

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO-İYON SULU BATARYALAR İÇİN KATOT
MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

SELİN SARIYER

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

OCAK 2025

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜST EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO-İYON SULU BATARYALAR İÇİN KATOT
MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

SELİN SARIYER

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

OCAK 2025

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**DEVELOPMENT OF CATHODE MATERIALS FOR
ZINC-ION AQUEOUS BATTERIES**

SELİN SARIYER

A THESIS OF DOCTORATE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

ADVISOR: PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

JANUARY 2025

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 23/12/2024 tarih ve 2024/67 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 09/01/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Selin SARIYER'in tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

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

ÜYE

: Prof. Dr. Dilek DURANOĞLU DİNÇER

ÜYE

: Prof. Dr. Ercan ÖZDEMİR

ÜYE

: Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Serap HAYAT SOYTAŞ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

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

İMZA/MÜHÜR



Aileme

ÖZET

Çinko, enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesinde kritik bir rol oynamış ve tarihsel olarak öncelikle alkalın bazlı şarj edilemeyen birincil pillerde kullanılmıştır. Bu birincil piller, enerji depolama teknolojilerinin ticarileştirilmesinde önemli başarılar elde etmiş ve günümüzde pil pazarının kayda değer bir bölümünü oluşturmuştur. 2011 yılında tekrar şarj edilebilir “sulu çinko iyon pil” sistemi önerilmiştir. Bu pil sistemi, düşük maliyeti, güvenilirliği, çevre dostu özellikleri, çinko metalinin sulu elektrolitlerde yüksek kararlılığı ve yüksek teorik kapasitesi (820 mAh/g) avantajları sayesinde büyük ölçekli enerji depolama sistemleri için oldukça umut vadeden bir alternatif olarak ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle, tersinir olarak çinko iyonların interkalasyonunu sağlayabilen katot malzemelerin geliştirilmesine odaklanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, sulu şarj edilebilir çinko iyon pillerin performansını ve kararlılığını arttırmak için vanadyum-bazlı bileşikler, mangan-bazlı bileşikler, organik elektrotlar ve Prusya mavisi analogları gibi çeşitli katot malzemeler araştırılmıştır. Bu tez çalışmasında, sulu çinko iyon bataryalarda kullanılmak üzere dört farklı katot malzemeleri geliştirilmiş ve birbirlerine göre üstünlükleri tartışılmıştır. Öncelikle mikrodalga-destekli hidrotermal yöntem ile $K_{1.92}Mn_{0.54}V_2O_5 \cdot H_2O$ elektrot malzemesi sentezlenmiş ve 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ sulu elektrolitte elektrokimyasal performansı ve yük depolama mekanizması yerinde Elektrokimyasal kuvars kristali mikro terazisi (EQCM) yöntemi ile incelenmiştir. Ticari V_2O_5 'e kıyasla hidratlı vanadyumun katmanları arasında bulunan K^+ ve Mn^{+2} iyonları sayesinde kapasite ve stabilite iyileştirilmiştir. Ayrıca, yerinde EQCM çalışması hem protonun hem de Zn^{+2} 'nin yük depolama mekanizmasına katıldığını göstermiştir. Alkali pillerde katot malzemesi olarak kullanılan MnO_2 temelli katot malzeme de hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. β - MnO_2 'nin elektrokimyasal performansını iyileştirmek için Mn^{+2} iyonlarıyla geleneksel bağlayıcı olan Polivinilidin florür (PVdF)'e göre kuvvetli bağlanma enerjisine sahip karboksil, hidroksil, asetil grubu içeren çeşitli çapraz bağlı bağlayıcılar kullanılmıştır. Böylece, Mn^{+2} iyonların Jahn-Teller etkisine göre elektrokimyasal performans sırasında elektrolit içerisine çözünmesi baskılanmıştır. İletken polimer, Poli orto fenilenediamin (PoPD) elektro kaplama yöntemiyle 1000 CV çevrimde grafit plaka üzerine sentezlenmiş ve 1 M $ZnSO_4$ elektrolitte performansı incelenmiştir. İleri elektrokimyasal teknik olan yerinde EQCM analizi ile redoks reaksiyonuna protonun ve Zn^{+2} iyonların katıldığı ortaya koyulmuştur. Son olarak, çöktürme yöntemiyle $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 5.9H_2O$ elektrot malzemesi sentezlenmiş ve sodyum ve çinko tuzları içeren hibrit sulu elektrolitte elektrokimyasal performansı iyileştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, $K_{1.92}Mn_{0.54}V_2O_5 \cdot H_2O$ (222 Wh/kg), PoPD (46 Wh/kg), β - MnO_2 (195 Wh/kg) ve $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 5.9H_2O$ (40 Wh/kg) için enerji yoğunlukları hesaplanmıştır. Elde edilen veriler, vanadyum ve mangan bazlı bileşiklerin sulu çinko iyon bataryalar için uygun katot adayları olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Sulu Şarj Edilebilir Çinko-İyon Piller, Vanadyum-Bazlı Katot, İletken Polimer, Mangan-Bazlı Katot, Prusya Mavisi Bileşiği.

ABSTRACT

Zinc metal has played a critical role in the development of energy storage systems and has historically been used primarily in alkaline-based non-rechargeable primary batteries. These primary batteries have achieved significant success in the commercialization of energy storage technologies and now account for a significant portion of the battery market. In 2011, the first rechargeable “aqueous zinc ion battery” system was proposed. This battery system stands out as a very promising alternative for large-scale energy storage systems due to its low cost, reliability, environmentally friendly properties, high stability of zinc metal in aqueous electrolytes and high theoretical capacity (820 mAh/g). Therefore, the development of cathode materials capable of reversibly intercalating zinc ions was focused. For this purpose, various cathode materials such as vanadium-based compounds, manganese-based compounds, organic electrodes and Prussian blue analogs have been investigated to improve the performance and stability of aqueous rechargeable zinc ion batteries.

In this thesis, four different cathode materials were developed for use in aqueous zinc ion batteries and their advantages over each other were discussed. $K_{1.92}Mn_{0.54}V_2O_5 \cdot H_2O$ electrode material was synthesized by microwave-assisted hydrothermal method and its electrochemical performance and charge storage mechanism in 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ aqueous electrolyte were investigated by in situ electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) method. Compared to commercial V_2O_5 , the capacity and stability were improved due to the presence of K^+ and Mn^{+2} ions between the layers of hydrated vanadium. Moreover, the in situ EQCM study showed that both proton and Zn^{+2} participate in the charge storage mechanism. MnO_2 based cathode material used as cathode material in alkaline batteries was also synthesized by hydrothermal method. In order to improve the electrochemical performance of β - MnO_2 synthesized by hydrothermal method, various cross-linked linkers containing carboxyl, hydroxyl, acetyl groups with strong binding energy compared to Polyvinylidene fluoride (PVdF) with Mn^{+2} ions were used. Thus, the dissolution of Mn^{+2} ions into the electrolyte during the electrochemical performance according to the Jahn-Teller effect was suppressed. The conducting polymer, poly ortho phenylenediamine (PoPD) was synthesized by electroplating on graphite plate at 1000 CV cycles and its performance was investigated in 1 M $ZnSO_4$ electrolyte. In situ EQCM analysis, an advanced electrochemical technique, revealed the participation of protons and Zn^{+2} ions in the redox reaction. Finally, $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 5.9H_2O$ electrode material was synthesized by precipitation method and its electrochemical performance was improved in hybrid aqueous electrolyte containing sodium and zinc salts. As a result of these studies, energy densities were calculated for $K_{1.92}Mn_{0.54}V_2O_5 \cdot H_2O$ (222 Wh/kg), PoPD (46 Wh/kg), β - MnO_2 (195 Wh/kg) and $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 5.9H_2O$ (40 Wh/kg). The data obtained show that vanadium and manganese based compounds are suitable cathode candidates for aqueous zinc ion batteries.

Keywords: Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries, Vanadium-Based Cathode, Conductive Polymer, Manganese-Based Cathode, Prussian Blue Compound.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bana yol gösteren, bilgi deneyimleriyle araştırmalarımı yön veren değerli danışman hocam Prof. Dr. Rezan Demir Çakan’a,
Collège de France bünyesindeki “Solid-State Chemistry and Energy Laboratory” laboratuvarında çalışma fırsatı sunan ve EQCM analizleri konusundaki bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşarak çalışmama değerli katkılarda bulunan değerli hocam Prof. Dr. Özlem Sel’e,

Fransa’daki doktora araştırmalarım için 4 Eylül 2023 – 3 Kasım 2023 tarih aralığında 135053U burs numarası ile doktora araştırma bursu sağlayan Türkiye’deki Fransa Büyükelçiliği’ne,

Araştırmalarım sırasında fikir alışverişinde bulunduğum, laboratuvarında birlikte çalışmaktan keyif aldığım ve karşılaştığım zorlukları aşmama yardımcı olan Batarya Araştırma Laboratuvarındaki grup arkadaşlarıma,

Bu uzun ve zorlu yolculukta her zaman yanımda olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve kahve içmenin tüm sorunları çözebileceğine inanan değerli arkadaşım Arş. Gör. Mehmet Emre Aköz’e,

Bu süre zarfında özellikle son altı ayda birlikte Pergamon, Efes, Hattuşa antik kentlerini gezerek bana moral ve motivasyon kaynağı olan canım ablam Esin Sarıyer Aydın ve değerli eşi Aytaç Aydın’a,

Son olarak, bugünlere gelmemde en büyük payı olan, her zaman beni destekleyen yanımda olan annem Menekşe Sarıyer’e ve babam Selami Sarıyer’e, çok teşekkür ederim.

Teorik çalışmalarını gerçekleştirmemde yardımcı olan Dr. Nazmiye Kılıç’a yardımlarından dolayı ve bu çalışmaların yapılmasını sağlayan TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi’ne teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını 119N054 No’lu proje ile Fransa-Türkiye İkili İş Birliği Bosphorus Programı kapsamında destekleyen TÜBİTAK’a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	3
2. SULU ÇİNKO-İYON BATARYALAR	5
2.1. Sulu Elektrolit Zn-İyon Pillerin Temel Çalışma Prensipleri	5
2.2. Çinko Anot	9
2.2.1. Çinko için Alt Katmanlar	11
2.2.2. Çinkoyu Koruyan Arayüzler	12
2.2.3. Çinko İyonları İnterkale edebilen Anot	13
2.3. Elektrolit	13
2.4. Katot Malzemeleri	18
2.4.1. Mangan-Bazlı Katot Malzemeler	20
2.4.2. Prusya Mavisini Katot Malzemeler	25
2.4.3. Vanadyum-Bazlı Katot Malzemeler	28
2.4.4. Organik Katot Malzemeler	32
3. DENEYSEL YÖNTEM	36
3.1. Katot Malzeme Sentez Yöntemleri	36
3.1.1. Hidrotermal Yöntem	36
3.1.2. Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntem	37
3.1.3. Elektrokimyasal Depozisyon Yöntemi	38
3.1.4. Çöktürme	39
3.2. Malzeme Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler	40
3.3. Elektrokimyasal Analizler	41
3.3.1. Elektrokimyasal Hücrelerin Hazırlanması	41
3.3.2. Döngüsel Voltametre (CV) Yöntemi	44
3.3.3. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) Teknikleri	44
3.3.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	45
3.3.5. Elektrokimyasal Kuvars Kristal Mikrobals (EQCM)	45
4. VANADYUM-BAZLI KATOT ÇALIŞMALARI	49
4.1. Giriş	49
4.2. Deneyisel Çalışmalar	50
4.2.1. Vanadyum-Bazlı Katotların Sentezi	50
4.2.2. Malzeme Karakterizasyonu	51
4.2.3. Elektrokimyasal Analizler	52
4.3. Sonuçlar ve Tartışma	54
4.3.1. Vanadyum-bazlı Katot Malzemelerin Karakterizasyonu	54
4.3.2. Vanadyum-bazlı Katotların Elektrokimyasal Performansları	62
4.3.3. $K_{1.92}Mn_{0.54}V_2O_5 \cdot H_2O$ Katodun Yük Depolama Mekanizması	67

5. ORGANİK KATOT ÇALIŞMALARI	87
5.1. Giriş	87
5.2. Deneysel Çalışmalar	88
5.2.1. Organik Elektrot Sentezi	88
5.2.2. Malzeme Karakterizasyonu	89
5.2.3. Elektrokimyasal Analizler	89
5.3. Sonuçlar ve Tartışma	91
5.3.1. PoPD Elektrot Karakterizasyonu	91
5.3.2. PoPD Katodun Elektrokimyasal Performansı	93
5.3.3. PoPD Katodun Yük Depolama Mekanizması	98
6. MANGAN-BAZLI KATOT ÇALIŞMALARI	110
6.1. Giriş	110
6.2. Deneysel Çalışmalar	112
6.2.1. β -MnO ₂ Sentezi	112
6.2.2. Malzeme Karakterizasyonu	112
6.2.3. Bağlayıcıların Mn ⁺² İyonları Adsorplama Deneyleri	113
6.2.4. Elektrokimyasal Analizler	113
6.3. Sonuçlar ve Tartışma	114
6.3.1. β -MnO ₂ Karakterizasyonu	114
6.3.2. Bağlayıcı Karakterizasyonu	115
6.3.3. β -MnO ₂ Katodun Elektrokimyasal Performansı	122
6.3.3.1. Elektrokimyasal Performansa Tuzun Etkisi	122
6.3.3.2. Elektrokimyasal Performansa Bağlayıcı Etkisi	125
6.3.4. Bağlayıcı Filmlerin Mn ⁺² İyon Adsorpsiyonu	130
6.3.5. β -MnO ₂ Katodun Yük Depolama Mekanizması	135
7. PRUSYA MAVİSİ KATOT ÇALIŞMALARI	141
7.1. Giriş	141
7.2. Deneysel Çalışmalar	143
7.2.1. Prusya Mavisi Elektrot Sentezi	143
7.2.2. Malzeme Karakterizasyonu	143
7.2.3. Elektrokimyasal Analizler	144
7.3. Sonuçlar ve Tartışma	145
7.3.1. Prusya Mavisi Karakterizasyonu	145
7.3.2. Prusya Mavisi Katodun Elektrokimyasal Performansı	147
7.3.3. Fe ^{III} [Fe ^{II} (CN) ₆] ₃ ·5.9H ₂ O Katodun Yük Depolama Mekanizması	158
8. SONUÇLAR	168
KAYNAKLAR	179
ÖZGEÇMİŞ	209
TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR	210

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ACN	: Asetonitril
ARMP	: Sulu şarj edilebilir çok değerlikli metal iyon piller
ARZİB	: Zn bazlı sulu şarj edilebilir piller
BTHI	: 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris (1H-nafto [2,3- <i>d</i>]imidazol-4,9-dion
C	: Hız değeri göstergesi
C'	: Kapasitans
CA	: Sitrik asit
CuHCF	: Bakır hekzasiyanoferrat
CV	: Döngüsel voltammetri
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
EDS	: Enerji dağılımlı X ışınları spektrokopisi
EES	: Elektrokimyasal enerji depolama
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EKPP	: Elektrokimyasal kararlı potansiyel pencere
EPR	: Elektron Paramagnetik Rezonans Spektroskopisi
EQCM	: Elektrokimyasal kuvars kristali mikro terazisi
F	: Faraday sabiti
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GITT	: Galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği
GPTMS	: 3-glisidoksipropil trimetoksi silan
HCP	: Altıgen sıkı paket
HER	: Hidrojen oluşum reaksiyonu
HR-TEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
LİB	: Lityum iyon bataryalar
n	: Transfer edilen elektron sayısı
Ni-Cd	: Nikel Kadmiyum
NMP	: N-Metil-2-pirolidon
OER	: Oksijen evrim reaksiyonu
PAA	: Poliakrilik asit
PBA	: Prusya mavisi bileşikler
Pb-asit	: Kurşun asit
PoPD	: Poliortofenilen diamin
PVdF	: Polivinilidin florür
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPEIS	: Kademeli Potansiyometrik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
v	: Tarama hızı
V _M	: Molar hacim
XG	: Ksantan sakızı
XPS	: X-Işınları Fotoelektron Spektrokopisi
XRD	: X-ışını Difraktometresi
ZHS	: Çinko hidroksi sülfat
ZİB	: Çinko iyon pil
τ	: Gevşeme süresi
φ	: Faz açısı
Ω	: Ohm

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: a) Ragone grafiği, b) Yıllara göre makale sayısı grafiği, Scopus tarama sitesinden “aqueous zinc-ion battery” yazılarak 2024 yılının Kasım ayına kadar olan yayınlar elde edilmiştir, c) Sulu çinko-iyon bataryaların şematik gösterimi, d) Çinko metalinin Pourbaix diyagramı.	8
Şekil 2.2: a) Homojen çinko iyonlarının birikimi, b) Çinko yüzeyinde oluşan dendritler, c) Dendrit ve HER reaksiyonu.	10
Şekil 2.3: Farklı elektrolitlerde EKPP’nin şematik gösterimi.	15
Şekil 2.4: Mangan-bazlı, Vanadyum-bazlı, Prusya Mavisi ve organik elektrotların ARZİB’lerdeki önemli gelişmeleri.	20
Şekil 2.5: MnO ₂ polimorfları.	21
Şekil 2.6: a) İdeal Prusya mavisi analog kristal yapısı, b) İdeal Prusya mavisi çerçevesi ve koordinasyon formu, c) Yapısal su içeren Prusya mavisi çerçevesi.	26
Şekil 2.7: Farklı vanadyum koordinasyon polihedraları.	30
Şekil 3.1: β-MnO ₂ ’nin hidrotermal yöntemle sentez aşamaları.	37
Şekil 3.2: Vanadyum-bazlı katot malzemelerin mikrodalga-destekli hidrotermal yöntemle sentezi.	38
Şekil 3.3: a) PoPD ve b) PB elektrotların CV yöntemiyle sentezlerinde kullanılan elektrokimyasal hücrelerin şematik gösterimi.	39
Şekil 3.4: Çapraz bağlı c-PAA-XG bağlayıcı içeren β-MnO ₂ elektrodun hazırlanması.	41
Şekil 3.5: Çapraz bağlı c-XG-CA bağlayıcı içeren β-MnO ₂ elektrodun hazırlanması.	42
Şekil 3.6: Çapraz bağlı c-Agar-GPTMS bağlayıcı içeren β-MnO ₂ elektrodun hazırlanması.	43
Şekil 3.7: a) Swagelok tip tam hücre bileşenleri, b) Elektrokimyasal yarım hücre.	44
Şekil 3.8: QCM rezonatörü yüzeyinde elektrot hazırlama aşamaları.	47
Şekil 3.9: Frekans ve elektrokimyasal izleme için kullanılan elektrik devresinin şematik gösterimi.	48
Şekil 4.1: Ticari V ₂ O ₅ ’in a) XRD spektrumu, b) SEM görüntüsü.	54
Şekil 4.2: Mikrodalga reaktörde 160 °C’de 20 dk sürede elde edilen NH ₄ V ₃ O ₈ ’nin XRD spektrumu.	55
Şekil 4.3: 160°C’de 45 dk ve 60 dk reaksiyon süreslerinde sentezlenen KMnVOH’un a) XRD deseni, 160°C’de 60 dk reaksiyon süresi ile sentezlenen KMnVOH’un b) SEM görüntüsü, c) TEM görüntüsü, d) HR-TEM görüntüsü, e) SAED deseni, f) ara katman mesafesini gösteren HR-TEM görüntüsü.	57
Şekil 4.4: a) KMnVOH’un XPS spektrumu ve KMnVOH’un b) V 2p, c) K 2p ve d) Mn 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.	58
Şekil 4.5: KMnVOH’un a) EPR spektrumu, b) FTIR spektrumu, c) TGA eğrisi (argon atmosferi altında 10 °C/dk rampa hızıyla ölçülmüştür).	59

Şekil 4.6:	KVOH'un, a) XRD deseni, b) TGA eğrisi, c) FTIR spektrumu, d) SEM görüntüsü, e) EDS element analizi, f) EPR spektrumu.	61
Şekil 4.7:	Ticari V_2O_5 elektrodun 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ sulu elektrolit içindeki elektrokimyasal performansı, a) 0,1 mV/s tarama hızında CV eğrileri, b) Farklı akım yoğunluklarında voltaj-kapasite eğrileri, c) Farklı akım yoğunluklarında çevrim performansı, d) 5C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı.	62
Şekil 4.8:	$NH_4V_3O_8$ 'nun, a) 1 mV/s tarama hızında CV eğrileri, b) 1 C akım yoğunluğunda voltaj profili.	63
Şekil 4.9:	KMnVOH elektrodun 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ sulu elektrolit içindeki elektrokimyasal performansı, a) 0,1 mV/s tarama hızında CV eğrileri, b) Farklı akım yoğunluklarında voltaj-kapasite eğrileri, c) Farklı akım yoğunluklarında çevrim performansı, Uzun süreli çevrim testleri d) 1C, e) 5C.	65
Şekil 4.10:	KMnVOH elektrodunun 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ sulu elektrolit içinde a) çeşitli tarama hızlarında CV ölçümleri, b) $\log(i)$ 'ye karşı $\log(v)$ grafiği, c) farklı tarama hızlarında katkı oranı (%), d) 0,5 mV/s tarama hızında kapasitif katkı oranının (mavi gölgeli alan) grafiksel gösterimi.	66
Şekil 4.11:	KVOH elektrodun 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ sulu elektrolit içindeki elektrokimyasal performansı, a) 0,1 mV/s tarama hızında CV eğrileri, b) Farklı akım yoğunluklarında voltaj-kapasite eğrileri, c) Farklı akım yoğunluklarında çevrim performansı, Uzun süreli çevrim testleri d) 1C.	67
Şekil 4.12:	C/10'da çevrilen KMnVOH elektrodun ilk çevrimi a) Zamana karşı voltaj, b) kaydedilen XRD spektrumu ($\clubsuit$, $\diamond$ sembolleri sırasıyla $Zn_3(OH)_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$, $Zn_x(OH)_y(CF_3SO_3)_{2x-y} \cdot nH_2O$ (ZHT)'yi temsil etmektedir) ve (c) $2\theta=6^\circ$ ve 10° arasında yakınlaştırılmış XRD desenleri.	69
Şekil 4.13:	a) Çevrim öncesi KMnVOH elektrodun SEM görüntüsü, b) İlk deşarj sonrası KMnVOH elektrodun SEM görüntüsü; sarı kutu içerisinde yüzeyinde oluşan $Zn_x(OH)_y(CF_3SO_3)_{2x-y} \cdot nH_2O$ 'nun karakteristik pul benzeri çökeltileri.	69
Şekil 4.14:	a) 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ sulu elektrolit içinde Zn^{+2}/Zn 'ye karşı 0,1 V'a tamamen deşarj olan KMnVOH elektrodun XRD spektrumu, b) İlk şarjdan sonra KMnVOH elektrodun XRD spektrumu.	70
Şekil 4.15:	İlk deşarj sonrası elektrodun XPS spektrumları, a) genel tarama, b) yüksek çözünürlüklü Zn 2p spektrumları, c) V 2p spektrumu, Yüksek çözünürlüklü O 1s spektrumu, d) Başlangıç, e) İlk deşarj sonrası elektrot.	71
Şekil 4.16:	İlk deşarj sonrası KMnVOH elektrodun EDS spektrumu.	72
Şekil 4.17:	2 μg KMnVOH aktif malzeme yükleme yapılan kuvarsa ait a) CV eğrisi, b) Zamana karşı akım, direnç ve frekans değişimleri.	73
Şekil 4.18:	8 μg KMnVOH aktif malzeme yükleme yapılan kuvarsa ait a) CV eğrisi, b) Zamana karşı akım, direnç ve frekans değişimleri.	74

Şekil 4.19:	11 µg KMnVOH aktif malzeme yüklemesi yapılan kuvarsa ait a) CV eğrisi, b) Zamana karşı akım, direnç ve frekans değişimleri.	75
Şekil 4.20:	a) Kuvars rezonatörün platin elektrodu üzerindeki KMnVOH elektrot yüzeyinin SEM görüntüsü ve b) kesit görünümü.	76
Şekil 4.21:	KMnVOH'un 3 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ sulu elektrolit içinde 20 mV/s tarama hızında EQCM-R analizi. a) I-V eğrisi ile rezonans frekansı (Δf) yanıtı, b) Zn ⁺² ve H ₃ O ⁺ için deneysel Δf ve teorik Δf karşılaştırması. Elektrot kütle değişimi, Δm ve yük değişimi, ΔQ arasındaki ilişki, c) indirgeme ve d) yükseltgenme sırasında. (c-d)'deki doğrusal uyumla ilişkili potansiyel pencereler, kütleye karşı yük profillerinin eğimlerinden belirlenmiştir.	76
Şekil 4.22:	KMnVOH elektrodunun 3 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ sulu elektrolit içinde zamanla frekans (Δf), hareket direnci (ΔR _m), akım ve potansiyel değişimleri.	77
Şekil 4.23:	KMnVOH elektrodun 3 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ elektrolit ve bromocresol indikatörü eklenen 3 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ içerisinde 5 mV/s tarama hızında CV eğrileri.	78
Şekil 4.24:	Voltaja karşı zaman grafiği, 3 M ZnSO ₄ elektrolitinde deşarj ve şarj sonrası meydana gelen renk değişimleri (sağ taraf: KMnVOH elektrot, sol taraf: çinko anot).	79
Şekil 4.25:	EQCM-R çalışması için kullanılan kuvarsın Pt elektrodu üzerinde biriken 3 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ sulu elektrolit içerisinde tamamen deşarj olan KMnVOH'un SEM görüntüsü.	80
Şekil 4.26:	İlk çevrim sırasında, KMnVOH elektrodun 3 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ sulu elektrolit içindeki frekans (Δf), hareket direnci (ΔR _m) değişimi.	81
Şekil 4.27:	KMnVOH'un asetonitril çözücüsünde hazırlanan 1 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ elektrolitte EQCM-R analizi, a) 30 mV/s tarama hızında CV eğrisi ve eşzamanlı rezonans frekans yanıtı, b) frekansın, hareket direncinin, akımın ve potansiyelin zamana bağlı değişimleri, c) indirgeme ve d) oksidasyon sırasında elektrot kütlesi ve yük değişimi arasındaki ilişki.	82
Şekil 4.28:	EQCM-R çalışması için kullanılan kuvarsın Pt elektrodu üzerinde biriken 1 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ asetonitril içerisinde tamamen deşarj olan KMnVOH'un SEM görüntüsü.	83
Şekil 4.29:	%50' Ketjen siyah karbon kullanılarak hazırlanan kendi kendine (self standing) duran KMnVOH elektrodun, a) 1 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ organik elektrolitte (asetonitril), b) 3 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ sulu elektrolitte çevrim performansı, c) 70:20:10 (KMnVOH:Super P:PTFE) oranında PTFE (Politetrafloroetilen) bağlayıcı kullanılarak hazırlanan kendi kendine duran elektrotta Kulombik verimliliklerinin karşılaştırılması.	84
Şekil 4.30:	a) KMnVOH elektrodunun 3 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ sulu elektrolit içindeki galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği (GITT) eğrileri, b) 1 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ asetonitril içindeki GITT	85

	eğrileri, c) GITT eğrilerinden elde edilen iyon difüzyon katsayılarının karşılaştırılması.	
Şekil 5.1:	a) Grafit plaka üzerinde oPD monomerin elektro kaplama yöntemi ile sentezi sırasındaki CV eğrileri, b) PoPD elektrodun FTIR spektrumu, c) Grafit ve PoPD elektrodun XRD desenleri, d) PoPD elektrodun EDX analizi, e) Grafit plakanın ve f) PoPD kaplı elektrodun SEM görüntüleri.	92
Şekil 5.2:	oPD monomerinden H ₂ SO ₄ ortamında sentezlenen PoPD için önerilen polimerizasyon mekanizması.	93
Şekil 5.3:	a) PoPD elektrodun 10 mV/s tarama hızında CV eğrileri, b) ZnSO ₄ elektrolitin farklı konsantrasyonlardaki pH ve iyonik iletkenlik değerleri.	94
Şekil 5.4:	a) Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan sulu ZnCl ₂ elektrolitin pH ve iyonik iletkenlikleri, b) PoPD elektrodun 1 M ZnCl ₂ sulu elektrolit içerisinde 5C akım yoğunluğunda voltaj platoları.	95
Şekil 5.5:	a) C/2 akım yoğunluğunda 1 M ZnSO ₄ elektrolitte PoPD'nin çevrim performansı, b) PoPD elektrodun 1 M ZnCl ₂ (pH: 5,51) ve 1 M ZnCl ₂ +HCl (pH:1,41) sulu elektrolitlerinde 5C akım yoğunluğunda çevrim performansı	96
Şekil 5.6:	PoPD'nin 1 M ZnSO ₄ elektrolitindeki elektrokimyasal performansı, a) Farklı akım yoğunluklarında deşarj/şarj eğrileri, b) Farklı akım yoğunluklarında deşarj kapasiteleri, c) 5C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı.	98
Şekil 5.7:	a) PoPD'nin 1 M ZnSO ₄ elektrolitindeki 1, 5, 10 mV/s tarama hızlarındaki CV eğrileri, b) LogI karşı Logv grafiği, c) 1, 5, 10 mV/s tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrol katkı oranları.	99
Şekil 5.8:	PoPD elektrodun hız performansından a) önce ve b) sonra ölçülen grafiklerin üzerinde verilen eşdeğer devresi ile birlikte Nyquist grafiği.	100
Şekil 5.9:	Hız performansından a) önce ve b) sonra PoPD elektrodun düşük frekans aralığında Z' vs $\omega^{-0,5}$ grafiği.	101
Şekil 5.10:	a) PoPD filmin 5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen CV eğrisi ve QCM frekans tepkisi; b) Zamanın bir fonksiyonu olarak frekans, yük, akım ve potansiyelde meydana gelen değişim.	102
Şekil 5.11:	a) İndirgeme sırasındaki kütle değişimi ve MPE değeri, b) Yükseltgenme sırasındaki kütle değişimi ve MPE değeri.	103
Şekil 5.12:	1mV/s tarama hızında gerçekleştirilen zamana karşı frekans değişimi (Δf), hareket direnci değişimi (ΔR_m) ve akım değişimi.	104
Şekil 5.13:	a) Deşarj sırasında elektrotta meydana gelen kütle değişimi, b) zamana karşı frekans değişimi (Δf) ve hareket direnci değişimi (ΔR_m).	104
Şekil 5.14:	Ag/AgCl'ye karşı -0,95 V'a kadar 1 M ZnSO ₄ elektrolitinde tamamen deşarj edilen PoPD elektrodun EDS spektrumu ve SEM görüntüsü.	106

Şekil 5.15:	a) PoPD elektrodun SEM element analizi ve karşılık gelen elementler C, N, b) 1 M ZnSO ₄ elektrolitinde tamamen deşarj olan PoPD'nin element analizi C, N, Zn, S, O.	107
Şekil 5.16:	a) Grafitin, PoPD'nin, ilk deşarjdan sonra PoPD'nin XRD (yıldız sembolü, oluşan ZHS'nin karakteristik kırınım pikini gösterir) (b) 8° ile 12° arasında yakınlaştırılmış XRD pik analizi, c) PoPD ve farklı voltajlarda PoPD elektrodun FTIR spektrumları, d) 1 M ZnSO ₄ elektrolitinde PoPD'nin zamana karşı voltaj profili ve içerisindeki figür, 3500 ve 3000 cm ⁻¹ dalga sayıları arasındaki FTIR spektruma ait pikleri göstermektedir.	108
Şekil 5.17:	SEM görüntüleri, a) PoPD, b) 1 M ZnSO ₄ elektrolitinde uzun çevrim performansı sonrası.	109
Şekil 6.1:	β-MnO ₂ 'nin yapısı ve morfolojisi, a) β-MnO ₂ 'nin XRD desenleri, b) β-MnO ₂ 'nin EDS spektrumu ve içerisine yerleştirilen SEM görüntüsü.	115
Şekil 6.2:	FTIR spektrumları, a) sulu PAA çözeltisi, XG tozu, PAA-XG filmi ve çapraz bağlı c-PAA-XG filmi, b) XG ve CA tozları, XG-CA filmi ve çapraz bağlı c-XG-CA filmi, c) Agar tozu, GPTMS ve çapraz bağlı c-agar-GPTMS, d) PVdF tozu.	116
Şekil 6.3:	c-XG-CA bağlayıcının oluşum reaksiyonu.	118
Şekil 6.4:	c-PAA-XG bağlayıcının oluşum reaksiyonu.	118
Şekil 6.5:	c-Agar-GPTMS bağlayıcının oluşum reaksiyonu.	118
Şekil 6.6:	XG, XG-CA, c-XG-CA ve PVdF filmlerin TGA eğrileri.	119
Şekil 6.7:	AFM yüzey morfolojisi a,c) c-XG-CA bağlayıcı içeren β-MnO ₂ elektrot, b,d) PVdF bağlayıcı içeren β-MnO ₂ elektrot.	120
Şekil 6.8:	Temas açısı a) PVdF içeren elektrot ve hemen aşağısındaki görselde bu elektroda ait soyulma testi, b) c-XG-CA ile hazırlanan β-MnO ₂ ve soyulma testi.	120
Şekil 6.9:	Bağlayıcıların HOMO ve LUMO seviyelerinin karşılaştırılması.	122
Şekil 6.10:	a) Farklı konsantrasyonlarda ZnSO ₄ sulu elektrolitin pH ve iyonik iletkenlik değerleri, b) 1 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ sulu elektrolitin farklı konsantrasyonlarda pH ve iyonik iletkenlikleri.	123
Şekil 6.11:	CV eğrileri a) 1 M ZnSO ₄ elektrolit, b) 1 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ elektrolit, Voltaj profilleri c) 1 M ZnSO ₄ elektrolit, d) 1 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ elektrolit, Çevrim performansları d) 1 M ZnSO ₄ elektrolit, e) 1 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ elektrolit.	124
Şekil 6.12:	Voltaj profilleri a) β-MnO ₂ -c-agar-GPTMS, c) β-MnO ₂ -c-PAA-XG, e) β-MnO ₂ -c-XG-CA, g) β-MnO ₂ -PVdF, Çevrim performansları, b) β-MnO ₂ -c-agar-GPTMS, d) β-MnO ₂ -c-PAA-XG, f) β-MnO ₂ -c-XG-CA, h) β-MnO ₂ -PVdF, i) Karşılaştırmalı uzun çevrim performansları.	127
Şekil 6.13:	a) Farklı akım yoğunluklarında β-MnO ₂ -c-XG-CA ve β-MnO ₂ -PVdF katotların elektrokimyasal performansları, b) β-MnO ₂ -c-XG-CA katodun 1C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı.	128
Şekil 6.14:	Çinko yüzeyinin Sem görüntüsü, a) 500 çevrim sonra, b) Başlangıç.	129

Şekil 6.15:	C/20 akım yoğunluğunda gerçekleştirilen deneyde 1 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ elektrolitine β-MnO ₂ -c-XG-CA ve β-MnO ₂ -PVdF katotlarından çözünen Mn ⁺² iyonların karakteristik ESR spektrumları.	130
Şekil 6.16:	PVdF, c-Agar-GPTMS, c-PAA-XG ve c-XG-CA bağlayıcıların Mn ⁺² iyonlarıyla bağlanma enerjileri.	131
Şekil 6.17:	a) Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan MnSO ₄ çözeltilerinin ESR spektrumları, b) ve c) bu spektrumların integralinin alınmasıyla elde edilen spektrumlar, d) kalibrasyon eğrisi, e) adsorpsiyon süreci sonrasındaki MnSO ₄ çözeltisinin ESR spektrumları ve f) integral alınmış ESR spektrumları.	132
Şekil 6.18:	PVdF filmin SEM görüntüsü a) adsorpsiyon öncesi, b) adsorpsiyon sonrası, EDS element analizi, c) Adsorpsiyon öncesi, d) adsorpsiyon sonrası.	133
Şekil 6.19:	c-XG-CA filmin SEM görüntüsü a) Adsorpsiyon öncesi, b) Adsorpsiyon sonrası, EDS element analizi, c) Adsorpsiyon öncesi, d) Adsorpsiyon sonrası.	134
Şekil 6.20:	a) PVdF filmin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları, b) c-XG-CA filmin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.	134
Şekil 6.21:	a) β-MnO ₂ -PVdF elektrodun farklı tarama hızlarında CV eğrileri, b) log(i) karşı log(v), c) Farklı tarama hızlarında kapasitif katkı oranları, d) 0,5 mV/s tarama hızında CV eğrisi ve buna karşılık gelen kapasitif katkı oranı.	136
Şekil 6.22:	a) β-MnO ₂ -c-XG-CA elektrodun farklı tarama hızlarında CV eğrileri, b) log(i) karşı log(v), c) Farklı tarama hızlarında kapasitif katkı oranları, d) 0,5 mV/s tarama hızında CV eğrisi ve buna karşılık gelen kapasitif katkı oranı.	137
Şekil 6.23:	GITT eğrileri a) β-MnO ₂ -c-XG-CA, b) β-MnO ₂ -PVdF, c) Hesaplanan difüzyon katsayıları.	138
Şekil 6.24:	Nyquist grafiği ve içerisine yerleştirilmiş eşdeğer devre, a) β-MnO ₂ -PVdF, b) β-MnO ₂ -c-XG-CA	139
Şekil 6.25:	a) β-MnO ₂ -c-XG-CA elektrodun XRD spektrumu, β-MnO ₂ -c-XG-CA elektrodun C/10 akım yoğunluğunda ilk deşarj sonrası XRD spektrumu, c-XG-CA filmin XRD spektrumu, b) β-MnO ₂ -c-XG-CA elektrodun SEM görüntüsü, c) β-MnO ₂ -c-XG-CA elektrodun C/10 akım yoğunluğunda ilk deşarj sonrası SEM görüntüsü.	140
Şekil 7.1:	Fe ₄ ^{III} [Fe ^{II} (CN) ₆] ₃ ·5.9H ₂ O'nun a) XRD spektrumu, b) SEM görüntüsü, c) FTIR spektrumu, d) TEM görüntüsü, e) Yakınlaştırılmış TEM görüntüsü, f) SAED, g) TGA eğrisi, h) EDS spektrumu	146
Şekil 7.2:	Fe ₄ ^{III} [Fe ^{II} (CN) ₆] ₃ ·5.9H ₂ O'nun a) XPS spektrumu, b) Fe 2p spektrumu.	147
Şekil 7.3:	Fe ₄ ^{III} [Fe ^{II} (CN) ₆] ₃ ·5.9H ₂ O elektrodun 1 M ZnSO ₄ sulu elektrolitinde farklı kesme voltajlarında 1 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri a) 1,8 V, b) 2 V, c) 2,3 V, Voltaj platoları d) 1,8 V, e) 2 V, f) 2,3 V, 50C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansları g) 1,8 V, h) 2 V, ı) 2,3 V.	148

Şekil 7.4:	$\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolitinde farklı kesme voltajlarında 1 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri a) 1,8 V, b) 2 V, c) 2,3 V, Voltaj platoları d) 1,8 V, e) 2 V, f) 2,3 V, 50C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansları g) 1,8 V, h) 2 V, ı) 2,3 V.	149
Şekil 7.5:	$\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun 1 M NaClO_4 sulu elektrolitinde a) Voltaj platoları, b) 50C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı, 1 M Na_2SO_4 elektrolitinde c) Voltaj platoları, d) 50C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı.	152
Şekil 7.6:	$\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ 1 M Na_2SO_4 + 1 M ZnSO_4 sulu elektrolitinde a) Voltaj platoları, b) 5C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı, 1 M NaClO_4 + $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolitinde c) Voltaj platoları, d) 50C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı.	153
Şekil 7.7:	$\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ lektrodun hibrit elektrolitlerde 1 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri, a) 1 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, b) 8 M NaClO_4 + 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, c) 18 M NaClO_4 + 0,5 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, d) Farklı akım yoğunlarında hız testi, e) 50C akım yoğununda uzun çevrim performansı.	155
Şekil 7.8:	$\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun CV eğrileri a) 1 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 1 M NaClO_4 , 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, b) 8 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 8 M NaClO_4 , 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, c) 18 M NaClO_4 + 0,5 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 18 M NaClO_4 , 0,5 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı, d) 1 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 1 M NaClO_4 , 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, e) 8 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 8 M NaClO_4 , 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, f) 18 M NaClO_4 , 0,5 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, Voltaj platoları, g) 1 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 1 M NaClO_4 , 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, h) 8 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 8 M NaClO_4 , 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, ı) 18 M NaClO_4 , 0,5 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.	156
Şekil 7.9:	Çeşitli NaClO_4 konsantrasyonlarına sahip hibrit elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılık pencereleri, üç elektrotlu bir sistemde 10 mV/s tarama hızında ölçülen LSV eğrileri.	158
Şekil 7.10:	$\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun 18 M NaClO_4 +0,5 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolit içerisinde C/10 akım yoğunluğunda ilk durum, deşarj ve şarj durumlarındaki XRD spektrumları ♠ sembolü ile gösterilen pikler $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ♦ sembolü ile gösterilen pikler $\text{Zn}_x(\text{OTf})_y(\text{OH})_{2x-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ♣ sembolü ile gösterilen pikler $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$.	159
Şekil 7.11:	$\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun 18 M NaClO_4 +0,5 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolit içerisinde C/10 akım yoğunluğunda deşarj durumunda HRTEM ve EDS haritalaması.	160
Şekil 7.12:	$\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun a) SEM görüntüsü, b) 18 M NaClO_4 +0,5 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolit içerisinde C/10 akım yoğunluğunda deşarj durumunda SEM görüntüsü, c) Katodun EDS spektrumu, d) Deşarj olan katodun EDS spektrumu.	161

Şekil 7.13:	18 M NaClO ₄ +0,5 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ elektrolit içerisinde C/10 akım yoğunluğunda deşarj durumunda Fe ₄ ^{III} [Fe ^{II} (CN) ₆] ₃ ·5.9H ₂ O elektrodun a) XPS spektrumu, b) Fe 2p spektrumu, c) Na 1s spektrumu, d) Zn 2p spektrumu.	162
Şekil 7.14:	Fe ₄ ^{III} [Fe ^{II} (CN) ₆] ₃ ·5.9H ₂ O lektrodun 18 M NaClO ₄ +0,5 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ elektrolit içerisinde a) Farklı tarama hızlarında CV eğrileri, b) log(v) karşı log(I) grafiği, c) Farklı tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrollü katkı oranı, d) 5 mV/s tarama hızında kapasitif katkı oranını gösteren CV grafiği.	164
Şekil 7.15:	Fe ₄ ^{III} [Fe ^{II} (CN) ₆] ₃ ·5.9H ₂ O elektrodun 18 M NaClO ₄ +0,5 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ elektrolit içerisinde a) 0,96 ve 1,96 V değerlerinde Frekansa karşı Faz açısı grafiği, b) Voltaja karşı C' grafiği, c) 3D Bode grafiği (frekans- Voltaj- Faz açısı), d) 3D Bode grafiği (Frekans-Voltaj-C').	165
Şekil 7.16:	Fe ₄ ^{III} [Fe ^{II} (CN) ₆] ₃ ·5.9H ₂ O elektrodun Nyquist grafiği a) 0,5 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ , b) 18 M NaClO ₄ +0,5 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ , c) 0,5 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ elektrolitte düşük frekans aralığında Z' vs $\omega^{-0,5}$ grafiği, d) Hibrit elektrolitte düşük frekans aralığında Z' vs $\omega^{-0,5}$ grafiği.	166
Şekil 8.1:	Tez kapsamında incelenen katot malzemelerin enerji yoğunlukları a) Fe ₄ ^{III} [Fe ^{II} (CN) ₆] ₃ ·5.9H ₂ O, b) PoPD, c) K _{1,92} Mn _{0,54} V ₂ O ₅ ·H ₂ O, d) β -MnO ₂ .	178

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: ARZİB'ler için çeşitli elektrolit tuzlarının özelliklerinin karşılaştırılması.	16
Tablo 2.2: Çeşitli organik malzemelerin özellikleri.	33
Tablo 4.1: Sulu çinko pillerde vanadyum bazlı katotlarda literatürdeki difüzyon katsayısının karşılaştırılması.	86
Tablo 8.1: Vanadyum-bazlı katotların sentez yöntemleri, elektrot bileşimi, kullanılan elektrolit, akım yoğunluğu, spesifik kapasite ve çevrim sayısı.	170
Tablo 8.2: Organik katotların sentez yöntemleri, kullanılan elektrolit, akım yoğunluğu, spesifik kapasite, çevrim sayısı, yük depolama mekanizması.	172
Tablo 8.3: Mangan-bazlı katotların sentez yöntemleri, kullanılan elektrolit, kullanılan bağlayıcı, akım yoğunluğu, spesifik kapasite, çevrim sayısı, yük depolama mekanizması.	175
Tablo 8.4: Prusya Mavisi katotların sentez yöntemleri, kullanılan elektrolit, kullanılan bağlayıcı, akım yoğunluğu, spesifik kapasite, çevrim sayısı, yük depolama mekanizması.	177

1. GİRİŞ

Artan küresel enerji tüketimi ve iklim değişikliğinin çevre üzerindeki olumsuz etkileri göz önüne alındığında yüksek enerji sağlayan depolama sistemlerine olan talep artmaktadır. Tüketici elektroniğinde, elektrikli araçlarda, yenilenebilir enerji tesislerinde uygulama alanı bulan bu sistemler, güç tedarik ömrünü kolaylaştırmakta, aynı zamanda güneş ve rüzgâr gibi temiz enerji kaynakları ile entegre edilebilmektedir. Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri, özellikle yüksek verimliliği, çevre dostu olması, ayarlanabilir güç ve enerji sağlaması aynı zamanda bakımının kolaylığı gibi avantajlara sahip şarj edilebilir piller, taşınabilir veya büyük ölçekli sabit uygulamalarda güç kaynağı için rekabetçi adaylar olarak görülmektedir [1].

Şarj edilebilir pil teknolojisinin evrimi, Benjamin Franklin'in 1748'de "pil" terimini ortaya atmasından Alessandro Volta'nın 1800'de ilk pil hücrelerini yaratmasına kadar geçen süreyi kapsamaktadır [2], [3]. Volta pilinde çinko, bakır elektrotlar ve sülfürik asit içeren sulu elektrolit kullanılmaktadır, bu ilk tasarım, modern pil hücrelerinin temelini oluşturmuştur [3]. 1859 yılında Gaston Planté, günümüz pazarında önemini koruyan kurşun-asit (Pb-asit) pili yaratmıştır. Ancak, Pb-asit piller düşük enerji yoğunlukları (yaklaşık 35-40 Wh/kg), sınırlı çevrim ömrü ve hammaddelerinin toksik olması gibi dezavantajlara sahiptir [4]. Pb-asit pilin icadını, 1899 yılında İsveçli bilim insanı Waldemar Junger tarafından nikel-kadmiyum (Ni-Cd) bataryanın geliştirilmesi izlemiştir. Ni-Cd bataryalarda kullanılan son derece zehirli Cd metali ciddi sağlık ve çevre sorunlarına yol açmaktadır, bunun yanı sıra Ni-Cd piller kendi kendine deşarj olma eğilimindedir [5]. Batarya teknolojilerindeki en önemli gelişme ise 1990'ların başında lityum-iyon bataryaların (LİB) ticari olarak piyasaya sürülmesiyle gerçekleşmiştir [6]. Ayrıca, lityum iyon pillerin geliştirilmesinde önemli katkıları bulunan John Goodenough, M. Stanley Whittingham ve Akira Yoshino 2019 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü kazanmıştır [7]. Organik elektrolitler kullanan LİB'ler, yüksek hücre voltajı, yüksek enerji yoğunluğu (230 Wh/kg) ve iyi çevrim kararlılığı gibi dikkate değer elektrokimyasal özellikler sunmakta ve batarya sektörünü domine etmektedir [8]. Ancak, LİB'lerin önemli ticari başarılarına rağmen, organik elektrolitlerin yanıcılığı nedeni ile güvenlik endişelerine neden olmaktadır [9]. Organik elektrolitler ile ilgili güvenlik problemlerinin üstesinden gelmek için ve daha

uygun maliyetli olması bakımından sulu elektrolit içeren şarj edilebilir lityum iyon pil sistemi geliştirilmiştir [10].

Sulu şarj edilebilir çok değerlikli metal iyon piller, maliyet, güvenlik, çevre dostu, çoklu elektron transferi sağlayarak yüksek kapasite göstermesi ve suyun iyonik iletkenliğinin yüksek olması sayesinde yüksek hız kabiliyeti sergilemesi gibi önemli özellikleri nedeniyle son teknoloji ürünü sulu olmayan lityum iyon pillere (LİB'ler) kıyasla umut verici alternatifler olarak ortaya çıkmaktadır [11]. Özellikle Zn^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} ve Al^{+3} iyonlarının kullanıldığı çok değerlikli metal-iyon yük taşıyıcı tabanlı sulu pillerden (ARMP'ler), Mg, Ca ve Al bazlı sulu pillerin geliştirilmesi bu metallerin kaplama/sıyırma işlemlerinin zayıf tersinir özelliğe sahip olması ve sulu iyonik çaplarının büyük olması nedeniyle konakçı malzemelerin zor bulunmasından dolayı engellenmektedir. Bunların arasında çinko, Zn/Zn^{+2} reaksiyonlarındaki üstün tersinirliği ve sulu ortamdaki diğer metallere kıyasla uygun redoks potansiyeli (-0,76 V karşı standart hidrojen elektrot, SHE) nedeniyle öne çıkmaktadır [12]. Bu nitelikler, Zn bazlı sulu şarj edilebilir pillerde (ARZİB) kayda değer ilerlemelere yol açmış ve onu büyük ölçekli elektrik enerjisi depolama uygulamaları için umut verici bir aday olarak konumlandırmıştır [13].

Yer kabuğunda en yaygın bulunan elementlerden biri olan çinkonun anot olarak kullanıldığı pil sistemlerinin tarihi yaklaşık 200 yıl öncesine dayanmaktadır [14]. Şarj edilmeyen birincil nesil çinko-karbon ve alkali çinko-mangan oksit (MnO_2) piller ticari başarılar ulaşmış ve günümüzde ev uygulamalarında (uzaktan kumandalar, saatler) yaygın olarak kullanılmaktadır [15]. Diğer bir birincil nesil pil olan çinko-hava piller düğme hücreler olarak bilinmektedir ve genellikle işitme cihazlarında kullanılmaktadır [16]. ZincFive firması tarafından üretilen 1980 yılında keşfedilen şarj edilebilir ikincil çinko-nikel piller yüksek çalışma voltajına (1,73 V), yüksek enerji yoğunluğuna (80 Wh/kg) ve geniş bir çalışma sıcaklığı aralığına (-20 ila 500 °C) sahiptir [17]. Daha sonra Yamamoto 1986 yılında çinko- MnO_2 pil sisteminde sulu çinko sülfat ($ZnSO_4$) elektrolitini kullanmış ve keşfettiği bu pilin şarj edilebilirliğini göstermiştir [18]. Kang ve çalışma arkadaşları, çinkonun MnO_2 elektroduna tersinir bir şekilde interkale olduğunu rapor etmişler ve 2011 yılında “çinko iyon pil (ZİB)” kavramını önermişlerdir [19]. Böylece, büyük ölçekli enerji depolama sistemleri için önemli bir aday olan ARZİB'lerin iyileştirilmesi, enerji depolama mekanizmalarının araştırılması, çinko iyonlarını depolayabilecek katot malzemelerin geliştirilmesi hız

kazanmıştır. Bu tez çalışması kapsamında mangan-bazlı, vanadayum-bazlı, iletken polimer ve Prusya mavisi katot malzemeleri sentezlenmiştir ve elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Sulu şarj edilebilir piller, özellikle geleneksel sulu olmayan sistemlere kıyasla düşük maliyetleri ve yüksek güvenlikleri nedeniyle umut verici bir enerji depolama sistemleridir. Sulu şarj edilebilir piller arasında çinko-iyon bataryalar (ARZİB), çinkonun sahip olduğu düşük redoks potansiyeli (-0,76 V karşı SHE), yüksek teorik hacimsel enerji yoğunluğu (5855 mAh/cm³) ve sudaki kararlılığı nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Hem suyun iyonik iletkenliğinin yüksek olması hem de elektrokimyasal reaksiyon sırasında çinkonun iki elektron transfer etmesi nedeniyle yüksek hız yeteneğine sahip, yüksek kapasite ve enerji yoğunluğu gösteren ARZİB'ler elde edilmiştir. Fakat, Zn⁺² iyonları ve bu iyonları depolayabilen malzemeler arasında oluşan güçlü elektrostatik etkileşim nedeniyle Zn⁺² iyonlarının difüzyonunda ve Zn⁺²'nin eklenmesi/çıkarılması aşamalarında zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu nedenle, Zn⁺² iyonları depolayabilen uygun katot malzemelerin geliştirilmesi önemlidir. Bugüne kadar, çeşitli tünel yapılı, katmanlı, üç boyutlu çerçeve yapılı malzemeler ARZİB'ler için katot olarak kullanımları araştırılmıştır [20]. Pil performansını bu katot malzemelerin çalışma voltajı, kapasiteleri, enerji depolama reaksiyon mekanizmaları ve çevrim kararlılığı etkilemektedir. Bu malzemelerin optimize edilmesiyle ARZİB'lerin performansları iyileştirilebilir. Bu nedenle, bu tez çalışmasında mangan-bazlı, vanadyum-bazlı, iletken polimer, Prusya mavisi katot malzemeleri sentezlenmiş ve ARZİB'lerde kullanılmıştır. Ayrıca elektrokimyasal performansları ileri karakterizasyon teknikleriyle değerlendirilmiştir. Bu tezin içeriği mangan-bazlı katot, vanadyum-bazlı katot, iletken polimer ve Prusya mavisi bileşikleri olmak üzere 4 ana bölüme ayrılmıştır.

Bu tez kapsamında mangan-bazlı katot ile ilgili çalışmalarda Mn⁺² iyonların çözünmesini engellemek amacıyla suda çözünmeyen çapraz bağlı yapılar seçilerek bağlayıcı olarak kullanımları araştırılmıştır. Bu amaç için öncelikle β -MnO₂ elektrot malzemesi hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. c-Ksantan sakızı (XG)-sitrik asit (CA), c-poliakrilik asit (PAA)-XG, polivinilidin florür (PVdF) ve c-agar- 3-glisidoksipropil trimetoksi silan (GPTMS) bağlayıcıların elektrokimyasal performans

olan etkileri incelenmiştir. Literatürde, bu bağlayıcılar kullanılarak hazırlanan β - MnO_2 katodun sulu elektrolit içeren çinko-iyon pil sistemlerindeki performansı ilk kez bu tez kapsamında değerlendirilmiştir.

Bu tez kapsamında vanadyum-bazlı katotlar ile ilgili çalışmalarda mikrodalga-destekli hidrotermal yöntem ile iki farklı oksitleyici ajan (potasyum bromat ve potasyum permanganat) kullanılarak katmanlı V_2O_5 bileşikleri sentezlenmiştir. Bu sentezlenen yeni katot malzemesinin ARZİB'lerde kullanılabilirliği bu çalışma ile gösterilmiştir. Dahası, potasyum ve mangan içeren vanadyum-bileşiğinin yük depolama mekanizması X-ışını Difraktometresi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve yerinde elektrokimyasal kuvars kristali mikro terazisi (EQCM) karakterizasyon teknikleriyle incelenmiştir. Ayrıca, yerinde EQCM yönteminin kullanılması bu çalışmaya yenilikçi bir boyut kazandırmıştır. Son olarak bu malzemenin kapasitesi ticari V_2O_5 ile karşılaştırılmıştır.

Bu tez kapsamında PoPD iletken polimeri, elektrokaplama yöntemiyle grafit plaka yüzeyine biriktirilmiştir. Doğrudan elektrot olarak kullanılan bu iletken polimerin yük depolama mekanizması 1 M ZnSO_4 sulu elektrolit içerisinde incelenmiştir. Bu amaç için yerinde EQCM yöntemi ile proton ve çinkonun yük depolama mekanizmasına katılımı araştırılmıştır.

Bu tez kapsamında, Prusya mavisi (FeHCF) katot malzemesi çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. FeHCF katodun kapasitesinin $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}$ bağının yüksek voltajlarda (2,3 V karşı Zn^{+2}/Zn) aktive edilmesiyle daha yüksek kapasite değerleri elde edildiği gösterilmiştir [21]. Bu nedenle, FeHCF katodun elektrokimyasal performansı farklı kesme voltaj değerlerinde (1,8 V, 2 V ve 2,3 V) 1 M ZnSO_4 ve 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolit tuzlarında incelenmiştir. Daha sonra sodyum tuzu içeren farklı konsantrasyona sahip hibrit elektrolitlerde ($\text{NaClO}_4 + \text{Zn ZnCF}_3\text{SO}_3)_2$ FeHCF katodun elektrokimyasal performansı iyileştirilmiştir.

2. SULU ÇİNKO-İYON BATARYALAR

2.1. Sulu Elektrolit Zn-İyon Pillerin Temel Çalışma

Prensipieri

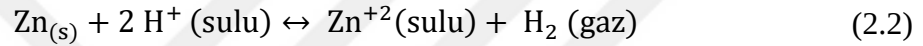
Elektrokimyasal enerji depolama (EES) teknolojileri uygulamaları için yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek güç yoğunluğu gerekmektedir. ESS sistemleri elektrotlar ve elektrolitler arasındaki arayüzlerde yük birikimi ve iyon taşınımına bağlı redoks reaksiyonları olarak iki kategoriye ayrılabilir. Kapasitörler, yük adsorpsiyon miktarına dayanan hızlı yüzey adsorpsiyon/desorpsiyon süreçlerine dayanarak yüksek güç yoğunluğu sağlar [22]. Piller ise redoks reaksiyonları yoluyla kimyasal potansiyel depolayarak yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir, ancak kinetik kısıtlamalar nedeni ile güç yoğunluğu sınırlıdır. EES için farklı uygulamaların enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu kıyaslamalarında Ragone eğrisinden yararlanılmaktadır [23]. **Şekil 2.1a**'da görüldüğü üzere LİB'ler iyi enerji yoğunluğuna (150-300 Wh/kg) ve dayanıklılığa sahiptir; fakat güç yoğunluğu (160-340 W/kg) ve tepki süreleri zayıftır [23]. Ticari LİB'ler şu anda EES pazar payının %95'ini karşılamaktadır ancak gelişen uygulama gereksinimleri nedeni ile diğer EES teknolojileriyle kıyaslandığında LİB'ler talepleri karşılamakta zorlanmaktadır. Yüksek iyonik iletkenliğe sahip sulu elektrolitlerin kullanılması nedeniyle, ARZİB'lerin yüksek güç yoğunluğuna ulaşması organik elektrolit kullanan diğer teknolojilere göre daha kolaydır; ancak bu aynı zamanda bir dizi Zn anot sorununa neden olur ve düşük çalışma voltajı ile enerji yoğunluğundan ödün verilmesine yol açar [24]. Geleneksel Pb-asit ve nikel metal hibrit (Ni-MH) eski nesil bataryalara göre ve ayrıca düşük güç yoğunluğuna sahip yakıt hücrelerine kıyasla ARZİB'ler yeni nesil yüksek güç yoğunluklu cihazlar olarak EES için umut verici adaylardır ve günümüzde oldukça popülerdir. Dolayısıyla, ARZİB'ler üzerine yapılan çalışmaların her geçen yıl daha da arttığı **Şekil 2.1b**'de açıkça görülmektedir.

Şarj edilebilir çinko-iyon bataryaların temelini metalik bir çinko anot, katot ve çinko iyonları içeren elektrolit oluşturur (**Şekil 2.1c**) ve deşarj/şarj prosesi sırasında tersinir olarak Zn^{+2} katot yapısına nüfuz ederken (interkalasyon) aynı zamanda çinko metalinde kaplama/sıyırma işlemleri gerçekleşir [25]. Çinko anotta meydana gelen reaksiyonları elektrolit pH'ı etkilemektedir. $ZnSO_4$ gibi yaygın olarak kullanılan hafif

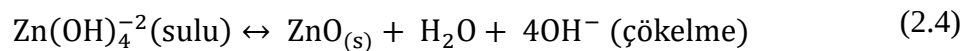
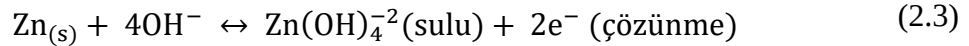
asidik elektrolitte, elementel çinko ve çinko iyonu arasındaki şarj/deşarj işlemlerine eşlik eden çinko metalinin birikmesi/sıyrılması (eşitlik 2.1) olarak kabul edilmektedir [26],[27].



Bu arada, tekrarlanan biriktirme/sıyırma işlemi, yeni üretilen Zn nano kristallerinin yüksek aktivitesine bağlı olarak H_2 (hidrojen oluşumu reaksiyonu, HER) daha da yoğunlaştırır. Aşağıdaki eşitlikte (2.2) asidik ortamda meydana gelen HER oluşumu görülmektedir. Fakat, kapalı sistemlerde HER, pillerin şişmesine ve potansiyel elektrolit sızıntısına neden olmaktadır [28].



Çinko metalinin sulu çözelti içerisinde oluşturulan Pourbaix diyagramında (**Şekil 2.1d**) görüldüğü gibi nötr veya hafif asidik elektrolitlerde (ZnSO_4 ve çinko triflorometansülfonat, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ aşağıdaki çözünme (reaksiyon 2.3) -çökme (reaksiyon 2.4) reaksiyonlarının oluşması büyük ölçüde engellenmektedir [23].



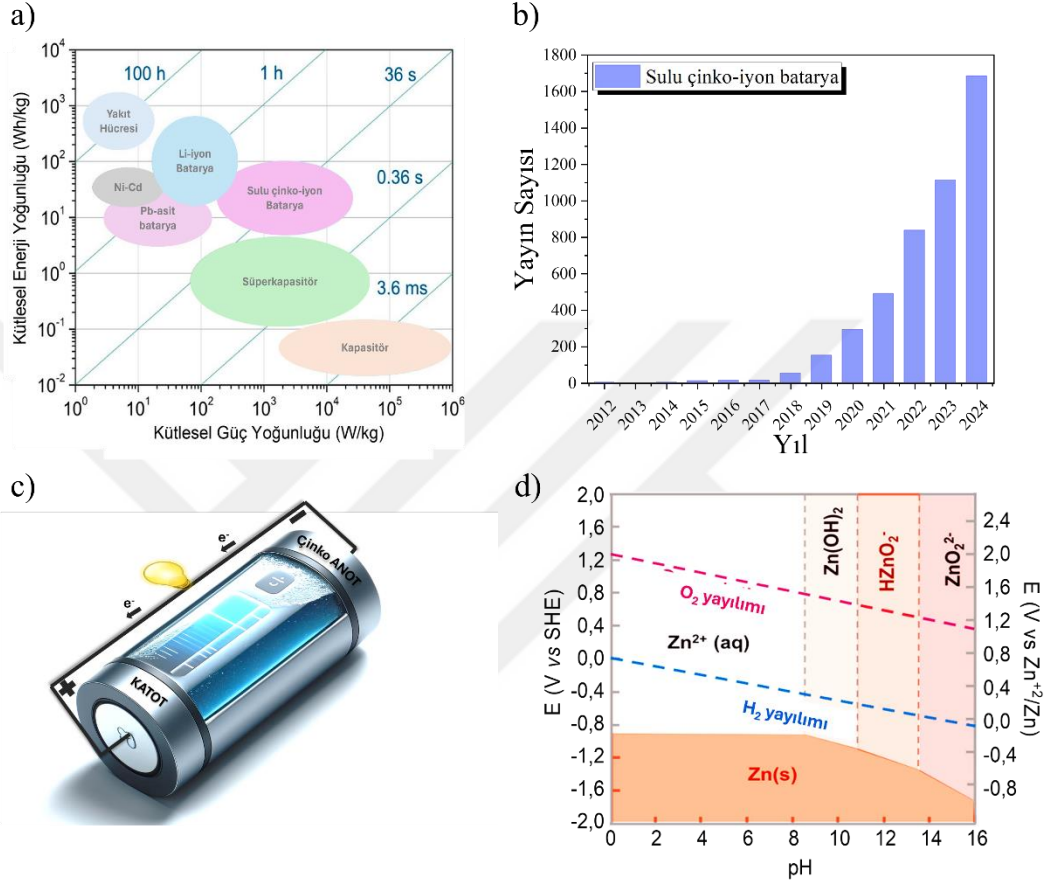
Özellikle alkali elektrolitlerde Zn metali yüksek oranda çözünür ve aşırı doymuş çözeltinin ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{-2}$, eşitlik 2.1) oluşmasına neden olur [29]. $\text{Zn}(\text{OH})_4^{-2}$ konsantrasyonu yeterince yüksek olduğunda, elektrokimyasal olarak aktif olmayan yan ürünlerin çökmesi meydana gelir (ZnO [30] veya $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [31]), bu da çinko anotun pasifleşmesi ile sonuçlanır. Bu yalıtkan ZnO çökeltilerinin Zn metaline geri dönüştürülmesi zordur [32]. Fakat asidik elektrolitlerin kullanılması ile bu durumun üstesinden gelinmiştir.

Sulu elektrolit çinko iyon piller (ARZİB), çinko metalinin çeşitli doğal avantajları nedeniyle “lityum iyon ötesi” pil teknolojileri arasında ön plana çıkmaktadır. Bu avantajlar arasında çok miktarda bulunması ve büyük ölçekli üretimden kaynaklanan

düşük maliyeti; toksik olmaması ve işleme kolaylığı, yüksek hacimsel enerji yoğunluğu (5851 mAh/cm^3) ve yüksek bir teorik anot kapasitesi (820 mAh/g) sağlayan iki elektronlu redoks reaksiyonları özellikleri yer almaktadır. Ayrıca, metalik çinko sulu çözeltilerde hem kararlıdır hem de yüksek bir redoks potansiyeline ($-0,76 \text{ V}$ karşı SHE) sahiptir ve bu da hidrojen oluşumunun büyük ölçüde bastırılmasına yol açar. Çinkonun fazla miktarda bulunması ve güvenlik sorunlarına neden olmaması ile, Zn, ARZİB'ler için uygun bir anot malzemesidir [33]. Çinko metalinin bu avantajlarına rağmen özellikle yüksek akım yoğunluğunda veya yüklenen katot miktarı fazla olduğunda elektrokimyasal performans yani çevrim esnasında çinko metali yüzeyinde dendrit oluşumu/büyümesi kaçınılmazdır. Bunlara ek olarak, hidrojen evrimi ve korozyon hafif asidik elektrolitte şiddetli hale gelir ve sürekli tükenen çinko metali ve elektrolit çözücüsü düşük kaplama/sıyırma işlemine ve böylelikle düşük Kulombik verime (CE) neden olur [34]. Çinko metalinin korunmasına yönelik yapılan çalışmalar bir sonraki bölümde ele alınmıştır.

ARZİB pil performansını etkileyen faktörlerden biri elektrolittir. Uygun çinko tuzu seçilerek, elektrotlar ile uyumlu, anyonların doğası ve koordinasyonu gibi temel faktörler dikkate alınarak pil performansı iyileştirilebilir. Bugüne kadar, ARZİB'lerde ZnSO_4 , $\text{Zn(NO}_3)_2$, ZnCl_2 , $\text{Zn(ClO}_4)_2$ ve Zn(OTf)_2 dahil olmak üzere farklı anyonlara sahip çinko tuzları kullanılarak sulu elektrolitler hazırlanmıştır. NO_3^- anyonları güçlü oksidanlar olduğu belirtilmektedir; bu nedenle çinko folyoyu oksitler, bu da çinko folyonun ciddi şekilde aşınmasına ve elektrolit sisteminin yanı sıra yerel pH'da da bir artışa neden olur [35]. ClO_4^- anyonları çinko anotun korozyonunu azaltmasına rağmen Zn^{+2} katyonu ClO_4^- anyonları ile temas ettiğinde, anot üzerinde bir ZnO pasivasyon tabakası oluşur. Bu tabaka Zn^{+2} iyonlarının çözünme/birikme süreçlerinde bir bariyer oluşturarak reaksiyon kinetiğini yavaşlatır [36]. Cl^- iyonları düşük oksidasyona sahiptir; fakat dar bir anodik potansiyel penceresi göstermesi nedeniyle yüksek voltajda elektrolit ayrışması meydana gelir [37]. Buna karşılık ZnSO_4 , SO_4^{2-} anyonlarının kararlı yapısı ve çinko anotla uyumluluğunun yüksek olması nedeniyle en yaygın kullanılan elektrolit tuzudur [38], [39]. $[\text{Zn(H}_2\text{O)}_6]^{+2}$ 'nin yakın iyon çiftleri, Zn^{+2} iyonları ve yakınlarındaki solvasyon kabukları arasındaki güçlü Kolombik etkileşimi ile oluşur. Böylece, hidratlanmış Zn^{+2} iyonları $5,5 \text{ Å}$ kadar büyük bir çapa sahiptir ve Zn^{+2} interkalasyonu sırasında $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-H}_2\text{O}$ bağlarını kırmak için gereken enerji tüketiminin artmasına neden olur [40]. Bunlara ek olarak, son yıllarda kullanılmakta

olan organik çinko tuzu $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ 'nin içerdiği CF_3SO_3^- anyonları çözücü etkisini azaltarak Zn^{+2} iyonlarını çevreleyen su moleküllerinin sayısını azaltır, böylece çinko birikmesi/sıyrılması kinetiğini hızlandırabilir. Ayrıca, bu elektrolit tuzu elektrokimyasal çalışma potansiyelini genişletir [41].



Şekil 2.1: a) Ragone grafiği [23], b) Yıllara göre makale sayısı grafiği, Scopus tarama sitesinden “aqueous zinc-ion battery” yazılarak 2024 yılının Kasım ayına kadar olan yayınlar elde edilmiştir, c) Sulu çinko-iyon bataryaların şematik gösterimi, d) Çinko metalinin Pourbaix diyagramı [23].

Katot malzemeleri, ARZİB performansını etkileyen bir diğer bileşendir. Katot malzemesi, optimum pil performansını sağlamak için çeşitli kriterleri karşılamalıdır: i) yüksek teorik kapasite; şarj ve deşarj döngüleri sırasında çinko iyonlarının interkalasyonu ve deinterkalasyonu için yüksek bir kapasiteye sahip olmalıdır ve bu da yüksek enerji yoğunluğu ve tersinir elektrokimyasal reaksiyonları sağlar. ii) kimyasal kararlılık; sulu elektrolitlerin varlığında ve tekrarlanan şarj-deşarj döngüleri sırasında kimyasal olarak kararlı olmalıdır. iii) yapısal ve elektrokimyasal kararlılık; mekanik bozulmayı önlemek için şarj-deşarj döngüleri sırasında yapısal bütünlüğünü

korunmalıdır. iv) maliyet; uygun maliyetli ve kolayca temin edilebilir olmalıdır [42]. Bu kriterler göz önüne alındığında ARZİB'ler için günümüze kadar birçok farklı katot malzemeleri incelenmiştir. Bunlar arasında mangan-bazlı, vanadyum-bazlı, organik elektrotlar, kalkojenitler, Prusya mavisi analogları gösterilebilir. Bir sonraki bölümde katot malzemeleri sentez yöntemleri ve yük depolama mekanizmaları detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

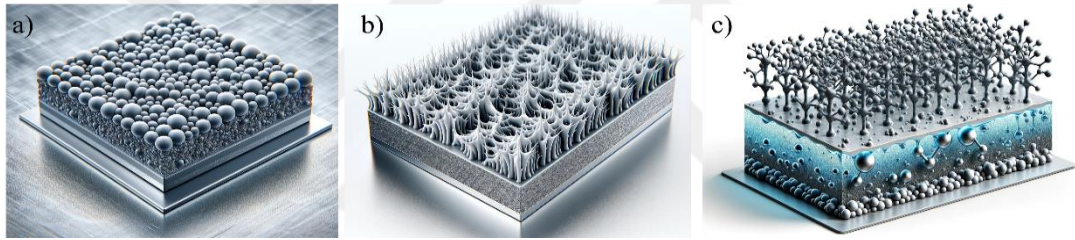
2.2. Çinko Anot

Saf Zn metali, en küçük yüzey enerjisini sağlayan (002) düzlemi ile altıgen bir sıkı paket (HCP) yapısında (uzay grubu: P63/mmc) bulunur. Bu nedenle, Zn birikintileri teorik olarak (002) düzlemi boyunca plaka benzeri bir şekil oluşturarak tercih edilen yönelimi gösterme eğilimindedir [43]. Çinko metalinde elektrokimyasal performans sırasında meydana gelen problemler temel olarak üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Dendrit (dallanmış yapı) oluşumu
- Hidrojen oluşumu
- Korozyon

Çinko iyonlarının birikme prosesi homojen gerçekleştiğinde **Şekil 2.2a**'daki gibi görülmektedir. Dendrit büyümesi (**Şekil 2.2b**), arayüzeydeki homojen olmayan elektron ve iyon dağılımının neden olduğu homojen olmayan çekirdeklenme ile yakından ilgilidir. Homojen çekirdeklenme ise genellikle pürüzsüz bir elektrot yüzeyi, homojen olarak dağılmış arayüzey elektrik alanı, arayüze hızlı iyon transferi, daha fazla çekirdeklenme bölgesi gibi zorlu koşullara ihtiyaç duyar. Bununla birlikte, gerçek bir elektrot arayüzünde, elektrot yüzeyi atomik düzeyde pürüzsüz değildir, bu da eşit olmayan yük dağılımı ve çekirdeklenme engelleriyle sonuçlanır. Bu nedenle, arayüzdeki çinko iyonları tercihen daha yüksek aktif bölgelerde birikecek ve ilk çekirdeklenme sürecinde dağınık çinko kristal çekirdekleri oluşturacaktır. Sonuç olarak, elektrot yüzeyinin yakınında iyon tükenme bölgesi oluştuğunda veya uç kaynaklı dendritler çinko anot üzerinde büyüdüğünde Zn^{+2} mevcut olan dendritlerin bulunduğu alanda kolayca birikir. Böylece tortular kaba dendritleri oluşturmak için sürekli olarak birikir. Filizlenen çinko dendritleri geri dönüşü olmayan kapasite kaybına ve daha da ilerisi bu oluşan dendritler seperatöre nüfuz ederek katot yüzeyine

ulaşmasına ve pilin kısa devre olmasına neden olur [44]. Zn anodun karşılaştığı bir diğer sorun ise çinko iyonlarının birikme reaksiyonu ile rekabet halinde olan parazitik hidrojen oluşum (Şekil 2.2c) reaksiyonudur. Hidrojen oluşumu, anot kaplamanın/sıyırmanın Kolombik verimliliğini azaltır ve Zn metalini sürekli tüketir. Gaz oluşumu, kapalı pil sistemi üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir. Bu, pilin içindeki hava basıncını artırarak şişmesine ve kırılmasına neden olur. Hidrojen oluşum reaksiyonları elektrolitte OH^- konsantrasyonunu ve pH'ı artırır ve şarj işlemi sırasında çinko anot yüzeyinde çözünmeyen çökelti yapıları oluşturur. Bu yapılar çinko yüzeyini pasifleştirir. Bu nedenle, hidrojen oluşum reaksiyonunun engellenmesi Zn anotların şarj edilebilirliğini artırmak için önemlidir. Termodinamik kararlılığı zayıf olan çinko metali, hafif asidik ortamda ($\text{pH} = 4-6$) korozyona uğrar. Korozyon, aynı zamanda Zn anodun tüketimini ve batarya performansının bozulmasını hızlandırır [45].



Şekil 2.2: a) Homojen çinko iyonlarının birikimi, b) Çinko yüzeyinde oluşan dendritler, c) Dendrit ve HER reaksiyonu.

Yukarıda açıklanan sorunlara karşı yüksek performanslı çinko anotların elde edilmesine yönelik geliştirilen yöntemler:

1. Çinkoyu barındıracak alt katmanlar
 - Yüzey çinkofilisitesinin düzenlenmesi
 - Mimari optimizasyon
2. Çinkoyu korumak için arayüzler oluşturma
 - 3D nano gözenekli kaplamalar
 - Zn-iyon iletken katmanlar
3. Çinko iyonları interkale edebilen anot

2.2.1. Çinko için Alt Katmanlar

Zn metali için elektrodpozisyon süreci temel olarak dört aşamadan oluşur: (i) hidratlanmış Zn iyonlarının yığın elektrolitten Helmholtz çift katmanına taşınması, (ii) Helmholtz çift katmanında hidratlanmış Zn iyonunun çözünmesi, (iii) Zn metal kümeleri oluşturmak için Zn iyonlarının adsorpsiyonu ve indirgenmesi, (iv) Zn metal kümelerinin yığın agregasyonlarına büyümesi. Elektrokimyasal çökeltilerin geometrik özellikleri öncelikle Zn çekirdeklenme (iii) ve büyüme (iv) süreçleri tarafından belirlenir. Bu süreçler teorik olarak substratın çinkofilikliği ve substrat etrafındaki yerel akım veya elektrik alan dağılımı tarafından yönetilir. Özellikle, birincisi yüzey kimyasal/fiziksel koşullarıyla oldukça ilişkili olan Zn'yi bağlama yeteneğine sahiptir; ikincisi ise alt tabakanın mimarisıyla güçlü bir şekilde ilişkilidir. Zn anodun biriktirme davranışlarını optimize etmek için, yüzey çinkofiliklik düzenlemesi ve mimari optimizasyonunu içerebilecek rasyonel substrat tasarımları uygulanabilir [46].

Zn anot için bakır oksit (CuO) ile dekore edilmiş bakır örgü akım toplayıcı geliştirilmiştir. Zn atomları ve CuO arasındaki güçlü etkileşim, Zn birikimi sırasında polarizasyonu azaltır ve aynı zamanda bakır ağ boyunca metal Zn'nin düzenli çekirdeklenmesini sağlar [47]. Düzlemsel ve dendrit içermeyen Zn anot, Sn kristal dokulu yüzey düzenlemesi yoluyla da elde edilmiştir. Zn ile karşılaştırıldığında, Sn dokulu yüzey daha negatif bağlanma enerjisine sahip yüksek çinkofilik bağlanma bölgeleri sağlayabilir, böylece iyileşmiş biriktirme kinetiği ve daha düşük biriktirme enerji bariyeri sağlar. Sonuç olarak, Sn dokulu Zn anot 20 mV'luk küçük bir voltaj histerezisi ve 500 saatin üzerinde uzun bir çevrim ömrü sergilemiştir [48]. Diğer bir çalışmada ise çinko anot yüzeyi dendrit oluşumunu kısıtlayabilen ve çinko birikimini homojenleştirebilen düşük çinko afinitesine sahip (001) yönlü titanyum dioksit ile kaplanmıştır. Böylece, hazırlanan Zn anot, uzun bir çevrim ömrüyle (1 mA cm^{-2} 'de 460 saat) üstün Zn sıyırma ve kaplama performansı sergilemiştir [49]. Ayrıca, çinkofiliklik, substratın yüzey kimyasal durumu ile büyük oranda ilişkilidir. Grafen, Zn atomu ile pozitif bağlanma enerjisi nedeniyle çinkofobiktir. Buna karşılık, N katkılı grafen çinkofiliktir; piridin azot bağları tipik olarak üç adsorpsiyon bölgesinde bir Zn atomu ile negatif bağlanma enerjisi gösterir. Bu nedenle, N katkılı grafen, karbonlu substratlar üzerinde metal Zn'nin geniş çekirdeklenmesini teşvik ederek hem Zn çekirdeklenmesi hem de büyümesi için enerji bariyerini büyük ölçüde azaltır [50]. Bunların yanı sıra, alaşım elementleri anodun kimyasal/elektrokimyasal kararlılığı

üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. $Zn_{88}Al_{12}$, Zn-Sn, Zn-In ve $HgZn_3$ alaşımları ARZİB'ler için HER'i zayıflatarak, dendrit oluşumunu engelleyerek çinko anodun çevrim ömrünü iyileştirdiği rapor edilmiştir [51-54].

Metal anodu barındıran geleneksel alt tabakalar düzlemseldir ve teorik olarak homojen elektrik alanlarını korurlar. Fakat, düzlemsel alt tabakalarla karşılaştırıldığında, genişletilmiş spesifik yüzey alanına sahip 3D alt tabakalar, tüm alt tabakanın akım yoğunluğunu homojenleştirebilir ve ardından 3D yapı içinde tek tip elektrik alanlarının oluşmasını sağlayabilir [55]. Çeşitli 3D alt tabakalar diziler, 3D gözenekli yapılar, tekstil yapıları çinko anotlarda kullanılmıştır [56-58]. Çok kanallı kafes yapısına ve süper hidrofilik yüzeye sahip yeni bir 3D Ni-Zn anot, elektrik alanı dağılımını etkili bir şekilde iyileştirmiş ve Zn dendrit büyümesi olmadan Zn'nin düzenli birikmesini sağlamıştır [59]. N ve P atomları tarafından tutturulmuş iyi dağılmış Cu ve Zn atomları içeren 3D makro gözenekli yapı düşük çinko çekirdeklenme aşırı potansiyeli ve iyi tersinirlik sağlamıştır. Bu elektrot, 2 mA/cm^2 'de 630 saat boyunca düşük polarizasyon ile kararlı çinko kaplama/sıyırma işlemi sergilemiştir [60].

2.2.2. Çinkoyu Koruyan Arayüzler

Çinko anot ile sulu elektrolit arasında arayüzler oluşturularak, elektrot yüzeyi etrafında iyonik akı düzenlenir ve çinko yüzeyi sudan izole edilir. Böylece sudan kaynaklanan parazitik reaksiyonların önüne geçilerek çinko yüzeyi korunur. Arayüzler 3D nano-gözenekli ve çinko iyon iletken tabakalar olmak üzere ikiye ayrılabilir. 3D nano-gözenekli kaplamalar, Zn ile sulu elektrolit arasında inert bir fiziksel bariyer görevi görerek çinko anodun korozyona uğramasını önler ve suyun ayrışmasını engeller. İnorganik $CaCO_3$, ZrO_2 , SiO_2 ve TiO_2 nano kaplamalar çinkonun yüzeyini korumak için ARZİB'lerde kullanılmıştır. Aynı zamanda çinko iyonları ileten polimerler (poliamid, polivinil bütiral, poli(viniliden diflorür), nafyon) kovalent organik çerçeveler (COF) ve inorganik katmanlar (montmorillonit, trietil fosfat) arayüzler olarak değerlendirilmiştir. Hem 3D nano gözenekli kaplamalar hem de Zn-iyon iletken katmanlar esas olarak Zn metalini elektrolitlerden izole eder ve tekdüze Zn sıyırma/kaplama davranışlarına olanak sağlar. Bu arayüzler film şerit döküm cihazı yardımıyla, döndürerek kaplama, atomik katman birikimi yöntemleri ile çinko yüzeyine kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir [61].

2.2.3. Çinko İyonları İnterkale Edebilen Anot

Zn^{+2} -interkalasyonlu anot, Zn^{+2} ekleme/çıkarma mekanizmasına dayanan bir anot malzemesidir. Bu amaç için sülfür ve molibden-vanadyum oksitler çinko interkalasyonlu anot olarak ARZİB'lerde incelenmiştir [62],[63]. Ayrıca, son zamanlarda düşük çalışma voltajına sahip organik elektrot malzemelerin de anot olarak kullanımı araştırılmıştır. Örneğin, yüksek kapasite (1 A/g'de 315 mAh/g) ve dikkate değer bir döngü dayanıklılığı (10 A/g'de 1000 döngüden sonra %71,9 kapasite tutma oranı) sağlayan Zn-metal içermeyen bir 2,2',2''-(benzen-1,3,5-triyl)tris (1H-nafto [2,3-d]imidazol-4,9-dion (BTHI) (anot)/bakır hekzasiyanoferrat CuHCF (katot) tam hücre oluşturulmuştur [64].

2.3. Elektrolit

Elektrolit, bataryalarda iyon taşınım görevini gerçekleştirerek enerji depolamasında önemli bir rol oynamaktadır. Elektrolitin çözünürlüğü, iyonik iletkenliği, elektrokimyasal voltaj penceresi ve kararlılığı gibi özellikleri ARZİB'lerin performansını ve çevrim kararlılığını önemli ölçüde etkilemektedir [65]. Sulu elektrolitler yanıcı organik çözücülerin kullanıldığı bataryalara göre daha güvenilirdir ve uygun fiyatlıdır. Sulu elektrolit çözeltileri, yüksek iyon ayrışması ve düşük viskozite nedeniyle organik elektrolitlere (10^{-3} – 10^{-2} 1/Ω cm), polimer elektrolitlere (10^{-7} – 10^{-3} 1/Ω cm) ve inorganik katı elektrolitlere (10^{-7} – 10^{-2} 1/Ω cm) kıyasla daha yüksek iyonik iletkenliğe ($\sim 10^{-1}$ 1/Ω cm) sahiptir [66]. Daha yüksek iyonik iletkenlik pilin daha hızlı şarj ve deşarj olmasını sağlar. Ayrıca düşük sıcaklıklarda pilin daha kararlı performans sergilemesini sağlar ve milimetre kalınlığında elektrotların kullanılmasına imkân tanıyarak enerji yoğunluğunu artırır. Sulu elektrolit içeren pillerin sahip olduğu avantajların yanı sıra, performanslarını sınırlayıcı faktörleri de bulunmaktadır. Bu faktörlerden biri, suyun 1,23 V'luk dar bir termodinamik elektrokimyasal kararlılık penceresine sahip olmasıdır [67]. Suyun ayrışmasının termodinamik potansiyeli sıcaklıkla değişir. Suyun ayrışmasını tetikleyen potansiyel fark ΔE_0 , Gibbs serbest enerji farkına ($\Delta G = -nF\Delta E_0$) göre termodinamik olarak belirlenebilir. Bu eşitlikte ΔG , n, F ve ΔE_0 sırasıyla Gibbs serbest enerji değişimi, transfer edilen elektron miktarı, Faraday sabiti (96500 C/mol elektron) ve potansiyel farkı ifade eder. Suyun ayrışması için ΔE_0 yaklaşık olarak 1,23 V'tur [68]. Suyun

elektrokimyasal kararlılığı dikkate alındığında, uygulanan potansiyel hidrojen oluşum reaksiyonundan (HER) daha düşük veya oksijen oluşum reaksiyonundan (OER) daha yüksek olduğunda, su molekülleri hidrojen ve oksijene ayrılmaktadır. Suyun ayrışması, aşağıdaki reaksiyonda (reaksiyon 2.5) gösterildiği gibi geri dönüşü olmayan bir süreçtir [69]:



Bu süreç sırasıyla katot ve anotta meydana gelen iki kısma ayrılır. Katot tarafında OER (reaksiyon 2.6) meydana gelir [69]:



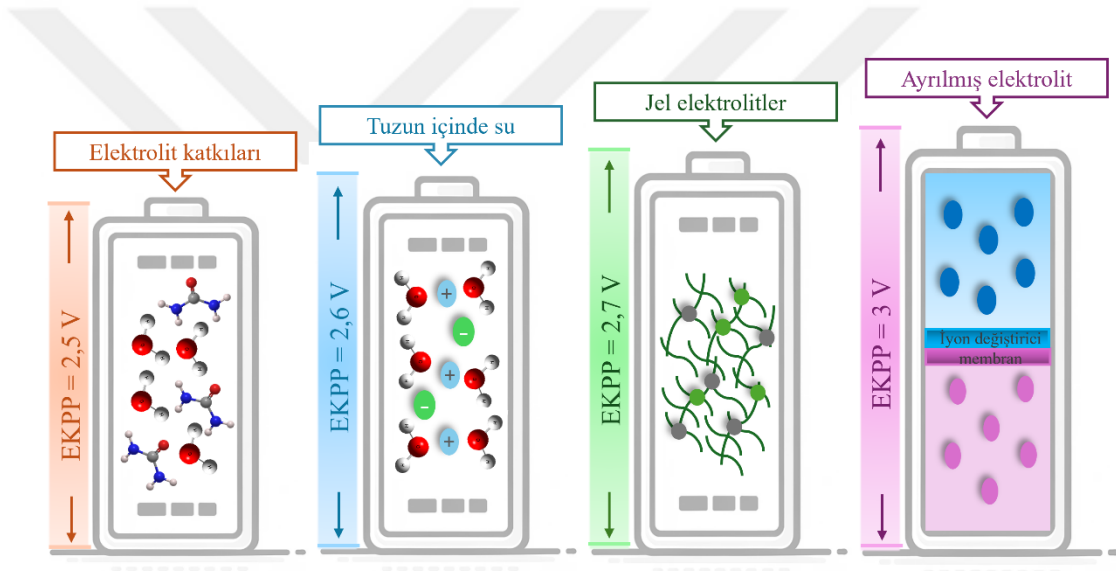
Anot tarafında ise HER (reaksiyon 2.7) meydana gelir [69]:



Sulu elektrolitlerin elektrokimyasal olarak kararlı olduğu potansiyel pencereleri (EKPP), sırasıyla katot ve anottaki OER ve HER tarafından kontrol edilir. Suyun teorik ayrışma potansiyeli yukarıda da bahsedildiği gibi oldukça düşüktür ve gerçek çalışma voltajı 2,0 V'ı geçmemektedir. Bu nedenle, yüksek voltajlı çinko pil tasarımı için zorlayıcı faktörlerden biri suyun sahip olduğu dar EKPP'dir. EKPP'yi genişletmek için uygulanan stratejilerden biri, su molekülleri ve elektrotlar arasındaki teması azaltmaktır. Örneğin, sodyum dodesil sülfat (SDS, EKPP > 2,5 V, **Şekil 2.3**) ve 21 M lityum bis(triflorometan)sülfonimid (LiTFSI, tuz içinde su, EKPP > 2,6 V, **Şekil 2.3**) elektrot yüzeyinde hidrofobik bir tabaka oluşturarak su moleküllerinin geçişini etkili bir şekilde engeller [70]. Su moleküllerini yakalamak ve hidrojen bağı ile hareketlerini kısıtlamak için sodyum aljinat hidrojenlerin polar gruplarından faydalanılarak jel elektrolit (EKPP > 2,7 V, **Şekil 2.3**) oluşturulmuştur [71]. Ayrıca, iyon değiştirici membran kullanılarak (ayrıştırılmış elektrolit, EKPP > 3,0 V, **Şekil 2.3**) katodik ve anodik elektrolit ayrıştırılır böylece yüksek H^+ ve OH^- konsantrasyonları sırasıyla OER ve HER'yi engeller [72].

ARZİB elektrolitlerini hazırlamak için oksidatif çinko tuzu ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), çinko halojenür (ZnCl_2), çinko sülfat (ZnSO_4) ve organik çinko tuzları ($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$),

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), kullanılmış ve her biri farklı elektrokimyasal özellikler göstermiştir [73]. Sulu elektrolit $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ tuzu kullanılarak hazırlanan Zn/CuHCF hücresinin kararlı bir çevrim performansı sergilememesinin nedeni özellikle yüksek voltaj bölgesinde güçlü oksidatif olan nitrat anyonların elektrotlara saldırması ve çinko folyonun korozyona uğramasıdır [35]. Bu oksidatif çinko tuzu ile karşılaştırıldığında, ZnCl_2 'nin sahip olduğu düşük oksidatif klor anyonu daha az yan reaksiyona neden olur. Bu nedenle bu tuzun Zn anot ile uyumluluğu daha yüksektir. Çinko klorür tuzunun sudaki çözünürlüğünün ($\sim 30 \text{ M}$) oldukça yüksek olmasına rağmen kararlı anodik elektrokimyasal potansiyel penceresi (1 M ZnCl_2 sulu çözeltisi için $\sim 0.75 \text{ V}$) dardır; bu da yüksek performanslı ARZİB'lerde kullanılabilirliğini kısıtlamaktadır [73].

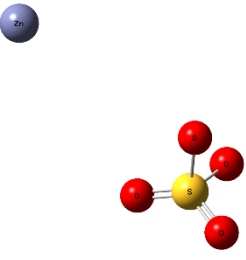
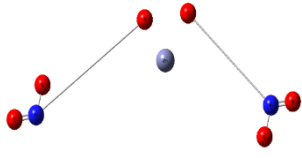
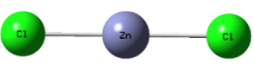


Şekil 2.3: Farklı elektrolitlerde EKPP'nin şematik gösterimi.

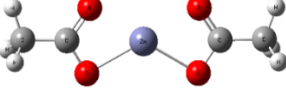
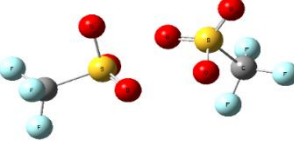
Oksidatif ve halojenür çinko tuzlarına kıyasla ZnSO_4 bazlı elektrolit tuzları geniş bir elektrokimyasal pencereye ($\sim 2,3\text{-}3,4 \text{ V}$) sahiptir ve daha iyi bir anodik kararlılık sergilemektedir. Buna ek olarak, ZnSO_4 elektrot malzemeleriyle uyumlu olması ve düşük maliyeti ile ARZİB'lerde en yaygın kullanılan inorganik tuzdur [37]. Zn^{+2} iyonları elektrotlar arasında tek iyon halinde hareket etmek yerine, sulu çözeltide altı serbest H_2O molekülü ile koordine olma eğilimindedir ve $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ kümesi şeklinde bir konfigürasyonda bulunmaktadır [74]. Hidratlı kompleksin bu solvasyon yapısından salınan aktif su molekülleri, Zn^{+2} 'nin elektrodepozisyonunda, elektrolit/anot arayüzeyinde çeşitli yan reaksiyonları kolayca tetikleyebilir ve

arayüzey stabilitesini bozabilir [75]. Organik çinko tuzu $Zn(CF_3SO_3)_2$ 'ın içerdiği $CF_3SO_3^-$ bağları Zn^{+2} kationlarını çevreleyen H_2O moleküllerinin koordinasyon sayısını ve solvasyon etkisini azaltmaktadır. Ayrıca, bu tuz geniş bir elektrokimyasal pencereye ($\sim 2,3-3,4$ V) sahiptir, Zn çözünme/birikme Kulombik verimi yüksektir, polarizasyonu düşüktür ve tersinirliği iyidir. Bu özellikleri ile $Zn(CF_3SO_3)_2$ ARZİB'ler için oldukça iyi bir elektrokimyasal performans sergilemektedir [73]. Çeşitli inorganik çinko tuzlarının ve organik çinko tuzlarının avantajları ve dezavantajları **Tablo 2.1**'de belirtilmiştir.

Tablo 2.1: ARZİB'ler için çeşitli elektrolit tuzlarının özelliklerinin karşılaştırılması [76].

Elektrolit Tuzu	Avantaj	Dezavantaj
 $ZnSO_4$	- Düşük maliyetlidir (0,7 €/g). - Elektrot malzemeleriyle uyumu yüksektir. - Geniş elektrokimyasal pencereye sahiptir.	Çinko hidroksit sülfat bileşiklerin oluşmasına neden olur.
 $Zn(NO_3)_2$	Düşük maliyetlidir (0,39 €/g).	NO_3^- güçlü oksidatiftir. - Zn folyoyu ciddi şekilde aşındırır. - Düşük anodik stabiliteye sahiptir.
 $ZnCl_2$	Cl^- düşük oksidatiftir. - Düşük maliyetlidir (0,17 €/g).	- Anodik kararlı potansiyel penceresi dardır. - Düşük anodik stabiliteye sahiptir.

Tablo 2.1: (Devam)

 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	• Biyouyumluluğu ve biyobozunurluluğu iyidir.	• Zayıf alkali özellik göstermesi çinko yüzeyinde pasivasyon tabakası oluşturabilir. • Yüksek maliyetlidir (3,58 €/g).
 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	• Yüksek anodik stabiliteye sahiptir. • Geniş elektrokimyasal pencereye sahiptir.	• Yüksek maliyetlidir (4,76 €/g).

Bataryalarda önemli bileşenlerden biri olan elektrolit çinko anot ile doğrudan temas kurmaktadır ve bu durum anot/elektrolit arayüzey problemlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, anot/elektrolit arayüzeyi iyileştirmek için elektrolit optimizasyonu yapılmaktadır. Elektrolit optimizasyonu temel olarak sulu elektrolite daha düşük standart indirgeme potansiyeline sahip bazı katyonik katkı maddelerinin veya daha büyük polariteye sahip organik moleküllerin eklenmesiyle elektrostatik kalkan oluşturularak, elektrolite iyonlar ekleyerek çinko birikiminin tercih edilen kristal yönelimini teşvik ederek ve elektrolitin su molekülü içeriğini düzenleyerek yapılmaktadır. Elektrolite eklenen katkı maddeleri anot tarafında meydana gelen yan reaksiyonların oluşmasını hafiflettiği gibi EKPP'yi genişletebilir, çinko dendrit büyümesini baskılayabilir ve böylece arayüzey kararlılığını koruyabilmektedir. Bu katkı maddeleri genel olarak iyonik katkı maddeleri, organik katkı maddeleri, inorganik katkı maddeleri ve metal katkı maddeleri olarak sınıflandırılmaktadır [77].

Elektrolit katkı maddelerinin çalışma mekanizmaları 5'e ayrılabilir:

- Anot yüzeyinde çekirdeklenmenin tetiklenmesi
- Elektrostatik kalkan oluşturulması
- Solvasyon yapısının ayarlanması
- Biriktirme yöneliminin düzenlenmesi
- Katı elektrolit fazlar arası katman oluşturulması

2.4. Katot Malzemeleri

Katot, bir batarya sisteminin önemli bileşenlerinden biridir. Deşarj sırasında çinkonun yükseltgenmesiyle açığa çıkan Zn^{+2} iyonları katoda gelir ve böylece elektron üretilir. Katot malzemelerin teorik kapasitesi, elektron transfer sayısı ve aktif malzemenin kütlesinin yardımıyla Faraday Yasası kullanılarak bulunur. Teorik kapasite hesaplanırken aşağıdaki formül (formül 2.8) kullanılır [72].

$$\text{Teorik Kapasite (mAh/g)} = (F \times n) / (3,6 \times M_A) \quad (2.8)$$

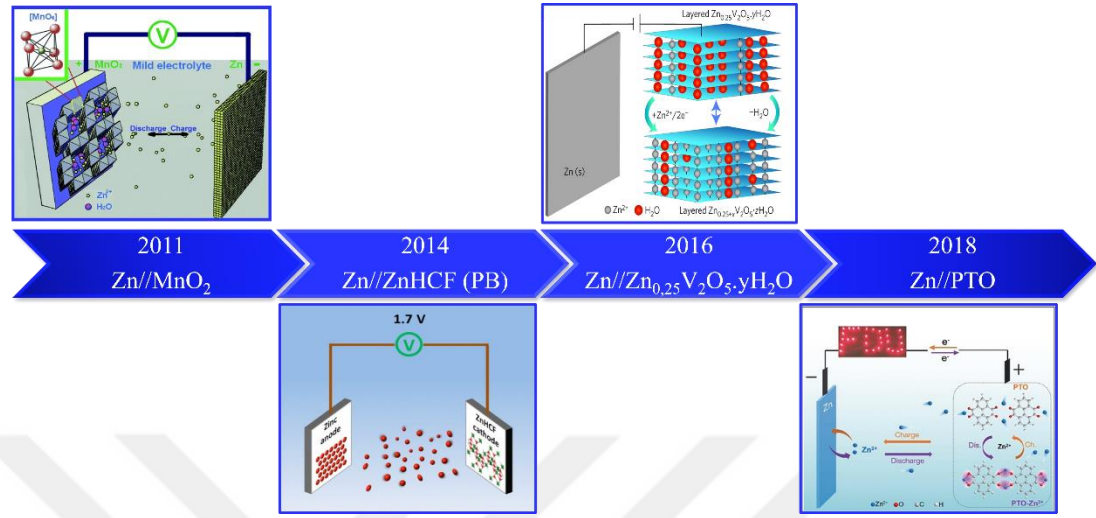
Burada, F, n ve M_A sırasıyla Faraday sabitini (96485 C/mol), transfer edilen elektron sayısını ve aktif malzemenin mol kütlesini (g/mol) ifade eder. Mangan (Mn)-bazlı ve vanadyum (V)-bazlı oksitler ARZİB'lerde kullanılan yaygın interkalasyon tipi malzemelerdir ve 308-589 mAh/g aralığında teorik kapasitelere sahiptir. Benzer kapasiteler sergilemelerine rağmen genel olarak vanadyum-bazlı bileşiklerin ortalama çalışma voltajı 1 V'tan düşüktür fakat mangan-bazlı malzemeler (1,2-1,4 V karşı Zn^{+2}/Zn) daha yüksek bir çalışma voltajı sergilemektedir [72]. Prusya mavisi ve türevleri (PBA) katotların çalışma voltajları (1,6 – 1,8 V) yüksek olmasına rağmen teorik kapasiteleri mangan-bazlı, vanadyum-bazlı ve organik katotlara göre daha düşüktür (< 100 mAh/g). İnorganik bileşiklerle karşılaştırıldığında, koordinasyon tipi organik bileşiklerin teorik kapasitesi, çerçevelerinde bulunan aktif olmayan karbon nedeniyle daha düşük olma eğilimindedir. Karbon-bazlı organik bileşiklerin yapısal esnekliği sayesinde karbon iskeletine aktif koordinasyon gruplarının eklenmesiyle birlikte daha yüksek teorik kapasiteler elde edilebilir (örneğin 344 mAh/g, çalışma voltajı 0,84 V) [78].

İnterkalasyon tipi veya koordinasyon tipi malzemelerin aksine, dönüşüm tipi malzemeler yüksek teorik kapasiteli grubu oluşturmaktadır. ARZİB'lerde katot olarak

kullanılan kükürt (S), S/ZnS (≈ 1675 mAh/g) oldukça yüksek teorik kapasite gösteren çeşitli redoks reaksiyon çiftlerine sahiptir. Bununla birlikte, yavaş kinetik, geri dönüşü olmayan yan ürünler gibi sorunlar sulu Zn//S pillerinin kapasitesini ve gerçek elektrot potansiyelini kötüleştirmektedir. Elektrolit katkı maddesi I_2 reaksiyon bariyerlerini azaltarak Zn//S pillerde düşük voltaj histerezisi ve yüksek enerji verimliliği elde etmek için faydalı olduğu gözlemlenmiştir [79]. S'ye ek olarak, 611 mAh/g gibi etkileyici bir kapasite sağlayabilen katot malzemesi olarak selenyum (Se) kullanılan çinko-iyon sulu piller yakın bir zamanda önerilmiştir [80]. Fakat her ne kadar yüksek teorik kapasitelere sahip olsa da S ve Se'nin kütle ve elektron transfer sayısı açısından doğal avantajlarına rağmen, düşük çalışma voltajı (0,455-1,01 V) aşamaz bir engel olmaya devam etmektedir.

Mn-bazlı malzemeler, V-bazlı malzemeler, PBA'lar ve organik bileşiklere ek olarak, polianyonik bileşikler, molibden oksitler ve Chevral faz bileşikler dahil olmak üzere çeşitli malzeme türleri ARZİB'lerde katot olarak kullanılmıştır. $M_xMo_6T_8$ (M = metal iyonları; T = S, Se veya Te) genel formülüne sahip Chevral faz bileşikler, iyonik ve elektronik transfer kinetiği ile yapısında yüksek değerlikli katyonları barındırabilir, ancak genellikle düşük kapasite (<100 mAh/g) ve ortalama çalışma voltajı (0,35 V karşı Zn^{+2}/Zn 'ye karşı) nedeniyle sınırlı bir enerji yoğunluğu (Enerji yoğunluğu = $V \times \text{Kapasite}$, Wh/kg) gösterir [81]. Polianyon tipi bileşiklerin yapıları köşe ve/veya kenar paylaşımlı MO_x (M = V, Mn, Cr, Fe, Ti ve Co vb.) polihedraları ve $(XO_4)_m^{-n}$ veya $(X_mO_{3m+1})^{-n}$ (X = P, S, B ve Si vb.) tetrahedra anyon gruplarından oluşur. Genellikle, ARZİB'lerde polianyonlarla ilgili yapılan çalışmalar fosfat ve florofosfat üzerinedir. Birçok polianyonik bileşik, moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle nispeten düşük kapasiteler sergilese de PO_4^{-3} gruplarındaki P-O kimyasal bağları arasındaki güçlü etkileşim, 1,3 V'den yüksek katot voltajı sergilemesine olanak sağlar [82]. Molibden (Mo) oksitler, mangan ve vanadyum oksitlere kıyasla genellikle daha düşük iletkenlik ve tersinir kapasite (<200 mAh/g) sergilemektedir. Yüksek kapasitelerine rağmen, düşük deşarj platosu ARZİB'lerde katot olarak kullanılmasını kısıtlamaktadır. Buna ek olarak, Mo'nun yüksek maliyeti, büyük ölçekli enerji depolaması için sınırlayıcı faktörlerdendir [83]. Bu nedenle, Mn-bazlı, V-bazlı malzemeler, organik bileşikler ve PBA ile karşılaştırıldığında yukarıda bahsedilen katotlar rekabet ortamında ARZİB'ler için geri planda kalmaktadır. Böylece bir sonraki bölümde, ayrıca tezin konusu olan Mn-bazlı, V-bazlı, organik katotlar ve

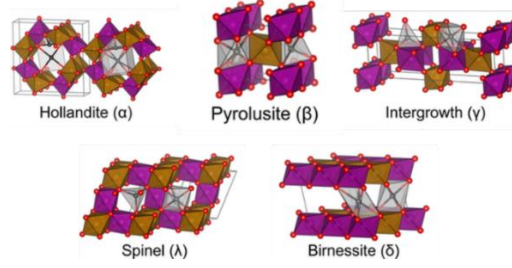
PBA'lar detaylı bir şekilde ele alınmıştır. Ayrıca, bu elektrotlarla ilgili önemli gelişmeler **Şekil 2.4**'te verilmiştir.



Şekil 2.4: Mangan-bazlı, Vanadyum-bazlı, Prusya Mavisi ve organik elektrotların ARZİB'lerdeki önemli gelişmeleri [84-87].

2.4.1. Mangan-Bazlı Katot Malzemeler

Mangan-bazlı oksitler, manganın yer kabuğunda en çok bulunan beşinci metal olması, düşük maliyetlileri, çevre dostu özellikleri, manganın (Mn) sahip olduğu zengin redoks kimyası nedeniyle elektrokimyasal enerji depolamada ve dönüşümünde büyük ilgi görmektedir. Bu oksitler arasında MnO_2 , bir elektron veya iki elektron transferine bağlı olarak sırasıyla 308 mAh/g veya 616 mAh/g'lik yüksek teorik kapasitesi ve ortalama deşarj potansiyeli ($\sim 1,35$ V) ile ARZİB'lerde katot olarak kullanımı tercih edilmektedir. Kristalin MnO_2 malzemeleri, köşeleri veya kenarları aracılığıyla bağlanan $[\text{MnO}_6]$ oktahedral birimlerin meydana getirdiği çeşitli tünel ve katmanlı yapılardan oluşur. **Şekil 2.5**'te gösterildiği gibi, MnO_2 polimorfları (i) tünel tipi α - MnO_2 (2x2), β - MnO_2 (1x1), γ - MnO_2 (1x2), (ii) δ - MnO_2 katmanlı formlar ve (iii) λ - MnO_2 spinel tipi yapılar olmak üzere üç kategoriye ayrılmaktadır [88].



Şekil 2.5: MnO₂ polimorfları [89].

λ -MnO₂, [1×1] tünellerden oluşan üç boyutlu spinel yapıya sahip MnO₂'nin yarı kararlı bir formudur. Bu polimorf, MnO₂ polimorfları arasında 33,8 mAh/g'lık en düşük kapasite ile zayıf bir elektrokimyasal performans sergilemektedir. Sınırlı kapasitesi Zn⁺² iyonların transferini engelleyen kısıtlı sayıdaki 3D tünellerden kaynaklanmaktadır. γ -MnO₂ hibrit tünel yapısına sahiptir ve alkali Zn-MnO₂ pillerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. δ -MnO₂ (birnessite)'in katmanlar arası mesafesi (7.0 Å) oldukça geniştir. Katmanlar arasında bulunan çeşitli katyonlar ve yapısal su MnO₆ katmanların kararlı olmasına yardımcı olmaktadır. ARZİB'lerde kapsamlı olarak incelenen katot malzemeleri sırasıyla [2×2] ve [1×1] tünel yapılarına sahip α -MnO₂ ve β -MnO₂'dir. β -MnO₂ termodinamik olarak en kararlı yapılardan biridir [90]. Yapılan çalışmalar, β -MnO₂'nin ARZİB'lerde 225 mAh/g gibi dikkate değer bir deşarj kapasitesi sergilediğini ve 2000 çevrim sonra %94 kapasite korunmasıyla yüksek elektrokimyasal performansa sahip olduğunu göstermiştir [91]. MnO₂ ARZİB'ler için katot malzemesi olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır; fakat elektrokimyasal performansını etkileyen aşağıda sıralanan problemleri bulunmaktadır:[92]

- Jahn-Teller etkisi
- Düşük elektrik iletkenliği
- Yavaş iyon difüzyonu
- Faz geçişi

Çeşitli kristal yapılarına rağmen MnO₂ köşeleri ve/veya kenarları paylaşan MnO₆ oktahedral (Oh) agregasyonlarından oluşur. Temel birim olan MnO₆, merkezinde mangan katyonu ile altı adet oksijen koordinasyonunun simetrik olarak düzenlenmesiyle meydana gelir. MnO₆ Oh'da bulunan elektrik alanı d orbitallerinin ayrılmasına yol açarak e_g ve t_{2g} dejenere orbitallerine neden olur. Çift dejenere e_g orbitalleri (d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$) ile karşılaştırıldığında, daha düşük enerjili t_{2g} üç dejenere

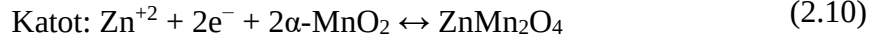
orbitallere (d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz}) ayrılır. Mn^{+4} ile karşılaştırıldığında, yüksek spin durumundaki Mn^{+3} yarı dolu d_z^2 ve boş $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri ile bozulmuş bir elektron dağılımına sahiptir. Bu durum, eksenel Mn-O bağlarının gerilmesine ve ekvatorial Mn-O bağlarının kısılmasına neden olur. Bu, önemli bir koordinasyonla sonuçlanır ve Jahn-Teller (J-T) etkisi olarak bilinen, MnO_6 oktahedrasının tetragonal distorsiyonuna neden olur. Sonuç olarak, Mn bazlı malzemelerin Mn^{+2} formuna çözünmesi, Mn^{+3} ($2Mn^{+3} \rightarrow Mn^{+2} + Mn^{+4}$) orantısızlığının neden olduğu J-T bozulmasından kaynaklanabilir. Elektrolite $MnSO_4$ ($\sim 0,1$ M) eklenmesi, grafen ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ile katot yüzeyinin kaplanması, mangan oksit katmanları arasına veya tünel yapılarına metal iyonların eklenmesi ile mangan-oksijen bağlarının oluşması, J-T etkisini yani manganın çözünmesini yavaşlatmak için uygulanan yöntemlerdir [90].

ARZİB'lerin elektrokimyasal reaksiyonu katot ve anot arasında elektron transferini içerir ve katodun iletkenliği reaksiyonun hızlı kinetiğini etkileyen önemli bir faktördür. Bununla birlikte, çoğu mangan dioksit, hızlı şarj-deşarj performanslarını etkileyen zayıf elektriksel özelliklere sahiptir. Ticari MnO_2 'nin elektrik iletkenliği, $5,88 \times 10^{-2}$ S/m'dir. Bu da yüksek enerji yoğunluklarında elverişsiz yüksek hız performansına neden olur. Grafen, karbon nanotüpler (CNT) gibi iletken matrislerle MnO_2 'lerin birleştirilmesi, oksijen boşluklarının oluşturulması, metal iyonların (anyon, F, S, N; katyon, Co, Ni, Ce) kristal yapıya dahil edilmesi, elektron transfer verimliliğini artırabilir, Zn^{+2} difüzyonunu kolaylaştırabilir ve böylece yüksek çinko depolama performansının elde edilmesine olanak sağlar [92].

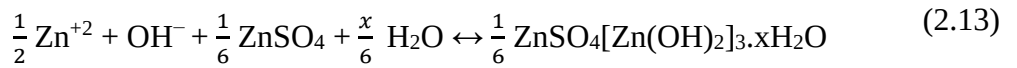
ARZİB'lerde kullanılan mangan-bazlı katotların reaksiyon mekanizmaları karmaşıktır ve tersinmez faz dönüşümü kapasite kayıplarına neden olmaktadır. Mangan-bazlı katotların ARZİB'lerde incelenen enerji depolama mekanizmaları beş kategoriye ayrılabilir:

- Zn^{+2} ekleme/çıkarma mekanizması
- Kimyasal dönüşüm mekanizması
- H^+ ekleme/çıkarma mekanizması
- H^+ ve Zn^{+2} birlikte ekleme/çıkarma mekanizması
- MnO_2 'nin çözünme/birikme mekanizması

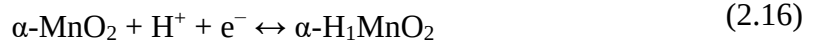
ZnSO₄ veya Zn(NO₃)₂ sulu elektrolitinden gelen Zn⁺² tersinir şekilde α-MnO₂ tünel yapısına girebilir ve çinko, deşarj ve şarj sırasında tersinir olarak çözünmeye/birikmeye uğrar. Anot (2.9) ve katot (2.10) reaksiyonları aşağıda verilmiştir:[86]



Kimyasal dönüşüm reaksiyon mekanizmasında, deşarj sırasında MnO₂, H₂O'dan (reaksiyon 2.11) gelen H⁺ ile reaksiyona girerek MnOOH (reaksiyon 2.12) oluşur. Sistemin yük dengesini sağlamak için, OH⁻ iyonları sulu elektrolitte ZnSO₄ ve H₂O ile reaksiyona girerek büyük pul benzeri ZnSO₄[Zn(OH)₂]₃.xH₂O (ZHS) (reaksiyon 2.13) yapısının oluşumuna neden olur. Anotta meydana gelen reaksiyon (2.14) ve kimyasal dönüşüm reaksiyonu (2.15) aşağıdaki gibi formüle edilebilir:[93]

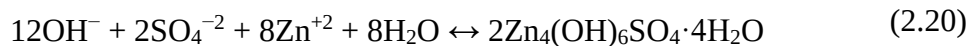
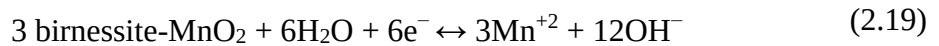
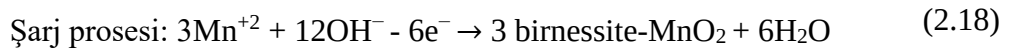
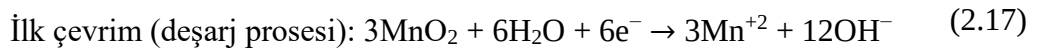


MnO₂ ve MnOOH arasındaki kimyasal dönüşüm reaksiyonundan farklı olarak, α-MnO₂ tünellerine sadece H⁺ interkale olduğu gösterilmiştir. Protonun yapıya eklenmesiyle birlikte, arayüzeyde H₃O⁺ iyonlarının eksikliğine ve sonuç olarak arayüzey pH'ındaki artışla ilişkili olarak ZHS çökmesine neden olur. Reaksiyon mekanizması (2.16) aşağıdaki gibi ifade edilebilir:[94]



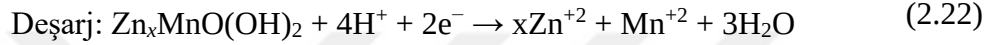
Buraya kadar bahsedilen reaksiyon mekanizmaları arasında en yaygın olarak kabul gören enerji depolama mekanizması H^+ ve Zn^{+2} 'nin birlikte eklenmesi/çıkarılması olmuştur. İlk olarak Wang ve arkadaşları tarafından MnO_2 'nin ardışık olarak H^+ ve Zn^{+2} interkalasyon süreçleri gösterilmiştir. Deşarj galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği (GITT) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleriyle gözlemlenen farklı reaksiyon kinetiği, ilk voltaj platosundaki reaksiyonun H^+ 'nin daha küçük boyutu ve daha hızlı olması nedeniyle protonun yapıya girmesinden kaynaklandığını; ikinci platoda ise Zn^{+2} 'nin MnO_2 yapısına interkale olduğunu ortaya koymuştur [95].

MnO_2 'nin çözünme/birikme mekanizması Liang ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [96]. MnO_2 'nin çözünmesinin ve birikmesinin enerji depolama sürecinde önemli bir kapasiteye katkıda bulunduğu sonucuna varmışlardır. İlk deşarj sırasında (2.17), MnO_2 'nin J-T etkisi ile çözünmesi sonucu elektrolitte Mn^{+2} bulunur ve sonraki şarj işleminde, Mn^{+2} elektrot yüzeyinde MnO_2 yerine birnessite- MnO_2 (2.18) olarak birikir. Sonraki döngülerde (2.19), birnessite- MnO_2 ve Mn^{+2} şarj/deşarj (2.20) sırasında tersinir şekilde çözülür/birikir [96].



$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{+2}$ çözünme/birikme reaksiyonundan farklı olarak Chen ve arkadaşları sulu Zn-MnO_2 pilleri için çinko sülfat hidroksit destekli bir çözünme/birikme reaksiyonunu önermişlerdir [97]. $\alpha\text{-MnO}_2$ katodun rolünün protonu tüketerek ZHS oluşumunu tetiklemek olduğunu ve elektrolite salınan Mn^{+2} 'nin bir sonraki şarjda (2.21) birikmesi

için bir mangan kaynağı sağladığını ve α - MnO_2 'nin sonraki döngülerde çok az kapasiteye katkıda bulunduğunu ortaya koymuşlardır. Enerji dönüşümü, katmanlı $\text{Zn}_x\text{MnO}(\text{OH})_2$ (2.22) ve ZHS arasındaki tersinir çözünme/birikme ile gerçekleşmektedir. Bu enerji depolama mekanizmasına göre, ZHS'nin (2.23) yalnızca döngü performansını etkileyen bir yan ürün olmaktan ziyade aktif bir malzeme olarak önemli bir rol oynadığı öne sürülmektedir. Enerji depolama mekanizması aşağıdaki şekilde gösterilmiştir:[97]

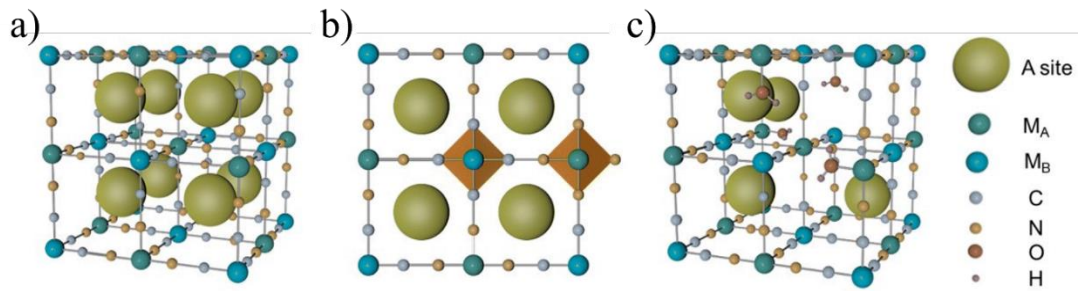


Reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması, yüksek performanslı sulu mangan dioksit bazlı ARZİB'lerin geliştirilmesi için önemlidir.

2.4.2. Prusya Mavisi Katot Malzemeler

Prusya mavisi (PB), 1710 yılında keşfedilmesinden bu yana 300 yılı aşkın bir süredir bilinmektedir. 18. ve 19. yüzyıllarda PB, boya pigmenti ve tekstil ürünlerin renklendirilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmıştır. PB'nin ve ilgili bileşiklerin yapısal özellikleri, 1936'da X-ışını analizi kullanılarak Keggin ve Miles tarafından araştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, PB'nin kübik bir yapıya sahip olduğu, demir atomların kübik kafesin köşesinde yer aldığı ve CN grubunun ise kafesin kenarlarında yer aldığı gösterilmiştir. Prusya mavisi $\text{A}_2\text{M}_\text{A}\text{M}_\text{B}(\text{CN})_6$ formülü ile gösterilmektedir. Bu formülde yer alan A; Li^+ , Na^+ , K^+ ve zeolit suyu gösterirken, M_A ; Fe, Ni, Mn, Zn, V, Cu elementleri ve M_B ise Fe, Co, Cr geçiş metali elementlerini içermektedir. Sulu çözeltideki yüksek kararlılığı nedeniyle, ferrisiyanür sentez için birincil hammadde olarak kullanılmaktadır, bu nedenle çerçevedeki M_B bölgeleri demir tarafından işgal edilmektedir (Şekil 2.6). PB, CN ligandının azot ve karbon atomlarının M_B ve M_A atomlarıyla birleşerek açık iyon kanallarının ve geniş bir boşluk olan A bölgesinin oluşturduğu gövde-merkezli kübik yapıya sahip bir tür metal koordinasyon bileşiğidir. Her bir çerçeve kanalının (A bölgesi) yaklaşık uzunluğu 4,6 Å'dur. Kübik kafesteki

M_A iyonları ve $C\equiv N$ ligandındaki azot atomları bir $M_A N_6$ oktahedron oluşturur. M_B iyonları ve C-N ligandındaki karbon atomları, metal iyonların yapıya girmesine olanak sağlayabilen üç boyutlu açık sert çerçeveye sahip yüz-merkezli kübik kafes yapısı olan bir $M_B C_6$ oktahedron oluşturur. Bağlanma açısından değerlendirildiğinde (örneğin Fe-PB) siyanür C atomu düşük spin durumunda $[M_B-LS(C)]$ bulunan M_B 'ye (Fe) kovalent olarak bağlanırken, N atomu yüksek spin durumunda $[M_A-HS(N)]$ bulunan M_A 'ya iyonik olarak bağlanır. Mükemmel bir PB'de, hem M_B-LS hem de M_A-HS eşit sayıda bulunmaktadır [98].



Şekil 2.6: a) İdeal Prusya mavisi analog kristal yapısı, b) İdeal Prusya mavisi çerçevesi ve koordinasyon formu, c) Yapısal su içeren Prusya mavisi çerçevesi [98].

Neff tarafından 1978 yılında Prusya Mavisi'nin (PB) elektrokimyasal aktivitesi rapor edilmiştir. PB'ler elektrokromik özellikler sergilemektedir ve elektrokataliz, potansiyometrik ve amperometrik sensörler ile son zamanlarda elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde elektrot malzemeleri olarak yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. PB'ler, 3D açılmış çerçeveleri ve geniş iyon kanalları sayesinde pil uygulamaları için interkalasyon malzemeleri olarak kullanılmaktadır ve bu nedenle çinko piller için elektrot malzemesi olarak tercih edilmektedir. Trócoli ve arkadaşları tarafından ilk olarak bakır hekzasiyanoferrat ($CuHCF$) elektrot malzemesinin elektrokimyasal performansı 20 mM çinko sülfat çözeltisinde incelenmiş ve bu katodun teorik kapasitesinin (60 mAh/g) %90'ını sergilediği 1 C akım yoğunluğunda ortalama 1,73 V deşarj potansiyeli ile 100 çevrimden sonra kapasitesinin %96'sını koruduğu rapor edilmiştir [99]. Zhang ve arkadaşları, çinko hekzasiyanoferrat ($ZnHCF$) elektrodun sulu çinko iyon pillerde ilk kez kullanımını göstermişlerdir. Bu katot, oldukça yüksek bir çalışma voltajı (1,7 V) sergilemiş ve 1 M $ZnSO_4$ sulu elektrolitte 5C akım yoğunluğunda 64,4 mAh/g deşarj kapasitesi sağlamıştır. $ZnHCF$ elektroduna çinko iyonların interkalasyon mekanizması XRD tekniği ile incelenmiş ve deşarj ile şarj

proseslerinden sonra yapının oldukça kararlı olduğu gösterilmiştir [87]. ZnHCF ve CuHCF elektrotlarında M_A bölgesinde Zn ve Cu iyonları bulunmaktadır; fakat bu iyonlar elektrokimyasal performans esnasında aktif değildirler sadece tek bir Fe^{+2}/Fe^{+3} redoks çifti reaksiyonda yer almaktadır. Ayrıca bu metal bileşik elektrotlar sulu çinko iyon bataryalar için düşük voltaj kararlılığına (100 çevrim) ve yaklaşık 60 mAh/g'lık düşük deşarj kapasitesine sahiptir. Farklı olarak, M_A bölgesinde elektrokimyasal olarak aktif Mn, Fe, Co veya V iyonları bulunduğunda, reaksiyona iki redoks bölgesi katılabilir. Bu durum, iki redoks merkezinin varlığı nedeniyle ZnHCF ve CuHCF'den daha büyük bir çalışma voltajına ve kapasitesine sahip PB türevlerinin elde edilmesine olanak sağlar. Ma ve arkadaşlarının sentezledikleri kobalt hekzasiyanoferrat ($CoFe(CN)_6$) elektrot 4 M $Zn(OTf)_2$ sulu elektrolit içerisinde 0,3 A/g akım yoğunluğunda 173,4 mAh/g'lık oldukça yüksek deşarj kapasitesi sergilemiştir. Bu katot, yüksek akım yoğunluğunda (6 A/g) bile 109,5 mAh/g'lık kapasite ile 2200 çevrim boyunca kararlı bir çevrim performansı göstermiştir. $CoFe(CN)_6$ katodun çinko iyonları depolama mekanizmasını (reaksiyon: $Co(III)(Fe(III)(CN)_6) + xZn \leftrightarrow Zn_xCo(III)((Fe(III)(CN)_6)_{1-x}(Co(II)(Fe(II)(CN)_6))_x$) incelediklerinde, çinko iyonlarının eklenmesi/çıkarılmasına eşlik eden elektrokimyasal reaksiyonun yüksek oranda tersinir olduğu sonucuna varmışlardır [100]. Kobaltın aksine, mangan içeren PB'ler mangan-bazlı katot malzemelere benzer şekilde sulu elektrolit içerisinde kararsızdır ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında ternisir olmayan faz dönüşümü meydana gelmektedir. Örneğin, $K_2MnFe(CN)_6$ elektrodu yapıya çinko iyonların girmesiyle birlikte rhombohedron $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ yapısına dönüşmüştür [101]. Diğer bir çalışmada ise, $K_{1.76}Mn_{1.17}[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$ elektrot 3 M $Zn(OTf)_2$ sulu elektrolit içerisinde 3 M $ZnSO_4$ sulu elektrolite kıyasla 50 mA/g'de 123,8 mAh/g'lık deşarj kapasitesi ile ve 250 mA/g'de 500 çevrimden sonra %92'lik kapasite korunması ile daha iyi performans sergilemiştir. Bunun nedenini, OTf^- anyonlarının elektrot yüzeyine güçlü bir şekilde adsorbe olması ve böylece suyun oksidasyonunu önlemesi ve mangan iyonlarının çözünmesini baskılamasıyla açıklamışlardır [102]. Vanadyum-bazlı elektrotların problemlerinden biri sulu elektrolitte çözünmenin meydana gelmesidir; fakat vanadyum hekzasiyanoferratin (VHCF) yapısındaki $C \equiv N$ ligandların güçlü koordinasyon etkisi sayesinde vanadyumun çözünmesi engellenebilmektedir. Ayrıca, bu katot üç elektron transfer sürecini gösteren üç çift şarj-deşarj platosu V^{+3}/V^{+4} , V^{+4}/V^{+5} ve $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$ sergileyerek 0,5 A/g'da 187 mAh/g deşarj kapasitesi sağlamıştır. Bu elektrodun yük depolama

mekanizması incelenmiş ve VHCF'nin kristal yapısının ilk şarj işleminden sonra MnHCF elektrodun elektrokimyasal enerji depolama mekanizmasında görüldüğü gibi kübik fazdan rhombohedron faza dönüştüğü ve ardından çinko iyonların ekleme/çıkarma işlemlerinin rhombohedron fazda tersinir şekilde gerçekleştiği rapor edilmiştir [103]. Şimdiye kadar bahsedilen PB'lerin yük depolama mekanizmalarına sadece çinkonun katıldığı görülmektedir; fakat yakın bir zamanda yapılan diğer bir çalışmada VHCF'nin elektrokimyasal enerji depolama mekanizmasına çinko iyonlarının yanı sıra protonun da katıldığını ortaya koymaktadır [104].

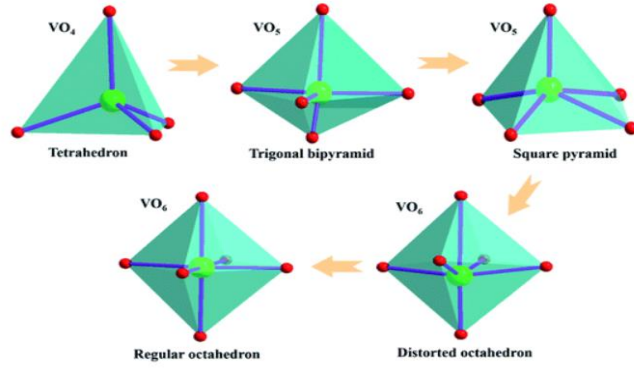
Demir hekzasiyanoferrat (FeHCF) elektrodun sahip olduğu N ile koordine edilmiş Fe (yüksek spinli Fe(III) iyonları) düşük çalışma voltajına ve zayıf hız performansına neden olmaktadır. Bununla birlikte, C ile koordine edilen Fe (düşük spinli Fe(III) iyonları) zayıf iletkenliğe sahiptir ve büyük sterik direnç oluşturmak için çevresindeki CN⁻ ile yakınlık kurmaktadır. Düşük spinli Fe'in sınırlı kullanımı PB'lerin iyi elektrokimyasal performans sağlamasını engellemektedir. Bu sorunun üstesinden gelmek için, FeHCF'de bulunan C-koordineli Fe, 2,3 V'ta yüksek voltaj taramasıyla etkinleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda, 1,9 V taramasına kıyasla 2,3 V'ta yeni bir 1,5 V yüksek voltaj platformu ortaya çıkmıştır. Başlangıçta, 0,75 V deşarj platformu daha yüksek deşarj kapasitesi sağlamış, ancak kapasite 300 çevrimden sonra hızla azalarak toplam kapasitenin sadece %21,9'una katkıda bulunmuştur. Buna karşılık, 1,5 V platformları sonraki döngülerde kapasiteye daha fazla katkıda bulunmuş ve 300 döngüden sonra toplam kapasitenin %59,6'sına ulaşmıştır. Ayrıca, aktifleştirilmiş malzemenin yüksek yapısal kararlılığı ve yüksek tersinir iyon girişi sayesinde, Zn//FeHCF pili 10.000 çevrimde %73 kapasite korunması göstermiştir.[21] Böylece, FeHCF elektrodun yüksek voltaj bölgesinde düşük spinli grubunu aktifleştirmek için farklı yöntemler uygulanmıştır. Bunlardan biri elektrolite sodyum dodesil sülfat (SDS) eklenmesiyle EKPP'nin 2,5 V'a genişletilmesidir [70]. Diğer yöntemde ise 7 M NaCF₃SO₃/0,1 M Zn(CF₃SO₃)₂ hibrit elektrolit kullanılarak EKPP 3,3 V'a genişletilmiş ve aynı zamanda elektrolite %2 hacimli vinilen karbonat eklenerek FeHCF katodunun çözünmesi engellenmiştir [105].

2.4.3. Vanadyum-bazlı Katot Malzemeler

Vanadyum oksitler, çeşitli oksidasyon durumlarına (V⁺⁵, V⁺⁴, V⁺³, V⁺²) ve metal iyonları interkalasyonu için elverişli kristal yapılara sahip olmaları nedeniyle

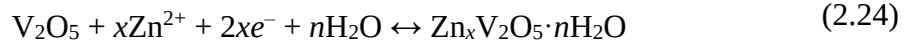
elektrokimyasal enerji depolamada yaygın olarak kullanılmaktadır. V-O polihedronunun kolayca bozulması, farklı koordinasyon polihedralarının (VO_4 tetrahedra, VO_5 kare piramitler, trigonal bipiramitler, bozulmuş/düzenli oktahedra) oluşmasına neden olur (**Şekil 2.7**). Tetrahedralarda vanadyum iyonları değişmez bir şekilde V^{+5} 'dir ve değiştirilmeye çalışıldığında büyük yapısal değişikliklere yol açar. Bu yüzden, saf tetrahedral zincirlerden oluşan vanadyum bazlı bileşiklerde tersinir çinko iyonu depolaması zordur. Trigonal bipiramitler ve kare piramitler, tetrahedrondan bir veya daha fazla oksijen atomu eklenerek elde edilir. Trigonal bipiramitlerin tabanındaki dört oksijen atomu eş düzlemlidir, oysa kare piramitlerde oksijen atomları eş düzlemlidir. Bu yapılar $\text{V}^{+4}/\text{V}^{+5}$ değerliklerine sahiptir. Kare piramitler, komşu piramit zincirlerinden gelen altıncı bir oksijen atomu eklenerek çarpık veya düzenli oktahedralara dönüşebilir. Çarpık ve düzenli oktahedraların vanadyum iyonları $\text{V}^{+4}/\text{V}^{+5}$ ve daha düşük değerliklerde (V^{+3} veya V^{+2}) olabilir. Bu çok yüzlü bağlantılar, zincirler, katmanlar veya üç boyutlu çerçeveler oluşturabilir ve çeşitli vanadyum oksit fazlarına dönüşebilir. Vanadyum elementinin oksidasyon durumu değişikliklerine eşlik eden polihedra dönüşümleri, kristal yapıları bozulmadan Zn^{+2} 'nin interkalasyonunu ve (de)interkalasyonunu kolaylaştırır **[106]**.

Vanadyum-bazlı katotlar arasında en yaygın kullanılan elektrot malzemelerinden biri olan V_2O_5 , Zn^{+2} iyonlarından (0,43 nm) çok daha büyük bir katman (0,577 nm) aralığına sahiptir. V_2O_5 'in rombohedral $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$, monoklinik veya tetragonal $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$ ve $\delta\text{-V}_2\text{O}_5$ olarak tanımlanan bazı polikristalin fazları mevcuttur. Bunlar arasında, ortorombik $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$, en kararlı kristal yapıyı sahiptir. $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 'in kristal yapısı, kenarları ve köşeleri keserek esas olarak VO_5 kare piramitlerinden oluşur ve üretilen V_2O_5 katmanları zayıf van der Waals kuvvetleri (V-O etkileşimleri) ile bağlanır **[107]**. V_2O_5 iki elektronlu bir redoks reaksiyonu sonucu deşarj prosesinde 589 mAh/g yüksek bir teorik çinko depolama kapasitesi sağlayabilmektedir **[108]**.



Şekil 2. 7: Farklı vanadyum koordinasyon polihedraları [106].

Zhang ve arkadaşları, ticari V₂O₅'i grafit ile kolay bir yöntem olan bilyalı değirmende öğütürerek katot olarak kullanmışlardır. Bu sentezledikleri malzeme, 3 M Zn(OTf)₂ sulu elektrolitinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda 470 mAh/g oldukça yüksek deşarj kapasitesi sağlamış olup, 4000 çevrim boyunca kapasitesinin %91'ini korumuştur. Reaksiyon mekanizmasını incelediklerinde, Zn⁺² ve H₂O'nun katmanlı V₂O₅ yapısına tersinir şekilde girdiğini ve bunun sonucu olarak katmanlar arası mesafenin 13,4 Å olan Zn_xV₂O₅·nH₂O yapısına dönüştüğünü göstermişlerdir. Reaksiyon mekanizmasını (2.24) aşağıdaki gibi ifade etmişlerdir [108]:



Vanadyum-bazlı katotların ARZİB'lerde enerji depolama mekanizmaları incelendiğinde mangan-bazlı katot malzemelere benzer şekilde yukarıda da bahsedildiği gibi sadece Zn⁺²'nin tersinir şekilde yapıya girip çıktığı ve hem çinkonun hem de protonun yük depolama mekanizmasında birlikte yer aldığı rapor edilmiştir. MnO₂ katot malzemelerinde de ele alındığı gibi protonun yapıya girmesinden dolayı elektrolitin pH'ı artmakta ve sülfat ile reaksiyon sonucu ZnSO₄(OH)₆·nH₂O (ZHS) çökeleği katot yüzeyinde oluşmaktadır. Bu oluşan yan ürün kapasite kayıplarına neden olmaktadır. Vanadyum-bazlı katotların problemlerinden biri elektrolit içerisinde çözünmesidir ve bunu engellemek için suyun aktivitesinin ve sudan kaynaklı yan reaksiyonların baskılandığı oldukça yüksek konsantrasyona sahip elektrolitler kullanılmaktadır. Zn(OTf)₂ elektroliti kullanıldığında, katot yapısına protonun interkalasyonu sonucu pul benzeri morfolojiye sahip Zn_x(OTf)_y(OH)_{2x-y}·nH₂O (ZHT) yan ürünün katot yüzeyinde oluştuğu gösterilmiştir [109].

Çoklu redoks kimyası, yüksek enerji yoğunluğu ve iyi çevrim kararlılığına sahip V_2O_5 ARZİB'ler için yüksek performanslı katot malzemeleri olmasına rağmen Zn^{+2} ile V_2O_5 katmanları arasındaki büyük elektrostatik etkileşim, yavaş iyon/elektron difüzyon kinetiğine neden olmaktadır. Çinko iyonların yavaş kinetik probleminin üstesinden gelmek için, V_2O_5 katmanları arasında H_2O molekülleri olacak şekilde hidratlı vanadyum oksitler sentezlenmiştir. Böylece, elektrostatik etkileşimi azaltarak hızlı iyon difüzyonuna olanak sağlar aynı zamanda yapısal su molekülleri “sütun” görevi görerek yapının daha kararlı olmasını ve iyon interkalasyon alanının genişlemesine imkân sağlar. Yan ve arkadaşlarının sıvı faz yöntemi kullanarak sentezledikleri $V_2O_5 \cdot nH_2O$ /grafen katot malzemesi 3 M $Zn(OTf)_2$ elektrolit içerisinde 900 çevrim sonra kapasitesinin %71'ini korumuştur. Yapısal suyun redoks reaksiyonlarında bir yük perdeleme ortamı olarak çalışması, katmanlar arası mesafeyi arttırması ve çinko iyonların etkin yükünü azaltması sayesinde oldukça yüksek enerji yoğunluğu (144 Wh/kg) sağlayan bir pil sistemi üretilmiştir [110].

Su moleküllerin V_2O_5 'in katmanları arasında bulunması yani aktif malzeme yapısına ön-interkalasyon yaklaşımı oldukça ilgi görmüştür. Bundan dolayı, metal iyonları, metal iyonu-su molekülü ile birlikte interkalasyonu ve organik moleküllerin ön-interkalasyonu ile V_2O_5 katotların kristal düzlem aralığı düzenlenmiş, elektronik bant yapısı optimize edilmiş, elektrokimyasal reaksiyon kinetiği geliştirilmiş ve çevrim ömrü iyileştirilmiştir [111].

Poliakrilonitril (PANİ) organik polimer molekülü vanadyum oksidin katmanları arasına başarılı bir şekilde ön-interkalasyon işlemi ile sentez sırasında eklenmiştir. Polimer moleküllerin ara katmana dahil edilmesi katmanlı yapıyı önemli ölçüde stabilize etmiş, ara katman aralığını genişletmiş ve kolay Zn^{+2} difüzyonu sağlamıştır. PANİ molekülü, Liu ve arkadaşları tarafından çözünme-kristalleşme stratejisine dayalı anilin monomeri ve ticari V_2O_5 kullanılarak hidrotermal reaksiyon yöntemiyle katmanlı V_2O_5 içerisine yerleştirilmiş böylece katmanlar arası mesafe (13,9 Å) önemli ölçüde genişletilmiştir. Daha da önemlisi, Zn^{+2} ve O^{2-} arasındaki elektrostatik etkileşim, PANİ'nin sahip olduğu π -konjuge yapısı ile etkili bir şekilde azaltılmış ve Zn^{+2} 'nin difüzyon kinetiğini arttırmıştır. Ayrıca, ara katmanda bulunan PANİ, elektron geçişini kolaylaştırmak için bir ara enerji bandı oluşturmuş, bu da elektron iletimini teşvik ederek çinko iyon depolama kinetiğini hızlandırmıştır. Bu avantajlar sayesinde PANİ- V_2O_5 katodu 3M $Zn(CF_3SO_3)_2$ sulu elektrolitinde 20 A/g akım yoğunluğunda

197,1 mAh/g kapasite sergilemiş ve kapasitesinin %97,6'sını 2000 çevrim boyunca korumuştur [112].

Güçlü elektrostatik etkileşimi azaltmak, yük transferi için aktivasyon enerjisini düşürmek amacıyla vanadyum oksitlerin katmanları arasına alkali metal iyonların (Li, Na, K), toprak alkali metal iyonların (Ca, Mg) ve geçiş metal iyonların (Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn) ön-interkalasyonu, çinko depolama performansını artırmak için en yaygın kullanılan stratejilerden biridir. Ayrıca, bu metal iyonların su molekülleriyle birlikte V_2O_5 'in katmanları arasında bulunması yüksek performanslı ARZİB'lerin elde edilmesini sağlamıştır [113]. Geng ve arkadaşlarının V_2O_5 ve mangan asetat malzemelerini kullanarak mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle sentezledikleri $Mn_{0.15}V_2O_5 \cdot nH_2O$ katot malzemesine daraltılmış bant aralığı kazandırılmıştır, bu da elektron/iyon taşıma kinetiğini ve çevrim sırasında yapısal kararlılığı artırmıştır. Böylece, $Mn_{0.15}V_2O_5 \cdot nH_2O$ katot 170 çevrimden sonra 0.1 A/g akım yoğunluğunda 367 mAh/g yüksek tersinir kapasite sağlamıştır. Dahası, 8000 çevrimden sonra 10 A/g yüksek akım yoğunluğunda dahi 153 mAh/g kararlı bir kapasite göstermiştir [114]. Ma ve arkadaşlarının sentezledikleri nano çubuk formundaki $Co_{0.24}V_2O_5 \cdot 0.94H_2O$ katot 1.7 V'un üzerinde çok daha yüksek bir voltaj sağlamış ve 432 Wh/kg yüksek bir enerji yoğunluğuna ulaşmıştır [115]. Zhou ve arkadaşlarının çalışmasında ise, hidrotermal reaksiyon yöntemiyle V_2O_5 ara katmanına çeşitli geçiş metal iyonlarının (örneğin Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} ve Cu^{+2} , vb.) ön interkalasyonu üzerine sistematik bir çalışma yürütmüşlerdir. Geçiş metal iyonlarının V_2O_5 'in ara katmanına eklenip eklenemeyeceğinin, değerlik durumlarından ziyade metal iyonlarının yarıçapına bağlı olduğunu bulmuşlardır. Küçük iyonik yarıçapa sahip metal iyonları (örneğin Co^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , vb. <80 pm) ön interkalasyon için uygunken, büyük iyonik yarıçapa sahip olanların (örneğin Ag^+ , 129 pm) interkalasyonu zordur. Sonuçlar, ARZİB'lerdeki V_2O_5 katotların elektrokimyasal performansının, ara katmana çeşitli geçiş metal iyonları (örneğin Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , vb.) eklenerek önemli ölçüde iyileştirilebileceğini ortaya koymuştur [116].

2.4.4. Organik Katot Malzemeler

Organik bileşikler, sürdürülebilirliği, düşük toksisiteye sahip olması ve biyolojik olarak parçalanabilir olma özellikleriyle ARZİB'lerde elektrot olarak kullanımları araştırılmıştır [117]. Genel olarak, organik bileşikler elektrokimyasal olarak aktif

gruplarına göre n-tipi, p-tipi veya bipolar-tip malzemeler olarak sınıflandırmaktadır (Tablo 2.2) [118]. n-tipi organik bileşikler için redoks reaksiyonları nötr ve negatif yüklü durumlar arasında gerçekleşir. Bu bileşikler ilk olarak indirgenir ve elektriksel olarak nötr kalmak için metal iyonlarla koordine olur. n-tipi organik malzemelerin aksine, p-tipi katotlar önce yükseltgenir ve elektron kaybederek katyon oluşturur ve elektrolitte bulunan SO_4^{2-} ve CF_3SO_3^- anyonlarla bağlanır. Bipolar-tip bileşikler hem p-tipi hem de n-tipi maddelerin özelliklerine sahiptir ve deşarj sırasında katyonları bağlamak için indirgenir ve şarj sırasında anyonları bağlamak üzere yükseltgenir. P-doping reaksiyonu yüksek voltajda ve n-doping reaksiyonu ise düşük voltajda gerçekleşir [119].

Tablo 2.2: Çeşitli organik malzemelerin özellikleri [118].

Bileşik Tipi	Malzeme	Avantaj	Dezavantaj
n-tip	- Karbonil bileşikleri - İmin bileşikleri - Nitril bileşikleri - Organosülfür bileşikleri - Azo bileşikleri	Yüksek kapasite, hızlı kinetik	Yüksek çözünürlük, düşük iletkenlik
p-tip	- Nitronil nitroksit - Organosülfür polimerleri - Trifenilamin türevleri	Yüksek voltaj, hızlı kinetik	Düşük kapasite
Bipolar tip	- Polianilin - Polipirol - Poli(tiyofen) - Poli(3,4 etilendioksitiyofen)	Yüksek iletkenlik	Düşük kapasite

Organik elektrot malzemelerin yük depolama mekanizmaları ARZİB’lerde incelendiğinde, çeşitli depolama mekanizmaları rapor edilmiştir. Bu mekanizmalar arasında yalnızca çinko iyonlarının koordine olduğu bileşikler [120], yalnızca H^+ eklenmesi/çıkarılması gerçekleştirildiği redoks reaksiyonları [121] ve $\text{Zn}^{+2}/\text{H}^+$ eş depolama mekanizmaları bulunmaktadır [122].

Kinon organik bileşikler yenilenebilir ve çevre dostu katot malzemeleri olmaları nedeniyle batarya sistemleri için oldukça ilgi çekmektedir. Chen ve arkadaşları, 1,4-

naftokinon (1,4-NQ), 9,10-antrakinon (9,10-AQ), kaliks[4]kinon (C4Q), 1,2-naftokinon (1,2-NQ) ve 9,10-fenantrenkinon (9,10-PQ) çeşitli kinon bileşiklerinin ARZİB’lerde katot olarak kullanımlarını incelemişlerdir. Özellikle, bu kinonlar arasında sekiz karbonil grubu içeren C4Q molekülü 1 V sabit bir deşarj platosu ve 70 mV düşük bir polarizasyon voltajı göstererek Zn^{+2} iyonlarının karbonil gruplarıyla etkileşimi sonucu 335 mAh/g kapasite sağlamıştır. Fakat, C4Q çözünmemesini engellemek için Nafyon membran katot yüzeyine ara tabaka olarak yerleştirilmesi sonucu anyon mekiklenmesi ($C4Q^{-2x}$) önlenerek çevrim stabilitesi arttırılmıştır [120]. Ketonlar, kinonların ötesinde, umut verici Zn^{+2} depolama özellikleri sergileyen karbonil bileşiklerinin bir başka alt sınıfını temsil etmektedir. Wang ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmada, çinko anot ile birleştirilmiş çevre dostu bir katot olarak piren-4,5,9,10-tetraon (PTO) kullanılarak esnek piller geliştirilmiştir. Bu piller 336 mAh/g yüksek bir kapasite ve 186,7 Wh/kg etkileyici bir enerji yoğunluğu sunmuştur. Ayrıca, Zn^{+2} depolama kapasiteleri, 3 A/g akım yoğunluğunda 1000 çevrim boyunca kararlı kalarak hızlı kinetik ve yüksek tersinirlik sergilemiştir. Bu durum, kendi kendine deşarj ölçümleriyle kanıtlanmış ve iyon-koordinasyon sürecinin çözünmeye yol açabileceği C4Q’nun aksine, PTO elektrodun yapısal bütünlüğünü koruduğu gösterilmiştir [84]. Organik elektrotlarla ilgili önemli gelişmelere rağmen, organik elektrotların karşılaştığı bazı sorunlar bulunmaktadır. Organik elektrot malzemelerinin düşük elektronik iletkenliği nedeniyle yüksek miktarlarda iletken karbon (ağırlıkça %30 veya daha fazla) eklenmesi gerekmektedir. Bu da bataryaların kapasitesini ve enerji yoğunluğunu azaltmaktadır. Organik elektrotların iletkenliğinin artırılması için genellikle CNT ve grafen gibi pahalı karbon malzemeleri kullanılmaktadır ve bu durum maliyeti arttırmaktadır [123]. Fakat, iletken polimerler uzun π -elektron konjuge sistemleri içermektedir ve böylece yüksek elektronik iletkenliğe sahiptirler. Bu sayede pil sistemlerinde bu katotlar iyi çevrim kararlılığı ve hızlı redoks kinetiği sergilerler. Bugüne kadar PANİ, polipirol (PPy), poli(3,4-etilen dioksitiyofen) (PEDOT), politiyofen (PTh), poli(p-fenilen) (PPP), poli(o-fenilendiamin) (PoPD) ve poliindol (PIn) iletken polimerleri ARZİB’lerde kullanımı araştırılmıştır [124]. Chen ve arkadaşları tarafından karbon kumaşa göre daha yüksek gözenekliliğe sahip karbon liflerin yüzeyine yerinde polimerizasyon yöntemi ile PANİ’yi sentezlemişlerdir. Bu sentezledikleri malzemeyi doğrudan katot olarak kullanarak, 1 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ sulu elektrolitte 5 A/g akım yoğunluğunda 95 mAh/g kapasite elde etmişlerdir. Ayrıca, bu katot 3000 çevrimden sonra kapasitesinin %92’sini koruyarak iyi bir çevrim

performansı sergilemiştir. Sentezledikleri PANİ yarı oksidasyon durumundadır yani içeriğinde hem $=NH^+$ hem de $=N-$ azot bulunmaktadır. Çinko iyonları depolama mekanizmasını derinlemesine incelediklerinde, ilk deşarj sırasında PANİ'deki $=N-$ grup elektron kazanarak $-N-$ indirgendiğini böylece Zn^{+2} iyonları ile etkileşime girdiğini göstermişlerdir. Ancak, devam eden şarj durumunda, PANİ'deki $-N-$ $=N-$ 'ye oksitlenir ve dolayısıyla $-N-$ ile etkileşime giren Zn^{+2} PANİ'den uzaklaştırılır. Diğer taraftan, PANİ'deki $-NH-$ $=NH^+$ 'ye oksitlenir ve oksitlenmiş PANİ ile $CF_3SO_3^-$ arasındaki güçlü H^+ bağı nedeniyle etkileşime girmektedir [125]. Wang ve arkadaşları PET film üzerine elektrodpozisyon yöntemiyle sentezledikleri PPy elektrot 123 mAh/g kapasite sergilemiştir [126]. Diğer bir çalışmada, fenazin benzeri merdiven yapısına sahip iletken polimer PoPD katot kimyasal oksidasyon metoduyla sentezlenmiştir. PoPD'nin fenazin halkaları, şarj/deşarj işlemi sırasında iki konjuge $C=N$ bağı aracılığıyla iki değerlikli çinko iyonları ile koordine olduğu ve böylece 0,05 A/g'de 318 mAh/g yüksek bir spesifik kapasite ve 5 A/g'de 95 mAh/g yüksek bir hız kapasitesi sergilediği rapor edilmiştir. Ayrıca, PoPD 300 çevrim sonra başlangıç kapasitesinin %66'sını korumuştur [127].

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Katot Malzeme Sentez Yöntemleri

Bu tez çalışmasında dört farklı sentez yöntemi kullanılarak katot aktif malzemeler üretilmiştir. β -MnO₂ elektrot malzemesi hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Vanadyum-bazlı elektrot malzemeleri farklı hammaddeler (amonyum metavanadat, vanadil sülfat) ve oksitleyici ajanlar (potasyum permanganat, potasyum bromat) kullanılarak belirli süre ve sıcaklıklarda mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle elde edilmiştir. Elektrokimyasal depozisyon tekniği kullanılarak PoPD elektrot malzemesi sentezlenmiştir. Ayrıca, prusya mavisi elektrot malzemesini elde etmek için çöktürme yöntemi kullanılmıştır.

3.1.1. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem, partikül boyutu, aglomerasyon ve safsızlık seviyeleri kontrol edilerek büyük-ölçekli, yüksek kaliteli kristaller üretilen bir sentez tekniğidir. Bu yöntemde, başlangıç tuzları suda çözülerek paslanmaz çelik bir otoklav içinde kapalı bir Teflon kapta ısıtılır. Bu kapalı ortam, suyun normal kaynama noktasını aşarak dielektrik sabiti ve tuz çözünürlüğü gibi çözücü özelliklerinin önemli ölçüde değiştiği süperkritik sıvı koşullarına ulaşmasını sağlar. Bu değişiklikler çok sayıda küçük çekirdek oluşumunu teşvik ederek çeşitli nano yapıların gelişmesine yol açar. Bu yöntemin en önemli avantajları arasında, açık havada gerçekleştirilen reaksiyonlara kıyasla daha düşük sıcaklıklarda, daha yüksek basınç altında ve hızlı faz oluşturulması yer almaktadır [98]. β -MnO₂ malzemesini sentezlemek için öncelikle mangan sülfat ve amonyum persülfat su içerisinde çözdürülmüştür ve 30 dakika boyunca homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır daha sonra çözelti cam kap içerisine dökülmüştür ve 50 mL hacimli teflon kaplara yerleştirilmiştir. Bu teflon kaplar Paar marka paslanmaz çelik gövdeye konulmuştur. Otoklavlar kül fırına (Nabertherm) alınıp 120 °C’de 12 saat bekletilmiştir. Elde edilen bu malzemenin karakterizasyonu ve elektrokimyasal performansı Bölüm 6’da detaylı bir şekilde incelenmiştir. β -MnO₂’nin sentez aşamaları Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: $\beta\text{-MnO}_2$ 'nin hidrotermal yöntemle sentez aşamaları.

3.1.2. Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntem

Mikrodalga (MW) ısınlama, kimyasal sentezde alternatif bir ısıtma yöntemi olarak kullanılan, 300 MHz ile 30 GHz arasındaki frekanslara sahip iyonize olmayan bir elektromanyetik radyasyon şeklidir. Geleneksel yöntemlerin aksine, MW enerjisi kimyasal bağları kırmak için yeterli güce sahip değildir, bunun yerine MW radyasyonunu termal enerjiye dönüştürerek malzemeleri ısıtır. Mikrodalga ısıtma iki ana mekanizma içerir: iyonik iletim (iyonlar için) ve dipolar polarizasyon (dipoller için). İyonik iletim mekanizmasında, iyonlar (katyonlar veya anyonlar) mikrodalgaların elektrik alanı içinde ileri geri salınır. Birbirleriyle çarpışmaları ısıyı oluşturur. Mikrodalgaların elektrik alanı ise elektrik dipolü üzerinde bir tork uygular. Dipol momentlerine sahip moleküller (örneğin su) bu dipol momentlerini elektromanyetik alanın elektrik bileşeniyle hizalamaya çalışır, böylece sürekli olarak dönerler. Moleküllerin bu hareketi, moleküler sürtünme ve dielektrik kayıp yoluyla termal enerji üretir. Dipolar polarizasyon mekanizmasının esas olarak sıvı fazda ısı üretiminde rol oynar, iyonik iletkenlik mekanizmasının ise katı malzemelerde meydana gelir. Böylece, bu sentez yöntemiyle geleneksel yöntemlere göre daha hızlı ısıtma oranı sağlanır ve mikrodalgalar malzemeleri eşit ve hızlı bir şekilde ısıtarak ısı difüzyonundan kaynaklanan gecikmeler önlenir [128]. Bu tez çalışmasında, vanadyum-bazlı katot malzemeler, Anton Paar (Monowave 300) mikrodalga reaktörde sentezlenmiştir. İlk olarak amonyum metavanadat (2 mmol) hammaddesi 15 mL saf suda çözünmüş daha sonra çözelti pH'ı 1'e glasiyel asetik asit eklenerek ayarlanmıştır. 30 mL cam kaplara konulan çözelti mikrodalga reaktör haznesine yerleştirilmiştir. Amonyum vanadyum oksit hidrat, 160 °C ve 20 dakika reaksiyon koşullarında elde edilmiştir. Daha sonra vanadil sülfat hidrat (0,8 mmol) hammaddesi ve potasyum

permanganat (0,2 mmol) oksitleyici ajan 15 mL saf suda çözünmüştür. 15 dk homojen hale gelen çözeltinin pH'ı glasiyel asetik asit ile 1'e ayarlanmıştır. 160 °C'de 30, 45 ve 60 dk sürelerde katot aktif malzeme elde edilmiştir. Son olarak, vanadil sülfat hidrat (0,8 mmol) ve potasyum bromat (0,2 mmol) 15 mL saf suda çözünmüş ve çözeltinin pH'ı 1'e glasiyel asetik asit eklenerek düşürülmüştür. Potasyum permanganat kullanılarak elde edilen optimum süre olan 60 dk'da ve 160 °C'de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Vanadyum-bazlı katot malzemelerin sentez aşamaları **Şekil 3.2**'de verilmiştir. Bu malzemelerin karakterizasyonlarına ve elektrokimyasal performanslarına Bölüm 4'te yer verilmiştir.

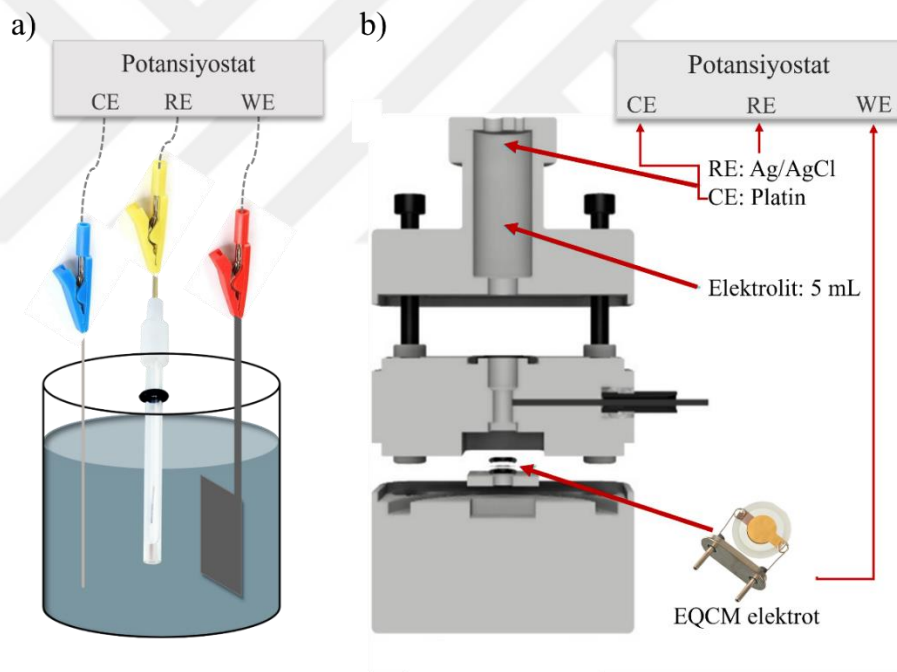


Şekil 3.2: Vanadyum-bazlı katot malzemelerin mikrodalga-destekli hidrotermal yöntemle sentezi.

3.1.3. Elektrokimyasal Depozisyon Yöntemi

Döngüsel voltametri (CV), galvanostatik, potansiyostatik, darbe ve elektroforetik biriktirme elektrokimyasal sentez teknikleri elektrot malzemelerin elde edilmesi için kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında CV tekniğinde, belirli bir potansiyel pencere aralığında belirli tarama hızında akım değerleri kaydedilir [129]. Bu çalışmada, PoPD elektrot aktif malzeme CV yöntemiyle elektrokimyasal olarak sırasıyla grafit plaka ve altın kuvars üzerine biriktirilmiştir. Çalışma elektrodu (WE), karşıt elektrot (CE) ve referans elektrottan (Ag/AgCl) (RE) oluşan üç elektrot hücre sisteminde sentez

PoPD'nin karakterizasyonu ve elektrokimyasal performansı Bölüm 5'te ele alınmıştır.



3.1.4. Çöktürme

39

üretir [132]. Bu tez çalışmasında $\text{FeFe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ PB elektrot malzemesi, 20 mM FeCl_3 tuzunun ve 20 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ tuzunun 50 mL'lik 0,1 M HCl sulu çözeltisinde çözündürölüp iki gün boyunca bekletilmesiyle elde edilmiştir. Bu malzemenin karakterizasyonu ve elektrokimyasal performansı Bölüm 7'de incelenmiştir.

3.2. Malzeme Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler

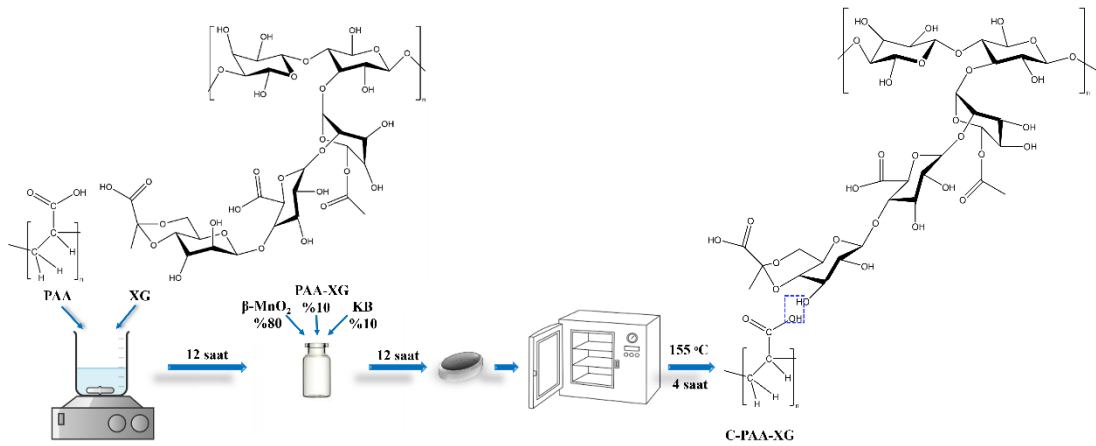
Sentezlenen malzemelerin karakterizasyonları ve şarj-deşarj durumundaki elektrotların ex-situ karakterizasyonları çeşitli teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X Işınlari Kırınımı (XRD- Bruker D8 (θ -2 θ mode), Cu $K\alpha$ radyasyon, $\lambda = 1.5406$), faz bileşimlerinin belirlenmesinde; Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM-Philips XL 30) ve Enerji Dağılımlı X Işınlari Spektroskopisi (EDX-Philips XL 30), yüzey morfolojisinin ve bileşimleri hakkında bilgi edinilmesinde; Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR-Perkin Elmer 100) numunede bulunan fonksiyonel grupların aydınlatılmasında; Termogravimetrik Analiz (TA Instruments Q500), malzemenin termal davranışını ve ağırlık farkından yapı bileşiminin tahmin edilmesinde; X Işınlari Fotoelektron Spektroskopisi (XPS-Thermo Scientific K-Alpha) numune yüzeyinden alınan bilgilere göre kimyasal durumun ve elementlerin bileşiminin tanımlanmasında; Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskopisi (HRTEM-JEOL JEM 2100F), Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM, TEM- Hitachi High Tech HT7700), malzemenin partikül boyutunun, morfolojisinin ve dağılımının görüntülenmesinde; İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP- A PerkinElmer NexION 2000) numunede bulunan elementlerin ve miktarının tayin edilmesinde; Elektron Paramanyetik Rezonans Spektrometresi (ESR- JEOL JES-FA300), eşleşmemiş elektronlara sahip türlerin tespit edilmesinde kullanılmıştır. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM- VEECO-MULTIMODE 8) ile statik ve dinamik yüzey morfolojisi nano düzeyde görselleştirilmiştir.

3.3. Elektrokimyasal Analizler

3.3.1. Elektrokimyasal Hücrelerin Hazırlanması

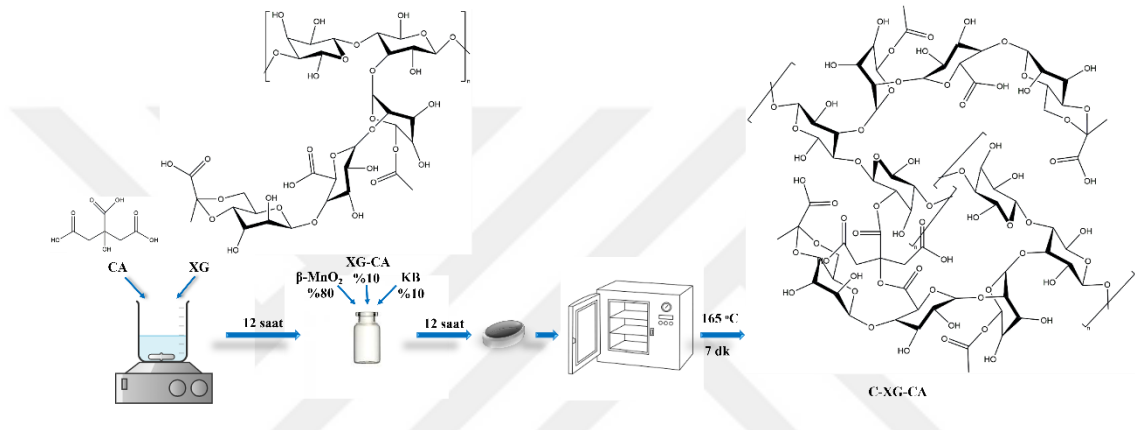
Elektrot filmlerin hazırlanması aşamasında öncelikle aktif malzeme, iletken karbon ve bağlayıcı malzemeler havanda 20 dk boyunca öğütülmüştür. β -MnO₂ aktif malzeme, Ketjen siyahı (KB), farklı bağlayıcılar (PVdF, c-XG-CA, c-PAA-XG, c-agar-GPTMS) ağırlıkça 80:10:10 oranında tartılmıştır. PVdF ile hazırlanan toz karışıma (100 mg) N-Metil-2-Pirrolidon (NMP) (1 mL) çözücüsü eklenip çamur 12 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra PVdF bağlayıcı içeren çamur 1,2 cm çapındaki grafit akım toplayıcıya spatula ile sürülüp, 12 saat boyunca 80 °C vakum etüvde kurutulmuştur. XG-CA, PAA-XG ve Agar-GPTMS bağlayıcıları literatüre göre hazırlanma prosedürleri aşağıda verilmiştir:

Poliakrilik asit-ksantan sakızı çapraz bağlı bağlayıcılı β -MnO₂ katodun hazırlanma yöntemi şu şekildedir: poliakrilik asit (Sigma Aldrich, 100.000 M_w, %35 su çözltisi) ve ksantan sakızı (Alfasol) ağırlıkça 1:1 oranında 10 mL saf suya eklenerek çözülmüştür. Homojen hale gelen polimer çözelti, β -MnO₂ ve KB karışıma eklenmiştir. 12 saat karıştıktan sonra homojen hale gelen çamur, 1,2 cm çapındaki akım toplayıcı grafit plakalara spatula yardımıyla sürülmüştür. Film, 80 °C vakum etüvde 12 saat kurutulmuştur. PAA-XG arasında yoğunlaşma yoluyla çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi için elektrot, 155 °C'de 4 saat vakum etüvde bekletilmiştir [133]. Elektrodun üretim aşaması **Şekil 3.4**'te gösterilmiştir.



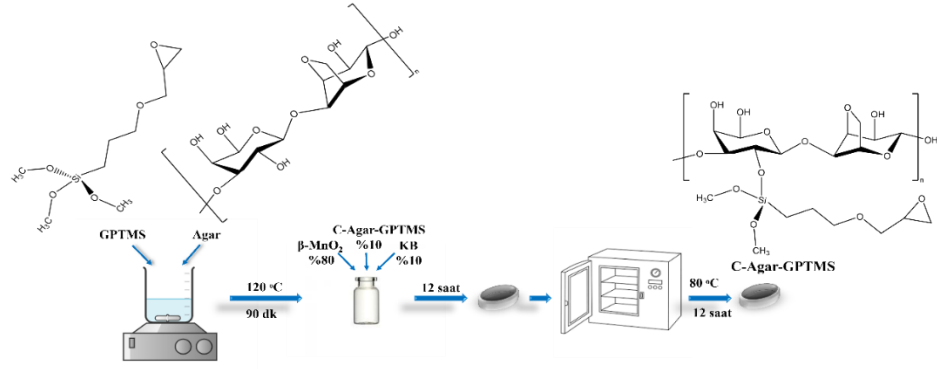
Şekil 3.4: Çapraz bağlı c-PAA-XG bağlayıcı içeren β -MnO₂ elektrodun hazırlanması.

Ksantan sakızı- sitrik asit çapraz bağlı bağlayıcılı β -MnO₂ katodun hazırlanma yöntemi şu şekildedir: 180 mg ksantan sakızı ve 10 mg sitrik asit (Sigma Aldrich, %99,5 saflık) 30 mL saf su içerisinde çözülmüştür. 12 saat karışan çözelti daha sonra β -MnO₂ ve KB karışıma eklenmiştir. 12 saat karıştıktan sonra homojen hale gelen çamur, grafit plakalara sürülmüştür. Ksantan sakızı ve sitrik asit arasında çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi için elektrot 165 °C’de 7 dk bekletilmiştir [134]. Elektrodun üretim aşaması **Şekil 3.5**’te gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Çapraz bağlı c-XG-CA bağlayıcı içeren β -MnO₂ elektrodun hazırlanması.

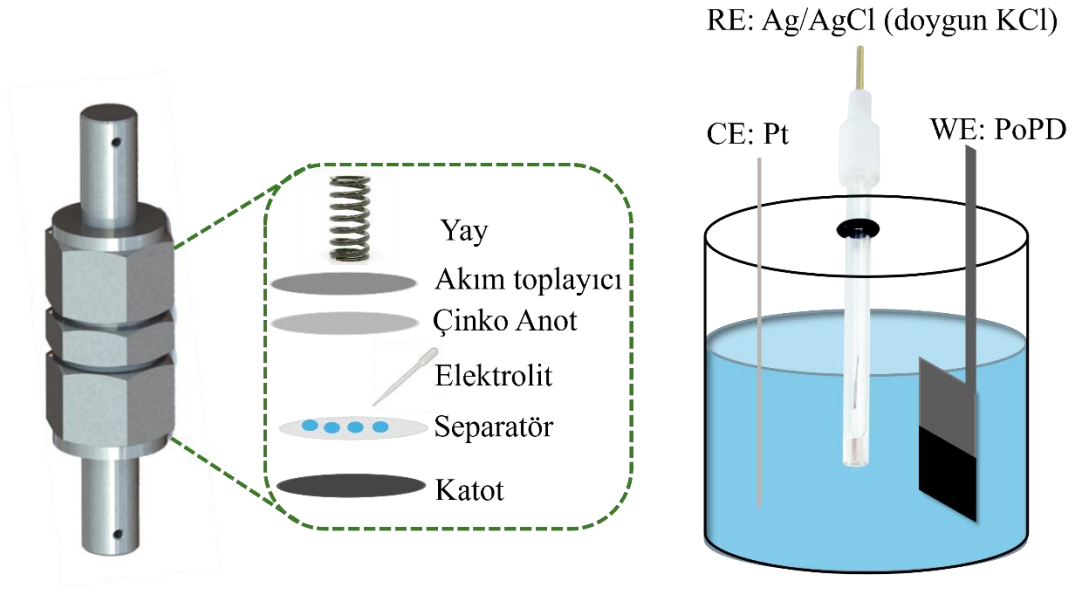
Agar-GPTMS çapraz bağlı bağlayıcılı β -MnO₂ katodun hazırlanma yöntemi şu şekildedir: ağırlıkça %8 oranında agar (Alfasol) çözeltisi NMP’de çözülerek hazırlanmıştır. Daha sonra, ağırlıkça aynı oranda GPTMS (Genkim) bu çözeltiye eklenmiştir. Agar ve GPTMS arasında çapraz bağlanmasının gerçekleşmesi için karışım 120 °C’de 90 dk boyunca karıştırılarak ısıtılmıştır. Bu bağlayıcı çözeltisi, β -MnO₂ ve KB karışıma eklenmiş ve 12 saat boyunca karıştırılmıştır. Diğer bağlayıcılarda olduğu gibi 1,2 cm çapına sahip grafit plaka üzerine spatula yardımıyla çamur sürülmüş ve 80 °C vakum etüvde 12 saat kurutulduktan sonra elektrot hazırlanmıştır [135]. Elektrodun üretim aşaması **Şekil 3.6**’da gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Çapraz bağlı c-Agar-GPTMS bağlayıcı içeren β -MnO₂ elektrodun hazırlanması.

Vanadyum-bazlı ve PB katot aktif malzemeleri içeren elektrotlar sırasıyla aktif malzeme, iletken ajan Süper P, PVdF bağlayıcı ağırlıkça 70:20:10 oranında karıştırılarak hazırlanmıştır. Toz karışıma NMP çözücüsü eklendikten sonra oda sıcaklığında 12 saat karıştırılmıştır. Elde edilen karışım, spatula kullanılarak 1,2 cm çapa sahip grafit plakalar üzerine homojen bir şekilde uygulanmış ve sonrasında 80°C’de vakum etüvünde 12 saat kurutulmuştur. Hazırlanan pozitif elektrotlar, SwagelokTM test hücresinde 0,25 mm kalınlığında 1,4 cm dairesel disk çinko anot ve gözenekli cam elyaf (Whatman) separatör kullanılarak birleştirilmiştir. Elektrolit olarak kullanılan ZnSO₄ ve Zn(CF₃SO₃)₂ sulu çözeltilerinden 0,12 mL alınıp separatöre damlatılmıştır. SwagelokTM tip hücreyi oluşturan bileşenler **Şekil 3.7a**’de gösterilmiştir.

PoPD katodun elektrokimyasal performansı yarım hücrede test edilmiştir. Bu hücre, elektrodepozisyon yönetimiyle grafit üzerine biriktirilen PoPD katot, Pt karşıt elektrot ve Ag/AgCl (doymun KCl) referans elektrottan oluşmaktadır. Bu üç elektrot **Şekil 3.7b**’de gösterildiği gibi 20 mL ZnSO₄ sulu elektrolite daldırılmıştır.



Şekil 3.7: a) Swagelok tip tam hücre bileşenleri, b) Elektrokimyasal yarım hücre.

3.3.2. Döngüsel Voltametre (CV) Yöntemi

CV ölçümlerinde, en önemli parametre tarama hızıdır (v), bu hız potansiyelin doğrusal bir şekilde nasıl değiştiğini gösterir. Aynı koşullarda birkaç döngü tekrar edilerek redoks reaksiyonlarının voltajı, tersinirliği ve çevrilebilirliği hakkında bilgiler elde edilebilir. Ayrıca, tarama hızı değiştirilerek elektrokimyasal redoks reaksiyonlarının kinetiği incelenebilir. Döngüsel voltamogramlar iki ana parametre içerir: potansiyel ve akım. Bu voltamogramlarda yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleri karakteristik bilgiler sağlar [136],[137]. Bu tez çalışmasında, VMP-3 Biologic cihazı kullanılarak CV deneyleri gerçekleştirilmiştir. CV verileri, redoks reaksiyonlarıyla ilişkili voltaj değerlerini tahmin etmek için tam hücre ve yarım hücre ARZİB’lerde elde edilmiştir. Bu tahmini voltaj değerleri daha sonra şarj-deşarj testlerini gerçekleştirmek için uygun voltaj pencere aralığını belirlemekte kullanılmıştır.

3.3.3. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) Teknikleri

GCD tekniğinde, CE ve WE’ye sabit bir akım uygulanır ve RE ‘da oluşan potansiyel ölçülür. Belirli bir potansiyel pencere aralığında malzemenin şarj vedeşarj davranışı analiz edilerek malzemenin kararlılığı belirlenir. Akım sabit bir voltaj aralığı arasında uygulanır ve sistemin voltaj değişimi zamana bağlı bir fonksiyon olarak kaydedilir.

GCD testleri, deşarj-şarj kapasitesi, spesifik enerji ve güç, hız kapasitesi, kapasite tutulması ve çevrim performansını değerlendirmek için çalışma elektrodunun döngüsel olarak şarj ve deşarj edilmesini içerir. Ek olarak, GCD eğrileri yük depolama mekanizmasına ilişkin bilgiler sunabilir. Ayrıca, Galvanostatik Aralıklı Titrasyon Tekniği (GITT) yöntemiyle transfer edilen iyonların difüzyon katsayıları belirlenir. GITT deneyi, her birini bir gevşeme periyodunun takip ettiği bir dizi sabit akım darbesinden oluşur [138],[139]. Bu tez çalışmasında, çeşitli hedeflere ulaşmak için tam hücre ve yarı hücre ARZİB üzerinde VMP-3 Biologic sistemi kullanılarak GCD testleri yapılmıştır: i) katodun kapasitesinin belirlenmesi, ii) şarj-deşarj voltaj profilleri analiz edilerek çinko iyonları depolama sırasında katotta meydana gelen reaksiyonların tanımlanması, iii) reaksiyon kinetiği hakkında bilgi edinilmesi.

3.3.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal sistemin zamanla değişmeyen bir sistem olduğu göz önüne alındığında çıkış sinyalini (AC akım veya AC voltaj) giriş sinyaline (AC voltaj veya AC akım) geniş bir frekans aralığında modelleyen bir “transfer fonksiyonu” tekniğidir. Bu teknik, çeşitli elektrokimyasal sistemlerin kinetik ve mekanik verilerini sunar (örneğin sıvı elektrolit direnci, katı bir elektrolitin farklı yığın ve tane sınırı iletkenlikleri, elektrot yük transfer reaksiyon kinetiği). Gerçek elektrokimyasal sistemlerde EIS spektrumundan elde edilen Nyquist grafiği hem yarı daire (bu yüksek frekans bölgesinde elektrokimyasal süreç yük transferi olayları tarafından kontrol edilir) hem de düz çizgi (Warburg empedansı, bu düşük frekans bölgesinde elektrokimyasal süreç kütle transferi olayları tarafından kontrol edilir) bölgelerini içerir. EIS empedans verileri uygun bir eşdeğer devre modeline uydurulur [140]. Bu tez çalışmasında, elektrot-elektrolit arayüzündeki yük transfer kinetiğini ve Warburg difüzyon katsayısını belirlemek amacıyla Bio-Logic VMP3 elektrokimyasal iş istasyonunda EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

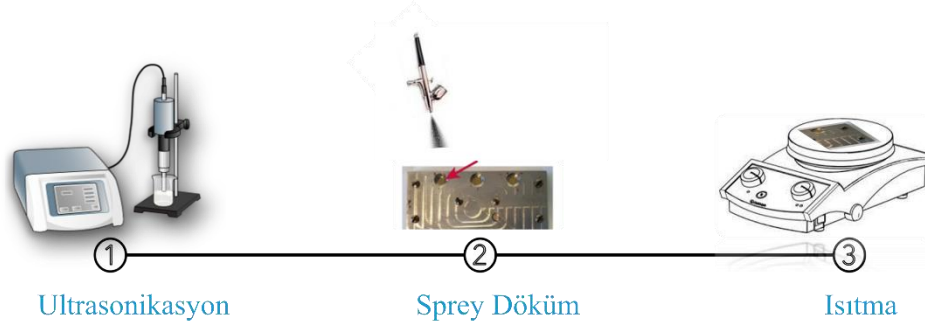
3.3.5. Elektrokimyasal Kuvars Kristal Mikrobals (EQCM)

EQCM, geleneksel kuvars kristal mikrobals (QCM) teknolojisini elektrokimyasal ölçümlerle birleştirerek, elektrot/elektrolit arayüzünde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonları gerçek zamanlı olarak izlemek için kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem,

elektrotlara iyonların eklenmesi veya çıkarılması sırasında oluşan kütle değişimlerini ve bu süreçlerin yük depolama mekanizmasına olan etkilerini inceler. EQCM üç temel bileşenden oluşur: kuvars kristal, osilatör, potansiyostat. Her iki tarafı bir metal (Au, Pt, Cu) tabakadan oluşan ince bir AT-kesimli kuvars kristal sistemin sensörü ve çalışma elektrodu olarak kullanılır. Osilatör, elektrodun rezonans frekansını ölçer ve kütle değişimleri ile frekans değişikliklerini kaydeder [141].

QCM çalışma prensibi ters piezoelektrik etkiye dayanır. Piezoelektrik etki, belirli bir malzemelerin üzerine kuvvet uygulandığında elektrik yük üretir; fakat her iki tarafı Au veya Pt ile kaplı olan SiO₂ kuvars kristale voltaj uygulandığında onu elastik olarak deforme eder. Uygulanan voltaj, kristalin aktif bölgesinin üst ve alt yüzeyleri paralel olarak titreştirir ve akustik bir dalga üretilir. Bu dalga, rezonans frekansı (f_0) olarak adlandırılan belirli bir frekansta meydana gelir ve elektriksel uyarma frekansı, elektrik ve mekanik enerji dönüşümünün maksimum olduğu noktaya denk gelir. Au veya Pt elektrotlarla kaplanmış bu yapı, piezoelektrik rezonatör olarak adlandırılır [142].

Bu tez çalışmasında, Au tabaka üzerine elektrodpozisyon yöntemiyle sentezlenen PoPD elektrot ve sprej yöntemi ile Pt tabaka üzerine püskürtülen Vanadyum-bazlı elektrot (Şekil 3.8) malzemelerin yük depolama mekanizmaları rezonans frekans değişiminin (Δf) ve hareket direncinin (R) aynı anda izlenmesine olanak sağlayan EQCM-R yöntemiyle incelenmiştir. SEIKO QCM922A mikrobals, elektrokimyasal süreçler sırasında rezonans frekans değişimini (Δf) ve hareket direncini (R) izlemek için EQCM-R hücresine bağlanmıştır. Bu kullanılan hücreler (Şekil 3.9), Collège de France bünyesinde bulunan “Solid-State Chemistry and Energy” laboratuvarı ve Sphere ENERGY tarafından geliştirilmiştir. Mikrobals, bir SP-200 potansiyostat (BioLogic) ile entegre edilmiştir. Bu kurulum (Şekil 3.9) hem mikrobals çıkışlarının hem de elektrokimyasal ölçümlerin aynı anda kaydedilmesine olanak sağlamıştır. Böylece, deney sırasında kütle değişiklikleri ve elektrokimyasal performans gerçek zamanlı olarak izlenmiştir.



Şekil 3.8: QCM rezonatörü yüzeyinde elektrot hazırlama aşamaları.

Frekans değişimi ile kütle değişimi arasındaki ilişki aşağıda verilen Sauerbrey eşitliği ile ifade edilir [143]:

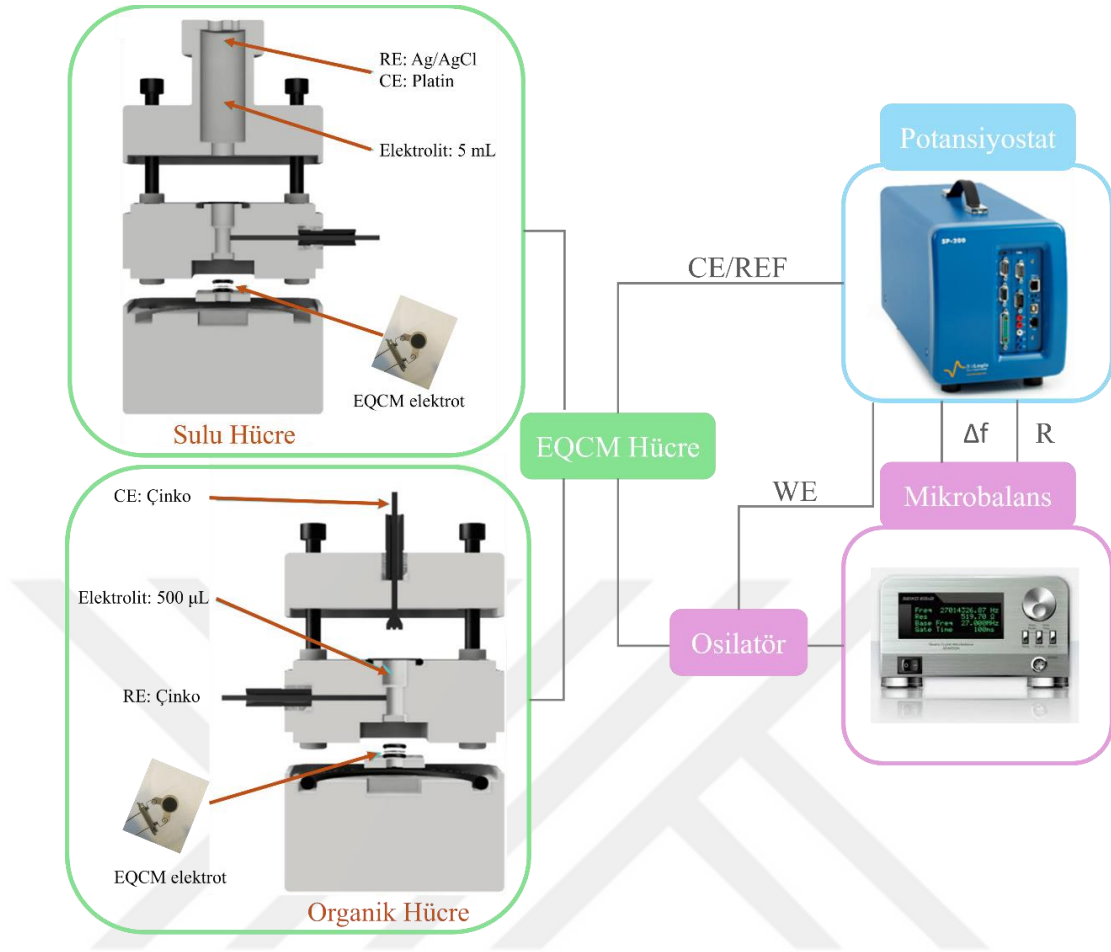
$$\Delta m = - \frac{A \sqrt{\rho_q \mu_q}}{2f_0^2} \Delta f = -C_f \Delta f \quad (3.1)$$

Burada Δm kütle değişimi (ng), A piezoelektrik olarak aktif alan (cm^2), C_f duyarlılık faktörü veya kalibrasyon faktörü ($1,20 \text{ ng/Hz}$), μ_q kuvars kristalinin kayma modülü ($2,947 \cdot 10^{11} \text{ g/s.cm}^2$), ρ_q kuvarsın yoğunluğu ($2,648 \text{ g/cm}^3$), f_0 temel rezonans frekansı (MHz) ve Δf frekans değişimi (Hz)'dir.

Elektrokimyasal sistemlerde kütle değişimi genellikle redoks reaksiyonlarından kaynaklanır. Bu kütle değişimi QCM tarafından belirlenir ve Faraday yasasına göre, transfer edilen yük miktarı, elektrot yüzeyinde biriken ya da uzaklaştırılan madde miktarıyla doğru orantılıdır. QCM ve Faraday yasasına dayalı MPE (transfer edilen elektronun molü başına biriken kütle), parametresi aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır [144]:

$$\text{MPE} = (-nC_t F \cdot \Delta f) / Q \quad (3.2)$$

Burada Q elektrottan geçen yükü (C), n reaksiyonda transfer edilen iyonlarının değerlik durumunu ve F Faraday sabitini (96485 C/mol) göstermektedir. Gravimetrik durumu ve Sauerbrey ilişkisinin uygulanabilmesi için elektrot kaplamasının hem havada hem de elektrolit içinde açık devre potansiyeli ve polarizasyon altında kuvars rezonatöre sert ve sağlam bir şekilde bağlı olmalıdır [145].



Şekil 3.9: Frekans ve elektrokimyasal izleme için kullanılan elektrik devresinin şematik gösterimi [131].

4. VANADYUM-BAZLI KATOT ÇALIŞMALARI

4.1. Giriş

Yerkabuğundaki geçiş metalleri arasında en çok bulunan altıncı element olan vanadyum, oluşturduğu renkli bileşikler nedeniyle İsveçli kimyager Sefström tarafından İskandinav tanrıçası Vanadis'in güzelliğine ve bereketine ithafen adlandırılmıştır [146]. Vanadyum, çeşitli oksidasyon durumlarına (+2 ile +5 arasında) sahip olması sayesinde, vanadyum oksitler, vanadyum bazlı kalkojenitler veya metal vanadatlar gibi çok çeşitli bileşikler oluşturabilir [147]. Bu vanadyum bazlı malzemeler, çok değerlikli ve farklı kristal yapıları dolayısıyla elektrokimyasal süreçlerde molekülleri ve iyonları yapısına interkale edebilir, yüksek elektrik iletkenliği sergiler ve iyi katalitik özelliklere sahiptir [106].

İlk olarak, V_2O_5 'in elektrokimyasal performansı organik elektrolit içeren Li-iyon pillerde gerçekleştirilmiş ve V_2O_5 'in yapısına lityum iyon interkalasyonu rapor edilmiştir [148],[149]. Şarj edilebilir Li-iyon piller için vanadyum bazlı katot malzemelerinin geliştirilmesinde büyük ilerleme kaydedilmesine rağmen, organik elektrolitlere kıyasla daha yüksek iyonik iletkenlikleri, güvenlik ve düşük maliyetleri nedeniyle sulu elektrolit muadilleri büyük ilgi görmüştür [150],[151]. Vanadyum bazlı elektrotlar, farklı yapıları ve çoklu oksidasyon durumlarının yanı sıra yüksek kapasiteleri, hız yetenekleri ve uzun çevrim ömürleri nedeniyle ARZİB'ler için umut verici katot malzemeleridir. Örneğin, Qin ve çalışma arkadaşları solvotermal yöntemle sentezledikleri V_2O_5 kürelerin 3,65 M $ZnSO_4$ elektrolitinde %82,5 kapasite tutma oranıyla 6200 çevrimden sonra 132 mAh/g deşarj kapasitesi sergilediğini rapor etmişlerdir [152]. Diğer bir çalışmada, bilyeli öğütme tekniğiyle grafitle ön işleme tabi tutulan ticari V_2O_5 elektrot, 5 A/g akım yoğunluğunda 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ sulu elektrolitte 4000 çevrimden sonra 372 mAh/g kapasite sergilemiştir [153].

Vanadyum bazlı katot malzemeleri, redoks reaksiyonları sırasında yavaş çinko iyon difüzyon kinetiği ve yapılarının bozulması gibi zorluklarla karşı karşıyadır [154]. Bu sorunları aşmak ve enerji depolama performansını iyileştirmek için katmanlı V_2O_5 yapısının katmanları arasına su molekülü, iletken polimerler (PANİ), metal iyonların (Li^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mn^{+2}) dahil edilmesi etkili bir çözüm olarak öne çıkmaktadır [114],[155],[156]. Bu çalışmalara öncülük eden Nazar ve çalışma arkadaşları, ara

katmanlarında su molekülleri ve Zn^{+2} iyonları içeren $Zn_{0.25}V_2O_5 \cdot nH_2O$ katodu sentezlemişlerdir. Bu katot 15 C'lik yüksek akım yoğunluğunda 220 mAh/g kapasite sağlamış ve yük transferini hızlandırarak çinko katyonlarının yapıya giriş ve çıkışı sırasında iki katmanlı yapının stabilitesini korumuştur. Bu yapısal stabilizasyon, katodun uzun ömürlü performans göstermesine katkıda bulunmuştur [85]. Ayrıca, başka bir çalışmada hidratlı vanadata K^+ ilavesi, katmanlar arası mesafeyi kısaltarak yapısal bütünlüğü korumuş, mekanik mukavemeti artırmış ve 3000 çevrimden fazla kararlı bir döngü performansı sağlamıştır [157]. Yapılan son çalışmalarda, V_2O_5 katodun ara katmanlarına önceden eklenen potasyum (K^+) ve magnezyum (Mg^{+2}) bimetalik iyonların çinko depolama performansı incelenmiştir. Bu çalışmada, potasyum iyonları V-O katman bağlarının stabilitesini artırırken, magnezyum iyonları spesifik kapasiteyi yükseltmiştir. Bu sinerjik etki sayesinde, 4 A/g akım yoğunluğunda 2000 çevrim sonrasında 222 mAh/g kapasite elde edilmiştir. Bu araştırma, monovalent alkali ve alkali toprak metal iyonlarının birlikte kullanılmasının, V_2O_5 katodunun çinko depolama performansını önemli ölçüde artırabileceğini göstermiştir [158].

Bu bilgiler ışığında, kısa reaksiyon süreli, hızlı ısıtma, düzenli ve kontrollü nanomalzeme boyutlu malzeme elde edilmesine olanak sağlayan belirli süre ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen mikrodalga-destekli hidrotermal yöntemle vanadyum-bazlı katot malzemeleri sentezlenmiştir. Çalışmada, farklı hammadde ve oksitleyici ajanların malzeme sentezindeki etkileri incelenmiştir. Sentezlenen katot aktif malzemelerin elektrokimyasal performansı ARZİB'lerde değerlendirilmiş ve en iyi elektrokimyasal performans sergileyen katodun yük depolama mekanizması EQCM yöntemiyle araştırılmıştır. Ayrıca, bu katot malzemeleri ticari V_2O_5 ile karşılaştırılarak performans analizleri yapılmıştır.

4.2. Deneysel Çalışmalar

4.2.1. Vanadyum-Bazlı Katotların Sentezi

NH_4VO_3 (2 mmol), 15 mL saf suda çözülmüştür ve çözeltiye glasiyel asetik asit eklenerek pH 1'e ayarlanmıştır. Ardından, çözelti 30 mL'lik cam mikrodalga reaktörüne konulmuş ve reaktör haznesine yerleştirilmiştir. Amonyum vanadyum oksit hidrat, 160 °C sıcaklıkta ve 20 dakika süreyle reaksiyon koşulları altında elde edilmiştir. 1,2 mmol vanadil sülfat ($VO_4^{3-} \cdot xH_2O$) 15 mL saf suda çözülmüş,

ardından 0,23 mmol potasyum permanganat (KMnO_4) eklenerek karışım 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra, pH asetik asit ile 1'e ayarlanmış ve çözelti cam reaktöre aktararak mikrodalga reaktöre yerleştirilmiştir. 160 °C sıcaklıkta 45 ve 60 dk sürede aktif malzeme sentezlenmiştir. Vanadil sülfat hidrat (0,8 mmol) ve potasyum bromat (0,2 mmol) 15 mL saf suda çözülmüş, ardından çözeltiye glasiyel asetik asit eklenerek pH 1'e düşürülmüştür. Reaksiyon, potasyum permanganat kullanılarak belirlenen optimum süre olan 60 dakika boyunca 160 °C'de gerçekleştirilmiştir. Sentezler Monowave 300, Anton Parr marka mikrodalga reaktörde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çözeltiler süzildükten sonra saf su ve etil alkol ile yıkanmış ve 80 °C etüvde kurutulmuştur. Son olarak sentezlenen malzemeler ticari V_2O_5 ile karşılaştırma yapılması için Alfa Aesar marka V_2O_5 temin edilmiştir.

4.2.2. Malzeme Karakterizasyonu

Aktif malzemelerin yüzey morfolojisi ve element analizi, bir FEI PHILIPS XL30 SFEG SEM cihazında enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Bu malzemenin X-ışını kırınımı (XRD) desenleri bir Bruker-D8 Advance difraktometre (Bruker AXS) kullanılarak 0-90°'de 2°/dk tarama hızında toplanmıştır. Malzemenin fonksiyonel grupların araştırılması PerkinElmer Spectrum 100 cihazında Fourier-transform infrared spektroskopisi (FTIR) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Toz mikroyapısının yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) analizi, yüksek açılı dairesel karanlık alan (HAADF) dedektörü ile donatılmış bir JEOL JEM 2100F cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin su içeriğini belirlemek için termogravimetrik analiz (TGA) (TA Instruments Q500 ile gerçekleştirilmiştir) yapılmıştır. Analiz argon atmosferi altında, 10 °C/dk rampa hızı kullanılarak 700 °C sıcaklığa ulaşılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) spektrumları, monokromatik Al $K\alpha$ X-ışını kaynağı ile donatılmış bir Specs Flex-Mod sistemi kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen XPS spektrumları, CasaXPS pogramında Gaussian-Lorentzian bileşenleri uydurularak analiz edilmiştir. Elektron paramanyetik rezonans (EPR) ölçümleri JEOL JES-FA300 ESR Spektrometresi kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler için 9,8 GHz mikrodalga frekansında X-bant elektron spin rezonans spektrometresi kullanılmıştır. ICP-MS ölçümleri için bir PerkinElmer NexION 2000 ICP kütle spektrometresi

kullanılmıştır. Başlangıçta cihaz kalibre edilmiş ve PerkinElmer'in NexION kurulum çözeltisi kullanılarak performansı doğrulanmıştır. Numune hazırlanırken yaklaşık 3 mg numune 2 mL taze hazırlanmış kral suyu içinde çözülmüştür. Bu çözelti daha sonra her bir seyreltme adımı 10 kat olacak şekilde %2'lik HNO₃ içinde yaklaşık 100 ppb'ye kadar kademeli olarak seyreltilmiştir.

4.2.3. Elektrokimyasal Analizler

Sentezlenen aktif malzeme tozları, karbon süper P (Timcal) ve Poli(viniliden florür) (PVdF, Alfa Aesar) ile ağırlıkça 70:20:10 oranında karıştırılmış ve havanda öğütülmüştür. 1 mL N-metil-2-pirolidon (NMP, Alfa Aesar, %99,5) toz karışıma ilave edilmiştir. Elde edilen çamur bir grafit levha üzerine sürülmüştür. Elektrot daha sonra bir gece boyunca vakum etüvde 80 °C'de 3-5 mg/cm yükleme sağlanarak kurutulmuştur. Kendi kendine duran (self standing) elektrot PTFE (Poli(tetrafloroetilen) bağlayıcı kullanılarak hazırlanmıştır. Bu elektrot, %40 oranında aktif malzeme ve %50 oranında karbon Ketjen siyahı karıştırılıp üzerine %10 oranında PTFE çözeltisi eklenerek hazırlanmıştır. Daha sonra etil alkol damlatılarak elektrotlara şekil verilmiştir. Elektrokimyasal analizler Bio-Logic VMP3 potansiyostat/galvanostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik şarj-deşarj testleri, hazırlanan katot çalışma elektrodu ve çinko folyonun (Alfa Aesar, 0,25 mm kalınlık, %99,98 metal bazlı) hem karşı hem de referans elektrot olarak kullanıldığı bir Swagelok hücresi kullanılarak 0,1- 1,6 V (karşı Zn⁺²/Zn) voltaj aralığında farklı akım yoğunluklarında (C/5 ila 20 C arasında) gerçekleştirilmiştir. Elektrolit olarak sulu 3 M Zn(CF₃SO₃)₂ (Sigma-Aldrich, %98) kullanılmıştır. Çevrimsel voltametri (CV) testleri 0,1 ila 1,6 V (karşı Zn⁺²/Zn) voltaj aralığında farklı tarama hızlarıyla (0,1 ila 1 mV/s) gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği (GITT) ölçümleri hem sulu hem de organik elektrolit içinde gerçekleştirilmiştir. Sulu elektrolit için hücreler 6 dakika boyunca C/2 akım yoğunluğundadeşarj edilmiş ve ardından voltajın dengeye ulaşması için 1 saat dinlenmeye bırakılmıştır. Sulu olmayan elektrolit (asetonitril (ACN) içinde 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ için aynı akım yoğunluğu 1 dakika boyunca kullanılmış ve ardından 1 saatlik bir gevşeme süresi uygulanmıştır. Çevrim sırasında pH değişimlerini izlemek için, indikatör tozunun etanolde çözülmesiyle hazırlanan 4-5 damla bromokresol yeşil indikatör çözeltisi, 3 M ZnSO₄ içeren standart sulu elektrolit çözeltisine eklenmiştir. Ardından, vanadyum-bazlı katot (sırasıyla 70: 20 :

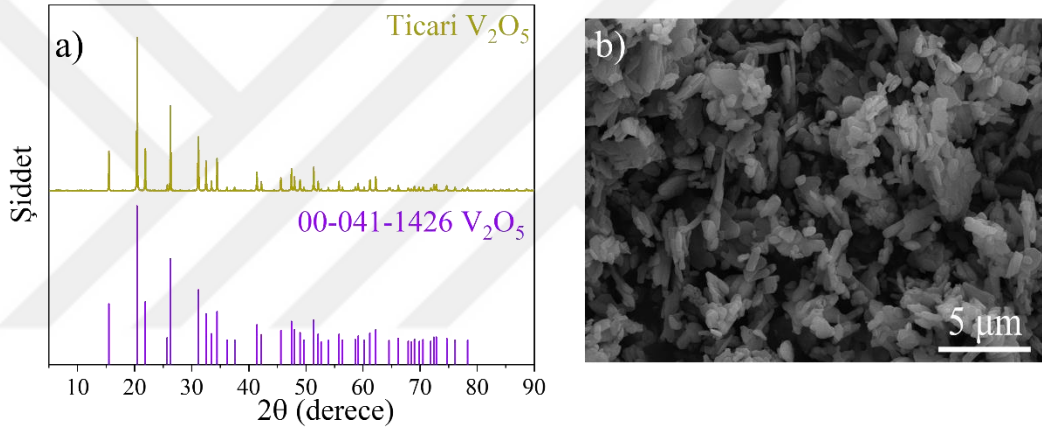
10 , Süper P, PVdF (Poliviniliden florür)), çinko anottan oluşan kuvvet hücresi, pH indikatörlü 3 M ZnSO_4 sulu elektrolit içinde 0,1 V ile 1,6 V aralığında (karşı Zn^{+2}/Zn) C/5’de çevrilmiştir. Renk değişimi ilk deşarj-şarj çevrimi sırasında gözlemlenmiştir. Bromokresol yeşil indikatörü, çalışma pH’nın 3,8 (yeşil renk) ve 5,5 (mavi renk) olması nedeniyle seçilmiştir [159]. İndikatörün çevrim sırasında karakteristik indirgenme, yükseltgenme pikleri vermemesi gerekmektedir, bu nedenle bu indikatörün aktif olmadığını test etmek için CV analizi -1 V ile 1 V aralığında referans elektrot Ag/AgCl kullanılarak gerçekleştirilmiştir. pH ölçümü HANNA marka HI2002 model pH metre ile ölçülmüştür.

Hareket direnci izlemeli EQCM (EQCM-R) için, çözücü olarak NMP (aktif malzeme, Karbon süper P, PVdF ağırlıkça %70:20:10 bileşimi ile) kullanılarak seyreltilmiş bir çamur (1 mg/mL) hazırlanmış ve homojen partikül dağılımı elde etmek için sonikasyon işlemi yapılmıştır. Platin desenli 9MHz QCM rezonatörleri (Bio-Logic, Fransa) metal bir maske içine yerleştirilmiş ve temas halinde çözücünün buharlaşmasını kolaylaştırmak için spreylendirme işlemi sırasında 150 °C’ye ısıtılmıştır. Daha sonra, bağlayıcının erime noktasını aşmak için rezonatörler 30 dakika boyunca 200 °C’de ısıtılmıştır. Bu adım, homojen ve düz bir film elde etmek ve sağlam bir film sağlamak için bağlayıcının yayılmasını kolaylaştırmıştır. EQCM-R ölçümleri, üç elektrotlu bir hücre konfigürasyonunda 3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolit içinde gerçekleştirilmiştir. Kuvars üzerine kaplanan aktif malzemenin yükleme miktarını tayin etmek ve optimum değeri belirlemek için 3 M ZnSO_4 sulu elektrolit kullanılmıştır. Çalışma elektrodu vanadyum-bazlı katodun kaplandığı Pt desenli kuvars rezonatör ve platin tel ve Ag/AgCl (3M NaCl) elektrot sırasıyla karşı ve referans elektrotlardır. ACN içinde çözünmüş 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ içeren organik elektrolitteki testler için çinko metali hem referans hem de karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Bir önceki bölümde bahsedilen organik ve sulu elektrolit içeren EQCM-R hücreleri analizleri gerçekleştirmek için kullanılmıştır. Organik elektrolit içeren hücre birleştirme işlemi ve elektrolit eldivenli kabin içerisinde hazırlanmıştır. EQCM-R, ticari bir SEIKO QCM922A mikrobalsan ile birleştirilmiş bir Biologic SP200 iş istasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu kurulum, elektrokimyasal çevrim sırasında hem mikrobalsanın rezonans frekansının (f) hem de hareket direncinin (R_m) izlenmesine olanak sağlamıştır.

4.3. Sonuçlar ve Tartışma

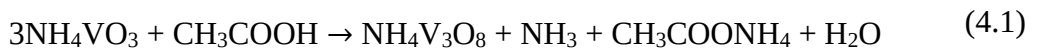
4.3.1. Vanadyum-bazlı Katot Malzemelerin Karakterizasyonu

İlk olarak ticari V_2O_5 'in kristal yapısı ve yüzey morfolojisi karakterize edilmiştir. Ticari V_2O_5 'in XRD deseninde görülen tüm kırınım tepe noktaları, ortorombik V_2O_5 fazına (JCPDS 41-1426) atfedilmiştir (Şekil 4.1a) [160]. V_2O_5 'in $2\theta = 15,507^\circ$ 'ye karşılık gelen düzlemler arasındaki mesafesi $5,71 \text{ \AA}$ 'dir. Şekil 4.1b'deki saf V_2O_5 'in SEM görüntüsü, düzensiz bir şekilde dağılmış olup mikrometre boyutunda ve aglomere olmuş mikro yapıları göstermektedir.

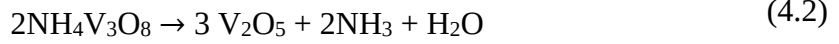


Şekil 4.1: Ticari V_2O_5 'in a) XRD spektrumu, b) SEM görüntüsü.

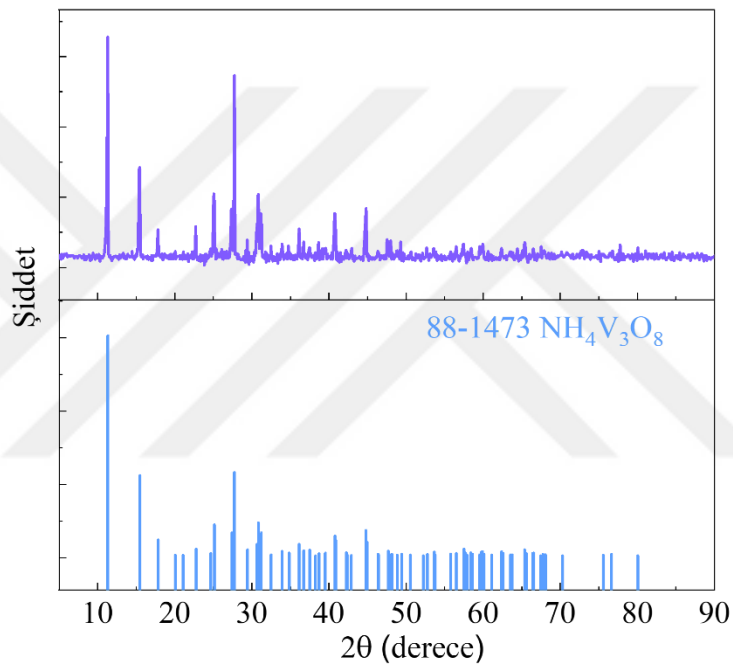
Sentezlenen aktif malzemenin kristal yapısı X-ışını toz kırınımı (XRD) kullanılarak incelenmiştir. Mikrodalga destekli reaktörde, NH_4VO_3 ve asetik asit kullanılarak $160^\circ C$ 'de ve 20 dk reaksiyon süresinde elde edilen malzemenin XRD spektrumu Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Bu numunenin kırınım pikleri, JCPDS kart numarası 088-1473 ile belirtilen $NH_4V_3O_8$ ile uyumludur. Amonyum trivanadat molekülleri aşağıdaki reaksiyon sonucu oluşmuştur [161]:



Ancak V_2O_5 elde etmek için $NH_4V_3O_8$ 'nin $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılması gerekmektedir. $NH_4V_3O_8$ aşağıdaki denkleme göre yaklaşık $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ayrışmaktadır [161]:



Bu nedenle, doğrudan mikrodalga reaktör yöntemiyle V_2O_5 sentezlemek için $VOSO_4 \cdot xH_2O$ hammaddesine geçilmiştir.



Şekil 4.2: Mikrodalga reaktörde $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 20 dk sürede elde edilen $NH_4V_3O_8$ 'nin XRD spektrumu.

İlk olarak, $VOSO_4 \cdot xH_2O$ hammadde ve $KMnO_4$ oksitleyici ajan kullanılarak $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de farklı sürelerde (45 ve 60 dk) mikrodalga reaktörde sentez yapılmıştır. $KMnO_4$ oksidanı hem termodinamik ($MnO_4^-/MnO_2 = 1,70\text{ V}$) hem de kinetik ($K_2S_2O_8$ gibi diğer oksidanlara kıyasla oldukça hızlı reaksiyon gösterme eğilimindedir) özellikleri açısından vanadyum oksitleri elde etmek için kullanılmıştır [162],[163]. Çözeltinin pH'ı vanadyum bazlı bileşiklerin istenen morfolojik yapısını elde etmek için önemli bir rol oynar, bu nedenle çözeltinin pH'ı asetik asit ile 1'e ayarlanmıştır [164]. Mikrodalga destekli hidrotermal reaksiyon sırasında faz oluşumu ve kristal yapı, $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik sabit bir sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (45 ve 60 dk)

değerlendirilmiştir. XRD spektrumunda görüldüğü üzere, sentezlenen malzemenin keskin kırınım piklerinin olmaması (**Şekil 4.3a**), 45 dk reaksiyon süresi kristal fazı elde etmek için yeterli olmadığını göstermektedir. Reaksiyon süresi 60 dk'ya çıkarıldığında kristal faza ulaşılmıştır, ancak birincil pikler (**Şekil 4.3a**'da gösterildiği gibi) bilinen bir kart numarasına indekslenememiştir. Bununla birlikte, bu bulgular, Torardi ve arkadaşları ile Zhang ve arkadaşlarının bildirdiği sonuçlarla uyumludur [165],[166]. 60 dk süre sonunda $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ve KMnO_4 kullanılarak elde edilen numune KMnVOH şeklinde kodlanmıştır. KMnVOH 'un V-O katmanlar arası d aralığı 10,8 Å olarak belirlenmiş olup, bu değer $\text{K}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nun daha önce rapor edilen katmanlı yapısı için bildirilen 10,88 Å'lık d değerine oldukça yakındır [167].

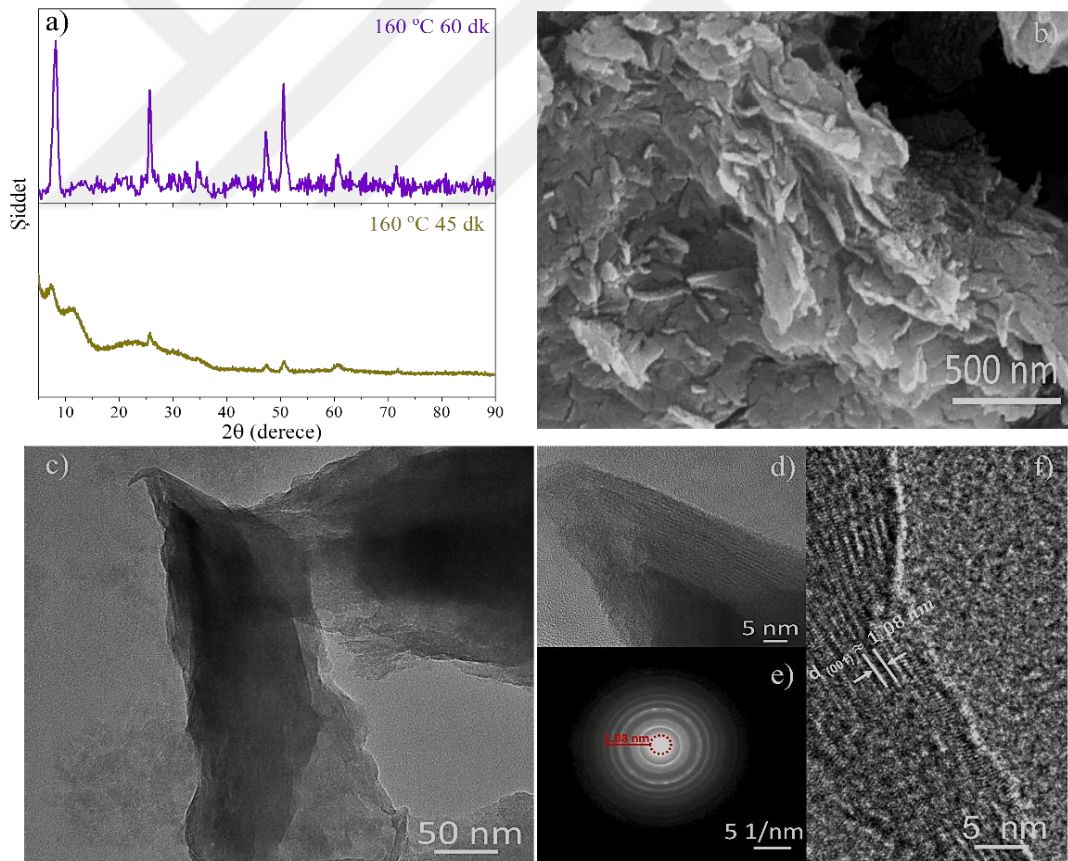
KMnVOH 'un yüzey morfolojisi, SEM ve TEM analizleri ile incelenmiş ve malzemenin levha benzeri bir yapıya sahip olduğu gösterilmiştir (**Şekil 4.3b ve 4.3c**). XRD analizine göre (**Şekil 4.3a**), (001) düzlemine karşılık gelen $2\theta = 8,20^\circ$ 'lık pik, 10,8 Å katmanlar arası aralığa işaret etmektedir ve bu değer, KMnVOH 'un HR-TEM görüntüsünden (**Şekil 4.3d ve 4.3f**) çıkarılmış, Seçilmiş Alan Elektron Kırınımı (SAED) deseni ile de doğrulanmıştır (**Şekil 4.3e**). Vanadyum oksit katmanları arasında bulunan su molekülü ve Mn(II) iyonunun varlığının, katmanlar arası mesafenin genişlemesine (12,9 Å) neden olduğu bildirilmiştir [168]. Fakat, bizim çalışmamızda K^+ iyonlarının etkisi de dikkate alınmalıdır. Pauling ölçeğine göre, Mn ve K sırasıyla 1,55 ve 0,82 elektronegatiflik değerlerine sahiptir. Kafes aralığındaki değişiklik, oksijen anyonları ve metal katyonları arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Oluşan kimyasal bağların iyonik karakteri, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir [158]:

$$\% \text{iyonik karakter} = 100 - 100 \times \exp[(-0,25 (X_a - X_b)^2)] \quad (4.3)$$

Burada, X_a ve X_b , sırasıyla anyonların ve katyonların elektronegatifliklerini gösterir. K-O bağının iyonik karakteri (%82), Mn-O'nunkinden (%59) daha yüksektir ve bu da daha güçlü bir bağlanma enerjisine yol açar. Sonuç olarak, hem K^+ hem de Mn^{+2} iyonları katmanlar arasındaki bağlanma enerjilerini nötralize ederek, KMnVOH 'un katmanlar arası mesafesinin 12,9 Å'dan daha düşük olmasına neden olmuştur.

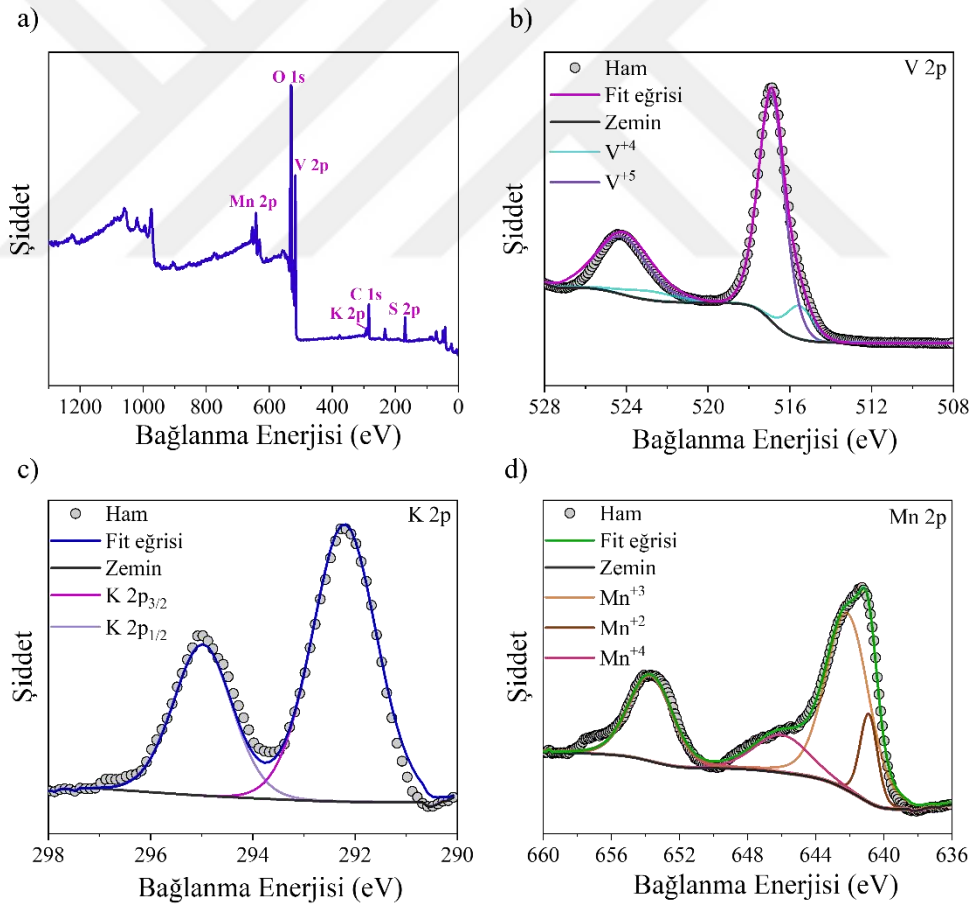
KMnVOH 'un element bileşimi XPS ölçümü ile tespit edilmiştir. KMnVOH 'un XPS spektrumu (**Şekil 4.4a**) K (292,08 eV), Mn (642,08 eV), V (517,08 eV), O (530,08

eV) ve C (284,08 eV) elementlerinin varlığını göstermektedir. V 2p'nin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumunda (Şekil 4.4b) görüldüğü gibi, V 2p'nin karakteristik pikleri sırasıyla V^{+5} ve V^{+4} 'ya karşılık gelen 517,2/524,5 eV ve 515,8/523,1 eV'de iki pike ayrıştırılmıştır. Düşük değerlikli V^{+4} 'ün tespit edilmesi, K^+ ve mangan iyonlarının daha yüksek değerlikli oksidasyon durumlarının varlığına atfedilir ve oksijen boşluklarına yol açar. Bu bulgu önceki çalışmalarda da gözlemlenmiştir [166],[168]. Ayrıca, K^+ varlığı, K 2p_{3/2} ve K 2p_{1/2}'nin 292,2 eV ve 295,0 eV enerji bantlarında yer aldığı yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları (Şekil 4.4c) ile doğrulanmıştır [158]. Ayrıca, Mn 2p_{3/2}'nin, Şekil 4.4d'de sırasıyla Mn^{+4} , Mn^{+3} Mn^{+2} 'ye karşılık gelen 646,0 eV, 642,1 eV ve 640,9 eV bağlanma enerjilerindeki ayrı pikleri Şekil 4.4d'de gösterilmiştir [169]. Aslında, mangan iyonlarının bu karakteristik sinyalleri KMnVOH'a hem iki değerlikli hem de daha yüksek değerlikli oksidasyon durumlarının dahil edildiğini göstermektedir [170].



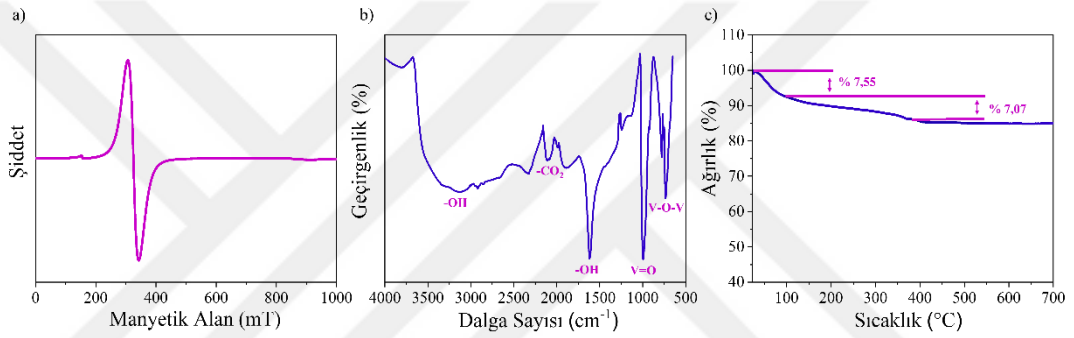
Şekil 4. 3: 160°C'de 45 dk ve 60 dk reaksiyon süreslerinde sentezlenen KMnVOH'un a) XRD deseni, 160°C'de 60 dk reaksiyon süresi ile sentezlenen KMnVOH'un b) SEM görüntüsü, c) TEM görüntüsü, d) HR-TEM görüntüsü, e) SAED deseni, f) ara katman mesafesini gösteren HR-TEM görüntüsü.

Oksijen boşluklarının varlığı EPR analizi ile desteklenmiştir. KMnVOH'un EPR spektrumu (Şekil 4.5a), 2,01 izotropik g değeri ile tipik pikler sergilemektedir [166]. Önceki çalışmalara göre, oksijen boşlukları KMnVOH'un elektroneutralitesinin korunmasına yardımcı olmakta, yapısal stabilitesini artırmakta, iyon transfer kinetiğini desteklemekte ve ayrıca K^+ ve Mn^{+2} iyonların varlığı elektrik iletkenliğini artırmaktadır [168],[171]. KMnVOH'un fonksiyonel grupları FTIR ile belirlenmiştir (Şekil 4.5b). 735 cm^{-1} 'deki pik, V-O-V bağının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [172]. Ek olarak, 995 cm^{-1} 'de bulunan pik, V=O bağının gerilmesine atfedilmektedir [173]. 3449 cm^{-1} 'deki geniş bant ve 1618 cm^{-1} 'deki keskin pikler, KMnVOH katmanları arasında H_2O moleküllerinin bulunduğunu gösteren O-H'nin bükülme ve gerilme titreşimlerine atfedilmektedir [158].



Şekil 4.4: a) KMnVOH'un XPS spektrumu ve KMnVOH'un b) V 2p, c) K 2p ve d) Mn 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.

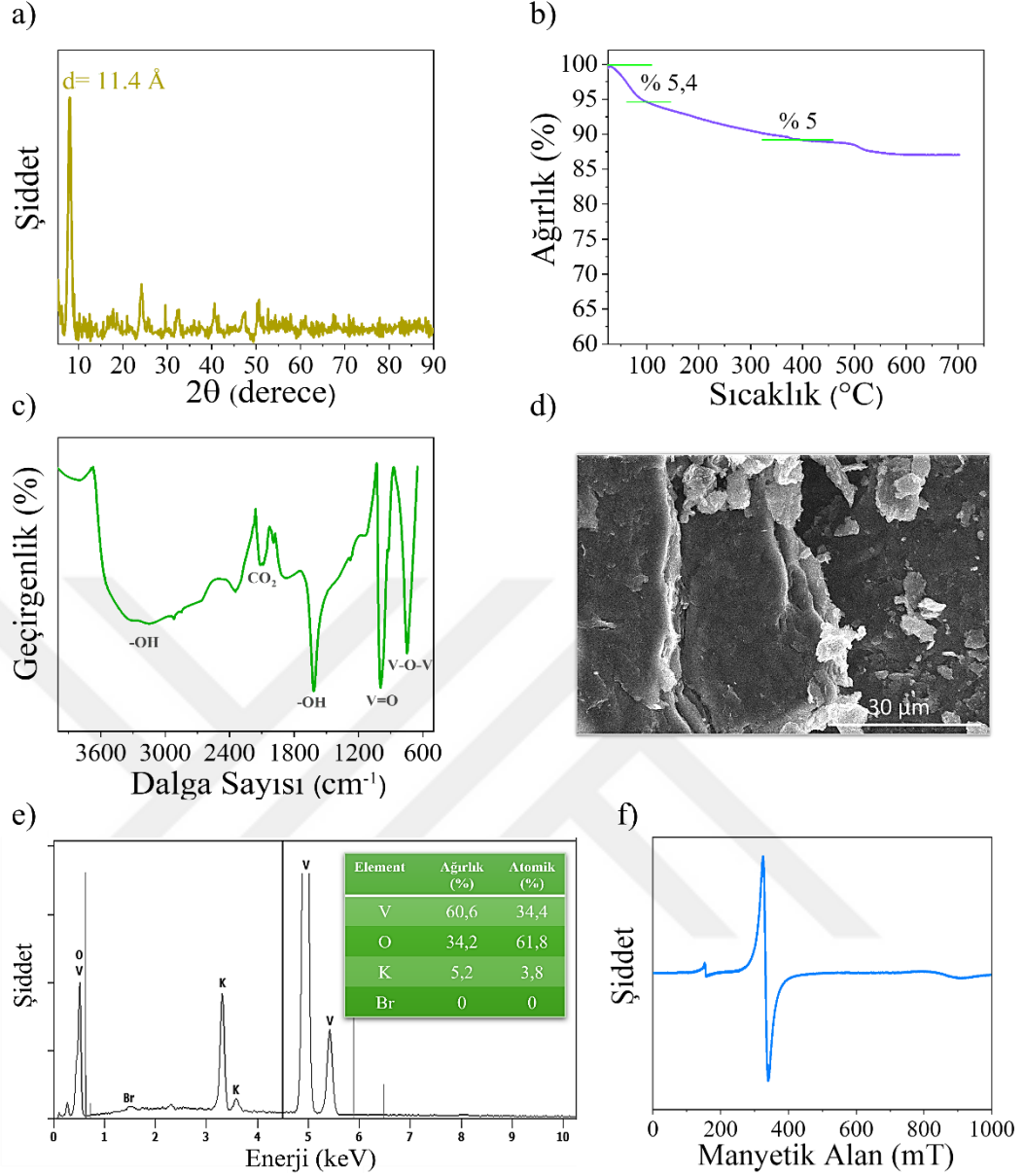
Daha sonra, KMnVOH'nin yapısında bulunan su içeriğinin nicel olarak belirlenmesi için TGA analizi gerçekleştirilmiştir. **Şekil 4.5c**'deki KMnVOH termogramı, oda sıcaklığından 100 °C'ye kadar gözlemlenen ağırlık kaybının, adsorbe edilen su molekülleriyle ilişkili olduğunu göstermektedir. 100 °C ile 380 °C arasındaki %7,07 olarak hesaplanan ağırlık kaybı ise kristal suya karşılık gelmektedir [174]. Sonuç olarak, TGA ve ICP-MS analizlerinin kombinasyonuna dayanarak, sentezlenen KMnVOH'un bileşimi $K_{1.92}Mn_{0.54}V_2O_5 \cdot H_2O$ olarak belirlenmiştir. KMnVOH'daki ara katman su molekülleri, hem yapıyı daha kararlı hale getiren “sütunlar” hem de elektrokimyasal performansı artırarak hızlı çinko iyon kinetiğine izin veren “yağlayıcılar” olarak işlev görmektedir [156],[174].



Şekil 4.5: KMnVOH'un a) EPR spektrumu, b) FTIR spektrumu, c) TGA eğrisi (argon atmosferi altında 10 °C/dk rampa hızıyla ölçülmüştür).

Diğer oksitleyici ajan olan KBrO₃ ve VOSO₄·xH₂O hammaddesi kullanılarak mikrodalga-destekli hidrotermal yöntemle 160 °C sıcaklıkta 60 dk reaksiyon süresinde aktif malzeme sentezlenmiştir. Bu malzeme KVOH olarak kodlanmıştır. Bu sentezlenen malzemenin XRD deseni, literatürde rapor edilen $M_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ (M = katyonlar) yapısı ile benzer kırınım pikleri sergilemekte olup, XRD spektrumu **Şekil 4.6a**'da gösterilmiştir [157]. Elde edilen vanadyum bazlı elektrot malzemesinin XRD analizi, 7,75°'deki (001) zirvesi ile 11,4 Å'lık büyük bir katman aralığına sahip olduğunu göstermektedir. Bu malzemenin katmanlar arası mesafesi, KMnVOH malzemesine göre daha büyüktür. KVOH aktif malzemesinin katmanları arasında mevcut olan tek iyon K⁺ olduğundan, d-mesafesi daha geniştir. KMnVOH'ta ise hem K⁺ hem de Mn²⁺ iyonları bulunur; bu iyonlar katmanlar arasındaki bağlanma enerjilerini nötralize ederek, KMnVOH'un katmanlar arası mesafesinin daha küçük olmasına neden olmuştur. KVOH'un yapısındaki kristal su içeriği **Şekil 4.6b**'de

gösterilen TGA sonuçları ile belirlenmiştir. 100°C’den önce gözlemlenen %5,4’lük ağırlık kaybı fiziksel olarak emilen suya, 100–600°C aralığındaki %5’lik ağırlık kaybı ise yapısındaki kristal suya atfedilmiştir. Bu verilere dayanarak, $K_{0,3}V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$ yapısındaki “n” değeri %5 ağırlık kaybına göre 0,5 olarak belirlenmiştir. $K_{0,3}V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$ malzemesinin içerdiği fonksiyonel gruplar ayrıca FTIR spektrumu ile doğrulanmıştır. FTIR spektrumunda (Şekil 4.6c), 748 cm^{-1} ’deki tepe noktası V–O–V bağlarının gerilme titreşim moduna, 994 cm^{-1} ’deki tepe noktası ise V=O bandının karakteristik titreşimine atfedilmiştir. 3285 cm^{-1} ve 1618 cm^{-1} ’deki bantlar ise KVOH’daki su moleküllerinin varlığını gösteren O-H gerilme ve eğilme titreşim modlarına aittir [175]. KVOH malzemesinin SEM görüntüsü (Şekil 4.6d), malzemenin katmanlı bir yapıya sahip olduğunu göstermekte, EDS spektrumu (Şekil 4.6e) ise malzemenin ağırlıkça %60,1 V, %34,2 O ve %5,2 K içerdiğini ortaya koymaktadır.

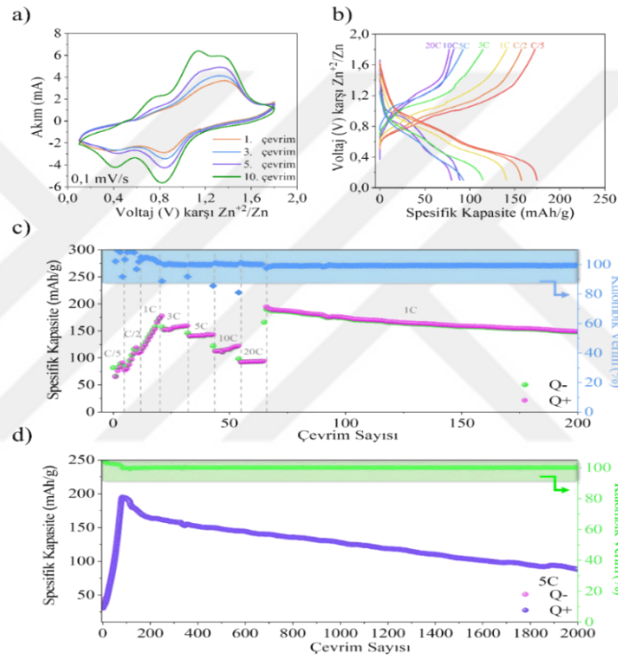


Şekil 4.6: KVOH'un, a) XRD deseni, b) TGA eğrisi, c) FTIR spektrumu, d) SEM görüntüsü, e) EDS element analizi, f) EPR spektrumu.

Şekil 4.6f'de KVOH'un EPR spektrumuna bakıldığında, elektronun g-faktöründe yaklaşık 2,0'luk bir ana rezonans çizgisi gözlemlenmiştir. Bu, oksijen boşluklarında tutulan eşleşmemiş elektronlara (tek başına iyonize oksijen boşluğu, VO•) atfedilmektedir. KMnVOH içerdiği hem mangan hem de potasyum katkısı nedeniyle KVOH'dan daha yüksek VO• konsantrasyonuna sahip olduğu söylenebilir [176].

4.3.2. Vanadyum-bazlı Katotların Elektrokimyasal Performansları

Ticari V_2O_5 'nin elektrokimyasal performansını araştırmak için, sırasıyla çinko folyo ve 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ 'nin anot ve elektrolit olarak kullanıldığı Swagelok hücreler oluşturulmuştur. Zn/V_2O_5 hücresinin CV analizi, **Şekil 4.7a**'da gösterildiği gibi, deşarj/şarj profilleri ile uyumlu çoklu redoks piklerini ortaya koymuştur (**Şekil 4.7b**). Sonraki CV eğrilerinin şiddetindeki artış ve açığa çıkan üç oksidasyon durumu vanadyum-bazlı elektrotlarda gözlemlenen tipik bir davranıştır ve elektrokimyasal performans sırasında V_2O_5 'nin yapısal değişimlerinden kaynaklanmaktadır [177].

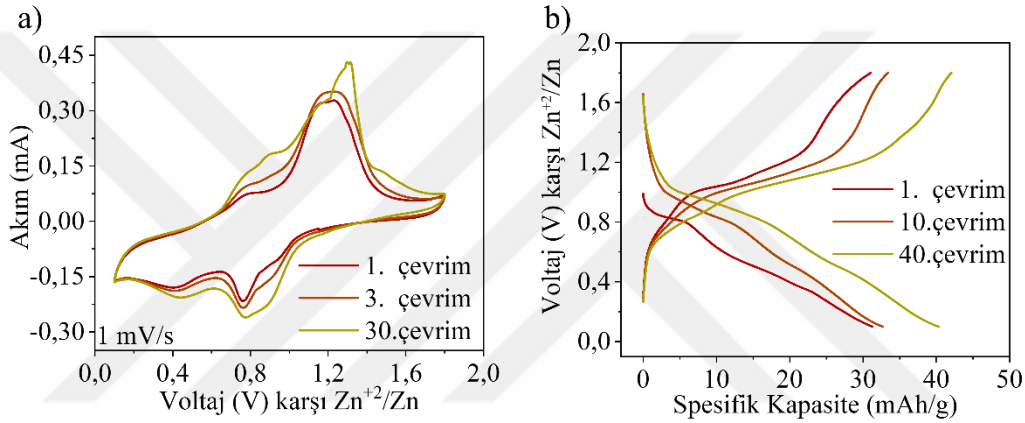


Şekil 4.7: Ticari V_2O_5 elektrodun 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ sulu elektrolit içindeki elektrokimyasal performansı, a) 0,1 mV/s tarama hızında CV eğrileri, b) Farklı akım yoğunluklarında voltaj-kapasite eğrileri, c) Farklı akım yoğunluklarında çevrim performansı, d) 5C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı.

Yapıya interkale olan Zn^{+2} iyonlarının, ara katmanlarda sütunlar olarak görev yaparak V_2O_5 yapısını stabilize ettiği ve bu sayede elektrodun tersinirliğine katkıda bulunduğu gösterilmiştir [178]. V_2O_5 elektrot C/5, C/2, 1C, 3C, 5C, 10C ve 20C akım yoğunluklarında sırasıyla 80, 89, 93, 114, 141, 157 ve 175 mAh/g deşarj kapasiteleri sağlamıştır (**Şekil 4.7c**). Uzun çevrim performansı incelendiğinde, 5C akım yoğunluğunda 44 mAh/g deşarj kapasitesiyle başlayan çevrim kapasite artışıyla 195 mAh/g deşarj kapasitesine ulaşmıştır. İlk 80 çevrimdeki kapasite artışı V_2O_5 'in

aktivasyon sürecinden kaynaklanıyor olabilir ve yapılan diğer çalışmalarla örtüşmektedir [152],[179]. Ticari V_2O_5 elektrot 5C akım yoğunluğunda 2000 çevrim sonra kapasitesinin %55'ini koruyabilmiştir (Şekil 4.7d).

3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ sulu elektrolitte, çinkonun hem referans hem de karşıt elektrot olarak kullanıldığı hücrede $NH_4V_3O_8$ katodun CV eğrilerinde, 1 mV/s tarama hızında iki redoks çifti gözlemlenmiştir (Şekil 4.8a). Şekil 4.8b'de ise voltaj-kapasite eğrilerinde, ilk deşarj kapasitesi 30 mAh/g olarak kaydedilirken, sonraki çevrimlerde kapasitenin arttığı görülmüştür. Bu katot, oldukça düşük elektrokimyasal performans sergilemiştir.

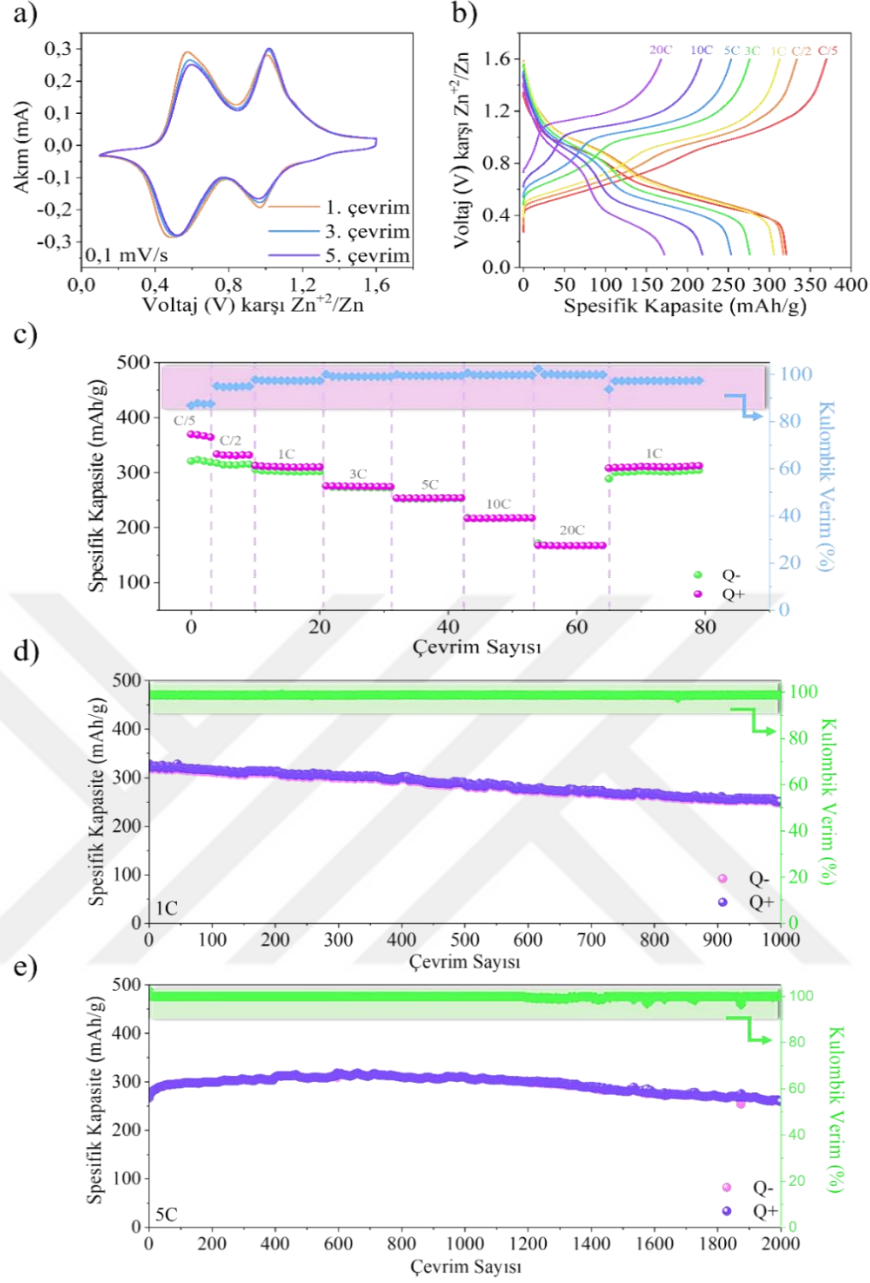


Şekil 4.8: $NH_4V_3O_8$ 'nın, a) 1 mV/s tarama hızında CV eğrileri, b) 1 C akım yoğunluğunda voltaj profili.

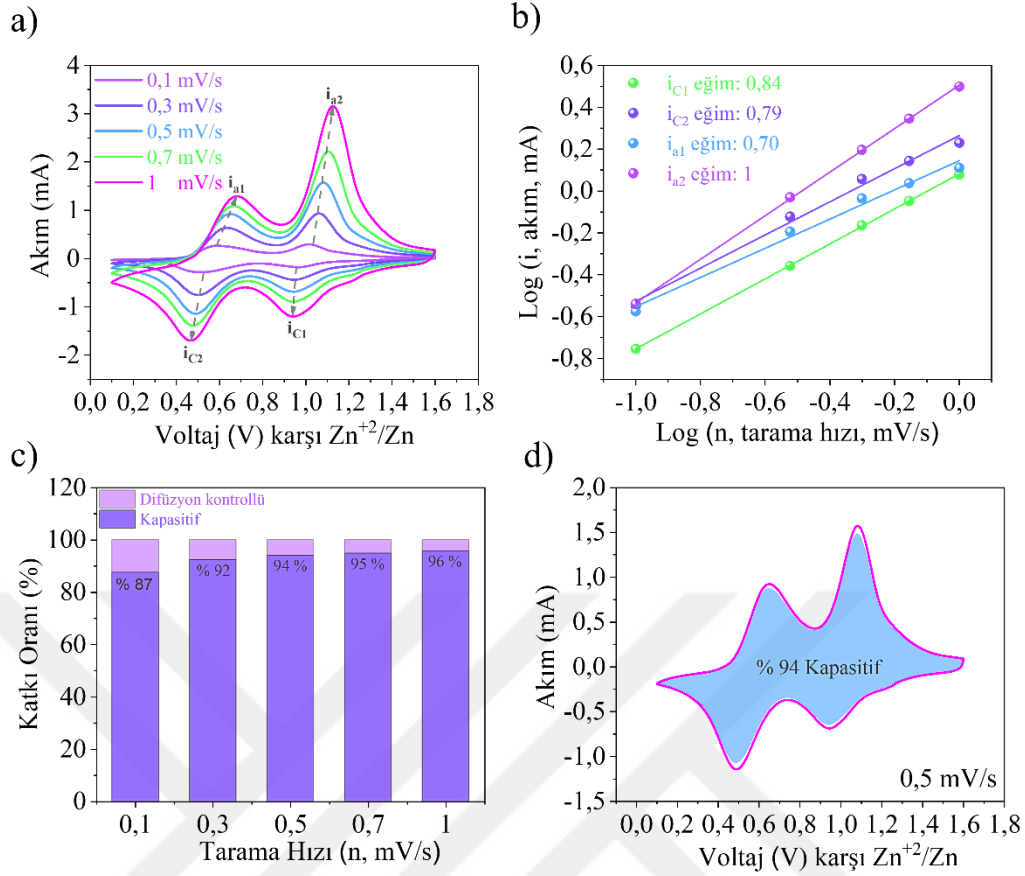
KMnVOH'un elektrokimyasal performansı 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ sulu elektrolit içerisinde incelenmiştir. Öncelikle, KMnVOH elektrodun redoks reaksiyonu, 0,1-1,6 V (Zn^{+2}/Zn 'ya karşı) voltaj aralığında 0,1 mV/s tarama hızında CV testi ile incelenmiştir (Şekil 4.9a). CV eğrileri, 0,97/1,01 V ve 0,50/0,57 V'da iki ana redoks pik çiftini açıkça göstermektedir. 0,97/1,01 V'daki ilk pik çifti, V^{+5}/V^{+4} redoks reaksiyonuna, 0,50/0,57 V'daki diğer pik çifti ise V^{+4}/V^{+3} redoks reaksiyonuna atfedilmektedir [153]. Bu malzemenin çoklu redoks davranışı rapor edilen CV eğrileri ile uyumludur, bu durum, vanadyum bazlı katot malzemelerinde sürekli ve kademeli çinko iyonu ve/veya proton eklenmesi/çıkarılması ile ilişkili çok aşamalı bir reaksiyonun gerçekleştiğini ortaya koymaktadır [156]. Ayrıca, KMnVOH katodunun elektrokimyasal redoks reaksiyon kinetiğini incelemek amacıyla, farklı tarama hızlarında (0,1 mV/s ile 1 mV/s) CV eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.10a).

KMnVOH'un çinko-iyon depolama mekanizmasına difüzyon kontrollü veya kapasitif kontrollü süreçlerin katkısı, akım ile farklı tarama hızları arasındaki ilişki yardımıyla incelenmiştir. Bu ilişki, $i = av^b$ denklemiyle tanımlanmaktadır; burada "a" ve "b" ayarlanabilir parametreleri temsil etmektedir [173]. b-değerleri, $\log(i)$ ile $\log(v)$ arasındaki grafiğin eğiminden tahmin edilmiştir (Şekil 4.10b). Oksidasyon sırasında ia_1 ve ia_2 için bu b-değerleri sırasıyla 0,7 ve 1 olarak bulunurken, indirgeme reaksiyonları için ic_1 ve ic_2 değerleri sırasıyla 0,84 ve 0,79 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, yüksek b değerleri (yaklaşık 1) yüzey kontrollü kapasitif sürecin Zn//KMnVOH hücresinin yük depolama mekanizmasına hakim olduğuna işaret etmektedir [173]. Ayrıca, difüzyon ve kapasitif kontrol katkı oranları $i = k_1v + k_2v^{1/2}$ ifadesiyle tahmin edilmektedir; burada ilk terim kapasitif bileşene karşılık gelirken ikinci terim difüzyon kontrollü bileşenle ilişkilidir [166]. Şekil 4.10c'de görüldüğü gibi, KMnVOH katodun kapasitif katkısının kapasitif ve difüzyon kontrollü sürecin toplamına oranı artan tarama hızlarıyla birlikte artmıştır. Hesaplanan %94 kapasitif katkı (Şekil 4.10d) 0,5 mV/s tarama hızında KMnVOH elektrodunun hızlı çinko iyon taşınımını mümkün kıldığını göstermektedir.

KMnVOH elektrodunun elektrokimyasal yük depolama davranışını anlamak için çeşitli akım yoğunluklarında GCD testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9b, farklı akım yoğunluklarındaki CV eğrileriyle uyumlu olan ikili bir katı-çözelti reaksiyon sürecine işaret eden iki farklı şarj-deşarj voltaj profilini göstermektedir. Şekil 4.9c'de hız performans testinin sonucunda, elektrot sırasıyla C/5, C/2, 1C, 3C, 5C, 5C, 10C, 20C akım yoğunluklarında 370, 334, 305, 276, 253, 218, 172 mAh/gdeşarj kapasiteleri sergilemiştir. Ayrıca, akım yoğunluğu 1C'ye geri ayarlandığında, KMnVOH katodu 305 mAh/g'lik birdeşarj kapasitesi sağlamıştır. Bu değer, başlangıç kapasitesi ile aynıdır ve bu katodun iyi bir elektrokimyasal tersinirlik sergilediğini göstermektedir. Katodun uzun sürelideşarj/şarj çevrim performansı 1C akım yoğunluğunda değerlendirilmiş (Şekil 4.9d) ve elektrot 1000 çevrimden sonra %72 kapasite tutma oranıyla 252 mAh/gdeşarj kapasitesi sağlamıştır. KMnVOH, 5C'lik yüksek akım yoğunluğunda dahi (Şekil 4.9e) 275 mAh/g'lik ilkdeşarj kapasitesini sergilemiş ve 2000 döngüden sonra 260 mAh/g'likdeşarj kapasitesini koruyarak %94'lük kapasite tutma ve %99'lük Kulombik Verim (CE) ile oldukça kararlı bir hız performansı göstermiştir.



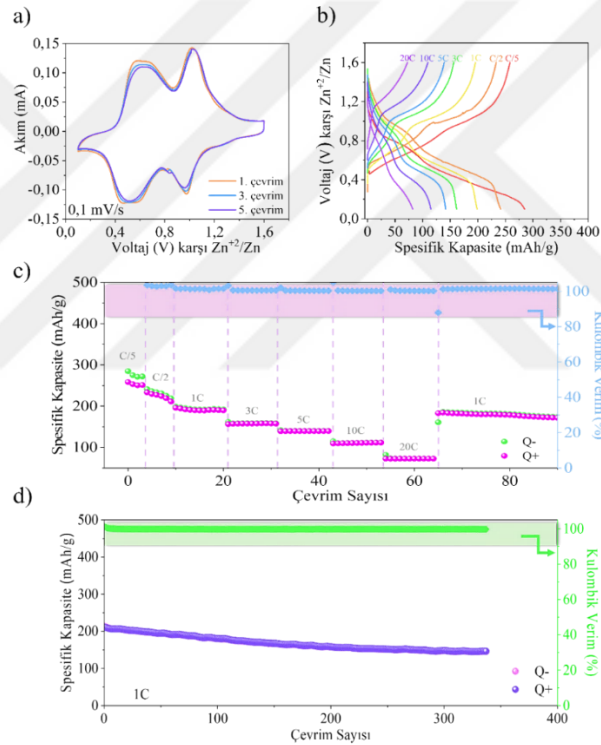
Şekil 4.9: KMnVOH elektrodun 3 M Zn(CF₃SO₃)₂ sulu elektrolit içindeki elektrokimyasal performansı, a) 0,1 mV/s tarama hızında CV eğrileri, b) Farklı akım yoğunluklarında voltaj-kapasite eğrileri, c) Farklı akım yoğunluklarında çevrim performansı, Uzun süreli çevrim testleri d) 1C, e) 5C.



Şekil 4. 10: KMnVOH elektrodunun 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ sulu elektrolit içinde a) çeşitli tarama hızlarında CV ölçümleri, b) $\log(i)$ 'ye karşı $\log(v)$ grafiği, c) farklı tarama hızlarında katkı oranı (%), d) 0,5 mV/s tarama hızında kapasitif katkı oranının (mavi gölgeli alan) grafiksel gösterimi.

KVOH elektrodunun elektrokimyasal performansı değerlendirildiğinde, KMnVOH katodunda olduğu gibi CV eğrilerinde iki redoks çifti gözlemlenmiştir (Şekil 4.11a). KMnVOH'un CV grafiğine benzer şekilde, 0,1–1,6 V (Zn^{+2}/Zn karşı) voltaj penceresinde, 0,1 mV/s tarama hızındaki KVOH'un CV grafiğinde, 0,96/1,01 V ve 0,45/0,56 V'ta konumlanmış iki çift redoks tepe noktası görülmüştür. 0,97 V civarındaki tepe noktası V^{+5}/V^{+4} redoks reaksiyonuna, 0,56 V'taki indirgenme/yükseltgenme pikleri ise V^{+4}/V^{+3} redoks çiftine karşılık gelmektedir. Ayrıca devam eden çevrimlerde CV eğrilerinin örtüşmesi, Zn^{+2} 'nin yapıya eklenmesi/çıkarılması reaksiyonlarının tersinirliğinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir. Şekil 4.11b'de, farklı akım yoğunluklarında elde edilen CV eğrileri ile uyumlu olan iki farklı şarj-deşarj eğimli profili gösterilmiştir. Şekil 4.11c'de, KVOH elektrodun hız performansı incelendiğinde, C/5, C/2, 1C, 3C, 5C, 10C ve 20C akım yoğunluklarında sırasıyla 285, 241, 199, 162, 142, 115 ve 82 mAh/gdeşarj

kapasiteleri gözlemlenmiştir. Akım yoğunluğu tekrar 1C'ye ayarlandığında, KVOH katot 183 mAh/g deşarj kapasitesi sağlamıştır. 1C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı değerlendirildiğinde, başlangıçta 214 mAh/g deşarj kapasitesi sergileyen elektrot, 337 çevrim sonunda %68 kapasite korunumuyla 146 mAh/g deşarj kapasitesine düşmüştür (**Şekil 4.11d**). Uzun çevrim boyunca Kulombik verim %99,7 olarak belirlenmiştir. CV eğrilerinde gözlemlenen kararlı ve tersinir profiller, uzun çevrim performansını desteklemektedir. KVOH'un elektrokimyasal performansı KMnVOH elektroda göre daha düşüktür; bunun nedeni KMnVOH elektrodunda katmanlar arasında bulunan potasyum ve mangan iyonların sinerjik etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

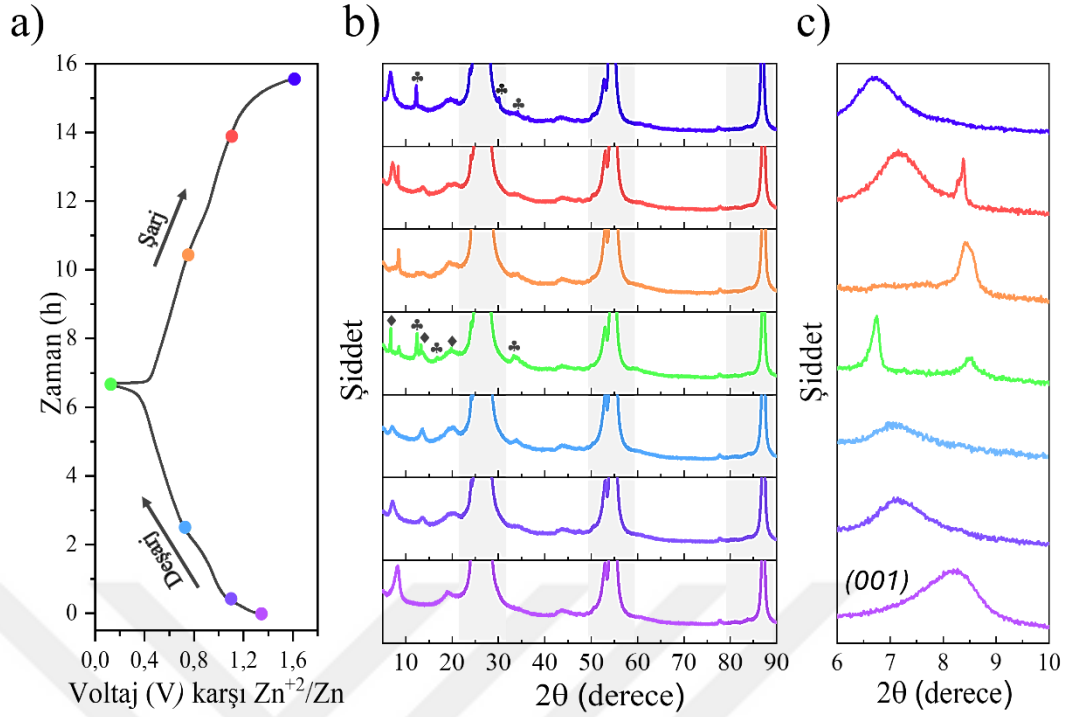


Şekil 4.11: KVOH elektrodun 3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolit içindeki elektrokimyasal performansı, a) 0,1 mV/s tarama hızında CV eğrileri, b) Farklı akım yoğunluklarında voltaj-kapasite eğrileri, c) Farklı akım yoğunluklarında çevrim performansı, Uzun süreli çevrim testleri d) 1C.

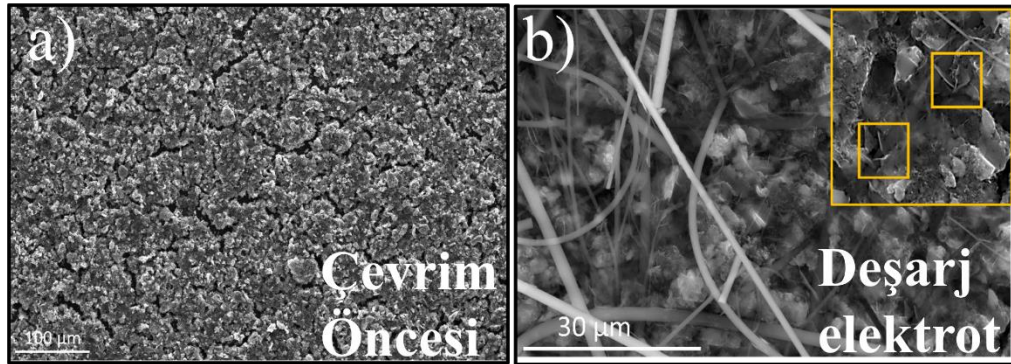
4.3.3. $\text{K}_{1.92}\text{Mn}_{0.54}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Katodun Yük Depolama Mekanizması

Ex-situ XRD, XPS, SEM analizleri ve in-situ EQCM karakterizasyonu, KMnVOH katodun yük depolama mekanizmasını ve elektrot/elektrolit arayüzeyinde meydana

gelen süreçleri aydınlatmak için gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, yavaş bir hızda (C/10) (**Şekil 4.12a**) yapılan KMnVOH elektrodunun GCD testi sonucunda, ex-situ XRD desenleri (**Şekil 4.12b**) ilk deşarj ve ilk şarj işlemleri sırasında elde edilerek katodun yapısal gelişimi izlenmiştir. **Şekil 4.12c**'de XRD spektrumu $6-10^\circ$ aralığında yakınlştırıldığında, (001) düzlemine ait KMnVOH'un Bragg pikleri, deşarj süresince daha düşük açılara kaydığı görülmüş, bu da iyonların interkalasyonu nedeniyle kafesin genişlediğini ortaya koymuştur [174]. Buna ek olarak, tamamen deşarj olmuş elektrotta $6,4^\circ$, $13,3^\circ$ ve $19,7^\circ$ 'de yeni kırınım pikleri ortaya çıkmıştır. Bu da OH^- iyonlarının, $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ tuzu ve su ile reaksiyonuna dayanan $\text{Zn}_x(\text{OH})_y(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{2x-y-n}\text{H}_2\text{O}$ (ZHT) yapısının oluştuğunu göstermektedir [172],[180]. KMnVOH yapısına proton interkalasyonu sonucu elektrolitte OH^- iyonlarında artış meydana gelir, böylece bu anyonlar elektrolit tuzu ile birleşerek ZHT yapısının oluşmasına neden olur. Şarj/deşarj işlemine tabi tutulmamış KMnVOH elektrodun SEM görüntüsüne (**Şekil 4.13a**) bakıldığında yüzeyinde pul benzeri yapıların olmadığı görülmüştür. Fakat, ZHT çökeltisinin belirgin pul benzeri yapısı, 0,1 V'a (V karşı Zn^{+2}/Zn) deşarj edilen KMnVOH elektrot yüzeyinin SEM görüntüsünde açıkça görülmüştür (**Şekil 4.13b**). Ayrıca, tamamen deşarj olan elektrodun XRD spektrumu, tipik pikleri $12,4^\circ$, 17° ve $33,3^\circ$ 'de açığa çıkan $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yeni bir fazın varlığına işaret etmektedir (**Şekil 4.14a**). Sonuç olarak, XRD analizi KMnVOH'un 3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolit içindeki yük depolama mekanizmasına hem H^+ hem de Zn^{+2} 'nin katıldığını göstermektedir. **Şekil 4.14b**'de gösterildiği gibi, şarj durumunda, ZHT fazına karşılık gelen kırınım pikleri kaybolurken, $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile ilgili pikler korunmuştur, bu da geri dönüşü olmayan faz dönüşümüne işaret etmektedir. Benzer şekilde, Zn^{+2} iyonlarının sezyum iyonu içeren V_2O_5 interkalasyonunun tersinir olmayan yan ürün olan $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yapısının oluşumuna yol açtığı, bunun da deşarj/şarj işlemi sırasında yok olmadığı ve uzun çevrimler sırasında kapasite düşüşüne neden olduğu bildirilmiştir [181].



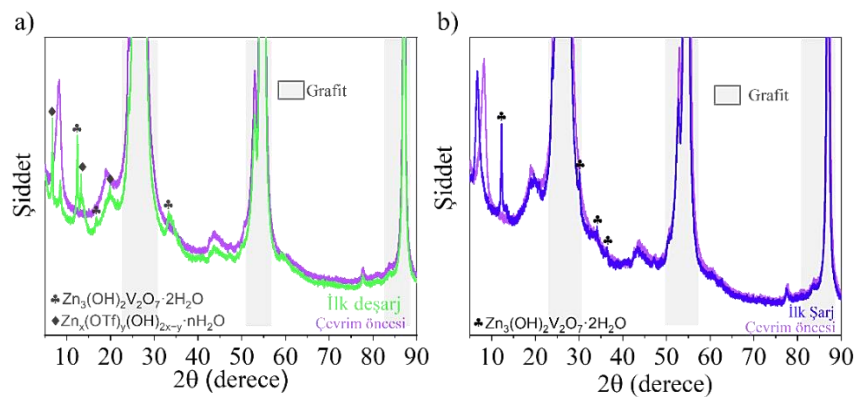
Şekil 4.12: C/10'da çevrilen KMnVOH elektrodun ilk çevrimi a) Zamana karşı voltaj, b) kaydedilen XRD spektrumu ($\clubsuit$, $\diamond$ sembolleri sırasıyla $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_x(\text{OH})_y(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{2x-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ZHT)'yi temsil etmektedir) ve (c) $2\theta=6^\circ$ ve 10° arasında yakınlaştırılmış XRD desenleri.



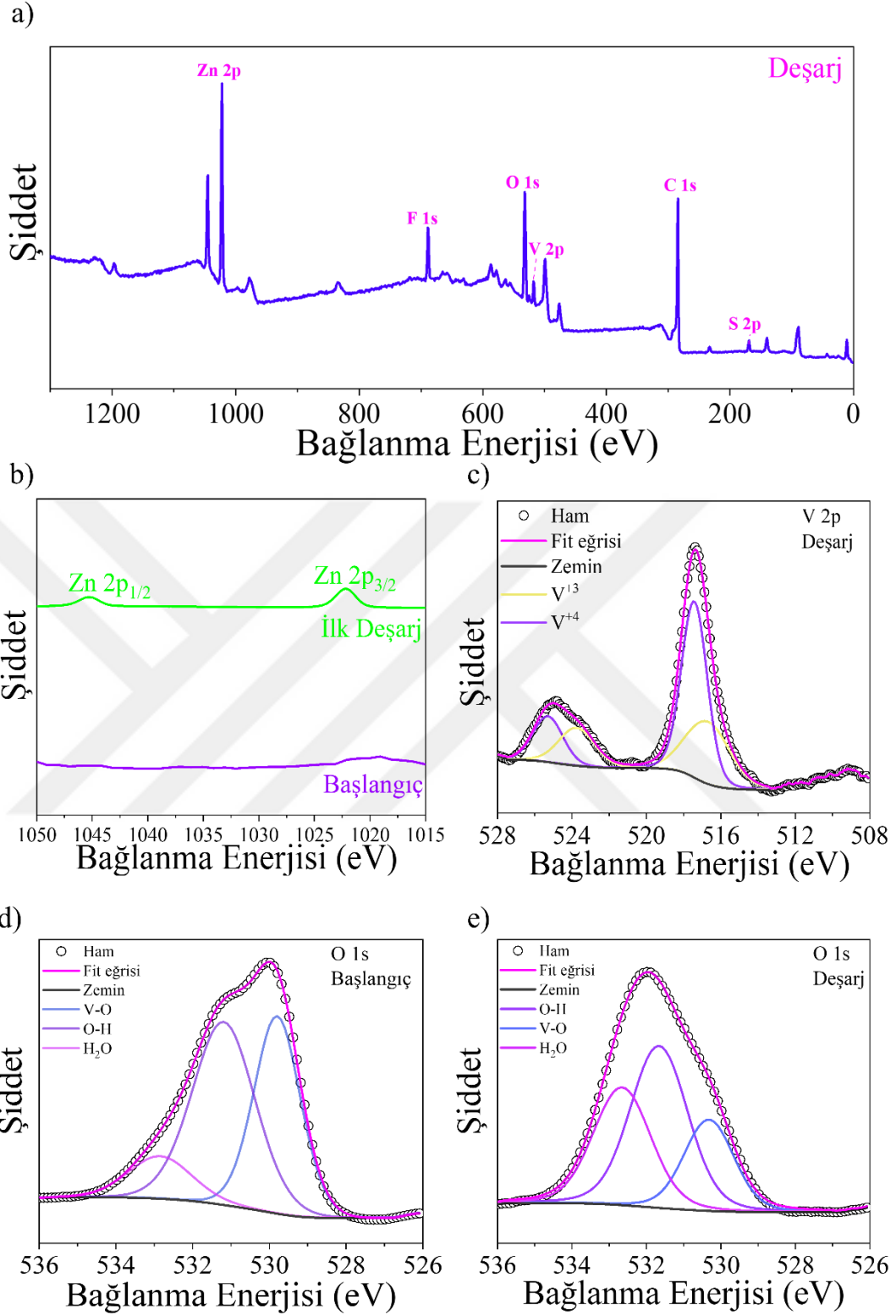
Şekil 4.13: a) Çevrim öncesi KMnVOH elektrodun SEM görüntüsü, b) İlk deşarj sonrası KMnVOH elektrodun SEM görüntüsü; sarı kutu içerisinde yüzeyinde oluşan $\text{Zn}_x(\text{OH})_y(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{2x-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 'nun karakteristik pul benzeri çökeltileri.

Depolama mekanizmasının daha iyi anlaşılması için başlangıç ve deşarj olmuş KMnVOH katodun yerinde XPS analizleri yapılmıştır. Tamamen deşarj olan elektrodun XPS spektrumu çinkonun (1022 eV), florürün (688 eV), oksijenin (532

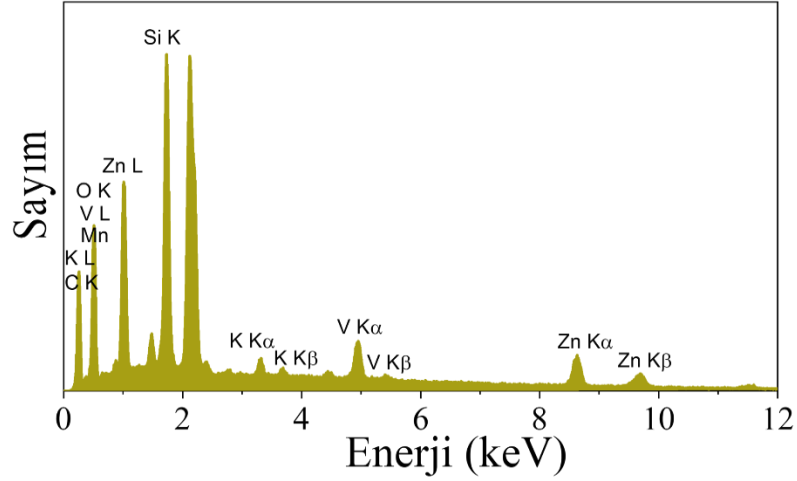
eV), vanadyumun (517 eV), karbonun (284 eV) varlığını göstermektedir (Şekil 4.15a). Zn 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumunda Şekil 4.15b’de görüldüğü gibi, ilk deşarjdan sonra, Zn^{+2} iyonlarının interkalasyonu ve ZHT’nin çökmesi nedeniyle 1045 eV (Zn 2p_{1/2}) ve 1022 eV’de (Zn 2p_{3/2}) bulunan iki ayırt edici Zn 2p sinyali ortaya çıkmıştır [166]. KMnVOH elektrodun yüksek çözünürlüklü V 2p spektrumları (Şekil 4.15b) dikkatlice incelendiğinde, V 2p’nin zayıf bir V⁺⁴ bileşeninin (523,1/515,8 eV) eşlik ettiği bir V⁺⁵ piki (524,5/517,2 eV) olarak ayrıştığını göstermektedir. Tamamen deşarj olan elektrotta (Şekil 4.15c), V⁺⁴ sinyali çinko/proton iyonlarının interkalasyonu ile V⁺⁵’in indirgenmesinden dolayı artarken, V⁺³ piki eş zamanlı olarak ortaya çıkmıştır [109]. Başlangıç elektrotun O1s XPS spektrumu (Şekil 4.15d) V-O, H₂O ve O-H’ye bölünerek hidroksil grubunun varlığını ve aktif malzemedeki su moleküllerinin varlığını desteklemiştir. H₂O pikinin yoğunluğunun deşarj sırasında (O1s spektrumunun dekonvolüsyonuna dayalı olarak, Şekil 4.15e başlangıç durumuna kıyasla artması dikkat çekicidir, bu da $Zn^{+2}(H_2O)_x$ gibi çözünmüş bir kabuğa sahip çinko iyonlarının aktif malzemeye interkale olduğunu gösterir [182],[183]. Benzer olarak, tamamen deşarj olmuş elektrotta O-H grubunun yoğunluğunun arttığı rapor edilmiştir [172]. Potasyum ve mangan iyonların XPS spektrumları C/50’de 0,1 V’a (V karşı Zn^{+2}/Zn) deşarj edilen KMnVOH elektrotta tespit edilememiş ve bu iyonların başka bir çalışmada da gözlemlendiği gibi 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ sulu elektrolit içinde tamamen çözündüğü tahmin edilmiştir [184]. Diğer taraftan, hücre C/10’da çevrildiğinde, mangan ve potasyum iyonların Şekil 4.16’da EDS spektrumunda gösterildiği gibi yapıda korunduğu görülmüştür.



Şekil 4.14: a) 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ sulu elektrolit içinde Zn^{+2}/Zn ’ye karşı 0,1 V’a tamamen deşarj olan KMnVOH elektrodun XRD spektrumu, b) İlk şarjdan sonra KMnVOH elektrodun XRD spektrumu.

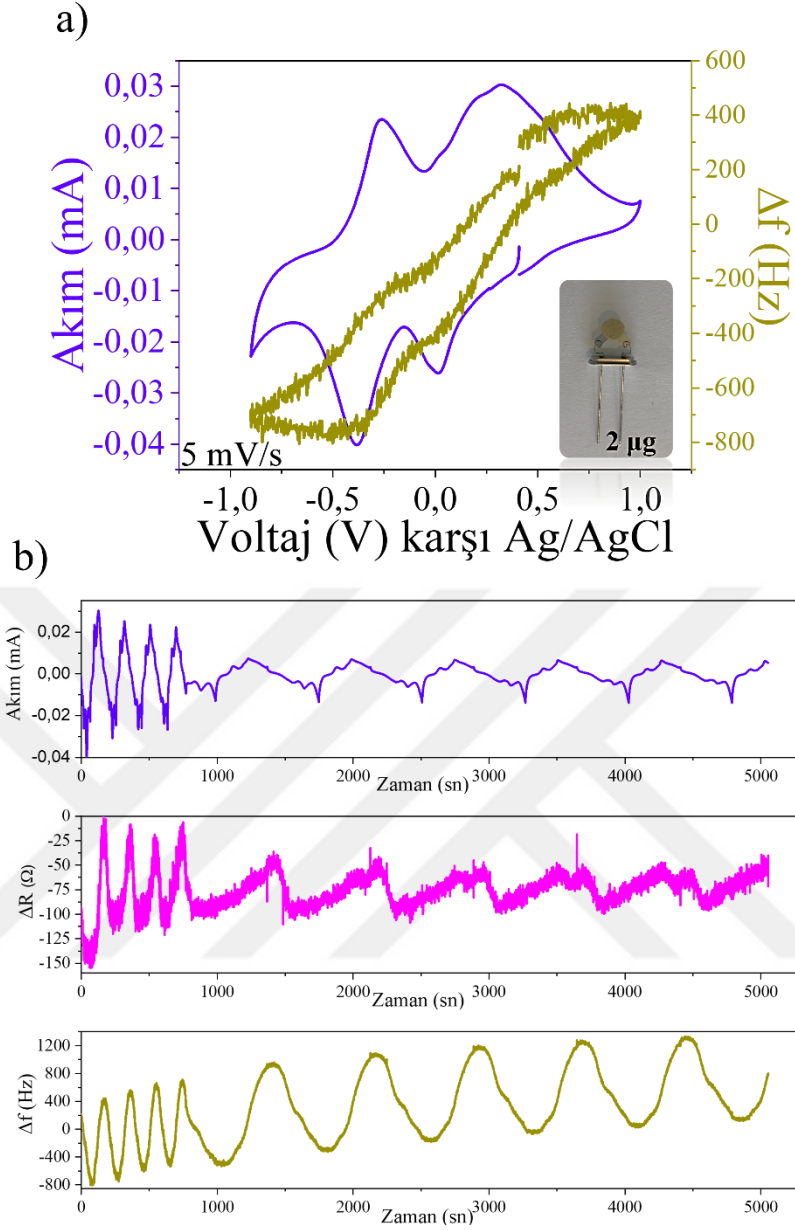


Şekil 4.15: İlk deşarj sonrası elektrodun XPS spektrumları, a) genel tarama, b) yüksek çözünürlüklü Zn 2p spektrumları, c) V 2p spektrumu, Yüksek çözünürlüklü O 1s spektrumu, d) Başlangıç, e) İlk deşarj sonrası elektrot.



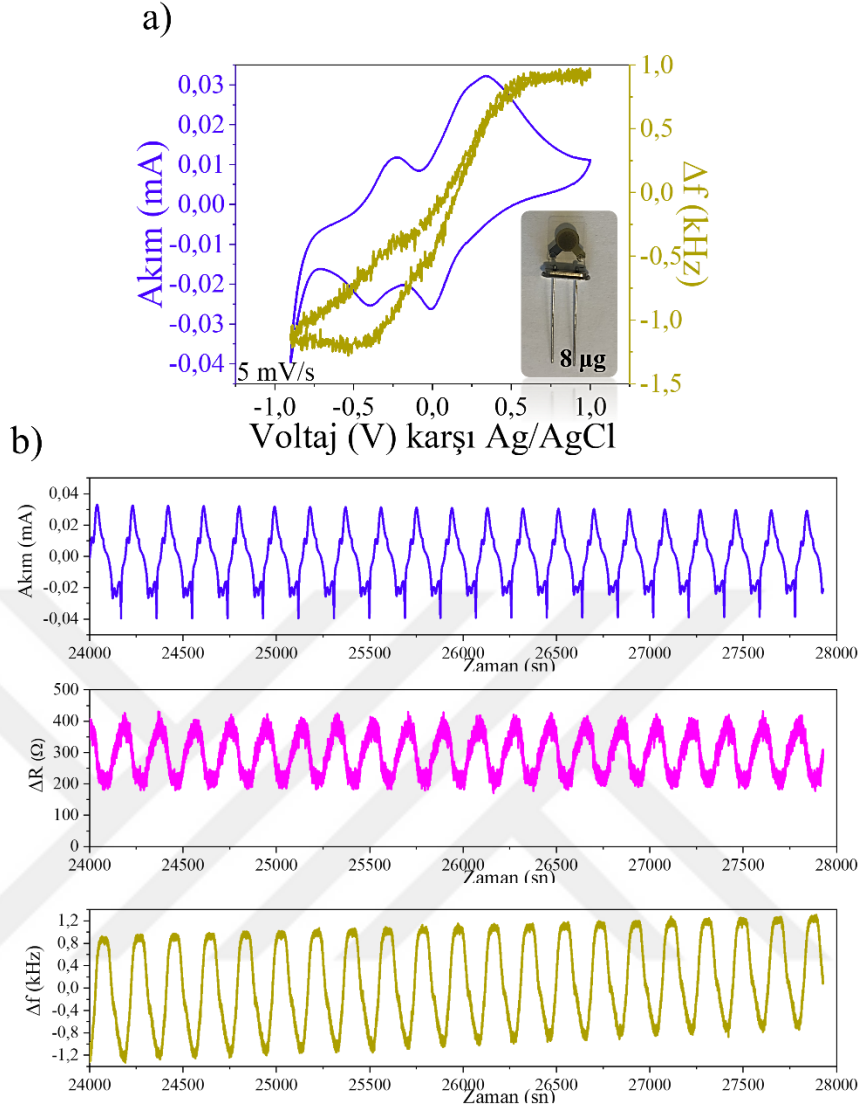
Şekil 4.16: İlk deşarj sonrası KMnVOH elektrodun EDS spektrumu.

Elektrot-elektrolit arayüzünde meydana gelen elektrokimyasal yük depolama mekanizmasını daha iyi anlamak için, hareket direnci izlemeli EQCM-R analizi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, kuvars üzerine optimum aktif malzeme yükleme miktarı tayin edilmiştir. Bunun için elektrodun kuvars yüzeyini tamamen kaplaması ve EQCM-R verileri değerlendirilmiştir. Bu deneyler 3 M ZnSO_4 sulu elektrolit içerisinde -1-1 V aralığında Ag/AgCl referans elektroda karşı gerçekleştirilmiştir. 70:20:10 (NMP içerisinde KMnVOH:Süper P: PVdF) oranında hazırlanan karışım kuvars üzerine spreycihazı ile püskürtülmüş ve KMnVOH aktif malzeme miktarı 2, 8, 11 μg olacak şekilde ayarlanmıştır. Her bir yükleme miktarında elde edilen CV grafikleri 5 mV/s tarama hızında **Şekil 4.17a**, **Şekil 4.18a**, **Şekil 4.19a**'da gösterilmiştir. CV eğrileri swagelok tip hücrede gerçekleştirilen analizler ile uyumludur, her bir yükleme miktarı için iki adet indirgenme piki ve iki adet yükseltgenme piki görülmüştür. Üç farklı yükleme miktarlarında da CV eğrilerinde -1 V'a doğru keskin bir indirgenme piki açığa çıkmıştır. Bunun sebebi hidrojen oluşumunun meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle 3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolit içerisinde EQCM-R analizleri HER oluşumunu önlemek için -0,6 V'a kadar gerçekleştirilmiştir. Hem kuvars yüzeyindeki kaplama görüntüleri hem de EQCM-R (**Şekil 4.17b**, **Şekil 4.18b**, **Şekil 4.19b**) verileri (frekans değişimi, direnç değişimi) göz önüne alınarak optimum yükleme miktarının 8 μg olarak belirlenmiştir. Bundan sonra KMnVOH elektrodun elektrot/elektrolit arayüzünde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlarını incelemek için bu yükleme miktarında analizler yapılmıştır.



Şekil 4. 17: 2 μg KMnVOH aktif malzeme yüklemesi yapılan kuvarsa ait a) CV eğrisi, b) Zamana karşı akım, direnç ve frekans değişimleri.

Şekil 4.17a'da 2 μg yükleme miktarında KMnVOH elektroda ait CV grafiğine yerleştirilen görüntüde kuvars yüzeyindeki kaplamanın çok ince olduğu görülmektedir. Ayrıca, bu yükleme miktarında meydana gelen frekans ve direnç değişimleri başlangıçtan belirli bir süre sonra kararlılığını koruyamamıştır (Şekil 4.17b). Bunun nedeni ince olan kaplamanın bütünlüğünü koruyamaması ve elektrolit içerisinde dağılmasından kaynaklanmıştır. Akım değerlerinde zamanla meydana gelen değişimler de bu görüşü desteklemiştir. Bu nedenle yükleme miktarı arttırılarak deneylere devam edilmiştir.

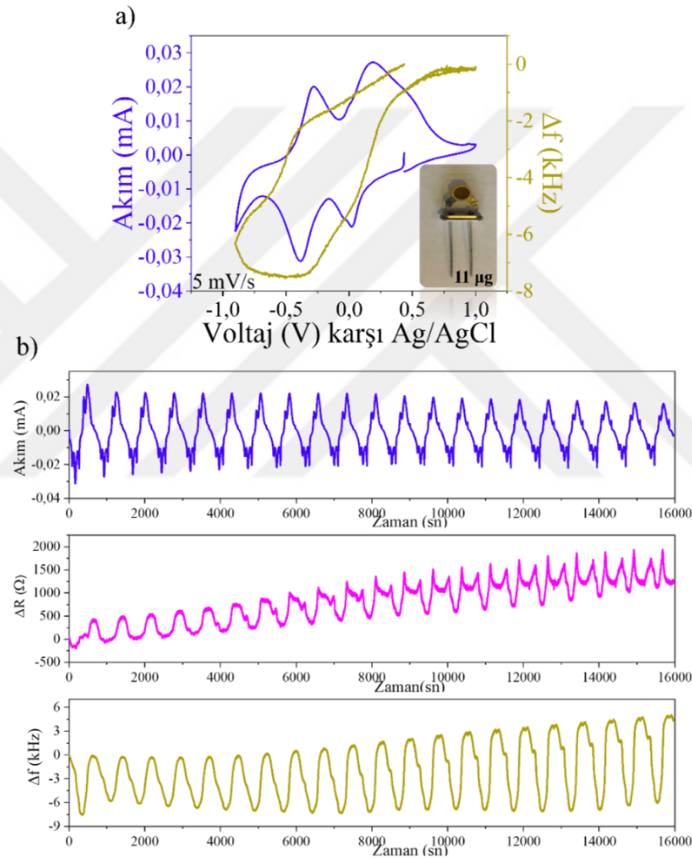


Şekil 4. 18: 8 μg KMnVOH aktif malzeme yüklemesi yapılan kuvarsa ait a) CV eğrisi, b) Zamana karşı akım, direnç ve frekans değişimleri.

Daha yüksek yükleme miktarı ile 8 μg ve 11 μg yapılan denemeler, EQCM-R tekniği açısından önemli sonuçlar ortaya koymuştur. Yükleme miktarının artırılması, kaplamanın kuvars yüzeyinde daha kalın ve homojen bir şekilde dağılmasına olanak sağlamıştır (CV grafiği içerisinde yerleştirilen kuvars **Şekil 4.18a** ve **Şekil 4.19a**). Bu, kaplamanın bütünlüğünü koruyarak elektrolit içerisinde dağılmasını engellemiş ve daha kararlı bir çevrim performansı elde edilmesine neden olmuştur.

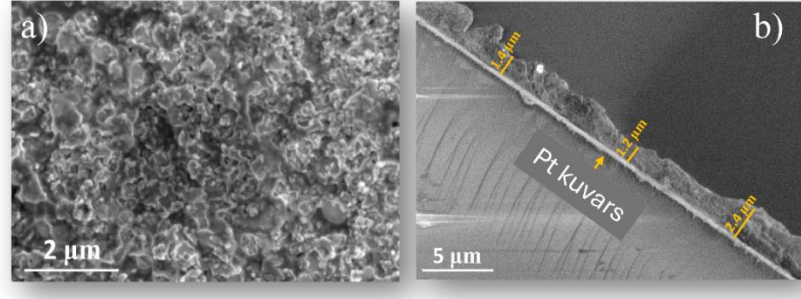
EQCM-R tekniği ile yapılan ölçümler, artan yükleme miktarının frekans değişimlerini ve elektrokimyasal direnç değişikliklerini daha tutarlı hale getirdiğini göstermiştir (**Şekil 4.18b** ve **Şekil 4.19b**). Kaplamanın kalınlığının artması, daha stabil bir elektrot-elektrolit etkileşimine ve dolayısıyla daha öngörülebilir ve tekrarlanabilir bir

performansa yol açmıştır. Akım yoğunluğu ve frekans cevaplarındaki stabilite, elektrokimyasal süreçlerin daha verimli ve kontrollü bir şekilde gerçekleştiğini desteklemektedir. Sonuç olarak, yükleme miktarının artışı, EQCM-R tekniği ile daha güvenilir veriler elde edilmesine katkı sağlamıştır. Her ne kadar kaplama miktarındaki artık iyileşmelere neden olsa da daha yüksek kaplamalar daha büyük direnç değişimlerine neden olmuştur (**Şekil 4.19b**). Bu nedenle KMnVOH elektrodun optimum aktif malzeme miktarı 8 μg olarak belirlenmiştir. Daha sonraki deneyler bu kaplama miktarını baz alarak yapılmıştır.



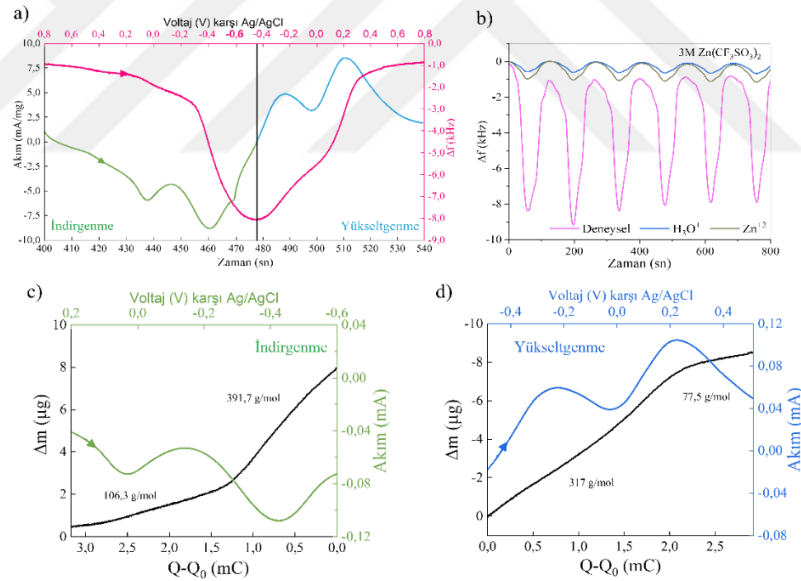
Şekil 4.19: 11 μg KMnVOH aktif malzeme yükleme yapılan kuvarsa ait a) CV eğrisi, b) Zamana karşı akım, direnç ve frekans değişimleri.

Pt-kuvars rezonatör üzerindeki KMnVOH elektrodun yüzey ve kesit görünümünün SEM görüntüleri **Şekil 4.20**'de gösterilmiştir; burada kaplama tabakasının kalınlığının 1,2-2,4 μm arasında olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.20: a) Kuvars rezonatörün platin elektrodu üzerindeki KMnVOH elektrot yüzeyinin SEM görüntüsü ve b) kesit görünümü.

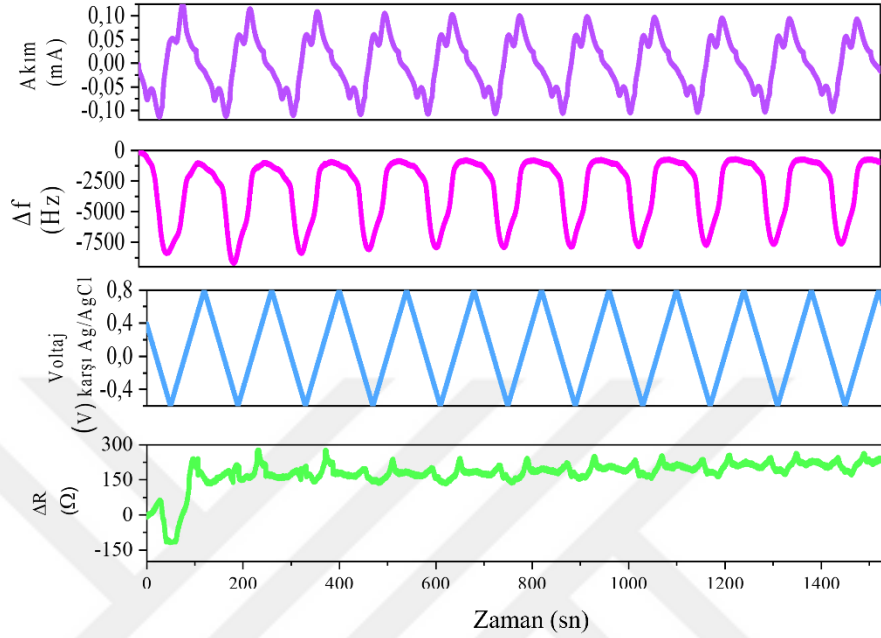
Öncelikle KMnVOH'un elektrokimyasal performansı 3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolit içinde incelenmiştir. **Şekil 4.21a**'da gösterildiği gibi, Ag/AgCl'ye karşı -0,6 V ile 0,8 V potansiyel aralığında 20 mV/s tarama hızında CV analizinden elde edilen elektrokimyasal sinyaller, Swagelok hücrelerinde (**Şekil 4.9a**) elde edilen elektrokimyasal yanıtla oldukça tutarlı olan iki çift redoks zirvesine işaret etmektedir.



Şekil 4.21: KMnVOH'un 3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolit içinde 20 mV/s tarama hızında EQCM-R analizi. a) I-V eğrisi ile rezonans frekansı (Δf) yanıtı, b) Zn^{+2} ve H_3O^+ için deneysel Δf ve teorik Δf karşılaştırması. Elektrot kütle değişimi, Δm ve yük değişimi, ΔQ arasındaki ilişki, c) indirgeme ve d) yükseltgenme sırasında. (c-d)'deki doğrusal uyumla ilişkili potansiyel pencereler, kütleye karşı yük profillerinin eğimlerinden belirlenmiştir.

Ayrıca, **Şekil 4.21a** ve **Şekil 4.22**'de gösterildiği gibi elektrokimyasal süreç sırasında frekans (Δf) ve hareket direnci (ΔR_m) değişiklikleri izlenmiştir. Çevrim sırasındaki

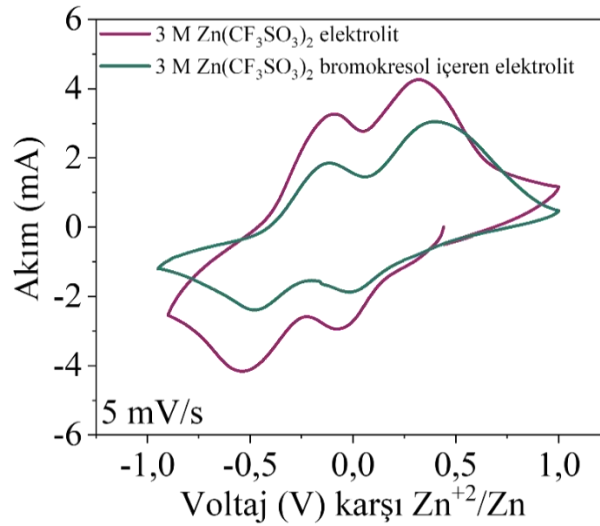
akım profili zaman içinde sabit kalmaktadır, bu da CV ölçümlerine göre oldukça istikrarlı bir çevrim performansına işaret etmektedir (Şekil 4.22), bunu potansiyelin negatif/pozitif taraması sırasında kayda değer bir frekans düşüşü/artışı takip etmiştir.



Şekil 4.22: KMnVOH elektrodunun 3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolit içinde zamanla frekans (Δf), hareket direnci (ΔR_m), akım ve potansiyel değişimleri.

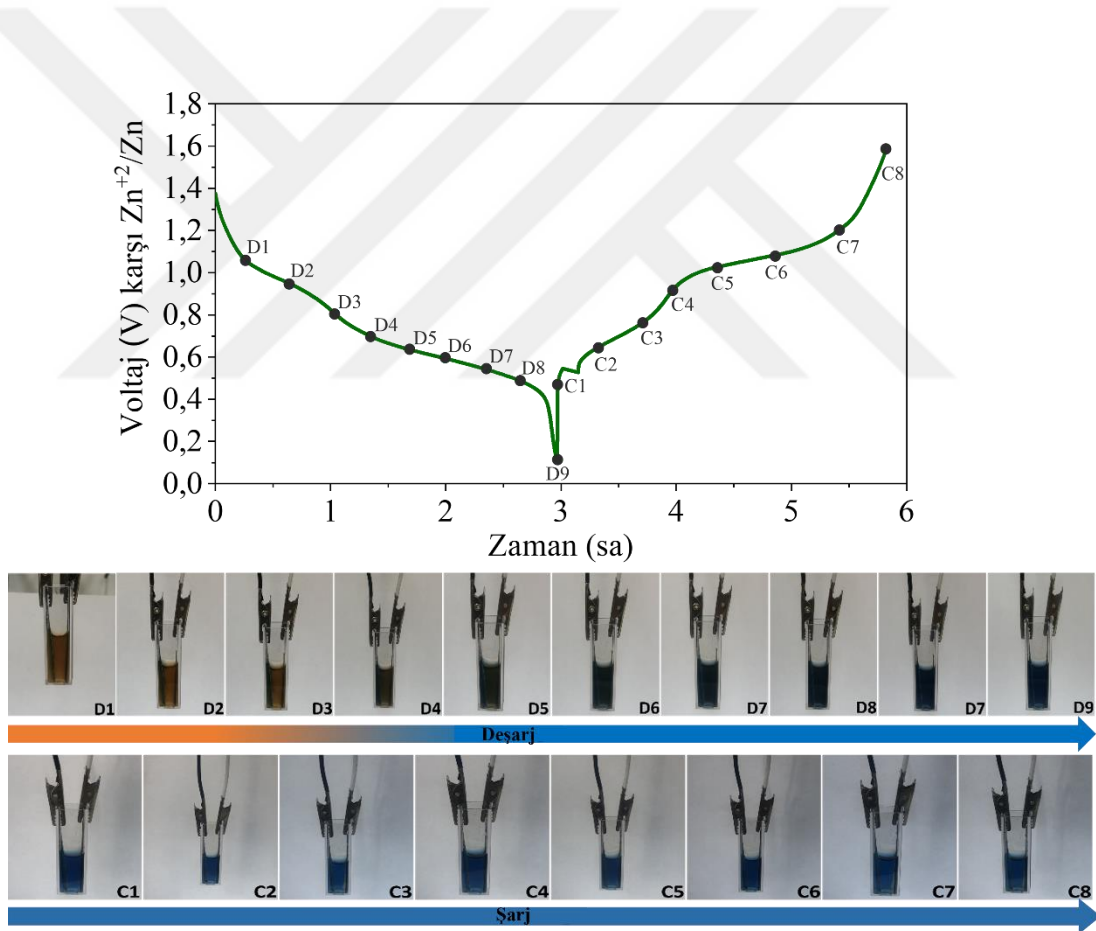
İlk çevrim sırasında ΔR_m 'da önemli bir değişiklik gözlenmiştir (Şekil 4.22), bu da (i) indirgeme/oksidasyon reaksiyonu sırasında elektrot kütlesinde önemli bir artış/azalış ve/veya (ii) elektrotun kendisinin veya arayüzünün viskoelastik özelliklerindeki değişikliklere atfedilebilir. ΔR_m 'de meydana gelen değişimler elektrot/elektrolit arayüzü hakkında faydalı bilgiler sağlayabilecek önemli bir göstergedir [131],[185]. Örneğin, çinko hidroksisülfatın (yani $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) çökmesi/çözünmesi ve elektrot yüzeyinde pasif bir tabakanın oluşmasının, ara yüzeydeki yüksek viskozite ve yoğunlukla ilişkili olarak artmasına yol açtığı bildirilmiştir [186],[187]. Mevcut durumda hareket direnci değişimi, ZHT'nin oluşumunu ve çözünmesini incelemek için nitel bir araç olarak değerlendirilmiştir. Ek olarak, belirgin frekans değişimlerine neden olan diğer parametreler de dikkate alınmalıdır. Frekansta azalmaya ve dolayısıyla kütlede artışa yol açabilecek faktörler, Zn^{+2} veya H_3O^{+} 'nın elektroda interkalasyonu, KMnVOH katottan potasyum ve mangan iyonlarının elektrokimyasal çözünmesi ve Zn^{+2} veya H_3O^{+} 'nın yapıdan çıkması frekans artışı üzerinde güçlü bir

etkiye sahiptir. Burada, sırasıyla katodik ve anodik taramalar sırasında Zn^{+2} veya H_3O^+ (Şekil 4.21b-22) interkalasyonuna ve deinterkalasyonuna karşılık gelen çok daha yüksek frekans değişimleri gözlenmiştir (Şekil 4.21b). Yük depolama mekanizmasında yer alan türleri araştırmak için elektron başına kütle (M.P.E.) değerlerinin analizi yapılmıştır. İlk çevrime kıyasla Δf ve ΔR_m 'nin çevrim sırasında tersinir olarak kararlılığını sağladığı çevrimlerde M.P.E. değerleri hesaplanmıştır; bu nedenle 6. çevrim dikkate alınmıştır. Δf , Sauerbrey denklemi kullanılarak kütle değişimine dönüştürülmüş ve Δm karşı ΔQ grafiği indirgeme ve yükseltgenme süreci için ayrı ayrı çizilmiştir (Şekil 4.21c, d). Ayrıca, 6. çevrim sırasında 25 Hz/ Ω 'dan daha büyük bir $\Delta f/\Delta R_m$ oranı gözlemlenmiştir. Bu değer mikro terazinin gravimetrik rejim altında çalıştığını göstermiştir böylece Sauerbrey denklemi uygulanabilmiştir [143]. Katodik tarama boyunca, hücre potansiyeli -0,6 V'a ulaştığında, KMnVOH 'un iki deşarj zirvesine karşılık gelen iki farklı bölge gözlenmiştir (Şekil 4.21c). İndirgeme bölgesi I'de 106,3 g/mol olarak hesaplanan MPE gözlenmiştir; bu değer Zn^{+2} (32,7 g/mol) değerinden daha yüksektir ve dolayısıyla protonların ve/veya hekzaaqua metal iyonların ($\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$) yük depolama sürecine müdahil olduğu düşünülmüştür (Şekil 4.21c) [188]. Sonraki indirgeme bölgesi II'de, MPE değeri 391,7 g/mol'e yükselmiş ve bu da protonun yapıya eklenmesi nedeniyle lokalize pH artışından kaynaklanan ZHT çökmesini göstermiştir [189],[190].



Şekil 4.23: KMnVOH elektrodun 3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolit ve bromokresol indikatörü eklenen 3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ içerisinde 5 mV/s tarama hızında CV eğrileri.

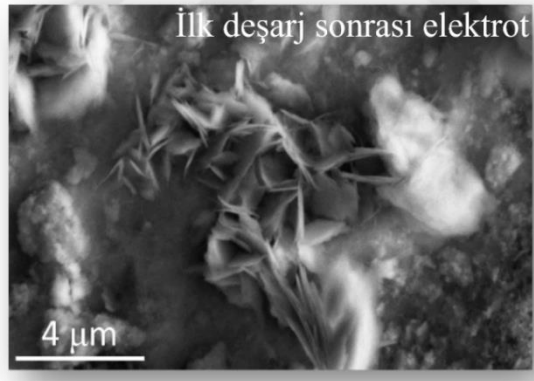
Protonun elektrot yapısına girmesi lokal pH artışına neden olmuştur. Bu nedenle deşarj/şarj işlemi sırasında pH'daki artış, elektrolit çözeltisine pH indikatörü eklenerek izlenmiştir. Bu analizi gerçekleştirmek için, bir küvet hücrede birleştirilen çalışma elektrodu olarak KMnVOH katodu ve hem karşıt hem de referans elektrot olarak çinko anot, C/2 akım yoğunluğunda çevrilmiş ve tüm elektrokimyasal performans boyunca her bir dakikada hücrenin fotoğrafları çekilmiştir. Öncelikle, elektrolit katkı maddesi olarak Bromokresol yeşil indikatörünün kimyasal kararlılığı ve redoks reaksiyonuna katkısı, GCD döngülerinden önce CV testi ile gerçekleştirilmiştir. **Şekil 4.24**'te görüldüğü gibi pH indikatörü içeren ve içermeyen elektrolitteki elektrotun CV sonuçları, pH indikatörünün anodik ve katodik pik konumları üzerinde önemli bir etkisi olmadığını göstermektedir.



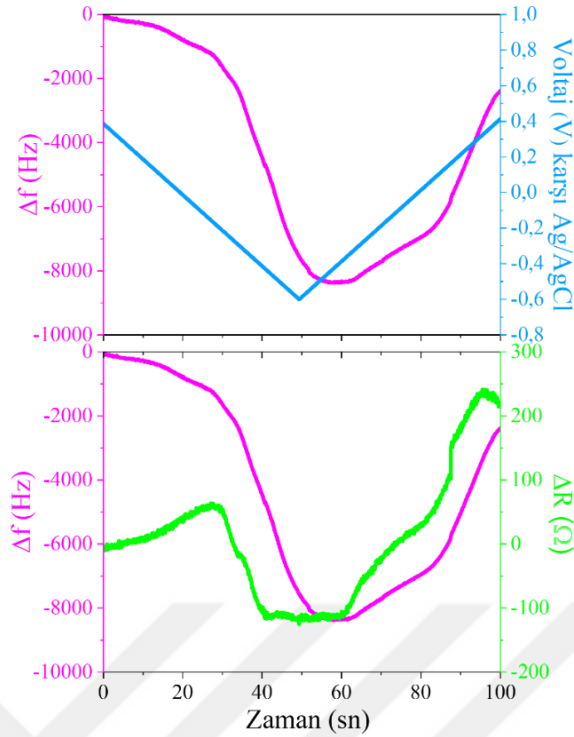
Şekil 4.24: Voltaja karşı zaman grafiği, 3 M $ZnSO_4$ elektrolitinde deşarj ve şarj sonrası meydana gelen renk değişimleri (sağ taraf: KMnVOH elektrot, sol taraf: çinko anot).

Deneyin başlangıcında, elektrolitin (Bromokresol yeşil indikatör katkılı 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ rengi asidik doğası nedeniyle turuncudur ve pH'ı 3,21 olarak

ölçülmüştür. Deşarj sırasında, özellikle Voltaj (karşı Zn^{+2}/Zn) 0,7 V'a (D4) yaklaştığında, elektrolit rengi **Şekil 4.24**'te açıkça görüldüğü gibi koyu maviye dönmeye başlamıştır. $KMnVOH//Zn$ tam hücresi 0,1 V'a tamamen deşarj olduğunda, elektrolitin rengi tamamen maviye dönmüştür. Tamamen deşarj olan elektrodun (D9) bulunduğu elektrolitin pH değeri 4,58'dir. Bununla birlikte, elektrolitin rengi ilk şarj sırasında değişmeden kalırken, elektrolitin pH değeri ilk şarjın sonunda 4'e düşmüştür. Küvet hücresinde görselleştirilen tüm değişiklikler **Şekil 4.24**'te özetlenmiştir. Daha sonra, ZHT'nin karakteristik pul benzeri yapısı katodik sürecin sonunda kuvars elektrodun SEM görüntüsünde de gözlemlenmiştir (**Şekil 4.25**). ZHT oluşumu, daha önce ex-situ XRD ve SEM analizleri ile desteklenmiş olup, bu bulgular in-situ EQCM (**Şekil 4.26**) sonuçlarından tahmin edilen M.P.E. değerleri ile oldukça uyumludur. Özellikle, oksidasyon sırasında ZHT'nin çözünmesine atfedilen hem yükseltgenme bölgesi I hem de II'de yüksek M.P.E. değerleri (sırasıyla 317 g/mol ve 75,5 g/mol) elde edilmiştir (**Şekil 4.27**). Bu sonuçlar, $KMnVOH$ 'un ZHT oluşumu ve çözünmesi ile Zn^{+2} iyonlarının ve protonların interkalasyonunu/de-interkalasyonunu içeren tersinir bir mekanizma ile çalıştığını göstermiştir.



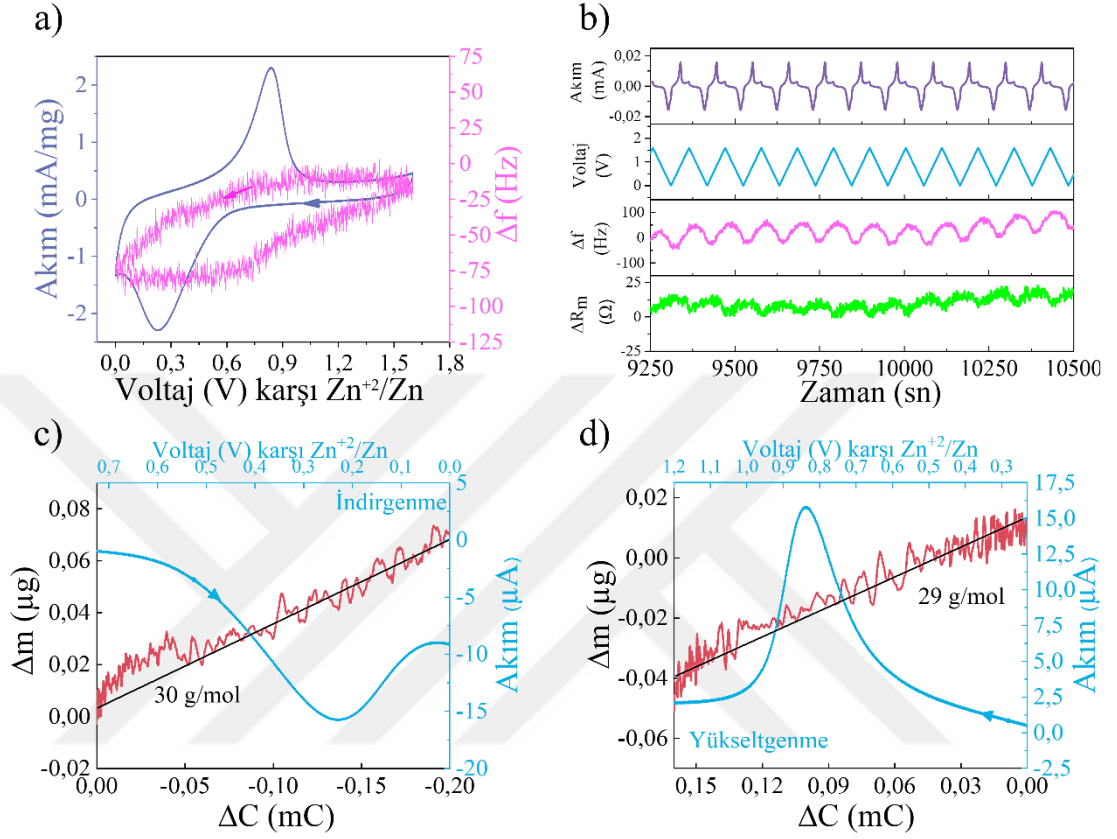
Şekil 4.25: EQCM-R çalışması için kullanılan kuvarsın Pt elektrodu üzerinde biriken 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ sulu elektrolit içerisinde tamamen deşarj olan $KMnVOH$ 'un SEM görüntüsü.



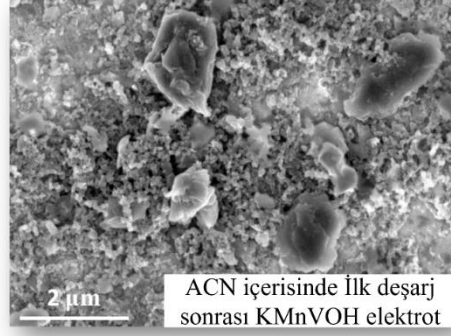
Şekil 4.26: İlk çevrim sırasında, KMnVOH elektrodun 3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolit içindeki frekans (Δf), hareket direnci (ΔR_m) değişimi.

Ayrıca, Zn^{+2} türlerinin eklenmesi, arayüzey pH artışı ve ardından ZHT oluşumunun bir sonucu olarak sulu sistemdeki karmaşık yük depolama mekanizmasını ortadan kaldırmak için, KMnVOH katodunun sulu olmayan elektrolitteki (yani asetonytril içeren 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$) elektrokimyasal özellikleri hem referans hem de karşıt elektrot olarak çinko kullanılarak in-situ EQCM-R ile analiz edilmiştir. **Şekil 4.27a'**da sunulduğu üzere, KMnVOH'un Zn^{+2}/Zn 'ye karşı 0 V ile 1,6 V potansiyel aralığı boyunca CV grafiği, 0,23 V ve 0,84 V'ta sırasıyla bir indirgeme ve bir yükseltgenme pikinin varlığını ortaya koymuştur. Sulu elektrolitin aksine, susuz ortamda frekans değişimi önemli ölçüde daha küçüktür. Ayrıca, **Şekil 4.27b'**de akım, ΔR_m ve Δf 'nin zaman içindeki kararlı ve tutarlı bir şekilde seyrettiği görülmektedir. İndirgeme (30 g/mol) (**Şekil 4.27c**) ve oksidasyon (29 g/mol) (**Şekil 4.27d**) süreçleri için hesaplanan M.P.E. değerleri, Zn^{+2} 'nin teorik M.P.E. değerine (32.7 g/mol) oldukça yakındır. Elektrogravimetrik sonuçlar, sulu elektrolitlerle susuz elektrolitlerdeki yük depolama mekanizmaları arasında belirgin bir fark olduğunu göstermektedir. Ayrıca organik elektrolit içerisinde deşarj sonrası KMnVOH elektrodun yüzeyinde proton interkalasyonuna işaret eden pul benzeri yapıların oluşmadığı SEM görüntüsünde görülmüştür (**Şekil 4.28**). Susuz elektrolitlerde, yük depolama mekanizması

çözünmemiş Zn^{+2} interkalasyonuna dayanırken, sulu elektrolitlerde ise yük depolama mekanizmasının hidratlı çinko türleri, protonlar ve arayüzey pH değişikliklerine bağlı arayüzey oluşumlarını içerdiği varsayılmaktadır.

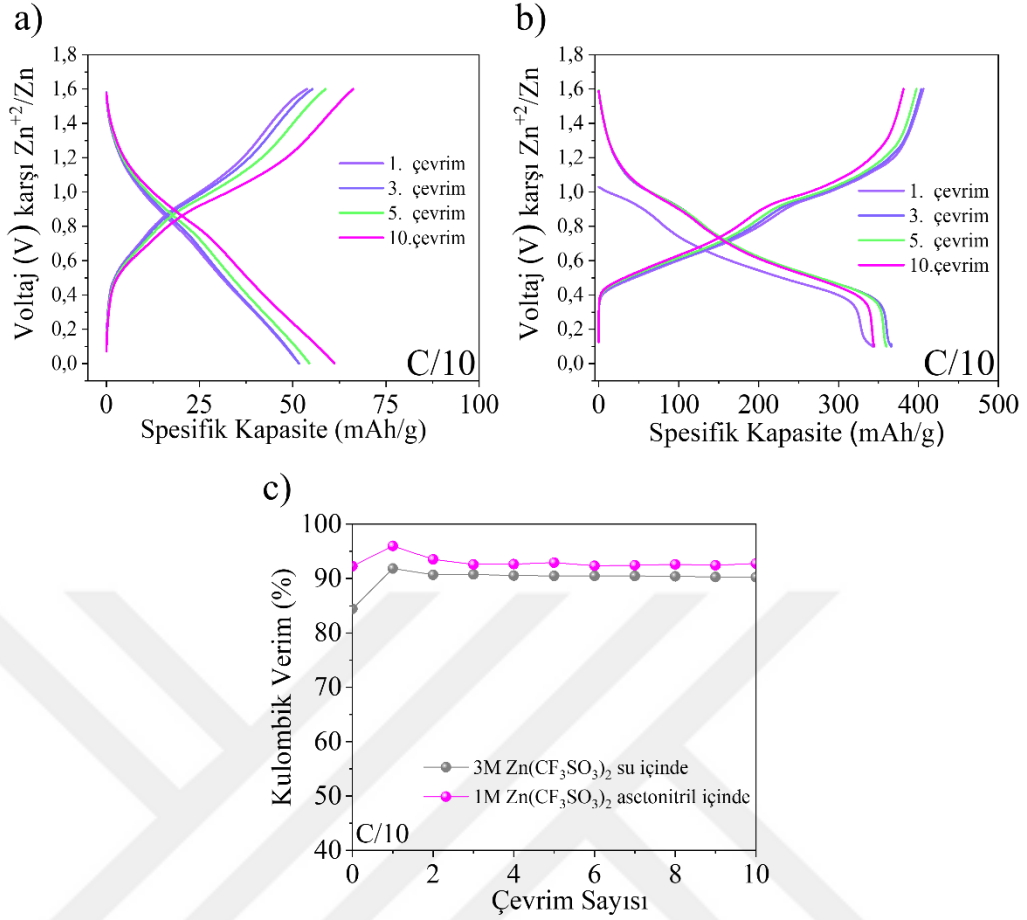


Şekil 4.27: KMnVOH'un asetonitril çözücüsünde hazırlanan 1 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ elektrolitte EQCM-R analizi, a) 30 mV/s tarama hızında CV eğrisi ve eşzamanlı rezonans frekans yanıtı, b) frekansın, hareket direncinin, akımın ve potansiyelin zamana bağlı değişimleri, c) indirgeme ve d) oksidasyon sırasında elektrot kütlesi ve yük değişimi arasındaki ilişki.



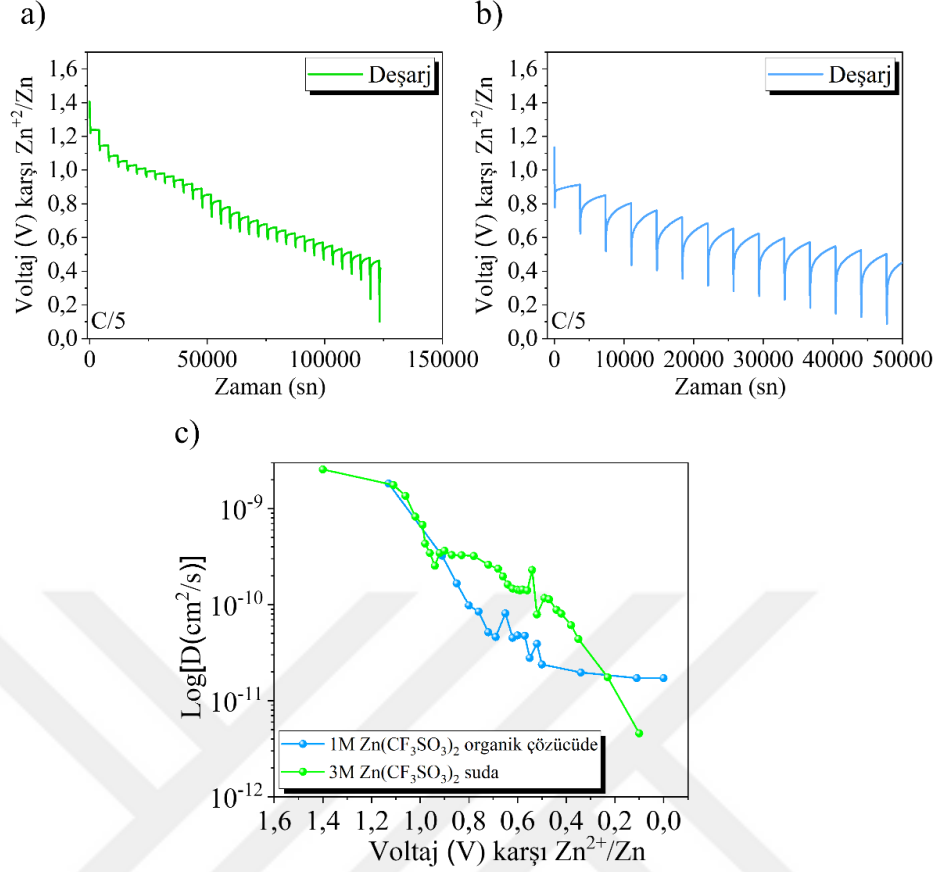
Şekil 4.28: EQCM-R çalışması için kullanılan kuvarsın Pt elektrodu üzerinde biriken 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ asetonitril içerisinde tamamen deşarj olan KMnVOH 'un SEM görüntüsü.

Bu bulgular, elektrotların sulu ve susuz elektrolitlerdeki yük depolama performansı ile uyumludur. KMnVOH elektrodun, C/10 akım yoğunluğunda elektrokimyasal performansı incelendiğinde yaklaşık 60 mAh/g (10. döngü) deşarj kapasitesi sağlamıştır. Su içermeyen elektrolitte Zn^{+2} 'nin tersinir interkalasyonun ve deinterkalasyonu **Şekil 4.29a** gösterilmiştir. 3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolitte ise elektrot, susuz elektrolite kıyasla daha düşük kulombik verimlilikle, C/10 akım yoğunluğunda daha yüksek 343 mAh/g (10. döngü) deşarj kapasitesi sergilemiştir (**Şekil 4.29b ve 4.29c**). Sulu elektrolit içerisinde çinko iyonların yanında protonun da yük depolama mekanizmasına katkısından dolayı daha yüksek deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Sulu elektrolit içerisindeki düşük kulombik verimliliğin olası bir nedeni, yük taşıyıcı iyonların farklı kinetik davranışlarından kaynaklanmasıdır [191].



Şekil 4.29: %50' Ketjen siyah karbon kullanılarak hazırlanan kendi kendine (self standing) duran KMnVOH elektrodun, a) 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ organik elektrolitte (asetonitril), b) 3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolitte çevrim performansı, c) 70:20:10 (KMnVOH :Super P:PTFE) oranında PTFE (Politetrafloroetilen) bağlayıcı kullanılarak hazırlanan kendi kendine duran elektrotta Kulombik verimliliklerinin karşılaştırılması.

Ardından, KMnVOH elektrodun 3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolitte (**Şekil 4.30a**) ve 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ organik elektrolitte (**Şekil 4.30b**) difüzyon katsayısını belirlemek için galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği (GITT) kullanılmıştır. Deşarj sırasında hesaplanan iyon difüzyon katsayısı değerleri (**Şekil 4.30c**) literatürdeki değerlerle uyumlu olarak sulu ortamda 10^{-9} ile 10^{-12} cm^2/s arasında değişmiştir (**Tablo 4.1**). Beklenenin aksine, organik elektrolitte de benzer difüzyon katsayısı değerleri elde edilmiştir (10^{-9} ve 10^{-11} cm^2/s). Bu bulgular şu noktaları vurgulamaktadır: i) sulu elektrolitteki çinko iyonların solvasyonunun difüzyon hızını azalttığı ve difüzyon bariyerlerine katkıda bulunduğu, ii) katotta sadece çinko iyonların interkalasyonunun ve difüzyonunun zorlukları, iii) çözücülerin veya protonun birlikte interkalasyonu, iv) kararsız ve tersinmez elektrot ara fazının oluşumu [192].



Şekil 4.30: a) KMnVOH elektrodunun 3 M Zn(CF₃SO₃)₂ sulu elektrolit içindeki galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği (GITT) eğrileri, b) 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ asetonitril içindeki GITT eğrileri, c) GITT eğrilerinden elde edilen iyon difüzyon katsayılarının karşılaştırılması.

3 M Zn(CF₃SO₃)₂ sulu elektrolit içindeki hücre 6 dakika boyunca C/5 sabit akım yoğunluğunda deşarj edilmiş, ardından **Şekil 4.30a**'da gösterildiği gibi voltajın dengeye ulaşmasını sağlamak için 1 saatlik bir gevşeme süresi izlenmiştir. Organik 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolitte C/5 sabit akım yoğunluğunda 1 dakika boyunca deşarj edilmiş ve ardından 1 saatlik bir dinlenme periyodu uygulanmıştır. Difüzyon katsayısı aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [193]:

$$D = \frac{4}{\pi \tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B A} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (4.4)$$

Burada τ , M_B , m_B , V_M , A , ΔE_s , ΔE_t sırasıyla akım darbesinin süresini (s), moleküler ağırlığı (g/mol), aktif maddenin kütesini (g), molar hacmi (cm³/mol), elektrot alanını (cm²), akım darbesi ile kararlı durum voltajının değişimini ve IR düşüşü düşüldükten

sonraki potansiyel değişimini temsil etmektedir [193]. Difüzyon katsayısı değerleri 3 M Zn(CF₃SO₃)₂ sulu elektrolitteki ilk değarj sırasında 10⁻⁹ ile 10⁻¹² cm²/s arasında değişmektedir (Tablo 4.1’de görüldüğü gibi difüzyon katsayıları literatür bulgularıyla uyumludur).

Tablo 4.1: Sulu çinko pillerde vanadyum bazlı katotlarda literatürdeki difüzyon katsayısının karşılaştırılması.

Katot	Difüzyon Katsayısı (cm ² /s)	Referanslar
Zn _{0.52} V ₂ O _{5-a} ·1.8H ₂ O	10 ⁻¹⁰	[194]
Zn _{0.3} V ₂ O ₅ ·1.5H ₂ O	10 ⁻⁹ -10 ⁻¹⁰	[109]
K _{0.09} Mg _{0.03} V ₂ O ₅ ·nH ₂ O	10 ⁻⁹	[195]
MnVO-PANI	1.28 × 10 ⁻¹⁰ -1.06 × 10 ⁻⁹	[166]
Ca _{0.24} V ₂ O ₅ ·0.83H ₂ O	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁹	[196]

5. ORGANİK KATOT ÇALIŞMALARI

5.1. Giriş

İyi elektrik iletkenliğine sahip iletken polimerler (CP'ler) önemli bir organik malzeme sınıfıdır. 2000 yılında, iletken polimerler alanında Alan Heeger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa'ya verilen Nobel Ödülü, bu polimerlerin elektrokimyasal enerji depolamadan biyoelektronik ve sensörlere kadar uzanan geniş uygulama alanları nedeniyle akademik ve endüstriyel alanda büyük ilgi uyandırmıştır [197],[198]. Artan enerji tüketimi ve temiz enerji kaynaklarına olan talep göz önüne alındığında, şarj edilebilir piller en cazip enerji depolama alternatiflerinden biri olarak görülmektedir [199]. Özellikle, elektrokimyasal enerji depolama cihazları olarak kullanılan sulu şarj edilebilir metal-iyon piller, güvenlikleri, düşük üretim maliyetleri, çevre dostu olmaları ve yüksek iyonik iletkenlikleri nedeniyle umut vaat etmektedir. Ayrıca, Al^{+3} , Ca^{+2} , Mg^{+2} veya Zn^{+2} gibi çok değerlikli iyonlar içeren sulu piller, tek değerlikli iyonları kullanan alternatiflerine kıyasla çok daha yüksek hacimsel enerji yoğunluğu sunmaktadır [200]. Çok değerlikli iyonlara sahip sulu şarj edilebilir sistemler arasında ARZİB'ler, elektrokimyasal performans sırasında çoklu elektron transferi nedeniyle çinkonun (5857 mAh/cm^3) yüksek teorik hacimsel kapasitesi sayesinde büyük ilgi görmektedir. Diğer taraftan, aktif malzeme kullanımı açısından çinkonun 820 mAh/g gibi yüksek bir teorik kapasiteye sahip olması ve sulu elektrolitlerle yüksek uyumluluğu, çinkoyu ARZİB'ler için umut verici bir anot malzemesi haline getirmektedir [201].

Polianilin, polipirol, politiyofen, poli-(p-fenilen) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) gibi CP'ler ARZİB'lerde yaygın olarak kullanılan elektroaktif katot malzemelerdir. Bu polimerlerin genel olarak yük depolaması için önerilen redoks mekanizması, iletken polimerlerdeki delokalize π elektronlarının çokluğuna dayanmaktadır [125],[197],[202]. Bu elektronlar, deşarj/şarj işlemi sırasında anyon ve katyon koordinasyonunu kolaylaştırırken, polimer omurgalarının yüksek proton depolama kapasitesi de bu sürece katkı sağlar [203].

Aktif amino ve imino grupları içeren fenilendiaminler (-orto, -meta, -para yönlü) aromatik diaminler olarak sınıflandırılmaktadır [204]. Fenilendiaminin polimerizasyonu, kimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon süreçleriyle

gerçekleşmekte olup, elde edilen iletken polimerler sensörler, süperkapasitörler ve organik elektrolit içeren Li-iyon pillerde anot gibi birçok uygulamada kullanılmıştır. PoPD'nin (poli-o-fenilendiamin) elektrokimyasal performansı sulu metal-iyon pillerde değerlendirilmiştir [205-208]. Sivakkumar ve arkadaşları, PoPD'yi karbon elektrot üzerine biriktirerek hazırladıkları katodu 1 M ZnSO₄ (pH= 4) elektrolitinde test etmiş ve 127 mAh/g deşarj kapasitesi elde etmişlerdir [209]. Yapılan diğer bir çalışmada ise PoPD'nin içerdiği fenazin birimindeki C=N bağının çinko iyon depolamasında rol oynadığı tespit edilmiştir [127].

Önceki çalışmaların bir uzantısı olarak, bu çalışmada elektrodpozisyon yöntemiyle sentezlenen PoPD elektrodun elektrokimyasal performansı, ZnSO₄ sulu elektrolitte incelenmiştir. Bu çalışmanın amacı, yük dengelemesinde yer alan iyonların (Zn⁺² ve protonlar) doğasını ve bu iyonların elektrot malzemesiyle etkileşimine neden olabilecek diğer arayüzey süreçlerini araştırmaktır. Ayrıca bu çalışma iletken bir polimer elektrodun sulu ZnSO₄ elektrolit içerisinde yük depolama mekanizmasını EQCM-R tekniği ile inceleyen ilk çalışmadır. Hareket direnci (EQCM-R) izlemeli EQCM yönteminin, enerji depolamasında kullanılan aktif malzemelerin gravimetrik, yapısal ve viskoelastik özelliklerinin analizinde faydalı olduğu gösterilmiştir [210]. Bu tür analizi gerçekleştirebilmek için PoPD elektrot, bir kuvars kristalin iletken elektrodu üzerinde ince katmanlar halinde biriktirilmiş ve çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Elektrot/elektrolit arayüzünde elektrokimyasal süreçlere cevap olarak meydana gelen frekans ve hareket direnci değişiklikleri (Δf ve ΔR_m) eş zamanlı olarak izlenmiş ve elde edilen diğer elektrokimyasal verilerle ilişkilendirilerek yorumlanmıştır.

5.2. Deneysel Çalışmalar

5.2.1. Organik Elektrot Sentezi

PoPD elektrot, 1,2-diaminobenzen (oPD) monomerinin elektro-polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Bu sentez yöntemi, üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre sisteminde, çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot kullanılarak CV tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Hücre konfigürasyonunda, çalışma elektrodu olarak grafit plaka (~2 cm²), karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (doymuş 3,5 M KCl) kullanılmıştır. Öncelikle, oPD monomerinin konsantrasyonu (Sigma-

Aldrich) 5 mM olacak şekilde 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde çözülerek elektrodpozisyon için gerekli çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra, çalışma, karşıt ve referans elektrotlarının yer aldığı üç elektrot hücre sistemi, bu çözeltiye daldırılarak -0,4 V ile 0,8 V potansiyel aralığında (Ag/AgCl doymuş referans elektrodu, 3,5 M KCl) 50 mV/s tarama hızında 1000 çevrim boyunca PoPD polimeri, grafit plaka üzerine biriktirilmiştir. Elektro-polimerizasyon işlemi öncesinde ve sonrasında, grafit plakanın aktif ağırlığı tartılarak biriken polimerin miktarı tespit edilmiştir. Sentezlenen PoPD elektrot, herhangi bir ek modifikasyona tabi tutulmadan, doğrudan elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarında kullanılmıştır.

5.2.2. Malzeme Karakterizasyonu

PoPD'nin içerdiği fonksiyonel gruplar, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) kullanılarak analiz edilmiştir. PoPD'nin yüzey morfolojisi ve elementel analizi ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) ile incelenmiştir. Ayrıca, PoPD ve grafitin X-Işını kırınım desenleri elde edilmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları, PoPD için Gaussian 09 program paketi ile gerçekleştirilmiştir. Yapıların geometri optimizasyonu ve enerji hesaplaması, gaz fazında B3LYP fonksiyoneli (Becke'nin LYP Korelasyon Fonksiyoneli kullanan Üç Parametrelili Hibrit Fonksiyoneli) 6-31G(d,p) temel seti ile gerçekleştirilmiştir [211].

5.2.3. Elektrokimyasal Analizler

PoPD elektrotun elektrokimyasal performansı, 1 M $ZnSO_4$ ve 1 M $ZnCl_2$ çözeltisi içerisinde değerlendirilmiştir. Elektrokimyasal performans ve yük depolama özelliklerini karakterize etmek amacıyla döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılmıştır. Zn//PoPD hücresi, katot olarak PoPD kaplı elektrot, karşıt elektrot olarak platin (Pt) teli, referans elektrot olarak Ag/AgCl (doymuş 3,5 M KCl) ve elektrolit olarak 1 M $ZnSO_4$ sulu çözeltisi kullanılarak oluşturulmuştur. Elektrodpozisyon yöntemiyle sentezlenen PoPD elektrotun aktif kütlesi 0,15 mg olarak belirlenmiştir. Galvanostatik çevrim sırasında, 1C akım yoğunluğu 496 mA/g ($nF/3,6 \times M_w$) olarak hesaplanmıştır. CV deneyleri 1, 5 ve 10 mV/s tarama hızlarında,

-0,95 V ila 0,8 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Tüm bu çalışmalar, üç elektrotlu bir hücre konfigürasyonunda, Ag/AgCl referans elektrotuna karşı yürütülmüştür.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, 100 kHz ile 1 mHz frekans aralığında, 1000 çevrim öncesi ve sonrasında açık devre voltajında (OCV) gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal Kuvars Kristal Mikrobals (EQCM) ölçümleri, altın elektrotlarla modifiye edilmiş AT-cut 9 MHz kuvars rezonatörler (AWS, Valencia, İspanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. oPD monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu, literatürdeki daha önce belirtilen yöntemle sentezlenmiştir [212]. Kısaca, 5 mM oPD 0,1 M H₂SO₄ içinde çözülmüş ve -0,4 V ile 0,8 V potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızında 200 çevrim sonrasında PoPD polimeri elde edilmiştir. Mikro terazinin gravimetrik rejimini korumak amacıyla çevrim sayısı 200 ile sınırlandırılmış ve bu da kuvars rezonatörün altın elektrodu (0,2 cm²) üzerinde yeterli PoPD filmi oluşumunu sağlamıştır.

EQCM ölçümleri, laboratuvar yapımı bir QCM cihazı ile entegre edilmiş Bio-Logic SP200 elektrokimyasal ölçüm cihazı kullanılarak, üç elektrotlu bir sistemde 1 M ZnSO₄ sulu çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak elektrokimyasal yöntemle elde edilen PoPD kaplı elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak ise Ag/AgCl kullanılmıştır. EQCM hareket direnci izleme işlemleri, Bio-Logic SP200 elektrokimyasal ölçüm cihazına entegre edilmiş Agilent 4294A empedans analizörü ile gerçekleştirilmiştir. Kütle değişimi (Δm), Sauerbrey denklemi kullanılarak QCM'nin frekans değişiminden (Δf) türetilmiştir: $\Delta f = -k_s \times \Delta m$, burada $k_s = 16,31 \times 10^7$ Hz/g.cm² olup deneysel duyarlılık katsayısıdır [143]. Ayrıca, çevrim sırasında transfer edilen türlerin (anyon, katyon, su molekülleri) doğasını tahmin etmek için, elektron başına ortalama kütle (MPE), $MPE = (n.F.\Delta m)/\Delta Q$ denklemi ile hesaplanmıştır. MPE'nin negatif ve pozitif işaretleri sırasıyla katyonik ve anyonik katkılara karşılık gelmektedir.

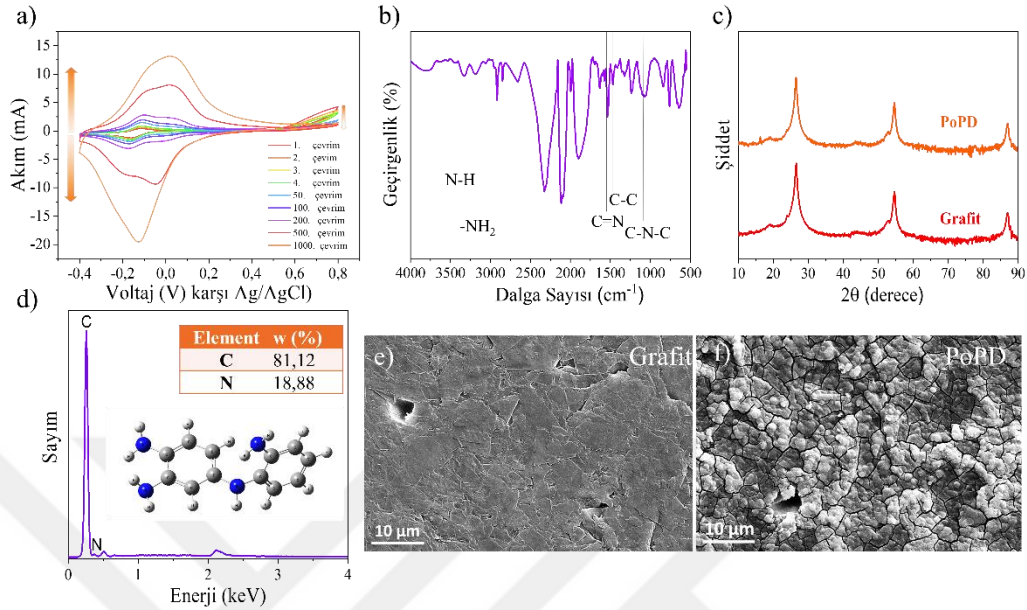
5.3. Sonuçlar ve Tartışma

5.3.1. PoPD Elektrot Karakterizasyonu

oPD monomerinin grafit plaka üzerine elektropolimerizasyonu, asidik bir ortamda CV tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. **Şekil 5.1a**'da görüldüğü üzere, PoPD'nin grafit yüzeyi üzerinde elektrodpozisyonu sırasında, yeni oluşan PoPD polimerinin varlığı nedeniyle monomerin elektrokimyasal aktivitesinde azalma gözlemlenmiştir. Bu durum, 0,8 V potansiyelde gözlemlenen tersinmez anodik akım yoğunluğunun kademeli olarak azalmasıyla belirgin hale gelmiştir [213]. Bununla birlikte, katodik ve anodik pikler sırasıyla -0,17 V ve -0,10 V'ta gözlemlenmiş olup, sonraki CV çevrimlerinde bu piklerin kademeli artışı PoPD filminin büyümesini işaret etmektedir. PoPD'nin elektrokimyasal sentezi, elektrodpozisyon sürecinde elektroaktif olmayan polimer film oluşumunu engellemek amacıyla 1000 CV döngüsü ile sınırlandırılmıştır. Malinauskas ve çalışma arkadaşları, PoPD'nin düşük elektriksel iletkenliği nedeniyle yalnızca belirli bir kalınlıktaki PoPD tabakasının anodik elektropolimerizasyon yöntemiyle elde edilebileceğini göstermişlerdir [214]. Benzer şekilde, Yano ve çalışma arkadaşları, ITO elektrot üzerindeki PoPD filminin kalınlığının 1000 CV döngüsüne karşılık gelen 0,85 μm 'yi aşamayacağını bildirmiştir [215]. oPD'nin yaygın elektropolimerizasyon süreci iki ana aşamada gerçekleşmektedir: i) oPD monomeri katyon radikali oluşturarak oksitlenir ve ii) bu radikal, C-N veya C-C bağları üzerinden dimerleşir. Bu dimerleşme sonucunda, merdiven tipi polimer yapısı taşıyan fenazin halkalarının baskın olduğu PoPD, baştan sona yapı dimerlerinin oksidasyonu ile başarılı bir şekilde sentezlenir [213],[216]. Literatürdeki diğer çalışmalarda da oPD'nin döngüsel voltametri yöntemiyle elektropolimerizasyonu benzer redoks davranışları sergilemiştir [212],[217].

PoPD elektrodunun moleküler yapısı, FTIR ile incelenmiştir (**Şekil 5.1b**). 3324 cm^{-1} ve 3180 cm^{-1} 'deki bantlar, sırasıyla -NH- ve -NH₂ gruplarına atfedilmiştir. C=N ve C=C gerilme titreşimleri, oPD'nin başarılı elektropolimerizasyonunu işaret eden 1629 cm^{-1} ve 1534 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. 1075 cm^{-1} 'deki pik ise C-N-C bandından kaynaklanmaktadır. 972-759 cm^{-1} arasındaki bantlar, aromatik benzen halkasının varlığını gösteren düzlem dışı C-H bükülme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu

bulgular, literatürde raporlanan elektropolimerize PoPD filmlerinin FTIR spektrumu ile oldukça uyumludur [205],[209],[213],[217-219].

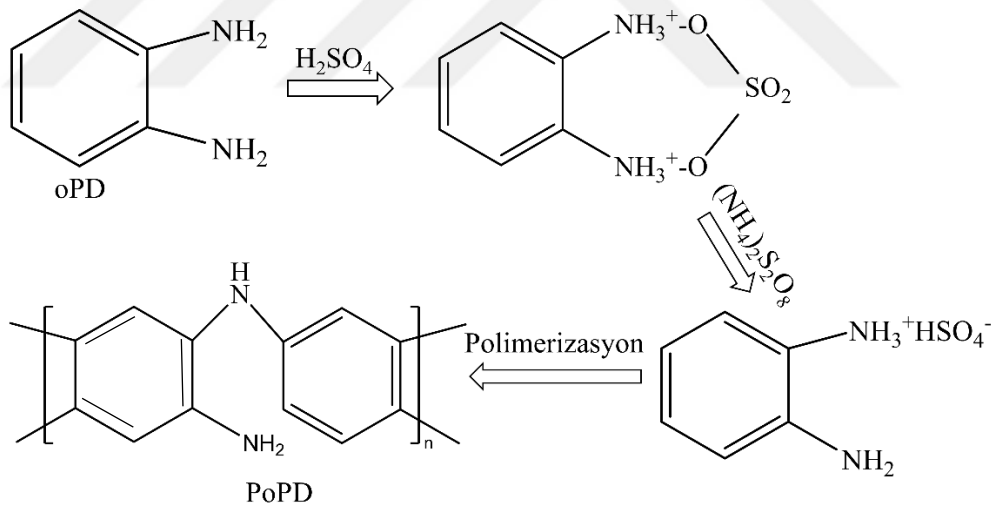


Şekil 5.1: a) Grafit plaka üzerinde oPD monomerin elektro kaplama yöntemi ile sentezi sırasındaki CV eğrileri, b) PoPD elektrodun FTIR spektrumu, c) Grafit ve PoPD elektrodun XRD desenleri, d) PoPD elektrodun EDX analizi, e) Grafit plakanın ve f) PoPD kaplı elektrodun SEM görüntüleri.

Grafit ve PoPD kaplı elektrotların XRD desenleri **Şekil 5.1c'**de sunulmuştur. 26.6°, 54.7° ve 87.1°'de gözlemlenen keskin tepe noktaları sırasıyla grafit düzlemlerine (002), (004) ve (112) karşılık gelmektedir [220]. Ancak, PoPD amorf yapıda olduğundan karakteristik kırınım pikleri tespit edilememiştir. PoPD elektrodunun EDS spektrumu, PoPD filminde karbon ve nitrojen elementlerinin varlığını göstermektedir (**Şekil 5.1d**). Daha sonra, 6-31G(d) temel seti ile yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi (B3LYP) kullanılarak PoPD tekrarlayan biriminin moleküler yapısı rasyonelleştirilmeye çalışılmıştır. Görselleştirme Gaussian 09 program paketi ile gerçekleştirilmiştir. Şekildeki (**Şekil 5.2**) tekrar eden birimlere göre ağırlık oranı hesaplandığında, PoPD'nin 1,4 süstitüe benzenoid-kuinoid yapısı için %79,13 C ve %15,38 N bulunmuştur. Dolayısıyla, C ve N'nin ağırlık oranı EDS element analizi ile iyi bir uyum içindedir (C için %81,12 ve N için %18,88). Ek olarak, EDS analizlerindeki penetrasyon derinliği birkaç mikron civarındadır. Dolayısıyla, C için tahmin edilen ağırlıktan biraz daha fazlası grafit akım toplayıcıda bulunan karbondan kaynaklanabilir. Bildiğimiz kadarıyla, PoPD'nin gerçek yapısı serbest amin gruplarına

sahip açık halkalı bir polimerdir. **Şekil 5.2**'de tahmin edilen açık halkalı polimer yapısı, oPD monomerinin H_2SO_4 ortamında polimerizasyon sürecini araştıran Samanta ve arkadaşlarının çalışmasında gösterilen PoPD ile aynıdır [221]. Samanta ve arkadaşlarının çalışmasında, polimerizasyon sırasında H_2SO_4 tarafından neredeyse her iki amin fonksiyonel grubunun da güçlü bir şekilde protonlanması nedeniyle, diğer $-NH_2$ grubunun kullanılamaz hale gelmesiyle sadece bir $-NH_2$ grubu üzerinden polimerleşme gerçekleştiği gösterilmiştir. Bu durum, H_2SO_4 ortamında serbest $-NH_2$ fonksiyonel grupları içeren, polianilin türevi gibi bir yapı oluşmasına neden olmuştur [221].

Grafit (**Şekil 5.1e**) ve PoPD kaplı grafit yüzeylerinin (**Şekil 5.1f**) SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, kaplanmamış grafit yüzeyinin PoPD ile kaplanmış olandan daha pürüzsüz olduğu gözlemlenmiştir. PoPD'nin pürüzlü yapısı, 1000 CV döngüsünün ardından grafit plakasını homojen bir şekilde kapladığını göstermektedir. Bu bulgular doğrultusunda, PoPD, grafit plaka üzerine başarılı bir şekilde elektropolimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir.

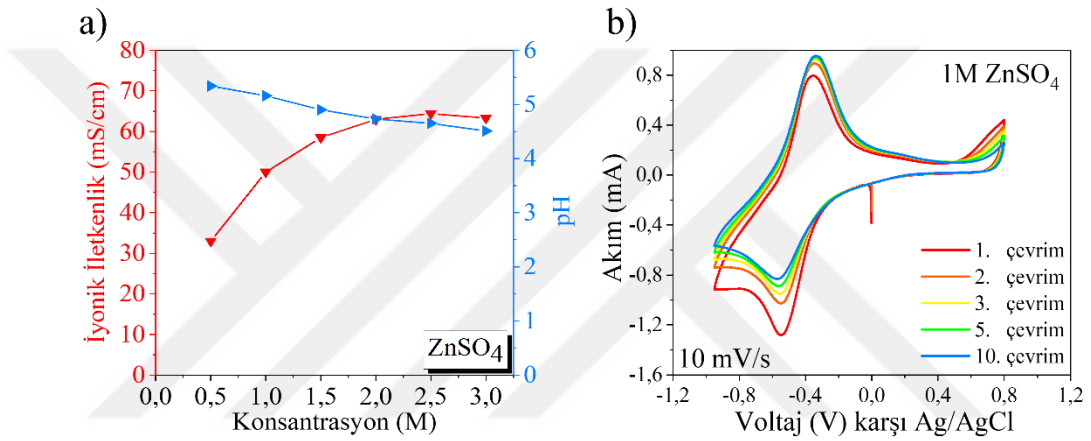


Şekil 5.2: oPD monomerinden H_2SO_4 ortamında sentezlenen PoPD için önerilen polimerizasyon mekanizması [221].

5.3.2. PoPD Katodun Elektrokimyasal Performansı

Elektrokimyasal testler öncesinde, $ZnSO_4$ içeren sulu elektrolit çözeltisinin pH ve iyonik iletkenlik değerleri ölçülmüştür. $ZnSO_4$ çözeltisinin pH değeri, çözeltideki

ZnSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak 5,6 ile 4,4 arasında değişiklik göstermiştir (Şekil 5.3b). Çözeltinin iletkenliği ise, tuz konsantrasyonu 0,5 M'den 3,0 M'ye yükseldiğinde 18 mS/cm ile 63 mS/cm arasında artış göstermiştir. PoPD'nin elektrokimyasal davranışı, CV yöntemiyle, Ag/AgCl referans elektroduna karşı -0,95 V ile 0,8 V potansiyel aralığında ve 10 mV/s tarama hızında incelenmiştir. 1 M ZnSO₄ sulu elektrolitinde elde edilen PoPD'nin CV eğrileri, -0,55 V'ta bir katodik pik ve -0,35 V'ta bir anodik pik göstermiştir (Şekil 5.3a). Bu pikin, çinko iyonlarının, hidratlı Zn⁺² iyonlarının veya protonların PoPD yapısına interkalasyonu ve yapıdan çıkışı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

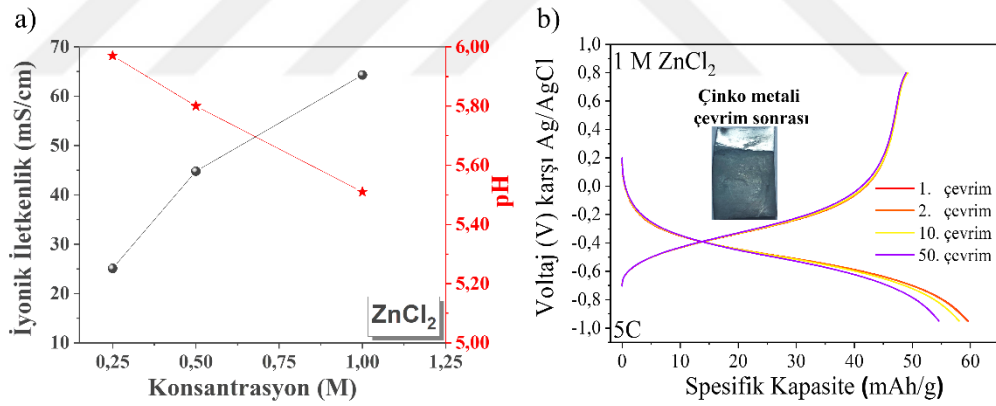


Şekil 5.3: a) PoPD elektrodun 10 mV/s tarama hızında CV eğrileri, b) ZnSO₄ elektrolitin farklı konsantrasyonlardaki pH ve iyonik iletkenlik değerleri.

Farklı çinko tuzu içeren elektrolitlerin PoPD'nin elektrokimyasal performansı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Sulu elektrolitlerin pH ve iyonik iletkenliği, elektrokimyasal performansı önemli ölçüde etkileyen başlıca faktörler arasında yer almaktadır. Bu nedenle, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan ZnCl₂ çözeltilerinin pH ve iyonik iletkenlik değerleri öncelikli olarak ölçülmüştür. Şekil 5.4a'da görüldüğü gibi, ZnCl₂'nin sulu elektrolitinin iyonik iletkenliği artan konsantrasyonla birlikte yükselirken, pH değeri düşmektedir. ZnCl₂'nin suda çözünmesi, bulanık bir çözeltiye ve bir miktar çöküntüye yol açan çinko oksiklorürlerin oluşumuna neden olmuştur [222]. Bu çökeltiler, birkaç damla HCl eklenmesiyle basit bir şekilde giderilebilmektedir. Ancak, asidik çözeltinin eklenmesi, elektrolitteki Zn⁺²/H⁺ oranını değiştirerek pH değerinde değişikliklere neden olacağı için bu durum tüm yük depolama mekanizmasını etkileyebilecektir. Ek olarak, bulanık çözeltiler EQCM

ölçümleri için sınırlayıcı faktörler arasında yer alır. Sonuç olarak, HCl eklenmeden hazırlanan ZnCl_2 çözeltilerinde kabul edilebilir çevrim performansları elde edilmesine rağmen, EQCM sonuçları tam olarak güvenilir olmamıştır; dolayısıyla, arayüz özellikleri ile performans arasındaki korelasyonun net bir şekilde kurulması mümkün olmamıştır.

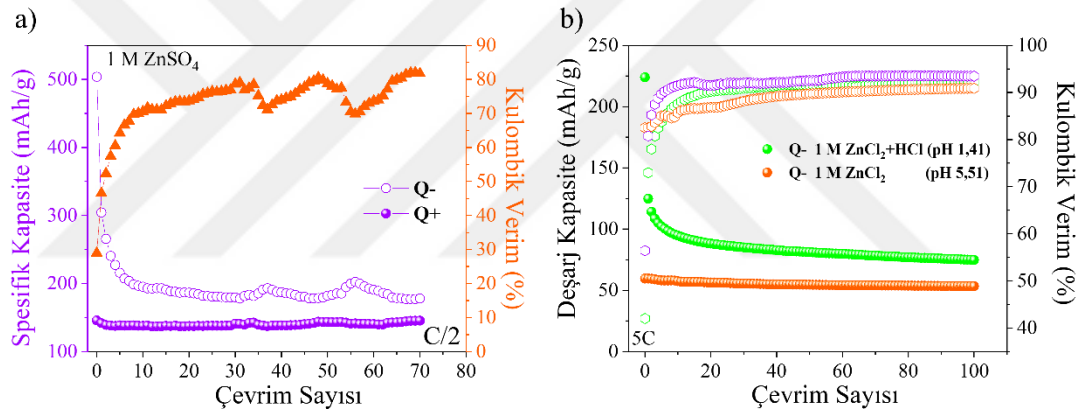
Şekil 5.4b, 1 M ZnCl_2 sulu elektrolitinde hazırlanan PoPD hücresinin 5C akım yoğunluğunda elde edilen galvanostatik deşarj eğrilerini göstermektedir. 1 M ZnCl_2 elektrolitinde, 1 M ZnSO_4 elektrolitine kıyasla daha düşük bir deşarj kapasitesi (50 çevrim sonunda 55 mAh/g) elde edilmiştir (**Şekil 5.4b**). ZnCl_2 elektrolitinin kullanımı bazı sınırlamalara sahiptir; bunlar arasında dar potansiyel aralığı (yaklaşık 0,75 V) ve çinko metali anot olarak kullanıldığında çinko yüzeyinde meydana gelen korozyon gibi yan reaksiyonlar yer almaktadır (**Şekil 5.4b**) [223]. Sonuç olarak, çeşitli avantajları nedeniyle çinko sülfat (ZnSO_4) elektroliti, PoPD elektrotunun yük depolama mekanizmasını incelemek için çinko klorüre göre tercih edilmiş ve çok değerlikli yük taşıyıcısı olarak kullanılmıştır.



Şekil 5.4: a) Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan sulu ZnCl_2 elektrolitin pH ve iyonik iletkenlikleri, b) PoPD elektrodun 1 M ZnCl_2 sulu elektrolit içerisinde 5C akım yoğunluğunda voltaj platoları.

PoPD elektrodunun 1 M ZnSO_4 elektrolitinde C/2 akım yoğunluğunda sergilediği elektrokimyasal performans incelenmiştir. **Şekil 5.5a**'da görüldüğü üzere, PoPD elektrot 1 M ZnSO_4 elektrolitinde C/2 akım yoğunluğunda 503 mAh/g'lik ilk deşarj kapasitesine ulaşmıştır. Aynı test koşullarında, 145 mAh/g'lik şarj kapasitesi elde edilmiştir. Bununla birlikte, daha düşük akım yoğunluğunda Kulombik verim önemli ölçüde azalmıştır. Organik elektrotlarda, düşük C-hızlarında döngü kararlılığı

genellikle bir sorun teşkil ettiğinden, literatürde çoğunlukla daha yüksek C-hızları rapor edilmektedir. Örneğin, PoPD'nin çinko sülfat elektrolitinde düşük CE sergilediği, ancak bu duruma ilişkin ayrıntılı bir tartışmanın sunulmadığı bildirilmiştir [209]. Literatürde, düşük akım yoğunluklarında gözlemlenen düşük CE'nin, elektrotların şarj ve deşarj süreçleri arasındaki kararsızlıkla ilişkilendirildiği belirtilmiştir. Özellikle, bu duruma neden olarak kendi kendine deşarj fenomeni önerilmiştir [224]. Başka bir çalışmada ise düşük CE'nin olası nedeni olarak, elektrolit içerisinde kısmi su ayrışması sonucu proton oluşumunun etkili olabileceği öne sürülmüştür [225]. Seyreltik HCl'nin elektrolite eklenmesi durumunda da benzer şekilde düşük CE elde edilmiştir (Şekil 5.5b). Sonuç olarak, PoPD elektrodu, C/2 akım yoğunluğunda 70 çevrim sonunda %65 kapasite tutma oranı ile 178 mAh/g deşarj kapasitesi sağlamıştır.

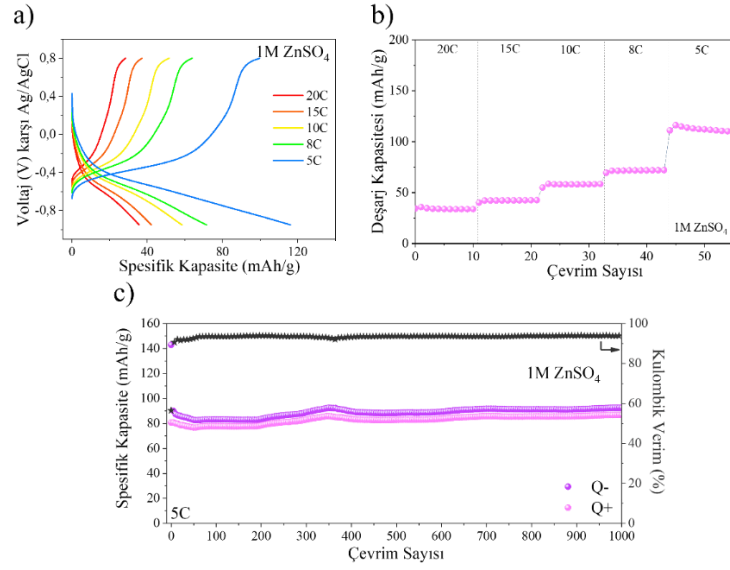


Şekil 5.5: a) C/2 akım yoğunluğunda 1 M ZnSO₄ elektrolitte PoPD'nin çevrim performansı, b) PoPD elektrodun 1 M ZnCl₂ (pH: 5,51) ve 1 M ZnCl₂+HCl (pH:1,41) sulu elektrolitlerinde 5C akım yoğunluğunda çevrim performansı.

Protonların düşük Kolombik verim (CE) üzerindeki etkisini anlamak amacıyla çeşitli deneyler gerçekleştirilmiştir. Zn⁺² içeren elektrolitlerde proton etkisi, ZnCl₂ ve ZnCl₂+HCl elektrolitleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Şekil 5.5b'de görüldüğü üzere, başlangıç döngülerinde çinko klorür elektrolitinde yüksek proton konsantrasyonunun varlığı, CE'nin azalmasına neden olmuştur. Literatürdeki bir çalışmada da benzer bir ilişki rapor edilmiş ve çinko bazlı elektrolitlerde proton konsantrasyonunun artmasıyla CE'nin azaldığı gösterilmiştir [226]. Protonların hızlı kinetik özellikleri, yüksek akım yoğunluklarında dahi yüksek deşarj kapasitesi elde

edilmesine olanak tanısı da, bu durum daha düşük CE değerlerine yol açmaktadır. İlk galvanostatik döngülerde gözlemlenen düşük CE, H_3O^+ iyonlarının koordinasyonu ve dekoordinasyonu için mevcut maksimum aktif bölge sayısının daha yüksek olmasına bağlanabilir. Bu nedenle, CE, başlangıç döngülerde düşük olabilir, ancak sonraki döngülerde %100'e yakın bir değere stabilize olma eğilimindedir.

Sentezlenen PoPD elektrodunun 1 M $ZnSO_4$ sulu elektrolitindeki galvanostatik şarj/deşarj performansı, üç elektrotlu hücre konfigürasyonunda farklı akım yoğunluklarında incelenmiştir. **Şekil 5.6a**'ya göre,deşarj/şarj profilleri, CV sonuçlarıyla uyumlu bir şekilde -0.40 V civarında ortalama bir voltaj göstermektedir. PoPD elektrodunundeşarj kapasiteleri sırasıyla 20 C, 15 C, 10 C, 8 C ve 5 C akım yoğunluklarında 32, 42, 58, 70 ve 112 mAh/g olarak elde edilmiştir (**Şekil 5.6b**). **Şekil 5.6c**'de gösterildiği üzere, PoPD elektrodu 1 M $ZnSO_4$ elektrolitinde 143 mAh/g ilkdeşarj kapasitesi sergilemiş ve 1000 çevrim sonunda bu kapasite 93 mAh/g'e düşmüştür. Sulu elektrolit ortamında hidrojen oluşumu ve çözünmüş oksijenin neden olduğu parazitik reaksiyonlar, CE'nin düşük olmasına neden olabilir; bu da kısmen tersinmez şarj/deşarj süreçlerine yol açmaktadır [227]. Bunun yanı sıra, fenazin nitrojen atomları içeren organik polimerlerin, sulu çinko elektrolitinde çinko iyonları yerine protonların elektrot yapısına dahil olduğu ve bu protonların tekrar yapıdan ayrıldığı rapor edilmiştir [121]. Bu sebeple, PoPD elektrodunun başlangıç CE değerleri daha düşük gözlemlenmiş olup, ilerleyen çevrimlerde bu değerlerin iyileştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, çinko iyonlarının altı molekül su ile hidratlanmış olması (Zn^{+2} iyonunun hidrasyon çapı 4,3 Å), çinko iyonlarının katot yapısına interkalasyonunu zorlaştıran faktörlerden biri olup, bu durum iyon taşınım kinetiğinin yavaşlamasına yol açmaktadır [201],[228].



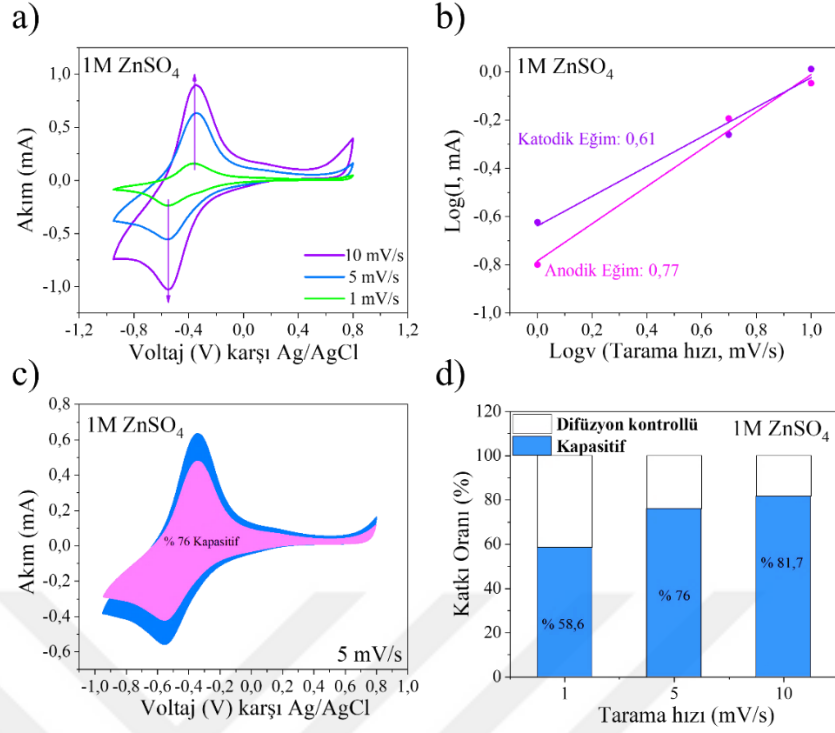
Şekil 5.6: PoPD'nin 1 M ZnSO₄ elektrolitindeki elektrokimyasal performansı, a) Farklı akım yoğunluklarında deşarj/şarj eğrileri, b) Farklı akım yoğunluklarında deşarj kapasiteleri, c) 5C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı.

5.3.3. PoPD Katodun Yük Depolama Mekanizması

PoPD elektrodunun yük depolama mekanizmasını araştırmak amacıyla, 1, 5 ve 10 mV/s tarama hızlarında CV analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.7a). Yük depolamanın kapasitif ve difüzyon kontrollü süreçlerden kaynaklanan katkıları, aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır [229]:

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (5.1)$$

Bu denklemde, $k_1 v$ terimi kapasitif katkıyı, $k_2 v^{1/2}$ terimi ise difüzyon kontrollü işlemin etkisini temsil etmektedir. Denklem 1'e göre k_1 eğimi, k_2 ise kesişim noktasını ifade eder. Şekil 7c ve Şekil 7d'de gösterildiği üzere, PoPD elektrodu 1 M ZnSO₄ elektrolitinde 1 mV/s tarama hızında %59 oranında kapasitif katkı sergilemekte olup, bu katkı tarama hızının artmasıyla kademeli olarak yükselmektedir. Yüzey kapasitif ve hacimsel difüzyon kontrollü süreçlerin bu karşılıklı katkısı, PoPD elektrodunun psödokapasitif davranışını ortaya koymaktadır.



Şekil 5.7: a) PoPD'nin 1 M ZnSO₄ elektrolitindeki 1, 5, 10 mV/s tarama hızlarındaki CV eğrileri, b) Log I karşı Log v grafiği, c) 1, 5, 10 mV/s tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrol katkı oranları.

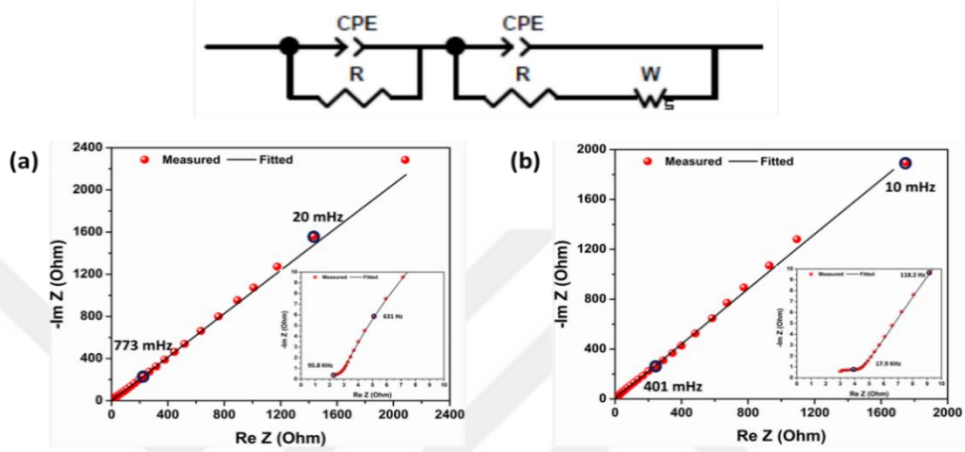
Denklem 2'ye göre, faradik katkı, yalancı kapasitans ve faradik olmayan kapasitif etkiler, farklı tarama hızlarında kaydedilen CV eğrilerinin analizi ile incelenebilir [229]:

$$i = av^b \quad (5.2)$$

Bu denklemde, i akımı, v ise tarama hızını temsil etmektedir. a ve b sabitler olup, b değeri, $\log(i)$ (mA) ile $\log(v)$ (mV/s) grafiğın eğiminden hesaplanmaktadır. PoPD elektrodu için yapılan analizde, b değeri anodik süreçler için 0,77, katodik süreçler için ise 0,61 olarak bulunmuştur (Şekil 5.7b). Eğer b değeri 1'e yakınsa, yük depolama mekanizmasında kapasitif işlemler baskındır, eğer b değeri 0,5 ise, iyonik türlerin difüzyonu elektrokimyasal süreci kontrol etmektedir. PoPD elektrodu için 0,5'ten büyük b değerleri, elektrokimyasal reaksiyonun kapasitif bir süreç, yani yüzey kontrollü bir mekanizma tarafından kontrol edildiğini göstermektedir.

PoPD elektrodunun elektrokimyasal performansı sırasında iyon transfer mekanizmasını daha ayrıntılı olarak değerlendirmek amacıyla hız performansı öncesi

ve sonrasında EIS ile incelemeler yapılmıştır. **Şekil 5.8**, 1 M ZnSO₄ elektrolitinde PoPD elektrodunun Nyquist diyagramını göstermektedir. Grafikte, yük transfer süreciyle ilişkili yarı daireler, ardından düşük frekans bölgesinde Warburg empedansından kaynaklanan 45° eğimli doğrusal bir segment gözlenmektedir [230]. Bu gözlemler, PoPD elektrodunun yüzey kontrollü kapasitif davranışına ek olarak, iyon taşınımının elektrokimyasal sürece katkıda bulunduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 5.8: PoPD elektrodun hız performansından a) önce ve b) sonra ölçülen grafiklerin üzerinde verilen eşdeğer devresi ile birlikte Nyquist grafiği.

İyon difüzyon katsayısı Denklem 5.3 ile, Warburg katsayısı ise Denklem 5.4 üzerinden Warburg empedansından hesaplanmıştır [231]. Warburg katsayısı, Z' karşı $\omega^{-0.5}$ grafiğinden elde edilen doğrusal ilişki yardımıyla belirlenmiştir (**Şekil 5.9**).

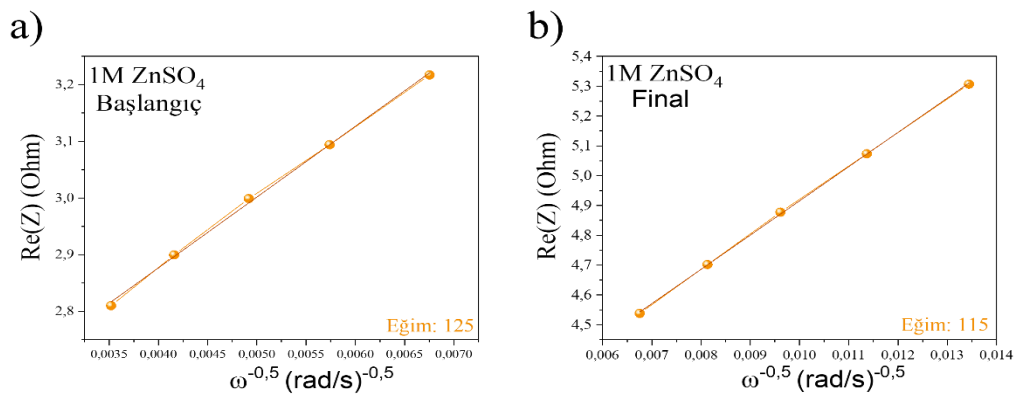
$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (5.3)$$

$$Z' = R_S + R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2} \quad (5.4)$$

Denklem 5.4'te Z' empedansın gerçek kısmını, R_S aktif malzeme ile elektrolit arasındaki direnci, R_{ct} yük transfer direncini ve ω açısal frekansı temsil eder. Denklem 5.3'te ise R gaz sabitini (8.314 J/mol.K), C iyon konsantrasyonunu, T mutlak sıcaklığı (298,15 K), A PoPD'nin yüzey alanını (2 cm²), n transfer edilen elektron sayısını, F Faraday sabitini (96,500 C/mol) ve σ Warburg faktörünü ifade etmektedir [232]. Ayrıca, Warburg katsayısı eşitlik 5.4'e dayanarak tahmin edilebilir. Denklem 5.3

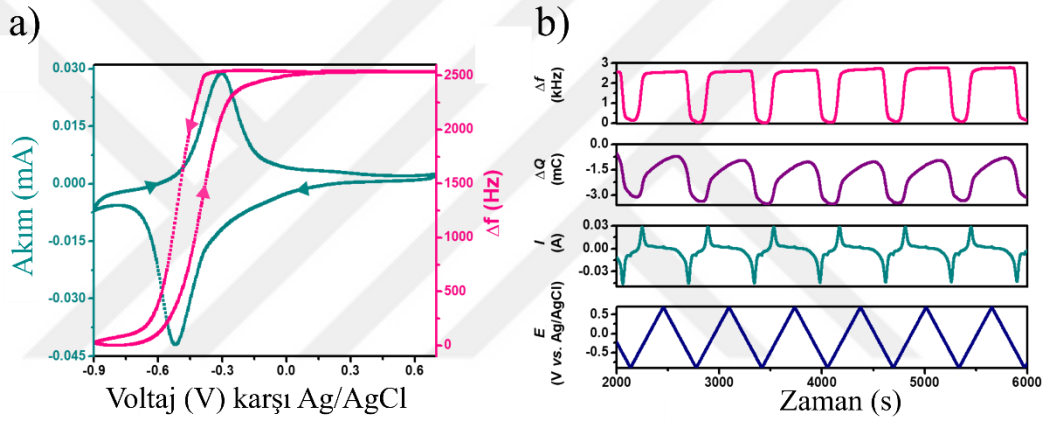
kullanılarak, hız performansı öncesinde çinko iyonu için hesaplanan difüzyon katsayısı $3,54 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ iken, hız performansı sonrasında bu değer $4,19 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, elektrot yapısının ve elektrolit içindeki iyon taşınımının hız performansı ile gelişebileceğini göstermektedir.

Yük depolama mekanizmasını daha ayrıntılı incelemek amacıyla EQCM analizleri gerçekleştirilmiştir. **Şekil 5.10a**, 1 M ZnSO_4 elektrolitinde PoPD filminin mikro denge frekans değişimini ve eşzamanlı olarak kaydedilen CV yanıtını göstermektedir. Tarama yönü, grafikte oklarla belirtilmiştir. **Şekil 5.10a**'da görülen ve literatürde rapor edilen verilerle uyumlu olan CV profilinde, Ag/AgCl referans elektrotuna karşı -0.5 V ve -0.3 V'da bir redoks çifti gözlemlenmiştir [212]. İndirgeme ve yükseltgenme süreçleri sırasında sırasıyla belirgin bir frekans düşüşü ve artışı meydana gelmiştir. Bu gözlem, mikro terazi sisteminin gravimetrik rejimde çalıştığı kabul edilirse, yüklü türlerin PoPD elektroduna elektro-adsorpsiyon/desorpsiyon veya interkalasyon/deinterkalasyon süreçleriyle bağlandığını veya ayrıldığını göstermektedir. Frekans değişimleri, yüklü türlerin elektrot yüzeyine katılımını ve ayrılmasını doğrudan tespit ederek, elektrokimyasal süreçlerin doğasına dair önemli bilgiler sunmaktadır. “Gravimetrik rejim” terimi, frekans değişimlerinin kütle değişimlerine dönüştürülebileceği koşulları tanımlamak için kullanılır ve bu dönüştürme işlemi Sauerbrey denklemi ile gerçekleştirilir. Bu denklem, yalnızca kuvars rezonatör yüzeyine sıkıca yapışmış ince, homojen ve yoğun filmlere uygulanabilir. Ayrıca, bu koşullar altında katı-sıvı hidrodinamik etkileşimlerinin göz ardı edilebildiği ve filmin viskoelastik özelliklerinde herhangi bir değişikliğin olmadığı varsayılır. Bu nedenle, sistem yalnızca kütle değişiklikleri ile ilişkili frekans değişikliklerini yansıtır [210],[233].



Şekil 5.9: Hız performansından a) önce ve b) sonra PoPD elektrodun düşük frekans aralığında Z' vs $\omega^{-0.5}$ grafiği.

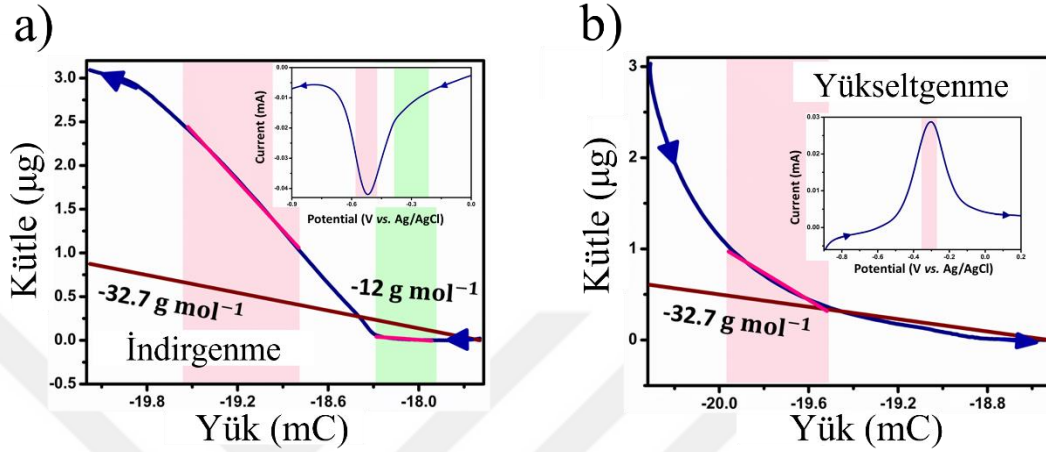
Şekil 5.10b'de frekans değişiminin başlangıcı ve sonu, indirgenme ve yükseltgenme proseslerinin tersinirliğini ortaya koymaktadır. Frekans yanıtında gözlemlenen histerezis, deşarj/şarj işlemi sırasında arayüzeyde gerçekleşen tür transferinin kinetik hızlarındaki farklılıklardan kaynaklandığı varsayılmaktadır [234],[235]. Filmin uzun dönemli kararlılığı, zamanla meydana gelen frekans, yük ve akım değişimleri incelenerek değerlendirilmiştir. Frekans profilinde hafif bir artış eğilimi gözlenmekle birlikte, bu süreçte belirgin bir bozulma meydana gelmemiştir (**Şekil 15.10b**). **Şekil 5.10a**, akımın kararlı hale gelmesinden sonra elde edilen ilgili verileri göstermektedir. Bu sonuçlar, PoPD filminin elektrokimyasal süreçler sırasında uzun sürede stabil kaldığını ve tersinir yük depolama mekanizmasına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.10: a) PoPD filmin 5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen CV eğrisi ve QCM frekans tepkisi; b) Zamanın bir fonksiyonu olarak frekans, yük, akım ve potansiyelde meydana gelen değişim.

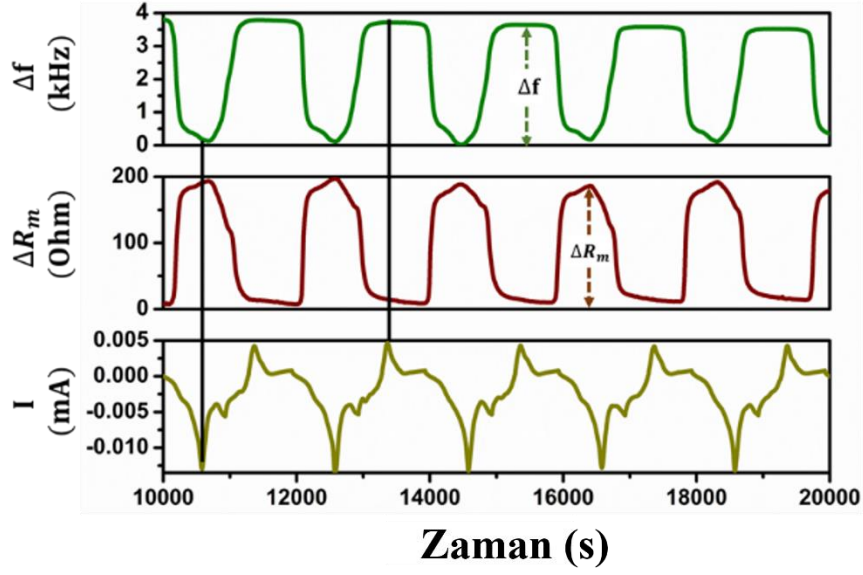
Sonraki çevrimlerde elde edilen EQCM sonuçları, çevrim boyunca kararlı bir davranış sergilemiştir. Bu analizde, filmin yeterince ince olduğu ve QCM'nin altın elektroduna güçlü bir şekilde bağlı olduğu varsayılmaktadır. Bu durum, frekans değişimini (Δf) kütle değişimine (Δm) dönüştürmek ve elektron başına kütle (MPE) değerlerini tahmin etmek amacıyla, gravimetrik rejim altında Sauerbrey denkleminde dayalı hesaplamaların yapılmasına olanak tanır [143]. Yük transfer sürecine yalnızca tek bir tür hakimse, MPE değeri bu türün molar kütlelerine eşdeğer olacaktır. MPE değerini tahmin etmek için, kütle değişimi (Δm), yük değişimi (ΔQ) ile ilişkilendirilmiş ve MPE, bu ilişkinin eğiminden ($\Delta m/\Delta Q$) hesaplanmıştır. PoPD filminin indirgenme ve yükseltgenme süreçlerindeki profilleri, sırasıyla **Şekil 15.11a** ve **Şekil 5.11b**'de gösterilmiştir. İndirgenme sırasında, çinko iyonunun teorik MPE değeri (Zn^{+2} için 32,7

g/mol) ile karşılaştırıldığında, daha düşük ve daha yüksek deneysel MPE (MPE_{deneysel}) değerlerine sahip iki farklı bölge fark edilmiştir (bu bölgeler gölgeli alanlarla vurgulanmıştır). Yükseltgenme sırasında ise MPE_{deneysel} değeri, teorik değerden önemli ölçüde yüksek bulunmuştur (Şekil 5.11b).



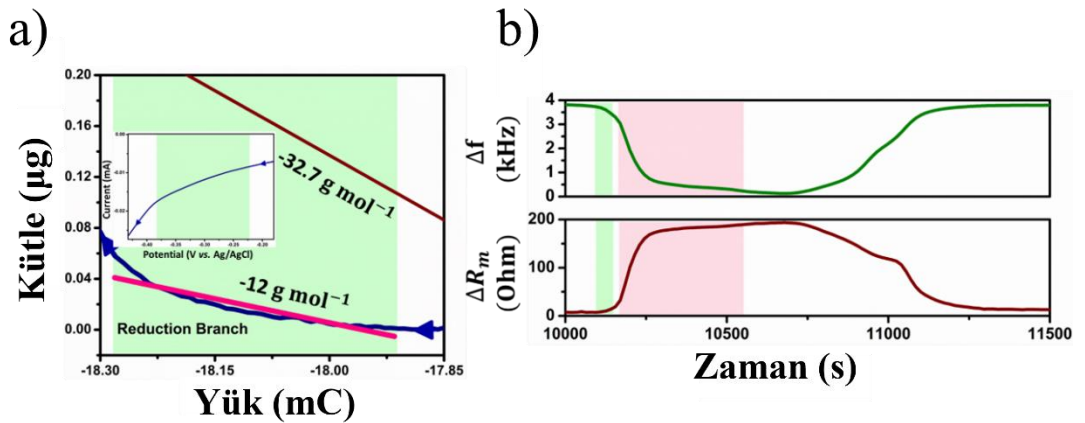
Şekil 5.11: a) İndirgeme sırasındaki kütle değişimi ve MPE değeri, b) Yükseltgenme sırasındaki kütle değişimi ve MPE değeri.

Çinko iyonu için hesaplanan MPE (elektron başına kütle) değerlerinin, ilgili katyonlar (çinko iyonu veya proton) ile uyumlu olmadığı ve kütle değişiminin beklenenden çok daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Bu kütle değişiminin nedenlerini araştırmak amacıyla, mikro terazi frekans değişimleri ve akımın yanı sıra hareket direnci değişiklikleri ΔR_m de izlenmiştir. Şekil 5.12, mikro terazi frekansındaki ve hareket direncindeki zamanla gerçekleşen değişimleri göstermektedir. Tahmini $(\Delta R_m)/\Delta f$ değeri $0,05 \text{ } \Omega/\text{Hz}$ olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.11a, indirgenme sürecinin başlangıcında düşük bir deneysel MPE değeri göstermekte olup, yeşil ile vurgulanan bölgede PoPD elektroduna Zn^{+2} ve/veya hidratlı protonların eklenmesini işaret etmektedir. Bu bölge, frekans ve hareket direnci değişimiyle birlikte daha yakından incelenmiştir (Şekil 5.13a, b). İndirgenme sürecinin başlangıcında, düşük MPE değeri (-12 g/mol) küçük bir hareket direnci artışı ile ilişkilendirilmiştir (Şekil 5.13a). İndirgenme sırasında ise büyük bir MPE değeri gözlemlenmiştir; bu durum, Şekil 5.13b’de gösterilen hareket direncindeki belirgin artışla desteklenmekte olup, yapıya Zn^{+2} ’den daha ağır türlerin girdiğini öne sürmektedir.



Şekil 5.12: 1mV/s tarama hızında gerçekleştirilen zamana karşı frekans değişimi (Δf), hareket direnci değişimi (ΔR_m) ve akım değişimi.

Bu belirgin Δf ve ΔR_m değişiklikleri, literatürde de rapor edildiği üzere, elektrot-elektrolit arayüzünde indirgenme işlemi sırasında $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$ (ZHS) oluşumuyla ilişkilendirilebilir [93],[177],[236-238]. ZHS oluşumu, arayüzeyde viskozitenin artmasına yol açabilir. Yükseltgenme sırasında ise Zn^{+2} iyonunun teorik MPE değerinden çok daha yüksek bir MPE değeri gözlemlenmiştir; bu durum, Zn^{+2}/H_3O^+ eklenmesine ek olarak ZHS'nin çözünmesinin de katkıda bulunduğu varsayımını desteklemektedir (Şekil 5.13b).



Şekil 5.13: a) Deşarj sırasında elektrotta meydana gelen kütle değişimi, b) zamana karşı frekans değişimi (Δf) ve hareket direnci değişimi (ΔR_m).

Sauerbrey denkleminin uygulanabilmesi için, **Şekil 5.11**'deki MPE değerlerinin yalnızca ΔR_m değerlerinin küçük olduğu bölgeler için geçerli olduğu vurgulanmıştır. Daha yüksek eğimli ($\Delta m/\Delta Q$) bölgeler (**Şekil 5.11a, b**, pembe arka planla vurgulanan), iyon interkalasyon-deinterkalasyon sürecine müdahale eden ZHS oluşumu ve çözünmesi dikkate alınarak yorumlanmıştır. EQCM-R (R_m izleme), ZHS oluşumunu gözlemlemek için nitel bir karakterizasyon aracı olarak kullanılmıştır [185]. Şarj işleminin sonunda ΔR_m değerlerinin tamamen tersinir olduğu gözlemlenmiştir, yani, katodik tarama sırasında ΔR_m artmıştır, oksidasyon sırasında başlangıç değerine geri dönmüştür. Bu da ZHS'nin katodik tarama sırasında oluştuğunu ve oksidasyon sırasında tamamen çözüldüğünü göstermektedir.

Çok değerlikli katyonların redoks reaksiyonuna kısmi katkılarını değerlendirmek amacıyla redoks süreçlerinde yer alan Zn^{+2} ve H_3O^+ iyonların yük oranı aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [239]. Bu hesaplama, Zn^{+2} iyonlarının yük transferine katkısını belirlemek için yapılmıştır.

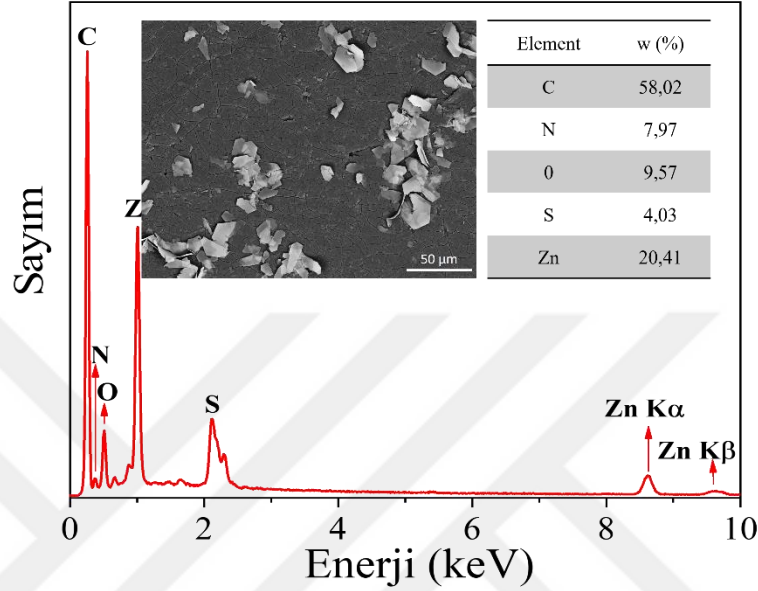
$$\Delta f = \frac{-k_s}{A.F} \left[\frac{x(\Delta Q * M_{Zn^{+2}})}{n_{Zn^{+2}}} + \frac{(1-x)(\Delta Q * M_{H_3O^+})}{n_{H_3O^+}} \right] \quad (5.5)$$

Burada Δf mikrobalsans frekans değişimi, k_s deneysel hassasiyet katsayısı ($16,3 \times 10^7$ Hz/g.cm²), $A = 0,2$ cm² kuvarsın aktif alanı, F Faraday sabiti, ΔQ yük değişimi ve $M_{Zn^{+2}}$, $n_{Zn^{+2}}$, $M_{H_3O^+}$ ve $n_{H_3O^+}$ sırasıyla Zn^{+2} ve protonlar tarafından transfer edilen elektronların molar kütlesi ve sayısını temsil eder. Zn^{+2} ($\frac{Q_{Zn^{+2}}}{\Delta Q}$) için hesaplanan yük fraksiyonu 0,40'dır ve proton ($\frac{Q_{H_3O^+}}{\Delta Q}$) için hesaplanan 0,60 değerine karşılık gelir.

İlk deşarj sonrasında PoPD elektrodun yüzeyinde ZHS oluşumunu incelemek amacıyla EQCM ölçümlerine ek olarak EDS ve *ex-situ* XRD analizleri yapılmıştır. **Şekil 5.14**'te gösterilen EDS spektrumu, PoPD elektrotta çinko sülfat elektrolitinden kaynaklanan Zn, S ve O elementlerine ait keskin pikler ortaya koymuştur. PoPD elektrodu iki kez damıtılmış su ile yıkanmış olmasına rağmen, elektrot yüzeyinde gözlemlenen ek tepe noktaları, literatürde iyi bilinen pul şeklindeki ZHS ($Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$) morfolojisinin oluşumundan kaynaklanmıştır [240].

Ayrıca, PoPD elektrodunun EDS haritalaması, grafit substrat üzerinde azot ve karbon elementlerinin homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir (**Şekil 5.15a**).

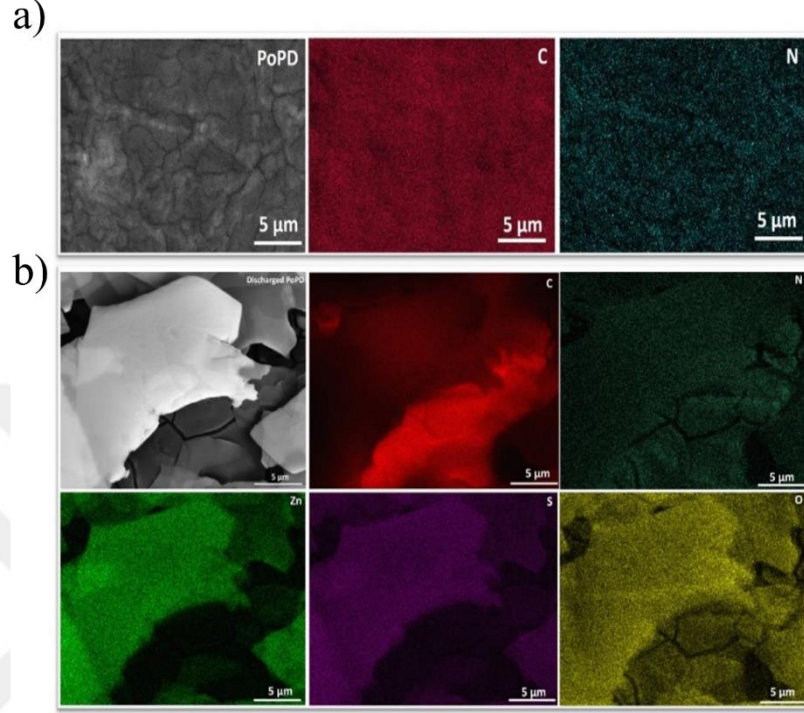
Tamamen deşarj olan PoPD elektrodun yüzeyi, SEM element analizine göre bölgesel olarak ZHS tabakaları ile kaplanmıştır (**Şekil 5.15b**). Zn/S mol oranı, EDS analizinden elde edilen ağırlıkça yüzde değerlerine göre 2,5 olarak hesaplanmış olup, bu oran ZHS'nin kimyasal bileşimine oldukça yakındır.



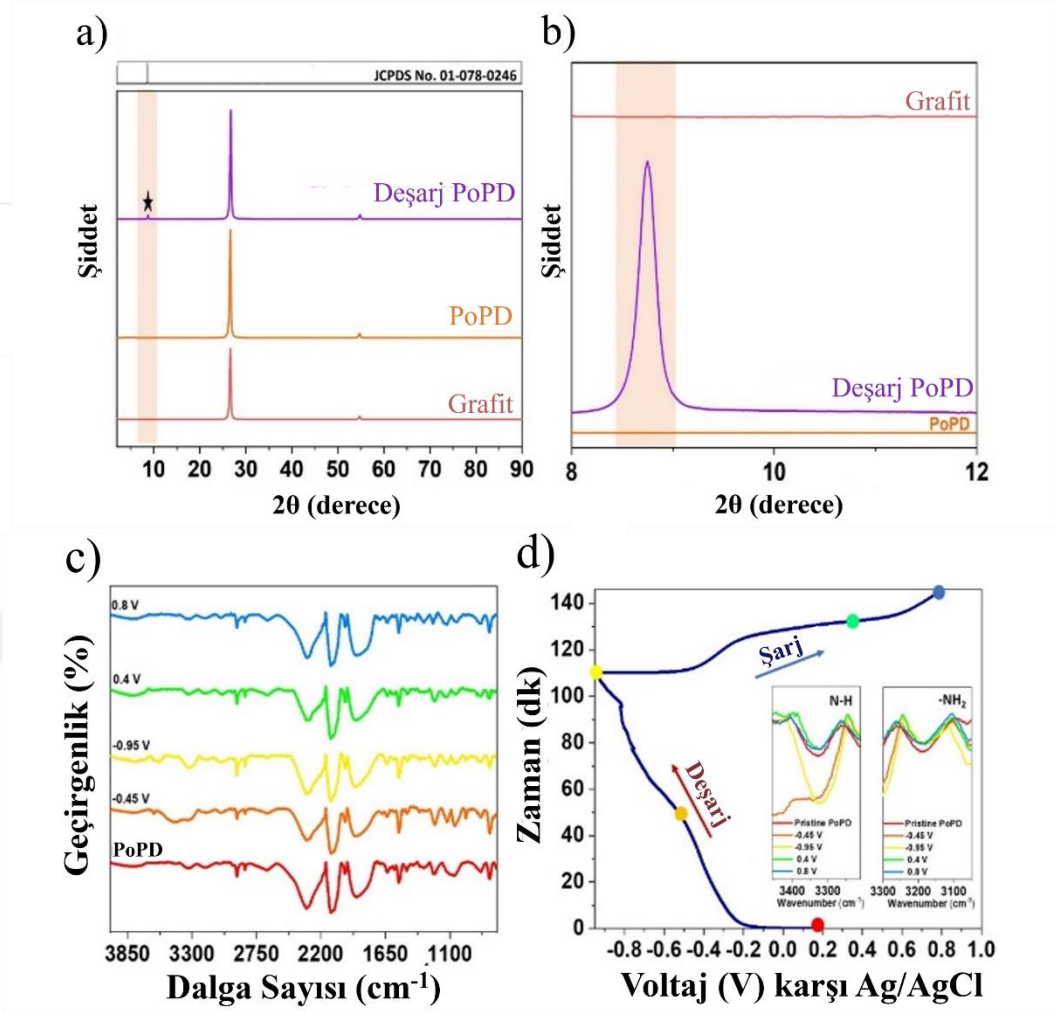
Şekil 5.14: Ag/AgCl'ye karşı -0,95 V'a kadar 1 M ZnSO₄ elektrolitinde tamamen deşarj edilen PoPD elektrodun EDS spektrumu ve SEM görüntüsü.

Ex-situ XRD ölçümleri, PoPD elektrodunun 1 M ZnSO₄ içindeki ilk deşarj durumundan sonra, Zn₄SO₄(OH)₆·5H₂O oluşumuna işaret eden yaklaşık 9°'de bir tepe noktasının varlığını doğrulamıştır (**Şekil 5.16a, b**). Ayrıca, PoPD'ye proton eklenmesini açıklığa kavuşturmak amacıyla, C/2 akım yoğunluğunda 1 M ZnSO₄ elektrolitinde ilk deşarj ve şarj süreçleri sırasında zamana bağlı FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir (**Şekil 5.16c, d**). FTIR spektrumlarında, 3324 cm⁻¹ dalga boyuna karşılık gelen N-H bağına ait önemli değişiklikler gözlemlenmiştir; deşarj sırasında N-H bağı şiddetinde hafif bir artış, şarj sırasında ise bir azalma meydana gelmiş, bu da tersinir proton interkalasyonunu işaret etmektedir [121]. Ayrıca, yapılan kapsamlı bir çalışmada, büyük miktarda karbonil ve piridin grupları içeren π -konjuge organik bir elektrotun (hekzazatrinaftalin-kinon, HATNQ), 3 M ZnSO₄ içeren sulu elektrolitteki yük depolama mekanizması incelenmiştir. Bu çalışmada, düşük Gibbs serbest enerji değişimi nedeniyle HATNQ'nun aktif molekülü ile Zn⁺² iyonlarının etkileşime girerek, H⁺ yerine daha kararlı bir O---Zn---N koordinasyonu oluşturduğu

bildirilmiştir. Bu supramoleküler yapı, bugüne kadar sulu elektrolitli çinko iyon pillerde bildirilen organik elektrotlar arasında en yüksek kapasiteyi (0,2 A/g’de 482,5 mAh/g) ve uzun çevrim ömrü (5 A/g’de 11,000 döngü) sağlamıştır [122].

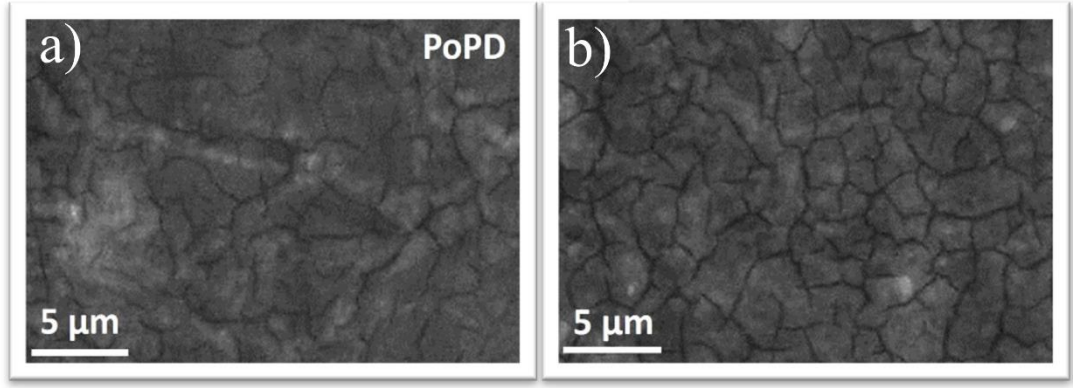


Şekil 5.15: a) PoPD elektrodun SEM element analizi ve karşılık gelen elementler C, N, b) 1 M ZnSO₄ elektrolitinde tamamen deşarj olan PoPD’nin element analizi C, N, Zn, S, O.



Şekil 5.16: a) Grafitin, PoPD'nin, ilk deşarjdan sonra PoPD'nin XRD (yıldız sembolü, oluşan ZHS'nin karakteristik kırınım pikini gösterir) (b) 8° ile 12° arasında yakınlaştırılmış XRD pik analizi, c) PoPD ve farklı voltajlarda PoPD elektrodun FTIR spektrumları, d) 1 M ZnSO₄ elektrolitinde PoPD'nin zamana karşı voltaj profili ve içerisindeki figür, 3500 ve 3000 cm⁻¹ dalga sayıları arasındaki FTIR spektruma ait pikleri göstermektedir.

ZnSO₄ sulu elektrolitinde gerçekleştirilen elektrokimyasal testler sonrasında PoPD elektrotunun SEM analizi yapılmıştır. **Şekil 5.17'**de gösterilen SEM görüntüleri, uzun süreli çevrim performansı ardından PoPD elektrodunun morfolojisinin iyi korunduğunu ortaya koymaktadır. Böylece, PoPD iletken polimerinin yapısal kararlılığının, elektrotun uzun vadeli çevrim performansını artırarak daha istikrarlı bir şarj-deşarj döngüsü sağladığını göstermektedir.



Şekil 5.17: SEM görüntüleri, a) PoPD, b) 1 M ZnSO₄ elektrolitinde uzun çevrim performansı sonrası.

6. MANGAN-BAZLI KATOT ÇALIŞMALARI

6.1. Giriş

Bugüne kadar birçok katot malzemesi çinko-iyon bataryalarda kullanılmıştır. Sentezinin kolay olması, toksik olmaması, maliyetinin düşük olması, çeşitli polimorflarının (α , β , γ , δ ve λ) bulunması böylece farklı elektrokimyasal özelliklere sahip olması bakımından MnO_2 çinko-iyon bataryalar için ilgi gören bir katot malzemesidir. Kısa sürede ticari başarılarla ulaşan, günümüzde ev elektroniğinde oldukça yaygın biçimde kullanılan birincil alkali elektrolit (KOH) içeren $\text{Zn}||\text{MnO}_2$ piller ilk olarak 1952 yılında tanıtılmıştır [241]. Fakat bu pil sisteminin çevrim ömrü çinko ve MnO_2 yüzeyinde sırasıyla ZnO ve $\text{Mn}(\text{OH})_2$ tersinmez ürünlerin oluşması nedeniyle oldukça sınırlıdır (20-30 çevrim) [242]. İlerleyen yıllarda hem daha uzun çevrim ömrüne sahip hem de şarj-edilebilir hafif asidik ZnSO_4 sulu elektrolitin kullanıldığı $\text{Zn}||\text{MnO}_2$ pil sistemi önerilmiştir ve 2012'den günümüze kadar ARZİB'lere olan ilgi oldukça artmıştır [86],[243].

Çeşitli α - MnO_2 , β - MnO_2 , γ - MnO_2 , δ - MnO_2 ve λ - MnO_2 katot malzemeleri ARZİB'lerde incelenmiştir. Bunlar arasında β - MnO_2 en dar [1×1] ($2.3 \times 2.3 \text{ \AA}$) tünel yapısına sahip olmasına rağmen termodinamik açıdan en kararlı katot malzemesidir [244]. Çinko iyonların tersinir bir şekilde β - MnO_2 interkalasyonu sırasında Jahn-Teller etkisi ile Mn^{+2} iyonları elektrolit içerisine çözünerek zayıf çevrim kararlılığına neden olmaktadır [245]. Bunu önlemek için elektrolite katkı maddelerin eklenmesi, karbon, grafen oksit (GO), iletken polimer poliakrilonitril (PANİ) ve tannik asit ile elektrodun kaplanması yöntemleri uygulanmıştır [246-248]. Örneğin nanoçubuk formunda hidrotermal yöntem ile sentezlenen β - MnO_2 elektrodun çevrim kararlılığı $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolit içerisine $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ eklenmesiyle önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Elektrolite eklenen bu tuzun Mn^{+2} çözünmesini bastırdığı ve katot yüzeyinde düzgün gözenekli bir MnO_x tabakasının oluşmasıyla elektrot bütünlüğünün koruduğu gösterilmiştir. Sonuç olarak $\text{Zn}||\beta\text{-MnO}_2$ hücresi yüksek kapasite (0,65 C'de 225 mAh/g), yüksek hız performansı (32,50 C'de 100 mAh/g), uzun çevrim kararlılığı sergilemiştir [91]. β - MnO_2 bilyalı değirmende genişletilmiş grafit ile muamele edilerek ince karbon tabakasıyla kaplanmış ve mangan çözünmesi engellenerek β - MnO_2/C katot 3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ + 0,1 M MnSO_4 sulu elektrolitte 400 çevrimde 300

mA/g akım yoğunluğunda 130 mAh/g kapasite göstermiştir [249]. Diğer bir çalışmada, β -MnO₂/GO hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. GO, mangan iyonların çözünmesini baskılamış ve böylece β -MnO₂/GO katot 3 M ZnSO₄ + 0.2 M MnSO₄ elektrolit içerisinde 4C'de 4000 çevrim sonra 130 mAh/g kapasite sağlamıştır [250]. Anilin polimerizasyonu ile β -MnO₂/GO/PANİ kompozit elektrot elde edilmiştir. Bu kompozit katot 2 M ZnSO₄ elektrolitinde 600 çevrim sonra %82,7 kapasite koruması sergilemiştir [251]. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada ise tannik asit ile kaplanan β -MnO₂, hidroksil grupları bakımından zengin olan tannik asit sayesinde mangan iyonları şelatlama özelliği ile β -MnO₂'nin çözünmesini engelleyerek 0,1 M Mn(CF₃SO₃)₂ içeren 3 M Zn(CF₃SO₃)₂ sulu elektrolitte daha iyi elektrokimyasal performans sağlamıştır [252].

β -MnO₂'nin elektrokimyasal performansını iyileştirmek için katodun bileşenlerinden olan akım toplayıcıya güçlü yapışması ve çalışma voltaj aralığında elektrokimyasal olarak kararlı olması beklenen bağlayıcıların da optimize edilmesi gerekmektedir [253]. ARZİB'lerde en yaygın kullanılan Poliviniliden florür (PVdF) gibi geleneksel bağlayıcılara alternatif olarak daha çevre dostu su-bazlı bağlayıcı malzemelerin kullanılmasına yönelik yapılan çalışmalar kısıtlıdır. Ayrıca, -NH₂, -OH, C-O-C, -COOH veya -C=O fonksiyonel gruplar içeren bu su-bazlı bağlayıcı malzemelerin Mn⁺² iyonlarıyla güçlü etkileşimler oluşturarak katodun çözünmesini etkili bir şekilde azalttığı gösterilmiştir [135],[254],[255]. Bugüne kadar MnO₂ katodun kullanıldığı ARZİB'lerde sodyum aljinat (SA), hidroksietil selüloz (HEC), politetrafloroetilen (PTFE)/SA, karboksimetil selüloz (CMC), Kalsiyum/SA su-bazlı bağlayıcılar kullanılmış ve elektrokimyasal performansı iyileştirdiği rapor edilmiştir [256-259]. Örneğin, hidrofilik CMC kullanılan MnO₂ katot, 0,2 A/g akım yoğunluğunda 100 mAh/g tersinir kapasiteye ulaşmışken; PVdF bağlayıcı ile hazırlanan hücrenin kapasitesi 200 çevrim sonra 0 mAh/g'a düşmüştür, bu bulgular bağlayıcı hidrofilisitesinin MnO₂ katotların performansını ve kararlılığını artırdığını göstermektedir [257].

Bu çalışma kapsamında öncelikle hidrotermal yöntemle β -MnO₂ sentezlenmiş ve su-bazlı çapraz bağlı bağlayıcılar kullanılarak hazırlanan katodun elektrokimyasal performansı incelenmiştir. Literatürde belirtilen prosedürlere göre hazırlanan c-Ksantan sakızı (XG)-sitrik asit(CA), c-agar- (3-Glisidiloksipropil) trimetoksisilan (GPTMS), c-poliakrilik asit (PAA)-XG bağlayıcıların batarya performansına etkisi ilk

kez bu çalışmada değerlendirilmiştir. Ksantan sakızı, şeker kamışı veya mısır gibi kaynaklar kullanılarak üretilen trisakkarit yan zincirleri mannoz (β -1,4), glukuronik asit (β -1,2) ve α -1,3 bağları ile omurgadaki dönüşümlü glukoz kalıntılarına bağlanan mannozdan oluşan asidik bir polisakkarittir ve ARZİB’lerde elektrolit ve çinko yüzeyini korumak için kullanılmıştır [260],[261]. Yüksek miktarda karboksilik gruplar içeren PAA elektrolit içerisine eklenmiş ve Zn yüzeyine adsorbe olarak bir arayüz oluşturmuş böylece yan reaksiyonların meydana gelmesini engelleyerek daha düzenli bir çinko birikimi sağlamıştır [262]. Alglerden elde edilen agaroz ve agaropektin birimlerinden oluşan bir polisakkarit olan agar, Zn dallanmalarını önlemek amacıyla agar jel elektrolit olarak kullanılmıştır [263]. Ayrıca, başka bir çalışmada agar, arayüz tabakası oluşturarak Zn^{+2} desolvasyonunu artırmış ve bu sayede ARZİB’lerde daha iyi bir elektrokimyasal performans elde edilmiştir [264]. Bu çalışmalardan görüldüğü gibi bu malzemeler hem elektrolit hem de arayüz amacı ile kullanılmıştır, bağlayıcı olarak ARZİB’lerde test edilmemiştir.

6.2. Deneysel Çalışmalar

6.2.1. β -MnO₂ Elektrot Sentezi

β -MnO₂ sentezi literatürde belirtilen bir yöntemle göre şu şekilde sentezlenmiştir [265]: 8 mmol mangan sülfat monohidrat (MnSO₄·H₂O) (Sigma-Aldrich, %99 saflıkta) ve 12 mmol amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈) (Sigma-Aldrich, %98 saflıkta) 15 mL saf su içerisinde çözüldükten sonra karışım oda sıcaklığında homojen hale gelene kadar yaklaşık 15 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Homojen çözelti daha sonra teflon kaplı bir otoklav içerisine aktarılmış ve 120 °C’de 12 saat boyunca hidrotermal reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından, elde edilen koyu kahverengi ürün saf su ve etil alkol ile birkaç kez yıkanmış ve ardından 80 °C etüvde kurutulmuştur.

6.2.2. Malzeme Karakterizasyonu

Sentezlenen β -MnO₂’nin fazını belirlemek için X-ışını kırınımı (XRD) analizleri, 10° ile 90° arasında yapılmıştır. β -MnO₂’nin yapısal özelliklerini ve morfolojilerini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını

spektroskopisi (EDS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Bağlayıcıların içerdiği fonksiyonel gruplar Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile belirlenmiştir. Bağlayıcı filmlerin mekanik özellikleri Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) deneyleri oda sıcaklığında hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Bağlayıcı filmlerin ısı dayanımları ve çapraz bağlanma işlemi ile yapılarındaki değişimler Termogravimetrik analizi (TGA) ile azot ortamında oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar gerçekleştirilmiştir. Elektrotların temas açıları KSV CAM 200 temas açısı ölçüm cihazında ölçülmüştür.

6.2.3. Bağlayıcıların Mn^{+2} İyonları Adsorplama Deneyleri

Bölüm 3.3.1'de bağlayıcıların hazırlanma yöntemleri verilmiştir. Bu bağlayıcı filmlerden c-XG-CA'dan 4,2 mg PVdF filminden ise 7,4 mg adsorban olarak kullanılmıştır. Mn^{+2} referans çözeltileri, $MnSO_4$ tuzunun saf suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. Tüm referans çözeltileri elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektroskopisi ile analiz edilmiştir. 10 mM, 13 mM, 15 mM, 21 mM ve 23 mM hazırlanan farklı konsantrasyondaki referans çözeltilerden 10 µL numuneler alınarak kuvars kılcal tüplere doldurulmuştur. Tüm ölçümler 9,8 GHz mikrodalga frekansında gerçekleştirilmiştir. Bu 5 farklı konsantrasyona sahip çözeltilerin EPR sinyallerinin integralleri alınıp elde edilen değerlerden kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Adsorbanlar 20 mM $MnSO_4$ çözeltisinde 24 saat bekletildikten sonra Mn^{+2} iyonları adsorplama kapasiteleri hesaplanmıştır. Ayrıca EDS analizleri ile bağlayıcıların yüzeyinde bulunan mangan miktarları teyit edilmiştir. FTIR analizi ile adsorpsiyon öncesi ve sonrasında bağlayıcıların yapısındaki fonksiyonel gruplarında meydana gelen değişimler gözlemlenmiştir.

6.2.4. Elektrokimyasal Analizler

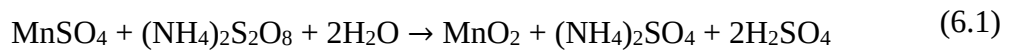
Çalışma elektrodu, ağırlıkça %80 β - MnO_2 , %10 ketjen siyahı ve %10 bağlayıcıdan oluşan bir çamur kullanılarak bir grafit levha üzerine kaplanmış ve ardından vakum etüvde 80 °C'de bir gün kurutulmuştur. β - MnO_2 katot, Zn anot, GF/C cam mikrofiber separatör ve ayrı ayrı 1 M $ZnSO_4$ ve 1 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ sulu elektrolit içeren Swagelok tip hücreler oluşturulmuştur. Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) çevrim testleri, 0,8-1,9 V voltaj aralığında farklı bağlayıcılarla (c-XG-CA, PVdF, c-PAA-XG, c-agar-

GPTMS) gerçekleştirilmiştir. Hız performansı, çeşitli akım yoğunluklarında (C/5, 1C, 3C, 5C ve 10C) değerlendirilmiştir. Galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği (GITT), çalışma elektrodundaki aktif malzemenin difüzyon katsayısını belirlemek için yapılmıştır. GITT testinde, C/5 akım yoğunluğunda açık devre voltajından 5 dk deşarj işlemi gerçekleştirilmesinin ardından hücreye 1 saatlik bir dinlenme süresi tanınmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, 5 mV voltaj genliği ile 1 MHz ila 10 mHz arasında bir frekansta açık devre voltajında (OCV) gerçekleştirilmiştir.

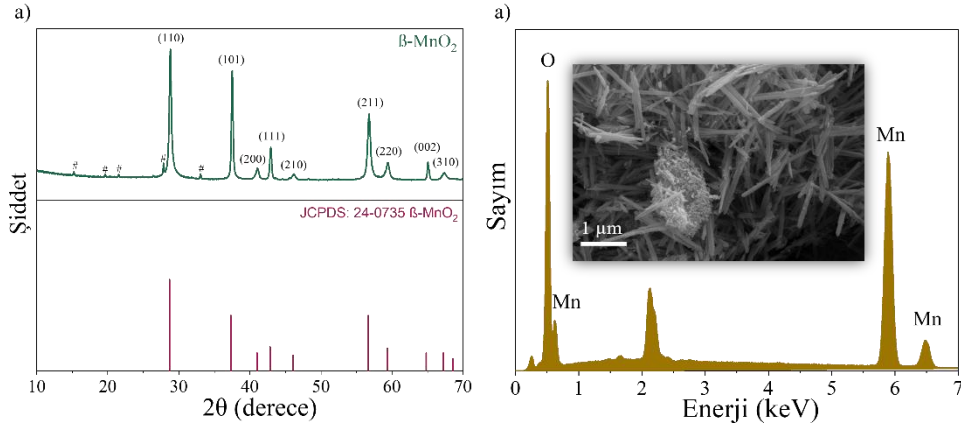
6.3. Sonuçlar ve Tartışma

6.3.1. β -MnO₂ Karakterizasyonu

Sentezlenen MnO₂ aktif malzemenin fazı ve kristallliği X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiştir. Bu malzemenin XRD deseni (**Şekil 6.1a**) 28,7°, 37,4°, 41,0°, 42,8°, 46,1°, 56,7°, 59,3°, 65,0°, 67,1° 2 θ değerlerindeki kırınım pikleri sırasıyla (110), (101), (200), (111), (211), (220), (002), (310), düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu malzemeye ait olan kırınım pikleri standart β -MnO₂ (JCPDS no. 24-0735) ile eşleşmiştir [91],[266]. Bunun yanı sıra # simgesi ile gösterilen zayıf şiddetli pikler 44-0141 JCPDS kart numarasına sahip α -MnO₂ fazının varlığına işaret etmektedir [267]. β -MnO₂'nin kristal yapısı, a = b = 4,4 Å ve c = 2,874 Å kafes parametreleri ile karakterize edilen MnO₆ oktahedra birim hücreden oluşur [268]. (101) düzlemine karşılık gelen kafes mesafesi 2,40 Å'dur. Mn⁺² iyonlarının S₂O₈⁻² ile oksidasyonu sonucu aşağıda belirtilen reaksiyona göre [265]:



β -MnO₂ oluşumu sağlanmıştır. β -MnO₂'nin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. **Şekil 6.1b**'de Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) içerisine yerleştirilmiş SEM görüntüsü β -MnO₂'nin nanoçubuklardan oluştuğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, EDS analizi ile mangan ve oksijen varlığı doğrulanmıştır.

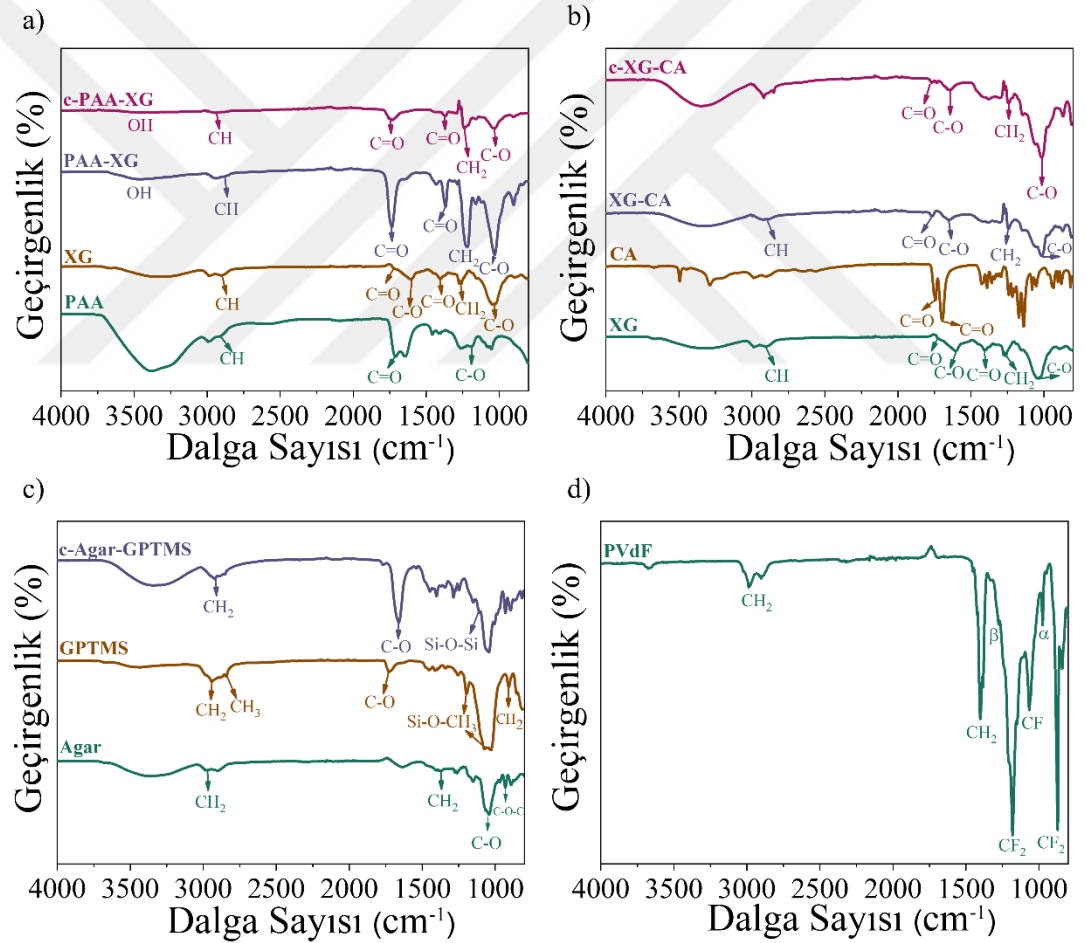


Şekil 6.1: β - MnO_2 'nin yapısı ve morfolojisi, a) β - MnO_2 'nin XRD desenleri, b) β - MnO_2 'nin EDS spektrumu ve içerisine yerleştirilen SEM görüntüsü.

6.3.2. Bağlayıcı Karakterizasyonu

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometresi çapraz-bağlı bağlayıcı filmlerin içerdiği fonksiyonel grupları analiz etmek ve kovalent ester bağları, iyonik bağlar ve hidrojen bağları dahil olmak üzere farklı bağ türlerinin varlığını belirlemek için kullanılmıştır. %35'lik hazır alınan sulu PAA çözeltisinin **Şekil 6.2a**'da FTIR spektrumunda 2980, 2907, 1717 ve 1192 cm^{-1} dalga sayısındaki pikleri sırasıyla OH gerilmesi, CH gerilmesi, C=O gerilme bandı ve C-OH bandından kaynaklanmaktadır [269]. Ksantan sakızı (XG), selüloz benzeri bir omurgaya sahiptir ve bu omurganın her bir alternatif glikoz kalıntısına, β -D-mannoz-(1,4)- β -D-glukuronik asit-(1,2)- β -D-mannoz yapısından oluşan trisakkarit yan zincirler bağlıdır. Çift sarmal yapıyı oluşturmak üzere omurgaya bağlı mannoz kalıntısı asetillenmiştir. Bununla birlikte, yüklü yan zincirlerin kulombik itme kuvveti, sarmal yapıya entegre olmalarını engeller. Bu çift sarmalların kendi kendine birleşmesi, fibril oluşumuna ve sarmal uçlardaki etkileşimleri kolaylaştırarak bir ağın gelişmesine yol açar. Sonuç olarak, XG çift sarmal bir yapıya sahip olup, bu yapıda hidroksil, ester ve iyonize gruplar bulunur [270]. Bu gruplar XG'nin FTIR spektrumunda doğrulanmıştır. **Şekil 6.2a**'da görüldüğü gibi, 3313, 2988, 1722, 1603, 1260 ve 1035 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler sırasıyla O-H gerilme titreşimi, C-H anti-simetrik gerilme absorpsiyon piki, C=O gerilme titreşimi, enollerin C-O kısmının eksenel deformasyonu, CH_2 değişken açılı titreşim ve C-O gerilme titreşimlerine atfedilmiştir [271]. Isıl işlem uygulanmadan önce PAA-XG filmindeki COOH grubundan kaynaklanan OH gerilmesi 3709 ile 3012

cm^{-1} arasındaki dalga sayısında görülmektedir. Çok miktarda karboksil grubu içeren PAA, moleküller arası hidrojen bağı kurarak XG ile bir ağ yapısı oluşturur. 155°C 'de 4 saat ısıtıldıktan sonra, PAA'nın karboksil grupları ile XG'nin hidroksil grupları arasında bir yoğunlaşma reaksiyonu meydana gelir ve bu da kovalent olarak çapraz bağlı bir yapının oluşmasına neden olur [133],[272]. Yoğunlaşma reaksiyonundan sonra c-PAA-XG filmin ve öncesinde PAA-XG filmin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında PAA'daki COOH grubunun C=O gerilme bandında, ester gruplarının oluşumunu gösteren 1740 cm^{-1} 'den 1757 cm^{-1} 'ye doğru bir kayma meydana geldiği görülmüştür [273]. Ayrıca XG'a ait OH bandının şiddeti oldukça zayıflamıştır.



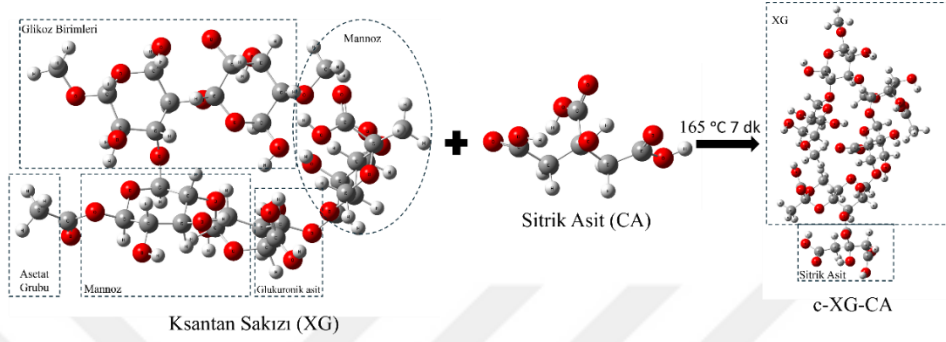
Şekil 6.2: FTIR spektrumları, a) sulu PAA çözeltisi, XG tozu, PAA-XG filmi ve çapraz bağlı c-PAA-XG filmi, b) XG ve CA tozları, XG-CA filmi ve çapraz bağlı c-XG-CA filmi, c) Agar tozu, GPTMS ve çapraz bağlı c-agar-GPTMS, d) PVdF tozu.

Şekil 6.2b'de gösterildiği gibi sitrik asidin FT-IR spektrumu, alifatik karboksilik asit gruplarına ait karbonil (C=O) gerilme titreşimlerine karşılık gelen 1696 cm^{-1} ve 1745 cm^{-1} bölgelerinde karakteristik absorpsiyon bantları sergilemektedir [274]. XG-CA filme 165°C 'de ısıtma işlemi uygulandığında, sitrik asidin karboksil grubu ile XG'nin ester grubu arasında bir yoğunlaşma reaksiyonu meydana gelmiş ve çapraz bağlanma sonucunda FTIR spektrumunda 1733 cm^{-1} dalga sayısında yeni bir pik oluşumu gözlemlenmiştir (**Şekil 6.2b**) [275]. Isıtma işlemi sonrası C=O grubu 1696 cm^{-1} 'den 1745 cm^{-1} 'e kaymışken; asetil gruba ait C-O piki 1035 cm^{-1} 'den 1016 cm^{-1} dalga sayısına kaymıştır. Sitrik asit varlığında, asit/ester oranı 1,12'den 0,74'e küçük bir değişim göstermiştir. Sonuç olarak eklenen çapraz bağlayıcının karbonil miktarlarını dengelediği bildirilmiştir [134].

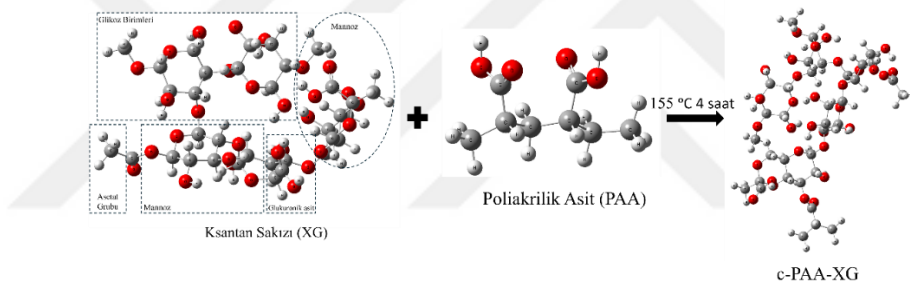
Agar'ın içerdiği fonksiyonel gruplar **Şekil 6.2c**'de görüldüğü üzere 891, 933, 1040, 1374, 2971 ve 3366 cm^{-1} dalga sayılarındaki bantları sırasıyla β -d-galaktoz birimlerine, 3,6-anhidrogalaktozun C-O-C gerilmesine, piranoz halkasının C-O veya C-C gerilmesine, CH_2 bükülmesine, CH_2 gerilmesine ve OH gerilmesine atfedilmiştir [276]. GPTMS'nin yapısının karakteristik bantlarını gösteren FTIR spektrumu **Şekil 6.2c**'de sunulmuştur. Epoksi-GPTMS'in içerdiği iki metil grubu ($-\text{CH}_2$) bandı 906 ve 817 cm^{-1} 'de görülmüştür. 1196 ve 1040 cm^{-1} 'deki daha güçlü sinyaller GPTMS'deki siloksalkil grubunun (Si-O-CH_3) titreşimlerinden kaynaklanmıştır. Ek olarak, 2936 ve 2836 cm^{-1} 'deki titreşim bantları $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmesine atfedilmiştir. GPTMS'deki karakteristik bantlar Paredes ve arkadaşlarının çalışması ile uyumludur [277]. GPTMS'deki silan grubu, agardaki hidroksil grupları ile eş zamanlı olarak reaksiyona girer. FTIR analizine göre (**Şekil 6.2c**), agardaki C-O-C bandı 1056 cm^{-1} ile karşılaştırıldığında 1073 cm^{-1} 'deki Si-O-C pikinin yoğunluğunda önemli bir artış olduğunu göstermiş ve bu da hidrolize GPTMS ile agar arasında bir reaksiyon olduğuna işaret etmiştir [135]. GPTMS'nin siloksalkil grubunun (Si-O-CH_3) 1073 cm^{-1} 'deki karakteristik absorpsiyon piki çapraz bağlanma işleminden sonra kaybolmuş ve bunun yerini 1111 cm^{-1} 'de (Si-O-Si) bağının karakteristik absorpsiyonu almıştır.

PVdF tozunun FTIR spektrumunda sahip olduğu 872, 1181, 1403, 1684 ve 2983 cm^{-1} 'de karakteristik pikler **Şekil 6.2d**'de gösterilmiştir. 872, 1181 ve 1403 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantları polar olmayan α -fazına karşılık gelirken, 840 ve 1066 cm^{-1} 'deki bantlar polar β -fazına atfedilir. PVdF'nin β -fazı, CH_2 bükülme deformasyonları, CF_2

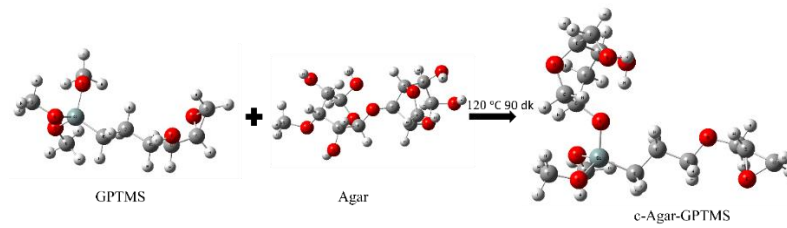
gerilme titreşimleri ve C-C gerilme bantlarıyla karakterize edilerek polar özelliklerini ortaya koyar. Buna karşılık, PVDF'nin α -fazı, polar olmayan kristal yapısının bir göstergesi olan C-C gerilme titreşimleri ile tanımlanır [278]. c-XG-CA, c-PAA-XG ve c-Agar-GPTMS bağlayıcıların oluşum reaksiyonları sırasıyla Şekil 6.3, Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'te gösterilmiştir.



Şekil 6.3: c-XG-CA bağlayıcının oluşum reaksiyonu.



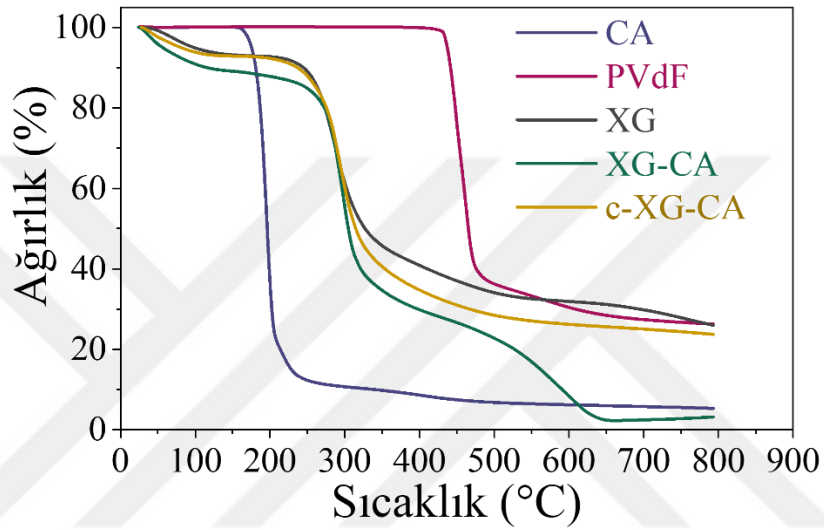
Şekil 6.4: c-PAA-XG bağlayıcının oluşum reaksiyonu.



Şekil 6. 5: c-Agar-GPTMS bağlayıcının oluşum reaksiyonu.

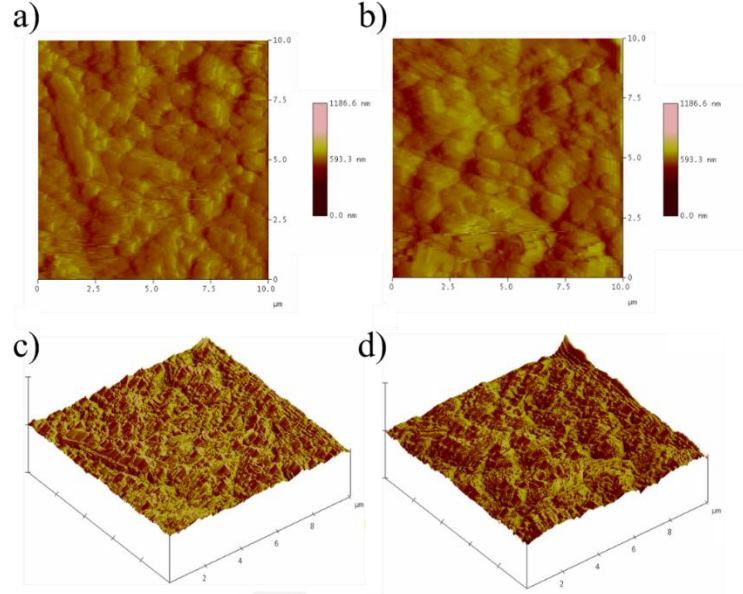
Şekil 6.6'da XG-CA ve c-XG-CA numunelerinin TGA eğrileri farklı sıcaklık aralıklarında farklı termal bozulma davranışı göstermiştir. Isıl işlem uygulandıktan sonra c-XG-CA filmin yüzeyinde tutunan su moleküllerin buharlaşma miktarı daha az olduğu görülmüştür. TGA analizi, c-XG-CA numunesinin üç aşamalı bir ağırlık kaybı sergilediğini, ısıl işlem görmeyen XG-CA numunesinin ise iki aşamalı bir ağırlık kaybı gösterdiğini ortaya koymuştur. İkinci aşamada (200 ila 422 °C), polimerik omurganın

parçalanması nedeniyle c-XG-CA ve XG-CA için sırasıyla % 68 ve % 63 ağırlık kayıpları gözlenmiştir. Sadece çapraz bağlı olmayan XG-CA filminde üçüncü aşamada (400 ila 650 °C), çapraz bağlanma kaybına atfedilen % 22'lik ağırlık kayıpları görülmüştür. Benzer şekilde çapraz bağlı Fe-XG'in TGA eğrisi son aşamada daha geniş bir sıcaklık aralığında bozulma gösterdiği bildirilmiştir [279]. PVdF bağlayıcının c-XG-CA bağlayıcıya göre termal olarak daha yüksek sıcaklıklara kadar dayandığı Şekil 6.6'da görülmektedir.

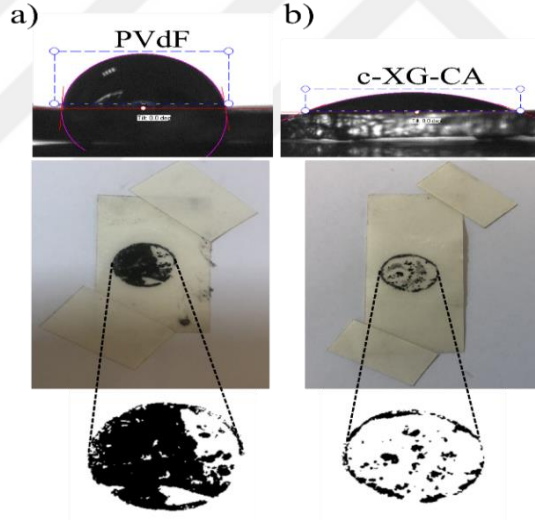


Şekil 6.6: XG, XG-CA, c-XG-CA ve PVdF filmlerin TGA eğrileri.

Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM), uç-yüzey etkileşimlerini izleyerek ve analiz ederek elektrot yüzeylerini karakterize etmek için kullanılan bir yöntemdir [280]. AFM ile iki farklı bağlayıcı kullanılarak hazırlanan β -MnO₂ katodun yüzey morfolojisi incelenmiştir. Şekil 6.7, β -MnO₂ elektrotların çevrim öncesi AFM topografi görüntülerini ve bunlara karşılık gelen yüzey pürüzlülük değerlerini sunmaktadır. PVdF ve c-XG-CA bağlayıcılara sahip β -MnO₂ elektrotlar (Şekil 6.7a-d), yaklaşık olarak sırasıyla 41,7 nm ve 32,3 nm yüzey pürüzlülüğü değerleri ile granüler ve sıkı yapılar sergileyerek farklı morfolojiler göstermiştir. c-XG-CA bağlayıcı ile hazırlanan β -MnO₂ elektrodun daha düşük yüzey pürüzlülüğü, PVdF bağlayıcılı β -MnO₂ elektrota kıyasla daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.7: AFM yüzey morfolojisi a,c) c-XG-CA bağlayıcı içeren β -MnO₂ elektrot, b,d) PVdF bağlayıcı içeren β -MnO₂ elektrot.

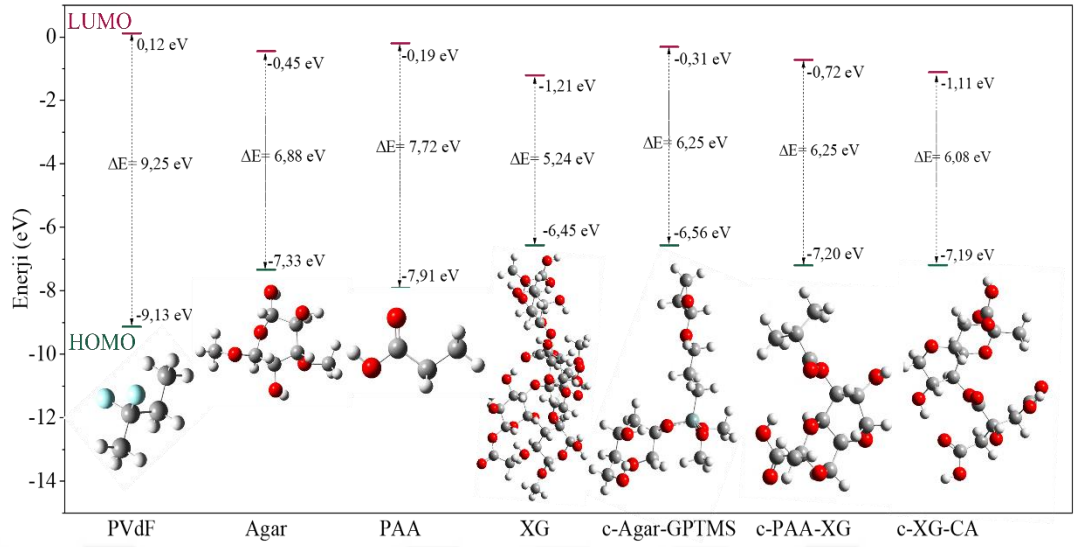


Şekil 6.8: Temas açısı a) PVdF içeren elektrot ve hemen aşağısındaki görselde bu elektroda ait soyulma testi, b) c-XG-CA ile hazırlanan β -MnO₂ ve soyulma testi.

PVdF içeren β -MnO₂ elektrotun temas açısı 84° olarak ölçülmüşken, c-XG-CA ile karıştırılmış elektrotun temas açısı 26° olarak belirlenmiştir, bu da c-XG-CA bağlayıcılı elektrodun daha ıslanabilir olduğunu yani hidrofilik özellik sergilediğini göstermektedir. Bağlayıcı mukavemetini değerlendirmek amacıyla çift taraflı bant kullanılarak her bir elektroda soyulma testi uygulanmıştır (Şekil 6.8). Elektrodun 1 cm² yüzey alanına yapıştırılan bant çekildikten sonra, bant yüzeyinde kalan

malzemeler Python programı kullanılarak siyah-beyaz formata dönüştürülmüş ve siyah piksel sayısı hesaplanmıştır. Sonuçlar, PVdF bağlayıcı ile hazırlanan β -MnO₂ elektrot için bant üzerinde kalan siyah piksel sayısının 16.794, c-XG-CA bağlayıcı ile hazırlanan elektrot için ise 3.339 olduğunu göstermiştir. Ayrıca, c-XG-CA bağlayıcıya sahip elektrodun soyulma sonrasında önemli bir kısmının grafit akım toplayıcı üzerinde kalması, bu bağlayıcının yapışma mukavemetinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bunun sebebi, karboksil, hidroksil gibi çok sayıda fonksiyonel gruba sahip olan çift sarmal yapılı XG, aktif malzeme ve iletken karbon arasında güçlü etkileşimlerin oluşmasını kolaylaştırır. Bu etkileşimler sayesinde elektrot çamurunun homojen dağılması sağlanır ve elektrot tabakaları arasında çok sayıda temas noktasının meydana gelmesine katkıda bulunarak yapışma mukavemetini artırır.

PVdF, c-agar-GPTMS, c-PAA-XG, c-XG-CA bağlayıcıların elektrokimyasal kararlılıklarını değerlendirmek için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları yapılmıştır. Bu bağlayıcı moleküllerin HOMO (en yüksek işgal edilen moleküler orbital) ve LUMO (en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital) değerleri Gaussian 16 paketi ile gerçekleştirilen B3LYP/6-31G+(d,p) seviyesindeki DFT simülasyonu ile hesaplanmıştır [281]. Yüksek bir HOMO seviyesi malzemenin anodik bir ortamda oksidasyona daha yatkın olduğunu gösterirken, düşük bir LUMO seviyesi katodik bir ortamda indirgemenin daha olası olduğunu gösterir. Düşük seviyeli bir LUMO'ya elektron eklemek ve yüksek seviyeli bir HOMO'dan elektron çıkarmak enerjik olarak elverişli hale geldiğinden, küçük bir HOMO-LUMO boşluğu daha düşük kinetik kararlılık ve daha yüksek kimyasal reaktivite anlamına gelir [282]. HOMO değeri -4,46 eV'den yüksek olan bağlayıcıların şarj-deşarj çevrimi sırasında bozulmaya eğilimli olduğu gösterilmiştir [283]. Bununla birlikte, HOMO bu çalışmada değerlendirilen tüm bağlayıcılar için -4,46 eV'dan daha düşüktür (Şekil 6.9) ve bu moleküllerin elektrokimyasal olarak kararlı olduğu anlamına gelmektedir. Ek olarak, XG'nin HOMO-LUMO enerji boşluğu 5,24 eV'dir, XG kullanılarak hazırlanan çapraz bağlı bağlayıcıda ise bu değer 6,25 eV'a yükselmiştir; böylece yapı daha kararlı hale gelmiştir. Sonuç olarak, bu sentezlenen çapraz-bağlı bağlayıcılar çalışma potansiyel aralığında yapısal kararlılığını koruyarak ARZİB'ler için umut verici bağlayıcılar oldukları gösterilmiştir. DFT çalışmaları, diğer sentezlenen çapraz bağlayıcı yapılarla kıyasla c-XG-CA'nın daha düşük ΔE (6,08 eV) değerine sahip olduğunu ortaya koymuştur; bu da yüksek elektronik iletkenliğe sahip olduğuna işaret etmektedir [284].

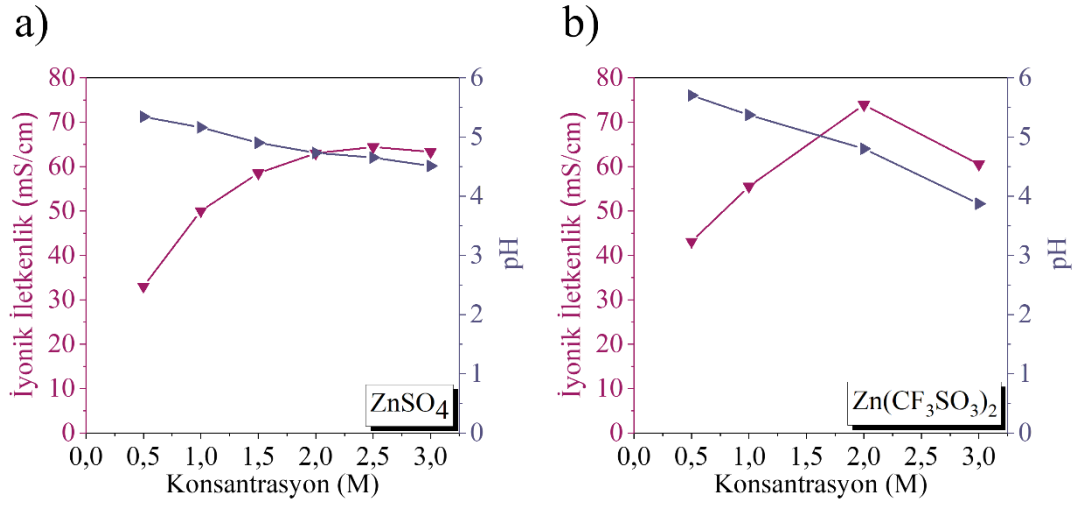


Şekil 6.9: Bağlayıcıların HOMO ve LUMO seviyelerinin karşılaştırılması.

6.3.3. β -MnO₂ Katodun Elektrokimyasal Performansı

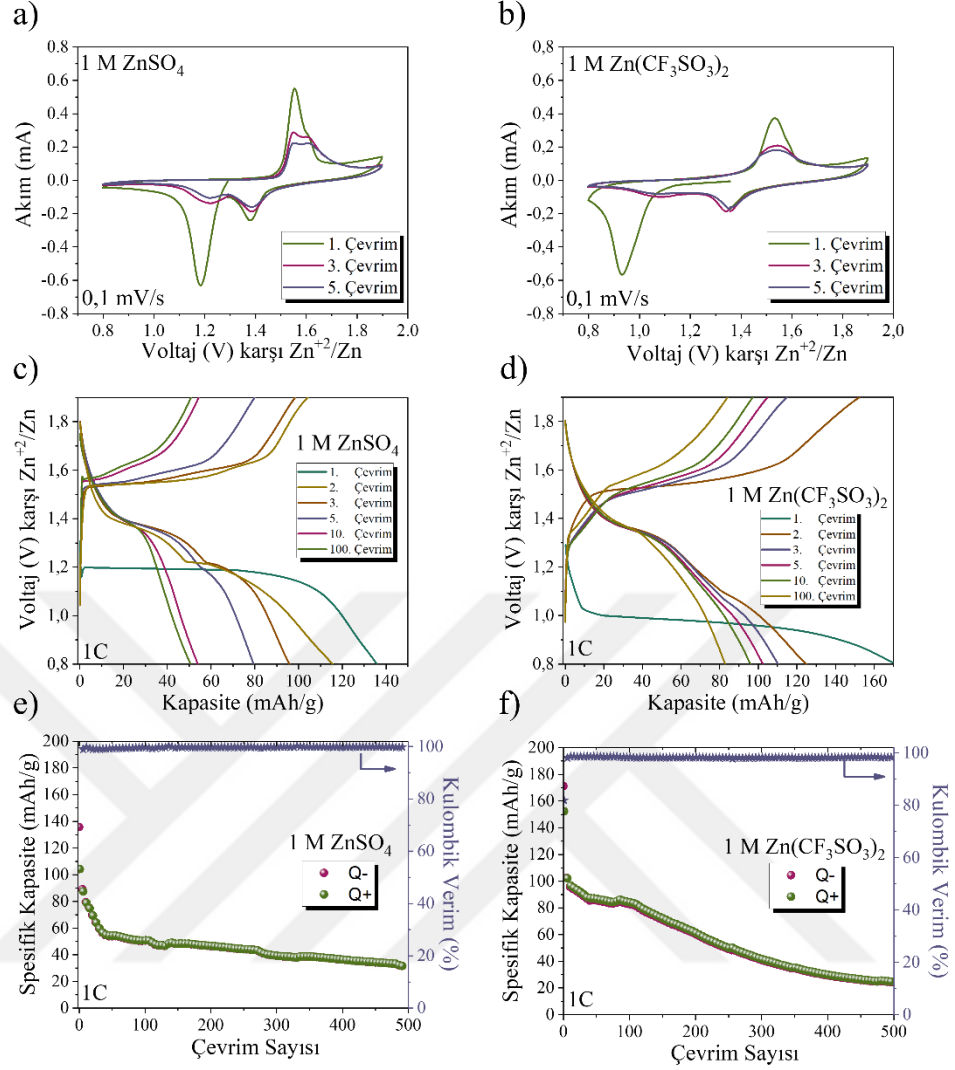
6.3.3.1 Elektrokimyasal Performansa Tuzun Etkisi

Elektrot-elektrolit arayüzündeki reaksiyon kinetiği ve termodinamiği üzerinde önemli bir etkisi olan pH ile şarj-deşarj süreçlerinin hızını doğrudan etkileyen iyon taşıma kapasitesinin temel göstergesi olan iyonik iletkenlik gibi parametrelerin optimize edilmesi, ARZİB'lerin elektrokimyasal performansının iyileştirilmesi açısından büyük bir öneme sahiptir. Bu doğrultuda, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan sulu ZnSO₄ ve Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolitlerinin pH ve iyonik iletkenlik değerleri ölçülmüştür. **Şekil 6.10a**'da gösterildiği gibi, ZnSO₄ elektrolit konsantrasyonunun 0,5 M'dan 3 M'a yükseltilmesiyle, iyonik iletkenlik değerinin 33 mS/cm'den 63,3 mS/cm'e kadar arttığı, pH değerinin ise 5,34'ten 4,51'e düştüğü gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolit konsantrasyonunun 0,5 M'dan 3 M'a çıkarılması sonucunda iyonik iletkenlik değeri 43,1 mS/cm'den 60,5 mS/cm'e yükselirken, pH değerinin 5,7'den 3,87'ye düştüğü tespit edilmiştir (**Şekil 6.10b**). Viskozite, tuz konsantrasyonu ve çözücü tarafından yönetilen elektrolitin iyonik iletkenliği etkilediği belirtilmiştir. Bu nedenle, Zn(CF₃SO₃)₂ tuzun konsantrasyonu arttığında iyonik iletkenliğinin düşmesi viskozitesinin artması ile ilişkilendirilmiştir [285].



Şekil 6.10: a) Farklı konsantrasyonlarda ZnSO_4 sulu elektrolitin pH ve iyonik iletkenlik değerleri, b) 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolitin farklı konsantrasyonlarda pH ve iyonik iletkenlikleri.

Her iki elektrolit tuzunun elektrokimyasal performansa olan etkisini adil bir şekilde karşılaştırmak için yaklaşık olarak aynı iyonik iletkenliğe ve pH'a sahip 1 M konsantrasyon seçilmiştir. PVdF bağlayıcılı $\beta\text{-MnO}_2$ 'nin sulu 1 M ZnSO_4 ve 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitlerinde 0,1 mV/s tarama hızında döngüsel voltametreleri (CV) sırasıyla **Şekil 6.11a** ve **Şekil 6.11b**'de sunulmuştur. Her iki elektrolitte de ilk çevrimden sonra iki aşamalı yük depolama prosesine işaret eden redoks çifti gözlenmiştir [286]. İlk indirgenme piki 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitte daha düşük potansiyelde 0,93 V karşı Zn^{+2}/Zn 'de gerçekleşmiştir. İkinci çevrimde 1 M ZnSO_4 ve 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitlerinde sırasıyla 1,37/1,21 V ve 1,34/1,08 V değerlerinde indirgenme pikleri görülmüştür. CV profillerinde ilk ve sonraki çevrimlerde gözlemlenen önemli fark, faz geçişinden kaynaklanmaktadır [91]. Bir sonraki bölümde $\beta\text{-MnO}_2$ 'nin yük depolama mekanizmasının incelenme kısmında faz geçişini araştırmak için XRD analizi yapılmıştır.



Şekil 6.11: CV eğrileri a) 1 M ZnSO₄ elektrolit, b) 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolit, Voltaj profilleri c) 1 M ZnSO₄ elektrolit, d) 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolit, Çevrim performansları d) 1 M ZnSO₄ elektrolit, e) 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolit.

1C akım yoğunluğunda elde edilen deşarj/şarj platoları **Şekil 6.11c** ve **Şekil 6.11d**'de gösterilmiştir. İlk çevrimde 1 M ZnSO₄ ve 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolitlerinde sırasıyla 1,2 V ve 0,93 V karşı Zn²⁺/Zn meydana gelen düz voltaj platoları CV eğrileri ile uyumludur. Daha sonraki çevrimlerde gözlemlenen eğimli platolar 1 M ZnSO₄ elektrolitinde daha belirgindir. Bu platoların oluştuğu potansiyeller öncelikle H⁺ ve daha sonra Zn²⁺'nin tersinir interkalasyonuna karşılık gelir ve bu sonuçlar literatür çalışmalarıyla örtüşmektedir [287]. PVdF bağlayıcı ile hazırlanan β-MnO₂ katodun 1 M ZnSO₄ ve 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolitlerinde uzun çevrim performansları değerlendirilmiştir. 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolitinde β-MnO₂ katot, 171 mAh/g ile daha yüksek başlangıç deşarj kapasitesi sergilemiştir (**Şekil 6.11e**). β-MnO₂ katot, 100

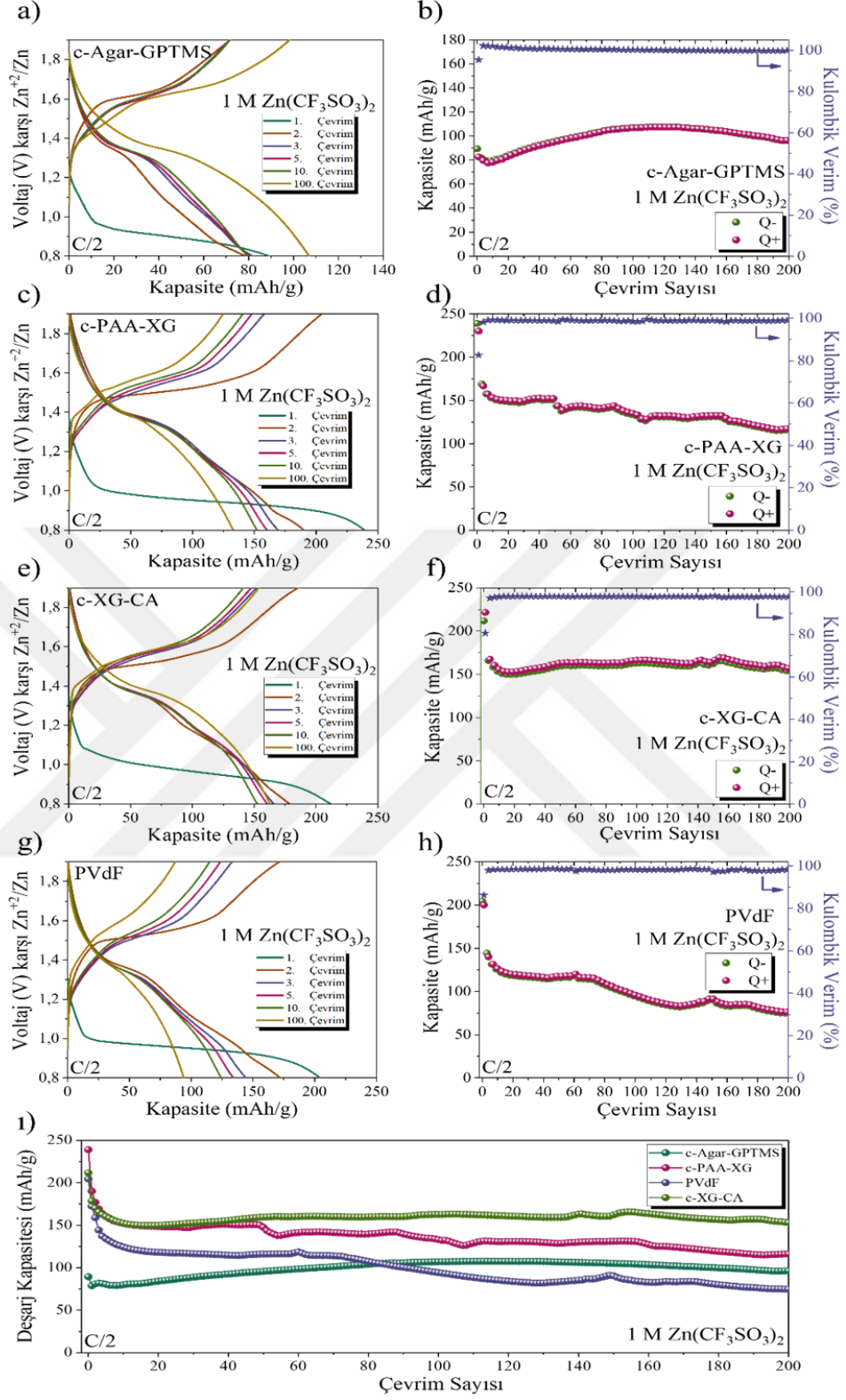
çevrim sonra 84 mAh/g deşarj kapasitesi ile 1 M ZnSO₄'ten (49 mAh/g) (**Şekil 6.11f**) daha yüksek deşarj kapasitesi sağlamış ve β-MnO₂ katot 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolitte daha iyi elektrokimyasal performans sergilemiştir. Çinko tuzların anyonları karşılaştırıldığında, (SO₄)⁻² anyonlarının (CF₃SO₃)₂⁻ anyonlara göre daha düşük bir elektrostatik potansiyele sahiptir böylece su molekülleriyle daha kolay hidrojen bağı oluşturma eğilimindedir [288]. 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolitin üstün performansı, Zn⁺² katyonlarını çevreleyen su moleküllerinin sayısını ve buna bağlı solvasyon etkisini azaltan CF₃SO₃⁻ anyonlarının varlığına atfedilmektedir; bu da yük taşınımını kolaylaştırarak çinko iyonlarının transferini hızlandırmaktadır. Ancak Zn⁺² iyonları, sulu elektrolitlerin yüksek polaritesi nedeniyle yoğun bir şekilde su molekülleriyle çevrili olarak bulunurlar. Örneğin, ZnSO₄ elektrolitinde, serbest su molekülleri Zn⁺² iyonlarıyla birleşerek hidratlı bir çinko kompleksi olan [Zn(H₂O)₆]⁺² formunu oluşturur. Bu nedenle, elektrik çift tabakasında yer alan bu solvatlı [Zn(H₂O)₆]⁺² kompleksi, solvasyonun etkisini azaltmak ve iyon transferini sağlamak için belirli bir enerji bariyerini aşmak zorundadır [285].

6.3.3.2 Elektrokimyasal Performansa Bağlayıcı Etkisi

Bir önceki bölümde çinko tuzun β-MnO₂'nin elektrokimyasal performansına olan etkisi incelenmiş ve Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolitin ZnSO₄'e göre daha iyi performans sergilediği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle bu bölümde seçilen dört farklı bağlayıcının elektrokimyasal performansa etkisini araştırmak için deneyler 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ sulu elektrolitte gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlanma yoluyla sentezlenen ksantan sakızı-sitrik asit, poliakrilik asit-ksantan sakızı, polivinilidin florür, agar-3-glisidoksipropil trimetoksi silan bağlayıcıları sırasıyla c-XG-CA, c-PAA-XG, PVdF, c-agar-GPTMS olacak şekilde isimlendirilmiştir. Daha anlaşılabilir olması açısından, farklı bağlayıcılar kullanılarak hazırlanan katotlarla oluşturulan ARZİB'ler β-MnO₂-c-XG-CA, β-MnO₂-c-PAA-XG, β-MnO₂-PVdF, β-MnO₂-c-agar-GPTMS olarak kodlanmıştır.

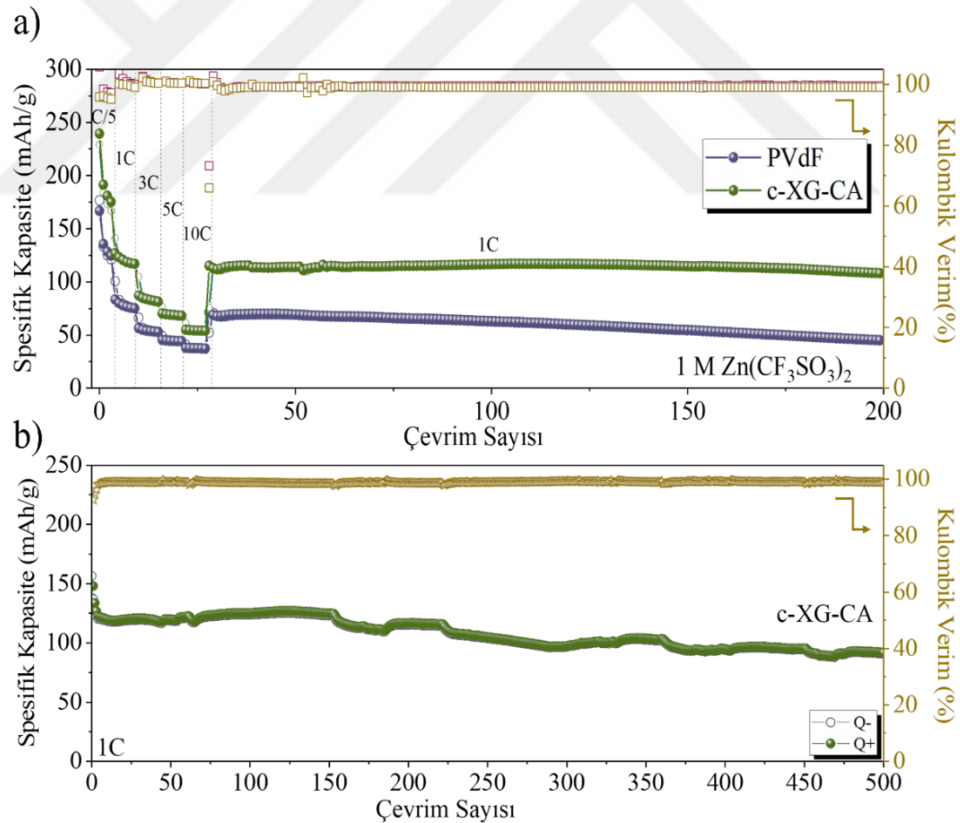
4 farklı bağlayıcı ile hazırlanan β-MnO₂ katodun C/2 akım yoğunluğunda galvanostatik deşarj/şarj eğrileri **Şekil 6.12a,c,e,g**'de gösterilmiştir. Her bir katodun ilk deşarj eğrisi yaklaşık 1 V karşı Zn⁺²/Zn'de karakteristik platolar sergilemiştir. Bağlayıcılar, β-MnO₂'nun indirgenme ve yükseltgenme pik pozisyonlarını etkilememektedir. Bu bağlayıcılar arasında 238 mAh/g ile en yüksek başlangıç deşarj

kapasitesini β -MnO₂-c-PAA-XG elektrot sağlamıştır. Fakat devam eden çevrimlerde β -MnO₂-c-XG-CA elektrot daha kararlı bir çevrim performansı sergilemiştir. C/2’de, β -MnO₂-c-XG-CA hücresi 200 çevrimden sonra 157 mAh/g değerini koruyarak β -MnO₂-PVdF (76 mAh/g), β -MnO₂-c-PAA-XG (116 mAh/g) ve β -MnO₂-c-agar-GPTMS’den (96 mAh/g) daha iyi performans göstermiştir (**Şekil 6.12b,d,f,e**). Sonuç olarak, 200 çevrim sonra β -MnO₂-c-XG-CA, β -MnO₂-PVdF, β -MnO₂-c-PAA-XG ve β -MnO₂-c-agar-GPTMS sırasıyla %73, %37, %48 ve %90 oranında kapasitelerini korumuştur. β -MnO₂-c-agar-GPTMS hücresi yüksek kapasite tutma oranı sergilemesine rağmen 200 çevrim sonra 106 mAh/g deşarj kapasitesi XG içeren elektrotlara göre daha düşüktür. **Şekil 6.12i**’da açıkça görüldüğü üzere β -MnO₂-c-XG-CA katot 1 M sulu Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolitte diğer katotlara göre daha üstün performans sergilemiştir. Çapraz bağlı bağlayıcı yapılarını göz önüne aldığımızda PAA karboksil gruplara, agar hidroksil gruplara, XG ise çok fazla miktarda hidroksil, ester ve iyonize fonksiyonel gruplara sahiptir. Mn⁺² iyonların elektrokimyasal performans sırasında elektrolit içerisine çözündüğü bilinmektedir. Fazla miktarda polar gruba sahip fonksiyonel bağlayıcıların, geçiş metali katyonları çözünmesini önemli ölçüde azalttığı bildirilmiştir. Bu fonksiyonel grupların Mn⁺² iyonları şelatlama kabiliyetleri değerlendirilmiş ve bağlanma enerji sırası amid < ester < lityum karbonat < karboksilik asit < eter $\approx$ nitril < alkol < floroalkan önerilmiştir [289]. Daha düşük bağlanma enerjisi değerlerinin daha güçlü etkileşimlere neden olduğunu ortaya koymuşlardır. Sonuç olarak, PVdF polimeri, nispeten yüksek bağlanma enerjisi ile Mn⁺²’yi sınırlı şelatlama kabiliyeti sergilemekte ve zayıf bir etkileşime işaret etmektedir [290]. Neticede, β -MnO₂-c-XG-CA katodun daha iyi performans sergilemesinin nedeni Mn⁺² iyonları şelatlama kapasitesinin yüksek olmasıdır.



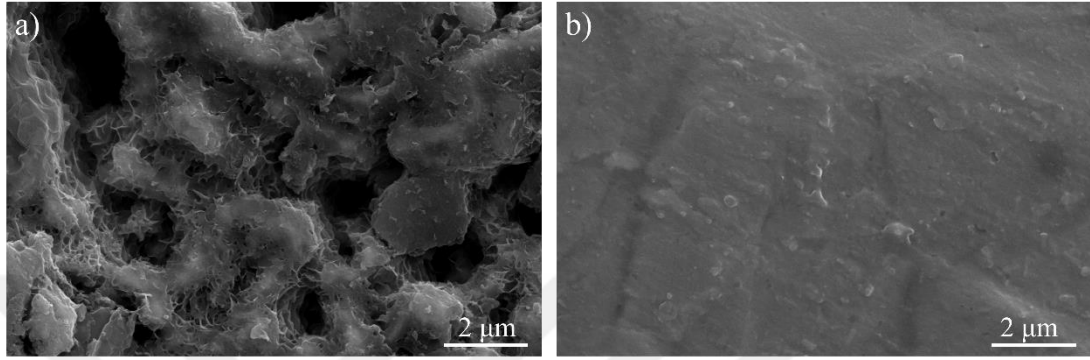
Şekil 6.12: Voltaj profilleri a) β - MnO_2 -c-agar-GPTMS, c) β - MnO_2 -c-PAA-XG, e) β - MnO_2 -c-XG-CA, g) β - MnO_2 -PVdF, Çevrim performansları, b) β - MnO_2 -c-agar-GPTMS, d) β - MnO_2 -c-PAA-XG, f) β - MnO_2 -c-XG-CA, h) β - MnO_2 -PVdF, i) Karşılaştırmalı uzun çevrim performansları.

Farklı akım yoğunluklarında β -MnO₂-c-XG-CA ve β -MnO₂-PVdF katotların elektrokimyasal performansları incelenmiştir. **Şekil 6.13a**'da görüldüğü gibi C/5, 1C, 3C, 5C ve 10C akım yoğunluklarında β -MnO₂-c-XG-CA katot sırasıyla 239, 127, 87, 70 ve 55 mAh/g deşarj kapasiteleri sergilemiştir. Akım yoğunluğu tekrar 1C'ye ayarlandığında, β -MnO₂-c-XG-CA katot 117 mAh/g deşarj kapasitesi sergileyerek tersinir bir elektrokimyasal performans göstermiştir. Diğer taraftan β -MnO₂-PVdF katot aynı akım yoğunluklarında daha düşük deşarj kapasiteleri sergilemiştir. Ayrıca akım yoğunluğu 1C'ye ayarlandığında, başlangıçtaki değere (83 mAh/g) kıyasla oldukça düşük bir deşarj kapasitesi (68 mAh/g) sergileyerek β -MnO₂-PVdF katot zayıf tersinirlik göstermiştir. Daha sonra β -MnO₂-c-XG-CA katodun uzun çevrim performansı 1C akım yoğunluğunda değerlendirilmiş ve 500 çevrim sonunda 92 mAh/g deşarj kapasitesi sergileyerek %62 kapasite koruma oranı göstermiştir (**Şekil 6.13b**).



Şekil 6.13: a) Farklı akım yoğunluklarında β -MnO₂-c-XG-CA ve β -MnO₂-PVdF katotların elektrokimyasal performansları, b) β -MnO₂-c-XG-CA katodun 1C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı.

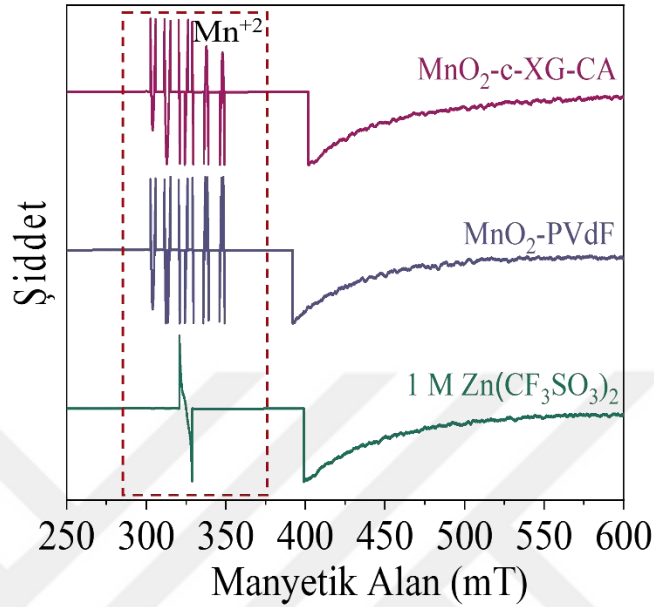
c-XG-CA bağlayıcı ile hazırlanan β -MnO₂ katot 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ sulu elektrolitte iyileştirilmiş performans sergilemesine rağmen zamanla meydana gelen kapasite kayıpları, çevrim sonrasında çinko yüzeyinin **Şekil 6.14a**'deki SEM görüntüsünde görülen dallanma yapılarından kaynaklanıyor olabilir. **Şekil 6.14b**'de ise çevrim öncesinde başlangıçta çinko yüzeyinin bozulmamış SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6.14: Çinko yüzeyinin Sem görüntüsü, a) 500 çevrim sonra, b) Başlangıç.

β -MnO₂ elektrot malzemelerinin sulu asidik ortamda düşük çevrim performansı sergilemesinin temel nedenlerinden biri, Jahn–Teller etkisi nedeniyle elektrolit içerisine Mn⁺² iyonların çözünmesidir [291]. Mn⁺² (toplam spin S = 5/2) ve Mn⁺⁴ (S = 3/2) iyonları paramanyetik özellik göstermekte olup Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopisi ile tespit edilebilirler [292]. Buna karşılık, Mn⁺³ iyonu (S = 2) diyamanyetik yapıda olduğu için ESR açısından “sessiz”dir ve bu teknikle doğrudan saptanamaz [293]. Bu bağlamda, bu tez çalışmasında β -MnO₂'den elektrolit içerisine çözünen Mn⁺² iyonları ESR spektroskopisi kullanılarak tespit edilmiştir. **Şekil 6.15**'de 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolit içerisine çözünen Mn⁺² iyonlarını tayin etmek amacıyla C/20 akım yoğunluğunda gerçekleştirilen ilk deşarj çevrim sonunda 1 mL elektrolitten 10 µL alınarak yapılan ESR analizi sonuçları sunulmuştur. **Şekil 6.15**'de, β -MnO₂-c-XG-CA ve β -MnO₂-PVdF katotlardan elektrolit ortamına salınan Mn⁺² iyonlarının karakteristik ESR sinyalini göstermektedir. Mn⁺² iyonlarına ait karakteristik ESR spektrumunda, β -MnO₂-c-XG-CA bağlayıcısı kullanılarak hazırlanan elektrottan Mn⁺² iyonlarının çözünmesi tespit edilmiştir. Bu durum, bağlayıcının mangan çözünürlüğünü tamamen engelleyemediğini, ancak elektrotun daha kararlı bir çevrim performansı sergilediğini göstermektedir.

β -MnO₂-c-XG-CA katodun β -MnO₂-PVdF katoda göre daha iyi performans sergilemesini araştırmak için bağlayıcı filmlere Mn⁺² iyonları adsorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bir sonraki bölümde bu sonuçlar yorumlanmıştır.



Şekil 6.15: C/20 akım yoğunluğunda gerçekleştirilen deneyde 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolitine β -MnO₂-c-XG-CA ve β -MnO₂-PVdF katotlarından çözünen Mn⁺² iyonların karakteristik ESR spektrumları.

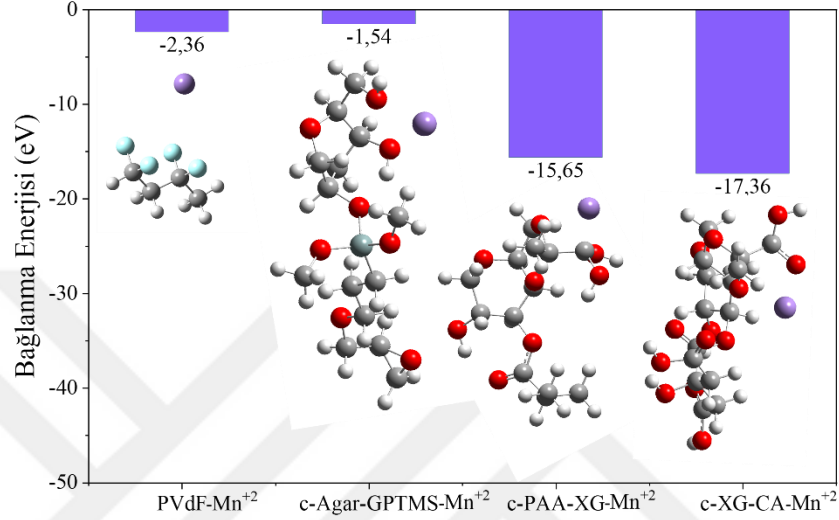
6.3.4. Bağlayıcı Filmlerin Mn⁺² İyon Adsorpsiyonu

Bağlayıcıların, Mn⁺² iyonları adsorpsiyon enerjilerini hesaplamak için DFT hesaplamaları yapılmıştır. Öncelikle PVdF, c-Agar-GPTMS, c-PAA-XG ve c-XG-CA bağlayıcıları oluşturan yapıların ve Mn⁺² iyonların ayrı ayrı enerjileri Gaussian09 programında B3LYP/LANL2DZ seti kullanılarak hesaplanmıştır [294]. Bağlanma enerjisi hesaplanırken aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır:

$$E_{Bağlanma} = E_{Bağlayıcı+Mn} - E_{Bağlayıcı} - E_{Mn} \quad (6.2)$$

Burada, $E_{Bağlanma}$, $E_{Bağlayıcı+Mn}$, $E_{Bağlayıcı}$ ve E_{Mn} bağlanma enerjisine, adsorpsiyon modelinin toplam enerjisine, PVdF, c-Agar-GPTMS, c-PAA-XG ve c-XG-CA bağlayıcıların enerjisine ve Mn⁺² iyonların enerjisini ifade eder. PVdF, c-Agar-GPTMS, c-PAA-XG ve c-XG-CA bağlayıcıların enerjileri sırasıyla -15.113, 59 eV, -

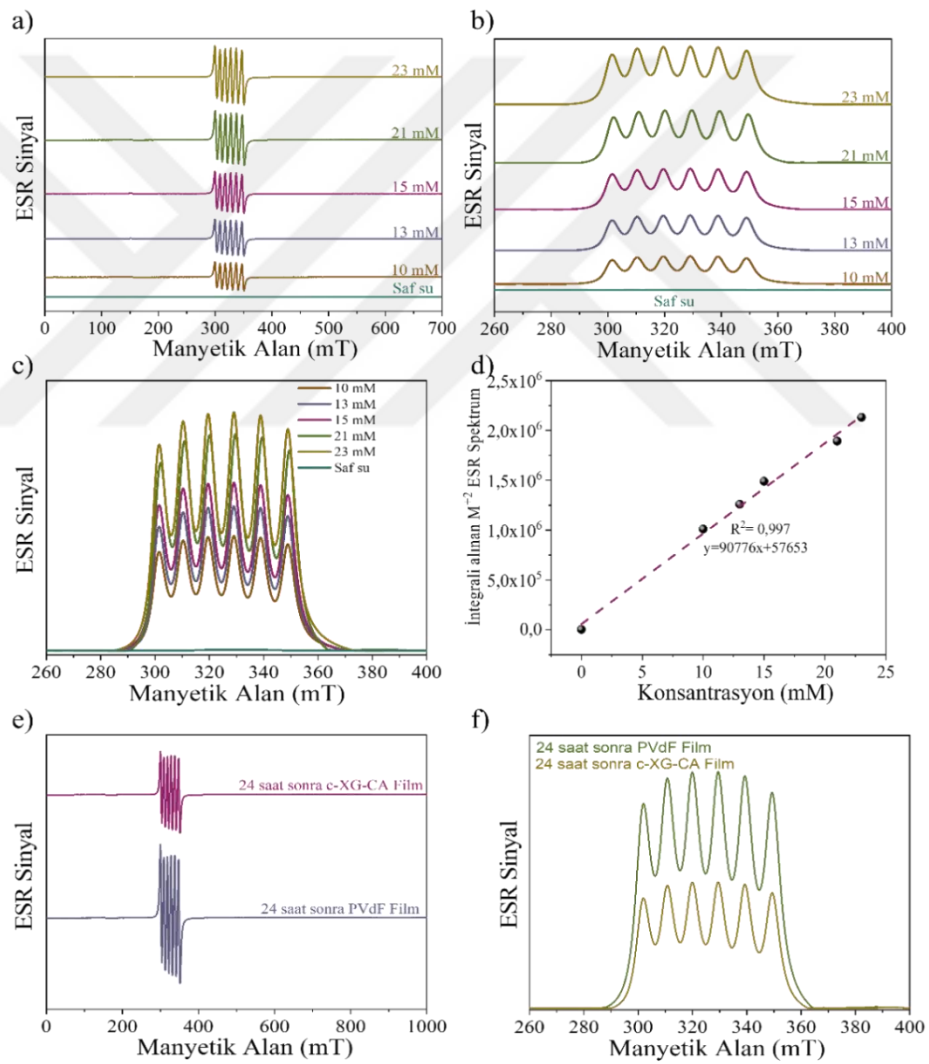
31.453,02 eV, -30.178,57 eV ve -42.470,20 eV olarak bulunmuştur. Mn^{+2} iyonların enerjisi -103,75 eV'dur. Sonuç olarak **Şekil 6.16**'da gösterildiği gibi en yüksek bağlanma enerjisi c-XG-CA bağlayıcıda (-17,36 eV) elde edilmişken; en düşük bağlanma enerjisi -1,54 eV ile c-Agar-GPTMS bağlayıcıda elde edilmiştir. Bu sonuçlar elektrokimyasal performans ile uyumludur.



Şekil 6.16: PVdF, c-Agar-GPTMS, c-PAA-XG ve c-XG-CA bağlayıcıların Mn^{+2} iyonlarıyla bağlanma enerjileri.

Bu bölümde c-XG-CA bağlayıcısının PVdF bağlayıcısına göre daha üstün elektrokimyasal performans sergilemesinin nedenini incelemek için c-XG-CA ve PVdF filmleri hazırlanmış ve bu filmlerin Mn^{+2} iyonları adsorplama kapasiteleri araştırılmıştır. Öncelikle kalibrasyon eğrisinin oluşturulması amacıyla 10 mM, 13 mM, 15mM, 21mM, 23 mM konsantrasyonlarında $MnSO_4$ çözeltileri saf su içerisinde hazırlanmıştır. Her bir çözeltinin ESR spektrumunda Mn^{+2} 'ye ait karakteristik pikleri **Şekil 6.17a**'da gösterilmiştir. **Şekil 6.17b**'de ise 260 ila 400 mT arasında yakınlştırılmış ve **Şekil 6.17a**'nın integrali alınmış ESR sinyalleri verilmiştir. 10 mM'dan 23 mM'a kadar integrali alınan eğrilerin sinyallerinin arttığı **Şekil 6.17c**'de açıkça görülmektedir. Daha sonra bu eğrilerin altındaki alanlar hesaplanmış ve her bir konsantrasyon değeri için grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafik oldukça doğrusaldır (R^2 : 0,997) ve doğru denklemi şu şekildedir: Konsantrasyon(mM)= 90776x(integrali alınan ESR sinyali)+57653. Adsorban miktarı c-XG-CA ve PVdF için sırasıyla 4,2 mg ve 7,4 mg'dır. Bu filmler 23 mM $MnSO_4$ çözeltisinde elektrokimyasal performans süresiyle uyumlu olacak şekilde 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda çözeltiden 10

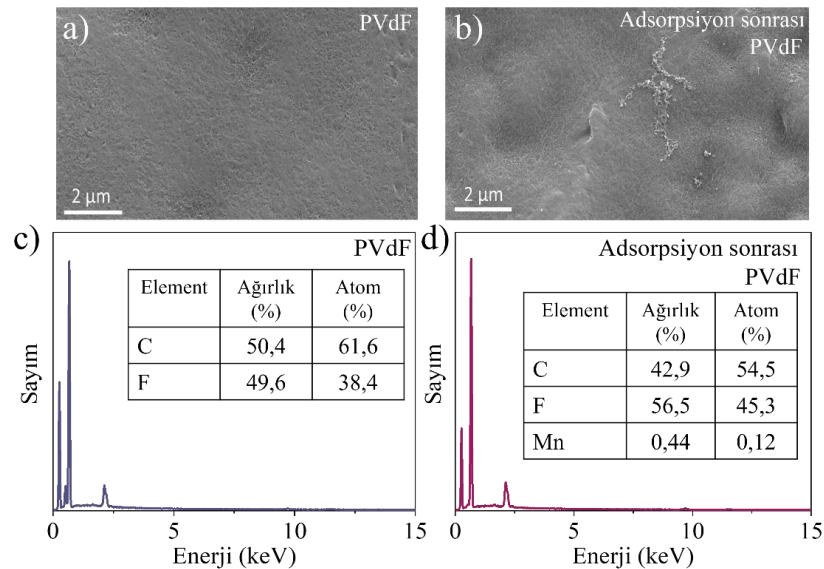
μL alınarak ESR analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçları **Şekil 6.17d**'de verilmiştir. PVdF filmin beklediği çözeltiden alınan numunenin ESR sinyalinin daha fazla olduğu görülmektedir. Bu ESR sinyallerinin integralleri alınarak elde edilen ESR spektrumları **Şekil 6.17e**'de sunulmuştur. PVdF filmin bulunduğu çözeltinin Mn^{+2} miktarı 18,5 mM iken; c-XG-CA bekletildiği çözeltinin Mn^{+2} miktarı 8,94 mM olarak kalibrasyon eğrisinden hesaplanmıştır. Sonuç olarak PVdF filmin Mn^{+2} adsorplama kapasitesi 0,33 mg/g iken; c-XG-CA filmin Mn^{+2} adsorplama kapasitesi 1,84 mg/g elde edilmiştir. Görüldüğü gibi c-XG-CA filmin Mn^{+2} iyonları adsorplama kapasitesi daha fazladır, böylece daha iyi elektrokimyasal performans sağlamıştır.



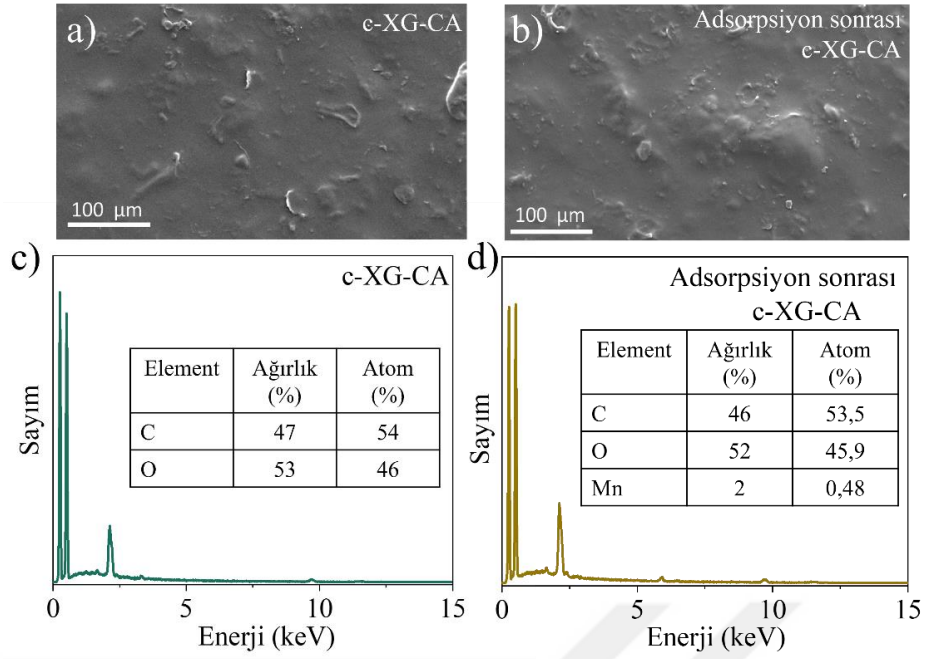
Şekil 6.17: a) Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan MnSO_4 çözeltilerinin ESR spektrumları, b) ve c) bu spektrumların integralinin alınmasıyla elde edilen spektrumlar, d) kalibrasyon eğrisi, e) adsorpsiyon süreci sonrasındaki MnSO_4 çözeltisinin ESR spektrumları ve f) integral alınmış ESR spektrumları.

Literatürde yapılan bir çalışmada, Moon ve çalışma arkadaşları, MnO_2 elektrodun ARZİB’lerde reaksiyon mekanizmasını incelemek amacıyla ESR spektroskopisi yöntemini kullanmışlardır. Deşarj sırasında ESR spektrumunda karakteristik Mn^{+2} iyon pikini tespit etmişlerdir. Ayrıca, Mn^{+2} sinyallerinin yoğunluğunun deşarj esnasında arttığını, şarj sırasında ise kademeli olarak azaldığını gözlemlemişlerdir. Çözünen Mn^{+2} iyonları kapasite kayıplarına yol açmıştır. Bu sorunun üstesinden gelmek için, Mn^{+2} iyonları yakalamak amacıyla gözenekli bir karbon ara katmanı kullanmışlardır. Böylece, bu ara katman Mn^{+2} çözünmesini engelleyerek MnO_2 ’nin elektrokimyasal performansını belirgin bir şekilde iyileştirmiştir [295].

Daha sonra PVdF ve c-XG-CA bağlayıcı filmlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey morfolojileri ve element analizleri sırasıyla SEM ve EDS yöntemleriyle analiz edilmiştir. Her iki filmin de SEM görüntülerinde homojen ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu **Şekil 6.18a, b** ve **Şekil 6.19a,b**’de görülmektedir. EDS element analizlerinde, PVdF ve c-XG-CA filmlerinin yüzeyinde adsorpsiyon sonrasında mangan varlığı tespit edilmiştir. Özellikle c-XG-CA filmin adsorpsiyon sonrası EDS analizinde, yüzeyindeki mangan miktarının (ağırlıkça %2) PVdF filme (ağırlıkça %0,44) göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular ESR analizi sonuçları ile uyumludur.

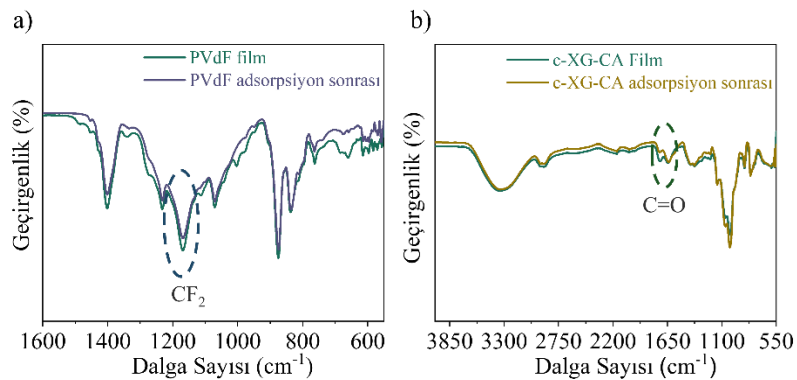


Şekil 6.18: PVdF filmin SEM görüntüsü a) adsorpsiyon öncesi, b) adsorpsiyon sonrası, EDS element analizi, c) Adsorpsiyon öncesi, d) adsorpsiyon sonrası.



Şekil 6.19: c-XG-CA filmin SEM görüntüsü a) Adsorpsiyon öncesi, b) Adsorpsiyon sonrası, EDS element analizi, c) Adsorpsiyon öncesi, d) Adsorpsiyon sonrası.

Bağlayıcı filmlerin fonksiyonel gruplarında adsorpsiyon sonrası meydana gelen değişimleri gözlemlemek için FTIR spektrumları incelenmiştir. **Şekil 6.20a**'da görüldüğü gibi PVdF filmin 1165 cm^{-1} dalga sayısındaki CF_2 gerilmesinden kaynaklanan pikin şiddeti adsorpsiyon sonrasında azalmıştır. C-XG-CA filmde ise adsorpsiyon sonrasında asetil grubundan kaynaklanan 1733 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{O}$ bandın şiddetinde (**Şekil 6.20b**) bir azalma meydana gelmiştir.



Şekil 6.20: a) PVdF filmin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları, b) c-XG-CA filmin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.

ARZİB’lerde elektrolit olarak kullanılan XG’nin, çinko sülfat ve mangan sülfat içeren bir elektrolit içerisinde bekletilmesi sonucunda yapısında bulunan D-glukuronik asit ve pirüvik asetal asitlere ait karboksil gruplarının deprotonasyonunun gerçekleştiği rapor edilmiştir. Bu deprotonasyon, FTIR spektrumunda gözlemlenen –OH şiddetinin genişlemesine neden olmuştur [261].

6.3.5. β -MnO₂ Katodun Yük Depolama Mekanizması

β -MnO₂-c-XG-CA ve β -MnO₂-PVdF elektrotların CV analizlerine dayanarak 0,1 mV/s ile 1 mV/s arasında değişen çeşitli tarama hızlarında reaksiyon kinetiği incelenmiştir. β -MnO₂ katotlarının enerji depolama süreçleri hem katot-elektrolit arayüzündeki iyonların difüzyonunu hem de β -MnO₂’nin redoks reaksiyon hızını içermektedir. **Şekil 6.21a** ve **Şekil 6.22a**’daki CV profillerine göre, 0,1 mV/s’de en düşük tarama hızında β -MnO₂-PVdF ve β -MnO₂-c-XG-CA elektrotların sırasıyla 1,34/1,07 ve 1,37/1,11 indirgenme çiftine ve 1,53/1,60 ve 1,52/1,60 yükseltgenme çiftine sahip olduğu görülmektedir. Her iki elektrotta da gözlemlenen iki aşamalı elektrokimyasal süreçler, H⁺ ve Zn⁺² interkalasyonu ile ilişkilendirilmektedir. Deşarj sırasında ilk indirgenme piki H⁺ interkalasyonundan kaynaklanırken daha sonra gelen pik Zn⁺² interkalasyonuna dayanmaktadır [256]. Tarama hızlarının artmasıyla iki redoks piki birleşerek daha geniş bir tek pik haline dönüşmektedir (**Şekil 6.21a** ve **Şekil 6.22a**); bu davranış reaksiyon kinetiğinde değişikliklere ve yük depolama mekanizmasına dair bilgiler sağlamaktadır. β -MnO₂-c-XG-CA ve β -MnO₂-PVdF elektrotların reaksiyon kinetiği, akım (i) ve tarama hızı (v) arasındaki ilişki analiz edilerek incelenmiştir:

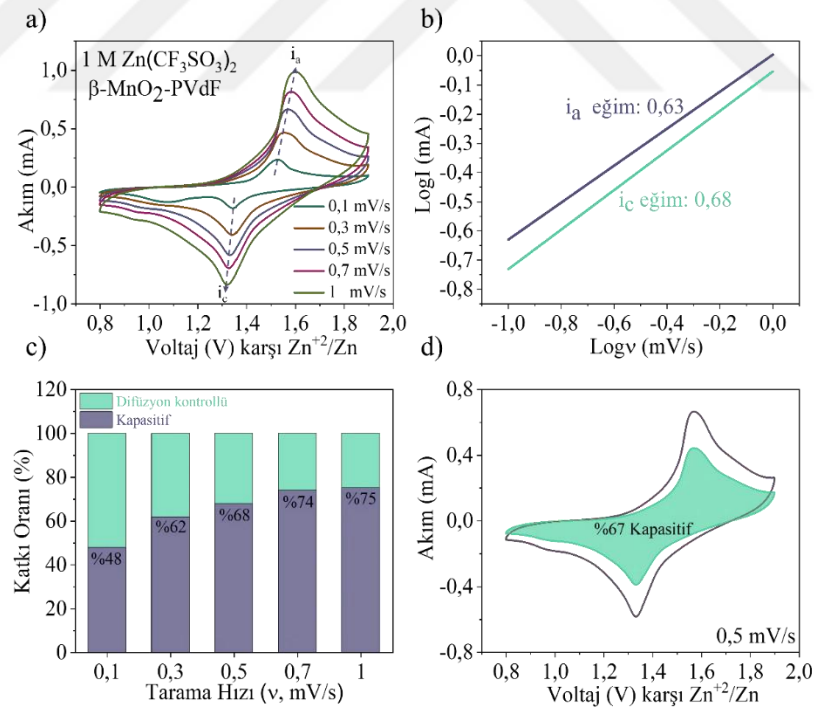
$$i = av^b \quad (6.3)$$

Burada a ve b ayarlanabilir parametrelerdir. b değeri log(i) ile log(v) arasındaki doğrusal grafiğin eğiminden belirlenir. 1,0’e yakın b değerleri kapasitif kontrollü bir süreci gösterirken, 0,5’e yakın b değerleri difüzyon kontrollü bir redoks sürecine işaret eder [133]. **Şekil 6.21b**’de görülen β -MnO₂-PVdF’nin indirgenme pikinin b değeri 0,68; oksidasyon pikinin b değeri ise 0,63’tür; bu da kapasitif kontrollü bir süreçten kaynaklanır. β -MnO₂-c-XG-CA’nin indirgenme pikinin b değeri 0,51 iken; yükseltgenme pikinin b değeri 0,55’tir (**Şekil 6.22b**); bu da difüzyon kontrollü bir

davranışın baskın olduğunu gösterir. Benzer şekilde hidrofilik özellik gösteren karboksimetil selüloz ve hidroksi etil selüloz bağlayıcılar ile hazırlanan MnO₂ elektrodun 0,5' e yakın b değerleri (PVdF bağlayıcılı MnO₂ elektrodun b değerleri 0,5'ten daha yüksek) katot-elektrolit arayüzündeki iyonların difüzyonuna hâkim olduğunu göstermiştir [296]. Kapasitif kontrollü ve difüzyon kontrollü süreçlerin toplam yük depolamaya katkıları aşağıdaki denkleme göre belirlenir:

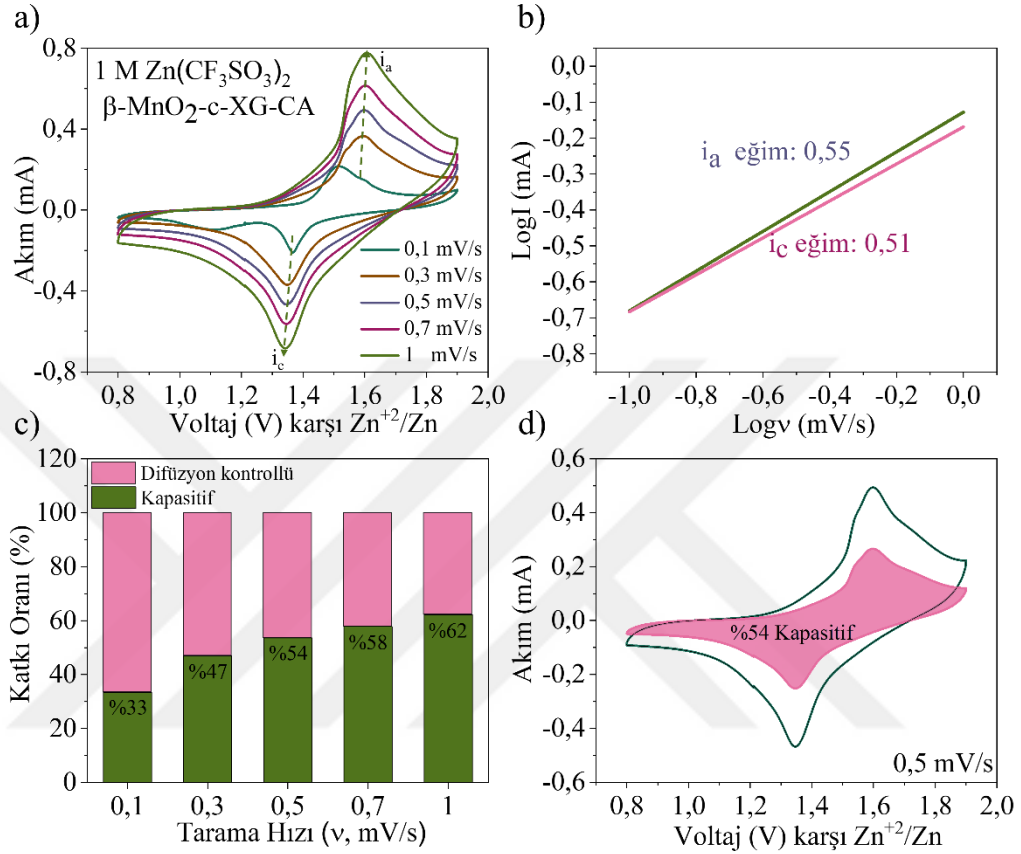
$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (6.4)$$

Burada $i(V)$ sabit bir potansiyele karşılık gelen akım değeri, $k_1 v$ ve $k_2 v^{1/2}$ sırasıyla kapasitif kontrollü ve difüzyon kontrollü süreçleri ifade eder [297]. Her iki elektrot için de tarama hızının artmasıyla birlikte kapasitif katkının arttığı Şekil 6.21c ve Şekil 6.22c'de görülmektedir. Bu durum, kapasitif kontrollü depolama mekanizmasının, daha yüksek tarama hızlarında Zn⁺² ve H⁺ iyonlarının hızlı iyon transferi ve etkili şarj-deşarj süreçleriyle enerji depolama için daha etkin hale geldiğini göstermektedir.



Şekil 6.21: a) β -MnO₂-PVdF elektrodun farklı tarama hızlarında CV eğrileri, b) $\log(i)$ karşı $\log(v)$, c) Farklı tarama hızlarında kapasitif katkı oranları, d) 0,5 mV/s tarama hızında CV eğrisi ve buna karşılık gelen kapasitif katkı oranı.

Aynı tarama hızında 0,5 mV/s'de β -MnO₂-PVdF ve β -MnO₂-c-XG-CA elektrotların kapasitif katkı oranları sırasıyla %67 (Şekil 6.20d) ve %54 (Şekil 6.21d) olarak hesaplanmıştır. Böylece, β -MnO₂-c-XG-CA elektrodun elektrokimyasal prosesinde iyon difüzyon süreçleri daha baskın bir rol oynamaktadır.



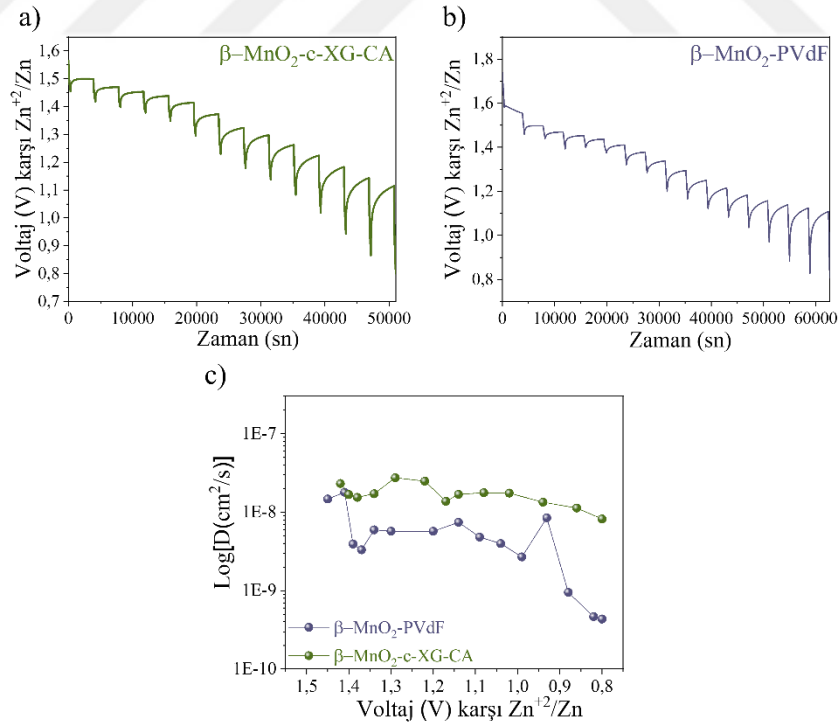
Şekil 6.22: a) β -MnO₂-c-XG-CA elektrodun farklı tarama hızlarında CV eğrileri, b) log(*i*) karşı log(*v*), c) Farklı tarama hızlarında kapasitif katkı oranları, d) 0,5 mV/s tarama hızında CV eğrisi ve buna karşılık gelen kapasitif katkı oranı.

Galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği (GITT) difüzyon katsayısını ölçmek için kullanılmıştır. Zn⁺² difüzyon katsayısı aşağıdaki eşitlik temel alınarak hesaplanmıştır [298]:

$$D = \frac{4}{\pi \tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B A} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (6.5)$$

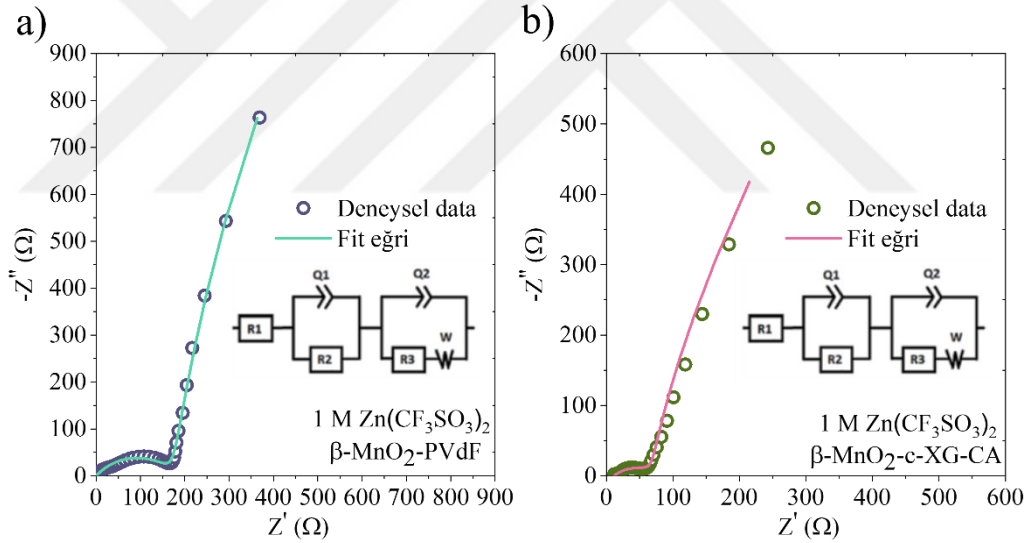
Burada *t* akım darbesinin süresi (s), τ gevşeme süresi (s) ve ΔE_s akım darbesi ile kararlı durum potansiyel değişimini göstermektedir (V). ΔE_t , *iR* düşüşü ortadan kaldırıldıktan sonra sabit akım darbesi sırasındaki potansiyel değişimidir (V). Ayrıca, *M_B*, *V_M*, *m_B* ve

A sırasıyla MnO_2 'nin moleküler ağırlığını (g/mol), molar hacmini (cm^3/mol), aktif malzeme miktarını (g) ve elektrot alanını (cm^2) ifade etmektedir. **Şekil 6.23a** ve **Şekil 6.23b** sırasıyla $\beta\text{-MnO}_2\text{-c-XG-CA}$ ve $\beta\text{-MnO}_2\text{-PVdF}$ elektrotların 5. deşarj çevrimindeki GITT eğrilerini göstermektedir. Zn^{+2} difüzyon katsayısı, deşarj esnasında, gerekli enerji bariyerlerine bağlı olarak H^+ ve Zn^{+2} iyonlarının eklenmesini temsil eden iki ana aşamaya ayrılabilir. Özellikle her iki elektrot için de 0,94 V'tan 0,8 V'a doğru difüzyon katsayısının azaldığı gözlemlenmiştir. CV eğrisiyle uyumlu olarak ikinci indirgenme piki Zn^{+2} iyon interkalasyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir. 0,94 V'a kadar daha hızlı difüzyon katsayısı değerleri bu fenomeni desteklemektedir. **Şekil 6.23c**'de karşılaştırmalı olarak verilen voltaja göre difüzyon katsayısı değerleri $\beta\text{-MnO}_2\text{-c-XG-CA}$ ve $\beta\text{-MnO}_2\text{-PVdF}$ için sırasıyla $2,32 \times 10^{-8}$ - $8,19 \times 10^{-9}$ ve $1,47 \times 10^{-8}$ - $4,34 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ aralığında elde edilmiştir. Buradan görüldüğü gibi, $\beta\text{-MnO}_2\text{-c-XG-CA}$ 'nin difüzyon katsayısı değerleri daha yüksektir; bu da hidrofilik bağlayıcı kullanılarak hazırlanan MnO_2 'nin difüzyon katsayısı değerleriyle örtüşmektedir [296]. Bu bulgular, elektrot taşıma kinetiğinin deşarj boyunca iyon etkileşimlerine ve enerji bariyerlerine bağlı olarak dinamik bir şekilde değiştiğini göstermektedir.



Şekil 6.23: GITT eğrileri a) $\beta\text{-MnO}_2\text{-c-XG-CA}$, b) $\beta\text{-MnO}_2\text{-PVdF}$, c) Hesaplanan difüzyon katsayıları.

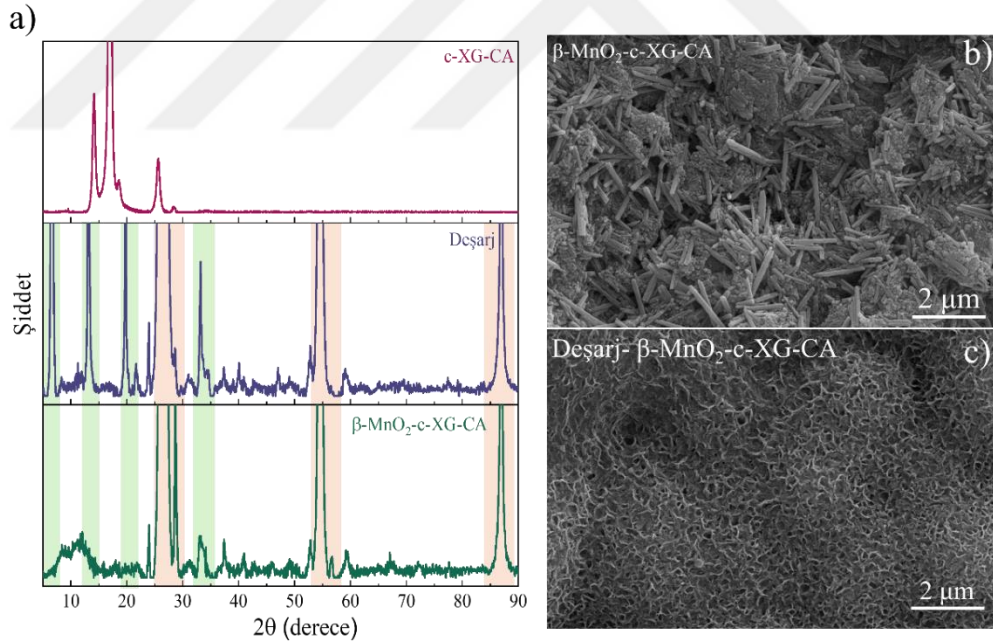
Daha sonra elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, β -MnO₂-c-XG-CA ve β -MnO₂-PVdF katotları için gerçekleştirilmiştir. **Şekil 6.24a** ve **Şekil 6.24b** sırasıyla β -MnO₂-PVdF ve β -MnO₂-c-XG-CA katotların Nyquist grafiklerini göstermektedir. EIS grafikleri yüksek frekans bölgesinde yarım daire ve düşük frekans bölgesinde yukarı doğru eğimli bir çizgiden oluşmaktadır. Her iki elektrodun EIS verileri, Nyquist grafik içerisine yerleştirilen eşdeğer devre kullanılarak uydurulmuştur. Burada, R1, Q1, R2, Q2 ve R3 sırasıyla hücrenin iç direnci, yüzey tabakasının polarizasyonu, yük transfer direnci, elektrot arayüzünün elektriksel çift katman kapasitansı ve katı elektrolit arayüzey oluşumunu temsil eder [296],[299]. Fit edilen EIS eğrilerinden β -MnO₂-PVdF'nin R_{toplam} : 166,10 Ω bulunmuşken; β -MnO₂-c-XG-CA'nin R_{toplam} : 78,26 Ω olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, yük transfer direncini ifade eden R2 değeri β -MnO₂-c-XG-CA (R2: 66,95) elektrotta β -MnO₂-PVdF (R2: 156,5) elektroda göre daha düşüktür.



Şekil 6.24: Nyquist grafiği ve içerisine yerleştirilmiş eşdeğer devre, a) β -MnO₂-PVdF, b) β -MnO₂-c-XG-CA.

Bugüne kadar β -MnO₂'nin Zn(CF₃SO₃)₂ sulu elektrolitte yük depolama mekanizmasını anlamak için yapılan çalışmalarda kullanılan XRD tekniğinde deşarj sonrası yeni fazların oluştuğu rapor edilmiştir. Bu oluşan yeni piklerin Zn-buserit fazından kaynaklandığı bildirilmiştir [91],[300]. Bu çalışmada C/10 akım yoğunluğunda gerçekleştirilen deneyde β -MnO₂-c-XG-CA elektrotun 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolit içerisinde deşarj sonrası yeni piklerin açığa çıktığı görülmüştür (**Şekil 6.25a**). β -MnO₂-c-XG-CA elektrodun XRD spektrumundaki 10° civarındaki

pik c-XG-CA filminden kaynaklanmaktadır. C/10 akım yoğunluğunda 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitte 0,8 V karşı Zn^{+2}/Zn 'ye tamamen deşarj olan $\beta\text{-MnO}_2\text{-c-XG-CA}$ elektrodun XRD spektrumunda yeşil arka plan ile gösterilen $6,6^\circ$, $13,2^\circ$, $19,8^\circ$ ve $33,1^\circ$ derecelerde yeni piklerin oluştuğu görülmüştür. Bu pikler literatür ile uyumlu olan Zn-buserit fazının ($\text{Zn}_{0.5}\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ve $\text{Zn}_x(\text{OTf})_y(\text{OH})_{2x-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ oluştuğunu göstermektedir [301]. $6,6$ ve $19,8^\circ$ 'deki kırınım pikleri, $\beta\text{-MnO}_2\text{-c-XG-CA}$ 'ye Zn^{+2} eklenmesinden sonra oluşan katmanlı Zn-buserit fazının sırasıyla (002) ve (003) kristalografik düzlemlerine atanmıştır [302]. Turuncu arka plandaki pikler ise grafit akım toplayıcıdan kaynaklanmaktadır. $\text{Zn}_x(\text{OTf})_y(\text{OH})_{2x-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ çökeltmesine atfedilen diğer pikler H^+ interkalasyonuna işaret etmektedir [109]. Şekil 6.25b'de $\beta\text{-MnO}_2\text{-c-XG-CA}$ elektrodun SEM görüntüsü verilmiştir. $\beta\text{-MnO}_2$ 'ye ait çubuk morfolojisi ayırt edilmektedir. Ayrıca, $\text{Zn}_x(\text{OTf})_y(\text{OH})_{2x-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ çökeltisinin karakteristik pul benzeri yapıları, deşarj ürünü olarak elektrot yüzeyinde oluştuğu Şekil 6.25c'deki SEM görüntüsünde gösterilmiştir.



Şekil 6.25: a) $\beta\text{-MnO}_2\text{-c-XG-CA}$ elektrodun XRD spektrumu, $\beta\text{-MnO}_2\text{-c-XG-CA}$ elektrodun C/10 akım yoğunluğunda ilk deşarj sonrası XRD spektrumu, c-XG-CA filmin XRD spektrumu, b) $\beta\text{-MnO}_2\text{-c-XG-CA}$ elektrodun SEM görüntüsü, c) $\beta\text{-MnO}_2\text{-c-XG-CA}$ elektrodun C/10 akım yoğunluğunda ilk deşarj sonrası SEM görüntüsü.

7. PRUSYA MAVİSİ KATOT ÇALIŞMALARI

7.1. Giriş

Prusya mavisi analogları (PBA) $A_xM[M'(CN)_6]_{1-y}\square_{y-z}\cdot H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 1$) formülü ile gösterilen koordinasyon bileşikleridir, bu bileşikte A alkali-metal (AM) iyonu, M ve M' geçiş metali (TM) iyonları, $\square$ $M'(CN)_6$ boşluğunu ve H_2O kristal suyu temsil etmektedir [303]. Özellikle, büyük ara boşluklara sahip sert ve açık çerçeveleri nedeniyle, PBA'lar birçok metal-iyon (Li^+ , Na^+ , K^+ , Zn^{+2} ve Al^{+3}) şarj edilebilir pil sistemleri için elektrot malzemesi olarak büyük ilgi görmüştür. Tersinirlikleri ve kararlı yapıları açısından ilk olarak Na^+ , Li^+ ve K^+ alkali katyonların konakçı malzemeleri olarak araştırılmıştır [304]. Birçok farklı PBA'ların çeşitli alt grupları arasında, hekzasiyanoferratlar (HCF'ler, $M' = Fe$) yüksek redoks potansiyelleri, çevre dostu sentezleri ve sentez aşamalarında kullanılan hammaddelerin düşük maliyetleri nedeniyle en çok ilgi gören elektrot malzemeleridir. $FeHCF$ 'nin yapısında $Fe^{III}N_6$ ve $Fe^{II}C_6$ oktahedronları çeşitli katyonlar için büyük üç boyutlu boşluklar oluşturmak üzere $C\equiv N$ birimleriyle bağlanmaktadır [305].

PBA'ların ARZİB'lerde yapılan çalışmaları ilk olarak Trócoli ve Mantia'nın bakır hekzasiyanoferrat elektrot malzemesini sentezlemesi ve bu katot malzemesinin 20 mM $ZnSO_4$ sulu elektrolit içerisinde elektrokimyasal performansını incelemesiyle başlamıştır. Bu elektrot malzemesi 1,73 V'luk ortalama deşarj potansiyeli ve 1 C akım yoğunluğunda 100 çevrimden sonra %96,3'lük bir kapasite koruma oranıyla 60 mAh/g deşarj kapasitesi sağlamıştır [99]. Daha sonra, Zhang ve arkadaşları sentezledikleri üç farklı katyonun (Na^+ , Zn^{+2} ve K^+) elektrokimyasal etkisini $ZnHCF$ malzemesinde incelemişlerdir. 5C akım yoğunluğunda $ZnHCF$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 ve $ZnSO_4$ sulu elektrolitlerinde sırasıyla 71,4; 69,7 ve 64,4 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir. $ZnHCF$ 'nin Na^+ , K^+ ve Zn^{+2} elektrolitlerindeki farklı elektrokimyasal davranışları K^+ (3,31 Å), Na^+ (3,58 Å) ve Zn^{+2} 'nin (4,3 Å) farklı sulu iyonik yarıçaplarına ve Zn^{+2} difüzyon kinetiğinin Na^+ ve K^+ 'dan daha yavaş olduğu sonucuna ile açıklanmıştır. [87]. Buradan yola çıkarak Na^+ ve K^+ gibi alkali katyonların hızlı kinetiğinden faydalanarak hibrit elektrolit geliştirilebilir, PBA ve çinko anot birleştirilerek hücre tasarlanabilir; böylece Zn^{+2} 'nin yavaş kinetiğinin üstesinden gelinebilir. Bu bilgiler

ışığında, Ni ve arkadaşları hidrotermal yöntemle sentezledikleri FeHCF katodun elektrokimyasal davranışını çinko triflorometansülfonat ve potasyum triflorometansülfonat içeren sulu hibrit elektrolitte incelemişlerdir. Bu katot, sadece $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitte 100 mA/g akım yoğunluğunda 50,8 mAh/g deşarj kapasitesi sağlamışken; hibrit elektrolitte 169,2 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir. Ayrıca aynı elektrot 1000 çevrim sonra kapasitesinin %57'sini korumuştur [306]. Diğer bir çalışmada ise birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ katot malzemesinin elektrokimyasal performansını farklı konsantrasyonlarda Na_2SO_4 ve ZnSO_4 içeren hibrit elektrolitlerde incelemişler ve optimum elektrolit bileşenini 0,1 M ZnSO_4 + 1 M Na_2SO_4 olarak belirlemişlerdir. Bu Zn// $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ pil sistemi 0,1 C akım yoğunluğunda 165,2 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir [307]. FeHCF'de, siyano grubunun C atomu ile koordine edilen Fe atomu “düşük spinli Fe” olarak adlandırılırken, N atomu ile koordine edilen Fe atomu “yüksek spinli Fe” olarak adlandırılır. İstenmeyen hız performansı ve düşük çalışma voltajı öncelikle yüksek spinli Fe'den kaynaklanırken, düşük spinli Fe yalnızca sınırlı ölçüde kullanılır [308]. Bu bilgilere dayanarak, Yang ve arkadaşları sentezledikleri FeHCF elektrot malzemesinin hibrit 21 M lityum triflorometansülfonilimid ve 1 M çinko bis(triflorometansülfonil)imid sulu elektrolitte voltajını Zn^{+2}/Zn karşı 2,3 V'a kadar yükselterek düşük spinli Fe'nin aktifleşmesini sağlamışlar ve böylece kapasite artışı ve 5000 çevrimde %82 kapasite koruması elde etmişlerdir [21]. Bu amaç için 7 M NaCF_3SO_3 ve 0,1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ içeren hibrit sulu elektrolit de kullanılarak elektrokimyasal pencere 3,3 V'a kadar genişletilmiş ve FeHCF katodun çözünmesi bastırılmıştır [105].

Bu tez kapsamında, PBA ile ilgili yapılan çalışmalarda FeHCF katot malzemesi çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş ve farklı sulu elektrolitlerde (1 M ZnSO_4 , 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 1 M Na_2SO_4 , 1 M NaClO_4 ve hibrit elektrolitler) elektrokimyasal performansı incelenmiştir. Öncelikle farklı kesme voltaj değerlerinde 1,8 V, 2 V ve 2,3 V, sentezlenen katodun elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Özellikle, 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitinde voltajın 2,3 V'a çıkartılmasıyla FeHCF katodun düşük spin bölgesinin aktifleşmesiyle (C-Fe) daha kararlı bir çevrim performansı elde edilmiştir. Sentezlenen FeHCF katot malzemesinin (200) düzlemler arası mesafesinin 0,384 nm olması, elektrolit seçiminde belirleyici bir rol oynamaktadır. Bu mesafe, 0,43 nm yarıçapa sahip sulu Zn iyonlarının boyutundan küçük olduğundan, çinko iyonlarının

bu yapıya interkale olması zorlaşmaktadır. Bununla birlikte, sulu Na iyonlarının yarıçapı 0,360 nm'dir ve FeHCF katot yapısına daha kolay bir şekilde interkale olabilmektedir. Bu nedenle, çinko ile birlikte alkali tuz içeren hibrit elektrolitler kullanılarak FeHCF'nin performansı iyileştirilmiştir. Daha sonra hem elektrokimyasal çalışma voltaj aralığını genişletmek hem de çinko iyonları ile olan koordine olan su moleküllerin yerine anyonların geçmesiyle geliştirilmiş tersinirliği sağlamak için konsantre (18 M NaClO₄+ 0,5 M Z Zn(CF₃SO₃)₂) sulu elektroliti kullanılmıştır [309-311]. Bu yüksek konsantrasyon içeren elektrolit içerisinde, sentezlenen FeHCF katot malzemesinin yük depolama mekanizması XRD, SEM, EDS, XPS ve HRTEM yöntemleriyle incelenmiştir.

7.2. Deneysel Çalışmalar

7.2.1. Prusya Mavisi Elektrot Sentezi

Çöktürme yöntemi ile PB sentezi yapılmıştır. Bu yöntemde, 50 mL 0,01 M HCl içerisinde 0,02 M K₃[Fe(CN)₆] ve 0,02 M FeCl₃ çözündürülmüştür. Karışım 2 gün boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Elde edilen çökelti saf su ve etil alkol ile yıkanmış ve 80 °C vakum etüvde kurutulmuştur.

7.2.2. Malzeme Karakterizasyonu

Prusya Mavisi'nin kristal yapısı, Cu-K α radyasyonu kullanan XRD- Bruker D8 – (θ -2 θ mode) X-ışını kırınımı (XRD) cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Morfolojik özellikleri FEI PHILIPS XL30 SFEG SEM cihazında enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Elementel bileşim, TEM sistemi ile entegre edilmiş enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile değerlendirilmiştir. FTIR spektrumları (FTIR-Perkin Elmer 100) spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. Termogravimetrik (TG) analiz, termal kararlılığı ve bileşimi değerlendirmek için N₂ atmosferinde (TA Instruments Q500) termoanalizör

ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen malzeme ve deşarj ürünü, XPS (Thermo Scientific K-Alpha) ile analiz edilmiştir.

7.2.3. Elektrokimyasal Analizler

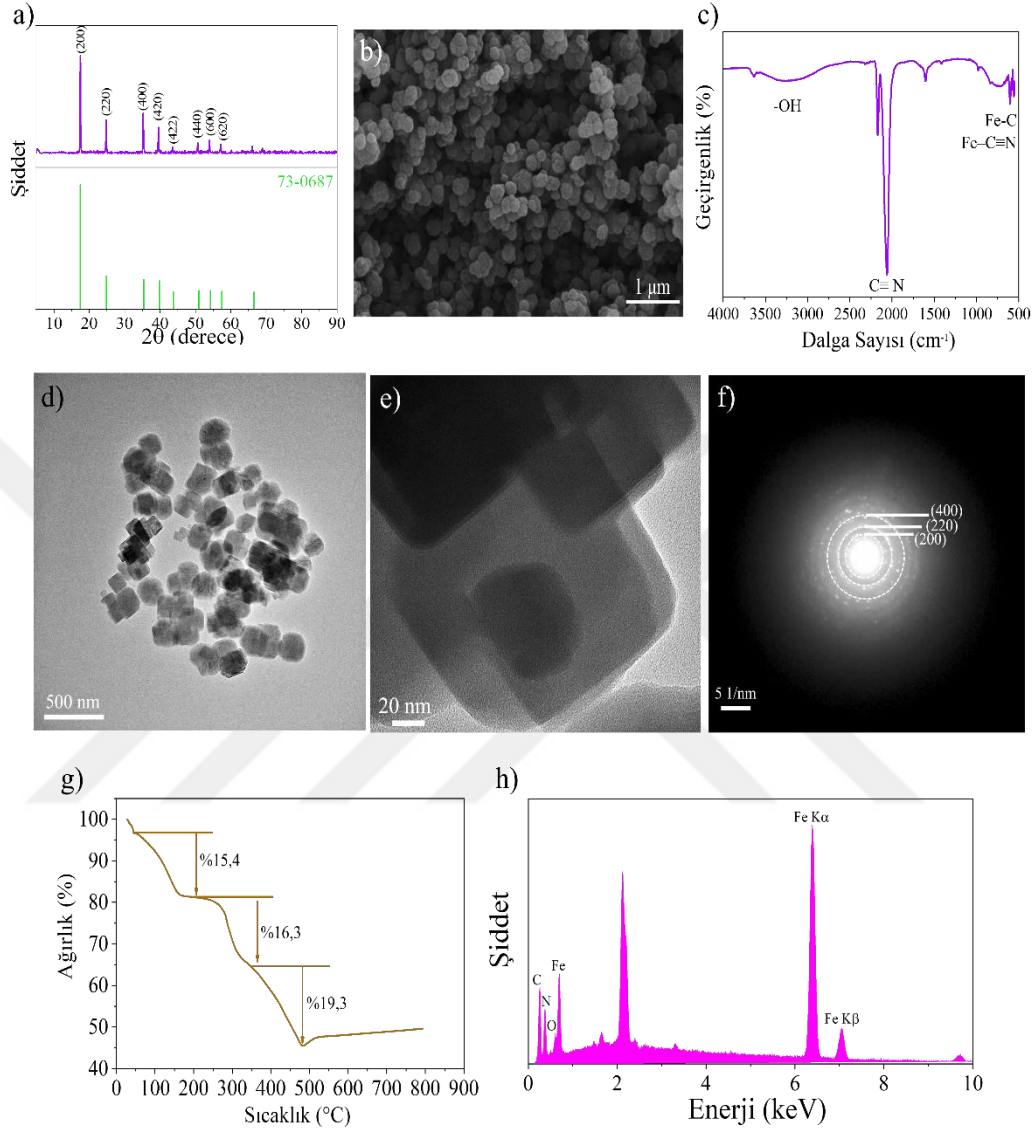
Çalışma elektrodu, sentezlenen Prusya mavisi, karbon siyahı ve PVdF bağlayıcı ile 7:2:1 ağırlık oranında karıştırılarak hazırlanmıştır. Çözücü olarak NMP kullanılmıştır. Daha sonra bu çamur grafit plaka üzerine sürülmüş ve 80 °C’de bir gün vakum etüvde kurutulmuştur. Aktif malzeme ağırlığı 1-2 mg olarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal analizler iki elektrotlu SwagelokTM-tipi hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Burada grafit plaka üzerine sürülüp kurutulan PB çalışma elektrodu, 1 cm² çapında kesilen Zn folyo hem anot hem de referans elektrot olarak kullanılmıştır. 1 M ZnSO₄, 1 M Zn(CF₃SO₃)₂, 1 M Na₂SO₄, 1 M NaClO₄, 1 M Na₂SO₄+1 M ZnSO₄, 1 M NaClO₄+1 M Zn(CF₃SO₃)₂, 8 M NaClO₄+1 M Zn(CF₃SO₃)₂ ve 18 M NaClO₄+0,5 M Zn(CF₃SO₃)₂ farklı sulu elektrolitlerde PB’nin elektrokimyasal performansı incelenmiştir. Galvanostatik şarj/deşarj (GCD) testleri oda sıcaklığında çok kanallı Biologic VMP3 pil test cihazı kullanılarak 0,8 ile 2,1 V karşı Zn⁺²/Zn ve 0,5 ile 2,3 V Zn⁺²/Zn voltaj aralığında incelenmiştir. Döngüsel voltammetri (CV) 1 mV/s ve farklı tarama hızlarında Biologic VMP3 elektrokimyasal iş istasyonu ile 0,8 ile 2,1 V (karşı Zn⁺²/Zn) ve 0,5 ile 2,3 V (karşı Zn⁺²/Zn) arasında test edilmiştir. PB elektrodun elektrokimyasal reaksiyon kinetiğini araştırmak için SPEIS (Merdiven Potansiyeli Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi) yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntem gere, farklı potansiyel basamaklarında ardışık elektrokimyasal empedans ölçümleri gerçekleştirilir. SPEIS analizi 20 mV aralıklarla, CV’de tanımlanan voltaj aralığında, 10 mV AC genliği kullanılarak 5 mHz ila 100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, her adımda denge durumuna ulaşıldığından emin olmak için empedans verileri toplanmadan önce ön koşullandırma adımı olarak 10 dakika uygulanmıştır. 3D Bode haritası, 10 mHz’den 10 Hz’e kadar uzanan düşük frekans verileri dikkate alınarak oluşturulmuştur. Bu haritalar kapasitans (C’ olarak gösterilir), frekans ve potansiyelin yanı sıra XYZ eksenleri boyunca faz açısı, frekans ve potansiyel arasındaki ilişkiyi gösterir [312].

7.3. Sonuçlar ve Tartışma

7.3.1. Prusya Mavisi Karakterizasyonu

X-ışını kırınım (XRD) deseni, **Şekil 7.1a**'da gösterildiği gibi $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ 'nın kübik yapısının karakteristik piklerini (PDF 73–0687) ortaya koymaktadır. Bu karakteristik pikler sırasıyla (200), (220), (400), (420), (422), (440), (600) ve (620) değerlerine karşılık gelen $17,5^\circ$, $24,7^\circ$, $35,3^\circ$, $39,6^\circ$, $43,5^\circ$, $50,6^\circ$, $53,9^\circ$ ve $57,1^\circ$ lerde konumlanmıştır [306]. Siyano ($\text{C}\equiv\text{N}$) bağları ile bağlanmış FeC_6 ve FeN_6 oktahedralarından oluşan bu kübik yapı, geniş tünellere sahiptir. N atomları tarafından koordine edilen Fe^{III} 'ün d^5 yüksek spin durumunda olduğu, C atomları tarafından koordine edilen Fe^{II} 'nin ise d^6 düşük spin durumunda olduğu belirtilmiştir [313]. Her iki Fe iyonu türü de elektrokimyasal olarak aktiftir ve yüksek spinli Fe^{III} , metastabil durumu nedeniyle daha aktiftir [314]. Ayrıca, sentezlenen $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ numunenin morfolojisi **Şekil 7.1b**'de gösterildiği gibi SEM ile karakterize edilmiştir. $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ partiküllerinin homojen olarak dağıldığı ve kristalin kübik bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Buna ek olarak, **Şekil 7.1c**'de gösterilen FTIR spektrumunda, 2170 ve 2061 cm^{-1} 'deki pikler $\text{C}\equiv\text{N}$ 'un karakteristik pikidir; 1601 cm^{-1} ve 3214 cm^{-1} 'deki geniş pikler sırasıyla H_2O 'daki $\text{H}-\text{O}$ 'nun eğilme titreşimine ve gerilme titreşimine karşılık gelmektedir ve 605 cm^{-1} 'deki pik $\text{Fe}-\text{C}$ 'nin gerilme titreşimine atfedilirken; 557 cm^{-1} 'deki pik $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}$ 'nin bükülme titreşiminden kaynaklanmaktadır [306]. Yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) analizlerinde gözlemlenen kübik yapının $0,384\text{ nm}$, $0,289\text{ nm}$ ve $0,222\text{ nm}$ 'lik katmanlar arası mesafesi, sırasıyla (200), (220) ve (400) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir (**Şekil 7.1d** ve **Şekil 7.1e**). Bu katmanlar arası mesafe seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) görüntülerinden hesaplanmıştır (**Şekil 7.1f**). Daha sonra $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ 'nin içerdiği su miktarını tayin etmek için N_2 ortamında TGA analizi yapılmıştır. **Şekil 7.1g**'de görüldüğü gibi numune oda sıcaklığından 800°C 'ye kadar ısıtılmıştır, 100°C 'ye kadar olan su kaybı yüzeyde tutunan su moleküllerinden kaynaklanırken; 200°C 'ye kadar olan ağırlık kaybı esas olarak $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ malzemesindeki kristal su kaybından kaynaklanmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra meydana gelen ağırlık kaybı ise esas olarak siyanürün ayrışmasına atfedilmektedir. TGA eğrisine göre, malzemenin su içeriği %11'dir ve bu da numunenin 5,9 mol su molekülü içerdiğini göstermektedir. Böylece tahmin edilen molekül yapısı $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ (FeHCF) şeklindedir.

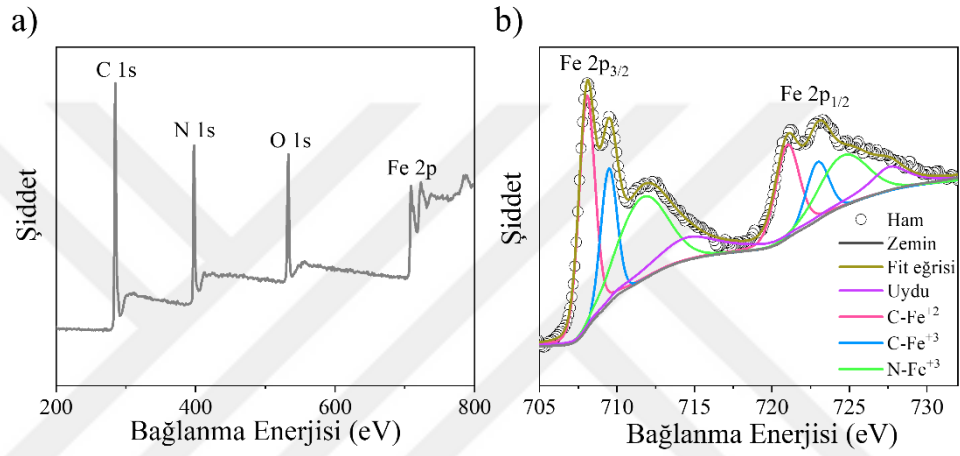
Ayrıca, son olarak EDS element analizi sonuçları, Fe, N, C ve O elementlerinin varlığını doğrulamıştır (Şekil 7.1h).



Şekil 7.1: $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ 'nun a) XRD spektrumu, b) SEM görüntüsü, c) FTIR spektrumu, d) TEM görüntüsü, e) Yakınlaştırılmış TEM görüntüsü, f) SAED, g) TGA eğrisi, h) EDS spektrumu.

XPS analizi, FeHCF 'nin ağırlıkça % 20,54, % 19,15, % 13,48 ve % 46,83 oranında N, Fe, O ve C elementleri içerdiğini doğrulamıştır (Şekil 7.2a). O elementi TGA analizi ile desteklendiği gibi numunenin yapısında bulunan su moleküllerin varlığına da işaret etmektedir. Yüksek çözünürlüklü Fe spektrumu (Şekil 7.2b) Fe $2p_{3/2}$ ve Fe $2p_{1/2}$ bölgelerini göstermektedir. Şekil 7.2b'de 709,48 ve 722,98 eV tepe noktalarında görülen pikler sırasıyla düşük spinli $\text{Fe}^{+3} 2p_{3/2}$ ve $\text{Fe}^{+3} 2p_{1/2}$ 'den kaynaklanmaktadır

[306]. 711,78 ve 724,58 eV'deki pikler sırasıyla yüksek spinli Fe^{+3} $2p_{3/2}$ ve Fe^{+3} $2p_{1/2}$ 'ye atfedilmektedir [21]. FeHCF sentezi sırasında Fe^{+3} 'ün Fe^{+2} 'ye kısmi olarak indirgenmesinden kaynaklanan Fe^{+2} $2p_{3/2}$ ve Fe^{+2} $2p_{1/2}$ bölgelerindeki pikler sırasıyla 707,98 ve 721,08 eV tepe noktalarında görülmüştür [307]. Enerji kaybından meydana gelen uydu tepeleri olarak adlandırılan Fe^{+2} 'den kaynaklanan pikler 714,68 ve 727,78 eV değerlerinde gözlemlenmiştir [315]. Sonuç olarak, XPS analizi ile bazı Fe^{+3} 'lerin azot ile koordine olduğu; Fe^{+2} ve Fe^{+3} 'lerin bir karışımının ise karbon ile koordineli olduğu ortaya konulmuştur [316].

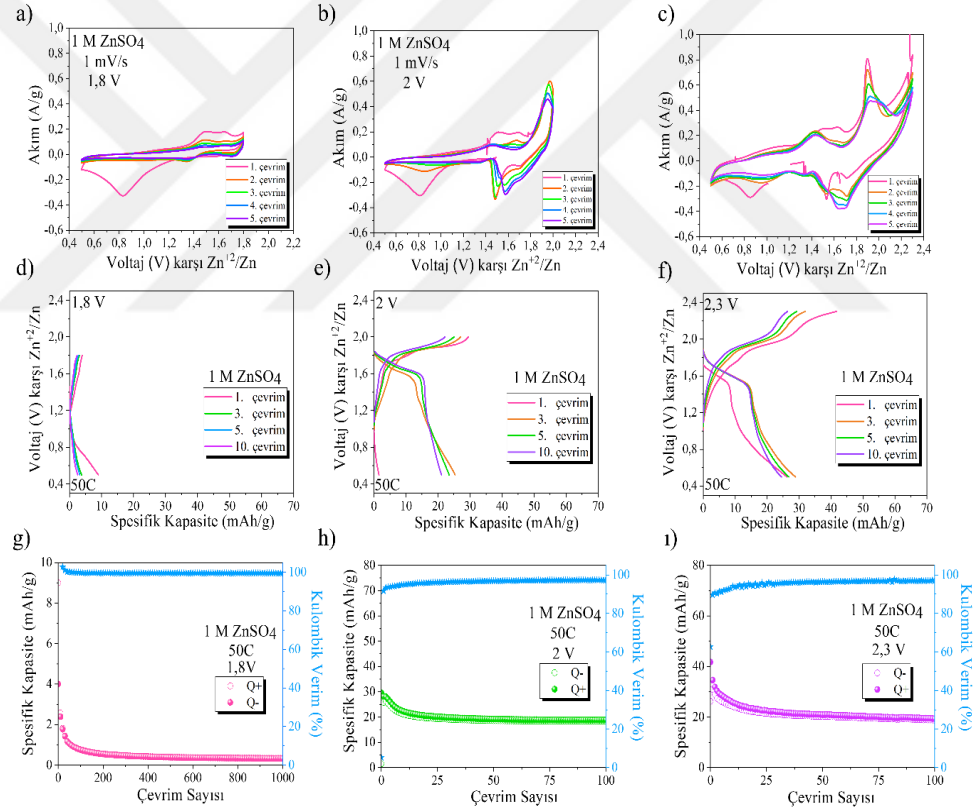


Şekil 7.2: $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ 'nun a) XPS spektrumu, b) Fe 2p spektrumu.

7.3.2. Prusya Mavisi Katodun Elektrokimyasal Performansı

$\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ 'nun elektrokimyasal davranışı ilk olarak 1 M ZnSO_4 ve 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolit içerisinde farklı kesme voltajlarında (1,8 V, 2 V ve 2,3 V Zn^{+2}/Zn 'ye karşı) incelenmiştir. $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ 'nun 1 M ZnSO_4 elektrolitte 1 mV/s tarama hızında farklı kesme voltajlarındaki döngüsel voltametre (CV) eğrileri **Şekil 7.3a**, **Şekil 7.3b** ve **Şekil 7.3c**'de sunulmuştur. 1 M ZnSO_4 elektrolitinde, ilk deşarj sırasında farklı kesme voltajlarındaki CV grafiklerinde yaklaşık 0,83 V'da bir indirgenme piki gözlemlenmiştir. Devam eden çevrimlerde bu pikin şiddeti azalmıştır; bu da faz dönüşümüne işaret etmektedir. 1,8 V kesme voltajında (**Şekil 7.3a**) 0,82 V'da gözlemlenen indirgenme pikinin şiddeti diğer kesme voltajlarına göre devam eden çevrimlerde hızlı bir şekilde azalmıştır. **Şekil 7.3b**'de kesme voltajın 2 V'a yükseltilmesiyle birlikte 1,9 V'da keskin bir yükseltgenme piki gözlemlenmiştir. Daha

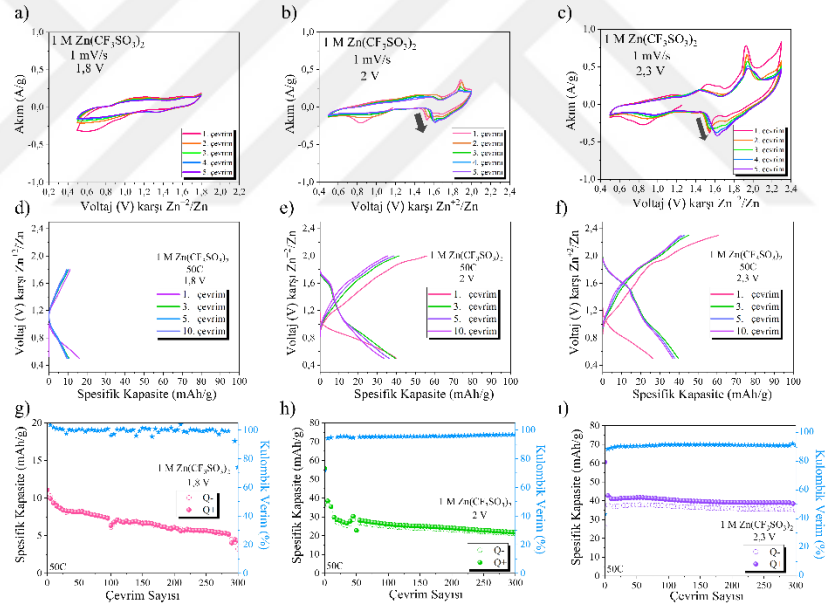
yüksek potansiyeldeki redoks tepeleri düşük spin durumu C-Fe^{+3/+2} redoks çiftiyle ilişkilendirilirken, daha düşük potansiyeldekiler yüksek spin durumu N-Fe^{+3/+2} redoks çiftiyle bağlantılıdır [317]. Bu nedenle, daha yüksek voltaj değeri düşük spin bölgesinin aktifleşmesini sağlamıştır. Kesme voltajın 2,3 V'a yükseltilmesiyle 1,64 V'da gözlemlenen indirgenme pikin şiddeti devam eden çevrimlerde artmıştır (Şekil 7.3c). Fe-C≡N ilişkili olan bu pik düşük spin bölgesinin aktifleştiğini göstermektedir. Farklı kesme voltajlarında 50C akım yoğunluğunda elde edilen şarj kapasiteleri Şekil 7.3d, Şekil 7.3e ve Şekil 7.3f gösterilmiştir. Bu kapsamda, 1,8 V, 2,0 V ve 2,3 V kesme voltajlarında ilk şarj eğrilerinde sırasıyla 4 mAh/g, 29mAh/g ve 42 mAh/g kapasiteleri gözlemlenmiştir. Bu veriler, kesme voltajının şarj kapasitesi üzerinde etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.3: Fe₄^{III}[Fe^{II}(CN)₆]₃·5.9H₂O elektrodun 1 M ZnSO₄ sulu elektrolitinde farklı kesme voltajlarında 1 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri a) 1,8 V, b) 2 V, c) 2,3 V, Voltaj platoları d) 1,8 V, e) 2 V, f) 2,3 V, 50C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansları g) 1,8 V, h) 2 V, i) 2,3 V.

Şekil 7.3g, Şekil 7.3h ve Şekil 7.3i'de her bir kesme voltaj değerinde uzun çevrim performansı değerlendirildiğinde % 4, % 55 ve % 38 kapasite koruma oranları sırasıyla 1,8 V, 2 V ve 2,3 V kesme voltaj değerlerinde elde edilmiştir. 1 M ZnSO₄

elektrolitinde $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrot 20 mAh/g deşarj kapasitesi sağlamıştır. Bu nedenle farklı elektrolit tuzu ile deneylere devam edilmiştir. Benzer şekilde, 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitte FeHCF katodun farklı kesme voltaj değerlerinde kapasite koruma oranları incelenmiştir. **Şekil 7.4a**, **Şekil 7.4b**, **Şekil 7.4c** 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitinde sırasıyla 1,8 V, 2 V ve 2,3 V kesme voltajlarındaki 1 mV/s tarama hızında CV eğrilerini göstermektedir. **Şekil 7.4a**'da 1,8 V kesme voltajında üç çift belirgin redoks piki gözlemlenmiştir. Bu bölgedeki pikler sadece yüksek spin redoks durumu $\text{N-Fe}^{+3/+2}$ ile ilişkilidir. Kesme voltajın 2,3 V'ye çıkartılmasıyla **Şekil 7.4b** ve **Şekil 7.4c**'de görüldüğü üzere düşük spin $\text{C-Fe}^{+3/+2}$ redoks bölgesi ile ilişkili pikler açığa çıkmıştır. 1,62 V yükseltgenme ve 1,93 V indirgenme noktalarında gözlemlenen bu piklerin şiddeti devam eden çevrimlerde sırasıyla artmış ve azalmıştır. **Şekil 7.4b**'de ok ile pik şiddetindeki artışı gösterilen $\text{Fe-C}\equiv\text{N}$ bağıın aktifleştigi vurgulanmıştır [21].

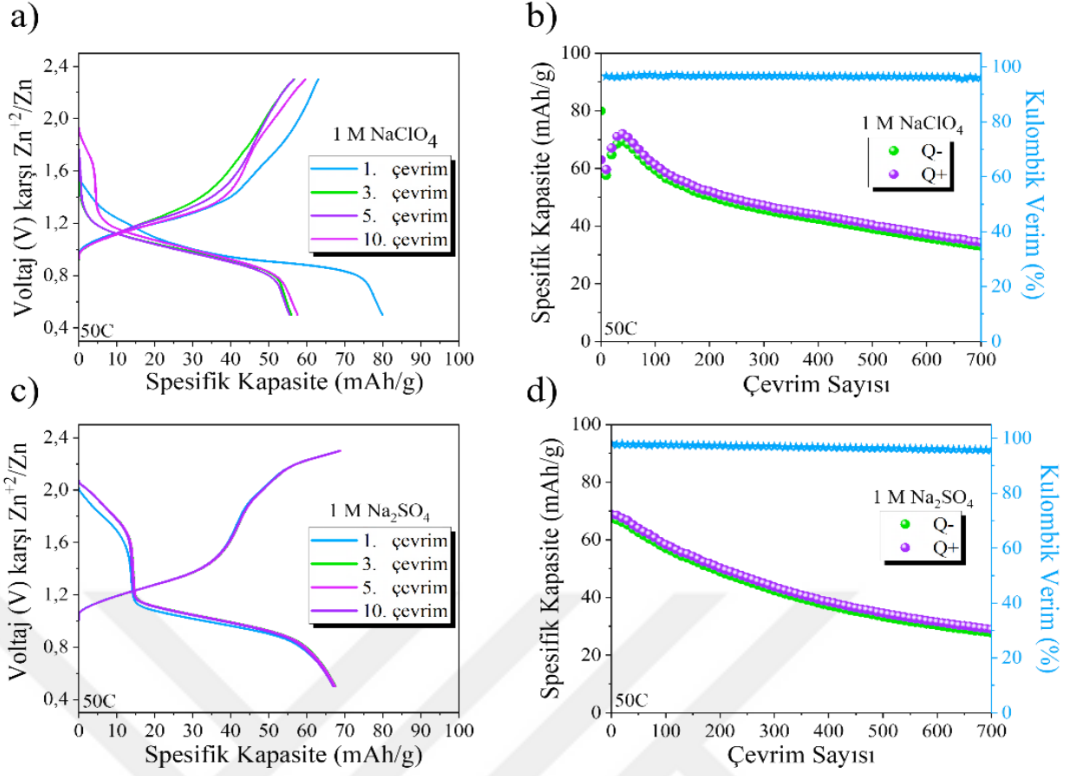


Şekil 7.4: $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolitinde farklı kesme voltajlarında 1 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri a) 1,8 V, b) 2 V, c) 2,3 V, Voltaj platoları d) 1,8 V, e) 2 V, f) 2,3 V, 50C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansları g) 1,8 V, h) 2 V, i) 2,3 V.

Şekil 7.4d, **Şekil 7.4e** ve **Şekil 7.4f**'de 50C akım yoğunluğunda FeHCF elektrodun sırasıyla 1,8 V, 2 V ve 2,3 V kesme voltajlarında galvanostatik deşarj-şarj voltaj profilleri gösterilmiştir. Bu voltaj profilleri CV eğrileri ile uyumludur. Uzun çevrim performansı değerlendirildiğinde, **Şekil 7.4g**, **Şekil 7.4h** ve **Şekil 7.4i**'de sırasıyla 1,8

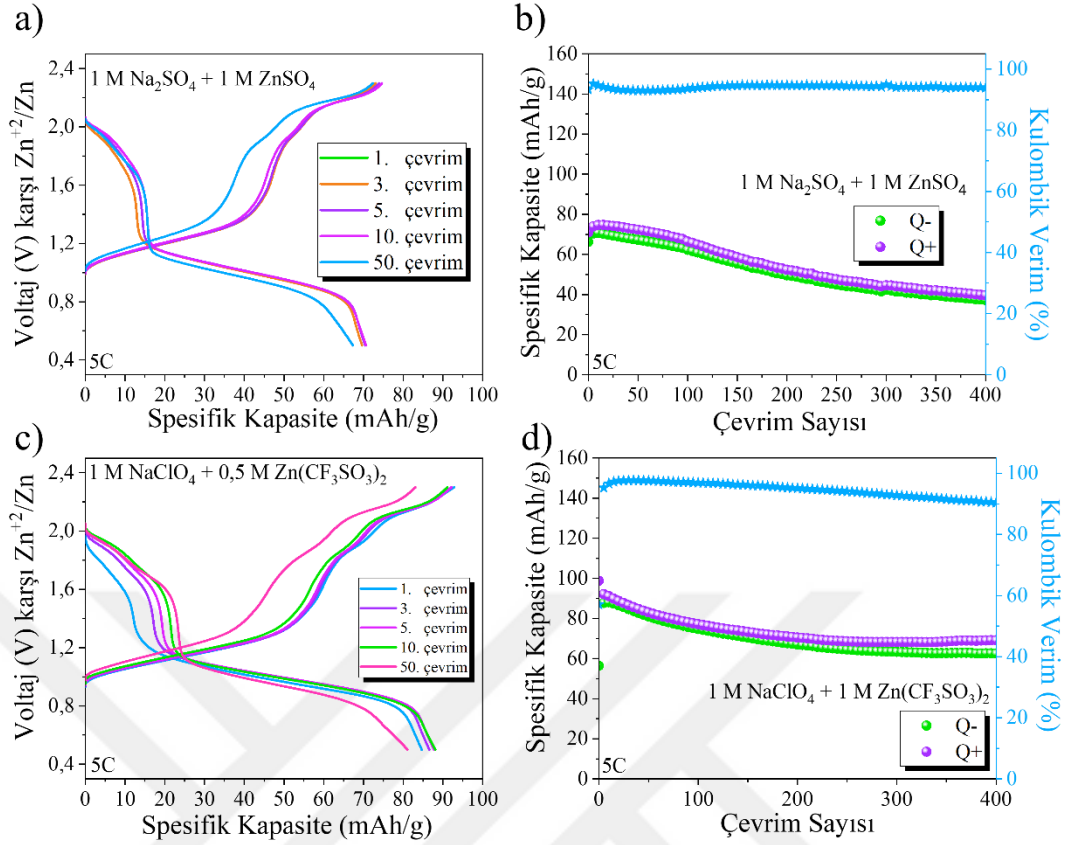
V kesme voltajında 11 mAh/g ilk deşarj kapasitesi, 2 V kesme voltajında 55 mAh/g, 2,3 V kesme voltajında 60 mAh/g ilk şarj kapasitesi elde edilmiştir. 300 çevrim sonra FeHCF elektrodun 1,8 V kesme voltajında kapasite değeri 3 mAh/g'a, 2 V kesme voltajında ise 21 mAh/g'a düşmüştür; fakat 2,3 V kesme voltajında düşük spin bölgesinin aktifleşmeyle birlikte 35 mAh/g kapasite değeri sağlanmıştır. 1 M ZnSO₄ elektrolitin aksine 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolitte 2,3 V değerinde daha yüksek deşarj kapasitesi (35 mAh/g) ve daha kararlı bir çevrim performansı (300 çevrim sonra % 63 kapasite koruma oranı) elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, 2,3 V yükseltilmesiyle birlikte çalışma voltajı 1,4 V'tan 1,6 V'a çıkmıştır. Mangan-bazlı katotta berlitildiği gibi, (SO₄)⁻² anyonlarının (CF₃SO₃)₂⁻ anyonlara göre daha düşük bir elektrostatik potansiyele sahiptir, böylece su molekülleriyle daha kolay hidrojen bağı oluşturma eğilimindedir, bu nedenle (CF₃SO₃)₂⁻ anyonları çinko iyonları etrafında solvasyon etkisini azaltarak daha iyi elektrokimyasal performans sağlamasına neden olmuştur. Buradan anyonların FeHCF elektrodun performansını etkilediği sonucuna varılmıştır. Geniş voltaj aralığında hem yüksek spinli Fe⁺³-N hem de düşük spinli Fe⁺²-C bölgeleri tamamen dolu olduğunda, malzemede iki ardışık yapısal geçiş meydana gelir. Bu geçişler yapıyı istikrarsızlaştırarak geniş voltaj penceresinde çevrim kararlılığının azalmasına neden olur [87]. Jiang ve arkadaşlarının hesaplamaları, düşük spinli Fe⁺²-C bölgelerindeki boşlukların, yüksek spinli Fe⁺³-N bölgelerindekilere kıyasla daha az kararlı olduğunu ortaya koymuştur. Bu kararsızlık, [Fe(CN)₆] boşluklarının varlığına ve Fe⁺²-C bölgelerinde su koordinasyonuna bağlanmaktadır [318]. Sonuç olarak, yüksek spinli Fe⁺³-N ile ilişkili redoks reaksiyonları, düşük spinli Fe⁺²-C bölgelerine kıyasla daha kararlı olup daha iyi elektrokimyasal performans sergilemektedir. Fakat, bu çalışmada Zn⁺² iyonlarının FeHCF katodunun düşük spinli bölgeleriyle etkileşim kurarak kapasite artışına katkıda bulunduğu gösterilmiştir. Ayrıca, potasyum mangan hekzasiyanoferrat katodun iki farklı elektrolit tuzunda ZnSO₄ ve Zn(CF₃SO₃)₂ performansı incelenmiş ve Zn(CF₃SO₃)₂ tuzun içerdiği anyonların elektrot yüzeyinde güçlü bir şekilde adsorbe olduğu, bu da suyun oksidasyonunu engellediği ve böylece katot korunmasının sağlandığı rapor edilmiştir [102]. Tez çalışmasının bu bölümünde FeHCF katodun iki farklı çinko tuzunda performansları karşılaştırılmış ve 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolitinde daha yüksek kapasite sergilediği ve kapasite koruma oranının daha iyi olduğu gösterilmiştir. Fakat her iki elektrolit tuzunda da FeHCF katot oldukça düşük kapasite göstermesinin nedeni Zn⁺² iyonların solvasyon kabuk yarıçapının (0,43 nm), Fe₄^{III}[Fe^{II}(CN)₆]₃·5.9H₂O'nun SAED analizinden hesaplanan

(200) düzlemine karşılık gelen 0,384 nm olan düzlemler arası mesafesinden daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır [319]. Zhang ve arkadaşları üç farklı elektrolitte ZnHCF katodun şarj/deşarj platolarını yalın yani solvasyon kabuğu içermeyen iyonik yarıçap ile orantılı ($K^+ > Na^+ > Zn^{+2}$) olduğunu göstermişlerdir [87]. Hidratlanmış Zn^{+2} , $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 5.9H_2O$ 'nun iyonik kanal boyutundan daha büyüktür, bu da hidratlanmış Zn^{+2} 'nin interkalasyon öncesi solvasyon kabuğundan kurtulması gerektiğini göstermektedir. Diğer taraftan, daha küçük yarıçapa sahip hidratlı Na^+ 'nın (0,360 nm) çözünme süreci olmadan kanalda yayılmasına olanak sağlar [319]. Böylece alkali metal iyon içeren elektrolitlerde $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 5.9H_2O$ elektrot daha iyi kapasite sağlayabilir. Bu nedenle, sodyum tuzu içeren $NaClO_4$ ve Na_2SO_4 sulu elektrolitlerinde $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 5.9H_2O$ katodun elektrokimyasal performansı incelenmiştir. **Şekil 7.5a**'da 1 M $NaClO_4$ (75 mS/cm iyonik iletkenlik; pH 6) elektrolitte voltaj platoları verilmiştir. Deşarj eğrilerinde, FeHCF katodun iki koordinasyon bölgesine (C atomuna bağlanan Fe^{III}/Fe^{II} çifti ve N atomuna bağlanan Fe^{III}/Fe^{II} çifti) Na^+ yerleştirilmesine karşılık gelen iki belirgin voltaj platosu gözlemlenmiştir [320]. Uzun çevrim performansı değerlendirildiğinde **Şekil 7.5b**'de görüldüğü gibi 59,6 mAh/g ilk deşarj kapasitesi sergileyen katot aktifleşerek 40 çevrim sonra kapasitesi 72 mAh/g'a ulaşmıştır. 700 çevrim sonunda 1 M $NaClO_4$ elektrolitinde kapasite koruma oranı %48'dir. Benzer şekilde, 1 M Na_2SO_4 (80 mS/cm iyonik iletkenlik; 6,38 pH) elektrolitinde iki belirgin voltaj platosuna sahip olduğu **Şekil 7.5c**'de gösterilmiştir. **Şekil 7.5d**'de ise uzun çevrim performansı incelendiğinde bu katot 68,5 mAh/g ilk deşarj kapasitesi sergilemiş ve 700 çevrim sonra kapasitesi 28,9 mAh/g'a düşmüştür. Kapasite koruma oranı %42'dir. $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 5.9H_2O$ katot 1 M $NaClO_4$ elektrolitinde 1 M Na_2SO_4 elektrolite kıyasla nispeten daha iyi kapasite koruma oranı göstermiştir.



Şekil 7.5: $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun 1 M NaClO_4 sulu elektrolitinde a) Voltaj platoları, b) 50C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı, 1 M Na_2SO_4 elektrolitinde c) Voltaj platoları, d) 50C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı.

Daha sonra, hibrit elektrolitlerde $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ katodun elektrokimyasal performansı incelenmiştir. **Şekil 7.6a**'da 1 M Na_2SO_4 +1 M ZnSO_4 elektrolitte bu katodun galvanostatik şarj-deşarj eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerde 2,03 V civarındaki oksidasyon dalgasının Zn^{+2} iyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu katot **Şekil 7.6b**'da gösterildiği gibi bu hibrit elektrolitte 400 çevrim sonra %54 kapasite koruma oranı sergilemiştir. Benzer şekilde, 1 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitte **Şekil 7.6c**'d verilen galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinde 2,04 V civarında açığa çıkan dalgalanma Zn^{+2} iyonların yapıdan çıkarılmasından kaynaklanmaktadır. $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ katot 1 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitinde 400 çevrim sonra % 75 kapasite koruma oranı ile daha iyi çevrim kararlılığı göstermiştir (**Şekil 7.6d**). Buradan, anyonik türlerin FeHCF katodun elektrokimyasal performansı üzerinde önemli bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.6: $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun 1 M Na_2SO_4 + 1 M ZnSO_4 sulu elektrolitinde a) Voltaj platoları, b) 5C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı, 1 M NaClO_4 + $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolitinde c) Voltaj platoları, d) 50C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı.

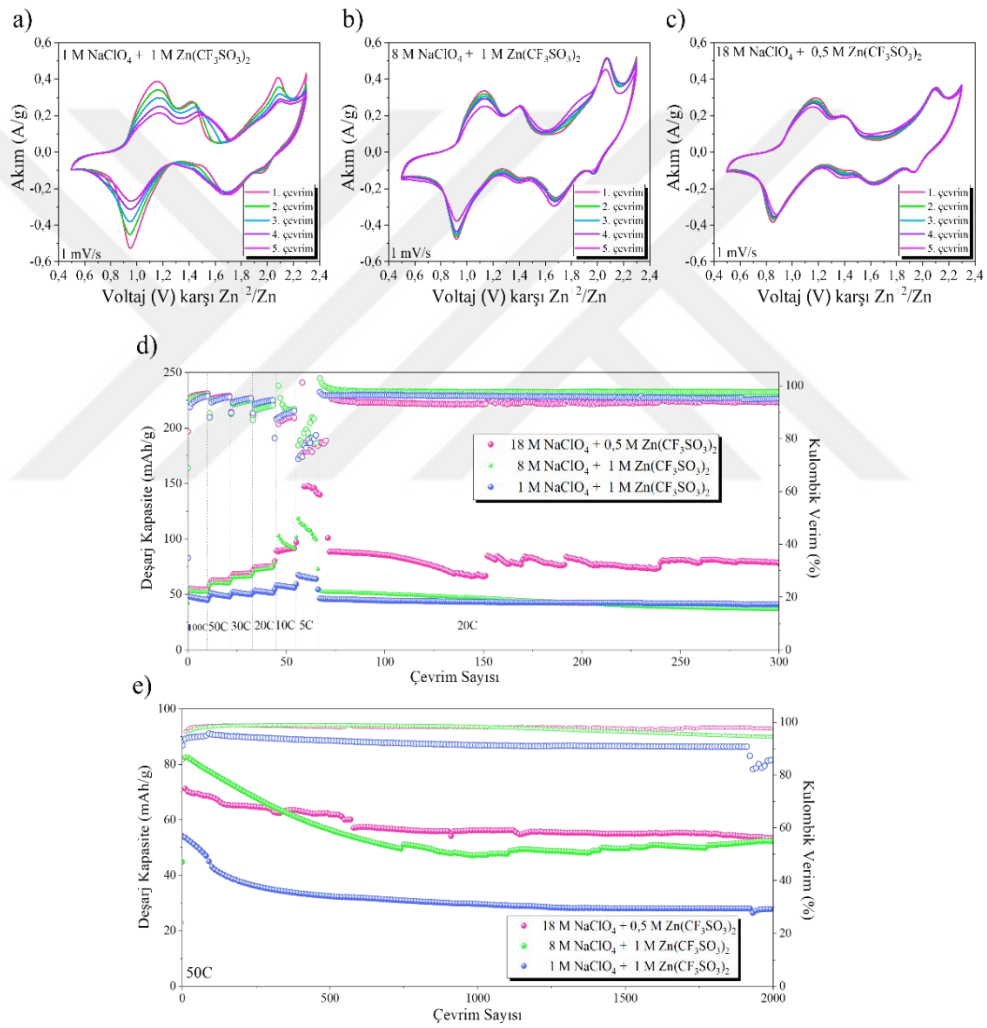
Anyonların PBA'ların arayüzey yük ve kütle transfer mekanizmalarında, katyonların tersinir interkalasyonu sırasında elektrot yüzeyinde yüklerin dengelenmesi için ara adsorpsiyon mekanizmasına katkı sağladıkları bildirilmiştir [321]. Özellikle, PBA'ların kararlılığının elektrolitteki anyonik türlerin PBA'nın içerdiği metal bölgelere adsorpsiyonundan etkilendiği ve PBA'ların çözünmesini başlattığı rapor edilmiştir [322]. NiHCF katodun Fe bölgelerinin SO_4^{2-} ve ClO_4^- anyonları adsorpsiyon enerjileri sırasıyla -3,54 eV ve -2,65 eV olarak hesaplanmıştır. Fakat, daha yüksek adsorpsiyon enerjisi NiHCF'nin zayıf çevrim performansı ile sonuçlanmıştır, bu da anyonların spesifik adsorpsiyon yoluyla metallerin yapıdan uzaklaşmasını katalize ederek NiHCF katodun bozunma sürecini hızlandırdığını göstermiştir [322]. Bunun yanı sıra, ClO_4^- ve CF_3SO_3^- anyonların H_2O ile bağlanma enerjileri sırasıyla -0,54 eV ve -0,55 eV olarak bulunmuştur; bu da su açısından zengin kümelerin oluşmasını engellemektedir [310]. Böylece solvasyon etkisi azalmaktadır. NaClO_4 ve

$\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ içeren sulu hibrit elektrolitin moleküler dinamik simülasyonu ile kimyasal karakterizasyonunun $\text{Zn}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{ClO}_4)_2(\text{OTf})$ olduğu gösterilmiştir. Birincil solvasyon kabuğu, Zn^{+2} katyonunun üç oksijen içeren grup tarafından koordine edildiğini ortaya koymuştur. Böylece, bu elektrolit kombinasyonu ile Zn^{+2} 'nin yeni solvasyon yapısı çinko anotta hidrojen oluşum reaksiyonunu baskılamış ve çinkonun tersinir kaplama/sıyırma prosesini iyileştirmiştir [309]. Ayrıca yapılan çalışmalar yüksek konsantrasyona sahip “tuz içinde su” konseptli NaClO_4 sulu elektrolitlerin elektrokimyasal kararlı voltaj penceresini arttırdığı ve PBA katotların çevrim kararlılığını iyileştirdiğini göstermiştir [323]. Hidrofobik anyon içeren konsantre elektrolitlerin yoğun arayüzey anyon tabakasına yol açarak bariyer görevi gördüğü, böylece serbest su moleküllerin PBA katoduna saldırmasını ve katodun çözünmesini engellediği bildirilmiştir [324]. Bu bilgilere ışığında, daha iyi sonuç elde edilen NaClO_4 ve $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ tuzları seçilerek farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış elektrolitlerin $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ katodun elektrokimyasal performansına olan etkisi incelenmiştir.

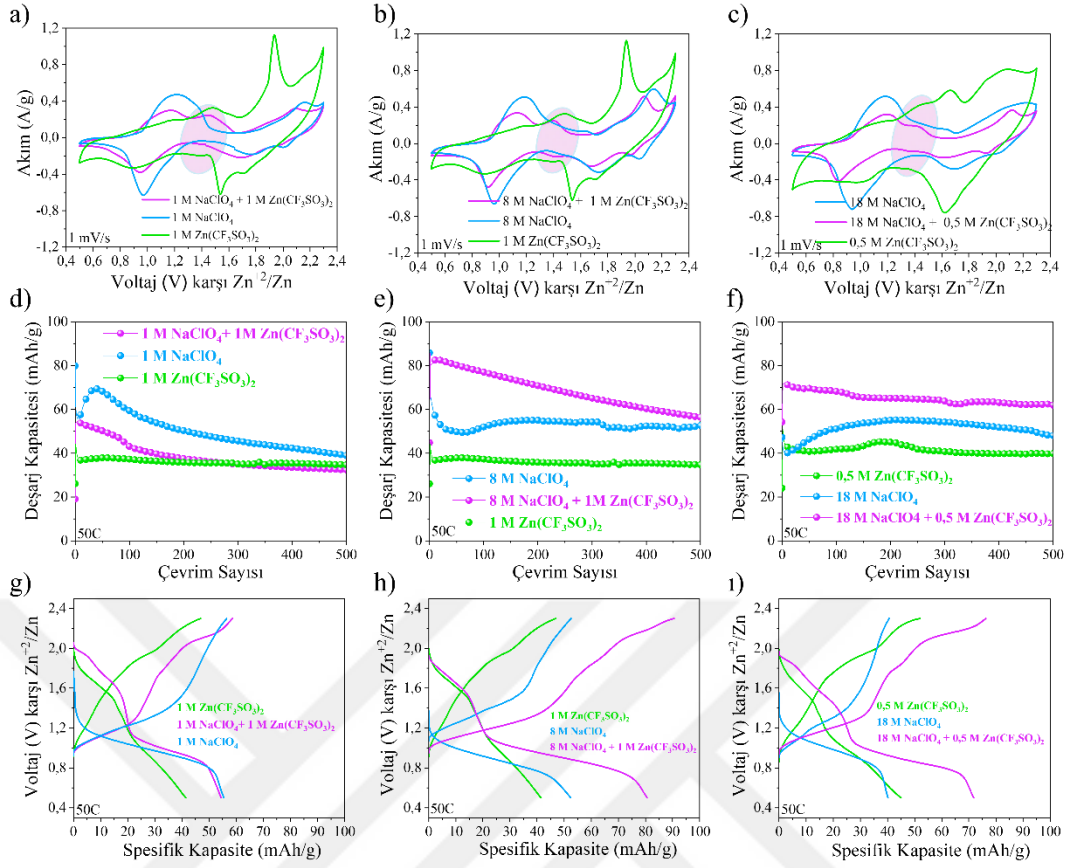
Öncelikle 1 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (ağırlıkça %25 NaClO_4 :%75 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$), 8 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (ağırlıkça %75 NaClO_4 :%25 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$) ve 18 M NaClO_4 + 0,5 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (ağırlıkça %95 NaClO_4 : %5 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$) hibrit elektrolitlerin performansları değerlendirilmiştir. Şekil 7.7a, Şekil 7.7b ve Şekil 7.7c’de, $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodunun her bir hibrit elektrolitte 1 mV/s tarama hızında elde edilen CV eğrileri incelendiğinde, 0,95 V ve 1,16 V’da gözlemlenen pikler sırasıyla N–Fe’nin indirgenmesi ve yükseltgenmesine; 1,68 V ve 2,08 V’da gözlemlenen pikler sırasıyla C–Fe’nin indirgenmesi ve yükseltgenmesi ile ilişkilendirilmiştir. Elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, CV eğrilerinin üst üste çakıştığı gözlemlenmiş olup, bu durum katodun kararlılığının arttığını açıkça göstermektedir.

Şekil 7.7d’de en konsantre elektrolitte akımın tekrar başlangıçtaki bir değere ayarlanmasıyla daha yüksek deşarj kapasitesi ve kararlı çevrim performansı sergilediği görülmüştür. $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ katot 1 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitte 100C, 50C, 30C, 20C, 10C, 5C ve 20C akım yoğunluklarında sırasıyla 49, 51, 52, 53, 58, 67 ve 46 mAh/g deşarj kapasitesi sağlamıştır. Bu katot, 8 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitte aynı akım yoğunluklarında 53, 60, 65, 71, 103, 114 ve 52 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir. En konsantre elektrolitte nispeten daha yüksek

deşarj kapasiteleri elde edilmiştir; bu kapasiteler 100C, 50C, 30C, 20C, 10C, 5C ve 20C akım yoğunluklarında 55, 62, 68, 74, 88, 147 ve 88 mAh/g'dir. 50C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı üç farklı elektrolitte kıyaslamalı olarak **Şekil 7.7e**'de verilmiştir. $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ katot 1 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 8 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 18 M NaClO_4 +0,5 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitlerde sırasıyla 54 mAh/g, 82 mAh/g ve 72 mAh/g ilkdeşarj kapasitesi sağlamıştır. 2000 çevrim sonunda %76 ile en iyi kapasite koruma oranı en konsantre elektrolitte elde edilmiştir.



Şekil 7.7: $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun hibrit elektrolitlerde 1 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri, a) 1 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, b) 8 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, c) 18 M NaClO_4 + 0,5 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, d) Farklı akım yoğunlarında hız testi, e) 50C akım yoğununda uzun çevrim performansı.

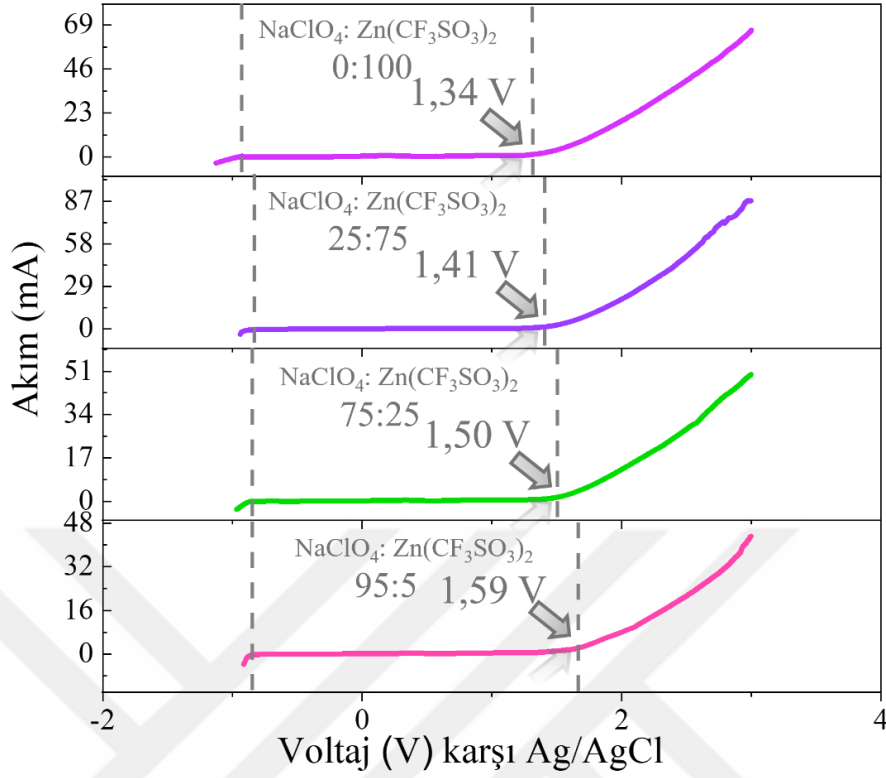


Şekil 7.8: $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun CV eğrileri a) 1 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 1 M NaClO_4 , 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, b) 8 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 8 M NaClO_4 , 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, c) 18 M NaClO_4 + 0,5 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 18 M NaClO_4 , 0,5 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 50C akım yoğunluğunda uzun çevrim performansı, d) 1 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 1 M NaClO_4 , 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, e) 8 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 8 M NaClO_4 , 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, f) 18 M NaClO_4 , 0,5 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, Voltaj platoları, g) 1 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 1 M NaClO_4 , 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, h) 8 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 8 M NaClO_4 , 1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, i) 18 M NaClO_4 , 0,5 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

Son olarak, hibrit elektrolitlerin CV eğrileri karşılaştırılmalı olarak **Şekil 7.8a**, **Şekil 7.8b** ve **Şekil 7.8c**'de verilmiştir. **Şekil 7.8a**'da 1 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitteki 2,09V ve 1,49 V'da gözlemlenen yükseltgenme pikleri ile 1,57 V ve 1,90 V'ta gözlemlenen indirgenme pikleri Zn^{+2} iyonların tersinir interkalasyonundan kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde **Şekil 7.8b** ve **Şekil 7.8c**'de gözlemlenen düşük spin bölgesindeki indirgenme ve yükseltgenme piklerin çinko iyonların yapıya girmesi ve çıkmasına işaret etmektedir. Yüksek spin bölgesinde ise Na^+ iyonların baskın bir şekilde etkileşime geçtiği düşünülmektedir. **Şekil 7.8d**'de 1 M NaClO_4 +1 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitin ve bu elektroliti oluşturan tuzların ayrı ayrı uzun çevrim

performansları sunulmuştur. 1 M NaClO₄'ün daha yüksek deşarj kapasitesi sergilediği ve hibrit elektrolitin deşarj kapasitesinin yaklaşık olarak 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolitiyle benzediği sonucuna varılmıştır. Bunun nedeni ağırlıkça daha yüksek miktarda çinko tuzu içeren bu elektrolitin kombinasyonunda çinko iyonların baskın rol oynadığı düşünülmektedir. **Şekil 7.8e**'de 8 M NaClO₄+1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolitin bu elektroliti oluşturan tuz bileşenlerine göre daha yüksek kapasite sağladığı görülmektedir. Konsantre elektrolitte ise yine ayrı ayrı bu elektroliti oluşturan tuz bileşenlerinden daha yüksek kapasite sağladığı fakat ilk deşarj kapasitesinin 8 M NaClO₄+1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolite göre daha düşük olduğu **Şekil 7.8f**'de görülmektedir. Bunun nedeni oldukça konsantre olan bu tuz bileşeninin elektrot yüzeyinin ıslanmasının zaman almasına bağlı olabilir. Her bir hibrit elektrolitin **Şekil 7.8g**, **Şekil 7.8h** ve **Şekil 7.8i** voltaj platolarında açıkça görüldüğü gibi Fe₄^{III}[Fe^{II}(CN)₆]₃·5.9H₂O katodun düşük spin bölgesinde (C-Fe) özellikle çinko iyonların etkileşime girdiği; yüksek spin bölgesinde ise (N-Fe) sodyum iyonların etkileşime geçtiği belirlenmiştir.

Elektrolitlerin elektrokimyasal pencereleri, 10 mV/s tarama hızında Pt çalışma elektrot, Ag/AgCl referans elektrot ve paslanmaz çelik karşıt elektrot kullanılarak üç elektrot hücre sisteminde doğrusal tarama voltametrisi (LSV) ile değerlendirilmiştir. **Şekil 7.9**'da gösterildiği gibi, bu elektrolitlerin elektrokimyasal pencereleri, alt potansiyel sınırında suyun hidrojen ve üst potansiyel sınırında suyun oksijen oluşum reaksiyonlarının sınırladığı suyun elektrokimyasal kararlılığından etkilenmektedir. Seyreltik 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolit (1,34 V) ve 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ + 1 M NaClO₄ elektrolit (1,41 V) ile karşılaştırıldığında 8 M NaClO₄ + 1 M Zn(CF₃SO₃)₂ hibrit elektrolit (1,50 V) ve 18 M NaClO₄ + 0,5 M Zn(CF₃SO₃)₂ hibrit elektrolit (1,59 V) genişletilmiş elektrokimyasal pencereler gösterdiği ortaya konulmuştur. Böylece yüksek voltaj değerlerine ulaşmak için daha konsantre elektrolitler oksijen oluşumu gibi parazitik reaksiyonların oluşumunu baskılayabilir.



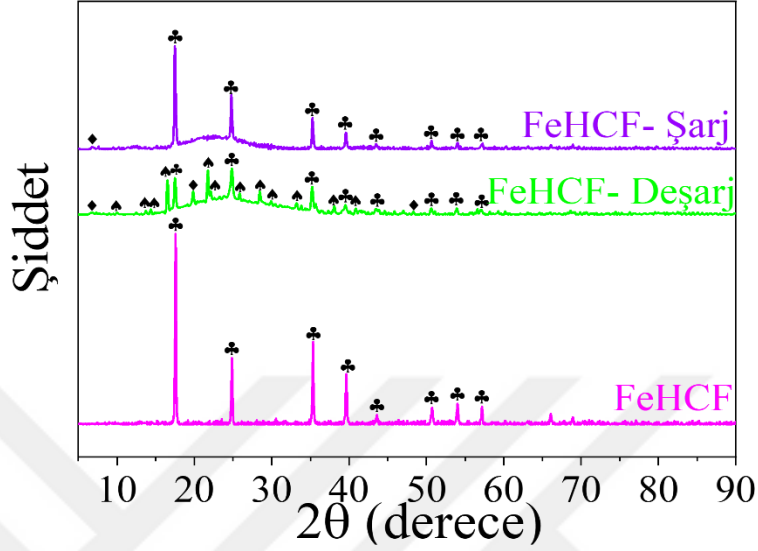
Şekil 7.9: Çeşitli NaClO_4 konsantrasyonlarına sahip hibrit elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılık pencereleri, üç elektrotlu bir sistemde 10 mV/s tarama hızında ölçülen LSV eğrileri.

7.3.3. $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ Katodun Yük Depolama Mekanizması

$\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ katodun yapısal değişimi ve kararlılığı hakkında bilgiler elde etmek için, bu pilin yük depolama mekanizması 18 M NaClO_4 +0,5 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolit içerisinde XRD, HRTEM, ve SEM görüntüleme analizleri ile araştırılmıştır. PBA/C katodun C/10 akım yoğunluğunda deşarj ve şarj sırasında meydana gelen yapısal değişiklikleri öncelikle XRD ile analiz edilmiştir. İlk deşarj sırasında **Şekil 7.10**'de XRD spektrumunda görüldüğü üzere yeni pikler oluşmuştur.

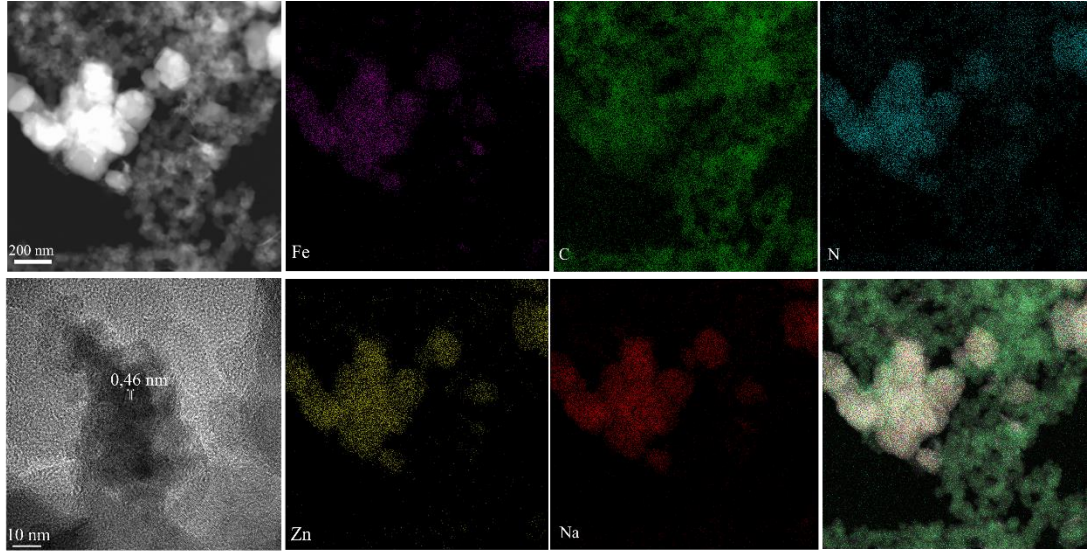
♣ sembolü ile gösterilen FeHCF 'ye ait karakteristik piklerden farklı olarak ♠ sembolü ile gösterilen 9,9, 13,7, 14,4, 16,6, 21,7, 22,2, 25,9, 28,4, 29,8, 33,3, 38,1 ve 40,9°'lerde açığa çıkan bu pikler $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS: 00-036-0539) fazın oluştuğunu göstermiştir [309]. Ayrıca, bu piklere ek olarak ♦ sembolü ile gösterilen 6,8, 19,7 ve 48,3°'lerde gözlemlenen yeni piklerin, $\text{Zn}_x(\text{OTf})_y(\text{OH})_{2x-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

çökeltisinin oluşumuna bağlı olarak ortaya çıktığı belirlenmiştir. Önceki bölümlerde ele alındığı gibi hem mangan hem de vanadyum bazlı elektrotlarda gözlemlenen bu yapının, yapıya protonun girmesinden kaynaklandığı tespit edilmiştir.



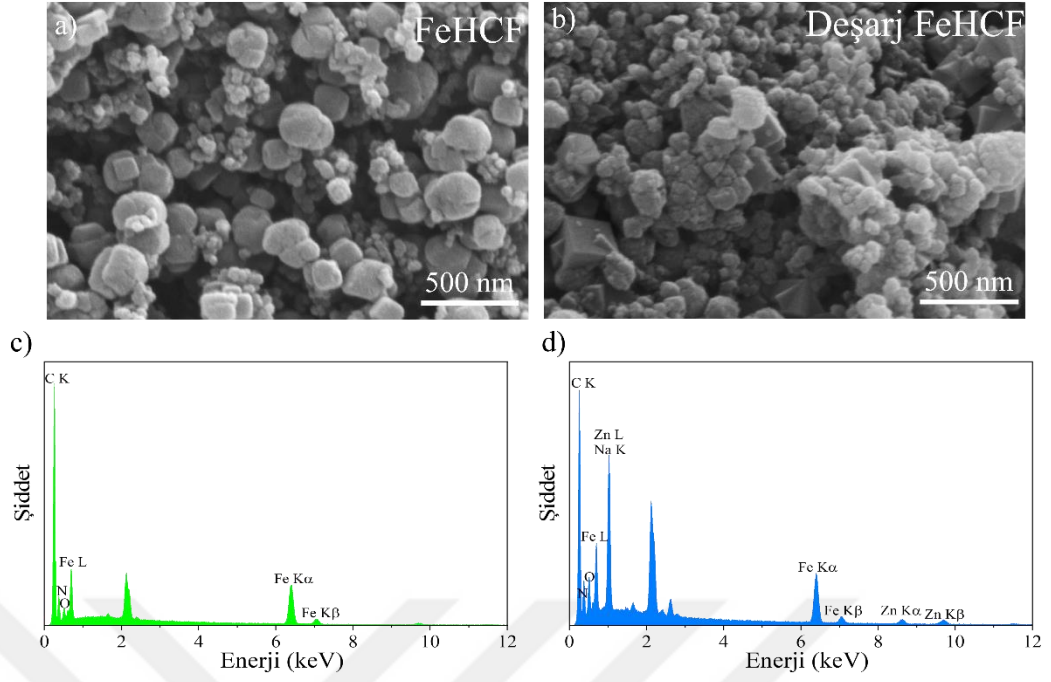
Şekil 7.10: $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun 18 M $\text{NaClO}_4 + 0,5$ M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolit içerisinde C/10 akım yoğunluğunda ilk durum, deşarj ve şarj durumlarındaki XRD spektrumları ♠ sembolü ile gösterilen pikler $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ♦ sembolü ile gösterilen pikler $\text{Zn}_x(\text{OTf})_y(\text{OH})_{2x-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ♣ sembolü ile gösterilen pikler $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$.

Şarj durumunda ise bu belirlenen pikler orijinal konumuna geri dönerek deşarj/şarj işlemleri sırasında tersinir olarak Na^+ ve Zn^{+2} iyonların yapıya eklendiğini ve çıkarıldığını göstermiştir. Fakat, protonun FeHCF'ye girmesinden kaynaklı oluşan yapının şarj işlemi sırasında tamamen yok olmadığı **Şekil 7.10**'da gösterilmiştir. **Şekil 7.11**'de sunulan HRTEM görüntüsü, FeHCF katodun deşarj durumda kübik yapıda olduğunu göstermektedir. HRTEM analizi, $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin (024) kafes düzlemine karşılık gelen 0,46 nm'lik katmanlar arası mesafesini ortaya koymaktadır (**Şekil 7.11**). Böylece, bu oluşan bileşik sayesinde FeHCF'nin iyonik kanalları genişletilmiştir [309],[325]. Ayrıca, elementel haritalama görüntüleri FeHCF partikülleri içinde çinko ve sodyum elementlerinin homojen bir dağılım sergilediğini, dolayısıyla bu iyonların deşarj sırasında başarılı bir şekilde yerleştirildiğini doğrulamaktadır.



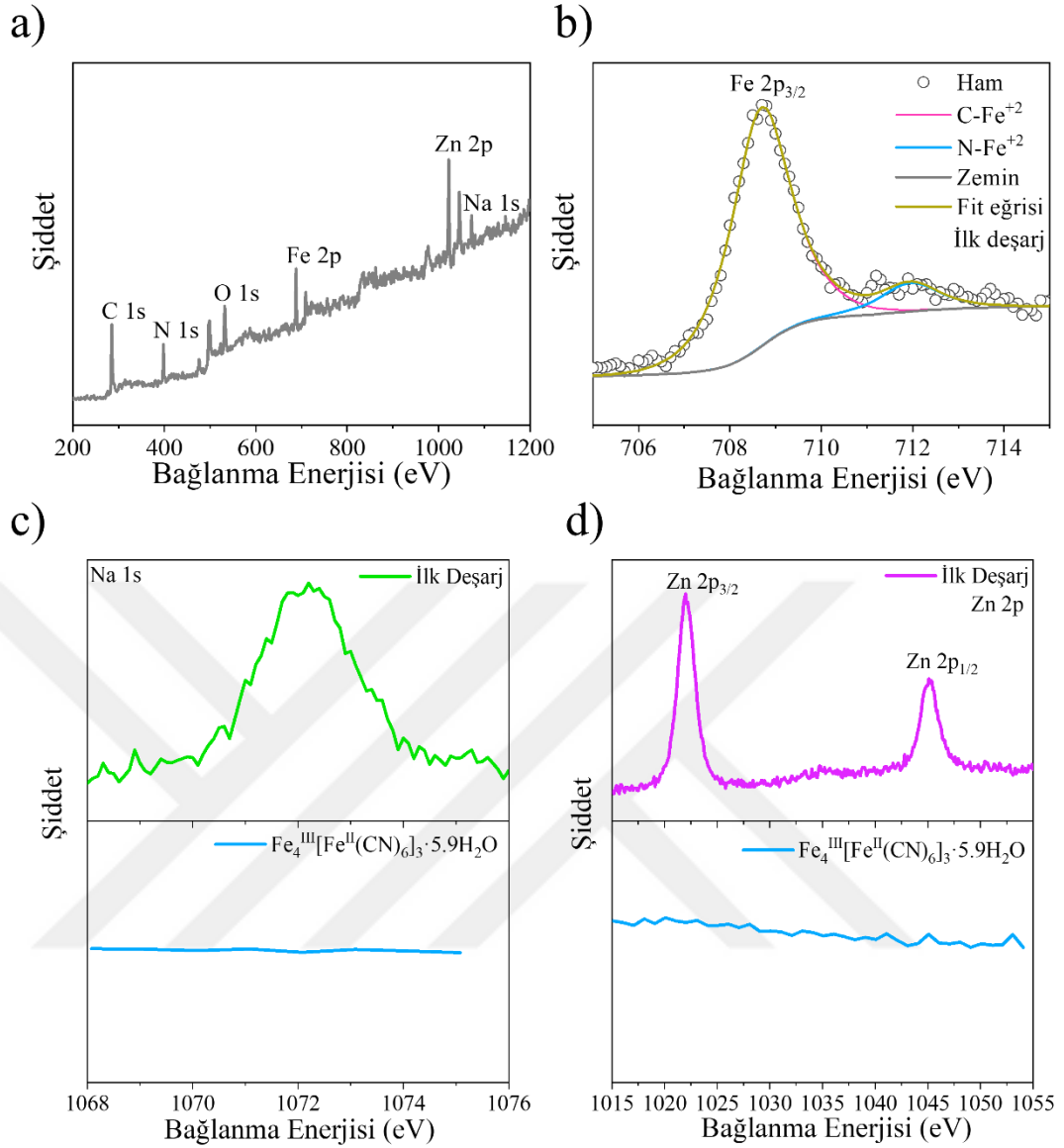
Şekil 7.11: $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun 18 M $\text{NaClO}_4 + 0,5$ M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolit içerisinde C/10 akım yoğunluğunda deşarj durumunda HRTEM ve EDS haritalaması.

FeHCF katodun **Şekil 7.12a** verilen SEM görüntüsünden farklı olarak 18 M $\text{NaClO}_4 + 0,5$ M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitinde gerçekleştirilen ilk deşarj sonrası elde edilen FeHCF elektrodun SEM görüntüsünde, belirgin küp şeklindeki partiküllerin varlığını göstermektedir (**Şekil 7.12b**). Bu oluşan eşkenar dörtgen şeklindeki karakteristik yapılar $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine aittir [326]. $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun EDS spektrumu, yalnızca Fe, C, O ve N elementlerin varlığını göstermektedir (**Şekil 7.12c**). Ancak, deşarj işlemi sonrasında elde edilen elektrodun EDS spektrumunda (**Şekil 7.12d**), bu elementlere ek olarak Na ve Zn elementlerinin de varlığı tespit edilmiştir. Buna ek olarak, EDS analizi, Zn/Fe ve Na/Fe oranlarının yaklaşık 0,3 olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun yük depolama mekanizmasına Na^+ ve Zn^{+2} iyonların eşit oranda katkıda bulunduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 7.12: $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun a) SEM görüntüsü, b) 18 M $\text{NaClO}_4 + 0,5$ M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolit içerisinde C/10 akım yoğunluğunda deşarj durumunda SEM görüntüsü, c) Katodun EDS spektrumu, d) Deşarj olan katodun EDS spektrumu.

Bu analizlere ek olarak, $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodu, 18 M $\text{NaClO}_4 + 0,5$ M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolit içerisinde deşarj olduktan sonra XPS analizi ile karakterize edilmiştir (Şekil 7.13a). Tersinir elektrokimyasal redoks reaksiyonu Fe $2p_{3/2}$ bölgesinde Şekil 7.13b’de gösterilmiştir. Deşarj sırasında ilk duruma göre C- Fe^{+3} pikin şiddeti azalmış ve tamamı C- Fe^{+2} ’ye dönüşmüştür; bu nedenle Fe^{+2} pik şiddetinde önemli bir artış meydana gelmiştir. İlk duruma göre N- Fe^{+3} indirgenmiş ve N- Fe^{+2} piki açığa çıkmıştır. Na^+ iyonlarının elektrot yapısına katılımı, yüksek çözünürlüklü Na 1s spektrumu (Şekil 7.13c) ile doğrulanmıştır. Bunun yanı sıra, Zn^{+2} iyonlarının redoks mekanizmasına katılımı sonucunda, tamamen deşarj olmuş elektrotlarda Zn sinyalleri, yüksek çözünürlüklü Zn 2p spektrumunda (Şekil 7.13d) gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, N- Fe^{+3} ’den N- Fe^{+2} ’ye ve C- Fe^{+2} ’ye indirgenmeyi açıkça gösteren XPS analizleri, Na^+ ve Zn^{+2} iyonlarının $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ çerçevesine yerleştiğini ortaya koymuştur.



Şekil 7.13: 18 M NaClO₄+0,5 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolit içerisinde C/10 akım yoğunluğunda deşarj durumunda Fe₄^{III}[Fe^{II}(CN)₆]₃·5.9H₂O elektrodun a) XPS spektrumu, b) Fe 2p spektrumu, c) Na 1s spektrumu, d) Zn 2p spektrumu.

Zn//FeHCF pilin 18 M NaClO₄+0,5 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolitinde iyi hız kapasitesinin elde edilmesini sağlayan elektrokimyasal mekanizmayı incelemek için farklı tarama hızlarında (1 mV/s ile 20 mV/s) CV eğrileri (Şekil 7.14a) kaydedilmiştir. Bu eğriler $i = av^b$ denkleminde uydurulmuş ve $\log(i)$ karşı $\log(v)$ grafiğinden “a” ve “b” değerleri elde edilmiştir [327]. Düşük spin bölgesindeki katodik ve anodik pikler için b değerleri (Şekil 7.14b) 0,97 ve 0,73 olarak bulunmuştur. Yüksek spin bölgesinde ise katodik ve anodik bölgeler için b değerleri (Şekil 7.14b) 0,82 ve 0,93 olarak elde edilmiştir. Özellikle, düşük spin bölgesinde gözlemlenen 0,73 düşük b değeri, yüksek voltaj ile

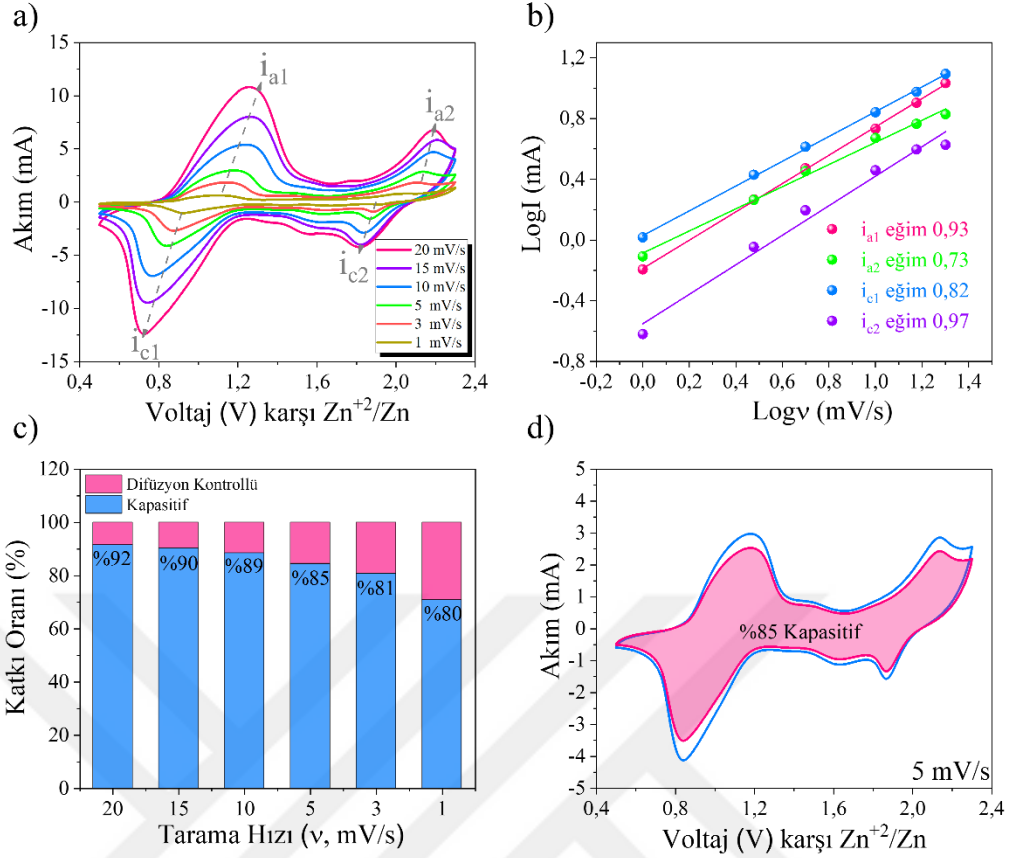
aktive edilen batarya tipi davranışın bir sonucu olabilir. Daha sonra, elektrotta gerçekleşen şarj transferinin difüzyon kontrollü davranış katkı oranı $i = k_1v + k_2v^{1/2}$ eşitlik yardımıyla kapasitif davranıştan ayırt edilmiştir [327]. Tarama hızı 1 mV/s'den 20 mV/s'ye yükseldikçe **Şekil 7.14c**'de görüldüğü gibi kapasitif katkı oranı %80'den %92'ye yükselmiştir. Daha düşük hızlardaki difüzyon kontrollü katkının baskın olması artan redoks aktif bölge miktarına (düşük spinli Fe) bağlanmaktadır [21]. 5 mV/s tarama hızındaki %85 kapasitif katkı oranı **Şekil 7.14d**'de pembe arka plan ile gösterilmiştir.

FeHCF'nin 18 M NaClO₄+0,5 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolitindeki yük depolama dinamiklerini araştırmak için, SPEIS yönteminden türetilen 3D Bode grafikleri kullanılmıştır; bu yöntem, geleneksel CV analizine göre depolama mekanizmasının iç yüzü hakkında daha kapsamlı bilgi sağlamaktadır [328-331]. Taberna ve arkadaşları tarafından önerilen modele göre, karbon bazlı elektrotların empedans yanıtı, belirli koşullar altında frekansa bağlı olarak (10 MHz ila 10 Hz) bir direnç ve bir kapasitörden oluşan basit bir eşdeğer devre içerir [332]. Bu modele dayanarak, gerçek kapasitans (C') ve faz açısı (φ) aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanabilir [332].

$$C' = \frac{-Z''}{2\pi f|Z|^2} \quad (7.2)$$

$$\phi = -\tan^{-1} \frac{Z'(\omega)}{Z''(\omega)} \quad (7.3)$$

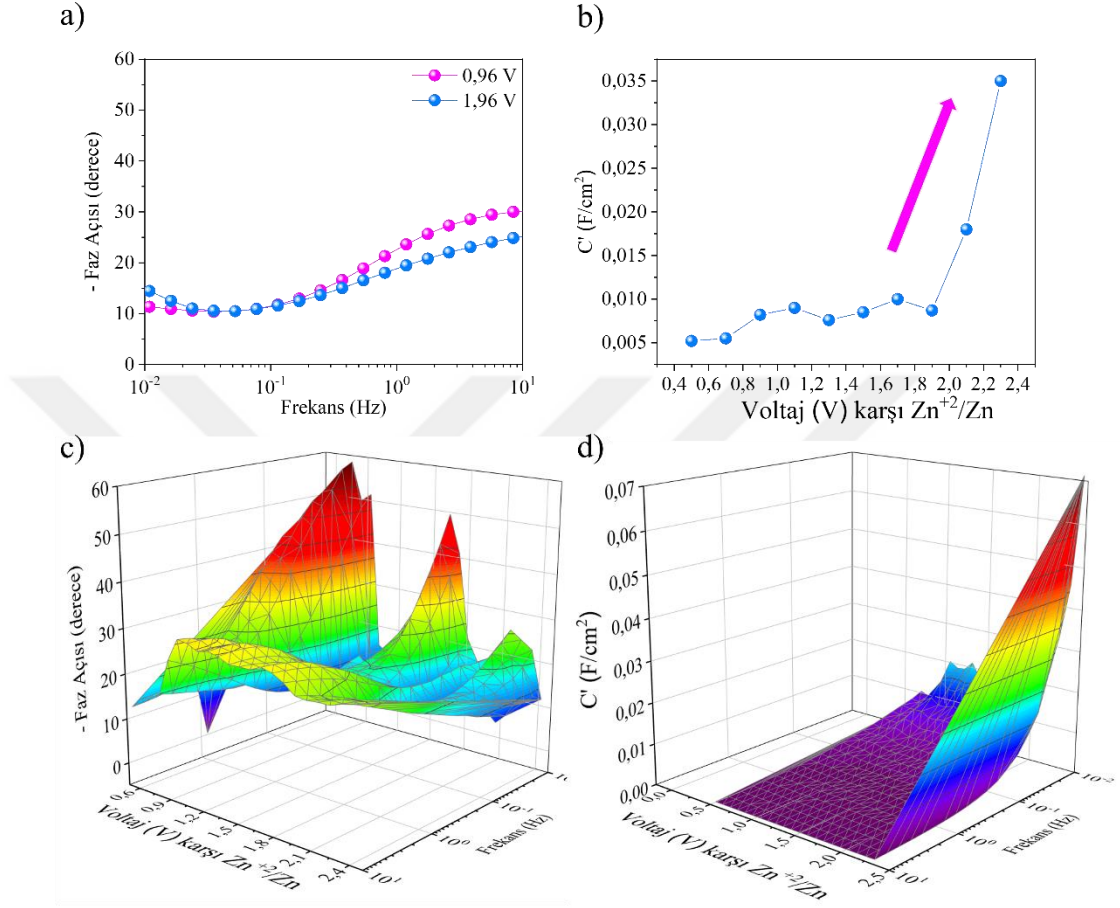
Burada, Z'' , $|Z|$ ve Z' sırasıyla gerçek olmayan bileşenin, mutlak değer ve gerçek kısmın empedansını ve f açısal frekansı ifade eder.



Şekil 7.14: $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun 18 M NaClO_4 +0,5 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolit içerisinde a) Farklı tarama hızlarında CV eğrileri, b) $\log(v)$ karşı $\log(I)$ grafiği, c) Farklı tarama hızlarında kapasitif ve difüzyon kontrollü katkı oranı, d) 5 mV/s tarama hızında kapasitif katkı oranını gösteren CV grafiği.

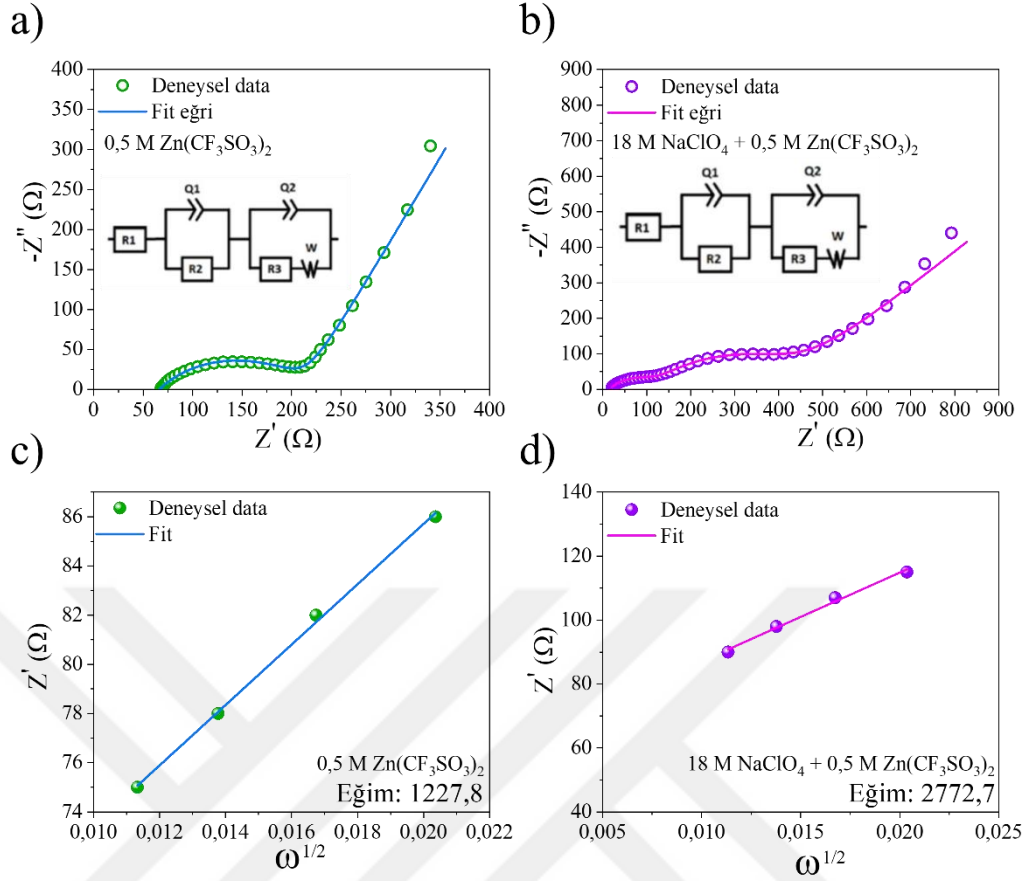
Öncelikle, geleneksel 2D Bode grafiği olan frekansa karşı ϕ grafiği yarı dalga potansiyelinde ($E_{1/2} = (E_a + E_c)/2$) incelenmiştir (Şekil 7.7c). Bu terim CV'den elde edilen anodik ve katodik pik potansiyellerinin ortalaması alınarak belirlenmiş ve Şekil 7.7c'daki 1 mV/s tarama hızı dikkate alınarak sırasıyla yüksek spin ve düşük spin bölgeleri için 0,96 V ve 1,96 olarak hesaplanmıştır. Frekansın bir fonksiyonu olarak ϕ 'deki değişikliklerin gözlemlenmesi, FeHCF'nin elektrokimyasal sürecinin hız sınırlayıcı kinetiği hakkında bilgi sağlar [332-334]. Faz açısı 0° 'ye eşit olduğunda, elektrokimyasal süreç öncelikle dirençlidir. Diğer taraftan, ϕ 45° ise, hız sınırlayıcı adımın elektrokimyasal sürece dahil olduğu anlamına gelir. 90° 'lik bir faz açısı kapasitif davranışın baskın olduğunu göstermektedir. Bu bilgiler göz önüne alındığında, FeHCF elektrodu Şekil 7.15a'de görüldüğü gibi 10 mHz'lik düşük bir frekansta her iki voltaj değerinde de -10° 'lik bir faz açısı tepkisi göstermektedir. Oldukça düşük faz açısı değeri FeHCF'nin batarya tipi davranış sergilediğini

göstermektedir. Bu dirençli özellik, Na^+ ve Zn^{+2} iyonlarının çıkarılması ve eklenmesi sırasında $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ iki farklı faz arasındaki geçiş dinamiklerini yansıtır [312].



Şekil 7.15: $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun 18 M $\text{NaClO}_4 + 0.5$ M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolit içerisinde a) 0,96 ve 1,96 V değerlerinde Frekansa karşı Faz açısı grafiği, b) Voltaja karşı C' grafiği, c) 3D Bode grafiği (frekans-Voltaj- Faz açısı), d) 3D Bode grafiği (Frekans-Voltaj- C').

Şekil 7.15b’de FeHCF’nin 10 mHz’de kapasitansı 1,9 V ila 2,3 V arasında $\sim 0,035$ F/cm^2 ’ye önemli ölçüde artmıştır. Kapasitanstaki bu artış, düşük spin bölgesinin aktifleşmesinden kaynaklanıyor şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 7.16: $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{3.5.9}\text{H}_2\text{O}$ elektrodun Nyquist grafiği a) $0,5 \text{ M Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, b) $18 \text{ M NaClO}_4 + 0,5 \text{ M Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, c) $0,5 \text{ M Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ elektrolitte düşük frekans aralığında Z' vs $\omega^{-0,5}$ grafiği, d) Hibrit elektrolitte düşük frekans aralığında Z' vs $\omega^{-0,5}$ grafiği.

3D Bode grafikleri kullanılarak empedans verilerinin analiz edilmesi, FeHCF 'deki yük depolama dinamiklerinin daha ayrıntılı bir şekilde haritalandırılmasını sağlamaktadır. Bu grafiklerde C' ve ϕ bağımlı değişkenler olarak yer alırken, bağımsız değişkenler frekans (f) ve hücre voltajını içermektedir [333]. Batarya tipi FeHCF davranışında **Şekil 7.15c**'de en yüksek kapasitans değeri ile keskin bir tepe noktası görülmektedir. Hem düşük spin hem de yüksek spin bölgelerindeki $E_{1/2}$ 'de $\phi < 30^\circ$ 'de derin bir çukur ortaya çıkmıştır (**Şekil 7.15d**), bu da Na^+ ve Zn^{+2} iyonların eklenmesi çıkarılması sırasında faz geçişine işaret etmektedir. Daha sonra FeHCF elektrodun $0,5 \text{ M Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**Şekil 7.16a**) ve $18 \text{ M NaClO}_4 + 0,5 \text{ M Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**Şekil 7.16b**) elektrolitlerindeki EIS verileri, Nyquist grafik içerisine yerleştirilen eşdeğer devreye uydurulmuş ve hücrenin iç direnci (R_1), yüzey tabakasının polarizasyonu (Q_1), yük transfer direnci (R_2), elektrot arayüzünün elektriksel çift katman kapasitansı (Q_2) ve katı elektrolit arayüzey (R_3) oluşum değerleri elde edilmiştir. R_3 direnci katı elektrolit

ara yüzey (SEI) ve elektrolit yüzeyindeki elektrokimyasal ara yüzey reaksiyonuna karşılık gelmektedir. Hibrit elektrolit (108 Ω) R3 değeri daha yüksektir ve bu nedenle sadece çinko iyonları içeren elektrolitte (14 Ω) SEI tabakasındaki elektrokimyasal reaksiyonların çok daha kolay gerçekleşeceğini göstermektedir [335]. Hibrit elektrolitteki 148 Ω 'luk yük transfer direnci (R2), 0,5 M Zn(CF₃SO₃)₂'de ölçülen 300 Ω 'luk dirence kıyasla önemli ölçüde daha düşüktür. Daha düşük yük transfer direnci, daha hızlı yüzey reaksiyon kinetiklerini işaret etmektedir. **Şekil 7.16c** ve **Şekil 7.16d** grafiklerindeki eğim yardımıyla Warburg difüzyon katsayısı değerleri hesaplanmıştır. 0,5 M Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolit içerisinde difüzyon katsayısı $5,87 \times 10^{-15}$ elde edilirken; hibrit elektrolit $1,84 \times 10^{-14}$ ile daha yüksek difüzyon katsayısı sergilemiş ve böylece daha hızlı yük transfer reaksiyonu gerçekleşmiştir.

8. SONUÇLAR

ARZİB'ler çevre dostu ve uygun maliyetli bir enerji depolama teknolojisi olarak önemli bir potansiyele sahiptir. Bu potansiyelin gerçekleştirilmesi için özellikle tam çinko hücresinin özgül enerjisinin artırılması gerekmektedir. Özgül enerjiyi arttırmak için katot malzeme seçimi önemli bir rol oynamaktadır. Mangan-bazlı oksitler kararlılıkları ve kapasiteleri, vanadyum bileşikleri yüksek teorik kapasiteleri ve çeşitli oksidasyon durumları, Prusya mavisi bileşikleri sahip olduğu iyon taşıma kanalları, organik bileşikler ise ayarlanabilir redoks özellikleri ile farklı avantajlar sunmaktadır [336]. Bu özellikleri nedeniyle, söz konusu katot malzemeleri bu tez çalışmasının temel araştırma konularını oluşturmaktadır. Literatürde ARZİB araştırmaları genellikle katot malzemelerine odaklanmış ve Zn^{+2} iyonlarının yalnızca konakçı yapılar içinde yük taşıyıcı olarak işlev göreceği varsayılmıştır. Bununla birlikte, bu tez kapsamında ele alındığı üzere, mangan-bazlı, vanadyum-bazlı, iletken polimer ve Prusya mavisi katotların, yük depolama mekanizmalarına protonları yardımcı taşıyıcı olarak dahil ettiği ortaya konulmuştur.

Bölüm 4'te mikrodalga-destekli hidrotermal yöntem kullanılarak vanadyum-bazlı katot malzemeleri sentezlenmiştir. Bu amaç için ilk aşamada NH_4VO_3 ve asetik asit reaktifleri kullanılarak $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ katot aktif malzemesi elde edilmiştir. Bu elektrot malzemesi 3 M Zn $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu elektrolitte 40 mAh/g düşük deşarj kapasitesi sergilemiştir. $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 'e (17,2 €/g) göre daha uygun fiyatlı olan $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (8,9 €/g) başlangıç maddesi ve iki farklı oksitleyici (KMnO_4 ve KBrO_3) ajan seçilerek 160 °C sıcaklıkta ve belirlenen optimum süre olan 1 saatte reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. KBrO_3 oksitleyici ajan ile yapılan sentez sonucunda $\text{K}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ bileşiği elde edilmişken; KMnO_4 oksitleyici ajan ile yapılan sentez sonucunda $\text{K}_{1.92}\text{Mn}_{0.54}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği elde edilmiştir. Her iki katot aktif malzemesi katmanlı bir morfoloji sergilemesine rağmen, $\text{K}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin (001) düzlemine karşılık gelen katmanlar arası mesafesi 11,4 Å olarak ölçülmüş olup, bu değer $\text{K}_{1.92}\text{Mn}_{0.54}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinde 10,8 Å'dır. Pauling ölçeğine göre K-O iyonik karakteri (%82), Mn-O iyonik karakterinden (%59) daha yüksektir; bu durum $\text{K}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinde daha geniş bir katmanlar arası mesafenin oluşmasına katkı sağlamıştır. Katmanlar arasında K^+ iyonlarının ve H_2O moleküllerinin bulunması, yapının kararlılığını artırmıştır. Buna ek olarak, Mn^{+2} iyonların da yapıda

yer alması, elektrokimyasal performans sırasında daha yüksek kapasite elde edilmesine olanak sağlamıştır. Ayrıca, sentezlenen vanadyum-bazlı katotların katmanları arasında bulunan konakçı iyonlar ve su molekülleri sayesinde ticari V_2O_5 'e (5,7 Å) kıyasla katmanlar arası mesafesi genişlemiştir. Sonuç olarak, sentezlenen vanadyum-bazlı katot malzemeler ticari V_2O_5 'e göre daha iyi elektrokimyasal performans göstermiştir. $K_{1.92}Mn_{0.54}V_2O_5 \cdot H_2O$ elektrodun 3 M Zn $Zn(CF_3SO_3)_2$ elektrolitte yük depolama mekanizması incelenmiş ve deşarj/şarj sırasında tersinir olmayan $Zn_3(OH)_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$ fazın oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca, yük depolama mekanizmasında protonun da yer aldığını gösteren $Zn_x(OH)_y(CF_3SO_3)_{2x-y} \cdot nH_2O$ yapının oluşumu XRD tekniği ile gösterilmiştir. Bu oluşan karakteristik pul benzeri yapı SEM analizinde görüntülenmiştir. Daha ileri bir teknik olarak yerinde EQCM ile elektrokimyasal performans sırasında hem sulu elektrolit hem de organik elektrolitte frekans değişimleri ölçülmüş ve kütle değişimleri hesaplanmıştır. Sulu elektrolitte, indirgenme ve yükseltgenme prosesleri esnasında Zn^{+2} 'nin teorik elektron başına kütle değerinden (32,7 g/mol) oldukça yüksek değerler elde edilmiştir. Bu durum, H_3O^{+} 'nin Zn^{+2} ile birlikte yapıya girmesinden dolayı $Zn_x(OH)_y(CF_3SO_3)_{2x-y} \cdot nH_2O$ çökeltisinin oluşmasına işaret etmektedir. Organik elektrolit içerisinde gerçekleştirilen EQCM analizi, $K_{1.92}Mn_{0.54}V_2O_5 \cdot H_2O$ 'nun redoks reaksiyonu sırasında sadece Zn^{+2} iyonların yapıya girip çıktığını ortaya koymuştur. $K_{1.92}Mn_{0.54}V_2O_5 \cdot H_2O$, organik elektrolit ortamında C/10 akım yoğunluğunda yaklaşık 60 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir. Ancak sulu ortamda H_3O^{+} 'nin yük depolama sürecine katılmasıyla bu elektrot çok daha üstün elektrokimyasal performans göstermiştir. **Tablo 8.1**'de literatürde yer alan vanadyum-bazlı katot malzemelerle yapılan çalışmalar kıyaslanmıştır. Bu çalışmalardan farklı olarak bu tez çalışmasında Zn^{+2} iyonların yanı sıra H_3O^{+} 'nin da yük depolama mekanizmasına katıldığı gösterilmiştir. Ayrıca, **Tablo 8.1**'de literatürdeki sentez yöntemleri kıyaslanmıştır. Literatür çalışmalarından farklı olarak bu çalışmada sentez ortamına katmanlar arasında bulunması istenen iyonları içeren tuzlar eklenmemiştir. Doğal olarak sentez sırasında bu iyonlar vanadyum katmanları arasına yerleşmiştir. Ek olarak, mikrodalga-destekli hidrotermal yöntem ile daha kısa sürede istenilen ürünler elde edilmiştir. Sonuç olarak **Tablo 8.1**'de de görüldüğü üzere literatür çalışmalarıyla kıyasladığımızda $K_{1.92}Mn_{0.54}V_2O_5 \cdot H_2O$ elektrot yavaş akım yoğunluğunda iyi çevrim kararlılığı sergilemiştir

Tablo 8.1: Vanadyum-bazlı katotların sentez yöntemleri, elektrot bileşimi, kullanılan elektrolit, akım yoğunluğu, spesifik kapasite ve çevrim sayısı.

Aktif Malzeme	Sentez Yöntemi	Başlangıç Malzemeler	Sentez Parametreleri	Yük Depolama	Elektrolit	Akım Yoğunluğu	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAh/g)	Çevrim Sayısı	Referans
$\text{Zn}_{0,25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Mikrodalga hidrotermal	V_2O_5 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	180°C, 90 dk	Zn^{+2}	1 M ZnSO_4	15C	220	1000	[85]
$\text{Mg}_{0,26}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,73\text{H}_2\text{O}$	Hidrotermal	V_2O_5 H_2O_2 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	220°C, 48 saat	Zn^{+2}	3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	5 A/g	150	2000	[337]
$\delta\text{-Ni}_{0,25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Hidrotermal	V_2O_5 $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	210°C, 48 saat	Zn^{+2}	3 M ZnSO_4	5 A/g	144	500	[338]
$\text{Al}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Hidrotermal	V_2O_5 H_2O_2 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	120°C, 6 saat	Zn^{+2}	3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	4 A/g	175	1300	[339]
$\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Hidrotermal	V_2O_5 H_2O_2 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	120°C, 6 saat	Zn^{+2}	3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	5 A/g	50	6000	[166]
$\text{KV}_{12}\text{O}_{30-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Hidrotermal	V_2O_5 H_2O_2 K_2SO_4	120°C, 6 saat	Zn^{+2}	3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	5 A/g	276	3000	[157]
$\text{K}_{0,09}\text{Mg}_{0,03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Hidrotermal	V_2O_5 H_2O_2 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ KCl	120°C, 6 saat	Zn^{+2}	3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	4 A/g	222	2000	[158]
$\text{K}_{1,92}\text{Mn}_{0,54}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mikrodalga hidrotermal	$\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ KMnO_4 CH_3COOH	160°C, 1 saat	Zn^{+2} ve H_3O^+	3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	5C (1,5 A/g)	260	2000	Bu Tez Bölüm 4
$\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mikrodalga hidrotermal	$\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ KBrO_3 CH_3COOH	160°C, 1 saat		3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	1C (0,3 A/g)	146	337	Bu Tez Bölüm 4
Ticari V_2O_5					3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	5C (1,5 A/g)	100	2000	Bu Tez Bölüm 4

K: Aktif malzeme, SP: Super P, CMC: karboksimetil selüloz, SBR: stiren bütadien kauçuk, PTFE: politetrafloroetilen, PVdF: Poliviniliden florür, AB: asetilen siyahı

Bölüm 5'te elektrokaplama yöntemiyle grafit plaka üzerine orto-fenilendiamin monomerinin anodik elektropolimerizasyonu ile sentezlenen poli(orto-fenilendiamin) (PoPD) organik elektrodun 1 M ZnSO_4 sulu elektrolit içerisinde elektrokimyasal davranışı, yük depolama mekanizması ve arayüzey süreçleri incelenmiştir. Aromatik diamin grubu içeren iletken bir polimer olan PoPD elektrot, 5C akım yoğunluğunda 1000 çevrim sonunda 93 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir. H_3O^+ iyonların yük dengeleme sürecine katıldığı yerinde EQCM analizi ile gösterilmiştir. Ayrıca, bu iyonların PoPD yapısıyla koordine olması sonucu elektrot yüzeyinde oluşan $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ çökeltinin karakteristik pikleri XRD ile ortaya koyulmuştur ve pul benzeri karakteristik morfolojisi SEM ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, zamana bağlı FTIR analizleri ile PoPD'nin yapısında bulunan N-H bağında önemli şiddet değişiminin meydana geldiği ve N-H şiddetinin deşarj sırasında arttığı ve şarj sırasında azaldığı görülmüştür, bu da tersinir proton koordinasyonuna işaret etmektedir. PoPD elektrodun yük depolama sürecine H_3O^+ ve Zn^{+2} iyonların katkı oranları hesaplanmış ve sırasıyla 0,6 ve 0,4 olarak bulunmuştur. Literatürdeki amin grubu içeren diğer organik elektrot malzemeleri ile sentezlenen PoPD elektrodun elektrokimyasal performansı karşılaştırıldığında, **Tablo 8.2**'de görüldüğü üzere PoPD, kapasite ve çevrim kararlılığı bakımından iyi sonuçlar sunmuştur. Ayrıca, PoPD'nin yük depolama mekanizmasının ileri bir karakterizasyon yöntemi olan yerinde EQCM tekniği ile incelenmesi, PoPD'nin yük depolama mekanizmasındaki iyon katılımını ve arayüzeyde gerçekleşen süreçleri detaylı olarak anlaşılmasına olanak sağlamıştır.

Tablo 8.2: Organik katotların sentez yöntemleri, kullanılan elektrolit, akım yoğunluğu, spesifik kapasite, çevrim sayısı, yük depolama mekanizması.

Aktif Malzeme	Sentez Yöntemi	Başlangıç Malzemeler	Yük Depolama Mekanizması	Elektrolit	Akım Yoğunluğu	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAh/g)	Çevrim Sayısı	Referans
PANI-S	Elektrokaplama	Anilin Metanilik asit	H_3O^+ ve Zn^{+2}	1 M $ZnSO_4$	10 A/g	110	2000	[340]
PANI	Polimerizasyon	Anilin HCl Amonyum persülfat	H_3O^+ ve Zn^{+2}	1 M $Zn(CF_3SO_3)_2$	5 A/g	95	3000	[125]
PoPD (70:20:10) (K:SP:PVdF)	Kimyasal oksidasyon	oPD HCl NaCl H_2O_2	H_3O^+ ve Zn^{+2}	2 M $ZnSO_4$	1 A/g	157	3000	[127]
dikinoksalino [2,3-a:2',3'-c] fenazin (60:30,5:0,5) (K:SP:PVdF)	Yoğuşma reaksiyonu	heksaketosikloheksan oktahidrat o-fenilendiamin	H_3O^+	2 M $ZnSO_4$	5 A/g	140	5000	[121]
Fenazin Ticari (60:30:10) (K:SP:PTFE)			Zn^{+2}	2 M $ZnSO_4$	1 A/g	85	1000	[341]
Hidrokinon bazlı kovalent organik çerçeve	Reaksiyon	2, 5- diaminohidrokinon dihidroklörür 1,3,5- triformilfloroglukinol	Zn^{+2}	3 M $ZnSO_4$	4 A/g	85	1000	[342]
PoPD	Anodik elektropolimerizasyon	oPD H_2SO_4	H_3O^+ ve Zn^{+2}	1 M $ZnSO_4$	5C	93	1000	Bu Tez Bölüm 5

K: Aktif malzeme, SP: Super P, PTFE: politetrafloroetilen, PVdF: Poliviniliden florür, PANI: poliakrilonitril, PANI-S: poliakrilonitril kükürt yüklü.

Bölüm 6'da β -MnO₂ elektrot malzemesi hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve elektrokimyasal performansını optimize etmek için farklı bağlayıcılar ve iki farklı elektrolit tuzu (1 M ZnSO₄ ve 1 M Zn(CF₃SO₃)₂) kullanılmıştır. Zn(CF₃SO₃)₂ elektrolitin içerdiği anyonlar Zn⁺² katyonların solvasyon etkisini azaltarak iyon taşınımını kolaylaştırması sonucu daha yüksek kapasite sağlamıştır. Hem ucuz hem de çevre dostu olmaları bakımından agar, XG ve PAA polimerleri seçilmiş ve 155 °C ısıtılıp işlem uygulanarak çapraz bağlı yapılar elde edilmiştir. PAA'nın karboksil grupları ile XG'nin hidroksil grupları arasında kovalent çapraz bağlanma, XG'nin ester grubu ile sitrik asidin karboksil grubu arasında kovalent çapraz bağlanma ve GPTMS'in silan grubu ile agarın hidroksil grubu arasında oluşan reaksiyon sonucu çapraz bağlı yapıların oluştuğu FTIR analizi ile doğrulanmıştır. Bu tez çalışmasının bu bölümünde sentezlenen çapraz bağlı bağlayıcıların, çalışma potansiyel aralığında yapısal kararlılıklarını korudukları ve ARZİB'ler için umut vadeden bağlayıcılar oldukları DFT hesaplamalarıyla gösterilmiştir. Bu üç farklı suda çözünmeyen ucuz ve çevre dostu çapraz bağlı yapılardan oluşan c-XG-CA, c-PAA-XG, c-agar-GPTMS bağlayıcılar ile hazırlanan β -MnO₂ katotlardan c-XG-CA bağlayıcının içerdiği hidroksil, karboksil, ester gruplar sayesinde Mn⁺² iyonları adsorplama kapasitesinin yüksek olması nedeniyle uzun çevrim kararlılığı, yüksek deşarj kapasitesi ve daha iyi kapasite koruma oranı sergilemiştir. Ayrıca, çok sayıda fonksiyonel grup içeren çift sarmal yapılı XG, elektrot bileşenleri arasında güçlü etkileşimler oluşturarak elektrot çamurunun homojen dağılımını sağlamış ve böylece bu güçlü etkileşimler sayesinde elektrot tabakaları arasında çok sayıda temas noktası oluşturarak yapışma mukavemetini arttırmıştır. Ek olarak, sentezlenen bağlayıcılar PVdF'e kıyasla daha hidrofilik özellik göstermiştir. EIS analizleri c-XG-CA bağlayıcılı β -MnO₂ elektrodun daha düşük yük transfer direnci gösterdiğini ve GITT analizi yüksek difüzyon katsayısı sergilediğini, bu özelliklerin elektrokimyasal performans üzerinde iyileştirici bir etki yarattığını ortaya koymuştur. Deşarj işlemi sonunda, c-XG-CA bağlayıcı içeren β -MnO₂ elektrot yüzeyinde SEM analizi ile gösterilen pul benzeri yapıların oluştuğu ve bu oluşan yeni fazın Zn⁺² ve H₃O⁺ iyonlarının interkalasyonu ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. **Tablo 8.3**'te literatürde mangan-bazlı katotlar ile ilgili farklı bağlayıcıların kullanıldığı çalışmaları kıyasladığımızda β -MnO₂-c-XG-CA katot %73 kapasite koruma oranıyla aljinat ve CMC bağlayıcılara göre oldukça üstün kapasite koruma oranı göstermiştir. Özellikle, **Tablo 8.3**'te görüldüğü üzere elektrolit içerisine mangan iyonların çözünmesini engellemek için MnSO₄ tuzu eklenmekte ve böylece

daha yüksek kapasite ve daha iyi çevrim performansı elde edilmektedir. Bu tez çalışmasında, elektrolite MnSO_4 katkısı eklemeyen, çevre dostu ve maliyet açısından avantajlı bir biyopolimer olan c-XG-CA bağlayıcı kullanılarak literatürde rapor edilen kapasitelerin üzerinde bir performans elde edilmiştir.



Tablo 8.3: Mangan-bazlı katotların sentez yöntemleri, kullanılan elektrolit, kullanılan bağlayıcı, akım yoğunluğu, spesifik kapasite, çevrim sayısı, yük depolama mekanizması.

Aktif Malzeme	Sentez Yöntemi	Başlangıç Malzemeler, Sentez Parametreleri	Bağlayıcı, Katot Bileşeni	Elektrolit	Akım Yoğunluğu	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAh/g)	Çevrim Sayısı, Kapasite Koruma oranı	Referans
β -MnO ₂	Ticari		Ca-Aljinat 70:20:10 (K:SP:B)	2 M ZnSO ₄ + 0,2 M MnSO ₄	1C	200	200 % 50	[259]
Na _{0,65} Mn ₂ O ₄ ·1,31H ₂ O	Çöktürme	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O NaOH H ₂ O ₂ Buz banyosunda 24 saat	PTFE-SA 1:4 (w/w) 70:20:10 (K:SP:B)	3 M ZnSO ₄ + 0,2 M MnSO ₄	2 A/g	149,8	1000 % 99,1	[256]
MnO ₂	Ticari (Elektrolitik mangan dioksit)		CMC CMC-PVA (1:1 w/w) 70:20:10 (K:AB:B)	1 M ZnSO ₄	5C	108 (CMC) 5 (CMC:PVA)	300 (%36) 300 (%5)	[343]
α -MnO ₂	Hidrotermal 150°C, 3 saat	MnSO ₄ ·H ₂ O KMnO ₄	Aljinat 80:10:10 (K:SP:B)	1 M ZnSO ₄ + 0,1 M MnSO ₄	100 mA/g	80	100 (%80)	[284]
α -MnO ₂	180°C, 18 saat Yağ banyosu	KMnO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ Glukoz	CMC Selüloz Asetat 80:10:10 (K:KB:B)	2 M ZnSO ₄ + 0,1 M MnSO ₄	100 mA/g	147 (CMC) 50 (Selüloz Asetat)	100 (% 73,6) 100 (% 65)	[257]
α -MnO ₂	80°C	KMnO ₄ H ₂ SO ₄	HEC CMC 60:30:10 (K:KB:B)	2 M ZnSO ₄ + 0,2 M MnSO ₄	5C	132,6 (HEC) 33,5 (CMC)	200 (%64,5) 200 (22,3)	[296]
β -MnO ₂	Hidrotermal (120°C 12 saat)	MnSO ₄ ·H ₂ O (NH ₄) ₂ SO ₄	c-agar-GPTMS c-XG-CA c-PAA-CA PVdF 80:10:10 (K:KB:B)	1 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	C/2	96 157 116 76	200 %90 %73 %48 %37	Bu Tez Bölüm 6

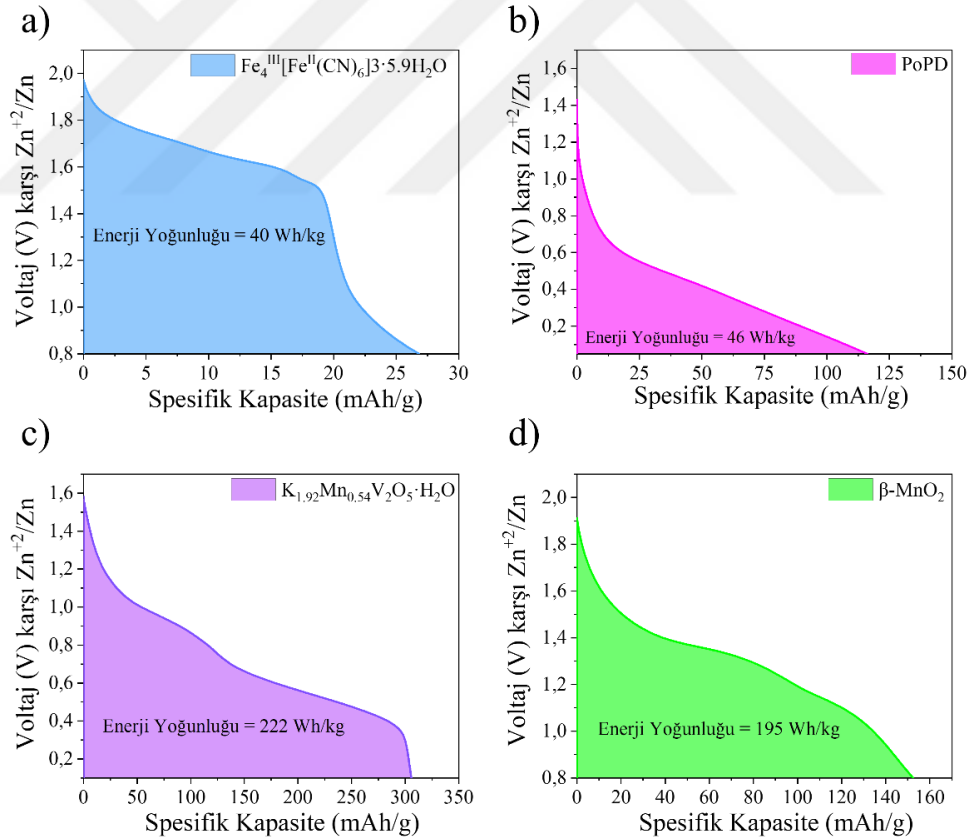
K: Aktif malzeme, SP: Super P, PTFE: politetrafloroetilen, PVdF: Poliviniliden florür, SA: sodyum aljinat, CMC: karboksimetilselüloz, PVA: polivinil alkol, HEC: hidroksietil selüloz.

Bölüm 7'de, $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrot malzemesi çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş ve elektrokimyasal performansı farklı elektrolit tuzlarında incelenmiştir. Kübik bir yapıya sahip olan bu katot malzemenin SAED analizinden elde edilen (200) düzlemine ait mesafesi 0,384 nm olarak belirlenmiştir. Bu değerin, hidratlı Zn^{+2} iyonların çapından (0,43 nm) küçük olması nedeniyle, 1 M ZnSO_4 elektrolitte bu katot sınırlı bir deşarj kapasitesi (43 mAh/g) sergilemiştir. Ancak, alkali elektrolitlerde (1 M NaClO_4 ve 1 M Na_2SO_4) daha küçük çaplı hidratlanmış (0,36 nm) iyonların bu yapıya interkale olabilmesi sonucu elektrokimyasal performansta bir iyileşme gözlemlenmiştir. Her ne kadar iyileşme gözlemlense de uzun çevrim performansında hızlı kapasite düşüşleri meydana gelmiştir. Bu performans kayıplarını azaltmak amacıyla hibrit elektrolitler denenmiş ve kapasite artışları gözlenmiştir; ancak uzun çevrim performansında kapasite koruma oranları düşük kalmıştır. Zn^{+2} iyonların yük depolama mekanizmasına katılımını sağlamak, düşük spin bölgesini aktifleştirmek ve daha iyi çevrim performansı elde etmek için farklı konsantrasyonlarda NaClO_4 ve $\text{Zn}(\text{ZnCF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu hibrit elektrolitleri kullanılmış ve konsantre 18 M NaClO_4 +0,5 M $\text{Zn}(\text{ZnCF}_3\text{SO}_3)_2$ sulu hibrit elektrolit ile 2000 çevrim sonunda %75 kapasite koruma oranı sağlanmıştır. $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ elektrodun bu hibrit elektrolit içerisinde yük depolama mekanizması incelendiğinde, Na^+ , Zn^{+2} ve H_3O^+ iyonlarının etkin bir rol aldığı sonucuna varılmıştır. Son olarak literatürde yer alan Prusya Mavisi katot malzemeleri ile bu çalışmayı kıyasladığımızda **Tablo 8.4'**te görüldüğü üzere bu katot yüksek akım yoğunluğunda dahi diğer katotlara göre yüksek kapasite göstermiştir.

Tablo 8.4: Prusya Mavisi katotların sentez yöntemleri, kullanılan elektrolit, kullanılan bağlayıcı, akım yoğunluğu, spesifik kapasite, çevrim sayısı, yük depolama mekanizması.

Aktif Malzeme	Sentez Yöntemi	Sentez Parametreleri	Yük Depolama Mekanizması	Elektrolit	Akım Yoğunluğu	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAh/g)	Çevrim Sayısı	Referans
FeFe(CN) ₆	Çöktürme	100°C, 4 saat	Zn ⁺²	1 M Zn(OAc) ₂ %70 ([Ch]OAc + %30 su	10 mA/g	120	10	[344]
FeHCF	Çöktürme	60°C, 6 saat	Li ⁺ ve Zn ⁺²	21 M LiTFSI + 1 M Zn(TFSI) ₂	3 A/g	57	10000	[21]
FeHCF	Çöktürme	25°C, 4 saat N ₂ ortamında		7 M Na(CF ₃ SO ₃) + 0,1 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	10C	30	1000	[105]
FeFe(CN) ₆	Çöktürme	60°C, 6 saat	Na ⁺	1 M Na ₂ SO ₄ + 0,1 M ZnSO ₄	15C	104	500	[307]
FeHCF	Hidrotermal	60°C, 12 saat	K ⁺	3 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ + 3 M K(CF ₃ SO ₃)	1 A/g	51,7	1000	[306]
ZnHCF	Çöktürme	25°C, 20 saat	Na ⁺ ve Zn ⁺²	17 M NaClO ₄ + 2 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	5C	51,1	2000	[309]
FeHCF	Çöktürme	25°C, 2 gün	Na ⁺ , H ₃ O ⁺ , Zn ⁺²	18 M NaClO ₄ + 0,5 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	50C	60	2000	Bu Tez Bölüm 7

Bu tez çalışmasında, vanadyum-bazlı, mangan-bazlı, iletken polimer ve Prusya mavisi katotların ARZİB’lerde kullanımı kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Bu katot malzemeleri arasından ARZİB’ler için en uygun seçenekleri belirlemek amacıyla kapasiteye karşı voltaj grafiklerinden enerji yoğunlukları (Şekil 8.1) hesaplanmıştır. Bu grafiğin integrali alınarak, enerji yoğunluğu, katodun ağırlığı baz alınarak voltaj ile deşarj kapasite değerlerin çarpılmasıyla hesaplanmıştır. Prusya mavisi katot, yüksek çalışma voltajı sunmasına rağmen ARZİB’lerde sınırlı kapasite sergilemiştir. Bu nedenle, Prusya mavisi malzemelerin (Şekil 8.1a) şarj edilebilir alkali metal pillerde katot olarak kullanım potansiyelinin yüksek olduğu değerlendirilmiştir. Organik elektrotların ise düşük çalışma voltaj değerleri (Şekil 8.1b) göstermesinden dolayı ARZİB’lerde çinko yerine anot malzemesi olarak kullanımının uygun olabileceği de gösterilmiştir. Sonuç olarak, vanadyum (Şekil 8.1c) ve mangan-bazlı (Şekil 8.1d) malzemeler, ARZİB’ler için en uygun katot adayları olarak ön plana çıkmaktadır.



Şekil 8.1: Tez kapsamında incelenen katot malzemelerin enerji yoğunlukları a) $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$, b) PoPD, c) $\text{K}_{1.92}\text{Mn}_{0.54}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, d) $\beta\text{-MnO}_2$.

KAYNAKLAR

- [1] Liu Z. X., Huang Y., Huang Y., Yang Q., Li X. L., Huang Z. D., Zhi C. Y., (2020), "Voltage issue of aqueous rechargeable metal-ion batteries", *Chemical Society Reviews*, 49 (1), 180-232.
- [2] Schechner S., (2015), "The Art of Making Leyden Jars and Batteries According to Benjamin Franklin", *ERittenhouse*, 26, 1-11.
- [3] Sudduth W. M., (1980), "The voltaic pile and electro-chemical theory in 1800", *Ambix*, 27 (1), 26-35.
- [4] Lopes P. P., Stamenkovic V. R., (2020), "Past, present, and future of lead–acid batteries", *Science*, 369 (6506), 923-924.
- [5] Putois F., (1995), "Market for nickel-cadmium batteries", *Journal of Power Sources*, 57 (1-2), 67-70.
- [6] Yoshino A., (2012), "The birth of the lithium-ion battery", *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (24), 5798-5800.
- [7] Kamat P. V., (2019), "Lithium-ion batteries and beyond: Celebrating the 2019 Nobel Prize in chemistry—a virtual issue", *ACS Energy Letters*, 4 (11), 2757-2759.
- [8] Manthiram A., (2017), "An outlook on lithium ion battery technology", *ACS Central Science*, 3 (10), 1063-1069.
- [9] Olabi A. G., Abbas Q., Shinde P. A., Abdelkareem M. A., (2023), "Rechargeable batteries: Technological advancement, challenges, current and emerging applications", *Energy*, 266, 126408.
- [10] Li W., Dahn J. R., Wainwright D. S., (1994), "Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes", *Science*, 264 (5162), 1115-1118.
- [11] Pan Z., Liu X., Yang J., Li X., Liu Z., Loh X. J., Wang J., (2021), "Aqueous rechargeable multivalent metal-ion batteries: advances and challenges", *Advanced Energy Materials*, 11 (24), 2100608.
- [12] Song M., Tan H., Chao D., Fan H. J., (2018), "Recent advances in Zn-ion batteries", *Advanced Functional Materials*, 28 (41), 1802564.
- [13] Chao D., Zhou W., Xie F., Ye C., Li H., Jaroniec M., Qiao S. Z., (2020), "Roadmap for advanced aqueous batteries: From design of materials to applications", *Science Advances*, 6 (21), eaba4098.
- [14] Borchers N., Clark S., Horstmann B., Jayasayee K., Juel M. Stevens P., (2021), "Innovative zinc-based batteries", *Journal of Power Sources*, 484, 229309.
- [15] Gourley S. W., Brown R., Adams B. D., Higgins D., (2023), "Zinc-ion batteries for stationary energy storage", *Joule*, 7 (7), 1415-1436.

- [16] Shi Y., Chen Y., Shi L., Wang K., Wang B., Li L., Ma Y., Li Y., Sun Z., Ali W., (2020), “An overview and future perspectives of rechargeable zinc batteries”, *Small*, 16 (23), 2000730.
- [17] Bogomolov K., Ein-Eli Y., (2024), “Alkaline Ni– Zn Rechargeable Batteries for Sustainable Energy Storage: Battery Components, Deterioration Mechanisms, and Impact of Additives”, *ChemSusChem*, 17 (1), e202300940.
- [18] Shoji T., Hishinuma M., Yamamoto T., (1988), “Zinc-manganese dioxide galvanic cell using zinc sulphate as electrolyte. Rechargeability of the cell”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18, 521-526.
- [19] Xu C., Li B., Du H., Kang F., (2012), “Energetic zinc ion chemistry: the rechargeable zinc ion battery”, *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (4), 933-935.
- [20] Pam M. E., Yan D., Yu J. Z., Fang D. L., Guo L., Li X. L., Li T. C., Lu X. Y., Ang L. K., Amal R., Han Z. J., Yang H. Y., (2021), “Microstructural Engineering of Cathode Materials for Advanced Zinc-Ion Aqueous Batteries”, *Advanced Science*, 8 (1), 2002722.
- [21] Yang Q., Mo F. N., Liu Z. X., Ma L. T., Li X. L., Fang D. L., Chen S. M., Zhang S. J., Zhi C. Y., (2019), “Activating C-Coordinated Iron of Iron Hexacyanoferrate for Zn Hybrid-Ion Batteries with 10 000-Cycle Lifespan and Superior Rate Capability”, *Advanced Materials*, 31 (32), 1901521.
- [22] Gupta H., Kumar M., Sarkar D., Menezes P. W., (2023), “Recent technological advances in designing electrodes and electrolytes for efficient zinc ion hybrid supercapacitors”, *Energy Advances*, 2 (9), 1263-1293.
- [23] Jia X., Liu C., Neale Z. G., Yang J., Cao G., (2020), “Active materials for aqueous zinc ion batteries: synthesis, crystal structure, morphology, and electrochemistry”, *Chemical Reviews*, 120 (15), 7795-7866.
- [24] Liu Y., Lu X., Lai F., Liu T., Shearing P., (2021), “Rechargeable aqueous Zn-based energy storage devices”, *Joule*, 5 (11), 2845–2903.
- [25] Guo X., He G., (2023), “Opportunities and challenges of zinc anodes in rechargeable aqueous batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 11 (23), 11987-12001.
- [26] Du W., Ang E. H., Yang Y., Zhang Y., Ye M., Li C. C., (2020), “Challenges in the material and structural design of zinc anode towards high-performance aqueous zinc-ion batteries”, *Energy Environmental Science*, 13 (10), 3330-3360.
- [27] Han C., Li W., Liu H. K., Dou S., Wang J., (2020), “Principals and strategies for constructing a highly reversible zinc metal anode in aqueous batteries”, *Nano Energy*, 74, 104880.

- [28] Song J., Xu K., Liu N., Reed D., Li X., (2021), “Crossroads in the renaissance of rechargeable aqueous zinc batteries”, *Materials Today*, 45, 191-212.
- [29] R. Mainar A., Leonet O., Bengoechea M., Boyano I., Meatza I., Kvasa A., Guerfi A., Blázquez A., (2016), “Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc–air batteries: an overview”, *International Journal of Energy Research*, 40 (8), 1032-1049.
- [30] Hugot-Le Goff A., Joiret S., Saidani B., Wiart R., (1989), “In-situ Raman spectroscopy applied to the study of the deposition and passivation of zinc in alkaline electrolytes”, *Journal of electroanalytical chemistry interfacial electrochemistry*, 263 (1), 127-135.
- [31] Huber K., (1953), “Anodic formation of coatings on magnesium, zinc, and cadmium”, *Journal of The Electrochemical Society*, 100 (8), 376.
- [32] Garcia G., Ventosa E., Schuhmann W., (2017), “Complete prevention of dendrite formation in Zn metal anodes by means of pulsed charging protocols”, *ACS Applied Materials Interfaces*, 9 (22), 18691-18698.
- [33] He P., Quan Y., Xu X., Yan M., Yang W., An Q., He L., Mai L., (2017), “High-performance aqueous zinc–ion battery based on layered H₂V₃O₈ nanowire cathode”, *Small*, 13 (47), 1702551.
- [34] Yang Q., Liang G., Guo Y., Liu Z., Yan B., Wang D., Huang Z., Li X., Fan J. Zhi C., (2019), “Do zinc dendrites exist in neutral zinc batteries: a developed electrohealing strategy to in situ rescue in-service batteries”, *Advanced Materials*, 31 (43), 1903778.
- [35] Kasiri G., Trócoli R., Hashemi A. B., La Mantia F., (2016), “An electrochemical investigation of the aging of copper hexacyanoferrate during the operation in zinc-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, 222, 74-83.
- [36] Narayanan N. V., Ashokraj B., Sampath S., (2010), “Ambient temperature, zinc ion-conducting, binary molten electrolyte based on acetamide and zinc perchlorate: application in rechargeable zinc batteries”, *Journal of Colloid Interface Science*, 342 (2), 505-512.
- [37] Zhang N., Cheng F., Liu Y., Zhao Q., Lei K., Chen C., Liu X., Chen J., (2016), “Cation-deficient spinel ZnMn₂O₄ cathode in Zn (CF₃SO₃)₂ electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery”, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (39), 12894-12901.
- [38] Hao J., Mou J., Zhang J., Dong L., Liu W., Xu C., Kang F., (2018), “Electrochemically induced spinel-layered phase transition of Mn₃O₄ in high performance neutral aqueous rechargeable zinc battery”, *Electrochimica Acta*, 259, 170-178.
- [39] Lu K., Song B., Zhang Y., Ma H., Zhang J., (2017), “Encapsulation of zinc hexacyanoferrate nanocubes with manganese oxide nanosheets for high-performance

rechargeable zinc ion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (45), 23628-23633.

[40] Selvakumaran D., Pan A., Liang S., Cao G., (2019), “A review on recent developments and challenges of cathode materials for rechargeable aqueous Zn-ion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (31), 18209-18236.

[41] Zhang N., Cheng F., Liu J., Wang L., Long X., Liu X., Li F., Chen J., (2017), “Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities”, *Nature Communications*, 8 (1), 1-9.

[42] Wang X., Zhang Z., Xi B., Chen W., Jia Y., Feng J., Xiong S., (2021), “Advances and perspectives of cathode storage chemistry in aqueous zinc-ion batteries”, *Acs Nano*, 15 (6), 9244-9272.

[43] Zhu Y., Liang G., Cui X., Liu X., Zhong H., Zhi C., Yang Y., (2024), “Engineering hosts for Zn anodes in aqueous Zn-ion batteries”, *Energy Environmental Science* 17 (2), 369-385.

[44] Cao Z. Y., Zhuang P. Y., Zhang X., Ye M. X., Shen J. F., Ajayan P. M., (2020), “Strategies for Dendrite-Free Anode in Aqueous Rechargeable Zinc Ion Batteries”, *Advanced Energy Materials*, 10 (30), 2001599.

[45] Shin J., Lee J., Park Y., Choi J. W., (2020), “Aqueous zinc ion batteries: focus on zinc metal anodes”, *Chemical Science*, 11 (8), 2028-2044.

[46] Xie C. L., Yang Z. F., Zhang Q., Ji H. M., Li Y. H., Wu T. Q., Li W. B., Wu P. F., Wang H. Y., (2022), “Designing Zinc Deposition Substrate with Fully Preferred Orientation to Elude the Interfacial Inhomogeneous Dendrite Growth”, *Research*.

[47] Zhang Q., Luan J., Huang X., Zhu L., Tang Y., Ji X., Wang H., (2020), “Simultaneously regulating the ion distribution and electric field to achieve dendrite-free Zn anode”, *Small*, 16 (35), 2000929.

[48] Li S., Fu J., Miao G., Wang S., Zhao W., Wu Z., Zhang Y., Yang X., (2021), “Toward planar and dendrite-free Zn electrodepositions by regulating Sn-crystal textured surface”, *Advanced Materials*, 33 (21), 2008424.

[49] Zhang Q., Luan J., Huang X., Wang Q., Sun D., Tang Y., Ji X., Wang H., (2020), “Revealing the role of crystal orientation of protective layers for stable zinc anode”, *Nature Communications*, 11 (1), 3961.

[50] Xie F., Li H., Wang X., Zhi X., Chao D., Davey K., Qiao S. Z., (2021), “Mechanism for zincophilic sites on zinc-metal anode hosts in aqueous batteries”, *Advanced Energy Materials*, 11 (9), 2003419.

[51] Fayette M., Chang H. J., Li X., Reed D., (2022), “High-performance InZn alloy anodes toward practical aqueous zinc batteries”, *ACS Energy Letters*, 7 (6), 1888-1895.

- [52] Kim Y., Park Y., Kim M., Lee J., Kim K. J., Choi J. W., (2022), “Corrosion as the origin of limited lifetime of vanadium oxide-based aqueous zinc ion batteries”, *Nature Communications*, 13 (1), 2371.
- [53] Wang S. B., Ran Q., Yao R. Q., Shi H., Wen Z., Zhao M., Lang X. Y., Jiang Q., (2020), “Lamella-nanostructured eutectic zinc–aluminum alloys as reversible and dendrite-free anodes for aqueous rechargeable batteries”, *Nature Communications*, 11 (1), 1634.
- [54] Zhou M., Fu C., Qin L., Ran Q., Guo S., Fang G., Lang X., Jiang Q., Liang S., (2022), “Intrinsic structural optimization of zinc anode with uniform second phase for stable zinc metal batteries”, *Energy Storage Materials*, 52, 161-168.
- [55] Yang C. P., Yin Y. X., Zhang S. F., Li N. W., Guo Y. G., (2015), “Accommodating lithium into 3D current collectors with a submicron skeleton towards long-life lithium metal anodes”, *Nature Communications*, 6 (1), 8058.
- [56] Dong W., Shi J. L., Wang T. S., Yin Y. X., Wang C. R., Guo Y. G., (2018), “3D zinc@ carbon fiber composite framework anode for aqueous Zn–MnO₂ batteries”, *RSC Advances*, 8 (34), 19157-19163.
- [57] Zeng L., He H., Chen H., Luo D., He J., Zhang C., (2022), “3D printing architecting reservoir-integrated anode for dendrite-free, safe, and durable Zn batteries”, *Advanced Energy Materials*, 12 (12), 2103708.
- [58] Zhou Y., Wang X., Shen X., Shi Y., Zhu C., Zeng S., Xu H., Cao P., Wang Y. Di J., (2020), “3D confined zinc plating/stripping with high discharge depth and excellent high-rate reversibility”, *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (23), 11719-11727.
- [59] Zhang G., Zhang X., Liu H., Li J., Chen Y., Duan H., (2021), “3D-printed multi-channel metal lattices enabling localized electric-field redistribution for dendrite-free aqueous Zn ion batteries”, *Advanced Energy Materials*, 11 (19), 2003927.
- [60] Zeng Y., Pei Z., Luan D., Lou X. W. D., (2023), “Atomically dispersed zincophilic sites in N, P-codoped carbon macroporous fibers enable efficient Zn metal anodes”, *Journal of the American Chemical Society*, 145 (22), 12333-12341.
- [61] Fan C. C., Meng W. J., Ye J. Y., (2024), “Towards advanced zinc anodes by interfacial modification strategies for efficient zinc metal batteries”, *Journal of Energy Chemistry*, 93, 79-110.
- [62] Chae M. S., Heo J. W., Lim S. C., Hong S. T., (2016), “Electrochemical zinc-ion intercalation properties and crystal structures of ZnMo₆S₈ and Zn₂Mo₆S₈ chevre phases in aqueous electrolytes”, *Inorganic Chemistry*, 55 (7), 3294-3301.
- [63] Li W., Wang K., Cheng S., Jiang K., (2019), “An ultrastable presodiated titanium disulfide anode for aqueous “rocking-chair” zinc ion battery”, *Advanced Energy Materials*, 9 (27), 1900993.

- [64] Jia Y., Gao H., Jin W., Guo D., Chen Z., Cao J., Shen Y. M., Huang Y., Xu J., (2024), "High-capacity π -conjugated organic anode with multielectron redox for zinc-metal-free zinc-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 597, 234138.
- [65] She L., Cheng H., Yuan Z., Shen Z., Wu Q., Zhong W., Zhang S., Zhang B., Liu C., Zhang M., (2024), "Rechargeable Aqueous Zinc–Halogen Batteries: Fundamental Mechanisms, Research Issues, and Future Perspectives", *Advanced Science*, 11 (8), 2305061.
- [66] Ahn H., Kim D., Lee M., Nam K. W., (2023), "Challenges and possibilities for aqueous battery systems", *Communications Materials*, 4 (1), 37.
- [67] Liang Y., Yao Y., (2023), "Designing modern aqueous batteries", *Nature Reviews Materials*, 8 (2), 109-122.
- [68] Zou X., Zhang Y., (2015), "Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting", *Chemical Society Reviews*, 44 (15), 5148-5180.
- [69] Liu Z., Huang Y., Huang Y., Yang Q., Li X., Huang Z., Zhi C., (2020), "Voltage issue of aqueous rechargeable metal-ion batteries", *Chemical Society Reviews*, 49 (1), 180-232.
- [70] Hou Z. G., Zhang X. Q., Li X. N., Zhu Y. C., Liang J. W., Qian Y. T., (2017), "Surfactant widens the electrochemical window of an aqueous electrolyte for better rechargeable aqueous sodium/zinc battery", *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2), 730-738.
- [71] Pan W. D., Wang Y. F., Zhao X. L., Zhao Y., Liu X. H., Xuan J., Wang H. Z., Leung D. Y. C., (2021), "High-Performance Aqueous Na-Zn Hybrid Ion Battery Boosted by "Water-In-Gel" Electrolyte", *Advanced Functional Materials*, 31 (15), 2008783.
- [72] Ruan P. C., Liang S. Q., Lu B. G., Fan H. J., Zhou J., (2022), "Design Strategies for High-Energy-Density Aqueous Zinc Batteries", *Angewandte Chemie-International Edition*, 61 (17), e202200598.
- [73] Huang S., Zhu J., Tian J., Niu Z., (2019), "Recent progress in the electrolytes of aqueous zinc-ion batteries", *Chemistry–A European Journal*, 25 (64), 14480-14494.
- [74] Xu S., Huang J., Wang G., Dou Y., Yuan D., Lin L., Qin K., Wu K., Liu H. K., Dou S. X., (2023), "Electrolyte and additive engineering for Zn anode interfacial regulation in aqueous zinc batteries", *Small Methods*, 8 (6), 2300268.
- [75] Cao L., Li D., Hu E., Xu J., Deng T., Ma L., Wang Y., Yang X. Q., Wang C., (2020), "Solvation structure design for aqueous Zn metal batteries", *Journal of the American Chemical Society*, 142 (51), 21404-21409.

- [76] Du Y., Li Y., Xu B. B., Liu T. X., Liu X., Ma F., Gu X., Lai C., (2022), "Electrolyte salts and additives regulation enables high performance aqueous zinc ion batteries: a mini review", *Small*, 18 (43), 2104640.
- [77] Chen S. G., Zhang M. F., Zou P. M., Sun B. Y., Tao S. W., (2022), "Historical development and novel concepts on electrolytes for aqueous rechargeable batteries", *Energy & Environmental Science*, 15 (5), 1805-1839.
- [78] Wang W. X., Kale V. S., Cao Z., Lei Y. J., Kandambeth S., Zou G. D., Zhu Y. P., Abouhamad E., Shekhah O., Cavallo L., Eddaoudi M., Alshareef H. N., (2021), "Molecular Engineering of Covalent Organic Framework Cathodes for Enhanced Zinc-Ion Batteries", *Advanced Materials*, 33.(39), 2103617.
- [79] Li W., Wang K. L., Jiang K., (2020), "A Low Cost Aqueous Zn-S Battery Realizing Ultrahigh Energy Density", *Advanced Science*, 7 (23), 2000761.
- [80] Chen Z., Mo F. N., Wang T. R., Yang Q., Huang Z. D., Wang D. H., Liang G. J., Chen A., Li Q., Guo Y., Li X. L., Fan J., Zhi C. Y., (2021), "Zinc/selenium conversion battery: a system highly compatible with both organic and aqueous electrolytes[†]", *Energy & Environmental Science*, 14 (4), 2441-2450.
- [81] Elgendy A., Papaderakis A. A., Cai R. S., Polus K., Haigh S. J., Walton A. S., Lewis D. J., Dryfe R. A. W., (2022), "Nanocubes of Mo₆S₈ Chevrel phase as active electrode material for aqueous lithium-ion batteries", *Nanoscale*, 14 (28), 10125-10135.
- [82] Jin C., Shen Q. Y., Zhang L., Li S. W., Qu X. H., Jiao L. F., Liu Y. C., (2024), "Advanced polyanionic cathode materials for aqueous zinc-ion batteries: from crystal structures, reaction mechanisms, design strategies to future perspectives", *Journal of Materials Chemistry A*, 12 (22), 12926-12944.
- [83] Zhang N., Chen X. Y., Yu M., Niu Z. Q., Cheng F. Y., Chen J., (2020), "Materials chemistry for rechargeable zinc-ion batteries", *Chemical Society Reviews*, 49 (13), 4203-4219.
- [84] Guo Z. W., Ma Y. Y., Dong X. L., Huang J. H., Wang Y. G., Xia Y. Y., (2018), "An Environmentally Friendly and Flexible Aqueous Zinc Battery Using an Organic Cathode", *Angewandte Chemie-International Edition*, 57 (36), 11737-11741.
- [85] Kundu D., Adams B. D., Duffort V., Vajargah S. H., Nazar L. F., (2016), "A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode", *Nature Energy*, 1 (10), 1-8.
- [86] Xu C. J., Li B. H., Du H. D., Kang F. Y., (2012), "Energetic Zinc Ion Chemistry: The Rechargeable Zinc Ion Battery", *Angewandte Chemie-International Edition*, 51 (4), 933-935.
- [87] Zhang L. Y., Chen L., Zhou X. F., Liu Z. P., (2015), "Towards High-Voltage Aqueous Metal-Ion Batteries Beyond 1.5 V: The Zinc/Zinc Hexacyanoferrate System", *Advanced Energy Materials*, 5 (2), 1400930.

- [88] Tang L., Peng H. J., Kang J. R., Chen H., Zhang M. Y., Liu Y., Kim D. H., Liu Y. J., Lin Z. Q., (2024), “Zn-based batteries for sustainable energy storage: strategies and mechanisms”, *Chemical Society Reviews*, 53 (10).
- [89] Kitchaev D. A., Dacek S. T., Sun W. H., Ceder G., (2017), “Thermodynamics of Phase Selection in MnO₂ Framework Structures through Alkali Intercalation and Hydration”, *Journal of the American Chemical Society*, 139 (7), 2672-2681.
- [90] Zhang A. Q., Zhao R., Wang Y. H., Yang J. J., Wu C., Bai Y., (2023), “Regulating the electronic structure of manganese-based materials to optimize the performance of zinc-ion batteries”, *Energy & Environmental Science*, 16 (8), 3240-3301.
- [91] Zhang N., Cheng F. Y., Liu J. X., Wang L. B., Long X. H., Liu X. S., Li F. J., Chen J., (2017), “Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities”, *Nature Communications*, 8 (1), 1-9.
- [92] Jia S. F., Li L., Shi Y., Wang C. H., Cao M. H., Ji Y. Q., Zhang D., (2024), “Recent development of manganese dioxide-based materials as zinc-ion battery cathode”, *Nanoscale*, 16 (4), 1539-1576.
- [93] Pan H. L., Shao Y. Y., Yan P. F., Cheng Y. W., Han K. S., Nie Z. M., Wang C. M., Yang J. H., Li X. L., Bhattacharya P., Mueller K. T., Liu J., (2016), “Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions”, *Nature Energy*, 1 (5), 1-7.
- [94] Yuan Y. F., Sharpe R., He K., Li C. H., Saray M. T., Liu T. C., Yao W. T., Cheng M., Jin H. L., Wang S., Amine K., Shahbazian-Yassar R., Islam M. S., Lu J., (2022), “Understanding intercalation chemistry for sustainable aqueous zinc-manganese dioxide batteries”, *Nature Sustainability*, 5 (10), 890-898.
- [95] Sun W., Wang F., Hou S. Y., Yang C. Y., Fan X. L., Ma Z. H., Gao T., Han F. D., Hu R. Z., Zhu M., Wang C. S., (2017), “Zn/MnO₂ Battery Chemistry With H⁺ and Zn²⁺ Coinsertion”, *Journal of the American Chemical Society*, 139 (29), 9775-9778.
- [96] Guo X., Zhou J., Bai C. L., Li X. K., Fang G. Z., Liang S. Q., (2020), “Zn/MnO₂ battery chemistry with dissolution-deposition mechanism”, *Materials Today Energy*, 16, 100396.
- [97] Chen H., Dai C. L., Xiao F. Y., Yang Q. J., Cai S. N., Xu M. W., Fan H. J., Bao S. J., (2022), “Reunderstanding the Reaction Mechanism of Aqueous Zn-Mn Batteries with Sulfate Electrolytes: Role of the Zinc Sulfate Hydroxide”, *Advanced Materials*, 34 (15), 2109092.
- [98] Liu J. Y., Shen Z. R., Lu C. Z., (2024), “Research progress of Prussian blue and its analogues for cathodes of aqueous zinc ion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 12 (5), 2647-2672.
- [99] Trócoli R., La Mantia F., (2015), “An Aqueous Zinc-Ion Battery Based on Copper Hexacyanoferrate”, *Chemsuschem*, 8 (3), 481-485.

- [100] Ma L. T., Chen S. M., Long C. B., Li X. L., Zhao Y. W., Liu Z. X., Huang Z. D., Dong B. B., Zapfen J. A., Zhi C. Y., (2019), “Achieving High-Voltage and High-Capacity Aqueous Rechargeable Zinc Ion Battery by Incorporating Two-Species Redox Reaction”, *Advanced Energy Materials*, 9 (45), 1902446.
- [101] Deng W. J., Li Z. G., Ye Y. K., Zhou Z. Q., Li Y. B., Zhang M., Yuan X. R., Hu J., Zhao W. G., Huang Z. Y., Li C., Chen H. B., Zheng J. X. Li R., (2021), “Zn²⁺ Induced Phase Transformation of K₂MnFe(CN)₆ Boosts Highly Stable Zinc-Ion Storage”, *Advanced Energy Materials*, 11 (31), 2003639.
- [102] Ni G., Hao Z., Zou G. Y., Xu X. W., Hu B. W., Cao F. H., Zhou C. G., (2022), “Potassium manganese hexacyanoferrate with improved lifespan in Zn(CF₃SO₃)₂ electrolyte for aqueous zinc-ion batteries”, *Sustainable Energy & Fuels*, 6 (5), 1353-1361.
- [103] Zhang Y. J., Wang Y., Lu L., Sun C. W., Yu D. Y. W., (2021), “Vanadium hexacyanoferrate with two redox active sites as cathode material for aqueous Zn-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, 484, 229263.
- [104] Tian Y. P., Ju M. M., Bin X. Q., Luo Y. J., Que W. X., (2022), “Long cycle life aqueous rechargeable battery Zn/Vanadium hexacyanoferrate with H⁺/Zn²⁺ coininsertion for high capacity”, *Chemical Engineering Journal*, 430, 132864.
- [105] Liu C. L., Sun Y. P., Nie J. B., Dong D., Xie J., Zhao X. B., (2020), “Stable cycling of a Prussian blue-based Na/Zn hybrid battery in aqueous electrolyte with a wide electrochemical window”, *New Journal of Chemistry*, 44 (11), 4639-4646.
- [106] Ding J. W., Gao H. G., Ji D. F., Zhao K., Wang S. W., Cheng F. Y., (2021), “Vanadium-based cathodes for aqueous zinc-ion batteries: from crystal structures, diffusion channels to storage mechanisms”, *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (9), 5258-5275.
- [107] Zhou T., Gao G., (2024), “V₂O₅-based cathodes for aqueous zinc ion batteries: Mechanisms, preparations, modifications, and electrochemistry”, *Nano Energy*, 127, 109691.
- [108] Zhang N., Dong Y., Jia M., Bian X., Wang Y. Y., Qiu M. D., Xu J. Z., Liu Y. C., Jiao L. F., Cheng F. Y., (2018), “Rechargeable Aqueous Zn–V₂O₅ Battery with High Energy Density and Long Cycle Life”, *Acs Energy Letters*, 3 (6), 1366-1372.
- [109] Wang L. L., Huang K. W., Chen J. T., Zheng J. R., (2019), “Ultralong cycle stability of aqueous zinc-ion batteries with zinc vanadium oxide cathodes”, *Science Advances*, 5 (10), eaax4279.
- [110] Yan M. Y., He P., Chen Y., Wang S. Y., Wei Q. L., Zhao K. N., Xu X., An Q. Y., Shuang Y., Shao Y. Y., Mueller K. T., Mai L. Q., Liu J., Yang J. H., (2018), “Water-Lubricated Intercalation in V₂O₅·nH₂O for High-Capacity and High-Rate Aqueous Rechargeable Zinc Batteries”, *Advanced Materials*, 30 (1), 1703725.

- [111] Liu Y., Liu Y., Wu X., (2023), “Pre-intercalation Strategies to Layered Vanadium-based Electrode Materials for Aqueous Zinc Batteries”, *Batteries & Supercaps*, 6 (2), e202200461.
- [112] Liu S. C., Zhu H., Zhang B. H., Li G., Zhu H. K., Ren Y., Geng H. B., Yang Y., Liu Q., Li C. C., (2020), “Tuning the Kinetics of Zinc-Ion Insertion/Extraction in V₂O₅ by In Situ Polyaniline Intercalation Enables Improved Aqueous Zinc-Ion Storage Performance”, *Advanced Materials*, 32 (26), 2001113.
- [113] Li Y., Zhang D. H., Huang S. Z., Yang H. Y., (2021), “Guest-species-incorporation in manganese/vanadium-based oxides: Towards high performance aqueous zinc-ion batteries”, *Nano Energy*, 85, 105969.
- [114] Geng H. B., Cheng M., Wang B., Yang Y., Zhang Y. F., Li C. C., (2020), “Electronic Structure Regulation of Layered Vanadium Oxide via Interlayer Doping Strategy toward Superior High-Rate and Low-Temperature Zinc-Ion Batteries”, *Advanced Functional Materials*, 30 (6), 1907684.
- [115] Ma L. T., Li N., Long C. B., Dong B. B., Fang D. L., Liu Z. X., Zhao Y. W., Li X. L., Fan J., Chen S. M., Zhang S. J., Zhi C. Y., (2019), “Achieving Both High Voltage and High Capacity in Aqueous Zinc-Ion Battery for Record High Energy Density”, *Advanced Functional Materials*, 29 (46), 1906142.
- [116] Yang Y. Q., Tang Y., Liang S. Q., Wu Z. X., Fang G. Z., Cao X. X., Wang C., Lin T. Q., Pan A. Q., Zhou J., (2019), “Transition metal ion-preintercalated V₂O₅ as high-performance aqueous zinc-ion battery cathode with broad temperature adaptability”, *Nano Energy*, 61, 617-625.
- [117] Chen L. N., An Q. Y., Mai L. Q., (2019), “Recent Advances and Prospects of Cathode Materials for Rechargeable Aqueous Zinc-Ion Batteries”, *Advanced Materials Interfaces*, 6 (17), 1900387.
- [118] Yang W. H., Yang H. J., Zhou H. S., (2022), “Pathways towards High-Performance Aqueous Zinc-Organic Batteries”, *Batteries & Supercaps*, 5 (8), e202200197.
- [119] Li D. J., Guo Y. X., Zhang C. X., Chen X. H., Zhang W. S., Mei S. L., Yao C. J., (2024), “Unveiling Organic Electrode Materials in Aqueous Zinc-Ion Batteries: From Structural Design to Electrochemical Performance”, *Nano-Micro Letters*, 16 (1), 1-35.
- [120] Zhao Q., Huang W. W., Luo Z. Q., Liu L. J., Lu Y., Li Y. X., Li L., Hu J. Y., Ma H., Chen J., (2018), “High-capacity aqueous zinc batteries using sustainable quinone electrodes”, *Science Advances*, 4 (3), eaao1761.
- [121] Tie Z. W., Liu L. J., Deng S. Z., Zhao D. B., Niu Z. Q., (2020), “Proton Insertion Chemistry of a Zinc-Organic Battery”, *Angewandte Chemie-International Edition*, 59 (12), 4920-4924.

- [122] Chen Y., Li J. Y., Zhu Q., Fan K., Cao Y. Q., Zhang G. Q., Zhang C. Y., Gao Y. B., Zou J. C., Zhai T. Y., Wang C. L., (2022), “Two-Dimensional Organic Supramolecule via Hydrogen Bonding and π - π Stacking for Ultrahigh Capacity and Long-Life Aqueous Zinc-Organic Batteries”, *Angewandte Chemie-International Edition*, 134 (37), e202116289.
- [123] Qin K. Q., Huang J. H., Holguin K., Luo C., (2020), “Recent advances in developing organic electrode materials for multivalent rechargeable batteries”, *Energy & Environmental Science*, 13 (11), 3950-3992.
- [124] Xu S. F., Sun M. X., Wang Q., Wang C. L., (2020), “Recent progress in organic electrodes for zinc-ion batteries”, *Journal of Semiconductors*, 41 (9), 091704.
- [125] Wan F., Zhang L. L., Wang X. Y., Bi S. S., Niu Z. Q., Chen J., (2018), “An Aqueous Rechargeable Zinc-Organic Battery with Hybrid Mechanism”, *Advanced Functional Materials*, 28 (45), 1804975.
- [126] Wang J. Q., Liu J., Hu M. M., Zeng J., Mu Y. B., Guo Y., Yu J., Ma X., Qiu Y. J., Huang Y., (2018), “A flexible, electrochromic, rechargeable Zn//PPy battery with a short circuit chromatic warning function”, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (24), 11113-11118.
- [127] Zhang S. Q., Long S. T., Li H., Xu Q., (2020), “A high-capacity organic cathode based on active N atoms for aqueous zinc-ion batteries”, *Chemical Engineering Journal*, 400, 125898.
- [128] Glowinski S., Szczesniak B., Choma J., Jaroniec M., (2021), “Advances in Microwave Synthesis of Nanoporous Materials”, *Advanced Materials*, 33 (48), 2103477.
- [129] Agrisuelas J., Gabrielli C., García-Jareño J. J., Perrot H., Sel O., Vicente F., (2015), “Viscoelastic potential-induced changes in acoustically thin films explored by quartz crystal microbalance with motional resistance monitoring”, *Electrochimica Acta*, 176, 1454-1463.
- [130] Leech M. C., Lam K., (2022), “A practical guide to electrosynthesis”, *Nature Reviews Chemistry*, 6 (4), 275-286.
- [131] Lemaire P., Dargon T., Dalla Corte D. A., Sel O., Perrot H., Tarascon J. M., (2020), “Making Advanced Electrogravimetry as an Affordable Analytical Tool for Battery Interface Characterization”, *Analytical Chemistry*, 92 (20), 13803-13812.
- [132] Du G. Y., Pang H., (2021), “Recent advancements in Prussian blue analogues: Preparation and application in batteries”, *Energy Storage Materials*, 36, 387-408.
- [133] Wang D., Zhang Q., Liu J., Zhao E. Y., Li Z. W., Yu Y., Guo Z. Y., Wang L., Zhang S. Q., (2020), “A universal cross-linking binding polymer composite for ultrahigh-loading Li-ion battery electrodes”, *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (19), 9693-9700.

- [134] Bueno V. B., Bentini R., Catalani L. H., Petri D. F. S., (2013), "Synthesis and swelling behavior of xanthan-based hydrogels", *Carbohydrate Polymers*, 92 (2), 1091-1099.
- [135] Shin M., Song W. J., Han J. G., Hwang C., Lee S., Yoo S., Park S., Song H. K., Yoo S., Choi N. S., Park S., (2019), "Metamorphosis of Seaweeds into Multitalented Materials for Energy Storage Applications", *Advanced Energy Materials*, 9 (19), 1900570.
- [136] Kim T., Choi W., Shin H. C., Choi J. Y., Kim J. M., Park M. S., Yoon W. S., (2020), "Applications of Voltammetry in Lithium Ion Battery Research", *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11 (1), 14-25.
- [137] Rafiee M., Abrams D. J., Cardinale L., Goss Z., Romero-Arenas A., Stahl S. S., (2024), "Cyclic voltammetry and chronoamperometry: mechanistic tools for organic electrosynthesis", *Chemical Society Reviews*, 53 (2), 566-585.
- [138] Kim J., Park S., Hwang S., Yoon W. S., (2022), "Principles and Applications of Galvanostatic Intermittent Titration Technique for Lithium-ion Batteries", *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 13 (1), 19-31.
- [139] Zulfiqar Z., Zulfiqar S., Abbas Q., Mirzaeian M., Raza R., (2024), "Potential electrolytes for solid state batteries and its electrochemical analysis-A review", *Energy Storage*, 6 (1), e506.
- [140] Lazanas A. C., Prodromidis M. I., (2023), "Electrochemical Impedance Spectroscopy-A Tutorial", *Acs Measurement Science Au*, 3 (3), 162-193.
- [141] Ji Y. C., Yin Z. W., Yang Z. Z., Deng Y. P., Chen H. B., Lin C., Yang L. Y., Yang K., Zhang M. J., Xiao Q. F., Li J. T., Chen Z. W., Sun S. G., Pan F., (2021), "From bulk to interface: electrochemical phenomena and mechanism studies in batteries via electrochemical quartz crystal microbalance", *Chemical Society Reviews*, 50 (19), 10743-10763.
- [142] Alanazi N., Almutairi M., Alodhayb A. N., (2023), "A Review of Quartz Crystal Microbalance for Chemical and Biological Sensing Applications", *Sensing and Imaging*, 24 (1), 10.
- [143] Sauerbrey G., (1959), "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung", *Zeitschrift für Physik*, 155 (2), 206-222.
- [144] Buttry D. A., Ward M. D., (1992), "Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance", *Chemical Reviews*, 92 (6), 1355-1379.
- [145] Levi M. D., Daikhin L., Aurbach D., Presser V., (2016), "Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring (EQCM-D) for in-situ studies of electrodes for supercapacitors and batteries: A mini-review", *Electrochemistry Communications*, 67, 16-21.

- [146] Hu P., Hu P., Vu T. D., Li M., Wang S. C., Ke Y. J., Zeng X. T., Mai L. Q., Long Y., (2023), “Vanadium Oxide: Phase Diagrams, Structures, Synthesis, and Applications”, *Chemical Reviews*, 123 (8), 4353-4415.
- [147] Guo C., Yi S. J., Si R., Xi B. J., An X. G., Liu J., Li J. F., Xiong S. L., (2022), “Advances on Defect Engineering of Vanadium-Based Compounds for High-Energy Aqueous Zinc-Ion Batteries”, *Advanced Energy Materials*, 12 (40), 2202039.
- [148] Whittingham M. S., (1976), “The role of ternary phases in cathode reactions”, *Journal of The Electrochemical Society*, 123 (3), 315.
- [149] Zachau-Christiansen B., West K., Jacobsen T., (1983), “Lithium insertion in β - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ at ambient temperature”, *Solid State Ionics*, 9, 399-404.
- [150] Lv T. T., Peng Y., Zhang G. X., Jiang S., Yang Z. L., Yang S. Y., Pang H., (2023), “How About Vanadium-Based Compounds as Cathode Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries?”, *Advanced Science*, 10 (12), 2206907.
- [151] Tan H. T., Rui X. H., Sun W. P., Yan Q. Y., Lim T. M., (2015), “Vanadium-based nanostructure materials for secondary lithium battery applications”, *Nanoscale*, 7 (35), 14595-14607.
- [152] Qin H. G., Chen L. L., Wang L. M., Chen X., Yang Z. H., (2019), “ V_2O_5 hollow spheres as high rate and long life cathode for aqueous rechargeable zinc ion batteries”, *Electrochimica Acta*, 306, 307-316.
- [153] Zhang N., Dong Y., Jia M., Bian X., Wang Y. Y., Qiu M. D., Xu J. Z., Liu Y. C., Jiao L. F., Cheng F. Y., (2018), “Rechargeable Aqueous Zn- V_2O_5 Battery with High Energy Density and Long Cycle Life”, *Acs Energy Letters*, 3 (6), 1366-1372.
- [154] Zhao X., Mao L., Cheng Q. H., Liao F. F., Yang G. Y., Lu X. H., Chen L. Y., (2021), “Interlayer Engineering of Preintercalated Layered Oxides as Cathode for Emerging Multivalent Metal-ion Batteries: Zinc and Beyond”, *Energy Storage Materials*, 38, 397-437.
- [155] Liu S. C., Zhu H., Zhang B. H., Li G., Zhu H. K., Ren Y., Geng H. B., Yang Y., Liu Q., Li C. C., (2020), “Tuning the Kinetics of Zinc-Ion Insertion/Extraction in V_2O_5 by In Situ Polyaniline Intercalation Enables Improved Aqueous Zinc-Ion Storage Performance”, *Advanced Materials*, 32 (26), 2001113.
- [156] Yan M. Y., He P., Chen Y., Wang S. Y., Wei Q. L., Zhao K. N., Xu X., An Q. Y., Shuang Y., Shao Y. Y., Mueller K. T., Mai L. Q., Liu J., Yang J. H., (2018), “Water-Lubricated Intercalation in $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ for High-Capacity and High-Rate Aqueous Rechargeable Zinc Batteries”, *Advanced Materials*, 30 (1), 1703725.
- [157] Tian M., Liu C. F., Zheng J. Q., Jia X. X., Jahrman E. P., Seidler G. T., Long D. H., Atif M., Alsalhi M., Cao G. Z., (2020), “Structural engineering of hydrated vanadium oxide cathode by K^+ incorporation for high-capacity and long-cycling aqueous zinc ion batteries”, *Energy Storage Materials*, 29, 9-16.

- [158] Feng Z. Y., Zhang Y. F., Sun J. J., Liu Y. Y., Jiang H. M., Cui M., Hu T., Meng C. G., (2022), “Dual ions enable vanadium oxide hydration with superior Zn^{2+} storage for aqueous zinc-ion batteries”, *Chemical Engineering Journal*, 433, 133795.
- [159] Bischoff C. F., Fitz O. S., Burns J., Bauer M., Gentischer H., Birke K. P., Henning H. M., Biro D., (2020), “Revealing the Local pH Value Changes of Acidic Aqueous Zinc Ion Batteries with a Manganese Dioxide Electrode during Cycling”, *Journal of the Electrochemical Society*, 167 (2), 020545.
- [160] Li Q., Chen Y. F., He J. R., Fu F., Qi F., Lin J., Zhang W. L., (2017), “Carbon Nanotube Modified V_2O_5 Porous Microspheres as Cathodes for High-Performance Lithium-Ion Batteries”, *Energy Technology*, 5 (5), 665-669.
- [161] Zakharova G. S., Ottmann A., Ehrstein B., Klingeler R., (2016), “Microwave-assisted hydrothermal synthesis of $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ microcrystals with controllable morphology”, *Materials Research Bulletin*, 83, 225-229.
- [162] Liu P., Zhang J. G., Turner J. A., (2001), “Potassium manganese-vanadium oxide cathodes prepared by hydrothermal synthesis”, *Journal of Power Sources*, 92 (1-2), 204-211.
- [163] Zhou F., Zhao X. M., Liu Y. Q., Yuan C. G., Li L., (2008), “Synthesis of millimeter-range orthorhombic V_2O_5 nanowires and impact of thermodynamic and kinetic properties of the oxidant on the synthetic process”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (16), 2506-2509.
- [164] Liu J. F., Li Q. H., Wang T. H., Yu D. P., Li Y. D., (2004), “Metastable vanadium dioxide nanobelts: Hydrothermal synthesis, electrical transport, and magnetic properties”, *Angewandte Chemie-International Edition*, 43 (38), 5048-5052.
- [165] Torardi C. C., Miao C. R., Lewittes M. E., Li Z., (2002), “High lithium capacity $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5\text{A}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ for rechargeable batteries”, *Journal of Solid State Chemistry*, 163 (1), 93-99.
- [166] Zhang Y., Du Y. H., Song B. X., Wang Z., Wang X. Y., Wan F., Ma X. K., (2022), “Manganese-ions and polyaniline co-intercalation into vanadium oxide for stable zinc-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, 545, 231920.
- [167] Oka Y., Yao T., Yamamoto N., (1995), “Layered Structures of Hydrated Vanadium-Oxides .4. Single-Crystal Structure and Phase Conversion of The Unhydrated Potassium Intercalate $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ ”, *Journal of Materials Chemistry*, 5 (9), 1423-1426.
- [168] Liu C. F., Neale Z., Zheng J. Q., Jia X. X., Huang J. J., Yan M. Y., Tian M., Wang M. S., Yang J. H., Cao G. Z., (2019), “Expanded hydrated vanadate for high-performance aqueous zinc-ion batteries”, *Energy & Environmental Science*, 12 (7), 2273-2285.

- [169] Narsimulu D., Krishna B. N. V., Shanthappa R., Bandi H., Yu J. S., (2023), “High-Capacity and Long-Life Manganese Vanadium Oxide Composite as a Cathode for Aqueous Zinc-Ion Batteries”, *Advanced Materials Technologies*, 8 (18), 2300484.
- [170] Ghosh M., Dilwale S., Vijayakumar V., Kurungot S., (2020), “Scalable Synthesis of Manganese-Doped Hydrated Vanadium Oxide as a Cathode Material for Aqueous Zinc-Metal Battery”, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 12 (43), 48542-48552.
- [171] Du Y. H., Wang X. Y., Sun J. C., (2021), “Tunable oxygen vacancy concentration in vanadium oxide as mass-produced cathode for aqueous zinc-ion batteries”, *Nano Research*, 14 (3), 754-761.
- [172] Li R., Xing F., Li T. Y., Zhang H. M., Yan J. W., Zheng Q., Li X. F., (2021), “Intercalated polyaniline in V₂O₅ as a unique vanadium oxide bronze cathode for highly stable aqueous zinc ion battery”, *Energy Storage Materials*, 38, 590-598.
- [173] Li M., Zhang Y. X., Hu J. S., Wang X. P., Zhu J. X., Niu C. J., Han C. H., Mai L. Q., (2022), “Universal multifunctional hydrogen bond network construction strategy for enhanced aqueous Zn²⁺/proton hybrid batteries”, *Nano Energy*, 100, 107539.
- [174] Yu L. M., Yamauchi Y., Wang J., Pang Z. B., Ding B., Wang Y. J., Xu L., Zhou L., Jiang X. H., Yan X. F., Hill J. P., (2022), “Metal-ion inserted vanadium oxide nanoribbons as high-performance cathodes for aqueous zinc-ion batteries”, *Chemical Engineering Journal*, 446, 136861.
- [175] Hu T., Liu Y. Y., Zhang Y. F., Chen M., Zheng J. Q., Tang J., Meng C. G., (2018), “3D hierarchical porous V₃O₇·H₂O nanobelts/CNT/reduced graphene oxide integrated composite with synergistic effect for supercapacitors with high capacitance and long cycling life”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 531, 382-393.
- [176] Yuan W. Y., Cheng L. F., An Y. R., Lv S. L., Wu H., Fan X. L., Zhang Y. N., Guo X. H., Tang J. W., (2018), “Laminated Hybrid Junction of Sulfur-Doped TiO₂ and a Carbon Substrate Derived from Ti₃C₂ MXenes: Toward Highly Visible Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution”, *Advanced Science*, 5 (6), 1700870.
- [177] Kundu D., Vajargah S. H., Wan L. W., Adams B., Prendergast D., Nazar L. F., (2018), “Aqueous vs. nonaqueous Zn-ion batteries: consequences of the desolvation penalty at the interface”, *Energy & Environmental Science*, 11 (4), 881-892.
- [178] He P., Quan Y. L., Xu X., Yan M. Y., Yang W., An Q. Y., He L., Mai L. Q., (2017), “High-Performance Aqueous Zinc-Ion Battery Based on Layered H₂V₃O₈ Nanowire Cathode”, *Small*, 13 (47), 1702551.
- [179] Li R., Zhang H. M., Zheng Q., Li X. F., (2020), “Porous V₂O₅ yolk-shell microspheres for zinc ion battery cathodes: activation responsible for enhanced capacity and rate performance”, *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (10), 5186-5193.

- [180] Liang W. H., Rao D. W., Chen T., Tang R. F., Li J., Jin H. L., (2022), “Zn_{0.52}V₂O₅·a·1.8 H₂O Cathode Stabilized by In Situ Phase Transformation for Aqueous Zinc-Ion Batteries with Ultra-Long Cyclability”, *Angewandte Chemie-International Edition*, 61 (35), e202207779.
- [181] Qi Y., Huang J. H., Yan L., Cao Y. J., Xu J., Bin D., Liao M. C., Xia Y. Y., (2022), “Towards high-performance aqueous zinc-ion battery via cesium ion intercalated vanadium oxide nanorods”, *Chemical Engineering Journal*, 442, 136349.
- [182] Li K. X., Liu Y., Wu X., (2023), “Mn²⁺ Intercalation into Hydrated Vanadium Pentoxide Nanosheets for Highly Durable Zinc Ion Batteries”, *Acs Applied Nano Materials*, 6 (13), 12439-12446.
- [183] Yang L., Zhu Y. J., Zeng F. L., Dong L. Y., Tao J. C., He G., Li H., (2024), “Synchronously promoting the electron and ion transport in high-loading Mn_{2.5}V₁₀O₂₄·5.9H₂O cathodes for practical aqueous zinc-ion batteries”, *Energy Storage Materials*, 65, 103162.
- [184] Liu X., Cao T., Li S., Liu Y., Gong Y., Zhang D. L., (2022), “Unsaturated coordination modes of Mn/V in manganese vanadate: Inner capture and surface migration of zinc ions for high performance zinc-ion battery”, *Journal of Power Sources*, 525, 231134.
- [185] Liu L. Y., Wu Y. C., Huang L., Liu K. S., Duployer B., Rozier P., Taberna P. L., Simon P., (2021), “Alkali Ions Pre-Intercalated Layered MnO₂ Nanosheet for Zinc-Ions Storage”, *Advanced Energy Materials*, 11 (31), 2101287.
- [186] Aguilar I., Lemaire P., Ayouni N., Bendadesse E., Morozov A. V., Sel O., Balland V., Limoges B., Abakumov A. M., Raymundo-Piñero E., Ślodeczyk A., Canizarès A., Larcher D., Tarascon J. M., (2022), “Identifying interfacial mechanisms limitations within aqueous Zn-MnO₂ batteries and means to cure them with additives”, *Energy Storage Materials*, 53, 238-253.
- [187] Cuenca A., Agrisuelas J., Catalán R., García-Jareño J. J., Vicente F., (2015), “Motional Resistance Evaluation of the Quartz Crystal Microbalance to Study the Formation of a Passive Layer in the Interfacial Region of a Copper|Diluted Sulfuric Solution”, *Langmuir*, 31 (35), 9655-9664.
- [188] Wang W. K., 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.
- [189] Wan F., Hao Z. M., Wang S., Ni Y. X., Zhu J. C., Tie Z. W., Bi S. S., Niu Z. Q., Chen J., (2021), “A Universal Compensation Strategy to Anchor Polar Organic Molecules in Bilayered Hydrated Vanadates for Promoting Aqueous Zinc-Ion Storage”, *Advanced Materials*, 33 (36), 2102701.

- [190] Zhou Z. X., Han M. M., Sun Y. D., Cui Y. X., El-khodary S. A., Ng D. H. L., Lian J. B., Ma J. M., (2024), “Zinc-Ion and Proton as Joint Charge Carriers of S-MoO₂ for High-Capacity Aqueous Zinc-Ion Batteries”, *Advanced Functional Materials*, 34 (7), 2308834.
- [191] Sariyer S., Ghosh A., Dambasan S. N., Halim E., El Rhazi M., Perrot H., Sel O., Demir-Cakan R., (2022), “Aqueous Multivalent Charge Storage Mechanism in Aromatic Diamine-Based Organic Electrodes”, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 14 (6), 8508-8520.
- [192] Wang J., Hu H. F., Jia L. J., Zhang J., Zhuang Q., Li L., Zhang Y. Z., Wang D., Guan Q. H., Hu H. M., Liu M. N., Zhan L., Adenusi H., Passerini S., Lin H. Z., (2024), “Fast interfacial electrocatalytic desolvation enabling low-temperature and long-cycle-life aqueous Zn batteries”, *Infomat*, 6 (7), e12558.
- [193] Dong Y., Jia M., Wang Y. Y., Xu J. Z., Liu Y. C., Jiao L. F., Zhang N., (2020), “Long-Life Zinc/Vanadium Pentoxide Battery Enabled by a Concentrated Aqueous ZnSO₄ Electrolyte with Proton and Zinc Ion Co-Intercalation”, *Acs Applied Energy Materials*, 3 (11), 11183-11192.
- [194] Liang W. H., Rao D. W., Chen T., Tang R. F., Li J., Jin H. L., (2022), “Zn_{0.52}V₂O₅-a•1.8H₂O Cathode Stabilized by In Situ Phase Transformation for Aqueous Zinc-Ion Batteries with Ultra-Long Cyclability”, *Angewandte Chemie-International Edition*, 61 (35), e202207779.
- [195] Feng Z. Y., Zhang Y. F., Sun J. J., Liu Y. Y., Jiang H. M., Cui M., Hu T. Meng C. G., (2022), “Dual ions enable vanadium oxide hydration with superior Zn²⁺ storage for aqueous zinc-ion batteries”, *Chemical Engineering Journal*, 433, 133795.
- [196] Xia C., Guo J., Li P., Zhang X. X., Alshareef H. N., (2018), “Highly Stable Aqueous Zinc-Ion Storage Using a Layered Calcium Vanadium Oxide Bronze Cathode”, *Angewandte Chemie-International Edition*, 57 (15), 3943-3948.
- [197] Ghosh S., Maiyalagan T., Basu R. N., (2016), “Nanostructured conducting polymers for energy applications: towards a sustainable platform”, *Nanoscale*, 8 (13), 6921-6947.
- [198] Yang J., Liu Y., Liu S. L., Li L., Zhang C., Liu T. X., (2017), “Conducting polymer composites: material synthesis and applications in electrochemical capacitive energy storage”, *Materials Chemistry Frontiers*, 1 (2), 251-268.
- [199] Selvakumaran D., Pan A. Q., Liang S. Q., Cao G. Z., (2019), “A review on recent developments and challenges of cathode materials for rechargeable aqueous Zn-ion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (31), 18209-18236.
- [200] 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.

- [201] Chao D. L., Zhou W. H., Xie F. X., Ye C., Li H., Jaroniec M., Qiao S. Z., (2020), "Roadmap for advanced aqueous batteries: From design of materials to applications", *Science Advances*, 6 (21), eaba4098.
- [202] Liu Y., Xie L. Y., Zhang W., Dai Z. W., Wei W., Luo S. J., Chen X., Chen W., Rao F., Wang L. Huang Y., (2019), "Conjugated System of PEDOT:PSS-Induced Self-Doped PANI for Flexible Zinc-Ion Batteries with Enhanced Capacity and Cyclability", *Acs Applied Materials & Interfaces*, 11 (34), 30943-30952.
- [203] Chen Y., Zhuo S. M., Li Z. Y., Wang C. L., (2020), "Redox polymers for rechargeable metal-ion batteries", *Energychem*, 2 (2), 100030.
- [204] El Rhazi M., Majid S., (2014), "Electrochemical sensors based on polydiaminonaphthalene and polyphenylenediamine for monitoring metal pollutants", *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2, 33-42.
- [205] Li X. G., Huang M. R., Duan W., Yang Y. L., (2002), "Novel multifunctional polymers from aromatic diamines by oxidative polymerizations", *Chemical Reviews*, 102 (9), 2925-3030.
- [206] Wang L., Zhu H. Z., Song Y. H., Liu L., He Z. F., Wan L. L., Chen S. H., Xiang Y., Chen S. S., Chen J., (2012), "Architecture of poly(o-phenylenediamine)-Ag nanoparticle composites for a hydrogen peroxide sensor", *Electrochimica Acta*, 60, 314-320.
- [207] Xu L. H., Sun Y., Han B., Su C., (2019), "Electrochemical Performances on Both poly(Phenylenediamine) Derivatives as Anode of Lithium-Ion Batteries", *Journal of the Electrochemical Society*, 166 (8), A1363-A1369.
- [208] Yuan C. Q., Liu X. H., Jia M. Y., Luo Z. X., Yao J. N., (2015), "Facile preparation of N- and O-doped hollow carbon spheres derived from poly(o-phenylenediamine) for supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (7), 3409-3415.
- [209] Sivakkumar S. R. Sivakkumar S. R., (2004), "Application of poly(o-phenylenediamine) in rechargeable cells", *Journal of Applied Electrochemistry*, 34 (11), 1147-1152.
- [210] Shpigel N., Levi M. D., Aurbach D., (2019), "EQCM-D technique for complex mechanical characterization of energy storage electrodes: Background and practical guide", *Energy Storage Materials*, 21, 399-413.
- [211] Ullah H., Shah A. U. A., Ayub K., Bilal S., (2013), "Density Functional Theory Study of Poly(o-phenylenediamine) Oligomers", *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (8), 4069-4078.
- [212] Halim E., Demir-Cakan R., Perrot H., El Rhazi M., Sel O., (2019), "Correlation between the interfacial ion dynamics and charge storage properties of poly(ortho-phenylenediamine) electrodes exhibiting high cycling stability", *Journal of Power Sources*, 438, 227032.

- [213] Muthirulan P., Rajendran N., (2012), "Poly(o-phenylenediamine) coatings on mild steel: Electrosynthesis, characterization and its corrosion protection ability in acid medium", *Surface & Coatings Technology*, 206 (8-9), 2072-2078.
- [214] Malinauskas A., Bron M., Holze R., (1998), "Electrochemical and Raman spectroscopic studies of electrosynthesized copolymers and bilayer structures of polyaniline and poly(o-phenylenediamine)", *Synthetic Metals*, 92 (2), 127-137.
- [215] Yano J., (1995), "Electrochemical and Structural Studies on Soluble and Conducting Polymer from O-Phenylenediamine", *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 33 (14), 2435-2441.
- [216] Wang M. R., Zhang H. H., Wang C. Y., Hu X. Y., Wang G. X., (2013), "Direct electrosynthesis of poly-o-phenylenediamine bulk materials for supercapacitor application", *Electrochimica Acta*, 91, 144-151.
- [217] Zhang X. H., Wang S. M., Wu J., Liu X. J., (2007), "Electropolymerization of PoPD from aqueous solutions of sodium dodecyl benzene sulfonate at conducting glass electrode", *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (3), 1928-1932.
- [218] Chiba K., Ohsaka T., Ohnuki Y., Oyama N., (1987), "Electrochemical Preparation of A Ladder Polymer Containing Phenazine Rings", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 219 (1-2), 117-124.
- [219] Ogura K., Shiigi H., Nakayama M., (1996), "A new humidity sensor using the composite film derived from poly(o-phenylenediamine) and poly(vinyl alcohol)", *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (9), 2925-2930.
- [220] Zhang Q. L., Lin N., Xu T. J., Shen K. Z., Li T. Q., Han Y., Zhou J., Qian Y. T., (2017), "Scalable synthesis of carbon stabilized SiO/graphite sheets composite as anode for high-performance Li ion batteries", *Rsc Advances*, 7 (63), 39762-39766.
- [221] Samanta S., Roy P., Kar P., (2016), "Structure and properties of conducting poly(o-phenylenediamine) synthesized in different inorganic acid medium", *Macromolecular Research*, 24 (4), 342-349.
- [222] Peacock J. C., Peacock B. L. D., (1918), "Some observations the dissolving of zinc chloride and several suggested solvents", *Journal of the American Pharmaceutical Association*, 7 (8), 689-697.
- [223] Zhang T. S., Tang Y., Guo S., Cao X. X., Pan A. Q., Fang G. Z., Zhou J., Liang S. Q., (2020), "Fundamentals and perspectives in developing zinc-ion battery electrolytes: a comprehensive review", *Energy & Environmental Science*, 13 (12), 4625-4665.
- [224] Hernández G., Casado N., Zamarayeva A. M., Duey J. K., Armand M., Arias A. C., Mecerreyes D., (2018), "Perylene Polyimide-Polyether Anodes for Aqueous All-Organic Polymer Batteries", *Acs Applied Energy Materials*, 1 (12), 7199.

- [225] Emanuelsson R., Sterby M., Stromme M., Sjödin M., (2017), “An All-Organic Proton Battery”, *Journal of the American Chemical Society*, 139 (13), 4828-4834.
- [226] Tuttle M. R., Walter C., Brackman E., Moore C. E., Espe M., Rasik C., Adams P., Zhang S. Y., (2021), “Redox-active zinc thiolates for low-cost aqueous rechargeable Zn-ion batteries”, *Chemical Science*, 12 (46), 15253-15262.
- [227] 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.
- [228] Yang W. H., Du X. F., Zhao J. W., Chen Z., Li J. J., Xie J., Zhang Y. J., Cui Z. L., Kong Q. Y., Zhao Z. M., Wang C. G., Zhang Q. C., Cui G. L., (2020), “Hydrated Eutectic Electrolytes with Ligand-Oriented Solvation Shells for Long-Cycling Zinc-Organic Batteries”, *Joule*, 4 (7), 1557-1574.
- [229] 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.
- [230] Tan Y., An F. Q., Liu Y. C., Li S. W., He P. G., Zhang N., Li P., Qu X. H., (2021), “Reaction kinetics in rechargeable zinc-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, 492, 229655.
- [231] Thalji M. R., Ali G. A. M., Liu P. R., Zhong Y. L., Chong K. F., (2021), “W18O₄₉ nanowires-graphene nanocomposite for asymmetric supercapacitors employing AlCl₃ aqueous electrolyte”, *Chemical Engineering Journal*, 409, 128216.
- [232] Bredar A. R. C., Chown A. L., Burton A. R., Farnum B. H., (2020), “Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications”, *Acs Applied Energy Materials*, 3 (1), 66-98.
- [233] Shpigel N., Levi M. D., Sigalov S., Daikhin L., Aurbach D., (2018), “In Situ Real-Time Mechanical and Morphological Characterization of Electrodes for Electrochemical Energy Storage and Conversion by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring”, *Accounts of Chemical Research*, 51 (1), 69-79.
- [234] Gao W. L., Krins N., Laberty-Robert C., Perrot H., Sel O., (2021), “Scrutiny of the LiCoO₂ Composite Electrode/Electrolyte Interface by Advanced Electrogravimetry and Implications for Aqueous Li-Ion Batteries”, *Journal of Physical Chemistry C*, 125 (7), 3859-3867.
- [235] Shao H., Xu K., Wu Y. C., Iadecola A., Liu L. Y., Ma H. Y., Qu L. T., Raymundo-Piñero E., Zhu J. X., Lin Z. F., Taberna P. L., Simon P., (2020), “Unraveling the Charge Storage Mechanism of Ti₃C₂TX MXene Electrode in Acidic Electrolyte”, *Acs Energy Letters*, 5 (9), 2873-2880.

- [236] Gupta T., Kim A., Phadke S., Biswas S., Luong T., Hertzberg B. J., Chamoun M., Evans-Lutterodt K., Steingart D. A., (2016), “Improving the cycle life of a high-rate, high-potential aqueous dual ion battery using hyper-dendritic zinc and copper hexacyanoferrate”, *Journal of Power Sources*, 305, 22-29.
- [237] Huang S., Zhu J. C., Tian J. L., Niu Z. Q., (2019), “Recent Progress in the Electrolytes of Aqueous Zinc-Ion Batteries”, *Chemistry-a European Journal*, 25 (64), 14480-14494.
- [238] Lee B., Lee H. R., Kim H., Chung K. Y., Cho B. W., Oh S. H., (2015), “Elucidating the intercalation mechanism of zinc ions into α -MnO₂ for rechargeable zinc batteries”, *Chemical Communications*, 51 (45), 9265-9268.
- [239] Gavriel B., Shpigel N., Malchik F., Bergman G., Turgeman M., Levi M. D., Aurbach D., (2021), “Enhanced Performance of Ti₃C₂T_x (MXene) Electrodes in Concentrated ZnCl₂ Solutions: A Combined Electrochemical and EQCM-D Study”, *Energy Storage Materials*, 38, 535-541.
- [240] Lin Z. R., Shi H. Y., Lin L., Yang X. P., Wu W. L., Sun X. Q., (2021), “A high capacity small molecule quinone cathode for rechargeable aqueous zinc-organic batteries”, *Nature Communications*, 12 (1), 4424.
- [241] Wruck W. J., Reichman B., Bullock K. R., Kao W. H., (1991), “Rechargeable Zn-MnO₂ Alkaline Batteries”, *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (12), 3560-3567.
- [242] Kordesch K., Gsellmann J., Peri M., Tomantschger K., Chemelli R., (1981), “The Rechargeability of Manganese-Dioxide in Alkaline Electrolyte”, *Electrochimica Acta*, 26 (10), 1495-1504.
- [243] Yamamoto T., Shoji T., (1986), “Rechargeable Zn/ZnSO₄/MnO₂-Type Cells”, *Inorganica Chimica Acta*, 117 (2), L27-L28.
- [244] Xu Y. H., Zhang G. N., Liu J. Q., Zhang J. H., Wang X. X., Pu X. H., Wang J. J., Yan C., Cao Y. Y., Yang H. J., Li W. B., Li X. F., (2023), “Recent Advances on Challenges and Strategies of Manganese Dioxide Cathodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries”, *Energy & Environmental Materials*, 6 (6), e12575.
- [245] Dai L. X., Wang Y., Sun L., Ding Y., Yao Y. Q., Yao L. D., Drewett N. E., Zhang W., Tang J., Zheng W. T., (2021), “Jahn-Teller Distortion Induced Mn²⁺-Rich Cathode Enables Optimal Flexible Aqueous High-Voltage Zn-Mn Batteries”, *Advanced Science*, 8 (12), 2004995.
- [246] Huang J. H., Wang Z., Hou M. Y., Dong X. L., Liu Y., Wang Y. G., Xia Y. Y., (2018), “Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery”, *Nature Communications*, 9 (1), 2906.
- [247] Islam S., Alfaruqi M. H., Song J., Kim S., Pham D. T., Jo J., Kim S., Mathew V., Baboo J. P., Xiu Z., Kim J., (2017), “Carbon-coated manganese dioxide

nanoparticles and their enhanced electrochemical properties for zinc-ion battery applications”, *Journal of Energy Chemistry*, 26 (4), 815-819.

[248] Paik S., Choi I., Lee S., Nam K. W., (2024), “Chelating Effects of Polyphenolic Biomolecules to Improve β -MnO₂ Cathode Performance for Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries”, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 16 (38), 50775-50784.

[249] Jiang W. W., Xu X. J., Liu Y. X., Tan L., Zhou F. C., Xu Z. W., Hu R. Z., (2020), “Facile plasma treated β -MnO₂@C hybrids for durable cycling cathodes in aqueous Zn-ion batteries”, *Journal of Alloys and Compounds*, 827, 154273.

[250] Ding S. X., Zhang M. Z., Qin R. Z., Fang J. J., Ren H. Y., Yi H. C., Liu L. L., Zhao W. G., Li Y., Yao L., Li S. N., Zhao Q. H., Pan F., (2021), “Oxygen-Deficient β -MnO₂@Graphene Oxide Cathode for High-Rate and Long-Life Aqueous Zinc Ion Batteries”, *Nano-Micro Letters*, 13 (1), 173.

[251] Mao J., Wu F. F., Shi W. H., Liu W. X., Xu X. L., Cai G. F., Li Y. W., Cao X. H., (2020), “Preparation of Polyaniline-coated Composite Aerogel of MnO₂ and Reduced Graphene Oxide for High-performance Zinc-ion Battery”, *Chinese Journal of Polymer Science*, 38 (5), 514-521.

[252] Paik S., Choi I., Lee S., Nam K. W., (2024), “Chelating Effects of Polyphenolic Biomolecules to Improve β -MnO₂ Cathode Performance for Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries”, *ACS Applied Materials Interfaces*, 16 (38), 50775-50784.

[253] Ni Q., Kim B., Wu C. A., Kang K., (2022), “Non-Electrode Components for Rechargeable Aqueous Zinc Batteries: Electrolytes, Solid-Electrolyte-Interphase, Current Collectors, Binders, and Separators”, *Advanced Materials*, 34 (20), 2108206.

[254] Ryou M. H., Hong S., Winter M., Lee H., Choi J. W., (2013), “Improved cycle lives of LiMn₂O₄ cathodes in lithium ion batteries by an alginate biopolymer from seaweed”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (48), 15224-15229.

[255] Zou C., Huang Y., Zhao L., Ren W. H., Zhao Z. X., Liu J. P., Li X., Wang M. S., Guo B. S., Lin Y. H., (2022), “Mn²⁺ Ions Capture and Uniform Composite Electrodes with PEI Aqueous Binder for Advanced LiMn₂O₄ -Based Battery”, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 14 (12), 14226-14234.

[256] Dong H. B., Liu R. R., Hu X. Y., Zhao F. J., Kang L. Q., Liu L. X., Li J. W., Tan Y. S., Zhou Y. Q., Brett D. J. L., He G. J., Parkin I. P., (2023), “Cathode-Electrolyte Interface Modification by Binder Engineering for High-Performance Aqueous Zinc-Ion Batteries”, *Advanced Science*, 10 (5), 2205084.

[257] Jaikrajang N., Kao-Ian W., Muramatsu T., Chanajaree R., Yonezawa T., Al Balushi Z. Y., Kheawhom S., Cheacharoen R., (2021), “Impact of Binder Functional Groups on Controlling Chemical Reactions to Improve Stability of Rechargeable Zinc-Ion Batteries”, *Acs Applied Energy Materials*, 4 (7), 7138-7147.

- [258] Lu S., Gu Y. Y., Cheng G. Y., Mei Y. N., Wu D. Q., Gao Y., Yu X. M., Wu L., Su Y. Z., Wang H., (2024), “Hydroxyethyl cellulose optimized cathode-electrolyte interfaces in aqueous zinc ion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 12 (36), 24647-24655.
- [259] Xie D. M., Zhao J. C., Jiang Q., Wang H., Huang H. J., Rao P. H., Mao J. F., (2022), “A High-Performance Alginate Hydrogel Binder for Aqueous Zn-Ion Batteries”, *Chemphyschem*, 23 (17), e202200106.
- [260] Jang J., Chun J., Jo C., (2023), “Biopolymer-blended protective layer for use in stabilizing the zinc anode in metal battery applications”, *Energy Storage Materials*, 62, 102948.
- [261] Zhang S. L., Yu N. S., Zeng S., Zhou S. S., Chen M. H., Di J. T., Li Q. W., (2018), “An adaptive and stable bio-electrolyte for rechargeable Zn-ion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (26), 12237-12243.
- [262] Ouyang K. F., Li F., Ma D. T., Wang Y. Y., Shen S. C., Yang M., Qiu J. M., Wen W. T., Zhao N., Mi H. W., Zhang P. X., (2023), “Trace-Additive-Mediated Hydrophobic Structure Editing of Aqueous Zinc Metal Batteries for Enabling All-Climate Long-Term Operation”, *Acs Energy Letters*, 8 (12), 5229-5239.
- [263] Zheng Z. Y., Shi W. H., Zhou X. L., Zhang X. P., Guo W. L., Shi X. Y., Xiong Y., Zhu Y. S., (2023), “Agar-based hydrogel polymer electrolyte for high-performance zinc-ion batteries at all climatic temperatures”, *Iscience*, 26 (4).
- [264] Qu Y. F., Liu X., Qian J. W., Chen J. W., Chen L. F., (2024), “Agar-Based Interface for Suppressing Parasitic Reactions toward High-Performance Aqueous Zn-Ion Batteries”, *Batteries & Supercaps*, 7 (9), e202400159.
- [265] Wang X., Li Y. D., (2002), “Selected-control hydrothermal synthesis of α - and β -MnO₂ single crystal nanowires”, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (12), 2880-2881.
- [266] Li L. Y., Hoang T. K. A., Zhi J., Han M., Li S. K., Chen P., (2020), “Functioning Mechanism of the Secondary Aqueous Zn- β -MnO₂ Battery”, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 12 (11), 12834-12846.
- [267] Walanda D. K., Lawrance G. A., Donne S. W., (2005), “Hydrothermal MnO₂: synthesis, structure, morphology and discharge performance”, *Journal of Power Sources*, 139 (1-2), 325-341.
- [268] Liu W. B., Zhang X. Y., Huang Y. F., Jiang B. Z., Chang Z. W., Xu C. J., Kang F. Y., (2021), “ β -MnO₂ with proton conversion mechanism in rechargeable zinc ion battery”, *Journal of Energy Chemistry*, 56, 365-373.
- [269] Zhao J. K., Li W. H., Xie M. Z., Yang K. M., Wei D. A., Chen Z. J., Zhang C., Wang Z. L., Yang X. J., (2023), “Robust 3D Network binder for Stable and High-Performance Si-Based Lithium-Ion Battery Anodes”, *Advanced Materials Technologies*, 8 (13), 2201830.

- [270] Jeong Y. K., Kwon T. W., Lee I., Kim T. S., Coskun A., Choi J. W., (2015), "Millipede-inspired structural design principle for high performance polysaccharide binders in silicon anodes", *Energy & Environmental Science*, 8 (4), 1224-1230.
- [271] He J. R., Zhong H. X., Wang J. L., Zhang L. Z., (2017), "Investigation on xanthan gum as novel water soluble binder for LiFePO₄ cathode in lithium-ion batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, 714, 409-418.
- [272] Chuang Y. P., Hong J. L., (2021), "Triple Cross-Linked Network Derived from Xanthan Gum/Sodium Poly(acrylic acid)/Metal Ion as a Functional Binder of the Sulfur Cathode in Lithium-Sulfur Batteries", *Acs Applied Energy Materials*, 4 (9), 10213-10221.
- [273] Koo B., Kim H., Cho Y., Lee K. T., Choi N. S., Cho J., (2012), "A Highly Cross-Linked Polymeric Binder for High-Performance Silicon Negative Electrodes in Lithium Ion Batteries", *Angewandte Chemie-International Edition*, 51 (35), 8762-8767.
- [274] Koolivand M., Nikoorazm M., Ghorbani-Choghamarani A., Azadbakht R. Tahmasbi B., (2021), "Ni-citric acid coordination polymer as a practical catalyst for multicomponent reactions", *Scientific Reports*, 11 (1), 24475.
- [275] Reddy N., Yang Y. Q., (2010), "Citric acid cross-linking of starch films", *Food Chemistry*, 118 (3), 702-711.
- [276] Hazaana S. A., Joseph A., Selvasekarapandian S., Naachiyar R. M., Vignesh N. M., (2023), "Performance of solid-state Li-ion conducting battery using biopolymer electrolyte based on agar-agar/lithium chloride", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 27 (2), 539-557.
- [277] Salgado-Delgado A. M., González-Mondragón E. G., Hernández-Pérez R., Salgado-Delgado R., Santana-Camilo J. A., Olarte-Paredes A., (2023), "Obtention and Characterization of GO/Epoxy and GO-GPTMS/Epoxy Nanocompounds with Different Oxidation Degrees and Ultrasound Methods", *C-Journal of Carbon Research*, 9 (1), 28.
- [278] Rajeevan S., John S., George S. C., (2021), "The effect of poly(vinylidene fluoride) binder on the electrochemical performance of graphitic electrodes", *Journal of Energy Storage*, 39, 102654.
- [279] Vásquez E., Piguillem Palacios S. V., Rubio S., Diaz J. R. A., Baldoni H. A., Vega E., Masuelli M. A., (2020), "Structural analysis of xanthan GUM-FE (III) capsules".
- [280] Wang S. W., Liu Q., Zhao C. L., Lv F. Z., Qin X. Y., Du H. D., Kang F. Y., Li B. H., (2018), "Advances in Understanding Materials for Rechargeable Lithium Batteries by Atomic Force Microscopy", *Energy & Environmental Materials*, 1 (1), 28-40.

- [281] Xue J. X., Jia S. X., Xiang T. Q., Zhou J. J., Li L., (2024), “Cross-Linkable Binders for Si Anodes in High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries”, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 16 (29), 38458-38465.
- [282] Patnaik S. G., Vedarajan R., Matsumi N., (2017), “BIAN based functional diimine polymer binder for high performance Li ion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (34), 17909-17919.
- [283] Luo X., Lu X. B., Chen X. D., Chen Y., Yu C. Y., Su D. W., Wang G. X., Cui L. F., (2020), “A functional hyperbranched binder enabling ultra-stable sulfur cathode for high-performance lithium-sulfur battery”, *Journal of Energy Chemistry*, 50, 63-72.
- [284] Salsabila A., Prajatelista E., Putro D. Y., Fahri A. N., Alfaruqi M. H., Kim J., (2024), “Exploring the feasibility of sodium alginate as a binder in aqueous zinc-ion batteries incorporating α -MnO₂ nanorod cathodes”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 188, 111880.
- [285] Zhang N., Cheng F. Y., Liu Y. C., Zhao Q., Lei K. X., Chen C. C., Liu X. S., Chen J., (2016), “Cation-Deficient Spinel ZnMn₂O₄ Cathode in Zn(CF₃SO₃)₂ Electrolyte for Rechargeable Aqueous Zn-Ion Battery”, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (39), 12894-12901.
- [286] Liu M. Q., Zhao Q. H., Liu H., Yang J. L., Chen X., Yang L. Y., Cui Y. H., Huang W. Y., Zhao W. G., Song A. Y., Wang Y. T., Ding S. X., Song Y. L., Qian G. Y., Chen H. B., Pan F., (2019), “Tuning phase evolution of β -MnO₂ during microwave hydrothermal synthesis for high-performance aqueous Zn ion battery”, *Nano Energy*, 64, 103942.
- [287] Sun W., Wang F., Hou S. Y., Yang C. Y., Fan X. L., Ma Z. H., Gao T., Han F. D., Hu R. Z., Zhu M., Wang C. S., (2017), “Zn/MnO₂ Battery Chemistry With H⁺ and Zn²⁺ Coinsertion”, *Journal of the American Chemical Society*, 139 (29), 9775-9778.
- [288] Sun W., Wang F., Zhang B., Zhang M. Y., Küpers V., Ji X., Theile C., Bieker P., Xu K., Wang C. S., Winter M., (2021), “A rechargeable zinc-air battery based on zinc peroxide chemistry”, *Science*, 371 (6524), 46.
- [289] Dong T. T., Mu P. Z., Zhang S., Zhang H. R., Liu W., Cui G. L., (2021), “How Do Polymer Binders Assist Transition Metal Oxide Cathodes to Address the Challenge of High-Voltage Lithium Battery Applications?”, *Electrochemical Energy Reviews*, 4 (3), 545-565.
- [290] Li C. G., Nie S., Li H., (2024), “Towards Efficient Polymeric Binders for Transition Metal Oxides-based Li-ion Battery Cathodes”, *Chemistry-a European Journal*, 30 (16), e202303733.
- [291] Heo J., Chong S., Kim S., Kim R., Shin K., Kim J., Kim H. T., (2021), “Suppressing Charge Disproportionation of MnO₂ Cathodes in Rechargeable Zinc Ion Batteries via Cooperative Jahn-Teller Distortion”, *Batteries & Supercaps*, 4 (12), 1881-1888.

- [292] Banerjee A., Shilina Y., Ziv B., Ziegelbauer J. M., Luski S., Aurbach D., Halalay I. C., (2017), "On the Oxidation State of Manganese Ions in Li-Ion Battery Electrolyte Solutions", *Journal of the American Chemical Society*, 139 (5), 1738-1741.
- [293] Shilina Y., Ziv B., Meir A., Banerjee A., Ruthstein S., Luski S., Aurbach D., Halalay I. C., (2016), "Combined Electron Paramagnetic Resonance and Atomic Absorption Spectroscopy/Inductively Coupled Plasma Analysis As Diagnostics for Soluble Manganese Species from Mn-Based Positive Electrode Materials in Li-ion Cells", *Analytical Chemistry*, 88 (8), 4440-4447.
- [294] Fu T. T., Niu Y. Z., Zhou Y. Z., Wang K., Mu Q. H., Qu R. J., Chen H., Yuan B. Q., Yang H. W., (2019), "Adsorption of Mn(II) from aqueous solution by silica-gel supported polyamidoamine dendrimers: Experimental and DFT study", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 97, 189-199.
- [295] Moon H., Ha K. H., Park Y., Lee J., Kwon M. S., Lim J., Lee M. H., Kim D. H., Choi J. H., Choi J. H., Lee K. T., (2021), "Direct Proof of the Reversible Dissolution/Deposition of Mn^{2+}/Mn^{4+} for Mild-Acid Zn-MnO₂ Batteries with Porous Carbon Interlayers", *Advanced Science*, 8 (6), 2003714.
- [296] Lu S., Gu Y. Y., Cheng G. Y., Mei Y. N., Wu D. Q., Gao Y., Yu X. M., Wu L., Su Y. Z., Wang H., (2024), "Hydroxyethyl cellulose optimized cathode-electrolyte interfaces in aqueous zinc ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 12 (36), 24647-24655.
- [297] Lu W., Shen J. L., Zhang P., Zhong Y. J., Hu Y., Lou X. W., (2019), "Construction of CoO/Co-Cu-S Hierarchical Tubular Heterostructures for Hybrid Supercapacitors", *Angewandte Chemie-International Edition*, 58 (43), 15441-15447.
- [298] Fang G. Z., Hang S. Q., Chen Z. X., Cui P. X., Zheng X. S., Pan A. Q., Lu B. G., Lu X. H., Zhou J., (2019), "Simultaneous Cationic and Anionic Redox Reactions Mechanism Enabling High-Rate Long-Life Aqueous Zinc-Ion Battery", *Advanced Functional Materials*, 29 (44), 1905267.
- [299] Uctepe A., Demir E., Tekin B., Dursun B., Ozturk O., Sel O., Demir-Cakan R., (2020), "Prompt microwave-assisted synthesis of carbon coated Si nanocomposites as anode for lithium-ion batteries", *Solid State Ionics*, 354, 115409.
- [300] Paik S., Choi I., Lee S., Nam K. W., (2024), "Chelating Effects of Polyphenolic Biomolecules to Improve β -MnO₂ Cathode Performance for Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries", *Acs Applied Materials & Interfaces*, 16 (38), 50775-50784.
- [301] Wang Z. Q., Liu X. D., Chen H. M., Zhu X. Y., Song L. Y., Yang Y. G., Bai J., Kim M. J., Lau W. M., Rosei F., Zhou D., (2023), "Aqueous Zn-ion batteries using amorphous Zn-buserite with high activity and stability", *Journal of Materials Chemistry A*, 11 (3), 1380-1393.

- [302] Li N., Li G. Q., Li C. J., Yang H. C., Qin G. W., Sun X. D., Li F., Cheng H. M., (2020), “Bi-Cation Electrolyte for a 1.7 V Aqueous Zn Ion Battery”, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 12 (12), 13790-13796.
- [303] Zhou A. J., Cheng W. J., Wang W., Zhao Q., Xie J., Zhang W. X., Gao H. C., Xue L. G., Li J. Z., (2021), “Hexacyanoferrate-Type Prussian Blue Analogs: Principles and Advances Toward High-Performance Sodium and Potassium Ion Batteries”, *Advanced Energy Materials*, 11 (2), 2000943.
- [304] Huang J. Q., Du R., Zhang H., Liu Y., Chen J., Liu Y. J., Li L., Peng J., Qiao Y., Chou S. L., (2023), “Low-cost Prussian blue analogues for sodium-ion batteries and other metal-ion batteries”, *Chemical Communications*, 59 (61), 9320-9335.
- [305] Zhang J., Chen L., Niu L., Liu Z. P., (2020), “Iron Hexacyanoferrate Nanocubes as Low-Strain Cathode Materials for Aqueous Li/Na Mixed-Ion Batteries”, *Acs Applied Nano Materials*, 3 (2), 1318-1323.
- [306] Ni G., Hao Z., Zou G. Y., Cao F. H., Qin L., Zhou C. G., (2022), “High-Performance Aqueous Rechargeable K/Zn Hybrid Batteries Based on Berlin Green Cathode Materials”, *Chemelectrochem*, 9 (2), e202101351.
- [307] Yang C. Q., Ding S., Zhao Y., Zhou J. X., Li L., Fan J. X., (2023), “High specific capacity $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ as the cathode material in aqueous rechargeable zinc-sodium hybrid batteries”, *Dalton Transactions*, 52 (45), 16984-16992.
- [308] Yue Y. F., Binder A. J., Guo B. K., Zhang Z. Y., Qiao Z. A., Tian C. C., Dai S., (2014), “Mesoporous Prussian Blue Analogues: Template-Free Synthesis and Sodium-Ion Battery Applications”, *Angewandte Chemie-International Edition*, 53 (12), 3134-3137.
- [309] Ao H. S., Zhu W. D., Liu M. K., Zhang W. Q., Hou Z. G., Wu X. J., Zhu Y. C., Qian Y. T., (2021), “High-Voltage and Super-Stable Aqueous Sodium-Zinc Hybrid Ion Batteries Enabled by Double Solvation Structures in Concentrated Electrolyte”, *Small Methods*, 5 (7), 2100418.
- [310] Jin T., Ji X., Wang P. F., Zhu K. J., Zhang J. X., Cao L. S., Chen L., Cui C. Y., Deng T., Liu S. F., Piao N., Liu Y. C., Shen C., Xie K. Y., Jiao L. F., Wang C. S., (2021), “High-Energy Aqueous Sodium-Ion Batteries”, *Angewandte Chemie-International Edition*, 60 (21), 11943-11948.
- [311] Wang F., Borodin O., Gao T., Fan X. L., Sun W., Han F. D., Faraone A., Dura J. A., Xu K. Wang C. S., (2018), “Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries”, *Nature Materials*, 17 (6), 543.
- [312] Ko J. S., Lai C. H., Long J. W., Rolison D. R., Dunn B., Weker J. N., (2020), “Differentiating Double-Layer, Pseudocapacitance, and Battery-like Mechanisms by Analyzing Impedance Measurements in Three Dimensions”, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 12 (12), 14071-14078.

- [313] Chen L., Shao H. Z., Zhou X. F., Liu G. Q., Jiang J., Liu Z. P., (2016), “Water-mediated cation intercalation of open-framework indium hexacyanoferrate with high voltage and fast kinetics”, *Nature Communications*, 7 (1), 11982.
- [314] Xia M. T., Zhang X. K., Liu T. T., Yu H. X., Chen S., Peng N., Zheng R. T., Zhang J. D., Shu J., (2020), “Commercially available Prussian blue get energetic in aqueous K-ion batteries”, *Chemical Engineering Journal*, 394, 124923.
- [315] Fan Z. W., Wang W. N., Ren J., Zhang S. F., Ren R. P., Lv Y. K., (2024), “Additive-Free, In Situ Rapid Repair of Vacancies in Fe Fe(CN)₆ Electrodes for Efficient Capacitive Deionization”, *Langmuir*, 40 (39), 20725-20735.
- [316] Wu X. Y., Xu Y. K., Jiang H., Wei Z. X., Hong J. J., Hernandez A. S., Du F., Ji X. L., (2018), “NH₄⁺ Topotactic Insertion in Berlin Green: An Exceptionally Long-Cycling Cathode in Aqueous Ammonium-Ion Batteries”, *Acs Applied Energy Materials*, 1 (7), 3077-3083.
- [317] Wu X. Y., Luo Y., Sun M. Y., Qian J. F., Cao Y. L., Ai X. P., Yang H. X., (2015), “Low-defect Prussian blue nanocubes as high capacity and long life cathodes for aqueous Na-ion batteries”, *Nano Energy*, 13, 117-123.
- [318] Zhang J. S., Zhang D. P., Niu F., Li X. T., Wang C. S., Yang J., (2017), “FeFe(CN)₆ Nanocubes as a Bipolar Electrode Material in Aqueous Symmetric Sodium-Ion Batteries”, *Chempluschem*, 82 (9), 1170-1173.
- [319] Nightingale Jr E. R., (1959), “Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions”, *The Journal of Physical Chemistry*, 63 (9), 1381-1387.
- [320] Cai D. P., Yang X. H., Qu B. H., Wang T. H., (2017), “Comparison of the electrochemical performance of iron hexacyanoferrate with high and low quality as cathode materials for aqueous sodium-ion batteries”, *Chemical Communications*, 53 (50), 6780-6783.
- [321] Yun J., Pfisterer J., Bandarenka A. S., (2016), “How simple are the models of Na intercalation in aqueous media?”, *Energy & Environmental Science*, 9 (3), 955-961.
- [322] Lamprecht X., Evazzade I., Ungerer I., Hromadko L., Macak J. M., Bandarenka A. S., Alexandrov V., (2023), “Mechanisms of Degradation of Na₂NiFe(CN)₆ Functional Electrodes in Aqueous Media: A Combined Theoretical and Experimental Study”, *Journal of Physical Chemistry C*, 127 (5), 2204-2214.
- [323] Liang Z. H., Tian F., Yang G. Z., Wang C. X., (2023), “Enabling long-cycling aqueous sodium-ion batteries via Mn dissolution inhibition using sodium ferrocyanide electrolyte additive”, *Nature Communications*, 14 (1), 3591.

- [324] Chen L., Sun W. L., Xu K., Dong Q. Y., Zheng L., Wang J., Lu D. R., Shen Y. B., Zhang J. Y., Fu F., Kong H. B., Qin J. Q., Chen H. W., (2022), “How Prussian Blue Analogues Can Be Stable in Concentrated Aqueous Electrolytes”, *Acs Energy Letters*, 7 (5), 1672-1678.
- [325] Xu L., Li H., Wu X. Y., Shao M. M., Liu S. Y., Wang B., Zhao G. Y., Sheng P., Chen X., Han Y., Cao Y. L., Ai X. P., Qian J. F., Yang H. X., (2019), “Well-defined $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ nanocrystals as a low-cost and cycle-stable cathode material for Na-ion batteries”, *Electrochemistry Communications*, 98, 78-81.
- [326] Xu L., Li H., Wu X. Y., Shao M. M., Liu S. Y., Wang B., Zhao G. Y., Sheng P., Chen X., Han Y., Cao Y. L., Ai X. P., Qian J. F., Yang H. X., (2019), “Well-defined $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ nanocrystals as a low-cost and cycle-stable cathode material for Na-ion batteries”, *Electrochemistry Communications*, 98, 78-81.
- [327] Tang Y. C., Zhao Z. B., Hao X. J., Wang Y. W., Liu Y., Hou Y. N., Yang Q., Wang X. Z., Qiu J. S., (2017), “Engineering hollow polyhedrons structured from carbon-coated CoSe_2 nanospheres bridged by CNTs with boosted sodium storage performance”, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (26), 13591-13600.
- [328] Ko J. S., Sassin M. B., Parker J. F., Rolison D. R., Long J. W., (2018), “Combining battery-like and pseudocapacitive charge storage in 3D MnO_x @ carbon electrode architectures for zinc-ion cells”, *Sustainable Energy & Fuels*, 2 (3), 626-636.
- [329] Patil S. S., Patil P. S., (2023), “3D bode analysis of nickel pyrophosphate electrode: a key to understanding the charge storage dynamics”, *Electrochimica Acta*, 451, 142278.
- [330] Sahoo R. C., Moolayadukkam S., Seok J. H., Lee S. U., Matte H. R., (2023), “Enhanced charge storage capacity and high rate capabilities of Ni_2Co -layered double hydroxides/expanded-graphite composites as anodes for Li-ion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 11 (13), 7142-7151.
- [331] Tomar A., Kshetri T., Kim N., Lee J., (2022), “Cation and anion (de) intercalation into MXene/Perovskite oxides for high-rate intercalation pseudocapacitance”, *Energy Storage Materials*, 50, 86–95.
- [332] Taberna P., Simon P., Fauvarque J. F., (2003), “Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors”, *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (3), A292.
- [333] Ko J. S., Lai C.-H., Long J. W., Rolison D. R., Dunn B., Nelson Weker J., (2020), “Differentiating double-layer, pseudocapacitance, and battery-like mechanisms by analyzing impedance measurements in three dimensions”, *Acs applied materials & interfaces*, 12 (12), 14071-14078.
- [334] Kurra N., Uzun S., Valurouthu G., Gogotsi Y., (2021), “Mapping (Pseudo) capacitive charge storage dynamics in titanium carbide MXene electrodes in aqueous electrolytes using 3D Bode analysis”, *Energy Storage Materials*, 39, 347-353.

- [335] Guo K., Quan W. W., Li D. R., Wu Z. G., Zuo S. Y., Feng J. J., Yan D., Zhuo R., Tang J., Zhang Y. S., Zhu Y. X., Yan P. X., (2019), "The novel amorphous SnS_x/RGO anode material with better cycling stability and superior rate performance", *Electrochimica Acta*, 305, 394-402.
- [336] Liu S., Kang L., Kim J. M., Chun Y. T., Zhang J., Jun S. C., (2020), "Recent Advances in Vanadium-Based Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries", *Advanced Energy Materials*, 10 (25), 2000477.
- [337] Wang N., Sun C. L., Liao X. B., Yuan Y. F., Cheng H. W., Sun Q. C., Wang B. L., Pan X. L., Zhao K. N., Xu Q., Lu X. G., Lu J., (2020), "Reversible (De)Intercalation of Hydrated Zn²⁺ in Mg²⁺-Stabilized V₂O₅ Nanobelts with High Areal Capacity", *Advanced Energy Materials*, 10 (41), 2002293.
- [338] Li J. W., McColl K., Lu X. K., Sathasivam S., Dong H. B., Kang L. Q., Li Z. N., Zhao S. Y., Kafizas A. G., Wang R., Brett D. J. L., Shearing P. R., Corà F., He G. J., Carmalt C. J., Parkin I. P., (2020), "Multi-Scale Investigations of δ -Ni_{0.25}V₂O₅·nH₂O Cathode Materials in Aqueous Zinc-Ion Batteries", *Advanced Energy Materials*, 10 (15), 2000058.
- [339] Feng Z. Y., Zhang Y. F., Yu X. M., Yu Y. T., Huang C., Meng C. G., (2022), "Aluminum-ion intercalation and reduced graphene oxide wrapping enable the electrochemical properties of hydrated V₂O₅ for Zn-ion storage", *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 641, 128473.
- [340] Shi H. Y., Ye Y. J., Liu K., Song Y., Sun X. Q., (2018), "A Long-Cycle-Life Self-Doped Polyaniline Cathode for Rechargeable Aqueous Zinc Batteries", *Angewandte Chemie-International Edition*, 57 (50), 16359-16363.
- [341] Wang Q., Liu Y., Chen P., (2020), "Phenazine-based organic cathode for aqueous zinc secondary batteries", *Journal of Power Sources*, 468, 228401.
- [342] Khayum M. A., Ghosh M., Vijayakumar V., Halder A., Nurhuda M., Kumar S., Addicoat M., Kurungot S., Banerjee R., (2019), "Zinc ion interactions in a two-dimensional covalent organic framework based aqueous zinc ion battery", *Chemical Science*, 10 (38), 8889-8894.
- [343] Chang H. J., Rodríguez-Pérez I. A., Fayette M., Canfield N. L., Pan H. L., Choi D., Li X. L., Reed D., (2021), "Effects of water-based binders on electrochemical performance of manganese dioxide cathode in mild aqueous zinc batteries", *Carbon Energy*, 3 (3), 473-481.
- [344] Liu Z., Pulletikurthi G., Endres F., (2016), "A Prussian Blue/Zinc Secondary Battery with a Bio-Ionic Liquid-Water Mixture as Electrolyte", *Acs Applied Materials & Interfaces*, 8 (19), 12158-12164.

ÖZGEÇMİŞ

Selin SARIYER, 2014 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. 2018 yılında aynı üniversitenin Kimya Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitimini başarıyla tamamlamıştır. Doktora eğitimine başlamasının ardından Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başlamıştır.



TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Sariyer S., Ghosh A., Dambasan S.N., Halim El M., Rhazi El M., Perrot H., Sel O., Demir-Cakan R., (2022), “Aqueous multivalent charge storage mechanism in aromatic diamine-based organic electrodes”, ACS Applied Materials & Interfaces, 14 (6), 8508-8520.

Sariyer S., Keppetipola N.M., Sel O., Demir-Cakan R., (2025), “Microwave-Assisted Rapid Hydrothermal Synthesis of Vanadium-Based Cathode: Unravelling Charge Storage Mechanisms in Aqueous Zinc-Ion Batteries”, ChemSusChem. Under revision.

TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN BİLDİRİLER

Sariyer S., Mutlu T., Demir-Cakan R., Oxide-based cathodes for aqueous electrolyte Zn-ion Batteries, 6 th Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, 6 July 2022. Bol, island of Brač, Croatia.

Sariyer S., Demir-Cakan R., The effect of crosslinked binders on electrochemical performance of MnO₂ cathode in zinc-ion aqueous electrolyte, 5th Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, 16 September 20.

TEZ ÇALIŞMASI DIŞINDA YAPILAN YAYINLAR

Kılıç N., Yeşilot S., Sariyer S., Ghosh A., Kılıç A., Sel O., Demir-Cakan R., (2023), “A Small Inorganic-Organic Hybrid Molecule Based on Anthraquinone Decorated Cyclophosphazene as Cathode for Aqueous Electrolyte Zinc-Ion Batteries”, Materials Today Energy, 33, 101280.

Sariyer S., Yeşilot S., Kılıç N., Ghosh A., Sel O., Demir-Cakan R., (2023), “Polyphosphazene Based Inorganic-Organic Hybrid Cathode Containing Pyrene Tetraone Sides for Aqueous Zinc-Ion Batteries”, Batteries & Supercaps, 6 (4), e202200529.

Yeşilot Y., Kılıç N., Sariyer S., Küçükköylü S., Kılıç A., Demir-Cakan R., (2011), “A Flame-Retardant and Insoluble Inorganic–Organic Hybrid Cathode Material Based on Polyphosphazene with Pyrene-Tetraone for Lithium-Ion Batteries”, ACS Applied Energy Materials, 11 (4), 12487-12498.