ içeren elektrolitteki rolünü araştırmışlardır [69]. Bir tetrabütillamonyum-klorür katkısının varlığında, yük taşıyıcı elektrokimyasal türlerin üretildiğini ve elektrotların yük transfer direncini ve yüzey aktivasyon enerjisini azalttığını bulmuşlardır.

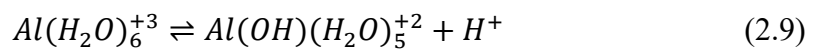
Bu özelliklerin yanı sıra, sulu elektrolitlerin sulu olmayan Al-iyon bataryalara kıyasla en büyük dezavantajı, dar bir potansiyel pencereye sahip (1,23 V) suyun, düşük termodinamik kararlılığından kaynaklanan düşük enerji yoğunluğudur. Bu özelliği nedeniyle yüksek voltaj uygulamalarında suyun elektrolizi sebebiyle, geri dönüşümsüz reaksiyonlara ve korozyona sebep olurlar [70]. Ayrıca, diğer sulu elektrolit metal iyon bataryaların (örneğin, sulu çinko iyon bataryalar) aksine, alüminyumun düşük indirgeme voltajı (-1,67 V karşı SHE) nedeniyle, rekabetçi hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) elektrot yüzeyinde meydana gelir. Oluşan hidrojen gazı, parasitik

yan reaksiyonlara neden olacağından elektrot kararlılığının, deşarj kapasitesinin ve Koulombik verimin düşük olmasına sebebiyet verir [71]. Farklı pH değerlerinde suyun ayrışmasıyla ilgili voltaj aralığı, **Şekil 2.5**'teki Pourbaix diyagramında gösterildiği gibi sabit bir değer değildir. Doğrudan elektrolitin pH'ından etkilenir ve $E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 - 0,059pH$ olarak ifade edilir [70]. Zn ve Ni metalleri hariç, Mg, Ca, Al gibi çok değerlikli metallerin standart indirgeme potansiyelleri daha düşüktür ve suyun termodinamik kararlılık penceresinin dışında kalır; yani suyun H₂'ye indirgenmesi, metal iyonlarının negatif elektrota göçünden önce gerçekleşir. Bu da elektrot yüzeyinde gözle görülür baloncukların oluşmasına, iyon göçünü sınırlayarak özellikle düşük akım yoğunluklarında düşük Koulombik verime yol açmaktadır.



Şekil 2.5: 25°C ve 1 atm basınçta suyun voltaj (V)-pH kararlılık diyagramı.

Konak-matris kafesi arasındaki iyonik difüzyonu zorlayan Al³⁺ iyonunun yüksek elektrostatik yük yoğunluğu, sınırlı sayıda elektrotun sulu alüminyum bazlı elektrolitlerde tersinir bir elektrokimyasal kapasiteye sahip olduğunu göstermiştir. Sulu çözeltilerde, Al³⁺ iyonları **Denklem 2.9**'da gösterildiği gibi altı koordineli bir kompleks oluşturur. Hidratlanmış Al³⁺'nin büyük solvasyon yarıçapı, elektrot interkalasyon mekanizmasında önemli rol oynar [72].



İyon difüzyonu sırasında iyon yarıçapındaki bu değişiklik, elektrot yapısına yerleşme sırasında kafes gerginliği ve yapısal değişikliklerle sonuçlanır ve bu da elektrotun

kararlılığını olumsuz etkiler [73]. Sulu elektrolitler alüminyum iyon piller için umut verici bir alternatif sunarken, sınırlı voltaj aralığı, hidrojen evrimi ve korozyon gibi zorlukların ele alınması, pratik uygulamalarda tam potansiyellerine ulaşmaları için önemlidir. Sonuç olarak hem sulu hem de organik elektrolitlerin avantajlarını birleştiren enerji sistemlerin geliştirilmesi, enerji depolama teknolojilerinin ilerlemesinde kilit rol oynamaktadır. Sulu elektrolitlerde yapılan bazı çalışmalar **Tablo 2.2**'de özetlenmiştir.

Tablo 2.2: Literatürde sulu elektrolit kullanılarak yapılan Al iyon batarya çalışmaları.

Elektrot	Elektrolit	Akım yoğunluğu	Deşarj Kapasitesi (% tutma oranı)	Çevrim sayısı	Koulombik Verim, %	Ref.
TiO₂,anataz	1,0 M AlCl ₃	1mA/cm ²	75 (70)	1000	-	[74]
TiO₂,anataz	1,0 M AlCl ₃	3 A/g	249	50	73,9	[75]
TiO₂,rutil	1,0 M AlCl ₃	3 A/g	143,1 (82)	110	73	[76]
MoO₃	1,0 M Al(NO ₃) ₃	1 A/g	88 (86,2)	2800	100	[77]
MoO₃ nanotel	1,0 M AlCl ₃	3 A/g	300 (90)	400	89	[78]
V₂O₅	1,0 M AlCl ₃	60 mA/g	75 (80)	13	-	[79]
CuHCF	1,0 M Al(OTF ₃)	350 mA/g	70 (70)	2300	98,90	[80]
CuHCF	0,5 M Al ₂ (SO ₄) ₃	400	46,9 (54,9)	1000	-	[18]
FeVO₄	1,0 M AlCl ₃	60	350 (~25)	20	-	[81]
C4Q	1,0 M Al(OTF ₃)	40	400 (81)	50	>98	[82]

Tablo 2.2: Devam

TCQ	1,0 M Al(OTf ₃)	200	147,7 (70)	200	~100	[83]
9,10-AQ	1,0 M Al ₂ (SO ₄) ₃	500	167,1 (89,1)	100	98,1	[84]

2.3. Elektrotlar

2.3.1. İnorganik Elektrotlar

AIB teknolojisi de LIB sistemleri gibi, elektrot malzemesine iyonların/moleküllerin tersinir şekilde yerleşmesi/koordine olması mekanizmasına göre çalışır. Yapılan çalışmalarda Al iyonuna ev sahipliği yapacak anot ve katot malzemeleri olarak VO₂, V₂O₅, TiO₂, MnO₂ gibi metal oksit yapılar, grafit, grafen, grafen oksit, Prusya mavisi analogları, organik bileşikler, iletken polimerler gibi çok değerlikli metal iyonlarına sahip malzemeler ve interkalasyona müsaade edecek tabakalı/gözenekli yapılar dikkat çekmektedir. Buna yönelik yapılan çalışmalarda, 2012 yılında Gao öncülüğünde 1,0 M AlCl₃ sulu elektrolitinde, anataz TiO₂ nanotüp dizilerinin elektrokimyasal pil performansları incelenmiştir. İlk olarak, alüminyum iyonlarının sterik etkisinden dolayı sulu elektrolit çözeltisindeki Al iyonunun anataz TiO₂ nanotüp dizilerine geri dönüşümlü olarak girip çıkabildiği gösterilmiştir, bunun da alüminyum enerji depolama sistemleri için potansiyel bir elektrot olduğunu rapor etmişlerdir. Yapılan deneysel çalışmada TiO₂ nanotüplerini sentezlemek için grafit karşıt elektrot ile metalik Ti folyo oda sıcaklığında, kütlece %0,3 NH₄F ve hacimce %2 etilen glikol (EG) elektroliti içerisinde potansiyostatik anodizasyona tabi tutulmuş, daha sonra Ti substrat akım toplayıcı üzerine toplanan TiO₂ nanotüpleri çalışma elektrotu olarak 3'lü elektrot sisteminde 1,0 M sulu AlCl₃ elektrolitinde ve (-1,5 - 0) V aralığında kalomel referans elektrota (SCE) karşı elektrokimyasal şarj-deşarj döngü performansları incelenmiştir. SEM ve XRD karakterizasyonlarıyla desteklenen metalik Ti üzerinde oluşturulan nanotüplerin tabakalı yapısı ve tüplerin arasında oluşturulan nano boşluklar difüzyon katsayısını hızlandırıp iyon interkalasyonu için mükemmel bir ev sahipliği yapmıştır. 4 mA/cm² akım yoğunluğunda yapılan elektrokimyasal testler sonucu TiO₂ nanotüp elektrodu 75 mAh/gdeşarj kapasitesine ulaşmıştır. Bunun sonucunda TiO₂'in Al-iyon bataryalar için kullanılabilecek bir çalışma elektrodu olarak kullanılabileceğini göstermiştir [12]. Yapılan çalışmalar, Al³⁺ kationunun yük

depolama kapasitesinin, TiO_2 yapısına eklenmesiyle Ti^{+4} 'ün Ti^{+3} 'e indirgenmesine bağlı olduğu, ancak Ti^{+2} iyonuna indirgenmesiyle, tersinmez reaksiyon sonucu kapasite düşüşlerinin görüldüğü ve bunun sonucu olarak Koulombik verimlerin düşük çıktığı sonucuna varmışlardır. Bununla birlikte, anataz TiO_2 yük depolama kapasitesinin özellikle klor iyonu varlığında, H^+ , K^+ veya Na^+ iyonları için değil Al^{+3} kationundan kaynaklandığını göstermişlerdir [7,12]. Sulu Al-tuzu içeren elektrolitlerde TiO_2 'nin düşük Koulombik veriminin iyileştirilmesi ve kapasite performanslarının geliştirilmesi amacıyla, iyon difüzyon yolunu kısaltacak, genellikle nanoküreler, nanotüp dizileri veya CNT, grafen gibi nano yapıli iletken malzemelerle desteklenilmesine odaklanılmıştır. Yalnızca anataz faz TiO_2 kullanıldığında, 50, 25 mA/g düşük akım yoğunluğunda, 150 mAh/g gibi nispeten yüksek kapasite sağlanırken (TiO_2 aktif malzemesinin teorik spesifik kapasitesi 330 mAh/g), grafen katkısı yapılan TiO_2 'lerde 6,25 A/g yüksek akım yoğunluğunda 20 mAh/g kapasite değerine erişilmiştir, bu değer düşük bir değer olarak algılansa da, yüksek hızlarda, uzun çevrim ömürlü kolombik verimi iyileştirilmiş bir Al-iyon mekanizması vaad etmişlerdir [6,13]. Grafen katkılı TiO_2 , potansiyel olarak Al^{+3} yerleşme kinetiklerini iyileştirirken, elektrotların iyonik ve elektronik iletkenliğini geliştirerek, kapasite artışından sorumlu olan Ti^{+3} yapıya dahil edilmesini sağlamıştır.

Kazazi ve ark. TiO_2 nanoküreler (TiO_2 -NS) kullanarak yaptıkları çalışmada, yapıya tersinir şekilde Al^{+3} interkalasyonu/deinterkalasyonu için nanotüp kullanarak kısa difüzyon yolunun önemine dikkat çekmişlerdir. TiO_2 -NS'ler için düşük akım yoğunluğunda 183 mAh/g ilk deşarj kapasitesine ve 6C yüksek akım yoğunluğunda 108 mAh/g'ye sahip sulu elektrolit Al-iyon batarya performansı elde edilmiştir [13]. Bu çalışmanın devamı olarak yine aynı ekip TiO_2 /CNT katkılı nanokompozit anot malzemesi sentezleyerek, CNT dahil edilmesinin performans etkilerinin araştırmışlardır. Yine 0,15C düşük akım yoğunluğunda, 225,5 mAh/g ve 6C yüksek akım yoğunluğunda 135 mAh/g olarak daha kararlı deşarj kapasitesi gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu iyileştirilmiş performansın, CNT'nin dahil edilmesinden dolayı artan yüzey alanı ve elektronik iletkenlik ile açıklamışlardır [85].

Lahan ve ekibi, AAIB'lerde akım toplayıcıların elektrokimyasal aktivite üzerindeki önemini araştırdıkları çalışmalarında, TiO_2 elektrotu ile 0,5 M AlCl_3 elektroliti içerisinde çeşitli akım yoğunluklarında, farklı akım toplayıcılar üzerindeki (grafit, titanyum, paslanmaz çelik) elektrokimyasal performanslarını CV ve galvanostatik

testleriyle belirlemişlerdir. Grafit akım toplayıcı 4 A/g akım yoğunluğunda 256 mAh/g ilk deşarj kapasitesi sağlarken, titanyum akım toplayıcı ile aynı akım yoğunluğunda 82 mAh/g elde etmişlerdir. Koulombik verimler karşılaştırıldığında hem grafit hem de titanyum akım toplayıcıları için yaklaşık %50 düşük bir Koulombik verim elde edilmiştir. Bunun nedeni, sulu elektrolit Al bataryalarda meydana gelen H₂ oluşum reaksiyonunun geri dönüşümsüz bir süreç olması ve HER'nin katkısı nedeniyle şarj kapasitesinin deşarj kapasitesinden düşük olması olarak açıklamışlardır [86]. Yine TiO₂ ile yapılan başka bir çalışmada He ve ekibi, elektro-iletken Ti⁺³ içeren siyah mezogözenekli anataz TiO₂ nanoyapraklarını, titanyum bis(amonyum laktat) dihidroksit (TALH) başlangıç maddesinden yola çıkarak çözelti plazma yöntemi (solution plasma process, SPP) ile sentezlemiş ve 1,0 M Al(NO₃)₃ sulu elektrolitinde elektrokimyasal performansını araştırmışlardır. Çözelti plazma yönteminin, diğer bir üretim metodu olan çözelti buharlaştırma prosesine karşı üstünlüğü, HF gibi çözeltilere ve inert ortamda yüksek sıcaklıklara maruz kalmadadan kolay, yüksek, verimli ve büyük ölçekte hazırlanmasına olanak sunmasıdır. SPP ile sentezlenen siyah mezo gözenekli anataz TiO₂ nanoyapraklarının benzersiz yapısı ve elektro iletken fiziksel özellikleri, Al iyon difüzyonunu ve elektron taşınımını kolaylaştırır. İkili hücre düğme tipi batarya hücresinde alüminyum karşıt elektrotuna göre yapılan galvanostatik şarj deşarj performansı incelendiğinde, 0,05 A/g akım yoğunluğunda 278 mAh/g (Al_{0,27}TiO₂'ye göre) yüksek kapasite performansı sergilemiş aynı zamanda 2,0 A/g yüksek bir hızda yaklaşık 141 mAh/g mükemmel çevrim stabilitesine sahip kapasite elde etmişlerdir. SPP ile hazırlanan siyah mezo gözenekli anataz TiO₂ nanoyapraklı elektrotunun yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahip olması sulu elektrolit Al-iyon sstemleri için umut vericidir sonucuna varmışlardır [87].

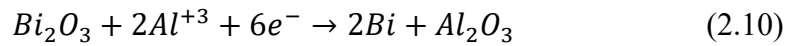
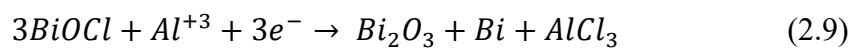
Sulu elektrolit metal iyon bataryalarda yük depolama elektrot malzmemeler için metal oksitlerin elektrokimyasal özelliklerini araştırmaya yönelik çok sayıda çalışmalar yapılmaktadır. TiO₂ metal oksit yapısının Al-bataryalarda kullanılmasının yanı sıra, 2,8 eV band aralığına sahip yarı iletken geçiş metal oksit olan bizmut oksit (Bi₂O₃), bol miktarda bulunması, çevreye zarar vermemesi, kararlı kimyasal özellikleri ve yüksek teorik kapasitesi (690 mAh/g) sağlaması nedeniyle Na⁺, Li⁺ iyon gibi metal bataryalarda elektrot malzemesi olarak, endüstriyel ve fotokatalitik uygulamalar için araştırılan inorganik malzemelerden bir tanesi olmuştur. 2016 yılında Zuo ve arkadaşları Bi₂O₃'ün bazı tek değerlikli (Li⁺, Na⁺, K⁺) ve iki değerlikli (Mg⁺², Ca⁺²,

Sr^{+2} , Ba^{+2}) sulu elektrolitlerdeki elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir [88]. Yapılan çalışmada Bi_2O_3 'teki 1,0 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ elektroliti içerisinde Al^{+3} iyonunun elektroaktivitesine değinilmiş olsa da, Al-iyon bataryalar için sınırlı ayrıntılar vardır. Düşük iletkenliği ve kararsız yapısı nedeniyle elektrokimyasal performansı hala yetersizdir. Bi_2O_3 'ün performansını artırmak amacıyla nanoyapılı Bi_2O_3 'ü karbon veya metal alt tabaka gibi iletken malzemelerle birleştirilmiştir. Daha verimli yük ve kütle transferi sunan iletken malzemelerin yardımıyla, bu tür kompozit elektrotlar, özellikle son derece düşük kütle yüklemesi kullanıldığında yüksek bir özgül kapasite sağlamaktadır [89,90].

Nandi ve Das'ın 2020 yılında Bi_2O_3 'ün sulu elektrolit içindeki Al^{+3} iyon elektrokimyasını inceledikleri çalışmalarında, redoks aktivitelerini ve uzun döngü performanslarını rapor etmişlerdir [91]. Bi_2O_3 çalışma elektrot çamurunu ilk olarak grafit akım toplayıcı üzerine daha sonra elektrodpozisyonla sıyırılmış grafit (exfoliated graphite) akım toplayıcı üzereni sürerek etkilerini incelemişlerdir. Tam hücre testi olarak, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Exf.Gr}$ çalışma elektrotu ve metalik Al anodu ile yaptıkları çalışmada 1,5 A/g akım yoğunluğunda 103 mAh/g kararlı bir spesifik kapasite sağladığını göstermişlerdir. Soyulmuş grafit plakaya entegre edilmiş Bi_2O_3 elektrot performanslarının yalın grafit akım toplayıcı sonuçlarına göre daha iyi çıkmasının nedenini, akım toplayıcı ile elektrot çamurunun temas alanını arttırarak ara yüzeyde oluşan yük transfer direncinin azaltılması şeklinde açıklamışlardır.

Al-iyon bataryalarda bizmut oksit aktif malzemesinin kullanıldığı çalışmalar çok sınırlı kalsa da yine aynı ekibin 2021 yılında, bizmut temelli bir yapı olan bizmut oksiklorür (BiOCl) ile yaptıkları çalışmada, bağlayıcı içermeyen (binder-free) BiOCl elektrotu, grafit plakanın etilen glikol içerisinde çözünmüş, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve NH_4Cl karışımına daldırılarak çelik otoklavlarda 180 °C 20h hidrotermal reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (BiOCl-TEG) [92].

BiOCl elektrotundaki deşarj işlemi sırasında aşağıdaki iki tür tersinir elektrokimyasal reaksiyonunun gerçekleşmesinin mümkün olduğunu açıklamışlardır;

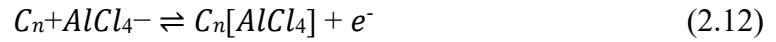


Bu reaksiyonlara dayanarak, Al^{3+} iyonu $BiOCl$ ile elektrokimyasal olarak reaksiyona girerken bir dönüşüm tipi elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği yorumu yapılabilir. Benzer türde bir dönüşüm reaksiyonu $BiOCl/TEG$ elektrotunun 2,5 A/g akım yoğunluğunda, 200 çevrim sonucunda 145 mAh/g deşarj kapasitesine sahip olduğunu belirmişlerdir.

2015 yılında Liu ve ekibi, AAIB için katot malzemesi olarak Prusyan mavisi analogu (PBA) olan bakır hekzasianoferratin ($CuHCF$) Al^{3+} iyon depolamasını incelemişlerdir [18]. Üç elektrotlu hücre sisteminde, 50 mA/g – 400 mA/g yüksek akım yoğunluklarında, grafit karşı elektrot ve SCE referans elektroduna karşı (0,2-1,2)V aralığında, iki adet geniş anodik ve katodik piklerle Al^{3+} iyonunun $CuHCF$ yapısına girip çıkarak redox reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermişlerdir. En yüksek akım yoğunluğu olan 400 mA/g’da kapasite performansına bakıldığında 41 mAh/g’a ulaştığı ve 1000 çevrim boyunca kolombik verimini %100’de tutarak 1000 çevrimden sonra yaklaşık kapasitesini %54,9 koruyarak 22,5 mA/g’a düştüğünü rapor etmişlerdir. Sonuç olarak özellikle uzun döngüler boyunca kolombik verimini stabil tutan sulu çözeltilerde çalışma elektrodu olarak $CuHCF$ ’nin kullanımını ve düşük yan reaksiyonların meydana geldiğini göstermişlerdir.

Başka bir çalışmada 2011 yılında, Jayaprakash ve Archer’in elektrolit olarak iyonik sıvı (IL) olan 1-etil-3-metilimidazolyum klorür $[EMIm]Cl$ içinde çözünmüş $AlCl_3$ ile birlikte, alüminyum metalini anot ve V_2O_5 nano tellerini katot olarak kullandıkları Al -iyon tam hücre sistemi üzerinde çalışmışlardır [49]. İyonik sıvı kullanılmasının sebebi, yüksek enerji yoğunluğunu elde etmek için iyi iyonik iletkenliğe, metalik alüminyum varlığında ise geniş bir elektrokimyasal stabiliteye sahip olan ve metal oksit katodun gözeneklerine nüfuz edebilen bir elektrolit ihtiyacını karşılamak içindir. V_2O_5 nano elektrot galvanostatik ölçümlerde kararlı elektrokimyasal davranışla, 125 mA/g’lık akım yoğunluğunda, ilk çevrimde 305 mAh/g ve 20 çevrimden sonra 273 mAh/g deşarj kapasitesine ulaşmıştır. Anot olarak alüminyum metaline karşı kullanılan V_2O_5 tam hücre sisteminin enerji yoğunluğu 240 Wh/kg olarak bulunsa da büyük ölçekte uygulamalarda bu güç yoğunluğunun yetersiz kaldığı fakat alüminyum bazlı şarj edilebilir batarya teknolojisinde geliştirilebilir, iyileştirilebilir ve umut vaat eden kararlı elektrokimyasal özellikleri göz önüne alındığında, sürdürülebilir sonuçlara yol açacağını rapor etmişlerdir.

2015 yılında Lin ve ekibinin Stanford Üniversitesinde yaptığı çalışmada alüminyum metal anot ve üç boyutlu grafit köpük katot (pirolitik grafit, PG) kullanılarak hızlı şarj edilebilir, uzun çevrim boyunca yüksek kapasiteye sahip bir alüminyum batarya sistemi geliştirmişlerdir [6]. Sistem, iyonik sıvı elektrolit [EMIm]Cl:AlCl₃ içerisinde, anotta alüminyumun elektrokimyasal olarak biriktirilmesi ve grafit katotta kloroalüminat anyonlarının yapıya interkalasyonu/deinterkalasyonu prensibiyle çalışmaktadır. Tasarlanan hücre 2V'a yakın yüksek bir deşarj voltaj platosu ile yaklaşık 70 mAh/g'lık spesifik kapasiteye ve %98'lik bir kolombik verimliliğe sahiptir. Katotun, hızlı anyon difüzyonu ve interkalasyonu sağladığı, 4000 mA/g - 5000 mA/g gibi yüksek bir akım yoğunluğuyla yaklaşık birkaç dakikalık şarj süresinde kapasite düşüşü olmadan 7500'den fazla döngüye sahip olduğunu gösteren ilk çalışmadır. Anot ve katotta meydana gelene redox reaksiyonlarına bakıldığında (**Denklemler 2.11 ve 2.12**), anot tarafında, metalik Al ve elektrolitten gelen AlCl₄⁻ anyonu, deşarj sırasında Al₂Cl₇⁻'ye dönüştürülmüş ve pirolitik karbon katmanlarına interkale olmuştur. Şarj ve deşarj boyunca bu işlem tersinir şekilde başarıyla gerçekleşmiştir. Bu Al/PG sistemi, 40Wh/kg güç yoğunluğuna sahip olarak kurşun-asit ve Ni-MH pillerle karşılaştırılabilir olduğunu göstermiştir.



Son yıllarda şarj edilebilir bataryaların geri dönüştürülmesi ve değerli metallerin, aktif malzemelerin tekrar geri kullanılması konusunda gösterilen hassasiyet sebebiyle, Pham ve ekibi, kullanılmış pillerden grafit/karbon bazlı negatif elektrotların ve alüminyum akım toplayıcıların, bataryaların kontrollü sökülmesiyle sistemden bertaraf etmişler ve yeniden kullanılması için çıkardıkları alüminyum ve grafit aktif malzemesini yeni, sürdürülebilir ve ucuz Al iyon sisteminde kullanmışlardır [15]. Geri dönüştürülmüş genişletilmiş grafitin yarım hücre elektrokimyasal testleri Swagelok kullanılarak alüminyum anot elektrotuna karşı, 1-etil-3-metimidazolyum klorür [EMIm]Cl:AlCl₃ elektroliti içerisinde ve 50 mA/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiş ve uzun döngüler boyunca stabil kalarak 124 mAh/g deşarj kapasitesi vermiştir. Böylece, atık/geri dönüştürülmüş elektrot malzemelerinin sürdürülebilir batarya teknolojisi için elektrot malzemesi olarak yeniden kullanılması, ömrünü

tamamlamış pillerin geri dönüşümü için uygun bir çözüm olarak görüldüğü rapor edilmiştir.

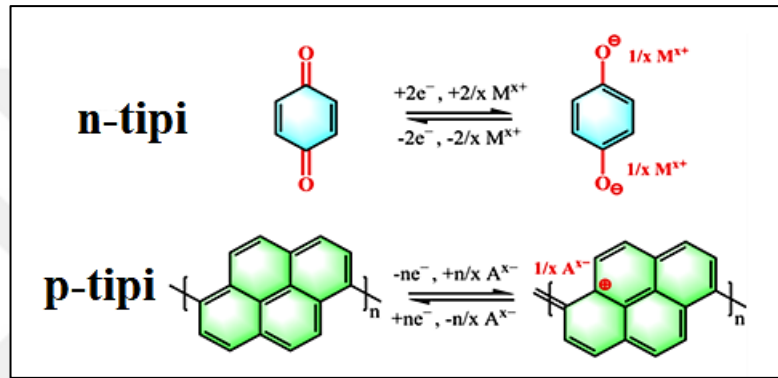
2.3.2. Organik Elektrotlar

Artan enerji talebini sürdürülebilir bir şekilde karşılamak amacıyla, organik karbonil bileşikler, yüksek kapasiteleri, esnek yapıları, düşük maliyetleri, çevre dostu olmaları, yenilenebilirlikleri nedeniyle, bataryalarda elektroaktif malzemeler olarak son zamanlarda dikkat çeken yapılar olmaya başlamışlardır. Ancak bunun yanı sıra organik bileşiklerin elektrolitlerdeki çözünürlükleri ve düşük iletkenlikleri gibi problemler kullanımlarını kısıtlasa da inorganik bileşiklere alternatif adaylar olarak gösterilmektedirler. Organik elektrotaktif bileşikler, kolay modifiye olması ve ucuz hammaddelerden üretilmesi bakımından yüksek kapasite ve güç yoğunluğuna sahip bataryaların oluşturulabilmesi için sürdürülebilir yeşil malzemeler haline gelmiş; bu yönleriyle geniş bir araştırma alanı oluşturmuşlardır [93].

Organik elektrotlar, Li, Na, K, Mg, Al gibi farklı iyonlara karşı elektrokimyasal performans sergilemeleri nedeniyle gelecekteki batarya çalışmaları için elektrot malzemeleri olarak artan bir ilgi görmektedirler. Elektrokimyasal aktiflikleri ve kolay yeniden üretilabilir sentez yöntemleri ile polimerik redoks aktif malzemeler, geleneksel inorganik elektrotlara güçlü bir alternatif olarak yüksek pil performansı açısından öne çıkmaktadır [94,95]. Ayrıca, organik elektrot aktif malzemeleri, düşük karbon ayak izi ile organik hammaddeden kolay ve nispeten daha düşük maliyetle üretilirler [96,97]. Bu da organik elektrotları sulu elektrolit Al iyon bataryalar için hem ucuz hem de sürdürülebilir elektrot malzemesi yapmaktadır. Organik katot malzemeler arasında kinonlar, karbonil bileşikleri yüksek enerji yoğunlukları, multi-elektronlu sistemlerin oluşturulmasına izin veren yüksek elektroaktif merkezlere sahip olmaları ve Li, Na, K, Mg, Al gibi iyonlara karşı elektrokimyasal kararlılıklarından dolayı araştırmacıların dikkatini çekmiştir [98].

Genel olarak bakıldığında organik elektrot malzemeleri, n-tipi, p-tipi ve bipolar olmak üzere 3 kategoriye ayrılmaktadır. **Şekil 2.6.**'da görüleceği üzere, deşarj aşamasında, n-tipi organik malzemelerinin redoks aktif yüzeyleri (karbonil/imin bölgeleri), başlangıçta indirgenerek pozitif yüklü katyonları (Zn, Al, Mg) depolamak için arayüzey koordinasyon bölgeleri olarak negatif yüklenir. n-tipi organik malzemeler,

diğer iki türe göre (p-tipi ve bipolar) birim ağırlık başına daha fazla elektroaktif bölgeden oluşur dolayısıyla daha iyi elektrokimyasal kapasite performansları sergileyebilirler [99]. p-tipi organik malzemeler (trifenilamin türevleri, organosülfür polimerleri) başlangıçta yükseltgenerek elektronların zincirden uzaklaştırıldığı ve pozitif yükle yüklenen yapının daha sonra, şarj sırasında yük durumunu dengelemek için elektrolit anyonlarıyla reaksiyona girdiği reaksiyon sürecinden geçer. Kinonlu bileşikler n-tipi organik malzemeler grubuna girmektedir. Karbonil grupları ve katyonlar arasındaki mekanizmaları, şarj ve deşarj sürecinde çok az yapı bozulmasına yol açtığı için umut verici organik katot malzemeleri olarak kabul edilmektedir.



Şekil 2.6: n-tipi ve p-tipi organik pozitif elektrotların metal bataryalar için yükseltgenme ve indirgenme mekanizmaları.

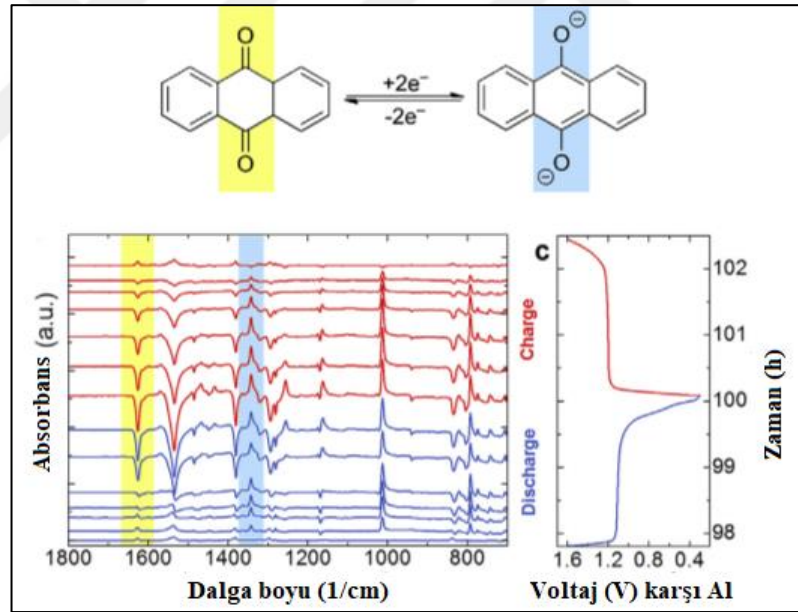
Organik elektrotlar arasında yer alan antrakinon (AQ), türevleri, benzokinon ve düşük molekül ağırlıklı, fonksiyonelleştirilebilen karbonil yapıları polimerik malzemeler, Li bataryalar için ilgi çekici bulmuş olsa da; sulu elektrolit Al-organik piller üzerine yapılan çalışmalar hala sınırlıdır. **Tablo 2.3'**de bazı kinonlu yapıların farklı iyonlar için kapasite ve enerji yoğunlukları verilmiştir. Enerji yoğunluğu, aktif malzemelerin kütlesi baz alınarak hesaplanmıştır. Mg ve Al organik hücrelerin voltajları, Li hücrelerinin voltajları ile metallerin redoks potansiyellerindeki farklar dikkate alınarak belirlenmiştir [100]. Kinonlu birleşiklerin tek değerlikli Li iyon performansının yanında, çok değerlikli Mg ve Al iyonu için de kıyaslanabilir bir enerji yoğunluğu ve redox potansiyeline sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 2.3: Li, Mg ve Al metal anot ve antrakinon, 1,4-naftakinon, 1,4-benzokinon katot kullanan farklı metal-organik piller için teorik katot kapasiteleri, voltajları ve enerji yoğunlukları.

	Antrakinon	1,4-Naftakinon	1,4-Benzokinon
Katot Kapasitesi (mAh/g)	257	339	496
Voltaj karşı Li	2,2 V	2,4 V	2,7 V
Enerji yoğunluğu (Li)	530 Wh/kg	748 Wh/kg	1187 Wh/kg
Voltaj karşı Mg	1,5 V	1,7 V	2,0 V
Enerji yoğunluğu (Mg)	345 Wh/kg	500 Wh/kg	810 Wh/kg
Voltaj karşı Al	0,8 V	1,0 V	1,3 V
Enerji yoğunluğu (Al)	189 Wh/kg	304 Wh/kg	553 Wh/kg

Bitenc ve Dominko'nun 2020 yılında, Al anot, AQ katot ve $\text{AlCl}_3\text{:}[\text{EMI}]\text{Cl}$ (1,5:1) iyonik elektrolit kullanarak yaptıkları çalışmada operando teknikleri kullanarak organik katot-Al mekanizmasını incelemişlerdir. Al-AQ etkileşimini ve katottaki elektrokimyasal mekanizmayı açıklamak için, *operando* ATR-IR spektroskopisini kullanmışlardır [21]. AQ'nun elektrolit içerisinde çözünmesinin önüne geçebilmek için çalışma elektrotunu 3 gün elektrolit içerisine daldırarak, daldırılmayan elektrot ile karşılaştırmışlardır. Elektrolit içerisinde dengeye gelmeyen AQ-Al çiftiyle çalıştıklarında, *operando* AT-IR spektrumunda çok belirgin piklerin oluştuğunu rapor etmişlerdir. Bu yöntem AQ'nun 1,1 V'ta tek bir deşarj platosu oluşmasına neden olmuştur. 1,1 V'deki bu platonun AQ ile etkileşime giren ve elektrolitten gelen Al iyonlarından kaynaklandığını rapor etmişlerdir. Elektrokimyasal stabilizasyondan sonra çözünme etkisinin minimuma indirilmesiyle yalnızca 1627 cm^{-1} bandında şarj ile artan ve deşarj ile azalan $\text{C}=\text{O}-[\text{AlCl}_x]^{3-x}$ [$0 < x < 3$], pikine ait spektrumun olduğu görülmektedir. Elektrokimyasal stabilizasyondan sonra, AQ katot redoks mekanizmasının tersine çevrilebilirliğini kanıtlayacak şekilde deşarjla azalan ve tam tersi yönde artan piklerin olduğunu göstermişlerdir. Al-AQ batarya çiftinin C/5 akım yoğunluğu ve (0,3-1,5) V aralığında yapılan galvanostatik şarj deşarj testinde 10. döngüde 183 mAh/g (teorik kapasitenin %71'i) kapasiteye ulaşıldığı gözlenmiştir. Devam eden çevrimlerde kapasite düşmüştür ve bu da AQ'un çözünmesi şeklinde açıklanmıştır. Yine aynı ekibin 2021 yılında phenantrakinon (PQ) kullanarak yaptıkları Al-organik katot batarya çalışmalarında iyonik $\text{AlCl}_3\text{:}[\text{EMI}]\text{Cl}$ elektrolit

kullanılarak farklı kinon türevi olan katodun redox mekanizmalarını incelemişlerdir [101]. Pil çalışırken yapılan IR spektrumuna bakıldığında (Şekil 2.7), ilk döngü sırasında yaklaşık 1650 cm^{-1} 'de geniş pik azalması ve $1550\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ civarında iki çok güçlü tepe oluşumu, aktifleşen katot malzemesinin Al elektrolit ile etkileşime girmesi üzerine IR bantlarının değiştiğini gösterir. Deşarj sırasında en belirgin azalma 1548 ve 1299 cm^{-1} 'de gözlemlenebilir. Bu pikler, ilk döngüde gözlenen PQ ve Al elektrolit türleri arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak çevrim yenilendikçe tersine tekrar oluşur. Ek olarak, 1670 cm^{-1} 'de çok geniş karbonil piklerindeki azalma ve 1604 , 1482 ve 1363 cm^{-1} 'de yeni piklerin oluşumu PQ'nun radikal anyona metal bağlanmasına ve döngü sonunda tekrar PQ oluşumuna atfedilir, şeklinde raporlanmıştır. PQ katotunun farklı akım yoğunluklarında yapılan galvanostatik şarj-deşarj döngülerinde $0,5\text{C}$ akım yoğunluğunda en yüksek deşarj kapasitesine 158 mAh/g sahip olduğu ve Koulombik veriminin yaklaşık %99 ile 500 çevrim boyunca stabil kaldığı görülmektedir.



Şekil 2.7: AQ elektrotunun elektrokimyasal mekanizması ve *operando* ATR-IR spektrum grafiği [101].

Başka bir organik elektrot çalışması olarak, Zhang ve ekibinin 2021 yılında gerçekleştirdiği, kaliks[4]kinon (C4Q) katodu ve metalik Al anodu ile $1,0\text{ M Al(OTF)}_3$ sulu elektroliti içerisindeki Al-organik batarya mekanizması gösterilmektedir [82]. Bu çalışmada dikkat çeken, karbonil gruplarıyla koordine olan iyonun doğrudan Al^{+3} değil, çözeltide oluşan $[\text{Al(OTF)}]^{+2}$ kompleks katyonu olmasıdır.

Araştırmacılar, Al^{+3} iyonunun yüksek yük yoğunluğu nedeniyle büyük bir hidrasyon kabuğuna (solvation shell) sahip olduğunu, buna karşın $[Al(OTF)]^{+2}$ iyonu daha düşük derecede hidratlandığı için, C4Q'nun karbonil gruplarıyla daha kolay koordinasyon kurabildiğini ve şarj/deşarj sürecine aktif olarak katıldığını rapor etmişlerdir. Çoklu karbonil yapısına sahip C4Q bileşiğinin, aynı şartlarda diğer kinonlu bileşiklerle karşılaştırıldığında, daha düşük polarizasyonla daha yüksek bir kapasiteye sahip olduğunu göstermişlerdir.

Yapılan bir diğer çalışmada, tetrachloro-1,4-benzokinon (TCQ) organik bileşiği ticari olarak kullanılarak, yine $Al(OTF)_3$ sulu elektrolitinde ve 3-elektrotlu sistemde, grafit elektrot ve SCE referans elektrotuna karşı Al iyon performansları incelenmiştir [102].

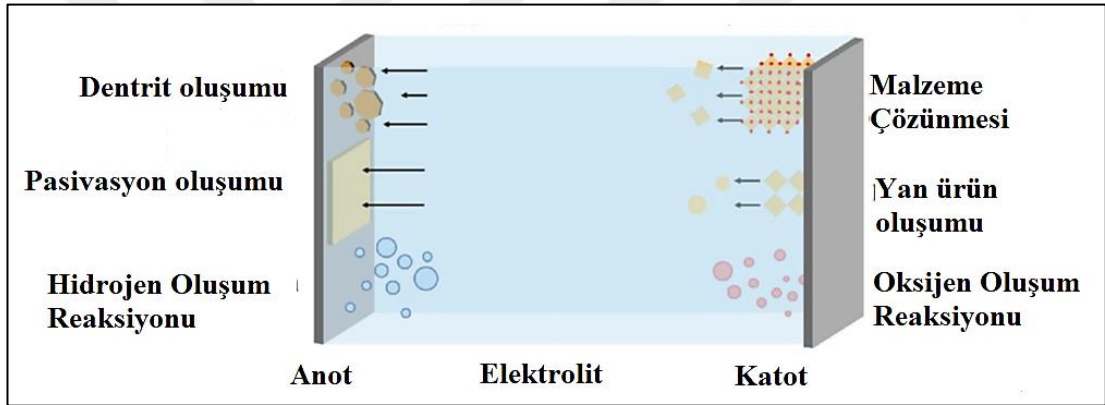
2.4. Alüminyum İyon Bataryalarda Karşılaşılan Problemler

Yukarıda da bahsedildiği gibi AIB'ler yüksek teorik kapasitesi, alüminyum cevherinin doğada bol bulunabilir olması, içsel güvenlik ve düşük maliyet potansiyelleri nedeniyle son yıllarda önemli gelişmeler gösteren yeni nesil bataryalardandır. Bu ümit verici özelliklere rağmen, uygulanabilirliğindeki zorluklar pratik gelişimlerini ve ticarileşmelerini engellemektedir [72]. Örneğin, alüminyumun üç değerlikli olması ve elektrolit içerisinde yüksek hidrasyon kabuğuna (solvation shell) sahip olması AIB'lerde alüminyum iyonlarıyla uyumlu seçimini zorlaştırır [103]. Birçok elektrot malzemesi, alüminyum iyonunun yapıya yerleşmesi ve yapıdan ayrılması sırasında yapısal bozulmaya uğrayabilir. Bu bozulma da bataryanın çevrim ömrünü azaltır.

Alüminyum, lityuma kıyasla dendrit oluşumuna daha az eğilimli olsa da uygunsuz döngü koşulları altında dendrit oluşumuyla ilgili sorunlar ortaya çıkabilir. Şarj işlemi sırasında homojen olmayan alüminyum birikmesi, pilin performansını etkiler ve alüminyumun yüksek reaktivitesi, elektrolit ile istenmeyen yan reaksiyonlara veya anot yüzeyinin pasifleşmesine yol açabilir. Buna ek olarak, iyonik ve sulu elektrolitlerdeki alüminyum anot ve kullanılan akım toplayıcıların yüzey korozyonu bu sorunları daha da kötüleştirir ve uzun vadeli çevrim kararlılığını korumak için zorlukları ortaya çıkarır [34]. Ayrıca alüminyum metal anotu, havaya maruz kaldığında veya kullanılan elektrolitlerde çevrim sırasında yüzeyinde pasif bir oksit tabakası oluşturmaya eğilimlidir. Bu tabaka bazen alüminyumı daha fazla

korozyondan koruyabilirken, aynı zamanda etkili şarj transferini engelleyerek (katı elektrot/elektrolit, SEI arayüzeyi oluşturarak) bataryanın performansını azaltır [104].

Hidrojen oluşumu reaksiyonu, özellikle şarj işlemi sırasında diğer bir kritik konudur. Hidrojen oluşum reaksiyonu, anot yüzeyindeki protonların veya su moleküllerinin azalması nedeniyle meydana gelir ve hidrojen gazının oluşumuna yol açar. Hidrojen üretimi sadece bataryanın Koulombik verimliliğini düşürmekle kalmaz, aynı zamanda geri dönüşümsüz yan/parasitik reaksiyonlara neden olarak bataryanın çevrim ömrünü kısaltır [105]. Kısacası, HER alüminyum iyonunun taşınmasıyla rekabet eder ve böylece genel enerji depolama verimliliğini ve çevrim kararlılığını azaltır. Şekil 2.8’de Al iyon bataryalarda karşılaşılan problemler şematik olarak gösterilmiştir ve takip eden alt başlıklarda sorunlar ayrıntılı olarak incelenmiştir.

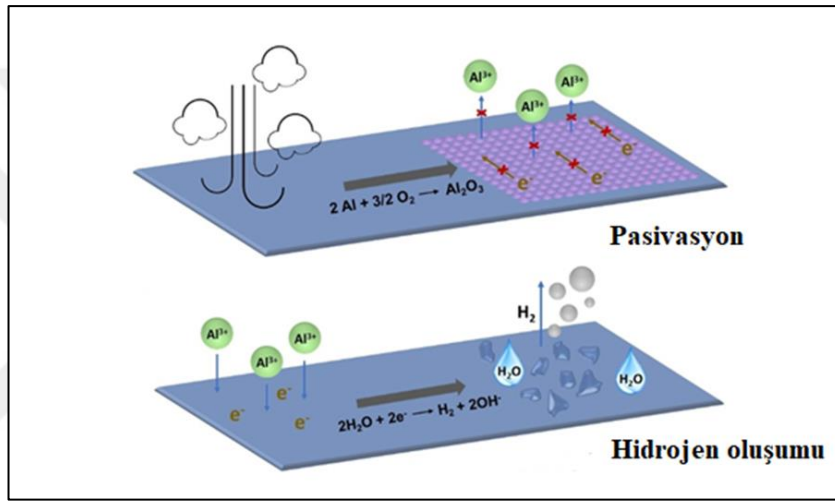


Şekil 2.8: Al bataryalarda karşılaşılan problemlerin şematik gösterimi.

2.4.1. Pasivasyon-Korozyon Etkisi ve Hidrojen Oluşum Reaksiyonu

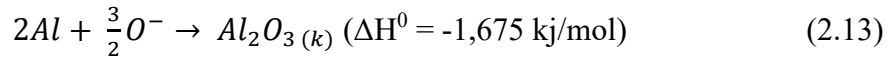
Pasivasyon, korozyon ve hidrojen oluşumu, sulu ve iyonik elektrolit Al-iyon bataryalarda anot olarak Al metali kullanıldığında, yukarıdaki bölümlerde de sıkça bahsedildiği gibi, karşılaşılan başlıca engellerdir. Aktif bir malzeme olarak Al yüzeyi oksijene, suya veya oksidanlara maruz kaldığında kolayca oksitlenebilir. Ortam atmosferinde, alüminyum doğal olarak yüzeyinde 2 ila 10 nm arasında değişen bir kalınlığa sahip ince, düzgün bir pasifleştirme tabakası oluşturur. Bu oksit tabakası nedeniyle, alüminyumun elektrokimyasal aktivitesi gecikir veya alüminyumun çözünmesine karşı bir bariyer oluşturduğu için etkisiz hale gelir. Bu, alüminyum soyma ve kaplama işlemlerine kinetik sınırlamalar getirir. Bu nedenle, pasifleştirme

film tabakasının bertarafı alüminyum anodunu aktive etmek için çok önemlidir [106,107]. Alüminyumun korozyon direnci, doğrudan pasifleştirme tabakasının kararlılığıyla ilgilidir. Alüminyum, genellikle anyonların pasifleştirme tabakasındaki çatlaklara/kusurlara nüfuz etmesiyle başlatılan çukurlaşma sebebiyle elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında korozyona (pitting corrosion) uğrayabilir. Alüminyumun korozyon hızı, elektrolitin pH'ı, sıcaklığı, Cl⁻ iyonlarının varlığı ve elektriksel iletkenliğinden de etkilenir. Düşük pH'ta, deşarj işlemi sırasında alüminyum, daha sonra elektrolit içinde çözünen Al iyonları oluşturmak için elektron kaybeder [108,109].



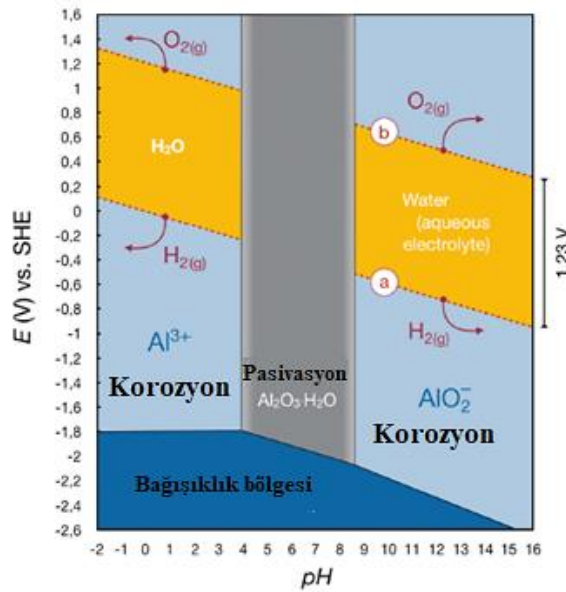
Şekil 2.9: Pasivasyon tabakasının ve hidrojen oluşumunun şematik gösterimi.

Standart koşullarda katı alüminyum oksidin (Al₂O₃) oluşum entalpisi -1,675 kJ/mol'dür, bu da demirin Fe₃O₄'e oksidasyon reaksiyonundan (-1,121 kJ/mol) daha yüksektir. Yani standart koşullarda, alüminyum anında (2–10) nm kalınlığında ince, bir Al₂O₃ yüzey tabakası oluşturur [110,111].



Çok ince oksit tabakası elektrik iletimini engellemez ancak elektrot elektrolit arayüzeyinde temas direnci oluşturur. Bu durum alüminyumun çözünme ve yerleşme mekanizması için bir bariyer oluşturur bu da alüminyum metalinin negatif elektrot olarak kullanımında zorluk yaratır [112–114]. Bu nedenle, bu doğal olarak oluşan oksit tabakası alüminyumun elektrokimyasal davranışını etkiler. Alüminyumun oksitleyici

ortamlardaki davranışı, Pourbaix diyagramı ile Şekil 2.10’da gösterildiği gibi açıklanabilir.



Şekil 2.10: Al metalinin 25 °C su içerisindeki Pourbaix diyagramı.

Diyagram, yukarıda verilen alüminyum-H₂O sisteminde olası kararlı, pasif ve korozyon fazlarını gösterir. Alüminyum metali, farklı pH’larda (asidik ve alkali koşullarda) Al³⁺ ve/veya AlO₂⁻ iyonları şeklinde çözülürken, yaklaşık suyun stabil kaldığı 1,23 V voltaj aralığının dışına çıkmadığında içsel bir gaz oluşumu (H₂ ve O₂) meydana getirir. Bu da batarya uygulamalarında düşük Koulombik verimin başlıca sebepleri arasında gösterilir. Pasivasyon bölgesinde yani pH 4 ile 8,6 arasında Al₂O₃.H₂O kararlı ve alüminyumu koruyan bir tabaka oluşturur. Oluşan bu ince alüminyum oksit tabakası, pasifleştirmenin yararlı olduğu birçok uygulamada (örneğin, organik elektrolit pillerde akım toplayıcı olarak) alüminyumun başarılı bir şekilde kullanılmasını sağlar ancak batarya uygulamalarında oluşan bu geri dönüşüm tabakası Al iyonunu yerleşme mekanizmasını engelleyerek elektrokimyasal performansını ve çevrim ömrünü düşürür.

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

Tez çalışması kapsamında sunulan deneysel yöntemler bölümünde, kullanılan malzemelerin sentez ve karakterizasyon teknikleri, elektrot hazırlama ve hücre oluşturma metotları, kullanılan elektrolitlerin optimizasyonu ve elektrokimyasal karakterizasyonlarından bahsedilmiştir.

3.1. Malzeme Sentez ve Karakterizasyonu

Bölüm 5.3'te deneysel sonuçları verilen inorganik TiO_2 elektrot malzemesi sol-gel metoduyla sentezlenmiştir. Titanyum (IV) izopropoksit (Sigma Aldrich) başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. 1,4 ml titanyum (IV) izopropoksit, oda sıcaklığında iki saat boyunca 50 ml etanol içerisinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır (Sol-1). Bu karışım daha sonra 50 ml deiyonize su içerisine (Sol-2) damla damla eklenmiş ve tekrar 2 saat karıştırılmıştır. Elde edilen beyaz çökelti, sırasıyla etanol ve deiyonize su ile santrifüj ile yıkamış ve filtrelenen çökelti bir gece boyunca 80 °C'de etüvde kurutulmuştur. Daha sonra istenen kararlı kristalografik yapıyı elde etmek amacıyla 400 °C'de 4 saat hava ortamında kül fırında kalsine edilmiş ve anataz faz TiO_2 elde edilmiştir [75,86].

Yine aynı bölüme konu olan Bi_2O_3 -CNF (karbon nanofiber) elektrotu, Sabancı Üniversitesi Öğretim Üyesi Dr. Serap Hayat Soytaş tarafından sentezlenmiş ve 2019 yılındaki çalışmalarında, Na-iyon bataryalar için elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır [115]. Kısaca, Bi_2O_3 -CNF nanokompoziti, öncelikle poli(akrilonitril-co-N-vinil piroolidon (P(AN-co-VP))) kopolimerinin, DMF içerisinde çözülerek %20 oranında BiCl_3 eklenmesiyle hazırlanmıştır. Elde edilen çözelti, elektrospin edilerek fiber formunda toplanmıştır. Toplanan fiberler, önce 200 °C'de hava atmosferinde, ardından 800 °C'de argon atmosferi altında karbonize edilerek Bi_2O_3 -CNF nanokompoziti olarak elde edilmiştir.

Bölüm 6'da bahsedilen, çoklu redox aktif bölgelere sahip aromatik karbonil yapılı, polifosfazen bağlı heksakis (2-antrakinoniloksi) siklotrifosfazen (THAQ) organik elektrotu Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü tarafından sentezlenmiştir [116]. Kısaca, THAQ, heksaklorosiklotrifosfazen (HCCP, Sigma Aldrich, %98 saflık) ile 2-

hidroksiantrasinon (Sigma Aldrich) arasında, baz olarak sodyum hidrür (NaH, %60 yağ süspansiyonu, Sigma Aldrich) varlığında, argon atmosferi altında kuru THF içinde gerçekleştirilen tek adımlı bir nükleofilik sübstitüsyon tepkimesi ile elde edilmiştir. Reaksiyon karışımı 96 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtılmış ve elde edilen ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır.

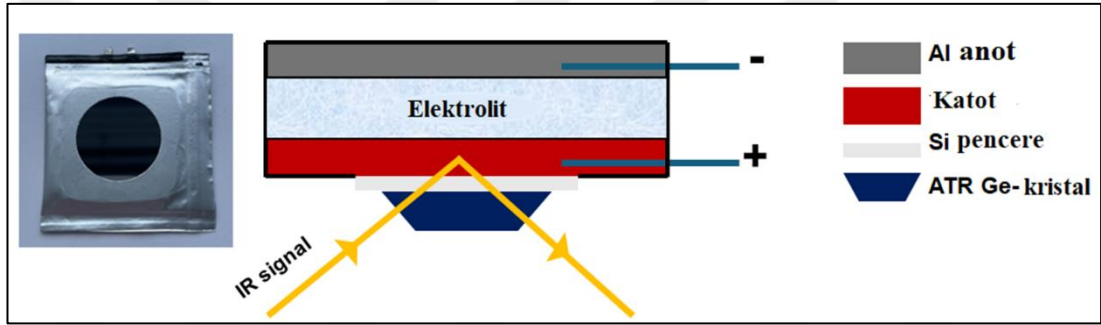
Bölüm 7'ye konu olan tetrakinoksalinkatechol (TQC) organik elektrotu, Slovenya'da bulunan National Institute of Chemistry (NIC) kurumunda, Prof. Dr. Robert Dominko'nun ekibi tarafından sentezlenmiştir [97]. NIC'te sentezlenen TQC, sodyum rodizonat ve 2,3-diaminofenazin, oksijensiz glasyal asetik asit ile karıştırıldıktan sonra inert atmosferde 120 °C'de 48 saat kalsine edilmiştir. Daha sonra yıkanan ve kurutulan katı 24 saat boyunca etanol ile Soxhlet ekstraksiyonu ile saflaştırılarak %98 verimle toz halinde elde edilmiştir.

Tez kapsamında çalışılan malzemelerin kimyasal, yapısal ve morfolojik karakterizasyonları için çeşitli teknikler, *ex-situ* ve *operando* (yerinde) olmak üzere kullanılmıştır.

- *Kızılötesi spektroskopisi (FT-IR/AT-IR)*, kızılötesi ışığın madde ile etkileşimini analiz etmek için kullanılan tahribatsız bir karakterizasyon tekniğidir. Bir numuneden kızılötesi radyasyon geçirilerek, farklı frekanslarda emilen radyasyon miktarı ölçülür. Spektrum, bir numunedeki fonksiyonel grupları ve kimyasal bağları tanımlamak için kullanılır. *Ex-situ* FT-IR ölçümleri, oda sıcaklığında ve 650-4000 cm⁻¹ bant aralığında Bruker Alpha-P cihazı kullanılarak ATR modunda yapılmıştır.

NIC'te gerçekleştirilen AT-IR kullanılarak yapılan karakterizasyonlarda ise, kullanılan elektrotlar ve aktif malzemeler, argon dolu eldivenli kabin içerisinde 2 ml kuru THF ile yıkanmış ve kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra yaklaşık %1 (kütlece) aktif madde içeren KBr peletleri hazırlanmıştır. Spektrumlar IR Alpha II (Bruker) cihazında, 4000-500 cm⁻¹ bant aralığında ve 64 tarama üzerinden ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elektrotların spektrumları alınırken aktif olmayan bileşenlerin (örneğin bağlayıcı, karbon katkı maddesi) spektrumlarına katkıda bulunmadığından emin olmak için, sadece bağlayıcı (PTFE) ve karbon siyahı (Printex XE2 karbon) içeren elektrotlar referans olarak kaydedilmiştir.

- *Operando AT-IR spektroskopisi*, Ge ATR kristaline ve sıvı N₂ soğutmalı cıva-kadmiyum-tellür (mercury cadmium telluride, MCT) dedektörüne sahip Bruker Vertex 80 spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. Spektrumlar, batarya hücresinin galvanostatik çalışması sırasında 4000-700 cm⁻¹ bant aralığında ve ex-situ ölçümde olduğu gibi 64 tarama ile absorbands modunda, katodun arka tarafındaki Si penceresinden her 2 dakikada bir eşzamanlı olarak toplanmıştır. Referans spektrumların çıkarılması, Si pencere ve elektrolitten kaynaklanan IR bantlarını çıkarmak ve çevrim sırasında spektral değişiklikleri daha iyi görselleştirmek için ayrı ayrı alınmıştır. **Şekil 3.1**'de *operando* AT-IR spektroskopisinin şematik gösterimi ve Si pencere ile oluşturulan kese tipi batarya hücresi gösterilmektedir.



Şekil 3.1: Si pencere içeren kese tipi batarya hücresi ve *operando* AT-IR şematik gösterimi.

- *X-ışını kırınımı (X-Ray diffraction, XRD)*, kristallerin üç boyutlu kristalografik yapısını atomik çözünürlükte belirlemek için kullanılan yapısal bir tekniktir. X-ışını bir kristal kafese gönderildiğinde, kafes düzlemleri X-ışınlarını kırar ve kırınımına uğrayan ışınlar bir kırınım deseni oluşturur. Noktaların konumu ve yoğunluğu, kristal kafes ve kristal içindeki atomların düzenlenmesi hakkında bilgiler sağlar. Malzemelerin kristalografik karakterizasyonu XRD Bruker D8 (Cu-K α radyasyon-2 θ modunda, λ = 1.5406 nm) cihazı ile belirlenmiştir.
- *Taramalı elektron ve yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopisi (SEM ve TEM/HR-TEM)*, numunenin yüzeyini taramak için yüksek enerjili elektronlardan oluşan ışınları kullanan ve böylece numunenin yüzeyinin yüksek çözünürlüklü görüntülerini oluşturmayı sağlayan mikroskopik görüntüleme tekniğidir. SEM, enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDX)

ile birleştirildiğinde, EDX dedektörleri numune tarafından yayılan X-ışınlarını toplar ve numunede bulunan elementler hakkında bilgiler verir. Kullanılan malzemelerin morfolojik karakterizasyonları SEM Philips XL30 taramalı elektron mikroskobu ve karanlık alan (HAADF) dedektörü ile donatılmış TEM/HR-TEM (JEOL JEM 2100F) cihazı ile yapılmıştır.

3.2. Elektrot Hazırlama ve Hücre Oluşturma

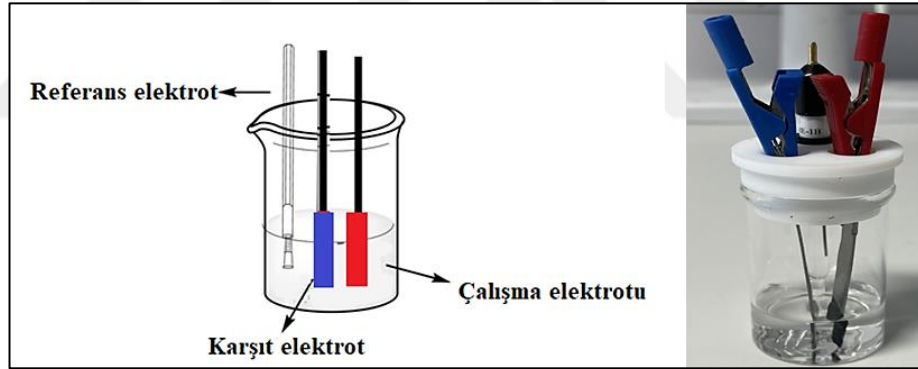
Kullanılan elektrotlar, kullanılmış olan her bir elektrokimyasal hücre için farklı yöntemlerle oluşturulmuştur. Sol-gel metoduyla sentezlenen anataz faz TiO_2 elektrotu, n-metil-2-pirolidon (NMP) çözücüsünde %80 aktif malzeme, %10 Karbon Super-P iletken katkı maddesi ve %10 poliviniliden florür (PVDF) bağlayıcı bileşimiyle hazırlanmıştır. Önce aktif malzeme, iletken karbon ve bağlayıcı yarım saat havanda karıştırıldıktan sonra NMP çözücüsü eklenerek elektrot çamuru olarak hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu elektrot çamuru, her bir boş akım toplayıcısı üzerine (grafit plaka, paslanmaz çelik, nikel ve titanyum folyo) 1 cm^2 alan olacak şekilde kaplanmış ve 60°C 'de bir gece boyunca etüvde kurutulmuştur. 3-elektrotlu beher hücre sisteminde kullanılan bütün elektrot malzemeleri için aynı prosedür uygulanmıştır.

2-elektrotlu Swagelok hücre ve kese hücre tiplerinde kullanılan elektrotlar “free-standing” olarak, yani hiçbir akım toplayıcı üzerine kaplanmadan “kendi kendine duran” macun şeklinde hazırlanarak oluşturulmuştur. Çalışma elektrotları, ağırlıkça %60 aktif malzeme, %30 Printex XE2 karbon siyahı ve %10 politetrafloroetilen (PTFE) bağlayıcının (ağırlıkça %60'lık dispersiyonu, Sigma Aldrich), 2-propanol içinde karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Karışım, bir planeter bilyalı değirmende (Retsch PM100) 300 rpm'de 30 dakika boyunca hava ortamında öğütülmüştür. Elde edilen macun, cam üzerinde ve parşömen kağıt arasında silindir ile ince film halinde şekillendirilmiş ve daha sonra elde edilen bu filmler dairesel disk ($\phi=12 \text{ mm}$) ile kesilmiştir. Kesilen elektrotlar bir gün boyunca 50°C etüvde kurumaya bırakılmıştır. **Şekil 3.2**'de kendi kendine duran, macun kıvamında hazırlanan elektrot gösterilmektedir.



Şekil 3.2: Kendi kendine duran (free-standing) elektrotların hazırlanması.

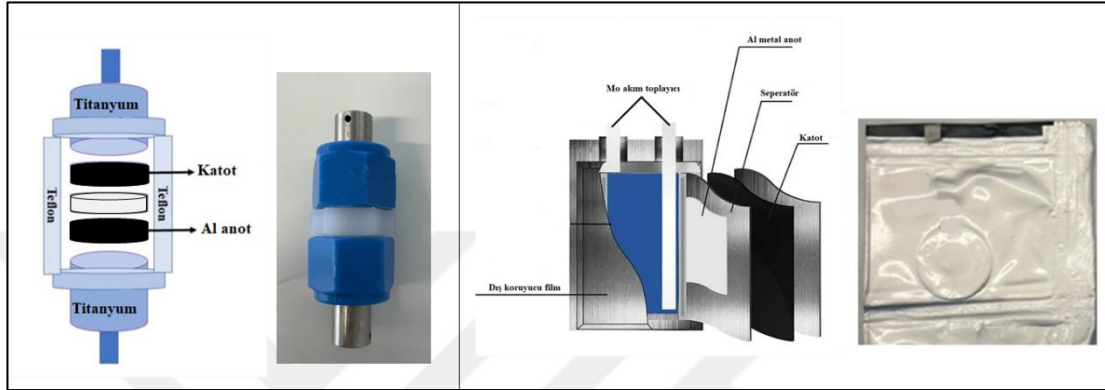
Elektrotların, sulu elektrolit yarım hücre galvanostatik şarj-deşarj (GCD), döngüsel voltametri (CV) ve potansiyodinamik analizleri **Şekil 3.3**'te gösterilen 3-elektrotlu beher hücre konfigürasyonunda gerçekleştirilmiştir. Akım toplayıcı üzerinde sürülerek hazırlanan çalışma elektrotlarının performansları, grafit plaka karşıt ve Ag/AgCl referans elektrotuna karşı, beher hücrede yaklaşık 10 ml sulu elektrolit içerisinde inert bir atmosfer oluşturmak adına sistemden N_2 gazı geçirilerek test edilmiştir.



Şekil 3.3: 3-elektrotlu sulu elektrolit Al-iyon bataryada kullanılan beher tipi hücre.

Al metal (%99,99, 0,1 mm, Alfa Aesar) anodu kullanılarak yapılan sulu ve iyonik elektrolit çalışmaları **Şekil 3.4**'te gösterilen 2-elektrotlu titanyum milli (titanium rod) teflon Swagelok ve kese hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Swagelok tipi batarya hücreleri için, kendi kendine duran katot elektrotları ve anot olarak kullanılan Al metali delgeç ile kesilmiş ($\phi = 12$ mm) ve cam elyaf speratör (Whatman GF/A), 80-100 μ L elektrolit ile ıslatılarak birleştirilmiştir. Al metali hem karşıt hem de referans elektrot olarak kullanılmıştır. Sulu elektrolit hücreler oda sıcaklığında ve hava ortamında oluşturulurken, iyonik sıvı elektrolitli hücreler argon dolu eldivenli kabin içerisinde ($O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 1$ ppm) aynı prosedürle birleştirilmiştir.

2-elektrot kese hücreler oluşturulurken ise, çalışma elektrotu olarak kullanılan elektrot macunları $\phi = 12$ mm çapında, karşıt elektrot ve referans elektrot olarak kullanılan Al folyo $\phi = 16$ mm çapında disklerle kesilmiştir. İki molibdenyum (Mo, %99,95, 0,025 mm, Alfa Aesar) akım toplayıcı arasına sırayla katot, elektrolit ile ıslatılmış 20 mm çapındaki seperatör ve Al anot folyo yerleştirilerek eldivenli kabin içerisinde vakumlu sıcak press ile mühürlenerek kapatılmıştır.



Şekil 3.4: 2-elektrotlu sulu ve iyonik elektrolit Al-iyon bataryada kullanılan Swagelok tipi ve kese tipi (pouch cell) hücre.

3.3. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal karakterizasyonları için elektrotların galvanostatik şarj-deşarj testleri, C-rate hız testleri, çevrimsel ve lineer voltametri ölçümleri, ptansiyodinamik analizleri (lineer polarizasyon direnci, LPR), VMP3/MPG Biologic çok kanallı potansiyostat kullanılarak yapılmıştır. Veriler EC-Lab ve Origin Software programlarında oluşturulmuş ve hesaplanmıştır.

- **Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) tekniği:** Sabit akım şarj-deşarjı olarak da bilinen galvanostatik şarj-deşarj (GCD) tekniği, bataryalar, süperkapasitörler gibi enerji depolama cihazlarının performansını değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan bir elektrokimyasal karakterizasyon yöntemidir. Bu teknikte, cihaza galvanostatik modta sabit bir akım uygulanır ve ortaya çıkan voltaj tepkileri şarj vedeşarj süreçleri boyunca zaman içinde kaydedilir. Bu yaklaşım, enerji depolama sistemlerinin performansının anlaşılması için gerekli olan parametrelerin belirlenmesine olanak tanır. Bataryanın farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasiteleri (mAh/g), kapasite düşüşleri, uzun çevrim

şarj-deşarj döngüleri, enerji ve güç yoğunlukları, C-rate hız performansları, Koulombik verimi gibi kritik parametreler GCD metoduyla tayin edilir.

Bataryaların galvanostatik çevrimi sırasında, şarj vedeşarj akımı genellikle bataryanın tamamen şarj olduğunda sahip olduğu kapasite değerinden hesaplanan bir C-oranı olarak ifade edilir. C oranı, bir bataryanın tamamen şarj veyadeşarj olma oranının bir ölçüsüdür. Örneğin, 1C'lik bir oran, bataryanın teorik kapasitesine erişmek için bir saatte şarj veyadeşarj için gerekli akımın uygulandığı anlamına gelir. Diğer bir örnek olarak, 0,1C'lik bir C-oranında bahsediliyor ise bataryanın teorik kapasitesine ulaşabilmek için on saatlik bir şarj vedeşarj akımının uygulandığı anlamına gelmektedir.

Şarj vedeşarj sırasında, spesifik kapasite $C(Ah)$, akımın $i(A)$, ilgili adımda uygulanan şarj veyadeşarj süresi $t(s)$ ile çarpılıp ve zamanlar arasındaki dönüşüm faktörü olan 3600 (s/h)'e bölünerek hesaplanır.

$$C(Ah) = \frac{i(A) \times t(s)}{3600(\frac{s}{h})} \quad (3.1)$$

Ya da başka bir değişle malzemenin teorik kapasitesi **Denklem 3.2**'deki Faraday Kanunu'nu kullanarak hesaplanır.

$$Teorik\ Kapasite \left(\frac{mAh}{g} \right) = \frac{F \times n}{3,6 \times M_A} \quad (3.2)$$

Sırasıyla F, n, M_A ; Faraday sabiti ($C=96485\text{ C/mol}$), transfer edilen elektron sayısı ve malzemenin aktif mol kütleini (g/mol) ifade etmektedir.

- **Lineer ve döngüsel voltametri (LSV ve CV):** Döngüsel voltametri (CV), uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak, bir elektrokimyasal sistemin akım tepkisini ölçen yaygın olarak kullanılan bir elektrokimyasal tekniktir. Elektroaktif türlerin redoks özellikleri hakkında, çalışma voltaj penceresi, oksidasyon ve indirgeme işlemi sırasında transfer edilen elektron sayısı gibi bilgi edinilmesini sağlar. LSV de, CV gibi standart bir elektrokimyasal protokoldür. CV'nin aksine, geriye doğru tarama yapılmaz, yalnızca ileri tarama uygulanır. Bu tez kapsamında LSV, elektrolitlerin oksidatif kararlılığının araştırılması için kullanılmıştır. Potansiyeller, malzemenin sisteme hiçbir akım uygulanmadan sahip olduğu açık devre voltajı

değerinden (OCV, open-circuit voltage), istenilen bir üst voltaj aralığına kadar belirli bir tarama hızında taranır. Bu teknik de redoks potansiyelinin ve kinetik parametrelerin belirlenmesine olanak tanır.

- **Lineer polarizasyon (LPR) ve Tafel yöntemi:** Doğrusal polarizasyon ve Tafel tekniği, batarya bileşenlerinin, özellikle akım toplayıcıların ve kullanılan metal anotların korozyon davranışlarını izlemeye kullanılır. Bu teknik malzemenin polarizasyon direncinin (R_p) ve korozyon potansiyeli (E_{corr}) etrafındaki, korozyonun bir ölçüsü olan korozyon akımının (I_{corr}) belirlenmesi için tasarlanmıştır. R_p , potansiyel-akım yoğunluk eğrisinin eğimi olarak tanımlanır. Korozyon hızını bir ölçüsü olan I_{corr} 'u belirlemek amacıyla LPR ölçümleri ile polarizasyon eğrileri elde edilir ve deneysel olarak elde edilen polarizasyon eğrilerine ($\log(i)$ vs. $E(V)$) korozyon potansiyeline (E_{corr}) yakın olan alandan Tafel ekstrapolasyonu uygulanır. **Denklem 3.3**'te gösterilerin Stern-Geary denklemleri polarizasyon direnci ile korozyon akımı arasındaki ilişkiyi açıklar [117].

$$B = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,303 \times (\beta_a + \beta_c)} \rightarrow i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (3.3)$$

B terimi Stern-Geary sabitidir. β_a ve β_c sırasıyla anodik ve katodik Tafel sabitleridir. R_p polarizasyon direnci olarak ifade edilir (ohm/cm), i_{corr} korozyon akımı değeridir ve birimi $\mu A/cm^2$ 'dir. Anodik ve katodik sabitler (β_a , β_c), korozyon voltajı (E_{corr}) ve korozyon akımı (i_{corr}) değerleri ASTM standartlarında sağlanan eşdeğer kütle ve yoğunluk değerleri kullanılarak hesaplanır [118]. Genellikle korozyon akımı değeri, $\mu A/cm^2$ cinsinden hesaplanır ve daha sonra karşılık gelen metal malzemelerin eşdeğer ağırlığı ve yoğunluğu dikkate alınarak milimetre/yıl (mmpy) birimine dönüştürülür.

3.4. Kullanılan Elektrolitler

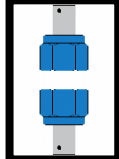
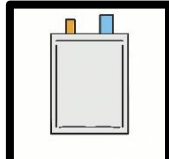
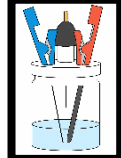
Yapılan tez çalışması kapsamında, Al iyon bataryaların geliştirilmesi, sulu elektrolit (AE) ve iyonik sıvı (IL) olmak üzere iki farklı elektrolit ortamında gerçekleştirilmiştir. Sulu elektrolitler $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ ve $Al(NO_3)_3$ tuzlarının belirli mol oranlarında, deiyonize su ile karıştırılmasıyla, oda sıcaklığında ve hava ortamında hazırlanmıştır. Farklı molaritelerde Al tuzlarıyla hazırlanan sulu elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri

(Mettler Toledo S230) ve pH (HANNA-HI2002 pH-metre) ölçümleri alınarak kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.

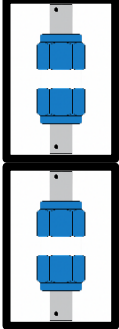
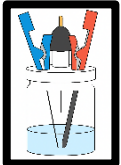
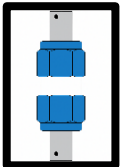
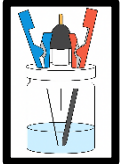
İyonik sıvı elektrolit ise argon dolu eldivenli kabin ($O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 1$ ppm) içerisinde inert atmosferde hazırlanmıştır. Susuz $AlCl_3$ eldivenli kabin içerisinde alınmadan önceden vakum altında kurutulmuştur. $AlCl_3/[EMIm]Cl$ (1-etil-3-metilimidazolyum klorür, Acros %97) reaksiyonun oldukça ekzotermik olması nedeniyle $[EMIm]Cl$, $AlCl_3$ tuzuna yavaşça eklenmesiyle elde edilmiştir. Karışım bir gün boyunca argon dolu eldivenli kabin içerisinde karıştırılmış daha sonra oluşan açık sarı renkli iyonik sıvı elektrolit olarak kullanılmıştır. $AlCl_3$ ve $[EMIm]Cl$ arasındaki molar oran tüm deney setleri için 1,5:1 olarak sabit tutulmuş ve elektrolit $[EmImCl]:AlCl_3$ (1:1,5) şeklinde isimlendirilmiştir.

Bölüm 4 ve Bölüm 5'e konu olan elektrokimyasal testlerde kullanılan elektrotlar, hücre konfigürasyonları ve elektrokimyasal teknikler **Tablo 3.1**'de özetlenmiştir.

Tablo 3.1: Bölüm 4 ve Bölüm 5'te kullanılan, elektrokimyasal analizler, deneysel düzenekler, hücre tipleri, ve bileşenleri.

Elektrolitlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları (Bölüm 4.2)	
AE <u><i>Al Kaplama/Sıyırma ve Lineer Taramalı Voltametri (LSV)</i></u> - <i>Hücre tipi:</i> Swagelok hücre - <i>Akım toplayıcı:</i> Ti rod - <i>Karşıt ve referans elektrot:</i> Al  AE: Sulu elektrolit $AlCl_3$	IL <u><i>Al Kaplama/Sıyırma ve Lineer Taramalı Voltametri (LSV)</i></u> - <i>Hücre tipi:</i> Kase hücre - <i>Akım toplayıcı:</i> Mo - <i>Karşıt ve referans elektrot:</i> Al  IL: $AlCl_3$ + 1-etil-3-metilimidazolyumklorür ($[EMIm]Cl$)
Korozyon Etkisinin İncelenmesi (Bölüm 4.3)	
AE <u><i>CV ve Potansiyodinamik Korozyon Testleri</i></u> - <i>Hücre tipi:</i> Üç elektrotlu beher hücre - <i>Akım toplayıcıları:</i> Grafit Plaka (GP), Paslanmaz Çelik (SS), Nikel (Ni), Titanyum (Ti) - <i>Karşıt ve referans elektrot:</i> Platin ve $Ag/AgCl$ 	

Tablo 3.1: Devam

Alüminyum Anotun Korunması (Bölüm 5.2)	
AE <u><i>Lineer Taramalı Voltametri (LSV) Testleri</i></u> - <i>Hücre tipi</i>: Swagelok hücre - <i>Akım toplayıcı</i>: Ti rod - <i>Karşı ve Referans elektrot</i>: Al <u><i>Al Kaplama/Sıyırma, Simetrik Hücre Testleri</i></u> - <i>Hücre tipi</i>: Swagelok hücre - <i>Akım toplayıcı</i>: Ti rod - <i>Çalışma Elektrotu</i>: Kaplamasız Al veya PVDF+AlCl₃ kaplamalı Al - <i>Karşı ve Referans elektrot</i>: Kaplamasız Al veya PVDF+AlCl₃ kaplamalı Al	
Bi₂O₃-CNF Çalışma Elektrotunun Kullanılması (Bölüm 5.2)	
AE <u><i>Galvanostatik Şarj-Deşarj Ölçümleri</i></u> - <i>Hücre tipi</i>: Üç elektrotlu beher hücre - <i>Akım toplayıcı</i>: Grafit Plaka (GP) - <i>Karşı ve referans elektrot</i>: GP ve Ag/AgCl - <i>Hücre tipi</i>: Swagelok hücre - <i>Akım toplayıcı</i>: Ti rod - <i>Karşı elektrot</i>: Kaplamasız veya PVDF+AlCl₃ kaplamalı Al - <i>Referans elektrot</i>: Al	 
TiO₂'nun Anot Olarak Kullanılması (Bölüm 5.3)	
AE <u><i>Galvanostatik Şarj-Deşarj Ölçümleri</i></u> - <i>Hücre tipi</i>: Üç elektrotlu beher hücre - <i>Akım toplayıcı</i>: Grafit Plaka (GP) ve Titanyum (Ti) - <i>Karşı ve referans elektrot</i>: GP ve Ag/AgCl	

4. AKIM TOPLAYICILARIN SEÇİMİ

4.1. Giriş

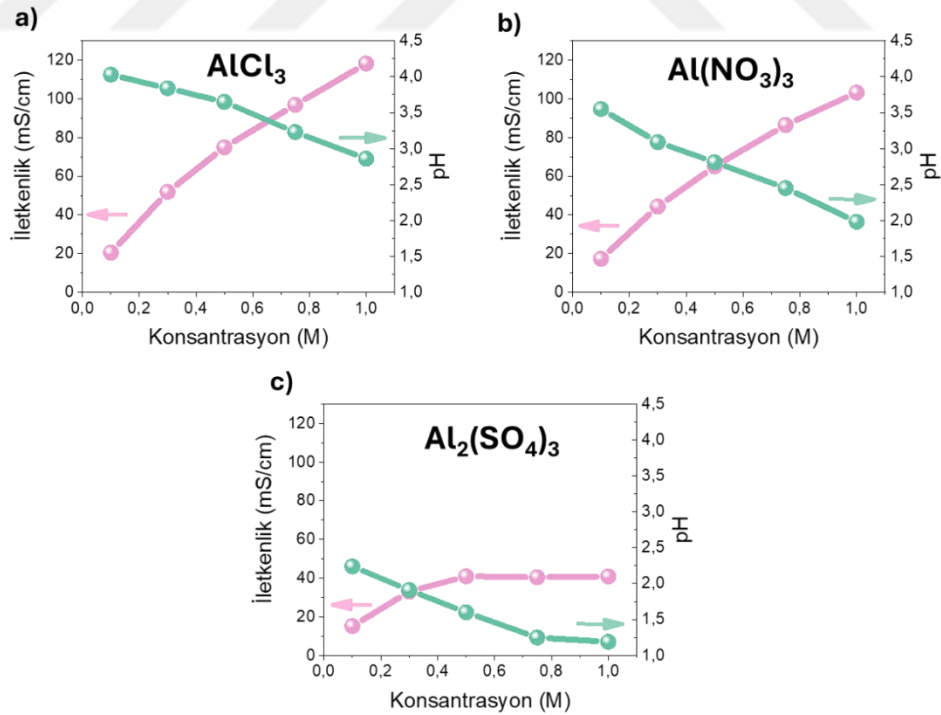
Al iyon bataryalarda akım toplayıcıların seçimi, elektrokimyasal performansı güçlü bir şekilde etkilediğinden, diğer parametrelerin geliştirilmesi gibi çok önemlidir. Çünkü batarya sistemini tasarlarken bütün hücre bileşenlerinin hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak kararlı olması gerekir. Özellikle sulu elektrolitlerde, suyun kendi kendine ayrışma ürünleri olan OH^- ve H_3O^+ iyonları oldukça reaktiftir ve akım toplayıcılarla kolayca reaksiyona girerek korozyona yol açabilirler [70]. Bunun yanında elektrolitin pH'ı, Cl^- gibi reaktif anyonlarının varlığı akım toplayıcıların seçimini belirleyen ana faktörlerin başında gelir.

Reed ve Menke, kararsız bir akım toplayıcısından gelen korozyon akımın, redoks reaksiyonlarının yanlış yorumlanmasına yol açabileceğini bildirmişlerdir. Bu çalışmaya göre, $\text{AlCl}_3/[\text{EMImCl}]$ iyonik sıvı elektrolitinde kullanılan paslanmaz çeliğin reaktivitesi, organik elektrolit AIB için paslanmaz çelik akım toplayıcıların kullanılabilirliğini sınırlar [122]. Oh ve ekibi, yine $\text{AlCl}_3/[\text{EMImCl}]$ elektrolitinde farklı akım toplayıcılarının kararlılığını araştırmışlardır. Nikel akım toplayıcısının elektrokimyasal ve kimyasal olarak kararsız olduğunu, ancak molibdenyum akım toplayıcısının oldukça kararlı ve geri dönüşümlü redoks döngüsü sergilediğini gözlemlemişlerdir [123]. Daha sonra, Lahan ve arkadaşları, akım toplayıcılarının sulu elektrolit sistemindeki elektrokimyasal aktivite üzerindeki etkisini araştıran bir çalışma yürütmüşlerdir [86]. Bu çalışmada paslanmaz çelik ve nikelin hidrojen oluşum reaksiyonunu (HER) büyük ölçüde desteklediği, bu nedenle paslanmaz çelik ve nikel akım toplayıcıların, AAIB'ler için uygun birer akım toplayıcı olmadığını rapor etmişlerdir.

Tez çalışmasının bu bölümünde kullanılan sulu ve iyonik elektrolit optimizasyonu, akım toplayıcı gibi batarya sistemlerinin önemli bileşenlerinin, elektrokimyasal performans üzerindeki etkisi incelenerek en uygun elektrot/akım toplayıcı batarya çiftlerinin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır.

4.2. Elektrolit Optimizasyonu

Akım toplayıcıların ve elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performans ölçümlerinden önce, uygun elektrolitin seçilmesi için çeşitli konsantrasyonlarda alüminyum tuzları (AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ile hazırlanan sulu elektrolitlerin iyonik iletkenlik ve pH ölçümleri yapılmıştır (**Şekil 4.1**). Beklendiği gibi, iyonik iletkenliklerin üç elektrolit için de artan konsantrasyonla birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Ancak, AlCl_3 ve $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ tuzlarını içeren elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri daha yüksek olmasına karşı, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ elektrolitinin iyonik iletkenliği ve pH değerleri diğer iki elektrolit tuzuyla karşılaştırıldığında çok daha düşüktür. Bunun nedenlerinden biri, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün daha yüksek konsantrasyondaki çözünürlüğünden kaynaklı sorunlardır. 0,5 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ elektrolitinden daha yüksek konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlamak için, tuzun çözünmesi için elektrolitin ısıtılması gereklidir. Bu nedenle 0,5 M konsantrasyondan fazla hazırlanan elektrolitler çözünmesi için önce ısıtılmış, daha sonra ölçümler oda sıcaklığında soğutulduktan sonra gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1: a) AlCl_3 , b) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ve c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sulu elektrolitlerinin farklı konsantrasyonlardaki pH ve iyonik iletkenlik değerleri.

Farklı elektrolit tuzlarının elektrokimyasal performansa etkilerini incelemek için Lahan ve Das, MoO₃ elektrodu kullanılarak farklı Al tuzlarıyla hazırlanan sulu elektrolitlerdeki Al⁺³ iyonunun (de)interkalasyon performanslarını incelemiştirler [124]. Çalışmanın sonucunda Al(NO₃)₃ içeren elektrolitin ilk deşarj kapasitesinin aşırı yüksek bir değere ulaştığını (~21 Ah/g) gösterirken, NO⁻³ anyonunun güçlü oksitleyici yapısı nedeniyle sonraki döngülerde hücrenin bozulmasına neden olduğunu göstermişlerdir. Öte yandan, AlCl₃ elektrolitinin, minimum polarizasyonla Al₂(SO₄)₃ ve Al(NO₃)₃ elektrolitlerinden daha yüksek Al⁺³ iyon depolama kapasitesi, uzun vadeli kararlılık ve daha büyük kapasite tutma eğilimi sağladığını rapor etmişlerdir. Görüldüğü üzere, bataryaların kapasiteleri, enerji ve güç yoğunlukları, bir elektrolitin termodinamik ve kinetik özelliklerinden büyük ölçüde etkilenir. Elektrolitler kimyasal olarak kararlı, iyonik iletken ve elektronik olarak yalıtkan olmalı ve geniş bir elektrokimyasal stabilizasyon potansiyeli sağlamalıdır. Elektrolit optimizasyonunun, şarj edilebilir AIB'lerinin geliştirilmesinde kritik bir rol oynadığı ve bu nedenle pH ve iyonik iletkenliklerinin de dikkate alınarak seçilmesi önemli bir husustur.

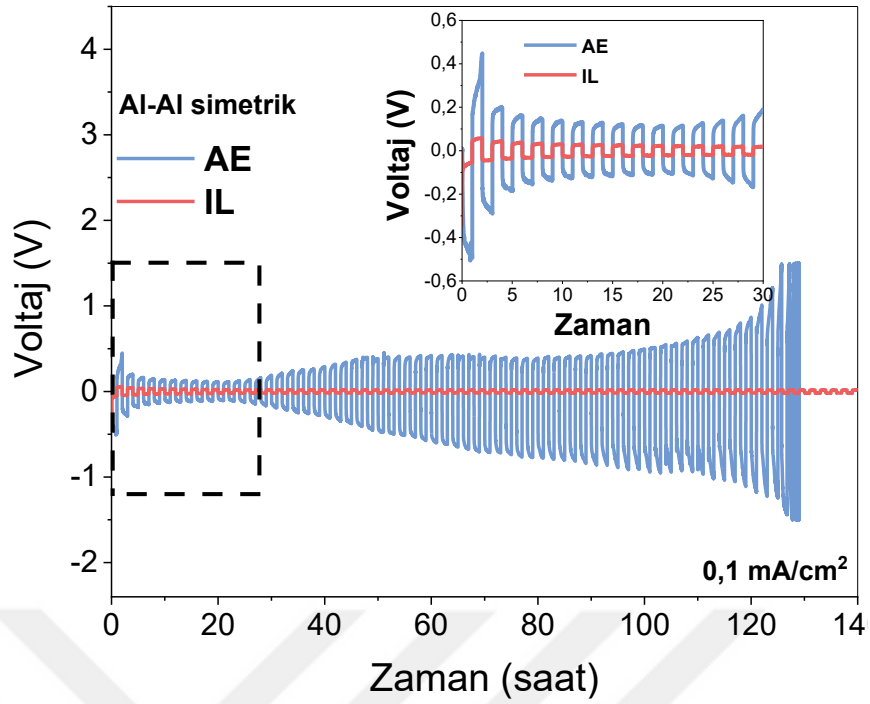
Bölüm 3'te bahsedildiği gibi, tez kapsamında sulu elektrolit (AE) ve iyonik sıvı (IL) elektrolit olmak üzere iki farklı elektrolit sisteminde çalışılmıştır. Literatür ışığında ve sulu elektrolit optimizasyon çalışmalarında belirlenen AlCl₃ tuzuyla hazırlanan elektrolit, tezin bundan sonraki bölümleri için kullanılacak sulu elektrolit için seçilmiştir. İyonik sıvı elektrolit olarak, Al iyon bataryalarda geniş voltaj penceresine sahip, organik katotlarla kullanıldığında tersinir redox potansiyeli sağlayan, Al iyonunun kaplama/sıyırma özelliklerini destekleyen ve uzun çevrim ömrü gibi avantajları nedeniyle yaygın olarak tercih edilen ve depolama mekanizmasında AlCl₄⁻ ve Al₂Cl₇⁻ gibi kloroalüminat türleri oluşturan AlCl₃/[EMIm]Cl (1-etil-3-metilimidazolyum klorür) IL elektroliti tercih edilmiştir. AlCl₃ ve [EMIm]Cl'un 1,5:1,0 mol oranında (x_{Al} = 0,6) karıştırılmasıyla elde edilen bileşim kullanılmıştır. Bu mol oranı, Al iyon bataryalarda yüksek iyon iletkenliği ve elektrokimyasal stabilite sunduğu literatürde bildirilen Lewis asidik rejimde (0,5 < x_{Al} < 0,67) yer almaktadır [125–128]. İyonik sıvı, argon dolu eldivenli kabin içerisinde (O₂ < 1 ppm, H₂O < 1 ppm), AlCl₃ içerisine [EMIm]Cl'un yavaşça ve sürekli karıştırılarak ilave edilmesiyle hazırlanmış, sonuçta berrak ve homojen bir çözelti elde edilmiştir.

IL simetrik hücreler, 80-100 µL elektrolit ile ıslatılmış seperatör (GF/A Whatman) kullanılarak argon dolu eldivenli kabin içinde **Şekil 3.4**'te gösterilen kese hücre

şeklinde birleştirilmiştir. AE simetrik hücre ise hava ortamında, titanyum Swagelok hücresinde, Al metali çalışma elektrotuna karşı kullanılan Al metali ile (hem referans hem de karşıt elektrot olarak kullanılmasıyla) oluşturulmuştur. Elektrokimyasal testler, galvanostatik modda VMP3 potansiyostat (Bio-Logic) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde iyonik elektrolite Al||Al simetrik hücre kaplama/sıyırma (stripping/plating) performansları, geleneksel simetrik hücre kaplama/sıyırma protokolü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu protokole göre, galvanostatik modda, Al metali 0,1 mA/cm² akım yoğunluğunda 60 dakika boyunca negatif voltajda kaplanmış, ardından 1,5 V'luk üst kesme voltajına kadar Al sıyırma işlemi yapılmıştır. Aynı protokol sulu elektrolit kullanılan titanyum Swagelok hücre için de uygulanmıştır.

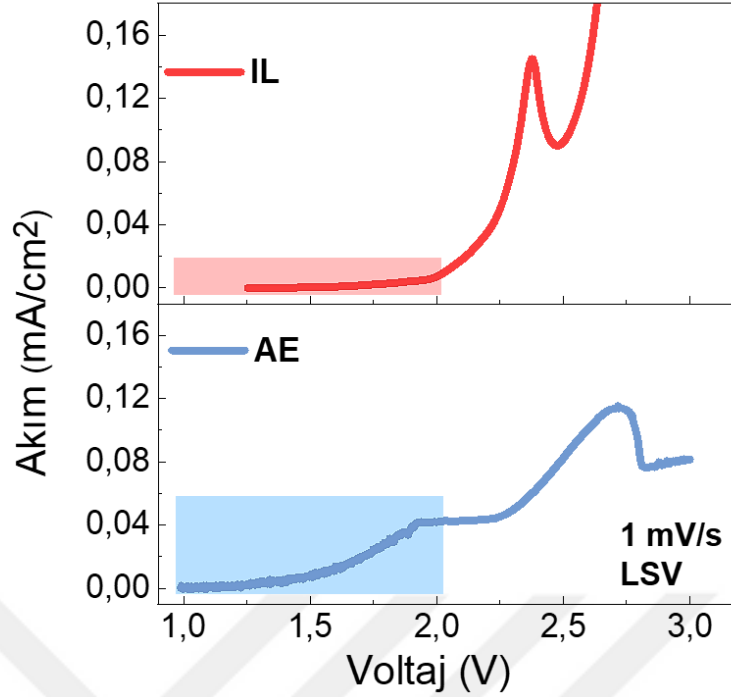
Elektrolitlerin oksidatif elektrokimyasal kararlılık penceresi, malzemenin sisteme hiçbir akım uygulanmadan sahip olduğu açık devre voltajı (OCV) değerinden, 3,0 V üst voltaj aralığına (cut-off voltage) kadar, 1,0 mV/s tarama hızında lineer voltametri (LSV) kullanılarak değerlendirilmiştir. İyonik sıvı bazlı elektrolitlerle yapılan LSV ölçümleri kese hücre kullanılarak gerçekleştirilmiş, sulu elektrolit ölçümleri ise Swagelok tipi hücre kullanılarak yapılmıştır.

Şekil 4.2'de, AE ve IL elektrolitleriyle çalıştırılan simetrik hücrelerin voltaj-zaman profilleri gösterilmiştir. IL bazlı hücre, test süresince oldukça düşük polarizasyona işaret eden kararlı ve dar bir voltaj aralığı ($\sim \pm 0,05$ V) sergilemiştir. Buna karşılık, AE hücresinde çevrimler ilerledikçe voltaj histerezisinde kademeli bir artış gözlenmiş ve çevrim sonunda $\sim \pm 0,5$ V seviyesini aşmıştır. Sulu AlCl₃ elektrolitlerinde, Al metalinin pH ve elektrolit bileşimine bağlı olarak Al(OH)⁺, Al(OH)₂⁺, AlO(OH), [AlCl₄]⁻ gibi çeşitli türler oluşturma eğilimi vardır. Bu durum, anot yüzeyinde kararlı bir pasivasyon tabakasının oluşmasını engelleyerek Al metalinin sürekli çözünmesine veya bozulmasına neden olur ve dolayısıyla bu etki kapasite kaybını hızlandırmakta ve çevrim ömrünü sınırlamaktadır [129,130].



Şekil 4.2: 0,1 mA/cm² akım yoğunluğunda (1 saat kaplama/1 saat sıyırma) ve (-1,5 - 1,5)V aralığındaki aşırı potansiyelde (overpotential) Al kaplama/sıyırma simetrik hücresinin voltaj profilleri.

Hem sulu elektrolit (AE) hem de iyonik sıvı (IL) bazlı elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılık pencerelerini belirlemek amacıyla LSV eğrileri kullanılmıştır. IL bazlı sistem, yaklaşık 2,0 V üzerindeki akım artışıyla daha geniş bir elektrokimyasal kararlılık aralığı sergilerken, AE daha sınırlı bir kararlılık aralığı göstermiş ve akım artışı yaklaşık 1,3 V civarında başlamıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3: 1 mV/s tarama hızında AE ve IL elektroliti için lineer taramalı voltametri (LSV) eğrileri.

Elektrolitlerin optimizasyonu için yapılan simetrik hücre ve lineer tarama performanslarından, iyonik elektrolitin daha yüksek bir kararlılık voltaj çalışma aralığına sahip olduğu ve Al metalinin anot olarak kullanıldığı sistemlerde, sulu elektrolite kıyasla daha uzun çevrimler boyunca alüminyumun korunduğu çıkarımı yapılabilmektedir. Bu durumda, Al batarya hücreleri tasarlanırken, optimum elektrolit ve bu elektrolitlerle uyumlu çalışacak elektrot çiftlerinin oluşturulması, akım toplayıcıların optimizasyonu gibi temel hedeflerden bir tanesidir.

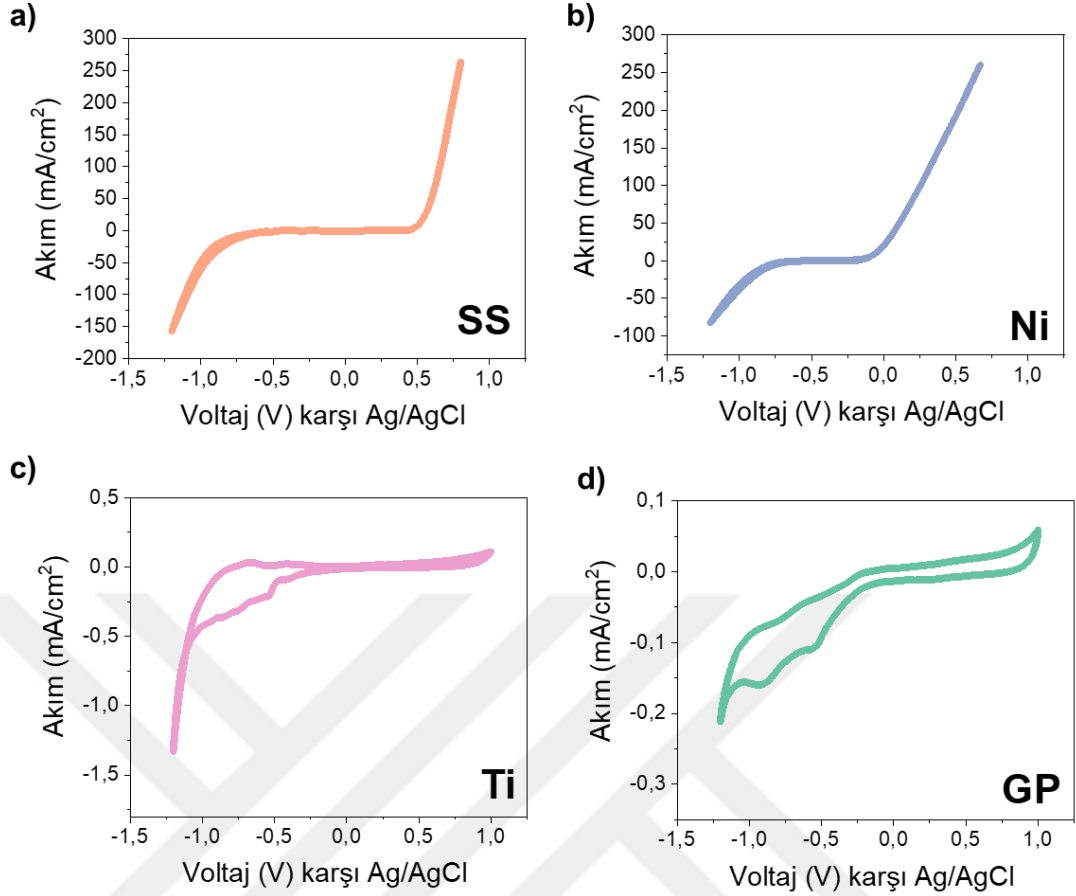
4.3. Korozyon Etkisinin İncelenmesi

Sulu elektrolitlerde meydana gelen ve bataryadaki bileşenlerden biri olan akım toplayıcıların korozyon davranışlarını incelemek amacıyla, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan, pH ve iletkenlik ölçümleri yapıldıktan sonra optimum olarak seçilen AlCl_3 sulu elektroliti içerisinde dört farklı akım toplayıcının (CC) korozyon davranışları ve elektrokimyasal stabiliteleri incelenmiştir. Bu çalışmada, akım toplayıcılar olarak, paslanmaz çelik (SS, AISI-316, Fe/Cr₁₈/Ni₁₀/Mo₃), nikel folyo (Ni, %99,99, 0,25 mm), titanyum folyo (Ti, ASTM 265, 0,125 mm) ve grafit plaka (GP, >%99, 0,55 mm) gibi şarj edilebilir bataryalarda yaygın olarak tercih edilen malzemeler kullanılmıştır.

Elektrokimyasal kararlılıkları, sulu elektrolit AIB sisteminde, CV ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri ile test edilmiştir.

CV ölçümleri ve potansiyodinamik ölçümler (lineer polarizasyon direnci, LPR), Biologic VMP3 potansiyostat ve EC-Lab yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Boş akım toplayıcıların (SS, Ti, Ni, GP) elektrokimyasal stabiliteleri ve çalışma voltaj aralıklarında gösterdikleri davranışlar, 5 mV/s tarama hızında ve 1,0 M AlCl₃ (pH = 2,86) sulu elektroliti içerisinde 3-elektrotlu beher hücre konfigürasyonunda, karşıt elektrot olarak platin ve referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılarak yapılmıştır. Her deney setinde 10 ml'lik elektrolit hacmi sabit tutulmuş ve akım toplayıcılarının alanı 1,0 cm² olarak sabitlenmiştir. Polarizasyon eğrileri ise, yine 1,0 M AlCl₃ içerisinde 1 mV/s tarama hızında ve (-1,0 – 1,0) V voltaj aralığında elde edilmiş, ham veriler Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak fit edilmiştir. Polarizasyon taramaları, negatiften pozitif polarizasyona doğru başlatılmış ve tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

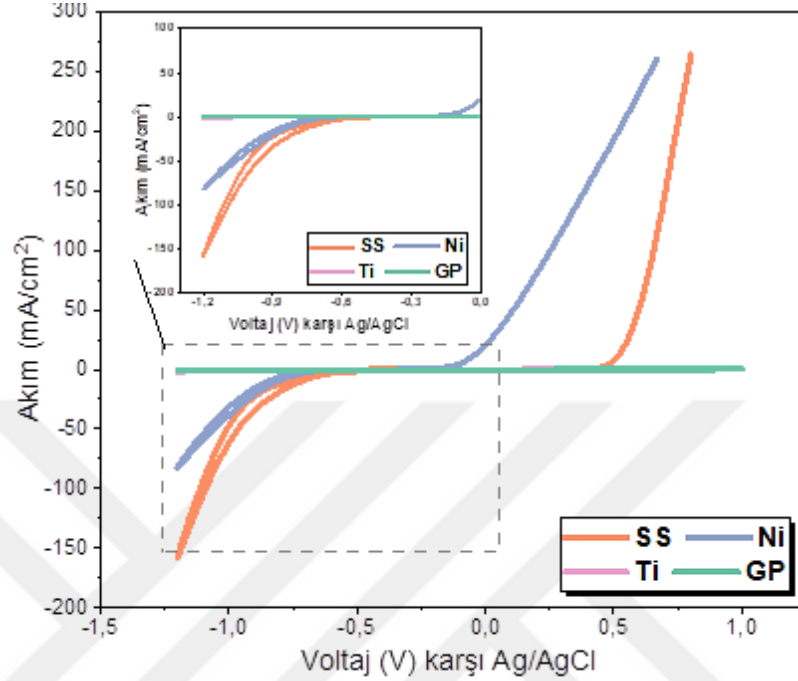
Şekil 4.4 (a-b)'de gösterilen Ni ve SS akım toplayıcıların CV eğrilerinde, (-1,2 – 1,0) V voltaj aralığında, akım toplayıcılar iki çevrimden sonra çalışmayı durdurmuş, anodik akım piklerinde yüksek negatif voltajlara doğru bir düşüş gözlemlenmiştir ve her iki akım toplayıcı yüzeyinde hidrojen oluşum reaksiyonunun hemen başladığı gözlemlenmiştir. Özellikle SS'nin çözünerek elektrolitin rengini değiştirdiği çıplak gözle de gözlemlenmiştir. Bu nedenle, Ni ve SS, (-1,2 – 1,0) V çalışma voltaj aralığında gerçekleştirilen CV ölçümlerinde elektrokimyasal olarak kararlı bir performans sergileyememiştir. Buradan, 1,0 M AlCl₃ sulu elektroliti içerisinde Ni ve SS'nin, sulu elektrolit Al-iyon batarya sistemleri için uygun akım toplayıcılar olmadığı sonucuna varılmıştır. Ti ve GP akım toplayıcılar ise (-1,2 – 1,0) V aralığında CV ölçümlerinde herhangi bir bozulma ve elektrolitte renk değişimi olmadan çevrim almaya devam etmişlerdir.



Şekil 4.4: 1,0 M AlCl_3 sulu elektroliti içerisinde 5mV/s tarama hızında gerçekleştirilen boş akım toplayıcıların, a) SS, b) Ni, c) Ti, d) GP CV eğrileri.

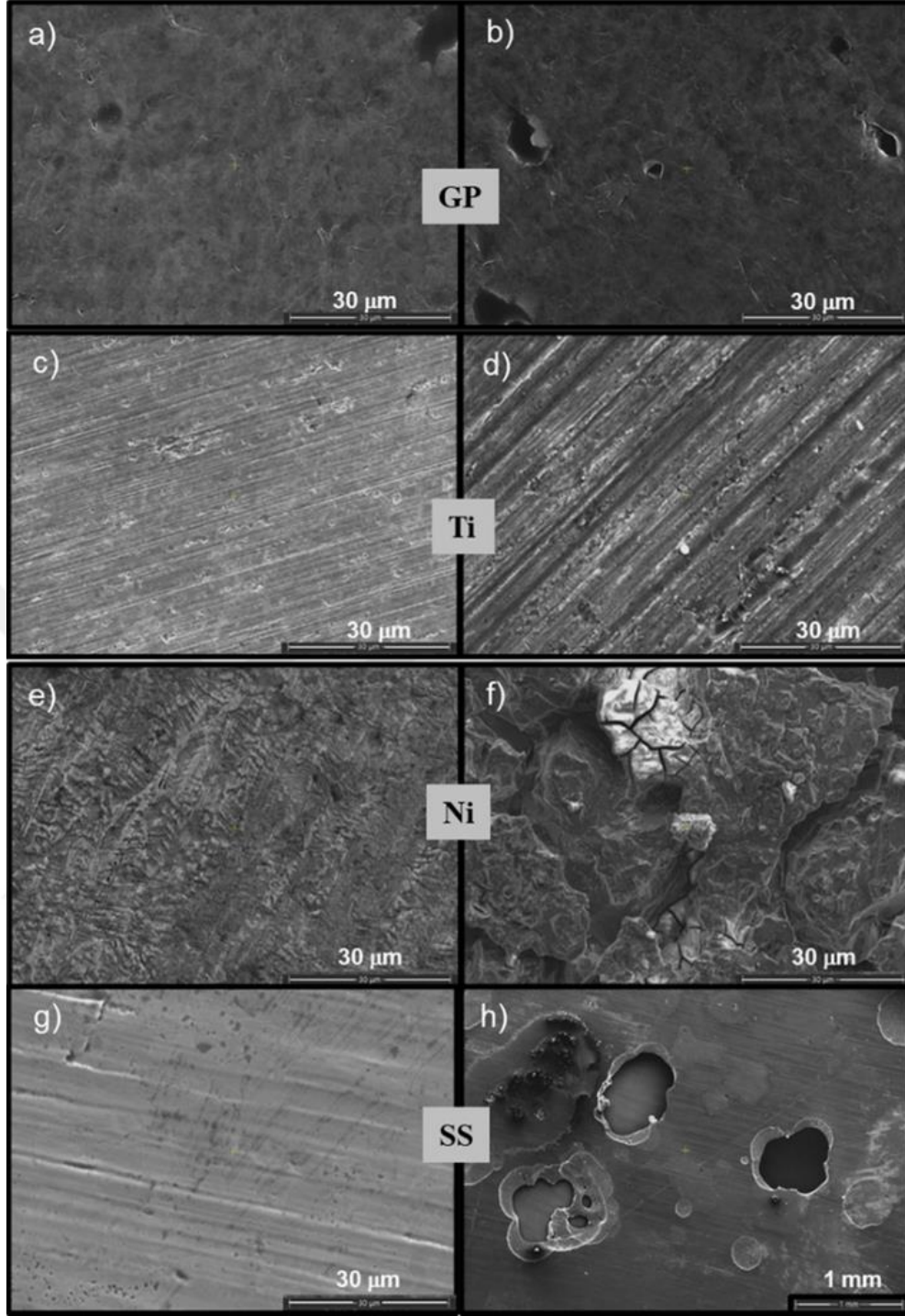
Şekil 4.5'te, dört akım toplayıcının CV performansları karşılaştırılmış ve tek bir grafikte birleştirilmiştir. Noktalı alan olarak işaretlenmiş ve büyütülerek iç grafik olarak verilen CV grafiği, (-1,2 – 0) V aralığında, dört akım toplayıcı arasından en stabil olanların Ti ve GP olduğunu açıkça göstermektedir. Genel olarak, akım toplayıcıların batarya performansları üzerindeki etkisi göz ardı edilse de, özellikle sulu elektrolit bataryalarda, hidrojen oluşum reaksiyonunu minimize ederek, korozyona uğramadan uzun çevrimler boyunca inaktif kalması önemli bir faktördür. Korozyon ve HER, elektrot sistemini komple etkileyerek ve elektroliti bozarak uzun çevrimlerde kapasite kaybına ve düşük verime yol açmaktadır. H_2 oluşum reaksiyonu, çeşitli metaller için hidrojen oluşum reaksiyonunun bir göstergesi olan volkan grafiği (volcano-plot) ile açıklanabilir. Bu grafik, gözlemlenen akım yoğunluğu ile hidrojen bağ adsorpsiyon gücü arasındaki ilişkiyi gösterir. Bu grafiğe göre SS ve Ni'nin akım yoğunluklarının Ti'ye göre çok daha yüksek olması, Ti akım toplayıcısı üzerinde daha düşük H_2 oluşumunu gösterir. Bu durumda yapılan deneysel çalışma, literatürle

uyumludur [67,70]. SS ve Ni yüksek hidrojen bağ adsorpsiyonuna sahip olduğundan HER mekanizmasını hızlandırır ve sulu elektrolit içerisinde yan reaksiyonlara sebebiyet verir.



Şekil 4.5: Kullanılan akım toplayıcıların CV eğrilerinin karşılaştırılması.

CV ölçümlerinden sonra, akım toplayıcıların morfolojik değişimlerini tespit etmek için SEM ile karakterizasyonları yapılmıştır (Şekil 4.6). SEM görüntülerinden de desteklendiği üzere, SS ve Ni yüzeylerinde çatlaklar açıkça görülmektedir. Ti ve GP akım toplayıcılarının CV sonrası görüntülerine bakıldığında, en az 50 çevrim boyunca devam ettirilen CV performanslarından sonra herhangi bir değişime uğramadan elektrokimyasal kararlılıklarını koruduğu ve ölçümler sırasında herhangi bir aşınma, delinme, kararma veya elektrolitte renk değişimi olmadığı gözlemlenmiştir.

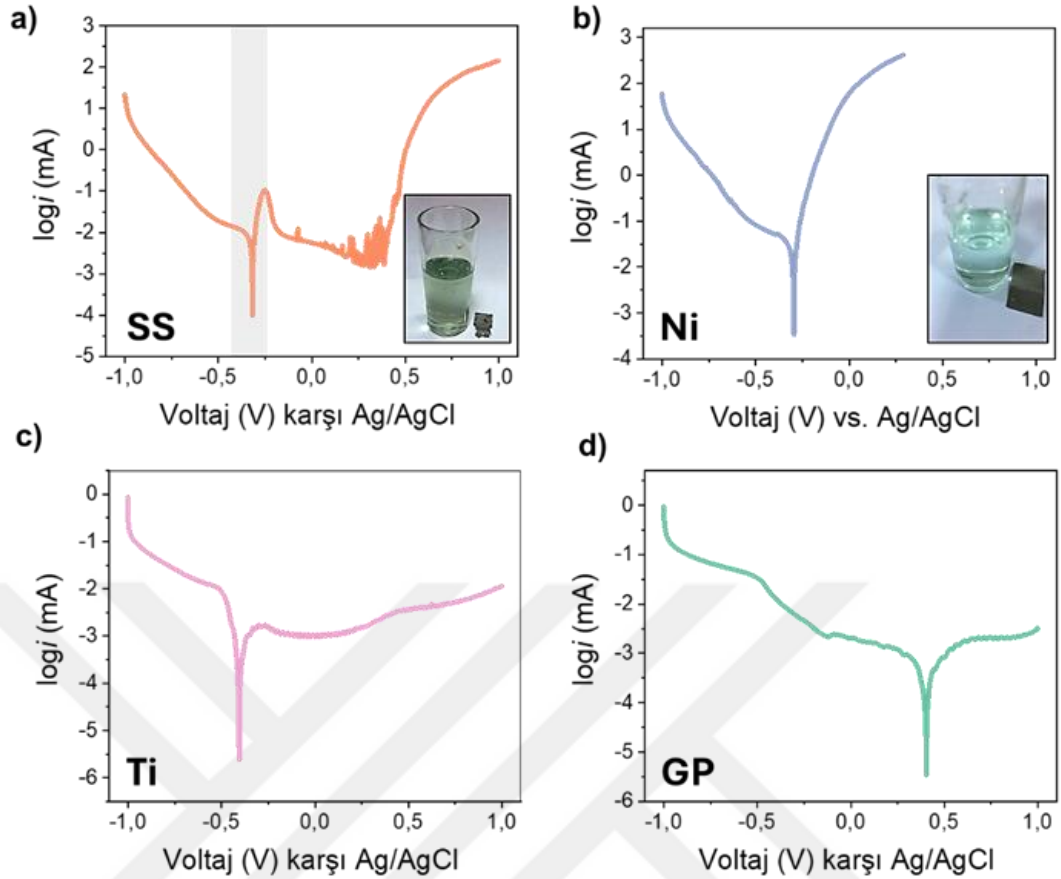


Şekil 4.6: Akım toplayıcıların, 1,0 M AlCl_3 'te 5 mV/s tarama hızındaki CV çevrimlerinden önce ve sonrası elde edilen SEM görüntüleri: GP a) öncesi b) sonrası; Ti c) öncesi d) sonrası; Ni e) öncesi f) sonrası; SS g) öncesi h) sonrası.

Ti, Ni, SS ve GP'nin korozyon davranışları da, 1,0 M AlCl_3 sulu elektrolit içinde üç elektrotlu hücre konfigürasyonunda incelenmiştir. Sulu elektrolitte akım toplayıcıların korozyon hızını belirlemek için polarizasyon eğrileri LPR ölçümleri ile elde edilmiş ve korozyon potansiyeli yakınındaki deneysel olarak elde edilen polarizasyon eğrileri

(log i vs. Ewe) Tafel ekstrapolasyonu uygulanarak fit edilmiştir (**Şekil 4.7**). Çalışma sonucunda, SS akım toplayıcısı aynı CV’de gösterilen davranış gibi hızlı bir şekilde bozulmaya başlamış ve elektrolit içinde çözünerek elektrolit renginin açık mavi/yeşile dönmesine neden olmuş, bununla birlikte güçlü bir hidrojen reaksiyonu gözlenmiştir (**Şekil 4.7a**). Aynı zamanda, Cl^- iyonlarının varlığında, literatürde de belirtildiği gibi SS yüzeyinde çukur korozyonu (pitting) meydana gelmiştir. Çukur korozyona neden olan ana faktör, pasiflik tabakasının (yani metal yüzeyindeki oksit film tabakasının) agresif anyonlar tarafından bozulmasıdır ve bu durum doğası gereği oto-katalitik olarak gerçekleşebilir [109,117]. Çeliğin, klorür iyonları içeren bir ortamda bulunması, çelik yüzeyinde oluşan oksit film tabakası üzerinde yıkıcı etki yaratır. Pasif oksit tabakasının bozulması durumunda, bölge küçük bir anodik yüzey oluşturur. Bu küçük anodik yüzeyde, katodik akıma karşı güçlü bir akım yoğunluğu oluşur. Bu nedenle akım yoğunluğunun arttığı yerlerde **Şekil 4.7a**'daki grafik içindeki görselden de görüldüğü gibi çukur korozyonu meydana gelir ve paslanmaz çeliğin parçalanmasına-delinmesine neden olur [108].

Burada, klorür iyonları gibi yüksek oranda oksitleyici ajanların varlığı elektrot üzerinde yıkıcı bir etki göstermiştir, bu durum yukarıda gösterilen SEM görüntülerinde de görülmektedir. **Şekil 4.6b**'deki Ni akım toplayıcısına bakıldığında, elektrokimyasal ölçüm 0,3 V'de durdurulmuş ve 1,0 V üst kesme voltajına ulaşamamıştır. SS akım toplayıcısına benzer şekilde, elektrolit renginde açık mavi/yeşil bir değişim gözlemlenmiştir. Bu davranışlar, SS ve Ni'nin 1,0 M $AlCl_3$ elektrolitindeki asidik ortam için uygun akım toplayıcılar olmadığını gösteren CV yanıtlarıyla desteklenmiştir. Buna karşılık, GP kullanıldığında, GP'nin korozyon potansiyelindeki pozitif bir kayma, ortamın oksitleyici gücüne karşı bir bariyer işlevi gördüğünü ve bu nedenle korozyon eğilimini azalttığını kanıtlamaktadır [131]. Ti akım toplayıcısına bakıldığında, korozyon potansiyelinde hafif bir negatif kayma olmasına rağmen, korozyon hızı ölçüsü olarak kullanılan korozyon akımı, diğer iki akım toplayıcıya (SS, Ni) göre daha düşüktür.



Şekil 4.7: 1,0 M AlCl_3 sulu elektroliti içerisinde 1 mV/s tarama hızında akım toplayıcıların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, a) SS, b) Ni, c) Ti, d) GP.

Korozyon parametreleri aşağıda verilen Stern-Geary denklemleri ile hesaplanmıştır. Stern-Geary denklemleri (**Denklem 4.1** ve **Denklem 4.2**), polarizasyon direnci ile korozyon akımı arasındaki ilişkiyi tanımlar [117,132].

$$B = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,303 \times (\beta_a + \beta_c)} \quad (4.1)$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (4.2)$$

B terimi Stern-Geary sabiti, β_a anodik Tafel sabiti, β_c katodik Tafel sabiti, R_p polarizasyon direnci (ohm/cm^2) ve i_{corr} ise korozyon akımı değeridir ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Akım toplayıcıların korozyon potansiyeli, anodik Tafel sabiti (β_a), katodik Tafel sabiti (β_c), korozyon akımı ve polarizasyon direnci değerleri **Tablo 4.1**'de verilmiştir. Ham Tafel verilerinin uyumu, EC-Lab yazılımı kullanılarak ayarlanmıştır. Anodik ve katodik sabitler (β_a , β_c), korozyon voltajı ($E_{corr.}$) ve korozyon akımı ($i_{corr.}$) değerleri,

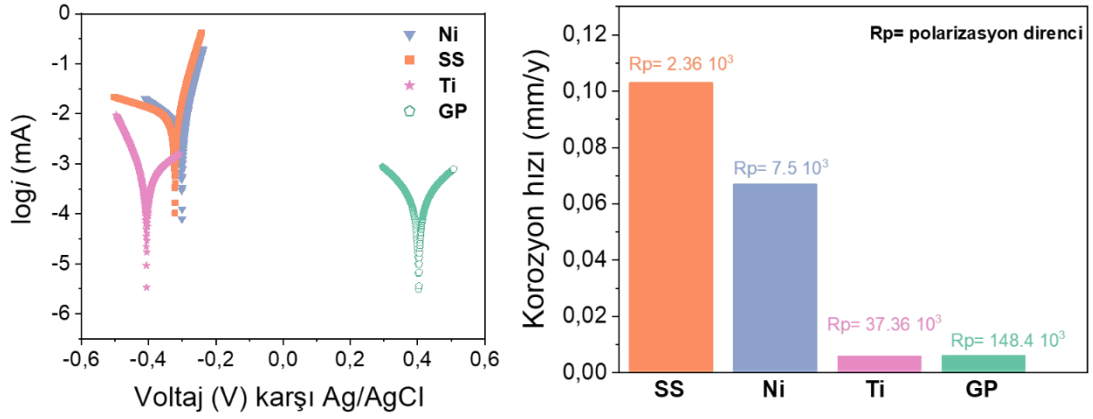
ASTM standartlarında verilen eşdeğer kütle ve yoğunluk değerleri kullanılarak hesaplanmıştır [118].

Korozyon hızı ölçüsü olan korozyon akımı değeri $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ biriminde hesaplanmış ve ardından ilgili akım toplayıcı malzemelerin eşdeğer ağırlığı ve yoğunluğu göz önünde bulundurularak yıl başına milimetre (mm/y) cinsine dönüştürülmüştür (**Tablo 4.1**).

Tablo 4.1: Kullanılan akım toplayıcıların LPR eğrilerinden Tafel yöntemiyle fit edilmiş korozyon parametreleri değerleri.

	Ni	Ti	SS	GP
β_a (mV)	42,3	259,4	50,3	254,5
β_c (mV)	223,6	74,0	493,3	237,6
$E_{\text{corr.}}$ (mV)	-300,817	-403,694	-316,73	403,486
$I_{\text{corr.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	6,481	0,667	8,4	0,360
R_p	$7,5 \cdot 10^3$	$37,36 \cdot 10^3$	$2,36 \cdot 10^3$	$148,4 \cdot 10^3$
Korozyon hızı (mm/y)	0,067	0,0058	0,103	0,0063

Korozyon hızına göre, Ti ve GP akım toplayıcıları, düşük korozyon hızlarına ve yüksek polarizasyon dirençlerine sahipken, Ni ve SS yüksek korozyon hızlarına ve çok düşük dirence sahiptir. **Tablo 4.1**'den açıkça görüldüğü gibi, GP'nin korozyon akımı değeri ve dolayısıyla korozyon hızı diğerlerine göre çok daha düşüktür. Grafit akım toplayıcının korozyon direnci, diğer akım toplayıcılara kıyasla oldukça yüksektir ve bu durum düşük korozyon eğiliminin nedeni olabilir.



Şekil 4.8: a) Akım toplayıcılarının Tafel ekstrapolasyon eğrileri, b) Denklem (4.1 – 4.2) ile hesaplanan korozyon oranlarının ve polarizasyon dirençlerinin karşılaştırılması.

Bu bölümde verilen çalışmada, sulu elektrolit Al bazlı enerji depolama sistemleri için akım toplayıcıların elektrokimyasal performansı ve korozyon davranışı araştırılmıştır. Korozyon testleri, CV ölçümleri ve potansiyodinamik testleri, akım toplayıcıların AAIB'lerin elektrokimyasal performansını iyileştirmede önemli bir rol oynadığını göstermiştir. SS, Ni, Ti ve GP akım toplayıcılarının elektrokimyasal davranışı ilk olarak CV ile belirlenmiştir. Daha sonra korozyon davranışları Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak LPR ile incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda, korozyon testleri ve döngüsel voltametri çalışmaları yoluyla, GP'nin korozyon etkisini ve HER'i en aza indirerek uygun bir akım toplayıcı olduğu gösterilmiştir. Öte yandan, SS ve Ni akım toplayıcılarının korozyon eğilimleri ve düşük elektrokimyasal kararlılıkları nedeniyle AAIB'ler için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

5. ALÜMİNYUM İYON BATARYALARDA ANOT

5.1. Giriş

Al iyonlarına dayalı enerji depolama teknolojileri hala akademik çalışma evresindedir ve çeşitli zorluklarla karşı karşıyadır. Bu zorlukların başında, sulu elektrolitlerde Al metal anotun düşük termodinamik kararlılığı gelmektedir. Bu durum daha önce de sık sık değinilen, kendiliğinden gerçekleşen korozyon, yüzey pasivasyonu ve hidrojen oluşumu gibi parasitik reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır [105]. Söz konusu bu zorluklar, Al metal anotunun elektroaktifliğini önemli ölçüde sınırlamakta ve AAIB'lerin elektrokimyasal performansını ciddi şekilde sınırlamaktadır.

Al'nin düşük redoks potansiyeli ($-1,67$ V karşı SHE), H_2 'nin indirgenme potansiyelinden daha düşük olduğu için anot yüzeyinde HER öncelikli olarak meydana gelir ve bu da Al^{+3} iyonlarının elektrot yapısına etkin şekilde girip/çıkmasını engeller [133]. Suyun yüksek koordinasyon kabiliyeti ve polaritesi, sulu elektrolitlerde, Al iyonları ile aktif su moleküllerinin koordinasyon oluşturarak heksakoordineli kompleksler ($Al(H_2O)_6^{+3}$ gibi) meydana getirmesine neden olur ve hidratlanmış Al^{+3} iyonunun yarıçapı diğer metal katyonlarına kıyasla daha büyüktür [134]. Ayrıca, Al^{+3} iyonları hidroksil gruplarıyla koordinasyona girerek bataryanın çalışması süresince H^+ iyonu açığa çıkarır, bu da pek çok alüminyum sulu elektrolitinin yüksek asiditeye ve düşük pH değerine sahip olmasına neden olur. Bunun sonucu olarak metal yüzeyinde aşınmalar, korozyon meydana gelir. Buna ek olarak, Al'nin hava ya da su ile teması sonucu yüzeyinde kendiliğinden oluşan Al_2O_3 tabakası (oksit filmi/pasivasyon filmi), anot yüzeyinin elektroaktifliğini önemli ölçüde sınırlar ve iyon iletimini engelleyerek redoks reaksiyonlarını yavaşlatır. Başka bir deyişle, Al'nin elektrokimyasal aktivitesini engelleyerek, elektrot/elektrolit arayüzündeki şarj transfer direncinin büyümesi ile sonuçlanır ve ayrıca Al'nin kaplama/sıyırma süreçlerine kinetik sınırlamalar getirir [135].

Bölüm 4.2'deki IL ve AE için gerçekleştirilen simetrik hücre ve LSV çalışmalarında da görüldüğü üzere, Al metalinin anot olarak kullanıldığı sistemlerde, IL elektrolitinde çevrimler boyunca düşük polarizasyon ve geniş voltaj pencerelerinde daha kararlı bir çevrim ömrüne sahip olduğu ve AE'ye kıyasla daha uzun çevrimler boyunca alüminyumun korunduğu çıkarımı yapılabilmektedir. Sulu elektrolit kullanılan

sistemlerde belirtilen sınırlamaları aşmak ve Al metal anotun sulu elektrolit içerisindeki kararlılığını artırmak amacıyla, literatürde Li ve Zn iyon bataryalarda, metal anotların karşılaştığı dendrit oluşumu, anot bozunması gibi problemlere çözüm bulmak amacıyla yapılan metal anotların kaplanması stratejisi uygulanmıştır [136,137]. Bu amaçla, Al anot yüzeyi PVDF ve (PVDF+AlCl₃) içeren kaplama çözeltileri ile kaplanarak pasivasyonun ve korozyonun önlenmesi hedeflenmiştir. Kaplamalı ve kaplamasız Al metallerin elektrokimyasal kararlılığı, Ti rod'un akım toplayıcı ve çalışma elektrodu, Al metallerinin de karşıt elektrot olarak kullanılmasıyla, LSV yöntemi ile değerlendirilmiştir. Kaplama/sıyırma davranışları ise kaplamasız ve kaplamalı Al elektrotlarla kurulan simetrik hücrelerde 0,1 mA/cm² akım yoğunluğunda incelenmiştir. En son olarak bu anotların batarya performanslarını belirlemek amacıyla, kaplamalı ve kaplamasız Al elektrotlar, Bi₂O₃-CNF katot ile birleştirilerek, 2-elektrotlu Swagelok hücrelerde test edilerek karşılaştırmalı galvanostatik performansları incelenmiştir. Bunlara yönelik yapılan çalışmalar tezin bu bölümünde ayrıntılandırılmıştır.

5.2. Alüminyum Anotun Korunması

5.2.1. Alüminyum Metal Anotun Kaplanması

Al metalinin kaplamasına başlamadan önce, 0,1 mm kalınlığındaki Al folyo doğal yüzey tabakası giderilene kadar P2500 kum zımparasıyla parlatılmıştır. Kaplama çözeltisi, 1,00 g PVDF ve 9,00 mL NMP (N-methyl-2-pyrrolidone) çözeltisinin manyetik karıştırıcıda homojen şekilde çözünmesiyle hazırlandıktan sonra içerisine 1,00 g AlCl₃ tuzu ilave edilerek 12 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen viskoz kaplama çözeltisi, Dr. Blade yöntemiyle Al folyo yüzeyine 10 µm kalınlığında çekilmiş ve 60 °C'de ön kurutma yapıldıktan sonra 80 °C'de vakum etüvde tamamen kurutulmuştur. Diğer bir kaplama çözeltisi de yine aynı deneysel prosedürle, yalnızca içerisine AlCl₃ tuzu eklenmeden, aynı miktarda PVDF'nin NMP içerisinde homojen çözünmesiyle elde edilmiştir. Kaplamalar PVDF ve (PVDF+AlCl₃) şeklinde isimlendirilmiştir.

5.2.2. Elektrokimyasal Hücrelerin Oluşturulması ve Elektrokimyasal Testler

PVDF ve (PVDF+AlCl₃) ile kaplama yapılan ve kaplamasız Al folyolar yüzey alanı 1,13 cm² olacak şekilde $\phi = 12$ mm disk ile dairesel olarak kesilmiştir. Elektrotların 1,0 M AlCl₃ sulu elektroliti içerisindeki kaplamanın etkisini incelemek amacıyla Ti rod||Al Swagelok hücrede, OCV değerinden, 3,0 V üst voltaj aralığına kadar, 1,0 mV/s tarama hızında lineer taramalı voltametri (LSV) yapılmıştır.

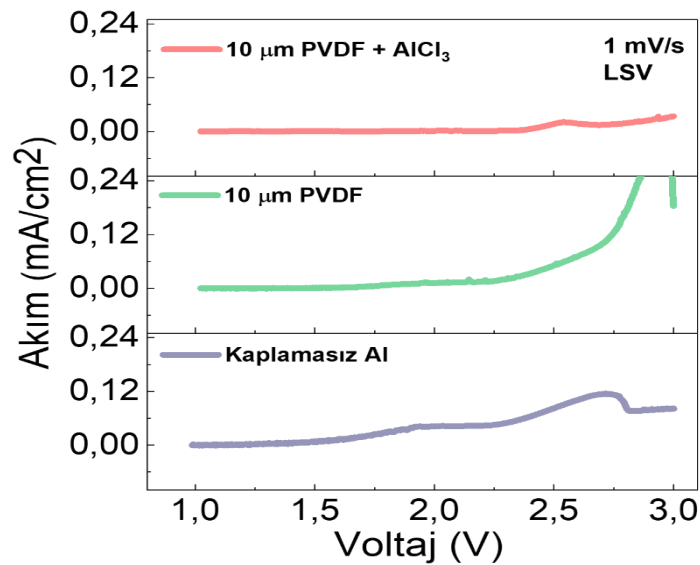
Daha sonra, Al||Al simetrik hücrede (kaplamalı simetrik hücrelerde: PVDF+AlCl₃ kaplamalı Al || PVDF+AlCl₃ kaplamalı Al), 0,1 mA/cm² akım yoğunluğunda 1 saat negatif voltajda kaplama, ardından 1,5 V'luk üst kesme voltajına kadar Al sıyırma işlemi yapılmıştır. Bu yaklaşım, çevrim boyunca aşırı potansiyel (overpotential) değişimlerinin izlenmesini sağlamış böylece elektrolit-Al metali arayüzündeki yük transferi hakkında bilgi edinilmiş ve kaplama stabilitesi değerlendirilmiştir. Ayrıca kaplamasız ve (PVDF+AlCl₃) kaplamalı Al anotların temas açıları KSV CAM 200 temas açısı ölçüm cihazında ölçülmüştür.

Al elektrotların kaplama etkisinin aydınlatılması amacıyla yapılan testlerden sonra, batarya performansı içerisindeki davranışlarını görmek amacıyla kaplamasız Al ve (PVDF+AlCl₃) kaplamalı Al anotlar Bi₂O₃-CNF katotuyla birleştirilerek, 1,0M AlCl₃ AE içerisinde 2-elektrotlu hücre konfigürasyonunda elektrokimyasal şarj-deşarj, C-hız testi yapılarak aydınlatılmıştır. Bi₂O₃-CNF elektrotunun 2 elektrotlu hücre tipinde, Al anotla birleştirmeden önce, elektrokimyasal performansları 3-elektrotlu beher hücrede, karşıt elektrot olarak grafit plaka ve Ag/AgCl referans elektrotuna karşı yapılmıştır. Bu hücre konfigürasyonunda grafit karşıt elektrota göre yapılmasının nedeni, AE içerisinde, yalnızca kendi yapısına ait, Al metali etkisinden bağımsız şekilde redoks davranışını incelemektir. *Bölüm 3*'te bahsedildiği üzere Bi₂O₃-CNF aktif malzemesi, Sabancı Üniversitesi Öğretim Üyesi Dr.Serap Hayat Soytaş tarafından sentezlenmiştir.

5.2.3. Alüminyum Anotların Elektrokimyasal Performans Sonuçları

Anot yüzeylerinin oksidatif kararlılığını değerlendirmek amacıyla farklı yüzey kaplamasına sahip Al metaller, AlCl₃ içeren sulu elektrolit içerisinde LSV testi ile karakterize edilmiştir. Bu test kapsamında, elektrotların yüksek potansiyellere karşı gösterdiği stabilite ve oksidatif bozunma davranışları karşılaştırılmıştır. **Şekil 5.1**'de

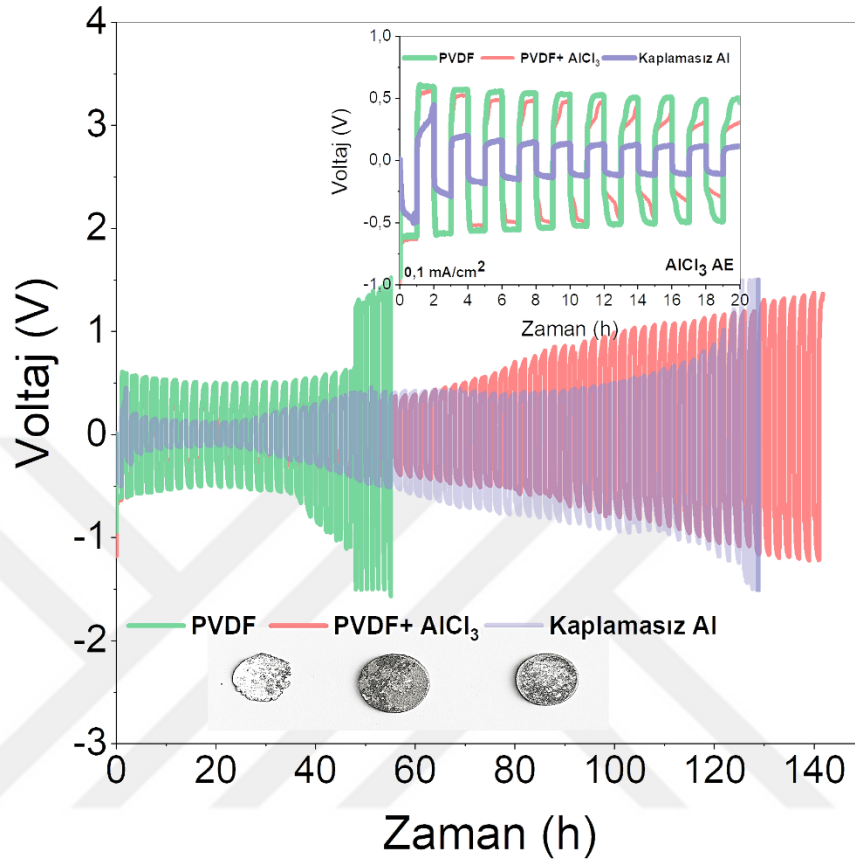
verilen LSV sonuçları, kaplamasız ve kaplamalı Al elektrotların anodik kararlılık performanslarını ortaya koymaktadır. Kaplamasız Al elektrot, pozitif voltaja ilerledikçe yüzey oksidasyonuna karşı direnç gösterememiş ve diğerlerine göre daha düşük bir potansiyel aralığında eğri kıvrılmaya başlamıştır. PVDF kaplaması kısmen fiziksel bir bariyer gibi davranıp oksidasyonu geciktirse de, yaklaşık 2,0 V üzerindeki potansiyellerde akım yoğunluğunda ani bir artış gözlenmiştir. Buna karşılık, AlCl_3 katkılı PVDF kaplamalı Al elektrot, tarama boyunca en düşük ve sabit akım değerini korumuştur, bu da kaplamanın elektrokimyasal bozunmayı baskıladığını düşündürmektedir. PVDF, kimyasal stabilitesi ve mekanik dayanımı ile kaplama malzemesi olarak literatürde tercih edilse de, düşük iyonik iletkenlik ($\sim 0,12 \text{ mS/cm}^{-1}$) nedeniyle, elektrot–elektrolit arayüzünde yük taşıma kabiliyetini sınırlandırır [138]. Bundan dolayı yapılan çalışmalarda, polimer matrisinin içerisine bir tuz eklenerek (örneğin Li tuzu Zn tuzu) kaplama içerisinde iyonik kanallar oluşturulur ve bu da kaplamanın iyon transfer kinetiğini artırır [139–141]. Bu bilgiler ışığında problemi aşmak amacıyla kaplama çözeltisine, aynı zamanda elektrolit bileşeni olarak da kullanılan AlCl_3 tuzu, PVDF ile aynı miktarda ilave edilmiştir. Bu sayede, PVDF matrisinde iyonik yollar oluşturularak arayüzdeki iyon taşınımı desteklenmesi ve kaplamanın iletkenlik açısından daha geçirgen hale gelmesi hedeflenmiştir. LSV'den elde edilen sonuçlara göre, AlCl_3 katkısının anot arayüzünde pasif katman oluşturduğunu ve elektrolit ile doğrudan temasın sınırlandığını ortaya koymaktadır.



Şekil 5.1: 1,0 M AlCl_3 AE içerisinde, 10 μm kaplama kalınlığındaki (PVDF ve PVDF+ AlCl_3) ve kaplamasız Al metallerinin 1 mV/s tarama hızında kaydedilen LSV eğrileri.

Şekil 5.2'de AlCl_3 içeren sulu elektrolit ortamında test edilen simetrik $\text{Al}||\text{Al}$ hücrelerin galvanostatik voltaj-zaman profilleri sunulmaktadır. Kullanılan üç farklı Al anot tipleri (kaplamasız, PVDF kaplı ve $(\text{PVDF}+\text{AlCl}_3)$ kaplı) arasında performans farklılıkları gözlemlenmiştir. İlk döngülerde kaplamasız Al elektrot, kaplamalı elektrotlara kıyasla daha düşük bir overpotansiyel sergilemiştir. Bu durum, Al iyonlarının doğrudan metal yüzeyine ulaşarak nükleasyon sürecini daha düşük enerji bariyeri ile başlatabilmesiyle ilişkilidir. Buna karşın, PVDF ve özellikle AlCl_3 katkılı PVDF kaplamalar elektrot ile elektrolit arasında ilave bir arayüz oluşturarak iyon taşınımında başlangıçta bir direnç yaratmakta, bu da daha yüksek bir nükleasyon overpotansiyeline yol açmaktadır [136]. Bu fark, koruyucu kaplamanın oluşturduğu ek arayüz direnciyle açıklanmıştır. Kaplama/sıyırma performanslarına göre, kaplamasız Al elektrotun voltaj profili zamanla belirgin biçimde asimetrikleşmiş, overpotansiyel giderek artmış ve “arc” formuna dönüşmüştür. Bu davranış, elektrot yüzeyinde artan pürürlülük/dentrit nedeniyle Al iyonlarının yüzeye ulaşmasının zorlaşması ve dolayısıyla kütle taşınımının sınırlanması ile açıklanabilir. İlgili literatürlerde benzer voltaj davranışları ve arc formuna dönüşmesi, “ölü metal” birikimi ve yüksek yüzey alanlı yapılar ile ilişkilendirilmiştir [136,142]. Her ne kadar yalnızca kaplamasız Al'de değil, diğer kaplamalı alüminyumlarda da ideal dikdörtgen voltaj profiline kıyasla belirli ölçüde voltaj eğimi gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra, hem kaplamasız Al, hem de yalnızca PVDF kaplamalı Al elektrotlu hücreler, döngü süresi içinde kısa devre ile sonuçlanmıştır. Bu durum, kaplamanın yalnızca fiziksel bir bariyer olmasının yeterli olmadığını, elektrot-elektrolit arayüzünde kimyasal uyumluluk ve iyonik iletkenlik gibi parametrelerin de önemli olduğunu göstermektedir. AlCl_3 ilave edilmiş PVDF kaplaması, diğerlerine kıyasla nispeten kararlı overpotansiyel sağlayarak döngü boyunca stabil bir voltaj profili sergilemiş ve test süresi boyunca herhangi bir kısa devre belirtisi göstermemiştir ancak digital fotoğraflarda da görüleceği üzere elektrotta korozyona uğrama ve yüzey deformasyonu 140h sonunda görülmektedir. Literatürde yapılan benzer Al sistemleriyle yapılan çalışmalarda da, Al anotun zamanla pasifleşerek yük transfer direncinin arttığı ve enerji verimliliğini sınırladığı, IL-bazlı sistemlerde bile, kaplama sonrası kısa süreli iyileşme sağlansa da uzun çevrimlerde sürdürülemediği ve anot–elektrolit arayüzünde bozunma meydana geldiği gösterilmiştir [143]. Bu durum, PVDF+ AlCl_3 kaplamasının koruyuculuğunun geçici olduğunu, ancak kaplamasız

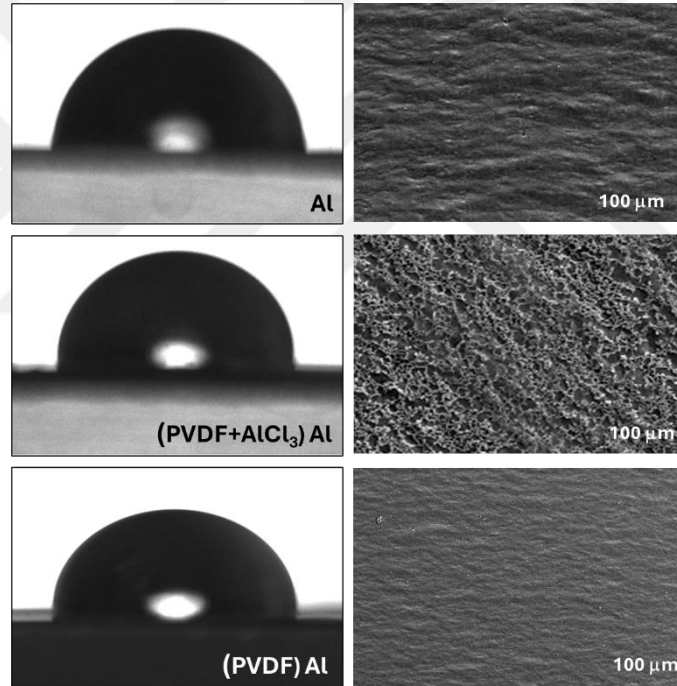
sistemlere kıyasla anot yüzeyinde daha kontrollü bir bozulma süreci sağladığını göstermektedir.



Şekil 5.2: 0,1 mA/cm² akım yoğunluğunda (1 saat kaplama/1 saat sıyırma) ve (-1,5 - 1,5)V aralığındaki aşırı potansiyelde kaplamalı (PVDF ve PVDF+AlCl₃) ve kaplamasız Al'nin kaplama/sıyırma simetrik hücresinin voltaj-zaman profilleri ve digital fotoğrafları (kaplamasız Al için 129 h, PVDF kaplama için 55 h ve PVDF+AlCl₃ kaplama için 140 h sonunda çekilmiştir).

Al metal anotların yüzey ıslanabilirliğini değerlendirmek amacıyla, hem kaplamasız hem de yalnızca PVDF ve (PVDF+AlCl₃) kaplamalı Al anotlar ile temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir (**Şekil 5.3**). Kaplamalı ve kaplamasız Al anotlar için, yüzeylerinin üç farklı noktasından alınan ölçümler değerlendirilmiş ve ortalama temas açıları hesaplanmıştır. Ölçümler sonucunda, kaplamasız Al yüzeyin temas açısı 87 °, PVDF+AlCl₃ kaplamalı Al yüzeyin 96 ° ve PVDF kaplamalı Al anotun ise 96,5 ° olarak bulunmuştur. Bu sonuç, kaplama sonrası yüzeyin daha hidrofobik hale geldiğini göstermektedir. Benzer bir anot kaplama çalışmasında, PVDF kaplamalı Al anotun H₂O ile temas açısı 92 °, kaplamasız anotun ise 81° iken; Al(OTF)₃ elektroliti ile yapılan temas açısı ölçümlerinde kaplamalı anotun temas açısının 51 °'ye düşerek,

PVDF kaplamanın elektrolite karşı hidrofilik ancak suya karşı oldukça hidrofobik olduğu raporlanmıştır [144]. Literatürde, PVDF'nin hidrofobik bir polimer olduğu ve su ile düşük yüzey etkileşimine sahip olduğu belirtilmiştir [145]. Bu özellik, kaplamalı yüzeyde gözlenen hidrofobik temas açısını açıklamaktadır. Ayrıca, kaplama sonrası yüzeyin pürüzlülüğünde meydana gelen değişiklikler de bu farkı etkileyebilir. Wenzel ve Cassie–Baxter modellerine göre, hidrofobik yüzeylerdeki mikro/nano ölçekli pürüzler, temas açısını artırarak su damlasının daha küresel bir yapı almasına neden olur [146]. Temas açılarının alındığı yüzeylerin verilen SEM görüntülerine bakıldığında, kaplamalı yüzeyin, kaplamadan kaynaklı pürüzlü bir yapıya sahip olduğu ve temas açısındaki artışa neden olduğu Cassie–Baxter modeline göre açıklanabilir.



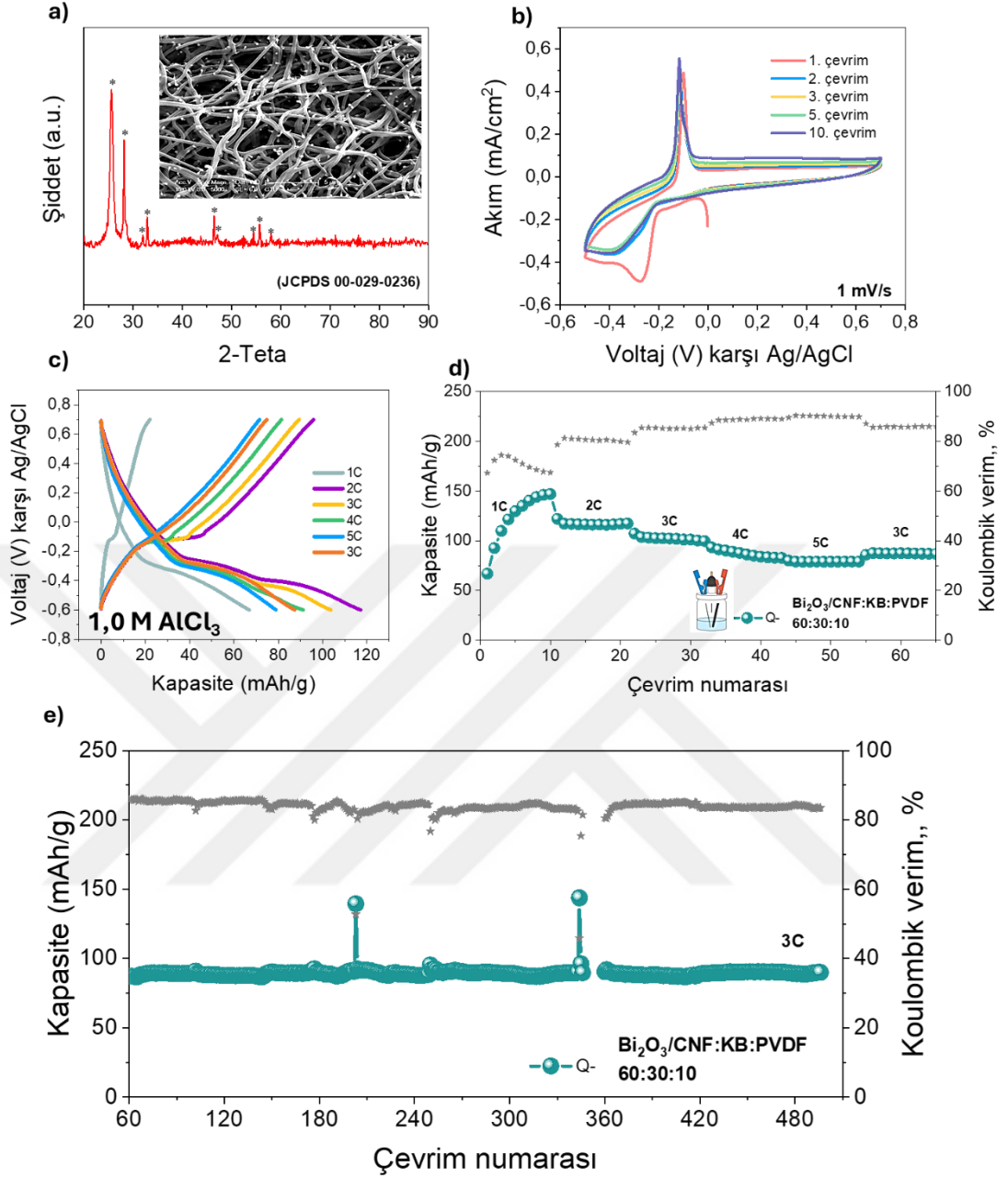
Şekil 5.3: Sırasıyla kaplamasız Al, PVDF+AlCl₃ kaplamalı Al ve yalnızca PVDF ile kaplama yapılan Al'nin temas açıları ölçüm fotoğrafları (Temas açılarının alındığı yüzeylerin morfolojik görüntüsü).

Modifiye anotların Bi₂O₃-CNF katot ile birlikte 2-elektrotlu Swagelok hücrede performansını test etmeden önce, Bi₂O₃-CNF'nin temel elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla 3-elektrotlu beher hücre kullanılmıştır. %60 (kütlece) Bi₂O₃-CNF aktif malzemesi, %30 Ketjen siyahı (KB) ve %10 PVDF bağlayıcısından oluşan çamur grafit plaka akım toplayıcı üzerine kaplanarak elektrot olarak kullanılmıştır.

Elektrokimyasal performanslar, grafit karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrotuna karşı 1,0 M AlCl₃ sulu elektroliti içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu değerlendirme, Bi₂O₃-CNF'nin elektrokimyasal aktivitesini ve redoks davranışlarını Al metalinin etkisinden bağımsız olarak aydınlatılmasına olanak sağlamıştır. **Şekil 5.4a**'da verilen XRD difraksiyon pikleri, β -Bi₂O₃ fazına karşılık gelen piklerle örtüşmektedir ve literatürle uyumludur [115,153]. XRD deseninin sağ üstünde verilen SEM görüntüsünde ise birbiriyle bağlantılı lifsi yapıda CNF ağları gözlemlenmekte olup, bu ağın yüzeyine dağılmış Bi₂O₃ nanopartikülleri görülmektedir. Bu yapı, Bi₂O₃ partiküllerinin CNF lifleri arasına homojen dağıldığını göstermektedir.

Şekil 5.4b ise Bi₂O₃-CNF elektrotunun (-0,5 - 0,7)V (Ag/AgCl'a karşı) aralığında, 1mV/s tarama hızında gerçekleştirilen CV eğrilerini göstermektedir. Şekilde görülen CV eğrisinde yaklaşık -0,1 V potansiyelinde belirgin bir oksidasyon piki gözlemlenmiştir. Bu pik, Bi₂O₃'ün deşarj sırasında (yaklaşık -0,3 - -0,35V civarında görülen geniş indirgenme piki) metalik Bi'ye indirgenmesi ve daha sonra tekrar oksitlenmesini temsil etmektedir. Çevrim boyunca elde edilen eğrilerin simetrik yapısı, redoks süreçlerinin geridönüşümlü olduğunu ve elektrotun stabil davranış sergilediğini ortaya koymaktadır.

Farklı akım yoğunluklarında test edildiği galvanostatik şarj-deşarj voltaj profilleri eğrileri **Şekil 5.4c**'de sunulmuştur. 1C (C=173 mA/g) akım yoğunluğundan 5C'ye kadar artan farklı akım yoğunluklarında sırasıyla deşarj kapasiteleri, 67 mAh/g, 117, 104, 91, 79 mAh/g ve tekrar 3C akım yoğunluğuna döndüğünde 87 mAh/g değerleri elde edilmiştir. C-hız testinden alınan uzun çevrim performansları **Şekil 5.4e**'de verilmiştir. 3C akım yoğunluğundan alınan uzun çevrim verileri sonucunda sistem 90 mAh/g deşarj kapasitesi ve yaklaşık %84 Koulombik verimle 500 çevrim boyunca stabil çalışmıştır. Bu sonuçlar, Bi₂O₃'ün sulu AlCl₃ elektrolitli 3 elektrotlu sistemde Al anot etkisinden bağımsız, katot malzemesi olarak yüksek çevrim kararlılığı sunduğunu göstermektedir.

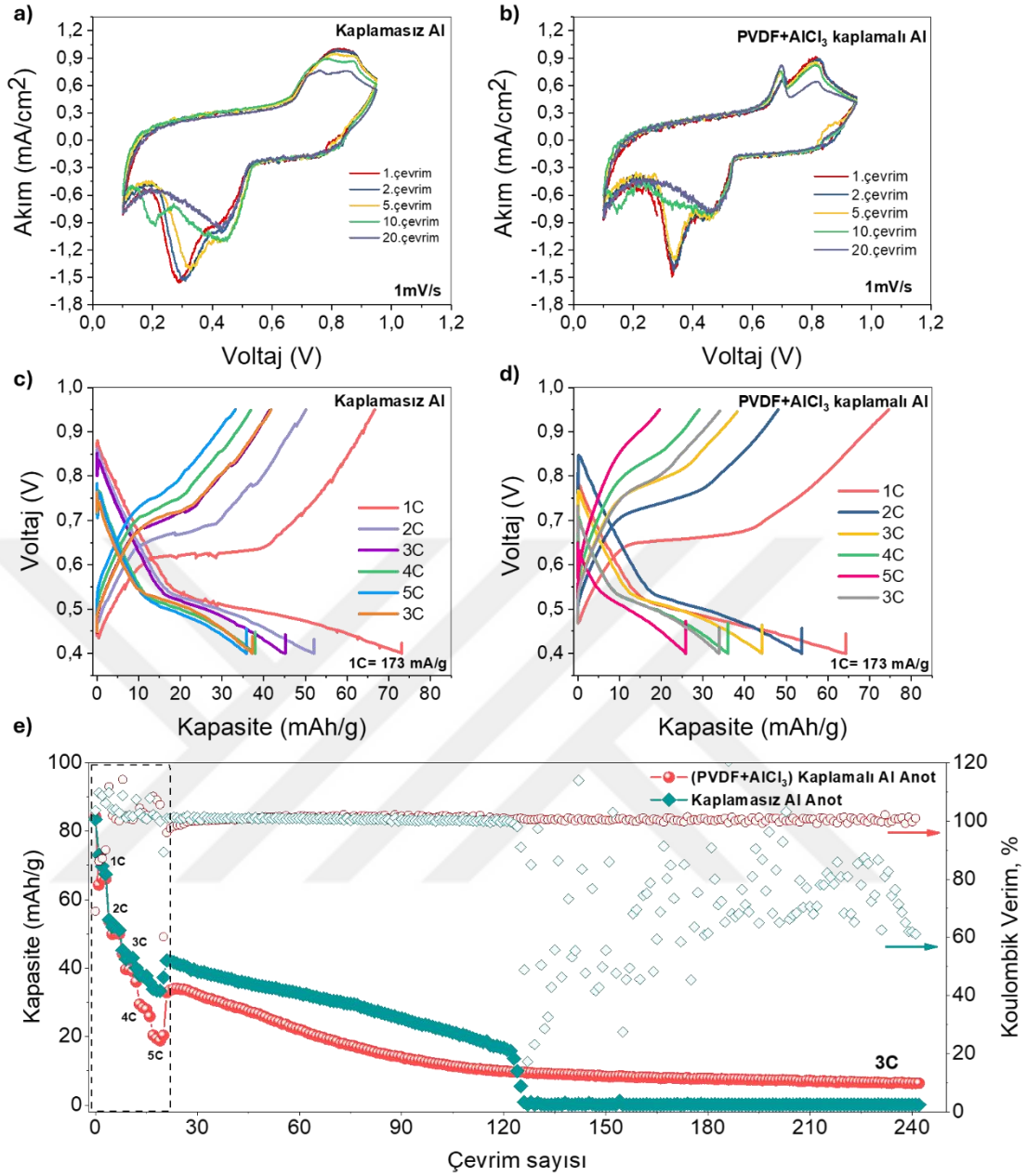


Şekil 5.4: Bi_2O_3 -CNF elektrotunun, a) XRD paterni ve SEM görüntüsü, b) 3-elektrotlu beher hücrede, 1mV/s tarama hızında CV eğrileri, c) C-hızlarındaki galvanostatik voltaj profilleri, e) uzun çevrim performansı ve Koulombik verimi (1C= 173 mA/g).

Yalnızca Bi_2O_3 elektrotunun kendi yapısına ait elektrokimyasal performansları 3-elektrotlu hücrede belirlendikten sonra Al anotlarıyla 2-elektrotlu hücrelerde birleştirilmiştir. **Şekil 5.5a** ve **Şekil 5.5b**'de, kaplamasız ve PVDF+ AlCl_3 kaplamalı Al anotlar ile elde edilen CV eğrileri gösterilmektedir. Kaplamasız Al anotla elde edilen eğriler, çevrimler ilerledikçe artan asimetri, düzensiz akım cevabı ve belirgin voltaj sapmaları sergilemektedir. Bu durum, Al anot yüzeyinde zamanla düzensiz bir

pasivasyon tabakası oluştuğunu ve geridönüşümlü redoks süreçlerinin sürdürülemediğini göstermektedir. Buna karşılık, kaplamalı anotla yapılan testlerde de çevrimlerin büyük bölümünde asimetrikleşen redoks çiftleri gözlenmiştir. Bu, kaplamanın uzun süreli çevrimlerde koruyuculuğun zayıfladığını göstermektedir.

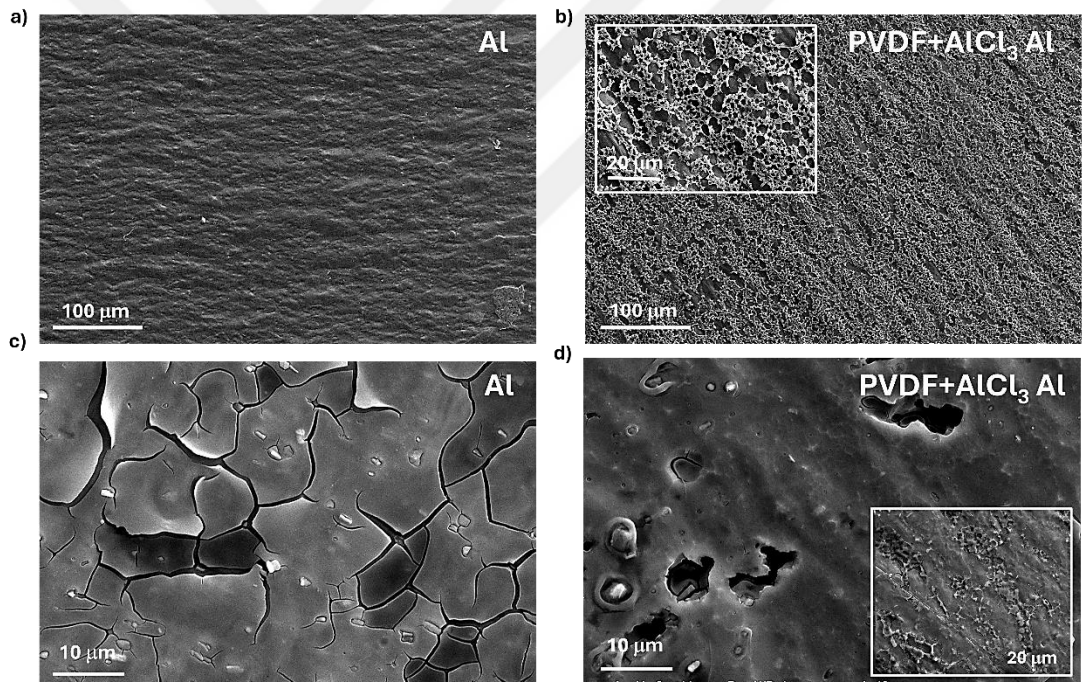
Şekil 5.5c ve **5.5d**'de, 1C'den 5C'ye kadar artan akım hızlarında ve tekrar 3C'ye geri dönen C-hız testlerinin kaplamalı ve kaplamasız Al kullanıldığında kapasite-voltaj profilleri sunulmaktadır. Kaplamasız Al anotlu hücrenin 1C, 2C, 3C, 4C ve 5C akım yoğunluklarında sırasıyla deşarj değerleri, 73, 52, 45, 37, 34 mAh/g olarak elde edilmiştir ve tekrar 3C akım yoğunluğuna dönüldüğünde 37 mAh/g deşarj kapasitesiyle 3C'ye dönüşte kapasitesini yeniden kazanamadığı görülmektedir. Bu benzer kapasite davranışı **Şekil 5.5d**'de gösterilen kaplamalı Al anotlar için de gözlemlenmiştir. **Şekil 5.5e** ve **Şekil 5.5f** kaplamasız ve kaplamalı anotlarla C-hız testinden elde edilen uzun süreli çevrim performanslarına bakıldığında ise, kaplamasız anotlu hücrede yaklaşık 42 mAh/g kapasiteyle başlayan hücre (20. çevrim baz alındığında), 120 çevrim sonunda 16 mAh/g kapasiteye ve daha sonra keskin bir düşüşle sıfıra ulaşmıştır. Bu, Al anotun çözünmesi ve pil içerisinde tükenmesi nedeniyle sistemin kısa sürede fonksiyonunu yitirdiğini işaret etmektedir. Kaplamalı anotlu hücrede ise başlangıç kapasitesi daha düşük ~34 mAh/g (20. çevrim baz alındığında) olmakla birlikte, 240. çevrim sonunda kapasitesi 10 mAh/g'a düşmüştür. Bu iki sonuca göre, kaplamasız anot 120 çevrim boyunca çalışabilmiş, kaplamalı olan nitekim 240 çevrim boyunca düşük kapasiteyle ve stabil bir Koulombik verimle çalışmaya devam etmiştir. Bu, kaplamanın anot çözünmesini nispeten yavaşlattığını ancak kapasiteyi uzun vadede sınırlı düzeyde koruyabildiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 5.5: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CNF}$ elektrotunun, a) kaplamasız Al anot ile, b) kaplamalı Al anot ile 2-elektrotlu hücrede, 1 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri, c-d) sırasıyla kaplamasız ve kaplamalı Al ile C-hızlarındaki galvanostatik şarj-deşarj voltaj profilleri, e-f) C-hız testinden sonra alınan 3C akım yoğunluğunda gerçekleştirilen uzun çevrim performansları ve Koulombik verimleri.

Şekil 5.6' da Bi_2O_3 katoduyla birleştirilen kaplamalı ve kaplamasız Al anotların, çevrim öncesi ve 20 çevrim CV sonrası SEM görüntüleri verilmektedir. CV çevrimi öncesi alınan SEM görüntüleri, kaplamasız Al anodun düzgün ve homojen bir yüzeye sahip olduğunu gösterirken (**Şekil 5.6a**), PVDF+ AlCl_3 kaplamalı anodun üzerinde kaplamanın ağsı yapısı görülmektedir. Ancak her ne kadar Dr. Blade kaplama

yöntemiyle homojen dağılan bir kaplama hedeflense de iç görselde büyütülmüş görüntüye bakıldığında Al yüzeyinin boşlukları dikkat çekmektedir. Çevrim öncesi kaplamaların SEM görüntülerinden sonra, 1mV/s tarama hızında gerçekleştirilen CV ölçümleri ve 20. çevrim sonunda alınan aynı büyütmelerdeki görüntüleri baz alındığında (Şekil 5.6c-d), kaplamasız Al anotun, yüzeyinde belirgin çatlaklar ve parçalanmalar gözlemlenmekte, bu da elektrokimyasal döngüler sırasında meydana gelen yüzey bozunumuna işaret etmektedir. Buna karşın, PVDF+AlCl₃ kaplamalı anotun yüzeyinde bazı boşluklar, parçalanmalar ve düzensizlikler görülse de, genel yüzey bütünlüğünün kaplamasız olana kıyasla kısmen korunduğunu ve iç büyütme görüntüsünde kaplamanın ağısı yapısının bölge bölge mevcut olduğunu, bunun da PVDF+AlCl₃ kaplamanın anot bozunmasını tamamen ortadan kaldırmasa da azaltarak yüzey stabilitesini artırdığını göstermektedir.



Şekil 5.6: Bi₂O₃-CNF katoduyla birleştirilen, sırasıyla a) kaplamasız Al anot , b) kaplamalı Al anotun CV öncesi farklı büyütmelerde çekilen SEM görüntüleri, c-d) kaplamasız ve kaplamalı Al anotun 20. çevrim CV sonrası çekilen SEM görüntüleri.

Yukarıdaki deneysel bulgular değerlendirildiğinde, Bi₂O₃-CNF kompozit elektrotunun sulu AlCl₃ elektroliti içerisinde, Al anot kullanılmaksızın gerçekleştirilen 3-elektrotlu sistemde, yüksek çevrim kararlılığı ve geri dönüşümlü redoks davranışları sergilediği açıkça ortaya konmuştur. Özellikle belirgin simetrik redoks pikleri ve 500

çevrim boyunca stabilitesini koruyan kapasite değeri, Bi_2O_3 'un bu sistemlerde katot olarak kullanılabilirliğini doğrulamaktadır. Ancak, Bi_2O_3 katot elektrodu ile kaplamasız ve PVDF+ AlCl_3 kaplamalı Al anotlar kullanılarak oluşturulan iki elektrotlu hücrelerde elde edilen sonuçlar, sistemin genel performansını sınırlamaktadır.

Kaplamasız Al anotlu sistemlerde gözlemlenen kararsız CV profilleri, pitting korozyonuna benzer şekilde voltaj bölgesinde ani akım artışları ve loop oluşumları ile açıklanabilirken, kaplamalı anotlar başlangıçta daha dengeli bir performans sergilese de uzun çevrimlerde benzer şekilde bozunma belirtileri göstermiştir. Uzun çevrim performans testlerinde, kapasite değerlerinin çevrim sayısı arttıkça hızla azaldığı, sistemin kısa zamanda anot çözünmesine bağlı olarak kararlılığını kaybettiği gözlemlenmiştir. Kaplama, anot çözünmesini kısmen geciktirse de, Bi_2O_3 katotunun uzun vadeli kullanımı açısından yeterli anot stabilitesini sağlayamamıştır. Bu durum, kaplama yaklaşımının Al anotun tam anlamıyla korunması için uzun vadede yeterli bir strateji olmadığını göstermektedir. Bu nedenle, tezin devam eden bölümünde Al metal anot yerine geçebilecek alternatif anot malzemelerine yönelme gerekliliği doğmuştur. Bunun için, çalışmanın devamında Al metal anotuna alternatif anot malzemesi olarak TiO_2 kullanılmıştır. TiO_2 'un aktif malzeme olarak kullanılmasının temel avantajı, tezin literatür kısmında da bahsedildiği üzere, toksik olmaması ve kararlı kimyasal yapısı sayesinde iyonların yapıya kolaylıkla girip çıkabilmesidir. Bunun için, TiO_2 , sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve detaylı elektrokimyasal testlere tabi tutularak Al anot yerine kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

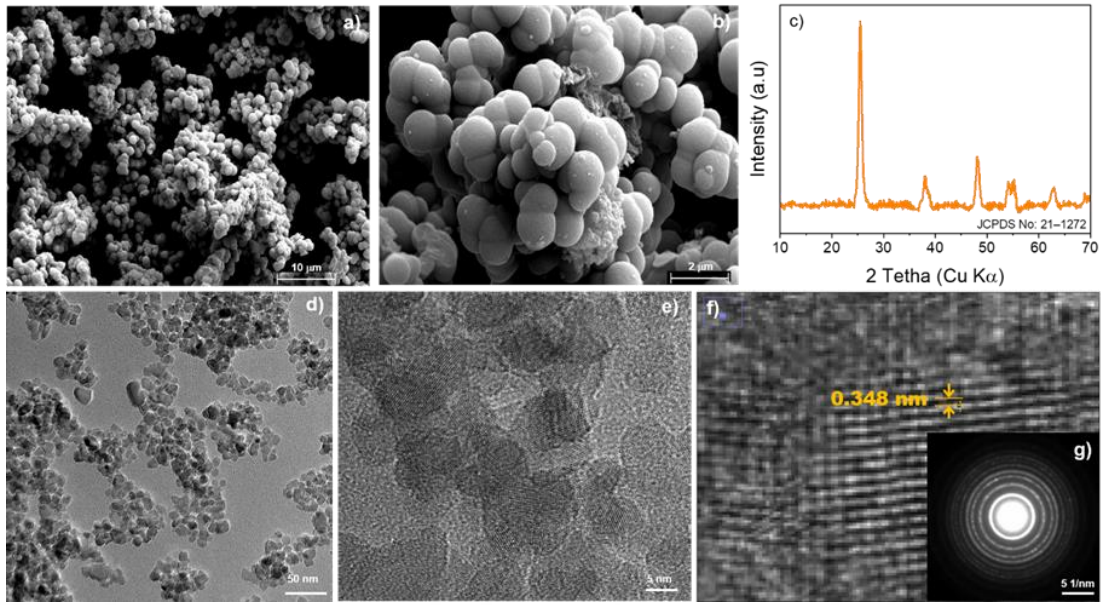
5.3. Titanyum Dioksit (TiO_2) Anot Olarak Kullanımı ve Performans Sonuçları

Al iyon bataryalarda umut verici anotlardan biri olarak gösterilen, anataz faz TiO_2 aktif malzemesi, Al metal anotuna alternatif bir anot malzemesi olması ve akım toplayıcıların batarya performansına etkisini daha da vurgulamak amacıyla sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve 1,0 M AlCl_3 sulu elektroliti içerisinde elektrokimyasal olarak test edilmiştir. Elektrotlar, n-metil-2-pirolidon (NMP) çözücüsü içinde %80 aktif malzeme, %10 Karbon SP iletken katkı maddesi ve %10 poliviniliden florür (PVDF) bağlayıcı bileşiminde hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrot çamuru her bir akım toplayıcı üzerinde 1 cm^2 alan sabit tutularak kaplanmış ve 60 °C'de 4 saat

kurutulmuştur. Kullanılan TiO_2 çalışma elektrodu, yaklaşık 30 μm kaplama kalınlığında ve 1,5 mg aktif malzeme yüklemesine sahiptir.

TiO_2 'nin morfolojik karakterizasyonları taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL30) kullanılarak incelenmiştir. X-ışını kırınım (XRD) desenleri, $2\theta = 10-70^\circ$ aralığında Cu $K\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 1,5406 \text{ nm}$) ile 2θ modunda bir Bruker D8 difraktometresi kullanılarak kaydedilmiştir. Kristalit boyutunu hesaplamak için Scherrer denklemi kullanılmış ve sentezlenen anataz TiO_2 'nin düzlemler arası aralığını (d-aralığı) belirlemek için Bragg denklemi uygulanmıştır. Bragg ve Scherrer hesaplamaları, yarı maksimumdaki tam genişliğe (FWHM) dayalı, OriginPro yazılımı çoklu pik analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen anataz faz TiO_2 partiküllerinin yapısal karakterizasyonu için yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (TEM/HR-TEM, JEOL JEM 2100F) kullanılmıştır.

TiO_2 numunesinin morfolojik özellikleri SEM ile incelenmiş ve **Şekil 5.7(a-b)**'de gösterilmiştir. Malzemenin SEM görüntülerine bakıldığında, farklı boyutlarda düzgün küresel dokular açıkça gözlemlenebilmektedir. **Şekil 5.7c**'de kristal yapısını belirlemek için X-ışını kırınım desenleri gösterilmektedir. Kırınım pikleri, anataz faz TiO_2 'nin (101), (004), (200), (105), (204), (220) ve (215) kristal düzlemleri olarak indekslenebilen 25° , 38° , 47.8° , 53.9° , 55° , 62.7° , 68° 2θ değerlerinde konumlanmaktadır (JCPDS No: 21-1272) [**12,85,155**]. Tüm bu pikler TiO_2 'nin saf anataz fazının kristal yapısı ile uyumludur. Scherrer ve Bragg denkleminde, parçacık kristal boyutu ve (101) düzlemi d-aralığı sırasıyla yaklaşık 10,1 nm ve 0,349 nm olarak hesaplanmıştır. **Şekil 5.7(d-f)**'deki TEM ve HR-TEM görüntülerinden, SEM görüntülerinin de desteklediği gibi, TiO_2 'nin birbirine bağlı küresel nanopartiküllerle başarılı bir şekilde elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.7: Sentezlenmiş anataz faz TiO_2 aktif malzemesinin, a, b) farklı ekran büyötmelerinde SEM görüntüleri, c) X-ışını kırınım deseni, sırasıyla d, e, f) TEM, HR-TEM ve g) SAED (seçilmiş alan elektron kırınımı) analizi.

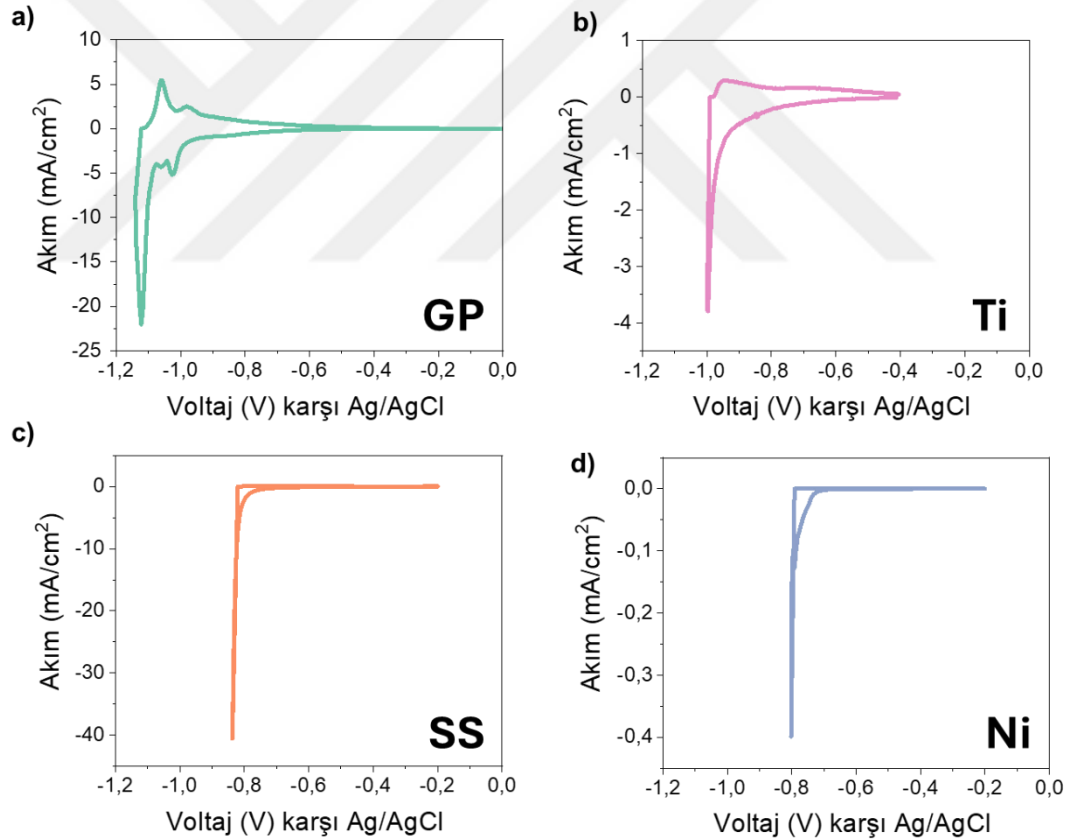
Şekil 5.7g’de verilen seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) ile, TiO_2 ’nin kafes aralığı hakkında bilgi sağlanmış olup, bu aralık (101) düzlemine karşılık gelen yaklaşık 0,348 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, SAED desenleri TiO_2 anataz fazının **Tablo 5.1**’de verilen Miller İndeksinin kristal yapısına atıfta bulunarak (101), (004), (200), (105), (204), (220) düzlemleri ile temsil edildiğini ve literatür ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.1: Seçilmiş alan elektron kırınımından (SAED) elde edilerek hesaplanan anataz faz TiO_2 ’nin Miller İndeks kafes boşlukları.

	$1/2r \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$1/r \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$r \text{ (nm)}$	$d\text{-aralığı (Å)}$	Miller İndeks (hkl)
1	5,973	2,987	0,335	3,348	101
2	8,441	4,221	0,237	2,369	004
3	10,621	5,311	0,188	1,883	200
4	11,928	5,964	0,168	1,677	105
5	13,605	6,803	0,147	1,470	204
6	14,982	7,491	0,133	1,335	220

TiO_2 elektrotunun döngüsel voltametri deneyleri, grafit karşı elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot ile 5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Farklı akım toplayıcıları üzerine kaplanmış TiO_2 ’nin voltaj-akım eğrileri Şekil 5.8’de gösterilmiştir. GP akım toplayıcısı üzerine kaplanan elektrotta, sırasıyla yaklaşık (-

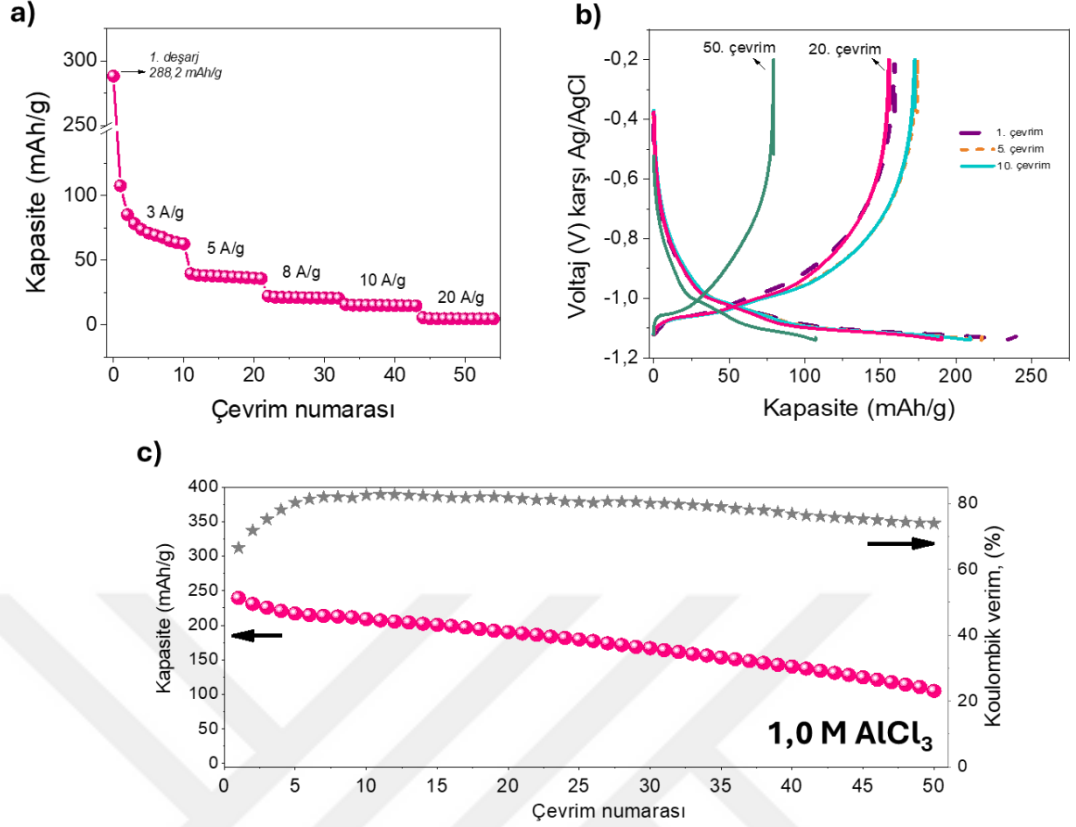
1,06 ve -1,02) V ve (-1,06 ve -0,98) V değerlerinde indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlemlenmiştir. Çıkan bu redoks pikleri elektrolitin pH'ına bağlı olarak Al^{+3} iyonu ve/veya proton girişinden kaynaklanabilirliğine atfedilir [156,157]. Ti akım toplayıcı ile ilgili olarak, çalışma voltajı daha negatif voltaj aralığına inilemediğinden, Ti üzerindeki TiO_2 elektrot için herhangi redoks piki tespit edilmemiştir. Bölüm 4'te yapılan farklı akım toplayıcıların CV grafikleri de baz alındığında, Şekil 4.3'te sunulan CV grafiğine tekrar bakıldığında, boş Ti akım toplayıcının negatif voltaja daha fazla inemediği ve akım değerlerindeki keskin düşüşle desteklenen yaklaşık (-0,5 V) değerinden sonra suyun parçalanmaya başladığı görülebilir. TiO_2 'nin SS ve Ni akım toplayıcı üzerindeki davranışları (Şekil 5.8c-d), boş akım toplayıcılarla elde edilen CV ölçümlerine benzer bir eğilim göstermiş, sistem 2 döngü boyunca çalışabilmiş ve ardından yoğun H_2 gaz çıkışı nedeniyle döngüyü durdurmuştur.



Şekil 5.8: Anataz faz TiO_2 elektrotunun, a) GP, b) Ti, c) SS, e) Ni akım toplayıcıları üzerindeki döngüsel voltammetri eğrileri.

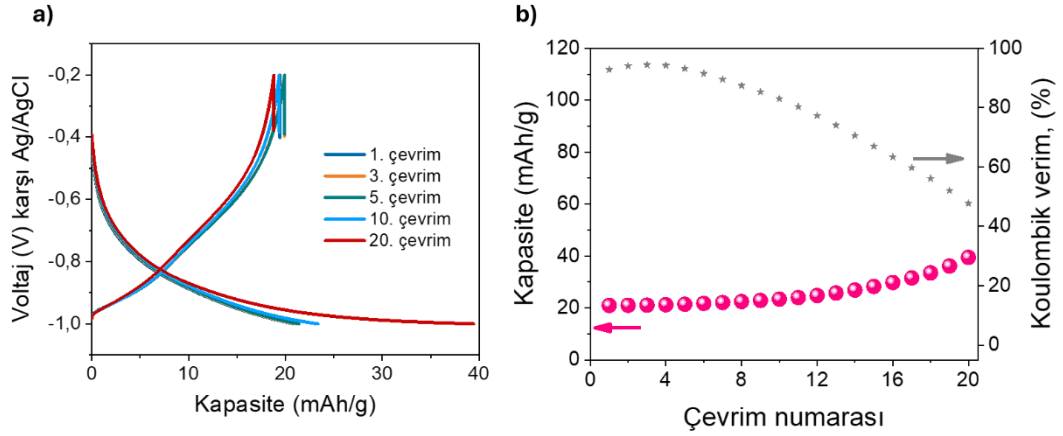
Akım toplayıcıların üzerindeki TiO_2 elektrotunun CV ölçümleri sonrasında, Ni ve SS akım toplayıcılarına göre daha iyi performans gösteren GP ve Ti akım toplayıcılarının üzerine kaplanmış TiO_2 'nin galvanostatik şarj-deşarj kapasite performansları incelenmiştir. GP akım toplayıcı üzerindeki TiO_2 elektrodu için kapasite ve Koulombik verim grafikleri **Şekil 5.9**'da sunulmuştur. Elektrokimyasal performansı, 1,0 M AlCl_3 elektroliti içerisinde, 3 A/g akım yoğunluğunda ve 3-elektrotlu beher hücre tipinde gerçekleştirilmiştir. **Şekil 5.9a**'da, TiO_2/GP elektrodunun C-hızı performansı, -1,13 V ile -0,2 V voltaj aralığında, düşükten yükseğe artan akım yoğunluğunda (3 A/g - 20 A/g) 10 çevrim boyunca test edilmiştir. 3 A/g akım yoğunluğunda elde edilen ilkdeşarj kapasitesi yaklaşık 288 mAh/g olup, daha yüksek akım yoğunluklarında test edildikçe bu kapasite değerinde düşüş gözlenmiştir.

C-hızı testinin ardından, uzun çevrim performansı 3 A/g akım yoğunluğunda test edilmiştir (**Şekil 5.9c**). İlk çevrimde 249 mAh/gdeşarj kapasitesi elde edilmiş, bu değer, 50 çevrim sonunda, %73,9 Koulombik verimle 105 mAh/g seviyesine düşmüştür. Bahsedildiği üzere, sulu elektrolitli Al-iyon bataryalarında TiO_2 elektrotlar düşük Koulombik verim problemi yaşamaktadır ve bu durum literatürdeki diğer çalışmalarda da vurgulanmıştır [12,76,158]. Koulombik verimliliğin düşük olmasının başlıca nedenleri, akım toplayıcı üzerinde yan reaksiyon olarak H_2 gazı oluşumu ve şarj süresince Ti^{+4} iyonlarının geri dönüşümsüz biçimde Ti^{+2} 'ye indirgenmesi olarak açıklanmaktadır.



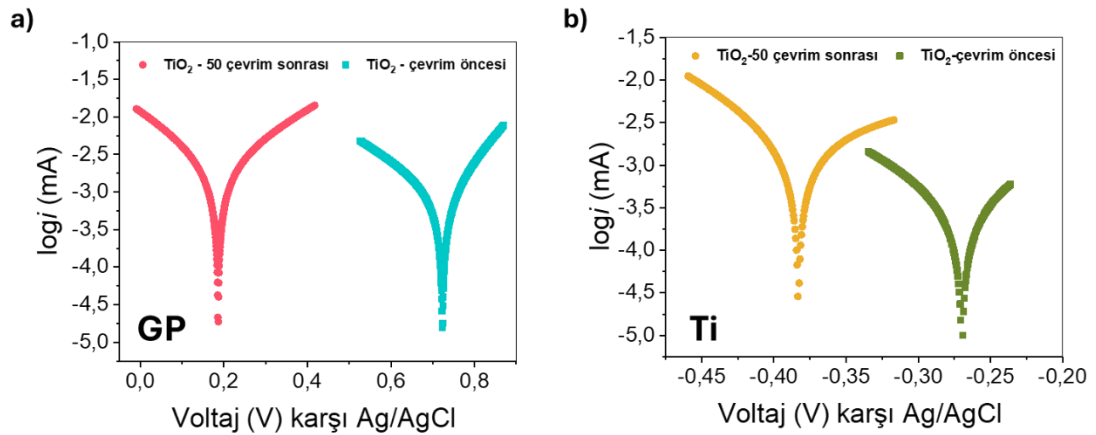
Şekil 5.9: GP akım toplayıcı üzerindeki anataz faz TiO_2 elektrotunun, a) C-hızı testi, b) galvanostatik şarj-deşarj voltaj profilleri ve c) 1,0 M AlCl_3 elektrolitinde 3 A/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen uzun çevrim performansı ve Koulombic verimi.

Galvanostatik şarj-deşarj testleri diğer akım toplayıcılar Ni ve SS için de yapılmış olsa da kullanılabilir bir veri elde edilememiştir; Ti akım toplayıcısı üzerindeki TiO_2 elektrotunun elektrokimyasal performansları ise **Şekil 5.10**'da verilmiştir. Ancak Ti akım toplayıcı için de her ne kadar boş akım toplayıcı performansı Ni ve SS kıyaslandığında nispeten daha iyi bir performans sergilese de, TiO_2 ile birleştirildiğinde düşük bir elektrokimyasal aktivite gözlenmiş ve negatif voltaj değerlerine indikçe hidrojen gazı oluşumu tespit edilmiştir.



Şekil 5.10: TiO_2/Ti elektrotunun, 1,0 M AlCl_3 sulu elektrolit içerisinde ve 3 A/g akım yoğunluğunda, a) galvanostatik şarj-deşarj voltaj eğrileri ve b) uzun çevrim ve Koulombik verim performansı.

Ayrıca, TiO_2 içeren GP ve Ti akım toplayıcılarının 50 çevrim öncesi ve sonrası korozyon parametreleri karşılaştırılmıştır. **Şekil 5.11**'de, her iki akım toplayıcı için de korozyon potansiyelinin sola kaydığı, yani çevrim ilerledikçe ortamın oksitleyici etkisine karşı bariyer oluşturma direncinin azaldığı görülmektedir [131]. Korozyon akım değerleri analiz edildiğinde, 50. çevrimde başlangıç değerlerine göre bir artış gözlenmiş ve bu da çevrim boyunca elektrotların korozyona yatkınlığının arttığını göstermektedir.



Şekil 5.11: TiO_2 elektrotunun Ti ve GP akım toplayıcılarına ait Tafel ekstrapolasyonuna göre elde edilen fit eğrileri, a) çevrim öncesi ve 50 çevrim sonrası TiO_2/GP b) çevrim öncesi ve 50 çevrim sonrası TiO_2/Ti elektrotu.

TiO_2/GP ve TiO_2/Ti elektrotlarının yukarıdaki Tafel eğrilerinden hesaplanan korozyon parametrelerinin karşılaştırması **Tablo 5.2**'de sunulmuştur. Çevrim sonrası

her iki akım toplayıcı üzerindeki TiO₂'nin korozyon akımında artış gözlenmekle birlikte, GP akım toplayıcısının çevrim sonrası korozyon akımı Ti'ye kıyasla daha düşük kalmıştır. Bu durum, GP'nin Ti'ye kıyasla daha yüksek korozyon direncine sahip olduğunu elektrot/akım toplayıcı batarya çiftinde de bir kere daha ortaya koymaktadır.

Tablo 5.2: TiO₂ ile GP ve Ti akım toplayıcılarının çevrim öncesi ve sonrası Tafel ekstrapolasyonu ile elde edilen korozyon parametreleri.

	TiO₂/Ti çevrim öncesi	TiO₂/Ti-50 çevrim sonrası	TiO₂/GP çevrim öncesi	TiO₂/GP-50 çevrim sonrası
β_a (mV)	133,1	448,7	163,7	314,8
β_c (mV)	122,6	119,5	291,0	290,2
E_{corr.} (mV)	-270	-383	723	186
I_{corr.} (μA/cm²)	0,472	3,03	1,02	2,70
R_p	58,7·10 ³	13,5·10 ³	44,65·10 ³	24,31·10 ³

Bu çalışmada, sol-jel metoduyla sentezlenen TiO₂ elektrotunun, sulu elektrolitli Al-iyon bataryalarda, Al metal anotuna alternatif anot malzemesi olarak umut vadettiğini ve literatürdeki benzer TiO₂ çalışmalarıyla kıyaslandığında yüksek performans sergilediğini göstermektedir [75]. Akım toplayıcıların bataryanın kapasite performansı üzerindeki etkisini net bir şekilde kanıtlamak için, sol-jel yöntemiyle sentezlenen TiO₂ aktif malzeme, dört farklı akım toplayıcı üzerinde elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Genel olarak, korozyon testleri, döngüsel voltammetri ve şarj-deşarj çalışmaları ile GP'nin korozyon etkisini ve HER'i en aza indirerek uygun bir akım toplayıcı olduğu kanıtlanmıştır. GP akım toplayıcı üzerindeki TiO₂ elektrotu 249 mAh/gdeşarj kapasitesi sağlarken, Ti akım toplayıcı daha az elektrokimyasal aktivite göstermiştir. Buna karşılık, SS ve Ni akım toplayıcılarının kullanımının, korozyon eğilimleri ve düşük elektrokimyasal kararlılıkları nedeniyle AAIB'ler için uygun akım toplayıcılar olmadığı sonucuna varılmıştır.

6. HEKSAKİS(2-ANTRAKİNONİLOKSİ)-SİKLOTRİFOSFAZEN (THAQ) ORGANİK ELEKTROT

6.1. Giriş

AIB sistemlerinde organik katotların elektrokimyasal mekanizmalarına dair çeşitli çalışmalar, *Bölüm 2.3*'te de ayrıntılandırıldığı üzere son yıllarda hız kazanmıştır. Ancak, son dönemdeki ilerlemelere rağmen, sulu ve iyonik AIB sistemleri arasında, özellikle tekrarlanan çevrimler boyunca aktif iyon türlerinin (örneğin Al^{+3} , Al_xCl_y) evrimi ve davranışına ilişkin sistematik ve kapsamlı karşılaştırmalar halen sınırlıdır [160]. Bu sınırlılık, sulu ve iyonik ortamlar arasında iyon türleri, iyonların çevresindeki çözücü yapı (solvasyon kabuğu) ve elektrot–elektrolit ara yüzey reaksiyonlarındaki temel farklılıklardan kaynaklanmaktadır [161]. Sulu elektrolitler daha sürdürülebilir ve güvenli olmalarına rağmen, genellikle Al anot korozyonu, sınırlı elektrokimyasal pencere ve yavaş Al iyon kinetiği gibi zorluklarla karşı karşıya kalmaktadır. Bu sınırlılıklar, iyonik elektrolitlerde de olduğu gibi, Al türleriyle geri dönüşümlü olarak koordinasyon kurabilen organik malzemeler dahil olmak üzere katot kimyasına olan ilgiyi artırmıştır.

Bu zorlukların üstesinden gelebilmek amacıyla, bu çalışmada AQ-temelli organik katot olan (2-antrasinoniloksi)siklotrifosfazen (THAQ) bileşiğinin performansı, hem iyonik sıvı ($AlCl_3:[EMIm]Cl$) hem de sulu ($AlCl_3$) elektrolit sistemlerinde incelenmiştir. Böylece, farklı elektrolitlere bağlı redoks davranışı karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Bu doğrultuda, Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Dr. Nazmiye Kılıç tarafından sentezlenen [116] ve daha önce sulu Zn-iyon pillerde katot malzemesi olarak kullanılan THAQ elektrotunun elektrokimyasal davranışına odaklanılmıştır. Redoks mekanizmasını aydınlatmak amacıyla elektrokimyasal değerlendirmeler, spektroskopik karakterizasyonlarla (*operando* ATR-IR ve *ex-situ* IR) desteklenmiştir.

Bu çalışma boyunca, her bir elektrokimyasal deney setinin amacına bağlı olarak farklı hücre konfigürasyonları kullanılmıştır. THAQ elektrodunun sulu elektrolit (AE) içerisinde, yalnızca kendi yapısına ait, Al metali etkisinden bağımsız şekilde redoks davranışını incelemek amacıyla üç elektrotlu beher hücre tercih edilmiştir. Dolayısıyla

Al anotların zayıf geri dönüşümlülüğü, iki elektrotlu Al||THAQ sistemlerinde gerçek katot performansının doğru şekilde değerlendirilmesini zorlaştırmaktadır. Al anot içeren THAQ'nun sulu sistemlerdeki elektrokimyasal performansını değerlendirmek üzere iki elektrotlu Swagelok hücreleri kullanılmıştır. IL-bazlı elektrolit içeren deneylerde ise, kontrollü bir ortam sağlamak amacıyla argon dolu eldivenli kabin içerisinde kese hücreler hazırlanmıştır. *Operando* ATR-IR ölçümleriyle tutarlılığı korumak adına, aynı kese hücre formatı Si wafer pencere ile modifiye edilerek spektroskopik testlerde kullanılmıştır. Hücre konfigürasyonları ve bunların özel kullanım amaçlarına ilişkin ayrıntılı bir özet *Bölüm 6.2*'de, **Tablo 6.1** olarak sunulmaktadır. Bu bütüncül yaklaşım, THAQ'nun elektrolite bağlı elektrokimyasal davranışını ve kararlılığını kapsamlı şekilde ortaya koymakta ve yeni nesil AIBler için çok yönlü bir katot adayı olarak öne çıkarmaktadır.

6.2. Organik Malzemenin (THAQ) Sentezi ve Elektrokimyasal Ölçümler

Organik malzeme THAQ ($M_w=1474,18$ g/mol), daha önceki Zn iyon batarya çalışmasında bildirilen yöntemle göre sentezlenmiştir ve *Bölüm 3.1*'de ayrıntılandırılmıştır [116].

THAQ organik elektrodu, %50 aktif malzeme (AM), %40 Printex XE2 karbon siyahı (Degussa) ve %10 politetrafloroetilen (PTFE, %60 dispersiyon, Sigma-Aldrich) bağlayıcı içeren bir kompozisyonla hazırlanmıştır. Aktif malzeme/iletken karbon katkı oranının performansa etkisini değerlendirmek amacıyla, %60 AM, %30 Printex XE2 ve %10 PTFE içeren ikinci bir set de hazırlanmıştır. Karışımlar, paslanmaz çelik jarlarda, izopropanol ile, 300 rpm'de 30 dakika boyunca planetary bilyalı değirmende (Retsch PM100) öğütülmüştür (bilye/AM oranı: 20:1). Elde edilen macun kıvamındaki kompozit, cam ve parşömen kağıt arasında rulo/merdane yardımıyla ince filmler haline getirilmiş ve 12 mm çapında diskler şeklinde kesilerek, kendi kendine duran “free-standing” elektrot şeklinde hazırlanmıştır. Daha sonra elektrotlar 50 °C kurutma fırınında 24 saat kurumaya bırakılmıştır.

IL bazlı testlerde, Al||THAQ hücreleri argon atmosferli eldivenli kabin içerisinde, GF/A (Whatman) cam fiber separatör ve 100 µL IL elektrolit kullanılarak hazırlanmıştır. Elektrokimyasal performansları, Al metal anoda karşı Mo akım toplayıcı içeren iki elektrotlu kesehücrelerde değerlendirilmiştir. AE ortamındaki

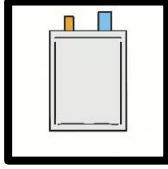
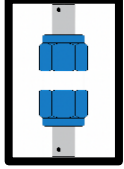
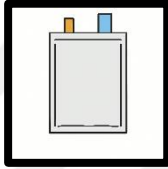
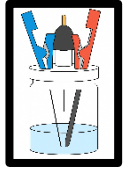
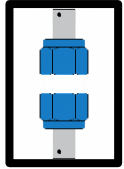
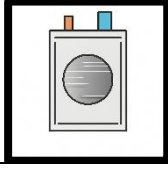
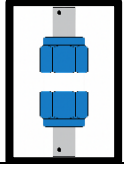
deneylerde ise iki farklı hücre konfigürasyonu kullanılmıştır. İlk olarak, 3 elektrotlu beher hücrede sürekli N₂ akışı altında, oksijensiz ortamda ölçümler gerçekleştirilmiştir. Yukarıda bahsedilen şekilde hazırlanan macun kıvamındaki kompozit, rulo yardımıyla grafit plaka üzerine kaplanmış ve çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Karşıt ve referans elektrot olarak sırasıyla grafit ve Ag/AgCl (doymuş NaCl), 0,5 M AlCl₃ (pH ≈ 2,62) elektroliti içinde kullanılmıştır. İlave, iki elektrotlu AE deneyleri de Swagelok tipi hücrede, titanyum akım toplayıcı ve Al metal anotuna karşı gerçekleştirilmiştir. Tüm galvanostatik deneyler oda sıcaklığında VMP3 potansiyostat/galvanostat (Bio-Logic, Fransa) ile EC-Lab yazılımı kullanılarak yapılmıştır.

6.3. Spektroelektrokimyasal Ölçümler

THAQ'nun IL-bazlı elektrolit ortamındaki *operando* spektroelektrokimyasal ölçümleri, deneysel yöntemde bahsedilen Si pencere ile modifiye kese hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Deneyler, Ge ATR kristalli ve sıvı N₂ soğutmalı HgCdTe (mercury, cadmium-tellurium, MCT) detektöre sahip Bruker Vertex 80 spektrometresi ile yürütülmüştür. IR spektrumları, galvanostatik çalışma sırasında katodun arka yüzeyindeki Si pencere üzerinden her 2 dakikada bir, 4000–700 cm⁻¹ aralığında ve absorbans modunda (her spektrum için 64 tarama) toplanmıştır. Spektrumların yorumlanabilmesi ve Si penceresi ile elektrolit kaynaklı IR bantlarının ayrıştırılabilmesi amacıyla referans spektrumlar ayrıca kaydedilmiştir.

AE'de kullanılan THAQ sisteminde ise, pil tam şarj ve tam deşarj durumlarında durdurulmuş ve *ex-situ* IR karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler, Bruker Alpha II IR cihazı ile 2000–600 cm⁻¹ aralığında yapılmıştır. Malzeme bozunmasını önlemek amacıyla elektrotların tüm hücre ölçüm işlemleri ve akabinde ileri analizler için hücrelerin açılması işlemi argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan tüm hücre konfigürasyonları, elektrot malzemeleri ve elektrokimyasal performans ile spektroelektrokimyasal (*operando*, *ex-situ*) ölçümler **Tablo 6.1**'de özetlenmiştir.

Tablo 6.1: Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizlerde kullanılan deneysel düzenekler, hücre tipleri, test amaçları ve bileşenleri.

Elektrolitlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları (Bölüm 4.2)	
IL - <i>Hücre tipi:</i> Kесе hücre - <i>Akım toplayıcı:</i> Mo - <i>Karşıt ve referans elektrot:</i> Al - <i>Elektrokimyasal test:</i> Al kaplama/sıyırma, lineer taramalı voltametri (LSV) IL: AlCl_3 + 1-etil-3-metilimidazolyumklorür ([EMIM]Cl) 	AE - <i>Hücre tipi:</i> Swagelok hücre - <i>Akım toplayıcı:</i> Ti rod - <i>Karşıt ve referans elektrot:</i> Al - <i>Elektrokimyasal test:</i> Al kaplama/sıyırma, lineer taramalı voltametri (LSV) AE: sulu AlCl_3 
THAQ Elektrotunun Elektrokimyasal Ölçümleri	
IL - <i>Hücre tipi:</i> Kесе hücre - <i>Akım toplayıcı:</i> Mo - <i>Karşıt ve referans elektrot:</i> Al metal - <i>Elektrokimyasal test:</i> C-hız testi, galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri 	AE - <i>Hücre tipi:</i> Üç elektrotlu beher hücre ve Swagelok hücre - <i>Akım toplayıcı:</i> Grafit plaka (GP) - <i>Karşıt ve referans elektrot:</i> GP ve Ag/AgCl - <i>Hücre tipi:</i> Swagelok hücre - <i>Akım toplayıcı:</i> Ti rod - <i>Karşıt ve referans elektrot:</i> Al - <i>İki hücre için de elektrokimyasal testler:</i> C-hız testi, galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri  
Spektroeletrokimyasal Ölçümler	
IL (operando ATR-IR) - <i>Hücre tipi:</i> Si pencerele kесе hücre - <i>Akım toplayıcı:</i> Mo 	AE (ex-situ IR) - <i>Hücre tipi:</i> Swagelok hücre - <i>Akım toplayıcı:</i> Ti rod 

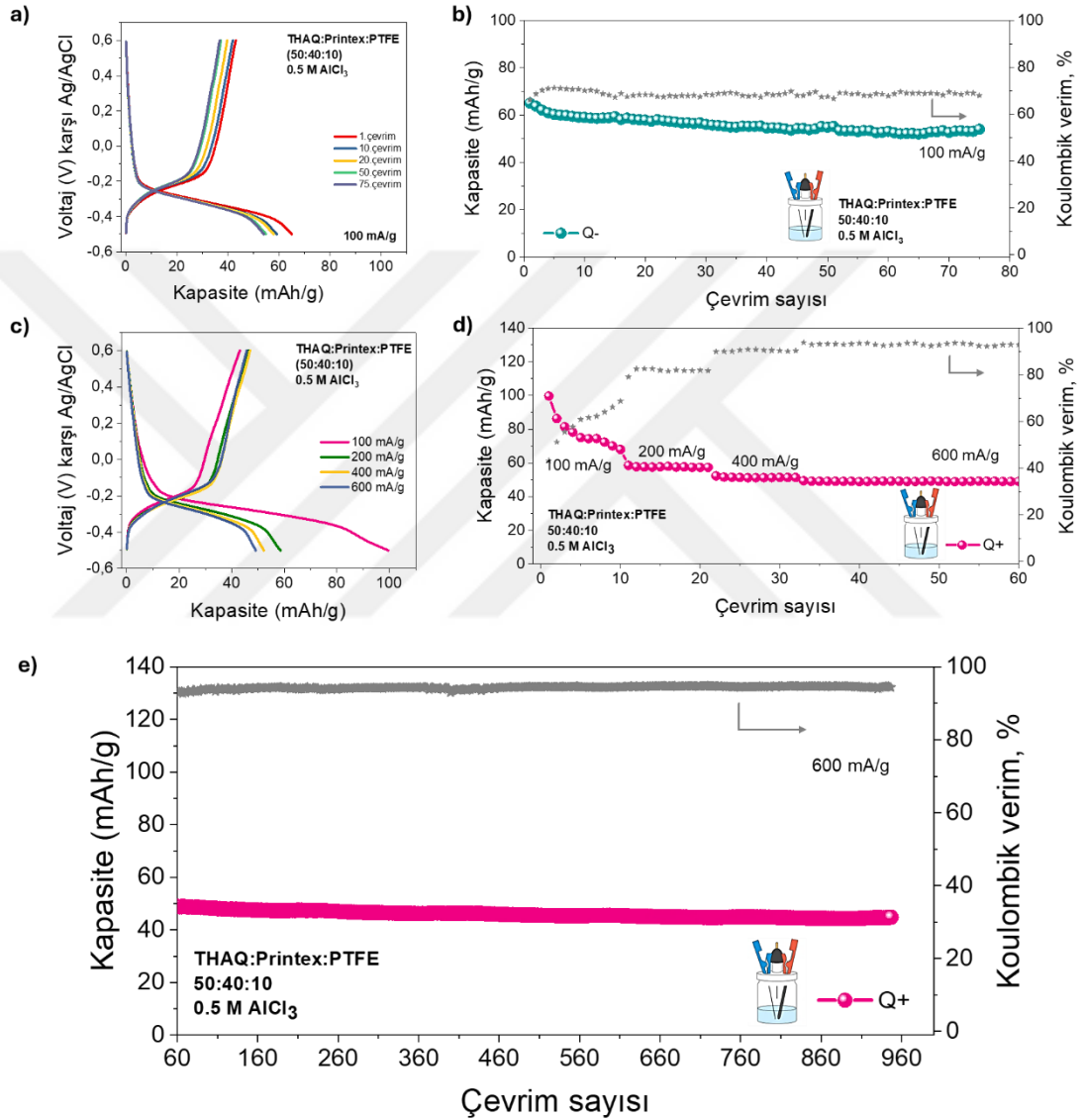
6.4. THAQ Organik Elektrotunun Performans Sonuçları

THAQ'un katot performansı değerlendirilmeden önce, *Bölüm 4.3. Elektrolit Optimizasyonu* kısmında detaylandırıldığı üzere, AE ve IL elektrolitlerinin elektrokimyasal davranışları Al||Al simetrik hücre kaplama/sıyırma ve lineer taramalı voltametri kullanılarak incelenmiştir. Bunlar sonucunda, IL elektrolitinin daha dar bir polarizasyon aralığı ve daha geniş bir elektrokimyasal kararlılık penceresi sunduğu, buna karşın AE sisteminin çevrimler boyunca artan voltaj histerezisi ve anot bozulmasıyla sınırlı performans sergilediği gözlemlenmiştir. Bu bulgular doğrultusunda, her iki elektrolit sistemi de, THAQ'nun elektrolit türüne bağlı elektrokimyasal davranışlarının kapsamlı bir şekilde anlaşılabilmesi amacıyla değerlendirilmiştir.

THAQ organik elektrodunun galvanostatik testleri, 0,5 M AlCl₃ sulu elektrolit içerisinde, grafit karşı elektrot ve Ag/AgCl (doygun NaCl) referans elektrot kullanılarak üç elektrotlu beher hücrede gerçekleştirilmiştir (**Şekil 6.1**). Bu deneylerin amacı, sulu ortamda zayıf tersinirlik gösteren Al anotun etkisinden bağımsız olarak, THAQ'un içsel redoks davranışını incelemektir. 100 mA/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj testlerinde elde edilen veriler **Şekil 6.1a**'da sunulmuştur. Bu koşullarda sistem, yaklaşık 70 çevrim boyunca 55 mAh/gdeşarj kapasitesi sağlayarak yaklaşık %82 kapasite korunumuna ulaşmıştır. Uzun süreli çevrim verileri (**Şekil 6.1b**), zamanla kademeli kapasite düşüşü ve nispeten düşük Coulombik verim (CE) ortaya koymaktadır. Bu durum, düşük akım yoğunluklarında hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) ve/veya yük dengeleme sürecinde proton katılımıyla ilişkilendirilebilir [162–164].

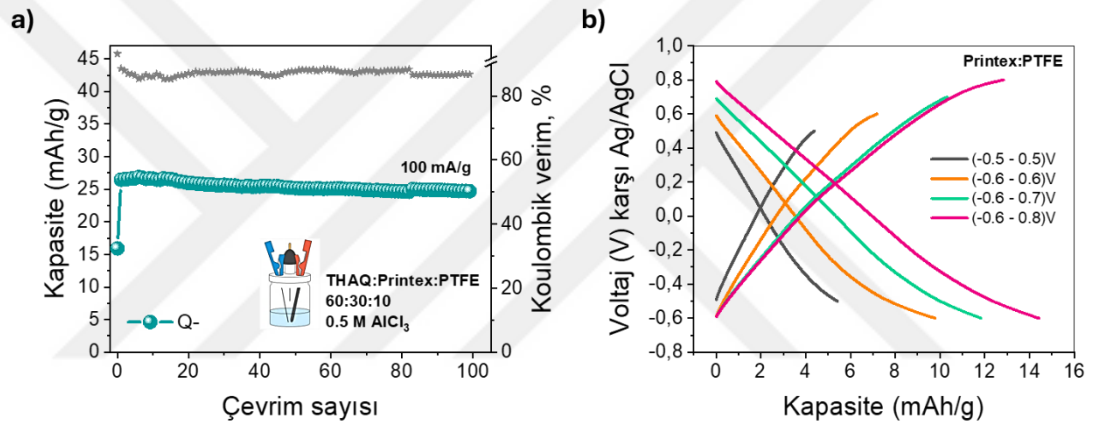
Elektrotun performansı ayrıca 100-600 mA/g aralığında farklı akım yoğunlukları C-hız testi uygulanarak değerlendirilmiştir (**Şekil 6.1c**). 100 mA/g akım yoğunluğunda, THAQ yaklaşık 100 mAh/g başlangıçdeşarj kapasitesi göstermiştir. Bu değer, sırasıyla 200, 400 ve 600 mA/g'de 59, 52 ve 49 mAh/g'ye kadar düşmüştür (**Şekil 6.1d**). Uzun süreli çevrim testi kapsamında, tekrar akım yoğunluğu 600 mA/g'ye çıkarıldıktan sonra, yaklaşık 950 çevrim boyunca ~45 mAh/g sabit bir kapasite göstermiştir (**Şekil 6.1e**). 600 mA/g'de gerçekleştirilen uzun süreli çevrim grafiğine bakıldığında, 100 mA/g'de kaydedilen düşük CE'ye kıyasla daha yüksek Koulombik verimlilik gözlemlenmiştir. Ayrıca, aynı üç elektrotlu beher hücre düzeneği ve aynı

deney koşulları altında çalışılmasına rağmen, **Şekil 6.1a** ve **Şekil 6.1c**'deki 100 mA/g akım yoğunluğundaki başlangıç deşarj kapasiteleri arasında fark olduğu görülmektedir. Bu fark, aktif madde yükleme miktarındaki farklılığa ($\sim 1,7 \text{ mg/cm}^2$ **Şekil 6.1a** ve $\sim 1,11 \text{ mg/cm}^2$ **Şekil 6.1c**) ve ölçüm tekrarlanabilirliğindeki doğal varyasyonlara bağlanabilir.



Şekil 6.1: Üç elektrotlu beher hücrede AE içerisinde THAQ elektrotunun elektrokimyasal performansı, a) 100 mA/g akım yoğunluğunda galvanostatik şarj/deşarj eğrileri, b) 100 mA/g'de uzun çevrim performansı ve Koulombik verim, c) 100–600 mA/g aralığında farklı akım yoğunluklarında ölçülen şarj–deşarj profilleri, d) C-hızı performansı, e) 600 mA/g'deki çevrim ömrü ve Koulombik verimlilik.

Deneysel bölümde açıklandığı üzere, iletken karbon oranının kapasiteye katkısını incelemek için elektrotlar farklı aktif madde içeriklerine sahip iki ayrı bileşimde hazırlanmıştır. Birinci bileşim %60 THAQ, %30 Printex ve %10 PTFE içerirken, ikinci bileşim %50 THAQ, %40 Printex ve %10 PTFE'den oluşmaktadır. Özellikle kinon-tabanlı bileşikler gibi organik elektrot malzemeleri, doğası gereği düşük elektrik iletkenliğine sahip olduklarından iletken karbon katkısına ihtiyaç duymaktadır [165,166]. **Şekil 6.1b**'de görüldüğü üzere, %50 THAQ içeren elektrot, %100 mA/g akım yoğunluğunda 76 çevrim sonunda 54 mAh/g deşarj kapasitesi sunarken, benzer aktif madde yüklemesine sahip (~1,6 mg/cm², **Şekil 6.2**) %60 THAQ elektrotu yalnızca 25 mAh/g kapasite sağlamıştır.



Şekil 6.2: a) THAQ:Printex:PTFE (60:30:10) bileşimli katotunun AE elektrolitinde, 100 mA/g akım yoğunluğunda kapasite-çevrim performansı ve Koulombik verim, b) Farklı voltaj aralıklarında, Printex karbon katkısının kapasite üzerine etkisi.

Şekil 6.1 ve **Şekil 6.2**'de görüldüğü üzere, kinon bazlı THAQ elektrot kapasitesinin iletken karbon miktarına karşı duyarlı olduğu gösterilmiştir. Organik elektrodun gerçek kapasitesi üzerinde karbon siyahı (CB) katkısını detaylandırmak amacıyla **Denklem 6.1** ve **Denklem 6.2** uygulanmıştır [166]. Bitenc ve ekibi tarafından türetilen eşitliklere göre, literatürde genellikle, tüm elektrotun ölçülen kapasitesinin aktif madde kütlesine normalize edilmesine (Q_{AM+CB}/m_{AM}), "aktif maddenin özgül kapasitesi" olarak belirtildiğini ifade etmişlerdir. Ancak bu değere, iletken karbon siyahının (CB) kapasitesinden (C_{CB}) kaynaklanan katkının çoğunlukla katılmadığını açıklamışlardır.

$$\frac{Q_{AM+CB}}{m_{AM}} = \frac{m_{AM}}{m_{AM}} C_{AM} + \frac{m_{CB}}{m_{CB}} C_{CB} \quad (6.1)$$

$$C_{AM} = C_{Meas} - rC_{CB} \quad (6.2)$$

Bu çalışmaya göre (Q_{AM+CB}/m_{AM}) ile ifade edilen ölçülen kapasiteyi C_{Meas} olarak adlandırmışlardır. M_{AM} ve m_{CB} sırasıyla AM ve CB'nin kütlesidir. C_{AM} ise AM'nin spesifik kapasitesidir. Printex iletken karbonun farklı voltaj aralıklarındaki kapasite değerleri **Şekil 6.2b**'de gösterilmektedir. Bu eşitlikler uygulandığında,

Aktif malzeme/iletken karbon oranı (kütlece %60 AM :%30 CB) olduğunda:

- $r = (30:60) = 0,5$
- Printex karbon (CB) kapasitesi $\approx 10 \text{ mAh/g}$ @100 mA/g akım yoğunluğunda (**Şekil 6.2b**)
- $C_{Meas} = 25 \text{ mAh/g}$ @100 mA/g akım yoğunluğunda (**Şekil 6.1b**)
- $C_{AM} = 25 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} - 0,5 \times 10 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} = 20 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$

Aktif malzeme/iletken karbon oranı (kütlece %50 AM :%40 CB) olduğunda:

- $r = 1,25$
- $C_{Meas} \approx 54 \text{ mAh/g}$ @100 mA/g akım yoğunluğunda (**Şekil 6.1b**)
- $C_{AM} = 41,5 \text{ mAh/g}$ (Aktif malzemenin spesifik kapasitesi)

Galvanostatik performanların yanı sıra yukarıdaki eşitliklerle de desteklendiği üzere, THAQ:Printex kompozit elektrotu için artan karbon siyahı katkısı ile spesifik kapasitenin arttığı sonucuna varılmıştır. Bu gelişmiş performans sonuçlarına dayanarak, sonraki tüm elektrokimyasal testlerde THAQ:Printex:PTFE (50:40:10) bileşimi kullanılmıştır.

Bu çalışmalardan sonra THAQ:Printex:PTFE (50:40:10) katodunun elektrokimyasal redoks reaksiyon kinetiğini incelemek amacıyla farklı tarama hızlarında (0,5 mV/s ile 5 mV/s arasında), CV eğrileri elde edilmiştir (**Şekil 6.3**). THAQ'un iyon depolama mekanizmasına difüzyon kontrollü ya da kapasitif kontrollü süreçlerin katkısı, akım ile farklı tarama hızları arasındaki ilişkiyi tanımlayan aşağıdaki **Denklem 6.3**, **Denklem 6.4** ve **Denklem 6.5** kullanılarak Dunn yaklaşımı ile analiz edilmiştir [167]. Difüzyon ve kapasitif kontrol katkıları **Denklem 6.4** aracılığıyla hesaplanmış olup, burada birinci terim kapasitif bileşene, ikinci terim ise difüzyon kontrollü bileşene karşılık gelmektedir.

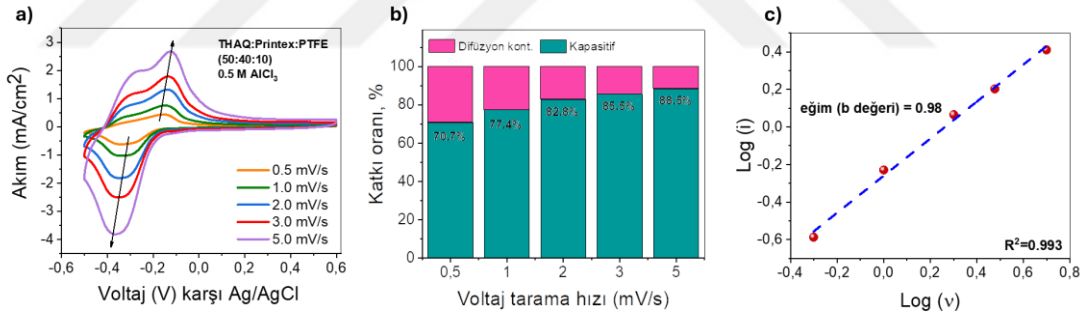
$$\frac{i(\vartheta)}{\vartheta^{1/2}} = k_1 \vartheta^{1/2} + k_2 \quad (6.3)$$

$$i(\vartheta) = k_1\vartheta + k_2\vartheta^{1/2} = i_{capacitive} + i_{diffusion} \quad (6.4)$$

$$i(\vartheta) = a\vartheta^b \quad (6.5)$$

Akım (i) ile tarama hızı (v) arasındaki ilişkiye göre (**Denklem 6.5**), b değeri, $\log(i)$ – $\log(v)$ grafiğinin eğiminden elde edilir. **Şekil 6.3b**'de görüldüğü üzere, THAQ katodunun kapasitif katkısı artan tarama hızıyla birlikte yükselmiştir; bu katkı, 0,5 mV/s'de %70,7 iken, 5 mV/s'de %88,5'e ulaşmıştır. Bu durum, THAQ elektrodunun hızlı iyon taşınımına olanak sağladığını göstermektedir. Ayrıca, **Şekil 6.3c**'de gösterildiği gibi, $\log(i)$ – $\log(v)$ eğrisinin eğiminden elde edilen b değeri yaklaşık 0,98'dir ve bu değer 1,0'e oldukça yakındır. Eğer b değeri 0,5'e yakınsa, elektrokimyasal sürecin temel olarak iyon türlerinin difüzyonu tarafından kontrol edildiği anlaşılır. Buna karşılık, b değeri 1,0'e yaklaştıkça, elektrokimyasal reaksiyonun kapasitif bir mekanizma ile gerçekleştiği kabul edilir.

THAQ'un kapasitif ağırlıklı davranışı, yüksek b değeri ile uyumlu olup, bu organik elektrot malzemesinin hızlı yük transfer kinetiğine sahip olduğunu doğrulamaktadır.



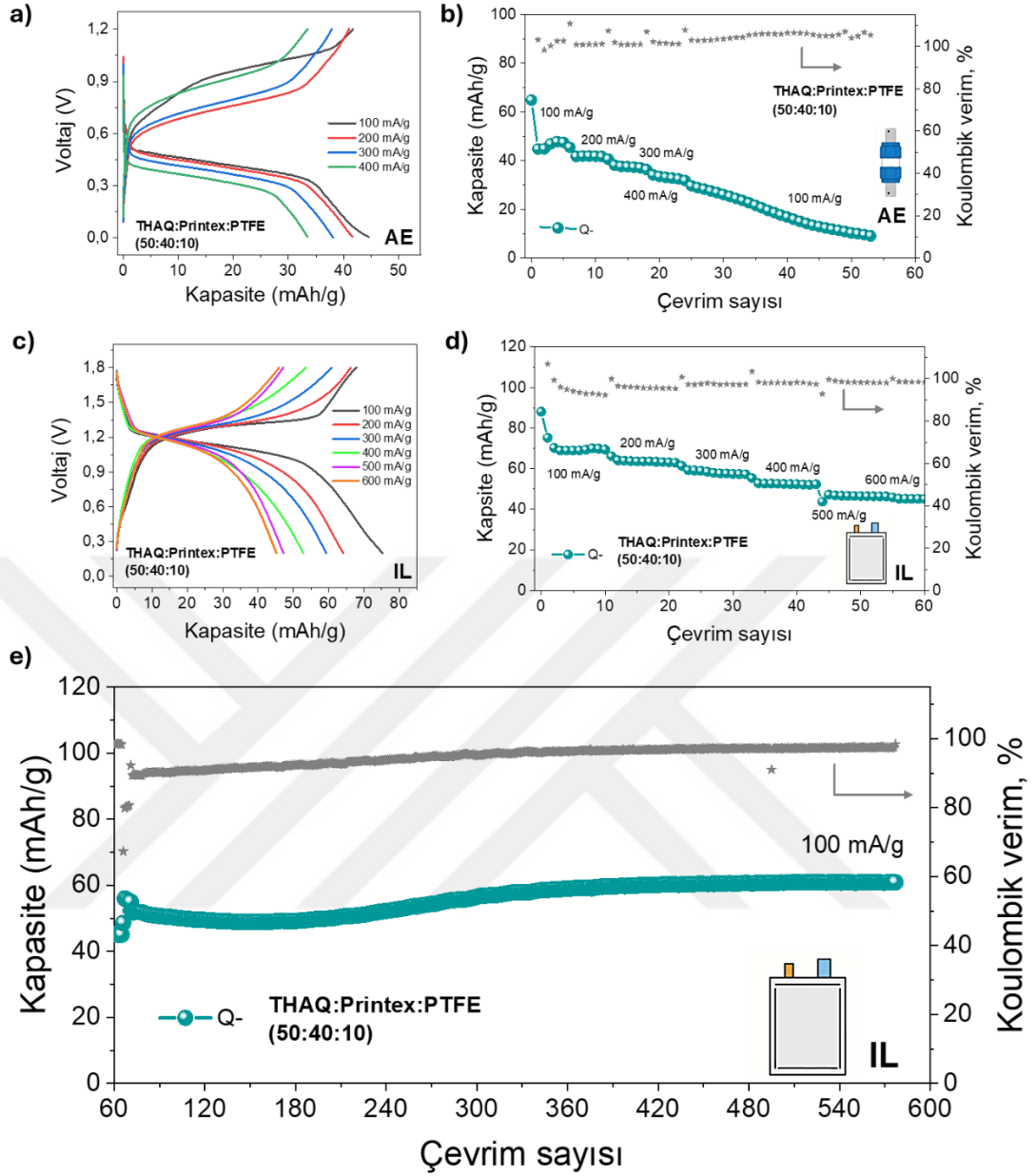
Şekil 6.3: AE içerisinde THAQ elektrodunun elektrokimyasal performansı, a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, b) farklı tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrollü katkı oranları, c) $\log(i)$ – $\log(v)$ grafiği.

Üç elektrotlu hücrede AE ortamında THAQ'nun başlangıç elektrokimyasal performansının değerlendirilmesinin ardından, Al metal anot ile eşleştirildiğinde gösterdiği performansı daha kapsamlı incelemek amacıyla iki elektrotlu Swagelok hücre konfigürasyonu kullanılmıştır. Daha önce de bahsedildiği üzere Swagelok tipi hücre, AE için tercih edilirken, IL-bazlı elektrolit sisteminde kese hücre kullanılmıştır. Bu ayırım, her elektrolit ortamının gereksinimlerine uyum sağlamak amacıyla yapılmıştır. AE sisteminde çalışan THAQ||Al hücresinin elektrokimyasal performansı **Şekil 6.4**'te sunulmaktadır. Farklı akım yoğunluklarında kaydedilen şarj-deşarj voltaj

profilleri, artan akım yoğunluğu ile kapasitenin kademeli olarak azaldığını göstermektedir ve sırasıyla 100, 200, 300 ve 400 mA/g akım yoğunluklarında elde edilen kapasiteler 45, 42, 39 ve 33 mAh/g olarak ölçülmüştür (**Şekil 6.4a**). Akım yoğunluğu arttıkça gözlenen belirgin aşırı potansiyel artışı, daha yüksek polarizasyon ve yavaş reaksiyon kinetiklerini işaret etmektedir. C-hızında gerçekleştirilen uzun süreli çevrim testi (**Şekil 6.4b**), yaklaşık 55 çevrim sonunda hücrenin çalışmayı durdurduğunu gösteren önemli bir kapasite düşüşünü ortaya koymaktadır. Sulu elektrolitte ortalama çıkış voltajı (output voltage) yaklaşık 0,5 V olup, çevrim süresince giderek daha düşük değerlere kaymıştır. Bu durum çoğunlukla sulu ortamda Al anotunun pasivasyonu veya korozyonu ile ilişkilidir [130,168].

Buna karşılık, IL bazlı sistem (**Şekil 6.4c**) daha belirgin voltaj platoları ve daha iyi kapasite korunumuna sahiptir **Şekil 6.4d**'de gösterilen uzun çevrim performansı, sulu sistemle karşılaştırıldığında daha kararlı çevrim ömrü ve daha yüksek Koulombik verim sergilemektedir. THAQ||Al hücresinin ortalama çıkış voltajı yaklaşık 1,1 V civarındadır ve bu değer IL bazlı elektrolitlerde çalışan AQ-türevli katotlar için literatür değerleriyle uyumludur [21]. Bu durum, Al iyon türlerinin THAQ'nun karbonil grupları ile etkili ve sürdürülebilir şekilde koordinasyon sağladığını göstermektedir.

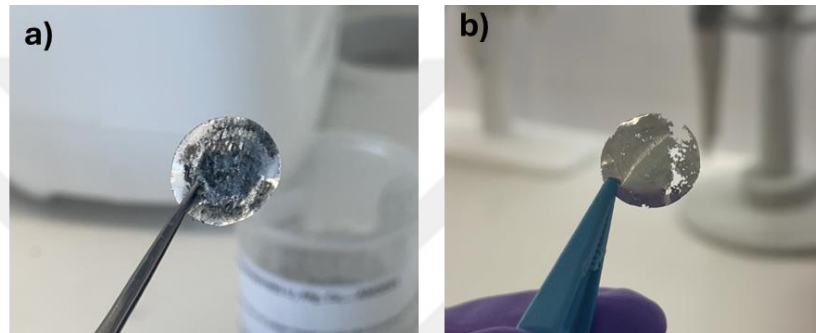
AE sisteminin IL-bazlı sistemden daha düşük bir çıkış voltaj değeri sergilemesi, sulu ortamda çözünmüş Al^{+3} iyonlarının karbonil grupları ile daha zayıf koordinasyon göstermesi ve anot bozulmasına bağlı olarak aşırı potansiyel artışının daha belirgin olmasıyla açıklanabilir [169,170]. Aynı zamanda IL sisteminde bulunan $[AlCl_4]^-$ ve $[Al_2Cl_7]^-$ gibi kloroalüminat türlerinin AE sisteminde bulunmaması da, redoks verimliliği ve çıkış voltajında görülen farklılıkların bir diğer nedenidir [6,65,161,171].



Şekil 6.4: THAQ katodu ve Al anodunun iki elektrotlu hücre konfigürasyonundaki performansları, a, b) Swagelok tipi hücrede AE içerisinde farklı akım yoğunluklarındaki galvanostatik şarj/deşarj profilleri ve uzun çevrim performansı, c) IL-bazlı elektrolitte kese hücrede ve farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj/deşarj profilleri, d) IL elektrolitte C-hız testi, e) 600 mA/g akım yoğunluğunda uzun çevrim kararlılığı ve Koulombik verim.

Genel olarak, yapılan bu elektrokimyasal testler, farklı elektrolit sistemleri ve hücre konfigürasyonları altında THAQ katodunun performans değişimlerini ortaya koymakta ve IL bazlı elektrolitin uzun çevrim ömrü açısından avantaj sağladığını göstermektedir. Ayrıca, simetrik hücre ve LSV ölçümleri (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3) ile gösterildiği üzere, IL elektroliti AE'ye kıyasla daha geniş bir elektrokimyasal pencere

ve daha kararlı voltaj profilleri sergilemiştir. Al metal anot kullanıldığında, uzun çevrim süresince IL sisteminde daha iyi korunmuş, AE ortamında ise belirgin anot bozulması gözlenmiştir (**Şekil 6.5**). AE sisteminde gözlenen bu bozulma, AlCl_3 elektrolitinin asidik yapısı ($\text{pH} \sim 2.62$) nedeniyle artan alüminyum korozyonu ve pasif oksit tabakası oluşumuyla açıklanabilir [110,163]. Ayrıca, düşük pH ortamı, redoks-aktif organik bileşiklerin protonla eşlenmiş elektron transfer mekanizmalarına duyarlılığı nedeniyle THAQ katodunun redoks davranışını da etkileyebilir [172]. Bu nedenle, AIB tasarımında en önemli unsurlardan biri, elektrolit seçimi ve o elektrolit ortamında elektrokimyasal kararlılık sağlayacak elektrot çiftlerinin oluşturulmasıdır.

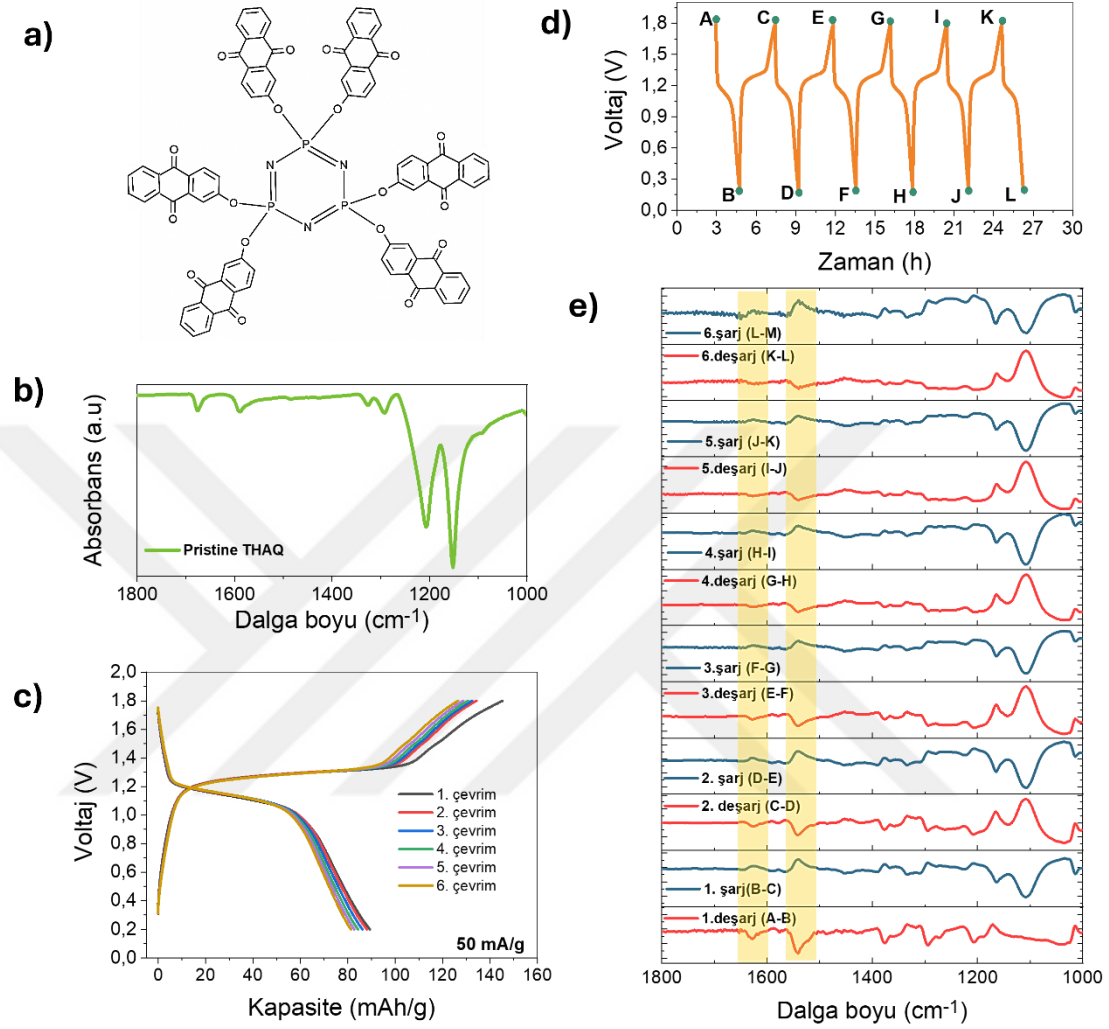


Şekil 6.5: a) Yaklaşık 550 çevrim sonrası IL elektrolit içerisinde, b) 55 çevrim sonrası AE içerisinde Al anodun dijital fotoğrafları.

IL-bazlı elektrolitte THAQ katodunun elektrokimyasal mekanizması *operando* ATR-IR spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir (**Şekil 6.6a-e**). **Şekil 6.6b**'de görüldüğü üzere, THAQ elektrodunun IR spektrumu, sırasıyla yaklaşık 1677 cm^{-1} ve 1588 cm^{-1} dalga sayılarında konumlanan C=O ve -C=C- bağlarına karşılık gelen karakteristik titreşim bantlarını göstermektedir.

Şekil 6.5e'de, her bir şarj ve deşarj çevriminin başı ve sonu arasında kaydedilen iki spektrumun farkı alınarak elde edilen ATR spektrumları yer almaktadır. Bu fark spektrumları, belirli bantlardaki yoğunluk artışlarını veya azalışlarını gösteren pozitif ya da negatif absorbans değişimlerini ortaya koymakta ve elektrokimyasal süreç sırasında meydana gelen titreşimsel değişimleri yansıtmaktadır [173]. Bu yöntem, elektrolit, bağlayıcı ve Si pencere gibi aktif olmayan bileşenlerden gelen statik katkıları ortadan kaldırarak C=O ve C=C bağlarındaki geri dönüşümlü titreşimsel değişimleri izole etmede etkili bir yaklaşım sunar. Bu fark spektrumlarında C=O ve C=C titreşimlerine karşılık gelen sırasıyla 1627 cm^{-1} ve 1543 cm^{-1} dalga sayısındaki

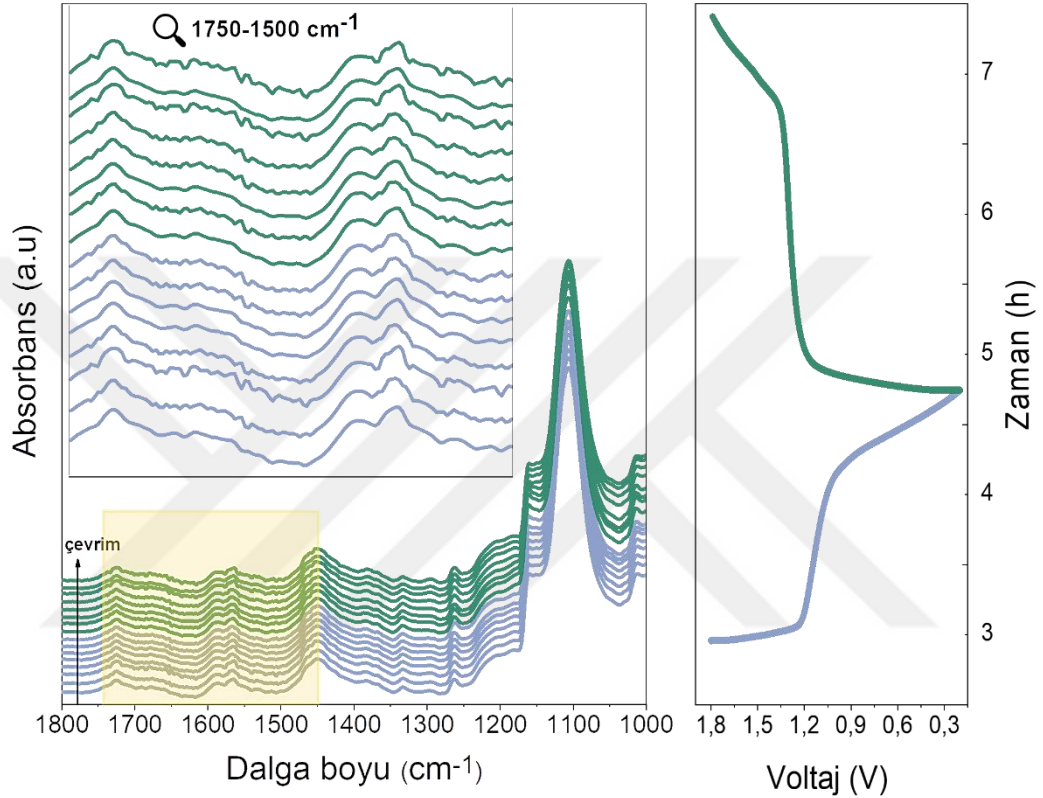
bantlar, deşarj sırasında zayıflamakta ve şarj sırasında yeniden artmaktadır. Bu durum, THAQ elektrodunun geri dönüşümlü redoks davranışını açıkça doğrulamaktadır.



Şekil 6.6: a) THAQ molekülünün yapısı, b) THAQ elektrotunun IR spektrumu, c) birinci çevrimden altıncı çevrime kadar olan galvanostatik şarj-deşarj profilleri, d) *operando* ATR-IR spektrumlarının alındığı noktaları gösteren galvanostatik voltaj-zaman eğrileri, e) her çevrim spektrumunun, bir önceki çevrim spektrumundan çıkarılmasıyla elde edilen *operando* ATR-IR fark spektrumları.

Şekil 6.7, birinci çevrim boyunca çeşitli noktalarda kaydedilen ham ATR-IR spektrumlarını ve bunlarla ilişkili voltaj-zaman profilini (yan grafikte gösterilmiştir) sunmaktadır. İlk çevrim, sonraki çevrimlere kıyasla daha yüksek kapasite kullanımı sergilese de ($C_{\text{teorik}} = 220 \text{ mAh/g}$; teorik kapasitesinin yaklaşık %40'ı), buna karşılık gelen spektral özellikler oldukça zayıf kalmıştır. Bu tutarsızlık, elektrot-elektrolit arayüzünde gerçekleşen ilk evre etkileşimleri veya tam ıslanmanın sağlanamaması gibi

başlangıçtaki yüzeysel fenomenlere bağlanabilir, bu durum da belirgin titreşimsel değişimlerin spektral olarak net şekilde gözlenmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, karbonil gruplarına bağlı geri dönüşümlü sinyalleri daha net gözlemleyebilmek adına ilerleyen çevrimler incelenmiş ve beşinci çevrim, daha belirgin ve yorumlanabilir spektral değişimler sunduğu için analizde tercih edilmiştir.

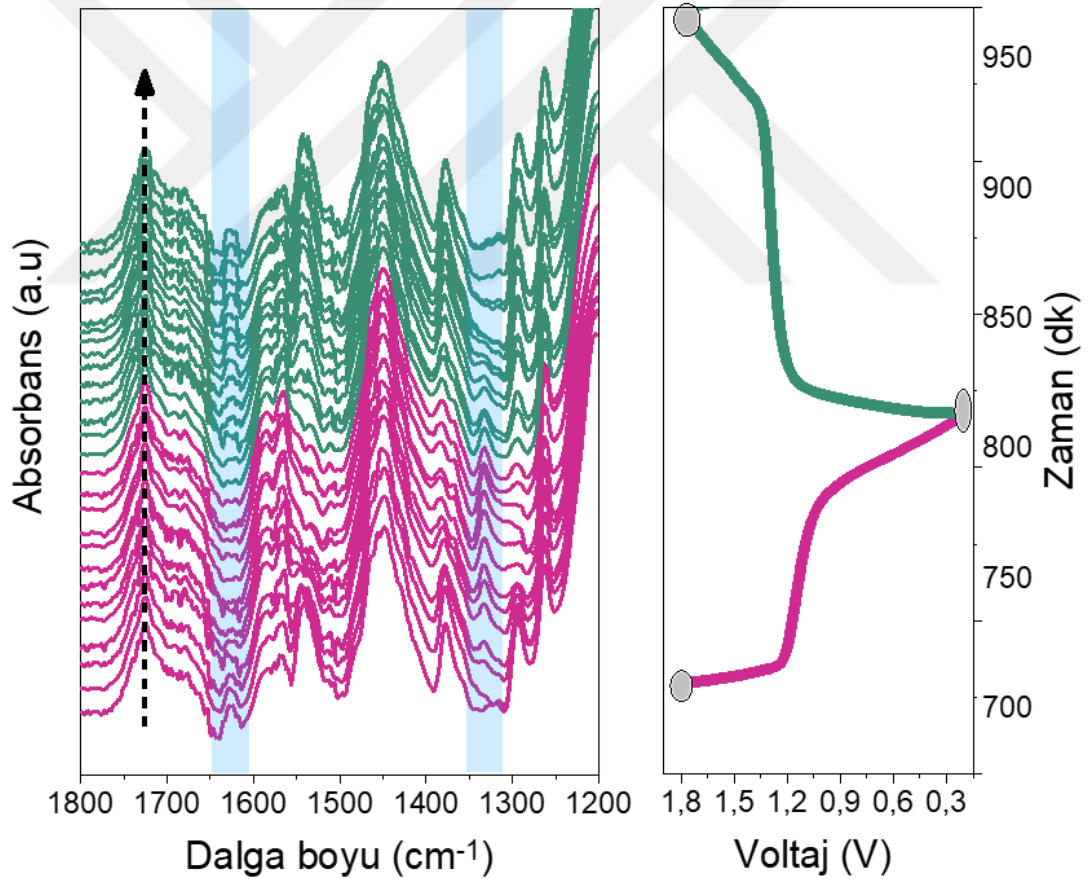


Şekil 6.7: Si pencerelessi kese hücrede ve 50 mA/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen, birinci çevrim boyunca kaydedilen *operando* ATR-IR spektrumları.

Şekil 6.8, beşinci çevrim boyunca sürekli olarak kaydedilen ATR-IR spektrumlarını göstermektedir. İlk çevrimde (**Şekil 6.7**'de gösterilen), yaklaşık 1100 cm⁻¹ civarında yoğun IR bantları kaydedilmiştir, bu bantlar, Si pencere üzerinde bulunan ince SiO₂ tabakasından kaynaklanmakta olup, literatürde daha önce bildirilen bulgularla uyumludur [174]. Bu bantlar arasında yaklaşık 1107 cm⁻¹ civarında Si–O–Si antisimetrik gerilme titreşimi yer almaktadır. Her ne kadar bu bantlar elektrokimyasal olarak aktif olmasa da, ham spektrumlarda baskın şekilde görülmeleri nedeniyle, THAQ'nun spektral analiz redoks aktivitesine karşılık gelen değişimleri vurgulamak amacıyla **Şekil 6.8**'de gösterilen grafiğin ölçeklendirmesi 1200–1800 cm⁻¹ aralığıyla sınırlandırılmıştır. Bu grafiğe göre deşarj sürecinde, en belirgin azalma 1625 cm⁻¹

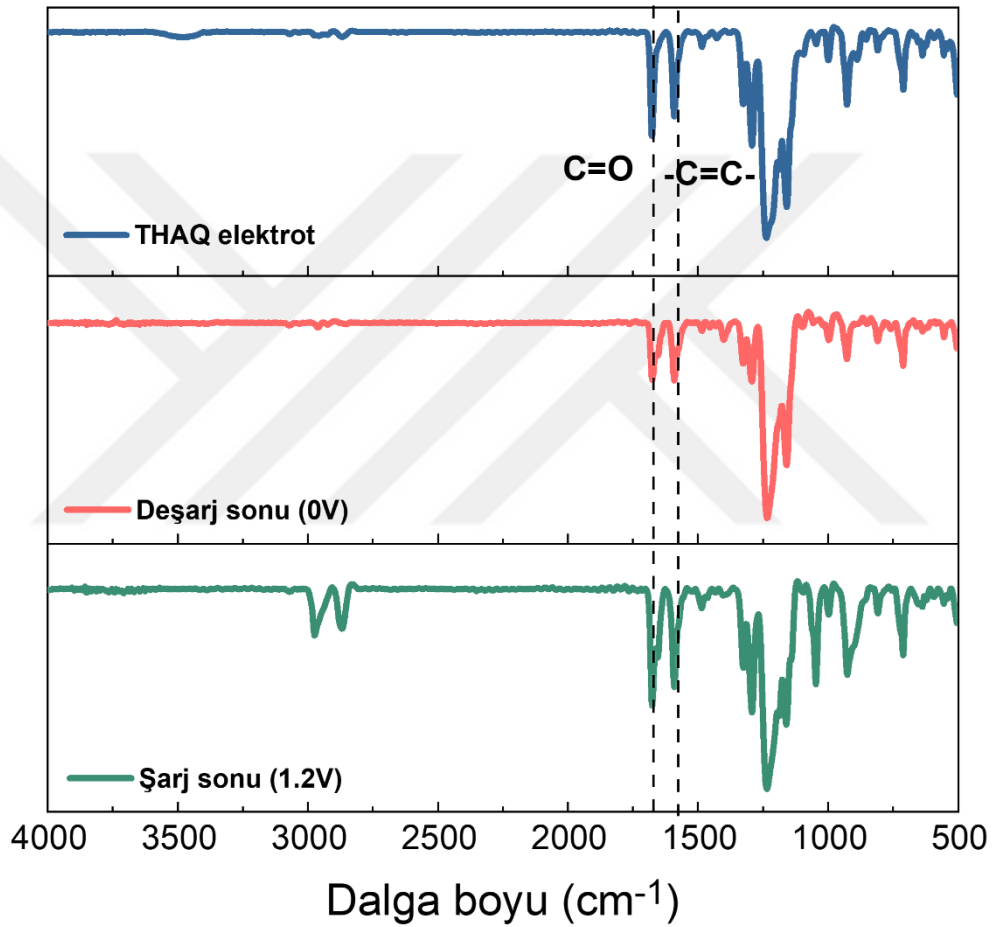
dalga sayısında gözlenmiş olup, bu değişim karbonil (C=O) gruplarının indirgenmesi ve $[AlCl_x]^{3-x}$ türlerinin katot yapısına koordinasyonu ile ilişkilendirilmiştir. Şarj işlemi sırasında ise, 1625 cm^{-1} 'deki pik yoğunluğu yeniden artmakta, bu da söz konusu türlerin yapıdan ayrılması (koordinasyonun yok olması) ve karbonil gruplarının yeniden yükseltgenmesi ile malzemenin başlangıç durumuna döndüğünü göstermektedir.

Buna paralel olarak, deşarj sırasında 1333 cm^{-1} 'deki bantta da bir artış gözlenmiştir; bu artış AQ-temelli redoks polimerlerinde görülen enolizasyon sürecine bağlı olarak oluşan C–O bağlarının varlığına işaret etmektedir. Bu spektral evrim, literatürdeki önceki çalışmalarla uyumludur [21,101,175] ve IL elektroliti ortamında THAQ'un öne sürülen geri dönüşümlü redoks mekanizmasını desteklemektedir.



Şekil 6.8: 50 mA/g akım yoğunluğunda ve IL elektroliti içerisinde beşinci çevrim boyunca kaydedilen THAQ elektrotuna ait *operando* ATR-IR spektrumları.

IL içerisinde *operando* ATR-IR ölçümlerinde güvenilir spektral veriler elde edilmiş olmasına rağmen, sulu elektrolit içerisinde bu analizler pek mümkün olmamıştır. Bu nedenle, sulu ortamda THAQ elektrodunun redoks mekanizmasını aydınlatmak amacıyla, hücre tam şarj ve tam deşarj durumlarında durdurularak, elektrotların *ex-situ* IR karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, işlenmemiş (pristine), tam deşarj edilmiş (0 V) ve tam şarj edilmiş (1,2 V) hallerdeki elektrotların ilgili IR spektrumları Şekil 6.9’da sunulmuştur.



Şekil 6.9: 0,5 M AlCl_3 içeren sulu elektrolitte, 50 mA/g akım yoğunluğunda test edilen THAQ elektrotunun başlangıç (pristine), tam şarjlı (1,2 V) ve tam deşarjlı (0 V) durumlarına ait *ex-situ* IR spektrumları.

Buna göre, AQ-birimlerine atfedilen C=O ve $-\text{C}=\text{C}-$ fonksiyonel gruplarına karşılık gelen karakteristik titreşimleri, sırasıyla yaklaşık 1677 cm^{-1} ve 1588 cm^{-1} bant aralıklarında gözlemlenmiştir. Deşarj işlemi sırasında, 1677 cm^{-1} dalga boyundaki C=O pikinde belirgin bir azalma gözlenmiş bu durum, indirgenme süreci boyunca karbonil grupları ile Al türleri arasında koordinasyon mekanizmasının geliştiğini

göstermektedir. Şarj durumunda bu bandın yeniden belirmesi ise redoks tepkimesinin geri dönüşümlü olduğunu teyit etmektedir. Bu spektral değişimler, THAQ yapısındaki AQ-birimlerinin Al iyonlarıyla geri dönüşümlü koordinasyon mekanizması üzerinden redoks-aktif merkezler olarak görev yaptığını ve bu durumun sulu Al-iyon batarya sistemlerinde THAQ'un elektrokimyasal aktivitesine katkı sağladığını göstermektedir.



7. TETRAKİNOKSALİNKATECHOL (TQC) ORGANİK ELEKTROT

7.1. Giriş

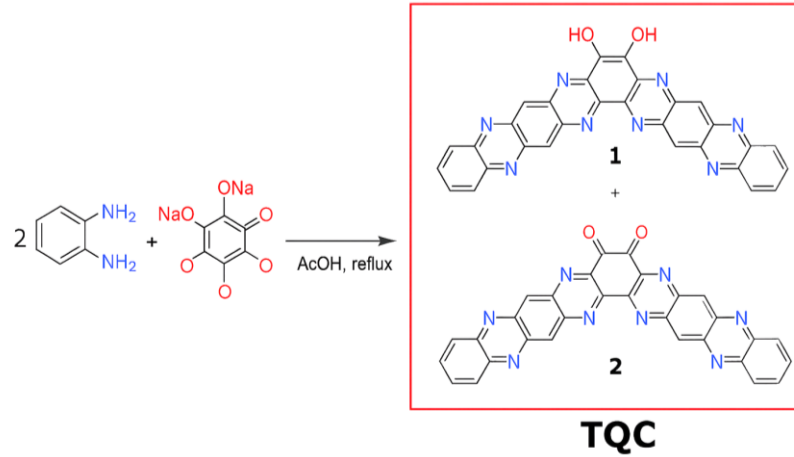
Bu bölüme konu olan, tetrakinoksalincatechol (TQC) organik malzeme, Dr. Svit Menart tarafından National Institute of Chemistry kurumunda sentezlenmiştir. TQC aktif mazlemesinin, Al-iyon bataryada hem iyonik hem de sulu elektrolit içerisindeki redoks davranışı ve çevrim performansları elektrokimyasal analizlerle ve *ex-situ* karakterizasyon yöntemleriyle değerlendirilmiştir. TQC, dört pirozin ve kinon birimini bünyesinde barındıran, geniş konjugasyonlu yapısı sayesinde hem yüksek kapasite hem de iyi çevrim kararlılığı gösterme potansiyeline sahip bir katottur ve ilk kez Li ve Zn iyon bataryalarda test edilmiş, organik elektrolit Li sisteminde %82 kapasite korunumuyla 300 çevrim sonunda kararlı bir performans sergilemiş, sulu elektrolit Zn sisteminde ise 100 çevrimde %71 kapasite korunumu elde edilmiştir [97]. Menart ve arkadaşlarının çalışmasında, TQC'nin yapısal tasarımının temel çıkış noktası, önceki çalışmalarında inceledikleri ODQC'nin (oksitlenmiş dikinoksalincatechol) elektrolitteki çözünürlüğünden kaynaklanan kararsızlığını, molekül büyüklüğü ve π - π etkileşimlerini artırarak çözmek olmuştur [96]. Bu bağlamda, hem kinon hem de pirozin birimlerini içeren TQC, Al-ion bataryalar için de yapısal olarak umut verici bir adaydır.

7.2. Organik Malzemenin (TQC) Sentezi ve Elektrokimyasal Ölçümler

TQC bileşiği ($C_{teorik} = 517 \text{ mAh/g}$, $10 e^-$ baz alındığında), NIC tarafından, daha önceki yapılan çalışmadaki literatüre göre sentezlenmiştir [97]. Kısaca, sodyum rodizonat ile 2,3-diaminofenazinin 50 ml glasiyel asetik asit içerisinde, inert atmosfer altında 120°C 'de 48 saat süreyle ısıtılmasıyla sentezlenmiştir. Elde edilen ürün, etanol ile 24 saat boyunca Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutularak saflaştırılmış ve 80°C 'de bir gün boyunca kurutulmuştur. Son ürün, TQC (1) ve TQC (2) izomerlerinin bir karışımıdır.

TQC'nin π -konjugasyonu, merkezde yer alan kinon birimleri ile bunlara bağlanan pirozin halkasından oluşur. Bu yapı, sadece redoks merkezlerinin sayısını artırmakla kalmaz, aynı zamanda moleküller arası π - π ve elektron delokalizasyonunu da

destekler. Bu sayede, klasik kinon türevlerine kıyasla karbon katkı maddelerine olan bağımlılık azalır. Ayrıca, literatür çalışmasında da bahsedildiği üzere TQC'nin düşük HOMO–LUMO (2,19 – 2,26 eV) seviyesi, içsel elektriksel iletkenliğin bir göstergesidir. **Şekil 7.1**'de TQC bileşiğinin şematik yapısı gösterilmektedir.



Şekil 7.1: TQC sentezi ve yapısının şematik gösterimi [99].

Çalışma elektrodu *Bölüm 6.2*'de bahsedilen prosedürle oluşturulmuştur. Kısaca, kütlece %60 TQC, %30 Printex XE2 karbon siyahı ve %10 PTFE bağlayıcısı izopropanol içerisinde, 300 rpm hızında 30 dakika boyunca bilyalı değirmende öğütülmüş ve elde edilen macun kıvamındaki elektrot ince film haline getirilerek yuvarlak disk ($\phi = 12$ mm) şeklinde kesilmiştir. Böylece kendi kendine duran organik elektrotlar elde edilmiştir.

IL deney seti için, TQC||Al hücresi Argon ile dolu eldivenli kabin içerisinde 80–100 μL [EMIm]Cl:AlCl₃ (1:1,5) elektroliti kullanılarak hazırlanmıştır. Elektrokimyasal performans testleri, Al'nin karşıt ve referans elektrot olarak kullanıldığı 2-elektrotlu kese hücrede gerçekleştirilmiştir.

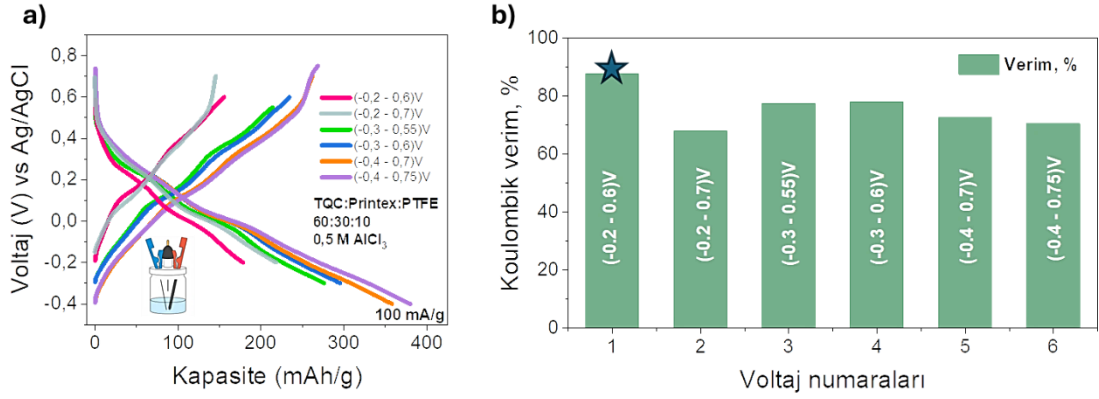
AE deney seti ise, öncelikle Al anotunun etkisinden bağımsız, TQC elektrotunun performansının araştırılması için, 3 elektrotlu beher tipi hücrede, sistemden sürekli N₂ gazı geçirilerek yapılmıştır. Karşıt elektrot olarak grafit, referans elektrot olarak ise Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Buna ek olarak, 2 elektrotlu AE deneyleri ise Swagelok tipi hücrede, Al metal anotuna karşı gerçekleştirilmiştir. Tüm galvanostatik deneyler VMP3 potansiyostat/galvanostat (Bio-Logic, Fransa) ile EC-Lab yazılımı kullanılarak yapılmıştır.

TQC elektrotunun AE ve IL elektrolitler içerisindeki redoks mekanizması, çevrim öncesi (pristine), tam deşarj ve tam şarj durumlarında gerçekleştirilen *ex-situ* IR karakterizasyonu ile incelenmiştir. IL sistemi için gerçekleştirilen IR spektroskopisi, 500–4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, Alpha II (Bruker) cihazı ile kaydedilmiştir. TQC katotları, tam şarj ve tam deşarj durumlarında durdurulan hücrelerin eldivenli kabin içerisinde sökülmesiyle elde edilmiştir. Eldivenli kabin içerisinde sökülen elektrotlar, elektrolit kalıntılarını uzaklaştırmak amacıyla THF ile yıkanmış ve vakum altında kurutulmuştur. Kurutulan elektrotlar, KBr (kütlece %1) ile karıştırılarak pellet haline getirilmiş ve IR ölçümleri bu pelletler üzerinden gerçekleştirilmiştir. AE için ise, yine aynı prosedür uygulanmış ve elektrotlar metanol ile yıkanarak kurutulduktan sonra, KBr ile karıştırılarak pellet halinde hazırlanmış ve IR ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

SEM/EDS analizleri, Oxford Instruments Ultim Max 100 EDS dedektörü ile birleştirilmiş FE-SEM Supra 35 VP Carl Zeiss cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

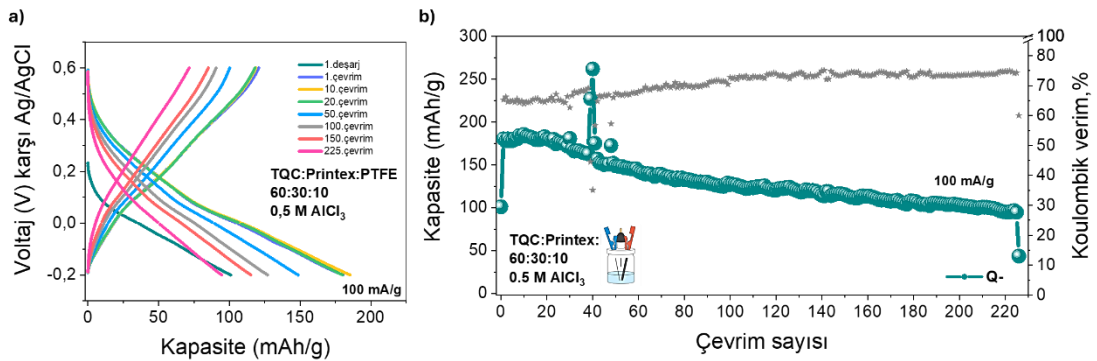
7.3. TQC Organik Elektrotunun Performans Sonuçları

TQC organik katotunun AE elektroliti içerisindeki yarım hücre performansı, **Şekil 7.2**'de gösterildiği gibi, 3 elektrotlu beher hücre kullanılarak incelenmiştir. Optimum çalışma voltaj aralığını belirlemek amacıyla, 100 mA/g akım yoğunluğunda, farklı kesme voltaj aralıklarında galvanostatik şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiş ve **Şekil 7.2a**'da sunulmuştur. Her ne kadar (-0,4 – 0,75) V aralığında daha yüksek bir deşarj kapasitesi (380 mAh/g) elde edilse de, Koulombik verim açısından zayıftır. **Şekil 7.2b**'deki histogramda, farklı voltaj aralıklarına karşılık gelen Kolombik verim yüzdeleri karşılaştırılmış ve en yüksek koulombik verimin (-0,2 – 0,6) V aralığında elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle, sonraki galvanostatik çalışmalar bu voltaj penceresinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.2: TQC katotunun 0,5 M AlCl₃ elektroliti içerisinde, 100 mA/g akım yoğunluğunda ve farklı voltaj aralıklarında gerçekleştirilen, a) galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ve b) karşılık gelen Koulombik verimleri.

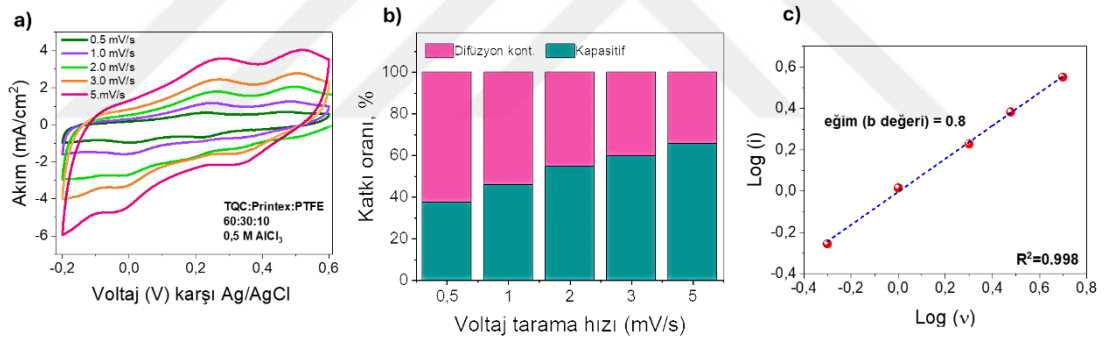
Şekil 7.3'te, 100 mA/g akım yoğunluğunda uzun çevrim şarj-deşarj voltaj profilleri ve Koulombik verim performans sonuçları sunulmaktadır. TQC organik elektrotu, her molekül başına 10 elektronluk bir redoks dönüşümüne olanak sağladığı varsayımıyla, teorik olarak yaklaşık 517 mAh/g kapasite sunabilir. Şekil 7.3a galvanostatik voltaj profillerine bakıldığında, ilk çevrim kapasitesinin yaklaşık 180 mAh/g ile teorik kapasitesinin yaklaşık yarısından daha azına ulaştığı gözlemlenmiştir. 100 çevrim sonunda yaklaşık 127 mAh/gdeşarj kapasitesiyle %71'lik bir kapasite korunumu sağlanırken, 225. çevrim sonucunda, ortalama 0,2 V çıkış voltajı (average voltage) ile 95 mAh/g kapasite düşüşü yaşayarak %53 kapasite korunumu elde edilmiştir. Bunun yanında ortalama çıkış voltajı çevrimler boyunca sabit kalarak geri dönüşümlü redoks davranışı gösterdiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 7.3: 3 elektrotlu hücrede, AE içerisinde TQC elektrotunun elektrokimyasal performansı, a) 100 mA/g akım yoğunluğunda galvanostatik şarj-deşarj eğrileri, b) 100 mA/g'de uzun çevrim performansı ve Koulombik verim.

Ayrıca, TQC'nin reaksiyon kinetiği, farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen CV ölçümleri ile incelenmiştir (Şekil 7.4a–c). Şekil 7.4a'da, 0,5–5 mV/s tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri görülmektedir. Elektrokimyasal tepkimenin kapasitif ya da difüzyon kontrollü olup olmadığını değerlendirmek amacıyla yapılan testte, Bölüm 6'da açıklanan, **Denklem 6.3**, **Denklem 6.4** ve **Denklem 6.5** kullanılarak Dunn yaklaşımı ile analiz edilmiştir. Şekil 7.4b'de farklı tarama hızlarında kapasitif katkının voltaj tarama hızı arttıkça giderek arttığı ve 5 mV/s'de %65 oranına çıktığı görülmektedir. Bu durum, TQC elektrodunun yüksek oranda yüzey-kontrollü (kapasitif) bir enerji depolama mekanizmasına sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Ayrıca, Şekil 7.4c'de verilen $\log(i) - \log(v)$ eğrisi üzerinden elde edilen b değeri yaklaşık 0,8 olarak bulunmuştur. Bu değer, elektrokimyasal süreçte kapasitif etkinin daha baskın olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, TQC elektrotunun hızlı kinetik özelliklere sahip olduğunu ve yüksek tarama hızlarında kapasitif etkili yük transferi sağladığını doğrulamaktadır.



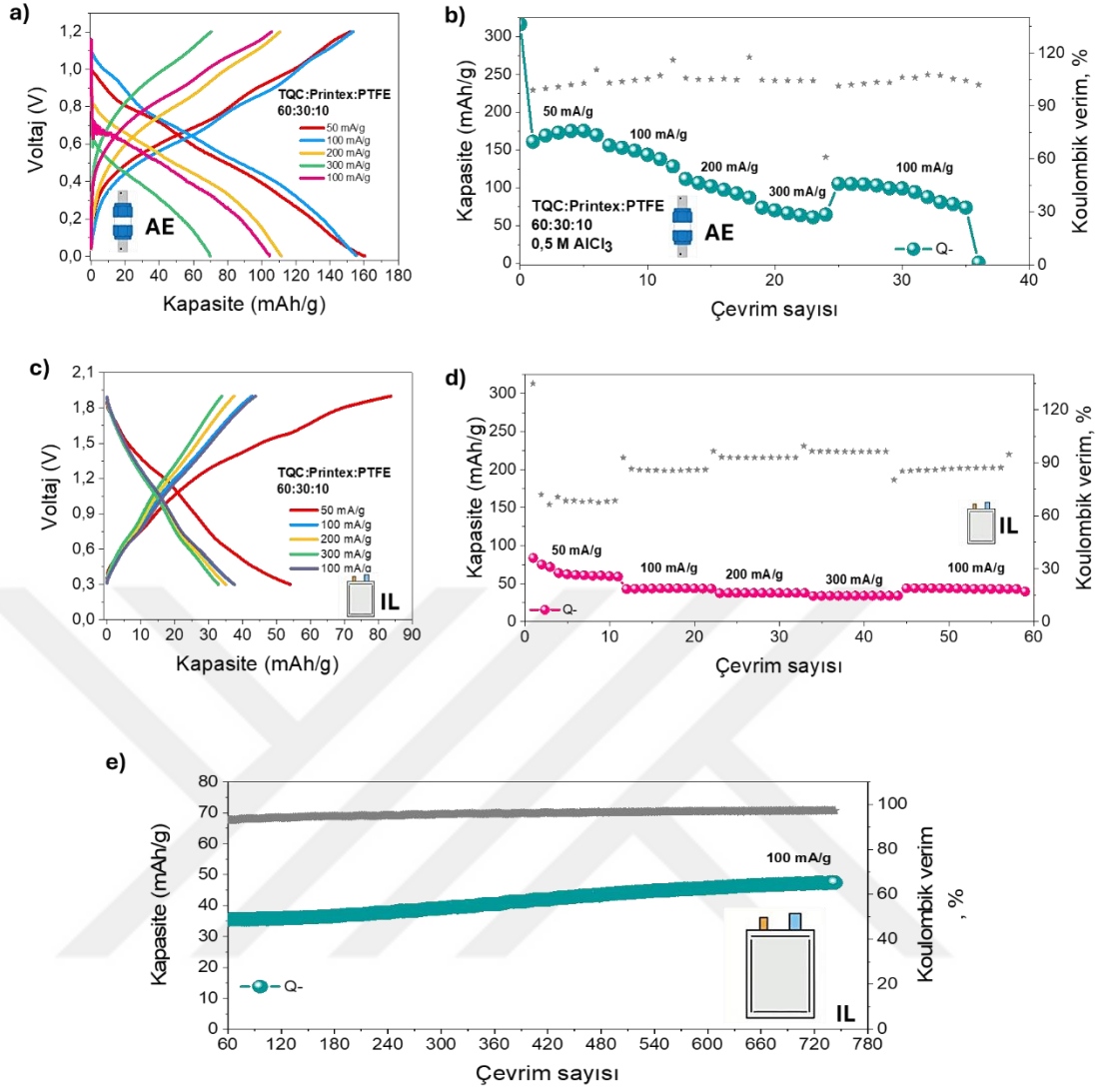
Şekil 7.4: AE içerisinde TQC elektrotunun elektrokimyasal performansı, a) farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri, b) farklı tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrollü katkı oranları, c) $\log(i) - \log(v)$ grafiği.

TQC organik katotunun, Al anodu ile birleştirildiği 2 elektrotlu tam hücre performansları sırasıyla AE ve IL elektroliti içerisinde Swagelok ve kese tipi hücre konfigürasyonlarında değerlendirilmiştir (Şekil 7.5a–e). Şekil 7.5a ve 7.5b'de sunulan grafikler, AlCl₃ AE içerisinde Swagelok tipi hücrelerden elde edilen test sonuçlarını göstermektedir. C-rate performansları, farklı akım yoğunluklarında elde edilen sarj-deşarj voltaj profillerini sunmaktadır. 50, 100, 200, 300 mA/g akım yoğunluklarında sırasıyla 160, 157, 112 ve 70 mAh/gdeşarj kapasiteleri elde edilmiştir. Akım yoğunluğu 100 mA/g geri döndürüldüğünde, farklı akımlardaki çevrimlerden sonra

büyük ölçüde geri kazanılabilir olduğu görülmektedir. TQC elektrotunun AE sisteminde belirli bir kapasite koruma kabiliyeti sunduğu, ancak uzun çevrim dayanıklılığı açısından *Bölüm 6*'da THAQ organik elektrotuyla yapılan çalışmalara benzer şekilde, Al anotuyla birleştirildiğinde, sınırlamalara sahip olduğu görülmektedir.

IL elektrolit içerisindeki galvanostatik deşarj/şarj performansları ise, yine düşükten yükseğe farklı akım yoğunluklarında incelenmiş ve **Şekil 7.5c–d**'de gösterilmektedir. 50, 100, 200, 300 mA/g akım yoğunluklarında sırasıyla 54, 37, 35 ve 32 mAh/g'lık ilk deşarj kapasiteleri elde edilmiştir. C-hız testinin sonunda tekrar 100 mA/g akım yoğunluğuna döndüğünde yaklaşık %90 Koulombik verimle 44 mAh/g'lık kapasite elde edilmiştir. **Şekil 7.5e**'deki uzun çevrim performanslarına bakıldığında, 740. çevrim sonunda 49 mAh/g kapasite ve %97 Koulombik verimle stabil bir performans gösterdiği ancak kapasitesinin, teorik kapasitesinden oldukça düşük olduğu görülmektedir. Sulu elektrolit sisteminin iyonik sıvıya kıyasla daha yüksek kapasite göstermesi birkaç faktörle açıklanabilir. İyonik sıvılar genellikle daha yüksek viskoziteye sahip olduğundan, iyon difüzyonu sulu sistemlere kıyasla daha yavaştır [161,176]. Azalan iyon hareketliliği, yük taşıyıcı iyonlarla elektrot malzemesi arasındaki etkileşimi sınırlayarak kapasite kaybına neden olur. Sulu sistemlerde, Al iyonları çözeltide daha kolay hareket edebilirken, iyonik sıvı sistemlerde bu komplekslerin koordinasyonu ve taşınımı daha kısıtlı olabilir [7,57,73,177]. Ayrıca proton katkısı da kapasite farkına katkı sağlayan önemli bir etkidir. Sulu elektrolit sisteminde hem Al iyonunun interkale olması hem de proton katkısı toplam kapasiteye katkıda bulunabilir [172,178,179].

Bu veriler ışığında, TQC elektrotu sulu sistemlerde daha yüksek kapasiteye ulaşabilirken, iyonik sıvılarda daha uzun çevrim ömrü sunmaktadır. Bu durum, farklı uygulama hedeflerine göre elektrolit seçiminde önemli bir parametre olarak değerlendirilmelidir.

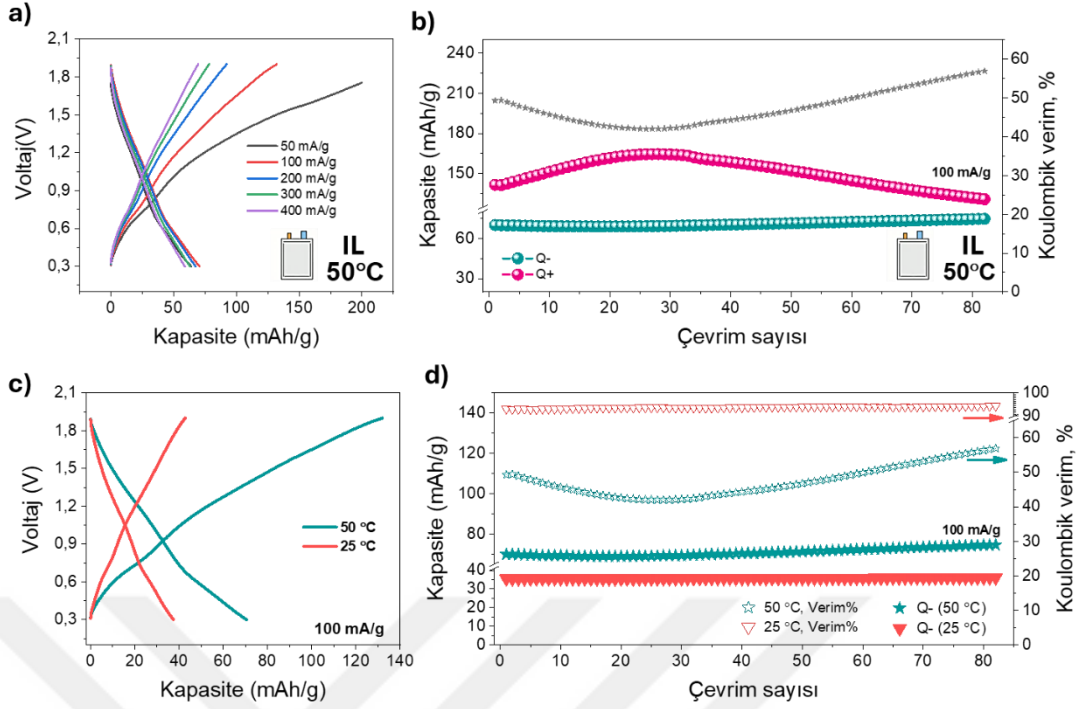


Şekil 7.5: TQC katodunun Al anot ile birlikte 2 elektrotlu hücre konfigürasyonunda elektrokimyasal performans karşılaştırması, a,b) 0.5 M AlCl₃ sulu elektrolit ortamında farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj/deşarj profilleri ve C-rate performansları; c,d) [EMImCl]:AlCl₃ (1:1.5) iyonik sıvı elektrolit ortamında farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj/deşarj profilleri ve C-rate performansları, e) İyonik sıvı elektrolitte uzun çevrim performansı.

IL elektrolitin TQC elektrot yüzeyiyle olan temasını arttırmak amacıyla TQC||Al hücresi 50 °C yüksek sıcaklıkta yağ banyolu sıcaklık kabiniinde test edilmiştir (Şekil 7.6). Oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen bu karşılaştırmalı çalışmanın amacı, IL'nin daha yüksek sıcaklıkta elektrotla olan yüzey ıslanılabilirliğinin (wettability) iyileşip iyileşmediğini ortaya koymaktır. Ancak elde edilen sonuçlar, beklenenin aksine, yüksek sıcaklığın elektrokimyasal performansa olumsuz etki ettiğini göstermiştir. Şekil 7.6'daki şarj-deşarj profilleri incelendiğinde, 50 °C'deki çıkış voltaj değerinin (0,93 V), 25 °C'ye göre (1,05 V) daha düşük olduğu

gözenmiştir. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta Koulombik verim çevrim boyunca kararsız bir seyir izlemiş ve 80 çevrim sonunda %60'ın altında kalmıştır. Bu durum, yüksek sıcaklıkta AlCl_3 'ün artan reaktivitesiyle birlikte yan reaksiyonların meydana gelmesine ve TQC yapısında bozunmalara neden olabileceğini düşündürmektedir.

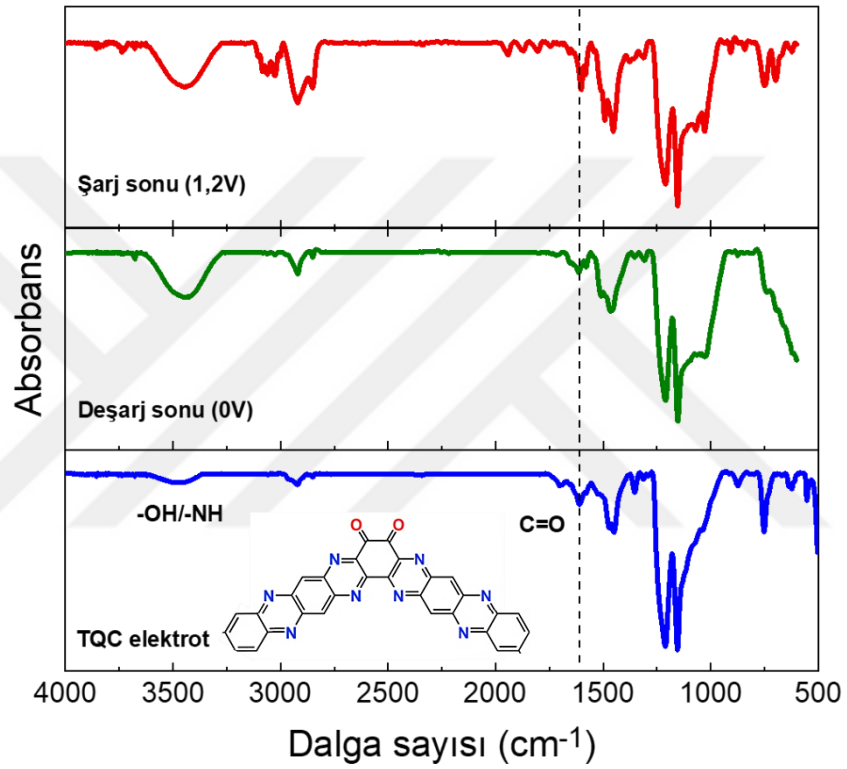
Şekil 7.6c-d'de iki pilin performanslarının karşılaştırmasına bakıldığında, 25 ve 50 °C'de kaydedilen ilk çevrim galvanostatik şarj-deşarj profillerinden sırasıyla 37 mAh/g ve 70 mAh/g kapasitelere sahiptir. Yüksek sıcaklıkta, her ne kadar oda sıcaklığında çalışan pile göre nispeten yüksekdeşarj kapasiteleri elde edilmiş olsa da Koulombik verim kıyaslamalarında 25 °C'de %95 Koulombik verim elde edilirken, bu değer yüksek sıcaklıkta %55'e kadar düşmüştür. Bu sonuçlar, IL'nin elektrot yüzeyiyle yüksek sıcaklıkta beklenen düzeyde bir ıslanma avantajı sağlamadığını göstermektedir. Aksine, sıcaklık artışı, AlCl_3 'ün artan reaktivitesiyle yan reaksiyonları teşvik etmiş, TQC yapısında olası bozunmalara neden olmuş, ve genel olarak sistemin elektrokimyasal kararlılığını zayıflatmıştır. Dolayısıyla, IL sisteminde 50 °C çalışma koşulları, elektrot-elektrolit etkileşimi açısından beklenen pozitif etkinin aksine, performans düşüşüyle sonuçlanmıştır. Bu sonuçlara göre, TQC||Al pilinin redoks davranışlarını incelemek amacıyla yapılan *ex-situ* karakterizasyonları oda sıcaklığında çalışılan pil ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.6: TQC elektrotun IL içerisinde yüksek sıcaklıkta (50 °C) galvanostatik şarj-deşarj performanslarının karşılaştırılması; a)deşarj/şarj profilleri, b) uzun çevrim performansı ve Koulombik verim, c) 25 ve 50 °C’de gerçekleştirilen pillerin 100 mA/g akım yoğunluğunda ilk şarj-deşarj voltaj profillerinin karşılaştırılması, d) 25 ve 50 °C’de test edilen pillerin uzun çevrim Koulombik verim performanslarının karşılaştırılması.

TQC elektrotunun AE ve IL elektrolitlerdeki reaksiyon mekanizması, şarj vedeşarj öncesi (pristine), tamdeşarj ve tam şarj durumlarında *ex-situ* IR karakterizasyon tekniği ile incelenmiştir. TQC’nin sulu elektrolit içindeki IR spektrumu **Şekil 7.7**’de sunulmaktadır. Başlangıç durumundaki (pristine) TQC elektrotuna ait spektrumda, 1610 cm^{-1} civarında belirgin bir absorpsiyon piki gözlenmiştir. Bu pik, organik yapıdaki karbonil (C=O) gruplarının karakteristik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir ve bu grupların redoks reaksiyonlarında aktif bölge olarak rol oynadığını göstermektedir. Elektrot 0 V’adeşarj edildiğinde, 1610 cm^{-1} bandının şiddetinin azaldığı ve spektrumda 3500 cm^{-1} aralığında geniş bir absorpsiyon bandının ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu geniş bant, -OH ve/veya -NH gruplarının titreşimlerine karşılık gelmekte olup, elektrot yapısında proton katılımı gerçekleştiğine işaret etmektedir [96,97,180]. Bu bulgular,deşarj sürecinde karbonil gruplarının indirgenerek proton ve Al gibi iyonlarla koordine olduğunu ve proton katkısının şarj-deşarj mekanizmasında rol aldığını ortaya koymaktadır.

Hücre 1,2 V'a şarj edildiğinde, 1610 cm^{-1} bandının şiddetinin tekrar arttığı ve -OH/-NH bandının şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bu durum, karbonil gruplarının yeniden oksitlenerek yapıya geri döndüğünü göstermektedir. Bu gözlemler, TQC elektrotunun AE ortamında geridönüşümlü bir redoks mekanizması sergilediğini ve proton katkısının bu süreçte rol oynadığını kanıtlamaktadır. Sonuç olarak *ex-situ* IR analizi TQC'nin karbonil merkezli redoks davranışını doğrudan desteklemekte ve sulu sistemde hem Al iyonlarının hem de protonların katılımını ortaya koymaktadır.



Şekil 7.7: TQC elektrotunun başlangıç (pristine), deşarj (0 V) ve şarj (1,2 V) durumlarındaki AE içerisinde gerçekleştirilen *ex-situ* IR spektrumları.

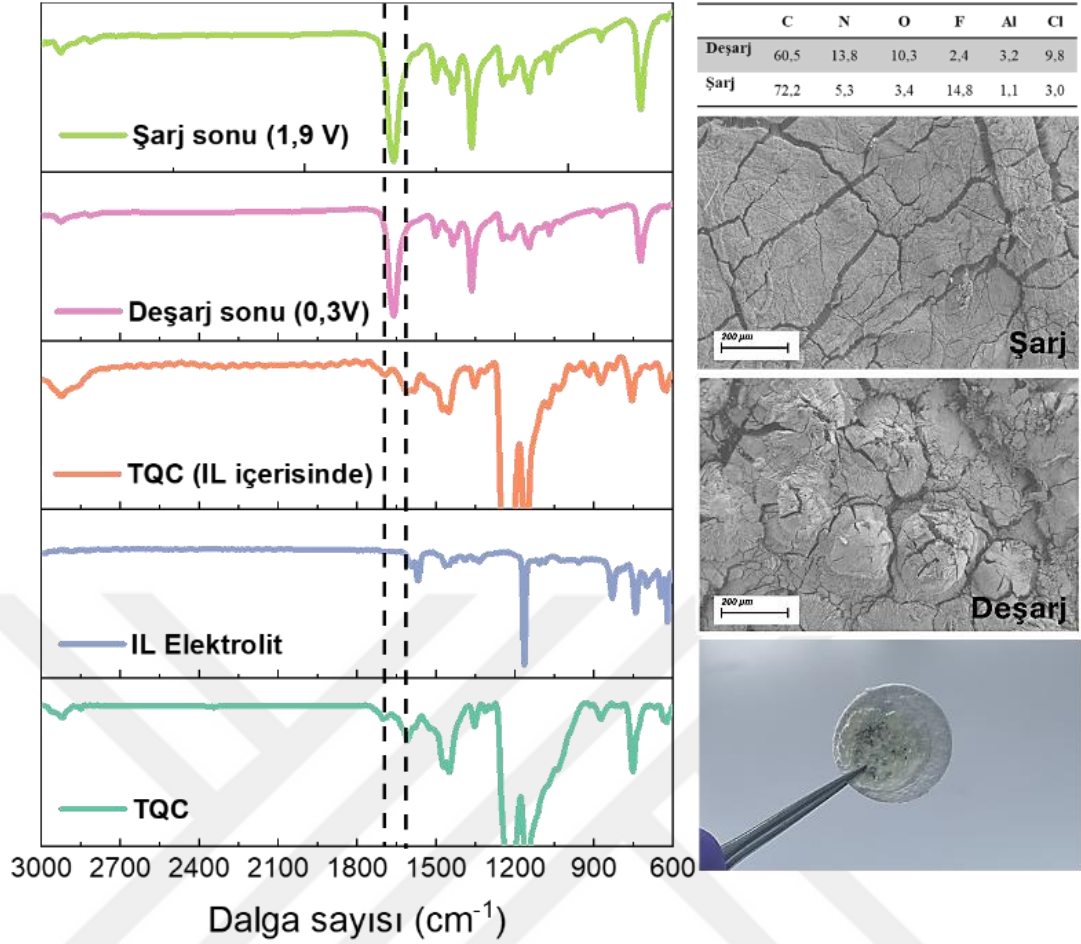
TQC elektrotunun IL elektroliti içerisindeki elektrokimyasal reaksiyon mekanizması, AE çalışmasında olduğu gibi, başlangıç durumunda, deşarj ve şarj durumlarında *ex-situ* IR karakterizasyon yöntemi ile incelenmiştir (**Şekil 7.8**). Ancak karakterizasyon süreci, TQC malzemesinin IL içinde kısmen çözünüyor olması nedeniyle oldukça zordur. Özellikle IR analizinde, elektrot yeterince yıkanmadığında spektrumda yalnızca IL'ye ait karakteristik bantlar gözlenmiştir. Buna karşın elektrot iyice yıkandığında ise aktif malzeme yüzeyden ayrıldığı için yalnızca PTFE bağlayıcıya ait

bantlar tespit edilmiştir. Bu nedenle, IR ölçümleri gözlemlenebilir sonuçlar elde edilinceye kadar birçok kez tekrar edilmiştir.

TQC organik elektrotu, yaklaşık 1610 cm^{-1} civarında karakteristik bir C=O titreşim bandına sahiptir. Ancak şarj ve deşarj durumlarında, bu pikin 1650 cm^{-1} 'e şiddetinin artarak kaydığı görülmektedir. Yukarıda da belirtildiği gibi, TQC'nin IL elektrolit içerisindeki spektral pikleri, malzemenin çözünürlüğü ve elektrolit kaynaklı pik örtüşmeleri nedeniyle ayırt edilebilirliği düşüktür. **Şekil 7.8**'de verilen separatör görüntüsü, pilin birinci çevriminden sonra eldivenli kabin içerisinde sökülmesiyle elde edilmiştir. Separatör üzerinde farkedilen sarımsı renk değişimi TQC elektrotunun çözünmesinden kaynaklı oluşan renk değişimi olduğunu göstermektedir. Şarj ve deşarj sırasında kayan bu pikin, elektrolit ve elektrot etkileşimine bağlı kimyasal bir süreç mi yoksa elektrokimyasal bir süreç mi olduğunu anlamak amacıyla, TQC elektrotu bir gün boyunca elektrolit içerisinde bekletilmiştir. Bu piklerin yalnızca TQC'ye mi yoksa elektrolit ile etkileşim sonucu oluşan komplekslere mi ait olduğu kesin olarak ayırt edilememektedir. Elde edilen spektrumun, başlangıç elektrodu ile büyük ölçüde örtüşmesi, gözlemlenen değişimlerin elektrokimyasal kaynaklı olduğunu, yani Al içeren kompleks anyonların yapıda koordine olduğunu göstermektedir [101].

Yine aynı figürde verilen SEM/EDS analizleri, IL içerisindeki şarj ve deşarj süreçlerinde TQC elektrodunun yapısal ve elementel değişimlerini ortaya koymuştur. EDS sonuçlarına göre, Al elementi deşarj durumunda %3,2 oranında tespit edilirken, şarj durumunda bu oran %1,1'e düşmektedir. Bu durum, deşarj sürecinde Al iyonlarının veya komplekslerinin elektrot yapısına koordine olduğunu, şarj sürecinde ise yapıyı terk ettiğini göstermektedir. SEM görüntüleri de bu yorumu desteklemektedir. Deşarj durumunda elektrot yüzeyinde daha belirgin çatlaklar ve iğnemsî, kabarık yapılara sahip, parçalanmış bir morfoloji gözlenmiştir. Bu yapı, Al kompleks iyonlarının yapıya koordine olmasıyla meydana gelen hacim artışı ile ilişkilendirilebilir.

Sonuç olarak, TQC elektrotunun, IL içindeki IR ve SEM/EDS verileri, Al kompleks iyonları ile elektrokimyasal olarak etkileşime girdiğini göstermektedir. Ancak IL ortamında yaşanan çözünürlük sorunu nedeniyle malzeme kaybı, karakterizasyon zorlukları ve uzun süreli döngülerde kapasite düşüşü gibi sınırlayıcı faktörler mevcuttur.

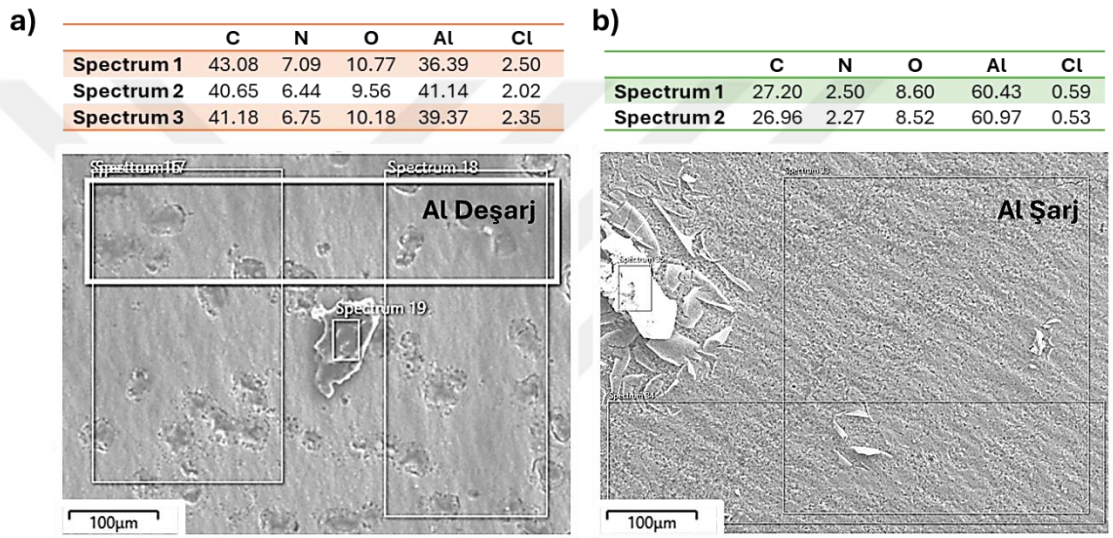


Şekil 7.8: TQC elektrotunun IL elektroliti içerisinde başlangıç (pristine), 1.deşarj sonu (0,3 V) ve bşarj (1,2 V) durumlarındaki ex-situ IR spektrumları ile şarj vedeşarj sonrası elde edilen SEM/EDS görüntüleri.

Bölüm 5'teki *Alüminyum İyon Bataryalarda Anot* kısmında da, detaylı çalışıldığı üzere, TQC katoduyla birleştirilen Al anotun, çevrim sonrası (post-mortem) analizi kapsamındaki değişimleri, **Şekil 7.9'**da gösterilen SEM/EDS analizleriyle incelenmiştir. Görüntülerde gözlenen morfolojik farklılıklar ve elementel dağılım, elektrokimyasal reaksiyonların anotta oluşturduğu etkileri ortaya koymaktadır. Deşarj durumunda Al yüzeyinde gözenekli, çukurluklu ve parçalanmış bir yapı dikkat çekmektedir. Bu morfoloji, Al metalinden Al iyonlarının/komplekslerinin çözünmesiyle oluşan hacimsel boşlukların ve yüzey yıpranmalarının bir göstergesidir. İlgili EDS verileri de bunu desteklemektedir: Deşarj sonrası yüzeydeki Al oranı %36-41 aralığında ölçülmüş olup, buna karşılık O (~%10) ve Cl (%2-2,5) elementlerinin varlığı, Al iyonlarının çözünerek çevrede klorür ve oksit kompleksleri oluşturduğuna işaret etmektedir. Şarj durumundaki yüzey morfolojisi ise daha düzgün bir yapı

sergilemektedir. Al yüzeyinde çukurlaşma azalmış, daha homojen bir görünüm kazanmıştır. EDS verilerine göre bu bölgede Al oranı %60'ın üzerine çıkmakta bu da Al iyonlarının tekrar indirgenerek yüzeye çökeldiğini göstermektedir.

Bu sonuçlar, Al anotta şarj/deşarj sırasında geri dönüşümlü kaplama/sıyırma (plating/stripping) mekanizmasının işlediğini göstermektedir. Yüzeyde gözlenen değişimler, Al elektrotun stabilitesini doğrudan etkileyen önemli parametrelerdir ve özellikle uzun döngülü çalışmalarda anot yüzeyinin korunmasının gerekliliğini vurgulamaktadır.



Şekil 7.9: Al anotun şarj vedeşarj durumlarındaki yüzey morfolojisi ve EDS analizleri.

8. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında alüminyum iyon bataryalar (AIB) üzerinde yapılan araştırmalar, enerji depolama sistemlerinde güvenli, ekonomik ve sürdürülebilir bir alternatif sunma hedefiyle, Li iyon pillere seçenek oluşturmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, alüminyum iyonlarının yapıya yerleşme süreçlerinin optimize edilmesi, hücre performanslarının artırılması ve korozyon, hidrojen gazı oluşumu ile Al metalinin anot olarak kullanılmasındaki zorluklar gibi temel sorunlara çözüm aranmıştır.

Yapılan tez çalışması kapsamında, Al iyon bataryaların geliştirilmesi için, sulu elektrolit (AE) ve iyonik sıvı (IL) elektrolit olmak üzere iki farklı elektrolit sisteminde çalışılmıştır. AE'lerin kullanımıyla yapılan deneylerde, uygun elektrolitin seçilmesi için çeşitli konsantrasyonlarda alüminyum tuzları (AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ile hazırlanan sulu elektrolitlerin iyonik iletkenlik ve pH ölçümleri yapılmış ve optimizasyon çalışmalarının sonucunda AlCl_3 tuzuyla hazırlanan elektrolit sulu elektrolit olarak seçilmiştir. IL elektrolit olarak, Al iyon bataryalarda geniş voltaj penceresine sahip, organik katotlarla kullanıldığında tersinir redox potansiyeli sağlayan, Al iyonunun kaplama/sıyırma özelliklerini destekleyen ve uzun çevrim ömrü gibi avantajları nedeniyle yaygın olarak tercih edilen ve depolama mekanizmasında AlCl_4^- ve Al_2Cl_7^- gibi kloroalüminat türleri oluşturan $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ (1-etil-3-metylimidazolyum klorür 1,5:1,0) iyonik elektroliti tercih edilmiştir.

Bölüm 4'te, sulu elektrolit ortamında gerçekleşen hidrojen oluşumu gibi yan reaksiyonların ve korozyonun minimize edilebilmesi amacıyla, farklı akım toplayıcı malzemelerin elektrokimyasal kararlılıkları detaylı bir şekilde incelenmiştir. Sulu elektrolitlerin farklı konsantrasyonlarda pH ve iletkenlik ölçümleri yapıldıktan sonra seçilen ve Al-iyon batarya sistemlerinde sıkça kullanılan AlCl_3 sulu elektroliti içerisinde, paslanmaz çelik (SS), titanyum (Ti), nikel (Ni) ve grafit plaka (GP) gibi dört farklı akım toplayıcının korozyon dirençleri ve elektrokimyasal stabiliteleri karşılaştırılmıştır. Korozyon testleri, CV ölçümleri ve potansiyodinamik testleri, akım toplayıcıların AAIB'lerin elektrokimyasal performansını iyileştirmede önemli bir rol oynadığını göstermiştir. SS, Ni, Ti ve GP akım toplayıcılarının elektrokimyasal davranışı ilk olarak CV ile belirlenmiştir. Daha sonra korozyon davranışları Tafel

ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak LPR ile incelenmiştir. Korozyon testleri ve döngüsel voltametri çalışmaları yoluyla, GP'nin korozyon etkisini ve HER'i en aza indiren uygun bir akım toplayıcı olduğu gösterilmiştir. Öte yandan, SS ve Ni akım toplayıcılarının korozyon eğilimleri ve düşük elektrokimyasal kararlılıkları nedeniyle AAIB'ler için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, uygun akım toplayıcı seçimlerinin batarya performansına doğrudan katkı sağladığı görülmüştür.

Bölüm 5'te ise, sulu elektrolit içerisinde, Al metal anotun korunmasına yönelik yapılan çalışmalarda, Al anot yüzeyine PVDF ve $AlCl_3$ içeren kaplama çözeltisi uygulanarak koruma sağlanmaya çalışılmış, kaplamalı ve kaplamasız Al anotlar Bi_2O_3 -CNF katotu ile birleştirilerek 2 elektrotlu Swagelok hücrede test edilmiştir. Bi_2O_3 elektrotunun, Al metalinin etkisinden bağımsız elektrokimyasal performansını değerlendirmek amacıyla da, grafit plaka karşıt ve Ag/AgCl referans elektrotuna karşı 3 elektrotlu sistemde performansları değerlendirilmiştir. Al anot kullanmaksızın gerçekleştirilen bu 3 elektrotlu sistemde, yüksek çevrim kararlılığı ve geri dönüşümlü redoks davranışları sergilediği, belirgin simetrik redoks pikleri ve 500 çevrim boyunca stabilitesini koruyan kapasite değeri, Bi_2O_3 'ün bu sistemlerde katot olarak kullanılabilirliğini doğrulamaktadır. Ancak, Al anotlar ile birleştirildiğinde, zayıf elektrokimyasal performansı, çevrim ömrü ve Koulombik verimi, bu kaplama stratejileri uzun süreli döngü stabilitesi sağlamakta yetersiz kalmıştır. Bu nedenle, Al metaline alternatif olarak anot malzemesi geliştirme ihtiyacı doğmuş, bu nedenle TiO_2 gibi, AIB'lerde umut vaad eden inorganik aktif malzemeye odaklanılmıştır. Alüminyum metal anotlar için, düşük çevrim ömrü ve korozyon sorunlarının önüne geçmek amacıyla, alternatif TiO_2 anot malzemelerinin geliştirilmesi, Al metalinin kullanılmasına alternatif çözümler sunmuş ve bu malzemelerin Al^{+3} iyonlarına ev sahipliği yapabilme kapasitesi deneysel olarak kanıtlanmıştır. Bu amaçla, akım toplayıcıların elektrokimyasal kararlılığı, CV ve LPR kullanılarak belirlendikten sonra anataz faz TiO_2 aktif malzemesi sol-gel yöntemiyle sentezlenmiş ve 1,0 M $AlCl_3$ sulu elektroliti içerisinde elektrokimyasal olarak test edilmiştir. TiO_2 aktif malzemesi, dört farklı akım toplayıcı üzerinde, elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. GP akım toplayıcı üzerindeki TiO_2 elektrotu 249 mAh/g deşarj kapasitesi sağlarken, Ti akım toplayıcı daha az elektrokimyasal aktivite göstermiştir. Buna karşılık, SS ve Ni akım toplayıcılarının kullanımının, korozyon eğilimleri ve düşük elektrokimyasal

kararlılıkları nedeniyle AAIB'ler için uygun akım toplayıcılar olmadığı sonucuna varılmıştır. Sulu elektrolit Al-iyon pillerde TiO₂ elektrotların elektrokimyasal performansları üzerine yapılan literatür çalışmalarıyla karşılaştırıldığında (**Tablo 8.1**), sentezlenen TiO₂ elektrotun AAIB'ler için umut verici bir anot malzemesi olduğunu doğrulamaktadır.

Tablo 8.1: Sulu elektrolit Al iyon bataryalar için TiO₂ elektrotların elektrokimyasal performanslarının literatür ile karşılaştırması.

Elektrot	Elektrolit	Akım Toplayıcı	Akım yoğunluğu	Deşarj kapasitesi	CE (%)	Ref.
Anodik TiO ₂ -Nanotüp	0,25 M Al ₂ (SO ₄) ₃ +1,5 M NaCl	Ti folyo	4mA/cm ²	74,8 mAh/g	rapor edilmemiş	[68]
TiO ₂ , anataz	1,0 M AlCl ₃	Ti folyo	4mA/cm ²	75 mAh/g (14 çevrim)	rapor edilmemiş	[12]
Modifiye-TiO ₂	1,0 M AlCl ₃ /1,0 M KCl	Karbon kağıt	0,2 - 10 A/g	23,1 mAh/g (60 çevrim @1,0 A/g) 15,3 mAh/g @10 A/g	96,2 99,95	[14]
TiO ₂ -Nanoküre	1,0 M AlCl ₃	Nikel disk	0,15C ve 6,0C	183 mAh/g @0,15C (başlangıç kapasitesi) 108 mAh/g @6,0 C (başlangıç)	rapor edilmemiş	[13]
TiO ₂ /CNT	1,0 M AlCl ₃	Nikel disk	1C (335 mA/g)	170 mAh/g (100 çevrim)	>99	[85]
TiO ₂ , anataz	1,0 M AlCl ₃	Grafit Ti folyo	4A/g	140 mAh/g ⁷ (20 çevrim) 35 mAh/g	~48 ~50	[86]

Tablo 8.1: Devam

Ti-boşluklu rutil TiO₂	1,0 M AlCl ₃ /1,0 M NaCl	Tantalum folyo	3A/g	64 mAh/g (110 çevrim)	~50	[76]
TiO₂, anataz	1,0 M AlCl ₃	Grafit plaka (GP)	3 A/g	249 mAh/g (başlangıç) 105 mAh/g (50 çevrim)	~73,9	Bu tez [75]

Tezin *Bölüm 6*'ya konu olan çalışmasında, daha önce Zn-iyon sistemlerinde incelenmiş olan THAQ organik elektrodunun elektrokimyasal davranışı, hem IL hem de AE elektrolitleri kullanılarak AIB için sistematik olarak araştırılmıştır. IL bazlı sistem, üstün elektrokimyasal kararlılık sergileyerek uzun süreli çevrim performansına olanak sağlamış ve Al anotunun bozulmasını önemli ölçüde azaltmıştır. Buna karşılık, AE sistemi, özellikle uzun çevrimler boyunca hızlanan anot bozulmasına bağlı olarak, göreceli olarak sınırlı çevrim kararlılığı göstermiştir. Bu bozulma, Al içeren türlerin oluşumu ve Al yüzeyinde kararlı bir pasivasyon tabakasının oluşmamasıyla ilişkilendirilmektedir. Bu sınırlamalara rağmen, sulu sistemin güvenlik, sürdürülebilirlik ve maliyet açısından önemli avantajlar sunduğu da dikkate değerdir. Ancak, sulu ortamda Al metalinin doğası gereği zayıf tersinirliği, hala aşılması gereken temel bir zorluk olarak öne çıkmaktadır. Bu çalışma, THAQ'un hem IL hem de AE ortamlarında etkili şekilde çalışabilen bir organik katot malzemesi olduğunu ortaya koymaktadır. Bunların yanı sıra, IL bazlı sistemde gerçekleştirilen *operando* ATR-IR spektroskopisi, THAQ molekülündeki karbonil grupları ile Al iyonlarının koordinasyonuna dayanan geri dönüşümlü bir redoks mekanizmasını açığa çıkarmıştır. AE ortamında tamamlayıcı olarak yapılan *ex-situ* IR analizleri ise şarj/deşarj süreci boyunca karbonil gruplarının elektrokimyasal olarak aktif kaldığını göstermiş ve bu sayede koordinasyona dayalı bir yük depolama mekanizmasını doğrulamıştır.

Genel olarak, bu bulgular, THAQ'un AIB sistemleri için redoks-aktif bir organik katot malzemesi olarak uygulanabilirliğini ortaya koymakta ve uzun süreli çevrim kararlılığı açısından elektrolit-elektrot uyumunun kritik rolünü vurgulamaktadır. Bu çalışma, organik katotların elektrolit-bağımlı elektrokimyasal davranışlarına dair önemli bilgiler sunmakta ve yüksek performanslı, sürdürülebilir alüminyum-iyon batarya sistemlerinin geliştirilmesine yönelik bir temel teşkil etmektedir.

Bölüm 7'de çalışılan TQC katot malzemesinin, hem AE hem de IL elektrolit ortamlarında elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Öncelikle AE elektroliti içerisinde ve Al anotun etkisinden bağımsız davranışını tayin etmek amacıyla, 3 elektrotlu beher hücrede yürütülen çalışmalarda, farklı çalışma voltaj aralıkları test edilmiş ve daha yüksek Koulombik verim sağlayan optimum bir çalışma voltaj aralığı belirlenmiştir. Al anotla birleştirmeden önceki performansından teorik kapasitesinin neredeyse yarısı kadar bir kapasite elde edilse de, Al anotla oluşturulan AE hücrelerine göre daha yüksek bir çevrim sayısı elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, Al anoduyla oluşturulan IL ortamında gerçekleştirilen testlerde, düşük kapasiteler elde edilmiş ancak çok yüksek çevrim kararlılığı ve Koulombik verime sahip olmuştur. Bu da tezin bütünlüğünde sıkça bahsedilen sulu elektrolit ortamında Al metalinin zayıf tersinirliği ve çevrimler boyunca korunamamasıdır. *Ex-situ* IR karakterizasyonu, TQC elektrotunun her iki elektrolit sistemindeki reaksiyon mekanizmasını aydınlatmak amacıyla kullanılmıştır. AE içerisinde karbonil gruplarının deşarj sırasında yalnızca Al iyonlarıyla değil aynı zamanda protonlarla da etkileşime girdiğini ortaya koymuştur.

IL elektrolit sistemiyle yapılan karakterizasyon çalışmalarında ise bazı sınırlamalarla (pik pozisyonlarının kayması, TQC elektrotunun iyonik çözücülerde çözünme göstermesi gibi) karşılaşmıştır. Ancak tekrarlanan ölçümlerde gözlenen değişimler, elektrot malzemesiyle iyonik ortam arasında elektrokimyasal kaynaklı bir etkileşim olduğunu ortaya koymaktadır. SEM/EDS analizleri, şarj ve deşarj süreçlerinde Al komplekslerinin elektrot yapısına koordine olduğunu desteklemiştir. Elde edilen tüm bulgular, TQC'nin Al-iyon bataryalarında Al kompleksleri ile koordine olan bir organik katot olduğunu göstermektedir.

Tablo 8.2: Al iyon batarya sisteminde kullanılan organik katotların elektrokimyasal performanslarının literatürde yapılan çalışmalarla karşılaştırılması.

Elektrot	Elektrolit	Akım yoğunluğu (mA/g)	Deşarj Kapasitesi, mAh/g (% tutma oranı)	Çevrim sayısı	CE, %	Ref.
Polypiren	AlCl ₃ : [EMIm]Cl (1,5:1)	200	85	1000	~97	[65]
Polypirol	AlCl ₃ : [EMIm]Cl (1,5:1)	20	75	100	~100	[64]
PANI	AlCl ₃ : [EMIm]Cl (1,3:1)	2000	118 (88)	5000	97	[181]
PAQS/MWCNT	AlCl ₃ : [EMIm]Cl (1,5:1)	0,5C	160 (75)	500	~95	[21]
PQ	AlCl ₃ : [EMIm]Cl (1,5:1)	0,5C (1C=257 mA/g)	176 (~21)	20	98	[101]
TPB	AlCl ₃ :üre	100	175 (90)	250	>90	[182]
C4Q	1,0 M Al(OTF ₃)	40	400 (81)	50	>98	[82]
TCQ	1,0 M Al(OTF ₃)	200	147,7 (70)	200	~100	[83]

Tablo 8.2: Devam

9,10-AQ	1,0 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	500	167,1 (89,1)	100	98,1	[84]
THAQ	AlCl_3 : [EMIm]Cl (1,5:1) (kese hücre)	100	62,5 (~93)	575	97	<i>Bu tez</i>
	0,5 M AlCl_3 (3 elektrotlu hücre)	100 600	66 (~82) 45,5 (~93)	75 945	69 94	
	(Swagelok hücre)	100	64 (~31,5)	55	95	
TQC	AlCl_3 : [EMIm]Cl (1,5:1) (kese hücre)	100	47	740	97	<i>Bu tez</i>
	0,5 M AlCl_3 (3 elektrotlu hücre)	100	180 (53)	225	75	
	(Swagelok hücre)	(50-100- 200-300- 100) C-hız	(316, 155, 110, 73,106)	35	~ (95 – 97)	

Sonuç olarak, bu tez çalışması, alüminyum iyon bataryaların performansını artırmaya yönelik malzeme ve sistem tasarımında önemli ilerlemeler sağlamayı hedeflemiş ve bu teknolojilerin var olan lityum iyon bataryalara alternatif olmasına yönelik potansiyelini ortaya koymuştur. Gelecekte yapılacak araştırmalarda elektrot-elektrolit uyumunun iyileştirilmesi, çevrim ömrünün uzatılması ve maliyet etkin çözümler geliştirilmesi, AIB'lerin enerji depolama alanındaki konumunu daha da güçlendirecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Wang W., Jiang B., Xiong W., Sun H., Lin Z., Hu L., (2013), "A new cathode material for super-valent battery based on aluminium ion intercalation and deintercalation", *Scientific Reports*, 3, 2–7.
- [2] Eftekhari A., Corrochano P., (2017), "Electrochemical energy storage by aluminum as a lightweight and cheap anode/charge carrier", *Sustainable Energy and Fuels*, 1 (6), 1246–1264.
- [3] Sun H., Wang W., Yu Z., Yuan Y., Wang S., Jiao S., (2015), "A new aluminium-ion battery with high voltage, high safety and low cost", *Chemical Communications*, 51 (59), 11892–11895.
- [4] Smith B. D., Wills R. G. A., Cruden A. J., (2020), "Aqueous Al-ion cells and supercapacitors: A comparison", *Energy Reports*, 6 (5), 166–173.
- [5] Jayaprakash N., Das S. K., Archer L. A., (2011), "The rechargeable aluminum-ion battery", *Chemical Communications*, 47 (47), 12610–12612.
- [6] Lin M. C., Gong M., Lu B., Wu Y., Wang D. Y., Guan M., (2015), "An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery", *Nature*, 520 (7547), 325–328.
- [7] Holland A., Mckerracher R. D., Cruden A., Wills R. G. A., (2018), "An aluminium battery operating with an aqueous electrolyte", *Journal of Applied Electrochemistry*, 48 (3), 243–250.
- [8] Ru Y., Zheng S., Xue H., Pang H., (2019), "Different positive electrode materials in organic and aqueous systems for aluminium ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (24), 14391–14418.
- [9] Pan W., Wang Y., Zhang Y., Kwok H. Y. H., Wu M., Zhao X., (2019), "A low-cost and dendrite-free rechargeable aluminium-ion battery with superior performance", *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (29), 17420–17425.
- [10] Zhang K., Kirlikovali K. O., Suh J. M., Choi J. W., Jang H. W., Varma R. S., (2020), "Recent Advances in Rechargeable Aluminum-Ion Batteries and Considerations for Their Future Progress", *ACS Applied Energy Materials*, 3 (7), 6019–6035.
- [11] Wang H., Bai Y., Chen S., Luo X., Wu C., Wu F., (2015), "Binder-free V₂O₅ cathode for greener rechargeable aluminum battery", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7 (1), 80–84.
- [12] Liu S., Hu J. J., Yan N.F., Pan G. L., Li G. R., Gao X. P., (2012), "Aluminum storage behavior of anatase TiO₂ nanotube arrays in aqueous solution for aluminum ion batteries", *Energy and Environmental Science*, 5 (12), 9743–9746.

- [13] Kazazi M., Abdollahi P., Mirzaei-Moghadam M., (2017), "High surface area TiO₂ nanospheres as a high-rate anode material for aqueous aluminium-ion batteries", *Solid State Ionics*, 300 32–37.
- [14] Holland A., McKerracher R., Cruden A., Wills R., (2018), "Electrochemically treated TiO₂ for enhanced performance in aqueous Al-ion batteries", *Materials*, 11 (11), 2090.
- [15] Pham H. D., Horn M., Fernando J. F. S., Patil R., Phadatore M., Golberg D., (2020), "Spent graphite from end-of-life Li-ion batteries as a potential electrode for aluminium ion battery", *Sustainable Materials and Technologies*, 26, e00230.
- [16] Jung S. C., Kang Y. J., Yoo D. J., Choi J. W., Han Y. K., (2016), "Flexible Few-Layered Graphene for the Ultrafast Rechargeable Aluminum-Ion Battery", *Journal of Physical Chemistry C*, 120 (25), 13384–13389.
- [17] Chen H., Guo F., Liu Y., Huang T., Zheng B., Ananth N., (2017), "A defect-free principle for advanced graphene cathode of Aluminum-ion battery", *Advanced Materials*, 29 (12), 1605958.
- [18] Liu S., Pan G. L., Li G. R., Gao X. P., (2015), "Copper hexacyanoferrate nanoparticles as cathode material for aqueous Al-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (3), 959–962.
- [19] Kim D. J., Yoo D. J., Otley M. T., Prokofjevs A., Pezzato C., Owczarek M., (2019), "Rechargeable aluminium organic batteries", *Nature Energy*, 4 (1), 51–59.
- [20] Lindahl N., Bitenc J., Dominko R., Johansson P., (2020), "Aluminum Metal–Organic Batteries with integrated 3D thin film anodes", *Advanced Functional Materials*, 30 (51), 2004573.
- [21] Bitenc J., Lindahl N., Vizintin A., Abdelhamid M. E., Dominko R., Johansson P., (2020), "Concept and electrochemical mechanism of an Al metal anode – organic cathode battery", *Energy Storage Materials*, 24, 379–383.
- [22] Bitenc J., Košir U., Vizintin A., Lindahl N., Krajnc A., Pirnat K., (2021), "Electrochemical mechanism of Al metal–organic battery based on phenanthrenequinone", *Energy Material Advances*, 2021, 2021.
- [23] Vujković M. J., Etinski M., Vasić B., Kuzmanović B., Bajuk-Bogdanović D., Dominko R., (2021), "Polyaniline as a charge storage material in an aqueous aluminum-based electrolyte: Can aluminum ions play the role of protons?", *Journal of Power Sources*, 482 (15), 228937.
- [24] Sariyer S., Ghosh A., Dambasan S. N., Halim E. M., El Rhazi M., Perrot H., (2022), "Aqueous multivalent charge storage mechanism in aromatic diamine-based organic electrodes", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 14 (6), 8508–8520.

- [25] Ibrahim H., Ilinca A., Perron J., (2008), "Energy storage systems-Characteristics and comparisons", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (5), 1221–1250.
- [26] Dunn B., Kamath H., Tarascon J.-M., (2011), "Electrical energy storage for the grid: A battery of choices system power ratings, module size", *Science*, 334 (6058), 928-935.
- [27] Rahman M. M., Oni A. O., Gemechu E., Kumar A., (2020), "Assessment of energy storage technologies: A review", *Energy Conversion and Management*, 223, 113295.
- [28] Koochi-Fayegh S., Rosen M. A., (2020), "A review of energy storage types, applications and recent developments", *Journal of Energy Storage*, 27, 101047.
- [29] Deng D., (2015), "Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges", *Energy Science and Engineering*, 3 (5), 385–418.
- [30] Hall P. J., Bain E. J., (2008), "Energy-storage technologies and electricity generation", *Energy Policy*, 36 (12), 4352–4355.
- [31] Goodenough J. B., Park K. S., (2013), "The Li-ion rechargeable battery: A perspective", *Journal of the American Chemical Society*, 135 (4), 1167–1176.
- [32] Goodenough J. B., (2018), "How we made the Li-ion rechargeable battery", *Nature Electronics*, 1 (3), 204.
- [33] Banerjee A. N., Joo S.W., (2024), "Beyond Li-ion technology—a status review", *Nanotechnology*, 35 (47), 472001.
- [34] Das S. K., Mahapatra S., Lahan H., (2017), "Aluminium-ion batteries: developments and challenges", *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (14), 6347-6367.
- [35] Long Y., Li H., Ye M., Chen Z., Wang Z., Tao Y., (2021), "Suppressing Al dendrite growth towards a long-life Al-metal battery", *Energy Storage Materials*, 34 194–202.
- [36] Liu W., Li Y., Long B., Yang H., Zheng L., Bai Y., (2024), "Surficial modification enabling planar Al growth toward dendrite-free metal anodes for rechargeable aluminum batteries", *Science China Chemistry*, 67 (4), 1341–1351.
- [37] Pan W., Wang Y., Zhang Y., Kwok H. Y. H., Wu M., Zhao X., (2019), "A low-cost and dendrite-free rechargeable aluminium-ion battery with superior performance", *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (29), 17420–17425.
- [38] Li J., Hui K. S., Ji S., Zha C., Yuan C., Wu S., (2021), "Electrodeposition of a dendrite-free 3D Al anode for improving cycling of an aluminum–graphite battery", *Carbon Energy*, 4 (2), 155-169.

- [39] Elia G. A., Marquardt K., Hoeppner K., Fantini S., Lin R., Knipping E., (2016), "An Overview and Future Perspectives of Aluminum Batteries", *Advanced Materials*, 28 (35), 7564-7579.
- [40] Leisegang T., Meutzner F., Zschornak M., Münchgesang W., Schmid R., Nestler T., (2019), "The aluminum-ion battery: A sustainable and seminal concept?", *Frontiers in Chemistry*, 7, 1-21.
- [41] Yuan D., Zhao J., Manalastas W., Kumar S., Srinivasan M., (2020), "Emerging rechargeable aqueous aluminum ion battery: Status, challenges, and outlooks", *Nano Materials Science*, 2 (3), 248–263.
- [42] Kravchyk K. V., Kovalenko M. V., (2020), "Aluminum electrolytes for Al dual-ion batteries", *Communications Chemistry*, 3 (120), 1-9.
- [43] Li Q., Bjerrum N. J., (2002), Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review, *Journal of Power Sources*, 110 (1), 1-10.
- [44] Benjamin, P., (1893), "The Voltaic Cell: Its Construction and Its Capacity", John Wiley & Sons.
- [45] Donald E. S., (1951), "Voltaic Cell", U.S. Patent 255444.
- [46] Bockstie L., Trevethan D., Zaromb S., (1963), "Control of Al corrosion in caustic solutions", *Journal of The Electrochemical Society*, 110 (4), 267.
- [47] Stuart L., Dharmasena P., (1993), "Novel aqueous aluminum/sulfur batteries", *Journal of Electrochemical Society*, 140, L4–L6.
- [48] Gifford P. R., Palmisano J. B., (1988), "An aluminum/chlorine rechargeable cell employing a room temperature molten salt electrolyte", *Journal of the Electrochemical Society*, 135 (3), 650.
- [49] Jayaprakash N., Das S. K., Archer L.A., (2011), "The rechargeable aluminum-ion battery", *Chemical Communications*, 47 (47), 12610–12612.
- [50] Cohn G., Ma L., Archer L. A., (2015), "A novel non-aqueous aluminum sulfur battery", *Journal of Power Sources*, 283, 416–422.
- [51] Hu Y., Sun D., Luo B., Wang L., (2019), "Recent Progress and Future Trends of Aluminum Batteries", *Energy Technology*, 7 (1), 86–106.
- [52] Yang X., Wang X., Xiang Y., Ma L., Huang W., (2024), "Asymmetric Electrolytes Design for Aqueous Multivalent Metal Ion Batteries", *Nano-Micro Letters*, 16 (1), 51.
- [53] Kosar M., Maryamdokht T. S., Diesenhaus O., Trant J. F., (2023), Electrolytes for aluminum ion batteries: A molecular dynamics study, *The Journal of Chemical Physics*, 159, 14.

- [54] Jiang M., Fu C., Meng P., Ren J., Wang J., Bu J., (2022), "Challenges and strategies of low-cost aluminum anodes for high-performance Al-based batteries", *Advanced Materials*, 34 (2), 2102026.
- [55] Dutta T., Mary Gladis J., (2024), "Recent developments on electrode materials and electrolytes for aluminium-ion batteries", *Journal of Energy Storage*, 86, 111287.
- [56] Shinde P., Ahmed A. N., Nahian M. K., Peng Y., Reddy R. G., (2020), "Conductivity of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride (EMIC) and Aluminum Chloride (AlCl₃) Ionic Liquids at Different Temperatures and AlCl₃ Mole Fractions", *ECS Transactions*, 98 (10), 129–139.
- [57] Choi S., Go H., Lee G., Tak Y., (2017), "Electrochemical properties of an aluminum anode in an ionic liquid electrolyte for rechargeable aluminum-ion batteries", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 (13), 8653–8656.
- [58] Ru Y., Zheng S., Xue H., Pang H., (2019), "Different positive electrode materials in organic and aqueous systems for aluminium ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (24), 14391–14418.
- [59] Wei J., Chen W., Chen D., Yang K., (2017), "Molybdenum Oxide as Cathode for High Voltage Rechargeable Aluminum Ion Battery", *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (12), A2304–A2309.
- [60] Li Z., Niu B., Liu J., Li J., Kang F., (2018), "Rechargeable Aluminum-Ion Battery Based on MoS₂ Microsphere Cathode", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10 (11), 9451–9459.
- [61] Wang S., Yu Z., Tu J., Wang J., Tian D., Liu Y., (2016), "A Novel Aluminum-Ion Battery: Al/AlCl₃-[EMIm]Cl/Ni₃S₂@Graphene", *Advanced Energy Materials*, 6 (13), 1600137.
- [62] Wang S., Jiao S., Wang J., Chen H. S., Tian D., Lei H., (2017), "High-Performance Aluminum-Ion Battery with CuS@C Microsphere Composite Cathode", *ACS Nano*, 11 (1), 469–477.
- [63] Geng L., Lv G., Xing X., Guo J., (2015), "Reversible Electrochemical Intercalation of Aluminum in Mo₆S₈", *Chemistry of Materials*, 27 (14), 4926–4929.
- [64] Hudak N.S., (2014), "Chloroaluminate-doped conducting polymers as positive electrodes in rechargeable aluminum batteries", *Journal of Physical Chemistry C*, 118 (10), 5203–5215.
- [65] Walter M., Kravchyk K. V., Böfer C., Widmer R., Kovalenko M. V., (2018), "Polypyrenes as High-Performance Cathode Materials for Aluminum Batteries", *Advanced Materials*, 30 (15), 1705644.

- [66] Du K., Sun C.H., Su J.W., Zhao Y.Q., Hou J.W., Hu Y.X., (2024), "Paving pathway for reliable cathodes development in aqueous aluminum-ion batteries: a mini review", *Rare Metals*, 43, 6164–6182.
- [67] Verma V., Kumar S., Manalastas W., Satish R., Srinivasan M., (2019), "Progress in Rechargeable Aqueous Zinc- and Aluminum-Ion Battery Electrodes: Challenges and Outlook", *Advanced Sustainable Systems*, 3 (1), 1800111.
- [68] Liu Y., Sang S., Wu Q., Lu Z., Liu K., Liu H., (2014), "The electrochemical behavior of Cl⁻ assisted Al³⁺ insertion into titanium dioxide nanotube arrays in aqueous solution for aluminum ion batteries", *Electrochimica Acta*, 143, 340–346.
- [69] Kumar S., Rama P., Yang G., Lieu W. Y., Chinnadurai D., Seh Z.W., (2023), "Additive-Driven Interfacial Engineering of Aluminum Metal Anode for Ultralong Cycling Life", *Nano-Micro Letters*, 15 (1), 1-18.
- [70] Demir-Cakan R., Palacin M. R., Croguennec L., (2019), "Rechargeable aqueous electrolyte batteries: From univalent to multivalent cation chemistry", *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (36), 20519–20539.
- [71] Pan W., Wang Y., Zhang Y., Kwok H. Y. H., Wu M., Zhao X., (2019), "A low-cost and dendrite-free rechargeable aluminium-ion battery with superior performance", *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (29), 17420–17425.
- [72] Elia G. A., Kravchyk K. V., Kovalenko M. V., Chacón J., Holland A., Wills R. G. A., (2021), "An overview and prospective on Al and Al-ion battery technologies", *Journal of Power Sources*, 481, 228870.
- [73] Das S., Manna S. S., Pathak B., (2021), "Recent Trends in Electrode and Electrolyte Design for Aluminum Batteries", *ACS Omega*, 6 (2), 1043–1053.
- [74] Nandi S., Lahan H., Das S. K., (2020), "A proof of concept for low-cost rechargeable aqueous aluminium-ion batteries", *Bulletin of Materials Science*, 43 (1), 1-7.
- [75] Unal B., Sel O., Demir-Cakan R., (2024), "Current collectors corrosion behaviours and rechargeability of TiO₂ in Aqueous Electrolyte Aluminium-ion batteries", *Journal of Applied Electrochemistry*, 54 (6), 1425–1434.
- [76] Wu X., Qin N., Wang F., Li Z., Qin J., Huang G., (2021), "Reversible aluminum ion storage mechanism in Ti-deficient rutile titanium dioxide anode for aqueous aluminum-ion batteries", *Energy Storage Materials*, 37, 619–627.
- [77] Wang P., Chen Z., Wang H., Ji Z., Feng Y., Wang J., (2020), "A high-performance flexible aqueous Al ion rechargeable battery with long cycle life", *Energy Storage Materials*, 25, 426–435.
- [78] Joseph J., O'Mullane A.P., Ostrikov K., (2019), "Hexagonal Molybdenum Trioxide (h-MoO₃) as an Electrode Material for Rechargeable Aqueous Aluminum-Ion Batteries", *ChemElectroChem*, 6 (24), 6002–6008.

- [79] González J. R., Nacimiento F., Cabello M., Alcántara R., Lavela P., Tirado J.L., (2016), "Reversible intercalation of aluminium into vanadium pentoxide xerogel for aqueous rechargeable batteries", *RSC Advances*, 6 (67), 62157–62164.
- [80] Li X., Wu A., Gao C., Li Z., Lee S.W., (2023), "Copper hexacyanoferrate as a long-life cathode for aqueous aluminum ion batteries", *Materials Today Energy*, 31, 101205.
- [81] Kumar S., Satish R., Verma V., Ren H., Kidkhunthod P., Manalastas W., (2019), "Investigating FeVO_4 as a cathode material for aqueous aluminum-ion battery", *Journal of Power Sources*, 426, 151–161.
- [82] Li Y., Liu L., Lu Y., Shi R., Ma Y., Yan Z., (2021), "High-Energy-Density Quinone-Based Electrodes with $[\text{Al}(\text{OTF})]^{2+}$ Storage Mechanism for Rechargeable Aqueous Aluminum Batteries", *Advanced Functional Materials*, 31 (26), 2102063.
- [83] He J., Shi X., Wang C., Zhang H., Liu X., Yang Z., (2021), "A quinone electrode with reversible phase conversion for long-life rechargeable aqueous aluminum-metal batteries", *Chemical Communications*, 57 (56), 6931–6934.
- [84] Yan L., Zeng X., Zhao S., Jiang W., Li Z., Gao X., (2021), "9,10-Anthraquinone/ $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$: A highly compatible aqueous aluminum-ion full-battery configuration", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13 (7), 8353–8360.
- [85] Kazazi M., Zafar Z.A., Delshad M., Cervenka J., and Chen C., (2018), " TiO_2 /CNT nanocomposite as an improved anode material for aqueous rechargeable aluminum batteries", *Solid State Ionics*, 320, 64–69.
- [86] Lahan H., and Das S.K., (2018), "Active role of inactive current collector in aqueous aluminum-ion battery", *Ionics*, 24 (7), 2175–2180.
- [87] He Y.J., Peng J.F., Chu W., Li Y.Z., and Tong D.G., (2014), "Black mesoporous anatase TiO_2 nanoleaves: A high capacity and high rate anode for aqueous Al-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (6), 1721–1731.
- [88] Zuo W., Zhu W., Zhao D., Sun Y., Li Y., Liu J., (2016), "Bismuth oxide: A versatile high-capacity electrode material for rechargeable aqueous metal-ion batteries", *Energy and Environmental Science*, 9 (9), 2881–2891.
- [89] Zheng H., Li H., Yu M., Zhang M., Tong Y., Cheng F., et al., (2017), "Vertical bismuth oxide nanosheets with enhanced crystallinity: Promising stable anodes for rechargeable alkaline batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (48), 25539–25544.
- [90] Xu H., Hu X., Yang H., Sun Y., Hu C., Huang Y., (2015), "Flexible asymmetric micro-supercapacitors based on Bi_2O_3 and MnO_2 nanoflowers: Larger areal mass promises higher energy density", *Advanced Energy Materials*, 5 (6), 1401882.

- [91] Nandi S., Das S. K., (2020), "An electrochemical study on bismuth oxide (Bi_2O_3) as an electrode material for rechargeable aqueous aluminum-ion battery", *Solid State Ionics*, 347, 115228.
- [92] Nandi S., Das S. K., (2021), "Exploring the electrochemical activity of bismuth oxychloride for rechargeable aqueous aluminium–metal battery and a method for enhanced performance", *Bulletin of Materials Science*, 44 (3), 1-9.
- [93] Han C., Li H., Shi R., Zhang T., Tong J., Li J., (2019), "Organic quinones towards advanced electrochemical energy storage: Recent advances and challenges", *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (41), 23378–23415.
- [94] Chen J., Zhu Q., Jiang L., Liu R., Yang Y., Tang M., (2021), "Rechargeable Aqueous Aluminum Organic Batteries", *Angewandte Chemie - International Edition*, 60 (11), 5794–5799.
- [95] Kim D. J., Yoo D. J., Otley M. T., Prokofjevs A., Pezzato C., Owczarek M., (2019), "Rechargeable aluminium organic batteries", *Nature Energy*, 4 (1), 51–59.
- [96] Menart S., Lužanin O., Pirnat K., Pahovnik D., Moškon J., Dominko R., (2024), "Design of Organic Cathode Material Based on Quinone and Pyrazine Motifs for Rechargeable Lithium and Zinc Batteries", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 16 (13), 16029–16039.
- [97] Menart S., Pirnat K., Krajnc A., Ruiz-Zepeda F., Pahovnik D., Vélez Santa J. F., (2024), "Synthesis of organic cathode materials with pyrazine and catechol motifs for rechargeable lithium and zinc batteries", *Journal of Power Sources*, 596, 234033.
- [98] Hwang I., Kim D. U., Choi J. W., Yoo D. J., (2023), "Toward Practical Multivalent Ion Batteries with Quinone-Based Organic Cathodes", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 16 (37), 48823–48835.
- [99] Yang Z., Wang F., Meng P., Luo J., Fu C., (2022), "Recent advances in developing organic positive electrode materials for rechargeable aluminum-ion batteries", *Energy Storage Materials*, 51, 63–79.
- [100] Bitenc J., Pavčnik T., Košir U., Pirnat K., (2020), "Quinone based materials as renewable high energy density cathode materials for rechargeable magnesium batteries", *Materials*, 13 (3), 506.
- [101] Bitenc J., Košir U., Vizintin A., Lindahl N., Krajnc A., Pirnat K., (2021), "Electrochemical Mechanism of Al Metal–Organic Battery Based on Phenanthrenequinone", *Energy Material Advances*, 2021, 21.
- [102] He J., Shi X., Wang C., Zhang H., Liu X., Yang Z., (2021), "A quinone electrode with reversible phase conversion for long-life rechargeable aqueous aluminum-metal batteries", *Chemical Communications*, 57, (56), 6931–6934.

- [103] Lahiri A., Guan S., Chutia A., (2023), "Modulating Aluminum Solvation with Ionic Liquids for Improved Aqueous-Based Aluminum-Ion Batteries", *ACS Applied Energy Materials*, 6 (23), 11874–11881.
- [104] Theivaprakasam S., Girard G., Howlett P., Forsyth M., Mitra S., MacFarlane D., (2018), "Passivation behaviour of aluminium current collector in ionic liquid alkyl carbonate (hybrid) electrolytes", *Npj Materials Degradation*, 2 (1), 1-9.
- [105] Yuan D., Zhao J., Manalastas W., Kumar S., Srinivasan M., (2020), "Emerging rechargeable aqueous aluminum ion battery: Status, challenges, and outlooks", *Nano Materials Science*, 2 (3), 248–263.
- [106] Zhang Y., Liu S., Ji Y., Ma J., Yu H., (2018), "Emerging Nonaqueous Aluminum-Ion Batteries: Challenges, Status, and Perspectives", *Advanced Materials*, 30 (38), 1706310.
- [107] Guo Y., Lim G. J. H., Verma V., Cai Y., Chua R., Nicholas Lim J. J., (2023), "Solid State Zinc and Aluminum ion batteries: Challenges and Opportunities", *ChemSusChem*, 16 (17), e202202297.
- [108] Akpanyung L. R., (2019), "Pitting corrosion evaluation: a review", *Journal of Physics: Conference Series*, 1378(2), 022088.
- [109] Li W., Cochell T., Manthiram A., (2013), "Activation of aluminum as an effective reducing agent by pitting corrosion for wet-chemical synthesis", *Scientific Reports*, 3, 1-7.
- [110] Hao Q., Chen F., Chen X., Meng Q., Qi Y., Li N., (2023), "Highly Stable Al Metal Anode Enabled by Surface Chemical Passivation for Long-Life Aqueous Al Metal Batteries", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 15 (28), 34303–34310.
- [111] Lv H., Yang S., Li C., Han C., Tang Y., Li X., (2021), "Suppressing passivation layer of Al anode in aqueous electrolytes by complexation of H_2PO_4^- to Al^{3+} and an electrochromic Al ion battery", *Energy Storage Materials*, 39, 412–418.
- [112] Kaveevivitchai W., Huq A., Wang S., Park M. J., Manthiram A., (2017), "Rechargeable Aluminum-Ion Batteries Based on an Open-Tunnel Framework", *Small*, 13 (34), 1701296.
- [113] Thatipamula S., Malaarachchi C., Alam M. R., Khan M. W., Babarao R., Mahmood N., (2024), "Non-aqueous rechargeable aluminum-ion batteries (RABs): recent progress and future perspectives", *Microstructures*, 4 (4), 134-170.
- [114] Zhang Y., Bian Y., Lv Z., Han Y., Lin M. C., (2021), "Aqueous Aluminum Cells: Mechanisms of Aluminum Anode Reactions and Role of the Artificial Solid Electrolyte Interphase", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13 (31), 37091–37101.

- [115] Demir E., Hayat Soytaş S., Demir-Cakan R., (2019), "Bismuth oxide nanoparticles embedded carbon nanofibers as self-standing anode material for Na-ion batteries", *Solid State Ionics*, 342, 115066.
- [116] Kılıç N., Yeşilot S., Sariyer S., Ghosh A., Kılıç A., Sel O., (2023), "A small inorganic-organic material based on anthraquinone-decorated cyclophosphazene as cathode for aqueous electrolyte zinc-ion batteries", *Materials Today Energy*, 33, 101280.
- [117] Revie R. W., Uhlig H. H., (2008), "Corrosion and corrosion control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering", 4th. Edition, John Wiley & Sons.
- [118] ASTM, (Reapproved 1999), Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, G102-89, American Society for Testing and Materials International.
- [119] Gaberšček M., (2021), "Understanding Li-based battery materials via electrochemical impedance spectroscopy", *Nature Communications*, 12 (1), 6513.
- [120] Lazanas A. C., Prodromidis M. I., (2023), "Electrochemical Impedance Spectroscopy: A Tutorial", *ACS Measurement Science Au*, 3 (3), 162–193.
- [121] Huang J., (2018), "Diffusion impedance of electroactive materials, electrolytic solutions and porous electrodes: Warburg impedance and beyond", *Electrochimica Acta*, 281, 170–188.
- [122] Reed L. D., Menke E., (2013), "The Roles of V₂O₅ and Stainless Steel in Rechargeable Al-Ion Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (6), A915–A917.
- [123] Oh Y., Lee G., Tak Y., (2018), "Stability of Metallic Current Collectors in Acidic Ionic Liquid for Rechargeable Aluminum-Ion Batteries", *ChemElectroChem*, 5 (22), 3348–3352.
- [124] Lahan H., Das S. K., (2019), "Al³⁺ ion intercalation in MoO₃ for aqueous aluminum-ion battery", *Journal of Power Sources*, 413, 134–138.
- [125] Schoetz T., Leung O., Leon C.P., Zaleski C., Efimov I., (2020), "Aluminium Deposition in EMImCl-AlCl₃ Ionic Liquid and Ionogel for Improved Aluminium Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, 167 (4), 040516.
- [126] Elterman V. A., Shevelin P. Y., Yolshina L. A., Vovkotrub E. G., Borozdin A. V., (2020), "Effects of AlCl₃–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid composition on transport properties", *Journal of Molecular Liquids*, 320, 114482.
- [127] Wu J., Xie P., Hao W., Lu D., Qi Y., Mi Y., (2022), "Ionic liquids as electrolytes in aluminum electrolysis", *Frontiers in Chemistry*, 10, 1-17.

- [128] Lucio A.J., Efimov I., Efimov O.N., Zaleski C.J., Viles S., Ignatiuk B.B., (2021), "Amidine-based ionic liquid analogues with AlCl_3 : A credible new electrolyte for rechargeable Al batteries", *Chemical Communications*, 57 (77), 9834–9837.
- [129] Lv H., Yang S., Li C., Han C., Tang Y., Li X., (2021), "Suppressing passivation layer of Al anode in aqueous electrolytes by complexation of H_2PO_4^- to Al^{3+} and an electrochromic Al ion battery", *Energy Storage Materials*, 39, 412–418.
- [130] Liu B., Lv T., Zhou A., Zhu X., Lin Z., Lin T., (2024), "Aluminum corrosion–passivation regulation prolongs aqueous batteries life", *Nature Communications*, 15 (1), 2922.
- [131] Raza M. A., Ali A., Ghauri F. A., Aslam A., Yaqoob K., Wasay A., (2017), "Electrochemical behavior of graphene coatings deposited on copper metal by electrophoretic deposition and chemical vapor deposition", *Surface and Coatings Technology*, 332, 112–119.
- [132] ASTM, (2020), Standard Test Method for Repassivation Potential of Aluminum and Its Alloys by Galvanostatic Measurement, D6208-07, American Society for Testing and Materials International.
- [133] Cai Y., Chua R., Srinivasan M., (2022), "Anode Materials for Rechargeable Aqueous Al-Ion Batteries: Progress and Prospects", *ChemNanoMat*, 8 (9), e202100507.
- [134] Persson I., (2024), "Structure and size of complete hydration shells of metal ions and inorganic anions in aqueous solution", *Dalton Transactions*, 53 (37), 15517–15538.
- [135] Leisegang T., Meutzner F., Zschornak M., Münchgesang W., Schmid R., Nestler T., (2019), "The aluminum-ion battery: A sustainable and seminal concept?", *Frontiers in Chemistry*, 7, 1-21.
- [136] Ordaz M. V., Pavlin N., Gastaldi M., Gerbaldi C., Dominko R., (2024), "Protective Coating for Stable Cycling of Li-Metal Batteries Based on Cellulose and Single-Ion Conducting Polymer", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 16 (49), 68237–68246.
- [137] Chen P., Yuan X., Xia Y., Zhang Y., Fu L., Liu L., (2021), "An Artificial Polyacrylonitrile Coating Layer Confining Zinc Dendrite Growth for Highly Reversible Aqueous Zinc-Based Batteries", *Advanced Science*, 8 (11), 2100309.
- [138] Wu Y., Li Y., Wang Y., Liu Q., Chen Q., Chen M., (2022), "Advances and prospects of PVDF based polymer electrolytes", *Journal of Energy Chemistry*, 64, 62–84.
- [139] Abbrent S., Plestil J., Hlavata D., Lindgren J., Tegenfeldt J., Wendsjö A., (2001), "Crystallinity and morphology of PVdF-HFP-based gel electrolytes", 42 (4), 1407-1416 .

- [140] Halder B., Mohamed M. G., Kuo S. W., Elumalai P., (2024), "Review on composite polymer electrolyte using PVDF-HFP for solid-state lithium-ion battery", *Materials Today Chemistry*, 36, 101926.
- [141] Chen P., Yuan X., Xia Y., Zhang Y., Fu L., Liu L., (2021), "An Artificial Polyacrylonitrile Coating Layer Confining Zinc Dendrite Growth for Highly Reversible Aqueous Zinc-Based Batteries", *Advanced Science*, 8, 11.
- [142] Simon J. T., Sedajova V., Tripathy D., Smith H. E., Clarke S. M., Grey C. P., (2024), "The effect of interface heterogeneity on zinc metal anode cyclability", *Journal of Materials Chemistry A*, 12 (37), 24916–24933.
- [143] Dong T., Ng K. L., Wang Y., Voznyy O., Azimi G., (2021), "Solid Electrolyte Interphase Engineering for Aqueous Aluminum Metal Batteries: A Critical Evaluation", *Advanced Energy Materials*, 11 (20), 2100077.
- [144] Hao Q., Chen F., Chen X., Meng Q., Qi Y., Li N., (2022), "Bi-functional poly(vinylidene difluoride) coated Al anodes for highly rechargeable aqueous Al-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 421, 140495.
- [145] Wang Z., Feng G., Yan Z., Li S., Xu M., Wang C., (2023), "Improving the hydrophilicity and antifouling performance of PVDF membranes via PEI amination and further poly (methyl vinyl ether-alt-maleic anhydride) modification", *Reactive and Functional Polymers*, 189, 105610.
- [146] Erbil H. Y., (2020), "Practical Applications of Superhydrophobic Materials and Coatings: Problems and Perspectives", *Langmuir*, 36 (10), 2493–2509.
- [147] Häcker J., Rommel T., Lange P., Kampmann F., Remmlinger J., Zhao-Karger Z., (2025), "Interfacial processes of Mg anodes for magnesium-sulfur batteries: An EIS study", *Journal of Magnesium and Alloys*, 13 (6), 2680-2698.
- [148] Wang L., Snihirova D., Havigh M.D., Deng M., Lamaka S. V., Terryn H., (2023), "Non-stationarity in electrochemical impedance measurement of Mg-based materials in aqueous media", *Electrochimica Acta*, 468, 143140.
- [149] Kumar S., Salim T., Verma V., Manalastas W., Srinivasan M., (2022), "Enabling Al-metal anodes for aqueous electrochemical cells by using low-cost eutectic mixtures as artificial protective interphase", *Chemical Engineering Journal*, 435, 134742.
- [150] Wang J., Peng J., Huang W., Liang H., Hao Y., Li J., (2024), "Enabling Stable Zn Anode with PVDF/CNTs Nanocomposites Protective Layer Toward High-Performance Aqueous Zinc-Ion Batteries", *Advanced Functional Materials*, 34 (26), 2316083.
- [151] Zhao Z., Zhao J., Hu Z., Li J., Li J., Zhang Y., (2019), "Long-life and deeply rechargeable aqueous Zn anodes enabled by a multifunctional brightener-inspired interphase", *Energy and Environmental Science*, 12 (6), 1938–1949.

- [152] Chen P., Yuan X., Xia Y., Zhang Y., Fu L., Liu L., (2021), "An Artificial Polyacrylonitrile Coating Layer Confining Zinc Dendrite Growth for Highly Reversible Aqueous Zinc-Based Batteries", *Advanced Science*, 8 (11).
- [153] Movahedi M., Hosseini A., Nazempour N., Rahimi M., Salavati H., Bi Z., (2015), "Synthesis of ZnO/Bi₂O₃ and SnO₂/Bi₂O₃/Bi₂O₄ mixed oxides and their photocatalytic activity", *Iranian Chemical Communication*, (4), 283-387.
- [154] Sabzi M., Mersagh Dezfouli S., Asadian M., Tafi A., Mahaab A., (2019), "Study of the effect of temperature on corrosion behavior of galvanized steel in seawater environment by using potentiodynamic polarization and EIS methods", *Materials Research Express*, 6 (7), 076508.
- [155] Sang S., Liu Y., Zhong W., Liu K., Liu H., Wu Q., (2016), "The electrochemical behavior of TiO₂-NTAs electrode in H⁺ and Al³⁺ coexistent aqueous solution", *Electrochimica Acta*, 187, 92–97.
- [156] Makivić N., Cho J. Y., Harris K. D., Tarascon J. M., Limoges B., Balland V., (2021), "Evidence of Bulk Proton Insertion in Nanostructured Anatase and Amorphous TiO₂ Electrodes", *Chemistry of Materials*, 33 (9), 3436–3448.
- [157] Kim Y.S., Balland V., Limoges B., Costentin C., (2017), "Cyclic voltammetry modeling of proton transport effects on redox charge storage in conductive materials: Application to a TiO₂ mesoporous film", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 (27), 17944-17951.
- [158] Lahan H., Das S. K., (2018), "An approach to improve the Al³⁺ ion intercalation in anatase TiO₂ nanoparticle for aqueous aluminum-ion battery", *Ionics*, 24 (6), 1855–1860.
- [159] Grohol M., Veeh C., (2023), "Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023", Final Report, European Commission, Luxembourg.
- [160] Ma D., Yuan D., Ponce de León C., Jiang Z., Xia X., Pan J., (2023), "Current Progress and Future Perspectives of Electrolytes for Rechargeable Aluminum-Ion Batteries", *Energy and Environmental Materials*, 6 (1), e12301.
- [161] Liu W., Li L., Yue S., Jia S., Wang C., Zhang D., (2024), "Electrolytes for Aluminum-Ion Batteries: Progress and Outlook", *Chemistry A European Journal*, 30 (55), e202402017.
- [162] Emanuelsson R., Sterby M., Strømme M., Sjödin M., (2017), "An All-Organic Proton Battery", *Journal of the American Chemical Society*, 139 (13), 4828–4834.
- [163] Wang W., Balland V., Branca M., Limoges B., (2024), "A Unified Charge Storage Mechanism to Rationalize the Electrochemical Behavior of Quinone-Based Organic Electrodes in Aqueous Rechargeable Batteries", *Journal of the American Chemical Society*, 146 (22), 15230–15250.

- [164] Kim Y. S., Harris K. D., Limoges B., Balland V., (2019), "On the unsuspected role of multivalent metal ions on the charge storage of a metal oxide electrode in mild aqueous electrolytes", *Chemical Science*, 10 (38), 8752–8763.
- [165] Zhao Q., Huang W., Luo Z., Liu L., Lu Y., Li Y., (2018), "High-capacity aqueous zinc batteries using sustainable quinone electrodes", *Science Advance*, 4, eaao1761.
- [166] Bitenc J., Pirnat K., Lužanin O., Dominko R., (2024), "Organic Cathodes, a Path toward Future Sustainable Batteries: Mirage or Realistic Future?", *Chemistry of Materials*, 36 (3), 1025–1040.
- [167] Wang J., Polleux J., Lim J., Dunn B., (2007), "Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (40), 14925–14931.
- [168] Ejigu A., Le Fevre L. W., Elgendy A., Spencer B. F., Bawn C., Dryfe R. A. W., (2022), "Optimization of Electrolytes for High-Performance Aqueous Aluminum-Ion Batteries", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 14 (22), 25232–25245.
- [169] Gao Y., Zhang D., Zhang S., Li L., (2024), "Research Advances of Cathode Materials for Rechargeable Aluminum Batteries", *Chemical Record*, 24 (9), e202400085.
- [170] Li H., Cao M., Wang R., Xiong P., Liu Y., Zhang L., (2025), "Design Strategy for Small-Molecule Organic Cathodes: Regulated Active Groups Enable High Capacity and Voltage in Aqueous and Seawater Aluminium ion Batteries", *Angewandte Chemie International Edition*, Early View, e202508057.
- [171] Grieco R., Luzanin O., Alvan D., Liras M., Dominko R., Patil N., (2023), "A phenazine-based conjugated microporous polymer as a high performing cathode for aluminium-organic batteries", *Faraday Discussions*, 250, 110–128.
- [172] Vujković M.J., Etinski M., Vasić B., Kuzmanović B., Bajuk-Bogdanović D., Dominko R., (2021), "Polyaniline as a charge storage material in an aqueous aluminum-based electrolyte: Can aluminum ions play the role of protons?", *Journal of Power Sources*, 482, 228937.
- [173] Vizintin A., Bitenc J., Kopač Lautar A., Pirnat K., Grdadolnik J., Stare J., (2018), "Probing electrochemical reactions in organic cathode materials via in operando infrared spectroscopy", *Nature Communications*, 9 (1), 661.
- [174] Bitenc J., Vizintin A., Grdadolnik J., Dominko R., (2019), "Tracking electrochemical reactions inside organic electrodes by operando IR spectroscopy", *Energy Storage Materials*, 21, 347–353.
- [175] Clark B. R., Evans D. H., (1976), "Infrared studies of quinone radical anions and dianions generated by flow-cell electrolysis", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 69 (2), 181-194.

- [176] Yan L., Zhao C., Sha Y., Li Z., Liu T., Ling M., (2020), "Electrochemical redox behavior of organic quinone compounds in aqueous metal ion electrolytes", *Nano Energy*, 73, 104766.
- [177] Wang H., Gu S., Bai Y., Chen S., Zhu N., Wu C., (2015), "Anion-effects on electrochemical properties of ionic liquid electrolytes for rechargeable aluminum batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (45), 22677–22686.
- [178] Su Y., Jiang H., Kang Q., Meng X., Zheng X., Lu J., (2023), "All-organic aqueous batteries consisting of quinone-hydroquinone derivatives with proton/aluminum-ion co-insertion mechanism", *Applied Surface Science*, 625, 157174.
- [179] Shi M., Das P., Wu Z.S., Liu T., Zhang X., (2023), "Aqueous Organic Batteries Using the Proton as a Charge Carrier", *Advanced Materials*, 35 (42),.
- [180] Menart S., Pirnat K., Pahovnik D., Dominko R., (2023), "Triquinoxalinediol as organic cathode material for rechargeable aqueous zinc-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 11 (20), 10874–10882.
- [181] Liao Y., Wang D., Li X., Tian S., Hu H., Kong D., (2020), "High performance aluminum ion battery using polyaniline/ordered mesoporous carbon composite", *Journal of Power Sources*, 477, 228702.
- [182] Kao Y. T., Patil S. B., An C. Y., Huang S. K., Lin J. C., Lee T. S., (2020), "A Quinone-Based Electrode for High-Performance Rechargeable Aluminum-Ion Batteries with a Low-Cost AlCl_3 /Urea Ionic Liquid Electrolyte", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12 (23), 25853–25860.

ÖZGEÇMİŞ

Burcu ÜNAL, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun olmuştur. 2019 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimini başarıyla tamamlamış, aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde doktora eğitimine başlamıştır. Doktora çalışmaları YÖK 100/2000 Doktora Burs Programı ve TÜBİTAK 2211-C Yurtiçi Öncelikli Alanlar Burs Programı ve 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı tarafından desteklenmiştir.



TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Unal B., Sel O., Demir-Cakan R., (2023), “Current collectors corrosion behaviours and rechargeability of TiO₂ in Aqueous Electrolyte Aluminium-ion batteries”, Journal of Applied Electrochemistry, (54), 1425-1434. (<https://doi.org/10.1007/s10800-023-02029-0>).

Unal B., Lužanin O., Bitenc J., Kılıç N., Yeşilot S., Dominko R., Demir-Cakan R., (2025), “Spectroelectrochemical Insights into a Cyclophosphazene-Anthraquinone Organic Cathode for High-Performance Al-Ion Batteries”, (Hazırlık aşamasında).

TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN BİLDİRİLER

Unal B., Sel O., Demir-Cakan R., “Unveiling the Current Collector Effect: Performance and Corrosion Dynamics in Aqueous Al-Ion Batteries with TiO₂ Anode”, EcoMat2025-Materials and Technologies for a Sustainable Future, 28-01August 2025, Istanbul Technical University (Sözlü Sunum).

Unal B., Sel O., Demir-Cakan R., “Corrosion Behaviours of Current Collectors and Rechargeability of TiO₂ in Aqueous Electrolyte Aluminium-ion Batteries”, 26th Spring Symposium of the German Young Chemists Network – FJS, 13-16 March 2024, Ulm Germany (Sözlü Sunum).

Unal B., Dambasan S. N., Sarıyer S., Demir-Cakan R., “Development of Energy Storage Systems Based on Aluminum-Ion in Aqueous Medium”, 5th Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion , 14-17 September 2021 (Sözlü Sunum).

TEZ ÇALIŞMASI DIŞINDA YAPILAN YAYINLAR

Yeşilot S., Solmaz Y., Kılıç N., Unal B., Sel O., Demir-Cakan R., (2024), “Long-Life Pillar[5]quinone Cathode for Aqueous Zinc-Ion Batteries”, ChemElectroChem, 11, e202400212. (<https://doi.org/10.1002/celec.202400212>).

Unal B., Demir-Cakan R., (2021), “Glucosamine derived hydrothermal carbon electrodes for aqueous electrolyte energy storage systems, Turkish Journal of Chemistry”, 45 (6), 1678-1689. (<https://doi.org/10.3906/kim-2105-35>).

Aydın M., Demir E., Unal B., Dursun B., Ahsen A. Ş., Demir-Cakan R., (2019), “Chitosan derived N-doped carbon coated SnO₂ nanocomposite anodes for Na-ion batteries”, Solid State Ionics, 341. (<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115035>).