

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK PERFORMANSLI SULU ÇİNKO BATARYALARI İÇİN
ANOT ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMASI

TAŞKIN ÇAMURCU

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. ERHAN DEMİRBAŞ

TEMMUZ 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜST EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK PERFORMANSLI SULU ÇİNKO
BATARYALARI İÇİN ANOT ELEKTROT
GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMASI

TAŞKIN ÇAMURCU

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ERHAN DEMİRBAŞ
EŞ DANIŞMAN: DOÇ. DR. DUYGU AKYÜZ ÇUBUKÇU

TEMMUZ 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**DEVELOPMENT AND APPLICATION OF ANODE
ELECTRODE FOR HIGH PERFORMANCE AQUEOUS
ZINC BATTERIES**

TAŞKIN ÇAMURCU

**A THESIS OF DOCTORATE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

ADVISOR: PROF. DR. ERHAN DEMİRBAŞ
CO. ADVISOR: DOÇ. DR. DUYGU ÇUBUKÇU AKYÜZ

JULY 2024

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 10/06/2024 tarih ve 2024/31 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 02/07/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Taşkın Çamurcu'nun tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ÜYE

: Prof. Dr. Ümit DEMİR

ÜYE

: Prof. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Nurullah ATEŞ

ÜYE

: Prof. Dr. Bünyemin ÇOSUT

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Sulu çinko iyon pillerdeki (ZIB) metalik çinko anotlar dendritik büyüme, düşük kulombik verimlilik ve döngü sırasında yüksek polarizasyondan mustarıptır. Bu sorunların üstesinden gelebilmek için 3D akım toplayıcı kullanma fikri bütün çalışmalardan bir adım öne çıkmaktadır. Genellikle 3D ticari bakır köpüklere (CCuF) dayalı anot elektrotlar kullanılmaktadır. Ancak CCuF'lerin yüksek kalınlıkları, düşük elektroaktif yüzey alanı ve artan üretim maliyetleri nedeniyle alternatif 3D anotların geliştirilmesi gerekmektedir. Bu tez çalışmasında, ZIB'ler için tasarlanmış geniş yüzey alanına sahip uygun maliyetli anot elektrot sentezlenmiştir.

Anot elektrotlar dinamik hidrojen baloncuk şablonu (DHBT) tekniği kullanılarak üretildi ve 3D Cu köpüklerin (CuF) üzerine metalik Zn elektrokimyasal biriktirilmesiyle (Zn/CuF) sentezlendi. 3 farklı biriktirme süresine sahip (5s, 10s ve 20s) CuF akım toplayıcılar ile sentezlenen 3D Zn anot elektrotlar X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron (SEM), enine-kesit SEM (cross-section) ve elementel haritalama-EDX ile karakterize edilmiştir. Ayrıca 3D Zn/CuF elektrotlar simetrik, asimetrik ve tam hücre pil testleri gerçekleştirilmiştir. Tam hücre testlerini yürütebilmek için α -MnO₂ katot aktif maddesi hidrotermal teknik ile sentezlendi ve XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir.

Anot elektrotlar asimetrik hücreleri tekrarlayan biriktirme/sıyırma işlemi sırasında 500 saat boyunca, hızlı elektrokimyasal kinetik ve düşük polarizasyonun yanı sıra yaklaşık %99 gibi yüksek kulombik verimlilik (CE) sunmuştur (5 mA cm⁻² akım yoğunluğunda, 1 mAh cm⁻² kapasitede). Ayrıca, simetrik hücreleri 0,1 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 1000 saat boyunca düşük voltaj polarizasyonu ve kararlı voltaj profili sergilemiştir. Buna ek olarak, tam hücre testlerinde 0,1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 266 mAh g⁻¹ kapasite üretirken, 2 A g⁻¹ akım yoğunluğunda tekrarlayan 200 şarj/deşarj döngüsü sonrasında 94 mAh g⁻¹ kapasite elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Sulu Piller, Çinko-İyon Piller, 3D Bakır Köpük, İnce Köpük, Akım Toplayıcılar.

ABSTRACT

Metallic zinc anodes in aqueous zinc ion batteries (ZIB) suffer from dendritic growth, low coulombic efficiency and high polarization during cycling. To overcome these problems, the idea of using a 3D current collector is one step ahead of all efforts. Usually, anode electrodes based on 3D commercial copper foams (CCuF) are used. However, due to the high thickness, low electroactive surface area and increasing production costs of CCuFs, alternative 3D anodes need to be developed. In this thesis, a cost-effective anode electrode with large surface area designed for ZIBs was synthesized.

The anode electrodes were synthesized by electrochemical deposition of metallic Zn on 3D Cu foams (CuF) fabricated using dynamic hydrogen bubble template (DHBT) technique (Zn/CuF). 3D Zn anode electrodes synthesized with CuF current collectors with 3 different deposition times (5s, 10s and 20s) were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron (SEM), cross-section SEM and elemental mapping-EDX. In addition, symmetric, asymmetric and full cell battery tests were performed on 3D Zn/CuF electrodes. In order to conduct full cell tests, α -MnO₂ cathode active material was synthesized by hydrothermal technique and characterized by XRD and SEM.

The anode electrodes asymmetric cells presented fast electrochemical kinetics and low polarization as well as high coulombic efficiency (CE) of 99% (at a current density of 5 mA cm⁻², capacity of 1 mAh cm⁻²) for 500 h during the repetitive deposition/stripping process. Furthermore, its symmetric cells exhibited low voltage polarization and stable voltage profile for 1000 hours at a current density of 0.1 mA cm⁻². In addition, full-cell tests produced a capacity of 266 mAh g⁻¹ at a current density of 0.1 A g⁻¹, while a capacity of 94 mAh g⁻¹ was achieved after 200 repeated charge/discharge cycles at a current density of 2 A g⁻¹.

Keywords: Aqueous Batteries, Zinc-Ion Batteries, 3D Copper Foam, Thin Foam, Current Collectors.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince bilgi ve deneyimi ile beni destekleyen ve ihtiyaç duyulan her imkânı sağlayan değerli tez danışman hocam Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, eş danışmanım Doç. Dr. Duygu AKYÜZ ÇUBUKÇU'ya destekleri ve arkadaşlığı için teşekkür ederim.

Doktora eğitimimin son zamanlarında tanıma fırsatı bulduğum ve keşke daha önce tanısaydım dediğim kıymetli hocam ve abim Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Nurullah ATEŞ'in psikolojik ve akademik desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Birlikte yıllarca omuz omuza çalıştığım laboratuvar arkadaşım Dr. Vildan ŞANKO başta olmak üzere elektrokimya laboratuvarı çalışma arkadaşlarım Doç. Dr. Ahmet ŞENOCAK, Doç. Dr. Süreyya Oğuz TÜMAY, Erdem SARI, Beyza ÖMÜRLÜ ve Ahmet Akif KIZILKURTLU'ya arkadaşlıkları, yardımları ve anlayışları için çok teşekkür ederim. Ayrıca makale ve tez yazımı sırasında beni destekleyen Dr. Sedat KÜÇÜKKÖYLÜ'ye teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde çok büyük emekleri olan, her derdim sıkıntım olduğunda beni koşulsuz destekleyen annem Birsal ÇAMURCU, babam Ahmet ÇAMURCU ve kardeşim Merve ÇAMURCU'ya çok teşekkür ederim. Ayrıca beni kendi öz evlatlarından ayırmayan kıymetli kayınvalidem Sürmeli KAYA ve kayınpederim Ünal KAYA'ya koşulsuz desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim. Her zaman benim ve ailemin arkasında olan kıymetli hemşirem Muhabbet KAYA'ya çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca birçok kez ayrı kalmak zorunda kaldığım, benimle her türlü sıkıntıya sabreden, her zaman arkamda duran ve beni her koşulda destekleyen kıymetli eşim Şeyma ÇAMURCU'ya ve şu an 2 yaşında olan biricik kızım Defne ÇAMURCU'ya tüm kalbi duygularıyla teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında bana verdikleri cihaz ve alt yapı desteğinden dolayı TÜBİTAK-RUTE enerji depolama sistemleri araştırma ekibine çok teşekkür ederim. Doktora sürecinde TÜBİTAK 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı'na ve YÖK 100/2000 doktora programına finansal olarak desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar/ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri	5
2.1.1. Kapasitörler	6
2.1.2. Piller	7
2.1.2.1. Şarj Edilemeyen (Birincil) Piller	8
2.1.2.2. Şarj Edilebilen Piller (İkincil Piller)	9
2.1.3. Pillerin Gelişimsel Tarihi	10
2.1.4. Kurşun-Asit Piller	10
2.1.5. Lityum-İyon Piller	12
2.1.6. Sulu Çinko Piller	14
2.1.6.1. Çinko-Hava Pil	16
2.1.6.2. Çinko İyon Bataryalar	18
2.1.7. Katot Aktif Maddesi Olarak MnO_2	20
2.1.7.1. Zn^{2+} Ekleme/Çıkarma Mekanizması	23
2.1.7.2. H^+ ve Zn^{2+} Birlikte Ekleme/Çıkarma Mekanizması	23
2.1.7.3. Hibrit Depolama Mekanizması	24
2.1.8. Çinko Anotların Çalışma Prensipleri	26
2.1.9. Çinko Anotun Performansını Etkileyen Sorunlar	27
2.1.9.1. Dendrit Büyümesi	27
2.1.9.2. Şekil Değişikliği	28
2.1.9.3. Yüzey Pasivasyonu	28
2.1.9.4. Hidrojen Evrimi	29
2.1.10. Zn Anot Performansını Yükseltmek İçin Yapılan Çalışmalar	31
2.1.10.1. Zn Anot ve Zn Alaşımlı Anot İçin Katkı Maddeleri	31
2.1.10.2. Yüzey Modifikasyonu	32
2.1.10.3. Zn Anodun Yapısal Tasarımı	33
2.1.10.4. Akım Toplayıcılar	36
2.1.11. Dinamik Baloncuk Kalıbı Tekniği ile Köpük Sentezi	38
2.1.12. DHBT Tekniği ile Bakır Köpük (CuF) Sentez Mekanizması	40
2.1.13. Sentez Parametrelerinin CuF 'nin Fiziksel Özellikleri Üzerindeki Etkileri	42
2.1.13.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi	42
2.1.13.2. Biriktirme Süresinin Etkisi	43
2.1.13.3. Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi	44
2.1.13.4. Elektrolit Sıcaklığının Etkisi	44
2.1.13.5. Elektrolit Katkı Maddelerinin Etkileri	45

2.1.13.6. Akım Toplayıcının Etkileri	45
3. DENEYSEL BÖLÜM	47
3.1. Tez Çalışması Kapsamında Kullanılan Kimyasallar	47
3.2. Tez Çalışması Kapsamında Kullanılan Cihazlar	47
3.2.1. X Işını Kırınım Analizi (XRD)	47
3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	48
3.2.3. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) ve Elementel Haritalama	48
3.2.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alan Analizi	48
3.2.5. Bakır Köpük Akım Toplayıcı Sentezi	48
3.2.6. Elektrokimyasal Ölçümler	48
3.2.7. Batarya Ölçümleri	48
3.3. Köpük Sentezinde Kullanılan Elektrotun Hazırlanması	49
3.4. DHBHT Yöntemi ile Köpük Sentezi	50
3.5. Bakır Köpüklerin Üzerine Zn Biriktirilmesi	50
3.6. Katot Aktif Madde α -MnO ₂ Sentezi	51
3.7. Katot Çamuru ve α -MnO ₂ Katot Elektrotun Hazırlanması	52
3.7.1. Katot Çamurunun Hazırlanması	52
3.7.2. Katot Elektrotunun Hazırlanması	53
3.8. Simetrik Hücrelerin Hazırlanması ve Kurulumu	54
3.9. Asimetrik Hücrelerin Hazırlanması ve Kurulumu	55
3.10. Tam Hücrelerin Hazırlanması ve Kurulumu	56
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	59
4.1. Akım Toplayıcıların ve Anot Elektrotların Karakterizasyonları	59
4.1.1. Bakır Köpük Sentezi için Elektrot Seçimi	59
4.1.2. XRD Sonuçlarının Değerlendirilmesi	60
4.1.3. Bakır Akım Toplayıcılarının SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi	61
4.1.4. Anot Elektrotlarının SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi	64
4.1.5. Bakır Akım Toplayıcılarının Enine-Kesit SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi	67
4.1.6. Anot Elektrotlarının Enine-Kesit SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi	68
4.1.7. Elemental haritalama (X-ray mapping) sonuçlarının değerlendirilmesi	69
4.1.8. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı	71
4.2. α -MnO ₂ katodun karakterizasyonu	72
4.2.1. α -MnO ₂ XRD sonuçlarının değerlendirilmesi	72
4.2.2. α -MnO ₂ SEM görüntülerinin değerlendirilmesi	73
4.3. Tez Kapsamında Geliştirilen Pil Sistemleri	74
4.3.1. Simetrik Hücrelerin Elektrokimyasal Testleri	74
4.3.2. Asimetrik Hücrelerin Elektrokimyasal Testleri	82
4.3.3. Tam Hücrelerin Elektrokimyasal Testleri	93
5. SONUÇLAR	101
KAYNAKLAR	105
ÖZGEÇMİŞ	124
TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA ÜRETİLEN YAYIN	125

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Amper
Å	: Ångström
dk	: Dakika
Hz	: Hertz
h	: Saat
g	: Gram
kg	: Kilogram
s	: Saniye
mg	: Miligram
Ω	: Ohm
°C	: Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
M	: Molarite
mA	: Miliamper
mm	: Milimetre
mL	: Mililitre
µm	: Mikro Metre
mV	: Milivolt
pH	: Hidrojen İyonu Konsantrasyonu
V	: Volt
W	: Watt
2D	: 2 Boyutlu Yüzey
3D	: 3 Boyutlu Yüzey
BET	: Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Alan Analizi
CCuF	: 3D Ticari Cu Köpük
CE	: Kulombik Verim
cm ³	: Santimetre Küp
Cm ²	: Santimetre Kare
CuF	: Bakır Köpük
CV	: Döngüsel Voltametri
DC	: Doğru Akım
DHBT	: Dinamik Hidrojen Baloncuk Kalıbı
DOBT	: Dinamik Oksijen Baloncuk Kalıbı
EES	: Elektrokimyasal Enerji Depolama
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
HER	: Hidrojen Gazı Oluşum Reaksiyonu
LIB	: Lityum-İyon Pil
NMK	: Nano-Yapılı Metal Köpükler
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SHE	: Standart Hidrojen Elektrot
OER	: Oksijen Gazı Oluşum Reaksiyonu
QCM	: Kuartz Mikro Balans Hücresi
XRD	: X-Işını Kırınım Analizi
ZIB	: Çinko-İyon Pil
ZNO	: Çinko Çekirdeklenme Potansiyeli

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : “Web of science” içerisinde, “zinc ion batteries” anahtar kelimesi kullanılarak 2010-2024 yılları arasında yapılan çalışma sayısı bar grafiği.	2
Şekil 2.1 : Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin güç ve enerji yoğunluk karşılaştırılması.	6
Şekil 2.2 : Prizmatik, silindirik ve kese tipi pil hücreler.	8
Şekil 2.3 : Zn//MnO ₂ birincil pil hücresinin şematik çizimi.	9
Şekil 2.4 : Standart kurşun-asit pil hücresi.	11
Şekil 2.5 : Grafit//LiCoO ₂ pil hücresine ait şematik çizim	13
Şekil 2.6 : Al, Zn, Mg, Na ve Li metallerinin sulu ortam özellikleri	14
Şekil 2.7 : Sulu çinko pillerinin geçmişten günümüze kronolojik gelişimi.	15
Şekil 2.8 : Çinko hava pilleri; a) kulak işitme cihazı düğme pil (birincil), b) tren yolu sinyalizasyon bataryası (birincil), c) NantEnergy çinko-hava bataryası (ikincil) ve d) çinko-hava pili bileşenleri.	17
Şekil 2.9 : Çinko-iyon pili.	18
Şekil 2.10 : MnO ₂ kristalinin farklı tünel sistemine sahip yapılarının tahmini çokyüzlü gösterimleri.	21
Şekil 2.11 : Manganez temelli ZIB’lerin tahmini 3 mekanizması; a) Zn ²⁺ iyonunun yerleşme/çıkma, b) Zn ²⁺ ve H ⁺ iyonunun yerleşme/çıkma ve c) hibrit depolama mekanizmaları.	22
Şekil 2.12 : Zn//MnO ₂ pilini farklı deşarj derinliğindeki a) GITT eğrisi ve b) XRD sonucu.	23
Şekil 2.13 : Hibrit depolama mekanizmasına ait reaksiyon basamakları XRD sonuçları.	24
Şekil 2.14 : Anot elektrotun performansını etkileyen 4 temel sorun a) dendritik gelişim, b) yüzey pasivasyon, c) şekil değişikliği ve d) hidrojen gazı oluşumu (HER, korozyon).	26
Şekil 2.15 : a) Sulu çözeltideki çinkonun Pourbaix diyagramı ve b) HER aşırı potansiyeli ile sulu çözeltideki çinkonun Pourbaix diyagramı	28
Şekil 2.16 : Aktif karbonun şarj anındaki durumu	31
Şekil 2.17 : Gözenekli nano-CaCO ₃ ile kaplanmış çinko folyonun şematik çizimi	32
Şekil 2.18 : a) 3D Zn fiber anot elektrotlar , b) toz Zn ile üretilmiş 3D anot ve c) ticari Zn ile NRL 3D Zn anot	33
Şekil 2.19 : a) 2D Zn folyo üzerine Zn kaplama, b) 3D Zn folyo üzerine Zn kaplama c) Polistiren kalıp kullanılarak sentezlenen 3D Zn anot elektrot	34
Şekil 2.20 : 3D Cu köpük ile 2D Zn anot elektrot şarj/deşarj sonrası için olası durumla	35
Şekil 2.21 : a) Metallerin reaktivite serisi, sulu çözeltideki metallerin b) Al ve c) Cu Pourbaix diyagramları	36

Şekil 2.22:	Karbon kumaş akım toplayıcıdan 3D Zn anot sentez basamakları ve b) 5 basamaklı 3D akım toplayıcı sentezi	37
Şekil 2.23:	DHBT ve DOBT tekniklerine ait şematik çizim	39
Şekil 2.24:	Dentritik bakır köpük gelişim mekanizması a) SEM görüntüsü b) 3D şematik gösterimi.	41
Şekil 2.25:	Akım yoğunluğunun köpük yapısına etkisi a) ortalama tanecik boyutunun değişimi ve b) ortalama por çapındaki değişim	42
Şekil 2.26:	DHBT ile zamana bağlı üretilen CuF'nin lazer konfokal tarama mikroskobu görüntüleri	43
Şekil 2.27:	Akım toplayıcının köpük yapısına etkisi	45
Şekil 3.1 :	Bakır köpük sentezi için geliştirilen elektrot a) elektrotun 3D tasarımı, b) (b ₁ -b ₂) farklı açılardan fotoğrafı ve c) sentez için hazır kurulu elektrot fotoğrafı.	48
Şekil 3.2:	Metalik Zn sentezi için kullanılan a) 3 elektrot sistemi dijital fotoğrafı ve b) 3 elektrot sisteminin şematik çizimi	50
Şekil 3.4:	a) α -MnO ₂ katot aktif malzemenin sentez prosedürü	51
Şekil 3.5:	Cr-2032 simetrik hücre çizimi ve sistem bileşenleri.	54
Şekil 3.6:	Cr-2032 asimetrik hücre çizimi ve sistem bileşenleri.	55
Şekil 3.7:	Cr-2032 tam hücre çizimi ve sistem bileşenleri.	57
Şekil 4.1:	Homojen poroz bakır köpük sentezi için deneme yapılan elektrotlar a) bakır levha, b) bakır tel ve c) QCM hücresi	59
Şekil 4.2:	a) CuF akım toplayıcı elektrotun ve b) Zn/CuF anot elektrotun elde edilen XRD spektrumu	60
Şekil 4.3:	a) CuF ₅ , b) CuF ₁₀ , c) CuF ₂₀ ve d) CCuF akım toplayıcılarının farklı büyütme oranlarında (65X, 250X ve 1000X) SEM görüntüleri.	62
Şekil 4.4:	CuF ₅ ve CCuF akım toplayıcılarının 10000X büyütme oranındaki SEM görüntüleri.	63
Şekil 4.5:	a) Zn/CuF ₅ , b) Zn/CuF ₁₀ , c) Zn/CuF ₂₀ ve d) Zn/CCuF anot elektrotlarının farklı büyütme oranlarındaki (65X, 250X ve 1000X) SEM görüntüleri.	65
Şekil 4.6:	a) Zn/CuF ₅ ve b) Zn/CCuF anot elektrotların 10000X büyütme oranındaki SEM görüntüleri.	65
Şekil 4.7:	CuF ₅ ve CCuF akım toplayıcılarında Zn birikimin şematik gösterimi.	66
Şekil 4.8:	a) CuF ₅ , b) CuF ₁₀ ve c) CuF ₂₀ akım toplayıcı elektrotların enine-kesit SEM görüntüleri ve kalınlık ölçümleri.	67
Şekil 4.9:	a) Zn/CuF ₅ , b) Zn/CuF ₁₀ ve c) Zn/CuF ₂₀ anot elektrotlarının enine-kesit SEM görüntüleri ve kalınlık ölçümleri.	68
Şekil 4.10:	a) Zn/CuF ₅ ve b) Zn/CuF ₁₀ anot elektrotlarının Cu ve Zn metali için enine-kesit SEM ve elemental haritalama görüntüleri.	69
Şekil 4.11:	a) Zn/CuF ₅ ve b) Zn/CuF ₁₀ anot elektrotlarının Cu ve Zn metali için elemental yüzde oranı ve EDX spektrumları.	70

Şekil 4.12:	a) CuF akım toplayıcısının ve b) CCuF akım toplayıcısının nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	71
Şekil 4.13:	Katot aktif maddesi α -MnO ₂ kristal formunun XRD spektrumu	72
Şekil 4.14:	İğne yapılı α -MnO ₂ katot aktif maddenin a) 2000X ve b) 10000X büyütmedeki SEM görüntüleri	73
Şekil 4.15:	a) Zn/CuF5//Zn/CuF5 ve b) Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücrelerin 0.1, 0.2, 0.4 ve 0.8 mA cm ⁻² akım yoğunluklarındaki Voltaj-Zaman grafiği.	75
Şekil 4.16:	Zn/CuF5//Zn/CuF5 ve Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücrelerin 0.1, 0.2, 0.4 ve 0.8 mA cm ⁻² akım yoğunluklarında ölçülen ortalama voltaj histerisi bar grafiği.	75
Şekil 4.17:	Zn/CuF10//Zn/CuF10 ve Zn/CuF20//Zn/CuF20 simetrik hücrelerin 0.1, 0.2, 0.4 ve 0.8 mA cm ⁻² akım yoğunluklarındaki Voltaj-Zaman grafiği.	77
Şekil 4.18:	Zn/CuF10//Zn/CuF10 ve Zn/CuF20//Zn/CuF20 simetrik hücrelerin 0.1, 0.2, 0.4 ve 0.8 mA cm ⁻² akım yoğunluklarında ölçülen ortalama voltaj histerisi bar grafiği	77
Şekil 4.19:	Zn/CuF5//Zn/CuF5 ve Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücrelerin Voltaj-Zaman grafiği.	78
Şekil 4.20:	Zn/CuF5//Zn/CuF5 ve Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücrelerin a) 100. döngü b) 200. döngü c) 400. döngü ve d) 900. döngü Voltaj-Zaman grafiği.	79
Şekil 4.21:	Zn/CuF10//Zn/CuF10 ve Zn/CuF20// Zn/CuF20 simetrik hücrelerin Voltaj-Zaman grafiği.	82
Şekil 4.22:	Zn//CuF5, Zn//CuF10 ve Zn//CCuF asimetrik hücrelerinin a) 1 mA cm ⁻² ve b) 5 mA cm ⁻² akım yoğunluğundaki ilk şarj galvanostatik eğrileri	83
Şekil 4.23:	a) Köpüğün bakır folyodan soyulmasını temsil eden 3 boyutlu çizim, b) CuF5 ve c) CuF10 akım toplayıcısının şarj sonrası alt tabanından elde edilen SEM ve EDX elementel (Zn ve Cu metali için) harita görüntüleri	85
Şekil 4.24:	Şarj sonrası EDX elementel (Zn ve Cu metali için) harita tablosu ve EDX spektrumu a) CuF5 akım toplayıcısının ve b) CuF10 akım toplayıcısının	86
Şekil 4.25:	Zn//CuF5, Zn//CuF10 ve Zn//CCuF asimetrik hücrelerine ait a) 1 mA cm ⁻² ve b) 5 mA cm ⁻² akım yoğunluklarındaki CE grafikleri	88
Şekil 4.26:	Zn//CuF5, Zn//CuF10 ve Zn//CCuF asimetrik hücrelerine ait galvanostatik şarj/deşarj eğrileri	89
Şekil 4.27:	Zn//CuF5, Zn//CuF10 ve Zn//CCuF asimetrik hücrelerine ait a) 50. döngü ve b) 250. döngü şarj/deşarj voltaj histerezisleri	91
Şekil 4.28:	Zn/CuF5// α -MnO ₂ ve Zn/CCuF// α -MnO ₂ tam hücrelerinin 0.1 mV tarama hızında 0.8 V ile 1.8 V arasındaki CV voltamogramları.	93

Şekil 4.29:	Zn/CuF5// α -MnO ₂ ve Zn/CCuF// α -MnO ₂ tam hücrelerinin farklı akım yoğunluklarındaki spesifik deşarj kapasitesi grafikleri	94
Şekil 4.30:	Farklı akım yoğunluklarında elde edilen voltaj profilleri a) Zn/CuF5// α -MnO ₂ ve b) Zn/CCuF// α -MnO ₂	96
Şekil 4.31:	Zn/CuF5// α -MnO ₂ ve Zn/CCuF// α -MnO ₂ tam hücrelerinin Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli (içte)	97
Şekil 4.32:	Zn/CuF5// α -MnO ₂ ve Zn/CCuF// α -MnO ₂ tam hücrelerinin 2 A g ⁻¹ akım yoğunluğundaki uzun dönem spesifik deşarj kapasitesi.	99



TABLÖLAR/ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 3.1:	Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler.	47
Tablo 4.1:	Zn/CuF5// α -MnO ₂ ve Zn/CCuF// α -MnO ₂ tam hücrelerinin Nyquist grafiklerinden okunan direnç değerleri	98



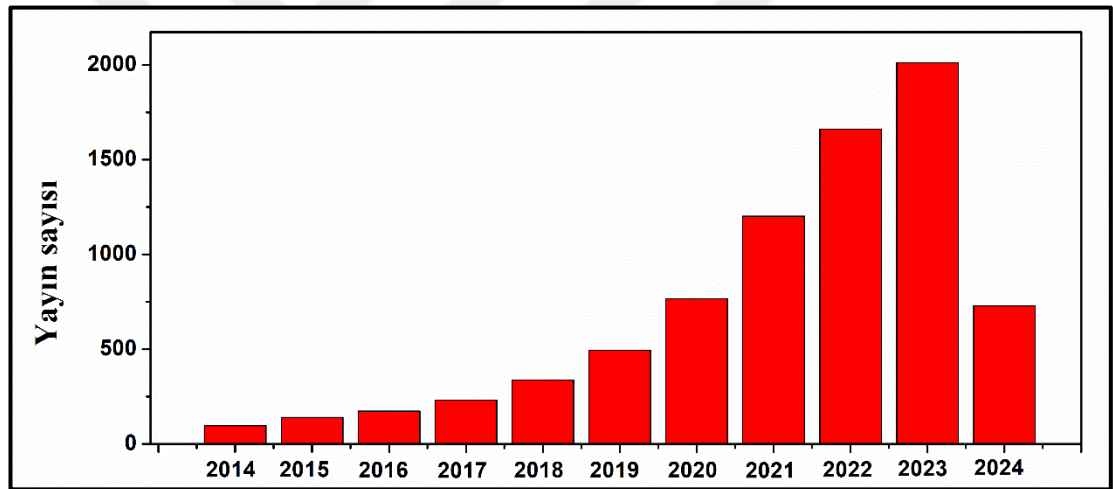
1.GİRİŞ

Modern toplumun gelişmesiyle birlikte enerjiye olan talep hızla artmaktadır. Fosil yakıtlar gibi geleneksel enerji kaynaklarının yenilenemez özelliklerinden dolayı gelecekte tükeneyeceği belirtilmektedir. [1] Ayrıca, bu geleneksel enerji kaynakların aşırı tüketimi büyük miktarda karbondioksit emisyonuna yol açarak küresel ısınma sürecinin hızlanmasını artırmaktadır.[2] Bu nedenle fosil yakıtı dayalı bir toplumdan yenilenebilir kaynaklara dayalı bir topluma geçiş için güneş ve rüzgâr enerjisi gibi sürdürülebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmaktadır.[1] Ancak bu kaynakların kararsız ve kesintili özelliklerinden dolayı, ürettikleri elektriği depolamak için elektrokimyasal enerji depolama (EES) teknolojilerinin geliştirilmesi gerekmektedir [3].

Yenilenebilir enerjiyi elektrokimyasal enerji depolamayla entegre etmek için yenilikçi, güvenli ve uygun fiyatlı büyük ölçekli enerji depolama teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır [4]. Bu amaçla, büyük ölçekli enerji depolama sistemi uygulamalarında kurşun asit piller, redoks akışlı piller ve lityum-iyon piller (LIB'ler) en yaygın elektrokimyasal enerji depolama teknolojileri olarak hali hazırda kullanılmaktadır [5]. Modern toplumda devrim niteliğindeki teknolojilerden biri olan LIB'ler, 1991 yılında Sony Corporation tarafından ilk kez ticarileştirildiğinden bu yana günlük hayatımızı yeniden şekillendirmiştir [6]. Ancak son yıllarda LIB'ler ile ilgili yer alan haberlerde (2013'teki Boeing 787 pil yangınları, 2016'daki Samsung Note 7 patlamaları ve elektrikli arabaların hareket ya da şarj esnasında alev almaları) insan sağlığına veya hayatına yönelik ciddi tehditlere yol açması, piller için güvenliğin bir ön koşul olduğunu bize sürekli hatırlatmaktadır [7, 8]. Ayrıca LIB'lerin büyük ölçekli uygulamalarında, lityum ve kobalt cevherlerinin sınırlı kaynaklara sahip olması diğer bir kısıtlama sebebi olmaktadır [9]. LIB'lere alternatif olarak sıkça kurşun-asit pilleri tercih edilmektedir. Kurşun-asit pilleri güvenli ve uygun fiyatlı olmasına rağmen, kısa çevrim ömürleri ve düşük güç yoğunlukları sebebiyle büyük ölçekli depolama sistemlerindeki uygulamalarını sınırlamaktadır [10]. Son zamanlarda gelişen teknolojiyle beraber alternatif birçok pil sistemi gündeme gelmiştir [11]. Alternatif pil sistemleri arasında çinko-iyon piller (ZIB'ler), düşük maliyet ve yüksek güvenlik standartlarını karşılamak için alternatif enerji depolama sistemleri olarak kabul

edilmektedir. Ayrıca toksik olmayan sulu elektrolitleri ve genellikle bol miktarda bulunan elektrot malzemeleri nedeniyle giderek artan bir ilgi görmektedir [12].

Metalik çinko, yüksek teorik kapasitesi (819 mAh g^{-1} , 5881 mAh mL^{-1}), düşük elektrokimyasal potansiyeli (nötr elektrolitte 0.762 V vs. SHE) ve çevre dostu olması gibi benzersiz özellikleri nedeniyle Zn//Ni, Zn//Ag, Zn//air, Zn//MnO_x ve Zn//VO_x dahil olmak üzere birçok pil sisteminde anot malzemesi olarak kullanılmaktadır [13]. Son yıllarda yüksek performanslı ZIB'ler üretebilmek için giderek artan sayıda akademik çalışmalar yapılmaktadır. Şekil 1.1'de "Web of science" programında "zinc ion batteries" anahtar kelimesi olarak 2014-2024 yılları arasında taratıldığında ortaya çıkan çalışma sayıları gösterilmiştir. 2023 yılında 2013 adet yayın ve 2024 yılının ilk 6 aylık döneminde 885 adet yayının yapıldığı görülmektedir. Bu sayının artarak devam edeceği düşünülmektedir.



Şekil 1.1: "Web of science" programında "zinc ion batteries" anahtar kelimesi olarak taratıldığında 2010-2024 yılları arasında yapılan çalışmaların sayısı.

Sağladığı avantajlara rağmen ZIB'lerin gelecekteki kullanımı için çözülmesi gereken birçok problem yer almaktadır. Özellikle de yetersiz çevrim stabilitesinden ve düşük kulombik verimliliğe (CE) sebep olan Zn metal anot, bu sorunların başında yer almaktadır [14]. Ayrıca, ZIB'lerin şarj/deşarj sırasında meydana gelen dendritlerinin kontrolsüz gelişimi sıklıkla kısa devrelerle sonuçlanır ve bu da pil sisteminin çevrim ömrünü kısaltır [15]. Bahsi geçen sorunların çözümüne yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu tür çalışmalara örnek olarak Yang ve ark. anot elektrot arayüzeyinde meydana gelen pH değişiminin dendrit oluşumunu önemli ölçüde etkilediğini

göstermişlerdir. Bu çalışmada pH'ı stabilize etmek için N-modifiye edilmiş bir grafdiyne arayüzeyi (NGI) sentezlediklerini ve bu arayüzeyinde herhangi bir dendritik büyüme olmadan simetrik hücrenin ömrünü 116 kat arttırdıklarını rapor etmişlerdir [16]. Bu çalışma arayüz pH'ının ve arayüz mühendisliğinin önemini vurgulamaktadır. Başka bir örnek çalışmada Xiong ve ark. Zn metalinin tersinir ve homojen olarak yüzeye kaplanabilmesi için bazı akım toplayıcıların (Ti, Zn, Cu ve çelik) yüzeyini F-katkılı karbon nanopartiküller (FCNP'ler) ile kapladıklarını iddia etmişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada yüksek yüzey yük yoğunluğuna sahip FCNP'lerin, çekirdeklenmeye yardımcı olduklarını ve Zn çekirdeklenme aşırı potansiyelini 310 mV'dan 25 mV'a başarılı bir şekilde düşürdüklerini raporlamışlardır [17]. Bu çalışmalara ek olarak Zn metalinin yüzey koruması, elektrolit tasarımı, akım toplayıcı yapısının optimizasyonu ve yeni separatör çalışmaları gibi birçok çalışma da literatürde yer almaktadır [18].

Literatürde çinko anodun dendritik gelişimini iyileştirmek için birçok yöntemin olduğu vurgulanmıştır. Ancak üç boyutlu (3D) bir akım toplayıcı kullanma fikri bütün çalışmalardan bir adım öne çıkmaktadır. Çünkü 3D akım toplayıcılar geniş elektroaktif yüzey alanına sahip oldukları için akım yoğunluğunu azaltarak elektrik alanının homojen olarak dağılmasını sağlarlar [19-21]. Bu da, döngü sırasında anot elektrot üzerinde dendritlerin büyümesini engelleyebilmektedir [18]. Ayrıca 3D akım toplayıcılar iki boyutlu (2D) düzlemsel akım toplayıcılara kıyasla genel kalınlığı değiştirmeden daha fazla çinko metali biriktirebilir ve böylece hacim değişikliğinin pil üzerindeki etkisini azaltabilir [22, 23]. Örneğin, Shi ve ark. 2019 yılında ZIB sistemi için 2D (çinko ve bakır folyo) ve 3D (bakır ve nikel köpük) farklı ticari akım toplayıcıları karşılaştırmış ve bakır köpüğün daha iyi elektrokimyasal performans sergilediğini bildirmiştir [24]. Ancak, ticari 3D akım toplayıcılar sağlam yapılara ve geniş gözeneklere sahip olmasına rağmen ağır ve birim alan başına aktif yüzeyi sınırlı olmaktadır [25].

Önceki çalışmalarda bildirilen akım toplayıcıların çoğu, çinko birikimi için başarılı taşıyıcılar olmakla beraber aralarındaki en büyük fark, çinko çekirdeklenme aşırı potansiyelleridir (ZNO). Daha düşük ZNO, daha düşük enerji bariyerini ve daha düzgün bir biriktirme davranışını temsil eder ve tersinir biriktirme/sıyırma davranışını geliştirir ve dendritik Zn büyümesini en aza indirir [26, 27]. Buna dayanarak, ticari 3D yapılara alternatif olarak Kang ve ark. 2019 yılında bakır folyonun kimyasal olarak

aşındırılmasıyla 3D gözenekli bakır köpük üretmişlerdir. 2D çinko folyo ile kurdukları simetrik hücre yaklaşık 120 saat sonra kısa devre olarak hizmet dışı kalırken çalışma kapsamında geliştirdikleri 3D bakır köpük ile kurulan simetrik hücrenin 350 saat boyunca stabil Zn biriktirme/sıyırma işlemine hizmet ettiğini iddia etmişlerdir [20]. Zn metal anodun geri döndürülemez kaplama/sıyırma davranışını etkili bir şekilde iyileştirmek için düşük ZNO'lu ve yüksek düzeyde geri dönüşümlü davranışa sahip uygun bir akım toplayıcının seçilmesi başarının kilit noktası olarak belirtilmektedir [28, 29].

Tez çalışmasının amacı, düşük ZNO değeri, yüksek çevrim verimliliği ve kararlılık gibi özelliklere sahip, ucuz, ölçeklenebilir, ince ve geniş elektroaktif yüzey alanlı bakır akım toplayıcıların sentezlenmesidir. Dinamik Hidrojen Baloncuk Kalıp (Dynamic Hydrogen Bubble Template, DHBT) tekniği, elektrokimyasal olarak hidrojen baloncuğu üretilmesi ve bu baloncuğu şablon olarak kullanarak elektrokimyasal biriktirmeye dayalı 3D gözenekli yapılar üretmek için kullanılır [30]. Literatürde piller, kapasitörler, atık su arıtma, sensörler ve katalizörler gibi çok sayıda elektrokimyasal uygulamada hali hazırda kullanılmaktadır [31]. Bu çalışmada DHBT yöntemini kullanarak 3D gözenekli bakır akım toplayıcıları sentezlendi. Daha sonra bu akım toplayıcılar üzerine elektrokimyasal olarak çinko metali kaplandı ve anot elektrotlar geliştirildi. Yaklaşık 38 μm kalınlığına sahip süper ince bakır köpük akım toplayıcı ile ince olmasına rağmen dentritik bakır yapısı sayesinde düşük ZNO değerleri elde edildi (5 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda ticari bakır köpükten yaklaşık 38 mV daha düşük). Ayrıca, simetrik hücrede, 0.1 mAh cm^{-2} sabit teorik kapasitede 0.1 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 1000 saat boyunca test edildi ve stabil şarj/deşarj voltaj profili sergiledi. Asimetrik hücrede 1 mAh cm^{-2} sabit teorik kapasitede 1 mA cm^{-2} ve 5 mA cm^{-2} akım yoğunluklarında, düşük voltaj histerezisi ve yaklaşık %99 kulombik verimle 500 kaplama/sıyırma döngüsü başarıyla tamamlandı. Ayrıca tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen $\alpha\text{-MnO}_2$ katot ile oluşturulan $\text{Zn/CuF}_5//\alpha\text{-MnO}_2$ tam hücresi nispeten düşük akım yoğunluğunda (0.1 A g^{-1}) 266 mAh g^{-1} kapasite üretirken, 2 A g^{-1} akım yoğunluğunda 200 derin şarj/deşarj döngü sonunda 90 mAh g^{-1} kapasite gösterdi.

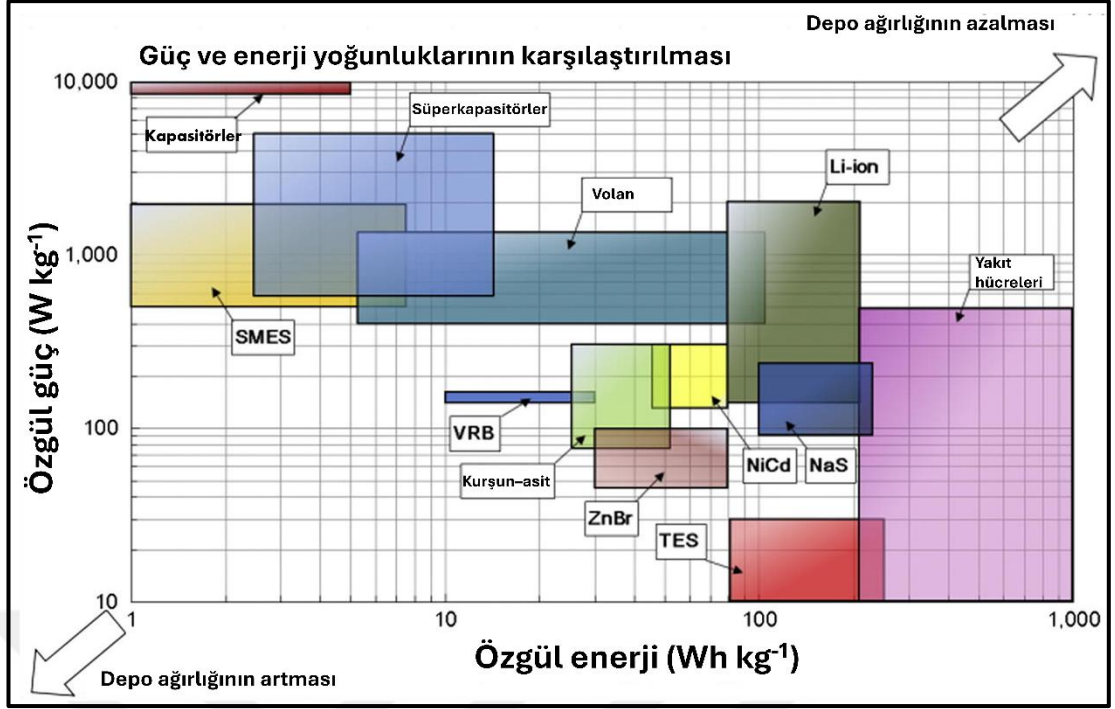
2.KURAMSAL TEMELLER

2.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri

Günümüzde, güvenilir ve verimli elektrik enerjisi depolamanın geliştirilmesi enerjinin sürdürülebilir ve rasyonel kullanımına geçişinde çok önemlidir. Elektrik enerjisini depolayabilme yeteneği, üretim ve talebi dengelemek için artırılmış bir esneklik sağlayarak güç ağının güvenilirliğini artırabilir [6], aynı zamanda rüzgâr ve güneş enerjisi gibi stokastik kaynaklardan yenilenebilir enerji üretiminin kesintisiz olarak sürdürülmesini sağlayabilir. Ayrıca sera gazı emisyonlarının azaltılmasına katkıda bulunabilir [32].

Elektrik enerjisi kapasitörler gibi doğrudan elektrik yüklerinden depolanabileceği gibi başka bir enerji biçimine (yani kinetik, potansiyel veya kimyasal) dönüştürülerek de depolanabilmektedir. Mevcut tüm teknikler arasında elektrokimyasal enerji depolama sistemleri binalardan ulaşım kadar birçok sektörde ihtiyaca uygun olarak boyutlandırılabilir olmasından dolayı büyük ilgi görmektedir [33].

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri genellikle kendi enerji yoğunlukları ve güç yoğunlukları dikkate alınarak genel olarak kapasitörler, süperkapasitörler, piller ve yakıt hücreleri sınıflandırılır (Şekil 2.1). Burada bahsi geçen enerji yoğunluğu, elektrokimyasal enerji depolama sisteminin boyutları ve enerji depolayabilme yeteneği dikkate alınarak birim hacim veya kütlede biriken enerjiye karşılık gelmektedir [34]. Güç yoğunluğu ise elektrokimyasal enerji depolama sisteminin hızlı şarj ve deşarj işlemlerine ne kadar uygun olduğunu göstermektedir. Genel olarak kapasitörlerin özgül güç yoğunluğu yüksek (10^3 - 10^7 W kg⁻¹) olmasına rağmen düşük özgül enerji yoğunluğuna (<0.1 Wh kg⁻¹) sahiptirler. Diğer yandan piller ise genel olarak yüksek özgül enerji yoğunluğuna (10^1 - 10^2 Wh kg⁻¹) sahipken düşük özgül güç yoğunluğuna (< 10^2 W kg⁻¹) sahiptir [35]. Şekil 2.1’de en yüksek özgül enerji yoğunluğuna 10^3 Wh kg⁻¹ değeri ile yakıt hücrelerinin (Fuel Cell) olduğu görülmektedir.



Şekil 2.1: Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin güç ve enerji yoğunluk karşılaştırılması [36].

2.1.1. Kapasitörler

Kapasitörler, elektrik enerjisini bir dielektrik malzeme ile ayrılmış iki iletken plaka arasında elektrik yükleri şeklinde depolayabilen, özellikle elektronik devreler üzerinden çok sık kullanılan enerji depolama sistemlerinden biridir [34]. İletken yüzeyler arasında kullanılan dielektrik malzeme, dielektrik polarizasyondan kaynaklanan kapasitansı arttırmak için iki yüzeyin birbirine temasını engeller. Kapasitörlerin şarj/deşarj süreçleri sırasında genellikle kimyasal bir reaksiyon meydana gelmezken yalnızca elektron iletimi gerçekleşir. Bu da onların ömrünü sıradan pillere göre daha uzun hale getirir [37]. Üstelik kapasitörlerde depolanan enerji, herhangi bir kimyasal ya da fiziksel bir dönüşüme uğramadığı için enerji kayıpları genellikle çok düşük olur ve nispeten servis ömürleri diğer depolama sistemlerine göre daha uzun olabilmektedir [38]. Kapasitörlerin genelde pillerden daha düşük enerji yoğunluğuna ($<10^{-1} \text{ Wh kg}^{-1}$) sahip olduğu bilinmektedir. Ancak çok yüksek güç yoğunluğuna ($10^4\text{--}10^6 \text{ W kg}^{-1}$) sahip olması [39], kullanım alanını özelleştirerek uzun süreli depolamadan ziyade kısa süreli-anlık yüksek güç gerektiren sistemlerde tercih edilmesini sağlar.

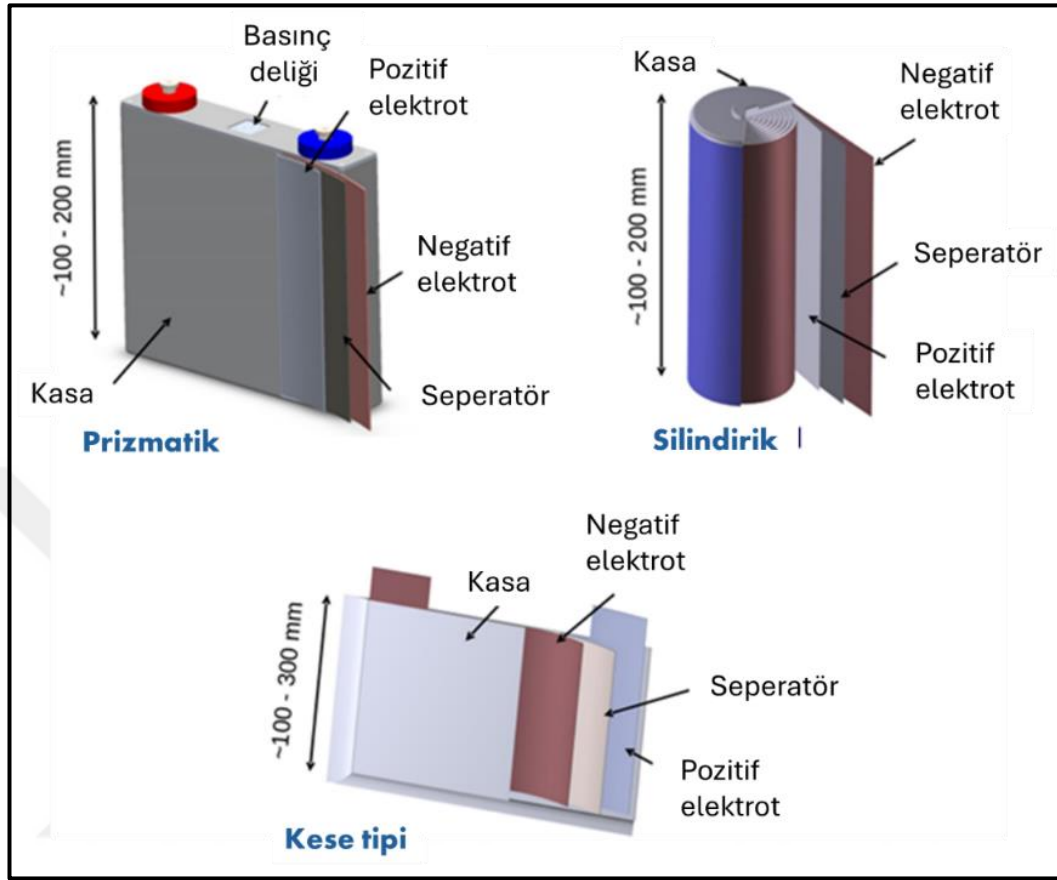
2.1.2. Piller

Piller, aktif maddelerinde bulunan kimyasal enerjiyi elektrokimyasal oksidasyon-redüksiyon (redoks) reaksiyonu yoluyla doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Şarj edilebilir bir sistem durumunda pil, işlemin tersine çevrilmesiyle yeniden şarj edilebilir. Bu tip reaksiyon, elektronların bir malzemeden diğerine bir elektrik devresi aracılığıyla aktarılmasını içerir [40]. Paslanma veya yanma gibi elektrokimyasal olmayan bir redoks reaksiyonunda ise elektronların transferi doğrudan gerçekleşir ve yalnızca ısı söz konusudur [41]. Piller, kimyasal enerjiyi elektrokimyasal olarak elektrik enerjisine dönüştürdüğü için yanmalı veya ısı motorlarında olduğu gibi termodinamiğin ikinci yasasının gerektirdiği Carnot çevriminin sınırlamalarına tabi değildir. Bu nedenle piller daha yüksek enerji dönüşüm verimliliğine sahiptir [42]. Pil hücresi ile batarya kelimelerinin kavramsal olarak anlamları çok karıştırılmaktadır. Bir pil, elektrik enerjisi üretimi için kimyasal enerjinin belirli dönüşümünün gerçekleştiği en temel elektrokimyasal birimdir. Bir pil hücresi anot/katot elektrotları, ayırıcı ve elektrolitten oluşmaktadır [43]. Şekil 2.2’de bir pil hücresi şematik olarak gösterilmiştir. Batarya kavramı ise gerekli çalışma voltajını ve akım seviyelerini sağlamak için uygun bir seri/paralel düzenlemeyle elektriksel olarak bağlanmış bir veya daha fazla elektrokimyasal pillerden oluşmaktadır [44]. Piller genellikle birincil (şarj edilemeyen) ve ikincil (şarj edilebilen) pil olarak 2 temel sınıfta tanımlanır. Birincil pil, yeniden şarj edilemediği için tek kullanımlık bir pildir. Öte yandan ikincil bir pilde elektrokimyasal reaksiyonlar tersine çevrilebildiğinden şarj edilebilir.

Pil hücrelerini oluşturan 3 temel bileşen vardır. Bunlar;

1. Elektronları dış devreye veren ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında oksitlenen anot veya negatif elektrot.
2. Dış devreden elektronları kabul eden ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında indirgenen katot veya pozitif elektrot.
3. Hücre içinde anot ve katot arasında yükün iyon olarak aktarılması için ortam sağlayan elektrolittir (iyonik iletken). Elektrolitler, genellikle bir çözücü ve o çözücü içerisinde çözülmüş tuzlar, asitler veya alkaliler içeren bir sıvıdır. Bu sıvı su veya diğer organik çözücülerden biri olabilir ve bu da bataryanın pil sisteminin

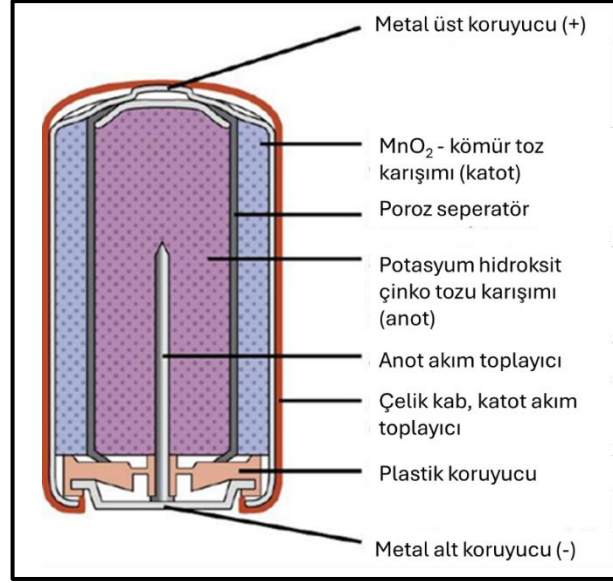
karakterini belirlemektedir [45]. Bazı pillerde ise hücrenin özel çalışma sıcaklığında iyonik iletkenler olan katı elektrolitler kullanır [46].



Şekil 2.2: Prizmatik, silindirik ve kese tipi pil hücreler.

2.1.2.1. Şarj Edilemeyen (Birincil) Piller

Birincil piller, şarj edilebilme yeteneği olmayan tek kullanımlık hücrelerdir. Genellikle düşük akım tüketen cihazlarda (saat, hesap makinesi, vb.) ya da elektriğin olmadığı bölgelerde önemli elektronik cihazları (alarm, sinyalizasyon sistemleri, vb.) çalıştırabilmek için kullanılmaktadır. Geri dönüşü olmayan kimyasal reaksiyonlar ve aktif maddelerin ilk hallerine geri dönmemesi nedeniyle birincil hücreler yeniden şarj edilemez. Birincil piller, şarj edilebilir pillere göre daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir ve 75 Ω 'dan düşük yüklerle yüksek güç tüketimi gerektiren uygulamalarda birincil piller tercih edilir. Çinko-karbon (Zn/MnO_2) piller ve alkalın piller yaygın olarak kullanılan tek kullanımlık pillerdir [47]. Şekil 2.3'te Zn/MnO_2 piline ait şematik gösterim verilmiştir.



Şekil 2.3: Zn/MnO₂ birincil pil hücresi.

2.1.2.2. Şarj Edilebilen Piller (İkincil Piller)

İkincil piller, birincil pillerin aksine çok kullanımlık enerji depolama cihazlarıdır. Bu piller, deşarj olduktan sonra, içinden deşarj akımının tersi yönde akım geçirilerek orijinal durumuna kadar elektriksel olarak tekrardan şarj edilebilir ve “depolama pilleri” veya “akümülatörler” olarak da isimlendirilirler [43].

İkincil piller kullanım alanlarına göre iki ana kategoriye ayrılır:

1. İkincil pillerden oluşturulmuş bataryalar bir enerji depolama cihazı olarak kullanıldığı için genellikle bir ana enerji kaynağına elektriksel olarak bağlanan ve bu kaynak tarafından şarj edilen ve enerjisini talep üzerine yüke ileten malzemelerdir. Örnekler olarak otomotiv ve uçak sistemleri (aküler), acil durum ve yedek (UPS) güç kaynakları, hibrit elektrikli araçlar verilebilir.
2. İkincil pilin birincil pilin yerine kullanıldığı bazı sistemlerde mevcuttur. Örneğin taşınabilir tüketici elektroniğinde, elektrikli el aletlerinde, vb. sistemlerde birincil pil yerine kullanılırlar. Ancak kullanımdan sonra atılmak yerine yeniden şarj edilmektedir. Değiştirilmek yerine yeniden şarj edilebildiklerinden maliyet tasarrufu sağlamaktadır.

İkincil pillerin enerji yoğunlukları genellikle birincil pillerden daha düşüktür. Şarj tutma süreleri (self discharge) de çoğu birincil pilden daha zayıftır, ancak ikincil pilin

bekleme sırasında kaybedilen kapasitesi yeniden şarj edilerek geri kazanılabilmektedir [43].

2.1.3. Pillerin Gelişimsel Tarihi

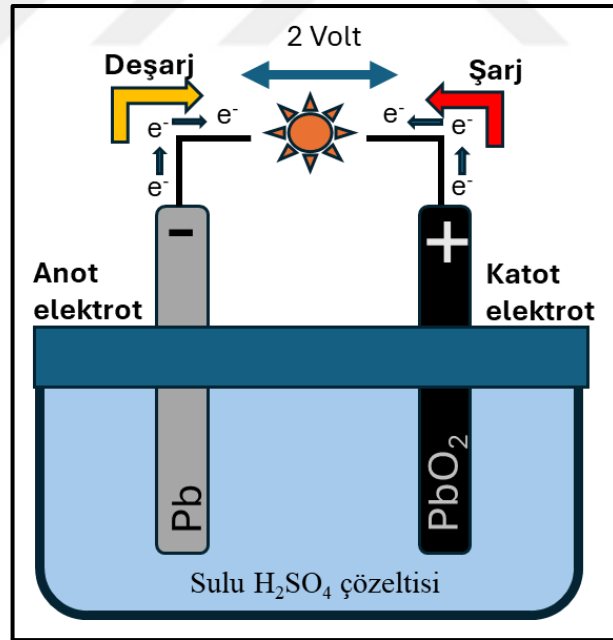
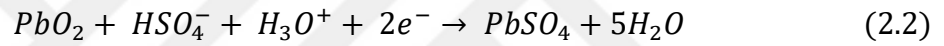
Piller elektrik enerjisini depolamanın açık ara en yaygın şeklidir ve boyutları saatlerde kullanılan düğme hücrelerinden megawatt yük dengeleme uygulamalarına kadar değişir. En yüksek güç yoğunlukları haricinde çıkış enerjisi tipik olarak giriş enerjisinin %90'ını aşan verimli depolama cihazlarıdır. Yani yüksek enerji dönüşüm verimliliğine sahiptir. İlk pil, Volta'nın (1800) kartonla ayrılmış çinko ve bakır disklerle sahip olan ve elektrolit olarak tuzlu su çözeltisi kullandığı hücresi olarak bilinmektedir. Bu hücre, bugün genç bilim insanlarının elektrolit olarak limonun kullanıldığı sistemin aynısıdır. Volta hücresi, iki elektroliti olan Daniel hücresine (1836) ve ardından bir çinko anot ve bir karbon anot kullanan Leclanche hücresine (1866) dönüşmüştür. Alkali elektrolit, çinko anot ve manganez oksit katot kullanan günümüzün küçük kuru pil hücresi 1949 yılına kadar icat edilmemiştir. Bunların hepsi birincil hücrelerdir ve genellikle şarj edilebilir değildir. İkincil piller yıllar içinde kurşun asitten (Gaston Plante, 1859) nikel-kadmiyum (Ni//Cd) (1899), nikel-metal hidrür (NiMH) (1980'lerin ortası) ve LIB'lere (1977) doğru evrim geçirmiştir. Ni//Cd piller bahçe aletleri, elektrikli tırmıklar gibi yüksek güçlü tüketici cihazlarında yaygın olarak kullanılmış ve halen de kullanılmaktadır. Ayrıca, uçak motorlarında marş aküsü olarak da kullanılmaktadır. Ancak artık kritik olmayan bazı uygulamalarda kadmiyum toksisitesi nedeniyle LIB'ler tercih edilmektedir [48].

2.1.4. Kurşun-Asit Piller

Kurşun-asit pil geliştirilen ilk ikincil pillerdir. Fransız fizikçi Gaston Planté'nin 1859 yılında kurşun-asit pili icat etmesinden bu yana geçen 155 yıllık gelişim süreci geçirmiştir. Planté hücresi olarak adlandırılan bu pil, ayrıca ilk şarj edilebilir pil olma özelliğini de taşımaktadır. Bu bakımdan kurşun-asit pil sadece en eski ikincil pil değil, aynı zamanda en başarılı olduğu bilinmektedir. Bundan dolayı marş aküleri, yedek güç aküleri, telekomünikasyon aküleri ve çekiş aküleri gibi çok sayıda uygulama alanına sahiptir. Kurşun-asit pil satışları, dünyadaki ikincil pil pazarının yaklaşık %70'ini temsil etmektedir. İkincil LIB'ler son zamanlardaki hızlı gelişimine rağmen,

kurşun-asit pil endüstrisinde ileri teknoloji geliştirme, tasarım ve üretim süreçleri halen geliştirilmekte ve uygulanmaktadır. Ancak son dönemlerde kurşun fiyatlarındaki artış ve kurşunun çevre ve insan sağlığına olan zararlarından dolayı sulu çinko piller gibi alternatif enerji depolama sistemleri tercih edilmektedir [43, 49].

Tipik bir kurşun-asit pil hücresi, gözenekli süngerimsi metalik kurşun (Pb) anot ve kurşun dioksit (PbO₂) katot elektrotlarından oluşmaktadır. Hücre içerisinde sulu sülfürik asit (H₂SO₄) çözeltisi elektrolit görevi görmektedir. Hücreye ait gösterim Şekil 2.4'te verilmiştir. Anot elektrot, bir kurşun-asit pil hücresinin performansını ve çevrim ömrünü etkileyen en önemli faktördür [49]. Standart kurşun-asit pillinin deşarj sırasında anot (Eşitlik 2.1) ve katot (Eşitlik 2.2) elektrotlarında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir.



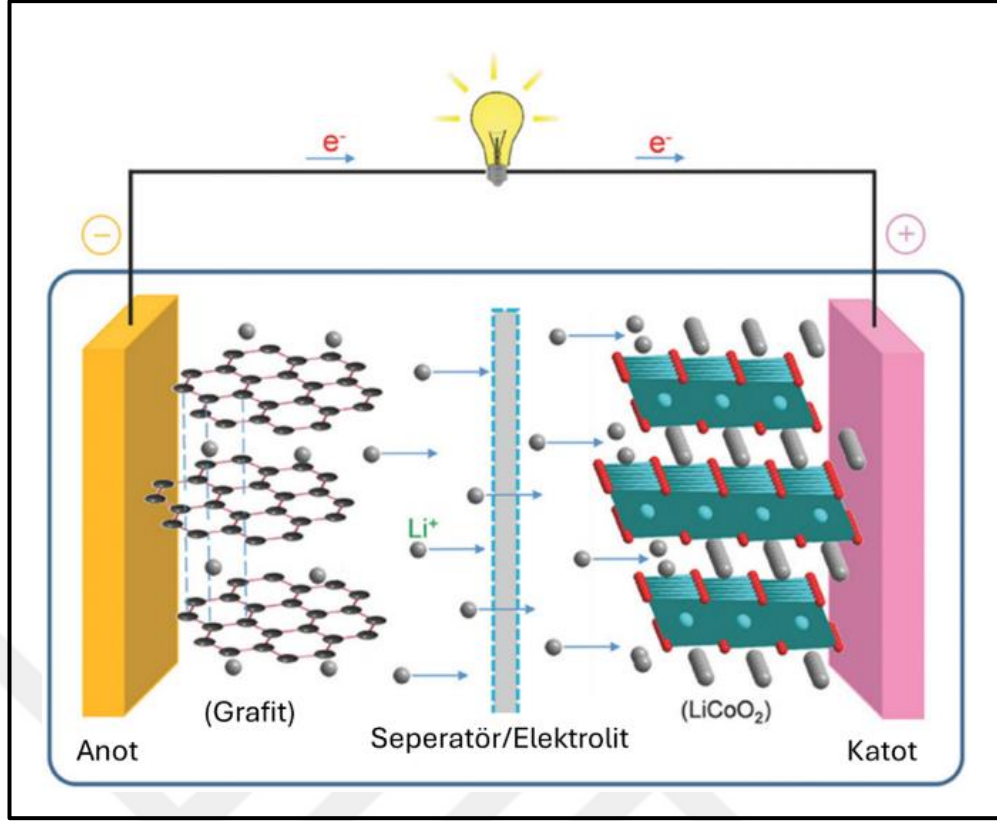
Şekil 2.4: Standart kurşun-asit pil hücresi.

2.1.5. Lityum-İyon Piller

Lityum elementi, dünyadaki en düşük molar kütleye (6.94 bağıl atom kütlesi, 0.53 g/cm³ yoğunluk) sahip metal ve en düşük elektrot potansiyeline (-3.04 V, standart hidrojen elektroduna göre) sahip bir elementtir [50]. Lityum pilleri, yüksek çalışma gerilimleri, özgül kapasiteler ve yüksek enerji yoğunluğu gibi birçok avantaja sahiptir. İlk kez 1970'lerde Exxon'dan M.S. Whittingham, LIB'leri geliştirmiş ve LIB'lerin geliştirilmesiyle alakalı 2019 yılında Nobel kimya ödülüne layık görülmüştür. Whittingham geliştirdiği pillerde, katot malzemesi olarak TiS₃ ve anot malzemesi olarak metal lityum kullanılmıştır. Ancak, o dönemlerde LIB'lerin elektrot yüzeylerinde lityum iyonlarının homojen olmayan birikim ve dendritik gelişim gibi bazı dezavantajları mevcuttu. Lityum dendritleri, pil içerisinde seperatörü delerek katotla temas etmesine neden olmaktadır [51]. Bu temas pilin kısa devre olmasına hatta pilin yanmasına veya patlamasına yol açabilmekteydi. Diğer yandan, ilerleyen şarj/deşarj döngülerinde metalik Li dendritlerinin anot yüzeyinden ayrılması durumunda, geri döndürülemez bir kapasite kaybına neden olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı dönemin araştırmacıları, ikincil (şarj edilebilir) lityum-iyon pillere olan ilgilerini kaybetmişti.

1980 yılına gelindiğinde, Armand ve ark. ilk kez “sallanan sandalye” (rocking chair) lityum-iyon pil konseptini ortaya atmıştır [52]. Bu konsepte uygun bir tür pilde, lityum iyon formunda varlık gösterir ve katot yüzeyinde çökelmez veya çözünmez, bu da metalik Li dendritleri sorununu çözecek bir kavramın olduğu anlamına gelmektedir. Daha sonra Goodenough ve ark. ilk olarak geçiş metal oksit LiMO₂ (M= Co, Ni, Mn) katot malzemesi olarak kullanılabileceğini keşfetmişlerdir, bu da hücrenin kapasitesi ve hücre potansiyeli açısından bazı avantajlar göstermektedir [53]. Ancak bu gelişmede, sallanan sandalye konseptli piller için hala uygun anot malzemeleri geliştirilememiş, bu da LIB'in gelişimini kısıtlamıştır. 1990'lı yıllarda Japon şirketi olan Sony, LIB'ler için petrol katranını (grafit) anot malzemesi olarak kullandığını ve bu gelişmenin pil çalışma gerilimini önemli ölçüde artırdığını duyurdu. Ardından, şirket LiCoO₂'yi katot malzemesi olarak kullanarak ilk kez ticarileştirilmiş LIB'i geliştirdiğini açıkladı. Şekil 2.5'te grafit/LiCoO₂ piline ait gösterim verilmiştir. Bu pilin çalışma gerilimi 3.6 V'un üzerinde ve birim kütleye düşen enerji yoğunluğu 120 ila 150 Wh kg⁻¹ arasındaydı. Bu gelişmeyle birlikte LIB'ler, pil pazarını hızla ele geçirdi ve hala taşınabilir elektronik cihazlar için ana güç kaynağı olarak

tanımlanabilir. Bu tarihten sonra, LIB çalışmaları daha fazla dikkat çekti ve birçok katot ve anot malzemesi rapor edildi. Örneğin, 1996'da, Padhi ve Goodenough, LiFePO_4 gibi olivin yapılarına sahip fosfatların katot malzemesi olarak kullanılabileceğini duyurmuşlardır [54]. Geleneksel LiCoO_2 malzemesi ile karşılaştırıldığında, LiFePO_4 'ün güvenlik, yüksek sıcaklık direnci ve aşırı şarja karşı direnç gibi birçok avantajı bulunmaktadır. 2000 yılından bu yana, lityum titanat yeni bir anot malzemesi olarak geliştirilmiş ve kullanılmaya başlanmıştır [55]. Geleneksel grafit anot malzemesi ile karşılaştırıldığında, lityum titanatın hacim değişiminin olmaması, kararlı deşarj voltajları, yüksek lityum difüzyon katsayıları ve en önemlisi metalik Li dendritlere karşı dirençli olması gibi bazı avantajları bulunmaktadır. Lityum titanat pilin çalışma voltajları genellikle 2.4 ila 3.0 V arasında değişmektedir. Şarj edilebilir lityum-iyon pillerinin birim kütle başına düşük enerji yoğunluğuna sahip olduğu için ($<150 \text{ Wh kg}^{-1}$), daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip lityum-sülfür (Li-S) ve lityum-oksijen (Li- O_2) pillerle ilgili araştırmalarına devam etmektedir. Lityum-sülfür pillerinde, anot olarak metalik lityum ve katot malzemesi olarak da kükürt kullanılmaktadır. Ayrıca teorik kapasitesi 1675 mAh g^{-1} 'dir [56]. Li- O_2 pillerinde Li metali anot ve oksijeni indirgeme/yükseltgeme redoks reaksiyonunu gerçekleştirebilen katalizör katot olarak kullanılmaktadır [57]. Ancak, bu iki tür pilin çözülmesi gereken birçok sorunu vardır ve hala laboratuvarında geliştirilme aşamasındadır.

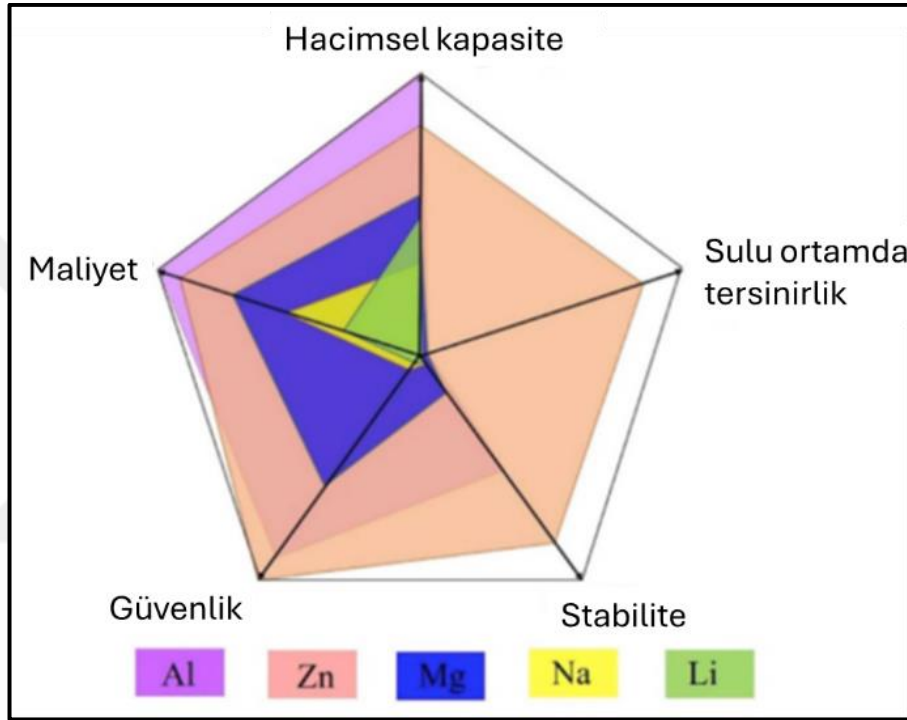


Şekil 2.5: Grafit//LiCoO₂ pil hücresi [58].

2.1.6. Sulu Çinko Piller

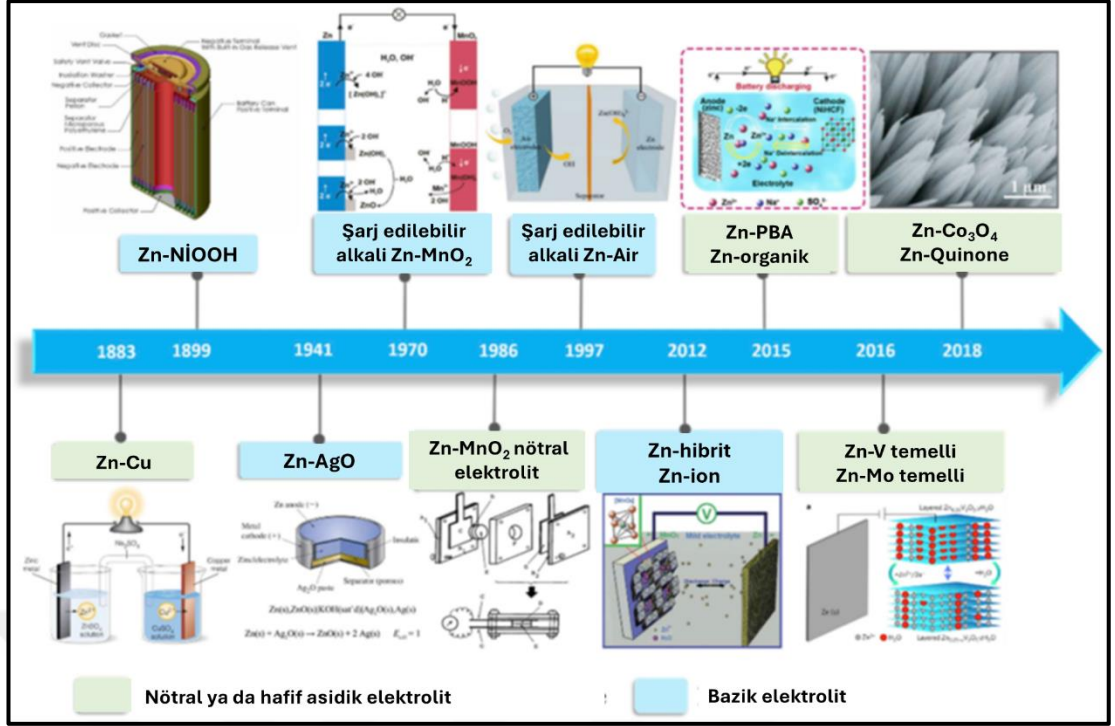
LIB'ler hem yüksek güç hem de yüksek enerji yoğunluğu sağlayabilmenin yanında yüksek çevrim ömrüne sahip kararlı elektrokimyasal enerji depolama cihazlarıdır [59]. Ancak son zamanlarda meydana gelen güvenlik ve çevre sorunları göz ardı edilemez durumdadır. Ayrıca lityum iyon pili için çok önemli bir girdi olan Li, Ni ve Co elementinde yaşanan arz sorunları bu pil sisteminin geleceği konusunda endişelere sebep olmaktadır [60]. Bunun aksine ZIB'ler kullanılan metalik çinkonun avantajları nedeniyle özellikle dikkat çeken özelliklere sahiptir; (1) yüksek teorik kapasite (820 mA h g^{-1} veya $5854 \text{ mA h cm}^{-3}$), 2) düşük elektrokimyasal potansiyel (standart hidrojen elektrotuna (SHE) karşı $-0,763 \text{ V}$) ve redoks reaksiyonu sırasında iki elektron transferi ve yüksek enerji yoğunluğu, 3) doğada yüksek miktarda rezerve sahip ve seri üretim kolaylığı ve 4) canlı sağlığı için düşük toksisiteye sahiptir [61, 62]. Şekil 2.6'da bazı metallerin sulu ortamlardaki davranış performansları verilmiştir. Bunlar arasında Mg, Si, Ti ve Fe gibi metallerin sulu ortamdan tersinir olarak sıyırma ya da biriktirme yapılamayacağı, Cd ve Pb'nin düşük özgül enerji yoğunluğuna ve yüksek toksisiteye

sahip olduğu, Li, Na, K ve Ca'nın ise sulu çözeltilerinde stabil olmayacağı bilinmektedir. Al metali daha büyük kapasitelere sahip olmasına rağmen, Al^{3+}/Al dönüşümünün ($-1,68$ V) daha düşük standart elektrot potansiyeline sahip olması nedeniyle geleneksel sulu çözeltide elektrokimyasal olarak biriktirilmesi mümkün değildir. Diğer metallerle karşılaştırıldığında Zn, sulu çözeltilerde dengeli kinetik ve yüksek stabilite gösterir. Daha da önemlisi, Zn sulu ortamdan kolaylıkla sıyrılabilir ya da kaplanabilir, bu da sulu enerji depolama sistemleri için uygundur.



Şekil 2.6: Al, Zn, Mg, Na ve Li metallerinin sulu ortam özellikleri [60].

Aslında çinko bazlı sulu pillerin tarihi on dokuzuncu yüzyılın sonlarında Alessandro Volta tarafından icat edilen ilk elektrokimyasal pil olan voltaik pillere kadar uzanmaktadır. O zamandan bu yana, Zn-hava, alkali Zn-MnO₂, Zn-NiOOH ve Zn-Ag₂O dâhil olmak üzere birçok sulu çinko pil sistemi başarıyla ticarileştirildi ve bunların çoğu günümüzde hala kullanılmaktadır. Sulu çinko pillerinin geçmişten günümüze tarihsel gelişim süreci kronolojik olarak Şekil 2.7'de verilmiştir. Günümüzde dünya pil pazarının neredeyse üçte biri çinko bazlı pil sistemlerinden oluşmakta ve bu da onun geniş bir uygulama yelpazesi için güç kaynağı olarak önemini göstermektedir [63].



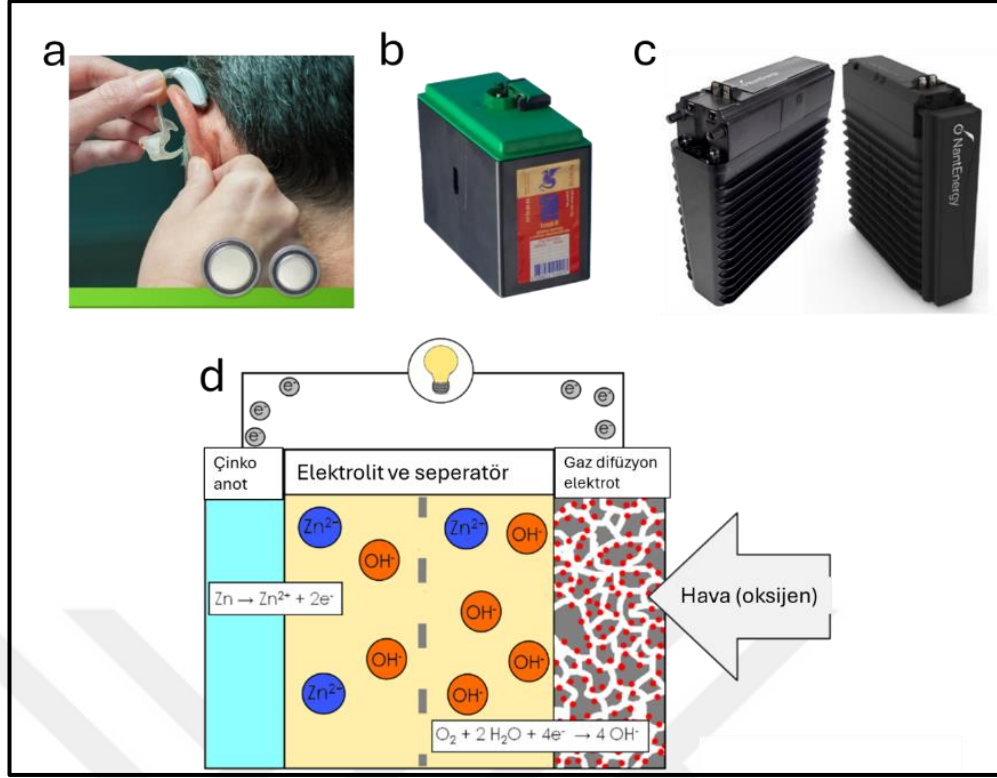
Şekil 2.7: Sulu çinko pillerinin geçmişten günümüze kronolojik gelişimi [60].

1986 yılında Yamamoto ve arkadaşları ilk kez seyreltik bir ZnSO_4 elektroliti kullanarak Zn-MnO_2 pil sistemlerini araştırdıklarını duyurdular [64]. Ancak o tarihlerde bu yeni sulu pilin çalışma mekanizması net bir şekilde ortaya konulamamıştı. 2011 yılına gelindiğinde Kang ve ark. ilk kez “Çinko-İyon pil” (ZIB) konsept fikrini ortaya atmışlardır. ZIB konseptinde, Zn^{2+} iyonlarının MnO_2 kristal yapı içerisine tersinir olarak girip/çıktığını rapor etmişlerdir [65]. O zamandan itibaren, sulu nötr veya hafif asidik elektrolitlerde çalışan, Zn-Prusya mavisi analogları (PBA), Zn-vanadyum (V), Zn-molibden (Mo) ve Zn-Quinone bazlı dahil olmak üzere birçok çeşitli ZIB sistemlerinin geliştirilmesi için yoğun çaba sarf edilmiş ve edilmektedir [66]. Bu ilerlemeler, yüksek oranda tersinir ve uzun ömürlü güç kaynaklarının sürdürülebilirliği için şarj edilebilir sulu çinko pillerinin yeniden canlanmasına büyük katkı sağlamıştır.

2.1.6.1. Çinko-Hava Pil

Çinko-hava pili, sulu çinko pil ailesinde hem birincil hem de ikincil pil türü olarak en önemli ve en yaygın kullanılan pillerinin başında gelmektedir. Özellikle birincil çinko-hava pilleri gelişmiş teknolojisi sayesinde uzun süredir aktif olarak iletme cihazları (Şekil 2.8a) veya tren yolu sinyalizasyon sistemlerinde (Şekil 2.8b) kullanılmaktadır.

Ayrıca yüksek enerji yoğunluğu barındırmasından dolayı ikincil pil türü yoğun çalışmalar yapılmakta ve şu ana kadar NantEnergy (Şekil 2.8c), ZAF ve Zinc8energy gibi firmaların bu konuda ticarileştirdikleri batarya grupları mevcuttur. Çinko-hava pili katalizörle kaplanmış bir gaz difüzyon katmanından (GDL), alkali elektrolit-separatör ve çinko anot elektrottan olmak üzere 3 ana bileşenden oluşmaktadır [67]. Çinko-hava piline ait gösterim Şekil 2.8d'de verilmiştir. Çinko-hava pili çalışma mekanizması; deşarj işlemi sırasında çinko anot oksitlenerek ve OH^- ile reaksiyona girerek suda çözünebilir çinkoat iyonları ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) elde edilir ve bu reaksiyon neticesinde sisteme $2e^-$ verilir. Katot elektrotta ise ilk olarak ortamda bulunan hava içerisindeki O_2 gazı, gözenekli gaz difüzyon katmanının içine yayılır. Daha sonra katı çalışma elektrotunun, sıvı elektrolitin ve gaz fazının üçlü faz sınırında oksijen indirgeme reaksiyonları (ORR'ler) meydana gelir. Ardından hidroksil iyonları elektrolit içinde hava katodundan metalik anoda göç ederek pil reaksiyonu tamamlanır. Şarj sırasında çinkoat iyonlarının tekrar çinkoya indirgenmesi ve oksijenin salınması ile bu reaksiyon yolları tersine döner ve bu da şarj aşamasında gerçekleşir. Eğer çinkoat iyonları elektrolit içerisinde aşırı doymuş olursa, anot elektrot yüzeyine çözünmeyen çinko oksit (ZnO) tabakası oluşturmaktadır. ZnO 'in yüzeyde çökmesi ile kapanan elektrot yüzeyi pasifleşir ve yüzeydeki elektrik iletkenliği düşer. Buna bağlı olarak akım elektrot yüzeyinde homojen olarak dağıtılamayacağı için, yüksek akım olan bölgelerde eş zamanlı olarak hidrojen oluşum reaksiyonları (HER) ve dentritik büyüme meydana gelebilir. Zn anodu kendi kendine korozyona, patlayıcı hidrojen gazı oluşmasına ya da pilin kısa devre olarak çalışamaz hale gelmesine sebep olabilir [68, 69].



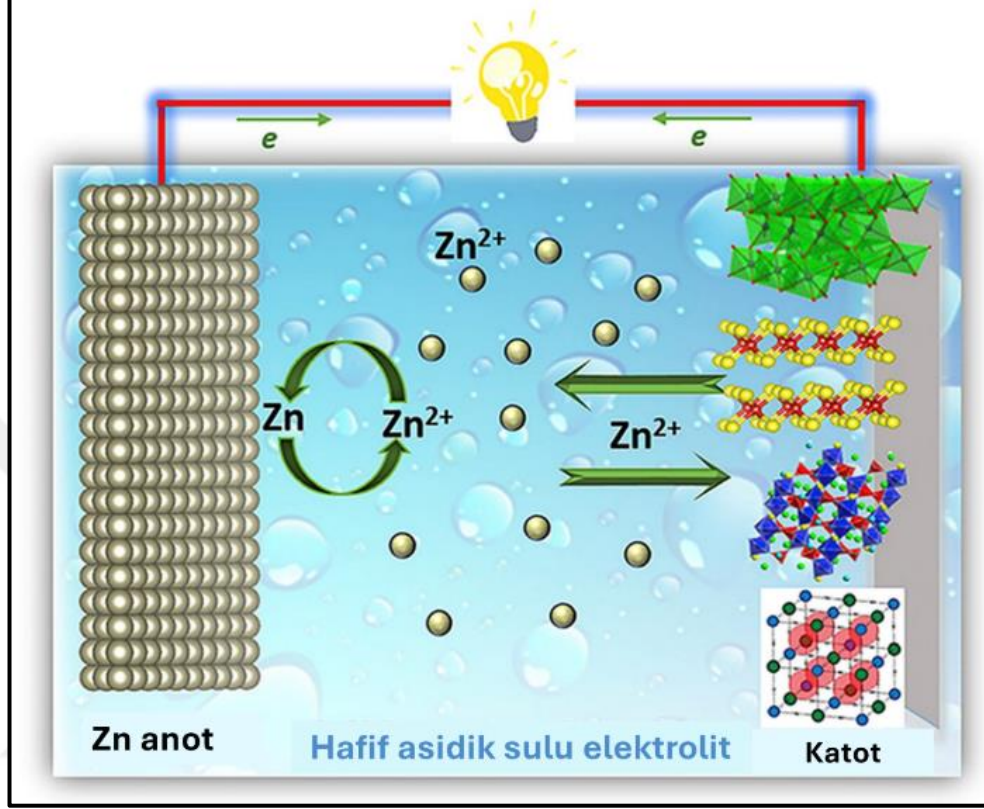
Şekil 2.8: Çinko hava pilleri; a) kulak işitme cihazı düğme pil (birincil), b) tren yolu sinyalizasyon bataryası (birincil), c) NantEnergy çinko-hava bataryası (ikincil) ve d) çinko-hava pili bileşenleri.

2.1.6.2. Çinko İyon Bataryalar

Tipik olarak bir ZIB hücresi, LIB hücrelerine benzer şekilde tersinir şarj ve deşarjı Zn^{2+} iyonlarının göçü yoluyla gerçekleşir (LIB hücrelerinde Li^+ iyonu) [70]. Bir ZIB hücresi, bir çinko metal anot, sulu bir elektrolit-separator ve Zn^{2+} iyonlarının barındırılması için bir katottan oluşur [65]. Deşarj sırasında, metalik çinko anot Zn^{2+} iyonları şeklinde çözülür ve daha sonra Zn^{2+} iyonları katmanlı/tünel yapısına sahip bir katot içerisine hızla difüze olarak yapı içerisindeki kristal örgü içerisine dâhil olmaktadır. Tipik bir ZIB'nin şematik gösterimi Şekil 2.9'da gösterilmektedir.

Şarj edilebilir ZIB'ler, çinko metalinin diğer metallere göre muazzam avantajları nedeniyle umut verici enerji depolama cihazları olarak görülmektedir. Ancak ZIB teknolojilerinin gelişimi, uygun katot malzemelerinin bulunmaması sebebiyle diğer çok değerlikli pillerin gerisinde kalmıştır. Zn^{2+} iyonunun yarıçapı (0,74 Å) Li^+ iyonuna (0,76 Å) benzer olmasından dolayı, Li^+ iyonu ekleme/çıkarma işlemini gerçekleştirebilen katot malzemelerinin sulu ZIB sistemlerine doğrudan aktarılmasına yönelik yoğun çabalar sarf edilmiştir. Ancak Zn^{2+} iyonunun büyük atomik kütlesi ve

güçlü pozitif polaritesi nedeniyle bu mümkün olmamıştır. Zn^{2+} iyonunun yavaş taşıma kinetiği ve düşük katı hal çözünürlüğü ZIB'lerin genellikle yavaş bir kinetiğe sahip olmasına neden olmaktadır [68].



Şekil 2.9: Çinko-iyon pili.

Zn^{2+} iyonu büyük atom kütlesine sahip olduğundan, Zn^{2+} iyonlarının kolay taşınması ve depolanması için geniş ara boşluklara ve yüksek iletkenliğe sahip katot malzemelerine ihtiyaç duyulmaktadır [71]. Bu nedenle, katot malzemesi için bugüne kadar vanadyum bazlı bileşikler, manganez bazlı bileşikler, Prusya mavisi analogları (PBA) olmak üzere birçok önemli araştırmalar rapor edilmiştir [72]. Çinko-iyon pillerin katot elektrotlarının karmaşık bileşimi ve morfolojisi nedeniyle reaksiyon mekanizması hala tam olarak çözülememiş ve reaksiyon mekanizması elektrokimyasal performans üzerine çok fazla etkiye sahip olduğu için bu konuda yoğun olarak çalışmalar devam etmektedir [73]. Yukarıda bahsedilen farklı türdeki katot malzemelerinin her birinin belirli avantaj-dezavantajları vardır ve hiçbiri yeterli elektrokimyasal performansa sahip değildir. Örneğin, vanadyum bazlı bileşikler, düşük çalışma voltajında daha yüksek spesifik kapasite sağlamaktadır, ancak vanadyumun pahalı olması büyük bir dezavantaj olarak görülmektedir [74]. Buna

karşılık PBA'ları, yüksek deşarj voltajlarında çalışabilmekte, ancak spesifik kapasitesi çok sınırlıdır [75]. Bu nedenle, çinko iyon pilleri için mükemmel elektrokimyasal performansa sahip uygun katot malzemesinin aranması hala bir zorluk olmaya devam etmektedir [73]. Ancak manganez elementi doğada en çok bulunan 10. element olmasının yanı sıra birçok kristal formuna (α , β , γ , δ , ve λ) ve farklı oksidasyon basamaklarına (+2, +3 ve +4) sahip olması onu iyi bir alternatif yapmaktadır [76]. Ek olarak MnO_2 , düşük maliyeti, doğal bolluğu, daha az toksisitesi, yüksek teorik kapasitesi ve çevresel uyumluluğu nedeniyle sulu ZIB'ler için katot malzemesi olarak kabul görmektedir [77, 78].

2.1.7. Katot Aktif Maddesi Olarak MnO_2

Manganez oksitler Geçtiğimiz 150 yılda, iyon/moleküler elekler, katalizörler ve pil malzemelerinin yanı sıra çelik yapımında deoksidatör ve kükürt giderici olarak yaygın şekilde kullanılmıştır. Ancak son 15 yıldır Zn-iyon pil alanında araştırılmakta ve rapor edilmektedir. Çünkü atomik mimarilerinin çoğu, Zn iyonları da dâhil olmak üzere diğer metal katyonların geniş bir yelpazesini kolaylıkla barındırabiliyor. ZIB'lerde kullanılan Mn bazlı malzemeleri daha iyi anlamak için öncelikle Mn oksitler ve bunların kristal yapılarını anlamak önemlidir. Bunun nedeni, MnO_6 oktahedranın temel yapı biriminin köşeleri/kenarları zincir/tünel/katmanlı tip yapılar halinde paylaştırarak birleştirilebilmesidir ve MnO_2 'nin çok çeşitli ve farklı kristal yapıları oluşturulur. MnO_6 temel yapı biriminin farklı köşeleri/kenarları ve zincir/tünel/katmanlı birleşimlerinden oluşan MnO_2 türleri sırasıyla; a) β - MnO_2 (piroluzit tipi), b) R- MnO_2 (ramsdellite tipi), c) γ - MnO_2 (nsütit tipi), d) α - MnO_2 (hollandit tipi), e) romanehit tipi MnO_2 , f) todorokit tipi MnO_2 , g) δ - MnO_2 (birnessit tipi) ve h) λ - MnO_2 (spinel tipi) [61, 79, 80]. Bu farklı tipteki MnO_2 kristalinin sahip olduğu tünel tipleri aşağıda sırasıyla açıklanmış ve farklı tünel sistemine sahip yapılarının tahmini çokyüzlü gösterimlerinin çizimleri Şekil 2.10' da verilmiştir.

- a) Tünel yapısı (1*1 kesit). Piroluzit tipi MnO_2 'de (β - MnO_2), MnO_6 oktahedral, kenarların tek zincirler halinde paylaşılmasıyla birleştirilir ve bu daha sonra köşeleri paylaşarak (1*1) tünellerle bir çerçeve yapısı oluşturur (Şekil 2.10a).
- b) Tünel yapısı (1*2 kesit). Ramsdellite tipi MnO_2 'de (R- MnO_2), kenar paylaşımli MnO_6 oktahedralin birleştirilmesiyle çift zincirler oluşturulur. Daha sonra bu çift

zincirlerin köşeleri paylaşarak (1*2) tünelli bir çerçeve yapı inşa edilir (Şekil 2.10b).

c) Tünel yapısı (1*1 ve 1*2 kesitler). Nsutit tipi MnO_2 ($\gamma\text{-MnO}_2$) aslında $\beta\text{-MnO}_2$ ve R-MnO_2 arasında bir iç büyümedir. Yani $\gamma\text{-MnO}_2$ 'de genel olarak 1*1 ve 1*2 kesitli tüneller bir arada bulunmaktadır (Şekil 2.10c).

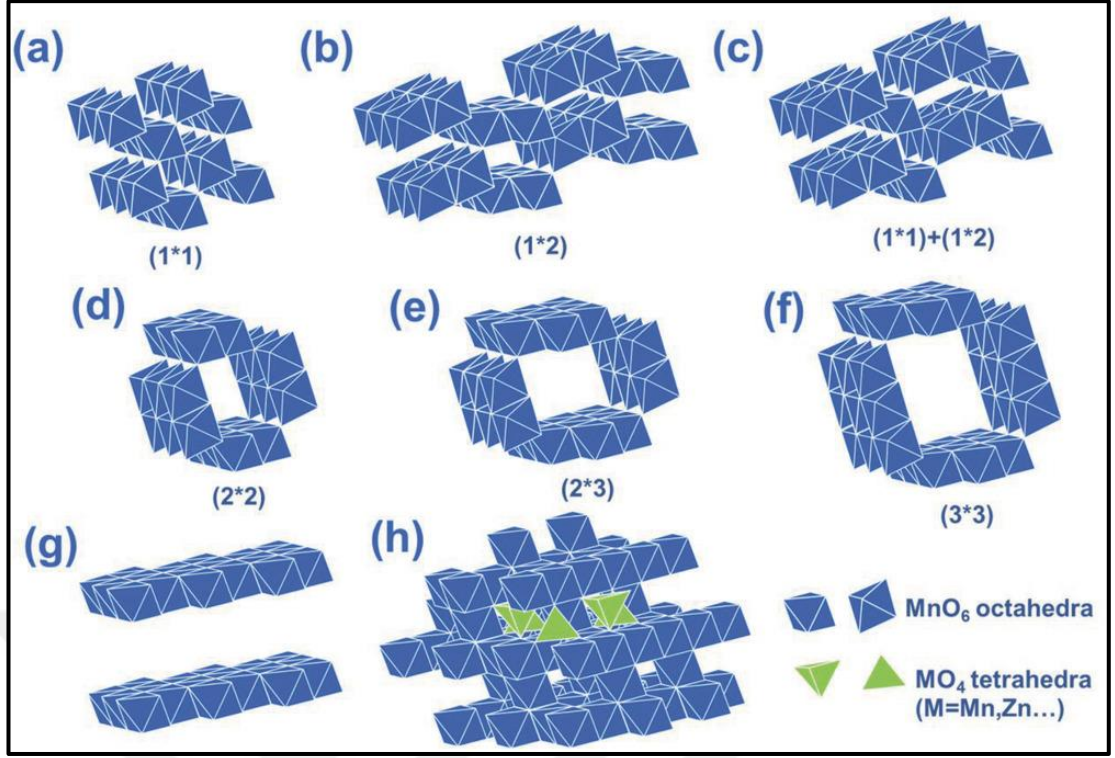
d) Tünel yapısı (2*2 kesitli). Hollandit tipi MnO_2 'de ($\alpha\text{-MnO}_2$), tüm tüneller MnO_6 oktahedradan oluşan köşe paylaşımli çift zincirlerden oluşur (Şekil 2.10d). Manjiroit tipi, kriptomelan tipi ve koronadit tipi MnO_2 aynı zamanda $\alpha\text{-MnO}_2$ 'yi de ifade edebilir çünkü bu mineraller benzer yapılara sahiptir ancak baskın tünel katyonları farklıdır: hollandit (Ba), manjiroit (Na), kriptomelan (K) ve koronadit (Pb).

e) Tünel yapısı (2*3 kesitli). Romanechite tipi MnO_2 için tüneller ikili ve üçlü zincirlerden oluşur ve dolayısıyla tipik olarak 2*3 kesitler gözlenir (Şekil 2.10e).

f) Tünel yapısı (3*3 kesitli). Todorokite tipi MnO_2 , MnO_6 oktahedradan oluşan üçlü zincirlerden oluştuğu için 3*3 kare kesitli nispeten büyük tünellere sahiptir (Şekil 2.10f). Büyük tüneller nedeniyle todorokit yapısı içerisinde çeşitli katyonlar ve su barınabilmektedir.

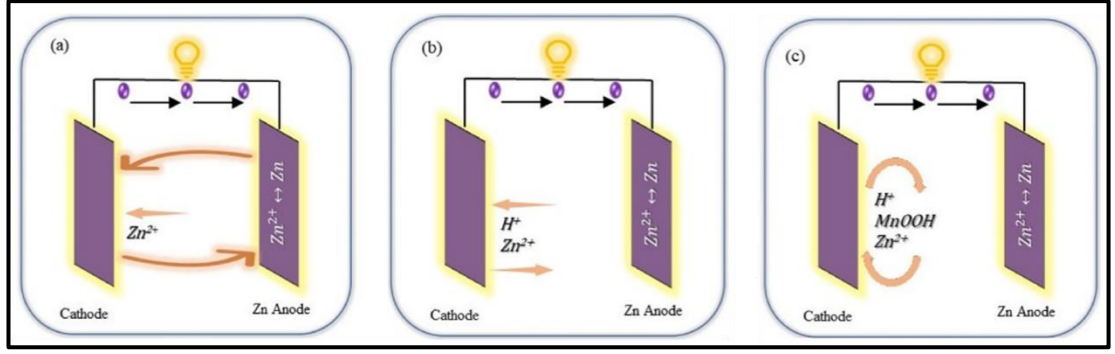
g) Katmanlı yapı. Zincirlerin yanı sıra MnO_6 kenarları paylaşarak tabakalar halinde birleştirilebilir (Şekil 2.10g). Daha sonra bu MnO_6 oktahedral tabakaları tarafından katmanlı tip MnO_2 ($\delta\text{-MnO}_2$) oluşturulur. Diğer katyonlar veya su molekülleri genellikle ara katmanlarda bulunur ve bu da katmanlı yapıyı stabilize etme rolünü oynar. Bu nedenle literatürde adı geçen kalkofanit, birnessit, buserit ve vernadit kristalleri benzer katman yapılarına ancak farklı katman aralıklarına sahiptir.

h) 3 boyutlu yapı. Hausmannit tipi MnO_2 (Mn_3O_4), tetrahedral bölgelerde Mn^{2+} ve oktahedral bölgelerde Mn^{3+} ile spinel benzeri bir yapıya ($\lambda\text{-MnO}_2$) sahiptir (Şekil 2.10h). Benzer şekilde, ZnMn_2O_4 'ün tetrahedral bölgesinde Mn^{2+} yerine Zn^{2+} bulunur.



Şekil 2.10: MnO₂ kristalinin farklı tünel sistemine sahip yapılarının tahmini çokyüzlü gösterimleri a) β-MnO₂ (piroluzit tipi), b) R-MnO₂ (ramsdellite tipi), c) γ-MnO₂ (nsütit tipi), d) α-MnO₂ (hollandit tipi), e) romanehit tipi MnO₂, f) todorokit tipi MnO₂, g) δ-MnO₂ (birnessit tipi) ve h) λ-MnO₂ (spinel tipi). [61]

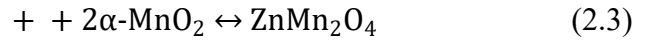
Manganez bazlı ZIB'lerin enerji depolama mekanizmaları manganez malzemelerin farklı kristal yapılarına sahip olması nedeniyle LIB'lerle karşılaştırıldığında çok karmaşık ve hala tartışmalı bir konudur [81]. Ayrıca, deşarj sırasında katot yüzeyinde Zn₄SO₄(OH)₆·xH₂O oluşturmak için biriken Zn²⁺ iyonları, gerçek reaksiyonların belirlenmesini daha da zorlaştırmaktadır [80]. Çok sayıda araştırmacı uzun süredir gerçek reaksiyon mekanizmalarını aydınlatabilmek için çaba harcamıştır. Bunun sonucu olarak bugüne kadar birçok mekanizma önerilmiştir. Manganez bazlı ZIB'ler için birçok enerji depolama mekanizması sunulmaktadır. Ancak burada Zn²⁺ iyonunun yerleşme/çıkma (insertion/extraction), Zn²⁺ ve H⁺ iyonunun yerleşme/çıkma ve hibrit depolama mekanizması olmak üzere önemli 3 mekanizma açıklanmaya çalışılacaktır. Şekil 2.11'de 3 mekanizmaya ait şematik gösterim verilmiştir.



Şekil 2.11: Manganez temelli ZIB’lerin tahmini mekanizmaları; a) Zn^{2+} iyonunun yerleşme/çıkma, b) Zn^{2+} ve H^+ iyonunun yerleşme/çıkma ve c) hibrit depolama.

2.1.7.1. Zn^{2+} Ekleme/Çıkarma Mekanizması

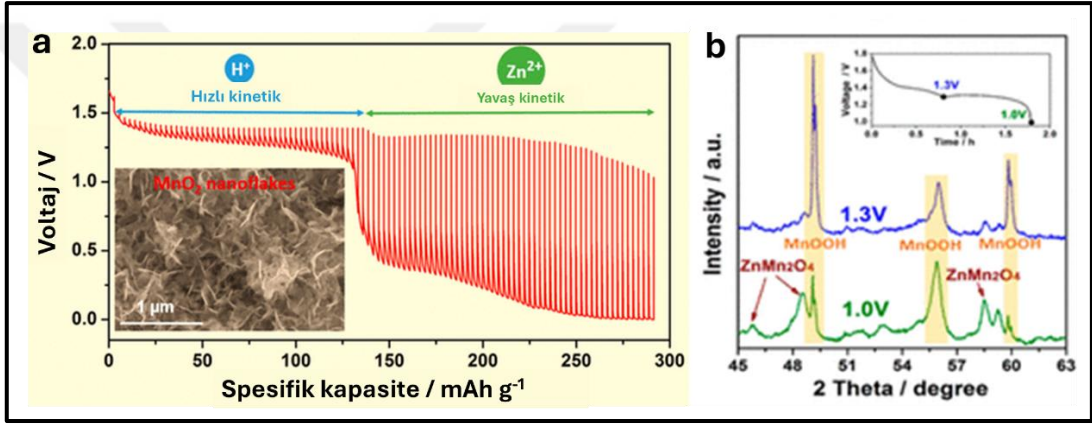
Zn^{2+} ekleme/çıkarma mekanizması kabul edilen en eski mekanizmadır ve ilk kez Xu ve ark. tarafından sistematik olarak kanıtlanmıştır. ZnSO_4 veya $\text{Zn(NO}_3)_2$ sulu elektrolitten gelen Zn^{2+} iyonunun, $\alpha\text{-MnO}_2$ tünellerine geri dönüşümlü olarak girebileceği ve çinko anodunun deşarj ve şarj sonrasında geri dönüşümlü olarak sıyırmayı/birikmeyi başarılı şekilde yapabileceğini ileri sürmüşlerdir [65]. Katot ve anot elektrotta meydana gelebilecek reaksiyonlar Eşitlik 2.3 ve 2.4’te verilmiştir:



2.1.7.2. H^+ ve Zn^{2+} Birlikte Ekleme/Çıkarma Mekanizması

H^+ ve Zn^{2+} yerleşme/çıkma mekanizması geniş çapta kabul görmüş ve çok sayıda çalışmada rapor edilmiştir. Wang ve ark. MnO_2 enerji depolama mekanizmasını bulmak için yaptıkları çalışmada MnO_2 ’nin kristal yapısına H^+ ve Zn^{2+} iyonlarının katıldığını keşfetmişlerdir [72]. Sun ve ark. 2017 yılında yaptıkları çalışmada aralıklı galvanostatik deşarj titrasyon tekniği (GITT), XRD ve birçok elektrokimyasal yöntemler aracılığıyla standart Zn/MnO_2 pilinin farklı deşarj derinliklerinde reaksiyon kinetiğini izlemişler ve reaksiyonun farklı 2 platoda geliştiğini gözlemlemişlerdir. Zn^{2+} ile karşılaştırıldığında H^+ iyonunun daha küçük boyutu nedeniyle birinci platodaki reaksiyonun ikinci platodakinden çok daha hızlı gerçekleştiğini görmüşlerdir (Şekil 2.12a). Ek olarak hücre 1.3 V ve 1.0 V’a kadar

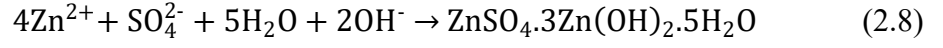
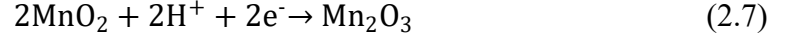
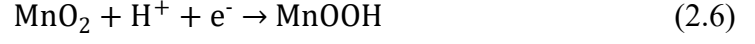
deşarj yapıldığında XRD ölçümü alınmış ve sırasıyla MnOOH ve ZnMn_2O_4 kristal düzenleri açık bir şekilde görülmüştür (Şekil 2.12b). Yani,deşarj durumunda MnO_2 yapısı içerisinde ilk olarak H^+ iyonunun ve daha sonra Zn^{2+} iyonunun ayrıldığını doğrulamışlardır [82]. Jin ve ark. tarafından yürütülen çalışmada birlikte ekleme mekanizmasını doğrulamak için ikna edici kanıtlar elde etmişlerdir. Ancak bu araştırma, Zn^{2+} iyonunun MnO_2 'ye yerleşmesinin difüzyon kontrollü olmayan bir süreç tarafından yönetildiğini ve bunu H^+ ve Zn^{2+} iyonlarının birbiri ardına eklenmesi yerine H^+ iyonunun dönüşüm reaksiyonu yolunu izlediğini ortaya koymuştur [83]. Bu iki farklı sonuç, hangi katyonun MnO_2 ile ilk olarak reaksiyona girdiği konusunda belirsizlik devam etmektedir.



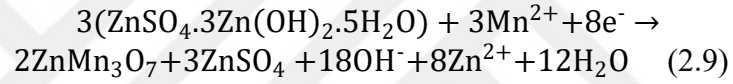
Şekil 2.12: Zn// MnO_2 pilini farklıdeşarj derinliğindeki a) GITT eğrisi ve b) XRD sonucu [82].

2.1.7.3. Hibrit Depolama Mekanizması

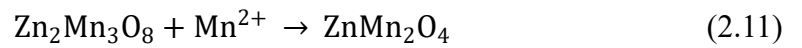
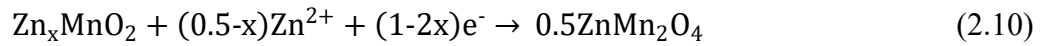
Son yıllarda birçok raporda, Zn// MnO_2 hücrelerinde enerji depolama mekanizmalarının tekil bir mekanizmadan ziyade hibrit bir depolama mekanizması sergilediğini göstermiştir. Örneğin, Huang ve ark. hem yerleşme hem de dönüşüm reaksiyonlarını içeren karmaşık bir faz evrimi ortaya koymuştur. Yaptıkları çalışmada ilkdeşarj işlemi sırasında, yaklaşık 1.4 V'ta Zn^{2+} iyonunun α - MnO_2 kristali içerisine yerleşerek α - Zn_xMnO_2 yapısını oluşturduğu (Eşitlik 2.5), daha sonra, 1.0 ile 1.3 V arasında bir H^+ iyonu dönüşüm reaksiyonu meydana gelerek katotta MnOOH ve Mn_2O_3 dönüşümüne yol açtığını açıklamışlardır (Eşitlik 2.6 ve 2.7). Böylece elektrolit pH değeri artar ve $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (BZSP) olarak bilinen bir yan ürün üretilir (Eşitlik 2.8) (Şekil 2.13a).

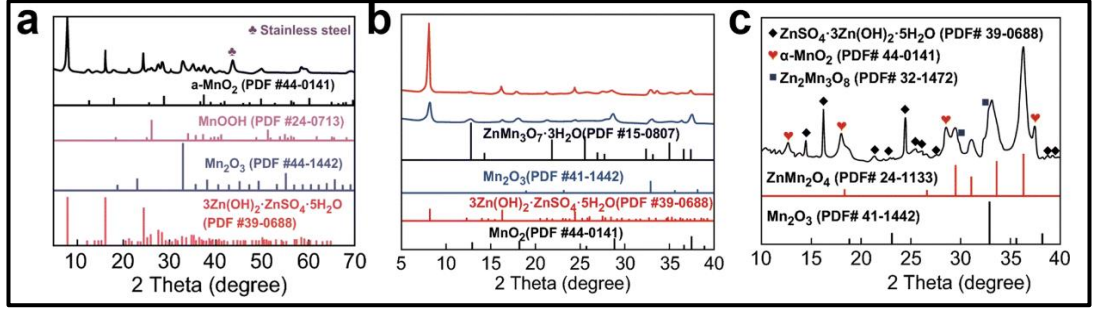


İlk şarj işlemi sırasında $\alpha\text{-Zn}_x\text{MnO}_2$, MnOOH ve Mn_2O_3 yapıları Zn^{2+} ve H^+ iyonlarının çıkışıyla beraber $\alpha\text{-MnO}_2$ yapısına dönüşürken BZSP, $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oluşturmak üzere Mn^{2+} ile reaksiyona girer (Şekil 2.13b). Önerilen reaksiyon Eşitlik 2.9 verilmiştir.



Sonraki döngülerde ise, Zn^{2+} iyonu $\alpha\text{-MnO}_2$, $\alpha\text{-Zn}_x\text{MnO}_2$ ve $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapılarına tersinir giriş/çıkış yapar. Ayrıca Mn^{2+} iyonunun yapı içerisine katılımının tersinir dönüşüm yoluyla $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ve ZnMn_2O_4 gibi yeni fazların oluşumuna da yol açtığı belirtilmiştir (Şekil 2.13c) [84]. Önerilen reaksiyonlar Eşitlik 2.10 ve Eşitlik 2.11’de verilmiştir.





Şekil 2.13: Hibrit depolama mekanizmasına XRD sonuçları [84].

2.1.8. Çinko Anotların Çalışma Prensibi

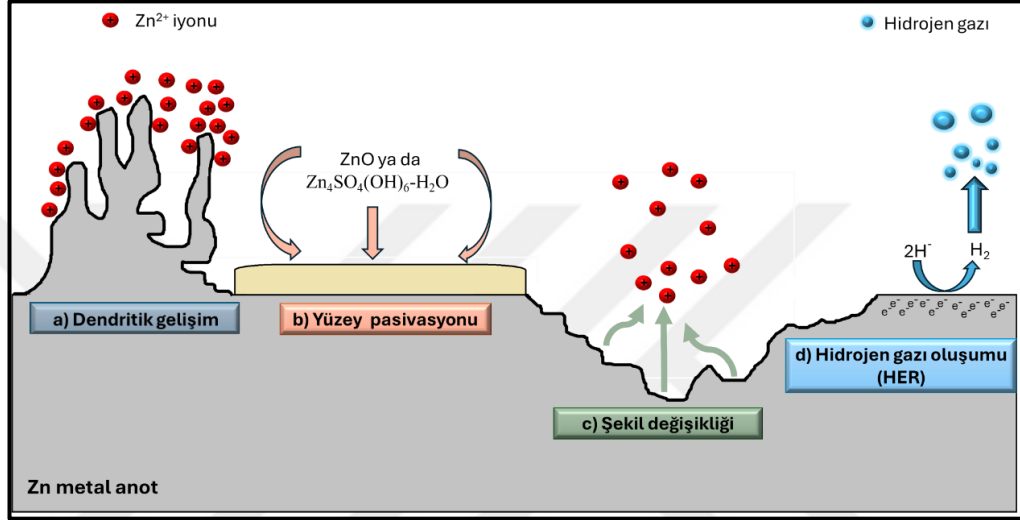
Sulu elektrolitlerde çinkonun elektrokimyası hem katı hem de çözelti fazında gerçekleşen çok fazlı bir süreçtir. Tipik olarak Zn anot elektrotun alkali ortamda deşarj olması sırasında metalik çinkonun Zn^{2+} iyonuna yükseltgenmesi (Eşitlik 2.12) ve ardından elektrolit içerisindeki OH^- iyonu ile bir araya gelerek suda çözünebilir $Zn(OH)_4^{2-}$ kompleksi oluşturması beklenir (Eşitlik 2.13). $Zn(OH)_4^{2-}$ kompleksi sudaki derişimi arttığında (çözünürlük sınırına ulaştığında), suda daha az çözünür katı ZnO'nun elektrot üzerine çökmesiyle sonuçlanır (Eşitlik 2.14). Bu tür bir çökme elektrot yüzeyinde dendrit büyümeye ve/veya elektrot yüzeyinde pasivasyona neden olabilmektedir. Bu da pillerin zayıf şarj edilebilir olmasına yol açabilir [85].



Nötr veya hafif asidik ortamda (yaklaşık pH 4-6) durum biraz daha farklı ve görece daha basittir. Böyle ortamlarda genellikle metalik çinkonun yükseltgenmesi ve indirgenmesi Eşitlik 2.12'de verilen reaksiyona göre gerçekleşir. Zn^{2+} iyonu formda bulundukları için çinko biriktirme/sıyırma tersinirliği bir dereceye kadar iyileştirilebilir [86]. Bu nedenle, $ZnSO_4$, $Zn(CF_3SO_3)_2$ ve $ZnCl_2$ gibi suda çözünmüş inorganik tuzlar, nötr veya hafif asidik ortam sağlamak için elektrolit olarak sıklıkla kullanılır [87].

2.1.9. Çinko Anotun Performansını Etkileyen Sorunlar

Bir çinko elektrotun tersinirliği dört ana problem nedeniyle bozulabilir: a) dendritik gelişim, b) yüzey pasivasyon, c) şekil değişikliği ve d) hidrojen gazı oluşumu (HER, korozyon) [88]. Şekil 2.14'te anot elektrotun performansını etkileyen 4 temel sorun şematik olarak gösterilmiştir. Bu bölümde, bu sorunları ve bunların ZIB'lerin genel performansı üzerine etkileri ayrıntılı olarak açıklanmaya çalışılmıştır.



Şekil 2.14: Anot elektrotun performansını etkileyen 4 temel sorun a) dendritik gelişim, b) yüzey pasivasyon, c) şekil değişikliği ve d) hidrojen gazının oluşumu (HER, korozyon).

2.1.9.1. Dendrit Büyümesi

Keskin, iğne benzeri metalik çıkıntılar olarak tanımlanan çinko dendritler, şarj işlemi sırasında homojen olmayan çinko kaplama tarafından tetiklenir [89]. Özellikle, Zn(OH)₄²⁻ iyonları başlangıçta yüksek konsantrasyona sahip bölgelerde birikmeyi tercih eder ve sonraki çinko çekirdeklenmesi daha büyük yüzey enerjileri nedeniyle mevcut çıkıntılarda kendiliğinden gerçekleşir ve bu da kademeli olarak çinko dendritlerine dönüşür. Zn(OH)₄²⁻ iyonlarının derişimi çinkonun yerel çözünürlük sınırına ulaştığında ZnO katısı olarak yüzeye çökelmeye başlar ve bu da daha fazla dendritlerin gelişimine sebep olmaktadır. Alkali ortamda gelişen dendritik yapıların bileşenleri araştırıldığında genellikle metalik çinko ve ZnO karışımı olduğu gözlemlenmiştir [90]. Bu mekanizma nötr veya hafif asidik elektrolit için de geçerlidir, ancak yük taşıyıcı olarak Zn²⁺ iyonları kullanılır ve dendritin yapısal bileşimi yalnızca metalik çinkodur [88].

Çinko dendritlerin oluşumu, çinkoat iyonlarının veya hidroksit iyonlarının konsantrasyonları, elektrolitin kütle transfer süreci ve şarj/deşarj döngüleri sırasında akım yoğunluğu dağılımları gibi birçok faktör tarafından kontrol edilmektedir. Ayrıca, çinko dendritlerin varlığı da büyük ölçüde batarya konfigürasyonuna ve şarj/deşarj koşullarına bağlıdır [90]. Ayrıca, çinko dendritleri akım yoğunluğu sınır değerinin üzerine çıkmadığı sürece meydana gelmez [91]. Bu akım sınır değerini belirleyen birçok parametre vardır bunlardan birkaçı elektrolit içerisindeki kullanılan tuzun cinsi, derişimi, elektrotun yüzey alanı, ortam sıcaklığı vb olarak sıralanabilir. Örneğin, alkali bir elektrolit içerisinde çinko elektrotların 10 mA cm^{-2} 'den daha büyük akım yoğunluğunda şarj/deşarj döngüleri sırasında kolayca dendrit oluşumu görülebilmektedir. Bunun temel sebebi alkali ortamda yük taşıyan Zn(OH)_4^{2-} iyonun büyük ve hantal yapısı sulu elektrolit içerisinde difüzyonunun kısıtlanmasıyla ilişkilidir [85].

2.1.9.2. Şekil Değişikliği

Çinko elektrotun şekil değişikliği çözünmüş Zn(OH)_4^{2-} iyonun ve/veya Zn^{2+} iyonlarının tekrarlanan şarj/deşarj döngüsü sırasında elektrotun farklı konumlarında yeniden birikmesiyle meydana gelir ve kullanılabilir kapasite kaybına neden olabilir. Mekanizması genel olarak çinko elektrot üzerindeki düzensiz akım dağılımı, rastgele reaksiyon bölgeleri ve pil boyunca elektro-osmotik kuvvetlerin neden olduğu konvektif akışlarla ilgilidir. Einerhand ve arkadaşları çinko anot şekil değişim mekanizmasını açıklamak için bir yoğunluk gradyanı modeli önermişlerdir. Yaptıkları çalışmada pilin tekrarlanan şarj/deşarj döngüsü boyunca konsantrasyon gradyanlarının oluştuğu ve bununla beraber şekil değişikliğinin meydana geldiğini keşfetmişlerdir. Bu konsantrasyon gradyanları hem şarj hem dedeşarj koşulları sırasında bataryada elektrolit hareketine neden olan elektrolitin yoğunluk gradyanlarına ve hacim değişimlerine yol açabilir. Bu modele göre elektrolit rezervuarının konumu ve boyutunun elektrotun şekil değişiminin şiddeti için çok önemli olduğunu göstermektedir [92, 93].

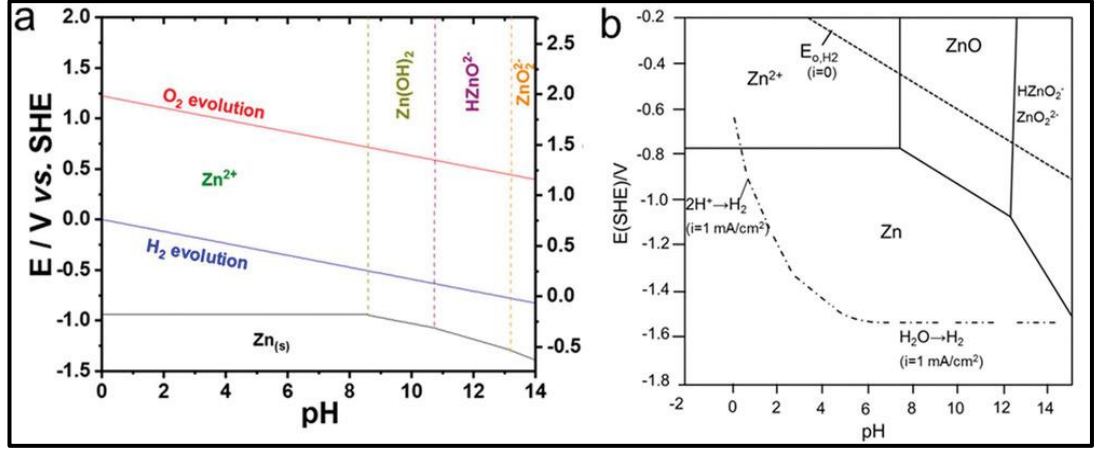
2.1.9.3. Yüzey Pasivasyonu

Anot yüzeyindedeşarj ürününün ve/veya OH^- iyonlarının difüzyonunu engelleyen pasif filmin oluşumu büyük ölçüde yerel kimyasal ortamlarda meydana gelen kinetik

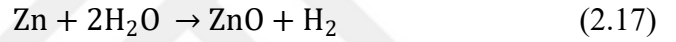
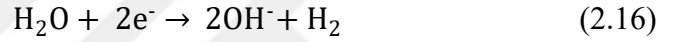
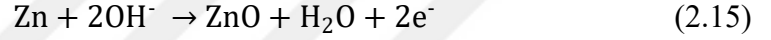
süreçlere bağlıdır. Alkali elektrolitlerde yukarıda belirtildiği gibi çinko yüzeyi deşarj sırasında ZnO çökmesi ile kaplanır. ZnO'nun iletken olmayan özelliği çinko elektrodun iç direncini artırabilir, bu da doğal olarak deşarj sırasında voltaj kayıplarına ve şarj sırasında voltaj artışlarına yol açar. Bu olgu ZIB'lerin kapasitesinin hızla azalmasına neden olur. Nötr veya hafif asidik elektrolitlerde de çinko yüzeyinde oluşan pasif tabaka önemli bir sorundur. Örneğin, ZnSO₄ tuzu içeren bir elektrolit içerisinde tekrarlanan şarj-deşarj döngüsü sırasında çinko anot elektrot yüzeyine inaktif ve çözünmez Zn₄SO₄(OH)₆-H₂O kompleks çöker [94]. Bu kompleks ya da ZnO çökeldiği bölgede yalıtkan bir tabaka oluşturarak o bölgedeki çinko aktif maddenin çözünmesine ya da üzerine bir birikim olmasına izin vermez ve o bölge artık ölü bölge olarak anılmasına sebep olmaktadır. Böylece çinko anot elektrotun tersinirliği ve kapasitesi önemli derecede zarar görmektedir [88].

2.1.9.4. Hidrojen Evrimi

Alkali elektrolitlerde, HER ile ilişkili çinko korozyonu reaksiyonu termodinamik gereklilikler tarafından koşullandırılan spontane bir süreçtir [95]. Pourbaix diyagramında (Şekil 2.15a) gösterildiği gibi Zn/ZnO'nun standart indirgeme potansiyeli (pH 14'te SHE'ye karşı -1,26 V, Eşitlik 2.15'teki reaksiyon) HER'den (Eşitlik 2.16'daki reaksiyondan, pH 14'te SHE'ye karşı -0.83 V) daha düşüktür. Bu da hidrojen dönüşümünün bu koşul altında termodinamik olarak tercih edildiği anlamına gelmektedir. Sonuç olarak, çinko elektrot zaman içinde çinko yüzeyinden başlayarak aşınmaya başlayacaktır (Eşitlik 2.17). Yani, şarj sırasında elektronların bir kısmı HER tarafından kısmen tüketildiği için bir çinko elektrot %100 CE ile şarj edilememektedir. Daha da kötüsü, hidrojen gazı iç basıncı artıracak ve pilin şişmesine neden olarak kapalı sistemlerde patlamalara yol açabilecektir [88, 96].



Şekil 2.15 a) Sulu çözeltideki çinkonun ve b) HER aşırı potansiyeli ile sulu çözeltideki çinkonun Pourbaix diyagramları [14].



Benzer şekilde, nötr elektrolit veya hafif asidik ortamda, Eşitlik 2.18 ve Eşitlik 2.19'daki reaksiyonlar ile ifade edildiği gibi Zn/Zn^{2+} (-0.76 V, SHE'e göre) standart indirgeme potansiyeli HER'den daha düşük olmasına rağmen hidrojen oluşumu için aşırı-potansiyel (overpotential) Pourbaix diyagramında (Şekil 2.15b) gösterildiği gibi büyük ölçüde pH değerine bağlıdır. Bu, düşük pH'da HER'nin daha şiddetli olduğu anlamına gelir. Bununla birlikte, sulu elektrolitlerdeki pratik elektrokimyasal süreçler çok karmaşıktır ve gerçek HER genellikle elektrot yüzeylerindeki teorik değerlerden daha düşük potansiyelde gerçekleşir. Aslında, Şekil 2.15b'de gösterildiği gibi, çinko yüzeyler HER için farklı pH'larda farklı kinetik aşırı potansiyelleri sergiler. Hidrojen gazının çinko yüzeyinde geliştiği gerçek potansiyel Zn/Zn^{2+} değerinden önemli ölçüde düşüktür ve bu da çinko yüzeyinde HER olmadan çinko birikimini mümkün kılar.



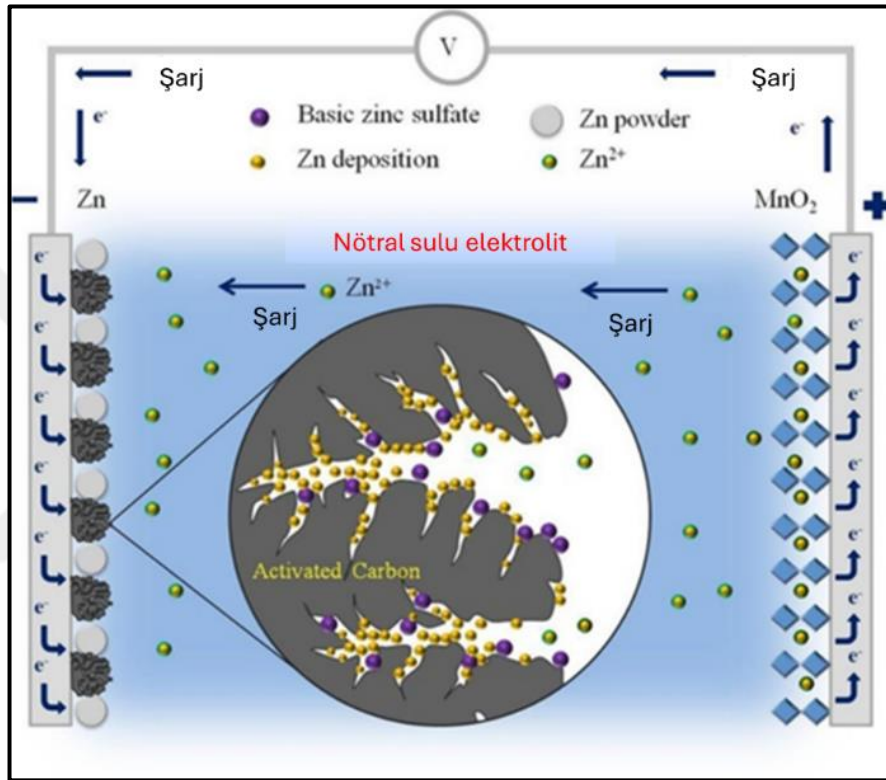
Aşırı potansiyel, çinko kaplamanın kalitesini değerlendirmek için önemli bir kriterdir. Çekirdeklenme ve büyüme süreçlerinde düşük direnç elde etmek için mümkün olduğunca küçük olması beklenir. Aşırı potansiyelin değeri pil hücresine uygulanan akım yoğunluğuyla ilişkilidir [97]. Akım yoğunlukları artırıldığında aşırı potansiyel büyük hale gelecek ve iyon transferini kısıtlayarak bazı tercihli bölgelerde çinko birikimine yol açacaktır. Bu nedenle, çinko dendritlerinin yüksek akım yoğunluklarında ortaya çıkma olasılığı daha yüksektir. Bu da anot yüzey alanının artmasına ve hidrojen evriminin yoğunlaşmasına neden olabilir. Ayrıca, kapasitenin de çinko dendritlerin çekirdeklenmesini ve büyümesini etkilediği bulunmuştur. Zhi ve çalışma arkadaşları, yüksek kapasitenin çinko dendritlerin büyümesini önemli ölçüde hızlandırabileceğini göstermiştir [90]. Bunun ana nedeni, katot yükleme kütlelerine karşılık gelen yüksek kapasiteli pillerin, tek seferlik şarj işlemini tamamlamasının daha fazla zaman alması ve bu uzun zaman içerisinde ciddi hidrojen oluşumuyla ilişkili olarak da kolayca dendrit oluşumunun meydana gelmesidir. Bu nedenle, bir sulu çinko pili için akım yoğunluğunun kapasite ve şarj süresine göre oranı (C-Rate), HER veya çinko birikiminin meydana gelip gelmediğini belirlemek için önemli bir parametre olarak kabul edilir [96, 98].

2.1.10. Zn Anot Performansını Yükseltmek İçin Yapılan Çalışmalar

2.1.10.1. Zn Anot ve Zn Alaşımlı Anot İçin Katkı Maddeleri

Zn anodun özelliğini geliştirmenin kolay ve etkili yolu, Zn anoda belirli katkı maddelerini dâhil etmektir. Bu katkı maddeleri genellikle Zn birikiminin kristal büyümesi, morfolojisi ve yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin metalik civa (Hg) katkısı, Zn anodun kendi kendine korozyonunu ve hidrojen evrimini bastırmak için etkili bir katkı maddesidir. Ancak Hg'nin yüksek toksisitesi ve çevresel kaygıları nedeniyle piller de dâhil olmak üzere birçok üründe kullanımı yasaklanmıştır [60]. Alternatif bir çözüm olarak çinkonun diğer metallerle (örneğin Bi, Sn, In veya Ni) alaşımının yapılması, H₂ oluşumunu bastırmak ve Zn anodun elektrokimyasal özelliklerini değiştirmek için etkili bir yol olduğu belirlenmiştir [99]. Ayrıca, bazı metal bileşiklerinde (BaO, Bi₂O₃, In(OH)₃, Ca(OH)₂, Zn₄Al(OH)₁₀]2(CO₃)-nH₂O gibi) Zn anodunu stabilize etmek için umut verici katkı maddeleri olduğu kabul edilmiştir [100]. Bu katkı maddeleri genellikle Zn'den daha yüksek hidrojen aşırı potansiyeline

sahip olduğu için Zn anodun elektrokimyasal performansını artırabilir ve Zn anot elektrotun H_2 üretimini farklı derecelerde bastırabilir [101]. Metallerin yanı sıra karbon bazlı malzemelerde (karbon siyahı, aktif karbon gibi) bazen pasifleşmeyi önlemek ve Zn anodun elektrokimyasal performansını artırmak için Zn anoda eklenebilmektedir. Li ve ark. Zn anoda aktif karbon (AC) eklenmesinin tersinirliği önemli ölçüde artırabileceğini ve çinko hidroksit sülfat hidratların ($Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot nH_2O$) oluşumunu bastırabileceğini göstermiştir [102].

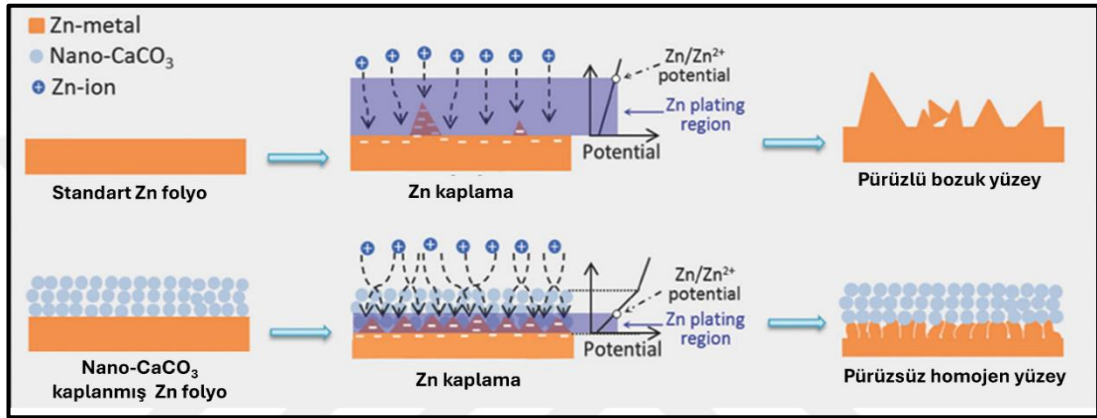


Şekil 2.16: Aktif karbonun şarj anındaki durumu [102].

2.1.10.2. Yüzey Modifikasyonu

Zn partiküllerinin veya Zn plakasının yüzey modifikasyonu Zn anodun kapsamlı özelliklerini geliştirmek için başka bir etkili strateji sağlar. Bu yaklaşım, katkı maddelerinin kullanım oranını artırabilir ve elektrot malzemelerini daha kararlı hale getirerek yüzey özelliklerini geliştirebilir. Son zamanlarda, organik malzemeler, metaller ve metalik bileşikler dâhil olmak üzere çeşitli nanokompozitler Zn bazlı elektrotları modifiye etmek için koruyucu bir tabaka olarak çalışılmış olup uzun ömürlü ve yüksek verimli sulu çinko piller elde edilmiştir [103]. Kang ve ark. çinko

folyo yüzeyini gözenekli nano- CaCO_3 ile kaplayarak düzgün ve koruyucu bir tabaka yapmak istemişlerdir. Bu strateji, yüksek polarizasyona ve dâhili kısa devreye neden olabilecek çinko dendritlerin gelişimini etkili bir şekilde bastırdığını ve böylece Zn pillerin Coulombic verimliliğini ve döngü stabilitesini iyileştirdiğini raporlamışlardır. Bu çalışmaya ait gösterim Şekil 2.17’de verilmiştir. CaCO_3 kaplı Zn anot üretildiği haliyle şarj edilebilir Zn// MnO_2 pili 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda 1000 döngüden sonra 177 mA h g^{-1} kapasite sunmaktadır ki bu değer çıplak Zn anotlu pilde 124 mA h g^{-1} ’dır [104].



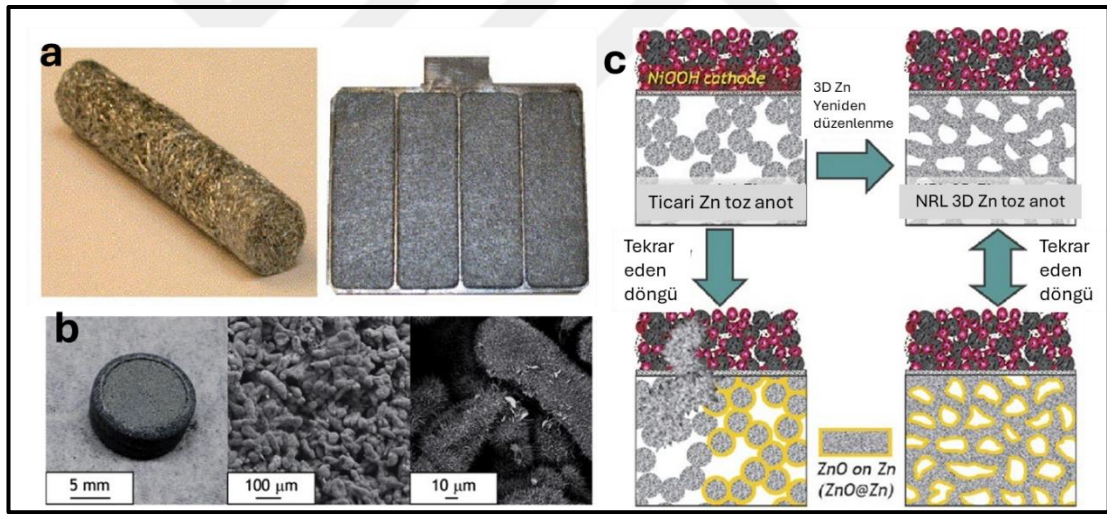
Şekil 2.17: Gözenekli nano- CaCO_3 ile kaplanmış çinko folyo [104].

2.1.10.3. Zn Anodun Yapısal Tasarımı

Çinko anot elektrotun geometrisi yapı tasarımı, şekil değişikliği, çinko dendrit oluşumu sorununu hafifletmede ve iç elektrik direncini düşürmede önemli bir rol oynamaktadır. Prensip olarak, Zn anodun yüzey alanının artırılması çinko çekirdeklenme potansiyelini azaltabilir. Böylece çinko dendrit oluşumu ve pasivasyon potansiyelini en aza indirebilir. Ayrıca, gözenekli yapı ve geniş yüzey alanı Zn ve elektrolit arasındaki arayüzey temasını arttırmak için faydalı ve iyon difüzyon yollarını kısaltır. Dolayısıyla Zn bazlı malzemelerin kullanım oranını iyileştirir. Bugüne kadar ince tozlar, küreler, pullar, şeritler, lifler ve köpükler dâhil olmak üzere çeşitli geniş yüzey alanlı Zn elektrot türleri araştırılmıştır [105].

Zhang, Zn fiberlerden çubuk ve levha gibi çeşitli Zn anot elektrot üretmek için spin döküm yaklaşımı geliştirmiştir (Şekil 2.18a). Bu lifli ve gözenekli Zn anotların yüksek mekanik kararlılıkları, esneklikleri ve yüksek yüzey alanları nedeniyle büyük boyutlu alkali bazlı Zn piller için uygun olduğunu belirtmişlerdir [106]. Parker ve ark. çinko

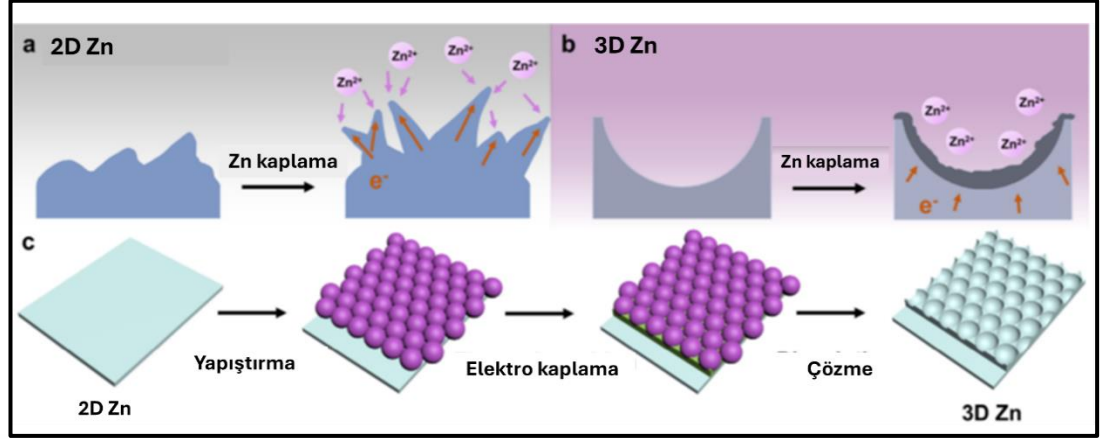
kullanımını ve şarj edilebilirliği artırmak için gözenekli 3D çinko sünger elektrot hazırlamışlar (Şekil 2.18b) ve bu 3D gözenekli mimari bölgesel akım yoğunluğunu en aza indirerek çinko dendrit oluşumunu bastırmış ve buna ek olarak tekrarlanan şarj/deşarj sırasında çinko birikimi 3D Zn sünger gözenekleri içinde gerçekleştiği için ilerleyen döngülerde anot yüzeyinin şekil değişikliği potansiyelini azalttığını iddia etmişlerdir. Ayrıca 3D Zn sünger anot elektrotta yüksek akım yoğunluklarında şarj/deşarj yapılmış ve 188 mA h g^{-1} 'e kadar kapasite (Zn elektroda dayalı) ve herhangi bir dendrit gelişiminin olmadığını rapor etmişlerdir [107]. Rolison ve çalışma arkadaşları ayrıca yüksek enerji yoğunluklu, ekonomik olarak uygulanabilir bir nikel-3D Zn şarj edilebilir pil tasarlamışlardır (Şekil 2.18c). Daha yüksekdeşarj derinliğinde ($\geq 40 \text{ DOD}_{\text{Zn}}$) ürettikleri Ni-3D ZIB'lerin LIB'ler ile rekabet edebilecek yüksek bir özgül enerji yoğunluğuna sahip olduğunu iddia etmişlerdir. Araçların marş sisteminde kullanılan "Start-stop" gibi çalışma uygulamaları için 50.000'den fazla çevrim değerine ulaşabildiğini rapor etmişlerdir [85].



Şekil 2.18: a) 3D Zn fiber anot elektrotlar [106], b) toz Zn ile üretilmiş 3D anot [107] ve c) ticari Zn ile NRL 3D Zn anot [85].

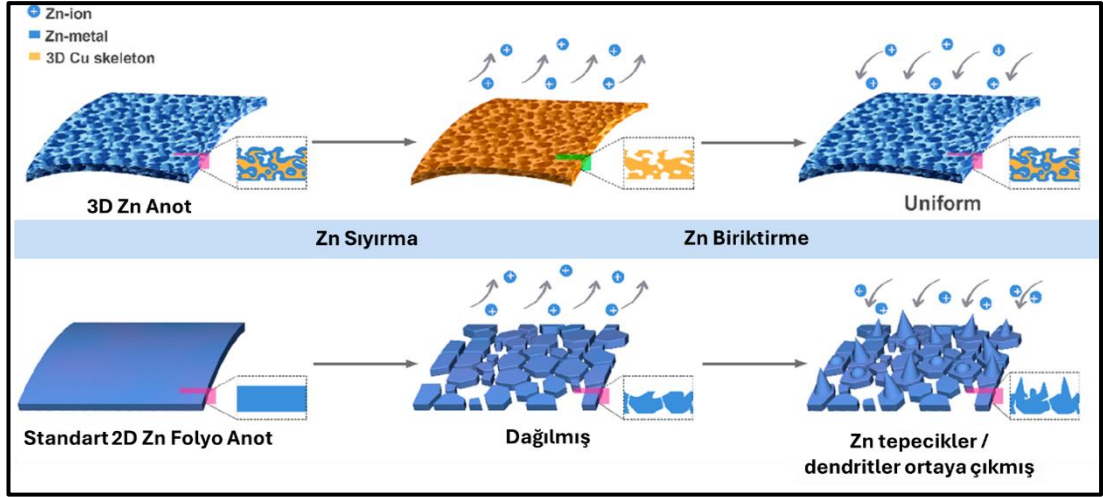
Bahsedilen çalışmalara benzer şekilde Wang ve ark. 2022 yılında 2D yüzey morfolojisine sahip çinko folyoyu polistiren köpük şablon kullanarak 3D morfolojisine getirmeyi başardıklarını duyurdular. Yapılan çalışmada çinko folyo üzerine küresel polistiren taneciklerini tutturmuşlar ve daha sonra bu sistemi çinko metali ile kaplamada kullanmışlardır. Polistiren organik bir çözücü yardımıyla uzaklaştırılmış ve Şekil 2.19'da görüntüleri paylaşılan 3D çinko anot elektrot başarıyla sentezlenmiştir.

Sentezlenen 3D çinko folyonun 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda 1500 döngü ve %80 kapasite tutumunu başarıyla tamamlamıştır [31].



Şekil 2.19: a) 2D Zn folyo üzerine Zn kaplama, b) 3D Zn folyo üzerine Zn kaplama c) Polistiren kalıp kullanılarak sentezlenen 3D Zn anot elektrot [31].

Bir akım toplayıcı kullanılmadan üretilmiş 3D çinko anot elektrotlar 3D morfolojisi sayesinde elektrik alanı ve akım yoğunluğunu homojen dağıtmaları yeni şarj yolları inşa ederek çinko çekirdeklenme potansiyelini düşürmede oldukça başarılıdır [108]. Bu gibi eşsiz özellikler anot elektrotta dentritik gelişimi baskılayarak pilin uzun ömürlü olması sağlamaktadır. Ancak tamamen aktif maddeden yapılmış olmaları ilerleyen döngülerde 3D morfolojilerini kaybetmelerine hatta sistemden uzaklaşan parçalar sebebiyle kapasitelerinde önemli azalmalara neden olmaktadır [109]. Bu konuyla ilgili Kang ve ark. 2D bakır folyoyu kimyasal kazıma (etching) işlemiyle 3D bakır folyo geliştirmişlerdir (Şekil 2.20). Bu 3D bakır folyonun 350 saat test süresini neredeyse %100 kulombik verim ile tamamladığını ve ayrıca elektrokimyasal olarak Zn kaplanarak oluşturdukları 3D çinko anot elektrotun 0.4 A g^{-1} akım yoğunluğunda 300 döngü boyunca 173 mAh g^{-1} kapasite elde ettiklerini bildirmişlerdir [20].

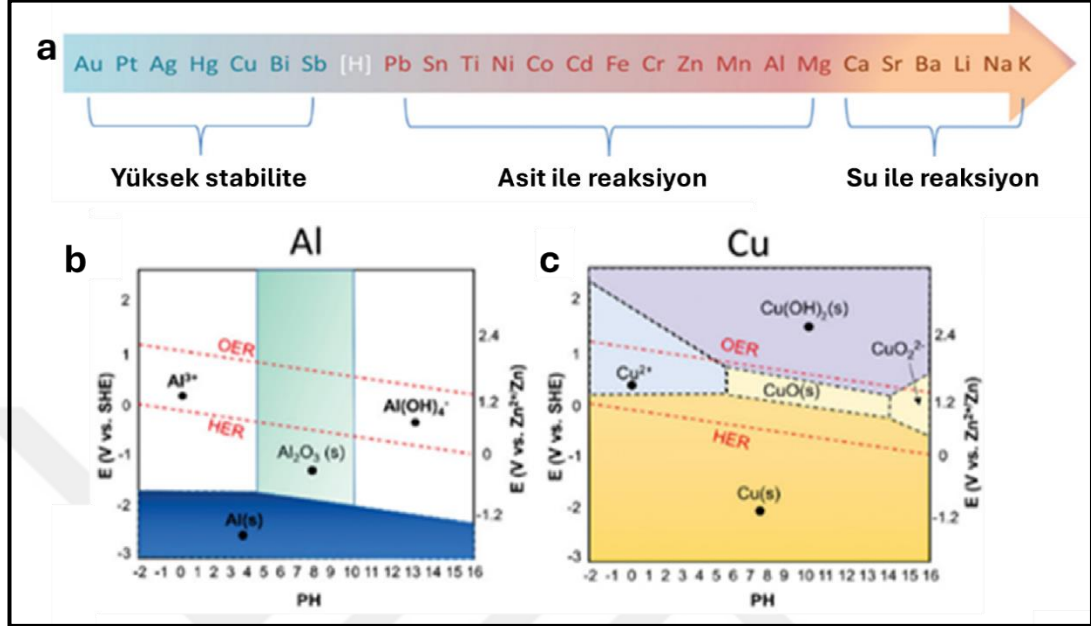


Şekil 2.20: 3D Cu köpük ile 2D Zn anot elektrot şarj/deşarj sonrası için olası durumla [20].

2.1.10.4. Akım Toplayıcılar

Pil sistemlerinde kullanılan akım toplayıcılar, pil aktif maddeleri (Zn/MnO_2 pil için Zn ve MnO_2) için hem bir konak görevinden hem de elektrotları ve harici devreleri elektronik olarak bağlamaktan sorumludur [110]. Akım toplayıcıların yüksek elektrik iletkenliği gibi bazı temel ön koşulları vardır [111]. Ancak sulu çinko pil için akım toplayıcıların suyla reaksiyona girmemesi veya elektrolizi teşvik etmemesi de ayrıca gereklidir. Bu nedenle, güçlü indirgeme gücüne sahip Mg , Ca , Sr , Ba , Li , Na ve K gibi metaller Şekil 2.21a'da gösterildiği gibi suyla yüksek reaktivite gösterirler. Oksijen oluşum reaksiyonu (OER) ve HER gibi su elektroliz reaksiyonları akım toplayıcılarda meydana gelebileceğinden elektrolizi katalize eden metaller (örneğin, HER'yi katalize eden Pt metal) akım toplayıcılar için uygun değildir [112]. Çeşitli voltaj ve pH koşullarındaki kararlılık da sulu elektrokimyasal sistemdeki akım toplayıcılar için malzeme seçiminde önemli bir husustur. Şekil 2.21b ve Şekil 2.21c'de ticari LIB'lerde standart katot akım toplayıcısı olan alüminyumun ve bakırın Pourbaix diyagramı verilmiştir. Diyagrama göre, alüminyumun yüksek voltaj aralığında Al_2O_3 oluşturmak üzere oksitlenmesi beklenen bir durumdur. Yüzeydeki Al_2O_3 tabakası yalnızca pH 5-10 arasındaki değerlerinde stabil olabileceğinden ZnSO_4 , ZnCl_2 ve $\text{Zn}(\text{OTF})_2$ elektrolitleri (pH 3-5 civarında) gibi yaygın olarak kullanılan asidik elektrolitlerle reaksiyona girebilir ve şarj işlemi sırasında iç tabaka Al metalinin daha fazla korozyona uğramasına neden olabilir [113]. Sulu elektrolitlerde alüminyum korozyonunu önlemek için alüminyum folyo üzerine organik veya inorganik

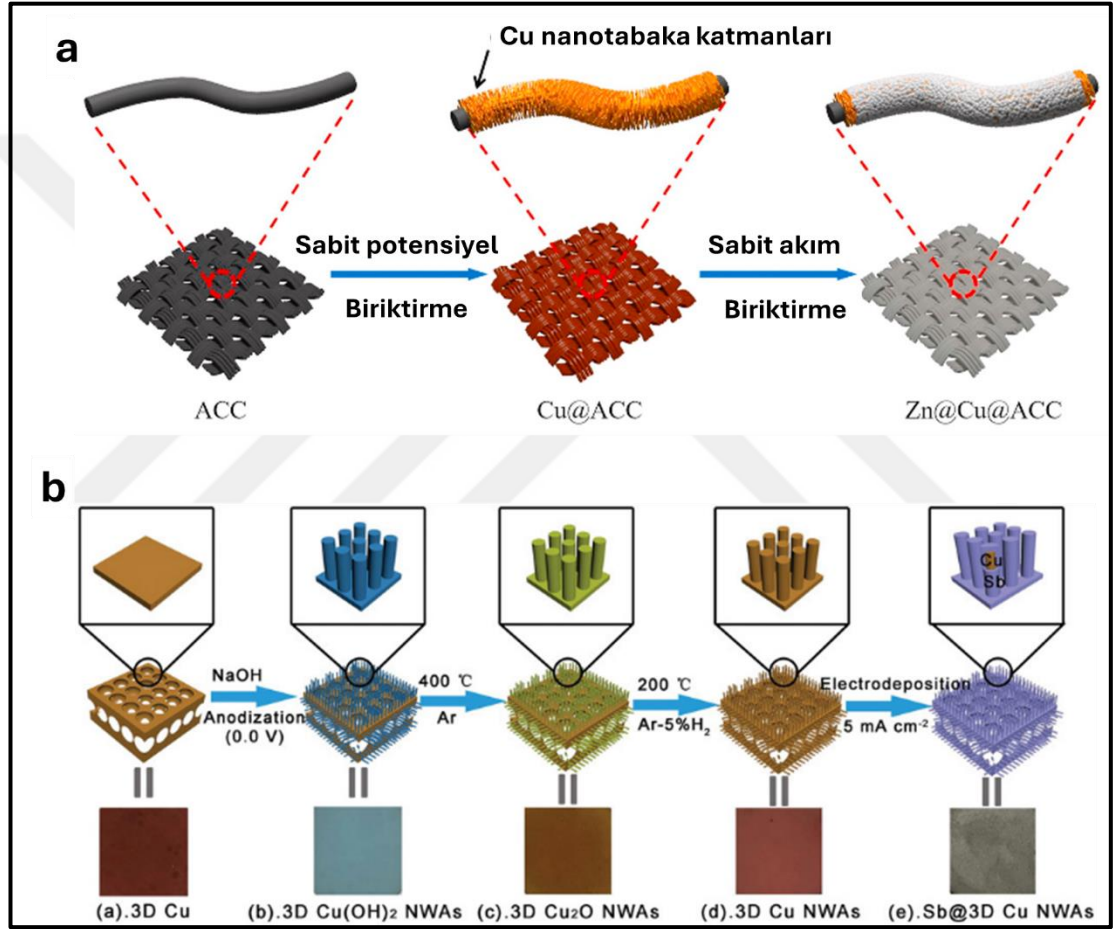
kaplamalar uygulamaya yönelik bazı girişimler olmuştur [114]. Bu sonuç LIB'lerde kullanılan alüminyum ve bakır akım toplayıcıların AZB sistemleri için katot akım toplayıcı olarak kabul edilemeyeceğini göstermektedir [28].



Şekil 2.21: a) Metallerin reaktivite serisi, sulu çözeltideki metallerin b) Al ve c) Cu Pourbaix diyagramları [28].

Gözenekli akım toplayıcıların Zn anot elektrotun çevrim ömrünü iyileştirdiği yapılan çalışmalar ile bilinmektedir [115]. Karbon nanotüpler (CNT'ler) ve grafen bazlı akım toplayıcılarda kullanılmıştır [116]. Ancak, yüksek maliyetin yanı sıra yüksek elektrik iletkenliğine sahip, mekanik olarak sağlam nano mimariler elde etmek zordur. Cu köpük [117], Cu örgü [118] ve Cu nanotabakalar [119] gibi 3D Cu mimarilerinin Zn metal anot elektrotu için uygun ve stabil bir akım toplayıcı olduğu bilinmektedir. Bu stabilitenin nedeni Cu'nun diğer malzemelere kıyasla üstün iletkenliği, yüksek HER aşırı potansiyeli ve 3D yapılarındaki homojen dağılmış akım yoğunluğunun dendritik Zn büyümesini bastırmak için bir anahtar olmasıdır. Zn metal anot için 3D Cu akım toplayıcıları geliştirmek üzere Qian ve ark. aktifleştirilmiş karbon kumaş üzerine elektrokimyasal olarak bakır kaplamış daha sonra %5 sülfürik asit ile aşındırmış ve son olarak elektrokimyasal yöntemle Zn metali kaplamışlardır. Daha sonra elde ettikleri 3D Zn anot elektrotu sulu Zn pil sisteminde kullandıklarını rapor etmişlerdir [119]. Fan ve ark. Cu köpükten yola çıkarak Şekil 2.22b'deki gibi 5 basamaklı sentezin ardından Sb@Cu nanotel üretmiş ve sodyum-iyon batarya sisteminde akım toplayıcı olarak kullandıklarını bildirmişlerdir [120]. Bu çalışmalara benzer şekilde birçok

çalışma yapılmaktadır. Bununla birlikte, ticari Cu köpük ağır ve pahalıdır. Örneğin, 300 μm kalınlığındaki Cu köpük (sıkıştırılmamış) yaklaşık 55 mg cm^{-2} iken 10 μm kalınlığındaki ticari Cu folyo yaklaşık 9 mg cm^{-2} gelmektedir [121]. Ayrıca, ticari Cu köpüklerin genellikle gözenek boyutu ve geometrisi kontrol edilemez. Hafif, yüksek iletkenliğe sahip bir mimari elde etmek zorunlu bir görev olduğundan Cu'daki gözeneklerin optimize edilmesi geliştirmenin bir sonraki aşaması için kritik bir adım olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durumda alternatif köpük üretim yöntemlerine başvurmak gerekmektedir.



Şekil 2.22: Karbon kumaş akım toplayıcıdan 3D Zn anot sentez basamakları [119] ve b) 5 basamaklı 3D akım toplayıcı sentezi [120]

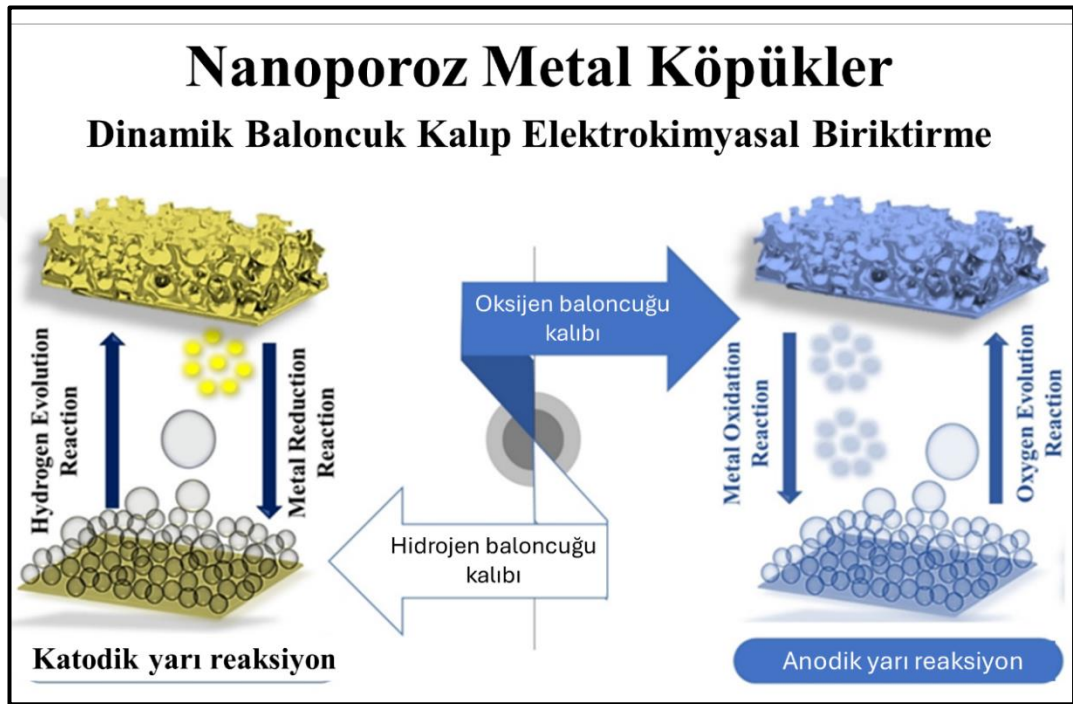
2.1.11. Dinamik Baloncuk Kalıbı Tekniği ile Köpük Sentezi

Günümüzde fosil yakıtlarla ilişkilendirilen sera gazı emisyonlarının potansiyel çevresel tehditleri güneş, rüzgâr veya gel-git enerjisi gibi alternatif ve çevre dostu enerji kaynaklarına ihtiyacımız olduğunu göstermektedir [122]. Ancak, bu kaynakların

kesintili güç üretim doğası nedeniyle elektrokimyasal enerji depolama ve enerji üretimi ve dönüşüm teknolojilerine olan ihtiyaç kaçınılmaz hale gelmiştir [123]. Bilim insanlarını bu sistemlerde kullanılmak üzere bol, düşük maliyetli ancak yüksek performanslı elektrot malzemeleri aramaya yönlendirmiştir [124]. Son yıllarda, bileşimi ve yapısal mühendisliği optimize ederek aktif yüzey alanını, aktif bölgeleri ve elektrolit kütle difüzyonunu artırarak elektrokimyasal depolama sistemlerinin performansını iyileştirmek için önemli çabalar sarf edilmiştir [125]. Bu bağlamda, “nano-yapılı metal köpükler” (NMK), benzersiz bileşimleri, yüksek mekanik özellikleri ve mikro yapıları sayesinde olağanüstü termal ve elektriksel iletkenlik, yüksek katalitik potansiyele sahip geniş yüzey alanı, ince gözenek boyutu, olağanüstü güç/ağırlık oranı ve ultra düşük kütle yoğunluğu sebebiyle ilgi çekici olmuştur [126]. NMK'lerin hazırlanması için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları; alaşım dağıtma (dealloying) yöntemi [127], metal tuzu yakma yöntemi [126], şablon üzerine kimyasal veya elektrokimyasal biriktirme [128], ve indirgeme kaynaklı ayırıştırma gibi çeşitli yöntemler rapor edilmiştir [129]. Birleştirilmiş mimariye, ayarlanabilir şekil/gözenek boyutuna ve homojen dağılımına sahip NMF'ler sıklıkla yumuşak ya da sert şablonlama yöntemleriyle sentezlenmektedir [128]. Şablonlu elektrokimyasal biriktirmede metal öncüllerin şablon yapıcı ajanlar ile kontrollü bir şekilde metalik hale indirgenmesi ve ardından şablon oluşturuca ajanın yapıdan uzaklaştırılmasıyla istenilen gözenekler ortaya çıkartılmaktadır [130]. Bazı şablon oluşturuca ajanın yapı içerisinde uzaklaştırılabilmesi için sert asidik/bazik kimyasallar ya da yüksek sıcaklık kullanılabilir. Bu da NMF'lerin gözenek yapısında deformasyonlara yol açabilmektedir [131].

Son yıllarda, şablonsuz elektrokimyasal biriktirme tekniği veya DHBT tekniği, herhangi bir ek organik veya inorganik şablon kullanmadan gözenekli ve kontrollü 3D morfolojilere sahip metalik köpük sentezine izin vermektedir [132]. DHBT, NMF'lerin hazırlanması için etkili, kolay ve çevre dostu bir yöntemdir [133]. Çünkü DHBT tekniği sulu bir ortam içerisinde katı-sıvı-gaz üç fazlı ara fazlar kullanılarak tek bir elektrokimyasal hücre içerisinde birkaç saniyede çevre için zararlı herhangi atık üretmeden ve düşük enerji tüketimi ile oldukça gözenekli metal köpük üretebilmektedir. Elektrokimyasal bir hücrede yüksek akım yoğunluğunda katotta HER ve anotta OER meydana gelir. DHBT tekniğinde elektrotlarda üretilen bu hidrojen ve oksijen gazı kabarcıkları, elektrokimyasal biriktirme işlemi ile beraber

gerçekleşir ve bu da metalik büyüme mekanizmasını bozan bir şablon görevi görür [134]. Hem DHBT yöntemi [29] hem de dinamik oksijen kabarcığı şablon (DOBT) yöntemi [135] ile yüksek poroz morfolojiye, yüksek yüzey alanına, ayarlanabilir gözenek boyutlarına ve açık gözenekli yapıya sahip NMF'lerin hazırlanabilmesi için elverişlidir (Şekil 2.23’de DHBT ve DOBT tekniklerine ait şematik çizim verilmiştir). Ancak literatürde DHBT tekniği ile üretilen NMF'ler hakkında birçok çalışma rapor edilmiş olmasına rağmen hiçbir DOBT tekniğine yeterince odaklanmamıştır [130].



Şekil 2.23: DHBT ve DOBT tekniklerine ait şematik çizim [130].

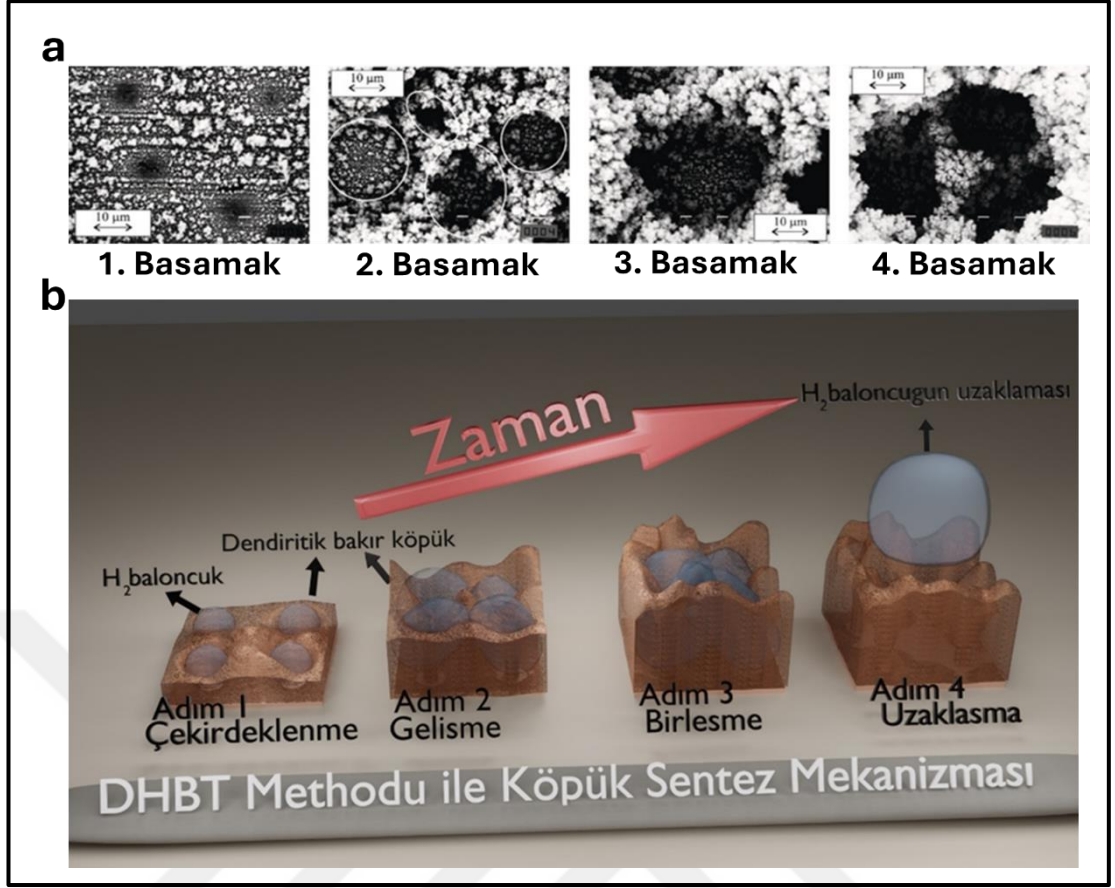
2.1.12. DHBT Tekniği ile Bakır Köpük (CuF) Sentez Mekanizması

DHBT tekniğinde CuF sentezi sırasında Cu²⁺ iyonunun (Eşitlik 2.20’de) ve H⁺ iyonunun indirgenme reaksiyonu (Eşitlik 2.21’de) 2 elektrokimyasal reaksiyon ile gerçekleşir. Katodik olarak gerçekleşen bu reaksiyonlar sırasında hem H₂ gazı üretimi hem de metal birikimi aynı anda gerçekleşir. DHBT tekniği ile hiyerarşik yapıli bir metalik köpük Şekil 2.24’te gösterildiği gibi temelde 4 basamakta gerçekleşir. Bu bölümde bu basamaklar sırasıyla anlatılmaya çalışılacaktır.



DHBT tekniği ile Cu köpük sentez basamakları;

1. Çekirdeklenme basamağı: ilk basamakta H_2 kabarcıklarının çevresinde bakır taneleri oluşmaya başlanmaktadır. Hidrojen üretiminin artmasıyla beraber küçük kabarcıkların oluştuğu, belirli bir boyuta kadar büyüdüğu ve Cu dendritleri köpüklerin etrafında gelişerek ilk köpük şablonu oluştuğu görölmektedir [136].
2. Gelişme basamağı: Galvanostatik elektrolizden sonra biriken bakırın yüzeye yapışık kalan hidrojen kabarcıklarının etrafında büyüdüğu, düzenli (daire şeklinde) ve düzensiz (üstten bakıldığında elips şeklinde) boşluklar oluşturduğu fark edilebilir [30].
3. Birleşme basamağı: Büyüyen H_2 gazı kabarcıkları yan duvarlarda gelişen dentritik bakır duvarların etkisiyle birleşerek yukarıya doğru hareket etmeye başlanmaktadır. Bu aşamada biriken metal köpükler iki tür gözeneklilik sergilemektedir. İlki daha büyük, birleşik kabarcıklar tarafından oluşturulan makro gözenekler olup, ikincisi ise Cu dendritler üzerinde küçük hidrojen kabarcıklarının kuvvetli oluşumuyla kanallar olarak oluşturulan mikro gözeneklerdir (makro gözeneklerin duvarları içindeki gözeneklilikler) [136].
4. Uzaklaşma basamağı: Elektroliz ilerledikçe makro gözeneklerin boyutunun arttığı görölmektedir. Akım toplayıcısına yakın bölgelerde küçük ancak çok sayıda gözenek görülürken, çözelti arayüzüne yakın bölgelerde daha az sayıda ancak daha büyük gözeneklere sahip hiyerarşik yapılı bir köpük oluşturmaktadır [137].



Şekil 2.24: Dendritik bakır köpük gelişim mekanizması a) SEM görüntüsü [136] b) 3D gösterimi.

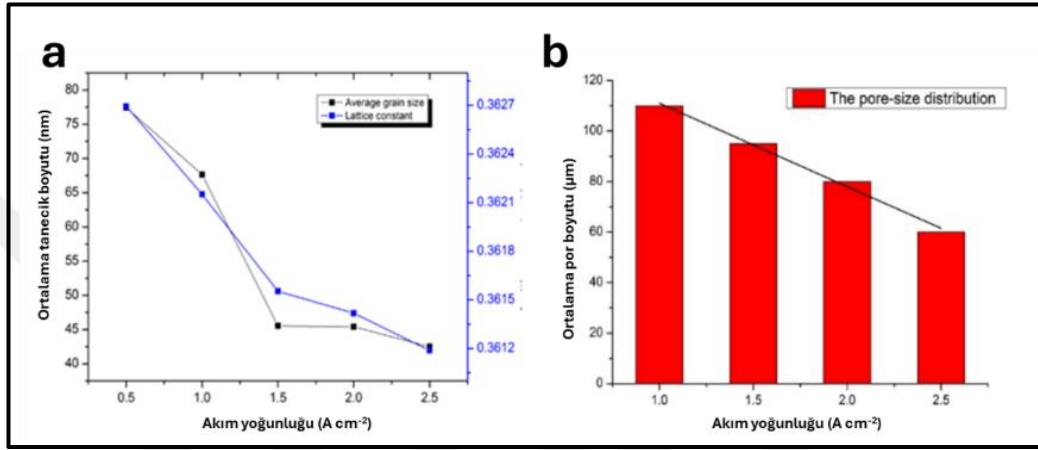
2.1.13. Sentez Parametrelerinin CuF'nin Fiziksel Özellikleri Üzerindeki Etkileri

CuF sentezi akım yoğunluğu, biriktirme süresi, elektrolit konsantrasyonu, banyo sıcaklığı, akım toplayıcı etkisi ve katkı maddelerinin eklenmesi gibi çeşitli parametreler tarafından doğrudan etkilemekte ve bu da gözenekli metalin morfolojisini ve mekanik mukavemetini değiştirmektedir [138, 139]. Bu parametrelerin net etkisi aşağıdaki bölümlerde kısaca açıklanmıştır.

2.1.13.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Geleneksel elektrokimyasal biriktirme yöntemlerinde metal indirgeme süreçleri için daha düşük akım yoğunluğu tercih edilmektedir. Çünkü düşük akım yoğunluklarında daha pürüzsüz ve sıkı yüzeyler elde edilebilmektedir [140]. Ancak DHBT tekniğinde, kabarcık oluşturmak ve hızlandırmak için daha yüksek akım yoğunluğu

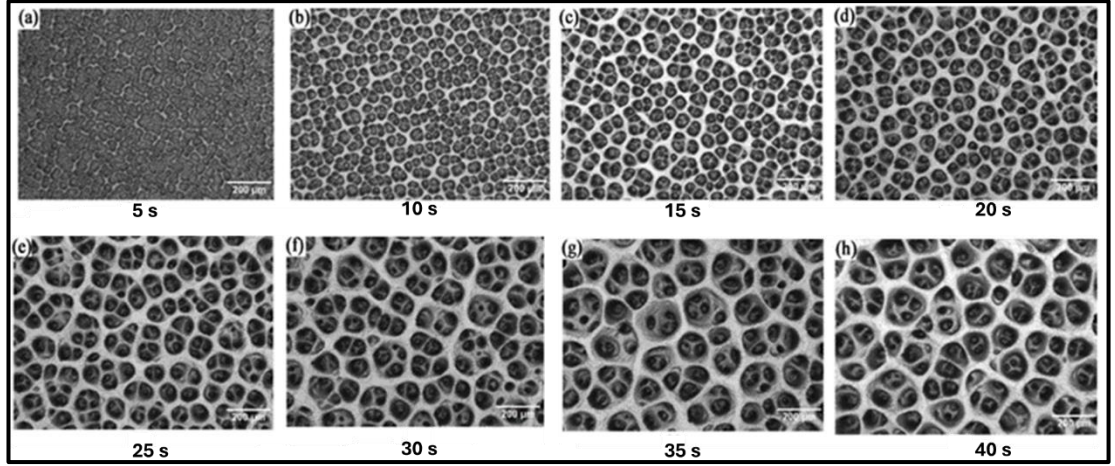
gerekmektedir. Bu nedenle akım yoğunluğunun artırılması ya da azaltılması oluşturulacak köpüğün morfolojisini doğrudan etkileyecek en önemli parametrelerden biri olmaktadır. Niu ve ark. farklı akım yoğunluklarında ($0.5-2.5 \text{ A cm}^{-2}$) DHBT tekniğini kullanarak CuF üretmiş ve akım yoğunluğunun köpük morfolojisi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmaya göre akım yoğunluğunun artırılması köpük yapısını oluşturan dentritik Cu tanecik boyutunu ve ortalama köpük por çaplarının küçüldüğü görülmüştür (Şekil 2.25) [139].



Şekil 2.25: Akım yoğunluğunun köpük yapısına etkisi a) ortalama tanecik boyutunun değişimi ve b) ortalama por çapındaki değişim [139].

2.1.13.2. Biriktirme Süresinin Etkisi

DHBT ile üretilmiş CuF'nin yapısı, gözenekliliği ve kalınlığı büyük ölçüde biriktirme süresine de bağlıdır. Biriktirme süresi de akım yoğunluğu gibi kritik bir parametredir. Çünkü elektrolit içinde negatif elektrotun yüzeyinden üretilen hidrojen kabarcığının oluşması, birleşmesi ve ayrılması tamamen zamana bağlıdır. Dey ve ark. ve Zhang ve ark. sabit akım yoğunluğunda yaptıkları çalışmada, biriktirme süresinin artmasıyla Cu köpüğün gözenek çapının arttığını raporlamışlardır [30, 141]. Şekil 2.26'da farklı biriktirme sürelerinde sentezlenen CuF'nin lazer konfokal tarama mikroskobu görüntüleri gösterilmektedir. Biriktirme süresi arttıkça gözenek boyutu ve gözenek kalınlığının da önemli ölçüde bir artış gösterdiği görülmektedir. Sonuç olarak zamanla ters orantılı şekilde birim alandaki gözenek sayısının veya gözenek yoğunluğunun azaldığını göstermektedir [30].



Şekil 2.26: DHBT ile zamana bağlı üretilen CuF'nin lazer konfokal tarama mikroskobu görüntüleri [30].

2.1.13.3. Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi

DHBT ile CuF'nin sentez elektroliti iki temel bileşenden oluşmaktadır. Metalik Cu üretimini sağlayabilmek için gereken iki bileşen; biri suda çözünebilir bakır tuzu (genellikle CuSO_4), diğeri ise çözelti içerisinde H^+ derişimini arttırmak için kullanılan H_2SO_4 . Genellikle Cl^- iyonu içeren bileşikler tercih edilmez. Çünkü sentez sırasında Cl_2 gazı oluşma riski insan ve çevre sağlığı için tehlikeli olmaktadır [142]. Elektrolit içerisindeki bakır tuzunun ve asit derişiminin köpük morfolojisine olan etkisini incelemek için Shin ve ark. 2004 yılında bir çalışma yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada, CuSO_4 konsantrasyonu 0.2 M'den 0.8 M'ye çıkartıldığında, Cu biriktirme oranı artarken, gözenek boyutu ve dentritik Cu dallarının kalınlığında neredeyse hiç değişiklik olmadığını, asit konsantrasyonun derişiminde ise gözenekliliğinin belirlenmesinde neredeyse hiç rol oynamadığını rapor etmişlerdir [132, 143].

2.1.13.4. Elektrolit Sıcaklığının Etkisi

Bir diğr önemli parametre de elektrolit sıcaklığıdır. Niu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmaya göre elektrolit sıcaklığının CuF yüzey özelliklerini büyük ölçüde etkilediği iddia edilmektedir. Bu çalışmaya göre elektrolit sıcaklığındaki artış ile daha fazla H_2 gazı üretiminin meydana geldiği ve bunun da daha büyük bir kabarcık oluşumuna neden olduğu sonucu çıkartılmıştır. Bu durum, CuF'nin gözenek boyutunun artması ile kabarcıklar arasındaki ara mesafenin artmasına yol açar. Ancak, 40 °C'nin üzerindeki bir elektrolit sıcaklığı, CuF tanecik boyutunun küçülmesine

neden olurken dendrit yapı üzerinde zararlı bir etkiye de sahiptir. Biriktirme süresinin veya elektrolit sıcaklığındaki değişimin Cu köpüğün kristal yapısı üzerinde neredeyse hiç etkisi olmadığı ayrıca belirtilmektedir [139].

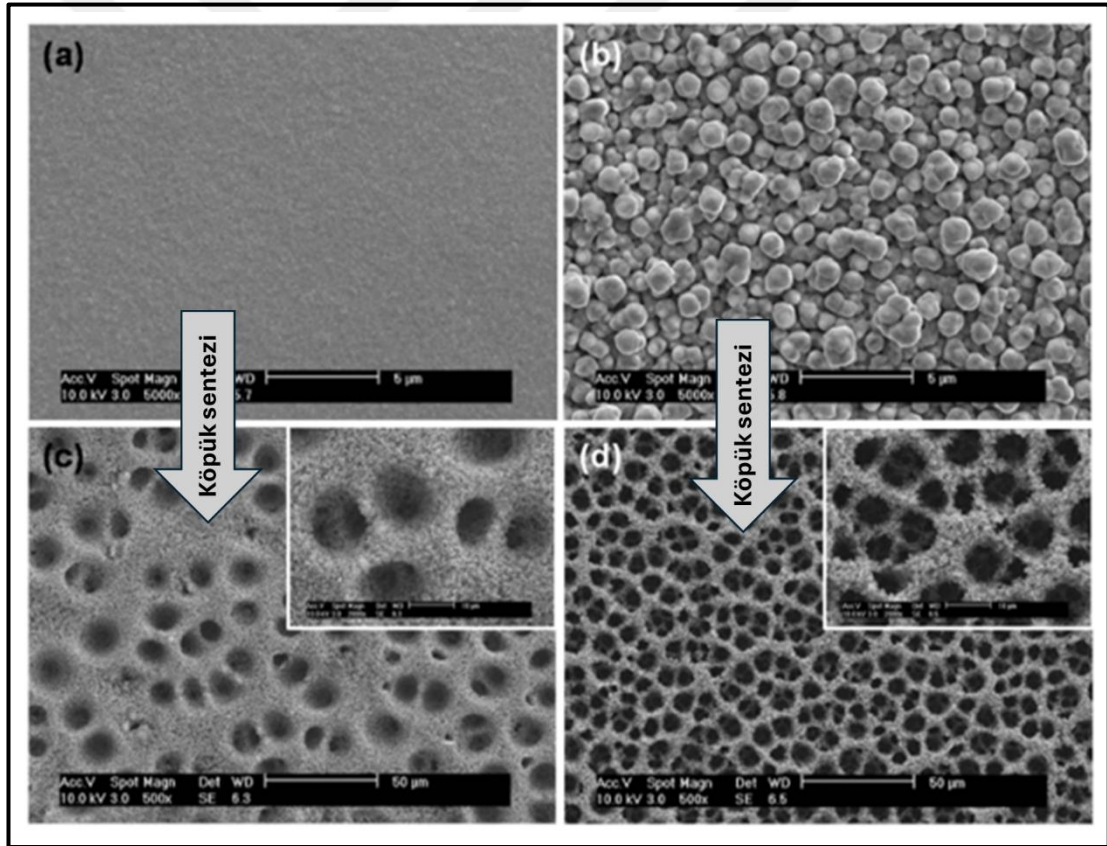
2.1.13.5. Elektrolit Katkı Maddelerinin Etkileri

CuF sentezi yapılan temel elektrolite (CuSO_4 ve H_2SO_4) ilave olarak farklı katkı maddelerinin eklenmesi köpük tanecik morfolojilerini önemli ölçüde değiştirdiği fark edilmiştir. CuF dendritik taneciklerinin şekli, boyutu ve gözenekliliğinin değişmesi köpüğün mekanik özellikleri etkilemektedir. Cu dendritiklerinin tanecik boyutunun kontrolü daha önce araştırmacılar tarafından çalışılmıştır ve sülfatların, klorürlerin [144] ve bromürlerin [145] dendritik taneciklerin boyunun azalmasında rol oynadığı öne sürülmüştür. Benzer şekilde, setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) [146] ve asetik asit [144] gibi katkı maddeleri suyun yüzey gerilimini düşürerek H_2 baloncuklarının birleşmelerini engeller. Bu da köpük gözenek boyutunun daralmasına ve dendritik tanecik boyutunu $50\ \mu\text{m}$ 'den $25\ \mu\text{m}$ 'ye düşmesine sebep olmaktadır [144]. Kim ve ark. NH_4^+ , Cl^- gibi farklı iyonların, polietilen glikol (PEG) ve 3-mercaptopropan sülfonik asit (MPSA) gibi polimerlerin katkı maddesi olarak eklenmesinin biriken CuF'nin mekanik ve yapısal özellikleri üzerindeki etkilerini raporlamışlar. Tüm katkı maddeleri arasında NH_4^+ , katot yüzeyinde adsorbe olduğu için hidrojen evriminin yanı sıra CuF'nin birikiminin en etkili baskılayıcı katkı maddesidir [147]. Bu nedenle, daha az yoğun dallanma ve dolayısıyla mekanik olarak güçlü bir Cu köpük ile daha büyük bir gözenek çapı elde edilmektedir. Aksine, Nam ve ark. benzotriazol (BTA) ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ün bir arada kullanımıyla yüksek esnekliğe ve daha az mekanik direnç sahip, üzüm taneciklerine benzeyen bir CuF morfolojisinin elde edildiğini bildirmiştir [148]. Tan ve ark. CuF'nin morfolojisi ve mikro yapısının Br^- iyonlarının eklenmesiyle nasıl değiştiğini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada Br^- iyonunun eklenmesinin gözenek boyutunun arttığı, köpük kalınlığının ve yoğunluğunun dendritik büyüme ile daha az gözenekli hale geldiğini bildirmişlerdir [145].

2.1.13.6. Akım Toplayıcının Etkileri

CuF sentezinin gerçekleştirileceği akım toplayıcı morfolojisi, Cu köpüğün morfolojik mimarisi için kritik bir rol oynamaktadır. CuF'nin gözenekli morfolojik yapısı ve mekanik özellikleri büyük ölçüde elektrolit içeriğine ve akım toplayıcı arasındaki

yapışma mukavemetine bağlıdır. Kim ve ark. pürüzsüz ve poroz olmak üzere iki farklı tip Cu akım toplayıcı üzerine CuF sentezi gerçekleştirildiğini bildirmiştir (Şekil 2.27). Her iki akım toplayıcı üzerine sentezi gerçekleştirilen CuF, pürüzsüz akım toplayıcıdan kolayca ayrılmaktayken, poroz akım toplayıcı ile daha sıkı tutunduğundan kolayca ayrılmadığı iddia edilmektedir. Ayrıca pürüzsüz akım toplayıcı üzerinde sentezlenen CuF'nin daha pürüzsüz homojen morfolojiye sahip iken (Şekil 2.27c), poroz akım toplayıcı üzerinde ise daha gözenekli CuF'nin sentezlendiğini (Şekil 2.27d) ve bu durumun sentez sırasında üretilen H₂ kabarcıklarının davranışının farklılığından kaynaklandığı ileri sürülmüştür. Yani, pürüzlü bir akım toplayıcıda H₂ kabarcıkları daha küçük parçalara bölünerek daha küçük gözeneklere ve daha ince por duvarlarına sebep olurken, pürüzsüz akım toplayıcı daha büyük gözenek ve çok kalın por duvarlarına sahip olduğu ifade edilmiştir [149].



Şekil 2.27: Akım toplayıcının köpük yapısına etkisi [149].

3.DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Tez Çalışması Kapsamında Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasallar Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler.

Kimyasal Adı	CAS-No
Hidroklorik asit (HCl)	7647-01-0
Etil alkol (C ₂ H ₆ O)	64-17-5
Aseton (C ₃ H ₆ O)	67-64-1
Bakır sülfat pentahidrat (CuSO ₄ .5H ₂ O)	7758-99-8
Sodyun klorür(NaCl)	7647-14-5
Sülfürik asit (H ₂ SO ₄ , 95.0-98.0%)	7664-93-9
Çinko sülfat heptahidrat (ZnSO ₄ .7H ₂ O)	7446-20-0
Sodyum sülfat (Na ₂ SO ₄)	7757-82-6
Sodyum dodesil sülfat (C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na)	151-21-3
Borik asit (H ₃ BO ₃)	10043-35-3
Mangan sülfat monohidrat (MnSO ₄ .H ₂ O)	10034-96-5
Potasyum permanganat (KMnO ₄)	7722-64-7
Polivinilidin Florür (PVDF)	872-50-4
N-Metil-2-Pirrolidon (NMP)	24937-79-9
Süper-P	1333-86-4

3.2. Tez Çalışması Kapsamında Kullanılan Cihazlar

3.2.1. X Işını Kırınım Analizi (XRD)

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen akım toplayıcıların, anot elektrotların ve katot aktif maddenin kristal yapılarını ve sentez sırasında herhangi bir safsızlık gelişimi hakkında bilgi almak için XRD (Rigaku, Japonya) analizi yapıldı.

3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen akım toplayıcıların, anot elektrotların ve katot aktif maddenin yüzey morfolojisi değerlendirmek için (FEI-Nova, Amerika) SEM kullanıldı. Ayrıca akım toplayıcıların ve anot elektrotların enine-kesit görüntüleri ve kalınlık ölçümleri için Thermo Fisher Phenom Particle X cihazı kullanıldı.

3.2.3. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) ve Elementel Haritalama

Anot elektrotların içeriğindeki elementel çinko (Zn) ve bakır (Cu) dağılımını değerlendirmek için Thermo Fisher Phenom ParticleX cihazı kullanıldı.

3.2.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alan Analizi

Sentezi gerçekleştiren akım toplayıcıların ve ticari bakır köpüğün spesifik yüzey alanı, 77 K'de (Micromeritics Gemini VII, Amerika) N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi kullanılarak BET analizi ile belirlendi.

3.2.5. Bakır Köpük Akım Toplayıcı Sentezi

Tez kapsamında sentezi planlanan 3 boyutlu poroz bakır akım toplayıcı sentezi Rigol DP832A ve doğru akım (DC) ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. Elektrokimyasal Ölçümler

Tez kapsamında sentezlenen akım toplayıcılar ve ticari bakır köpük üzerine çinkonun biriktirilmesi, tam hücre döngüsel voltametri (CV) ve bütün elektrokimyasal impedans ölçümleri Autolab PGSTAT204 (Metrohm) ile oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

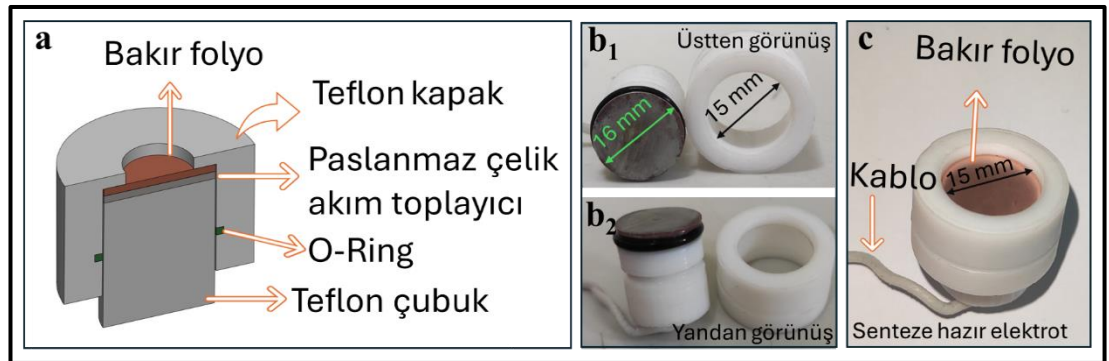
3.2.7. Batarya Ölçümleri

Akım toplayıcı ve anot elektrotların asimetrik, simetrik ve tam hücre test çalışmaları Neware BTS-4000 serisi 8 kanallı batarya test cihazı ile yürütülmüştür.

3.3. Köpük Sentezinde Kullanılan Elektrotun Hazırlanması

Tez kapsamında yapılacak poroz bakır köpüğü homojen bir şekilde üretebilmek için çeşitli akım toplayıcıları denenmiştir. Bunlar 0.5 cm x 1 cm bakır levha, 0.5 mm x 2 cm uzunluğunda bakır tel, içerisinde bakır folyo yerleştirilmiş teflon hücre (Quartz Crystal Microbalance (QCM) hücresi) ve özel olarak geliştirilmiş sentez elektrotudur.

Özel olarak geliştirilen sentez elektrotu QCM hücresinden esinlenerek tasarlandı. Tasarlanan elektrotta ait 3 boyutlu çizim Şekil 3.1a'da verilmiştir. Elektrot; teflon kapak, teflon çubuk, paslanmaz çelik akım toplayıcı, sızdırmazlık elemanı (O-ring), elektriksel bağlantının yapıldığı bakır kablo ve sentez yapılacağı akım toplayıcısı saf bakır folyo olmak üzere 6 parçadan oluşmaktadır. Akım toplayıcı olarak görev yapan paslanmaz çelik (Şekil 3.2b1) yüzeyi 16 mm çapında dairesel olarak üretilmiştir. Üst kapakta 15 mm çapında dairesel bir delik açılarak sentez alanının kontrol altında tutulabilmesi için düşünülmüştür. Şekil 3.1b2'de elektrotun yandan görünüşüne ait dijital fotoğrafı verilmektedir. Elektrotu bakır köpük sentezine hazırlamak için ilk olarak bakır folyo 16 mm çapınca panç kalemi (ucu keskin yuvarlak boru) ile kesildi ve aseton ile üzerindeki yağ/kir tabakası temizlendi. Temizlenen bakır folyolar 16 mm çapındaki paslanmaz çelik üzerine yerleştirildi ve üzerine kapak dikkatlice kapatıldı. Kapağın sıkıca kapatıldığından emin olduktan sonra mekanizma senteze uygun hale getirildi. Şekil 3.1c'de ise elektrotun senteze hazır dijital fotoğrafı gösterilmiştir.



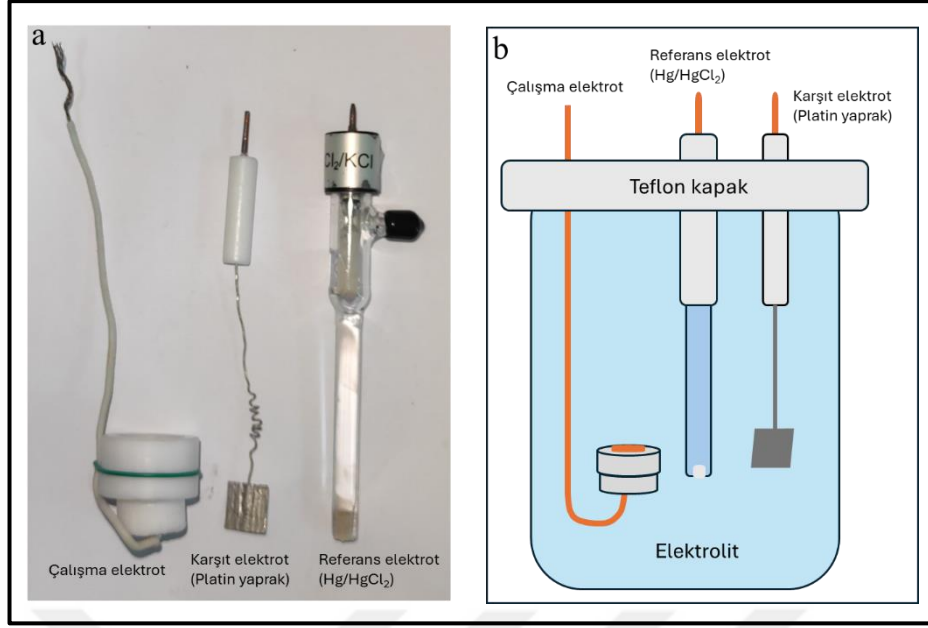
Şekil 3.1: Bakır köpük sentezi için geliştirilen elektrot a) elektrotun 3 boyutlu tasarımı, b) (b₁-b₂) farklı açılardan fotoğrafı ve c) sentez için hazır kurulu elektrot.

3.4. DHBT Yöntemi ile Köpük Sentezi

DHBT metodu, hidrojen kabarcığı şablon olarak kullanarak elektrokimyasal biriktirmeye dayalı 3 boyutlu (3D) poroz yapılar üretmek için kullanılmakta olan bir yöntemdir [132]. Literatürde pil, [29] süperkapasitör, [150] hidrojen sentezi uygulamalarında, [151] ve elektrokatalizörler [152, 153] gibi birçok alanda kullanılmaktadır. DHBT yöntemiyle 3D poröz bakır köpük (CuF) sentezi literatüre uygun olarak 2 elektrotlu sistemde üretilmiştir [30]. Sentez, çeşitli akım toplayıcılar üzerine gerçekleştirildi. Elektrokimyasal sistemde karşıt (yardımcı) elektrot olarak platin plaka (1 cm x 1 cm) kullanıldı ve doğru akım (DC) güç kaynağı (Rigol DP832A) kullanılarak üretildi. Sentez için, ilk olarak çeşitli akım toplayıcıların yüzeyinde bulunan yağ ve oksit tabakası %10 HCl/etanol/su karışımı ile temizlendi. Daha sonra, 0,2 M bakır (II) sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 1,5 M sülfürik asit (H_2SO_4 , %95.0-98,0) ve 0,01 M sodyum klorür (NaCl) içeren sulu bir çözelti içerisine yerleştirildi. 3D poröz köpük (CuF) hazırlamak için elektrota çeşitli sürelerde (5s (CuF5), 10s (CuF10), 20s (CuF20)) 2 A cm^{-2} sabit akım yoğunluğu uygulandı. Hazırlanan 3D bakır köpükler dikkatlice 3 kez su/etanol karışımı ile yıkandı. Sentez herhangi bir karıştırıcı olmadan oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.5. Bakır Köpüklerin Üzerine Zn Biriktirilmesi

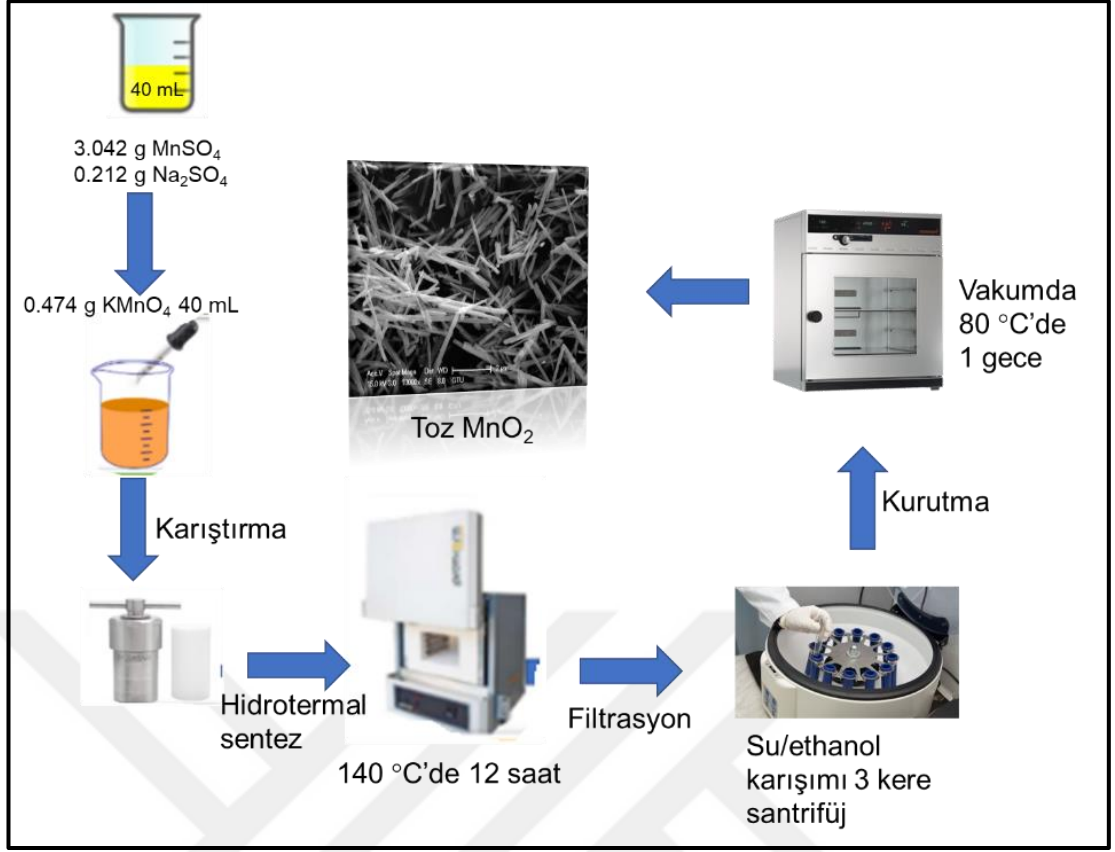
Çinko biriktirilmesi, tez kapsamında sentezlenen akım toplayıcılara CuF5, CuF10, CuF20 ve ticari bakır köpük (Commercial Copper foam (CCuF) üzerine elektrokimyasal olarak 3 elektrotlu bir sistem kullanılarak sentezlendi [31]. Referans elektrot olarak Hg/HgCl_2 , karşıt elektrot olarak platin plaka elektrot (1 cm x 1 cm) ve çalışma elektrotu olarak sentezlenen akım toplayıcıları (CuF ve CCuF elektrotları) kullanıldı. Çinko sentezi için kullanılan elektrolit, 7,5 g çinko sülfat heptahidrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 7,5 g sodyum sülfat (Na_2SO_4), 0,72 g sodyum dodesil sülfat ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$) ve 0,9 g borik asit (H_3BO_3) kimyasalları 60 mL deiyonize suda çözülerek hazırlandı [31]. Elektrotlara 900 saniye boyunca 40 mA cm^{-2} akım yoğunluğu uygulandı. Sentez sonrası elektrotlar saf su ile yıkanarak kurutuldu. Tüm sentezler Autolab PGSTAT204 (Metrohm) cihazında gerçekleştirildi. Sentez sonrası Zn/CuF5, Zn/CuF10, Zn/CuF20 ve Zn/CCuF anot elektrotları elde edildi. Sentez için kullanılan 3 elektrot sistemi ve 3 elektrot şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2: Metalik Zn sentezi için kullanılan a) 3 elektrot sistemi dijital fotoğrafı ve b) 3 elektrot sisteminin şematik çizimi

3.6. Katot Aktif Madde α -MnO₂ Sentezi

Bölüm 3.5'te belirtildiği üzere sentezi gerçekleştirilen anot elektrotlar ile tam hücre oluşturmak için α -MnO₂ katot aktif materyali sentezi gerçekleştirildi. Sentez literatüre uygun olarak hidrotermal sentez yöntem kullanılarak gerçekleştirildi [24]. Sentez prosedürü Şekil 3.4a'da verilmiştir. Sentez için A ve B olmak üzere iki ayrı çözelti hazırlandı. A çözeltisi; 200 ml beher içerisinde 3,042 g manganез sülfat monohidrat (MnSO₄·H₂O), 0.212 g sodyum sülfat (Na₂SO₄) 40 mL deiyonize su ile homojen bir çözelti oluşana kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. B çözeltisi; 100 ml beher içerisinde 0,474 g potasyum permanganatın (KMnO₄) 40 mL homojen sulu çözeltisi hazırlandı ve ardından B çözeltisi damlatma hunisine alınarak A çözeltisinin üzerine damla damla eklendi. Karışım 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile 200 rpm'de karıştırıldı ve Şekil 3.4b'de fotoğrafı bulunan 100 mL teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarıldı. Programlanabilir bir fırında 5 °C dk⁻¹ hızında 140 °C'ye ısıtıldı ve 12 saat bekletildi. Son olarak, elde edilen süspansiyon birkaç kez su/alkol karışımıyla yıkanarak santrifüj ile (6000 rpm, 4 dk) çöktürüldü. Nihai ürünler bir gece boyunca 80 °C'de vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 3.4: α -MnO₂ katot aktif malzemenin sentez prosedürü.

3.7. Katot Çamuru ve α -MnO₂ Katot Elektrotun Hazırlanması

3.7.1. Katot Çamurunun Hazırlanması

Sentezi gerçekleştirilen α -MnO₂ katot aktif madde ile katot elektrot üretimi için ilk basamak katot çamurunun hazırlanmasıdır. Katot çamuru, aktif madde α -MnO₂ ile iletkenlik ajanı (Super-P) ve bağlayıcı (Polivinilidin Florür, PVDF) kullanılarak hazırlanır. Katot çamuru literatüre uygun olarak kütlece 7:2:1 oranı kullanılarak hazırlandı [154]. Bu oran içerisinde kütlece 7 birim aktif madde α -MnO₂, 2 birim iletkenlik ajanı Super-P, 1 birim PVDF katısı ve çamurlaştırıcı sıvı olarak N-Metil-2-Pirrolidon (NMP) çözücüsü kullanıldı.

Katot çamuru hazırlığında 0.5 g α -MnO₂ katısı tartıldı, daha sonra 2 birim olacak şekilde 0.143 g Süper-P tartıldı ve bu iki tartım 100 ml akik havan içerisinde en az 5 dakika ezilerek karıştırıldı. Daha sonra 1 birim bağlayıcı olan PVDF tartıldı (yaklaşık 0.072 g) ve 5 ml hacmine sahip cam vial içerisinde 1 mL NMP ile manyetik karıştırıcı

üzerinde manyetik balık yardımıyla çözüldü. PVDF polimerinin NMP içerisinde önceden çözündürülmesinin sebebi, bağlayıcının homojen olarak katı maddelerin arasına dağılmasını sağlamaktır. Daha sonra havanda karıştırılan katı madde yavaş yavaş cam vial içerisine alındı ve üzerine damla damla NMP çözücüsünden ilave edildi (yaklaşık 0.5 mL). Damla damla ilave edilmesinin sebebi katot çamurunun viskozitesinin bal kıvamına benzer olmasını sağlamaktır. Katot çamurunun çok akışkan olması birim hacimdeki katı madde miktarının düşük olmasına, yüksek olması ise homojen karıştırılmamasına sebep olmaktadır. Daha sonra hazırlanan çamur 1 gece boyunca cam vialin ağzı kapatılarak yaklaşık 200-400 rpm arasında bir hız da karıştırılmaya bırakıldı.

Katot çamurunun hazırlanması sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli husus ortamın ve kullanılacak ekipman üzerinde bulunan nemdir. Çünkü nemin PVDF polimerinin yapısını bozduğu ve jelleştirdiği bilinmektedir [155]. Bundan dolayı kullanılacak katot aktif madde α -MnO₂ ve Super-P dâhil olmak üzere vial/vial kapağı, baget, manyetik balık ve NMP çözücüsü gibi sistem bileşenleri nemden uzaklaştırılmış olması gerekmektedir. Bu nedenle, tez çalışmasında kullanılan aktif madde, Super-P sürekli 60 °C'deki fırınlarda tutularak ve NMP çözücüsü ağzı sıkıca kapatılmış contalı kaplar içerisinde nem tutucu maddeler ile saklandı. Ayrıca kullanılacak cam malzemeler, manyetik balık, baget ve spatül gibi malzemeler kullanılmadan 1 gece önce 60 °C'deki fırınlarda kurutuldu.

3.7.2. Katot Elektrotunun Hazırlanması

Katot elektrotun akım toplayıcısı, 0.1 mm kalınlığına sahip paslanmaz çelik folyodan 10 mm çapa sahip yuvarlak panç kalemi ile kesilerek üretildi. Elde edilen paslanmaz çelik elektrotlarla ilk olarak yüzey hazırlama işlemi yapıldı. Yüzey hazırlığı için, paslanmaz çelik akım toplayıcıların yüzeyi 400 grid zımpara kâğıdı ile pürüzlü hale getirilerek yüzey alanının arttırılması hedeflendi. Yüzeyin pürüzlülüğünün arttırılması üzerine dökülecek katot çamurunun yüzeye tutunmasına imkân vermektedir. Zımparası yapılmış paslanmaz çelik akım toplayıcıların tartımı (atı) yapılarak not edildi. Daha sonraki aşamada bu tartım aktif madde miktarının hesaplanmasında kullanıldı. Paslanmaz çelik akım toplayıcı üzerine, homojen olarak karıştırılmış ve bal kıvamındaki siyah renkli katot çamurundan yaklaşık 8-10 mg damlatıldı ve bir spatül yardımı ile yüzeye homojen olarak dağıtıldı. Hazırlanan katot elektrotlar 80 °C'deki

vakum etüvünde 1 gece boyunca kurutuldu. Kurutma işleminden sonra katot elektrotlar tekrar tartım (at_s) yapıldı ve ilk paslanmaz çelik akım toplayıcısı elektrotun ağırlığı çıkartıldı (denklem (3.1)). Bulunan sonuç çözücünün buharlaşmasıyla beraber sadece katı madde (km) miktarını vermektedir. Katı madde miktarı içerisinde aktif maddeyi bulmak için, katı madde miktarı 0.7 ile çarpılarak bulunan değer katot elektrot içerisindeki α -MnO₂ katot aktif maddeyi vermektedir (denklem 3.2). Elde edilen elektrotlar arasında aynı mg değerinde katı madde içeren elektrotlar seçilerek tam hücre kurulumunda kullanıldı. Tez kapsamında kullanılan katot elektrotların α -MnO₂ katot aktif miktarı yaklaşık 1 mg cm⁻² olacak şekilde seçildi ve kullanıldı.

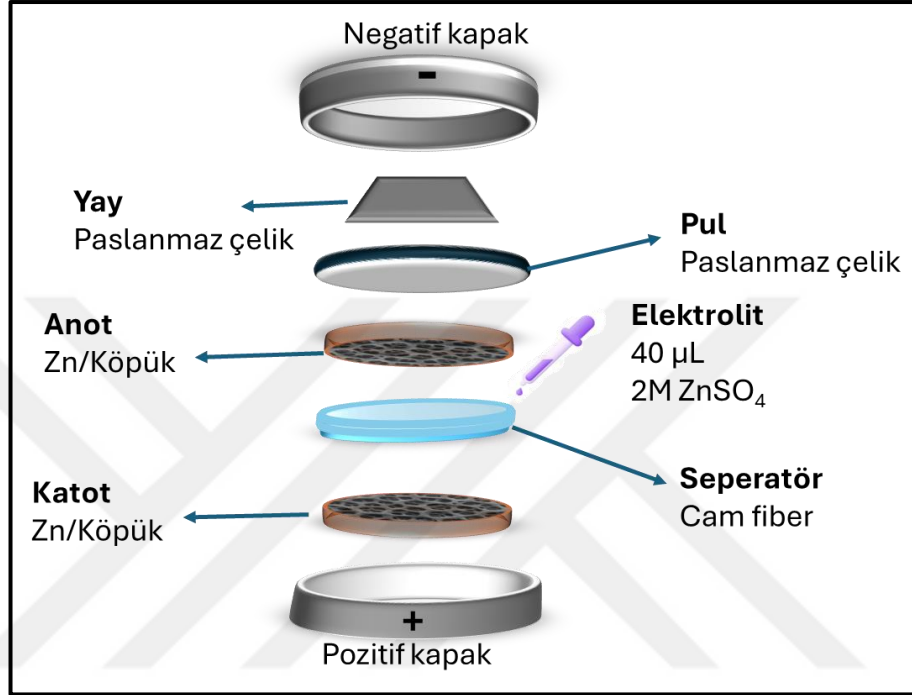
$$at_s - at_i = km \quad (3.1)$$

$$km \times 0.7 = am \quad (3.2)$$

3.8. Simetrik Hücrelerin Hazırlanması ve Kurulumu

Tez kapsamında geliştirilen Zn/CuF5, Zn/CuF10, Zn/CuF20 ve Zn/CCuF anot elektrotlardan, Zn/CuF5//Zn/CuF5, Zn/CuF10//Zn/CuF10, Zn/CuF20//Zn/CuF20 ve Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücreleri üretildi. Simetrik hücrelerde anot ve katot elektrotlar aynı olduğu için çalışma, referans ve yardımcı elektrotların hepsi aynıdır. Şekil 3.5'te simetrik hücrenin içeriği ve hücre içerisinde kullanılan malzemeler gösterilmektedir. Şekil 3.5'te verilen simetrik hücre şematik çizimi uyarınca anot ve katot elektrotlara ek olarak sistem bileşenleri; yaklaşık 40 µL 2 M ZnSO₄ sulu çözeltisi elektrolit olarak, 16 mm çapa sahip yuvarlak hidrofilik cam mikrofiber (glass microfiber, Whatman GF/D) separatör olarak kullanıldı. Simetrik hücrelerin kurulumu CR-2032 düğme pil içerisinde hazırlandı ve test edildi. Simetrik hücre hazırlanması için ilk olarak katot elektrot CR-2032'nin pozitif kapak içerisine yerleştirilir ve bir mikropipet yardımı ile 10 µL elektrolit damlatılır. Ardından glass fiber seperatör katot elektrot üzerine kapatılır ve 20 µL elektrolit damlatılır. Daha sonra anot elektrot üzerine 10 µL elektrolit damlatıldıktan sonra seperatörün üzerine yerleştirilir ve üzerine sırasıyla boşluk doldurmak için paslanmaz çelik pul (spacer, 15 mm çap, 1 mm kalınlık) ve elektrotların daha sıkı preslenmesi için paslanmaz çelik yay (spring) konulur. En son olarak negatif kapak kapatılarak hücre preslenir. Neware BTS-4000

pil test sistemi kullanılarak simetrik hücre testleri test edildi. Uzun dönem ölçümlerde hücrelere, 0.1 mA cm^{-2} sabit akım yoğunluğu 0.1 mAh cm^{-2} sabit alan kapasitesince uygulandı. Ayrıca hücreler farklı akım yoğunluklarında voltaj tepkilerini izlemek amacıyla 0.1 mAh cm^{-2} sabit kapasitede sırasıyla 0.1 , 0.2 , 0.4 ve 0.8 mA cm^{-2} akım yoğunluklarında test edildi.

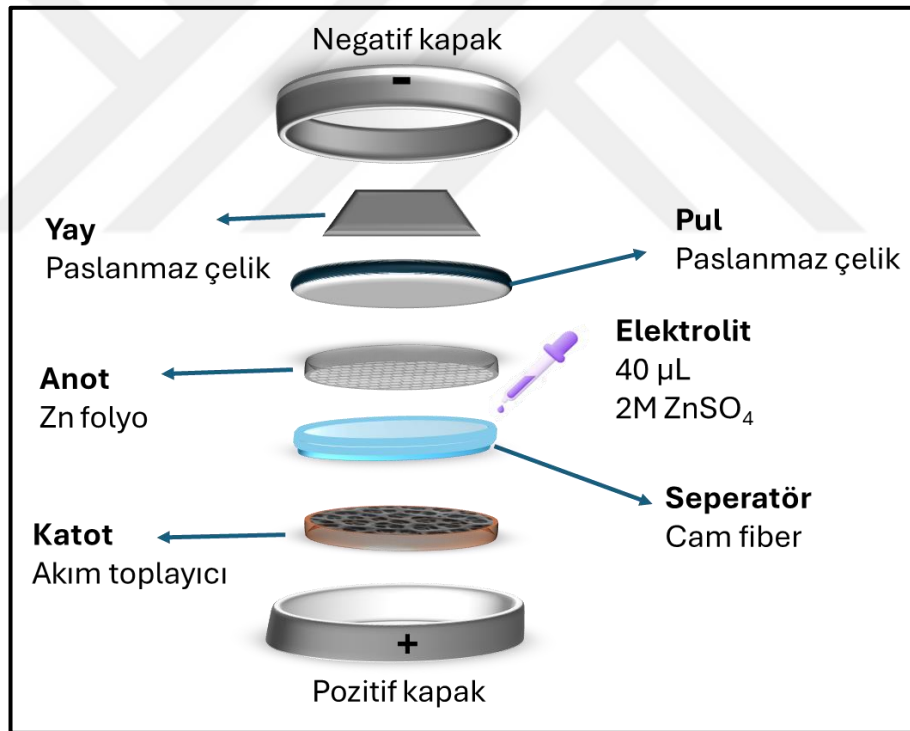


Şekil 3.5: Cr-2032 simetrik hücre ve bileşenleri.

3.9. Asimetrik Hücrelerin Hazırlanması ve Kurulumu

Tez kapsamında geliştirilen CuF5, CuF10 ve CCuF akım toplayıcıları asimetrik hücrede çalışma (katot) elektrotu olarak kullanılırken hem karşıt hem de referans (anot) elektrot olarak Zn folyo (%99.99 saflıkta) kullanılmıştır. Şekil 3.6'da verilen asimetrik hücre şematik çizimi uyarınca anot ve katot elektrotlara ek olarak sistem bileşenleri; yaklaşık $40 \mu\text{L}$ 2 M ZnSO_4 sulu çözeltisi elektrolit olarak, 16 mm çapa sahip yuvarlak hidrofilik cam mikrofiber (glass microfiber, Whatman GF/D) separatör olarak kullanıldı. Zn anot elektrotun hazırlanması; yaklaşık 1 mm kalınlığa ve 10 cm genişliğe sahip çinko folyo dan bir panç kalemi yardımıyla 15 mm çapa sahip dairesel olarak kesildi. Kesilen çinko parçaları üretimden kaynaklı yağ ve oksit tabakayı gidermek için ilk olarak aseton/su (%50 oranında) karışımında yıkandı daha sonra hacimce %1'lik seyreltilmiş klorik asit (V/V %1 HCl) çözeltisinde birkaç saniye

tutuldu ve hemen su ile yıkandı. Ardından 80 °C vakum etüvünde 2 saat kurutuldu. Asimetrik hücreler CR2032 tipi düğme pil içerisinde hazırlandı ve test edildi. Asimetrik hücre hazırlanması için ilk olarak katot elektrot CR-2032'nin pozitif kapak içerisine yerleştirilir ve bir mikropipet yardımı ile 10 μL elektrolit damlatılır. Ardından glass fiber separatör katot elektrot üzerine kapatılır ve 20 μL elektrolit damlatılır. Daha sonra anot elektrot üzerine 10 μL elektrolit damlatıldıktan sonra separatörün üzerine yerleştirilir ve üzerine sırasıyla spacer ve spring konulur. En son olarak negatif kapak kapatılarak hücre preslenir. Neware BTS-4000 pil test sistemi kullanılarak asimetrik hücreler kulombik verimlilikleri (CE), çevrim ömrü, voltaj histerezisi ve çekirdeklenme aşırı potansiyeli (nücleation over-potential) gibi çeşitli elektrokimyasal testler için kullanıldı. Testler, 1 mAh cm^{-2} sabit deşarj kapasitesi ile sınırlı olarak 1 mA cm^{-2} ve 5 mA cm^{-2} akım yoğunluklarında gerçekleştirildi. 0.5 V kesme voltajına (cut-off voltage) ulaşılan kadar çinko sıyırma işlemi yapıldı.

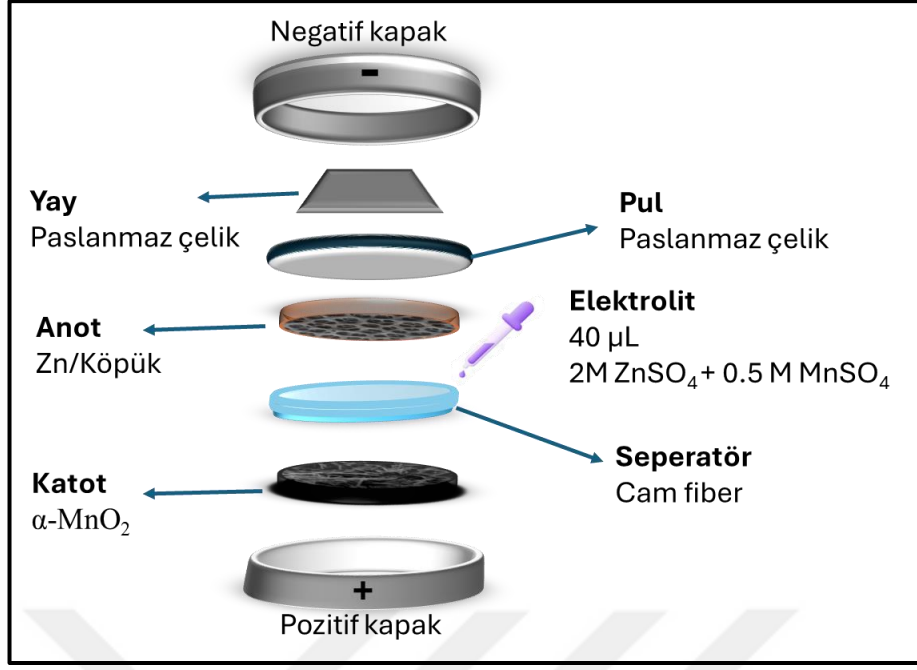


Şekil 3.6: Cr-2032 asimetrik hücre ve bileşenleri.

3.10. Tam Hücrelerin Hazırlanması ve Kurulumu

Tam hücreler, tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen Zn/CuF5 ve Zn/CCuF anot elektrotları ile Bölüm 3.7.2’de detayları paylaşılan $\alpha\text{-MnO}_2$ katot elektrotla bir araya

getirilerek $\text{Zn/CuF5//}\alpha\text{-MnO}_2$ ve $\text{Zn/CCuF//}\alpha\text{-MnO}_2$ tam hücreleri hazırlandı. Tam hücrede cam fiber (Whatman GF/D) separatör olarak kullanıldı. Elektrolit olarak simetrik ve asimetrik hücrede kullanılan sulu 2 M ZnSO_4 ek olarak 0.5 M MnSO_4 tuzu ilave edilerek kullanıldı. Tam hücreler CR-2032 tipi düğme pil içerisinde hazırlandı ve test edildi. Tam hücre hazırlanması için ilk olarak $\alpha\text{-MnO}_2$ katot elektrot CR-2032'nin pozitif kapak içerisine yerleştirilir ve bir mikropipet yardımı ile 10 μL elektrolit damlatılır. Ardından glass fiber separatör katot elektrot üzerine kapatılır ve 20 μL elektrolit damlatılır. Daha sonra anot elektrot üzerine 10 μL elektrolit damlatıldıktan sonra separatörün üzerine yerleştirilir ve üzerine sırasıyla spacer ve spring konulur. En son olarak negatif kapak kapatılarak hücre preslenir. Manganez temelli katot içeren sulu ZİB'lerde, pil döngü sayısı arttıkça MnO_2 katot aktif maddenin çözünme ve bozulmasına dayalı olarak pil kapasitesinde ani düşmeler meydana geldiği bilinmektedir [156]. Yapılan çalışmalar bir manganez tuzunun elektrolit içerisine dâhil edilmesinin kapasite stabilitesi sağladığı ve manganez çözünmesini en aza indirdiği gerçeğini ortaya koymaktadır [157]. $\text{Zn/CuF5//}\alpha\text{-MnO}_2$ ve $\text{Zn/CCuF//}\alpha\text{-MnO}_2$ sulu Zn-iyon pillerinin döngüsel voltametri (CV) ölçümleri 0.8 V ile 1.8 V arasında 0.1 mV s^{-1} tarama hızında, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri 100 kHz'den 0,1 Hz'e kadar 10 mV genlikte, 2 elektrot sistemi kullanılarak Autolab PGSTAT 204 cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. 2 elektrot pil sisteminde çalışma elektrotu olarak katot elektrot, referans ve karşıt olarak anot elektrot kullanılmıştır. Tam hücrelerde pil testleri için Neware BTS-4000 pil test cihazı kullanıldı. Uzun dönem kapasite testleri 2 A g^{-1} akım yoğunluğunda şarj/deşarj döngüleri alınarak yapıldı. Farklı akım yoğunluğundaki şarj/deşarj testleri 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0 ve 2.0 A g^{-1} akım yoğunluklarında ve her akım yoğunluğunda 10 döngü olacak şekilde gerçekleştirildi. Şarj/deşarj işlemi 0.8 V ile 1.8 V arasında sınırlandırıldı. Tam hücre testi yapılan bütün hücrelerde aynı miktarda aktif madde (yaklaşık 1,0 mg cm^{-2}) yüklü katot elektrotlar kullanıldı.



Şekil 3.7: Cr-2032 tam hücre ve bileşenleri.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

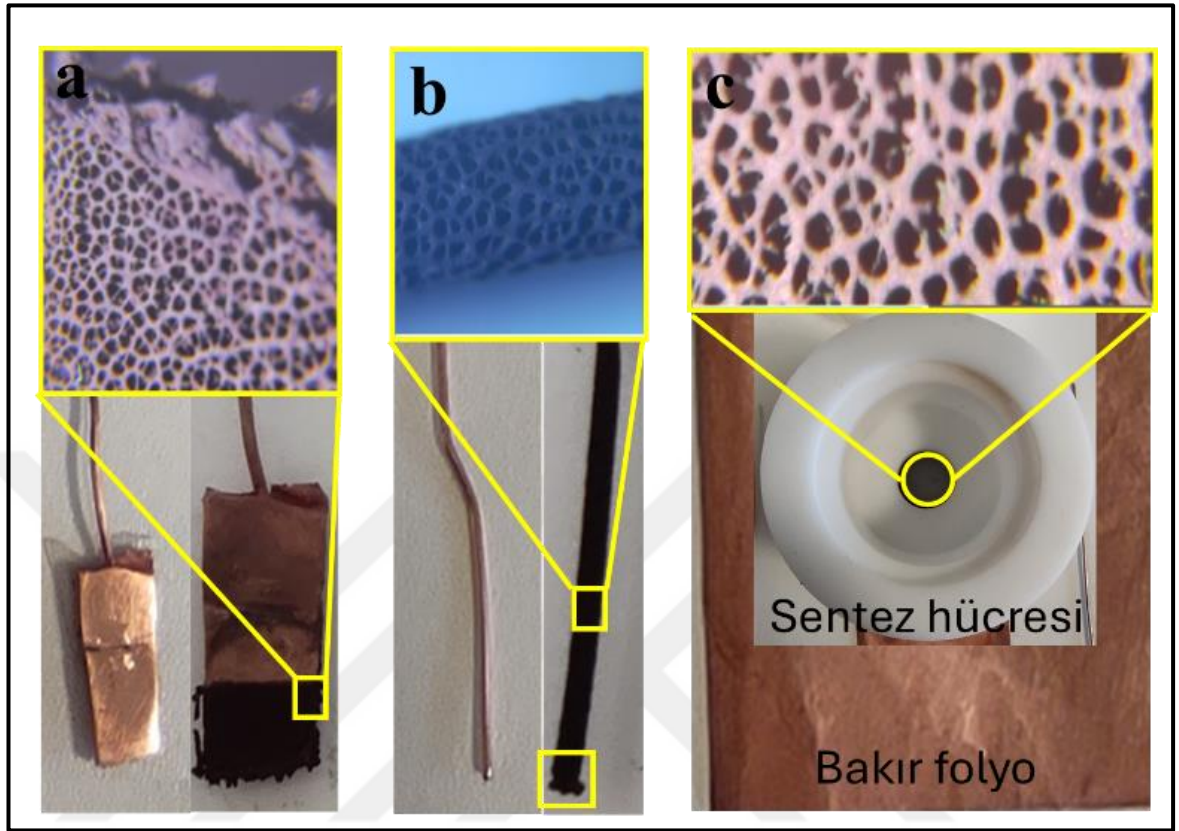
4.1. Akım Toplayıcıların ve Anot Elektrotların Karakterizasyonları

4.1.1. Bakır Köpük Sentezi için Elektrot Seçimi

Tez kapsamında üretilen CuF'un farklı morfolojilere sahip akım toplayıcılar üzerinde sentez denemeleri yapılarak 100X büyütme yapabilen dijital bir mikroskop ile köpük yapısı incelenmiştir. Sentez elektrotu olarak Şekil 4.1'de dijital fotoğrafları sunulan bakır levha (Şekil 4.1a), bakır tel (Şekil 4.1b) ve içerisinde bakır folyo bulunan QCM hücresi kullanılmıştır (Şekil 4.1c). Elektrotlara Bölüm 3.4'te belirtilen prosedürlere uygun olarak CuF sentezi oda sıcaklığında ve elektrolite bir karıştırma işlemi uygulanmadan yapılmıştır.

Poroz köpüğün yüzeylere başarılı bir şekilde sentezlenmiş olduğu Şekil 4.1'de yer alan dijital mikroskop fotoğraflarından görülmektedir. Ancak bakır levha (Şekil 4.1a) ve bakır tel elektrotlarının orta kısımlarında homojen köpük oluşumu mevcut iken kenar/uç kısımları homojen olmayan dağınık bir morfoloji göstermiştir. Literatürde bu durumun uç etki (tip etkisi) denilen bir olaydan dolayı kenar/uç kısımlarda aşırı birikmelerin meydana geldiği belirtilmiştir [158]. Bu nedenle batarya çalışmalarında kullanımı uygun görülmemiştir. Shen ve ark. 2017 yılında yaptığı çalışmada poroz bakır köpük sentezi için özel bir sistem tasarladıkları ve DHBT metodunu kullanarak bakır köpüğü sentezlediklerini bildirmişlerdir. Kullanılan bu sistemde, orta kısmı 10 mm x 10 mm genişliğinde kare şeklinde bir delik açıldığı (köpük sentez alanı) ve bir kabın altına bakır plaka sızdırmayacak şekilde contalar ile sabitlendiği belirtilmiştir. Daha sonra kabın içerisine elektrolit doldurularak ve elektriksel bağlantılar yapılarak bakır köpük sentezinin homojen olarak gerçekleştirildiği rapor edilmiştir [159]. Bu çalışmaya benzer olarak Şekil 4.1c'deki gibi QCM hücresi kullanılarak bakır folyo akım toplayıcısı üzerine bakır köpük sentezi için denemeler yapılmış ve homojen köpük sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu sistemin avantajının akım yoğunluğunun akım toplayıcı üzerinde eşit olarak dağılması ve köpük üretimi sırasında çıkan H₂ gazın sistemi kolay bir şekilde terk etmesi olduğu düşünülmektedir. Ancak kullanım zorluğundan dolayı basit ve kolay bir sentez elektrotu geliştirilmesi

gerekmektedir. Bu amaçla Bölüm 3.3'te yer alan özel yapılmış elektrot daha sonraki çalışmalarda sentez elektrotu (çalışma) olarak kullanılmıştır.



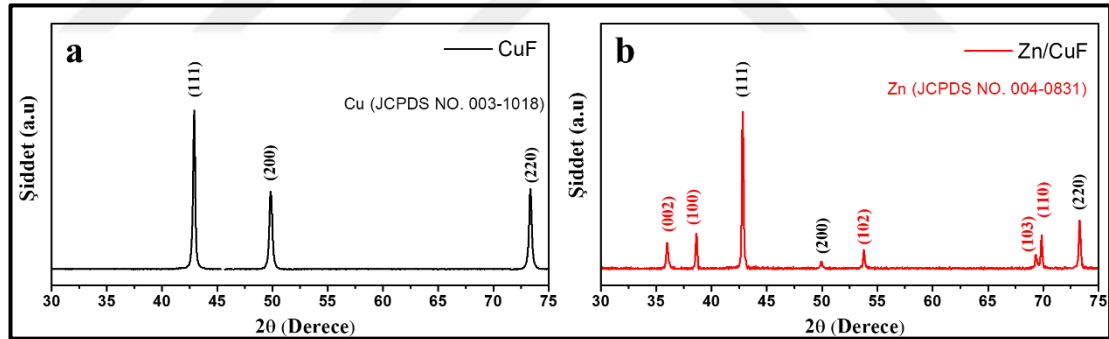
Şekil 4.1: Homojen poroz bakır köpük sentezi için deneme yapılan elektrotlar a) bakır levha, b) bakır tel ve c) QCM hücresi.

4.1.2. XRD Sonuçlarının Değerlendirilmesi

DHBT yöntemi ile bir bakır folyo üzerine sentezi gerçekleştirilen CuF akım toplayıcı elektrotun ve CuF akım toplayıcı üzerine elektrokimyasal yöntem ile metalik çinko biriktirilerek elde edilen Zn/CuF anot elektrotun kristal yapısı hakkında ayrıntılı veri elde etmek ve sentez aşamasında herhangi bir oksit tabakasının oluşup oluşmadığını belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. CuF akım toplayıcı için XRD analizi yapılmadan önce analiz edilmek istenilen örnekler bakır folyo üzerinden bir spatül yardımı ile kazınarak toz haline getirilmiş ve XRD analizi toz numune ile gerçekleştirilmiştir. Bu işlem, CuF akım toplayıcısının sentezi için kullanılan bakır folyonun pikleri etkilemesinin önüne geçebilmek için yapılmıştır [160]. CuF akım toplayıcısından elde edilen XRD spektrumu Şekil 4.2a'da gösterilmiştir. CuF akım toplayıcısı için 2θ 43.4°, 50.5° ve 74.2°deki pikler sırasıyla (111), (200) ve (220)

düzlemlerine karşılık gelmektedir. Karakteristik kırınım pikleri, bakır köpüğün yüzey merkezli kübik kristal yapısı için standart desenle uyum içinde olduğu görülmüş olup, JCPDS Number 003-1018 ile eşleşmektedir [161]. Ayrıca XRD spektrumunda bakırın oksit formuna dair herhangi bir pik gözlenmemiş, yapının tamamen metalik bakırdan oluştuğu tespit edilmiştir [162]. Bakır oksitlerinin metalik bakıra göre iletkenliğinin birkaç kat daha düşük olmasından dolayı yapı içerisinde oksit gelişimi istenilmemektedir [163].

Zn/CuF anot elektrotu için XRD spektrumu Şekil 4.2b’de gösterilmiştir. XRD spektrumlarında belirlenen 2θ 36.4°, 39.1°, 43.3°, 54.5°, 70.2°, 70.73° ve 74.2°’da gözlemlenen pikler sırasıyla (002), (100), (111), (200), (102), (103), (110) ve (220) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu spektrum üzerinde hem metalik bakır hem de metalik çinkoya ait karakteristik piklerdir. Ayrıca Zn/CuF anot elektrotunun JCPDS Number 004-0831 ile eşleştiği belirlenmiştir [164]. CuF akım toplayıcının üzerine çinko sentezi sonrasında da herhangi oksit gelişiminin gerçekleşmediği ve metalik formdaki çinkonun başarılı bir şekilde sentezlenebildiği XRD spektrumundan açıkça görülmektedir [165].



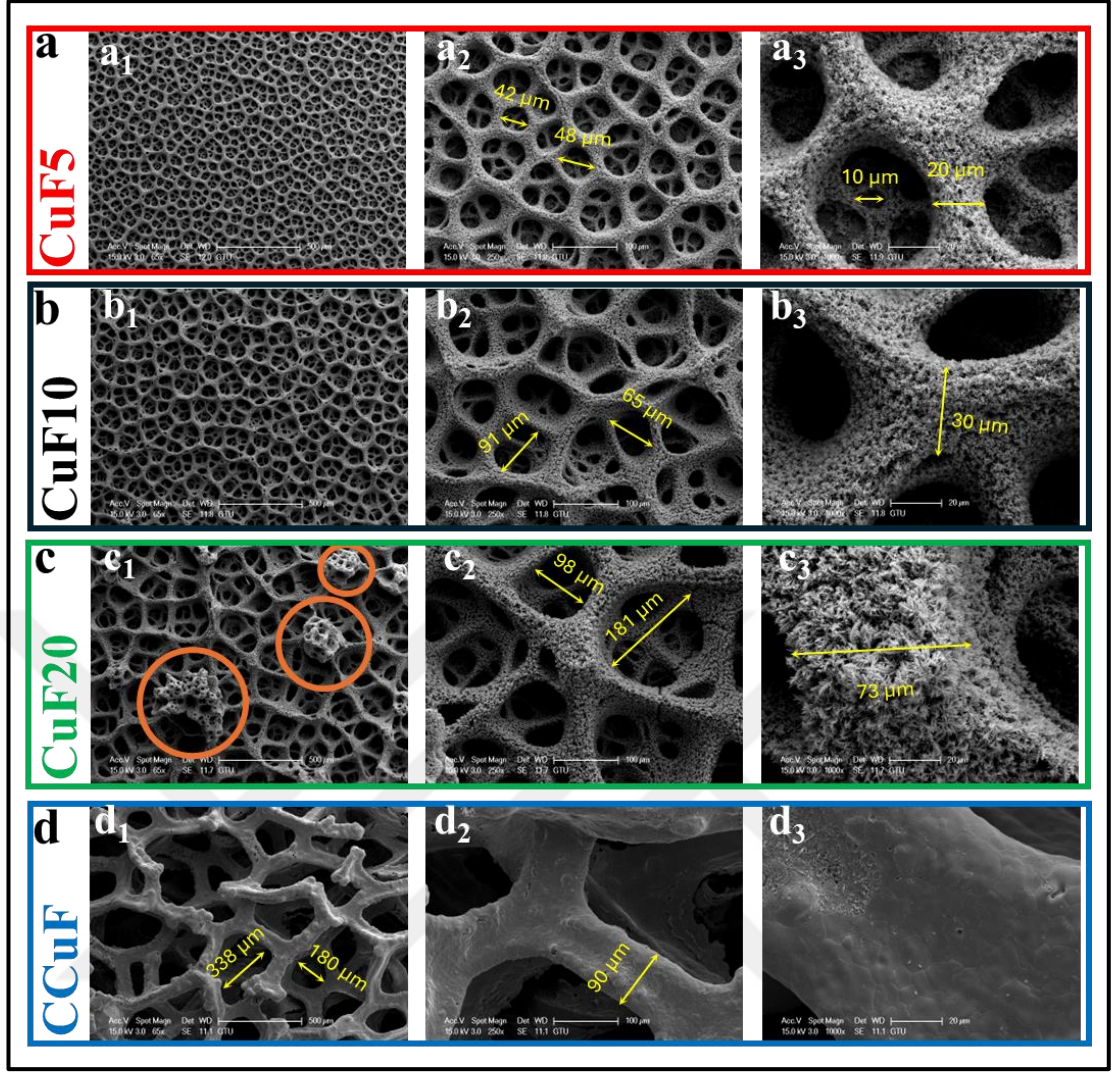
Şekil 4.2: a) CuF akım toplayıcı elektrotun ve b) Zn/CuF anot elektrotun elde edilen XRD spektrumu.

4.1.3. Bakır Akım Toplayıcılarının SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi

DHBT metodu ile sentezlenen metalik köpüğün tanecik boyutu, por çapı ve köpük kalınlığı gibi birçok morfolojik özelliği kolay bir şekilde değiştirilebilmektedir [30]. Bunları yapabilmek için köpük sentezinde kullanılan akım yoğunluğu, elektrolit içeriği, elektrolit sıcaklığı ve sentez süresi gibi önemli parametrelerde değişiklik

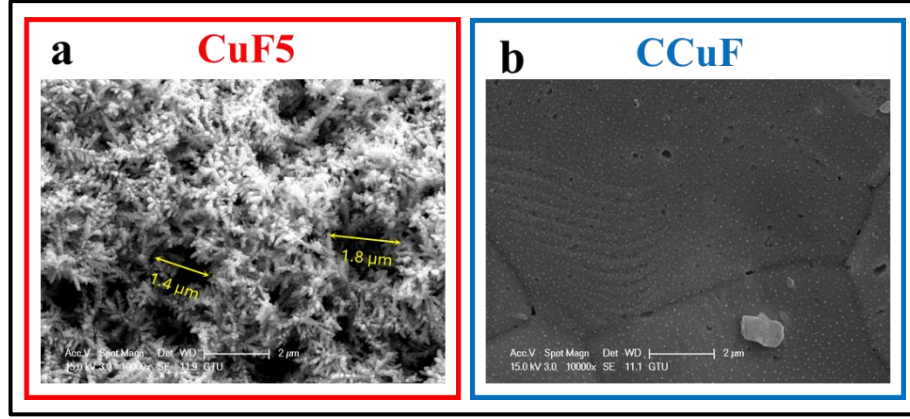
yapılması gerekir [146, 166, 167]. Nam ve ark. 2011 yılında yaptığı çalışmada elektrolit içerisine ayrı ayrı $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ve BTA (benzotriazol) ekleyerek bu yapıların köpük morfolojisine olan etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ elektrolit ile bakır köpüğünü oluşturan taneciklerin iğnemsî biçimde, BTA ekli elektrolitte ise daha küresel taneciklerden oluştuğunu raporlamışlardır [148]. Başka bir çalışmada Ma ve ark. elektrolit içerisindeki Cu^{2+} iyon konsantrasyonunun köpük morfolojisine olan etkisini incelemişler ve Cu^{2+} iyon miktarının azalması ile poroz ince film köpüğün duvar yapısı ve por çaplarının değiştiğini bildirmişlerdir [168]. Tez çalışmasında, akım yoğunluğu, elektrolit ve elektrolit sıcaklığı sabit tutularak sadece sentez süresi arttırılmış ve metalik bakır köpük sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez için 5, 10 ve 20 saniye olmak üzere 3 farklı süre belirlenmiştir. Sentezi tamamlanan köpüklere ve literatürde sıkça yer alan ticari bakır köpüğe (commercial Copper foam (CCuF)) ait SEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir.

CuF5 (Şekil 4.3a), CuF10 (Şekil 4.3b) ve CuF20 (Şekil 4.3c) ait SEM görüntüleri incelendiğinde bütün köpüklerde ağ yapısında porların bulunduğu açıkça görülmektedir. Por çapları ve por duvarları IMAGEJ programıyla ölçülmüş ve ortalama olarak CuF5 için 40-50 μm , CuF10 için 60-90 μm ve CuF20 için 90-180 μm olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde por yapıları oluşturan por duvarlarının CuF5 için 20 μm , CuF10 için 30 μm ve CuF20 için 70 μm olduğu görülmektedir. Por çapları ve por duvar kalınlıklarının biriktirme süresiyle doğru orantılı olarak genişlediği ve birim alandaki por sayılarında azalmalara neden olduğu bilinmektedir. Bu durumun köpük yapısının “kat üzerine kat” biriktirilme ile oluşmasından meydana geldiğini ifade etmektedir [30]. Bakır köpük biriktirme süresinin 20 saniyeye ulaşmasıyla beraber elektrot yüzeyinde homojen olmayan bakır köpük adacıkların (Şekil 4.3c1'deki SEM görüntüsü üzerinde turuncu olarak işaretlenen bölgeler) oluştuğu görülmektedir. Bu kontrolsüz birikmenin sebebi, bir süre sonra yüzeyde aşırı büyük H_2 baloncuklarının yalıtkan bölgeler oluşturmaları ve buna bağlı olarak köpük gelişiminin durmasıdır [138]. CCuF akım toplayıcı elektrotuna ait SEM görüntüleri (Şekil 4.3d) incelendiğinde yaklaşık 180 – 350 μm por çapına ve yaklaşık 90 μm por duvar kalınlığına sahip olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.3: a) CuF5, b) CuF10, c) CuF20 ve d) CCuF akım toplayıcılarının farklı büyütme oranlarında (65X, 250X ve 1000X) SEM görüntüleri.

CuF köpük yapısını daha iyi anlayabilmek ve CCuF ile karşılaştırma yapmak amacıyla CuF5 ve CCuF akım toplayıcılarının por duvarlarından yaklaşık 10000X büyütme yapılarak alınan SEM görüntüleri Şekil 4.4'te verilmiştir. CuF5 akım toplayıcısının (Şekil 4.4a) yaklaşık 200-400 nm boyutlarında dentritik metal bakır iğnelerinden oluştuğu ve yaklaşık 1-2 μm por yapısına ve CCuF akım toplayıcısının (Şekil 4.4b) düz ve pürüzsüz bir yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum elektrokimyasal DHBT yöntemi ile üretilen CuF akım toplayıcısının birim hacimdeki yüzey alanının CCuF akım toplayıcısına göre çok daha geniş bir değere sahip olabileceğini göstermektedir.



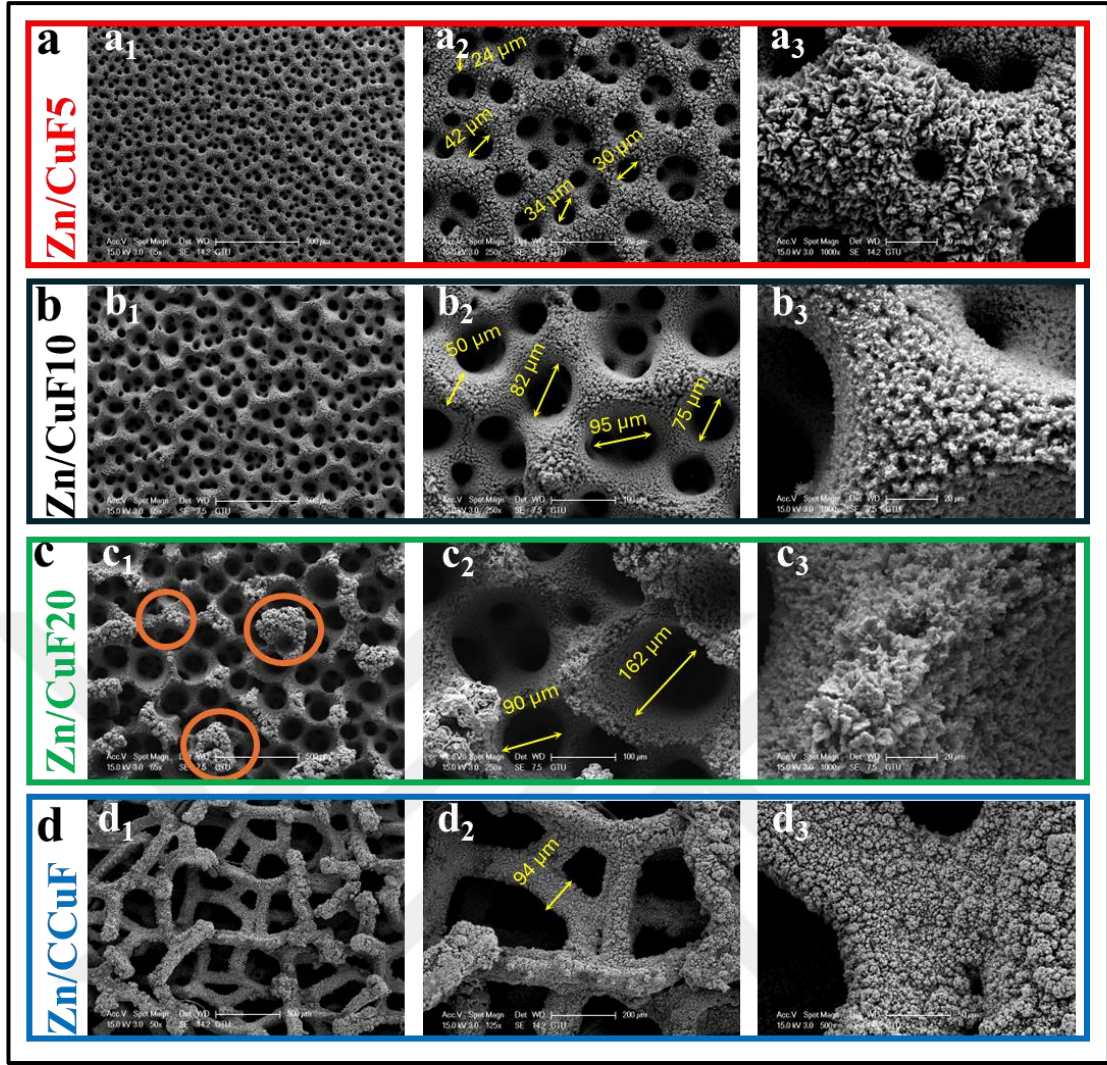
Şekil 4.4: CuF5 ve CCuF akım toplayıcılarının 10000X büyütme oranındaki SEM görüntüleri.

4.1.4. Anot Elektrotlarının SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi

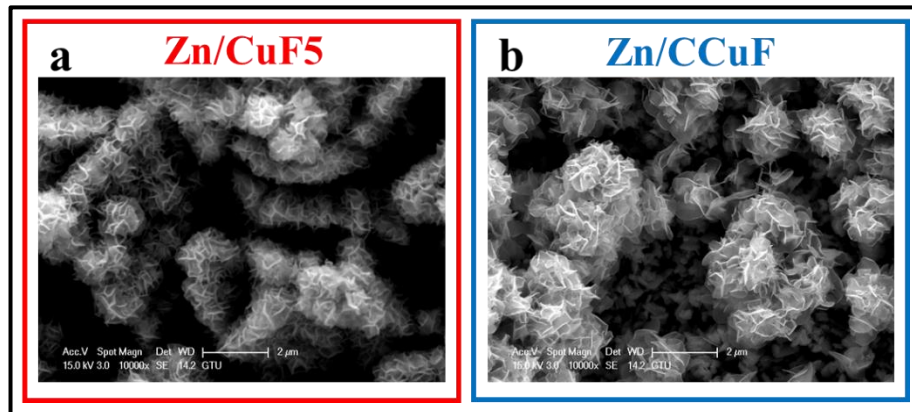
CuF ve CCuF akım toplayıcı elektrotlara Bölüm 4.5’te detayları verilen koşullar ve parametreler ile elektrokimyasal olarak Zn biriktirilmesi gerçekleştirilmiştir. Zn/CuF5, Zn/CuF10, Zn/CuF20 ve Zn/CCuF anot elektrotları elde edilmiştir. Elde edilen anot elektrotlarının morfolojilerini anlamak ve karşılaştırmak amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. Anot elektrotların farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 4.5’te verilmiştir.

Metalik Zn birikimi sonrasında CuF serisi (Şekil 4.5a-c) akım toplayıcı elektrotların por çaplarında daralmaların olduğu ve Zn/CuF5 por çapının yaklaşık 30-40 μm , Zn/CuF10 için yaklaşık 70-80 μm , Zn/CuF20 için yaklaşık 90-160 μm olduğu ve Şekil 4.3 ile kıyaslandığında ortalama 10-20 μm aralığında bir daralmanın olduğu söylenebilir. CuF akım toplayıcısının 200-400 nm oluşan açık dentritik bakır yapısı, çinkonun 3 yönden (köpüğü oluşturan bakır dentritlerin Zn^{2+} iyonu ile sarılması) birikmesine ve bunun da porlarda daralmalara neden olacağı belirtilmektedir. Zn birikiminden sonra makro por yapıları daha yuvarlak şekil aldığı ve mikro por aralarının doldurulduğu görülmektedir. Ancak CCuF akım toplayıcısı üzerine aynı koşullarda Zn birikiminin gerçekleştirilmesine rağmen Zn birikiminin homojen olmadığı anlaşılmaktadır. Bu durumun CCuF akım toplayıcısının sınırlı yüzey alanının akım yoğunluğunu homojen dağıtamaması ve lokal birikmelere neden olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [169]. Şekil 4.4d3’te homojen olmayan Zn birikimleri daha net görülmektedir. Bu tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleşen CuF akım toplayıcılara benzer olarak Yang ve ark. ticari 2D bakır folyoyu poroz hale

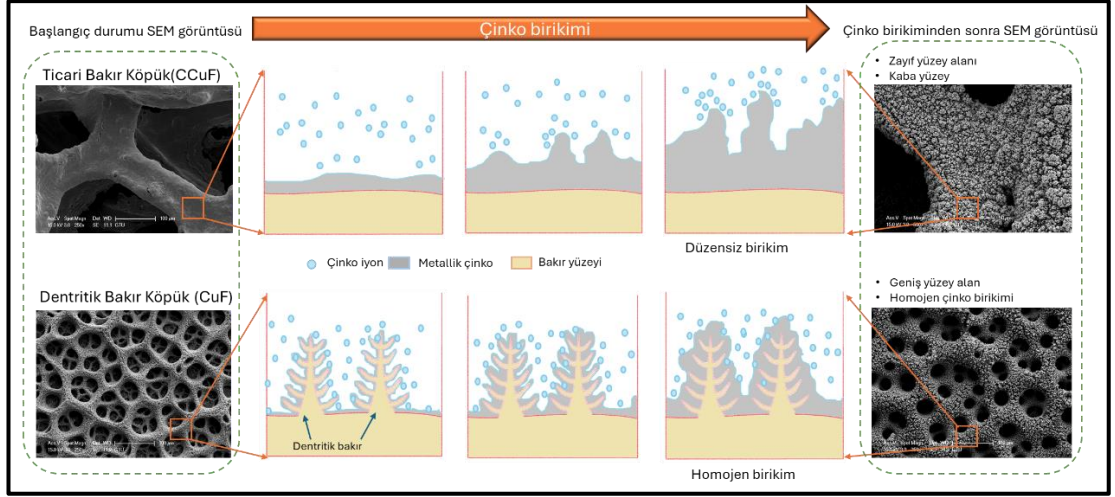
getirdiklerini ve lityum-iyon pil sistemlerinde akım toplayıcısı olarak kullandıklarını rapor etmişler. Yaptıkları çalışmada 3D poroz bakır folyoya ve 2D folyoya lityum metali biriktirmişler ve atomik kuvvet mikroskopu ile yüzey pürüzlülüğünü incelemişlerdir. 2D ticari bakır folyonun yüzeyinde lityum dendritlerinin oluştuğu ve pürüzlülüğünün arttığı ancak, 3D poroz bakır folyoda yüzeyin daha pürüzsüz olduğu ve lityum metalinin por boşluklarına dolduğunu bulmuşlardır. Bu duruma 3D poroz bakır folyoda bulunan sayısız mikron altı bakır çıkıntılarının oluşturduğu geniş elektroaktif yüzey alanın akım yoğunluğunu yüzeyin her noktasına homojen olarak dağıtarak lityum metalinin homojen olarak birikmesine olanak sağladığı ileri sürülmüştür [170]. Tez çalışmasında, Zn/CuF5 ve Zn/CCuF anot elektrotların yüzeyleri 10000X büyütülerek SEM görüntüleri çekilmiştir (Şekil 4.6). Şekil 4.4a ile Şekil 4.6a karşılaştırıldığında CuF5 akım toplayıcısının yaklaşık 200-400 nm'den oluşan dentritik bakır yüzeyleri kapanırken, Şekil 4.4b ile Şekil 4.6b karşılaştırıldığında CCuF akım toplayıcısının yüzeyi düz ve pürüzsüz bir yapıda olduğu ve Zn birikimi sonrasında homojenlikten uzak, poroz Zn tepeciklerinin oluştuğu görülmektedir. Bu homojen olmayan metalik Zn birikiminin batarya döngü sırasında kapasite kaybına ve bataryanın kısa zamanda servis ömrünü tamamlamasına sebep olduğu bilinmektedir [171]. CuF5 ve CCuF akım toplayıcıları üzerine Zn birikimini daha iyi ifade edebilmek için elektrotların üzerine Zn birikimi Şekil 4.7'da gösterilmiştir.



Şekil 4.5: a) Zn/CuF5, b) Zn/CuF10, c) Zn/CuF20 ve d) Zn/CCuF anot elektrotlarının farklı büyütme oranlarındaki (65X, 250X ve 1000X) SEM görüntüleri.



Şekil 4.6: a) Zn/CuF5 ve b) Zn/CCuF anot elektrotların 10000X büyütme oranındaki SEM görüntüleri.

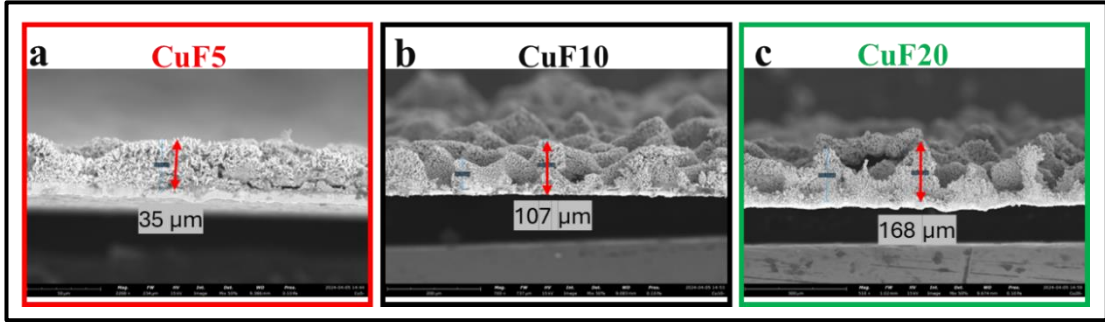


Şekil 4.7: CuF5 ve CCuF akım toplayıcılarında Zn birikimin şematik gösterimi.

4.1.5. Bakır Akım Toplayıcılarının Enine-Kesit SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi

Tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen farklı biriktirme sürelerine sahip CuF5, CuF10 ve CuF20 akım toplayıcıların kalınlıklarının ölçülmesi amacıyla enine-kesit (cross-section) SEM görüntüleri alınmıştır. Kalınlık ölçümü için sentezi tamamlanmış ve kurutulmuş akım toplayıcılarının bir makas yardımıyla ortadan kesilerek orta kısımlarından görüntüler alınmıştır (Şekil 4.8). Bir pil sisteminde akım toplayıcıların kalınlığı enerji yoğunluğunu ya da gravimetrik kapasiteyi doğrudan etkileyen önemli parametrelerden birisidir [172]. Bu konuda Zhu ve ark. 2021 yılında yaptıkları bir derleme çalışmasında 2D ve 3D folyo, mesh ve köpük yapısına sahip akım toplayıcılarının 6 farklı türünü inceleyerek aynı sonucu elde etmişlerdir [111]. Ancak buna bağlı olarak yüzey alanının büyüklüğünde önemli bir husus olmaktadır. Ticari 3 D akım toplayıcıların geniş yüzey alanı sağlamasına rağmen çok yüksek (yaklaşık 1 mm ile 2 mm arasında) kalınlığa sahip olduğu bilinmektedir. Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen akım toplayıcıların kalınlıkları sırasıyla CuF5 için 35 μm (Şekil 4.8a), CuF10 için 114 μm (Şekil 4.8b) ve CuF20 için 168 μm (Şekil 4.8c) olarak ölçülmüştür. Her bir akım toplayıcı arasında 2 kat biriktirme süresinin olmasına rağmen köpük kalınlıkları, CuF5 ile CuF10 arasında yaklaşık 3 kat artış gösterirken, CuF10 ile CuF20 arasında yaklaşık 1.5 katlık bir artış görülmüştür. CuF20 akım toplayıcısı sentezi sırasında yüzeyde homojen olmayan büyümeler ve buna bağlı belli

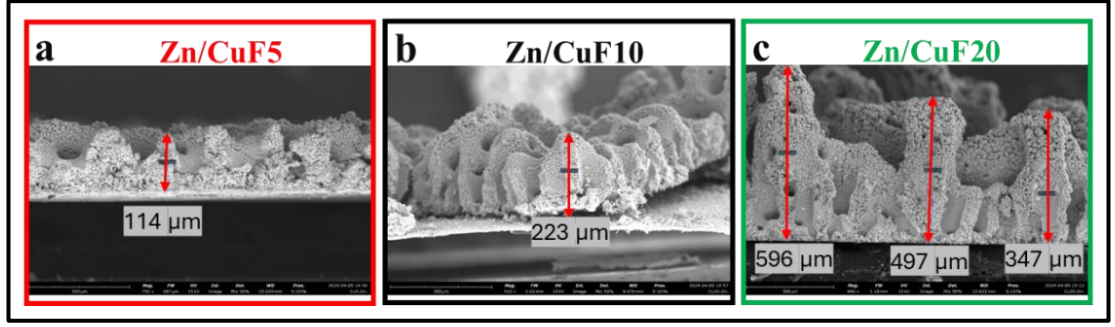
bölgelerde çok yüksek bakır köpük adacıkları oluşurken bazı bölgelerde gelişimin durması kalınlığın dengesiz çıkmasına sebep olabilir.



Şekil 4.8: a) CuF5, b) CuF10 ve c) CuF20 akım toplayıcı elektrotların enine-kesit SEM görüntüleri ve kalınlık ölçümleri.

4.1.6. Anot Elektrotlarının Enine-Kesit SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi

Tez kapsamında sentezlenen akım CuF5, CuF10 ve CuF20 toplayıcıların Zn sentezi sonrasında kalınlık değişimlerini gözlemlemek için enine-kesit (cross-section) görüntüleri alınmıştır. Görüntü alma işlemi sentez sonrası kurutulmuş anot elektrotların bir makas yardımıyla kesilmesi ile gerçekleştirilmiş olup görüntüler elektrotun orta kısımlarından alınmıştır. Elde edilen görüntüler Şekil 4.9’de verilmiştir. Ölçülen değerler sırasıyla Zn/CuF5 için 114 µm (Şekil 4.9a), CuF10 için 223 µm (Şekil 4.9b) ve CuF20 için yaklaşık 300-600 µm (Şekil 4.9c) arasındadır. Bütün akım toplayıcı elektrotlarda (Şekil 4.8) Zn metalik kaplamasından sonra kalınlığın arttığı açıkça görülmektedir. Kalınlığın artmasındaki temel neden, Zn birikimi sırasında por iç yapısına 3D olarak yerleşen metalik çinkonun, CuF akım toplayıcılarının hacmini genişletmesiyle alakalı olabileceği düşünülmektedir.

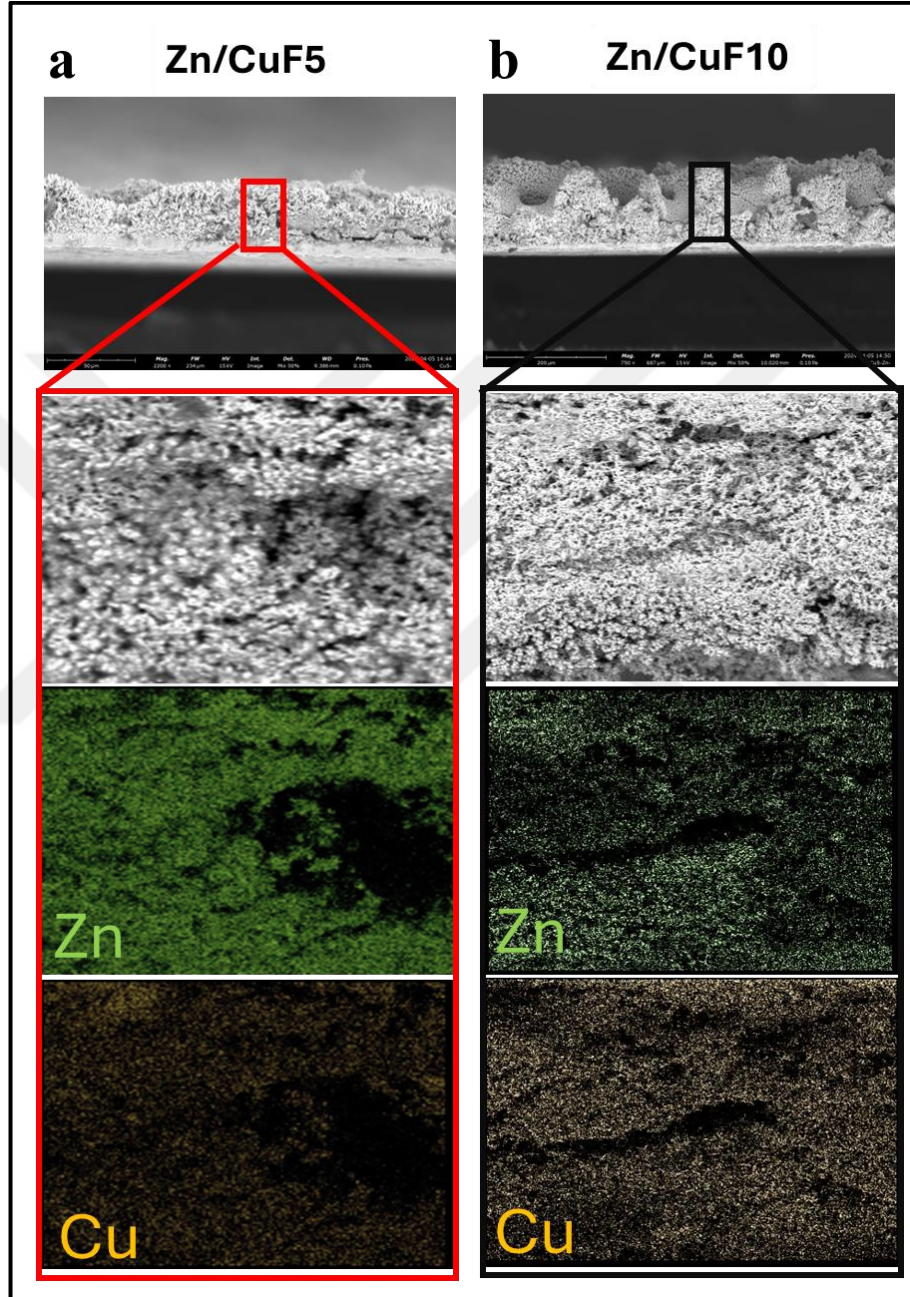


Şekil 4.9: a) Zn/CuF5, b) Zn/CuF10 ve c) Zn/CuF20 anot elektrotlarının enine-kesit SEM görüntüleri ve kalınlık ölçümleri.

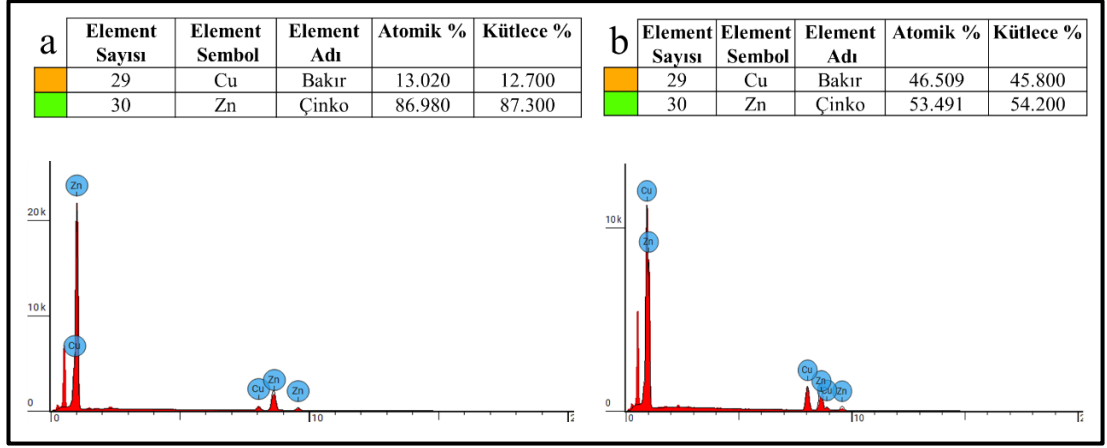
4.1.7. Elemental haritalama (X-ray mapping) sonuçlarının değerlendirilmesi

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), farklı örneklerin morfolojisini ve bileşimsel ayrıntılarını araştırmak için yüksek çözünürlüklü görüntüleme, yarı kantitatif element analizi ve kalitatif X-ışını element haritaları sağlamak için gelişmiş SEM ile birlikte bir kimyasal mikro analiz tekniği olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [173]. Element haritalama, bir numunedeki elementlerin uzamsal dağılımını gösterir ve aynı alandaki farklı elementlerin haritaları, mevcut fazların belirlenmesine yardımcı olabilir [174]. CuF5 ve CuF10 akım toplayıcıların metalik Zn ile kaplanmasından sonra üretilen Zn/CuF5 ve Zn/CuF10 anot elektrotlarının bir makas yardımıyla kesilerek orta kısımlarından enine-kesit görüntüleri alınmış ve EDS analiz tekniği ile bileşimsel ayrıntıları araştırılmıştır. Zn/CuF5 ve Zn/CuF10 anot elektrotlarına ait Cu ve Zn elemental haritalama görüntüleri Şekil 4.9’da verilmiştir. Bu çalışmada enine-kesit görüntülemenin temel amacı CuF akım toplayıcı elektrotun yoğun poroz yapısından kaynaklı olarak, Zn metali yoğunluğunun sadece yüzey kısmında mı, yoksa köpük sistemi içerisinde homojen olarak dağılmış durumda mı sorularına yanıt bulabilmek içindir. Şekil 4.9a (Zn/CuF5) ve Şekil 4.9b (Zn/CuF10) Zn ve Cu elemental haritalama görüntüleri incelendiğinde her iki anot elektrot içinde Zn metalinin yalnızca yüzey bölgesinde kalmadığı ve CuF köpük sistemi içerisinde homojen olarak dağıldığı açıkça görülmektedir. Ancak Zn/CuF5 anot elektrotta (Şekil 4.9a) Zn metal yoğunluğunun, Zn/CuF10 anot elektrotta (Şekil 4.9b) göre daha yüksek olduğu ve buna bağlı olarak da Cu yoğunluklarının tam tersi olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.10’da verilen EDS spektrumları ve elemental yüzde tablosu bu bilgiyi doğrulamaktadır. Şekil 4.10a (Zn/CuF5) elemental yüzde tablosu incelendiğinde

atomik miktarları Zn metali için %87, Cu metali için %13 olduğu görülmüştür. Bu değerlere göre Zn/CuF10 anot elektrotu (Şekil 4.10b) için %53.5 Zn metali içerirken %46.5 Cu metali içermektedir. elde edilen sayısal değerler Şekil 4.9'daki elementel haritalama görüntülerin doğrulamaktadır.



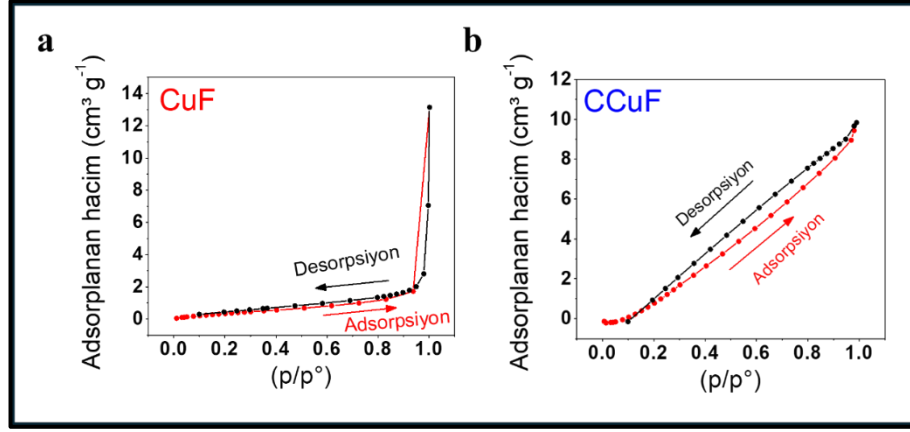
Şekil 4.10: a) Zn/CuF5 ve b) Zn/CuF10 anot elektrotlarının Cu ve Zn metali için enine-kesit SEM ve elementel haritalama görüntüleri.



Şekil 4.11: a) Zn/CuF5 ve b) Zn/CuF10 anot elektrotlarının Cu ve Zn metali için elemental yüzde oranı ve EDX spektrumları.

4.1.8. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen CuF ve CCuF akım toplayıcıların fiziksel yüzey alanları incelenmiş ve BET spesifik yüzey alanı hakkında bilgi elde etmek için nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Elde edilen diyagramlar Şekil 4.11’de verilmiştir. Yüzey alanları CuF akım toplayıcı için $5.68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ iken, CCuF akım toplayıcısının $1.78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olduğu hesaplanmıştır. CuF akım toplayıcısının nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Şekil 4.11a), Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği’ne (IUPAC) göre tip III olarak sınıflandırılırken [175], CCuF akım toplayıcısının nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Şekil 4.11b), IUPAC’a göre tip II [176] olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sonuçlara göre CuF akım toplayıcı spesifik yüzey alanı, ticari muadili CCuF akım toplayıcısına göre neredeyse 3 katından fazla olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.12: a) CuF akım toplayıcısının ve b) CCuF akım toplayıcısının nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

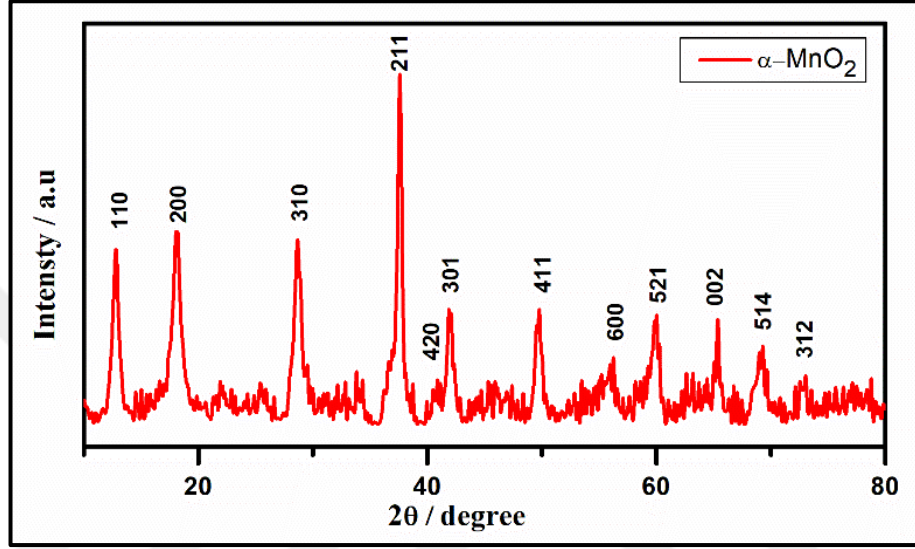
4.2. α -MnO₂ katodun karakterizasyonu

4.2.1. α -MnO₂ XRD sonuçlarının değerlendirilmesi

Manganez temelli malzemeler, düşük maliyetleri, çevre dostu olmaları, yüksek teorik kapasiteleri ve kristal yapıları nedeniyle sulu çinko-iyon bataryalar için en umut verici katot aktif maddelerinden birisi haline gelmiştir [177]. Sulu çinko-iyon bataryalarda α -MnO₂, β -MnO₂, γ -MnO₂, δ -MnO₂, ϵ -MnO₂ ve λ -MnO₂ gibi çeşitli kristal yapıları sahip birçok MnO₂ türü katot aktif maddesi olarak kullanılmaktadır [178-180]. Aslında birçok farklı kristal faza sahip olsa da tüm MnO₂ yapıları oktahedronlardan (MnO₆) oluşur. Kristal yapılar arasındaki temel farkın oktahedronların farklı açı ve/veya kenarlardan bağlanması ile farklı zincir yapısı, tünel yapısı ve katman yapısının oluşmasına sebep olduğu düşünülmektedir [61]. Bu kristal yapılarıdaki farklılıklar elektrokimyasal performans ve stabilite gibi önemli parametreleri doğrudan etkilemektedir.

Tez kapsamında MnO₂ katot aktif madde sentezi yapıldı ve XRD spektrumu Şekil 4.13'te gösterilmiştir. MnO₂ katot aktif maddenin XRD spektrum üzerinde 2θ 12.8°, 18.2°, 28.6°, 37.6°, 40.5°, 41.8°, 49.7°, 56.3°, 59.8°, 65.4°, 69.3° ve 72.6°'de gözlemlenen pikler sırasıyla (110), (200), (310), (211), (420), (301), (411), (600), (600), (002), (514) ve (312) düzlemlerine karşılık gelmektedir. MnO₂'e ait olan XRD spektrumlarının JCPDS Number 00-044-0141 ile uyum içerisinde olduğu ve α -MnO₂ kristal örgüsü ile eşleştiği tespit edilmiştir [181]. α -MnO₂, 2x2 iki taraflı olarak paylaşılan [MnO₆] oktahedron tarafından oluşan tünel yapısı yaklaşık olarak 4.6 x 4.6

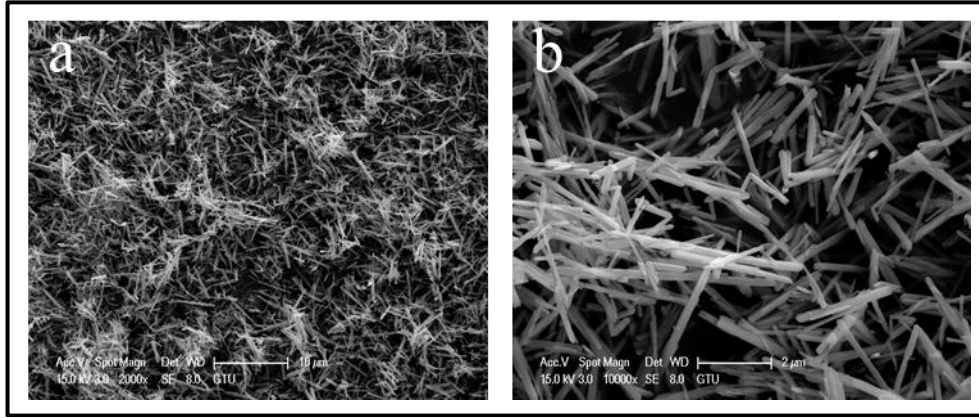
Å genişliğindedir [182]. Göreceli olarak diğer kristal yapılarına göre kararlı ve uygun kanal genişliği sayesinde Zn^{2+} iyonları yapı içerisine hızlı ve geri dönüşümlü olarak girip çıkabilmektedir [183]. α - MnO_2 kristal formu ile β - MnO_2 kristal formu karşılaştırıldığında termodinamik olarak daha kararlı olmasına rağmen, β - MnO_2 kristal formunun 1x1 tünel yapısı ve 2,3 Å x 2,3 Å boyutu ile Zn^{2+} iyonlarının ara katmanlara yerleşmesi ya da çıkması zordur [184].



Şekil 4.13: Katot aktif maddesi α - MnO_2 kristal formunun XRD spektrumu.

4.2.2. α - MnO_2 SEM görüntülerinin değerlendirilmesi

Tez kapsamında katot aktif maddesi olarak kullanılan α - MnO_2 yapılarının morfolojilerini belirlemek için SEM analizinden yararlanıldı ve SEM görüntüleri Şekil 4.14'te verilmiştir. α - MnO_2 farklı kristal yapılarına sahip olduğu gibi farklı morfolojik görüntülere de sahip olduğu bilinmektedir. Sentez yöntemi ya da aynı yöntemde koşulların değişmesi MnO_2 kristalinin morfolojik durumunu değiştirebilmektedir. Örneğin, Zhang ve ark. sulu ortamda modifiye hidrotermal yöntemi kullanarak farklı sentez süreleri ile α - MnO_2 sentezi gerçekleştirmişlerdir. Sentez başlangıcında nanoparçacık, 1 saatlik sentez sonunda çiçeğimsi (flower-like) nanoyapılar ve 24 saat sentez sonunda nano-igneler olmak üzere 3 farklı morfolojiye sahip α - MnO_2 sentezini gerçekleştirdiklerini ileri sürmüşlerdir [185]. Tez çalışmasında sentezlenen α - MnO_2 'nin SEM görüntüleri incelendiğinde iğnemsî yapıda çubuklardan oluştuğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.14a). İğnemsî çubukların boyları yaklaşık 2 μm , kalınlığı ise yaklaşık 100 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.14b).



Şekil 4.14: İğne yapılı α -MnO₂ katot aktif maddenin a) 2000X ve b)10000X büyütmedeki SEM görüntüleri

4.3. Tez Kapsamında Geliştirilen Pil Sistemleri

4.3.1. Simetrik Hücrelerin Elektrokimyasal Testleri

Simetrik hücreler, benzer redoks reaksiyonlarının meydana geldiği, yüklerin iletken bir elektrolit ile iyonik olarak taşındığı, sıvı veya katı bir iyonik iletken ile ayrılmış iki özdeş elektrottan oluşmaktadır. Simetrik hücre Şekil 4.14'te gösterilmektedir. Simetrik hücrelerin kullanılmasının temel avantajı, üzerinde çalışılan iki benzer arayüze sahip olmasıdır [186]. Oysa tam hücrelerde ve asimetrik hücrelerde iki farklı arayüz söz konusudur. Piller ise, elektrotlar, aktif malzemeler, bağlayıcılar, elektronik iletkenler vb. gibi birçok farklı kimyasaldan oluşan karmaşık yapılardır. Simetrik hücreler, bu bileşiklerin her birinin belirli bir elektrolit veya belirli bir elektrot ile yükseltgenme ve indirgeme altındaki etkileşimini ve elektrokimyasal stabilitesini belirler [187]. Tez kapsamında üretilen Zn/CuF₅, Zn/CuF₁₀, Zn/CuF₂₀ ve Zn/CCuF anot elektrotların Zn etkileşimi ve elektrokimyasal stabiliteleri incelenmiştir.

Simetrik hücreler anot elektrot, katot elektrot, separatör ve Zn⁺² katyonunu içeren bir elektrolit olmak üzere 4 temel bileşenden oluşmaktadır. Bu hücreye herhangi bir akım uygulanmadığında (I=0) hücre potansiyeli 0 V olarak ölçülür [188]. İki elektrot aynı olduğu için herhangi bir gerilim farkı oluşmaz. Ancak hücreye pozitif bir akım (I>0) uygulandığında elektrotlardan birisi anot elektrot olarak davranmaya başlar ve Eşitlik 4.1'de gösterilen yükseltgenme tepkimesini verir. Diğer elektrot ise katot olarak davranarak Eşitlik 4.2'deki indirgenme tepkimesini verir. Sisteme verilen akım negatif

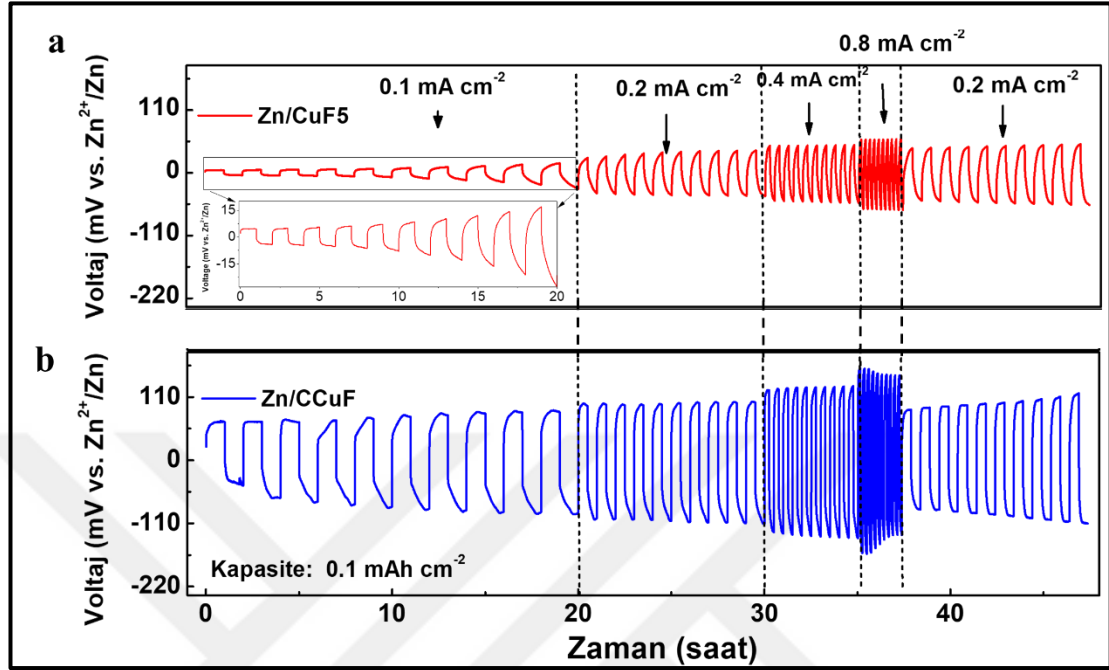
($I < 0$) olarak değiştirilirse elektrotlar yer değiştirerek anot elektrot katot elektrotta, katot elektrot ise anot elektrotta dönüşür.



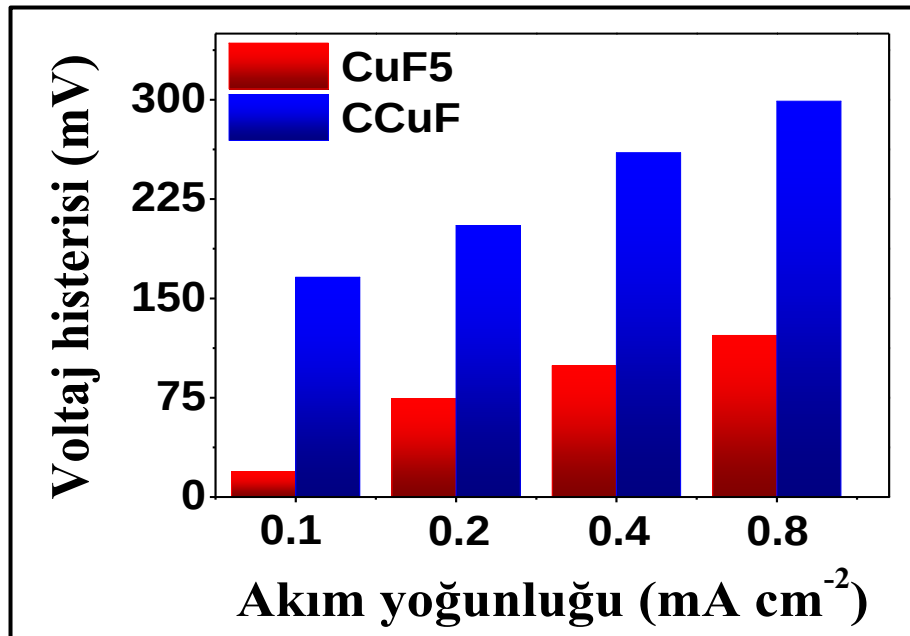
Tez kapsamında Zn/CuF5, Zn/CuF10, Zn/CuF20 ve Zn/CCuF anot elektrotları kullanılarak, Zn/CuF5//Zn/CuF5, Zn/CuF10//Zn/CuF10, Zn/CuF20// Zn/CuF20 ve Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücreleri üretildi. Bu hücreler ile 0.1 mAh cm⁻² sabit kapasitede sırasıyla 0.1, 0.2, 0.4 ve 0.8 mA cm⁻² akım yoğunluklarında 10 döngü alındı ve voltaj profillerinin incelenmesi için voltaj-zaman grafikleri oluşturuldu. Şekil 4.15'te Zn/CuF5//Zn/CuF5 ve Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücrelerine ait farklı akım yoğunluklarındaki Voltaj-Zaman eğrileri verilmiştir. Şekil 4.15'teki voltaj profillerinden ortalama voltaj histerezisi (şarj tepesi ile deşarj tepeleri arasındaki voltaj farkı) hesaplandı ve elde edilen veriler farklı akım yoğunluklarına göre Şekil 4.16'de bar grafiği olarak gösterildi.

Şekil 4.15'teki Voltaj-Zaman grafiği incelendiğinde, Zn/CuF5//Zn/CuF5 simetrik hücresi (Şekil 4.15a) için 0.1 0.2, 0.4 ve 0.8 mA cm⁻² akım yoğunluklarında elde edilen voltaj histerezis değerlerinin sırasıyla 19 mV, 74 mV, 99 mV ve 122 mV, aynı akım yoğunluklarında Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücresinin (Şekil 4.15b) voltaj histerezislerinin ise sırasıyla 166 mV, 205 mV, 260 mV ve 299 mV olduğu hesaplanmıştır. Zn/CuF5//Zn/CuF5 simetrik hücresi, Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücresiyle kıyaslandığında bütün akım yoğunluklarında çok düşük bir voltaj histerezis değerini sergilediği anlaşılmaktadır. Bunun nedeni CCuF akım toplayıcısının gözenek boyutunun ortalama 300 µm civarında olması (Şekil 4.3) ve birim hacim başına aktif yüzey alanının çok düşük olmasıyla ilişkilidir. Ayrıca, CuF5 akım toplayıcı elektrotunun çok düşük bir kalınlığa sahip olmasına rağmen (yaklaşık 38 µm, Şekil 4.8), yoğun istiflenmiş makro-mikro gözenekli bakır yapı nedeniyle birim hacim başına aktif yüzey alanının çok daha yüksek olması da diğer bir neden olarak gösterilebilir. CuF5 akım toplayıcısının sahip olduğu morfoloji yeni şarj yolları oluşturarak elektrolitin ve akım yoğunluğunun homojen olarak elektrot yüzeyine

dağılmasına ve buna bağlı olarak daha düşük voltajlarda elektron transferine olanak sağlamasıdır [189].

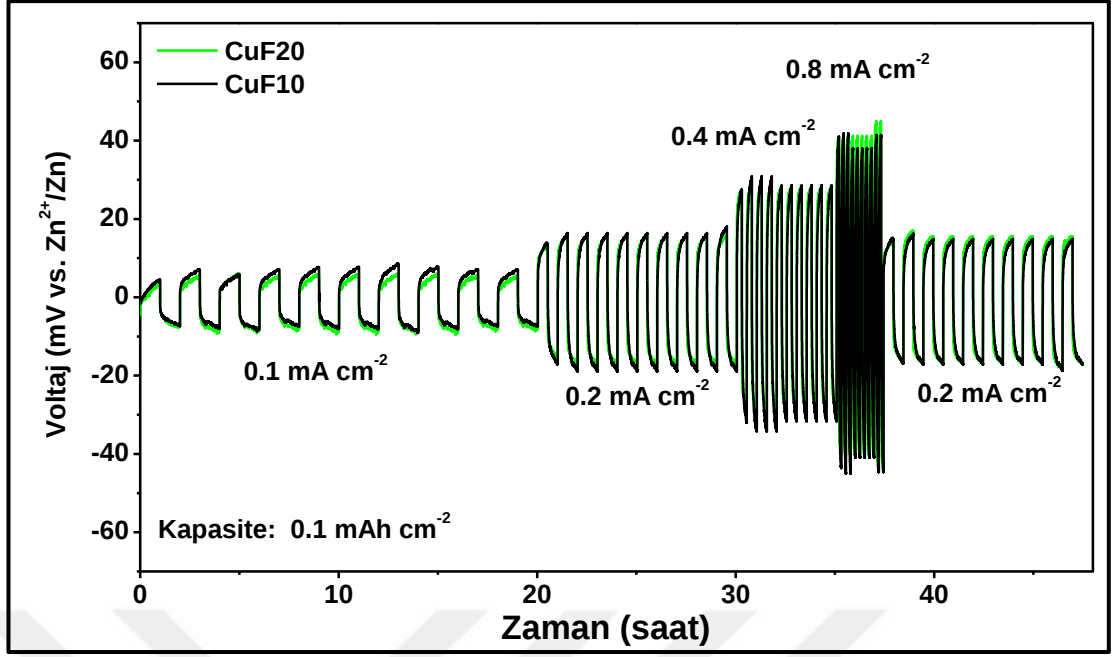


Şekil 4.15: a) Zn/CuF5//Zn/CuF5 ve b) Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücrelerin 0.1, 0.2, 0.4 ve 0.8 mA cm⁻² akım yoğunluklarındaki Voltaj-Zaman grafiği.

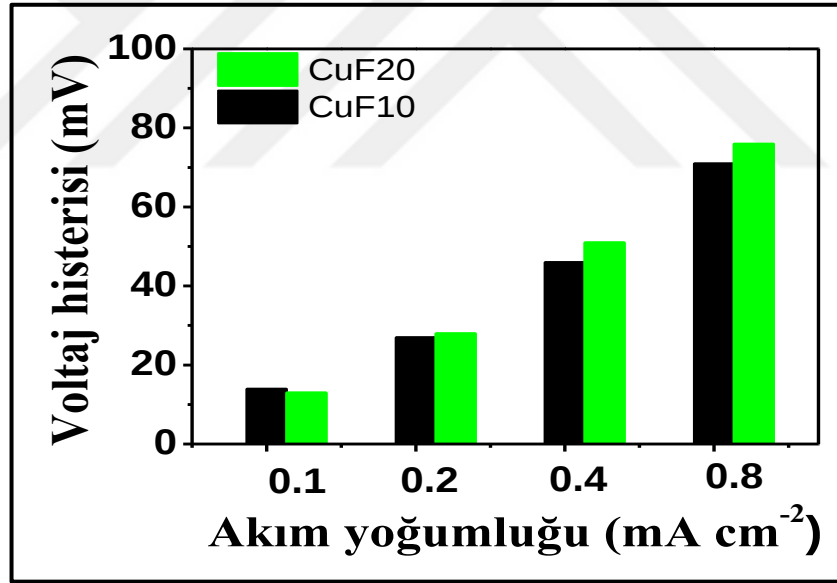


Şekil 4.16: Zn/CuF5//Zn/CuF5 ve Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücrelerin 0.1, 0.2, 0.4 ve 0.8 mA cm⁻² akım yoğunluklarında ortalama voltaj histerisi bar grafiği.

Ayrıca Zn/CuF10//Zn/CuF10 ve Zn/CuF20//Zn/CuF20 simetrik hücrelerin 0.1, 0.2, 0.4 ve 0.8 mA cm⁻² akım yoğunluklarında 10 döngü alınan Voltaj-Zaman grafiği Şekil 4.17’de verilmiştir. Şekil 4.18’de ise bu grafikten türetilmiş voltaj histerisi-akım yoğunluğu bar grafiği olarak verilmiştir. Zn/CuF10//Zn/CuF10 ve Zn/CuF20//Zn/CuF20 simetrik hücrelerine ait voltaj profilleri incelendiğinde birbirine yakın değerlere sahip voltaj histerisi olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.17). Ayrıca Şekil 4.18’deki bar grafiği de bu iki hücrenin birbirine yakın voltaj histerezis değerlerine sahip olduklarını göstermektedir. Bu değerler Zn/CuF10//Zn/CuF10 hücre için sırasıyla 14 mV, 27 mV, 46 mV ve 71 mV olarak ölçülmüştür. Zn/CuF20//Zn/CuF20 simetrik hücre için voltaj histerisi değerleri sırasıyla 13 mV, 28 mV, 51 mV ve 76 mV olarak belirlenmiştir. Teorik olarak CuF20 akım toplayıcısı ile kurulan simetrik hücrenin elektroaktif yüzey alanının büyük olması ve buna bağlı olarak da voltaj histerisinin CuF10 ile kurulan simetrik hücreden daha düşük olması beklenmektedir. Ancak elde edilen sonuçlara göre iki hücreden benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu duruma sebep olan 2 fenomenden bahsedilebilir. İlki, CuF20 sentezi sırasında yüzeyde oluşan homojen olmayan birikimler ve bu birikimlerin oluşturduğu tepeciklerdir. Bu tepeciklerin iki elektrot arasındaki mesafeyi uzatmasıyla beraber direnç oluşturmaları ve voltaj histerisinin yükselmesine sebep olduğu düşünülmektedir. İkincisinin ise kalınlığın artmasıyla beraber kullanılabilir elektroaktif yüzey alanının düşmesinden kaynaklı olabileceğidir. Örneğin, Chen ve ark. 2022 yılında yaptıkları çalışmada lityum metal bataryada kullanılması için bakır köpük akım toplayıcısı geliştirmiş ve lityum metal bataryalarda kullandıklarını rapor etmişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada 300 µm ve üzerindeki akım toplayıcıların elektrokimyasal performanslarının düştüğünü, 200 µm kalınlıktaki bakır akım toplayıcısının optimum elektrokimyasal performansa sahip olduğunu iddia etmişlerdir [190]. Yani 3 D akım toplayıcıların Z-ekseninde kalınlığın artırılması elektrokimyasal performansı bir noktaya kadar geliştirebileceği sonucu çıkartılabilir [191]. Tez çalışmasında geliştirilen Zn/CuF5//Zn/CuF5 simetrik hücre ile karşılaştırıldığında Zn/CuF10//Zn/CuF10 ve Zn/CuF20//Zn/CuF20 hücrelerinin voltaj histerezis değerlerinin daha düşük değerlere sahip olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, CuF10 ve CuF20 akım toplayıcılarının göreceli olarak daha yüksek elektroaktif yüzey alanına sahip olduğu ve bunun akım yoğunluğunun yüzeyde homojen olarak dağıtılmasıyla ilgili olduğu açıklanabilir.



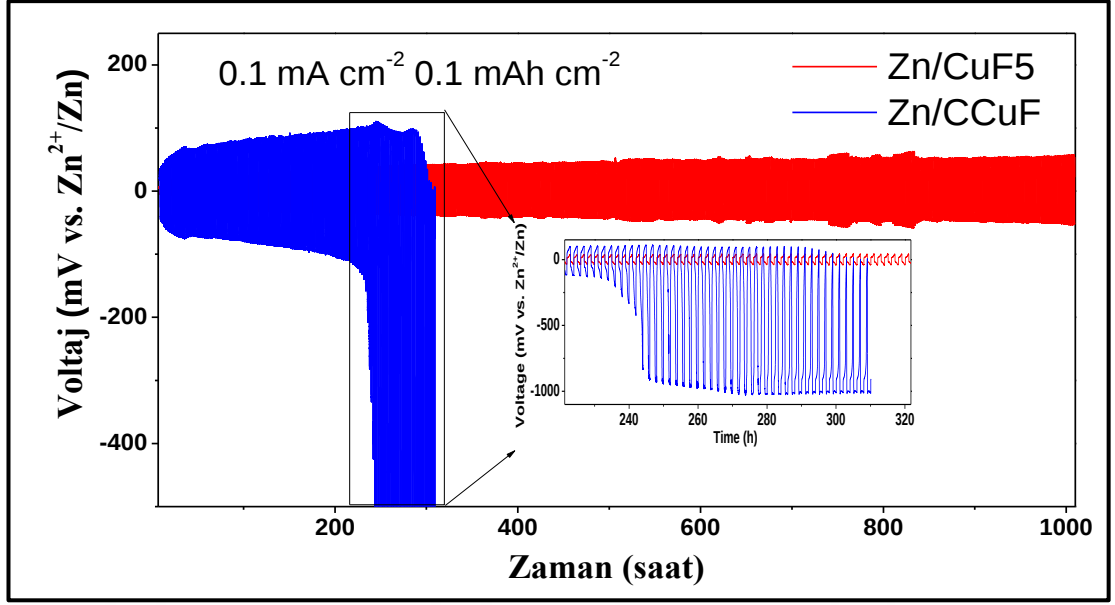
Şekil 4.17: Zn/CuF10//Zn/CuF10 ve Zn/CuF20//Zn/CuF20 simetrik hücrelerin 0.1, 0.2, 0.4 ve 0.8 mA cm⁻² akım yoğunluklarındaki Voltaj-Zaman grafiği.



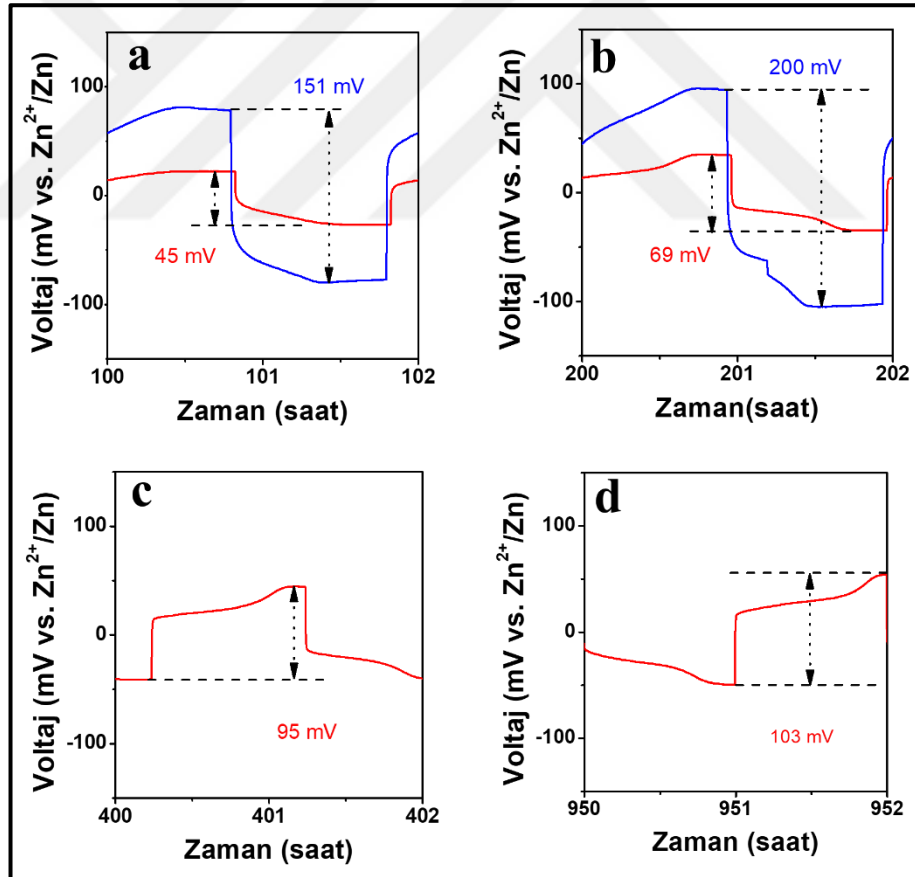
Şekil 4.18: Zn/CuF10//Zn/CuF10 ve Zn/CuF20//Zn/CuF20 simetrik hücrelerin 0.1, 0.2, 0.4 ve 0.8 mA cm⁻² akım yoğunluklarında ortalama voltaj histerisi bar grafiği.

Zn/CuF5//Zn/CuF5, Zn/CuF10//Zn/CuF10, Zn/CuF20// Zn/CuF20 ve Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücrelerinin 0.1 mA cm⁻² sabit akım yoğunluğunda (0.1 mAh cm⁻² sabit kapasitede) tekrar eden şarj/deşarj döngüleri ile uzun dönem hücre stabiliteleri test edildi. Şekil 4.19'da Zn/CuF5//Zn/CuF5 ve Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücrelerin Voltaj-Zaman grafiği verilmiştir. Şekil 4.19 incelendiğinde

Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücrenin hücre polarizasyonu yaklaşık 240 saat sonra aşırı artmaya başlamış (Şekil 4.19 içindeki grafik) ve neredeyse 1000 mV voltaj histerezis değerine ulaştığı görülmüştür. Bundan dolayı 310 saat sonunda hücre kapatılmıştır. Zn/CuF5//Zn/CuF5 simetrik hücre ise 1000 saat şarj/deşarj döngüsünü herhangi bir aşırı polarizasyon görülmeden stabil olarak başarıyla tamamlamıştır. Hücrelerin farklı saatlerdeki şarj/deşarj voltaj histerileri Şekil 4.20’de verilmiştir. 100. saat (Şekil 4.20a), 200. saat (Şekil 4.20b), 400. saat (Şekil 4.20c) ve 900. saat (Şekil 4.20d) sonraki voltaj histerezis değerleri Zn/CuF5//Zn/CuF5 simetrik hücre için sırasıyla 45 mV, 69 mV, 95 mV ve 103 mV iken Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücresi için 151 mV ve 200 mV olarak ölçülmüştür (310. saat sonra hücre polarize olduğundan 400. saat ve 900. saat ölçümleri yapılamamıştır). Her iki hücrenin polarize olarak yükseldiği görülmüştür. Bir hücrenin zamanla voltaj histerezis değerinin artmasının temel sebebi gelişen elektrokimyasal yan reaksiyonlar ve bu reaksiyonlara bağlı olarak elektrot yüzeyinde meydana gelen pasif tabaka oluşumlarıdır [192]. Zn/CuF5//Zn/CuF5 simetrik hücre için 1000 saatin sonunda yaklaşık 100 mv voltaj histeri değeri okunurken, Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücresi için ise 310 saatin sonunda bu değerin 1000 mV değerinin üzerine çıktığı görülmektedir. Bu da Zn/CuF5 anot elektrotun Zn/CCuF anot elektrotuna göre daha stabil olduğu göstermektedir ve bu iyi stabilite özelliği elektrotun yüksek çalışma saatlerinde bile polarize olmamasının sebebi olarak değerlendirilebilir.

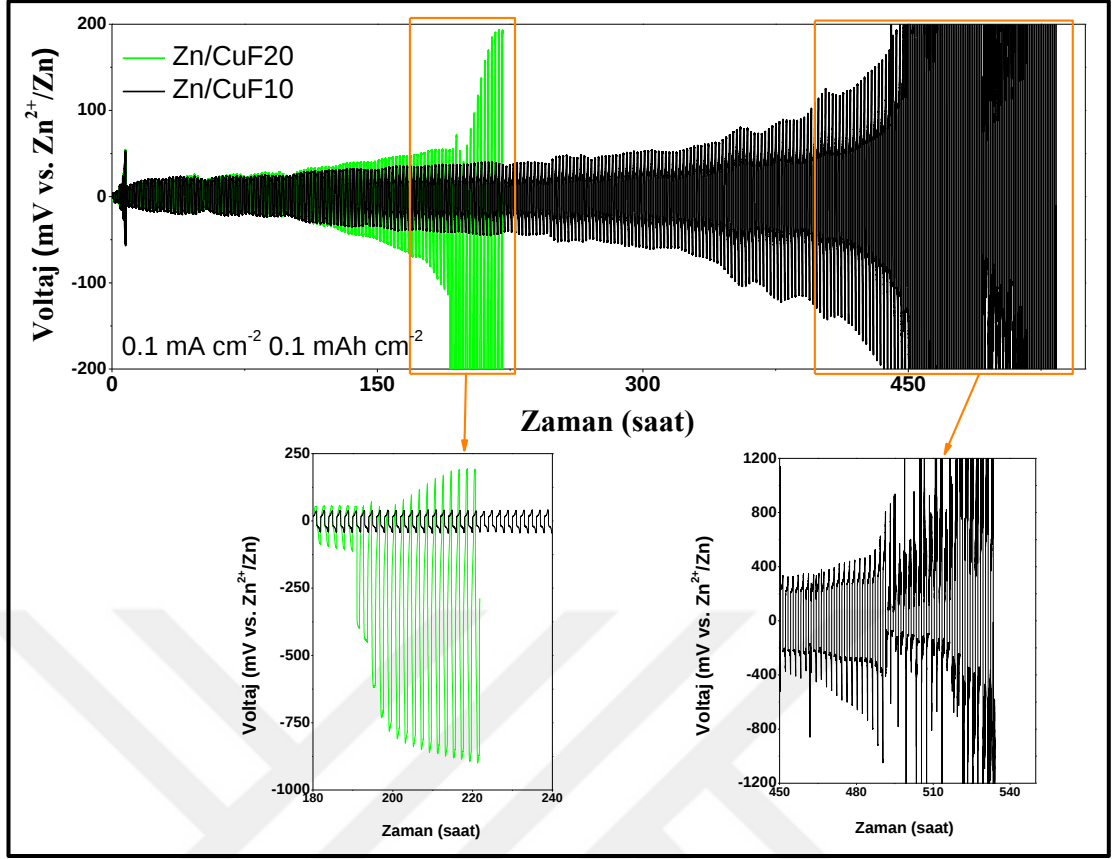


Şekil 4.19: Zn/CuF5//Zn/CuF5 ve Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücrelerin Voltaj-Zaman grafiği.



Şekil 4.20: Zn/CuF5//Zn/CuF5 ve Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücrelerin a) 100. döngü b) 200. döngü c) 400. döngü ve d) 900. döngü Voltaj-Zaman grafiği.

Şekil 4.21'deki Zn/CuF10//Zn/CuF10 ve Zn/CuF20//Zn/CuF20 simetrik hücrelerine ait Voltaj-Zaman grafiği incelendiğinde, Zn/CuF20//Zn/CuF20 simetrik hücrenin yaklaşık 190 saat sonra, Zn/CuF10//Zn/CuF10 simetrik hücrenin ise yaklaşık 320 saat sonra aşırı polarize olduğu ve hücre voltajının aniden arttığı görülmektedir (Şekil 4.21, iç grafikler). En uzun biriktirme süresine sahip olan CuF20 akım toplayıcı ile kurulan simetrik hücre diğer biriktirme sürelerindeki akım toplayıcılarına (CuF5 ve CuF10) göre en erken yüksek polarizasyon değerine ulaştığı görülmektedir. Ardından CuF10 akım toplayıcısı ile kurulan hücrenin polarize olduğu görülmektedir. Aslında CuF10 ve CuF20 akım toplayıcıların teorik yüzey alanları, CuF5 elektrotun teorik yüzey alanından daha büyük olması ile ilişkili olarak daha düşük voltaj histerisi, stabilite ve yüksek çevrim ömrüne sahip olması beklenmekteydi. Ancak bu durum başlangıç gerilim histerezisine olumlu katkı sağlıyor gibi görünse de (Şekil 4.17 ve Şekil 4.18) yüksek çevrim sonrası elektrotların polarize olarak voltaj histeri değerlerinin arttığı ve stabilitesinin bozulduğu görülmüştür. Çünkü yüzey alanının genişlemesi ile parazitik yan reaksiyonların oluşumu ve buna bağlı olarak da yan reaksiyon ürünlerini arttırmaktadır [193, 194]. Bu durum hücre stabilitesini bozarak hücrenin polarize olmasına sebep olmaktadır [195]. CuF20 akım toplayıcısının hem homojen bir köpük yapısına sahip olmaması hem de elektrokimyasal kararsızlığı sebebiyle diğer elektrokimyasal çalışmalara dâhil edilmemiştir.



Şekil 4.21: Zn/CuF10//Zn/CuF10 ve Zn/CuF20// Zn/CuF20 simetrik hücrelerin Voltaj-Zaman grafiği.

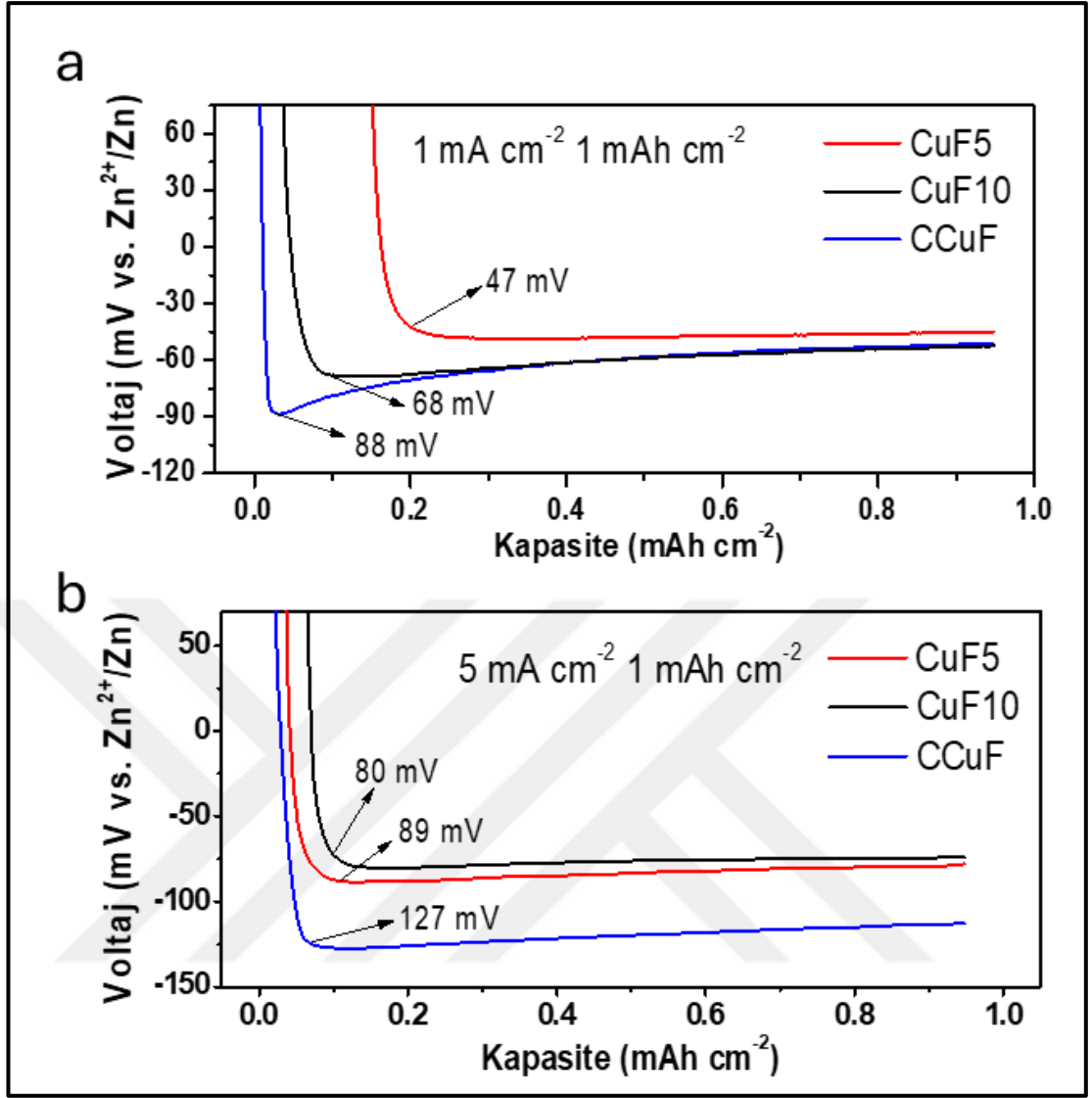
4.3.2. Asimetrik Hücrelerin Elektrokimyasal Testleri

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen CuF5, CuF10 ve ayrıca CCuF akım toplayıcıları bir çinko folyosu anot ile bir araya getirilerek CuF5//Zn, CuF10//Zn ve CCuF//Zn asimetrik hücreleri (yarı hücre) kuruldu. Asimetrik hücreler, farklı metal akım toplayıcılarının aktif madde miktarı yüksek (genellikle Zn folyo) elektrota karşı birleştirilmesiyle oluşturulan hücrelerdir.

Genel olarak, çinkonun anot yüzeyinde elektrokimyasal olarak birikmesi birbirini takip eden birkaç aşamada gerçekleşir. İlk adımda, Zn^{2+} adsorpsiyonu ve anot yüzeyine elektron transferi enerji bariyerini aşmak için aktivasyon enerjisini gerektirir [18]. Bunu kritik bir rol oynayan ve biriktirme kalitesini doğrudan etkileyen çekirdeklenme ve büyüme adımları takip eder. Galvanostatik şarj sırasında voltaj profili iki temel aşamadan oluşur. İlk olarak, Zn birikiminin ilk birkaç saniyesinde voltaj eğrisi bir anda artar ve daha sonra aniden düşüş gösterir. Bu nokta çekirdeklenme aşırı potansiyeli (tepe ve plato arasında voltaj farkı) olarak adlandırılır ve Zn metalinin akım toplayıcı

üzerinde ilk çekirdeklenmeleri başlar. Daha sonra süreç potansiyelin sabit kaldığı ve film büyüme sürecini temsil eden bir plato (plato potansiyeli) üzerinde devam eder [196]. Anot yüzeyindeki ilk çekirdeklenme aşamasında enerji bariyerinin aşılması gerekir ve bu nedenle çekirdeklenme aşırı potansiyeli genellikle plato potansiyelinden daha yüksektir [197]. Hem çekirdeklenme potansiyeli hem de plato potansiyeli galvanostatik profilde kolayca tanınabilir. Tez kapsamında geliştirilen Zn//CuF5, Zn//CuF10 ve Zn//CCuF asimetrik hücrelerinin çekirdeklenme potansiyelini ve plato potansiyelini araştırmak için galvanostatik ölçümleri alındı ve ilk şarj eğrileri Şekil 4.22’te gösterilmektedir. Asimetrik hücreler, 1 mAh cm⁻² sabit kapasitede, 1 mA cm⁻² (Şekil 4.22a) ve 5 mA cm⁻² (Şekil 4.22b) olmak üzere iki farklı akım yoğunluğunda çalıştırılmıştır. Literatürde çekirdeklenme potansiyelini belirlemenin yaygın yollarından biri 0 V eksenine göre eğrinin maksimum pik yaptığı potansiyel farkının ölçülmesidir [24]. Buna göre 1 mA cm⁻² akım yoğunluğundaki (Şekil 4.22a) Zn//CuF5, Zn//CuF10 ve Zn//CCuF asimetrik hücreler için elde edilen çekirdeklenme potansiyelleri sırasıyla 47 mV, 68 mV ve 88 mV olarak ölçülmüştür. Şekil 4.22a’daki galvanostatik eğri incelendiğinde CCuF akım toplayıcısına ait eğrinin çekirdeklenme potansiyelinin daha keskin olduğu, CuF5 ve CuF10 akım toplayıcıların çekirdeklenme potansiyelinin ise daha düzgün hatta plato (film gelişim) eğrisi ile aynı potansiyelde olduğu görülmektedir. Bu durum DHBT metodu ile sentezlenen dentritik bakır köpük sisteminin sıkı istiflenmiş metalik morfolojisi ve birim hacim içerisindeki elektrokimyasal aktif yüzey alanının geniş olması sebebiyle Zn²⁺ iyonu konsantrasyonunun ve uygulanan akımın akım toplayıcısı yüzeyine homojen olarak dağıtılmasıyla açıklanabilmektedir [109]. CCuF akım toplayıcısının sınırlı yüzey alanı bu konuda yeterli olmamaktadır. CuF10 akım toplayıcısının teorik olarak CuF5 akım toplayıcısına göre daha geniş bir yüzey alanına sahip olduğu bilinmektedir. Ancak çekirdeklenme ve film gelişim potansiyelinin CuF5 akım toplayıcısına göre daha yüksek çıktığı görülmektedir. Şekil 4.3’teki SEM görüntüleri incelendiğinde CuF10 akım toplayıcısının por çaplarının CuF5 akım toplayıcısına göre daha geniş ve CuF5 akım toplayıcısının birim hacimdeki yüzey alanının daha yüksek olduğu görülmektedir. Hücreden elektron geçişi başlamasını (şarj edilmesi) takiben Zn²⁺ iyonları en yakın elektroaktif yüzeylere yerleşmeye başlamaktadır [170]. Bu durum sıkı istiflenmiş yüzeylerin daha avantajlı olduğunu gösterir [198]. Şekil 4.22b’de 5 mA cm⁻² akım yoğunluğundaki galvanostatik ilk şarj eğrileri verilmiştir. Zn//CuF5, Zn//CuF10 ve Zn//CCuF asimetrik hücrelerinin çekirdeklenme potansiyelleri sırasıyla

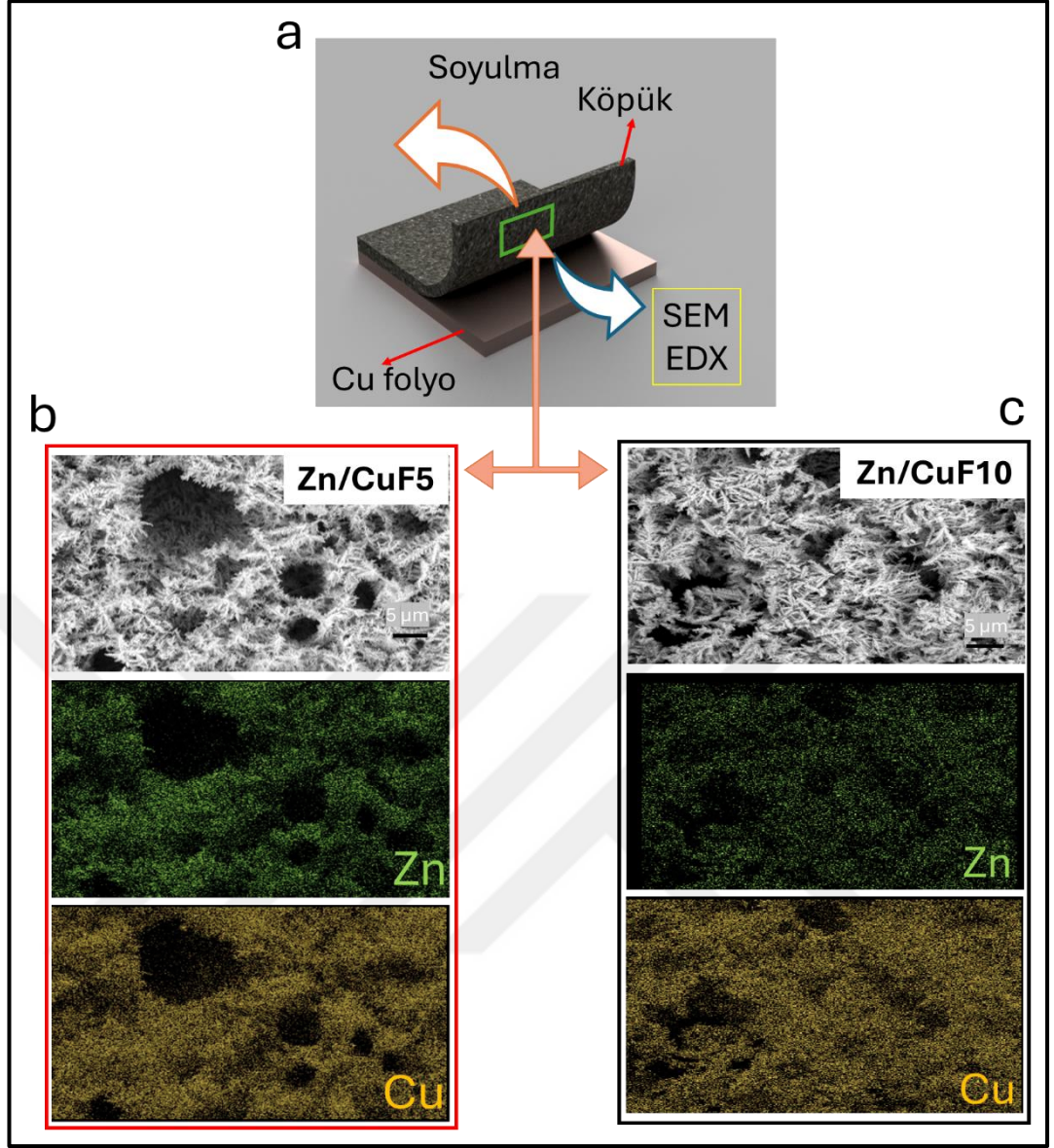
89 mV, 80 mV ve 127 mV olarak ölçülmüştür. 5 mA cm^{-2} akım yoğunluğundaki (Şekil 4.22b) bütün hücrelerde, çekirdeklenme potansiyeli ile film gelişim potansiyeli arasında dikkate değer bir farkın olmadığı görülmektedir. 3D yapılara göre 2D yapılarda bu farkın daha fazla görüldüğü bilinmektedir. Chen ve ark. 2D çinko folyoyu tartarik asit yardımıyla 3 D yaptıkları ve 2 D çinko folyonun 114 mV çekirdeklenme aşırı potansiyele sahip iken 3 boyutlu çinko folyonun sadece 60 mV çekirdeklenme aşırı potansiyeline sahip olduğunu rapor etmişlerdir [171]. Tez çalışmasında ise, CuF10 akım toplayıcının teorik olarak çok geniş yüzey alanına sahip olmasına rağmen CuF5 akım toplayıcıdan sadece 8 mV daha düşük çekirdeklenme potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Ancak her koşulda (yüksek akım yoğunluğu ya da düşük akım yoğunluğunda) DHBT metodu ile üretimi yapılan bakır köpük akım toplayıcıların çok ince kalınlığa sahip olmasına rağmen (CuF5, 38 μm ve CuF10, 107 μm) ticari bakır köpük akım toplayıcıdan (CCuF, 1000 μm) daha iyi performans gösterdiği tespit edilmiştir.



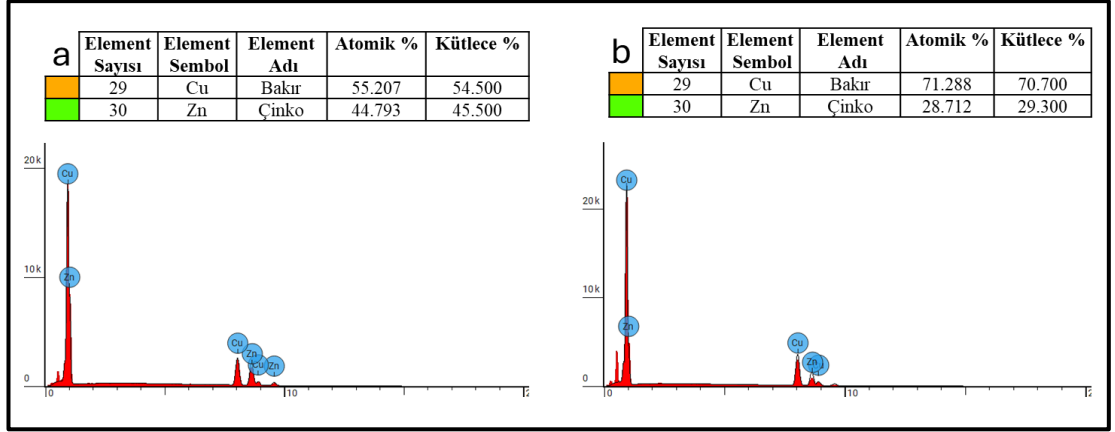
Şekil 4.22: Zn//CuF5, Zn//CuF10 ve Zn//CCuF asimetrik hücrelerinin a) 1 mA cm⁻² ve b) 5 mA cm⁻² akım yoğunluğundaki ilk şarj galvanostatik eğrileri

CCuF akım toplayıcının yüzey alanının sınırlı olmasından kaynaklı bir tablo ile karşılaşılması beklenen bir sonuçtur. Ancak CuF10 akım toplayıcının CuF5 akım toplayıcıdan daha geniş bir yüzeye sahip olduğu düşünüldüğünden daha iyi bir elektrokimyasal performans vermesi beklenmektedir. Şekil 4.22'deki ilk şarj eğrileri durumun böyle olmadığını göstermektedir. Bu sonuç, CuF10 akım toplayıcısının geniş elektroaktif yüzey alanının etkili kullanılmadığını göstermektedir. Elektroaktif yüzey alanının etkili kullanılıp kullanılmadığını belirlemek için CuF10 ve CuF5 akım toplayıcıları galvanostatik olarak (5 mA cm⁻² akım yoğunluğunda) şarj edildi ve hücre açılarak bakır köpüğün sentezlendiği bakır folyodan Şekil 4.23a'da 3 boyutlu dijital çizimde gösterildiği gibi ayrılması sağlandı. Daha sonra en alta gelecek yerlerinden

(Şekil 4.23a'da yeşil renkli kare) SEM ve EDX elementel haritalama tekniği kullanılarak Zn ve Cu yoğunluk dağılımları elde edildi. CuF5 akım toplayıcıya ait görüntü Şekil 4.23b'de, CuF10 akım toplayıcıya ait görüntü Şekil 4.23c'de verilmiştir. EDX elementel spektrumları ve elemental miktarları Şekil 4.24'da verilmiştir. Buradaki amaç akım toplayıcıların şarj sonrası elektrotun derinliklerine inen Zn aktif maddesinin miktarını belirlemektir. Şekil 4.23b incelendiğinde CuF5 akım toplayıcısında CuF10 akım toplayıcısına (Şekil 4.23c) göre daha yoğun ve homojen Zn dağılımının olduğu görülmektedir. Şekil 4.24'te bulunan tablolar bu yoğunluğu desteklemektedir. CuF5 akım toplayıcısının atomik olarak %44.8 (Şekil 4.24a) CuF10 akım toplayıcısının ise atomik olarak %28.7 (Şekil 4.24b) Zn içerdiği belirlenmiştir. Bu durumda CuF10 akım toplayıcısının yüzey alanının aktif olarak kullanılmadığı hala atomik olarak %71.3 oranında Cu metali içerdiği görülmektedir. Akım toplayıcının kalınlığının bir yere kadar etkili olduğu daha önceki kısımda tartışıldı ve elde edilen bu sonuçta mevcut açıklamayı doğrulamaktadır. CuF10 akım toplayıcıdaki yetersiz Zn birikiminin nedeni, biriktirme sırasında Zn iyonlarının kütle taşınmasını engelleyen nispeten yüksek akım yoğunluğundan ya da bakır köpüğünün kalınlığından dolayı elektrolitin derinlere ulaşma zorluğundan olabileceği düşünülmektedir [199]. Bu sınırlamayı aşmak için daha düşük akım yoğunlukları veya daha yüksek konsantre elektrolitler kullanılabilir



Şekil 4.23: a) Köpüğün bakır folyodan soyulmasını temsil eden 3 boyutlu çizim, b) CuF5 ve c) CuF10 akım toplayıcının şarj sonrası alt tabanından elde edilen SEM ve EDX elementel (Zn ve Cu metali için) harita görüntüleri



Şekil 4.24: Şarj sonrası EDX elemental (Zn ve Cu metali için) harita tablosu ve EDX spektrumu a) CuF5 akım toplayıcısının ve b) CuF10 akım toplayıcısının

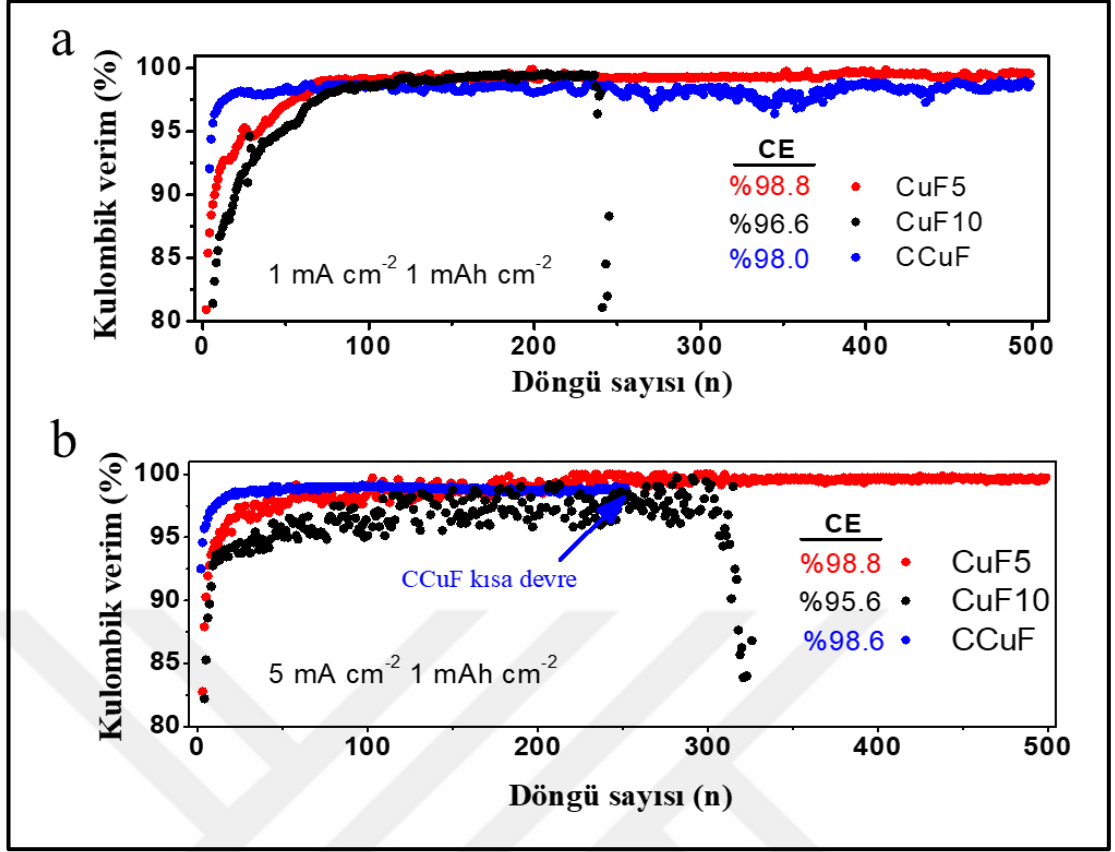
Asimetrik hücrelerde ilk olarak Zn folyolardan akım toplayıcıya Zn biriktirmesi yapılmakta daha sonra ise bu biriktirilen Zn aktif maddesi Zn folyoya geri toplanmaktadır. Böylelikle biriktirme/sıyırma işlemi sürekli tekrar edilerek akım toplayıcının tersinirliği hakkında bilgi elde edilir. CuF5, CuF10 ve CCuF akım toplayıcılarının asimetrik hücrelerindeki tersinirliğini değerlendirmede kulombik verimle (coulombic efficiency, CE) karşılaştırılmıştır. CE hesaplaması basit olarak; akım toplayıcıdan sıyırılan kapasite miktarının akım toplayıcıda biriktirilen kapasite miktarına bölünmesi ve 100 ile çarpılması ile elde edilen bir sonuçtur. İlgili formül Eşitlik 4.3'te verilmiştir. Formülde, “ K_D ” deşarj kapasitesini (akım toplayıcısından sıyırılan kapasite) ve “ K_C ” şarj kapasitesi değerini (akım toplayıcıya yüklenen kapasite) ifade etmektedir.

$$\frac{K_D}{K_C} \times 100 = \% CE \quad (4.3)$$

Zn//CuF5, Zn//CuF10 ve Zn//CCuF asimetrik hücrelerine ait CE grafikleri Şekil 4.25'te verilmiştir. 1 mAh cm⁻²'nin sabit kapasite kabul edildiği bir sistem için Şekil 4.25a'da 1 mA cm⁻² akım yoğunluğundaki ve Şekil 4.25b'de 5 mA cm⁻² akım yoğunluğundaki CE grafikleri gösterilmiştir. Zn//CuF5 asimetrik hücrenin her iki akım yoğunluğunda da 500. döngüyü başarıyla tamamladığı görülürken, aynı akım yoğunluğunda (Şekil 4.25a) Zn//CuF10 asimetrik hücresinin yaklaşık 240. döngü sonra polarize olarak kapasitesini kaybettiği, Zn//CCuF asimetrik hücrenin ise stabil

olmayan dalgalı CE değeri elde edilerek 500. döngüyü başarıyla tamamladığı görülmektedir. 5 mA cm⁻² akım yoğunluğunda (Şekil 4.25b) Zn//CuF10 asimetrik hücresi genel olarak dalgalı bir seyir gösterirken yaklaşık 300. döngü sonra tamamen polarize olarak kapasitesini kaybetmiştir. Zn//CCuF asimetrik hücrenin ise yaklaşık 250. döngü sonunda kısa devre olarak çalışmasını durdurduğu görülmektedir. Literatürde örnek çalışmalar incelendiğinde CuF5 akım toplayıcı daha yüksek çevrim ömrü ve daha yüksek kulombik verime sahip olduğu görülmektedir.

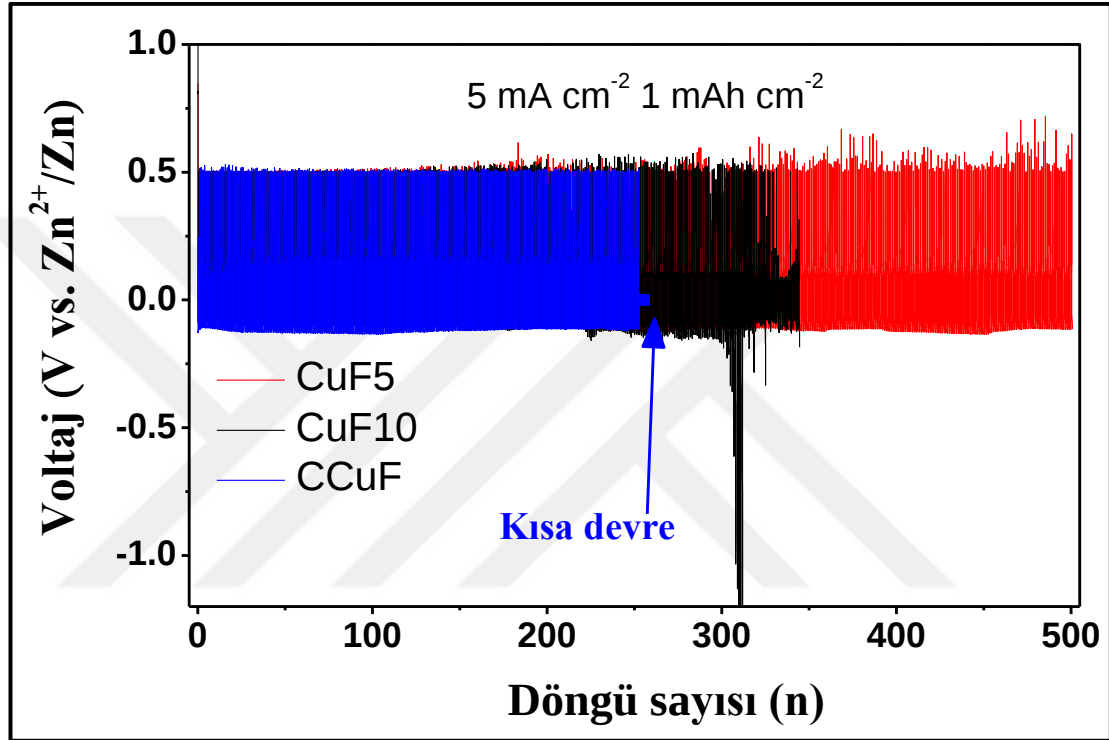
Şekil 4.25'te iki akım yoğunluğunda Zn//CuF5, Zn//CuF10 ve Zn//CCuF asimetrik hücrelerinin kulombik verim ilk döngüleri yaklaşık %80'den başlayarak belirli bir döngüden sonra kısmen bir platoya ulaşmaktadır. 1 mA cm⁻² akım yoğunluğunda (Şekil 4.25a) Zn//CuF5, Zn//CuF10 ve Zn//CCuF asimetrik hücreleri için sırasıyla yaklaşık 80. döngü, 100. döngü ve 20. döngüden sonra CE değeri bir platoya ulaşmaktadır. Bunun nedeninin başlangıçtaki Zn biriktirme/sıyırma işlemi sırasında bakır yüzeyinde çinko iyonlarının bir kısmının kararlı bir film oluşturmak için tüketilmesi olduğu düşünülmektedir. Sonraki döngülerde bu film oluşumunun tamamlanmasına bağlı olarak çinko iyon tüketiminin azaldığı ve böylece yüksek ve kararlı bir CE değerinin elde edildiği belirlenmiştir [15]. Ayrıca bu durum yüzey alanıyla doğrudan ilişkili olduğu düşünülmektedir [24]. Çünkü elektrotların spesifik yüzey alanları genişledikçe stabil CE değerine ulaşma döngü sayısı artmaktadır. Tez çalışmasında, asimetrik hücrelerin 1 mA cm⁻² akım yoğunluğundaki CE değerleri Zn//CuF5 için 500. döngü sonunda %98.8, Zn//CuF10 için 240. döngü sonunda (ani verim kaybından dolayı hücre kapatıldı) %96.6 ve Zn//CCuF için 500. döngü sonunda %98 olduğu hesaplanmıştır. Zn//CuF5 ve Zn//CCuF asimetrik hücrelerin Şekil 4.25a'daki CE grafiği incelendiğinde Zn//CuF5 hücrenin, Zn//CCuF hücresine göre daha stabil bir CE grafiği çizdiği görülmektedir. Ancak ortalama CE değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir (1 mA cm⁻² akım yoğunluğu için Zn//CuF5 %98.8 ve Zn//CCuF %98.0). Bu durumun sebebi, CuF5 akım toplayıcının geniş yüzey alanına sahip olması sebebiyle başlangıç döngülerinde elektrot yüzeyinin stabiliteye ulaşmasında tüketilen çinko iyonlarından kaynaklı daha uzun düşük CE değerine sahip olması olmasından kaynaklanabilir. Benzer durum 5 mA cm⁻² akım yoğunluğunda da (Şekil 4.25b) görülmektedir.



Şekil 4.25: Zn//CuF5, Zn//CuF10 ve Zn//CCuF asimetrik hücrelerine ait a) 1 mA cm^{-2} ve b) 5 mA cm^{-2} akım yoğunluklarındaki CE grafikleri

Şekil 4.26’da Zn//CuF5, Zn//CuF10 ve Zn//CCuF asimetrik hücrelerinin 5 mA cm^{-2} akım yoğunluğundaki galvanostatik kaplama/sıyırma eğrilerinden voltaj profilleri incelenmiştir. Zn//CuF5 hücresinin 500 döngüyü başarıyla tamamladığı ve elektrotlarda herhangi bir polarizasyon belirtisi olmadığı görülmektedir. Ancak Zn//CuF10 hücresinin yaklaşık 220 döngü sonrasında polarize olarak yavaş yavaş stabilitesini kaybetmeye başladığı ve yaklaşık 320 döngü sonrasında tamamen stabiliteden uzaklaşarak kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Şekil 4.25b’de Zn//CuF10 hücresinin CE değerine bakıldığında hücre çevrime başladıktan sonra hücrenin stabil çalışmadığı tespit edilmiş ve ani kapasite kaybını destekleyen eğri Şekil 4.26’de verilmiştir Zn//CCuF hücresi ise 250 döngü boyunca herhangi bir polarizasyon belirtisi göstermezken bir anda kısa devre olduğu görülmektedir. Bu durum literatürde “soft short circuit (hafif kısa devre)” diye adlandırılan bir kısa devre türüdür. Literatürde “hard short circuit (sert kısa devre)” ve “soft short circuit” olmak üzere iki çeşit kısa devre türünden bahsedilmektedir [200]. Sert kısa devre, elektrotlar arasında dentritik gelişimden dolayı hücrenin çalışmayı tamamen durdurması olarak

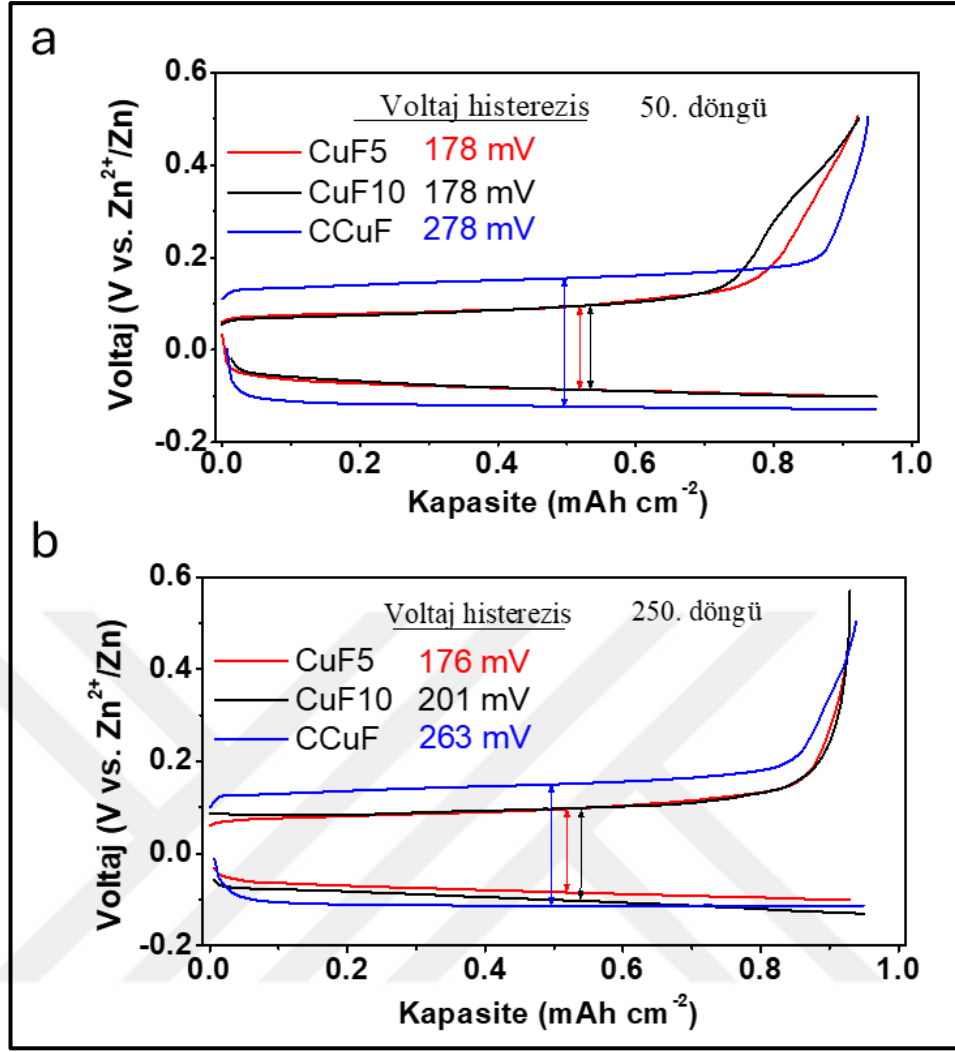
tanımlanır ve elektrotlar arasında sadece elektron transferi söz konusudur [201]. Ancak yumuşak kısa devre durumunda elektrotların her ikisinde de dentritik gelişim meydana gelmektedir. Bu dentritik yaklaşma o kadar yakından olur ki hem elektron transferi hem de iyon transferi aynı anda gerçekleşir ve hücre çalışmaya devam eder [202, 203]. Bu durum, yaklaşma polarizasyonunu ortadan kaldırarak çok düşük ve stabil polarizasyon grafiği ortaya koyar. Ancak bu değer gerçeği yansıtmamaktadır.



Şekil 4.26: Zn//CuF5, Zn//CuF10 ve Zn//CCuF asimetrik hücrelerine ait galvanostatik şarj/deşarj eğrileri

Elektrotların stabilitesi ve kararlılığını anlamamanın bir diğer yolu da galvanostatik biriktirme/sıyırma eğrilerinin voltaj histerezisini incelemektir. Bu amaçla Şekil 4.27’de Zn//CuF5, Zn//CuF10 ve Zn//CCuF asimetrik hücrelerinin 5 mA cm^{-2} akım yoğunluğundaki 50. döngü (Şekil 4.27a) ve 250. döngü (Şekil 4.27b) galvanostatik kaplama/sıyırma eğrilerinden voltaj histerezis değerleri karşılaştırılmıştır. Voltaj histerezis değerleri bütün hücrelerin 0.5 mAh cm^{-2} kapasite noktasına karşılık gelen bölgeden ölçülmüştür. Şekil 4.27a’daki 50. döngü de Zn//CuF5, Zn//CuF10 ve Zn//CCuF asimetrik hücrelerinin voltaj histerezis değerleri sırasıyla 178 mV, 178 mV ve 278 mV olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.27b’deki 250. döngü de voltaj histerezis değerlerinin sırasıyla 176 mV, 201 mV ve 263 mV olduğu ölçülmüştür. İki farklı

döngüden ölçülen değerler karşılaştırıldığında Zn//CuF10 asimetrik hücrelerinin döngü sayısı arttıkça polarize olduğu, biriktirme ve sıyırma eğrilerinin birbirlerinden uzaklaştığı açıkça görülmektedir. Ayrıca bu durum Şekil 4.26'deki grafikten de açıkça anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar arasında Zn//CCuF hücresi döngü sayısı arttıkça elektrotların polarize olmasının aksine voltaj histerezis değeri yaklaşık 15 mV düşmüştür. Bu durum ideal bir hücre için iyi bir gelişme olarak düşünülebilir ama Zn//CCuF asimetrik hücresinin bu değerden çok kısa bir süre sonra kısa devre olması olumsuz bir gelişme olarak değerlendirilmiştir. Bu durum elektrotlarda meydana gelen karşılıklı dentritik büyüme neticesinde elektrotların birbirine yaklaşması ve direncin düşmesi şeklinde açıklanabilir [204]. Elektrotlar arasındaki direncin düşmesi iyi bir elektron transferini desteklemekte ve buna bağlı olarak da voltaj histerezis değerinin azalmasına sebep olmaktadır. Zn//CuF5 asimetrik hücrenin 50. ve 250. döngüler arasında herhangi bir stabilite kaybı göstermediği görülmektedir. Simetrik hücre ve asimetrik hücre çalışmalarında yeterli elektrokimyasal performans sergileyemeyen CuF10 akım toplayıcısına bir sonraki tam hücre çalışmalarında yer verilmemiştir. CuF5 akım toplayıcısı ile tam hücre testlerine devam edilmiştir.



Şekil 4.27: Zn//CuF5, Zn//CuF10 ve Zn//CCuF asimetrik hücrelerine ait a) 50. döngü ve b) 250. döngü şarj/deşarj voltaj histerezisleri

4.3.3. Tam Hücrelerin Elektrokimyasal Testleri

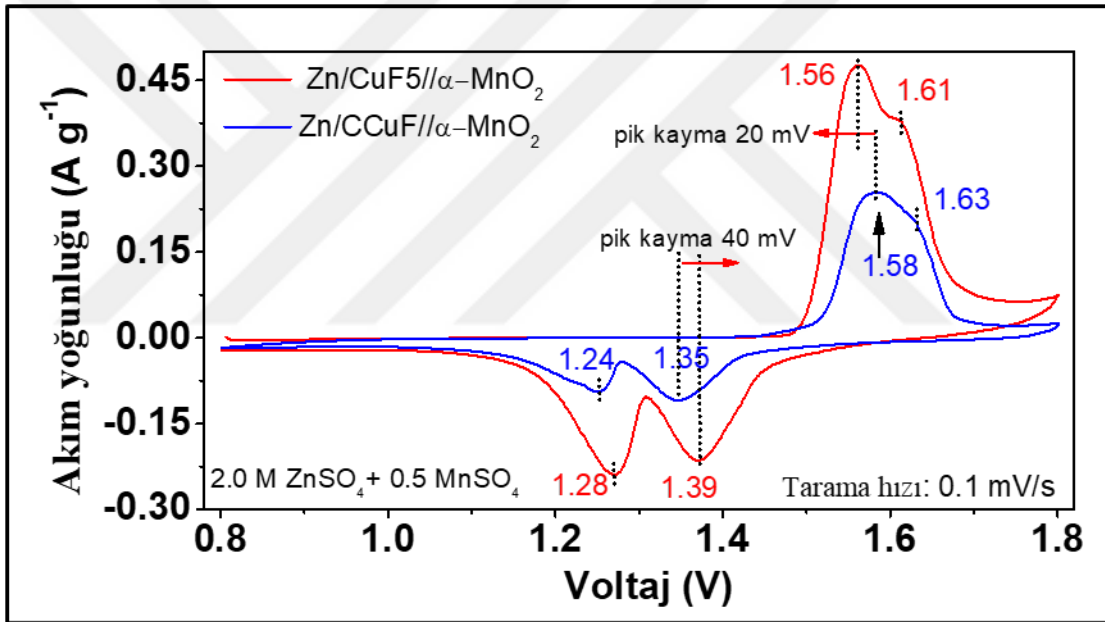
Sulu çinko pillerin yüksek güvenliğe sahip olmalarıyla birlikte oldukça verimli ve çevre dostu olduğu bilinen bir gerçektir [205]. Sulu çinko pil ailesine dâhil olan çinko-iyon piller temelde çinko aktif maddesi içeren anot, çinko tuzu içeren sulu bir elektrolit ve bir katottan oluşur [206]. İki değerlikli Zn²⁺ iyonu büyük atom kütlesine sahip olduğundan, Zn²⁺ iyonlarının kolay taşınması ve depolanması için geniş ara boşluklara ve yüksek iletkenliğe sahip katot malzemelerine ihtiyaç duyulmaktadır [71]. Bu nedenle, katot malzemesi bulmak için bugüne kadar vanadyum bazlı bileşikler, manganez bazlı bileşikler, Prusya mavisi analogları (PBA) hakkında önemli araştırmalar rapor edilmiştir [72]. Çinko-iyon pillerin katot elektrotlarının karmaşık bileşimi ve morfolojisi nedeniyle reaksiyon mekanizması hala tam olarak

çözülemedi ve elektrokimyasal performans üzerine çok fazla etkiye sahip olduğu için bu konudaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir [73]. Yukarıda bahsedilen farklı türdeki katot malzemelerinin belirli avantaj-dezavantajları vardır ve hiçbiri yeterli elektrokimyasal performansa sahip değildir. Örneğin, vanadyum bazlı bileşikler, düşük çalışma voltajında daha yüksek spesifik kapasite sağlamaktadır. Ancak vanadyumun pahalı olması büyük bir dezavantaj olarak görülmektedir [74]. Buna karşılık PBA'lar, yüksek çalışma voltajlarında çalışabilmesine rağmen spesifik kapasiteleri çok sınırlıdır [75]. Bu nedenle, çinko iyon pilleri için mükemmel elektrokimyasal performansa sahip uygun katot malzemesinin araştırılması hala ilgi çekici bir alan olmaya devam etmektedir [73].

Manganez elementi doğada en çok bulunan 10. element olmasının yanı sıra birçok kristal formuna (α , β , γ , δ , ve λ) ve farklı oksidasyon basamaklarına (+2, +3 ve +4) sahip olması onu iyi bir alternatif yapmaktadır [76]. Ek olarak MnO_2 , düşük maliyeti, doğal bolluğu, daha az toksisitesi, yüksek teorik kapasitesi ve çevresel uyumluluğu nedeniyle sulu ZIB'ler için katot malzemesi olarak genel olarak kabul görmektedir [77, 78]. Eşsiz özelliklerinden dolayı tez kapsamında sentezi yapılan $\alpha\text{-MnO}_2$ katot aktif maddesi Zn/CuF_5 ve Zn/CCuF anot elektrotları ile bir araya getirilerek, $\text{Zn/CuF}_5//\alpha\text{-MnO}_2$ ve $\text{Zn/CCuF//}\alpha\text{-MnO}_2$ tam hücreli sulu çinko-iyon pilleri üretildi. Tam hücre tasarımı Şekil 4.30' da gösterilmiştir.

$\text{Zn/CuF}_5//\alpha\text{-MnO}_2$ ve $\text{Zn/CCuF//}\alpha\text{-MnO}_2$ sulu ZIB'ler döngüsel voltametri (CV) tekniği kullanılarak 0.8 V ile 1.8 V arasında ve 0.1 mV s^{-1} hızında tarama yapılmıştır. CV ölçümü ile hedeflenen iki durum olasıdır; 1) bir oksidasyon veya indirgeme reaksiyonunun meydana gelme potansiyelini belirlemek ve 2) bu reaksiyonların tersinirliğini araştırmak ve karşılaştırmaktır [207]. Bu amaçla hazırlanan hücrelerin iki elektrotlu sistem (katot/çalışma elektrotu, anot/karşıt ve referans elektrot) kullanılarak CV ölçümleri alınmıştır. Elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.28'de verilmiştir. CV döngüleri incelendiğinde ilk dikkat çeken nokta her iki elektrotta da meydana gelen literatürle uyumlu anodik ve katodik redoks piklerinin varlığıdır [208]. $\text{Zn/CuF}_5//\alpha\text{-MnO}_2$ hücresi için bu pikler anodik bölge için 1.56 V ve 1.61 V, katodik bölge için 1.28 V ve 1.39 V olarak ölçülmüştür. $\text{Zn/CCuF//}\alpha\text{-MnO}_2$ hücresi için bu pikler anodik bölge için 1.58 V ve 1.63 V, katodik bölge için 1.24 V ve 1.35 V olarak belirlenmiştir. Bu voltaj değerleri arasındaki farklar hesaplandığında $\text{Zn/CuF}_5//\alpha\text{-MnO}_2$ hücresine ait redoks piklerinin birbirlerine 60 mV daha yakın olduğu

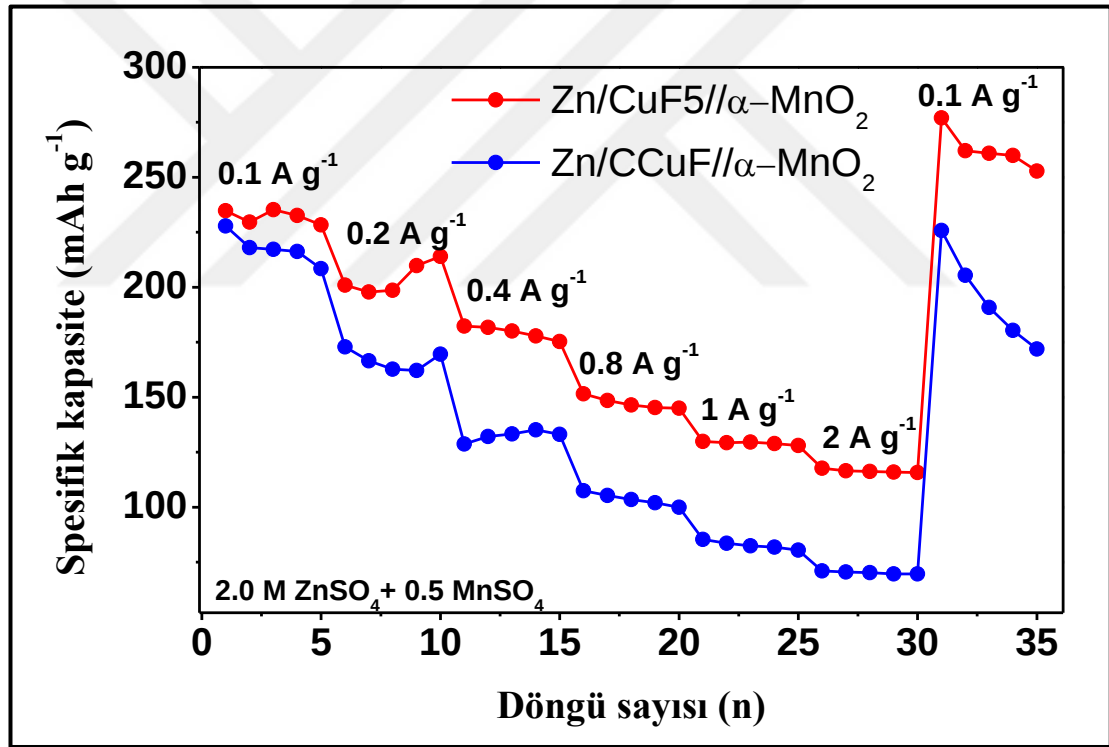
anlaşılmaktadır. Bu durum Zn/CuF5// α -MnO₂ hücresinin, Zn/CCuF// α -MnO₂ hücresine göre daha tersinir olduğu anlamına gelmekte [209] ve ayrıca aynı katot aktif madde yüklenmesine rağmen daha yüksek bir akım yoğunluğu elde edilmesi ise Zn/CuF5 anot elektrotunun daha iyi bir elektrokimyasal depolama özelliğine sahip olduğuna işaret etmektedir [210, 211]. Literatürde MnO₂ katot elektrotun şarj ve deşarj mekanizması hala tam olarak aydınlatılamamıştır. Bu konuda yapılan çalışmalar ışığında Şekil 4.30'daki voltamogram incelendiğinde şarj ve deşarj mekanizmasının iki basamaktan oluştuğu düşünülmektedir. Zn/CuF5// α -MnO₂ hücresi için bölgede meydana gelen iki redoks pikinin Zn²⁺ iyonunun (1.28 V/1.56 V) ve H⁺ iyonun (1.39 V/1.61 V) MnO₂ kristal yapı içerisine girmesi ve çıkmasına (insertion/de-insertion) karşılık geldiği düşünülmektedir [82, 212].



Şekil 4.28: Zn/CuF5// α -MnO₂ ve Zn/CCuF// α -MnO₂ tam hücrelerinin 0.1 mV tarama hızında 0.8 V ile 1.8 V arasındaki CV voltamogramları.

Tam hücrelerin farklı akım yoğunluklarında spesifik deşarj kapasite davranışını incelemek için, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0 ve 2.0 A g⁻¹ akım yoğunluklarında 5 kez şarj/deşarj yapıldı. Bütün akım yoğunluklarında şarj ve deşarj işlemleri 0.8 V ile 1.8 V aralığında gerçekleştirildi. Zn/CuF5// α -MnO₂ ve Zn/CCuF// α -MnO₂ tam hücrelerine ait farklı akım yoğunluklarındaki spesifik deşarj kapasitesi/döngü grafiği Şekil 4.29'da verilmiştir. Zn/CuF5// α -MnO₂ hücresinin (kırmızı noktalar) bütün akım yoğunluklarında en yüksek spesifik deşarj kapasitesini ürettiği görülmektedir. Bu

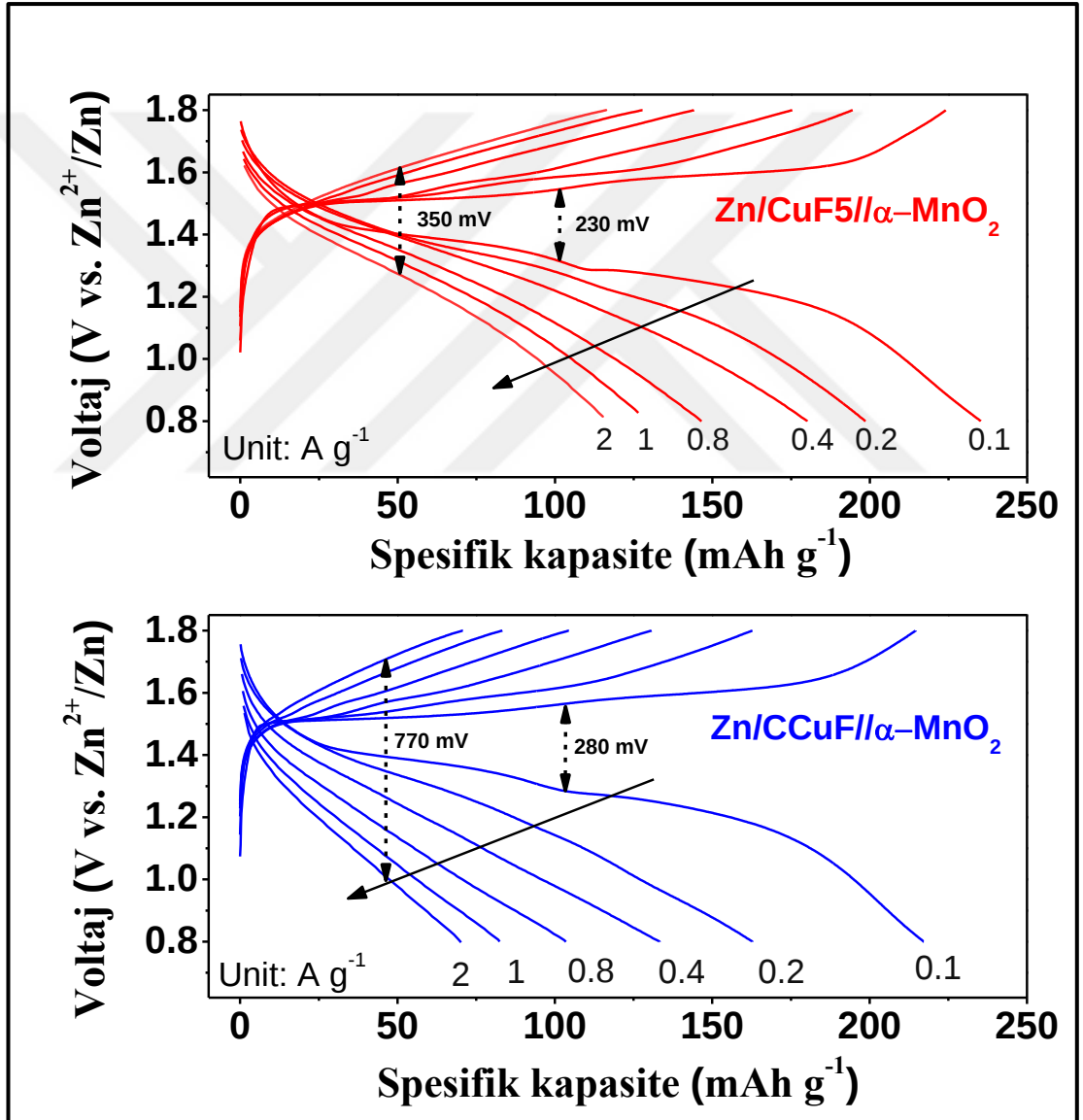
grafikteki değerlerin ortalaması hesaplandığında Zn/CuF5 anot elektrodu sırasıyla 235, 198, 180, 146, 126 ve 115 mAh g⁻¹ spesifik deşarj kapasiteleri sunarken, Zn/CCuF anot elektrodu sırasıyla 216, 163, 134, 102, 82 ve 70 mAh g⁻¹ spesifik deşarj kapasitesi üretmektedir. İki elektrot arasındaki kapasite farkının bu kadar yüksek olması Zn/CuF5 anot elektrotunun eşsiz morfolojik yapısının enerji depolama performansına atfedilmektedir. Bu sonuç Şekil 4.28’da verilen CV voltamogramları ile doğrulanmaktadır. Hücreler sıralı bir şekilde farklı akım yoğunluklarında test edildikten sonra hücre kararlılığını ölçmek için ilk şarj konumuna (0.1 A g⁻¹) tekrardan döndürüldü. Zn/CuF5 anot elektrodunun deşarj kapasitesi 262 mAh g⁻¹e yükselirken (ilk deşarj kapasitesi 235 mAh g⁻¹), Zn/CCuF anot elektrodunun kapasitesi ise düşerek 190 mAh g⁻¹ civarında kalmıştır. Bu durum Zn/CuF5 anot elektrotunun mükemmel yapısal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir [213].



Şekil 4.29: Zn/CuF5//α-MnO₂ ve Zn/CCuF//α-MnO₂ tam hücrelerinin farklı akım yoğunluklarındaki spesifik deşarj kapasitesi grafikleri

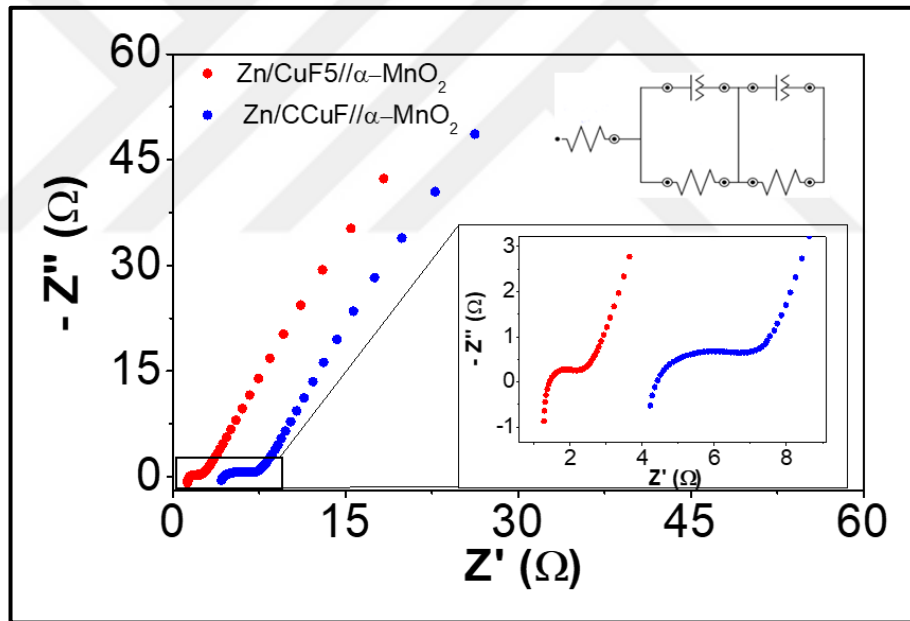
Ayrıca tam hücrelerin farklı akım yoğunluklarındaki şarj ve deşarj voltaj profilleri Şekil 4.30’da gösterilmektedir. Zn/CuF5//α-MnO₂ tam hücrenin Zn/CCuF//α-MnO₂ tam hücrelerine göre daha düşük bir şarj platosu ve daha yüksek bir deşarj platosu sağladığı görülmektedir. Bu durum şarj ve deşarj platolarının birbirine daha yakın olması anlamına gelmektedir. İki eğrinin arasındaki boşluğun dar olması elektrotların

daha düşük polarize olduğuna işaret etmektedir [209]. Bu durumda 0.1 A g^{-1} akım yoğunluğunda olan $\text{Zn/CuF5//}\alpha\text{-MnO}_2$ tam hücre 230 mV voltaj boşluğuna sahipken $\text{Zn/CCuF//}\alpha\text{-MnO}_2$ tam hücre 280 mV olarak okunmaktadır. Akım yoğunluğu artırılarak 2 A g^{-1} değerine getirildiğinde sırasıyla polarizasyon değerleri 350mV ve 770 mV olmaktadır. Zn/CuF5 anot elektrotun dentritik 3D yapısı ve birim hacim içerisinde sunduğu geniş elektroaktif yüzey alanın Zn biriktirme ve sıyırma kinetiğine olumlu katkı sağlayarak daha hızlı iyon transferine ve düşük elektrokimyasal polarizasyona neden olduğu düşünülmektedir [214].



Şekil 4.30: Farklı akım yoğunluklarında elde edilen voltaj profilleri a) $\text{Zn/CuF5//}\alpha\text{-MnO}_2$ ve b) $\text{Zn/CCuF//}\alpha\text{-MnO}_2$.

Tam hücreler, CR-2032 tip düğme pil sistemi içerisinde kurulumu yapıldıktan sonra 10 saat dinlenmeye bırakıldı ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gerçekleştirildi. EIS ölçümleri 100 kHz'den 0.1 Hz'e kadar 10 mV genlikte yapıldı. Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli Şekil 4.31'de verilmiştir. Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli Autolab PGSTAT204 elektrokimyasal potansiyostat içerisindeki Nova 2.1.4 yazılımı kullanılarak yapıldı. Nyquist grafiklerinin eşdeğer devre modeline fit edilerek elde edilen direnç değerleri hesaplandı ve Tablo 4.1'de verilmiştir. Zn/CuF5// α -MnO₂ tam hücresi için elektrolit direnci (R_s) 1.44 Ω , arayüzey direnci (R_i) 0.9 Ω ve yük transfer direnci (R_{ct}) 730 Ω olarak ve Zn/CCuF// α -MnO₂ tam hücresi için aynı değerlerin sırasıyla R_s 4.30 Ω , R_i 3.35 Ω ve R_{ct} 770 Ω olarak hesaplandı. Bu sonuçlar Zn/CuF5// α -MnO₂ hücresinin Zn/CCuF// α -MnO₂ hücresinden daha etkili elektron transferi yapabildiği ve böylece daha iyi bir elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir [215].



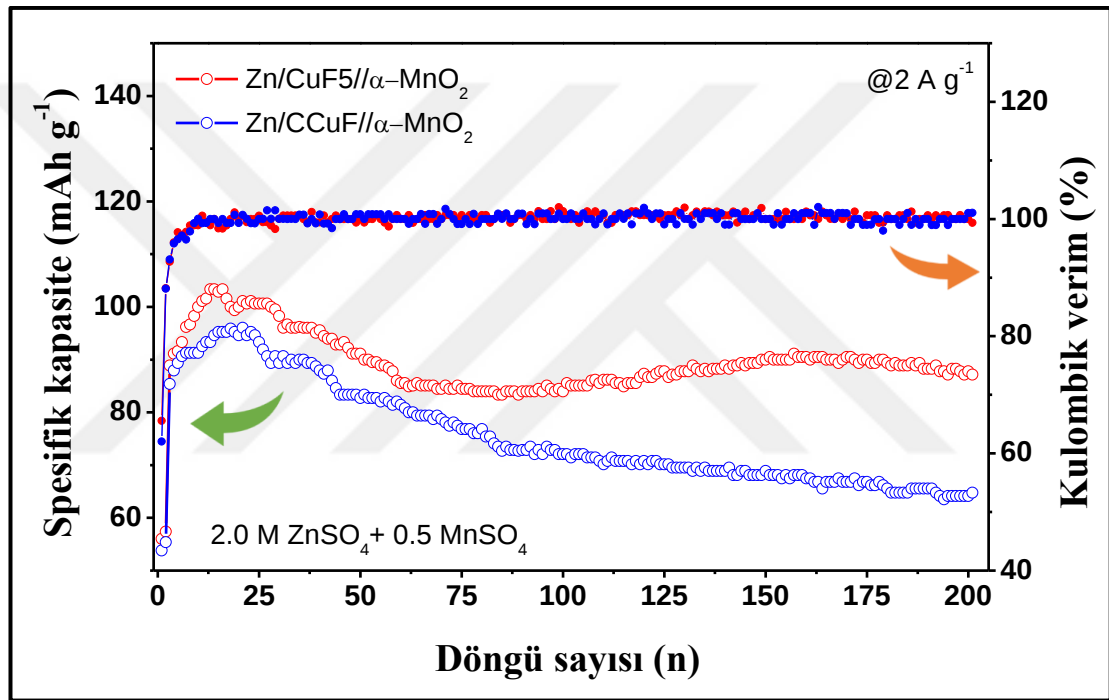
Şekil 4.31: Zn/CuF5// α -MnO₂ ve Zn/CCuF// α -MnO₂ tam hücrelerinin Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli (içte)

Tablo 4.1: Zn/CuF5// α -MnO₂ ve Zn/CCuF// α -MnO₂ tam hücrelerinin Nyquist grafiklerinden okunan direnç değerleri

	R_s (Ohm)	R_i (Ohm)	R_{ct} (Ohm)
Zn/CuF5//MnO₂	1.44	0.9	730
Zn/CCuF//α-MnO₂	4.3	3.4	770

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen Zn/CuF5/MnO₂ ve Zn/CCuF/MnO₂ tam hücrelerinin uzun dönem şarj/deşarj stabilitelerinin araştırılması için hücrelere 2 A g⁻¹ akım yoğunluğunda yaklaşık 200 döngü boyunca şarj/deşarj yaptırıldı. Hücrelere ait elde edilendeşarj spesifik kapasitesi ve kulombik verim Şekil 4.32’de gösterilmiştir. Şekil 4.32’de ilk döngülerde iki hücrenin de kapasitesinin aniden yükseldiği bu durum katot olarak Mn-oksit kullanan çoğu sulu Zn-iyon pilinde görülen bir olgudur [77]. Bu davranışın iki ana nedeni olduğu tahmin edilmektedir. İlk olarak, elektrolitin katot elektrotuna yetersiz difüzyonuna ve ikinci olarak MnO₂ katodunun aktivasyonuna atfedilmektedir [216, 217]. Bu ani yükseliş sonrasında kapasite daha yavaş şekilde maksimum tepe noktasına ulaşır. Deşarj kapasite değerlerinin Zn/CuF5//α-MnO₂ hücresi için yaklaşık 104 mAh g⁻¹ ve Zn/CCuF//α-MnO₂ hücresi için 94 mAh g⁻¹’e ulaştığı Şekil 4.32’ten görülmektedir. Yaklaşık 15. döngüden sonra iki hücrede de kapasitenin düşmeye başladığı ve bu düşüşün 60. döngülere kadar sürdüğü görülmektedir. Kapasitedeki düşüşün katot aktif madde olan MnO₂ kristalinin kafes yapısında meydana gelen deformasyonlar veya geri dönüşümsüz Mn çözünmesi ile ilgili olabileceği düşünülmektedir [218]. Daha sonra Zn/CuF5//α-MnO₂ hücresinin kapasitesinin yaklaşık 160. döngüye kadar arttığı ve yaklaşık 90 mAh g⁻¹ dolaylarında görece sabit kaldığı anlaşılmaktadır. Bunun nedeninin elektrolit içerisinde bulunan MnSO₄ tuzunun çözünme yoluyla yapıyı terk eden Mn yerine elektrokimyasal birikim yoluyla yapıya katılarak kapasiteye katkıda bulunması olabilir [215]. Zn/CCuF//α-MnO₂ hücresinin Zn/CuF5//α-MnO₂ hücresinin aksine kapasite tutumu yapmadığı ve yavaş yavaş kapasitesini kaybederek 200 döngü sonunda akım yoğunluğunun 64 mAh g⁻¹’e kadar düştüğü görülmektedir. Literatür verilerine göre bu çalışmadaki tam hücre kapasitelerinin düşük olduğu kabul edilmektedir. Ancak tam hücre çalışması başlı başına bir mühendislik konusu olarak görülmektedir. Tam hücre çalışmalarında hücrede kullanılacak katot malzemesinin üretim saflığı, katot döküm kalitesi, hücrenin kapanma basıncı ve kullanılan ekipmanın kalitesi gibi kapasiteyi doğrudan etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Örneğin Shi ve ark. Zn@Cu köpük anot ve β-MnO₂ katot kullanılarak hazırladıkları tam hücre ile 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 172.8 mAh g⁻¹ kapasite ürettiğini raporlamışlardır [24]. Başka bir benzer çalışmada Li ve ark. Zn@Cu köpük anot ve β-MnO₂ katot kullanılarak 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 206.9 mAh g⁻¹ kapasite ürettiğini iddia etmiştir [117]. Bu nedenle benzer anot ve katotlar kullanılsa da çok farklı kapasitelerin elde edildiği görülmektedir. Hücrelere ait kulombik verim sonuçları incelendiğinde ilk birkaç döngü sonrasında kapasitenin

aniden yükseldiği ve daha sonra yavaş yavaş yükselerek bir platoya yerleşip stabil olarak devam ettiği belirlenmiştir. Hücrelere ait kulombik verim benzer çıkmaktadır. Görüldüğü gibi kulombik verim kapasite miktarından bağımsız bir olgudur. Çünkü kulombik verim, deşarj kapasite miktarının şarj kapasite miktarına bölünmesinin yüzdesi olarak hesaplanmaktadır. Örneğin, 100 birim kapasitede şarj edilmiş bir hücre 80 birim deşarj kapasitesi elde ediliyorsa ise kulombik verim %80 çıkmaktadır. Yine aynı şekilde 1 birim kapasitede şarj edilen bir hücre 0.8 birim deşarj kapasitesi elde ediliyorsa kulombik verim %80'dir. Kulombik verim hesabı için önemli olan kapasite miktarı değildir, kapasite oranlarıdır.



Şekil 4.32: Zn/CuF5//α-MnO₂ ve Zn/CCuF//α-MnO₂ tam hücrelerinin 2 A g⁻¹ akım yoğunluğundaki uzun dönem spesifik deşarj kapasitesi.

5.SONUÇLAR

Çinko iyon pilleri (ZIB), düşük maliyet, ekoloji dostu olma ve yüksek enerji yoğunluğu avantajlarıyla gelecek vaat eden enerji depolama teknolojileridir. Bununla birlikte, şarj edilebilir ZIB'ler ticari ölçekte henüz kullanılmamıştır. Çünkü Zn anot elektrot, ZIB'lerin pratik uygulamalarını sınırlayan pasivasyon, dendrit büyümesi ve hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) gibi kritik sorunlardan mustarıptır. Literatürde Zn anotun dentritik gelişimini bastırmak için birçok yöntemin olduğu vurgulanmıştır. Ancak 3D akım toplayıcı kullanma fikri bütün çalışmalardan bir adım öne çıkmaktadır.

Bu çalışmanın temel amacı düşük Zn çekirdeklenme aşırı potansiyel değeri, yüksek çevrim verimliliği ve kararlılık gibi özelliklere sahip, ucuz, ölçeklenebilir, ince ve geniş elektroaktif yüzey alanlı bakır akım toplayıcıları sentezlemektir. 3D CuF sentezi için literatürde birçok metot geliştirilmiştir. Ancak birçoğu ya yüksek enerji tüketimi ya da karmaşık süreç içermektedir. Oysa DHBT tekniği, elektrokimyasal olarak hidrojen baloncuğu üretilmesi ve bu baloncuğu şablon olarak kullanarak elektrokimyasal biriktirmeye dayalı 3D gözenekli yapılar üretmek için kullanılan bir yöntemdir [30]. Bu yöntemle basit birkaç adımla oldukça poroz CuF'lerin sentezi gerçekleştirilebilmektedir.

Tez çalışmasında, ZIB'lerin çalışma alanındaki sorunları ve bu sorunların üstesinden gelme önerileri göz önünde bulundurularak DHBT metodu ile farklı kalınlıklarda ve farklı morfolojiye sahip akım toplayıcılar sentezlenmiştir. Akım toplayıcılara elektrokimyasal olarak Zn aktif maddesi biriktirilerek 3D morfolojiye sahip elektrot geliştirilmiştir. Bu elektrotlar ZIB'lerde anot elektrot olarak kullanılmıştır. Tez çalışması 5 basamaktan oluşmaktadır. Bunlar; akım toplayıcıların sentezleri ve yapısal karakterizasyonları, anot elektrot sentezi ve yapısal karakterizasyonları, simetrik hücre elektrokimyasal testleri, asimetrik hücre elektrokimyasal testleri ve tam hücre elektrokimyasal testleri basamaklarını içermektedir.

İlk olarak yüksek poroziteye sahip CuF akım toplayıcı 3 farklı sentez süresi (5s, 10s ve 20s) ile elektrokimyasal olarak sentezlendi. Daha sonra sentezlenen CuF akım toplayıcılar XRD, SEM, BET ve enine-kesit görüntüleri ile yapısal karakterizasyonları yapılmış ve CCuF ile karşılaştırıldı. XRD spektrumlarında CuF'nin tamamen metalik Cu'dan oluştuğu görüldü ve herhangi bir oksit tabakası oluşmadığı doğrulanmıştır. SEM ve enine-kesit görüntüleri incelendiğinde köpük sentez süresi arttığında köpük

kalınlığı ve por çaplarında arttığı görülmektedir. 20 s üretilen CuF'nin yüzeyinde bozulmalar meydana geldiği SEM görüntüleri ile anlaşılmaktadır. Enine-kesit görüntülerinden CuF'lerin kalınlıkları yaklaşık 35  m (CuF5) ile 168  m (CuF20) arasında değişirken, CCuF akım toplayıcının 1000  m ile 2000  m gibi çok yüksek değerlerde olduğu ölçülmüştür. CuF akım toplayıcının BET yüzey alanı yaklaşık 5.68 m² g⁻¹ olduğu hesaplanmıştır.

İkinci basamakta farklı sentez süresine sahip CuF'nin ve CCuF'nin üzerine elektrokimyasal olarak Zn metalik olarak biriktirildi. Elde edilen Zn anot elektrotlar XRD, SEM, enine-kesit SEM ve EDX-elementel haritalama ile yapısal karakterizasyonu yapıldı. XRD sonuçlarına göre Zn sentezinden sonra da herhangi bir oksit gelişimi görülmemiştir. Bu da Zn/CuF anot elektrotun tamamen metalik yapıda sentezlendiği anlaşılmaktadır. SEM görüntülerinde CuF'lerin Zn sentezinden sonra por çaplarında daralmaların meydana geldiği ve homojen bir Zn kaplama sentezinin gerçekleştiği görülmektedir. Ancak CCuF'nin sınırlı yüzey alanı sebebiyle yüzeyinde homojen olmayan Zn birikimler görülmektedir. Enine-kesit kalınlık ölçümlerinde bütün CuF'lerin Zn sentez sonrası kalınlıkları yaklaşık 2-3 kat arttığı ölçülmüştür. Zn/CuF5 ve Zn/CuF10 anot elektrotların enine-kesit EDX elementel sonuçlarına göre, CuF5 akım toplayıcının elektrot yüzeyinden tabanına doğru homojen Zn dağılımı görülürken, CuF10'da tabana doğru daha düşük Zn yoğunluğu görülmektedir. Bu da CuF5'in yüzey alanının daha iyi kullanıldığı anlamına gelmektedir.

nc basamakta sentezlenen anot elektrotlar ile simetrik hücreler kuruldu. Simetrik hücre ile anot elektrotların şarj/deşarj voltaj histerezisler ve uzun dönem şarj/deşarj stabilitesi incelenmiştir. Farklı akım yoğunluklarında stabilite ve voltaj histerezis değerlerini görmek için bütün simetrik hücreler test edilmiştir. Simetrik hücrelerden Zn/CuF5//Zn/CuF5, Zn/CuF10//Zn/CuF10 ve Zn/CuF20//Zn/CuF20 simetrik hücreleri bütün akım yoğunluklarında benzer voltaj histerezis değerleri ölçülürken, Zn/CCuF//Zn/CCuF simetrik hücresi bütün akım yoğunluklarında en yüksek voltaj histerezis değerleri (Zn/CuF'lerden neredeyse 10 katı) görülmüştür. Uzun dönem tekrarlayan şarj/deşarj testlerinde ise Zn/CuF5 simetrik hücresi 1000 saatlik testi başarıyla tamamlarken Zn/CuF10 ve Zn/CuF20 simetrik hücreleri sırasıyla 450 saat ve 180 saat sonra polarize olmuştur. Yüzey alanının artmasına paralel olarak parazitik reaksiyonların hızının artması stabiliteyi olumsuz etkilediği düşünülmektedir. Zn/CCuF simetrik hücresi ise yaklaşık 250 saat sonra kısa devre olarak hücre çalışmayı

durdurmuştur. CuF20 akım toplayıcı elektrotun yüzeyindeki morfolojik bozukluklar ve stabilitesinin zayıf olmasından dolayı sonraki çalışmalarda yer verilmemiştir.

Dördüncü basamakta asimetrik hücre çalışmaları yürütülmüştür. Asimetrik hücreler, sentezi gerçekleştirilen CuF elektrotların performansını doğrudan ölçme imkânı veren hücrelerdir. İlk olarak CuF5, CuF10 ve CCuF elektrotların 5 mA cm^{-2} ve 1 mA cm^{-2} akım yoğunluklarında (1 mAh cm^{-2} sabit kapasite kabul edilerek) ilk şarj performansları karşılaştırılmıştır. CuF5 elektrot en düşük çekirdeklenme ve film gelişim voltaj değerine sahip olduğu ölçülmüştür. Tekrarlayan şarj/deşarj döngülerinde CuF5 elektrot 500 döngüyü tamamlarken, CuF10 ve CCuF elektrotlarının tamamlayamadıkları görülmüştür. Ayrıca bu tekrarlayan şarj/deşarj eğrilerinden CuF5 elektrotun en yüksek CE değerine sahip olduğu hesaplanmıştır. CuF5 ve CuF10 elektrotlarının tekrarlayan şarj/deşarj döngüleri sonunda elektrotun taban kısmını incelemek için elektrotlar akım toplayıcı Cu folyodan soyularak EDX elementel haritalama tekniği ile alt kısımları incelenmiştir. CuF5 elektrotun ve CuF10 elektrota göre daha yüksek Zn yoğunluğuna (CuF5 %44.8, CuF10 %28.7 elementel Zn içeriği) sahip olduğu görülmüştür. Bu da CuF5 elektrotun daha yüksek yüzey kullanım oranına sahip olduğunu göstermektedir. CuF5, CuF10 ve CCuF elektrotların voltaj histerezisleri karşılaştırıldığında, CCuF elektrotun 250. döngüde kısa devre olması, CuF10 elektrotun yaklaşık 200. döngüde stabilitesini kaybettiği 300. döngüde tamamen polarize olarak voltaj histerezis değerinin yükseldiği görülmüştür. CuF5 elektrot ise tekrarlanan 500 şarj/deşarj döngüsünü başarıyla tamamlamıştır. CuF10 elektrotunun elektrokimyasal performansı CuF5 elektrotuna ya benzer ya da daha kötü olduğu için bir sonraki tam hücre çalışmalarına CuF10 elektrot dahil edilmemiştir.

Beşinci son basamakta ise Zn/CuF5 ve Zn/CCuF anot elektrotları tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen $\alpha\text{-MnO}_2$ aktif maddesi ile oluşturulan katot elektrot ile Zn/CuF5// $\alpha\text{-MnO}_2$ ve Zn/CCuF// $\alpha\text{-MnO}_2$ tam hücreleri kurulmuştur. $\alpha\text{-MnO}_2$ aktif maddesi hidrotermal metot kullanılarak sentezlendi. Toz $\alpha\text{-MnO}_2$ XRD ve SEM ile yapısal karakterizasyonu yapıldı. XRD sonuçlarında sentezlenen aktif maddenin $\alpha\text{-MnO}_2$ olduğu kütüphane eşleşmesinde doğrulanmış ve SEM görüntülerinden iğnemsiz morfolojiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Kullanılan bütün hücrelerde 1 mg cm^{-2} katot aktif maddesi içeren katot elektrot kullanılmıştır. Zn/CuF5// $\alpha\text{-MnO}_2$ ve Zn/CCuF// $\alpha\text{-MnO}_2$ tam hücreleri döngüsel voltametri metodu ile pik yerleri ve pik alanları incelenmiştir. Tam hücrelerde literatürle uyumlu olarak iki anodik ve iki katodik

redoks piki görülmüştür. Zn/CuF5// α -MnO₂ hücresinin anodik ve katodik piklerinin 60 mV birbirlerine kaydığı bu da tersinirliği olumlu katkı sağladığı düşünülmektedir. Hücreler farklı akım yoğunluklarındaki kapasite ve döngü performansı olarak değerlendirildi. Zn/CuF5// α -MnO₂ hücresinin bütün akım yoğunluklarında yüksek kapasite ve döngü performansı sergilemiştir. Özellikle 2 A g⁻¹ akım yoğunluğunda kapasite farkı daha belirgin hale gelmektedir (CuF5 115 mAh g⁻¹, CCuF 70 mAh g⁻¹). Bu durum döngüsel voltametri ile doğrulanmaktadır (piklerin altında kalan bölgeler kapasiteleri vermektedir). Ayrıca hücreler sıralı akım yoğunluklarından sonra başlangıç akım yoğunluğunda test edilmiş ve Zn/CuF5// α -MnO₂ hücresinin ilk kapasitesinin elde edildiği görülmüştür. Bu Zn/CuF5 anot elektrotun yapısal olarak kararlı olduğunun ispatı olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca elektrokimyasal empedans spektroskopi sonuçları da Zn/CuF5 anot elektrotun daha düşük iç dirence ve difüzyon direncine sahip olduğunu göstermektedir. Hücreler 2 A g⁻¹ akım yoğunluğunda uzun dönem stabilite testi yapılmış 200 döngü sonunda Zn/CuF5// α -MnO₂ hücresi 90 mAh g⁻¹ kapasite elde edilirken Zn/CCuF// α -MnO₂ tam hücresi 64 mAh g⁻¹ kapasite elde edildi.

Sonuç olarak, tez çalışması kapsamında yapılan karakterizasyonlar ve elektrokimyasal testler değerlendirildiğinde DHBT tekniği ile üretilen CuF'lerin, ticari muadiline göre daha ucuz ve daha kolay üretilmesinin yanı sıra bütün elektrokimyasal hücre testlerinde daha yüksek performansa sahip olduğu gözlemlendi. CuF'lerin sentezinde biriktirme sürelerinin artmasına paralel olarak elektroaktif yüzey alanının büyütülmesi hedeflenmiş ancak yüzey alanının genişlemesiyle beraber elektrokimyasal performansının düştüğü tespit edilmiştir. Bu elektroaktif yüzey alanının genişlemesiyle beraber elektrotların içerisinde bulunduğu hafif asidik elektrolitin HER'yi tetiklemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca enine-kesit analizlerinde kalınlığın artmasıyla beraber poroz akım toplayıcının tamamının kullanılmadığı tespit edilmiştir. İlerleyen çalışmalarda DHBT metodu ile HER'yi baskılayabilecek ve ince akım toplayıcıların tasarlanması ZIB'lerin ticari ürün olma yolunda bir adım daha atmasına yardımcı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Ang T.-Z., Salem M., Kamarol M., Das H. S., Nazari M. A., Prabakaran N., (2022), "A comprehensive study of renewable energy sources: Classifications, challenges and suggestions", *Energy Strategy Reviews*, 43, 100939.
- [2] Ozdemir A. C., (2023), "Decomposition and decoupling analysis of carbon dioxide emissions in electricity generation by primary fossil fuels in Turkey", *Energy*, 273, 127264.
- [3] Deguenon L., Yamegueu D., Moussa kadri S., Gomna A., (2023), "Overcoming the challenges of integrating variable renewable energy to the grid: A comprehensive review of electrochemical battery storage systems", *Journal of Power Sources*, 580, 233343.
- [4] Fang Y., Han K., Wang Z., Shi J., Li P., Qu X., (2023), "Constructing a well-wettable interface on a three-dimensional copper foam host with reinforced copper nanowires to stabilize zinc metal anodes", *Journal of Materials Chemistry A*, 11 (25), 13742-13753.
- [5] Whittingham M. S., Xiao J., (2023), "Fifty years of lithium-ion batteries and what is next?", *MRS Bulletin*, 48 (11), 1118-1124.
- [6] Dunn B., Kamath H., Tarascon J.-M., (2011), "Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices", *Science*, 334 (6058), 928-935.
- [7] Chao D., Zhou W., Xie F., Ye C., Li H., Jaroniec M., Qiao S.-Z. (2023), "Roadmap for Advanced Aqueous Batteries: From Design of Materials to Applications". "Aqueous Zinc Batteries", *WORLD SCIENTIFIC*.
- [8] Liu K., Liu Y., Lin D., Pei A., Cui Y., "Materials for lithium-ion battery safety", *Science Advances*, 4 (6), eaas9820.
- [9] Wang H.-g., Wang Y., Wu Q., Zhu G., (2022), "Recent developments in electrode materials for dual-ion batteries: Potential alternatives to conventional batteries", *Materials Today*, 52, 269-298.
- [10] Lopes P. P., Stamenkovic V. R., (2020), "Past, present, and future of lead–acid batteries", *Science*, 369 (6506), 923-924.
- [11] Olabi A. G., Abbas Q., Shinde P. A., Abdelkareem M. A., (2023), "Rechargeable batteries: Technological advancement, challenges, current and emerging applications", *Energy*, 266, 126408.
- [12] Lv Y., Xiao Y., Ma L., Zhi C., Chen S., (2022), "Recent Advances in Electrolytes for “Beyond Aqueous” Zinc-Ion Batteries", *Advanced Materials*, 34 (4), 2106409.

- [13] Zhang X., Wang L., Fu H., (2021), "Recent advances in rechargeable Zn-based batteries", *Journal of Power Sources*, 493, 229677.
- [14] Jiang J., Li Z., Pan Z., Wang S., Chen Y., Zhuang Q., Ju Z., Zhang X., (2023), "Recent Progress and Prospects on Dendrite-free Engineerings for Aqueous Zinc Metal Anodes", *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, 6 (3), e12410.
- [15] Wu C., Xie K., Ren K., Yang S., Wang Q., (2020), "Dendrite-free Zn anodes enabled by functional nitrogen-doped carbon protective layers for aqueous zinc-ion batteries", *Dalton Transactions*, 49 (48), 17629-17634.
- [16] Yang Q., Li L., Hussain T., Wang D., Hui L., Guo Y., Liang G., Li X., Chen Z., Huang Z., Li Y., Xue Y., Zuo Z., Qiu J., Li Y., Zhi C., (2022), "Stabilizing Interface pH by N-Modified Graphdiyne for Dendrite-Free and High-Rate Aqueous Zn-Ion Batteries", *Angewandte Chemie International Edition*, 61 (6), e202112304.
- [17] Xiong L., Kim Y., Fu H., Han W., Yang W., Liu G., (2023), "F-Doped Carbon Nanoparticles-Based Nucleation Assistance for Fast and Uniform Three-Dimensional Zn Deposition", *Advanced Science*, 10 (16), 2300398.
- [18] Zhang Y., Zheng X., Wang N., Lai W.-H., Liu Y., Chou S.-L., Liu H.-K., Dou S.-X., Wang Y.-X., (2022), "Anode optimization strategies for aqueous zinc-ion batteries", *Chemical Science*, 13 (48), 14246-14263.
- [19] Guo C., Guo Y., Tao R., Liao X., Du K., Zou H., Zhang W., Liang J., Wang D., Sun X.-G., Lu S.-Y., (2022), "Uniform lithiophilic layers in 3D current collectors enable ultrastable solid electrolyte interphase for high-performance lithium metal batteries", *Nano Energy*, 96, 107121.
- [20] Kang Z., Wu C., Dong L., Liu W., Mou J., Zhang J., Chang Z., Jiang B., Wang G., Kang F., Xu C., (2019), "3D Porous Copper Skeleton Supported Zinc Anode toward High Capacity and Long Cycle Life Zinc Ion Batteries", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (3), 3364-3371.
- [21] 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.
- [22] Liu D., Wang Y., Tong T., Luo G., Shen J., Cai X., (2023), "Mesoporous copper-based metal glass as current collector for Li metal anode", *Chemical Engineering Journal*, 451, 138910.
- [23] Xu K., Zheng X., Luo R., Sun J., Ma Y., Chen N., Wang M., Song L., Zhao Q., Chen W., (2023), "A three-dimensional zincophilic nano-copper host enables dendrite-free and anode-free Zn batteries", *Materials Today Energy*, 34, 101284.

- [24] Shi X., Xu G., Liang S., Li C., Guo S., Xie X., Ma X., Zhou J., (2019), "Homogeneous Deposition of Zinc on Three-Dimensional Porous Copper Foam as a Superior Zinc Metal Anode", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (21), 17737-17746.
- [25] Yun Q., He Y.-B., Lv W., Zhao Y., Li B., Kang F., Yang Q.-H., (2016), "Chemical Dealloying Derived 3D Porous Current Collector for Li Metal Anodes", *Advanced Materials*, 28 (32), 6932-6939.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Ni Q., Kim B., Wu C., 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.
- [29] Qiu H., Tang T., Asif M., Huang X., Hou Y., (2019), "3D Porous Cu Current Collectors Derived by Hydrogen Bubble Dynamic Template for Enhanced Li Metal Anode Performance", 29 (19), 1808468.
- [30] Zhang H., Ye Y., Shen R., Ru C., Hu Y., (2013), "Effect of Bubble Behavior on the Morphology of Foamed Porous Copper Prepared via Electrodeposition", *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (10), D441.
- [31] Wang Y., Li A., Cheng C., (2022), "Three-dimensional ordered macroporous patterned structure for dendrite-free and stable zinc anodes", *Materials Today Chemistry*, 26, 101057.
- [32] Fitzpatrick P., D’Ettorre F., De Rosa M., Yadack M., Eicker U., Finn D. P., (2020), "Influence of electricity prices on energy flexibility of integrated hybrid heat pump and thermal storage systems in a residential building", *Energy and Buildings*, 223, 110142.
- [33] Chen H., Cong T. N., Yang W., Tan C., Li Y., Ding Y., (2009), "Progress in electrical energy storage system: A critical review", *Progress in natural science*, 19 (3), 291-312.
- [34] De Rosa M., Afanaseva O., Fedyukhin A. V., Bianco V., (2021), "Prospects and characteristics of thermal and electrochemical energy storage systems", *Journal of Energy Storage*, 44, 103443.
- [35] Hall P. J., Bain E. J., (2008), "Energy-storage technologies and electricity generation", *Energy policy*, 36 (12), 4352-4355.

- [36] Luo X., Wang J., Dooner M., Clarke J., (2015), "Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation", *Applied Energy*, 137, 511-536.
- [37] Chan K.-Y., Jia B., Lin H., Hameed N., Lee J.-H., Lau K.-T., (2018), "A critical review on multifunctional composites as structural capacitors for energy storage", *Composite Structures*, 188, 126-142.
- [38] Sarjeant W. J., Zirnheld J., MacDougall F. W., (1998), "Capacitors", *IEEE Transactions on Plasma Science*, 26 (5), 1368-1392.
- [39] Zhao J., Burke A. F., (2021), "Electrochemical capacitors: Materials, technologies and performance", *Energy Storage Materials*, 36, 31-55.
- [40] Zhang X., Cheng X., Zhang Q., (2016), "Nanostructured energy materials for electrochemical energy conversion and storage: A review", *Journal of Energy Chemistry*, 25 (6), 967-984.
- [41] Shreir L. L., (2013), "Corrosion: metal/environment reactions", Edition, Newnes.
- [42] Zhang C., Wei Y.-L., Cao P.-F., Lin M.-C., (2018), "Energy storage system: Current studies on batteries and power condition system", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 3091-3106.
- [43] Linden D., "Handbook of batteries", 265, 1995.
- [44] Dell R., Rand D. A. J., (2001), "Understanding batteries", Edition, Royal society of chemistry.
- [45] Zhang T., Tang Y., Guo S., Cao X., Pan A., Fang G., Zhou J., Liang S., (2020), "Fundamentals and perspectives in developing zinc-ion battery electrolytes: a comprehensive review", *Energy & Environmental Science*, 13 (12), 4625-4665.
- [46] Famprikis T., Canepa P., Dawson J. A., Islam M. S., Masquelier C., (2019), "Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries", *Nature materials*, 18 (12), 1278-1291.
- [47] Kumar G. R., Naidu K. C. B., Basha D. B., Babu D. P., Sarma M. S. S. R. K. N., Pothu R., Boddula R. (2020), "Construction, Working, and Applications of Different Zn-Based Batteries". "Zinc Batteries".
- [48] Whittingham M. S., (2012), "History, Evolution, and Future Status of Energy Storage", *Proceedings of the IEEE*, 100 (Special Centennial Issue), 1518-1534.
- [49] Jung J., Zhang L., Zhang J., (2015), "Lead-acid battery technologies: fundamentals, materials, and applications", Edition, Crc Press.
- [50] Tarascon J.-M., (2010), "Is lithium the new gold?", *Nature chemistry*, 2 (6), 510-510.
- [51] Whittingham M. S., (1976), "Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry", *Science*, 192 (4244), 1126-1127.

- [52] Tarascon J. M., Armand M., (2001), "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature*, 414 (6861), 359-367.
- [53] Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J. B., (1980), " Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density", *Materials Research Bulletin*, 15 (6), 783-789.
- [54] Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B., (1997), "Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (4), 1188.
- [55] Kavan L., Kalbác M., Zukalová M., Exnar I., Lorenzen V., Nesper R., Graetzel M., (2004), "Lithium storage in nanostructured TiO_2 made by hydrothermal growth", *Chemistry of Materials*, 16 (3), 477-485.
- [56] Rauh R. D., Abraham K. M., Pearson G. F., Surprenant J. K., Brummer S. B., (1979), "A lithium/dissolved sulfur battery with an organic electrolyte", *Journal of The Electrochemical Society*, 126 (4), 523.
- [57] Abraham K. M., Jiang Z., (1996), "A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery", *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (1), 1.
- [58] Zheng M., Tang H., Li L., Hu Q., Zhang L., Xue H., Pang H., (2018), "Hierarchically Nanostructured Transition Metal Oxides for Lithium-Ion Batteries", *Advanced Science*, 5 (3), 1700592.
- [59] Choi J. W., Aurbach D., (2016), "Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities", *Nature reviews materials*, 1 (4), 1-16.
- [60] Li H., Ma L., Han C., Wang Z., Liu Z., Tang Z., Zhi C., (2019), "Advanced rechargeable zinc-based batteries: Recent progress and future perspectives", *Nano Energy*, 62, 550-587.
- [61] Song M., Tan H., Chao D., Fan H. J., (2018), "Recent Advances in Zn-Ion Batteries", *Advanced Functional Materials*, 28 (41), 1802564.
- [62] Xie C., Zhang H., Xu W., Wang W., Li X., (2018), "A long cycle life, self-healing zinc-iodine flow battery with high power density", *Angewandte Chemie*, 130 (35), 11341-11346.
- [63] Mainar A. R., Colmenares L. C., Blázquez J. A., Urdampilleta I., (2018), "A brief overview of secondary zinc anode development: The key of improving zinc-based energy storage systems", *International Journal of Energy Research*, 42 (3), 903-918.
- [64] Yamamoto T., Shoji T., (1986), "Rechargeable $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{MnO}_2$ -type cells", *Inorganica Chimica Acta*, 117 (2), L27-L28.

- [65] 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.
- [66] Li G., Sun L., Zhang S., Zhang C., Jin H., Davey K., Liang G., Liu S., Mao J., Guo Z., (2024), "Developing Cathode Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries: Challenges and Practical Prospects", *Advanced Functional Materials*, 34 (5), 2301291.
- [67] Lei W., Deng Y.-P., Li G., Cano Z. P., Wang X., Luo D., Liu Y., Wang D., Chen Z., (2018), "Two-dimensional phosphorus-doped carbon nanosheets with tunable porosity for oxygen reactions in zinc-air batteries", *Acs Catalysis*, 8 (3), 2464-2472.
- [68] Yang D., Tan H., Rui X., Yu Y., (2019), "Electrode Materials for Rechargeable Zinc-Ion and Zinc-Air Batteries: Current Status and Future Perspectives", *Electrochemical Energy Reviews*, 2 (3), 395-427.
- [69] Lee J. S., Tai Kim S., Cao R., Choi N. S., Liu M., Lee K. T., Cho J., (2011), "Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air", *Advanced Energy Materials*, 1 (1), 34-50.
- [70] Li W., Wang K., Cheng S., Jiang K., (2018), "A long-life aqueous Zn-ion battery based on Na₃V₂ (PO₄)₂F₃ cathode", *Energy Storage Materials*, 15, 14-21.
- [71] Yadav P., Kumari N., Rai A. K., (2023), "A review on solutions to overcome the structural transformation of manganese dioxide-based cathodes for aqueous rechargeable zinc ion batteries", *Journal of Power Sources*, 555, 232385.
- [72] 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.
- [73] Wang L., Zheng J., (2020), "Recent advances in cathode materials of rechargeable aqueous zinc-ion batteries", *Materials Today Advances*, 7, 100078.
- [74] Zhang Y., Chen A., Sun J., (2021), "Promise and challenge of vanadium-based cathodes for aqueous zinc-ion batteries", *Journal of Energy Chemistry*, 54, 655-667.
- [75] Li Y., Zhao J., Hu Q., Hao T., Cao H., Huang X., Liu Y., Zhang Y., Lin D., Tang Y., Cai Y., (2022), "Prussian blue analogs cathodes for aqueous zinc ion batteries", *Materials Today Energy*, 29, 101095.
- [76] Song M., Tan H., Chao D., Fan H. J., (2018), "Recent advances in Zn-ion batteries", *Advanced Functional Materials*, 28 (41), 1802564.

- [77] Guo C., Liu H., Li J., Hou Z., Liang J., Zhou J., Zhu Y., Qian Y., (2019), "Ultrathin δ -MnO₂ nanosheets as cathode for aqueous rechargeable zinc ion battery", *Electrochimica Acta*, 304, 370-377.
- [78] Khamsanga S., Pornprasertsuk R., Yonezawa T., Mohamad A. A., Kheawhom S., (2019), " δ -MnO₂ nanoflower/graphite cathode for rechargeable aqueous zinc ion batteries", *Scientific reports*, 9 (1), 8441.
- [79] Wei C., Xu C., Li B., Du H., Kang F., (2012), "Preparation and characterization of manganese dioxides with nano-sized tunnel structures for zinc ion storage", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73 (12), 1487-1491.
- [80] Liao Y., Yang C., Bai J., He Q., Wang H., Chen H., Zhang Q., Chen L., (2024), "Insights into the cycling stability of manganese-based zinc-ion batteries: from energy storage mechanisms to capacity fluctuation and optimization strategies", *Chemical Science*, 15 (20), 7441-7473.
- [81] Palacín M. R., (2009), "Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective", *Chemical Society Reviews*, 38 (9), 2565-2575.
- [82] Sun W., Wang F., Hou S., Yang C., Fan X., Ma Z., Gao T., Han F., Hu R., Zhu M., Wang C., (2017), "Zn/MnO₂ Battery Chemistry With H⁺ and Zn²⁺ Coinsertion", *Journal of the American Chemical Society*, 139 (29), 9775-9778.
- [83] Jin Y., Zou L., Liu L., Engelhard M. H., Patel R. L., Nie Z., Han K. S., Shao Y., Wang C., Zhu J., Pan H., Liu J., (2019), "Joint Charge Storage for High-Rate Aqueous Zinc–Manganese Dioxide Batteries", *Advanced Materials*, 31 (29), 1900567.
- [84] Huang Y., Mou J., Liu W., Wang X., Dong L., Kang F., Xu C., (2019), "Novel Insights into Energy Storage Mechanism of Aqueous Rechargeable Zn/MnO₂ Batteries with Participation of Mn²⁺", *Nano-Micro Letters*, 11 (1), 49.
- [85] Parker J. F., Chervin C. N., Pala I. R., Machler M., Burz M. F., Long J. W., Rolison D. R., (2017), "Rechargeable nickel–3D zinc batteries: An energy-dense, safer alternative to lithium-ion", *Science*, 356 (6336), 415-418.
- [86] Huang J., Chi X., Han Q., Liu Y., Du Y., Yang J., Liu Y., (2019), "Thickening and homogenizing aqueous electrolyte towards highly efficient and stable Zn metal batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (6), A1211.
- [87] Wang Y., Wang Z., Yang F., Liu S., Zhang S., Mao J., Guo Z., (2022), "Electrolyte engineering enables high performance zinc-ion batteries", *Small*, 18 (43), 2107033.
- [88] Yu Y., Xu W., Liu X., Lu X., (2020), "Challenges and Strategies for Constructing Highly Reversible Zinc Anodes in Aqueous Zinc-Ion Batteries: Recent Progress and Future Perspectives", *Advanced Sustainable Systems*, 4 (9), 2000082.

- [89] Simičić M. V., Popov K. I., Krstajić N. V., (2000), "An experimental study of zinc morphology in alkaline electrolyte at low direct and pulsating overpotentials", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 484 (1), 18-23.
- [90] 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.
- [91] Diggle J. W., Despic A. R., Bockris J. M., (1969), "The mechanism of the dendritic electrocrystallization of zinc", *Journal of The Electrochemical Society*, 116 (11), 1503.
- [92] Choi K. W., Bennion D. N., Newman J., (1976), "Engineering Analysis of Shape Change in Zinc Secondary Electrodes: I . Theoretical", *Journal of The Electrochemical Society*, 123 (11), 1616.
- [93] Einerhand R. E. F., Visscher W., de Goeij J. J. M., Barendrecht E., (1991), "Zinc Electrode Shape Change: II . Process and Mechanism", *Journal of The Electrochemical Society*, 138 (1), 7.
- [94] Muster T. H., Cole I. S., (2004), "The protective nature of passivation films on zinc: surface charge", *Corrosion Science*, 46 (9), 2319-2335.
- [95] Lee C. W., Eom S. W., Sathiyarayanan K., Yun M. S., (2006), "Preliminary comparative studies of zinc and zinc oxide electrodes on corrosion reaction and reversible reaction for zinc/air fuel cells", *Electrochimica Acta*, 52 (4), 1588-1591.
- [96] Guo X., He G., (2023), "Opportunities and challenges of zinc anodes in rechargeable aqueous batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 11 (23), 11987-12001.
- [97] Einerhand R. E. F., Visscher W. H. M., Barendrecht E., (1988), "Hydrogen production during zinc deposition from alkaline zincate solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, 18 (6), 799-806.
- [98] He W., Zuo S., Xu X., Zeng L., Liu L., Zhao W., Liu J., (2021), "Challenges and strategies of zinc anode for aqueous zinc-ion batteries", *Materials Chemistry Frontiers*, 5 (5), 2201-2217.
- [99] Turney D. E., Gallaway J. W., Yadav G. G., Ramirez R., Nyce M., Banerjee S., Chen-Wiegart Y.-c. K., Wang J., D'Ambrose M. J., Kolhekar S., (2017), "Rechargeable zinc alkaline anodes for long-cycle energy storage", *Chemistry of Materials*, 29 (11), 4819-4832.
- [100] Yi J., Liang P., Liu X., Wu K., Liu Y., Wang Y., Xia Y., Zhang J., (2018), "Challenges, mitigation strategies and perspectives in development of zinc-electrode materials and fabrication for rechargeable zinc–air batteries", *Energy & Environmental Science*, 11 (11), 3075-3095.

- [101] Moser F., Fourgeot F., Rouget R., Crosnier O., Brousse T., (2013), "In situ X-ray diffraction investigation of zinc based electrode in Ni–Zn secondary batteries", *Electrochimica Acta*, 109, 110-116.
- [102] Li H., Xu C., Han C., Chen Y., Wei C., Li B., Kang F., (2015), "Enhancement on cycle performance of Zn anodes by activated carbon modification for neutral rechargeable zinc ion batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (8), A1439.
- [103] Lai S.-B., James M.-I., Wu X.-C., Dong Y.-L., Wang J.-H., Gao M., Liu J.-F., Sun X.-M., (2017), "A promising energy storage system: rechargeable Ni–Zn battery", *Rare Metals*, 36, 381-396.
- [104] Kang L., Cui M., Jiang F., Gao Y., Luo H., Liu J., Liang W., Zhi C., (2018), "Nanoporous CaCO₃ coatings enabled uniform Zn stripping/plating for long-life zinc rechargeable aqueous batteries", *Advanced Energy Materials*, 8 (25), 1801090.
- [105] Nie W., Cheng H., Sun Q., Liang S., Lu X., Lu B., Zhou J., (2023), "Design Strategies toward High-Performance Zn Metal Anode", *Small Methods*, n/a (n/a), 2201572.
- [106] Zhang X. G., (2006), "Fibrous zinc anodes for high power batteries", *Journal of Power Sources*, 163 (1), 591-597.
- [107] Parker J. F., Chervin C. N., Nelson E. S., Rolison D. R., Long J. W., (2014), "Wiring zinc in three dimensions re-writes battery performance—dendrite-free cycling", *Energy & Environmental Science*, 7 (3), 1117-1124.
- [108] Guo N., Huo W., Dong X., Sun Z., Lu Y., Wu X., Dai L., Wang L., Lin H., Liu H., Liang H., He Z., Zhang Q., (2022), "A Review on 3D Zinc Anodes for Zinc Ion Batteries", *Small Methods*, 6 (9), 2200597.
- [109] Liu B., Wang S., Wang Z., Lei H., Chen Z., Mai W., (2020), "Novel 3D Nanoporous Zn–Cu Alloy as Long-Life Anode toward High-Voltage Double Electrolyte Aqueous Zinc-Ion Batteries", *Small*, 16 (22), 2001323.
- [110] Kim S. W., Cho K. Y., (2015), "Current collectors for flexible lithium ion batteries: A review of materials", *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 6 (1), 1-6.
- [111] Zhu P., Gastol D., Marshall J., Sommerville R., Goodship V., Kendrick E., (2021), "A review of current collectors for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 485, 229321.
- [112] Jain A., Ong S. P., Hautier G., Chen W., Richards W. D., Dacek S., Cholia S., Gunter D., Skinner D., Ceder G., (2013), "Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation", *APL materials*, 1 (1).

- [113] Persson K. A., Waldwick B., Lazic P., Ceder G., (2012), "Prediction of solid-aqueous equilibria: Scheme to combine first-principles calculations of solids with experimental aqueous states", *Physical Review B*, 85 (23), 235438.
- [114] Zhao J., Frankel G., McCreery R. L., (1998), "Corrosion protection of untreated AA-2024-T3 in chloride solution by a chromate conversion coating monitored with Raman spectroscopy", *Journal of The Electrochemical Society*, 145 (7), 2258.
- [115] Yu H., Yao H., Zheng Y., Liu D., Chen J. S., Guo Y., Li N. W., Yu L., (2024), "Formation of Hierarchical Zn/N-doped Carbon Hollow Nanofibers towards Dendrite-Free Zn Metal Anodes", *Advanced Functional Materials*, 34 (10), 2311038.
- [116] Naskar S., Ojha M., Gazi T. R., Ghosal P., Deepa M., (2023), "Dendrite growth inhibition in a V6O13 nanorods based non-aqueous Zn-ion battery by a scalable polycarbazole@Carbon nanotubes overlayer", *Composites Part B: Engineering*, 252, 110516.
- [117] Li C., Shi X., Liang S., Ma X., Han M., Wu X., Zhou J., (2020), "Spatially homogeneous copper foam as surface dendrite-free host for zinc metal anode", *Chemical Engineering Journal*, 379, 122248.
- [118] Zhou L., Yang F., Zeng S., Gao X., Liu X., Cao X., Yu P., Lu X., (2022), "Zincophilic Cu sites induce dendrite-free Zn anodes for robust alkaline/neutral aqueous batteries", *Advanced Functional Materials*, 32 (15), 2110829.
- [119] Qian Y., Meng C., He J., Dong X., (2020), "A lightweight 3D Zn@Cu nanosheets@activated carbon cloth as long-life anode with large capacity for flexible zinc ion batteries", *Journal of Power Sources*, 480, 228871.
- [120] Fan X.-Y., Han J., Ding Y.-L., Deng Y.-P., Luo D., Zeng X., Jiang Z., Gou L., Li D.-L., Chen Z., (2019), "3D Nanowire Arrayed Cu Current Collector toward Homogeneous Alloying Anode Deposition for Enhanced Sodium Storage", *Advanced Energy Materials*, 9 (28), 1900673.
- [121] Shi S., Zhou D., Jiang Y., Cheng F., Sun J., Guo Q., Luo Y., Chen Y., Liu W., (2024), "Lightweight Zn-Philic 3D-Cu Scaffold for Customizable Zinc Ion Batteries", *Advanced Functional Materials*, 2312664.
- [122] Jaiswal K. K., Chowdhury C. R., Yadav D., Verma R., Dutta S., Jaiswal K. S., SangmeshB, Karuppasamy K. S. K., (2022), "Renewable and sustainable clean energy development and impact on social, economic, and environmental health", *Energy Nexus*, 7, 100118.
- [123] Amir M., Deshmukh R. G., Khalid H. M., Said Z., Raza A., Muyeen S. M., Nizami A.-S., Elavarasan R. M., Saidur R., Sopian K., (2023), "Energy storage technologies: An integrated survey of developments, global

economical/environmental effects, optimal scheduling model, and sustainable adaption policies", *Journal of Energy Storage*, 72, 108694.

- [124] Iqbal M. Z., Aziz U., (2022), "Supercapattery: Merging of battery-supercapacitor electrodes for hybrid energy storage devices", *Journal of Energy Storage*, 46, 103823.
- [125] Chen J., Wang Y., Li S., Chen H., Qiao X., Zhao J., Ma Y., Alshareef H. N., (2023), "Porous Metal Current Collectors for Alkali Metal Batteries", *Advanced Science*, 10 (1), 2205695.
- [126] Tappan B. C., Steiner Iii S. A., Luther E. P., (2010), "Nanoporous metal foams", *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (27), 4544-4565.
- [127] Song T., Yan M., Qian M., (2018), "The enabling role of dealloying in the creation of specific hierarchical porous metal structures—A review", *Corrosion Science*, 134, 78-98.
- [128] Li C., Iqbal M., Lin J., Luo X., Jiang B., Malgras V., Wu K. C. W., Kim J., Yamauchi Y., (2018), "Electrochemical deposition: an advanced approach for templated synthesis of nanoporous metal architectures", *Accounts of chemical research*, 51 (8), 1764-1773.
- [129] Wang C., Chen Q., (2018), "Reduction-induced decomposition: spontaneous formation of monolithic nanoporous metals of tunable structural hierarchy and porosity", *Chemistry of Materials*, 30 (11), 3894-3900.
- [130] Arshad F., Tahir A., Haq T. U., Munir A., Hussain I., Sher F., (2022), "Bubbles Templated Interconnected Porous Metallic Materials: Synthesis, Surface Modification, and their Electrocatalytic Applications for Water Splitting and Alcohols Oxidation", *ChemistrySelect*, 7 (41), e202202774.
- [131] Du R., Jin X., Hübner R., Fan X., Hu Y., Eychmüller A., (2020), "Engineering self-supported noble metal foams toward electrocatalysis and beyond", *Advanced Energy Materials*, 10 (11), 1901945.
- [132] Shin H. C., Dong J., Liu M., (2003), "Nanoporous Structures Prepared by an Electrochemical Deposition Process", *Advanced Materials*, 15 (19), 1610-1614.
- [133] Wang M., Yu X., Wang Z., Gong X., Guo Z., Dai L., (2017), "Hierarchically 3D porous films electrochemically constructed on gas–liquid–solid three-phase interface for energy application", *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (20), 9488-9513.
- [134] Plowman B. J., Jones L. A., Bhargava S. K., (2015), "Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition", *Chemical Communications*, 51 (21), 4331-4346.

- [135] Yao Y., Huang C., Yang Y., Li M., Ren B., (2018), "Electrochemical removal of thiamethoxam using three-dimensional porous PbO₂-CeO₂ composite electrode: electrode characterization, operational parameters optimization and degradation pathways", *Chemical Engineering Journal*, 350, 960-970.
- [136] Nikolić N. D., Popov K. I. (2010), "Hydrogen Co-deposition Effects on the Structure of Electrodeposited Copper". In: S. S. Djokic, Editor, "Electrodeposition: Theory and Practice", Springer New York.
- [137] Vesztergom S., Dutta A., Rahaman M., Kiran K., Zelocualtecatl Montiel I., Broekmann P., (2021), "Hydrogen Bubble Templated Metal Foams as Efficient Catalysts of CO₂ Electroreduction", *ChemCatChem*, 13 (4), 1039-1058.
- [138] Das M., Biswas A., Purkait T., Boruah T., Bhardwaj S., Das S. K., Dey R. S., (2022), "The versatility of the dynamic hydrogen bubble template derived copper foam on the emerging energy applications: progress and future prospects", *Journal of Materials Chemistry A*, 10 (26), 13589-13624.
- [139] Niu J., Liu X., Xia K., Xu L., Xu Y., Fang X., Lu W., (2015), "Effect of Electrodeposition Parameters on the Morphology of Three-Dimensional Porous Copper Foams", *International Journal of Electrochemical Science*, 10 (9), 7331-7340.
- [140] Winand R., (1994), "Electrodeposition of metals and alloys—new results and perspectives", *Electrochimica Acta*, 39 (8-9), 1091-1105.
- [141] Dey R. S., Hjuler H. A., Chi Q., (2015), "Approaching the theoretical capacitance of graphene through copper foam integrated three-dimensional graphene networks", *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (12), 6324-6329.
- [142] Jung Y. J., Baek K. W., Oh B. S., Kang J.-W., (2010), "An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: The effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies", *Water Research*, 44 (18), 5345-5355.
- [143] Rudd J. A., Hernandez-Aldave S., Kazimierska E., Hamdy L. B., Bain O. J. E., Barron A. R., Andreoli E., (2021), "Investigation into the Re-Arrangement of Copper Foams Pre- and Post-CO₂ Electrocatalysis", *Chemistry*, 3 (3), 687-703.
- [144] Shin H.-C., Liu M., (2004), "Copper Foam Structures with Highly Porous Nanostructured Walls", *Chemistry of Materials*, 16 (25), 5460-5464.
- [145] Tan K., Tian M.-B., Cai Q., (2010), "Effect of bromide ions and polyethylene glycol on morphological control of electrodeposited copper foam", *Thin Solid Films*, 518 (18), 5159-5163.
- [146] Li Y., Jia W.-Z., Song Y.-Y., Xia X.-H., (2007), "Superhydrophobicity of 3D Porous Copper Films Prepared Using the Hydrogen Bubble Dynamic Template", *Chemistry of Materials*, 19 (23), 5758-5764.

- [147] Kim J.-H., Kim R.-H., Kwon H.-S., (2008), "Preparation of copper foam with 3-dimensionally interconnected spherical pore network by electrodeposition", *Electrochemistry Communications*, 10 (8), 1148-1151.
- [148] Nam D., Kim R., Han D., Kim J., Kwon H., (2011), "Effects of (NH₄)₂SO₄ and BTA on the nanostructure of copper foam prepared by electrodeposition", *Electrochimica Acta*, 56 (25), 9397-9405.
- [149] Kim R., Han D., Nam D., Kim J., Kwon H., (2010), "Effects of Substrate Morphology and Postelectrodeposition on Structure of Cu Foam and Their Application for Li-Ion Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (5), D269.
- [150] Eugénio S., Silva T. M., Carneirim M. J., Duarte R. G., Montemor M. F., (2014), "Electrodeposition and characterization of nickel–copper metallic foams for application as electrodes for supercapacitors", *Journal of Applied Electrochemistry*, 44 (4), 455-465.
- [151] Shahbazi P., Kiani A., (2016), "Fabricated Cu₂O porous foam using electrodeposition and thermal oxidation as a photocatalyst under visible light toward hydrogen evolution from water", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (39), 17247-17256.
- [152] Cherevko S., Kulyk N., Chung C.-H., (2012), "Nanoporous Pt@AuxCu_{100-x} by Hydrogen Evolution Assisted Electrodeposition of AuxCu_{100-x} and Galvanic Replacement of Cu with Pt: Electrocatalytic Properties", *Langmuir*, 28 (6), 3306-3315.
- [153] Huan T. N., Simon P., Rousse G., Génois I., Artero V., Fontecave M., (2017), "Porous dendritic copper: an electrocatalyst for highly selective CO₂ reduction to formate in water/ionic liquid electrolyte", *Chemical Science*, 8 (1), 742-747.
- [154] Zuo Y., Meng T., Tian H., Ling L., Zhang H., Zhang H., Sun X., Cai S., (2023), "Enhanced H⁺ Storage of a MnO₂ Cathode via a MnO₂ Nanolayer Interphase Transformed from Manganese Phosphate", *ACS Nano*, 17 (6), 5600-5608.
- [155] Liu Y., Tong W., Wang L., Zhang P., Zhang J., Wang X., Zhang S., Liu Y., Liu S., Wang S., Chai M., Zhang Y., (2023), "Phase separation of a PVDF–HFP film on an ice substrate to achieve self-polarisation alignment", *Nano Energy*, 106, 108082.
- [156] You Z., Hua W., Li N., Liu H., Wang J.-G., (2023), "An in-depth mechanistic insight into the redox reaction and degradation of aqueous Zn–MnO₂ batteries", *Chinese Chemical Letters*, 34 (4), 107525.
- [157] Kim S. H., Oh S. M., (1998), "Degradation mechanism of layered MnO₂ cathodes in Zn/ZnSO₄/MnO₂ rechargeable cells", *Journal of Power Sources*, 72 (2), 150-158.

- [158] Wang F., Lu H., Li H., Li J., Wang L., Han D., Gao J., Geng C., Cui C., Zhang Z., Weng Z., Yang C., Lu J., Kang F., Yang Q.-H., (2022), "Demonstrating U-shaped zinc deposition with 2D metal-organic framework nanoarrays for dendrite-free zinc batteries", *Energy Storage Materials*, 50, 641-647.
- [159] Shen Y., Xu J., Li N., Dai J., Ru C., Ye Y., Shen R., Zhang W., (2017), "A micro-initiator realized by in-situ synthesis of three-dimensional porous copper azide and its ignition performance", *Chemical Engineering Journal*, 326, 1116-1124.
- [160] Ahn S. T., Sen S., Palmore G. T. R., (2022), "Grazing incidence X-Ray diffraction: identifying the dominant facet in copper foams that electrocatalyze the reduction of carbon dioxide to formate", *Nanoscale*, 14 (36), 13132-13140.
- [161] Sen S., Liu D., Palmore G. T. R., (2014), "Electrochemical Reduction of CO₂ at Copper Nanofoams", *ACS Catalysis*, 4 (9), 3091-3095.
- [162] Yin M., Wu C.-K., Lou Y., Burda C., Koberstein J. T., Zhu Y., O'Brien S., (2005), "Copper Oxide Nanocrystals", *Journal of the American Chemical Society*, 127 (26), 9506-9511.
- [163] Peng J., Chen B., Wang Z., Guo J., Wu B., Hao S., Zhang Q., Gu L., Zhou Q., Liu Z., (2020), "Surface coordination layer passivates oxidation of copper", *Nature*, 586 (7829), 390-394.
- [164] Yadav P., Naik P. B., Beere H. K., Reddy N. S., Samanta K., Sanna Kotrappanavar N., Algethami J. S., Faisal M., Harraz F. A., Ghosh D., (2022), "Developing High-Performance In-Plane Flexible Aqueous Zinc-Ion Batteries with Laser-Scribed Carbon-Supported All Electrodeposited Electrodes", *Langmuir*, 38 (51), 16203-16213.
- [165] Khamsanga S., Uyama H., Nuanwat W., Pattananuwat P., (2022), "Polypyrrole/reduced graphene oxide composites coated zinc anode with dendrite suppression feature for boosting performances of zinc ion battery", *Scientific Reports*, 12 (1), 8689.
- [166] Zhang W., Ding C., Wang A., Zeng Y., (2015), "3-D Network Pore Structures in Copper Foams by Electrodeposition and Hydrogen Bubble Templating Mechanism", *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (8), D365.
- [167] Najdovski I., O'Mullane A. P., (2014), "The effect of electrode material on the electrochemical formation of porous copper surfaces using hydrogen bubble templating", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 722-723, 95-101.
- [168] Ma C., Kou Y., Song Z., Li Y., Qu S., Liu J., Han X., Deng Y., Hu W., Zhong C., (2017), "Effect of Multifunctional (NH₄)₂SO₄ and Co-deposition Factors on Porous Copper Film", *International Journal of Electrochemical Science*, 12 (11), 10800-10812.
- [169] Luan J., Zhang Q., Yuan H., Sun D., Peng Z., Tang Y., Ji X., Wang H., (2019), "Plasma-Strengthened Lithiophilicity of Copper Oxide Nanosheet-Decorated Cu Foil for Stable Lithium Metal Anode", *Advanced Science*, 6 (20), 1901433.

- [170] 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.
- [171] Chen X., Shi X., Ruan P., Tang Y., Sun Y., Wong W.-Y., Lu B., Zhou J., (2023), "Construction of an Artificial Interfacial Layer with Porous Structure toward Stable Zinc-Metal Anodes", *Small Science*, 3 (6), 2300007.
- [172] Choudhury R., Wild J., Yang Y., (2021), "Engineering current collectors for batteries with high specific energy", *Joule*, 5 (6), 1301-1305.
- [173] Goldstein J. I., Newbury D. E., Michael J. R., Ritchie N. W. M., Scott J. H. J., Joy D. C., (2017), "Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis", Edition, springer.
- [174] Chang H.-H., Cheng C.-L., Huang P.-J., Lin S.-Y., (2014), "Application of scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: FE-SEM, ESEM-EDS, and EDS mapping for studying the characteristics of topographical microstructure and elemental mapping of human cardiac calcified deposition", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406 (1), 359-366.
- [175] Han M.-L., Wei X.-L., Zhang J.-C., Liu Y., Tang X., Li P., Liu Z.-Y., (2022), "Influence of structural damage on evaluation of microscopic pore structure in marine continental transitional shale of the Southern North China Basin: A method based on the low-temperature N₂ adsorption experiment", *Petroleum Science*, 19 (1), 100-115.
- [176] Allothman Z. A., (2012), "A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials", *Materials*, 5 (12), 2874-2902.
- [177] Xu Y., Zhang G., Liu J., Zhang J., Wang X., Pu X., Wang J., Yan C., Cao Y., Yang H., Li W., Li X., (2023), "Recent Advances on Challenges and Strategies of Manganese Dioxide Cathodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries", *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, 6 (6), e12575.
- [178] Wu B., Zhang G., Yan M., Xiong T., He P., He L., Xu X., Mai L., (2018), "Graphene Scroll-Coated α -MnO₂ Nanowires as High-Performance Cathode Materials for Aqueous Zn-Ion Battery", *Small*, 14 (13), 1703850.
- [179] Juran T. R., Young J., Smeu M., (2018), "Density Functional Theory Modeling of MnO₂ Polymorphs as Cathodes for Multivalent Ion Batteries", *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (16), 8788-8795.
- [180] Islam S., Alfaruqi M. H., Mathew V., Song J., Kim S., Kim S., Jo J., Baboo J. P., Pham D. T., Putro D. Y., Sun Y.-K., Kim J., (2017), "Facile synthesis and the exploration of the zinc storage mechanism of β -MnO₂ nanorods with exposed (101) planes as a novel cathode material for high performance eco-friendly zinc-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (44), 23299-23309.

- [181] Davoglio R. A., Cabello G., Marco J. F., Biaggio S. R., (2018), "Synthesis and characterization of α -MnO₂ nanoneedles for electrochemical supercapacitors", *Electrochimica Acta*, 261, 428-435.
- [182] Kijima N., Ikeda T., Oikawa K., Izumi F., Yoshimura Y., (2004), "Crystal structure of an open-tunnel oxide α -MnO₂ analyzed by Rietveld refinements and MEM-based pattern fitting", *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (4), 1258-1267.
- [183] Huang A., Zhou W., Wang A., Chen M., Tian Q., Chen J., (2021), "Molten salt synthesis of α -MnO₂/Mn₂O₃ nanocomposite as a high-performance cathode material for aqueous zinc-ion batteries", *Journal of Energy Chemistry*, 54, 475-481.
- [184] Ma S.-B., Ahn K.-Y., Lee E.-S., Oh K.-H., Kim K.-B., (2007), "Synthesis and characterization of manganese dioxide spontaneously coated on carbon nanotubes", *Carbon*, 45 (2), 375-382.
- [185] Zhang Y., Yang Y., Zhang Y., Zhang T., Ye M., (2012), "Heterogeneous oxidation of naproxen in the presence of α -MnO₂ nanostructures with different morphologies", *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 182-189.
- [186] Chen C. H., Liu J., Amine K., (2001), "Symmetric cell approach and impedance spectroscopy of high power lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 96 (2), 321-328.
- [187] 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.
- [188] Zhang L., Dou S. X., Liu H. K., Huang Y., Hu X., (2016), "Symmetric Electrodes for Electrochemical Energy-Storage Devices", *Advanced Science*, 3 (12), 1600115.
- [189] Li D., Chen B., Hu H., Lai W.-Y., (2022), "Constructing 3D Porous Current Collectors for Stable and Dendrite-Free Lithium Metal Anodes", *Advanced Sustainable Systems*, 6 (5), 2200010.
- [190] Chen J., Li S., Qiao X., Wang Y., Lei L., Lyu Z., Zhao J., Zhang Y., Liu R., Liang Q., Ma Y., (2022), "Integrated Porous Cu Host Induced High-Stable Bidirectional Li Plating/Stripping Behavior for Practical Li Metal Batteries", *Small*, 18 (6), 2105999.
- [191] Chen C., Zhang Y., Li Y., Kuang Y., Song J., Luo W., Wang Y., Yao Y., Pastel G., Xie J., Hu L., (2017), "Highly Conductive, Lightweight, Low-Tortuosity Carbon Frameworks as Ultrathick 3D Current Collectors", *Advanced Energy Materials*, 7 (17), 1700595.
- [192] Cao J., Zhang D., Chanajaree R., Yue Y., Zhang X., Yang X., Cheng C., Li S., Qin J., Zhou J., Zeng Z., (2023), "Highly Reversible Zn Metal Anode with Low

Voltage Hysteresis Enabled by Tannic Acid Chemistry", ACS Applied Materials & Interfaces, 15 (38), 45045-45054.

- [193] Bayaguud A., Fu Y., Zhu C., (2022), "Interfacial parasitic reactions of zinc anodes in zinc ion batteries: Underestimated corrosion and hydrogen evolution reactions and their suppression strategies", Journal of Energy Chemistry, 64, 246-262.
- [194] Wei T., Ren Y., Wang Y., Mo L. e., Li Z., Zhang H., Hu L., Cao G., (2023), "Addition of Dioxane in Electrolyte Promotes (002)-Textured Zinc Growth and Suppressed Side Reactions in Zinc-Ion Batteries", ACS Nano, 17 (4), 3765-3775.
- [195] Yao S., Zhou R., Huang X., Liu D., Cheng J., (2021), "Three-dimensional transient model of zinc-nickel single flow battery considering side reactions", Electrochimica Acta, 374, 137895.
- [196] Liu H., Zhang Y., Wang C., Glazer J. N., Shan Z., Liu N., (2021), "Understanding and controlling the nucleation and growth of Zn electrodeposits for aqueous zinc-ion batteries", ACS Applied Materials & Interfaces, 13 (28), 32930-32936.
- [197] Pei A., Zheng G., Shi F., Li Y., Cui Y., (2017), "Nanoscale Nucleation and Growth of Electrodeposited Lithium Metal", Nano Letters, 17 (2), 1132-1139.
- [198] Lamiel C., Hussain I., Ma X., Zhang K., (2022), "Properties, functions, and challenges: current collectors", Materials Today Chemistry, 26, 101152.
- [199] Zhang D., Dai A., Wu M., Shen K., Xiao T., Hou G., Lu J., Tang Y., (2020), "Lithiophilic 3D Porous CuZn Current Collector for Stable Lithium Metal Batteries", ACS Energy Letters, 5 (1), 180-186.
- [200] Counihan M. J., Chavan K. S., Barai P., Powers D. J., Zhang Y., Srinivasan V., Tepavcevic S., (2024), "The phantom menace of dynamic soft-shorts in solid-state battery research", Joule, 8 (1), 64-90.
- [201] Li Q., Chen A., Wang D., Pei Z., Zhi C., (2022), "'Soft Shorts' Hidden in Zinc Metal Anode Research", Joule, 6 (2), 273-279.
- [202] Menkin S., Fritzke J. B., Larnier R., de Leeuw C., Choi Y., Gunnarsdóttir A. B., Grey C. P., (2024), "Insights into soft short circuit-based degradation of lithium metal batteries", Faraday Discussions, 248 (0), 277-297.
- [203] Xu J., Wang H., Shi H., Mei X., (2020), "Multi-scale short circuit resistance estimation method for series connected battery strings", Energy, 202, 117647.
- [204] Wang C., Deng T., Fan X., Zheng M., Yu R., Lu Q., Duan H., Huang H., Wang C., Sun X., (2022), "Identifying soft breakdown in all-solid-state lithium battery", Joule, 6 (8), 1770-1781.

- [205] Zeng L., Zhang G., Huang X., Wang H., Zhou T., Xie H., (2021), "Tuning crystal structure of MnO₂ during different hydrothermal synthesis temperature and its electrochemical performance as cathode material for zinc ion battery", *Vacuum*, 192, 110398.
- [206] Ruan P., Liang S., Lu B., Fan H. J., Zhou J., (2022), "Design Strategies for High-Energy-Density Aqueous Zinc Batteries", *Angewandte Chemie International Edition*, 61 (17), e202200598.
- [207] Pan H., Shao Y., Yan P., Cheng Y., Han K. S., Nie Z., Wang C., Yang J., Li X., Bhattacharya P., (2016), "Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions", *Nature Energy*, 1 (5), 1-7.
- [208] Palaniyandy N., Kebede M. A., Raju K., Ozoemena K. I., le Roux L., Mathe M. K., Jayaprakasam R., (2019), " α -MnO₂ nanorod/onion-like carbon composite cathode material for aqueous zinc-ion battery", *Materials Chemistry and Physics*, 230, 258-266.
- [209] Kim J. Y., Liu G., Ardhi R. E. A., Park J., Kim H., Lee J. K., (2022), "Stable Zn Metal Anodes with Limited Zn-Doping in MgF₂ Interphase for Fast and Uniformly Ionic Flux", *Nano-Micro Letters*, 14 (1), 46.
- [210] Jiao S., Fu J., Wu M., Hua T., Hu H., (2022), "Ion Sieve: Tailoring Zn²⁺ Desolvation Kinetics and Flux toward Dendrite-Free Metallic Zinc Anodes", *ACS Nano*, 16 (1), 1013-1024.
- [211] Mu Y., Li Z., Wu B.-k., Huang H., Wu F., Chu Y., Zou L., Yang M., He J., Ye L., Han M., Zhao T., Zeng L., (2023), "3D hierarchical graphene matrices enable stable Zn anodes for aqueous Zn batteries", *Nature Communications*, 14 (1), 4205.
- [212] 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), 405.
- [213] Zhang Q., Luan J., Tang Y., Ji X., Wang H., (2020), "Interfacial Design of Dendrite-Free Zinc Anodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries", *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (32), 13180-13191.
- [214] Xu W., Wu Q., Che Z., Fan B., Zhao D., Wang S., Han A., Li L., (2021), "A Novel Synthesizing Strategy of 3D CoSe₂ Porous Hollow Flowers for High Performance Lithium–Sulfur Batteries", *Catalysts*, 11 (2).
- [215] Zhou Y., Wang X., Shen X., Shi Y., Zhu C., Zeng S., Xu H., Cao P., Wang Y., Di J., Li Q., (2020), "3D confined zinc plating/stripping with high discharge depth and excellent high-rate reversibility", *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (23), 11719-11727.
- [216] Kataoka F., Ishida T., Nagita K., Kumbhar V., Yamabuki K., Nakayama M., (2020), "Cobalt-Doped Layered MnO₂ Thin Film Electrochemically Grown on

Nitrogen-Doped Carbon Cloth for Aqueous Zinc-Ion Batteries", ACS Applied Energy Materials, 3 (5), 4720-4726.

- [217] Ding S., Zhang M., Qin R., Fang J., Ren H., Yi H., Liu L., Zhao W., Li Y., Yao L., Li S., Zhao Q., 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.
- [218] Lv H., Song Y., Qin Z., Zhang M., Yang D., Pan Q., Wang Z., Mu X., Meng J., Sun X., Liu X.-X., (2022), "Disproportionation enabling reversible MnO₂/Mn²⁺ transformation in a mild aqueous Zn-MnO₂ hybrid battery", Chemical Engineering Journal, 430, 133064.



ÖZGEÇMİŞ

Tez yazarı Taşkın ÇAMURCU, 2007 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölümüne kayıt yaptırdı ve 2011 yılında tamamladı. 2012 yılında yine aynı üniversitede Kimya Bölümü Fizikokimya anabilim dalına yüksek lisans kayıt yaptırdı. Bu süreçte elektrokimyasal korozyon konularında çalışmalar yaptı ve 2018 yılında eğitimini tamamladı. Doktora eğitimi için 2018 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Anabilim dalına kayıt yaptırdı ve 2024 yılında doktora eğitimini tamamladı. Doktora eğitimi sürecinde nanomateryaller, sensörler ve sulu çinko-iyon pil sistemleri üzerine çalışmalar yürüttü. Doktora eğitimi sırasında TÜBİTAK 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ve YÖK 100/2000 doktora programı kapsamında burs almaya hak kazandı.



TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA ÜRETİLEN YAYIN

Çamurcu T., Demirbaş E., and Ateş M. N., (2024), “Achieving Long Cycle Life of Zn-Ion Batteries through Three-Dimensional Copper Foam”, ACS Applied Materials & Interfaces, 16, 18, 23209-23219

