



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Sulu çinko iyon bataryalar: Mangan oksit katot aktif malzemeleri

Aqueous zinc ion batteries: Manganese oxide cathode active materials

Yazar(lar) (Author(s)): Mehmet Feryat GÜLCAN¹, Sebahattin GÜRME²

ORCID¹: 0000-0002-1224-5473

ORCID²: 0000-0002-3830-9041

To cite to this article: Gülcan M.F. and Gürmen S. “Aqueous zinc ion batteries: manganese oxide cathode active materials”, *Journal of Polytechnic*, *(*) : *, (*).

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz: Gülcan M.F. ve Gürmen S. “Sulu Çinko İyon Bataryalar: Mangan Oksit Katot Aktif Malzemeleri”, *Politeknik Dergisi*, *(*) : *, (*).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.1525347

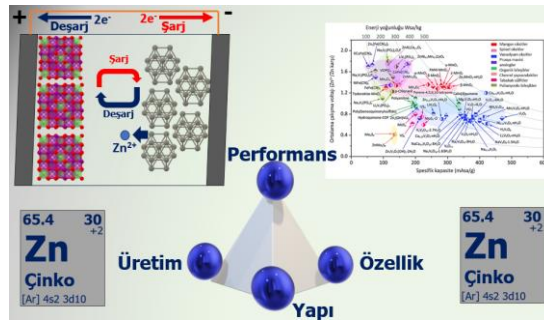
Sulu Çinko İyon Bataryalar: Mangan Oksit Katot Aktif Malzemeleri

Aqueous Zinc Ion Batteries: Manganese Oxide Cathode Active Materials

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Çinko iyon bataryaların (ÇİB) mekanizmaları (Mechanisms of zinc ion batteries (ZIB))
- ❖ ÇİB'lerde kullanılan aktif malzeme çeşitleri (Types of active materials used in ZIBs)
- ❖ Kullanılan mangan oksit aktif malzemelerin üretimleri, yapısal özellikleri ve performansları (Production, structural properties and performances of the manganese oxide active materials used in ZIBs)

Grafik Özet (Graphical Abstract)



Şekil. Sulu çinko iyon batarya sisteminde kullanılan mangan oksit katotlar ve diğer katot aktif malzemeler /**Figure.** Manganese oxide cathodes and other cathode active materials used in aqueous zinc ion battery systems

Amaç (Aim)

Son 10 yılda dikkat çeken sulu çinko iyon bataryalar ve bu tip bataryalarda kullanılan mangan oksit katotlar üzerine detaylı bir literatür taraması kazandırılmasıdır. / It aims to provide a detailed literature review on aqueous zinc ion batteries, which have attracted attention in the last 10 years, and manganese oxide cathodes used in this type of batteries.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Güncel çalışmalarda üretilen malzemeler, malzeme mühendisliğinin temeli olan yapı-performans-üretim üçgeninde irdelemiştir. / The materials produced in current studies have been examined in the structure-performance-production triangle, which is the basis of material engineering.

Özgünlük (Originality)

Literatürde ilk defa çinko iyon bataryalarda kullanılan mangan oksit yapılar yapı-performans-üretim üçgeninde Türkçe olarak derlenmiştir. / For the first time in the literature, manganese oxide cathodes used in zinc ion batteries have been compiled in Turkish in the structure-performance-production triangle.

Bulgular (Findings)

Farklı üretim yolları ile elde edilen farklı morfoloji ve yapıdaki mangan oksit katotlar çinko iyon bataryalar özelinde anlatılmıştır. / Manganese oxide cathodes with different morphologies and structures obtained through different production methods are explained specifically for zinc ion batteries.

Sonuç (Conclusion)

Lityum iyon bataryalara nazaran daha güvenilir ve üretimi için gereken kaynaklara ulaşımın kolay olduğu mangan oksit içeren çinko iyon bataryalar enerji depolama uygulamaları için umut vaat etmektedir. / Manganese oxide-based zinc ion batteries offer enhanced reliability compared to lithium ion batteries that provide better access to the necessary production resources. Zinc-ion batteries show great potential for energy storage purposes.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Sulu Çinko İyon Bataryalar: Mangan Oksit Katot Aktif Malzemeleri

Derleme Makalesi / Review Article

Mehmet Feryat GÜLCAN¹, Sebahattin GÜRMENT¹

¹ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi

(Geliş/Received : 02.10.2016 ; Kabul/Accepted : 26.08.2017 ; Erken Görünüm/Early View : 04.10.2024)

ÖZ

Sürdürülebilirliğin artırılmasının yolu karbon salınım değerlerinin azaltılmasından geçmektedir. Fosil kaynaklı enerji üretim yöntemlerinin kullanımlarının azaltılması ile karbon salınımının azaltılabilmesi, yenilenebilir enerji üretim sistemlerine geçişle hedeflenmektedir. Ancak yenilenebilir sistemler enerji depolama uygulamaları olmadan kullanılamamaktadır. Enerji depolama sistemlerinin önemi ön plana çıkmaktadır. Enerji depolama sistemleri arasında lityum iyon bataryalar, 1990 yılında ticarileştikten sonra yaygın olarak kullanılsa da; lityum kaynaklarının miktarı, üretimi ve lityum iyon bataryaların güvenlik sorunları sebebiyle yeni arayışlara devam edilmektedir. Yeni arayışlar içerisinde farklı iyon bataryalardan sulu çinko iyon batarya sistemleri yüksek hacimsel kapasitesi, daha güvenilir olması ve uygun maliyetli ile ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışmada; yeni nesil iyon bataryalardan olan çinko iyon bataryaların çalışma prensibi ve kullanılan mangan oksit katot aktif malzemeleri, üretim-özellik-performans ilişkisi üzerine bir derleme çalışması gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: çinko, batarya, pozitif elektrot, mangan oksit

Aqueous Zinc Ion Batteries: Manganese Oxide Cathode Active Material Properties

ABSTRACT

The ultimate goal is to decrease carbon emission levels in order to help improve sustainability. Yet, in order to utilize the desired renewable systems, it is imperative to incorporate energy storage technologies due to the discontinuation of fossil-based production techniques previously employed. At this juncture, the significance of energy storage systems becomes prominent. Despite the introduction of lithium-ion batteries in 1990 as a solution to this issue, ongoing research persists due to concerns over the availability of lithium resources, production challenges, and safety issues associated with lithium-ion batteries. Zinc ion batteries are notable among the several types of ion batteries now accessible because to their aqueous systems, high volumetric capacity, excellent durability, and cost-effectiveness.

This study focuses on elucidating the working mechanism of zinc ion batteries, which belong to the next generation of ion batteries. Additionally, it examines the characteristics of manganese oxide cathode active materials, with particular emphasis on the connection between production, properties, and performance.

Keywords: zinc, battery, positive electrode, manganese oxide.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yeşil bir dünyada, kaynakların tüketimi ve karbon salınım değerleri sürdürülebilirlik için önem arz etmektedir. Karbon salınımını azaltabilmek adına yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim söz konusudur. Bu sayede fosil yakıtların aksine daha az karbondioksit (CO₂) salınımı gerçekleşecek şekilde enerjinin üretimi mümkündür. Nitekim Gür'un [1] gerçekleştirdiği çalışmada, 2018 yılında insan kaynaklı karbon salınımının %68'ini fosil yakıtlardan kaynaklı olduğu görülmektedir. 2019 yılında ise enerji üretiminin halen %38'inin fosil yakıtlardan karşılandığı tespit edilmiştir[1]. Ancak yenilenebilir kaynaklar, süreklilik sorunundan ötürü enerji depolama gereçlerine ihtiyaç duyulmaktadır[2,3]. Çünkü yenilenebilir enerji kaynakları doğanın değişkenlerine bağlı olarak enerji sağlayabilmektedir [2]. Enerjinin depolanması için farklı

yöntemler bulunmaktadır. Örnek olarak bataryalar, kapasitörler, volanlar (*-ing, Flywheels*), hidrojen depolama ve termal enerji depolama gibi seçenekler mevcuttur. [4]. Fakat bunlar arasında lityum iyon bataryalar, özellikle taşınabilir cihazlarda ve mobil araçlarda kolay şarj edilebilirliği ve enerji yoğunlukları sebebiyle tercih edilmektedir [5,6]. Bataryalar özelinde ticarileşmesinden sonra lityum iyon bataryalar ağırlıklı olarak günümüzde kullanılmaktadır. Lityum iyon bataryalar (LİB), daha az ağırlığa ve yüksek spesifik kapasiteye sahip olmalarından ötürü tercih edilmektedirler. İlk ticari LİB, lityum kobalt oksit (LCO) katot, grafit anot ve organik bir elektrolitten üretilerek Sony tarafından 1990 yılında piyasaya sunulmuştur[7]. Daha sonra LCO yerine lityum mangan oksit (LMO), lityum nikel mangan oksit (LNMO), lityum nikel mangan kobalt oksit (NMC) ve lityum demir fosfat (LFP) katot aktif malzemeleri geliştirilip üretilmeye başlanmıştır [4].

Ayrıca LİB'lerde, grafitin yanı sıra anot olarak metalik silisyum, lityum titanat (LTO) ve kalay-kobalt-karbon (Sn-Co-C) anotlar geliştirilip uygulamaya konulmaya çalışılmaktadır[8]. Belirtilen kompozisyonlardaki hücrelerden 2,3-3,75 V çalışma voltajı, 20-129,2 Asa kapasite ve 164-628 Wsa/L enerji yoğunluğu elde edilmektedir[9]. Ancak lityum iyon bataryalar çeşitli kısıtlamalara sahiptir. Örneğin, organik elektrolit kullanılması ve metalik lityumun hava ile tepkime vermesi sebebiyle güvenlik sorunları yaşamaktadır. Bunun yanı sıra LİB üretiminde kullanılan lityum, kobalt ve nikel gibi malzemelerin tedariki yakın geçmişimizde yaşanan çeşitli sebeplerle (Kongo Demokratik Cumhuriyetindeki istikrarsızlık, Covid-19 ve Rusya-Ukrayna Savaşı) darboğaza girmektedir[10,11]. Lityum iyon bataryalarda kobalt ve nikel içermeyen aktif malzemeler üretilmeye çalışılsa da, lityum tedarik sorunu farklı kuruluşlarca (Avrupa Birliği komisyonuna göre gelecekte kritik, Kraliyet Bilim Topluluğu (RSC) için yüksek -6,7- kritiklikte) belirtilmektedir [12,13]. Araştırmacılar, günümüzde LİB'e alternatif olarak yeni nesil iyon bataryalar üzerine çalışmalar gerçekleştirmektedirler. Yeni nesil iyon bataryalar geliştirilirken, lityum iyon bataryalarda görülen sorunlara rastlanmaması için farklı endişeler de göz önüne alınmaktadır. En göze çarpan LİB sonrası batarya sistemi, ticarileşmeye de en yakın olarak görülen sodyum iyon batarya sistemidir. CATL firması elektrikli araçlar için sodyum iyon batarya hücreleri üretimini Nisan 2023 tarihinde duyururken[14], Çin ve Avrupa menşeli firmalar da sodyum iyon batarya üretim hatlarına yönelik ticarileşme çalışmalarını duyurmuştur[15]. Sodyum iyon bataryaların üretimi için gerekli hammaddeler LİB

araştırılan bataryalarda sulu sistemlere de yönelim söz konusudur[21,22]. Chao ve ekibinin incelemesinde[23] sulu elektrolite sahip bataryalarla ilgili yayımlarda 2015-2019 yılları arasında kayda değer bir artış yaşandığı belirtilmiştir. Ancak büyük ölçekli şebeke uygulamalarında kullanımları, sınırlı enerji yoğunlukları ve yetersiz çevrim ömürleri sebebiyle gerçeğe dönüşmemektedir [23]. Suyun yükseltgenme ve indirgeme potansiyelleri arasındaki küçük fark, çalışma voltajını sınırlayarak yetersiz enerji yoğunluğuna sebep olmaktadır [24]. Çeşitli sulu pillerde farklı pH aralıklarında sulu elektrolitler kullanılmış, bu da su bazı yan reaksiyonlara yol açmış ve bataryaların ömrünü sınırlandırmıştır. Ni bazlı Ni-Cd, Ni-Fe ve Ni-MH ile Zn bazlı Zn-Ni/Co ve Zn-MnO₂ gibi alkalın bataryaların kullanımı, düşük biriktirme/çözünme performansı sonucu Kulombik verimliliği ile ilgili zorluklarla karşılaşmaktadır[25]. Ayrıca dendrit oluşumu, korozyon ve tersinir olmayan yan ürünlerden kaynaklı problemler oluşmaktadır[26]. Kurşun-asit, çinko-seryum veya vanadyum redoks bataryalar gibi asidik elektrolite sahip sistemlerde, anotta hidrojen oluşum reaksiyonunu (HER) başlatmakta, bu da yan reaksiyonlar ile elektrolitin sürekli tüketimi nedeniyle düşük Kulombik verimliliğine (CE) neden olmaktadır[27]. Sulu elektrolite sahip bataryalarda, nötre yakın elektrolitlerin kapasite ve redoks potansiyelindeki kısıtlamalar nedeniyle çıkış enerji yoğunluğunda bir azalma gözlemlenmektedir. Çizelge 1'de farklı iyonların elektrokimyasal sistemlerde kullanıldığında özelliklerini gösterilmektedir. Çinko iyon bataryalar (ÇİB), çinkonun düşük iyon çapına ve yüksek hacimsel kapasiteye sahip olması gibi özellikler ile ön plana çıkmaktadır[28].

Çizelge 1. Farklı metal iyon tipleri için batarya özellikleri (Properties for different types of metal ion batteries) [29]

Özellikler	Li	Na	K	Zn
İyonik çap (Å)	0,76	1,02	1,38	0,75
Metalik değeri (USD/Kg)	19,2	3,1	13,1	2,2
Hacimsel kapasite (Wsa/L)	2042	1050	609	5857
Yoğunluğa göre kapasite (mAh/ cm ³)	2061	1129	610	5855
İletkenlik (S/cm)	10 ⁻³ -10 ⁻² (organik çözücü ile)			
Güvenlilik	Düşük			Yüksek

üretiminde kullanılan ürünlere nazaran daha kolay bulunmaktadır. Vaalma ve ekibi tarafından[16] yapılan çalışmada, özellikle anot akım toplayıcı olarak bakır yerine alüminyum kullanılması LİB'lere nazaran sodyum iyon bataryaların daha sürdürülebilir olması şeklinde belirtilmiştir. Xue ve Fan'ın çalışmalarında[17] ise kWh başına 16,8 Yuan (Eylül 2024 döviz kuru ile 80,35 lira) maliyet ile lityum iyon hücreye göre çok daha düşük maliyet ile üretileceğine dair bulgulara paylaşılmıştır. Ancak sodyum iyon bataryalar, lityum iyon bataryalara göre düşük güç yoğunluğu, kapasite ve çalışma voltajı gösterdiği için sodyum iyon bataryalar haricinde de araştırmalar devam etmektedir[18]. Bunun yanı sıra sodyum iyon bataryalarda LİB'lerdeki gibi en fazla probleme sebep olan hata kullanılan organik elektrolitinin yanıcı olmasıdır [19,20]. Bu sebeple yeni

Belirtilen sorunlara çözüm olarak çinko iyon bataryalar (ÇİB), bir alternatif olarak ön plana çıkmaktadır. Sulu elektrolite sahip olması ve büyük şebeke sistemlerinde yenilenebilir enerji kaynaklarının entegrasyonu düşünüldüğünde daha fazla güvenlik sağlayacağı öngörülmektedir[30]. Geçmişten günümüze çinko içeren bataryalara ilk örnek volta pildir (Şekil 1a). Volta temasta bulunan iki metalin elektrik üretebileceğini düşünmüştü. Faraday, Davy'nin çalışmalarını genişletmesiyle 1830'un başında voltaik hücreler üzerine çalışmaya başlamıştı[31]. Sonrasında ise, Leclanche'in halen popülerliğini sürdürmekte olan çinko-karbon pillerin geliştirilmesi üzerine çalışmaları bulunmaktadır. 20.yy'da primer çinko içeren piller üzerine çalışılmaya devam edilmiştir[32]. Yapılan çalışmalar arasında en dikkat çeken sorun, alkali elektrolit kullanılırken çinko

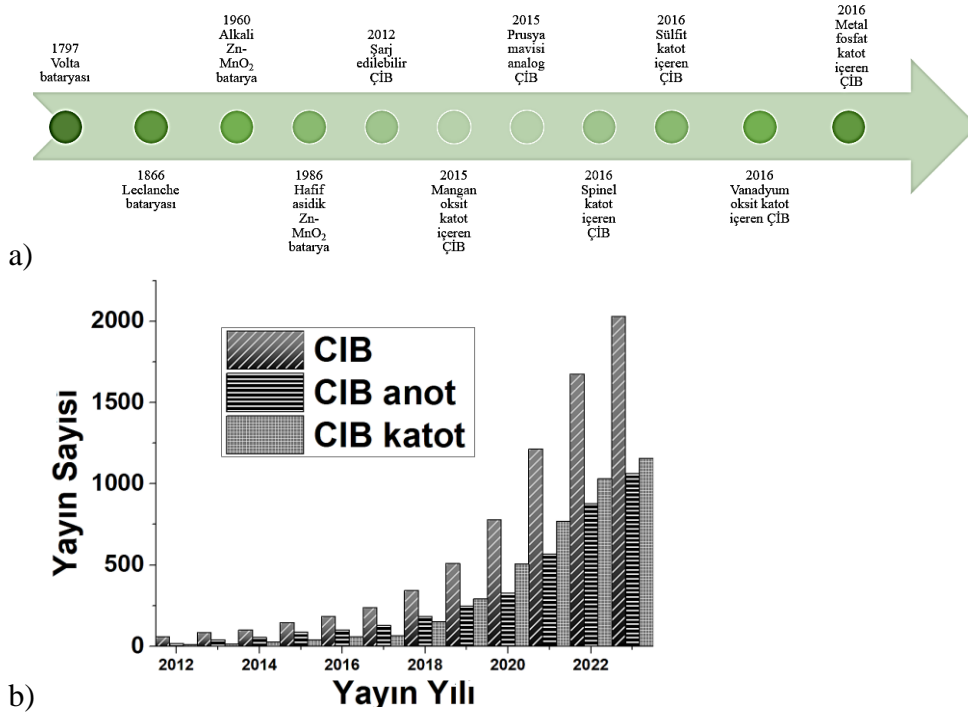
anodun korozyona uğraması ve dentritleşmenin hızlı olarak gerçekleşmesidir[33]. Bu sorunları çözmek adına 2012 yılında hafif asidik elektrolite sahip ilk şarj edilebilir sulu çinko iyon bataryalar üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 2012 yılından itibaren ÇİB'ler üzerine gerçekleştirilen çalışmalar süre gelip artmıştır. Web of Science'da (WOS) "zinc ion battery" kelimeleri ile aratıldığı zaman, 2012-2023 yılları arasında 7353 adet yayın ortaya çıkmaktadır. Yayın sayısı-yıl grafiği incelendiğinde tüm yayınların %50,37'sinin 2022 ve 2023 yılları içerisinde gerçekleştiği anlaşılmaktadır. ÇİB anot malzemeleri üzerine gerçekleştirilen 3692 adet yayın bulunmaktadır (WOS'ta gerçekleştirilen arama sonucunda). Son olarak ÇİB katotları üzerine gerçekleştirilen çalışma sayısı WOS veri tabanında 4117 olarak tespit edilmiştir. Özellikle ÇİB katotları üzerine 2022 ve 2023 yıllarında toplam 2188 adet yayın yayımlandığı göze çarpmaktadır. Yıllara göre yayın sayısı dağılımı incelendiğinde ÇİB katot malzemeleri üzerine çalışmaların son yıllarda yoğunlaştığı söylenebilir. Bunun sebebi olarak katot aktif malzemenin çalışma voltajı, kapasite, reaksiyon mekanizmasını değiştirmesi ile bir ÇİB sistemi üzerinde yapılacak iyileştirme olasılıklarına sahip olması gösterilebilir. Şekil 1b'de görüleceği üzere katot üzerine yayınlar özellikle son 3

2. ÇİNKO İYON BATARYA ELEMANLARI (ZINC ION BATTERY COMPONENTS)

2.1. Elektrolit

Çinko-Mangan oksit ikincil bataryalar 1960'ların ortasından itibaren çalışılmaya başlanmakla birlikte, düşük çevrim sayısı ve kapasite/verim gibi problemler ile karşılaşmıştır [34]. Gerçekleştirilen ilk çalışmalarda alkali elektrolitler kullanılmaktadır. Fakat 1986-1988 yılları arasında Yamamoto ve Shoji ekipleri ile beraber alkali elektrolitlerin yerine daha asidik ortamda $ZnSO_4$ sulu çözeltilerini elektrolit olarak deneyerek nötre yakın pH'lardaki elektrolitlerle sulu ÇİB'lerin önünü açmışlardır. Zayıf asidik çözeltiler sayesinde iletken olmayan ZnO ve $Zn(OH)_2$ gibi pasivasyona sebep olan ve bazik ortamda birikme gösteren yapıların oluşumu engellenmektedir[34]. Son yıllarda farklı molarite de çinko tuzu içeren sulu çözeltilerle yüksek performanslara erişilebilmektedir[35].

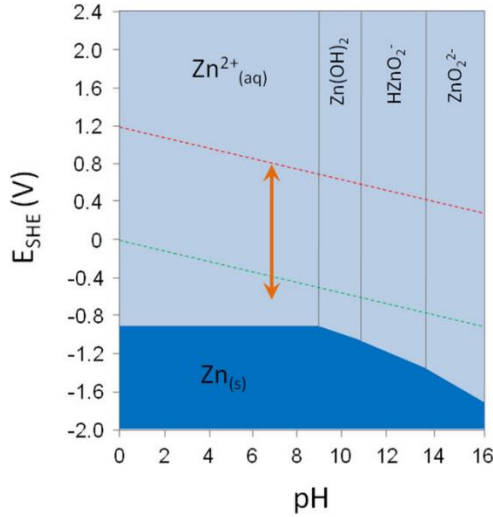
Çinko iyon bataryalarda sulu, katı hal ve jel halindeki elektrolitler kullanılmaktadır. Ancak sulu elektrolitler güvenlik ve maliyet açısından tercih edilmektedir. Genel olarak farklı çinko tuzlarının suda çözülerek üretilmesi ile elektrolitler elde edilmektedir. Kullanılan elektrolitler asidik ortamda tercih edilmektedir. Çinkonun Pourbaix



Şekil 1.a) Çinko içeren bataryaların zaman çizelgesi b) ÇİB'ler üzerine yapılan yayınların miktarları (WOS) (a) timeline for zinc-containing batteries b) graph of zinc ion battery publication)

senede anot üzerine olan yayınların önüne geçmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada çinko iyon bataryalar ve özellikle son dönemde artan araştırma sayısı ile ön plana çıkan katot aktif malzemeleri üzerine bir derleme hazırlanmıştır. Ayrıca üretim-yapı-performans ilişkisi ortaya konarak ÇİB'lerde sıklıkla kullanılan mangan oksit malzemeler üzerine derleme toparlanmıştır.

Diyagramları (Şekil 2) incelendiğinde su ortamında asidik-nötr pH değerleri arasında iyonik olarak bulunduğu görülmektedir[36]. Bu sebeple pH değerini düşürerek ÇİB'lerde performansı artırma çalışmaları gerçekleştirilmektedir[37].



Şekil 2. Çinkonun sulu ortamdaki Pourbaix Diyagramı (Pourbaix diagram for Zinc-water system) [36]

Kullanılan tuza göre elektrolitin iletkenliği ve çalışma voltaj aralığı değişmektedir. $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, $Zn(TFSI)_2$, $LiTFSI$ ve $Zn(CF_3SO_3)_2$ genel olarak kullanılan elektrolit tuzlarıdır. Bu tuzlar arasında $ZnSO_4$ sulu ortamda çalışması sebebiyle en güvenli ve en ucuz opsiyon olarak görülmesine karşın göreceli olarak çalışma voltaj aralığı dardır[38]. Fakat en yüksek çevrim sayısı değerine, $ZnSO_4$ sulu elektrolit kullanımı sayesinde ulaşılmıştır.

Sadece sulu elektrolitler değil farklı organik çözücüler dimetil sülfoksit (DMSO), etilen glikol, dimetil karbonat (DMC), vb. üzerine de çalışmalar mevcuttur ancak LİB'lerdeki gibi güvenlik sorunları (yanıcılık ve insan sağlığına zararı) sebebiyle pek tercih edilmemektedirler[33]. Son olarak özellikle giyilebilir teknolojilere ÇİB'lerin adaptasyonu için polimer bazlı elektrolitlerde geliştirilmektedir[33]. Hidrojel teknolojisi ile bu tarz uygulamalar için gerekli olan mekanik dayanım ve iletkenliğin sağlanması hedeflenmiştir [33]. Kullanılan elektrolitler jelatin, polivinil alkol (PVA), selüloz, aljinat vb içermektedir ancak çevrim sayısı ve yüksek akım değerlerinde performans göstermeleri için geliştirilmeleri gerekmektedir[39–41].

2.2. Separatör

Separatör, bir batarya elemanı olarak, bataryada kısa devre olmamasını sağlamaktadır. Günümüzde farklı iyon batarya teknolojileri içinde separatör geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Separatör geliştirilirken güvenlik sorunları gözetilmektedir. Dentritleşme, termal degradasyon, elektrolite dayanım gibi kriterler bir separatörün geliştirilmesinde önem arz etmektedir[42]. Bunların yanı sıra separatörlerin, elektrolit tarafından ıslanabilirliği önemlidir[42]. Yapılan araştırmalar göstermektedir ki, çinko iyon bataryalarda separatör tasarımı ile performansa etki muhtemeldir. Örneğin Fang ve ekibi [43] geliştirdikleri poliakrilonitril separatör ile tam hücrede ($NH_4V_4O_{10}$ katot Zn anot) dentritleşme sorunu ile karşılaşmamışlardır. Dentritleşmenin engellenmesi geliştirilen separatör ile tercihli biriktirme

(-ing, *preferred orientation*) sayesinde başarılmıştır[43,44].

Genelde literatürde cam elyaf filtre kağıtları separatör olarak ÇİB'lerde kullanılmaktadır. Separatör araştırmalarında separatör üretimleri elektro spin, kimyasal buhar biriktirme, manyetik saçtırtma gibi yöntemlerle gerçekleştirilmektedir[44]. Ayrıca var olan separatörlerin farklı kimyasallarla (organik, metal organik yapılar, inorganik malzemeler) ile de modifikasyonu ve performans artırımı üzerine çalışmalar gerçekleştirilmektedir[44].

2.3. Anot

Çinko iyon bataryalarda anot malzemeleri olarak çinko metali ve çinko alaşımları kullanılmaktadır. Bir çinko anodun teorik kapasitesi 820 mAh/g iyonik çapı ise $0,075 \text{ nm}$ 'dir. Anot performansını arttırmak için farklı yöntemler tercih edilmektedir. Yapılan değişikliklere örnek olarak anot yüzeyinde modifikasyon, yapısal değişiklikler ve alaşımlama yaparak korozyon, dentritleşme, pasivasyon ve H_2 oluşumu gibi performansı kötü etkileyen oluşumların azaltıldığı literatürde yapılan araştırmalarla ortaya konmuştur [45]. Özellikle dentritleşme sonucunda oluşan dentritlerin, separatörü aşır katot ile temas ettiği görülmüştür [46].

Literatür incelendiğinde anot malzemeleri ya folyo olarak kullanılmaktadır ya da elektroliz yöntemi ile akım toplayıcı kaplanmaktadır. Ancak Yang ve ekibinin [47] gerçekleştirdiği çalışma ile çinko metalik tozu ile laminasyon yöntemi kullanılarak ticari lityum iyon bataryalardaki gibi anot elektrotu üretilebilmiştir. Yine Kang ve ekibi [48] aktif karbon ile alaşımlama yaparak daha iletken bir anot eldesi için çalışmışlardır.

Çinko dentritlerini engellemek için farklı yöntemler bulunmaktadır. Bunlardan birisi dentritleşmeye karşı inhibitör etkisi gösterecek kaplama yapmaktır. Örneğin Zhao ve ekibi [49] çinkoya poliamid tabaka oluşturarak kaplama yapmış ve SEM incelemesiyle çevrimler sonucunda daha homojen bir çinko yüzeyi ile karşılaşmışlardır. Başka bir çalışmada rGO ile kaplama gerçekleştirmiş ve işlenmemiş bir çinko folyoya karşın rGO-Zn yapısının daha fazla elektroaktif alan elde edilmiştir [50]. Bunlar dışında TiO_2 , $CaCO_3$, ZrO_2 vb inorganikler çinko anot ile reaksiyona girmediği için koruyucu tabaka olarak denenmiştir [51].

Çinko alaşımlama; tersinirlik, hidrojen açığa çıkması, dentrit oluşması ve korozyon gibi sorunların çözümü için denenmiştir. Örneğin, nikel tuzları ile yapılan kaplama ile yüksek porozite elde edilmiştir ve çevrim performansında iyileşme gözlemlenmiştir[51].

Bunun dışında pirinç alaşımından yola çıkarak Zn-Cu alaşımı denenererek elektron, iyon transferi hızlandırılmış ve bunun neticesinde kapasitede ve çevrim kabiliyetinde artış tespit edilmiştir [51]. Başka bir ticari çinko alaşımı olan Zn-Al'da lamelar Al/Al_2O_3 oluşumu ile çekirdek-kabuk bir yapı elde edilmiştir ve bu sayede 2000 saat üzerinde şarj/deşarj elde edilebilmiştir.

3. KATOT AKTİF MALZEMELERİ (CATHODE ACTIVE MATERIALS)

Çinko iyon bataryalarda katot malzemelerini mekanizmalarına veya kullanılan malzemeye göre sınıflandırılmaları mevcuttur. Mekanizmalarına göre dönüşüm tipi, H^+ ve Zn^{2+} birlikte alaşımlamalı, Zn^{2+} interkalasyon, H_2O ve Zn^{2+} birlikte alaşımlamalı, katyonik ve anyonik redoks reaksiyonlu gibi sınıflandırılmaktadır. Bu mekanizmalar malzeme bileşeniyle de doğru orantılıdır. Malzemelere göre sınıflandırılmasında ise mangan oksitler, spinel oksitler, Prusya mavisini analogları (ing., *Prussian Blue Analog*), organik bileşikler, polianyonik bileşikler, vanadyum oksitler, Chevrel yapıları ve tabakalı sülfatlar olarak sınıflandırılabilirler [52].

Sıralanan katotlar çinko depolanmasına ve bataryanın kapasitesi ve çalışma voltajının belirlenmesinde büyük rol oynamaktadır[52]. Şekil 3'de de görüleceği üzere farklı elementel veya sitokiyometrik kompozisyonlarda çalışma voltajı ile katot performansı değişmektedir.

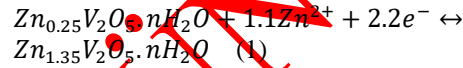
3.1. Vanadyum Tabanlı Aktif Malzemeler

Mangan tabanlı katot malzemeleri kolay bulunabilirlik ve kapasite açısından öne çıksa da, çalışma voltaj aralığı dezavantaj içermektedir[53]. Ayrıca mangan tabanlı katotlar, çevrimler sonunda kapasite/performans korunumu göstermemektedirler[54]. Bu durum karşısında araştırmacılar vanadyum tabanlı aktif malzemelere yönelmektedir. Vanadyum tabanlı

transfer boşluklarına sahiptir[56]. Oktahedral MnO_6 aksine tetrahedron, kare piramit, üçgen ikiz piramit ve oktahedral yapıda olabilirler[55]. Vanadatlar başka metallere olan bileşikleri, hidrürleri, hidroksitleri ile farklı şekillerde katot olarak çalışabilir. Örneğin yapısında H_2O bulunması halinde tabakalı yapısı değişerek interkalasyon şeklini ve hali ile elektrot olarak kullanılırken ki performansını değiştirmektedir[57].

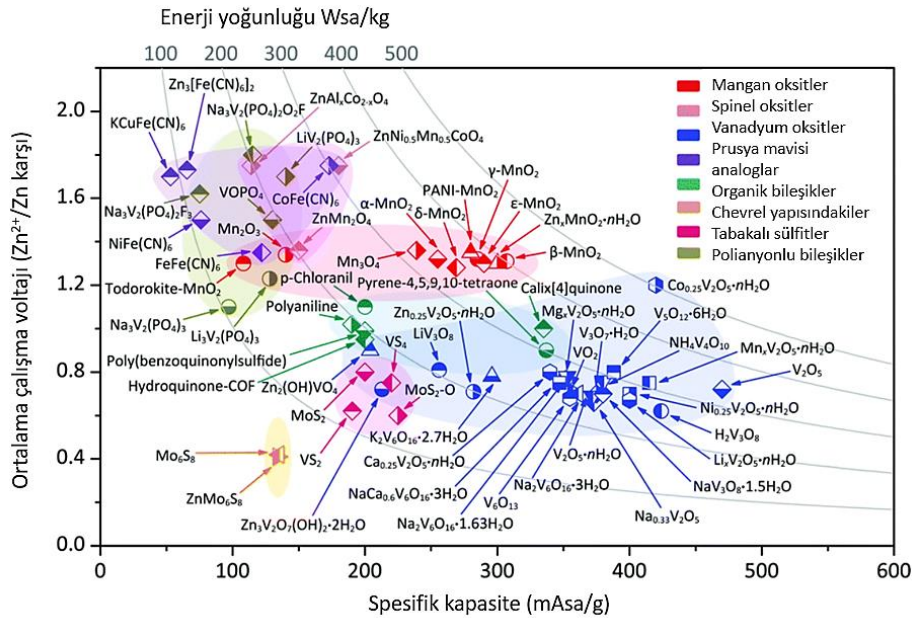
Vanadyum oksit katotlarda genel olarak 3 tip çinko iyon enerji depolama mekanizması görülür. Bunlar H^+ ve Zn^{2+} birlikte alaşımlamalı, Zn^{2+} interkalasyon ve H_2O ve Zn^{2+} birlikte alaşımlamalıdır [58].

Zn^{2+} interkalasyon tipi mekanizmaya sahip olanlarda vanadyum oksit bileşiminin çinkonun geçebileceği büyük tünellere sahip olması gerekmektedir. Vanadyum oksitlerle yapılan XRD ve XPS incelemelerinde farklı valans değerine sahip vanadyum oksitlerin çinko interkalasyonu sağlayacak şekilde kristale sahip olduğunu vurgulamışlardır. Örnek bir reaksiyon Eş.1'de görülebilir [58].



Çinko vanadyum oksit bataryalarında H_2O ve Zn^{2+} birlikte alaşımlamalı mekanizmada ise ara katmanlarında katyon ve/veya kristalinde su içeren vanadyum oksitlerde görülür. Burada H_2O Zn^{2+} çözerek interkalasyonu sağlar.

H^+ ve Zn^{2+} birlikte alaşımlamalı yapılarda ise küçük ve hafif bir proton olan H^+ , Zn^{2+} difüzyonunu atak hale



Şekil 3. Çinko iyon bataryalar için katot aktif malzemeler (cathode active materials for zinc ion battery) [52].

malzemeler daha fazla çevrim ömrüne sahip olması, yüksek akım değerlerine dayanabilmesi ve yüksek tersinir kapasiteye sahip olması ile çinko iyon bataryalar için önemli bir katot aktif malzeme grubudur. Vanadyum oksit farklı oksidasyon değerlerinde üretilebilir[55]. Vanadyum tabanlı katotlar yüksek kapasiteye ve iyon

getirir ve kinetiğini hızlandırır. Ayrıca bu tarz mekanizmada deşarj esnasında katot yüzeyinde iki katlı hidroksitler çökmeye başlar.

3.2. Diğer Aktif Malzemeler

Vanadyum ve mangan temelli katotlar dışında Prusya mavisi analog (PBA) diğer metal iyon bataryalarda tercih edildiği gibi çinko iyon bataryalarda da kullanılmaktadır. PBA'larda çok miktarda redoks aktif bölgenin olması ve yapının kararlı kalabilmesi katot aktif malzeme olarak sadece çinko iyon bataryalarda değil diğer metal iyon bataryalarda da tercih edilmesine sebeptir. PBA genelde demir içerse de kobalt, mangan, bakır, nikel ve çinko gibi metallerle de üretilmektedir. PBA'larda çinko enerji depolanması Zn^{2+} interkalasyon tipi mekanizma ile gerçekleşmektedir. PBA katotların çinko iyon batarya sistemlerindeki avantajı çinkoya karşı yüksek çalışma voltajına sahip olmasıdır [59]. Fakat kısıtlı kapasite değerlerine ulaşabilmektedirler (yaklaşık 70 mAsa/g) ve çevrim sonuçlarında gerçekleşen faz dönüşümleri ile elektrotların bozulduğu kayıt altına alınmıştır [58]. İnsan sağlığı açısından da her ne kadar PBA'ların metal kompleksleri zararsız olsa da siyanür anyonu içermesinden ötürü tehlike arz edebilir.

Organik bileşikler, çinko iyon bataryalarda katot aktif malzemesi olarak tercih edilmektedir. Organik katotları ön plana çıkaran özellikleri yüksek teorik kapasiteleri, esnek yapıları, kolay tedarik edilebilmeleri ve çevre dostu olmalarıdır. Organik yapılarda şarj/deşarj Zn^{2+} interkalasyon ve katyonik/anyonik redoks reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Redoks reaksiyonları özelinde organik malzemeler n-tipi, p-tipi ve bipolar olarak sınıflandırılır. Genel olarak çinko iyon bataryalarda n-tipi organik malzemelere rağbet bulunmaktadır, çünkü bu organik yapılar kinon bileşikleri (-ing., *Quinone*) oksijen atomları ile beraber çinko depolanması için aktif alanlar yaratmaktadır [58]. Ancak bu tarz bileşikler aynı zamanda sulu elektrolitlerde birikme oluşturmada,deşarj esnasında ise çözünmeleri gerçekleşmektedir. Belirtilen olumsuz özellikler çevrim performansının düşük olduğunun göstergesidir.

Belirtilen elektrotlar dışında metal kalkojenlerde çinko iyon batarya sistemlerinde çalışılmaktadır. Kalkojenler tabakalı yapıya sahip olmaları sebebiyle neredeyse tüm metal iyon batarya sistemlerinde denenmektedir [57]. Bu yapılar yüksek tersinirliğe (örneğin O^{2-} 'e nazaran S^{2-} yüksek polarizasyona sahiptir ve bu sayede yüksek iyon transferi gerçekleşir.) ve elektronik kinetiğe sahip olmalarına rağmen enerji yoğunlukları düşük olduğu ve düşük kapasiteye sahip olmalarından ötürü tercih edilmemektedir[57].

Lityum iyon ve sodyum iyon bataryalardakilere benzer olarak fosfat tabanlı katot aktif malzemelerde mevcuttur [60]. Zhou ve ekibi [60] tıpkı ticari lityum demir fosfata benzer olarak çinko demir fosfat yapısını mekanik alaşımlama ile üretmişlerdir. Monoklinik yapıdaki çinko demir fosfat 500 çevrim boyunca stabil 150 mAsa/g kapasite göstermiştir, ancak susuz elektrolitte çalışmasına rağmen kısıtlı bir voltaj aralığında performans gösterebilmiştir[60]. Jiang ve ekibi [61] sulu elektrolitte karbon kaplı çinko demir fosfat hidrat yapısı ile 200 çevrim sonunda 90 mAsa/g kapasiteyi 0,2-1,8 V

arasında elde etmişlerdir. Ancak 25.çevrim ile 200.çevrim kıyaslandığında yaklaşık %40 kapasite kaybı mevcuttur[61]. Sadece çinko demir fosfat değil aynı zamanda sodyum çinko fosfat yapısında ÇİB'lerde denenmiştir[62]. Singh ve ekibi [62] sodyum demir fosfat florürlü yapıda da 0,2-1,8 V arasında %70'e yakın bir kapasite kaybı 300 çevrim sonunda gözlemlenmiştir.

4. MANGAN TABANLI AKTİF MALZEMELER (MANGANESE BASED ACTIVE MATERIALS)

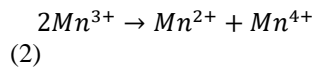
Mangan oksit katotlar, çinko iyon bataryalarda çoğunlukla kullanılmaktadır. İlk hafif asidik çinko iyon batarya 1986 yılında çinkoya karşılık MnO_2 katot kullanılarak denenmiştir. Mangan (Manganez), yer kabuğunda bulunma sıklığı açısından 10. elementtir [63]. Kolay bulunabilmesi, diğer çinko iyon batarya katotlarına göre toksit olmaması ve düşük maliyetli olması uygulamalarda kullanılması için elektrokimyasal depolama uygulamaları için avantaj yaratmaktadır[64]. Wei ve ekibi [65] gerçekleştirdikleri çalışmada, mangan oksitinin birçok stabil oksit ve kristal yapıda bulunması, aynı zamanda farklı morfolojilerde, porlu yapılarda ve yüzey morfolojilerinde üretilebilmesi, elektrokimyasal performansı iyileştirme üzerine avantajlı bir aday olarak ön plana çıktıklarını belirtmektedirler. Aynı çalışmada Wei ve ekibi [65] tarafından tanımlanan farklı mangan oksitleri ve kristal yapıları Çizelge 2'de verilmiştir. Mangan oksitler tarihte ilk defa Leclanche pilinde çinkoya karşı alkali ortamda kullanılmıştır[66]. Daha sonra 1986'da bugünkü çinko iyon bataryalara benzer olarak hafif asidik ortamda çinko sülfat elektrolit ile denenmiştir. Ancak Shoji ve ekibi[67] bu çalışmada sadece tekdeşarj tepkimesi için irdeleme bulunmuştur. Tersinirlik açısından ve sekonder batarya olarak test edilmemiştir. 2012 yılından itibaren ise tersinirliği ortaya konan çinko iyon bataryalar üzerine çalışmalar başlamış ve özellikle 2016 yılından itibaren yayınlar ve patentlerle beraber konu üzerindeki ivmelenme gözlemlenmiştir[68]. Farklı kristal yapıdaki ve stokiyostrideki mangan oksitlerin yanı sıra morfolojik değişikliklerle, farklı element ve stokiyostrilerle veya farklı malzemelerle kompozit yapı oluşturulması ile performanslarının artırılması gerçekleştirilmektedir.

Yapılan ilk çalışmalardan olan Pan ve ekibinin 2016'da yayınlamış oldukları çalışmada[71], $\alpha-MnO_2$ katot aktif malzemesi (KAM) kullanılarak çinkoya karşı tersinir tepkime verip veremeyeceği hafif asidik ortamda denenmiştir. Elektroda yapılan TEM analizinde çinkonun yapıya girmesi ile beraber tabakalı, tünelli ya da spinel yapıda Zn_xMnO_4 olduğu gözlemlenmiştir[71]. Ayrıca elektrolitte bulunan su ile gerçekleşen reaksiyon sonucunda $MnOOH$ yapısının oluştuğu analizler sonucunda olduğu kanıtlanmıştır. Alfaruqi ve ekibi[72] ise potasyum permanganat ve mangan klorür tuzları yardımıyla çöktürme yolu ile $Y-MnO_2$ üretmişlerdir. $Y-MnO_2$ in-situ XRD analizinde, şarj vedeşarj esnasında $\alpha-MnO_2$ ile aynı yapılara rastlanmıştır[72]. Buna benzer olarak çalışmalarda farklı mangan oksitlerin çinko ile

Çizelge 2. Farklı mangan oksit stokiyometrileri ve kristal yapıları (Different type of manganese oxide stoichiometry and their crystal structure) [69,70]

	MnO	Mn ₃ O ₄	Mn ₂ O ₃	α-MnO ₂	β-MnO ₂	γ-MnO ₂	Y-MnO ₂	δ-MnO ₂
Kristal yapı	Yüzey merkezli kübik (Fm $\bar{3}$ m)	Tetragonal spinel (I41/amd)	Hacim merkezli kübik (Ia $\bar{3}$)	Monoklinik (A2/m)	Tetragonal yapılı (P42/mnm)	Ortorombik (Pbnm)	Ortorombik (2/m 2/m 2/m)	Triklinik yada hegzagonal ($\bar{R}3$ m)

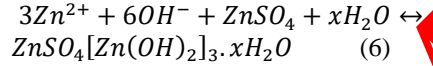
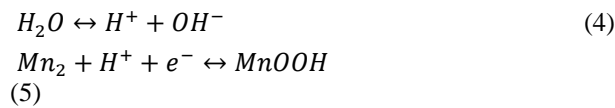
olan tersinir reaksiyonlarını açıklama üzerine yayın mevcuttur [73]. Manganın MnO₂, Mn₂O₃ ve Mn₃O₄ gibi farklı değerlikte oksit bileşikleri bulunmaktadır (Çizelge 2). Bunlar arasında MnO₂ en yüksek spesifik kapasite değerine (308 mAsa/g) ve potansiyele (1,35 V) sahiptir[74]. Belirtilen farklı kristal yapılar MnO₆ oktahedral yapısında köşelerden farklı şekilde türeyerek oluşurlar. MnO₂ polimorfları 3 grupta incelenir: tünel tipi (α-MnO₂, β-MnO₂ ve γ-MnO₂), tabakalı δ-MnO₂ ve spinel δ-MnO₂ [74]. Bu elektrotlar genel olarak Zn²⁺ alışımlama reaksiyonu gerçekleştirmektedir. Manganın Eş.2’de belirtilen biçimde tepkimeye girerek yapısal olarak değişiminden ötürü çözünme gerçekleşir ve kapasite kaybı yaşanır. Bu sebeple elektrolite mangan tuzu (elektrolitte kullanılan çinko tuzu ile aynı anyona sahip) ilave edilerek bu kayıp azaltılır[74]. Elektrolite katılan Mn²⁺, Mn²⁺e ait çözünme/oksidasyon dengesini sağlayarak, MnO_x amorf yapısının oluşumuna yardımcı olur[71,75].



Bu şekildeki çözümlerin yanı sıra yapısal değişiklikler sağlanarak, katyon doplayarak ve karbon malzemelerle kompozit oluşturularak iyileştirme çalışmaları mevcuttur [58]. Mangan oksit bazlı katotlarda dönüşüm tipi, H⁺ ve Zn²⁺ birlikte alışımlamalı ve Zn²⁺ interkalasyon reaksiyon mekanizmaları görülmektedir[58]. Zn²⁺ interkalasyon reaksiyon şekli Eş.3’de görülebilir. Tünel tipi MnO₂’lerde hafif asidik ZnSO₄ sulu elektrolitlerde deşarj ürünü olarak çinko mangan oksit yapıları görülmektedir[58].



H⁺ ve Zn²⁺ birlikte alışımlama reaksiyon şeklinde ise hidrojen iyonlarının daha küçük ve elektrostatik tepkimesi daha zayıf olmasından ötürü tünel veya katmanlı yapılarda proton interkalasyonu gerçekleşir [74]. Bu şekildeki bir katotta MnOOH ve/veya ZnMn₂O₄ deşarj esnasında oluşur [74].Dönüşüm tipi katot aktif malzemelerde elektrolit ile beraber Eş.4-6’dekine benzer biçimde gerçekleşir [58].



Spinel yapılı malzemeler genel olarak AB₂O₄ şeklindeki bu malzemelerde lityum bileşiklerinde görüldüğü gibi reaksiyon gerçekleşir. Lityum dan farklı olarak çinko iyonlarının interkalasyonunda yüksek elektrostatik etkileşimden ötürü daha zor olur.

Tang ve ekibi[76], zayıf çinko difüzyon kinetiği ve manganın çevrimler esnasında çözünmesinden ötürü tek işleme kompozit yapı oluşturmaya çalışmışlardır. Bu amaçla nano boyutta irregüler rGO (redüklenmiş grafen oksit) kaplı MnO/C kompozit üretimini mangan asetat tuzu ve grafen oksit DMF çözeltisi kullanılarak önce 160°C 24 saat solvotermal işlem yapıldıktan sonra argon atmosferinde 570°C 2 saat kalsinasyon yolu ile üretmişlerdir. Üretilen rGO kaplı MnO/C kompozit ile MnO/C malzemesi kıyaslandığında, grafen ilavesi ile kristallığın azaldığı XRD ve Raman analizleri ile beraber ispatlanmıştır[76]. Çevrimsel voltagram analizi ile rGO kaplamasının çinkolanma reaksiyonun tersinirliğini arttırdığı ve galvanostatik analizler sonucunda rGO kaplamasının kapasite korunumunu 300 çevrim boyunca sağladığı kanıtlanmıştır. Başka bir çalışmada nanozincir MnO/GO kompozit ticari nano tel MnO₂ ve GO çözeltisi ile 180°C 10 saat otoklavda işleme tutulmuş ve argon ortamında 2 saat ısı işlem uygulanmıştır[77]. Li ve ekibi [77] farklı olarak MnO’da çevrimlerle gerçekleşen çözünmeyi engellemek için farklı oranlarda elektrolite MnSO₄ ilavesi ile galvanostatik analizler ve XPS yardımı ile irdelenmişlerdir. Tüm elektrolit kompozisyonlarında H²⁺ ve Zn²⁺ birlikte alışımlamalı prosesin gerçekleştiği ex-situ XPS analizleri ile anlaşılmıştır. Sadece ZnSO₄ ve MnSO₄ içeren elektrolitlerde kapasitede kayıp gözlenirken mangan sülfat katkılı çinko sülfatlı elektrolitlerde yüksek akımlara dayanımın daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca ex-situ XPS analizleri ile manganın valans değerinin geçen çevrimlerde arttığı gözlemlenmiştir[77]. Zhu ve ekibi[78] mangan nitrat ve 2-Methylimidazole (Hmim) kullanarak çökelttiler elde edilmiş ve 500°C 2 saat argon atmosferinde uygulanan ısı işlemle defekt içeren nano boyutta karbon kaplı MnO’u üretmişlerdir. Yapılan ex-situ analizlerle oluşan defektlerin şarj deşarj esnasında çinkonun hareketini arttırdığı ve uygulanan karbon kaplamasının kapasite korunumunu arttırdığı ortaya konmuştur.

Wang ve ekibi[79] ise ticari olarak 5 mikron boyutundaki MnO kullanarak çinko iyon bataryalar için katot oluşturmuşlardır. Yapılan çalışmada saf MnO'nun deşarj şarj ara ürünleri XRD analizi ile belirtilmiştir (ilk şarj sonunda: MnO₂ /Deşarj esnasında: MnOOH /İlk deşarj tamamlanınca Zn(OH)₂.ZnSO₄.H₂O)[79]. Galvanostatik analizler sonucunda mikron boyutundaki partiküllerinde performans gösterebildiği anlaşılmıştır. Jiao ve ekibi[80] potasyum permanganat kullanarak K-doplu MnO üretimini saf su ile glukoz varlığında hidrotermal ile 110°C 12 saatte ve 400°C 2 saatlik kalsinasyon ile gerçekleştirmişlerdir. Yapıdaki K miktarı %0,21'den %0,28'e yükselince kristalde bozunumlar sonucunda XRD paterninde kaymalara rastlanmıştır[80]. Kristalin bozulması ile yüksek K sahip MnO daha yüksek kapasite performansı gösterdiği galvanostatik testler sonucunda gözlemlenmiştir[80]. Tang ve ekibi[81] elektro eğirme yardımı ile PVP ve azot altında ısıtılarak N doplu karbon kaplı MnO üretmişlerdir ve yapılan TEM analizi ile yüzeyde karbon içeren nano fiberler elde edildiği ispatlanmıştır. Tang'ın çalışmasında, farklı olarak üretilen katot aktif malzeme (KAM) hem karbon kâğıda (folyo olarak nitelendirilebilir) hem de paslanmaz çelik folyoya lamine edilmiştir ve karbon kâğıdın kapasite korunumu daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir[81]. Bu durumun paslanmaz folyoda oluşan pasif film olarak gösterilmiştir[81]. Morfolojik olarak çiçek tipi mikro yapılar elde edilmiştir ve bu yapılar sayesinde oluşan yüzey alanı yardımı ile çinko difüzyonu kolaylaşmıştır[82]. Wang ve arkadaşları[82] potasyum permanganat, çinko tozu ve sülfürik asit yardımıyla Zn katkılı mangan oksitler üretmişlerdir. Yapıya çinko yüklenen mangan oksit, yapısını genişleterek çinko girişi için tüneller oluşturulmuştur ve GITT analizi sonucunda daha hızlı difüzyon kinetiğine sahip olduğu ortaya konmuştur[82].

Li ve ekibi[83], mangan içeren bileşiklerin düşük iletkenliği ve hacimsel genişleşmenin yüksek olmasından ötürü, bu sorunu iletken polimer kullanarak çözmeye çalışmışlardır. MnO₂ ortamında pirol monomeri ile polimerizasyon gerçekleştirilerek MnO_x/PPy yapılarını oluşturmuşlardır yapıda farklı valans değerlerinde mangan oksit (3+ ve 2+) bulunduğu XPS analizi ile belirtilmiştir[83]. Farklı valans değerlerinin de etkisi ile oluşturulan kompozit geniş çalışma voltaj aralığında (0,4-1,9 V) stabil kalmaya devam etmiştir, bu durum ex-situ XRD ve SEM analizleri ile de ispatlanmıştır[83]. Huang ve ekibi ise gerçekleştirdiği çalışmada[84] anilin monomeri ve potasyum permanganat kullanarak anilin polimerizasyonu gerçekleştirilerek PANI (polianilin) ara katmanlı nano katmanlı mangan oksit üretimi gerçekleştirmişlerdir. PANI ile oluşan tabakalı nano yapı sayesinde faz dönüşümlerini ve çevrimlerle şarj deşarj sonunda genel yapının bozulmamasını sağlamıştır [84].

Sadece kristalin katotlar değil kısa erimli düzene (short range order) sahip katotlarda yüksek performans göstermektedir. Cai ve arkadaşları [85] PVP (polivinil pirolidon), amonyum karbonat ve potasyum permanganat yardımı ile ısıtılmı kısa erimli düzene

sahip mangan oksit üretmişlerdir. Kıyaslama yapabilmek adına ısıtılarak gerçekleştirilmişlerdir. Kısa erimli düzene sahip mangan oksit (XRD ve TEM analizleri ile ispatlanmıştır) izotropik yapısı sayesinde elektrokimyasal reaktivitesi ve reaksiyon kinetiği iyileşmiştir[85]. Aynı zamanda uygulanan yöntemde ısıtılarak kullanılmaması daha çevreci bir yaklaşım olarak gösterilebilir. Bir başka çalışmada Wu ve ekibine [86] ait amorf MnO'e ait olan çalışma gösterilebilir. Ters miçele yöntemi ile mangan nitrat, bütanol, nitrik asit ve P123 kullanılarak üretilen amorf MnO 250°C'de kalsine edilerek elde edilmiştir. Üretim esnasında kristalin oluşumlar 400°C üzerinde ortaya çıkmaya başlamıştır[86]. Çevrimler sonucunda oluşan mezoporlar sayesinde amorf MnO kapasitesini korumaya devam edebilmiştir[86].

Bunlar dışında birçok doplama gerçekleştirilen çalışma mevcuttur. Son dönemde önem kazanan nadir toprak metali katkılı katotlara örnek olarak Ce doplu MnO₂ örnek verilebilir[87]. Wang ve ekibi[87] mangan sülfat, amonyum sülfat, seryum nitrat kullanarak hidrotermal işleme 140°C 12 saatte nihai malzemeyi elde edebilmişlerdir. Ce kullanımı ile yüzey morfolojisinin değişimi de sağlanabilmiştir ve şarj transfer direncinin azalması sağlanmıştır[87]. Bunların dışında Çizelge 3'de görülebilecek çalışmalar mevcuttur. Birçok malzemenin doplanması ile mangan oksit yapıları iyileştirilerek stabil bir biçimde çevrim performansı göstermeleri hedeflenmiştir.

Çinko iyon bataryalar halihazırda ticarileşmemiştir. Bu sebeple örnek bir tedarik zincirine sahip değildir. Ancak Gourley ve ekibi [105] çinko iyon bataryaların sabit enerji depolama sistemlerine adaptasyonları üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışma neticesinde Çizelge 3'te örnekleri bulunan sulu elektrolite sahip ve MnO₂ katot ile metalik çinko anoda sahip bir hücre konfigürasyonunun kWsa başına 95,49 Amerikan Doları (Eylül 2024 kuru ile yaklaşık 3200 Türk Lirası) maliyete sahip olduğunu belirtilmiştir. Aynı çalışmada[105], hücre tasarımının değiştirilmesi ile bu değer kWsa başına 82 Amerikan Dolarına (Eylül 2024 kuru ile yaklaşık 2800 Türk Lirası) maliyete ulaşacağı belirtilmiştir. Günümüzde nerdeyse tüm uygulamalarda kullanılan ve en uygun maliyete sahip konfigürasyonu olan lityum demir fosfat-grafit ile lityum iyon batarya ise benzer çalışmada yaklaşık 102 Amerikan Doları (Eylül 2024 kuru ile 3500 Türk Lirası) maliyete sahip olduğu belirtilmiştir. Değerler kıyaslandığı zaman Çizelge 3'te örnekleri de verilen çinko iyon bataryalar (Sulu bir elektrolitte çinko anot ve mangan oksit katot ile) güvenlik avantajının yanı sıra maliyet bakımından lityum iyon bataryalardan ön plana çıkmaktadır.

Çizelge 3. Örnek mangan oksit çinko iyon katot malzemeleri (Examples of manganese oxide zinc ion battery)

Katod kompozisyonu	Elektrolit	Çalışma aralığı	Sonuç	Kaynak
rGO kaplı MnO/C	2 M ZnSO ₄	0,8-1,9 V	85 mAsa/g 500 cycle 1 A/g	[76]
Nanozincir MnO@Graphene	2 M ZnSO ₄ ve 0,2 M MnSO ₄	0,9-1,9 V	114 mAsa/g 0,5 A/g 500 cycle	[88]
C kaplı kusurlu MnO	2 M ZnSO ₄ ve 0,1 M MnSO ₄	0,8-1,9 V	116 mAsa/g 1 A/g 1500 cycle	[78]
Ticari MnO	2 M ZnSO ₄	1-1,9 V	200 mAsa/g 0,3 A/g 300 cycle	[79]
K0.28MnO	3 M ZnSO ₄ ve 0,2 M MnSO ₄	0,8-1,9 V	100 mAsa/g 2 A/g'de 1000 çevrim	[80]
MnO@C N-doplu	2 M ZnSO ₄	0,8-1,9 V	175 mAsa/g 0,5 A/g 200 cycle	[81]
Zn içeren MnO	2 M ZnSO ₄ ve 0,1 M MnSO ₄	1-1,9 V	90 mAsa/g 3 A/g'de 2000 çevrim	[82]
N doplu MnO	2 M ZnSO ₄ ve 0,5 M MnSO ₄	1-1,8 V	100 mAsa/g 5 A/g'de 1000 çevrim	[89]
MnO/PPy	2 M ZnSO ₄ ve 0,1 M MnSO ₄	0,4-1,9 V	159,9 mAsa/g 3 A/g'de	[83]
Kısa erimli düzenli MnO ₂	2 M ZnSO ₄ ve 0,2 M MnSO ₄	1-1,85 V	150 mAsa/g 1 A/g'de 1000 çevrim	[85]
PANI arakatlı Nanotabakalı MnO ₂	2 M ZnSO ₄ ve 0,1 M MnSO ₄	1-1,8 V	280 mAsa/g 0,3 A/g'de 200 çevrim	[84]
Amorf MnO	2 M ZnSO ₄ ve 0,1 M MnSO ₄	1-1,8 V	150 mAsa/g 100 mA/g'de 200 çevrim	[86]
α -Mn ₂ O ₃	2 M ZnSO ₄ ve 0,1 M MnSO ₄	1-1,9 V	75 mAsa/g 2 A/g'de 2000 çevrim	[90]
Ce doplu MnO ₂	2 M ZnSO ₄ ve 0,1 M MnSO ₄	1-1,8 V	100 mAsa/g 5C'de 100 çevrim	[87]
Ce doplu MnO ₂ @CC	2 M ZnSO ₄ ve 0,1 M MnSO ₄ PAM jel	0,8-1,9 V	200 mAsa/g 0,1 A/g 300 çevrim	[91]
Co doplu MnO	1 M ZnSO ₄ ve 0,075 M MnSO ₄	1-1,8V	300 mAsa/g 1,2 A/g 175 çevrim	[92]
N-MnO ₂ -x@TiC/C çekirdekli/dallı	2 M ZnSO ₄ ve 0,2 M MnSO ₄	1-1,8V	200 mAsa/g 1 A/g 1000 çevrim	[93]
Bi doplu MnO ₂	2 M ZnSO ₄ ve 0,2 M MnSO ₄	0,8-1,9 V	153 mAsa/g 1 A/g 10000 çevrim	[94]
S doplu MnO ₂	2 M ZnSO ₄ ve 0,1 M MnSO ₄	0,8-1,8 V	150 mAsa/g 3 A/g 1000 çevrim	[95]
Ag doplu MnO ₂	2 M ZnSO ₄ ve 0,1 M MnSO ₄	0,8-1,8 V	160 mAsa/g 1 A/g 600 çevrim	[96]
Fe doplu MnO ₂ @PPy	2 M ZnSO ₄ ve 0,1 M MnSO ₄	0,8-1,9 V	90 mAsa/g 0,8 A/g'de 1000 çevrim	[97]
Al doplu MnO ₂	1 M ZnSO ₄ PVA jel elektrolit 10:4	0,8-1,8 V	220 mAsa/g 4 A/g 2000 çevrim	[98]
Ca doplu MnO ₂	1 M ZnSO ₄ ve 0,1 M MnSO ₄	0,8-1,8 V	114 mAsa/g 1 A/g 1000 çevrim	[99]
(Co,Mn) ₂ O ₄ /PPy	2 M ZnSO ₄ and 0,2 M MnSO ₄	1-1,8 V	125 mAsa/g 1 A/g 1000 çevrim	[100]
Porlu MnO@C	2 M ZnSO ₄ and 0,2 M MnSO ₄	0,8-1,9 V	60 mAsa/g 3 A/g 1000 çevrim	[101]
Amino- gruplu CNT γ -MnO ₂	2 M ZnSO ₄ ve 0,1 M MnSO ₄	0,8-1,8 V	164,3 mAsa/g 3500 çevrim 3 A/g	[102]
MnO ₂ @Si	1 M ZnSO ₄ ve 0,1 M MnSO ₄	0,8-1,8 V	200 mAsa/g 0,1 A/g 400 çevrim	[103]
Çapraz doplu Mn/Mo oksit	2 M ZnSO ₄ ve 0,1 M MnSO ₄	0,9-1,8 V	130 mAsa/g 1000 çevrim 5 A/g	[104]

5. SONUÇ

Var olan karbon salınımının azaltılabilmesi adına enerji depolama teknolojileri önem arz etmektedir. Ancak günümüzde yaygın olarak kullanılan lityum iyon bataryalar kaynak temini ve güvenlik sorunlarından ötürü problem arz etmektedir. Bu sebeple organik bir çözücüsü olmayan sulu çinko iyon batarya sistemleri bu konuda gelecek vaat etmektedir. Ayrıca sulu çinko iyon bataryaların üretimi için gereken kaynaklar lityum iyon bataryalarda kullanılan hammaddelere göre daha kolay üretilmektedir. WOS veri tabanından elde edilen değerlerin çıktıkları doğrultusunda son 3 yılda konu üzerine yapılan çalışma sayısı katlanarak artmaktadır. Sulu ÇİB'ler üzerine anot, katot, separatör ve elektrolit çalışmaları devam etmektedir.

WOS verileri doğrultusunda anlaşılacağı üzere özellikle katot aktif malzemeler üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Bir ÇİB hücre sisteminde katot aktif malzemenin geliştirilmesi, kapasite çalışma voltajı ve çevrim ömrünü geliştirmek mümkündür. Yapılan çalışmalar incelendiğinde vanadyum tabanlı veya PBA tabanlı malzemeler ÇİB bataryalarda geniş voltaj aralığında çalışma imkânı sağlamaktadır. Ancak mangan oksit katotlar hem doğa da fazla bulunması hem de farklı stokiometri ve kristal yapıya sahip olması sebebiyle bu adaylardan sıyrılarak ön plana çıkmaktadır. Mangan oksitler ayrıca çinkolanma esnasında diğer katot aktif malzemelere nazaran daha fazla tipte tepkime varyasyonuna sahip olması sebebiyle avantaj sağlamaktadır. Bunun yanı sıra mangan oksit çeşitleri farklı modifikasyonların uygulanmasının rahat olması sebebiyle günümüzde ve gelecekte çinko iyon bataryalarda kullanılmaya ve araştırmaya devam edebilecektir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

MGA-2024-44799 numaralı projemizi destekleyen İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederiz.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Mehmet Feryat GÜLCAN: Konsept belirleme, araştırma, görselleştirme ve metin yazımını gerçekleştirmiştir. (Performed concept determination, research, visualization and text writing.)

Sebahattin GÜRMEEN: Konsept belirleme, araştırma, ve metin yazımını gerçekleştirmiştir. (Performed concept determination, research and text writing.)

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur. / There is no conflict of interest in this study.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Gür, T. M., "Carbon Dioxide Emissions, Capture, Storage and Utilization: Review of Materials, Processes and Technologies", *Prog Energy Combust Sci*, 89 (2022).
- [2] Kozak, M., and Kozak, Ş. "Enerji Depolama Yöntemleri", *Uluslararası Teknolojik Bilimler Dergisi*, 4(2), 17–29 (2012).
- [3] Dai, H., Jiang, B., Hu, X., Lin, X., Wei, X., and Pecht, M., "Advanced battery management strategies for a sustainable energy future: Multilayer design concepts and research trends", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 138 (2021).
- [4] Li, M., Lu, J., Chen, Z., and Amine, K., "30 Years of Lithium-Ion Batteries", *Advanced Materials*, 30(33), 1–24 (2018).
- [5] Olabi, A. G., Onumaegbu, C., Wilberforce, T., Ramadan, M., Abdelkareem, M. A., and Al – Alami, A. H., "Critical review of energy storage systems", *Energy*, 214, 118987 (2021).
- [6] Manthiram, A., "An Outlook on Lithium Ion Battery Technology", *ACS Cent Sci*, 3(10), 1063–1069 (2017).
- [7] Li, M., Lu, J., Chen, Z., and Amine, K., "30 Years of Lithium-Ion Batteries", *Advanced Materials*, 30(33), 1–24 (2018).
- [8] Nzereogu, P. U., Omah, A. D., Ezema, F. I., Iwuoha, E. I., and Nwanya, A. C., "Anode materials for lithium-ion batteries: A review", *Applied Surface Science Advances*, 9, 100233 (2022).
- [9] Houache, M. S. E., Yim, C. H., Karkar, Z., and Abu-Lebdeh, Y., "On the Current and Future Outlook of Battery Chemistries for Electric Vehicles—Mini Review", *Batteries*, 8(7) (2022).
- [10] Murdock, B. E., Toghil, K. E., and Tapia-Ruiz, N., "A Perspective on the Sustainability of Cathode Materials used in Lithium-Ion", *Adv Energy Mater*, 11(39) (2021).
- [11] Spears, B. M., Brownlie, W. J., Cordell, D., Hermann, L., and Mogollón, J. M., "Concerns about global phosphorus demand for lithium-iron-phosphate batteries in the light electric vehicle sector", *Commun Mater*, 3(1), 9–10 (2022).
- [12] <https://www.rsc.org/periodic-table/> "Periodic Table – Royal Society of Chemistry", (2024).
- [13] Bartlett, N. J., "Critical materials strategy for clean energy technologies", *Critical Materials Strategy for Clean Energy Technologies*, 1–170 (2011).
- [14] <https://www.catl.com/en/news/6013.html> "CATL's First Sodium-ion Battery to Power Chery EV Models", (2024).
- [15] <https://www.energy-storage.news/world-first-grid-scale-sodium-ion-battery-project-in-china-enters-commercial-operation/> "World-first' grid-scale sodium-ion battery project in China launched", (2024).
- [16] Vaalma, C., Buchholz, D., Weil, M., and Passerini, S., "A cost and resource analysis of sodium-ion batteries", *Nat Rev Mater*, 3 (2018).

- [17] Xue, T. and Fan, H. J., "From aqueous Zn-ion battery to Zn-MnO₂ flow battery: A brief story", *Journal of Energy Chemistry*, 54, 194–201 (2021).
- [18] Özsin, G., "Na-iyon Pillerin Anotlarında Karbon Nanoyapılarının Kullanımı Üzerine Bir Derleme", *Politeknik Dergisi*, 24(3), 1151–1170 (2021).
- [19] Yu, C., Ganapathy, S., Eck, E. R. H. V., Wang, H., Basak, S., Li, Z., and Wagemaker, M., "Accessing the bottleneck in all-solid state batteries, lithium-ion transport over the solid-electrolyte-electrode interface", *Nat Commun*, 8(1), pp. 1–9 (2017).
- [20] Zheng, J., Li, W., Liu, X., Zhang, J., Feng, X., and Chen, W., "Progress in Gel Polymer Electrolytes for Sodium-Ion Batteries", *Energy and Environmental Materials*, 6(4) (2023).
- [21] Shi, W., Lee, W. S. V., Xue, J. "Recent Development of Mn-based Oxides as Zinc-Ion Battery Cathode" *ChemSusChem* 14(7), 1634-1658 (2021).
- [22] Liang, Y. and Yao, Y., "Designing modern aqueous batteries", *Nat Rev Mater*, 8(2), 109–122 (2023).
- [23] Chao, D., Zhou, W., Xie, F., Ye, C., Li, H., Jaroniec, M., and Qiao, S. Z., "Roadmap for advanced aqueous batteries: From design of materials to applications", *Sci Adv*, 6(21) (2020).
- [24] Peljo, P. and Girault, H. H., "Electrochemical potential window of battery electrolytes: The HOMO-LUMO misconception", *Energy Environ Sci*, 11(9), 2306–2309 (2018).
- [25] Huang, M., Li, M., Niu, C., Li, Q., and Mai, L., "Recent Advances in Rational Electrode Designs for High-Performance Alkaline Rechargeable Batteries" *Adv Funct Mater*, 29(11) (2019).
- [26] Luo, H., Liu, B., Yang, Z., Wan, Y., and Zhong, C., "The Trade-Offs in the Design of Reversible Zinc Anodes for Secondary Alkaline Batteries", *Electrochemical Energy Reviews*, 5(1), pp. 187–210 (2022).
- [27] Sharma, S., Sarma, P., Bordoloi, S., & Barman, P. "Estimation of Coulombic Efficiency of Lead Acid Battery for Range Determination of Electric Vehicle" *Ist Conference on Power, Dielectric and Energy Management at NERIST (ICPDEN)* 1-6 (2015).
- [28] Zhang, T., Tang, Y., Guo, S., Cao, X., Pan, A., Fang, G., Zhou, J., and Liang, S., "Fundamentals and perspectives in developing zinc-ion battery electrolytes: A comprehensive review", *Energy Environ Sci*, 13(12), 4625–4665 (2020).
- [29] Tang, B., Shan, L., Liang, S., and Zhou, J., "Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries", *Energy Environ Sci*, 12(11), 3288–3304 (2019).
- [30] Li, G., Sun, L., Zhang, S., Zhang, C., Jin, H., Davey, K., Liang, G., Liu, S., Mao, J., and Guo, Z., "Developing Cathode Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries: Challenges and Practical Prospects", *Adv Funct Mater* 34(5), 2301291 (2023).
- [31] James F.A.L.J.D. "Instruments from Scratch? Humphry Davy, Michael Faraday and the Construction of Knowledge" *Bulletin of the Scientific Instrument Society* 148 (2021)
- [32] Karunathilaka, S. A. G. R., Hampson, N. A., Leek, R., and Sinclair, T. J., "The Impedance of the Leclanch Cell. II. The Impedance of the Individual Cell Components" *Journal of Applied Electrochemistry*, 10, 603-609 (1980).
- [33] Wang, Y., Wang, Z., Yang, F., Liu, S., Zhang, S., Mao, J., Guo, Z. "Electrolyte Engineering Enables High Performance Zinc-Ion Batteries" *Small*, 18(43), 2107033 (2022).
- [34] Liu, C., Xie, X., Lu, B., Zhou, J., and Liang, S., "Electrolyte Strategies toward Better Zinc-Ion Batteries", *ACS Energy Lett*, 6(3), 1015–1033 (2021).
- [35] Li, M., Li, Z., Wang, X., Meng, J., Liu, X., Wu, B., Han, C., and Mai, L., "Comprehensive understanding of the roles of water molecules in aqueous Zn-ion batteries: From electrolytes to electrode materials", *Energy Environ Sci*, 14(7), 3796–3839 (2021).
- [36] Krężel, A. and Maret, W., "The biological inorganic chemistry of zinc ions", *Arch Biochem Biophys*, 611, 3–19 (2016).
- [37] Zhao, X., Zhang, X., Dong, N., Yan, M., Zhang, F., Mochizuki, K., and Pan, H., "Advanced Buffering Acidic Aqueous Electrolytes for Ultra-Long Life Aqueous Zinc-Ion Batteries", *Small*, 18(21) (2022).
- [38] Liu, C., Xie, X., Lu, B., Zhou, J., and Liang, S., "Electrolyte Strategies toward Better Zinc-Ion Batteries", *ACS Energy Lett*, 6(3), 1015–1033 (2021).
- [39] Ma, R., Xu, Z., Wang, X. "Energy Environ Materials - 2022 - Ma - Polymer Hydrogel Electrolytes for Flexible and Multifunctional Zinc-Ion Batteries" *Energy & Environmental Materials*, 6(5), e12464 (2023).
- [40] Han, Q., Chi, X., Zhang, S., Liu, Y., Zhou, B., Yang, J., and Liu, Y., "Durable, flexible self-standing hydrogel electrolytes enabling high-safety rechargeable solid-state zinc metal batteries", *J Mater Chem A Mater*, 6(45), 23046–23054 (2018).
- [41] Zeng, Y., Zhang, X., Meng, Y., Yu, M., Yi, J., Wu, Y., Lu, X., and Tong, Y., "Achieving Ultrahigh Energy Density and Long Durability in a Flexible Rechargeable Quasi-Solid-State Zn–MnO₂ Battery", *Advanced Materials*, 29(26), 1–7 (2017).
- [42] Huang, X., He, R., Li, M., Chee, M. O. L., Dong, P., and Lu, J., "Functionalized separator for next-generation batteries", *Materials Today*, 41, 143–155 (2020).
- [43] Fang, Y., Xie, X., Zhang, B., Chai, Y., Lu, B., Liu, M., Liang, S. "Regulating Zinc Deposition Behaviors by the Conditioner of PAN Separator for Zinc-Ion" *Advanced Functional Materials*, 32(14), 2109671 (2022).
- [44] Zong, Y., He, H., Wang, Y., Wu, M., Ren, X., Bai, Z., Dou, S. X. "Functionalized Separator Strategies toward Advanced Aqueous Zinc-Ion Batteries" *Advanced Energy Materials*, 13(20), 2300403 (2023).
- [45] Zhou, T., Zhu, L., Xie, L., Han, Q., Yang, X., Chen, L., Wang, G., and Cao, X., "Cathode materials for aqueous zinc-ion batteries: A mini review", *J Colloid Interface Sci*, 605, 828–850 (2022).
- [46] Lu, W., Xie, C., Zhang, H., and Li, X., "Inhibition of Zinc Dendrite Growth in Zinc-Based Batteries", *ChemSusChem*, 11(23), 3996–4006 (2018).
- [47] Yang, Z., Zhang, Q., Li, W., Xie, C., Wu, T., Hu, C., Tang, Y., and Wang, H., "A Semi-solid Zinc Powder-based Slurry Anode for Advanced Aqueous Zinc-ion Batteries", *Angewandte Chemie - International Edition*, 62(3) (2023).

- [48] Li, H., Xu, C., Han, C., Chen, Y., Wei, C., Li, B., and Kang, F., "Enhancement on Cycle Performance of Zn Anodes by Activated Carbon Modification for Neutral Rechargeable Zinc Ion Batteries", *J Electrochem Soc*, 162(8), A1439–A1444 (2015).
- [49] Zhao, Z., Zhao, J., Hu, Z., Li, J., Li, J., Zhang, Y., Wang, C., and Cui, G., "Long-life and deeply rechargeable aqueous Zn anodes enabled by a multifunctional brightener-inspired interphase", *Energy Environ Sci*, 12(6), 1938–1949 (2019).
- [50] Xia, A., Pu, X., Tao, Y., Liu, H., and Wang, Y., "Graphene oxide spontaneous reduction and self-assembly on the zinc metal surface enabling a dendrite-free anode for long-life zinc rechargeable aqueous batteries", *Appl Surf Sci*, 481, 852–859 (2019).
- [51] Wang, T., Li, C., Xie, X., Lu, B., He, Z., Liang, S., and Zhou, J., "Anode Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries: Mechanisms, Properties, and Perspectives", *ACS Nano*, 14(12), 16321–16347 (2020).
- [52] Zhang, N., Chen, X., Yu, M., Niu, Z., Cheng, F., and Chen, J., "Materials chemistry for rechargeable zinc-ion batteries", *Chem Soc Rev*, 49(13), 4203–4219 (2020).
- [53] Mathew, V., Sambandam, B., Kim, S., Kim, S., Park, S., Lee, S., Alfaruqi, M. H., Soundharrajan, V., Islam, S., Putro, D. Y., Hwang, J. Y., Sun, Y. K., and Kim, J., "Manganese and Vanadium Oxide Cathodes for Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries: A Focused View on Performance, Mechanism, and Developments", *ACS Energy Lett*, 5(7), 2376–2400 (2020).
- [54] Wan, F. and Niu, Z., "Design Strategies for Vanadium-based Aqueous Zinc-Ion Batteries", *Angewandte Chemie*, 131(46), 16508–16517 (2019).
- [55] Bahlawane, N. and Lenoble, D., "Vanadium oxide compounds: Structure, properties, and growth from the gas phase", *Chemical Vapor Deposition*, 20(7–9), 299–311 (2014).
- [56] Zhou, T., Han, Q., Xie, L., Yang, X., Zhu, L., and Cao, X., "Recent Developments and Challenges of Vanadium Oxides (VxOy) Cathodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries", *Chemical Record*, 22(4) (2022).
- [57] Zhang, M., Liang, B., Or, T., Deng, Y.-P., Yu, A., and Chen, Z., "Recent Progress on High-Performance Cathode Materials for Zinc-Ion Batteries", *Small Struct*, 2(2), 2000064 (2021).
- [58] Zhang, N., Chen, X., Yu, M., Niu, Z., Cheng, F., and Chen, J., "Materials chemistry for rechargeable zinc-ion batteries", *Chem Soc Rev*, 49(13), 4203–4219 (2020).
- [59] Li, Z., Liu, T., Meng, R., Gao, L., Zou, Y., Peng, P., Shao, Y., and Liang, X., "Insights into the Structure Stability of Prussian Blue for Aqueous Zinc Ion Batteries", *Energy and Environmental Materials*, 4(1), 111–116 (2021).
- [60] Zhou, L. F., Gao, X. W., Du, T., Gong, H., Liu, L. Y., and Luo, W. Bin, "New Phosphate Zn₂Fe(PO₄)₂ Cathode Material for Nonaqueous Zinc Ion Batteries with Long Life Span", *ACS Appl Mater Interfaces*, 14(7), 8888–8895 (2022).
- [61] Jiang, P., Kuang, Q., Li, Y., Wei, J., Huang, M., Fan, Q., Dong, Y., and Zhao, Y., "Synthesis, structure and electrochemical performance of hydrated zinc Iron phosphate as low-cost cathode material for aqueous zinc-ion batteries", *Solid State Ion*, 412 (2024).
- [62] Singh, D., Hu, Y., Meena, S. S., Vengarathody, R., Fichtner, M., and Barpanda, P., "Iron-based fluorophosphate Na₂FePO₄F as a cathode for aqueous zinc-ion batteries", *Chemical Communications*, 59(97), 14391–14394 (2023).
- [63] Gilkes, R. J. and McKenzie, R. M., "Geochemistry and Mineralogy of Manganese in Soils", *In Manganese in Soils and Plants*, Springer Netherlands, 23–35 (1988).
- [64] Dzieciuch, M. A., Gupta, N., and Wroblowa, H. S., "Rechargeable Cells with Modified MnO₂ Cathodes" *Journal of The Electrochemical Society*, 135(10), 2415 (1988).
- [65] Wei, W., Cui, X., Chen, W., and Ivey, D. G., "Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes", *Chem Soc Rev*, 40(3), 1697–1721 (2011).
- [66] Bélanger, D., Brousse, T., and Long, J. W., "Manganese Oxides: Battery Materials Make the Leap to Electrochemical Capacitors" *The Electrochemical Society Interface*, 17(1), 49 (2008).
- [67] Shoji, T., Hishinuma, M., and Yamamoto, T., "Zinc-Manganese Dioxide Galvanic Cell Using Zinc Sulphate as Electrolyte. Rechargeability of the Cell" *Journal Of Applied Electrochemistry*, 18, 521-526(1988).
- [68] Mallick, S. and Raj, C. R., "Aqueous Rechargeable Zn-ion Batteries: Strategies for Improving the Energy Storage Performance", *ChemSusChem*, 14(9), 1987–2022 (2021).
- [69] Zhao, Y., Zhu, Y., and Zhang, X., "Challenges and perspectives for manganese-based oxides for advanced aqueous zinc-ion batteries", *InfoMat*, 2(2), 237–260 (2020).
- [70] Devaraj, S. and Munichandraiah, N., "Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties", *Journal of Physical Chemistry C*, 112(11), 4406–4417 (2008).
- [71] Pan, H., Shao, Y., Yan, P., Cheng, Y., Han, K. S., Nie, Z., Wang, C., Yang, J., Li, X., Bhattacharya, P., Mueller, K. T., and Liu, J., "Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions", *Nat Energy*, 1 (2016).
- [72] Alfaruqi, M. H., Mathew, V., Gim, J., Kim, S., Song, J., Baboo, J. P., Choi, S. H., and Kim, J., "Electrochemically induced structural transformation in a γ -MnO₂ cathode of a high capacity zinc-ion battery system", *Chemistry of Materials*, 27(10), 3609–3620 (2015).
- [73] Wang, L., Cao, X., Xu, L., Chen, J., and Zheng, J., "Transformed Akhtenskite MnO₂ from Mn₃O₄ as Cathode for a Rechargeable Aqueous Zinc Ion Battery", *ACS Sustain Chem Eng*, 6(12), 16055–16063 (2018).
- [74] Liu, N., Li, B., He, Z., Dai, L., Wang, H., and Wang, L., "Recent advances and perspectives on vanadium- and manganese-based cathode materials for aqueous zinc ion batteries", *Journal of Energy Chemistry*, 59, 134–159 (2021).
- [75] Zhang, N., Cheng, F., Liu, J., Wang, L., Long, X., Liu, X., Li, F., and Chen, J., "Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities", *Nat Commun*, 8(1), 1–9 (2017).
- [76] Tang, F., Gao, J., Ruan, Q., Wu, X., Wu, X., Zhang, T., Liu, Z., Xiang, Y., He, Z., and Wu, X., "Graphene-Wrapped MnO/C Composites by MOFs-Derived as

- Cathode Material for Aqueous Zinc ion Batteries”, *Electrochim Acta*, 353, 136570 (2020).
- [77] Li, W., Gao, X., Chen, Z., Guo, R., Zou, G., Hou, H., Deng, W., Ji, X., and Zhao, J., “Electrochemically activated MnO cathodes for high performance aqueous zinc-ion battery”, *Chemical Engineering Journal*, 402, 125509 (2020).
- [78] Zhu, C., Fang, G., Liang, S., Chen, Z., Wang, Z., Ma, J., Wang, H., Tang, B., Zheng, X., and Zhou, J., “Electrochemically induced cationic defect in MnO intercalation cathode for aqueous zinc-ion battery”, *Energy Storage Mater*, 24, 394–401 (2020).
- [79] Wang, J., Wang, J. G., Liu, H., You, Z., Wei, C., and Kang, F., “Electrochemical activation of commercial MnO micro-sized particles for high-performance aqueous zinc-ion batteries”, *J Power Sources*, 438, 226951 (2019).
- [80] Jiao, Y., Kang, L., Berry-Gair, J., McColl, K., Li, J., Dong, H., Jiang, H., Wang, R., Corà, F., Brett, D. J. L., He, G., and Parkin, I. P., “Enabling stable MnO₂ matrix for aqueous zinc-ion battery cathodes”, *J Mater Chem A Mater*, 8(42), 22075–22082 (2020).
- [81] Tang, F., He, T., Zhang, H., Wu, X., Li, Y., Long, F., Xiang, Y., Zhu, L., Wu, J., and Wu, X., “The MnO@N-doped carbon composite derived from electrospinning as cathode material for aqueous zinc ion battery”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 873, 114368 (2020).
- [82] Wang, J., Wang, J. G., Liu, H., Wei, C., and Kang, F., “Zinc ion stabilized MnO₂ nanospheres for high capacity and long lifespan aqueous zinc-ion batteries”, *J Mater Chem A Mater*, 7(22), 13727–13735 (2019).
- [83] Li, Z., Huang, Y., Zhang, J., Jin, S., Zhang, S., and Zhou, H., “One-step synthesis of MnO₂:X/PPy nanocomposite as a high-performance cathode for a rechargeable zinc-ion battery and insight into its energy storage mechanism”, *Nanoscale*, 12(6), 4150–4158 (2020).
- [84] Huang, J., Wang, Z., Hou, M., Dong, X., Liu, Y., Wang, Y., and Xia, Y., “Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery”, *Nat Commun*, 9(1), 1–8 (2018).
- [85] Cai, Y., Chua, R., Huang, S., Ren, H., and Srinivasan, M., “Amorphous manganese dioxide with the enhanced pseudocapacitive performance for aqueous rechargeable zinc-ion battery”, *Chemical Engineering Journal*, 396, 125221 (2020).
- [86] Wu, Y., Fee, J., Tobin, Z., Shirazi-Amin, A., Kerns, P., Dissanayake, S., Mirich, A., and Suib, S. L., “Amorphous Manganese Oxides: An Approach for Reversible Aqueous Zinc-Ion Batteries”, *ACS Appl Energy Mater*, 3(2), 1627–1633 (2020).
- [87] Wang, J., Sun, X., Zhao, H., Xu, L., Xia, J., Luo, M., Yang, Y., and Du, Y., “Superior-performance aqueous zinc ion battery based on structural transformation of MnO₂ by Rare Earth Doping”, *Journal of Physical Chemistry C*, 123(37), 22735–22741 (2019).
- [88] Li, W., Gao, X., Chen, Z., Guo, R., Zou, G., Hou, H., Deng, W., Ji, X., and Zhao, J., “Electrochemically activated MnO cathodes for high performance aqueous zinc-ion battery”, *Chemical Engineering Journal*, 402, 125509 (2020).
- [89] Zhang, Y., Liu, Y., Liu, Z., Wu, X., Wen, Y., Chen, H., Ni, X., Liu, G., Huang, J., and Peng, S., “MnO₂ cathode materials with the improved stability via nitrogen doping for aqueous zinc-ion batteries”, *Journal of Energy Chemistry*, 64, 23–32 (2022).
- [90] Jiang, B., Xu, C., Wu, C., Dong, L., Li, J., and Kang, F., “Manganese Sesquioxide as Cathode Material for Multivalent Zinc Ion Battery with High Capacity and Long Cycle Life”, *Electrochim Acta*, 229, 422–428 (2017).
- [91] Song, Y., Li, J., Qiao, R., Dai, X., Jing, W., Song, J., Chen, Y., Guo, S., Sun, J., Tan, Q., and Liu, Y., “Binder-free flexible zinc-ion batteries: one-step potentiostatic electrodeposition strategy derived Ce doped-MnO₂ cathode”, *Chemical Engineering Journal*, 431(P4), 133387 (2022).
- [92] Kataoka, F., Ishida, T., Nagita, K., Kumbhar, V., Yamabuki, K., and Nakayama, M., “Cobalt-Doped Layered MnO₂ Thin Film Electrochemically Grown on Nitrogen-Doped Carbon Cloth for Aqueous Zinc-Ion Batteries”, *ACS Appl Energy Mater*, 3(5), 4720–4726 (2020).
- [93] Zhang, Y., Deng, S., Luo, M., Pan, G., Zeng, Y., Lu, X., Ai, C., Liu, Q., Xiong, Q., Wang, X., Xia, X., and Tu, J., “Defect Promoted Capacity and Durability of N-MnO₂-x Branch Arrays via Low-Temperature NH₃ Treatment for Advanced Aqueous Zinc Ion Batteries”, *Small*, 15(47) (2019).
- [94] Ma, Y., Xu, M., Liu, R., Xiao, H., Liu, Y., Wang, X., Huang, Y., and Yuan, G., “Molecular tailoring of MnO₂ by bismuth doping to achieve aqueous zinc-ion battery with capacitor-level durability”, *Energy Storage Mater*, 48, 212–222 (2022).
- [95] Zhao, Y., Zhang, P., Liang, J., Xia, X., Ren, L., Song, L., Liu, W., and Sun, X., “Uncovering sulfur doping effect in MnO₂ nanosheets as an efficient cathode for aqueous zinc ion battery”, *Energy Storage Mater*, 47, 424–433 (2022).
- [96] Liao, Y., Yang, C., Xu, Q., Zhao, W., Zhao, J., Wang, K., and Chen, H. C., “Ag-Doping Effect on MnO₂ Cathodes for Flexible Quasi-Solid-State Zinc-Ion Batteries”, *Batteries*, 8(12) (2022).
- [97] Xu, J. W., Gao, Q. L., Xia, Y. M., Lin, X. Sen, Liu, W. L., Ren, M. M., Kong, F. G., Wang, S. J., and Lin, C., “High-performance reversible aqueous zinc-ion battery based on iron-doped alpha-manganese dioxide coated by polypyrrole”, *J Colloid Interface Sci*, 598, 419–429 (2021).
- [98] Chen, C., Shi, M., Zhao, Y., Yang, C., Zhao, L., and Yan, C., “Al-Intercalated MnO₂ cathode with reversible phase transition for aqueous Zn-Ion batteries”, *Chemical Engineering Journal*, 422, 130375 (2021).
- [99] Zou, R., Tang, Z., Chen, X., Li, Z., and Lei, G., “Exploration of Calcium-Doped Manganese Monoxide Cathode for High-Performance Aqueous Zinc-Ion Batteries”, *Energy and Fuels*, 36(21), 13296–13306 (2022).
- [100] Li, Z., Zheng, Y., Jiao, Q., Zhao, Y., Li, H., and Feng, C., “Tailoring porous three-dimensional (Co,Mn)(Co,Mn)2O4/PPy architecture towards high-performance cathode for aqueous zinc-ion batteries”, *Chemical Engineering Journal*, 465, 142897 (2023).
- [101] Yin, C., Pan, C., Pan, Y., and Hu, J., “Hierarchical spheroidal MOF-derived MnO@C as cathode

- components for high-performance aqueous zinc ion batteries”, *J Colloid Interface Sci*, 642, 513–522 (2023).
- [102] Du, D., Huang, C., Liu, J., Chen, X., Chang, G., Tang, Q., and Hu, A., “Amino-functionalized carbon nanotubes stimulating γ -MnO₂ to achieve high-performance zinc-ion batteries”, *Electrochim Acta*, 456 (2023).
- [103] Ouyang, D., Wang, X., Liu, Q., Wang, G., Zhang, X., and Chen, J., “MnO_x @ porous silicon as cathode material for aqueous rechargeable zinc - ion battery”, *Silicon*, 15(15), 6541-6549, (2023).
- [104] Wang, H., Guo, R., Ma, Y., and Zhou, F., “Cross-Doped Mn/Mo Oxides with Core-Shell Structures Designed by a Self-Template Strategy for Durable Aqueous Zinc-Ion Batteries”, *Adv Funct Mater*, 2301351, 1–11 (2023).
- [105] Gourley, S. W. D., Brown, R., Adams, B. D., and Higgins, D., “Zinc-ion batteries for stationary energy storage”, *Joule*, 7(7), 1415–1436 (2023).

ERKEN GÖRÜNÜM