

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Rasiha Nefise MUTLU

**AI-HAVA PİLİ İÇİN VERİMLİ ELEKTROT-ELEKTROLİT
ARAŞTIRILMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2018

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AI-HAVA PİLİ İÇİN VERİMLİ ELEKTROT-ELEKTROLİT
ARAŞTIRILMASI**

Rasiha Nefise MUTLU

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 07/09/2018 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Birgül YAZICI
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
ÜYE

.....
Prof.Dr. Hamide KAVAK
ÜYE

.....
Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ
ÜYE

.....
Prof. Dr. Meltem KAHYA DÜDÜKCÜ
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FDK-2015-5386

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve
fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat
Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

Al-HAVA PİLİ İÇİN VERİMLİ ELEKTROT-ELEKTROLİT ARAŞTIRILMASI

Rasiha Nefise MUTLU

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Birgül YAZICI
Yıl: 2018, Sayfa: 113
Jüri : Prof. Dr. Birgül YAZICI
: Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Hamide KAVAK
: Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ
: Prof. Dr. Meltem KAHYA DÜDÜKCÜ

Al-Hava alkali piller için, 1) uygun anot malzemesinin belirlenmesi amacıyla ticari alüminyum alaşımlarının (AA6013 ve AA7075) verimleri, saf alüminyumun (Al) verimi ile karşılaştırılmıştır. Alkali ortamda her bir anodun korozyon ve hidrojen gazı oluşum hızı hesaplanmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve akım-potansiyel eğrileri alınmıştır. Galvanostatik çözünme testi incelenmiştir ve yüzey karakterizasyonu (SEM-EDS ve Temas açısı ölçümü) belirlenmiştir. 2) Uygun katodun belirlenmesi için, FeNi mesh, Ag ile iki farklı yolla (kimyasal kaplama ve elektrokimyasal kaplama) muamele edilmiştir. Farklı kimyasal (5-30 dk) ve elektrokimyasal (100-600 s) kaplama sürelerinin etkileri araştırılmıştır. Her elektrot için, siklik voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), akım-potansiyel eğrileri alınmıştır. En uygun zamanlar belirlenmiştir. Elektrotların, pil performansları, yüzey özellikleri (SEM-EDS ve XRD) belirlenmiştir. Kristal yapısındaki değişiklikler gözlemlenmiştir. 3) Çalışmada pil performansını arttırmak amacıyla, farklı derişimlerde (0,25-1 M) glkol katkısı 4 M NaOH içerisinde eklenmiştir. Bu elektrolitler içerisinde alüminyumun korozyon ve hidrojen gazı oluşum hızı hesaplanmıştır. Elektrokimyasal testleri gerçekleştirildi (EIS ve akım-potansiyel). Sonuç olarak, en iyi anot alaşımı AA7075, en verimli oksijen indirgeme katodu 500 s'de elektrokimyasal Ag elektrokimyasal kaplanmış FeNi mesh elektrot ve korozyon oranı en düşük pil elektroliti 0,75 M Glkol katkılı 4 M NaOH elektroliti olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum hava pili, hidrojen gazı, Ag kaplama, glkol, korozyon

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF EFFICIENT ELECTRODE-ELECTROLYTE FOR Al-AIR BATTERY

Rasiha Nefise MUTLU

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Birgül YAZICI

Year: 2018, Pages: 113

Jury

: Prof. Dr. Birgül YAZICI

: Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ

: Prof. Dr. Hamide KAVAK

: Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ

: Prof. Dr. Meltem KAHYA DÜDÜKCÜ

For the Al-Air alkaline batteries, 1) the yields of commercial aluminium alloys (AA6013 and AA7075) were compared with the pure aluminium (Al) to determine the proper anode material. In an alkaline environment, the rate of corrosion and hydrogen gas formation was calculated. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and current-potential curves were taken. The galvanostatic dissolution test was examined and surface characterization (SEM-EDS and contact angle) was determined. 2) For determine the suitable cathode, the FeNi mesh was treated with Ag in two different ways (chemical and electrochemical coating). The effects of different chemical (5-30 min) and electrochemical (100-600 sec) coating periods were investigated. For each electrode, cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), current-potential curves were taken. The best times were determined. Battery performances, surface properties (SEM-EDS and XRD) were determined. Changes in crystal structure were observed. 3) For improve battery performance, different concentrations of Glycol (0.25-1 M) was added to 4 M NaOH. In these electrolytes, the corrosion rate of aluminium and the rate of hydrogen gas formation were calculated. Electrochemical tests were performed (EIS and current-potential). As a result, the best anode was AA7075 alloy, the most efficient oxygen reduction cathode was found to be Ag electrochemical coated FeNi mesh electrode at 500 s and the lowest rate of corrosion belonged to 4 M NaOH electrolyte with 0.75 M Glycol.

Key Words: Al-air battery, hydrogen gas, Ag coating, glycol, corrosion

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Metal- Hava pilleri içerisinde, Al-Hava pilleri 50 yıldan daha fazla süredir yüksek enerji yoğunluğuna (8 kWhkg^{-1}) sahip olması nedeniyle geniş çapta araştırılmaktadır. Bu batarya sistemlerinin, kapasitesi ve ömrü arttırılmaya çalışılmış ancak uygulamadaki aksaklıklar giderilememiştir. Hava pilleri ile ilgili çalışmalar üç bölümü içermektedir. Bunlar: 1) Uygun anodun seçilmesi, 2) Aktif katodun seçilmesi ve 3) En verimli elektrolitin belirlenmesi şeklindedir.

Uygun anodun seçilmesi ile ilgili çalışmalar, anotta oluşan alkali korozyon tepkimesi ile ilgilidir. Alkali korozyona bağlı olarak oluşan hidrojen, bataryanın potansiyelini azaltır ve alüminyumun kütle kaybı ortaya çıkar. Bu nedenle, alüminyumun korozyonunu azaltan farklı alaşımlı anotlar, saf alüminyuma göre alternatif olarak düşünülebilir. Seçilmiş alaşım elementleri, alüminyumun kontrollü salınımını sağlamalı, yüksek hidrojen aşırı potansiyeline ve korozyon potansiyelinden daha pozitif bir değere sahip olmalıdır. Çok sayıdaki alaşım bileşenlerini bir araya getiren alüminyum alaşımları, her bir özel alaşım bileşeninin yararlı özellikleri ile daha büyük bir performans sergilemektedir. Özellikle ticari alüminyum alaşımlarda, aynı serideki alaşımların çeşitleri bile korozyon direncini oldukça değiştirir. Böylece alaşımdaki elementlerin oranı ve alaşımın nasıl üretildiği önemlidir. Bu çalışmada, Mg, Mn, Cu, Si, Zn, Ti, Cr ve Fe' nin farklı oranlarını içeren ticari alüminyum 6013 ve 7075 alaşımları kullanılmıştır. Genel olarak, Alaşım 6013 ve 7075 yüksek mukavemet ve korozyon direncine sahiptir. Bu özelliklerden dolayı çabuk çözünmesi beklenmemektedir ve malzeme kaybına yol açmamaktadır. Uygun anot malzemesinin belirlenmesi için ticari alüminyum alaşımlarının (AA6013 ve AA7075) verimlerinin, saf alüminyumun (Al) verimi ile karşılaştırılması incelenmiştir. Alkali ortamda her bir anodun korozyon ve hidrojen gazı oluşum hızı hesaplanmıştır. Elektrotların elektrokimyasal davranışları, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve akım-potansiyel eğrileri ile belirlenmiştir. Galvanostatik çözünme testi incelenmiş ve yüzey karakterizasyonu

(SEM-EDS ve Temas açısı ölçümü) belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, alaşımların pil verimliliği üzerinde olumlu etkileri vardır.

Metal-Hava pillerinde, katotda, oksijeni indirgemek için kullanılan hava katotlarla ilgili birçok bilimsel yayın mevcuttur. Bu çalışmada ise, Al-Hava pili için, FeNi / Ag katodunu oluşturmak amaçlanmıştır. Bu amaçla, FeNi mesh elektrot yüzeyinde, yüksek bir katalitik aktiviteye sahip olan soy metal gümüş (Ag) iki farklı şekilde (kimyasal kaplama ve elektrokimyasal kaplama) yüzeye kaplanmıştır. Her iki kaplama yöntemi için en önemli işlem optimum sürenin belirlenmesidir. Bu süre, elektrokimyasal özellikler, siklik voltamogram (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve akım potansiyeli (It) eğrileri kullanılarak belirlenmiştir. Pil performans testleri ve elektrotların yüzey karakteristikleri bir taramalı elektron mikroskobu ve X-Ray (SEM-EDS ve XRD) ile belirlenmiştir. Bu çalışma ile FeNi Mesh gümüş kaplamalı (kimyasal) veya gümüş ile elektrokimyasal kaplı elektrotlar üretilmiştir. Bu elektrotlar ucuz, pratik ve etkili olduğu belirlenerek, Al-Hava pilleri için oksijen indirgeyici en iyi katot olma olasılığı mevcuttur. Elde edilen bulgulara göre, elektrokimyasal kaplama (Ag) işlemi ile oluşturulan FeNi mesh elektrot hem ekonomik hem de daha yüksek pil potansiyeli açısından kimyasal kaplamadan (Ag) daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Uygun elektrolit ortamını belirlemek için, bu çalışmada farklı derişimlerde (0,25-1 M) Glikol katkılı 4 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Bu elektrolitler içerisinde alüminyumun korozyon davranışları belirlenmiş ve hidrojen gazı oluşturma hızı ölçülmüştür. Elektrokimyasal testler ise EIS ve akım-potansiyel ölçümleri yardımıyla belirlenmiştir.

Sonuç olarak; bu çalışmada en iyi anot alaşımı AA7075, en verimli oksijen indirgeme katodu 500 sn'de elektrokimyasal Ag kaplanmış FeNi mesh elektrot ve en verimli elektrolit 0,75 M Glikol katkılı 4 M NaOH olarak bulunmuştur.

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen ve benimle değerli bilgi ve deneyimlerini paylaşarak bana daima yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI'ya sonsuz teşekkürler. Doktora Tez İzleme Komitesi üyesi Sayın Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a ve Prof. Dr. Hamide KAVAK'a çalışmamın tüm aşamalarında yönlendirici ve olumlu katkılarından dolayı teşekkür ederim. Çukurova Üniversitesi Fizikokimya Anabilim Dalındaki Prof. Dr. İlyas DEHRİ'ye, Prof. Dr. Tunç TÜKEN'e, Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER'e, Prof. Dr. Halime Ömür PAKSOY'a ve Kimya bölümündeki değerli hocalarıma katkılarından dolayı teşekkür ederim. Doktora çalışmam sırasında destekleriyle yanımda olan Öğr. Üyeleri, Dr. Başak Doğru MERT, Dr. Evrim BARAN, Dr. Serap Toprak DÖŞLÜ, Dr. Gökmen SİĞİRCİK ve Uzman Serkan KARACA 'ya teşekkür ederim.

Arkadaşlarım Sevgi ATEŞ'e, Dr. Fatih TEZCAN'a, Mehmet Burak KOCA'ya, Derya KOCA'ya, Seyran GÜNDÜZ'e, Şifa KIR'a, Özge GÜNGÖR'e, Arş. Gör. Ayşe Nur ACAR'a, Ayşen KELEŞOĞLU'na teşekkür ederim.

Bu çalışma, Çukurova Üniversitesi araştırma fonu tarafından finanse edilmiştir (Proje No: FDK-2015-5386). Çukurova Üniversitesi BAP birimine teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım sırasında bana maddi destek sağlayan Başbakanlık Bursu aldım. Bunun için teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hayatım boyunca maddi ve manevi hiçbir desteği esirgemeyen babam Ömer MUTLU'ya, annem Hatice Perihan MUTLU'ya, abim Musa MUTLU'ya, yeğenim Berkin MUTLU'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER SAYFA	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR	XIV
1. GİRİŞ	1
1.1. Al-Hava Pilinin Çalışma Prensibi	8
1.2. Al-Hava pilinde anot	11
1.2.1 Alüminyum için Pourbaix diyagramı	13
1.2.2 Alüminyumun pasivasyonu	16
1.2.3. Anodun alaşım elementleriyle zenginleştirilmesi	18
1.3. Al-Hava pilinde katot	20
1.4. Al-Hava pilinde elektrolit	24
1.4.1 Tuzlu elektrolitler: Metal iyonları ve Al alaşımları	25
1.4.2. Alkali elektrolit sistemleri	28
1.4.3 Asitli elektrolitler	29
1.4.4. Kostik ve tuzlu elektrolitlerde alüminyumun davranışının karşılaştırılması	29
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	33
3. MATERYAL VE METOD	39
3.1. Materyal	39
3.2. Metot	40
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması:	40
3.2.2. Gümüş Kimyasal Kaplama (Ag K.K.):	40

3.2.3. Gümüşün Elektrokimyasal Kaplanması (Ag E.K).....	41
3.2.4. Gazometre ve Korozyon Hızı Testi	41
3.2.5. Galvanostatik Anodik Çözünme Testi.....	41
3.2.6. Elektrokimyasal Ölçümler	42
3.2.7. Yüzey Karakterizasyonu.....	42
3.2.8. Pil Testleri.....	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1. Uygun anot alaşımının seçilmesi.....	45
4.1.1. Açık devre potansiyelinin zamanla değişimi	45
4.1.2. Gazometre testi ve korozyon hızı testi.....	47
4.1.3. Elektrokimyasal Ölçümler	48
4.1.4. Galvanostatik Anodik Çözünme Testi.....	58
4.1.5. Yüzey Karakterizasyonu.....	61
4.2. Uygun katotun seçilmesi	69
4.2.1. Kütle artışı testi.....	69
4.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler	69
4.2.3. Yüzey karakterizasyonu.....	79
4.2.4. Pil testleri	85
4.3. Uygun elektrolitin oluşturulması.....	87
4.3.1. Elektrokimyasal testler	87
4.3.2. Korozyon hızı ve hidrojen gazı oluşum hızı testleri	97
4.3.3. Pil Testleri.....	99
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	101
KAYNAKLAR.....	103
ÖZGEÇMİŞ.....	113

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1.	Alkali ve tuzlu elektrotların kıyaslanması.....	30
Çizelge 3.1.	Al, AA6013 Ve AA7075 alaşımlarının kimyasal kompozisyonu	39
Çizelge 4.1.	Al, AA6013 ve AA7075 için 4 M NaOH içerisindeki hidrojen gazı oluşma hızı ($G_{H_2} / \text{ml cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) ve korozyon hızı ($\text{mg cm}^{-2}\text{sa}^{-1}$).....	47
Çizelge 4.2.	Saf alüminyumun E_{kor} ve I_{kor} değerleri.....	50
Çizelge 4.3.	AA 6013 alaşımının E_{kor} ve I_{kor} değerleri	52
Çizelge 4.4.	AA 7075 alaşımının E_{kor} ve I_{kor} değerleri	54
Çizelge 4.5.	Al, AA6013 ve AA7075 elektrotların impedans ölçümlerine ait fit değerleri.	56
Çizelge 4.6.	Al, AA 6013 ve AA 7075 elektrotlarına ait 1800 s sonundaki E_{kor} ve I_{kor} değerleri.....	57
Çizelge 4.7.	Al, AA6013 ve AA7075 anotların galvanostatik deşarj performansı ($t=3600\text{s}$).	59
Çizelge 4.8.	EIS parametrelerinin fit sonuçları	77
Çizelge 4.9.	Deşarjdan önce elektrotların X-ışını kırınımı veri özeti (H: altıgen, C: kübik, T: dörtgen) ve kristal boyutları	80
Çizelge 4.11.	Galvanostatik deşarj öncesi ve sonrası mesh (FeNi) elektrodun EDS sonuçları.....	82
Çizelge 4.12.	Galvanostatik deşarj öncesi (c) ve sonrası (d) Ag K.K. mesh (FeNi) elektrodun EDS görüntüleri.....	83
Çizelge 4.13.	Galvanostatik deşarj öncesi (c) ve sonrası (d) Ag E.K. mesh (FeNi) elektrodun EDS görüntüleri.....	85



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Al-Hava pilinin tarihi gelişimi	3
Şekil 1.2.	Al-Hava Pilinin temsili gösterilişi.....	8
Şekil 1.3.	Hidrojen gazı toplama metodu.....	10
Şekil 1.4.	Sulu ortamda alüminyum için Pourbaix diyagramı.	13
Şekil 1.5.	4 M NaOH'da alüminyumun teorik elektrokimyasal davranışı.....	14
Şekil 1.6.	Net anodik ve katodik reaksiyonlar sonucunda pH değişimi ile alüminyum içerisinde çukur gelişimi	17
Şekil 1.7.	Ticari alüminyum alaşımları	19
Şekil 1.8.	Net anodik ve katodik reaksiyonların ve aşırı gerilimlerinin gösterilmesi	21
Şekil 1.9.	Oksijen indirgenmesinin olası yollarının şematik gösterimi.....	22
Şekil 1.10.	Sn ve SnO ₂ 'nin alüminyum anot üzerindeki etkisi	27
Şekil 4.1.	Al ve AA6013, AA7075 için 4 M NaOH içerisinde açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi.....	46
Şekil 4.2.	Al için 4 M NaOH içerisinde 450-2250 s sonunda a) Nyquist ve b) Bode eğrileri.	48
Şekil 4.3.	Al için 4 M NaOH içerisinde 450-2250 s sonunda akım-potansiyel eğrileri.....	49
Şekil 4.4.	AA6013 için 4 M NaOH içerisinde 450-2250 s sonunda a) Nyquist ve b) Bode eğrileri.....	50
Şekil 4.5.	AA6013 için 4 M NaOH içerisinde 450-2250 s sonunda akım-potansiyel eğrileri.	51
Şekil 4.6.	AA7075 için 4 M NaOH içerisinde 450-2250 s sonunda akım-potansiyel eğrileri.	52
Şekil 4.7.	AA7075 için 4 M NaOH içerisinde 450-2250 s sonunda akım-potansiyel eğrileri	53

Şekil 4.8.	Al, AA6013 ve AA7075 için 4 M NaOH içerisinde 2250 s sonunda a)Nyquist ve b) Bode eğrileri.	55
Şekil 4.9.	Eşdeğer devreler.....	56
Şekil 4.10.	Al, AA6030 ve AA7075 için 4 M NaOH içerisinde 1800 s sonunda akım-potansiyel eğrileri.	57
Şekil 4.11.	Al, AA6013 ve AA7075 anotların 4 M NaOH içerisinde, 50mAcm ⁻² 'de galvanostatik deşarj performansı (t=3600s).....	60
Şekil 4.12.	Al (a), AA6013 (b) ve AA7075 (c) anotların SEM, Haritalama, temas açısı görüntüleri ve EDS ölçümleri.....	63
Şekil 4.13.	1800 s boyunca 4 M NaOH içine daldırıldıktan sonra Al (a), AA6013 (b) ve AA7075 (c) 'in SEM, Haritalama, temas açısı görüntüleri ve EDS ölçümleri	65
Şekil 4.14.	4 m NaOH'de 3600s boyunca 50 mAcm ⁻² 'de galvanostatik deşarj testinden sonra Al (a), AA6013 (b) ve AA7075(c) 'nin SEM, Haritalama, temas açısı görüntüleri ve EDS ölçümleri.....	67
Şekil 4.15.	Ag K.K (5-30 dakika) Ve Ag E.K (100-600 s.) FeNi meshin zaman-kütle değişimi	69
Şekil 4.16.	(a) Ag K.K (5-30 dakika), (b) Ag E.K (100-600 saniye) elektrotların ve (c) FeNi mesh, Ag kimyasal kaplı (25 dakika) ve Ag elektrokimyasal kaplı (500 s) elektrotların 4 M NaOH içinde siklik voltamogramları	71
Şekil 4.17.	(a) Ag K.K. (5-30 dakika), (b) Ag E.K. (100-600 saniye) elektrotların ve (c) FeNi mesh, Ag K.K. (25 dakika) ve Ag E.K. (500 s) elektrotların 4 M NaOH içinde elektrokimyasal impedans ölçümleri (EIS)	75
Şekil 4.18.	Eşdeğer devre.....	76
Şekil 4.19.	FeNi mesh, Ag K.K. (25 dakika) ve Ag E.K. (500 s) elektrotların 4 M NaOH içinde katodik polarizasyon eğrileri	78

Şekil 4.20. Galvanostatik deşarj öncesi (a) ve sonrası (b) mesh (FeNi) elektrodun SEM görüntüleri.....	82
Şekil 4.21. Galvanostatik deşarj öncesi (c) ve sonrası (d) Ag kimyasal kaplı mesh (FeNi) elektrodun SEM görüntüleri.....	83
Şekil 4.22. Galvanostatik deşarj öncesi (c) ve sonrası (d) Ag elektrokimyasal kaplı mesh (FeNi) elektrodun SEM görüntüleri.....	84
Şekil 4.23. 50 mAcm ⁻² 'de 1 saat boyunca FeNi mesh, Ag K.K (25 dk) ve Ag E.K (500 s) FeNi katotların deşarj testleri	86
Şekil 4.24. 0,25 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) EIS ölçümleri	88
Şekil 4.25. 0,25 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) anodik polarizasyon eğileri.....	89
Şekil 4.26. 0,5 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) EIS ölçümleri.....	90
Şekil 4.27. 0,5 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) anodik polarizasyon eğileri	91
Şekil 4.28. 0,75 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) EIS ölçümleri	92
Şekil 4.29. 0,75 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) anodik polarizasyon eğileri.....	93
Şekil 4.30. 1 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) EIS ölçümleri.....	94

Şekil 4.31. 1 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) anodik polarizasyon eğileri	95
Şekil 4.32. 0-1 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) EIS ölçümleri.....	96
Şekil 4.33. 0-1 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) anodik polarizasyon eğileri	97
Şekil 4.34. Korozyon ve hidrojen gazı oluşum hızına glikol katkı derişiminin etkisi (0- 1 M).	98
Şekil 4.35. 50 mAc ^{m-2} 'de 1 saat boyunca glikol katkısız ve katkılı elektrolit içerisinde AA7075 anot- Ag E.K. (500 s) FeNi katotla deşarj testleri	99

SİMGELER VE KISALTMALAR

Al	: Alüminyum
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
K.K.	: Kimyasal Kaplı
E.K.	: Elektrokimyasal Kaplı
AA	: Alüminyum alaşımı
Ag	: Gümüş
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
XRD	: X-ışınları kırınım difraktometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
EDS	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
V	: Volt
mA	: Miliamper
mM	: Milimolar
nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
°	: Derece
n	: mol
M	: Molar konsantrasyon



1. GİRİŞ

Enerji depolama sistemleri içerisinde, kimyasal enerjiden elektrik enerjisi üretmeyi sağlayan elektrokimyasal enerji, depolama sistemleri önemli bir yer tutmaktadır. Pil, aktif maddelerinde bulunan kimyasal enerjiyi, bir elektrokimyasal oksidasyon-redüksiyon (redoks) reaksiyonu yoluyla doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren cihazdır. Günümüzde, birçok elektrokimyasal enerji depolama sistemi piyasada hâlihazırda bulunmaktadır. Birincil alkali pillerden büyük ölçekli Li-iyon hücrelerine, Ni-Cd'den, Zn-hava bataryalarına vb. birçok örnek sayabiliriz. Her sistem, bazı olumlu özelliklerin yanı sıra bazı sakıncaları ve özel çalışma parametreleri bulunmaktadır (Martinez, 2017).

Pillerin toplumda ve küresel tüketim modelindeki önemi yadsınamaz. Çalışma ve yaşam ile ilgili alışkanlıklarımızın çoğu, batarya ile çalışan elektronik cihaz aracılığıyla gerçekleştirilir. Bu durumda, yaygın bir endişe hayatımızın içinde yer alan cihazların özellikleridir. Akıllı telefonumun pili ne kadar dayanıyor? Dizüstü bilgisayarımın pili tüm seyahat için yeterli olacak mı? Pili şarj etmeden çalışmamı tamamlayabilecek miyim? Mevcut pil teknolojileri, gelen teknolojik gelişmeler için yeterince iyi mi? Hatta mevcut pil teknolojileri mevcut teknolojiler için yeterince iyi mi? Bu sorular farklı bakış açıları ile cevaplanabilir. Bir yandan, günümüzde taleplerin yeterli olmadığı uygulamalarda, enerji depolama sistemlerini geçerli hale getirebilmek için enerji tüketim modeli değiştirilirken, diğer yandan piller ile ilgili çalışmalar oldukça hızlı ilerlemektedir.

250 yıllık gelişiminden beri piller en pahalı enerji kaynakları arasında yer almaktadır, ayrıca bünyesinde pahalı ürünler, bazen cıva, kurşun, nikel gibi riskli kimyasallar bulundurmaktadır. Bu yüzden günümüzde içeriğinde bulunan kimyasallardan dolayı insan metabolizmasını etkilemekte ve ölümcül sonuçlara neden olmaktadır. Günümüzde birçok bölgede, kullanılmış pillerdeki toksik maddelerin geri kazanımı için geri dönüşüm merkezleri kurulmuştur. Çevreye atılan atık piller çevre kirliliğine neden olduğu gibi güneş ısısının etkisiyle patlama

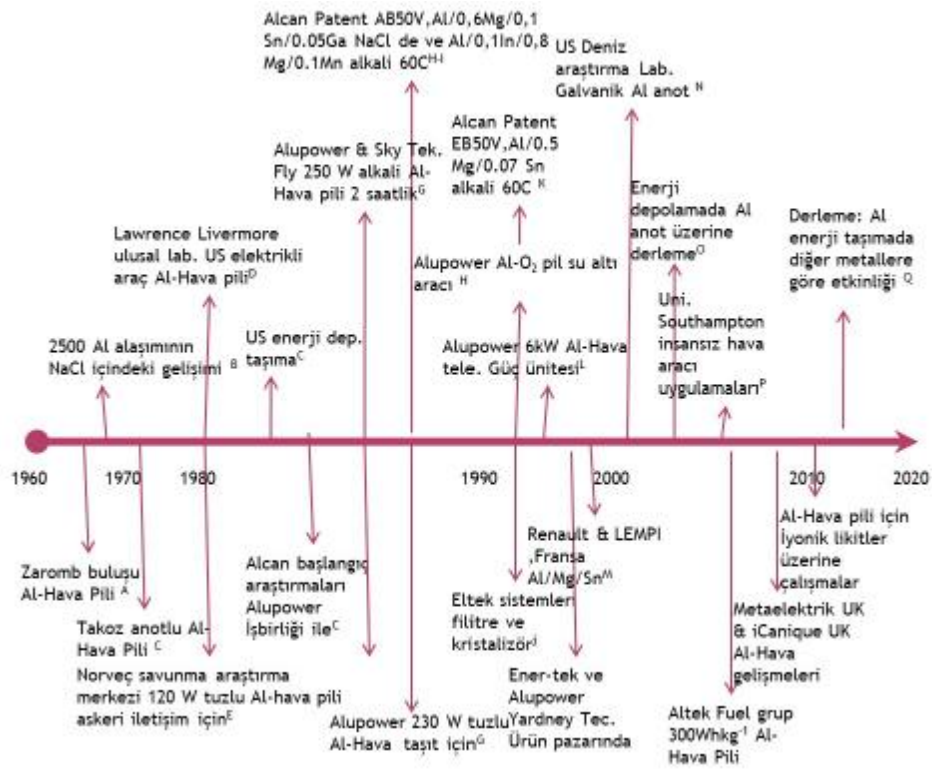
olasılığı bulunmaktadır. Çevreye ve insan sağlığına zararlı etkisinden dolayı, alüminyum hava pilleri gerek geri dönüşüm kolaylığı gerekse çevre dostu olması nedeniyle diğer pillere kuvvetli bir alternatif olmaktadır. Hayatımıza giren ve elektrikle çalışan teknolojik cihaz sayısı her geçen gün artmaya devam ederken enerji üretme ve enerjiyi depolama ihtiyacımız da bu doğrultuda artmaktadır. Bu ihtiyaç, bilim ve teknoloji araştırmalarında alternatif çözümlerin üretilmesine vesile olmaktadır. Fosil kaynaklar (kömür, petrol vb.) hızla tükendiği için araştırmalar yenilenebilir kaynaklara yönelmektedir. Ancak bu sistemlerde ek enerji kaynağı ve enerjinin depolanabilmesi büyük önem taşımaktadır.

Al-Hava pilleri, son dönemde popüler olan diğer pillere göre üstün özelliklere sahiptir. Bunda en büyük etkenler; tasarım kolaylığı, dayanıklılığı, güvenlik kaygısı taşımaması, çevre dostu olması, alüminyum kaynaklarının bol ve geri dönüşümlü olması sayılabilir. Hızlı mekanik yeniden şarj olması ve çok düşük negatif standart potansiyeli (-2,37 SHE) ayrıca fayda sağlamaktadır. Alüminyumun atomik ağırlığının 26,98 g, 3 elektronu başına düşen eşdeğer gramının 8,99 g ve buna karşılık gelen elektrokimyasal eş değerinin $2,98 \text{ Ahg}^{-1}$ olması ile lityumun $3,86 \text{ Ahg}^{-1}$ ve magnezyumun $2,20 \text{ Ahg}^{-1}$ ve çinkonun $0,82 \text{ Ahg}^{-1}$ eşdeğeriyle kıyaslanabilir. Bunu hacim başına düşündüğümüzde alüminyumun etkinliğini daha net görmekteyiz; alüminyum için $8,04 \text{ Ahcm}^{-3}$, lityum için $2,6 \text{ Ahcm}^{-3}$, çinko için $5,85 \text{ Ahcm}^{-3}$ ve magnezyum için $3,83 \text{ Ahcm}^{-3}$ şeklindedir (Mori ve ark, 2013).

Li-ion akülerle çalışan ticari elektrikli araçların çoğu, dizel veya benzinli otomobillerin kapasitesinin yarısından daha azında, maksimum 450 km'lik bir kullanılabilirlik sunmaktadır (Agladze ve ark, 2012). Bir Al-Hava bataryalı elektrikli araba, kurşun asit bataryalı bir diğerine kıyasla araba menziline ondan on beş kata kadar artış sağlayabilmektedir. Ayrıca hafif bir metal olan alüminyum toplam araç ağırlığını azaltabilmektedir. Al-Hava pili diğer sistemlerle birlikte hibrit olarak kullanılabilir ve bu şekilde daha yüksek performanslar sergileyebilir.

Metal- hava pilleri içerisinde Al-hava pilleri 50 yıldan daha fazla süredir yüksek enerji yoğunluğuna (8 kWhkg^{-1}) sahip olması nedeniyle dikkat çekmekte

ve araştırılmaktadır. Son 50 yıldır, Al-Hava pilleriyle alakalı birçok patent alınmıştır. Elektrikli araçlar, su altı araçları, enerji depolama ve taşıma, askeri iletişim vb. alanlarda Al- Hava pili birçok uygulama alanı bulmuştur. Gelecekte, Al-Hava pillerindeki gelişmeler yeni uygulama alanlarının oluşmasına sebep olacaktır.



Şekil 1.1. Al-Hava pilinin tarihi gelişimi

Şekil 1.1' de elli yılı aşkın süreyle hava pilleri geçmişi özetlenmektedir. Alüminyum metal anodun kullanılması ilk kez 1962'de Zaromb tarafından önerilmiştir (Egan ve ark, 2013). 1960'lı yılların başında, Al-Hava hücresinin ana bileşenleri henüz oluşmamıştır. Trevethan ve ark (1963), alüminyum yüzeyinin pasif bir oksit tabakasıyla kaplı olmasına rağmen, Zn-Hava sistemlerinden daha yüksek bir voltajın gözlemlenebildiğini bulmuştur. Al-Hava pilleriyle ilgili 2002

yılına kadar yapılan çalışmalar birkaç yazar tarafından gözden geçirilmiştir. Despic ve ark (1976), tuzlu elektrolit (1 M NaCl) kullanarak Al-Hava bataryalarını kapsamlı olarak araştıran ilk kişilerdi. Tuzlu batarya kullanımı, deniz suyunun (%3 NaCl) elektrolit olabileceği deniz uygulamalarında yıllardır göz önünde bulunduruldu. Bu tür bataryalar, yüksek özgül enerjileri ile karakterize edilir ve yapıları alüminyum plakaların yeniden doldurulmasına izin veriyorsa, bunlar (katı yakıt) yakıt hücreleri veya mekanik olarak tekrar şarj edilebilen piller olarak kabul edilebilir. Bu tür tuzlu hücrelerin gerçekten olumlu bir yönü, toksik olmayan, çevre dostu yapıda olmalarıdır. Tuzlu bataryaların bir diğer önemli avantajı, deniz suyunun eklenmesi ile kolay aktivasyona sahip olmaları ve kuru halde sonsuz raf ömrüne sahip olmasıdır. Budevski ve ark (1989), 24W güç çıkışı olan 2 M NaCl elektrolit ile çalışan bir alüminyum hava pili geliştirmiştir ve orta boy bir yatın enerji ihtiyacını karşılamışlardır. Alcan'ın bir yan kuruluşu olan Alupower, Al alaşımı için, Al-Ga-Sn-Mg içeren alaşım kullandı. Kullanılan alaşım için 2 M NaCl'de polarizasyon ölçümleri ve korozyon testleri, Budevski ve ark (1989), tarafından yapılmıştır. Alaşımın, açık devrede çok az korozyon sergilediğini, anodik akım yoğunluğu arttıkça hidrojen oranında artma olduğunu, anodik deşarjda anot verimliliğinin % 89 olduğunu söylemektedirler. 1991'e gelindiğinde, Al-Hava pilleriyle ilgili araştırmalar, patentlerin yayınlanmaya başlamasıyla gelişmiştir. Bu çalışmaların sonunda, alkali elektrolitin, tuzlu elektrolite göre daha yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür, bu da Al-Hava pilinin kullanım alanında çeşitliliğe yol açmıştır. Ancak, bu Al-Hava sistemlerin çoğunda, alkali elektrolitleri yüksek konsantrasyonlarda (NaOH veya KOH) kullandıkları için hızlı hidrojen gazı çıkışı ve alkali korozyonu, alüminyum anodun verimini azaltmıştır. Buna ek olarak, bu zaman zarfında alkali solüsyonlarda geliştirilen başarılı Al-Hava bataryaları, yüksek akım yoğunluklarına ulaşabilmelerine rağmen (1000 mA cm^{-2} ye kadar) 100 kg'dan daha ağırdır; bu durum, hafif bir İHA sisteminde kullanmak için uygun olmamaktadır.

1990'lardan bu yana Hg, Ga, In, Tl ve Sn gibi elementler dopant elementler olarak bilinmektedir. Bu metallerle alaşım yapan alüminyum, daha aktif bir davranışa sahip olur ve daha negatif bir potansiyel elde edilebilir. Hunter ve ark (1991), Al-Hava bataryaları için anot materyalleri olarak alüminyum matrisinde katı çözelti içinde Sn'nin çeşitli bileşimlerinin Al-Sn ikili alaşımlarını araştırdı. Çok çeşitli arazi bazlı jeneratör ve deniz altı uygulamaları için güç kaynağı olarak kullanılabilecek piller oluşturdular. 4 M NaOH'da lineer taramalı voltametri deneylerinden elde edilen sonuçlar, alüminyum anotların aktif davranışının Sn'nin varlığından etkilendiğini göstermiştir. Bu Al-Sn alaşımlarının OCP değeri -1.415 V vs. SCE idi. Sunulan polarizasyon eğrilerinden, alaşımın en aktif davranışı, yüksek akım yoğunluklarına (400 mA cm^{-2} 'ye kadar) ulaşılan yaklaşık -0,3 V'de meydana geldi, fakat büyük bir aşırı potansiyele sahipti. Bu çalışmadaki en iyi Al-Sn anodu (ağırlıkça %0.45 Sn) yüksek bir akım yoğunluğuna ulaşsa da belirgin bir H_2 gazı çıkışı alüminyumun çözünmesine eşlik etmektedir. Ek olarak, bu tür anot materyallerinin hafif İHA'lardaki bir uygulama için uygun olmadığı görülmektedir. Aynı yıl Hamlen ve ark (1991), elektrikli araçlarda Al-Hava bataryasının etkilerinin yanı sıra yeni ürünlere yönelik uygulama ve uygulamaların kısa bir incelemesini yapmıştır. Rao ve ark (1992) tarafından belirtildiği gibi, Alupower askeri uygulamalar için bir dizi tuzlu ve alkali pil geliştirdi. Bu tür piller, operasyon sahasında su ile doldurulmuş, hafif piller olarak taşınabilmektedir. Bu yazarlara göre, yüksek bir güç ($> 50\text{-}100\text{W / kg}$) istendiğinde alkali Al-Hava bataryası daha avantajlıdır. Tuzlu elektrolitli Al-Hava bataryaları, orta güç yoğunluğu (mW / cm^2) talebi için uygundur. Buna ek olarak, Rao ve ark (1992), en düşük çalışma sıcaklığı $1\text{-}40^\circ \text{C}$ olan 435 Wh / kg 'lık bir enerji yoğunluğuna sahip olan (8 M KOH kullanılarak) portatif uygulamalar için bir modül sergilemişlerdir (bunu tasarlamış ve test etmişlerdir). 1993 yılında yapılan 18. Uluslararası Güç Kaynakları Sempozyumu'nda, Creber ve ark (1993), pil deşarjı sırasında hücrede meydana gelen elektrolit kimyasal değişimlerini ve elektrolit kimyasal değişimlerini anlamak ve her iki alüminyumun davranışını simüle etmek için bir

bilgisayar modeli geliştirmek üzerine çalışmalarını sundular. Çok çeşitli deşarj koşullarında hava ve Al-oksijen pilleri geliştirilmeye çalışıldı. Tüm çalışmalarında kullanılan anot, Alupower tarafından tedarik edilen bir Al-Mg-Sn alaşımıydı.

Deniz altı üretimi ve petrol ve gaz kuyularının keşfine olan ilgi artması, uzun ömürlü ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip piller geliştirme ihtiyacını arttırmıştır. AB50V alaşımı (% 0,63 Mg,% 0,14 Sn,% 0,04 Ga ve% 0,0018 Fe içerir) Alcan'dan, alaşımların düşük kendi kendine deşarj oranı nedeniyle Shen ve ark (1994), tarafından seçildi. Anodun her iki tarafında çok katotlu (Co_3O_4 / C oksijen indirgeme katotlarından oluşan) bir pil geliştirdiler. Yazarlar, bu tür bir pilin (2 M sodyum klorür elektrolitli bir yıllık bir çalışma süresi boyunca) 1008 Wh kg^{-1} 'lik bir enerji yoğunluğuna sahip olduğunu gösterdi; bu, deniz altı ortamlarında kullanım için düşünülen tüm bilinen birincil pillerden önemli ölçüde daha yüksekti. Bununla birlikte, yine de deşarj oranı çok düşüktür.

Aynı yıl içinde, Rudd ve Gibbons (1994) ABD Deniz Kuvvetleri için düşük alaşımlı Al alaşımları (In-Mn-Mg ile alaşımlı) ve bir elektrolit (KOH) üzerine odaklanan bir prototip ile, insansız denizaltı aracı (UUV) için batarya geliştirilmesine başlamıştır. Enerji üreten tepkimelerin yan ürünlerini işlemek için yönetim sisteminde ek bölme geliştirildi. Yazarların belirttiği gibi, bu gelişmeler 5000'den fazla işlemciyi sağlamak için tek bir tam boyutlu alüminyum / oksijen hücresinin bir filtreli çökeltme ünitesiyle bütünleşmesine yol açmıştır. Genel enerji yoğunluğu 3,9 kWh / kg'dır. Daha yakın zamanlarda, Yang ve Knickle (2002), Al-Hava pili sisteminin, benzinli arabalara benzer sürüş aralıkları ve hızlanma için yeterli enerji ve güç üretebildiğini bildirdiler. 4 M NaOH'de bir Al anot için bir matematik modeli kullanarak analizden sonra ve Nikel metal hidrit, kurşun-asit ve Al-Hava bataryalarla ekonomilerinin karşılaştırılmasını gerçekleştirdiler. Yang ve Knickle (2002), Al-Hava pillerinin, elektrikli araçların seyahat yelpazesi açısından içten yanmalı motorlu araçlara kıyasla, satın alma fiyatı, yakıt maliyeti ve yaşam döngüsü maliyeti açısından en çok umut veren alternatiflerden olduğu sonucuna vardılar. Ayrıca, aynı yazarlar tarafından geliştirilen bir matematiksel model, çok

çeşitli işletim ve tasarım parametreleri için hücre performansı hakkında ayrıntılı bilgi vermektedir. Souza ve Vielstich (2013), deniz suyundaki Al piller hakkında bir derleme yayınlamıştır.

Daha sonra Zhang ve ark (2004), pil performansını optimize etmek için pil alt sistemlerini boyutlandırarak bir yöntem oluşturarak, elektrikli bir aracın Al-Hava batarya sistemi ile çalışması ve kontrolü için araştırma yaptı. Alt sistemlerin amacı alüminyumun kullanım gücünü düzenlemektir. Pil sistemi ve alt piller vardiyada çalışarak tüm akü sisteminin ömrünü uzatmaktadır. Bu sistemde saf alüminyum kullanılmaktadır ve 100 beygir gücünde bir elektrikli araç örneği verilmektedir. Ancak bataryanın ağırlığının yarım ton olduğu hesaplandı! Mevcut akü, sürüş modellerine bağlı olarak yaklaşık 400 km sonra elektrolit değiştirilmesini gerektirmektedir.

Zhuk ve ark (2006), tarafından yapılan çok ilginç bir araştırma çalışması, hidrojen üretimi için bir yöntem olarak alüminyumun korozyon sürecini ele almıştır. Bu şekilde bir alüminyum hava pilinde üretilen hidrojen, hidrojen hava yakıt hücresinde de kullanılabilir olduğunu göstermişlerdir. Bir ısı motorunda veya ısı üretmek için bu hidrojen yakılabilir. Bu nedenle, anot materyali olarak, ticari saf alüminyum, ticari olarak üretilen alüminyum alaşımları ve ikincil alüminyum kullanılabilir. Bu malzemeler, özel anot alaşımlarından ve yüksek saflıkta alüminyumdan daha ucuz ve daha kolay temin edilebilir. Elde ettikleri sonuçlar, özellikle Al-In alaşımı ve ticari sınıf alüminyumun 4 M NaOH elektrolitinde benzer enerji yoğunluğu değerleri verdiğini göstermiştir.

Yüksek enerji yoğunluğu ile karakterize edilen alüminyum / oksijen sistemi sonraki yıllarda araştırmacılara, Al-Hava bataryaları için çeşitli uygulamaları araştırmanın yolunu açmıştır. Bunlara örnek olarak enerji depolama sistemleri, elektrikli taşıtlar için güç kaynakları (EVs) [A, C], askeri iletişim gereçleri [B], insansız sualtı aracı (UUV) [E] ve insansız hava aracı (İHA) verilebilir [D, H]. Özellikle 2016 yılında, 100 kg'lık bir Al-Hava bataryası imal edilmiş ve elektrikli bir aracı 3000 km'nin

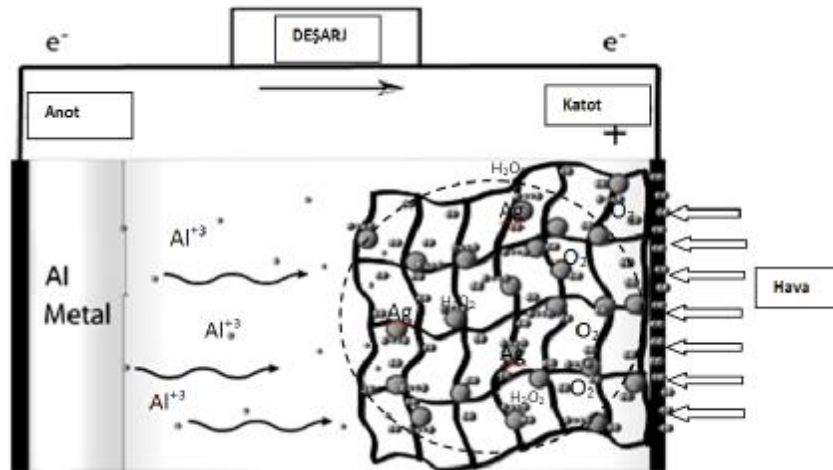
üzerinde bir çalıştırma kapasitesine sahip olduğu gösterilmiştir. Son zamanlarda, Al-Hava bataryaları büyük ilgi görmektedir ve hızlı bir gelişme göstermiştir. Pek çok araştırma grubu, Al-Hava batarya sistemlerinin kapasitesini ve ömrünü arttırmaya kendini adanmış, ancak sorunlara hala çözüm bulamamıştır. Bu çalışmada, anot, hava katodu ve elektrolit de dâhil olmak üzere Al-Hava bataryasının tüm bileşenleri ele alınmıştır.

1.1. Al-Hava Pilinin Çalışma Prensibi

Bir Al hava pilinde tüm enerji (Al) anotta depolanır ve oksijen genellikle çevreleyen havadan sağlanmaktadır.

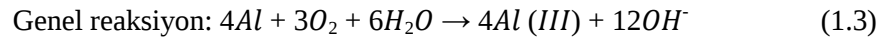
Bir hücre üç ana bileşenden oluşur:

- 1- Deşarj sırasında okside olan anot
 - Elektronları harici devreye iletmek için üretir.
- 2- Deşarj sırasında indirgenme reaksiyonlarının olduğu katot,
 - Dış devreden elektronları kabul eden kısım.
- 3-Anot ve katot arasındaki iyonların aktarımı için ortam sağlayan elektrolit.



Şekil 1.2. Al-Hava Pilinin temsili gösterilişi

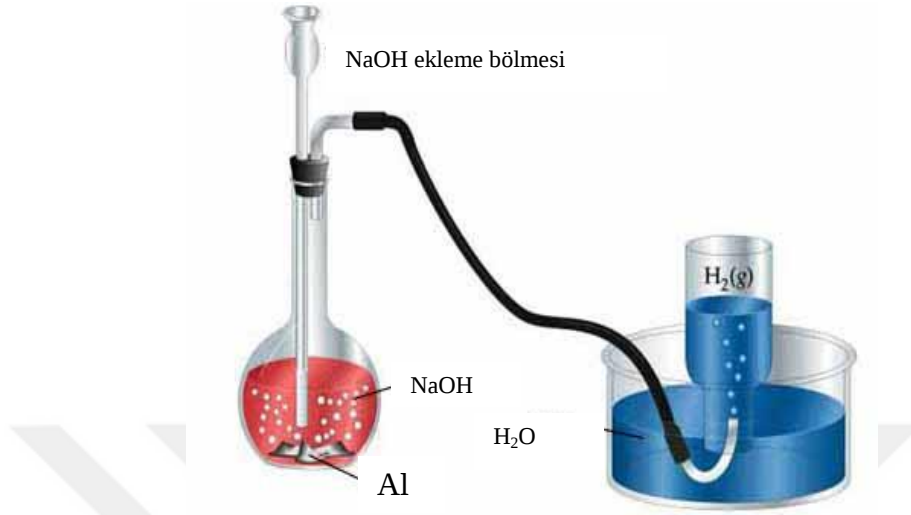
Al-hava hücresi için genel pil reaksiyonları şu şekildedir;



Bu şekilde sistemden elektrik akımı elde edilmektedir. Al-hava pil potansiyeli alüminyum alkali ortamda yan tepkime varlığı ile azalmaktadır. Yan tepkimesi alüminyumun alkali korozyonudur:



Bu reaksiyon net akım oluşturacak olan reaksiyon ile rekabet halindedir ve elde edilen net akımı etkiler (Dochea ve ark, 1999), (Qingfeng Li, 2002) (Shkolnikov, 2011). Bu nedenle önemlidir ve pil sistemi için bu tepkime önlenmelidir. Hidrojen gazı oluşum hızı alüminyum anot için hidrojen gazı toplama metoduyla ölçülebilir.



Şekil 1.3. Hidrojen gazı toplama metodu

Açık devre potansiyelindeki korozyon Al-hava pillerinde deşarj etkinliğini azaltmaktadır. Alüminyum oksit oluşum hızının ve korozyon inhibisyon etkisi araştırılmaktadır (Egan ve ark, 2013), (Agladze ve ark, 2012) (Cho ve ark, 2015), (Kuo ve ark, 2015) , (Veder ve ark, 2013), (Shkolnikov ve ark2011). Yüzeyde oluşabilecek olan korozyon ürünlerinin yüzeyden uzaklaştırılabilmesi, ayrıca önem taşımaktadır. Literatürlere bakılacak olursa, bu durumda iki konu dikkat çekmektedir;

- 1) Açık devre potansiyelinde ve yük boşaltma anında, anotta sudan hidrojen oluşumu ile bu indirgenme sonucu alüminyumun korozyonu,
- 2) Pasif oksit tabakasının alüminyum yüzeyinde oluşarak, pozitif potansiyellerde çözünmesini engellemesidir.

NaOH, KOH ve NaClO₃ içeren sulu elektrolitlerde, metal-hava pilleri Al – hava hücrelerinin başlangıcı olmuştur. Bu sistemlerde alüminyumun kullanılmasındaki başlıca avantajlar şu şekilde sıralanabilir;

- 1) Anotta alüminyumun çözünmesi ile $Al(OH)_3$ tabakasının oluşması
- 2) Alüminyum metalinin 1 molüne karşılık 3 elektron transfer etmesi,
- 3) Anot yüzeyinde alüminyumun alkali ortam da direnç oluşturmada çözülmesi,
- 4) Katotta oksijenin OH^- iyonu verecek şekilde dışarıdan enerji verilmesine ihtiyaç duyulmaksızın indirgenmesi sıralanabilir.

Alüminyum-hava pilinin çalışma prensibi göz önüne alındığında veriminin anot (Rashvand ve ark, 2013) ve katot materyaline, elektrolit seçimine ve elektrolite eklenecek korozyon inhibitörlerine bağlı olduğu dikkat çekmektedir (Mokhtar ve ark, 2015). Al-Hava pilinin alkali ortamda çalıştığı literatürde görülmektedir (Fan ve ark, 2015). Ancak anotta ve katotta kullanılan elektrotun ve elektrolite eklenen katkıların verimliliği arttırmada oluşan problemlerin üstesinden gelebilmek için önem taşımakta ve kullanım sırasında oluşacak sorunların gidermekte çalışmalar yoğunlaşmaktadır.

Hava pilleri ile ilgili çalışmalar üç bölümden oluşmaktadır. Uygun anodun seçilmesi, aktif katodun seçilmesi ve en verimli elektrolitin belirlenmesidir.

1.2. Al-Hava pilinde anot

Alüminyumun bir anot olarak önemi, ilk olarak 19. yüzyılın sonlarında Buff Hücrelerinde kullanıldığında gerçekleşmiştir (Tommasi, 1889). Alkali Al-hava pil sisteminde kullanılacak olan bir anodun hayati özelliklerinden biri, safsızlıkların özellikleridir. Açık devrelerde, hızlı korozyona neden olabilen demir buna örnek verilebilir (Zhao ve Frankel, 2007). Doche ve ark, (1997) farklı saflık derecelerinde alüminyum anotları test etmiş ve demir kirliliğinin 1 M NaOH içinde alüminyum anodun daha yüksek korozyon hızına neden olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, mümkün olduğunca saf alüminyum (tercihen 5N Al-99.999%) kullanılması önerilmiştir. Bununla birlikte, Souza ve Vielstich (2003) tarafından belirtildiği gibi, bu derece saf alüminyumun yüksek maliyeti ve korozyonu

nedeniyle pilin genel termodinamik etkinliğini (alüminyumun çözünme, alüminyum rafinasyonu ve Faradaik verimini dikkate alarak) azalttığını söylemişlerdir. Aynı yazarlara göre, bataryanın maliyetini önemli ölçüde azaltmak için, süper saflık yerine yüksek saflıkta (% 99,8) suya dayanıklı metal anot kullanılması önerilmiştir.

Alüminyum alaşımları, enerji kaynaklarında anot malzemeleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır ve ayrıca gemilerin ve diğer deniz metalik yapılarının katodik korunması için en yaygın kullanılan alaşımlardır. Güç kaynakları uygulamalarında alüminyum alaşımlarının kullanımı göz önüne alındığında, Al-Hava bataryaların, anlatıldığı gibi en çok test edilen güç kaynakları olduğuna dikkat edilmelidir. Reding ve ark, (1966) için:

Bir batarya uygulamasında alüminyum anot:

- a) yeterli bir akım akışı sağlamak için elektronegatifliği fazla olmalı
- b) tüketilen anodun gram başına yüksek bir elektrik üretimi olmalı ve
- c) metal düşük maliyetli olmalı demişlerdir.
- (d) açık devre korozyonuna karşı dayanıklı olmalıdır
- (e) deşarj sırasında düşük hidrojen yoğunluğu oranı olmalıdır
- (f) pilde yüksek voltaj sağlamalıdır

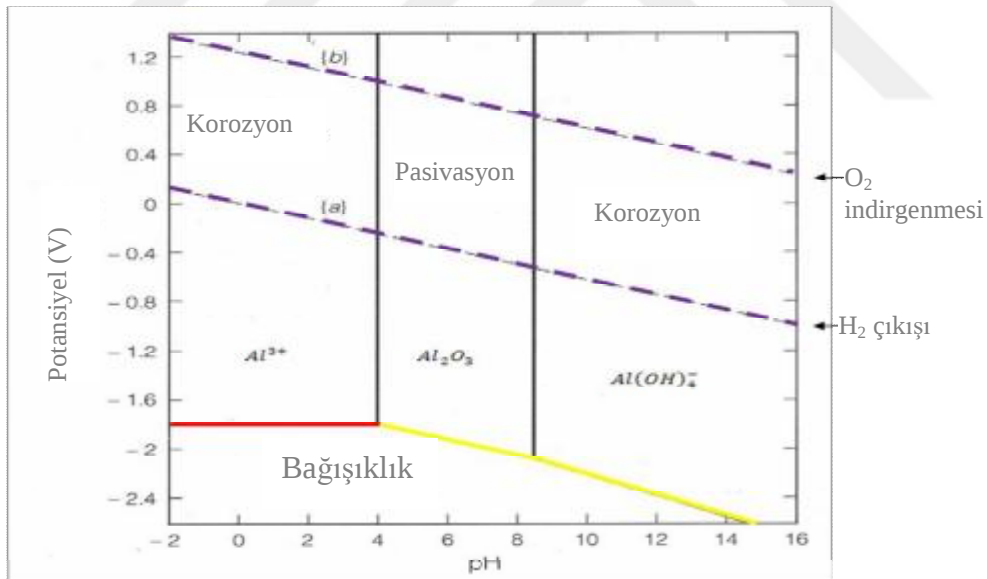
Alüminyum alaşımları ayrıca deniz suyundaki katodik koruma için kurban anotlar olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Deniz suyu elektrolitinde bir Al-Hava bataryası için alaşımlı bir anot malzemesi, aynı zamanda deniz suyundaki katodik koruma için bir kurban anot malzemesi olarak da kullanılabilir.

Saf alüminyum, alkalın piller için kısmen uygun olsa da tuzlu sularda uygun kullanımı asla sağlamaz ve bu nedenle her bir uygulama, belirli bir alaşım aralığının geliştirilmesini gerektirir.

Uygun alaşım özelliklerini belirleyebilmek için batarya elektroliti içerisinde alüminyumun nasıl davrandığını bilmek gerekir. Bunu kavrayabilmek için alüminyumun Pourbaix diyagramının çok iyi ifade edilmesi gerekmektedir.

1.2.1 Alüminyum için Pourbaix diyagramı

Pourbaix diyagramı, karmaşık olmayan çözeltilerdeki saf alüminyumun su ile reaksiyonları için termodinamik verileri özetlemek amacıyla, bir metal çiftinin pH'ın bir fonksiyonu olarak potansiyelini gösteren diyagramdır. Bir metalin korozyona uğrayacağı bölgeler ve alanlar ile bir sulu elektrokimyasal sistemde paslanmaya veya korozyona (korozyon reaksiyonunun termodinamik açıdan uygun olmadığı durumlarda) bağışıklık bölgelerini göstermektedir (Pletcher, 1991). Şekil 1.4'de, sulu ortamda alüminyum için Pourbaix diyagramı gösterilmiştir (Pourbaix, 1974). Şekil 1.4'e bakıldığında üç bölge farklıdır.



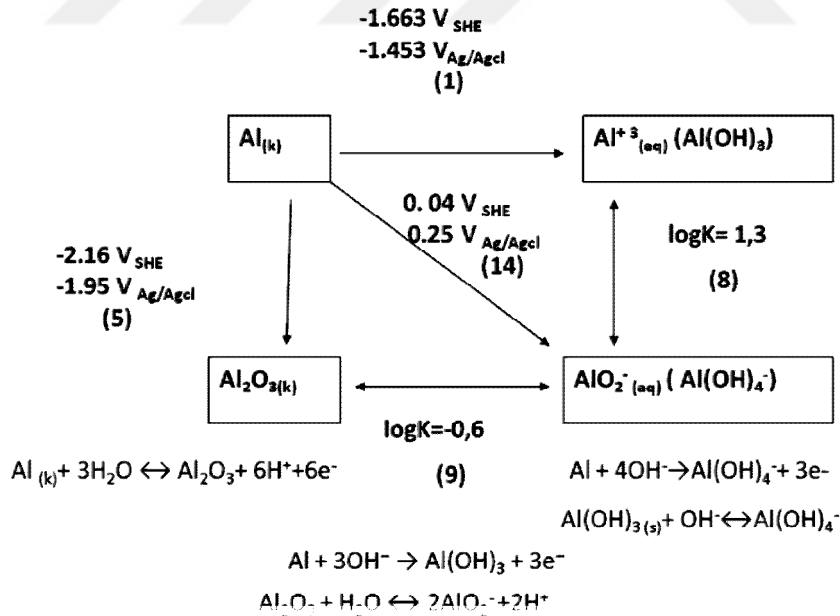
Şekil 1.4. Sulu ortamda alüminyum için Pourbaix diyagramı.

Burada şuna dikkat edilmelidir, hidrojen gazı oluşumu ve oksijen indirgenmesi için verilen kesikli çizgiler her zaman Al / Al (III) çizgisinin

üzerindedir, Pourbaix diyagramı alüminyum metalinin korozyonunun her zaman termodinamik açıdan mümkün olduğunu göstermektedir. Açık devrede, ancak termodinamik olarak tahmin edilen ürünler farklıdır: alkali ortamlarda Al_3^{+} , asidik bölgede Al_2O_3 , nötr bölgede $Al(OH)^{-}$ vb.

Bu noktada birkaç konuyu netleştirmek önemlidir. İlk olarak, Pourbaix diyagramı sadece termodinamiği dikkate alır ve herhangi bir şekilde kinetiği hesaba katmaz. Bu nedenle, pratik durumlarda metalin davranışını öngörmez. Ayrıca, şema saf alüminyum içindir, alaşımlar için değildir ve Cl^{-} gibi aktifleştirici maddeler dikkate almamaktadır.

Alkali ortamda alüminyumdan oluşan bileşikler, Şekil 1.5'de gösterilmektedir. Bu şekil Pourbaix diyagramları ve çözünürlükleri dikkate alınarak oluşturuldu. pH, 4 M NaOH'da 14 civarındadır. Bu, Pourbaix diyagramının alkali korozyon alanına karşılık gelir. Pourbaix diyagramı, bu noktada çeşitli konuları netleştirmek için önemlidir.



Şekil 1.5. 4 M NaOH'da alüminyumun teorik elektrokimyasal davranışı.

Alkali ortamda alüminyum üç temel bileşiğe dönüşür. Bu bileşikler, Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'tür.

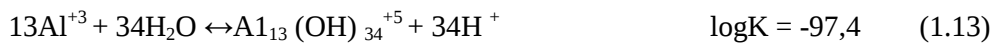
Alüminyum yüzeyinde oksit tabakasının kendiliğinden oluştuğu bilinmektedir.



Bununla birlikte, bir alkali ortam, alüminyumun doğal oksit tabakasını bozmaktadır. Alkali ortamda alüminyum oksidin çözündüğü bilinmektedir.



$\text{Al}(\text{OH})_3$ ve Al_2O_3 yapısı, temel yapı içinde çok fazla yer almamaktadır, çünkü bu yapı, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ formu ile çözünmeye geçmektedir. Al-çözücü ara yüzünde, esas olarak $\text{Al}(\text{OH})_3 / \text{Al}(\text{OH})_4^-$ dengesi söz konusudur. Şek. 1,' de görüldüğü üzere çözünme denge sabiti ($\log K = 1.3$) $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ oluşumu eğilimindedir. Bu reaksiyonlara ek olarak, alüminyum polimerizasyon reaksiyonu verir.



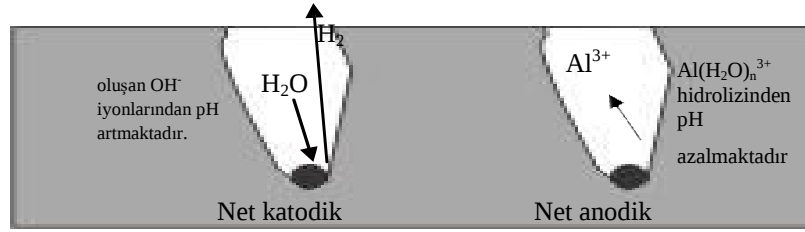


1.2.2 Alüminyumun pasivasyonu

Alüminyum pasivasyonu, metal yüzeyinde, metalin daha fazla oksidasyonuna (korozyonuna) uğramaması için, bir engel olarak korozyon ürününün (örneğin alüminyum oksit) ince bir tabakasının oluşması olarak tanımlanmaktadır (Pletcher , 1991). Bu oksit / hidroksit tabakası alüminyumun teorik değerinden daha pozitif bir potansiyele sahip olmasına neden olur (Adams ve Halliop, 2002).

Alüminyum üzerinde oluşan oksit tabakası, bu bölümde daha önce bahsedildiği gibi, alüminyumun esasen pasifleşmesine neden olur (Pourbaix, 1974). Sıcaklık, çevre ve alaşım elementleri gibi faktörler, oksit tabakasının kalınlığını belirleyecektir. Saf alüminyumda, oluşan oksit tabakası ~ 2-3 nm kalınlığında olabilir. 425°C'ye kadar olan ısı işlemler, 20 nm'ye kadar oksit filmleri ile sonuçlanabilir (Shimizu ve ark, 1991). Oksit tabakasının hasar görmesi durumunda, örneğin bir çizik ile metal üzerinde anında bir taze oksit tabakası oluşacaktır (Davis, 1993). Oksit tabakasından dolayı alüminyum genellikle korozyondan korunmaktadır.

Bu koruyucu oksit tabakanın kararlılığı birkaç faktör tarafından bozulabilir ve böylece korozyon meydana gelebilir. Bir asidik (pH <4) veya bir alkali (pH > 9) ortamda, alüminyumun doğal oksit tabakası bozulmaktadır. Şekil 1,6'da. Alüminyumun korozyonu sırasında meydana gelen kabarcıklar, çukurlar veya kabarcıkların altında lokal pH değişikliklerini ifade etmek için şematik bir diyagram verilmektedir.



Şekil 1.6. Net anodik ve katodik reaksiyonlar sonucunda pH değişimi ile alüminyum içerisinde çukur gelişimi

Buna ek olarak, klorür gibi iyonlar, oksit filmini bölgesel olarak saldırabilir ve çukurlaşmayı teşvik edebilir. Çukur oluşumu, oksit / metal ara yüzeyinde klor iyonlarının alüminyumı çözmesi ile gerçekleşir. Alüminyum üzerinde, asidik bölgesel bir ortama yol açan klor iyonları, çukurlaşmanın yayılmasına ve oksit filmin altında hidrojen kabarcıklarının oluşmasına sebep olmaktadır. Daha sonrasında, hidrojen oluşumu nedeniyle yüzeydeki tabaka kopmaktadır. Bu noktada, ticari alaşımlarda çukur başlangıcının, genellikle ikinci faz parçacıklarında meydana geldiği belirtilmektedir.

Seayık ve ark (2005), bir AlPb alaşımının oksit metal ara yüzeyinde 10 nm'lik bir büyüklüğe sahip olan metal içinde Pb tespit etmiştir. Elektrokimyasal aktivasyonun, ısıtılmanın sonucu olarak Pb zenginleşmesi ile üstte bulunan oksidin pasifliğinin azalmasıyla ilişkili olduğu ileri sürülmüştür. Bu durumda, klorür ortamında anodik polarizasyon sırasında daha aktif alüminyum matriksinin selektif oksidasyonu sonucu metalik kurşunun daha fazla çözünmesine yol açmıştır. Ayrıca, anot malzemelerinin ihtiyaca bağlı olarak, üzerindeki ince yapının oluşumu ve dağılımı gösterilmiştir. Alüminyum matrisinde Mg ve Zn'nin intermetalik fazları, anotun klorür çözeltisi içinde aktivasyonunu sağlamada önemli bir faktör olmuştur (Barucci ve ark, 1997). Son olarak, Hg, Ga, In, Sn, Bi, Cd, Pb, Zn ve Sb, alüminyum ile alaşım halinde olduğunda aktivasyona neden olduğu tespit edilmiştir.

Nisancıoğlu'nun (1992) belirttiği gibi, intermetalik fazlar içeren alüminyum alaşımlarının korozyonu esas olarak, ara metalik parçacıklar ile matriks

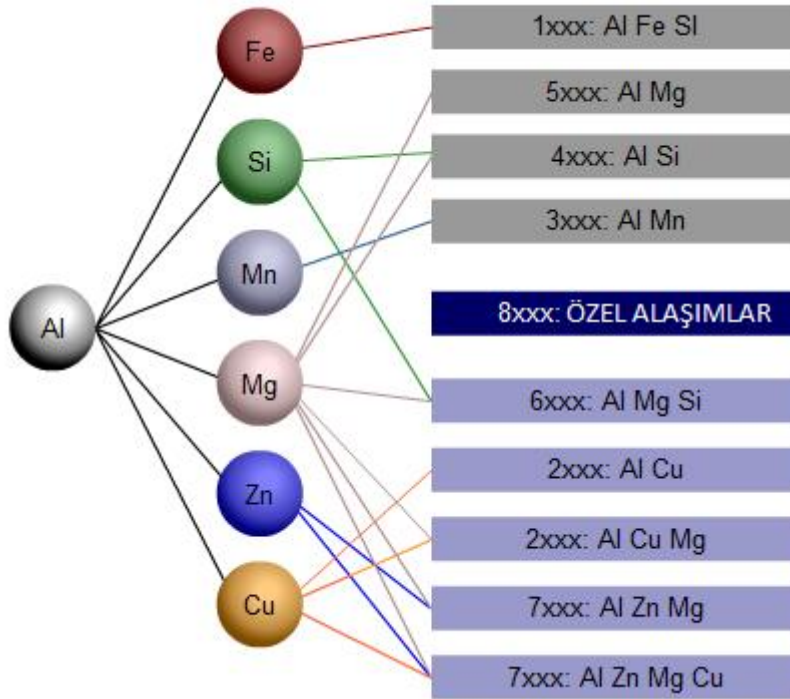
alaşımları arasındaki bir mikrogalvanik süreçtir. Bu yazar, alüminyum matrisinde katot olarak hareket eden fazların örneğini vermiştir. Fe içeriği nedeniyle (anot), bölgesel olarak çözünecektir. Yukarıdaki yazarlara göre, bir aktif faz, bir alüminyum alaşımında tercihe bağlı olarak korozyona uğrayabilir veya bir kurban anot olarak işlev görebilir ve çevreleyen malzemeye katodik koruma sağlayabilir. Son olarak, alaşımın inter metalik fazları seçici olarak paslanabilir, diğer bir deyişle, farklı korozyon özelliklerine yol açacak şekilde, ayrıştırma meydana gelebilirdi.

1.2.3. Anodun alaşım elementleriyle zenginleştirilmesi

Alüminyum, termodinamik olarak reaktif bir metaldir. Bununla birlikte, mükemmel korozyon direncini, birçok ortamda yüzeyine oluşan oksit filmine borçludur (Dawis, 1993). Alüminyuma ilave edilebilen ve daha yüksek oranda anodik çözünmeye yol açan elementlerin ilk kapsamlı çalışması Reding ve Newport (1966), tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada galyum, cıva, kalay ve indiyum ilavesi ile alüminyumun 0,3 ila 0,9 V arasında bir potansiyel sergilediği gösterilmiştir (çelik katoda göre potansiyel fark). Bu anodun potansiyeli, alaşım elementleri içermeyen alüminyumdan daha negatiftir. Alüminyumun daha aktif olmasını sağlayan elemanların düşük bir erime noktasına sahip olduğu ve çinko ve magnezyum haricinde, ilave edildiklerinde alüminyumun içerisindeki çözünürlüklerinin düşük olduğu sonucuna varmışlardır. Cıva, galyum, indiyum kalay ve talyum içeren düşük erime noktalı elementlerin, normal bir alüminyum elektrotun üzerindeki aktivasyonunun hem elektrokimyasal hem de fiziksel özellikleriyle ilişkili olduğu düşünülmüştür (Tuck, 1992).

1980'lerde Alcan'ın ve yan kuruluşu Alupower programının alüminyum anot gelişmeleri üzerine kapsamlı çalışmaları bulunmaktadır. Al-Hava pilleri geliştirme programı için, alüminyum anot üzerinde araştırma yapan öncüler Tuck, Hunter ve Scamans'dır ve bunlar alkali elektrolit kullanmıştır (Hunter ve ark, 1991), (Tuck, 1991), (Tuck ve ark., 1987). Bu bilim adamları, alüminyum anot

davranışında Sn ve Ga'ün rolünü incelediler. Alupower'ın 1980'li yılların sonlarında alüminyum anot geliştirme programı ile AlMgSn alaşımlarının alkali elektrolitlerde kullanılması gerektiğini, ancak yüksek güç gerektiren bataryalar göz önüne alındığında yüksek akım yoğunluklarında gerilimi arttırmak için galyum eklenmesi gerektiğini göstermiştir.



Şekil 1.7. Ticari alüminyum alaşımları

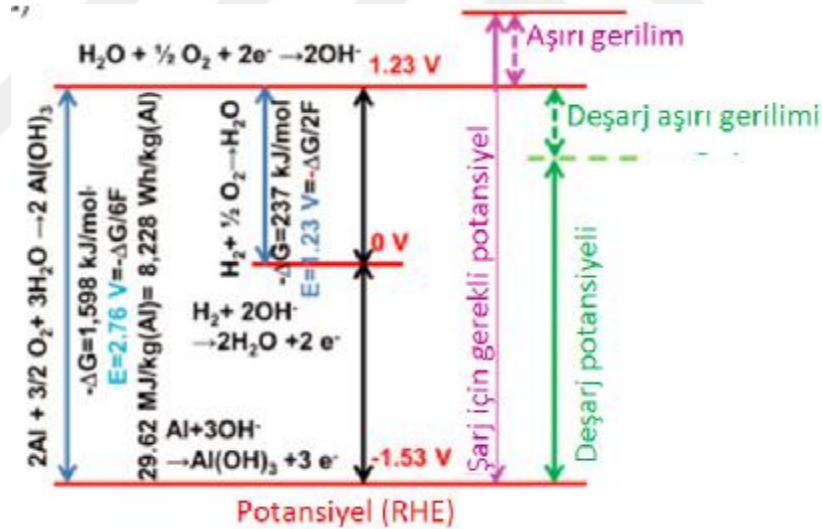
Bu çalışmanın içeriği, uygun anodun seçilmesi, aktif katodun seçilmesi ve en verimli elektrolitin belirlenmesi şeklindedir. Uygun anodun seçilmesi ile ilgili çalışmalar, anotta meydana gelen alkali korozyon reaksiyonu ile ilgidir. Alkali korozyona bağlı olarak oluşan hidrojen bataryanın potansiyelini azaltır ve alüminyumun korozyonu nedeniyle, alüminyumun kütle kaybı enerji üretimi için gerekli olandan daha fazladır. Bu nedenle, farklı alaşımlı anotlar, saf alüminyum anoda alternatif olarak düşünülebilir. Uygun alaşım elementlerinin dâhil edilmesi,

anot malzemesinin kendiliğinden korozyon oranını azaltabilir ve koruyucu oksit tabakası oluşturabilir. Elektrolit içerisindeki seçilmiş alaşım elementleri, alüminyumun kontrollü salınımını sağlamalı, yüksek hidrojen aşırı potansiyeline ve korozyon potansiyelinden daha pozitif bir değere sahip olmalıdır. Çok sayıdaki alaşım bileşenlerini bir araya getiren alüminyum alaşımları, her bir özel alaşım bileşeninin yararlı özellikleri ile daha büyük bir performans sergilemektedir. Özellikle ticari alüminyum alaşımlarda, aynı serideki alaşımların alt kodları bile korozyon direncini değiştirir. Bu bile anot verimliliğini etkileyecektir. Böylece alaşımdaki elementlerin oranı ve alaşımın nasıl üretildiği önemlidir. Bu çalışmada, Mg, Mn, Cu, Si, Zn, Ti, Cr ve Fe' nin farklı oranlarını içeren ticari alüminyum 6013 ve 7075 alaşımları kullanılmıştır. Alaşım 6013, yüksek mukavemetli uygulamalar için özel olarak geliştirilmiş yeni bir kaynak yapılabilir alüminyum alaşımıdır. Diğer taraftan, 7075 özellikle korozyon için çok yüksek mukavemetli bir malzemedir. Genel olarak, Alaşım 6013 ve 7075 yüksek mukavemet ve korozyon direncine sahiptir. Bu özelliklerden dolayı çabuk çözünmesi beklenmemektedir ve malzeme kaybına yol açmamaktadır. Ek olarak, alaşım malzemelerinin pil verimliliği üzerinde olumlu etkileri vardır.

1.3. Al-Hava pilinde katot

Hava katodu, bir Al-Hava pilinin temel bileşenlerinden biridir; Genellikle bir gaz difüzyon katmanı, akım toplayıcı ve aktif katalizörden oluşur. Gaz difüzyon katmanı, bir karbon malzemesinden ve hidrofobik Politetrafluoroetilen (PTFE) gibi bir bağlayıcıdan oluşur. Difüzyon katmanının sadece hava geçirgen hale getirilmesi ve su geçirgenliğinin önlenmesi gerekir. Akım toplayıcılar ise genellikle harici devreye bağlanabilen bir Ni metal örgüden yapılmıştır ve elektron transfer işlemini artırır. Katalitik aktif katman, bir elektro-katalizör, karbon malzemesi ve bağlayıcının bulunduğu yerdir ve oksijenin indirgeme reaksiyonu (ORR) burada gerçekleşir. Hava elektrotuyla ilgili olarak ortaya çıkacak belli başlı problemler şu şekildedir;

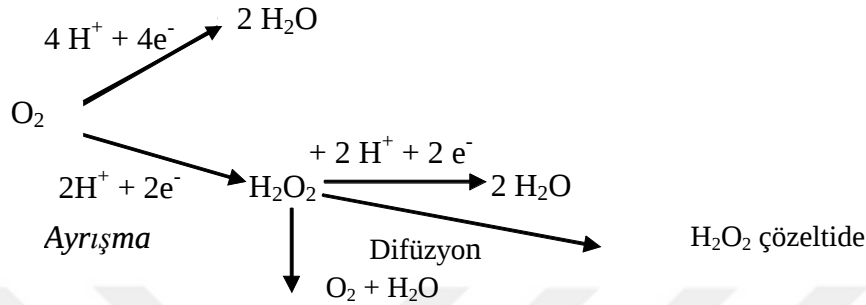
- 1) Oksijen indirgeme tepkimesinin yavaşlaması elektrotun verimsizliğine sebep olur bu sorun uygun katalizörün seçilmesiyle iyileştirilebilir.
- 2) Hava katodunun hava geçiren gözeneklerinin kapanması hava ile teması keser böylece pilin çalışması durur bu sebeple sistemi tıkamayacak şekilde gaz difüzyon tabakası oluşturulmalıdır.
- 3) Karbonat çökmesi bir diğer problemdir. Atmosferik CO₂ alkali çözeltiyle tepkimeye girip çökebilir. Elektrolitin iletkenliğini ve hava katodu aktivitesini azaltır. Saf oksijen veya CO₂ oranı düşük hava kullanılması bu riski azaltır.
- 4) En önemli sorunlardan biri de pil çözeltisinin dış ortama sızmasıdır çözeltinin buharlaşmasına ve pilin çalışmamasına sebep olur. Bu ise hidrofobik hava katodu ile önlenir.



Şekil 1.8. Net anodik ve katodik reaksiyonların ve aşırı gerilimlerinin gösterilmesi

Oksijen indirgeme uygulamaları, söz konusu ürünlere, OH⁻ veya HO₂⁻ 'a büyük ölçüde bağlıdır. Oksijen indirgememesinin, esas olarak iki yoldan meydana geldiği düşünülmektedir: (i) hidrojen peroksidin ara oluşumu olmadan bir 4e⁻

indirgeme reaksiyonu ve (ii) ilk olarak OH^- 'ye daha sonra indirgenerek H_2O_2 üreten bir başlangıç indirgeme reaksiyonunun oluşması şeklindedir.



Şekil 1.9. Oksijen indirgenmesinin olası yollarının şematik gösterimi

Oksijen indirgemenin gerçek yolu, elektrot materyallerine ve elektrolit ortamına bağlıdır. O_2 indirgemesi, OH^- oluşumu ve pH'ta bir artışa yol açar. Bu durum, O_2 indirgenme potansiyelinde negatif kaymaya neden olur.

Hava katotları, yakıt hücrelerinde, metal hava pillerinde ve bazı elektrolizörlerde gerekli elektrotlar oldukları kanıtlanmıştır (Siroma ve ark, 2003), (Kliskic ve ark 1998), (Shibaa ve ark, 2003). Gaz difüzyon elektrodunda, reaktant, elektrolit ve katalizörün bulunduğu temas bölgesi üç fazlı bölge olarak adlandırılır. Gözenekli elektrot yapısı, politetrafloroetilen (PTFE) gibi bağlayıcı maddelerle birlikte tutulan yüksek yüzey alanlı karbon siyahı üzerine yayılmış elektrokatalizörden (genellikle Pt, Ag vb) oluşur.

Diğer katalizörler korozyona uğradığı için Pt gibi soy metaller asit çözeltisindeki elektro katalizörlerdir. Ek olarak, platinin asidik bir yakıt hücresi katotunda ORR için en iyi elektro katalizör olduğu bilinmektedir. Ancak bu tür elektrotlar ekonomik açıdan oldukça pahalıdır. Alkali yakıt hücreleri (AFC'ler) en gelişmiş yakıt hücresi teknolojileri arasındadır. 1960'larda NASA tarafından Apollo ve Uzay Mekiği programlarında kullanıldılar (Kordesch ve Simader, 1996), (Lin ve ark, 2006). Bu uzay araçlarındaki yakıt hücreleri, yerleşik sistemler için elektrik gücü ve içme suyu sağladı. Gelişmiş alkali yakıt pilleri, elektrik üretiminde

en yüksek elektrik verimliliğine (yaklaşık %70) sahiptir ve düşük akım yoğunluklarında çalışırken mükemmel güvenilirlik göstermiştir. AFC'ler, soy olmayan katalizörleri de kullanabilmekte, böylece maliyetini önemli ölçüde azaltmaktadır. AFC'ler havada çalışabilir ve temel elektrolit koşullarında hızlı oksijen kinetiğine sahiptir.

Maliyet nedenleriyle, platin olmayan elektrokatalizör ile ilgili bilimsel çalışmalara uzun zamandan beri ilgi duyulmuştur. (Roche ve ark, 2007) Bacon65 tarafından sunulan ilk H_2 / O_2 alkalın yakıt hücresi, katot ve nikel bazlı lityum iyonları içeren nikel oksit kullanmıştır. Elektrokatalizör olarak, yıllar boyunca, oksijen indirgeme elektrotlarının maliyetini düşürmek için birçok soy olmayan metal kullanılmıştır. Rashkova ve arkadaşları, (2002), Co ve Ni'nin karışık oksitlerinden, sabit bir substrat üzerinde bir gaz-difüzyon membranı (GDM) oluşturmuşlardır. Bu membran, bir Ni mesh taban üzerine sıcak preslenmiş teflonize karbon siyahından oluşmuştur. Elektrolit % 20 KOH'dir. Oksijen indirgeme için mevcut voltaj karakteristiklerine bakıldığında, Co / Ni oksit oranının 4/5 olduğu GDE için en iyi sonuçlar elde edilmiştir; 50 mA cm^{-2} 'ye kadar olan akım yoğunlukları, 0,5 V'dur vs. RHE.

Soy olmayan katot katalizörleri ile, yani demir tetrametoksifenilporfirin (FeTMPP), 1 M NaOH 'de test edilmiş (Cheng ve Scott, 2006). FeTMPP ile geleneksel Pt katalizörleri ile karşılaştırılmıştır. Oksijen indirgeme reaksiyonu için makul bir aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. FeTMPP katodu, Soy katotlar kullanılarak gözlemlenenlere üstün performans göstermiştir. FeTMPP akım yoğunluğu 32 mA cm^{-2} olan bataryada - 0.8 V vs. Hg / HgO (ya da -0.512 V vs Hg_2SO_4) potansiyel vermiştir.

Ag nanopartikülleri karbon ile pasta haline getirilerek prototip elektrotlar oluşturulmuştur, % 30 NaOH içinde 80 °C'de ve Pt içeren elektrotlarla karşılaştırılmıştır ve üstün performans gösterdikleri kanıtlanmıştır. Polarizasyon eğrilerine dayanarak Ag katkılı elektrot, ORR için 100 mA / cm^2 'ye ulaşan en yüksek performansı göstermiştir. 0,8 V'de RHE'ye karşı potansiyel sağlamaktadır

(Aynı akım yoğunluğunda C-Pt elektrodu, RHE'ye karşı 0.7 V potansiyeline sahiptir). Elektrotlar ayrıca empedans özelliklerine göre de karşılaştırıldı. Nyquist yarım dairesinin çapı dolayısıyla elektrodun direnci, elektrotların çalışma süresiyle birlikte artmaktadır ancak bu artış C-Pt elektrotları ile daha hızlı olmaktadır. Bu, yük transfer direncinin (R_{ct})'nin elektrot degradasyonu ile arttığını ima ederken, Ag katalizörü ile elektrotlar daha yüksek dayanıklılık göstermiştir. Ayrıca, SEM görüntüleri, katotların reaksiyon katmanının bozulma ile daha da inceltildiğini kanıtlamıştır. Bu, XPS verisi ile doğrulanmış ve bozunmadan dolayı karbon ve florin (PTFE) piklerinin azaldığı, adsorbe oksijen ve sodyum iyonlarının piklerinin arttığını göstermiştir (Okjima ve ark, 2005).

Ayrıca katot çalışmaları arasında, oksijen indirgemek için kullanılan katotlar birçok bilimsel alanda kullanılmaktadır. Özellikle Metal-Hava pilleri kullanım alanı açısından önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmada, Al-Hava pili için, FeNi / Ag katodu oluşturulmuştur. Bu amaçla, FeNi mesh elektrot yüzeyinde, yüksek bir katalitik aktiviteye sahip olan soy metal gümüş ile iki farklı şekilde (kimyasal kaplama ve elektrokimyasal kaplama) kaplanmıştır. Her iki yöntem için optimum süre belirlenmiştir. Elektrokimyasal özellikler, siklik voltamogram (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve akım potansiyeli (I_t) eğrileri kullanılarak belirlendi. Akü performans testleri yapıldı ve elektrotların yüzey karakteristikleri bir taramalı elektron mikroskobu ve X-Ray (SEM-EDS ve XRD) ile belirlendi. Bu çalışma göstermektedir ki; FeNi Mesh gümüş kaplamalı veya gümüş ile katkılı elektrotlar, ucuz, pratik ve etkili olması nedeniyle alüminyum hava pilleri için oksijen indirgeyici katotlara alternatiftir. Elektrokimyasal kaplama (Ag) işlemi hem ekonomik hem de daha yüksek pil potansiyeli açısından kimyasal kaplamadan (Ag) daha iyidir.

1.4. Al-Hava pilinde elektrolit

Bu tür güç kaynakları temel olarak bir alkali veya bir tuzlu elektrolit kullanır. Alkali elektrolitleri ile ilgili olarak, 3-5 M konsantrasyonlarında KOH ve

NaOH çözeltilerinin, tepkime ürününün $Al(OH)_4^-$ çözünürlüğü açısından en iyi olduğu gösterilmiştir. KOH çözeltisinin endüstriyel Hall Hérault işlemi ile geri kazanılmasına izin vermemesi nedeniyle NaOH, tercih edilen elektrolit olarak önerilmektedir, çünkü potasyum iyonları, elektroliz hücresinin katodu üzerinde zararlı etkilere sahiptir (Doche ve ark, 1997). Bu tür elektrolitlerle çalışan hava pilleri, tuzlu elektrolitler ile karşılaştırıldığında, daha yüksek güç / enerji yoğunluğu sağlar. Ancak, alkali elektrolitlerde hidrojen oluşumu ve hızlı alüminyum korozyonu, batarya performansını sınırlandırır. Alüminyum anotlar, kostik ile karşılaştırıldığında tuzlu su ortamında korozyona karşı daha stabil olacaktır, ancak daha düşük enerji yoğunluğu güç kayıplarına neden olacaktır. Alüminyum anotların açık devre korozyonuna karşı stabil olmadığı durumlarda, elektrolitin pil işleminden hemen önce eklenmesi tavsiye edilir.

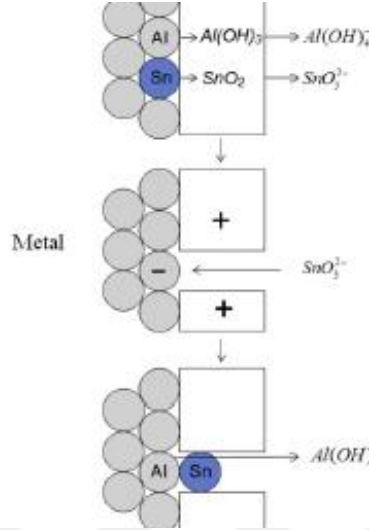
1.4.1 Tuzlu elektrolitler: Metal iyonları ve Al alaşımları

Saf alüminyumun NaCl bazlı elektrolitte çözünmesi için çok fazla aşırı gerilim vardır. Açık devredeki, yüksek hidrojen oluşumu ile korozyonu ve alüminyumun aşırı çözünmesi her zaman sorun olmuştur. Bazı alüminyum alaşımları, NaCl elektrolit içinde korozyona karşı daha stabildir fakat aynı zamanda, daha iyi bir performans için yüksek çözünme oranına sahip bir alaşımın kullanılması da gereklidir. Ancak Si ve Fe gibi elementler, korozyonu hızlandırır ve pilde kullanılan anotlar için materyal içerisinde önlenmelidir. Al-piller için alaşımlı anotlar ve elektrolit katkı maddeleri geliştirmek için büyük çaba sarf edilmiştir.

Sulu elektrolitler ile 1990'larda Alcan'daki bir grup Sn, Ga, In ve / veya Mg içeren bir dizi alaşım geliştirdi ve hem alkali hem de tuzlu elektrolitler için optimum bileşimler açıkladı (May, 1984). Tuzlu elektrolitlerde, elektrolit içindeki In^{+3} iyonunun, saf alüminyumun aktivasyonunu, konsantrasyonunun artmasıyla arttığını göstermiştir (Scamans ve ark, 1989), (Dougherty ve ark, 1996). Saf alüminyumun tersine, In^{+3} ilavesiyle Al-Sn alaşımında deaktivasyon gözlenmiştir.

In^{+3} ilavesiyle alaşımdaki Sn, iyonlarının difüzyon yolunun engellendiği görülmektedir. El Shayeb ve ark (2001), klorür çözeltilerindeki Al, Al-Sn, Al-Zn ve Al-Zn-Sn alaşımlarının elektrokimyasal davranışları üzerine çözeltideki Ga^{+3} iyonlarının etkisini araştırmışlardır. Katodik polarizasyon sonrası Ga^{+3} içeren elektrolit’de - 2 V’da elektrot yüzeyinde Ga birikimi meydana gelir. Ayrıca, Al-Sn alaşımı ile çözelti içine Ga^{+3} ilavesiyle negatif yönde büyük bir potansiyel kayması meydana gelir ve saf alüminyuma göre daha büyük bir potansiyele sahip olduğu sonucuna varmışlardır.

Mathiyarasu ve ark (2001), In ve Ga’nın % 3’lük NaCl elektrolitindeki kombine etkilerini detaylı olarak incelediler. Al anodlarda alaşım elementlerinin eklenmesinin aktiviteye etkisini açıklamak için bir mekanizma önerdiler. Alaşımın aktivasyonundan Ga sorumludur ve pozitif ve sinerjik etkiye sahip olan kritik bir Ga konsantrasyonu vardır. Görüşe göre, % 0,02 Ga kritik konsantrasyondur. Bu değerin üstünde veya altında, anodun verimliliği ve kapasitesi azalır. Kliskic ve ark (1998), elde ettikleri sonuçları Al-Sn alaşımında (% 0.02 ve % 0.4 Sn) vermişlerdir. açık devre potansiyeli negatif yönde hafifçe kaymıştır (50 mV - yüksek katodik potansiyel bölgede kalay hidrür oluşumuna bağlı olduğu düşünülen çatlak formasyonuna yol açmaktadır), bu değer zamana bağlı olarak, 350 mV’a kadar yükselmektedir. Yüksek Sn içeriğine sahip alaşımında çukur oluşumu karakteristiktir.



Şekil 1.10. Sn ve SnO₂'nin alüminyum anot üzerindeki etkisi

Her zaman ticari olarak mevcut olan alaşımlar çalışma için tercih edilmiştir. Alcan ve Alupower (Alcan'ın bir yan kuruluşu), Mg, Sn ve Ga içeren alaşımlarla ilgili kapsamlı çalışmalarda bulundular, ancak neredeyse tüm yayınlanmış çalışmalar alkali elektrolitlerle ilgilidir (O'Callaghan, 1985). Alupower tarafından yapılan bir konferans sunumunda, bir AlMgSnGa alaşımının (AB50V) tuzlu bataryalar için tercih edilen alaşım olduğu anlatılmaktadır ve Ga'nın alkali elektrolitlerde gereksiz olduğu vurgulanmaktadır. Alkali çözeltide Mg'nin açık devre korozyonunu azalttığı ve Sn'nin anodik çözünme sırasında çok daha düşük bir aşırı potansiyele yol açtığı sonucuna varmışlardır. Bununla birlikte, tuzlu solüsyonlarda AB50V'nin özellikleri veya performansı için deneysel veriler rapor edilmemiştir. Alupowerden ayrıca, AB50V'yi Budevski ve ark (1989) levhalar biçiminde temin etmiştir. Yazarlar, alüminyum alaşım anotlarını 2 M NaCl'de test etmişlerdir ve aynı zamanda bir Al-hava tuzlu elektrolitte güç sistemine uygulamıştır. Bir aktif karbon katalizörden ve bir kurşun kaplı metal ağa preslenmiş özel bir gözenekli hidrofobik malzemeden yapılmış bir çift katmanlı hava elektrotu kullanmışlardır. Daha önce de belirtildiği gibi, 24 W güç çıkışı olan

bu batarya, herhangi bir İHA uygulaması için dikkate alınmak üzere çok ağırdı (boş iken 27 kg). Ayrıca, % 3 NaCl ve uygulamada test edilmesi amacıyla, Alcan'dan Shen ve ark (1994)'de benzer bir alaşım anodu temin etmişlerdir. % 3 NaCl'de test edilmesi ve bir alt-deniz alüminyum deniz suyu sisteminde anot olarak uygulanması için bu alaşım anodu kullanmışlardır (katotlar Teflon'du). Bağlayıcıyla bağlanmış Co₃O₄ / C veya Pr / C elektrotları katot malzemesi olarak kullandılar. Bu pil tasarımı, ilginç olmasına rağmen, kuru ağırlığı 174 Kg olan 25 W'lık bir güç çıkışı ile sonuçlanmıştır ve bir Al-hava sisteminin ultra hafif güç uygulaması için düşünülemez.

Bir AlMgSnGa alaşımı aynı zamanda Tuck, (1992) tarafından NaCl ortamındaki alaşımın elektrokimyasal aktivasyonunu ve korozyonunu incelemek için kullanıldı. Yazar, galvanostatik polarizasyon sırasında çukur mekanizmasını kavramak için deşarj sırasında AlMgSnGa alaşımının korozyon reaksiyonunu yerinde incelemiştir.

1.4.2. Alkali elektrolit sistemleri

Tuck ve ark (1987), Al-Ga alaşımlarının aktivasyon fenomeninin (0.026 - 2.6 atomik% Ga) alkali çözeltide metal / oksit ara yüzeyindeki galyum ile ilişkili lokalize yüzey alanlarında reaksiyonların meydana geldiği, muhtemel bir mekanizma olduğunu ileri sürmüşlerdir. Alüminyumun normal, pasif davranışını engelleyen galyum parçacıkları alüminyumun hızlı çözünmesini sağlamaktadır. Macdonald ve ark (1988), Al anotdaki alaşım elementlerinin 4 M KOH'de hidrojen akımının akım yoğunluğunu azaltarak değil, aynı zamanda Tafel eğimini değiştirerek de inhibe ettiğini bildirmiştir. Dahası, Macdonald ve ark (1998), iki veya daha fazla alaşım elementinin eklenmesinin, açık devre korozyon hızının, 4 M KOH. Saf alüminyumunkinden çok daha keskin düşüşle sonuçlanabileceğini göstermiştir. Ayrıca Abedin ve Saleh (2004), Al-Zn, Al-In, Al-Mn, Al-Mg ve Al-Ga alaşımlarını 4M KaOH içerisinde değerlendirmiş ve karakterize etmiştir. Al-Ga'nın negatif açık devre potansiyeli, minimum anodik polarizasyon, iyi anot

verimliliği ve minimum korozyon oranları sergilemesinden dolayı, en çok umut verici olduğunu bulunmuştur. Buna karşılık, Al-In ve Al-Mn alaşımları diğer alaşımlara göre daha yüksek bir korozyon oranı göstermiştir. Son olarak bu yazarlar, kütle kaybı ve hidrojen gazı hızı testi ile elde edilen korozyon oranı arasında stokiyometrik ilişki olduğunu göstermektedir.

1.4.3 Asitli elektrolitler

Klorür iyonlarının Al ve alaşımlarının çukurunu etkilediği inancı nedeniyle, çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Abdel et al., (2006) tarafından, farklı klorür iyonu konsantrasyonları (0.01 - 0.06 M) içeren, 1 M H₂SO₄'te Al üzerinde bulunan Cl⁻ iyonları etkisini açıklamak için bir mekanizma önerilmiştir. Bu yazarlar, moleküler oksijenin önce metal yüzeye kimyasal olarak bağlandığı bir mekanizma önerdiler ve bunu takiben bir adım olarak bir oksit-klorür kompleksi oluşumu ile klorür iyonu adsorpsiyonu, oksit - klorür kompleksi oluşumu, AlCl₃ ve H₂O verecek şekilde hidrojen gazı çıkışı ve sonuç olarak hızlı çözünme sergilediğini söylemektedirler. Ayrıca, daha önceki yıllarda, bir radyoaktif izleme tekniği (bir radyoaktif izleyici olarak ³⁶Cl izotopu ve saf alüminyum (% 99.5 NaCl çözeltileri) ile Berzins ve arkadaşları, (1977), klorürün aşınan alüminyum yüzey tarafından adsorbe edildiğini gösterdi.

1.4.4. Alkali ve tuzlu elektrolitlerde alüminyumun davranışının karşılaştırılması

Alüminyumun tuzlu elektrolitlerdeki (genellikle 2 M NaCl) davranışları, güçlü alkali ortamlarda bulunan alüminyumdan oldukça farklıdır (i) Al / Al (III) 'ün denge potansiyeli nötr ortamlarda 1.66 V, -2.33 V olarak tahmin edilir. Alkali solüsyonda (ii) korozyon potansiyelleri oldukça farklıdır (iii) alkali ortamdaki ürün Al (OH)₃ vb. çözünebilir türleridir, ancak klorürlü ortamda büyük ölçüde tanımlanamayan çözünmez türler oluşmaktadır, (iv) açık devrede H₂ gazı çıkışı alkali ortamda hızlıdır, ancak nötral klorür ortamlarında nispeten daha düşüktür. (v)

alkali ortamda, genel korozyon meydana gelirken, klorürlü ortamda daha çok bölgeseldir ve alaşım elementleri, anodik çözünme için esastır (Tuck ve ark, 1987), (Nestoridi ve ark, 2008). Alkali ortamda ise alaşım elementlerinin ana rolü, paralel H_2 gazı çıkışını en aza indirmektedir. Alaşım elementlerinin rolleri açıkça farklıdır ve tekdüze mekanizmalar aramak zorunlu değildir.

Alüminyumun deşarj işlemi sırasında Al^{+3} iyonları meydana geldiği için, alkali ortamlarda çözünür alüminat türleri açısından elektrolitin zenginleşmesine yol açtığı için, elektrolitin, aküye bağlı bir kristalleştirici vasıtasıyla sürekli olarak işlenmesi gerektiği öne sürülmüştür. Alüminyumun çökmesi nedeniyle bataryaların, elektrolitinin periyodik olarak değiştirilmesi gerekmektedir.

Çizelge 1.1 Alkali ve tuzlu elektrotların kıyaslanması

Elektrolit	Alkali	NaCL
Malzeme	Saf alüminyum	Özel alaşımlar
O_2 katot	İyi performans	Zayıf performans
Güç yoğunluğu	Yüksek olması mümkün	Sadece düşük

Son çalışmalarda, alkali elektrolit içersine bazı katkıları ekleyerek elektrolit özelliklerini iyileştirmişlerdir. Zeng ve ark. (2010), ile Liu ve ark. (2015), tarafından Na_2SnO_3 ve nadir toprak bileşikleri gibi katkı maddeleri ile elektrolit zenginleştirilmiştir. Böylece elektrolit daha az aşındırıcı olmuştur. Ek olarak, Wang ve ark (2011), alüminyum için etkili korozyon katkı maddeleri olarak ZnO ve polietilen glikollü alkali çözelti içerisinde denemişlerdir. ZnO'nun yetersiz olması nedeniyle tek başına kullanılması istenmeyen bir durumdur.

Aromatik karboksilik asitlerin bazıları Madram ve ark (2016), tarafından alüminyum için korozyon inhibitörleri olarak alkali çözelti içerisinde % 90'dan daha az verim verdi. Liu ve ark. (2016), karboksimetil selüloz (CMC) ve ZnO karışımının, 4 M NaOH solüsyonunda AA5052 alaşımının kendi kendine aşınmasını yavaşlattığını göstermiştir. Organik inhibitörler olarak kullanılan etkili

katkı maddelerinin çoğu, kimyasal yapısında, metal yüzeyinde fiziksel ve / veya kimyasal olarak adsorbe edildiği heteroatom (örneğin, oksijen, azot ve kükürt) içerir .

Son zamanlarda, araştırma çalışmaları toksik olmayan, çevresel olarak kabul edilebilir ve aynı anda ucuz korozyon inhibitörleri üzerine çalışmalar yapmaktadır. Bu acıdan bu çalışmada korozyon inhibitörü olarak ve pil performansını arttırmak adına, Glikol katkısı 4 M NaOH içerisine eklenmiştir. Alüminyum hava pili için korozyon önleyici olarak test edilmiştir.





2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Hunter ve ark (1991) ayrıca, belirli koşullar altında, alüminyum anotların, süper-aktif duruma göre çok daha aktif bir durum sergileyebildiğini belirtmiştir. Bunu da hiper-aktif anotlar olarak adlandırmışlardır. Bu hiper-aktif anotlar, alüminyumun termodinamik potansiyeline çok yakın potansiyelerde çalışır ve büyük miktarlarda hidrojen üretir. Alcan International tarafından başlatılan geniş çaplı anot çalışmalarından, alaşım içinde mevcut olduğunda alüminyumda süper-aktif davranışı indükleyen on eleman tanımlanmıştır. Bunlar Hg, Ga, In, Sn, Bi, Tl, Cd, Pb, Zn ve Sb'dir.

Hunter ve ark (1991) göre, bu alaşım elementleri, ayrı bir atom olarak bir alüminyum matrisinde bulunur. Ayrıca, düşük erime noktaları nedeniyle, bu metallerin başlangıçta yüksek derecede hareketli atomlar olmaları, reaksiyon sonucunda yüzeyde birikmelerini sağlamaktadır. Hareketli türlerin bu birikimi, herhangi bir "koruyucu" filmin altında gerçekleşecektir.²⁴

Tuck ve ark (1987) tarafından Al-Ga alaşımları ile mikro hücre sistemi üzerine yapılan kapsamlı çalışmalar (% 2,6 ve % 0,0026 arasında değişen Ga ağırlıkça yüzde içeriği), bu birikim başladığında, alüminyumun aktivasyonunun, metal oksit / ara yüzeyde galyum ile ilişkili lokalize yüzey alanlarında gerçekleştiğini ve alüminyumun çukurlaştığını göstermiştir. Bu parçacıkların üzerindeki oksit aşırı derecede incedir ve alaşımdan alüminyumun çözünme reaksiyonunu hızlandırır. Bu nedenle, saf alüminyum tarafından sergilenenden daha elektronegatif bir elektrot potansiyeli görülür. Aktivasyonun gerçekleşmesi için alaşımdaki kritik bir galyum konsantrasyonu gereklidir. Buna ek olarak, galyum elektrotuna (amalgam) bir GaAl alaşımının eklenmesinden sonra açık devre potansiyelinde (60 °C'de 4 M NaOH) anot üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Bu durum, açık devre potansiyelinin daha negatif değerlere kaymasına neden olmuştur (-1.5 V ile Hg / HgO ile -1.7 V arasında). İlginç bir şekilde, 4 M NaOH'de bir AlGa alaşımının reaksiyonu sırasında sistem 20 °C'nin altına soğutulduğunda voltajın

daha pozitif değerlere kaydığının görülmesi bu pasivasyonun, saf alüminyuma benzer bir davranış göstermesine neden olmaktadır.

Galyumun erime noktası 28°C olduğundan ve bu sıcaklığın altında çok hızlı bir şekilde soğudukça, AlGa alaşımlarında oda sıcaklığında reaksiyona girer.

Hunter ve ark (1991), alüminyum alaşımlarındaki hiper-aktif davranış için, Hg / HgO'ya karşı -1.8 V'den daha negatif potansiyellerde, on dört elementin düşünülebileceğini belirtmiştir: P , In, Se, Sn, Bi, Cd, Pb, Zn, Sb, As, Ge ve C. Zn haricinde, tüm bu metaller arasındaki benzerlik, termodinamiğin, pozitif potansiyellerde gaz çıkışı oluşturduğunu öngörmesidir. Hiper-aktivitenin sergilendiği potansiyel -2.1 V'dur (vs Hg / HgO). Çalışmalara göre, ortaya çıkan hiper-aktivitenin başlangıç noktası, yüzeydeki serbest atomların çözünmesinden kaynaklandığını göstermektedir. Bu türler başlangıçta element formlarında olsalar bile, hızla eşdeğer hidritlerine indirgenirlerdi. Hunter ve ark (1991) tarafından, bu hidrit moleküllerinin bir şekilde anotların aşırı bozulmasına neden olduğuna inanılmaktadır. Hiperaktif anotların homojen bir kristalografik şekilde çözündüğü gösterilmiştir. Sulu ortamda rapor edilmemiş olmasına rağmen, çözünmüş metal hidritlerin, alüminyum hidrür oluşumunda bir reaksiyon ara ürünü olarak hareket edebileceğine inanılmaktadır. Bu durumda, çözünmenin alüminyum korozyonu ve polarizasyon özellikleri üzerinde dramatik bir etkisi olduğu da söylenebilir. Alüminyum çözünmesinin meydana geldiği potansiyellerde: (i) hidrojen gazı çıkışı termodinamik olarak mümkündür (ii) üretilen miktar mekanizmaya bağlıdır ve rapor edilmiştir. Alkali ortamlarda hiper-aktivite için potansiyelin bölgede özellikle yüksek olması gerekmektedir (iii) hidrojen gazı çıkış hızı da elektrolit ortamına bağlıdır. Alkali ortamda özellikle, hidrojen gazı çıkışı hemen belirgindir ve 5-20 cm³ / dak miktarının üretildiği gösterilmiştir.

Ambat ve ark (2004), bir makrosistem ZEISS optik mikroskop kullanılarak NaCl içinde bir haddelenmiş Al-Fe-Si-Mn alaşımının korozyon reaksiyonlarını gözlemlemiştir. Bunlar, aralarında değişen farklı alüminyum krater derinliklerinde korozyon ve hidrojen oluşumunun yerinde gözlemlerini gerçekleştirdi.

Aşınmış numunenin yüzeyi SEM ile karakterize edildi. Yazarlar Fe, Mn ve Si intermetalik parçacıklarının katodik reaksiyonlar için katalitik bölgeler olduğu sonucuna varmışlardır. SEM görüntülerinden, incelenen tüm derinliklerde intermetalik parçacıklar 10 µm'den daha küçük görünmektedir. Yazarlar ayrıca yüzeydeki yüksek parçacık yoğunluğu ve çözünen madde miktarının yüzeyde alaşımın büyüklüğüne göre çok daha büyük bir çukurluğu olduğunu kanıtladılar.

Goncharov ve Andreev (2006), Na₂SO₄ solüsyonunda Al-1% Sn alaşımının korozyonunu gözlemlemek için bir DCM-130 video kamera (1.3 Mpix çözünürlükte) kullanmışlardır. SEM görüntüleme saf Sn'in kapanımlarını belirlemek için korozyon deneylerini izlemiştir. . Yazarlar video gözlemlerinden hidrojenin katodik evriminin sadece inklüzyonlara yoğunlaştığını, alüminyumun anodik çözünmesinin ise kalan yüzeydeki oksit filminden geçtiğini belirtti. Zhao ve Frankel (2007), potansiyelin bir fonksiyonu olarak Al-Zn-Cu-Mg alaşımlarının korozyon sürecini inceledi.

Bryant ve Greenfield (2006) da underfilm alüminyum korozyonunu tespit etmek için elde tutulan bir UV muayene lambası kullanarak basit bir floresan yöntemi kullandılar.³⁴ Teknik, 8-hidroksikinolin-5-sülfonik asitle Al (III) kompleksinin floresansını kullandılar.

Ayrıca Pidaparti ve ark (2008), NaCl'de uçak alüminyum alaşımı AA 2024-T3 (Al-Cu-Mg-Zn alaşımı içeren Si, Mn, Cr) korozyonu sırasında hem uzamsal hem de zamansal olarak pH indüklü floresansı araştırdı. ³³ Yazarlar, boya içeren metal numuneye bir UV ışığı döküldüğünde metal numunenin izlendiği floresan görüntülemeyi gerçekleştirdi. Numunenin çeşitli bölgelerindeki pH değişikliklerine karşılık gelen bir dizi görüntü bir CCD kamera ile yakalanmıştır.

Ma ve ark (2014), Al – 1Mg – 0.1 Ga – 0.1 Sn ve Al – 1Mg – 1Zn – 0.1Ga – 0.1Sn (ağırlıkça%) anotlarının, korozyon davranışını incelemiş ve Al – hava bataryası için batarya performansı araştırmışlardır. 2 M NaCl, 4 M NaOH ve 7 M KOH çözeltisi elektrolit olarak denenmiştir. Bu çalışmada iki alaşım arasındaki fark çinko alaşım elementinin varlığıdır. Sonuç olarak, en uygun

elektrokimyasal özelliklerin Al – 1Mg – 1Zn – 0.1Ga – 0.1Sn alaşımında olduğu ve alkali çözeltilerle kıyaslandığında, alaşımın 2 M NaCl'de düşük korozyon hızına sahip olduğu görülmüştür. 2 M NaCl'de deşarj sırasındaki yüksek anodik verim, EIS ile belirlenen yüksek polarizasyon direncinden kaynaklıdır. 4 M NaOH içinde alaşım yüksek pil potansiyeli oluşturmuştur

Wang ve ark (2015) alüminyum hava pilleri için alkali etilen glikol solüsyonunda dikarboksilik asit bileşiklerinin, yani süksinik asit (SUA), adipik asit (ADA) ve sebasik asit (SEA), etkisini incelemiştir. Bu çalışmada dikarboksilik asitlerin ilave edilmesinin, ticari AA5052 alüminyum alaşımının anodunun hidrojen gazı hızını düşürdüğü görülmektedir. AA5052 alüminyum alaşımı, dikarboksilik asit katkıları içeren alkali etilen glikol çözeltisinde daha iyi elektrokimyasal aktiviteye ve daha iyi deşarj performansına sahiptir. ADA, üç dikarboksilik asit katkısı arasında, AA5052 anodunun korozyonu için en iyi inhibisyon etkisine sahiptir. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR), dikarboksilik asitlerin ve alüminyum iyonlarının koordinasyon kompleksleri oluşturabildiğini ortaya koymaktadır. Kuantum kimyasal hesaplamaları, ADA'nın daha düşük bir enerji boşluğuna, ADA'nın alüminyum iyonları ile en güçlü etkileşime sahip olduğunu göstermektedir.

Cho ve ark (2015), sunduğu çalışmada, 2N5 ticari sınıf alüminyumun (% 99.5 saflık) alaşım elementleri içerdiğinden dolayı, 4N yüksek saf dereceli alüminyumdan (% 99,99 saflık) daha düşük pil performansı gösterdiği görülmüştür. 2N5 sınıfı Al'in alaşım elementlerinin oluşturduğu oksit katmanı, bekleme durumunda pil voltajını azaltmıştır. Ayrıca, pilin genel çalışma gerilimi olan 1.0 V deşarj akımını ve akü verimliliğini de azaltır. Her ne kadar, 2N5 sınıfı Al'in oksit tabakası, deşarj voltajını 0.8 V'a kadar düşürse, bu durum, korozyon reaksiyonunu azaltarak, akım yoğunluğunun ve pil verimliliğinin geliştirilmesine yol açar. Bu çalışma, alüminyum pil için anot olarak 4N sınıfından daha ucuz olan 2N5 dereceli Al'in kullanılma olasılığını göstermektedir.

Liu Ve ark (2017), bir derleme yayınlamışlardır, bu derlemede Al-Hava teknolojisinin alüminyum anot, hava katodu ve elektro-katalizörlerden elektrolitlere ve inhibitörlere kadarki temelleri, zorlukları ve son gelişmeleri sunulmaktadır. İlk olarak, geçiş metali elemanları ile alüminyum alaşımlarını gözden geçirmişlerdir ve bazı alaşım elementlerinin Al'in korozyonunu azalttığı ve batarya performansını geliştirdiği gösterilmiştir. Katot için ek olarak, Pt, Ag vb. soy metallerin oksijen indirgeme / yükseltgeme için elektro-katalitik aktif malzemeler olduğunu fakat bu metaller pahalı olduğundan dolayı bu metallerle geçiş metallerinin (Fe, Co, Ni vb) birlikteliğinin etkili olduğu kapsamlı çalışmalar vurgulanmaktadır. Ayrıca, elektrolit için, Al-Hava pillerinde sulu ve susuz elektrolitlerin uygulanması tartışılmıştır. Bu arada, elektrokimyasal performansı artırmak için elektrolite inhibitörlerin eklenmesi de araştırılmaktadır.



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Çalışma elektrotu: Anot olarak saf alüminyum (%99,5) ticari AA6013 ve AA7075 alüminyum alaşımları kullanılmıştır. Kullanılan alaşımların kimyasal kompozisyonları şu şekildedir:

Çizelge 3.1. Al, AA6013 Ve AA7075 alaşımlarının kimyasal kompozisyonu

	%Si	%Cu	%Mn	%Zn	%Fe	%Ti	%Mg	%Cr
Saf Al	-	-	-	-	-	-	0,5	-
AA6013	0,90	0,95	0,56	0,07	0,50	0,01	1,02	0,01
AA7075	0,40	1,60	0,30	5,50	0,50	0,20	2,50	0,30

Katot olarak: FeNi mesh (60 mesh, 0.14 mm)

Karşı elektrot: 1x1 cm² yüzey alanına sahip platin levha karşı elektrot olarak kullanıldı.

Referans elektrot: Standart gümüş elektrot (Ag/AgCl, 3 M KCl) referans elektrot olarak kullanıldı.

Ön işlem çözeltisi: Etanol, saf su

Gümüş Katkılama işleminde kullanılan elektrolit: 0,1 M ve 0,75 µM AgNO₃ (Sigma-Aldrich %99,5) sulu çözeltisi kullanıldı.

Katkı: Etilen Glikol çözeltisi (0,25-1 M).

Ölçümlerde kullanılan elektrolit: Glikol (0-1M) + 4 M NaOH

Ultra sonic banyo: Titanyum yüzeyinin temizlenmesi işleminde kullanıldı.

Vakumlu Etüv: Oluşturulan elektrotların kurutulması ve saklanması için kullanılmıştır.

Elektrokimyasal analiz cihazı (CHI 604D): Elektrokimyasal testler için

XRD Karakterizasyonu (X-Işını Kırınımı (Rigaku Smart Lab.)): Elektrotların kristal yapılarının analizi için kullanılmıştır.

EDX ölçümü: Yüzeyde bulunan elementlerin yüzde içeriğini belirlemek için kullanılmıştır.

Temas açısı ölçümü (KSV Attension ThetaLite TL 101 Optical Tensiometer): Elde edilen elektrotların yüzey temas açısını belirlemek amacıyla kullanılmıştır.

Elektrokimyasal analiz cihazı (CHI 660C): Galvanostatik testlerin yapılması için kullanıldı.

3.2. Metot

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması:

Anot için: iki tip elektrot hazırlandı; $0,785 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip silindirik çalışma elektrotlarının elektriksel iletkenliği bakır elektrik teli ile sağlanmış ve çözeltiye temas eden yüzeyi hariç polyester ile kaplanmıştır. İkincisi, silindirik elektrotlardan kesilen $6,28 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip levhadır. Yüzey mekanik olarak zımpara kâğıtları (100-1200 grit) ile parlatıldı. Daha sonra damıtılmış su ile temizlendi ve filtre kâğıdı ile kurutuldu.

Katot için: Çalışma elektrodu, FeNi mesh (60 mesh, 0.14 mm) idi. Test çözeltisine maruz kalan elektrotun yüzey alanı $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 'dir. Etanol, damıtılmış su ile temizlendi ve filtre kâğıdı ile kurutuldu. Elektrokimyasal testler, cihazına bağlanarak gerçekleştirildi.

3.2.2. Gümüşün Kimyasal Kaplanması (Ag K.K.):

Katotta gümüş kaplama, kimyasal bileşimi 0,1 M AgNO_3 olan bir banyo çözeltisi kullanılarak kimyasal olarak gerçekleştirildi. İndirgeme, derişikamonyak çözeltisi ve %30 glikoz çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Gümüş nitrat çözeltisi, renk siyahtan saydamlaşana kadar derişik amonyak çözeltisi ile titre edildi. Daha sonra çözeltiye %30 glikoz çözeltisi ilave edildi. Çalışma elektrotları bu çözeltiye farklı (5-30 dakika) zamanlarda maruz bırakıldı.

3.2.3. Gümüşün Elektrokimyasal Kaplanması (Ag E.K.)

Elektrotlar (FeNi mesh) 0.75 μM Ag solüsyonuna (AgNO_3) daldırıldı ve daha sonra gümüş nano-partiküller -0.8V sabit potansiyelde farklı (100-600 saniye) zamanlarında yüzeye kaplandı.

3.2.4. Gazometre ve Korozyon Hızı Testi

Al, AA7075 ve AA6013 yüzey alanı 6.283 cm^2 (1 cm çap x 1,5 cm yükseklik) olan silindirler halinde kesilerek hazırlanmaktadır. Alaşımlar 4 M NaOH içeren ortamlarda $25 \pm 1^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 1800s bekletilerek açığa çıkan hidrojen gazı büret içerisine toplanarak oluşan hidrojen gazı hacmi kaydedilmiş bu hacimden hidrojen gaz oluşum hızı (G_{H_2}) hesaplanmıştır. Uygun elektrolitin belirlenmesi için, aynı testler farklı derişimde (0,25-1 M) Glikol içeren 4 M NaOH içerisinde de gerçekleştirildi. Ayrıca çözelti içerisinde bekletilmeden önceki ve sonraki kütleleri belirlenerek korozyon hızı (C_R) hesaplanmaktadır. Hidrojen gazı oluşum hızı (G_{H_2}) ve korozyon hızı (C_R) eşitlikleri şu şekildedir.

$$G_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}}{At} \quad (3.1)$$

Hidrojen gazı oluşum hızı (G_{H_2}) birimi $\text{ml cm}^{-2} \text{ dk}^{-1}$, A yüzey alanı (cm^2), V_{H_2} hidrojen gaz hacmi (ml), t ise bekleme süresidir (dk).

3.2.5. Galvanostatik Anodik Çözünme Testi

10- 50 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda galvanostatik anodik çözünme testi yapıldı. Anotların ağırlığı hem deşarj öncesi hem de sonra ölçüldü. Anot kullanımı ve kapasite yoğunluğu aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Anot verimliliği (\% Ua)} = 100It/(\Delta mF/9) \quad (3.2)$$

$$\text{Kapasite yoğunluğu} = (3600 \text{ It}/\Delta m) \quad (3.3)$$

I akım, Δm kütle kaybı, F faraday sabiti ve t zaman (s)

3.2.6. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrotların elektrokimyasal performansı 4 M NaOH içerisinde incelenmiştir. Test çözeltisi atmosfere açık koşullarda ve sıcaklık termostatlarda (Nuve BS 302 seri numarası 03-0033) 298 K'de sabit tutuldu. Elektrokimyasal ölçümler bilgisayar kontrolü altında CHI (604D) elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak yapıldı. Üç elektrot tekniği kullanıldı. Yardımcı ve referans elektrotlar olarak sırasıyla bir platin tabakası ($1 \times 1 \text{ cm}^2$ yüzey alanı ile) ve Ag / AgCl (3 M KCl) elektrotları kullanıldı. Anot için; 4 M NaOH içinde 3600 s boyunca tüm elektrotlar için zamanla açık devre potansiyeli değişimi (E_{ocp}) gözlemlendi. 450-2250 s sonra açık devre potansiyelinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapıldı. 450-2250 s sonra anodik ve katodik polarizasyon eğrileri kaydedildi. Uygun elektrolitin belirlenmesi için, aynı testler farklı derişimde (0,25-1 M) Glikol içeren 4 M NaOH içerisinde de gerçekleştirildi. Katot için, kimyasal ve elektrokimyasal kaplanmış elektrotların siklik voltamogramları, en etkili kaplama süresini belirlemek için 4 M NaOH içine alındı. Aynı şekilde, farklı zamanlarda kaplanmış ve katodik elektrotlar için açık devre potansiyelinde 4M NaOH içinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapıldı. Frekans aralığı 10^{-2} - 10^5 Hz arasındaydı ve genlik 5 mV idi. EIS parametreleri, eşdeğer devre oluşturulmuş ve deney sonuçları ZView programı kullanılarak fitlenmiştir. Katodik polarizasyon eğrilerinde tarama oranı 1 mV / s ile alındı.

3.2.7. Yüzey Karakterizasyonu

Elektrotların yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile araştırıldı. SEM görüntüleri yüksek vakumda ve 20.00 kV EHT'de bir Zeiss (Supra 55) SEM cihazı kullanılarak alınmıştır. Elektrot yüzeylerinin kimyasal bileşimi,

SEM cihazının bir parçası olan enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi (EDS) ile belirlendi. EDS ölçümü tam alan olarak alınır. Elektrotların faz analizinin yapısı, CuK α radyasyonu ($\lambda = 1.54\text{\AA}$), 40 kV tüp gerilimi, 35mA tüp akımı ve 0.02 ° / dk tarama hızı ile PAN analitik EMPYREAN model XRD cihazı kullanılarak X-ışını difraktometrisi incelendi. Ayrıca anot yüzeyinde sıvı temas açısı KSV Attion ThetaLite TL 101 Optik Tensiyometre ile belirlendi.

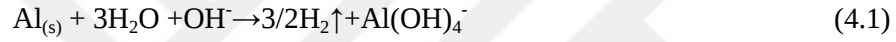
3.2.8. Pil Testleri

Tam hücre testi için, bu deneylerde kendinden tasarlanmış tam hücre düzeneği kullanıldı. Alüminyum alaşımları (AA7075), anot elektrodu olarak kullanılmış ve elektrotlar (FeNi mesh, Ag kaplı ve Ag katkılı), hava katodu elektrotu olarak oluşturulmuştur. 4 M NaOH elektrolite maruz kalan tüm elektrotların alanı 1x1 cm² idi. Tam hücreli voltaj deşarj çıkışlarını değerlendirmek için deşarj testi yapıldı. 50 mAcm⁻² sabit akım yoğunluğunda bir Galvanostatik deşarj testi yapıldı. Aynı test 0,75 M glikol ilaveli 4 M NaOH içerisinde de gerçekleştirildi.

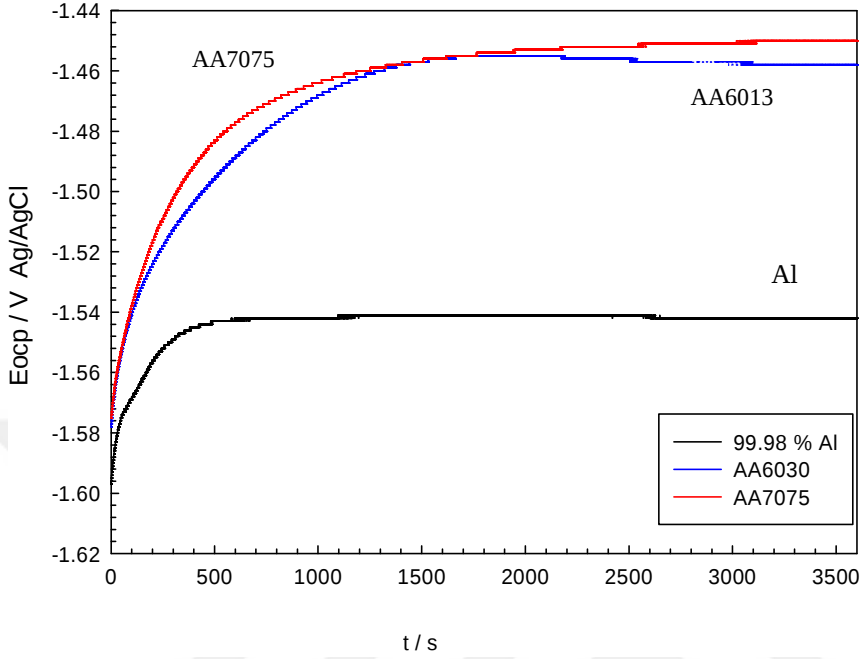


4. BULGULAR VE TARTIŞMA**4.1. Uygun anot alaşımının seçilmesi****4.1.1. Açık devre potansiyelinin zamanla değişimi**

Alüminyumun oksidasyon reaksiyonu, Al-Hava pillerinin temelini oluşturur. Bazik ortamda, alüminyumun +3 değerine (+2,3 V) yükseltgenirken oksijen (+0,40 V) katot yüzeyinde indirgenir. Bu iki reaksiyon sonucu kurulan denge altı elektron transfer ederek ve enerji üretir (+2,7 V). Her ne kadar Al-Hava pilleri alkali ortamda diğer ortamlara kıyasla daha çok etkinlik gösterse de, alkali ortamda Al-Hava pilinin etkinliği alkali korozyonundan dolayı azalır (eşitlik 4) .



Alüminyum iyonları (Al^{+3}), alkali çözelti içerisine geçer. Bazik ortamdan dolayı Al^{+3} iyonları $\text{Al}(\text{OH})_3$ formunu oluşturur. OH^- iyonlarının varlığında, $\text{Al}(\text{OH})_3$ formu yüksek çözünürlük sabiti ile $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ formu haline dönüşür. $\text{Al}(\text{OH})_3$, küçük iyonlaşma sabitine sahiptir ($\log K = -33$). Bu nedenle iyonlarına ayrışma olasılığı düşüktür. Çözeltide $\text{Al}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{+4}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$ ve $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{+5}$ kolloidal yapılarının oluşması da mümkündür (Kraytserg ve ark, 2013), (Liu ve ark, 2015), (Liu ve ark, 2015). Alüminyum yüzeyinde $\text{Al}(\text{OH})_3 / \text{Al}(\text{OH})_4^-$ dengesi pasif tabaka oluşturur. Bu dengenin kurulduğu zamanı öğrenmek için alınan Al, AA6013 ve AA7075 alüminyum elektrotlarının açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1. Al ve AA6013, AA7075 için 4 M NaOH içerisinde açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi.

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi, saf alüminyum açık devre potansiyeli $-1,59$ V’da başlar ve açık devre potansiyeli 450 s sonunda $-1,53$ V’a ulaşır. 900 s sonra, $-1,54$ V’da sabit kalır. Her iki alaşım için açık devre potansiyeli $-1,57$ V civarında başlamaktadır. AA6013 ve AA7075’nin açık devre potansiyeli 450 saniye sonunda sırasıyla $-1,51$ V ve $-1,49$ V’dur. 900 s sonunda ise $-1,48$ V ve $-1,47$ V’dur. 1800 saniye sonunda açık devre potansiyeli her iki alaşım için de $-1,46$ V civarındadır. Bu süreden sonra açık devre potansiyelleri dengeye gelmeye başlar. Her iki alaşımın açık devre potansiyeli saf alüminyumla kıyaslandığında, alaşımların açık devre potansiyellerinin daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir. Alaşım elementleri açık devre potansiyelini pozitif değerlere kaydırmıştır. Bu durum alkali korozyonunu önlemektedir. Şekilde de görüldüğü gibi saf alüminyumun çözünerek (Al^{+3}) çözeltiye geçmesi alaşımlara göre daha fazla eğilim göstermektedir. Bu

durum saf alüminyum elektrodun daha çabuk tükenmesine sebep olur. Bu durumda alaşım elementlerinin önemli rol oynadığı görülmektedir.

4.1.2. Gazometre testi ve korozyon hızı testi

Alkali ortamda, alüminyum su ile eşitlikteki (4.1) gibi korozyona uğrar. Böylelikle $H_{2(g)}$ pil tepkimesinin yanı sıra açığa çıkar. Korozyon reaksiyon her zaman termdinamik açıdan istemlidir. Alüminyumun korozyonundan dolayı, anodik çözünme olur ve alüminyumun kütle kaybı Faraday yasalarından hesaplanandan daha fazladır (eşitlik 4.2).

$$Q = \int Idt = mnF \quad (4.2)$$

Bu tarz kısıtlamaların üstesinden gelebilmek için, alüminyum anot karakteristiğini anlamak gerekir. Böylelikle özelliklerinin artırılması ile pil performansı artırılabilir. 4 M NaOH çözeltisinde hidrojen gazı oluşma hızı ($G_{H_2} / \text{ml cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) ve korozyon hızı ($\text{mg cm}^{-2} \text{sa}^{-1}$) her elektrot için ayrı ayrı (Al, AA6013 ve AA7075) eşitlik 3.4'e göre hesaplanarak çizelge 4.1. de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Al, AA6013 ve AA7075 için 4 M NaOH içerisindeki hidrojen gazı oluşma hızı ($G_{H_2} / \text{ml cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) ve korozyon hızı ($\text{mg cm}^{-2} \text{sa}^{-1}$)

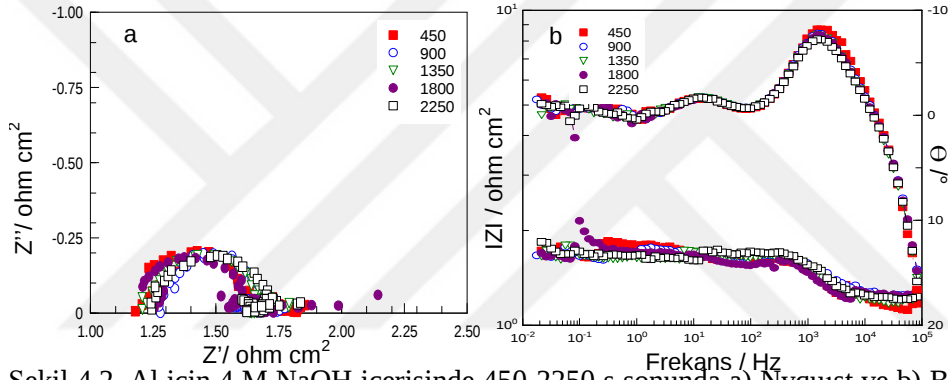
Anotlar	Al	AA6013	AA7075
Korozyon hızı ($\text{mg cm}^{-2} \text{sa}^{-1}$)	1289,89	270,5	216,8
G_{H_2} ($\text{ml cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	1,0316	0,168	0,129

Çizelge 4.1.' de görüldüğü gibi, saf alüminyumun korozyon hızı alaşımlardan beş kat daha fazladır. Benzer şekilde, hidrojen gaz oluşum hızı da oldukça fazladır. Alaşım elementleri korozyon hızını ve hidrojen gazı oluşum

hızını azaltmaktadır. AA7075 kompozisyonu korozyon hızı ve hidrojen gazı oluşum hızı konusunda AA6013 alaşımından daha iyidir.

4.1.3. Elektrokimyasal Ölçümler

Şekil.4.2' de saf alüminyumun 4 M NaOH içerisindeki Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Açık devrenin zamanla değişimine göre belirlenen sürelerde impedans ölçümleri alınmıştır. Her impedans ölçümü 450 s arayla gerçekleştirilmiş ve 2250 s'ye kadar ölçüm alınmıştır.

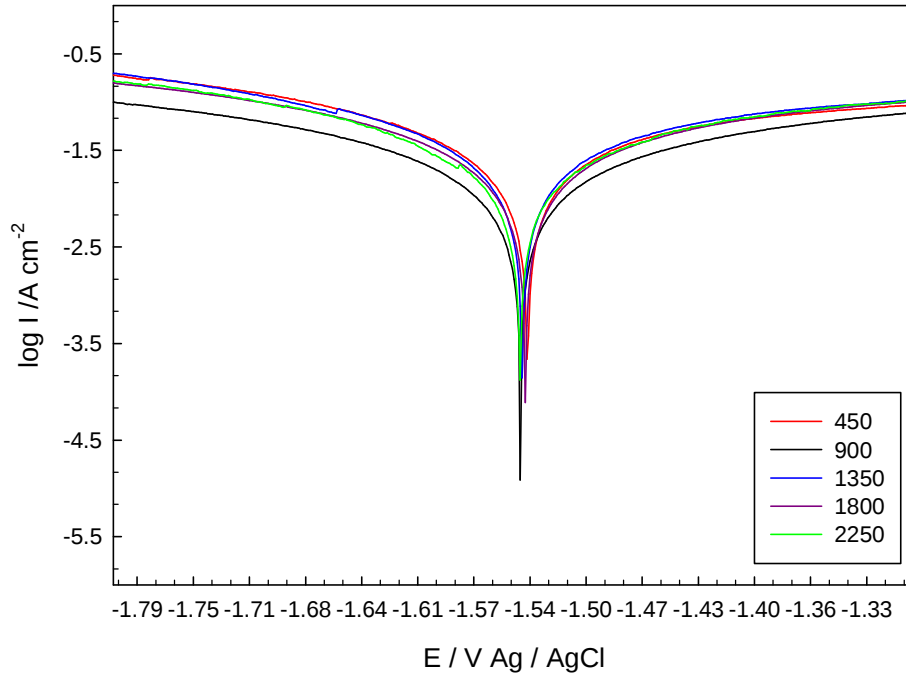


Şekil 4.2. Al için 4 M NaOH içerisinde 450-2250 s sonunda a) Nyquist ve b) Bode eğrileri.

Eğrinin başladığı noktada direnç, çözelti direncidir (R_s). Eğrinin yatay eksenini kestiği yerden elde edilen direnç değeri; yük aktarma direnci (R_{ct}), difüzyon tabaka direnci (R_{dl}) ve diğer tüm birikmiş türlerin direnci (korozyon ürünleri, mevcut moleküller veya iyonlar vb.) (R_a) olarak gösterilir ve bunların toplamı olan R_{por} alkali korozyon sonucu oluşan gözenek direncidir ($R_{por} = R_{ct} + R_{dl} + R_a$). Oksit filminin direnci ise (R_f) şeklindedir. Tüm bunları içeren direnç ise polarizasyon direncidir (R_p), ($R_p = R_{por} + R_f$).

Şekil 4.2 'de Saf alüminyumun Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Saf alüminyumun direncinin oldukça düşük olduğu ve 450 saniye sonunda dengeye geldiği anlaşılmaktadır. 2250 saniyeye kadar olan ölçümlerde polarizasyon

direncinde ($0, 533 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) değişiklik görülmemektedir. Şekil 4.3' de Şekil 4.2'de görülen saf aluminyuma ait impedans eğrileri ile paralel sürelerde alınmış akım-potansiyel eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.3. Al için 4 M NaOH içerisinde 450-2250 s sonunda akım-potansiyel eğrileri.

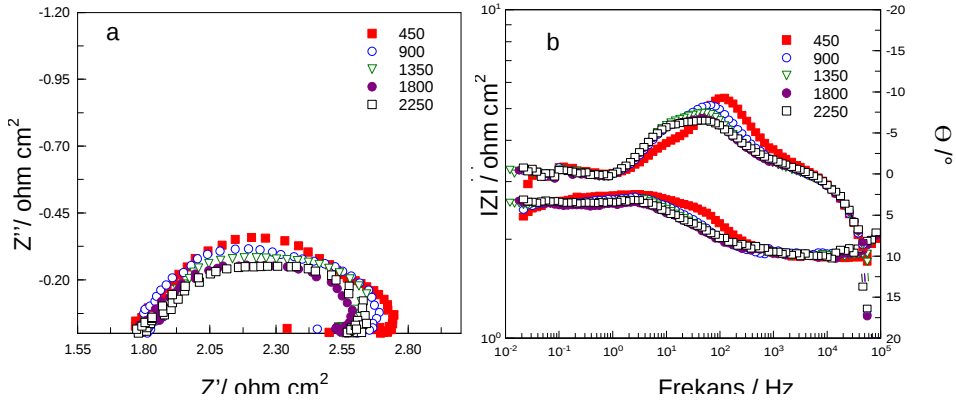
Şekil 4.3' de saf aluminyuma ait akım-potansiyel eğrilerinin zamana göre değişimi görülmektedir. -1,79'dan -1,54'e kadar olan bölgede katodik akım, -1,54'den -1,33'e kadar olan bölgede anodik akım görülmektedir. Saf alüminyum zamanla çözeltide çok çabuk dengeye gelmekle beraber I_{kor} ve E_{kor} değerleri zamanla çok az da olsa değişiklik göstermektedir. Anodik ve katodik akımların çakışarak lineer olduğu bölgeden 50mV sağ ve soldan akımın 10 kat arttığı yerler baz alınarak uzatılan çizgilerin kesiştiği noktaya gelen potansiyel korozyon E_{kor} potansiyelidir. Bu potansiyeldeki akım değeri ise korozyon (I_{kor}) akımıdır. Çizelge 4.2' de saf aluminyuma ait E_{kor} ve I_{kor} değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.2. Saf alüminyumun E_{kor} ve I_{kor} değerleri.

süre (s)	$-E_{kor}$ (V)	I_{kor} (mA cm ⁻²)
450	1,542	40,33
900	1,546	42,10
1350	1,545	48,68
1800	1,543	43,36
2250	1,596	46,15

Çizelge 4.2' de görüldüğü üzere saf alüminyumun E_{kor} ve I_{kor} değerleri zamanla değişiklik göstermiş bunun nedeni alüminyumun 4M NaOH içerisinde yüzeyinde gerçekleşen çözünme /oluşma tepkimeleridir. Birbirini takip eden bu dengeler hem impedans hem de akım-potansiyel eğrilerinde kendini göstermektedir.

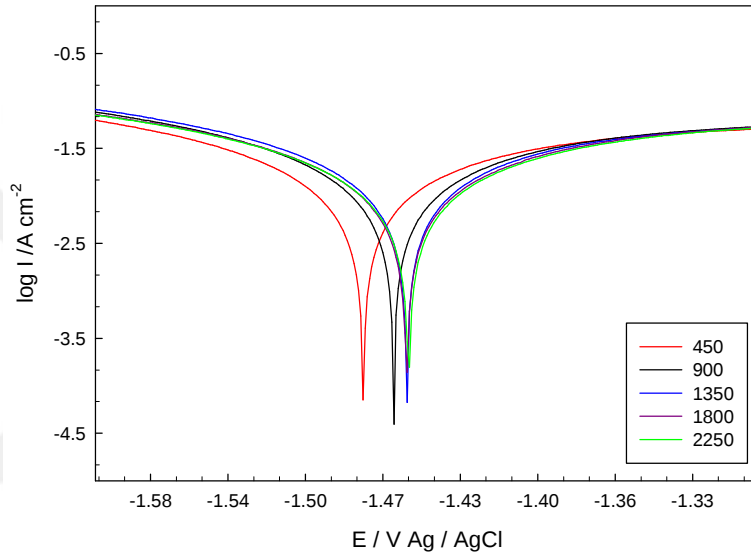
AA6013 alaşımının 450-2250 s aralığında 4 M NaOH içerisindeki Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.4'de görülmektedir.



Şekil 4.4. AA6013 için 4 M NaOH içerisinde 450-2250 s sonunda a) Nyquist ve b) Bode eğrileri.

Şekil 4.4 'deki eğrilere bakıldığında anot tepkimesi sırasındaki polarizasyon direnci değişimleri görülmektedir. Bode eğrisine bakıldığında

ilerleyen sürelerde faz açılarının tepe noktası düşük frekans bölgesine kaymaktadır. Bu da alüminyum Al(OH)_3 tabakasının yanında alaşım elementlerinde oksitlerinin oluştuğunu göstermektedir. İmpedans eğrilerine paralel sürelerde açık devrede alınan akım-potansiyel eğrileri ise Şekil 4.5’de görülmektedir.



Şekil 4.5. AA6013 için 4 M NaOH içerisinde 450-2250 s sonunda akım-potansiyel eğrileri.

Akım-potansiyel eğrilerine bakıldığında E_{kor} değerinin zamanla daha pozitif değerlere kaydığı ve 1800 s sonrasında -1,45V’da sabitlendiği net bir şekilde görülmekte ve Şekil 4.4’ü desteklemektedir. E_{cor} 'un pozitif değerlere kayması bize metalin alkali ortam korozyon davranışları hakkında bilgi vermektedir. Zamanla alüminyumun pil tepkimesi uyarınca çözünmesi sonucu yüzeyde kısmen koruyucu kolloidal $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ filmi (eşitlik 1) ve alaşım oksitleri oluşmaktadır. Alkali korozyonu sonucu Al(OH)_4^- iyonu oluşmaktadır(eşitlik 4) . Filmin oluşumu Al(OH)_4^- oluşumunu kısmen baskılamakta ve alkali korozyonunu

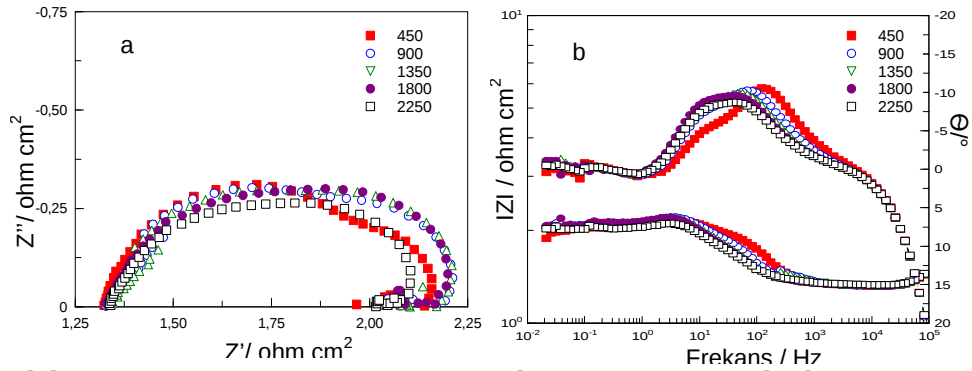
kısmen önlemektedir. 1800 s sonrasında sistem istikrarlı hale gelmektedir. Çizelge 4.3’de AA6013 alaşımına ait E_{kor} ve I_{kor} değerleri verilmektedir

Çizelge 4.3. AA 6013 alaşımının E_{kor} ve I_{kor} değerleri

süre (s)	$-E_{kor}$ (V)	I_{kor} (mA cm ⁻²)
450	1,479	30,12
900	1,465	33,02
1350	1,459	33,12
1800	1,459	33,12
2250	1,460	42,10

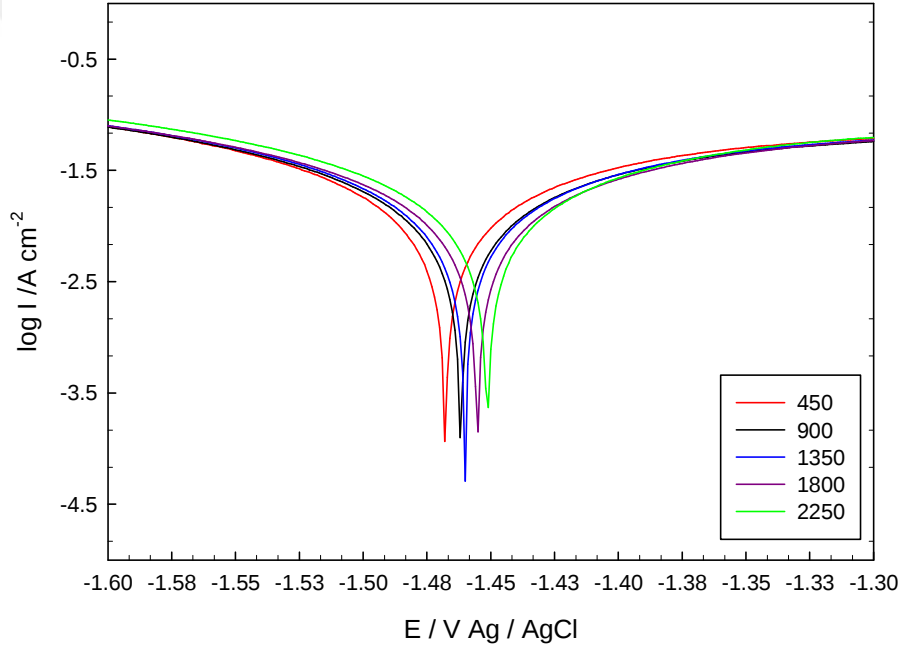
Çizelge 4.3’ de görüldüğü gibi AA6013 alüminyum alaşımı saf alüminyuma kıyasla daha (1350, Saniye sonrasında) daha istikrarlıdır. İçerisinde bulunan alaşım elementleri E_{kor} değerlerini saf alüminyuma kıyasla daha pozitif değerlere kaydırmış ve I_{kor} değerini azaltmıştır.

AA7075 alaşımının 450-2250 s aralığında 4 M NaOH içerisindeki Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.6’ da görülmektedir.



Şekil 4.6. AA7075 için 4 M NaOH içerisinde 450-2250 s sonunda akım-potansiyel eğrileri.

Şekil 4.6'daki eğrilere bakıldığında anot tepkimesi ile yüzeyde ürünlerin dengeye gelmesi sırasında polarizasyon direnci değişimleri Nyquis eğrisinde görülmektedir. İlerleyen sürelerde looplar düşük frekans bölgesine kaymaktadır. Bu da alüminyum Al(OH)_3 tabakasının yanında alaşım elementlerinde oksitlerinin oluştuğunu ve bazik ortamda ilerleyen zamanlarda çözeltiye Al(OH)_4^- iyonun kontrollü olarak geçtiğini göstermektedir. Saf alüminyuma ve 6013 alaşımına kıyasla polarizasyon dirençleri artmıştır. İmpedans eğrilerine paralel sürelerde açık devrede alınan akım-potansiyel eğrileri ise Şekil 4,7'de görülmektedir.



Şekil 4.7. AA7075 için 4 M NaOH içerisinde 450-2250 s sonunda akım-potansiyel eğrileri

Akım-potansiyel eğrilerine bakıldığında E_{kor} değerinin zamanla daha pozitif değerlere kaydığı ve 2250 s sonunda -1,45V'da sabitlendiği net bir şekilde görülmekte ve Şekil 4.6 'ı desteklemektedir. E_{cor} 'un pozitif değerlere kayması bize metalin alkali ortam korozyon davranışları hakkında bilgi vermektedir. Zamanla

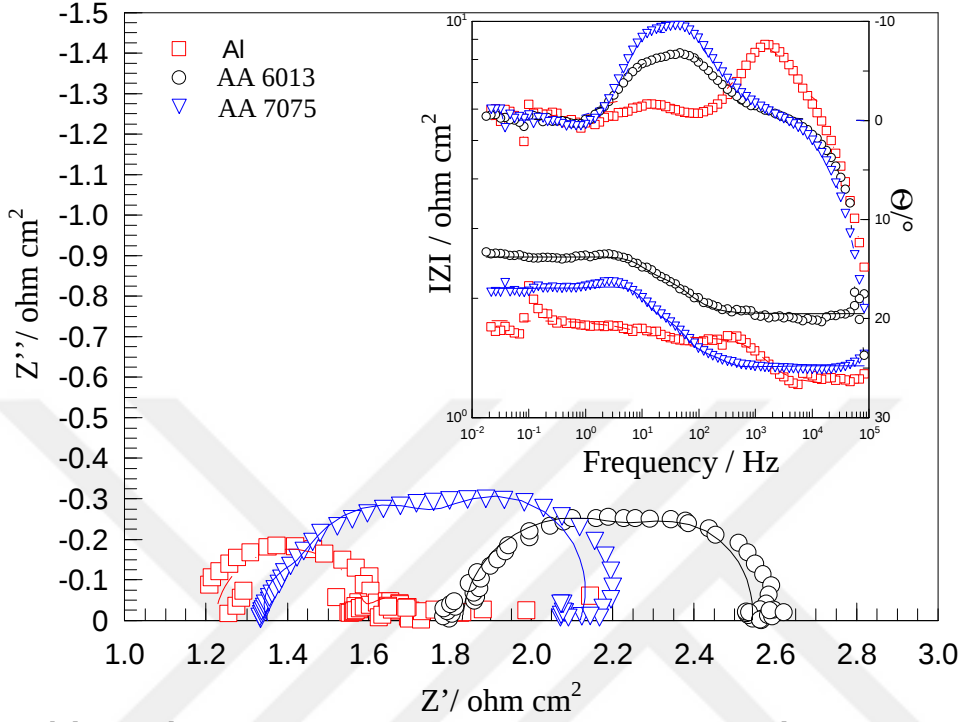
aluminyumun pil tepkimesi uyarınca çözünmesi sonucu yüzeyde kısmen koruyucu kolloidal $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ filmi oluşmaktadır (eşitlik 1.7). Alkali korozyonu sonucu $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ iyonu oluşmaktadır (eşitlik 1.9) . Filmin oluşumu $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ oluşumunu kısmen baskılamakta ve hidrojen gazı oluşumunu azaltmaktadır. 1800 s sonrasında sistem istikrarlı hale gelmektedir. Çizelge 4.4’de AA7075 alaşımına ait E_{kor} ve I_{kor} değerleri verilmektedir

Çizelge 4.4. AA 7075 alaşımının E_{kor} ve I_{kor} değerleri

süre(s)	$-E_{\text{kor}}(\text{V})$	$I_{\text{kor}}(\text{mA cm}^{-2})$
450	1,468	37,09
900	1,462	34,46
1350	1,460	36,04
1800	1,455	35,26
2250	1,451	38,84

Çizelge 4.4’ de görüldüğü gibi AA7075 aluminyum alaşımı zamanla E_{kor} değerini gitgide daha pozitif değerlere kaydırmıştır. Bu da zaman içerisinde korozyona karşı dayanıklılığında artış olduğunu göstermektedir. İçerisinde bulunan alaşım elementleri E_{kor} değerlerini diğer elektrotlara kıyasla daha pozitif değerlere kaydırmış ve I_{kor} değerini azaltmıştır.

Şekil 4.8’de Al , AA6013 ve AA7075 aluminyum elektrotlarının 1800 saniye sonundaki Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.8. Al, AA6013 ve AA7075 için 4 M NaOH içerisinde 2250 s sonunda a)Nyquist ve b) Bode eğrileri.

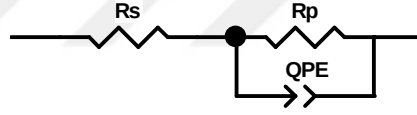
Şekil 4.8’de, Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri gözlemlenmiştir. Saf alüminyumun polarizasyon direncinin (R_p) çok düşük olduğu anlaşılmaktadır. 1800 s’de polarizasyon direnci (R_p) $0,533 \Omega \text{ cm}^2$ ’dir. Saf alüminyum (Al) yüzeyi üzerinde $\text{Al}(\text{OH})_3 / \text{Al}(\text{OH})_4^-$ çözelti dengesine sahip olan film oluşumuna atıfta bulunur. Eşdeğer devre Şekil 4.9.a 'da verilmiştir. Kapasitans değerleri de Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Şekil 4.8’de alaşımların (AA6013 ve AA7075) Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri görülmektedir. Şekil 4.9.b 'de, alaşımların eşdeğer devresi verilmiştir. Kapasitans değerleri Çizelge 4.5’de verilmiştir. Alaşımların polarizasyon dirençleri (R_p), saf alüminyumdan daha yüksektir. AA6013 ‘ün R_p değeri 1800 s’de $0,753 \Omega \text{ cm}^2$ ’dir. Bu direnç artışı, alaşım elementlerinin yüzeyde koruyucu tabaka oluşturduğunu göstermektedir. Diğer taraftan, AA7075’in R_p değeri 1800 s’lerde

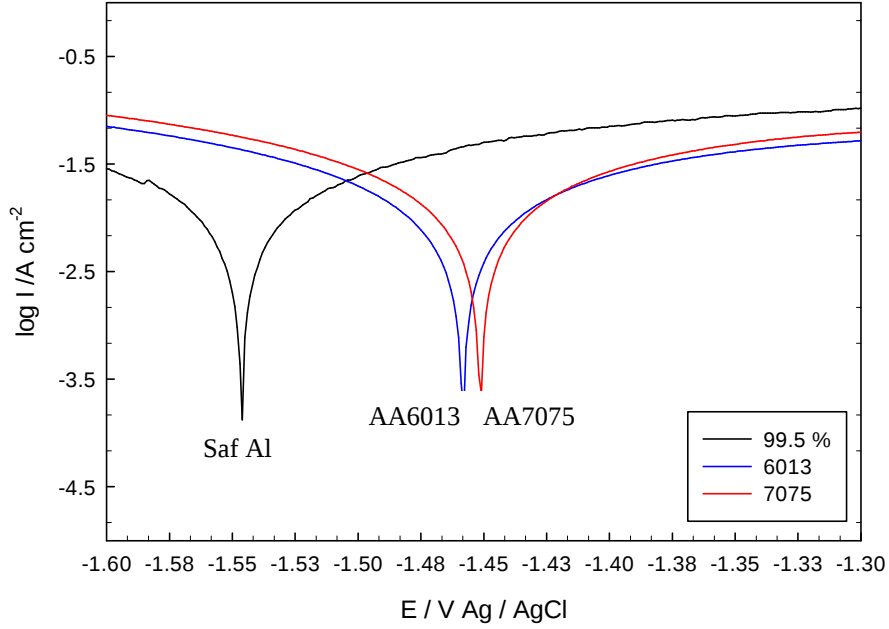
0,767 $\Omega \text{ cm}^2$ 'dir. Çizelgedeki n değerleri de yüzeyin homojenliği hakkında bilgi verir. Bu değer bire yaklaştıkça, alaşımların yüzeyinde oluşan filmin daha homojen olduğunu gösterir. Yüzeyde oluşan bu yapılar Temas açısı yöntemi ve EDS / Haritalama ile aydınlatılmaktadır. İmpedans eğrisine paralel akım potansiyeli eğrileri Şekil 4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Al, AA6013 ve AA7075 elektrotların impedans ölçümlerine ait fit değerleri.

	Süre (s)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q ($\Omega^{-1} \text{ s cm}^2$)	n	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)
Al	1800	1,223	29505	0,75	0,533
AA6013	1800	1,832	65206	0,99	0,753
AA7075	1800	1,625	59552	0,99	0,767



Şekil 4.9. Eşdeğer devre



Şekil 4.10. Al, AA6013 ve AA7075 için 4 M NaOH içerisinde 1800 s sonunda akım-potansiyel eğrileri.

Akım-potansiyel eğrilerine bakıldığında alaşımların E_{kor} değeri saf alüminyuma kıyasla daha pozitif değerlerdedir. AA7075 alaşımı kullanılan elektrotlar içerisinde korozyon potansiyeli bakımından en soy değerlerde olanıdır. Çizelge'de saf, AA6013 ve AA7075 elektrotlar için E_{kor} ve I_{kor} değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.6. Al, AA 6013 ve AA 7075 elektrotlarına ait 1800 s sonundaki E_{kor} ve I_{kor} değerleri.

süre (s)	$-E_{kor}$ (V)	I_{kor} (mA cm ⁻²)
Al	1,596	46,15
AA6013	1,460	42,10
AA7075	1,451	38,84

Korozyon tepkimesi alüminyum-hava pillerinde, deşarj sırasında anodun metal kaybına neden olmaktadır. Korozyonun önlenmesi için alüminyum içerisine (% 99,95safılıkta) alaşım elementleri eklenerek farklı alaşımlar oluşturulması ve elektrolitin içerisine inhibitör ilavesi gerçekleştirilebilir. Alaşım içerisine ilave edilen katkılar hidrojen aşırı gerilimi oluşturarak açık devre potansiyelini daha pozitif (soy) değerlere kaydırarak hidrojen gazı oluşumunu azaltabilir. Bu tür katkılara, katodik safsızlıklar adı verilir Mg, Mn, Cu, Si, Zn, Ti, Cr ve Fe bu tarz katkılara verilebilecek örneklerdendir. Özellikle bu alaşım elementleri korozyon karakteristiğini doğrudan etkilemektedir Ayrıca bu katkılar alüminyumdan daha düşük erime sıcaklığı nedeniyle (Mn hariç) alüminyumun alkali çözelti içerisinde kontrollü çözünürlüğünü sağlamaktadır (Wang ve ark, 2015), (Doche ve ark, 1997). Çizelge 4.6' daki değerlere bakıldığında E_{kor} değeri en soy potansiyellerde olan elektrot AA7075 alaşımıdır. Yine aynı şekile en düşük I_{kor} değeri AA7075 alüminyum anota aittir. İçlerinde en korozyona dayanıksız elektrot saf alüminyum (Al) elektrottur.

4.1.4. Galvanostatik Anodik Çözünme Testi

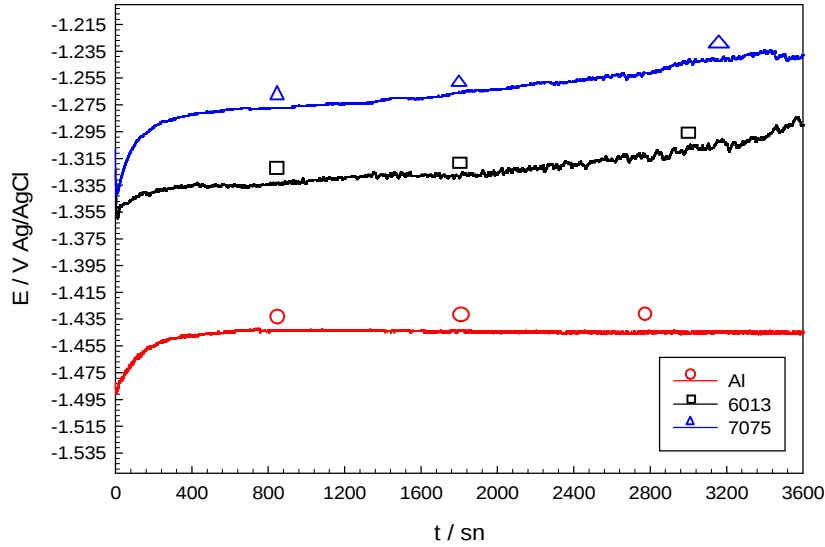
Çizelge 4.7, 10-50 mAcm^{-2} akım yoğunluğunda alüminyumun galvanostatik anodik çözünme testini göstermektedir. Bu test yarım pil hücresinin anodik davranışdır. Bu test, anotların etkinliklerini karşılaştırmak için tasarlanmıştır. Galvanostatik deşarj performansı (Anodik Çözünme) 3600 saniye boyunca alındı.

Çizelge 4.7. Al, AA6013 ve AA7075 anotların galvanostatik deşarj performansı (t=3600s).

	Δm (g)	Akım yoğunluğu (mA cm ⁻²)	Ortalama deşarj potansiyeli (V)	Kapasite yoğunluğu (mA h g ⁻¹)	%Ua
Al	0.038	10	-1.526	263	8.83
AA6013	0.022	10	-1.472	454	15.2
AA7075	0.021	10	-1.432	476	15.9
Al	0.042	20	-1.513	476	15.9
AA6013	0.019	20	-1.417	1052	35.3
AA7075	0.018	20	-1.405	1111	37.3
Al	0.048	30	-1.491	625	20.9
AA6013	0.032	30	-1.393	937	31.4
AA7075	0.015	30	-1.390	2000	67.1
Al	0.045	40	-1.470	888	29.8
AA6013	0.033	40	-1.371	1212	40.6
AA7075	0.017	40	-1.360	2352	79.0
Al	0.046	50	-1.442	1086	36.4
AA6013	0.034	50	-1.281	1470	49.3
AA7075	0.018	50	-1.233	2.777	93.2

Her elektrot için deşarjdan önce ve sonra kütleler kaydedildi ve kütle kaybı hesaplandı. Ortalama deşarj gerilimleri (V) gözlendi. Kapasite yoğunluğu

(mAh g⁻¹) ve anot kullanımları (Ua%), faraday yasasına göre oluşturulan eşitlik (3.6)-(3.7) 'e göre hesaplanmıştır. Deşarj akımının artmasıyla kapasite yoğunluğu (mAh g⁻¹) ve anot kullanımları (Ua%) artmıştır. Öte yandan, kütle kaybı artmış ve ortalama deşarj voltajı (V) daha pozitif olan değerlere kaymıştır. Kapasite yoğunluklarının (mAh g⁻¹) ve anot kullanımlarının (Ua%) en iyi değerleri 50 mAcm⁻² akım yoğunluğunda görülür. Ayrıca, tüm akım yoğunluğunda kapasite yoğunluklarının (mAh g⁻¹) ve anot kullanımlarının (Ua%) en iyi değerleri AA7075'e aittir. Kapasite yoğunluklarının (mAh g⁻¹) ve anot veriminin (Ua%) en düşük olanı, tüm akım yoğunluğunda saf alüminyuma aittir. AA7075 ticari anodunun çeşitli çalışmalarda geliştirilen katotlarla uyumu, pilin özellikle 50mAcm⁻²'de daha büyük bir akım yoğunluğunda verimli çalışmasını sağlayacaktır.



Şekil 4.11. Al, AA6013 ve AA7075 anotların 4 M NaOH içerisinde, 50mAcm⁻²'de galvanostatik deşarj performansı (t=3600s).

Bu testte amaç şu şekilde olmalıdır; alüminyum kaybı, yüksek deşarj oranlarında bile üretilen enerjiden daha fazla olmamalıdır. Faradik verim için

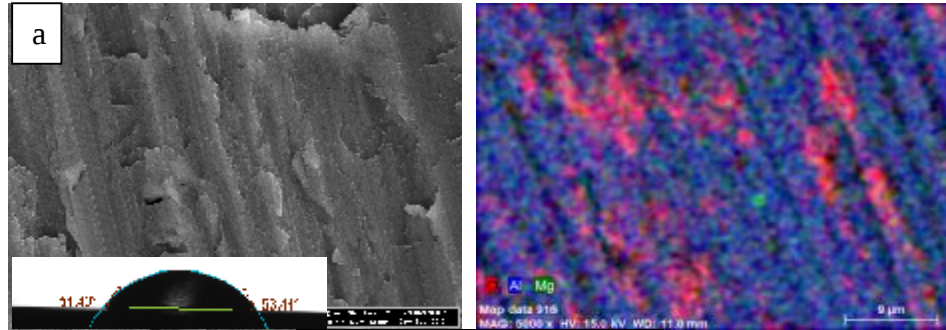
deşarj sırasında açık devrede düşük korozyon oranı sağlanmalıdır. Şekil 4.11, 50 mAcm^{-2} akım yoğunluğunda Al, AA6013 ve AA7075 anotlarının galvanostatikdeşarj grafiğini göstermektedir. Zamanla ortalamadeşarj gerilimlerinin (V) değişmesi Şekil 4.11 'de görülmektedir. Stabiliteye rağmen, saf alüminyum diğerlerine göre çok hızlı çözünmektedir. Alaşımların potansiyelleri alaşım elementleri ile daha pozitif kayar ve kütle kaybı daha azdır. AA7075 ile ortalama potansiyel (-1,233 V)'dur, diğerlerinden daha pozitif değerde olduğuna dikkat edilmelidir. Tüm örnekler arasında AA7075 ile en iyi performans elde edilir. Kapasite yoğunluğu 2777 mAhg^{-1} 'ye ulaşmaktadır ve anot verimliliği (% U_a) % 93,2'ye ulaşmaktadır. L. Fan şirketinde al. alüminyum anotların farklı tanecik özelliklerinin oda sıcaklığında eşit kanal açısı presleme (ECAP) ile hazırlanmış ve farklı akım yoğunluğunda ($10\text{-}50 \text{ mAcm}^{-2}$) anot kullanımı hesaplanmıştır. Alaşımdaki tane yapısının anodun etkinliğini etkilediği görülmüştür (Doche ve ark, 1997). Bu alaşımların geliştirilmişdeşarj özellikleri, alaşımdaki Cu, Mg ve Zn elementlerinin işbirliğinden kaynaklanabilir. AA6013 'in saf alüminyumdan daha iyi olmasına rağmen AA6013 anodu, AA7075 'nin performansını geçmemiştir.

4.1.5. Yüzey Karakterizasyonu

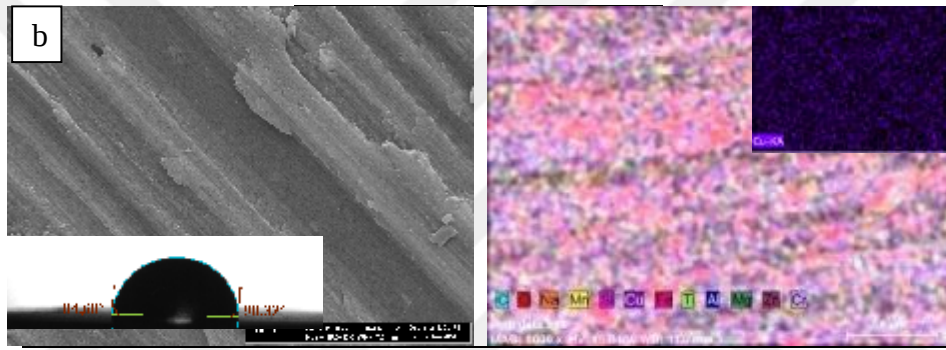
Si, Cu, Mn, Zn, Fe, Ti, Mg ve Cr alaşımlı elemanların farklı oranlarının Al-Hava pil anot malzemesi üzerindeki etkisini araştırmak için yüzey analizleri yapılmıştır. Şekil 6, 7 ve 8'de, üç anodun numuneleri mekanik olarak parlatılmıştır. SEM ve haritalama dedektörü altında, atomik yapıdaki alaşım matrisi dağılımı gözlemlenmiştir. Sıvı içinde olduğu gibi katı yüzeylerde de serbest yüzey enerjisi oluşur (Antonietti, 2003). Katı yüzey ıslatılabilir veya bir sıvı ile ıslatılmaz özelliklere sahiptir, bu durum temas açısı yöntemi ile anlaşılabilir. Katı maddenin yüzey karakterizasyonu için en hassas yöntemlerden biri katı-sıvı-gaz fazı sınırında belirlenen temas açısı yöntemidir. Bunun için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Temas açısının büyüklüğü önemlidir (Mohamed ve ark, 2015). Mükemmel bir ıslanma için temas açısı (Θ) $\Theta = 0^\circ$ olmalıdır. Bu durumda, katı yüzeye sıvı yayılır.

Uygulamada $\Theta = 180^\circ$ durum gözlenmez. Sıvı, $\Theta < 90^\circ$ için katı yüzeyi ıslatır veya sıvı, $\Theta > 90^\circ$ için katı yüzeyi ıslatmaz. $\Theta < 20^\circ$ güçlü bir ıslatma olduğu söylenebilir veya $\Theta > 140^\circ$ ıslak olmadığı söylenebilir. Temas açısı büyükse, yüzey daha az ıslanacak ve daha az korozyona maruz kalacaktır. Bu şekilde, korozyon özellikleri ile bağlantı kurulabilir (Liu ve ark, 2016), (Xie ve ark, 2011).

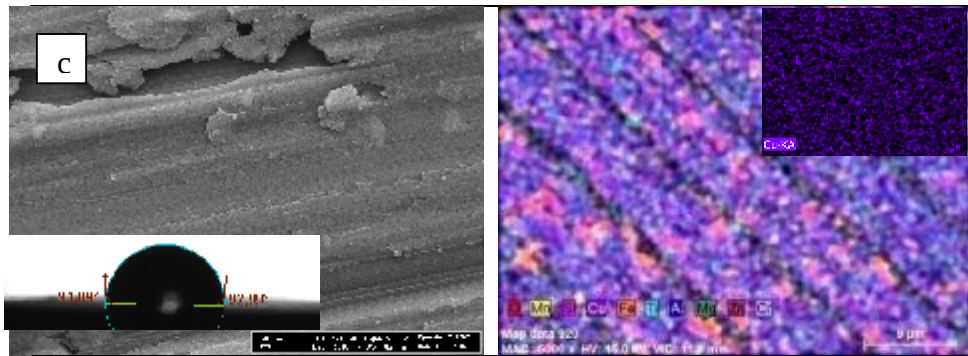




	Al	Al	O	Mg
Wt. %	95,66	3,33	0,99	



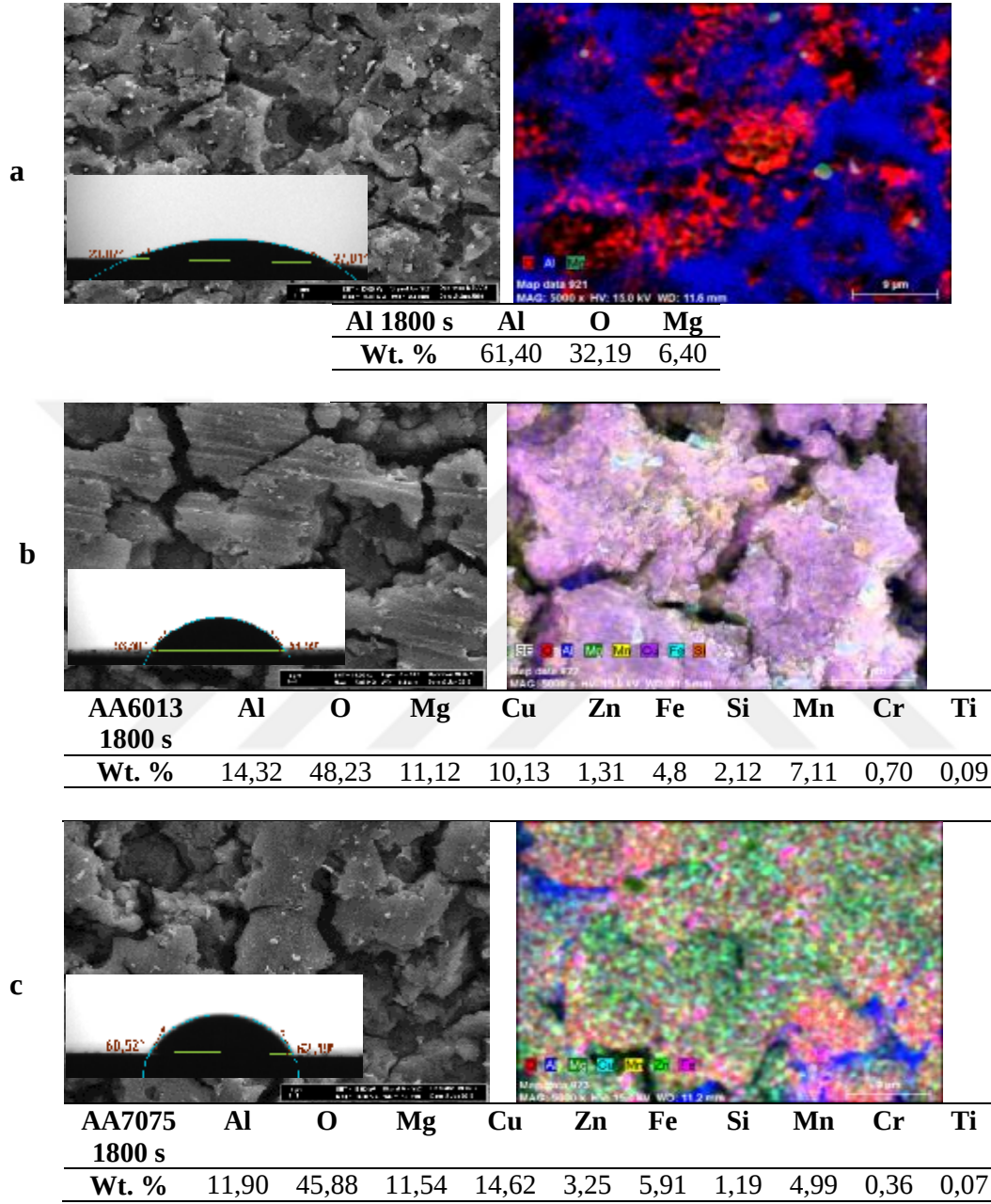
AA6013	Al	O	Mg	Cu	Zn	Fe	Si	Mn	Cr	Ti
Wt. %	92,47	3,05	1,30	0,55	0,63	0,51	0,80	0,51	0,03	0,05



AA7075	Al	O	Mg	Cu	Zn	Fe	Si	Mn	Cr	Ti
Wt. %	93,87	1,80	1,35	0,76	0,33	0,60	0,66	0,43	0,13	0,03

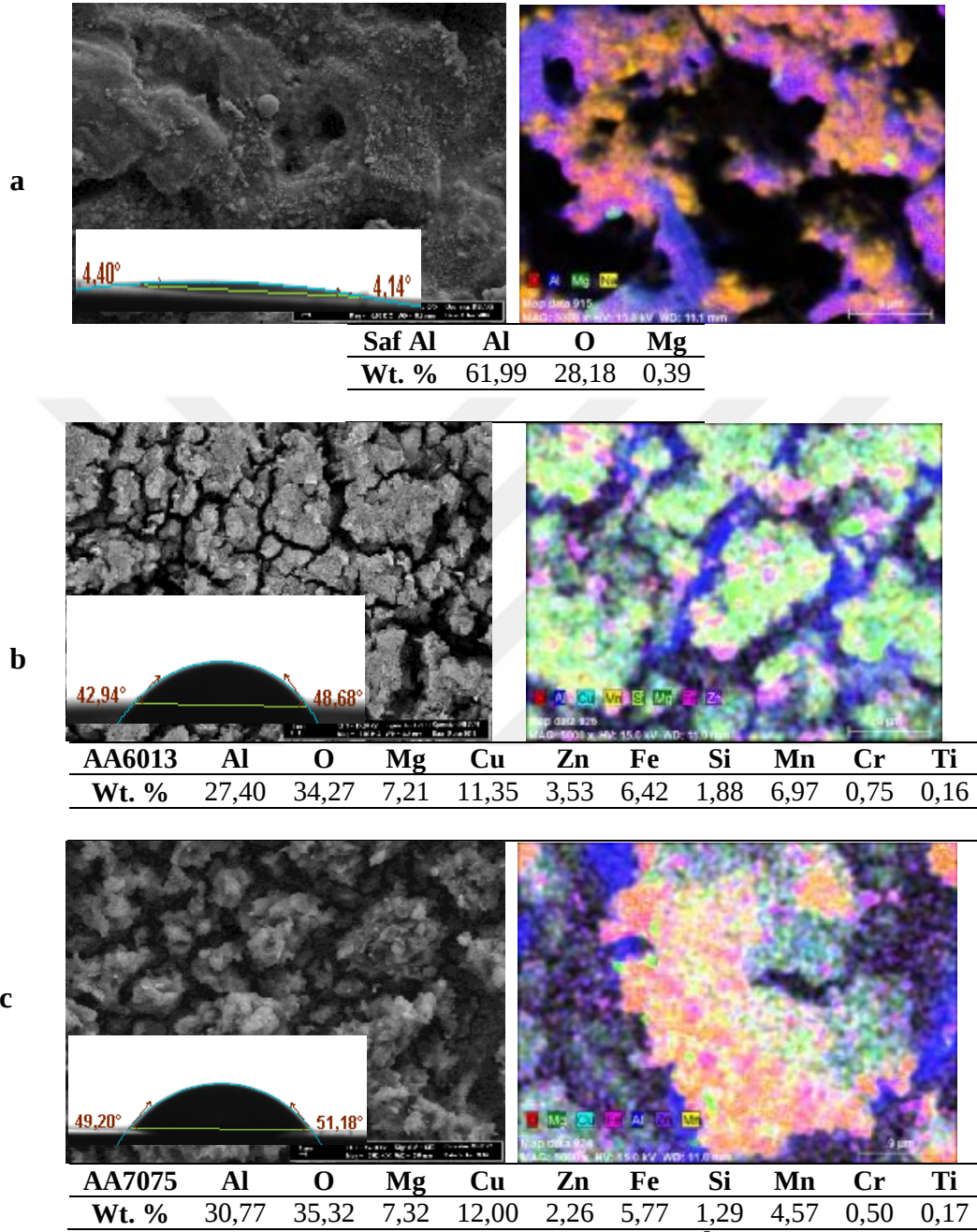
Şekil 4.12. Al (a), AA6013 (b) ve AA7075 (c) anotların SEM, Haritalama, temas açısı görüntüleri ve EDS ölçümleri

Şekil 4.12'de, saf alüminyum ve alaşımların zımparalanmış SEM görüntüleri gösterilmektedir. Bu yapılar belirlenen alan için EDS tarafından da desteklenmiştir. Şekil 4.12 (a) 'da, Al yüzeyindeki oksit tabakasının parçalanmış olduğu görülmektedir. EDS sonuçlarına göre, en yüksek alüminyum oranının saf alüminyuma (% 95,66) ait olduğu görülmüştür. Alüminyum yüzey çok hızlı bir şekilde oksitlendiği için, alüminyum yüzeydeki alüminyum yüzdesi orijinalden daha düşüktür (% 99,5). Az miktarda magnezyumun da bulunduğu görülmüştür. Şekil 4.12 (b-c) 'de, alaşımda mevcut elemanların yüzey dağılımını göstermektedir. İki alaşımın yüzeyinin alüminyum yüzdesi neredeyse aynıdır ve yüzey homojendir. Al, AA6013 ve AA7075'in temas açıları karşılaştırıldığında, en düşük temas açısının saf alüminyuma ait olduğu görülmektedir (52°). AA6013'ün (87 °) ve AA7075'in (91,5°)'dir. Anotlar arasındaki maksimum temas açısı AA7075'e aittir.



Şekil 4.13. 1800 s boyunca 4 M NaOH içine daldırıldıktan sonra Al (a), AA6013 (b) ve AA7075 (c) 'in SEM, Haritalama, temas açısı görüntüleri ve EDS ölçümleri

Tüm örnekler 1800 saniye boyunca 4 M NaOH çözeltisi içinde inkübe edildikten sonra, SEM, Haritalama, EDS ve temas açısı görüntüleri çekildi (Şekil 4.13.). Alaşım elementlerinin etkisi açıktır. Alaşım elementlerinin oranındaki değişiklikler bile pil performansını etkiledi. Alaşım elementlerinin oksidasyon potansiyelini düşündüğümüzde, oksidasyon önceliği aşağıdaki gibidir; $Mg > Al > Ti > Zn > Cr > Fe > Cu > Mn$, ancak bu sıralama beklendiği gibi gerçekleşmez. Bazı elementler, alkali ortamda metal yüzey üzerinde pasif bir oksit tabakası oluşturduğundan, pasif oksit çözünmeyi zorlaştırır. Şekil 4.13.a 'da gösterildiği gibi, Al yüzeyinde alüminyum oranı azalmış oksitlerin ve magnezyumun oranı artmıştır. Ayrıca, alkali korozyon nedeniyle çukurlar oluşmuştur. Bu durum, temas açısını azaltır. Harita görüntüsüne göre, oksitler çukurlar içinde daha büyüktür. Şekil 4.13.b, SEM görüntüsünde daha az çukur görülmekte ve haritada görüldüğü gibi oksitler tarafından yüzeyde koruyucu tabaka oluşmaktadır. Yüzeydeki bakır dağılımı korunan alanlarda açıkça görülebilir. Şekil 4.13.c 'de AA7075, aynı zamanda, saf alüminyumla karşılaştırıldığında daha iyi SEM görüntülerine sahiptir. Dahası, iki alaşımın temas açısı çok fazla düşmemiştir. AA7075'de (diğer alaşımda olduğu gibi) alaşım elementlerinin oranının 4 M NaOH'da arttığı, ancak Mg ve Cu elementlerinin diğerlerine göre yüzeyde daha fazla orana sahip olduğu görülmektedir. Cu ve Mg, NaOH çözeltisinde alüminyum yüzeyinde oksit tabakası oluşturduğundan, bu elemanlar koruyucu olarak kabul edilir. Cu, Al-Hava batarya için özellikle önemlidir. Hidrojen indirgeme potansiyeli bakır indirgeme potansiyelinden daha negatif olduğu için, bakır hidrojen gazının oluşumuna katkıda bulunmaz (Pourbaix,1974). Magnezyumun alüminyuma eklenmesi, muhtemelen magnezyumun silikon gibi elementler içeren bileşikler oluşturması ve böylece katodik bölgelerin hidrojen evrimi için merkez olarak işlev görmesini engellemesi nedeniyle, safsızlığın etkisini iyileştirir. Bu sonuçlar, ayrıca, alaşımların impedansında bulunan üçüncü lob ve n değeri yüzey homojenliği ile uyumludur.



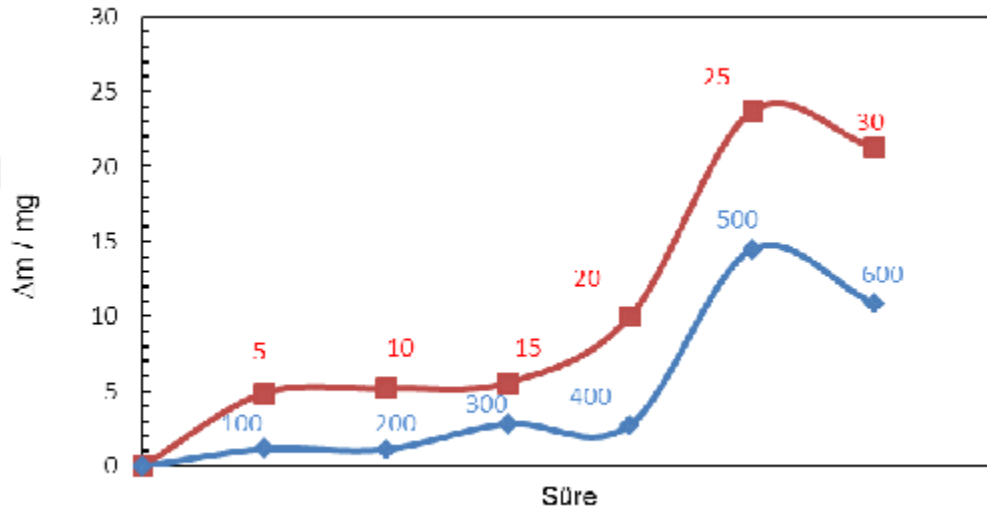
Şekil 4.14. 4 m NaOH'de 3600s boyunca 50 mAc⁻²'de galvanostatik deşarj testinden sonra Al (a), AA6013 (b) ve AA7075(c) 'nin SEM, Haritalama, temas açısı görüntüleri ve EDS ölçümleri

Tüm örnekler 3600 s'de 50 mAcm⁻² sabit akım yoğunluğunda 4 M NaOH'de galvanostatik anodik çözünme testine maruz bırakıldıktan sonra SEM, haritalama, EDS ve temas açısı görüntüleri alındı (Şekil 4.14.). Şekil 4.14.a 'daki SEM görüntülerine göre, Al'in çukur oluşumu önemli ölçüde artmıştır. Temas açısının tamamen düştüğü ve yüzeyin tamamen ıslandığı görülmektedir. Öte yandan, AA6013 ve AA7075 yüzeylerinde uygulanan akım ile çözünmeye zorlanan alaşım elementlerinin oluşturduğu yapılar görülmektedir. Şekil 4.14.b 'de, yüzeyde derin çatlaklar görülebilir ve 25000 kat büyütme, metalin parçacık etkileşimlerinin zayıf olduğunu gösterir. Ek olarak, yüzeyde korozyona karşı direnç sağlayan element yapıları, artan akıma rağmen yüzeyde birikmeye devam etmiş ve AA7075'e göre anodun daha düşük verimine neden olmuştur. Şekil 4.14.c'de AA7075'in yüzeyinde bazı yapıların oluştuğu ve metal atomların sıkı olduğu ve birbirleriyle etkileştiği görülmektedir. Bu yapılar AA7075 yüzeyindeki bulutlar gibidir. Haritalama görüntülerine bakıldığında, bakır egemenliğinin bu yapının temelini oluşturduğu görülmektedir. Bakır ve alüminyumun pil veriminde işbirliği yaptığı açıkça görülmektedir. Bu element, alüminyum ile şaşırtıcı bir şekilde sinerjik etki gösterir. Bu durum korozyon çalışmasında karşılaşılmaktadır. B.D. Mert ve ark (2011), bakırın alüminyumun korozyon üzerindeki etkisini araştırmıştır. Cu tabakası, aşındırıcı ortamın saldırısına karşı bariyer etkisi sergileyerek Al'in korozyon direncini artırır. Bataryalardaki, akımlarda genellikle kullanılan karakteristik alüminyum alaşımı elementleri Mg, Zn, In, Ga ve Sn'dir (Mokhter ve ark, 2015). Bakırın bu elementlere bir alternatif olabileceği görülmektedir. Bu durum diğer deneylerle uyum içindedir. Akımdaki artışla, tüm elementlerin yüzeyden orantılı olarak hareket etmesine ve alüminyumu yüzeye taşımasına izin verilir. Temas açılarının korunduğu görülmektedir, alüminyum hava pillerinin alkali korozyonu azalmış ve batarya performansı artmıştır. Özellikle, AA7075 bu konuda oldukça iyidir.

4.2. Uygun katotun seçilmesi

4.2.1. Kütle artışı testi

Kaplama süresinin kütle değişimine etkisi Şekil 4.15 'de (FeNi mesh üzerinde Ag K.K. (5-30 dakika) ve Ag E.K. (100-600 s)) verilmektedir.



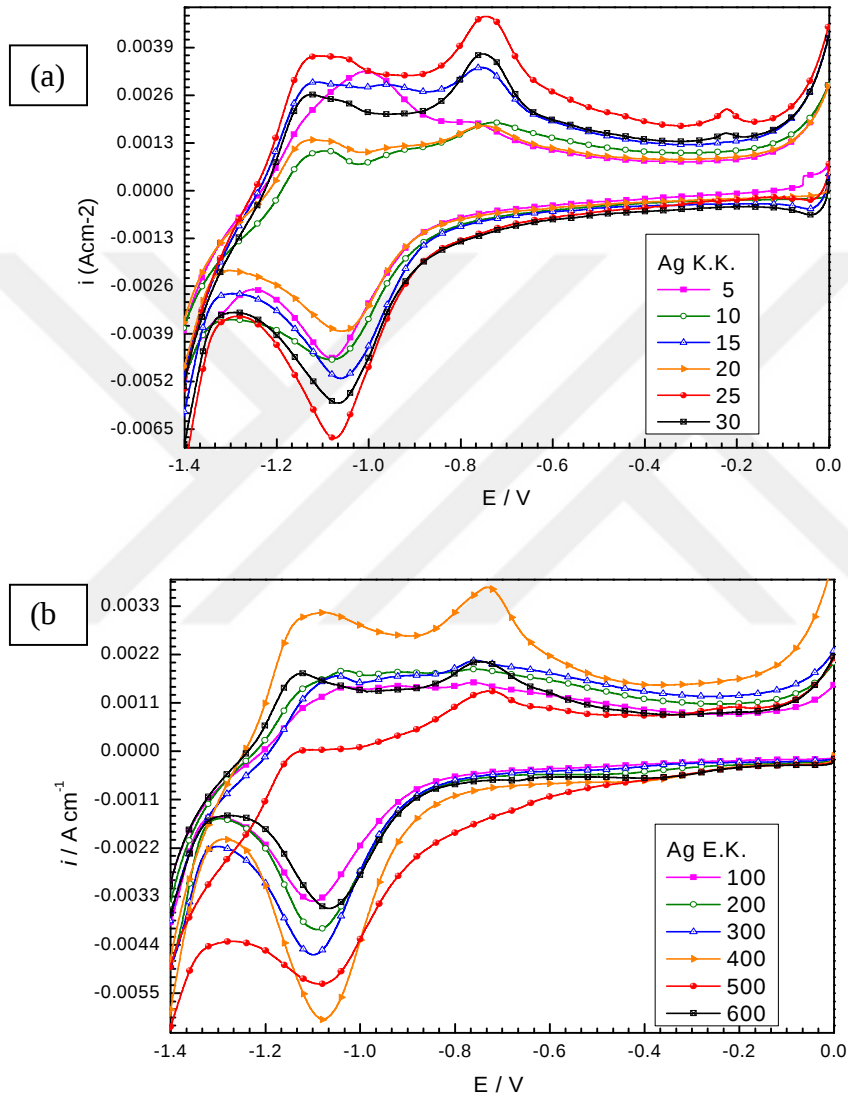
Şekil 4.15. Ag K.K. (5-30 dk.) Ve Ag E.K (100-600 s.) FeNi meshin zaman-kütle değişimi

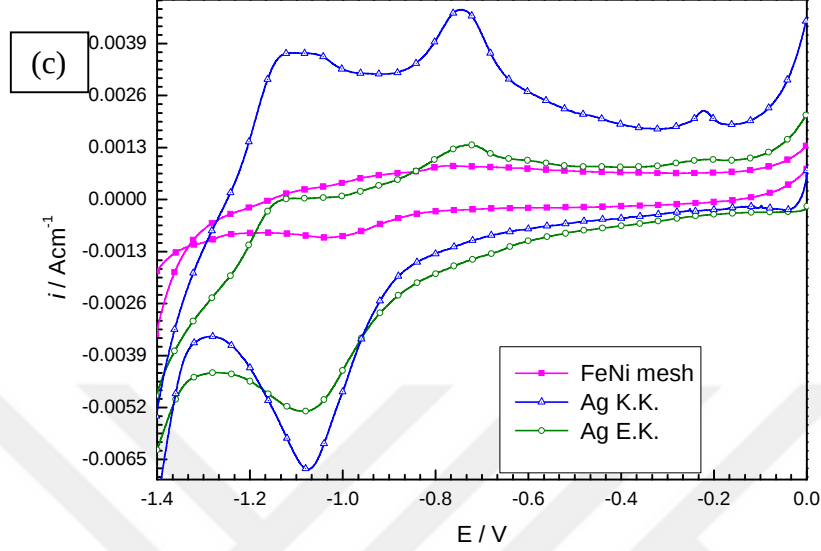
Şekil 4.15'de görülebileceği gibi, kimyasal kaplama dakika ölçeğinde değerlendirilebilir, Elektrokimyasal kaplama ise saniye ölçeğinde gerçekleşir. Bu yüzden elektrokimyasal süreç kimyasal süreçten daha hızlıdır. Kimyasal işlemde en yüksek kütle farkı 25 dakikada (1500 s.) olur. Öte yandan, elektrokimyasal süreçte en yüksek kütle farkı 500 saniyede gerçekleşir.

4.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler

Katotların siklik voltamogramı Şekil 4.16 'da verilmiştir. Bu elektrodlar için, uygun zamanları belirlemek üzere 4 M NaOH içerisinde siklik voltamogram (CV) ölçümleri alınmıştır. CV için üç elektrot konfigürasyonu kullanıldı. Yardımcı

ve referans elektrotlar olarak sırasıyla bir platin tabakası ve Ag / AgCl (3 M KCl) elektrotları kullanıldı.

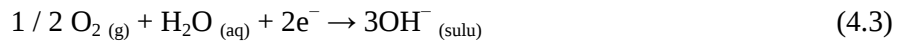




Şekil 4.16. (a) Ag K.K. (5-30 dakika), (b) Ag E.K. (100-600 saniye) elektrotların ve (c) FeNi mesh, Ag K.K. (25 dakika) ve Ag E.K. (500 s) elektrotların 4 M NaOH içinde siklik voltamogramları

Çalışmanın bu kısmının önceliği, bu pil sisteminin katot kısmıdır. Oksijen indirgemesi ve bundan sonra, H^+ indirgeme reaksiyonları katot yüzeyinde gerçekleşir.

Katodik yarı reaksiyonlar:



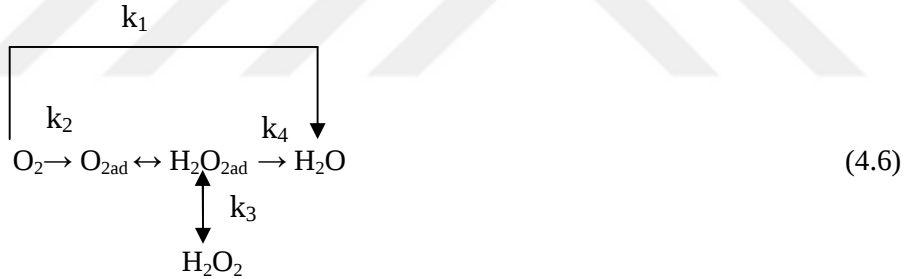
Sulu çözeltilerdeki oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) esas olarak iki yoldan oluşur: O_2 'den H_2O 'ya doğrudan 4-elektron indirgeme yolu ve O_2 'den hidrojen peroksit (H_2O_2) 2-elektron indirgeme yolu. Sulu olmayan aprotik çözücülerde ve / veya alkali çözeltilerde, O_2 'den süperoksit (O_2^-) 1-elektron indirgeme yoluyla da oluşabilir (Zang ve ark, 2009).

İlk elektronlar oksijene (O_2) ulaşır ve süperoksit radikal anyonunun oluşumu (O_2^-) ilk adımdır:



Bu reaksiyon, ya çözelti içindeki türlerin bir reaksiyonu olarak (dış küre reaksiyonu olarak adlandırılır) ya da tepkime maddesi O_2 ve ürünün ($\bullet O_2$) elektrot yüzeyinde adsorbe edildiği bir reaksiyon olarak (iç küre reaksiyonu) devam edebilir. Reaksiyon bir dış küre reaksiyonu olarak ilerlerse (4.5), denge potansiyeli şu şekilde ifade edilebilir:

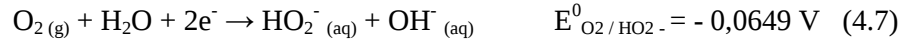
Yüzeydeki O_2 adsorpsiyonundan sonraki adımlar aşağıda belirtilmiştir (Yang ve ark, 2014);



Bu reaksiyon şemasına dayanarak, literatüre göre; Üç reaksiyon yolu mümkündür. Biri, H_2O_2 ara oluşumu olmaksızın sudaki dört elektron ile O_2 indirgenmesidir (hız sabiti k_1). İkinci olası yol, nihai bir H_2O_2 indirgenmesidir (hız sabiti k_2), bu da ya bir ürün (hız sabiti k_3) olabilir ya da daha sonra suya kadar indirgenebilir (k_4), yani seri dört elektron yoluna (Song ve ark, 2008) dönüşebilir.

Bu etkileşimde, pH'ın etkisi denklem (4.7) 'e göre gösterilebilir. Çalışmalar, baziklik arttıkça (pH), oksijen indirgeme bölgesinin, negatife kaydığını

göstermiştir. Temel ortamı pH'a göre ayarladığımızda, denklem aşağıdaki gibi olur; H_2O_2 , (HO_2^- , pH> 11,63) (Ruiz ve ark, 2017).



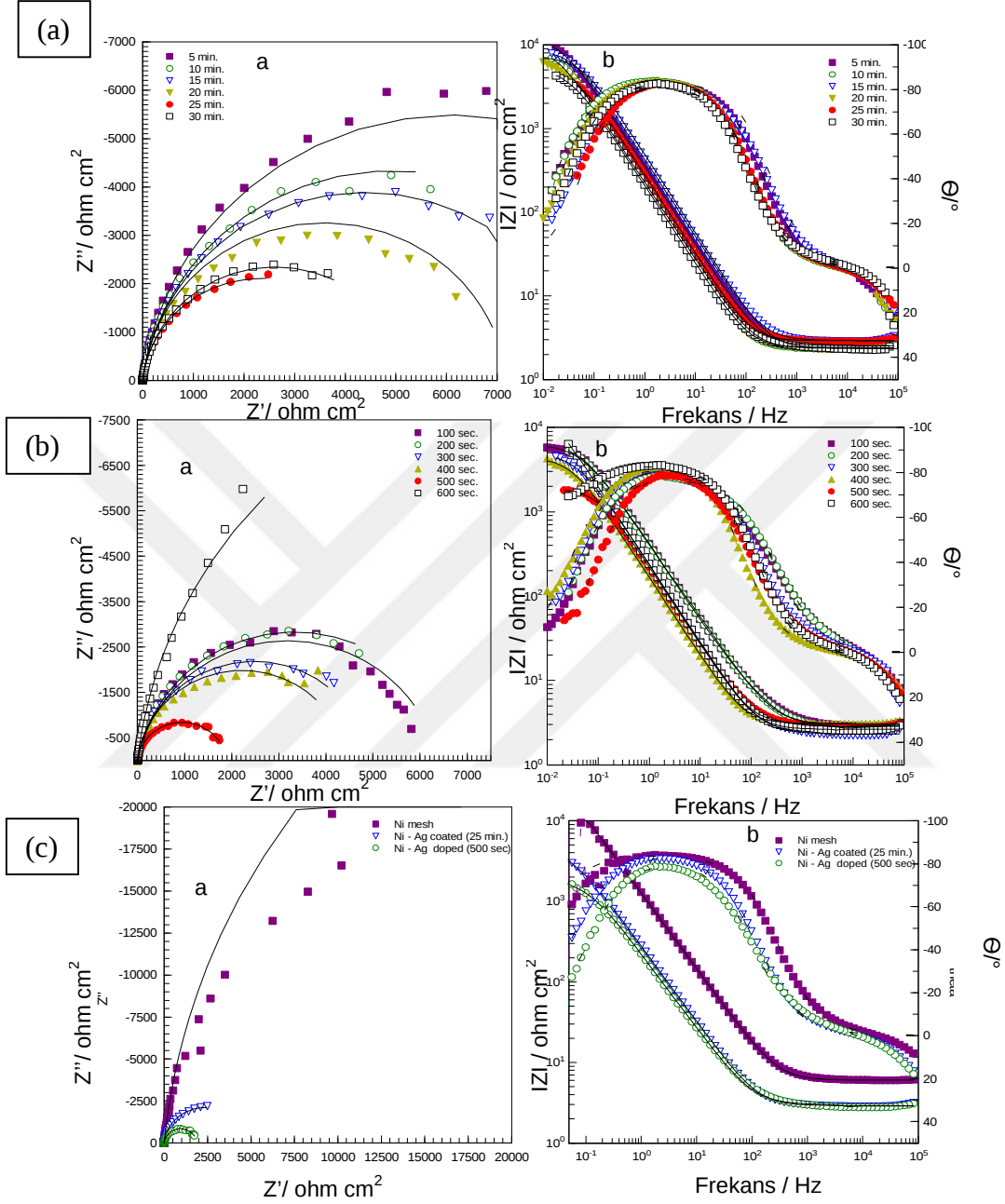
$$E = E^0_{\text{O}_2/\text{HO}_2^-} + 0,0295 \text{ pOH} - 0,0295 \log [\text{HO}_2^-] / \text{pO}_2 \quad (4.8)$$

Hidrojen peroksidin oluşmaya başladığı derişim 10^{-3} M'dir, potansiyel pH 14'de 1atm O_2 basıncı altında SHE'ye karşı 0,0236 V'dir (-0,226 V vs. Ag / AgCl).

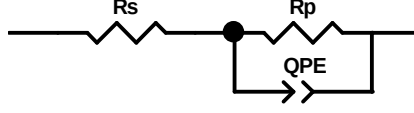
Zhang ve ark. 'a göre: Çözelti fazında $\bullet\text{O}_2^-$ 'nin oluşumu, ORR'nin genel sürecindeki ilk adımıdır, bunu peroksitler oluşturmak için ikinci bir elektron transfer adımı takip etmektedir, daha sonra su oluşumu ile devam eder. Ek olarak; Yang ve arkadaşları, Ag nano-katmanlarının oksijen indirgenmesinin yarı-dalga potansiyelinin -0,20 V (Ag / AgCl'ye karşı)'da olduğunu belirtmektedir. Çalışma, Ag nanokatmanların'ın ORR için mükemmel katalizörler olduğunu ve alkali yakıt hücrelerinde büyük potansiyel sergilediğini göstermektedir. Song et al ayrıca şunu da belirtmektedir: İlk dik dalga, SCE e göre -0,34 V ($E_{1/2}$) potansiyelde görülmektedir ve ikinci indirgeme basamağı $E_{1/2} = -0,78 \text{ V}$ vs SCE dir. Bu 2-elektron indirgenmesi, iki farklı potansiyel aralıkta gerçekleşir ve yüksek alkali ortamda iki tür ORR aktif bölge bulunduğunu düşündürmektedir.

Şekil 4.16 'da görüldüğü gibi, katodik bölgede, -0,2 V vs. Ag / AgCl 'den sonra, akım sıfırın altına düşmeye başlar ve yaklaşık -1,1 V vs. Ag / AgCl'a kadar devam eder. Bu, oksijenin pH'ın etkisiyle indirgenmeye başladığı anlamına gelir. Bunlar, oksijenin hızla azaldığı noktalardır. Hidrojen iyonlarının (H^+) hidrojen gazına (H_2) indirgenme potansiyelinden sonra, akımda keskin bir artış söz konusudur. Literatüre göre (aşırı gerilimler hesaplamalara dahil edilmemiştir), hidrojen gaz çıkış potansiyeli bazik ortamlarda -0,829 V vs. Ag / AgCl 'dir, Şekil 4.16'da görüldüğü gibi, elektrotlar için -1,4 V vs. Ag / AgCl 'den sonra akımda önemli bir artış vardır. Bu potansiyeller, H^+ indirgenme potansiyelleridir.

Şekil 4.16.a'da gösterildiği gibi, kimyasal kaplamada, katodik akım 25 dakika içinde kaplanmış elektrot ile maksimum değerine ulaşır. Benzer şekilde elektrokimyasal kaplama ile (Şekil 4.16.b); katodik akım 500 s'de katkılı elektrot ile maksimum değerine ulaşır. Optimum sürede oluşturulan kimyasal ve elektrokimyasal kaplı elektrotlar, FeNi mesh elektrot ile kıyaslanacak şekilde, Şekil 4.16.c'de karşılaştırılmıştır. Hem kimyasal hem de elektrokimyasal kaplamanın, oksijen indirgemesinin katalitik aktivitesini önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Bununla birlikte, elektrokimyasal gümüş katkılı elektrot daha geniş bir potansiyel aralıkta aktivite sergiler. Katodların 4 M NaOH'sindeki elektrokimyasal impedans ölçümleri Şekil 4.17'de verilmiştir. Bu ölçümler, üç elektrot tekniği ile açık devre potansiyeli üzerinde gerçekleştirilmiştir. Burada hesaplanan değerler, Pt anoda karşı olan değerlerdir.



Şekil 4.17. (a) Ag K.K. (5-30 dakika), (b) Ag E.K. (100-600 saniye) elektrotların ve (c) FeNi mesh, Ag kaplı (25 dakika) ve Ag katkılı (500 s) elektrotların 4 M NaOH içinde elektrokimyasal impedans ölçümleri (EIS)



Şekil 4.18. Eşdeğer devre

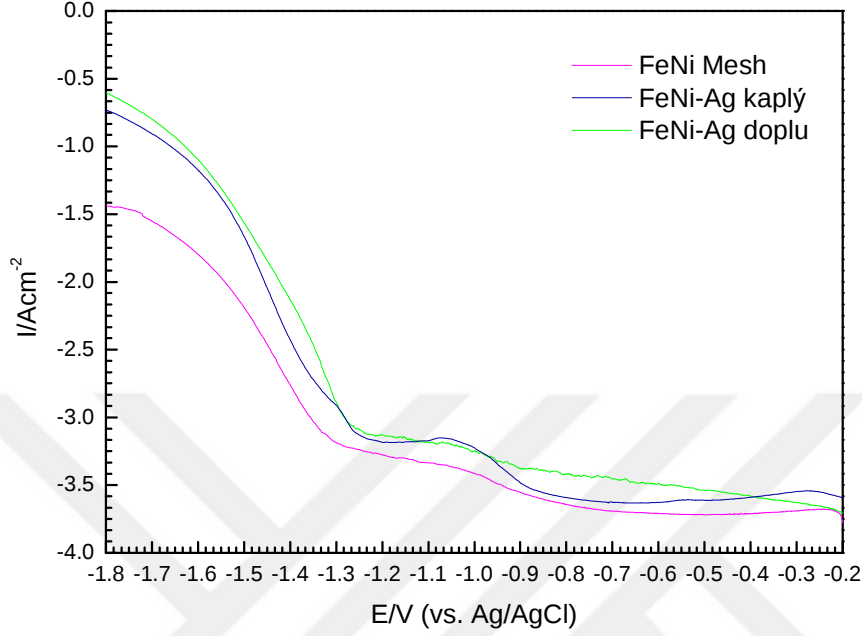
Açık devre potansiyelindeki impedans ölçümleri Şekil 4.17'de verilmiştir ve impedans ölçümlerinin eşdeğer devreleri Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Eğrinin başladığı noktadaki direnç, çözelti direncidir (R_s). FeNi mesh katotlarının impedans ölçümlerinde, yüksek ve düşük frekans aralığında ayrı ayrı iki lup vardır. Yüksek frekanslı alandaki lup, yük aktarma direncine (R_{ct}), düfuz tabaka direncine (R_{dl}) ve korozyon ürünlerinin (mevcut moleküller veya iyonlar, vb.) birikme direncine (R_a) karşılık gelir. Bütün bu dirençler, reaksiyon kataliz direnci (R_c) diye ifade edilebilir. Düşük frekanslı alandaki loblar, gümüş kaplama oksitlerin (Fe_3O_2 , NiO , Ag_2O vb.) oluşturduğu film dirençlerine (R_f) karşılık gelir. Bu durumda, polarizasyon direnci (R_p) ($R_p = R_c + R_f$)' dir. Fitting sonuçlarından ayrı olarak elde edilen direnç değerleri ve bu dirençlere karşılık gelen sabit faz elemanları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. EIS parametrelerinin fit sonuçları

	Süre	R_s (Ωcm^2)	Q ($\Omega^{-1}\text{s}\text{cm}^{-2}$)	n	R_p (Ωcm^2)
Mesh	0	6,03	23	0,99	66917
	100s	3,03	145	0,87	6381
	200s	2,85	121	0,87	6315
Ag	300s	2,32	201	0,91	5366
E.K.	400s	3,06	294	0,92	4693
	500s	2,88	213	0,91	2089
	600s	2,63	206	0,93	12742
	5dk	2,54	78883	0,66	12255
	10dk	2,35	59126	0,75	8026
Ag	15dk	2,93	45000	0,79	7878
K.K	20dk	2,42	18541	0,87	7056
	25dk	2,91	9706	0,97	4162
	30dk	2,41	5266	0,83	5758

FeNi mesh elektrodun polarizasyon direnci $13917\ \Omega\text{cm}^2$ 'dir. Aynı şekilde, en düşük polarizasyon direncine sahip olan kimyasal ve elektrokimyasal kaplama süreleri sırasıyla 25 dk. ($4162\ \Omega\text{cm}^2$) ve 500 s. ($2089\ \Omega\text{cm}^2$)'dir. Gösterildiği gibi, gümüş kaplama işlemi polarizasyon dirençlerini azaltırken, yüzeydeki oksitler ve diğer birikmiş yalıtkan türler polarizasyon direncini arttırmıştır.

Katotların 4 M NaOH'sindeki katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19. FeNi mesh, Ag kaplı (25 dakika) ve Ag katkılı (500 s) elektrotların 4 M NaOH içinde katodik polarizasyon eğrileri

-0,2 V'den (Ag / AgCl) potansiyeline katodik yönlere alınan polarizasyon eğrileri Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Bilindiği gibi, alüminyum anodik yönde yükseltgenir, oksijen (4.3) ve / veya H^+ iyonları (4.4) katodik yönde indirgenir (Briega-Martos ve ark 2017).

Oksijen indirgemesi, FeNi mesh elektrotta -0,2 V ila -1,4 V arasında gerçekleşmektedir. Bu değerlerden sonra, akımların ani artışı H^+ 'nın indirgendiğini gösterir. Hem oksijen hem de H^+ indirgeme bölgelerindeki gümüş kaplı elektrotlar için mevcut akım yoğunlukları Ni meshinden daha yüksektir. Gümüş kaplama işlemi, oksijen ve H^+ indirgenmesinin katalitik aktivitesini arttırmıştır.

4.2.3. Yüzey karakterizasyonu

Kristal yapılar XRD ile belirlendi. XRD'de gözlenen tüm desenler Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9' da verilmektedir. Kübik yapı C, altıgen yapı H ve tetragonal yapı T kristal formlar olarak gösterilmiştir. Kristalitlerin boyutları x-ışını kırınım verilerinden belirlendi. Standart (002) H yapısı $2\theta = 26,5^\circ$ olarak kullanıldı. Scherrer formülü;

$$D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (4.9)$$

K bir sabit ise, β radyan biriminde FWHM, λ kullanılan x-ışının dalga boyu, θ Bragg açısıdır, kristalit boyutlarının hesaplanmasında kullanılmıştır. K değeri hesaplamalar için 0,9 olarak alınmıştır.

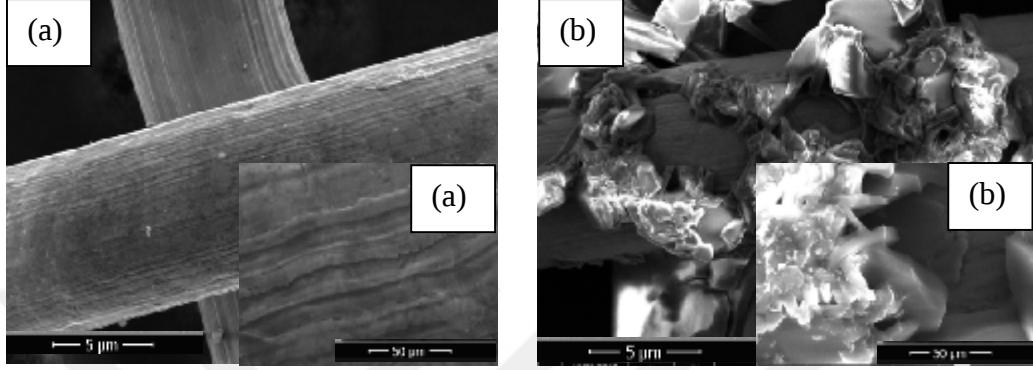
Çizelge 4.9. Deşarjdan önce elektrotların X-ışını kırınımı veri özeti (H: altıgen, C: kübik, T: dörtgen) ve kristal boyutları

		Açı °[2θ]	Yoğunluk [%]	Genişlik (FWHM)	d-boşluk [Å]	Kristal tanımı	Kristal boyutu (nm)
Mesh	Ni	43,5843	100,00	0,0780	2,07493	(111)C	109,6858
		43,7075	73,62	0,0768	2,07108	(111)C	111,3997
	Fe1Ni1	50,7689	18,03	0,2047	1,79835	(002)C	40,06958
		74,6415	18,97	0,2558	1,27159	(022)C	39,30967
Ag K.K.	Fe2,6Ni1,4	43,6478	100,00	0,2568	2,07206	(111)C	33,32296
		50,7826	24,38	0,4317	1,79642	(002)C	20,3778
		74,6518	24,99	0,3736	1,27039	(022)C	26,91492
	Fe₂O₃	57,2327	100,00	0,0497	1,60833	(211)H	183,7179
Ag		38,1486	40,02	0,4187	2,35714	(111)C	20,0767
		64,5408	7,65	1,3626	1,44273	(022)C	6,89925
		77,5127	7,07	1,4337	1,23049	(113)C	7,112647
E.K.		43,6159	35,54	0,1998	2,07350	(111)C	42,84336
	Fe1Ni1	74,6680	4,82	1,3329	1,27016	(022)C	7,544011
		50,7744	4,67	0,6383	1,79669	(002)C	10,1116
	Fe₂O₃	57,2327	100,00	0,0497	1,60833	(211)H	182,2515
		32,3956	38,09	0,1061	2,76138	(104)H	77,99026
	Ag	38,0095	3,20	1,3890	2,36545	(111)C	6,051917

Çizelge 4.10. 50mAcm⁻¹ akım yoğunluğunda 1 saat deşarjdan sonra elektrotların X-ışını kırınımı veri özeti (H: altıgen, C: kübik, T: dörtgen) ve kristal boyutları

		Açı °[2θ]	Yoğunluk [%]	Genişlik (FWHM)	d- boşluk [Å]	Kristal Tanımı	boyutu (nm)
	Ni	43,5805	100,00	0,0624	2,07510	(111)C	137,1811
		43,5805	100,00	0,0624	2,07510	(111)C	137,1811
	Fe1Ni1	50,8256	24,18	0,2184	1,79500	(002)C	40,27974
Mesh		74,6423	17,71	0,4368	1,27053	(022)C	22,87585
	Fe₂O₃	33,5676	26,80	0,0468	2,66760	(104)H	177,2914
		36,2855	9,52	0,1560	2,47378	(110)H	53,60173
		43,6412	67,91	0,2346	2,07236	(111)C	36,48808
	Fe₂,6Ni₁,4	74,6015	12,63	0,3940	1,27112	(022)C	25,36084
Ag		50,7907	8,54	0,4608	1,79615	(002)C	19,09092
K.K	Ag	38,0503	63,59	0,1855	2,36300	(111)C	45,31597
	Fe₂O₃	36,7119	100,00	0,0416	2,44602	(104)H	201,2183
		43,7415	100,00	0,2927	2,06784	(011)T	29,49962
	Fe_{0,612}Ni_{0,388}	74,7340	32,24	0,3648	1,26920	(112)T	27,42532
		50,9278	27,41	0,5101	1,79163	(110)T	17,26494
Ag		33,5827	88,11	0,0396	2,66644	(104)H	209,6138
E.K.	Fe₂O₃	57,3062	9,69	0,7300	1,60645	(211)H	12,40808
		45,1686	40,18	0,0628	2,00577	(002)C	137,0458
	Ag	38,0406	29,40	0,2273	2,36359	(111)C	36,96681

Şekil 4.20 'de, FeNi mesh elektrotları SEM cihazı tarafından iki farklı büyütme boyutunda (5 ve 50 μm), deşarjından önce (a, a') ve sonra (b, b') tarandı.



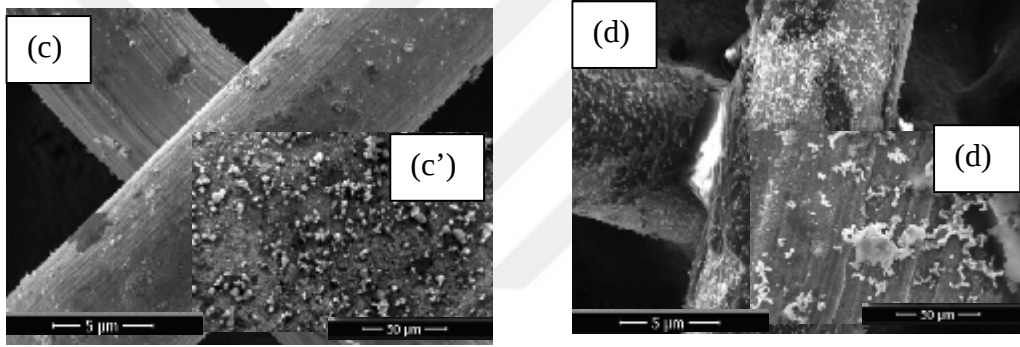
Şekil 4.20. Galvanostatik deşarj öncesi (a) ve sonrası (b) mesh (FeNi) elektrodun SEM görüntüleri

Çizelge 4.11. Galvanostatik deşarj öncesi ve sonrası mesh (FeNi) elektrodun EDS sonuçları

%	Fe	Cr	Ni	Mn	Na	O
mesh	72,48	18,67	7,63	1,22	-	-
Deşarj sonrası	39,26	10,51	3,64	0,88	27,99	17,71

FeNi mesh elektrotun yüzey bileşimi, SEM cihazının bir parçası olan EDS cihazı (Çizelge 4.11) ile alınmıştır. SEM görüntülerinde görünen tüm yüzeylerin taranmasıyla elde edilen sonuçlar verilmiştir. Elektrotun yüzeyi Fe, Ni ve Cr bakımından zengindir. Örgü boyutları; tel çapı 143,3 μm 'dir ve teller tarafından oluşturulan içi boş kare boyutu (280,8 x 282,5 μm). Yüzey, deşarjdan önce oldukça düzdür ve XRD deseninde dört pik noktası görünür (Çizelge 4.8). Bu XRD modelleri kübik Ni (111) ve Fe₁Ni₁ (111), (002) ve (022) düzlemleri (PDF kartı no: 98-016-3354 ve 98-063-2933) ile eşleşir. (111) pikinin yoğunluğu en kuvvetlidir. Ayrıca, boyutlar Ni kristal için 109 nm ve Fe₁Ni₁ kristalinin farklı düzlemleri için 111 - 39 nm'dir.

Ancak, deşarjdan sonra, özellikle telin bağlantı noktalarında küme benzeri yapılar gözlenmektedir. EDS ve XRD sonuçlarına göre (Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10) yüzeyden oluşan altıgen (104) ve (110) demir oksitleri (PDF kartı no: 98-018-2843) ve Na^+ iyonlarının NaOH çözeltisinden dolayı, metal yüzeyi üzerine adsorbe edildiği görülmektedir. Kristal yapılar deşarj olduktan sonra büyür ve boyutlar Ni (137 nm), Fe1Ni1 (137-22 nm) şeklindedir ve Fe_2O_3 'ün hepsinden daha büyük bir kristal yapıya (177-53 nm) sahiptir (Çizelge 4.9). XRD sonuçlarına göre, yüzeydeki diğer bileşikler deşarj olduktan sonra ortaya çıkar, ancak oldukça zayıftırlar.



Şekil 4.21. Galvanostatik deşarj öncesi (c) ve sonrası (d) Ag kaplı mesh (FeNi) elektrodun SEM görüntüleri

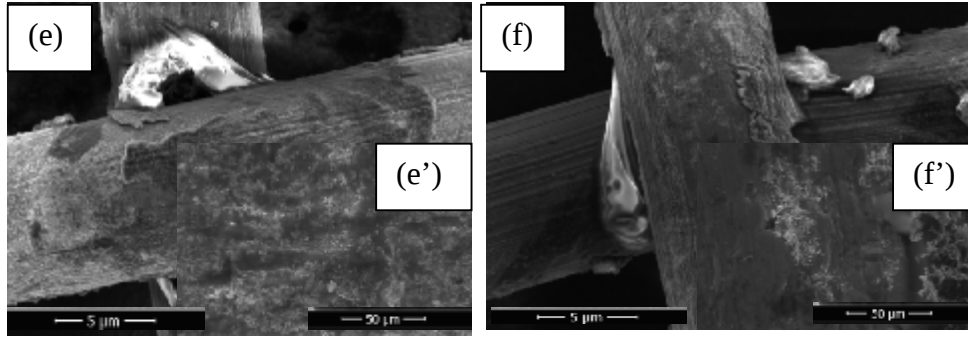
Çizelge 4.12. Galvanostatik deşarj öncesi (c) ve sonrası (d) Ag kimyasal kaplı mesh (FeNi) elektrodun EDS görüntüleri

%	Fe	Cr	Ni	Ag	Na	O
Ag	37,18	10,74	3,73	10,96	-	37,35
K.K.						
Deşarj sonrası	23,04	6,58	2,18	5,34	29,89	32,95

SEM görüntüleri ve elektrot yüzeyinin kimyasal olarak gümüş ile kaplanması sonrasında alınan EDS ölçümleri, Şekil 4.21 ve Çizelge 4.12'de

gösterilmiştir. Yüzeyde, küçük ve çok küçük küresel yapılar vardır. XRD sonuçlarından (Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9), gümüşün yüzeyde bir polikristalin formunda çöktildiği anlaşılmaktadır. Bu kristaller (111), (022) ve (113) düzlemlerini (Pdf kartı no: 98-060-4629) içerir. (111) düzlem, yüzeydeki diğerlerine göre daha sıktır. Kristallerin boyutları 20-7nm arasındadır. Ek olarak, gümüş kaplama çözeltisi sadece gümüşü indirgemekle kalmaz, aynı zamanda yüzeyin yeniden düzenlenmesini de sağlar. FWHM farklılaşması kristal hücrede nikel oranındaki değişimi gösterir. $Fe_{2.6}Ni_{1.4}$ 'ün kübik yapısı (111), (002) ve (022) düzlemlerinde (Pdf kartı no: 98-063-2924) görülmektedir. Boyutlar 33 - 26 nm arasındadır. Yüzeyde önemli miktarda (211) hegzagonal Fe_2O_3 kristalleri oluşur ve kristal boyutu 183 nm'dir.

Deşarjdan sonra, Ag kristali (111) kristaline dönüşür ve boyutu 45 nm'ye çıkar. Bu, gümüş kristallerini SEM görüntüleri de destekler. Daha büyük kristal grupları oluşturmak için bir araya geldikleri görülmektedir. Ek olarak, deşarj sırasında, akım nedeniyle Fe_2O_3 yapısı (104) düzleminde 201 nm'ye kadar büyümüştür.



Şekil 4.22. Galvanostatik deşarj öncesi (c) ve sonrası (d) Ag elektrokimyasal kaplı mesh (FeNi) elektrodun SEM görüntüleri

Çizelge 4.10. Galvanostatik deşarj öncesi (c) ve sonrası (d) Ag elektrokimyasal kaplı mesh (FeNi) elektrodun EDS görüntüleri

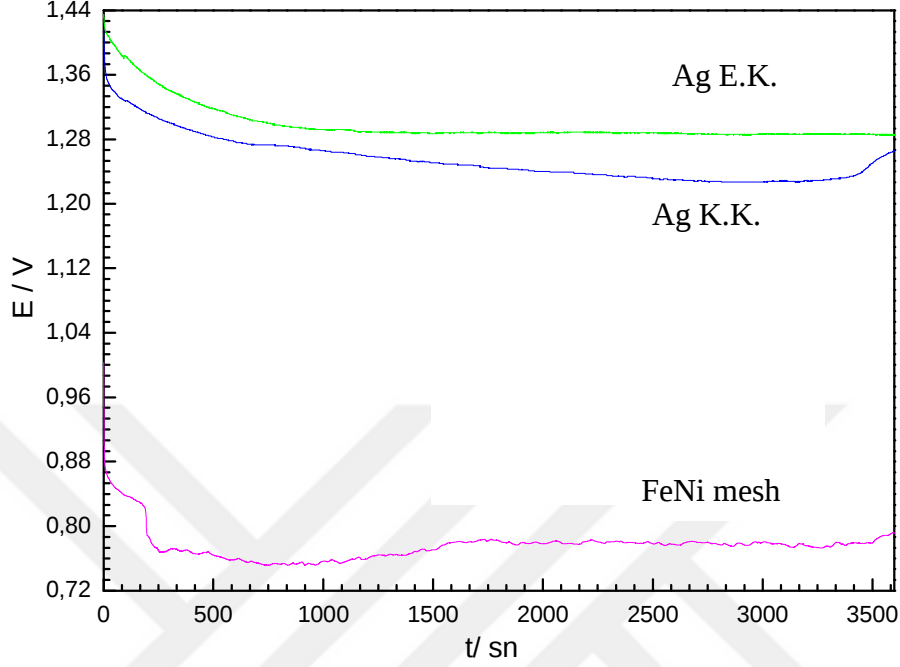
%	Fe	Cr	Ni	Ag	Na	O
Ag E.K.	43,55	11,91	4,24	1,88	-	38,39
Deşarj sonrası	29,46	8,11	2,89	0,77	39,51	19,25

Ag ile elektrokimyasal kaplı elektrodun SEM görüntüleri ve EDS verileri Şekil 4.22 ve Çizelge 4.13'de gösterilmiştir. Elektrot yüzeyine kaplanmış gümüş kristalleri ağ benzeri bir yapıya sahiptir ve XRD ölçümünden (Çizelge 4.8) kübik tek kristal (111) olduğu anlaşılabılır. Tüm yüzey üzerinde gümüş homojen olarak dağılır. Ayrıca, bu ağın çok ince olması nedeniyle (6 nm), demir oksit kristalleri arasına yayılmıştır. Altıgen demir oksit kristalleri (211) ve (104) yönlerinde yönelmiştir ve boyutlar 182 ile 77nm arasındadır. Ayrıca, elektrokimyasal kaplama Fe₁Ni₁ kristal kafesini bozmamaktadır.

Elektrik alanın yönündeki değişime bağlı olarak deşarj olduktan sonra kübik gümüş (002) oryantasyonu meydana gelir ve birbirlerine yaklaşırlar (Çizelge 4.9). Kristal boyutu büyür (137-36 nm) ve bir odak merkezleri değişir (002) ve (111). Bu yeni düzenleme ayrıca Fe_{0,612}Ni_{0,388} yapısını da (PDF kartı no: 98-010-8455) oluşturmaktadır. Bu yapı artık kübik değil, tetragonal ve (011), (112) ve (110) düzlemlerine sahiptir. Demir oksit yapısı oldukça büyüktür (209-12nm). Yüzeyin bu düzenlenmesi, diğer testlerle birlikte düşünüldüğünde, katodun kristal yapısını değiştirerek batarya mekanizmasını desteklediğini göstermektedir.

4.2.4. Pil testleri

4 M NaOH içindeki tam bir pil hücresinin deşarj eğrileri Şekil 4.23'de verilmiştir. Pil hücresi, alüminyum anot ve FeNi mesh, Ag kaplı ve Ag katkılı katotlardan oluşmaktadır, ölçümler iki elektrot sisteminden yararlanılarak yapılmıştır.

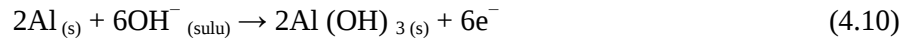


Şekil 4.23. 50 mAcm⁻²'de 1 saat boyunca FeNi mesh, Ag kimyasal kaplanmış (25 dk) ve Ag elektrokimyasal kaplanmış (500 s) FeNi katotların deşarj testleri

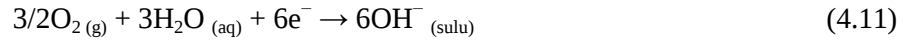
Şekil 4.23'de, batarya potansiyeli ve batarya tarafından üretilen akım 1 saat boyunca izlenmektedir. Alüminyum +3 değerlerini yükseltgendiğinde, katot yüzeyinde oksijen indirgenmesi meydana gelir.

Alkali elektrolit (4 M NaOH) için yarı hücre reaksiyonları aşağıdaki gibi gösterilmiştir:

Anodik yarı reaksiyon:

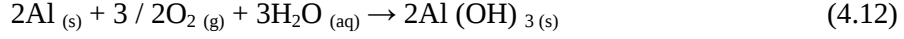


Katodik yarı reaksiyon:



Alkali elektrolit için alkali hidroksit çözeltileri yaygın olarak kullanılır.

Pil reaksiyonu:



Al-FeNi mesh çiftinin batarya potansiyeli maksimum 1,00 V iken, Al-FeNi / Ag K.K örgü çifti dengede yaklaşık 1,25 V batarya potansiyeline sahiptir ve Al-FeNi / Ag E.K. örgü çiftinin batarya potansiyeli yaklaşık 1,34 V'dur. Bir pilin voltajı, genel hücre reaksiyonundaki serbest enerji değişimlerine ve dolayısıyla elektrot seçimine, elektrot reaksiyonlarının kinetiğine ve hücre direncine bağlıdır. Eşitlikte verildiği gibi E_C katodik potansiyel, E_A anodik potansiyel, I_η anodik ve katodik aşırı gerilim. I_A anodik akım, I_C katodik akım, R_{pil} hücre direncidir.

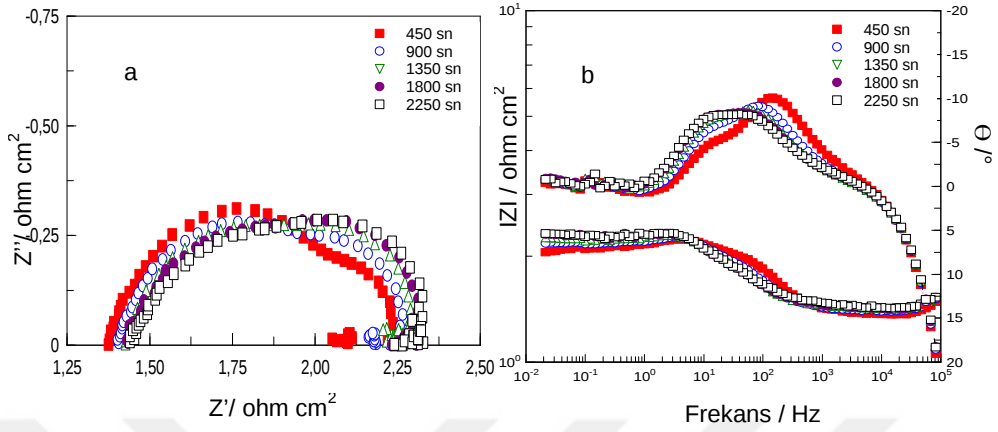
$$E_{pil} = E_C - E_A - I_\eta I_A - I_\eta I_C - IR_{pil} \quad (4.13)$$

Pilden çekilen akım arttıkça voltajı azalır, çünkü η_A , η_C ve IR_{cell} dirençleri akım yoğunluğu ile artar. Gümüş bu durumda işe yarar. Katot direncini azaltarak pil potansiyelini artırır.

4.3. Uygun elektrolitin oluşturulması

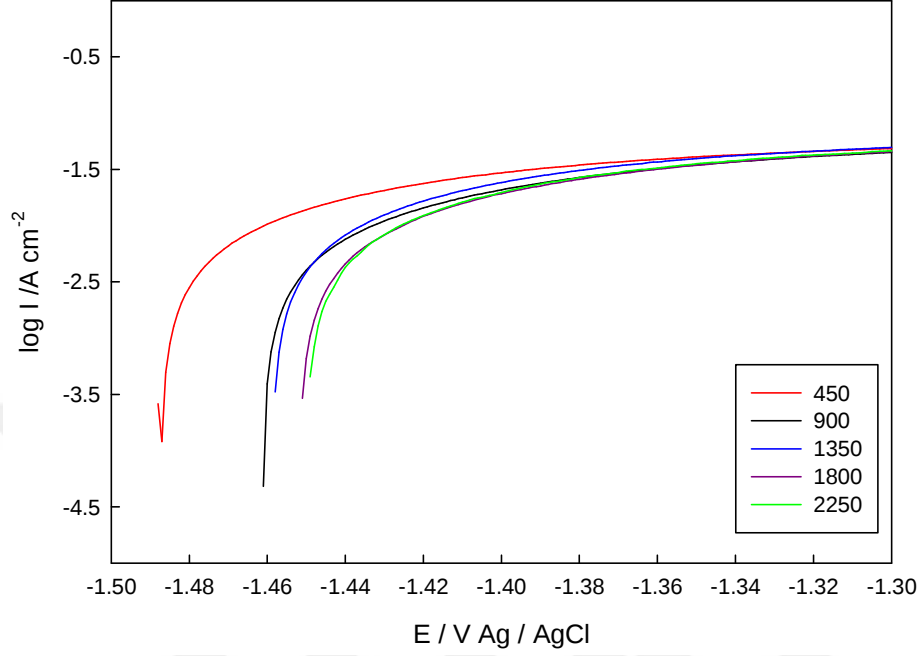
4.3.1. Elektrokimyasal testler

Pil testinde kullanılan çözelti oldukça alkali olduğundan dolayı alüminyumun alkali korozyonuna uğramasına dolayısıyla çok hızlı bir şekilde tükenmesine sebep olmaktadır. Ancak, aynı zamanda alüminyum anodun pil reaksiyonu uyarınca çözünmesini de engellememelidir. Bu durumda pil verimi de düşecektir. Bu nedenle glikolü farklı derişimlerde (0,25 - 1 M) çözeltiliye ilave ederek etkisi incelenmiştir. Şekil 4.24' de 0,25 M glikol ilave edilen çözelti içerisinde en etkili bulunan AA7075 alaşımının, farklı sürelerdeki (450-2250 s) impedans ölçümleri verilmektedir.



Şekil 4.24. 0,25 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) EIS ölçümleri

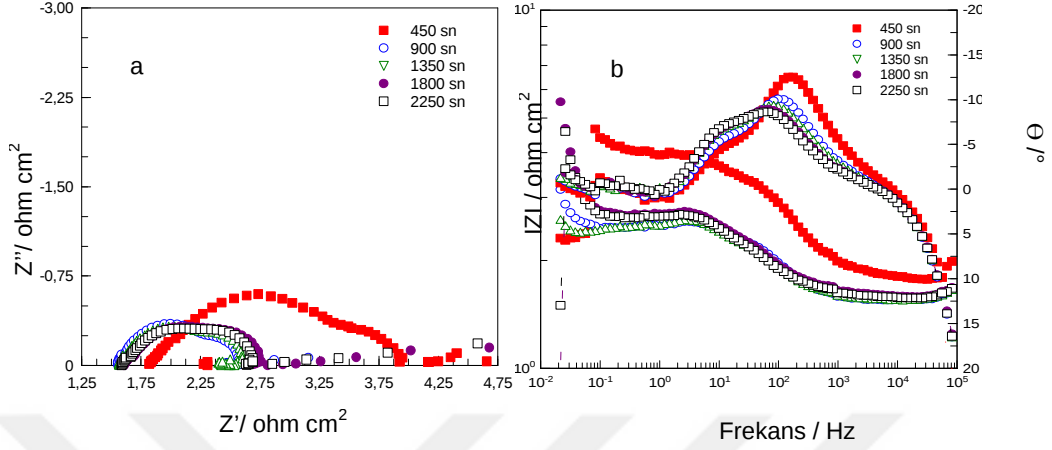
Şekil 4.24 'de görüldüğü gibi 0,25 M glikol katkısı AA7075 alaşımı için belirgin bir etki göstermemiştir. Zamanla elektrot yüzeyi çözeltiyle dengeye gelmeye çalışmaktadır. Bu dengenin 1800. Saniyede kurulduğu görülmektedir. Şekil 4.25'de EIS ölçümleriyle paralel sürelerdeki anodik polarizasyon eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.25. 0,25 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) anodik polarizasyon eğileri

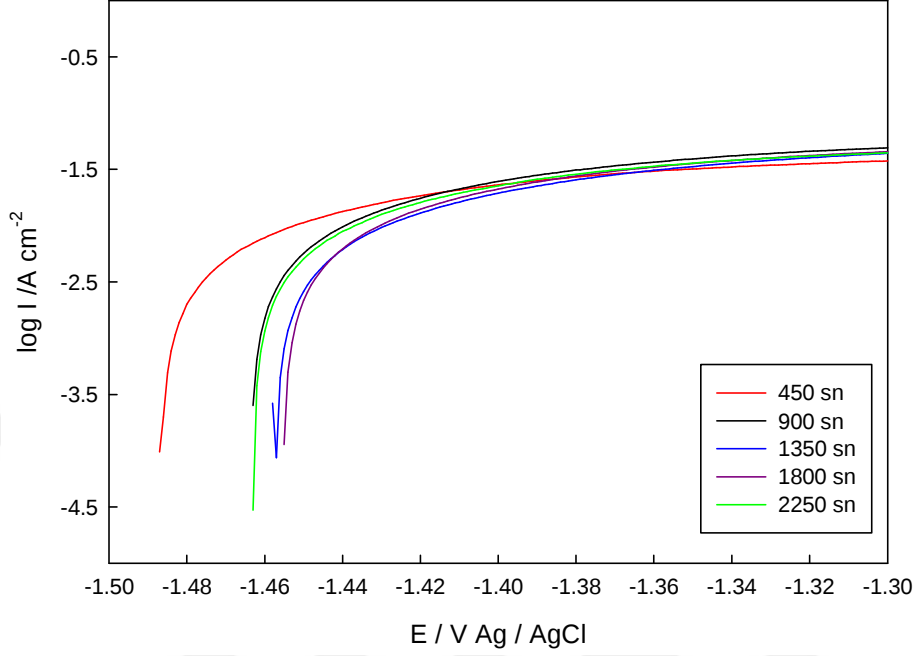
Şekil 4.25' deki eğriler impedans ölçümlerinde olduğu gibi AA7075 alaşımının yüzeyinin zamanla dengeye gelmesini ifade etmektedir. 450. s'den 1800. S'ye ye kadar olan kısımda çözünmenin başladığı potansiyel daha pozitif değerlere kaymıştır. Bu durum yüzeyde kararlı bir yapının oluştuğunu göstermektedir. Bu etkinin glikol çözeltisinden ziyade metal oksitlerinden olduğu düşünülebilir. 0,25 M glikol katkısı yeterli değildir.

Şekil 4.26' da 0,5 M glikol ilave edilen çözelti içerisinde en etkili bulunan AA7075 alaşımının, farklı sürelerdeki (450-2250 s) impedans ölçümleri verilmektedir.



Şekil 4.26. 0,5 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) EIS ölçümleri

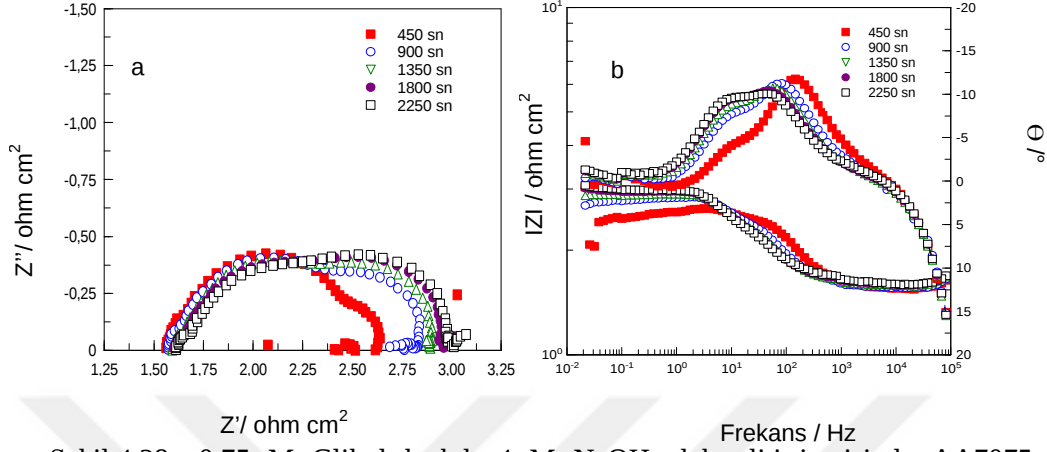
Şekil 4.26' da görüldüğü gibi glikol derişimi iki katına çıkarıldığında yüzeyde bir miktar glikol tabakası oluşmaktadır. Bode eğrilerine baktığımız zaman faz açılarının düşük frekansa kaydığı görülmektedir. Ancak, faz açılarında bariz bir artış hala görülmemektedir. Bu da glikolun bir miktar yüzeyde var olduğunu ancak miktarının hala yetersiz olduğu anlamına gelmektedir. Şekil 4.27'de EIS ölçümleriyle paralel sürelerdeki anodik polarizasyon eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.27. 0,5 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) anodik polarizasyon eğileri

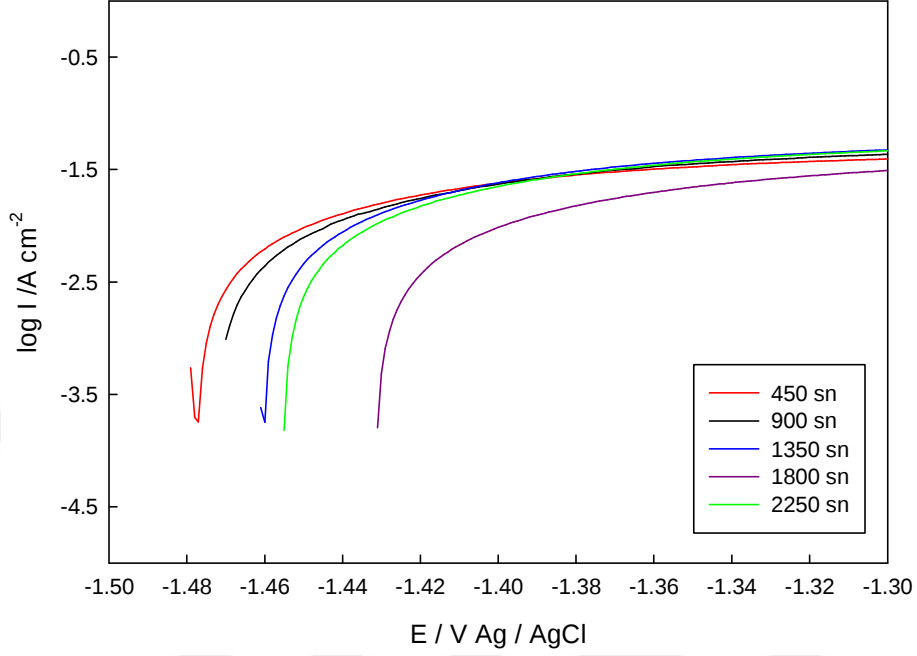
Şekil 4.27’de görüldüğü gibi 450. s’den 1800. S’ye kadar olan kısımda çözünmenin başladığı potansiyel daha pozitif değerlere kaymıştır. Bu durum yüzeyde kararlı bir yapının oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 4.28’ da 0,75 M glikol ilave edilen çözelti içerisinde en etkili bulunan AA7075 alaşımının, farklı sürelerdeki (450-2250 s) impedans ölçümleri verilmektedir.



Şekil 4.28. 0,75 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) EIS ölçümleri

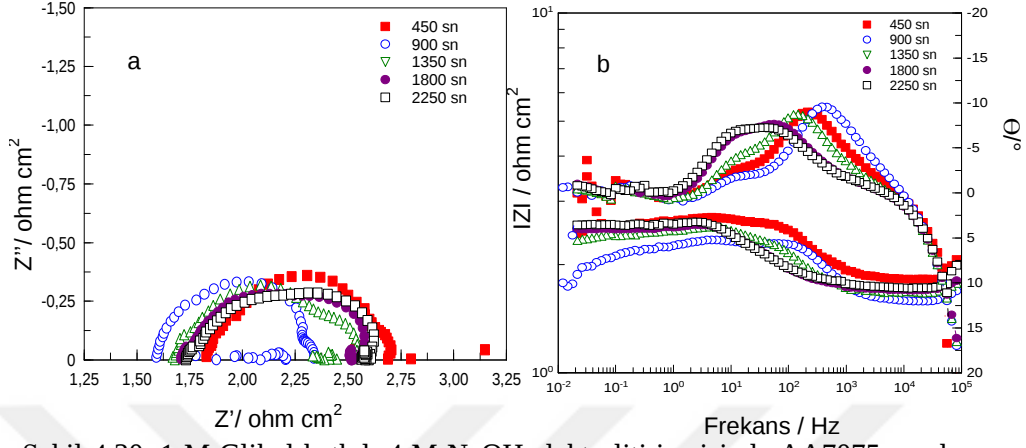
Şekil 4.28’de görüldüğü gibi 0,75 M glikol ilavesinden sonra özellikle Nyquist ve Bode eğrilerinde görülen ikinci luplarda zamanla belirgin bir artış vardır. Bu glikolün alüminyum yüzeyinde koruyucu bir film oluşturduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca Bode eğrilerindeki faz açısındaki hem artış hemde düşük frekans bölgesine kayma bunu desteklemektedir. Glikol alüminyum yüzeyinde 1800. S’den sonra dengeye gelmektedir. Şekil 4.29’da EIS ölçümleriyle paralel sürelerdeki anodik polarizasyon eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.29. 0,75 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) anodik polarizasyon eğileri

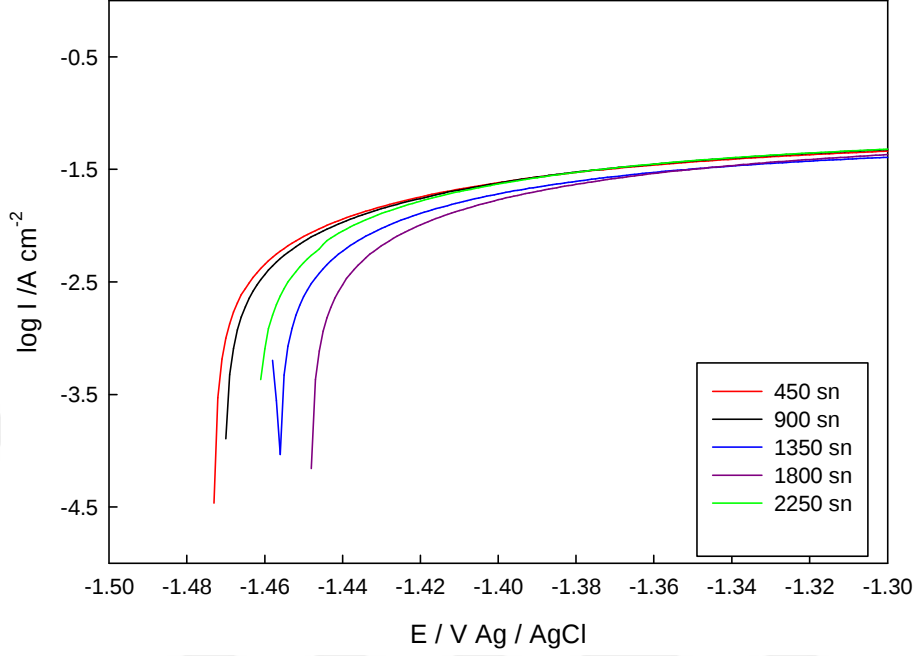
Şekil 4.28’de görüldüğü gibi 0.75 M glikol ilavesinden sonra zamanla anodik çözünme potansiyellerinde de pozitif değerlere doğru bir kayma görülmektedir. Bu artış 1800. s’de en fazladır. Pil reaksiyonu uyarınca yüzeyde bir miktar çözünme her zaman olması gerekmektedir bu nedenle 2250. s’de kayma tersine dönerek yüzeyi tekrar aktifleştirmektedir. Bu durum, glikolün alkali korozyonunu önlerken bir yandan pil tepkimesini de engellemediğini göstermektedir. Glikol yüzeyde bir kapı görevi görmektedir.

Şekil 4.29’ da 1 M glikol ilave edilen çözelti içerisinde en etkili bulunan AA7075 alaşımının, farklı sürelerdeki (450-2250 s) impedans ölçümleri verilmektedir.



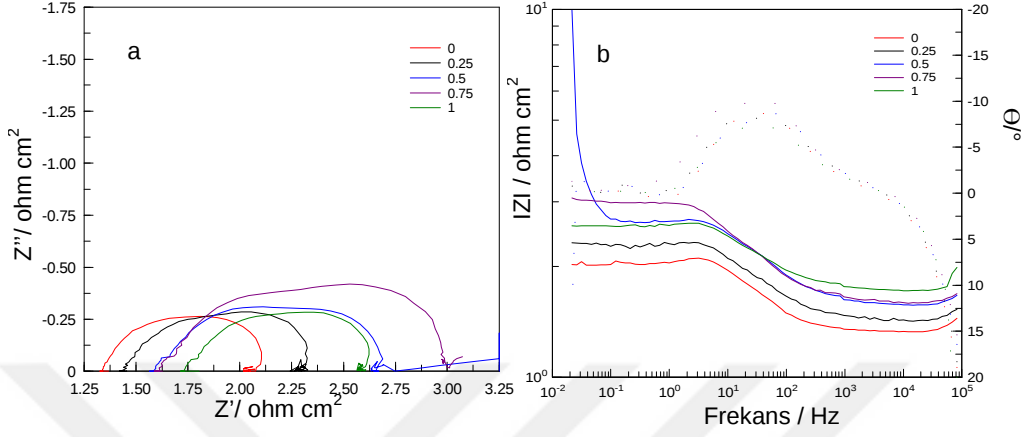
Şekil 4.30. 1 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) EIS ölçümleri

Şekil 4.30'da görüldüğü üzere 1 M glikol ilavesinden sonra ikinci lup küçülmüş dolayısıyla direnç azalmıştı. Bunun sebebi çok fazla glikol ilavesi yüzeydeki koruyucu katmanın etkisini azaltmaktadır. Bu durumdan koloidal yapıların oluşumu sorumlu olabilir. Şekil 4.31'de EIS ölçümleriyle paralel sürelerdeki anodik polarizasyon eğrileri görülmektedir.



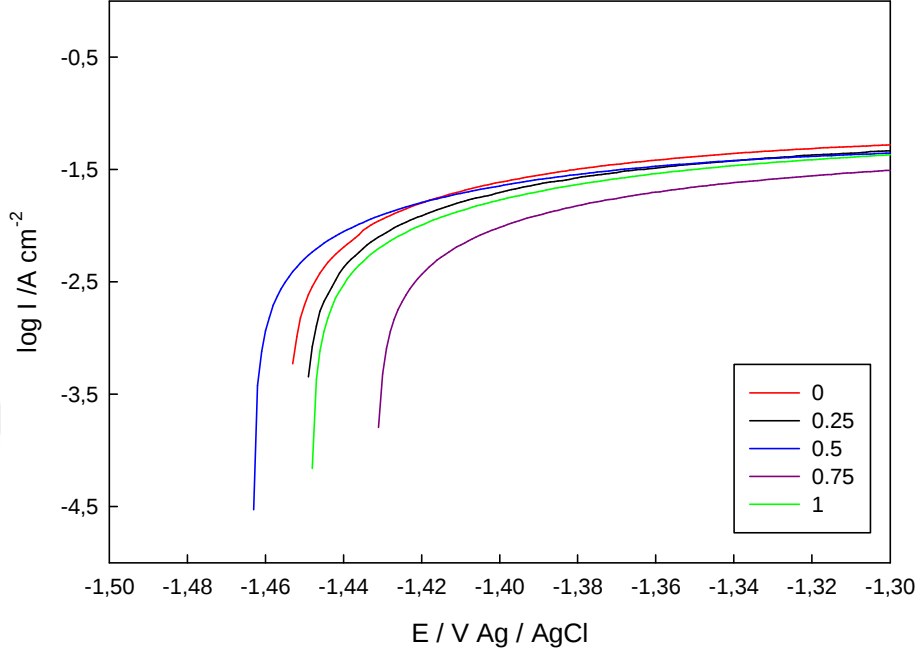
Şekil 4.31. 1 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) anodik polarizasyon eğileri

Şekil 4.31’de de öncekilerde olduğu gibi süreyle beraber bir pozitif kayma söz konusudur. Bu durumda glikolün katkısını en iyi şekilde anlayabilmek için ve en uygun derişimi belirleyebilmek için 4 M NaOH elektrolitinin katkısız ve değişik derişimlerde glikol katkılı halinde sabit süredeki impedans ve anodik polarizasyon eğrilerini incelemek gerekir. Şekil 4.32’de 0-1 M derişimde glikol katkısı içeren elektrolit içerisinde 1800 s sonunda alınan impedans eğrileri kıyaslanmıştır.



Şekil 4.32. 0-1 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) EIS ölçümleri

Şekil 4.32' de Nyquist eğilerinde görüldüğü üzere glikol ilavesi, çözelti direncinde (R_s) artışa neden olmaktadır. Derişim arttıkça bu nedenle impedans eğrilerinde kayma görülmektedir. Yüzeyde oluşan koruyucu katman ise polarizasyon direncinde (R_p) artmaya neden olmaktadır. En yüksek polarizasyon direnci ve faz açısı 0,75 M Glikol ilavesine aittir. Bu derişimde glikolün etkisi bariz olarak belli olmaktadır. Şekil 4.33'de EIS ölçümleriyle paralel süredeki (1800 s) anodik polarizasyon eğrileri görülmektedir.

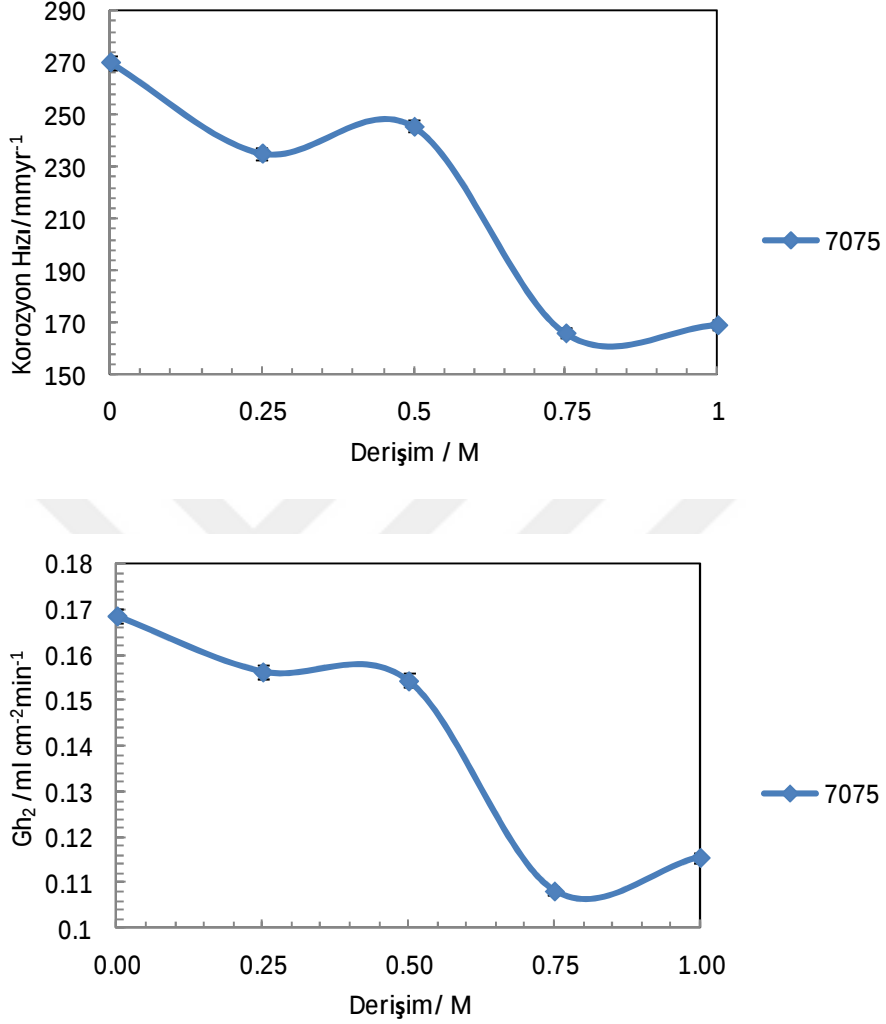


Şekil 4.33. 0-1 M Glikol katkılı 4 M NaOH elektroliti içerisinde AA7075 anodunun farklı sürelerdeki (450-2250 s) anodik polarizasyon eğileri

Şekil 4.33’de anodik polarizasyon eğilerinde anodik çözünmenin başladığı potansiyel glikol derişimi arttıkça pozitif değerlere kaymaktadır. Glikol ilavesi alüminyum alkali korozyona karşı korumaktadır. En etkili derişim impedas eğrilerinde de görüldüğü gibi 0,75 M’dır.

4.3.2. Korozyon hızı ve hidrojen gazı oluşum hızı testleri

Şekil 4.34’ de farklı derişimlerde glikol ilaveli 4 M NaOH elektrolit içerisinde AA7075 alaşımının 1800 s boyunca korozyonu ve hidrojen gazı oluşumu takip edilmiş. Korozyon hızı ve hidrojen gazı oluşum hızı hesaplanarak grafiğe geçirilmiştir.



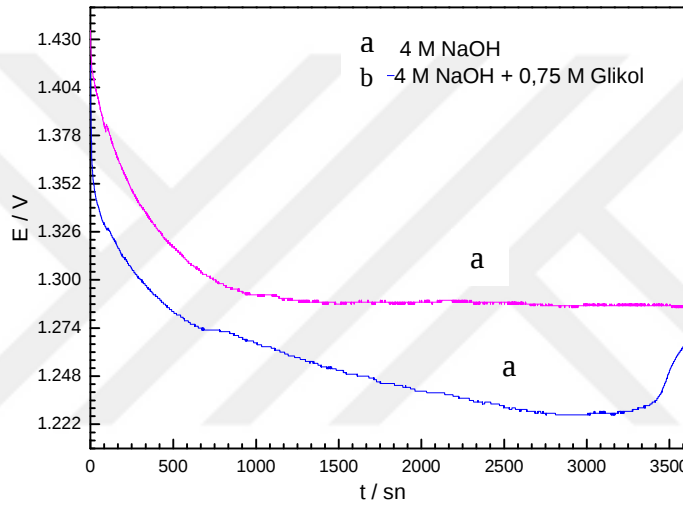
Şekil 4.34. Korozyon ve hidrojen gazı oluşum hızına glikol katkı derişiminin etkisi (0- 1 M).

Şekil 4.34’de görüldüğü gibi glikol katkısı çözeltiden kaynaklı alkali korozyonunun hızını azaltmaktadır. Alkali korozyonu konusunda belirleyici olan hidrojen gazı hızı, korozyon hızına paralel bir şekilde azalmıştır. Tüm derişimler içerisinde impedans ve anodik polarizasyon eğrilerinde olduğu gibi en etkin

derişim 0,75 M glikol katkısıdır. Bu derişimde korozyon hızı ve hidrojen gazı oluşum hızı en azdır.

4.3.3. Pil Testleri

Şekil 4.35’de 50 mAc^{m-2}’de 1 saat boyunca glikol katkısız ve katkılı (0,75 M) elektrolit içerisinde AA7075 anot- Ag E.K. (500 s) FeNi katotladeşarj testleri.



Şekil 4.35. 50 mAc^{m-2}’de 1 saat boyunca glikol katkısız ve katkılı elektrolit içerisinde AA7075 anot- Ag E.K. (500 s) FeNi katotladeşarj testleri

Şekil 4.35’de 4M NaOH içerisinde etkin derişim olarak belirlenen 0.75M glikol katkısının pil potansiyeli üzerine etkisi görölmektedir. Glikol katkısı pil potansiyelini başlarda düşürmekte ancak ilerleyen sürelerde dengeye gelerek tekrar daha yüksek bir pil potansiyeli sergilemektedir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuç ve önerilere ulaşılmıştır.

1. Tüm sonuçlar incelendiğinde, tüm test sonuçlarının birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Saf Al alüminyum AA6013 ve AA7075 elektrodu ile karşılaştırıldığında, AA7075 elektrodu düşük korozyon ve hidrojen gazı oluşuma hızına sahiptir. Ayrıca, mevcut potansiyelde en düşük korozyon potansiyelinin saf alüminyuma ait olduğu ve yüksek korozyon potansiyelinin AA7075 'e ait olduğu görüldü. Bu sonuçlar da pil performansını olumlu yönde etkiledi.
2. Kapasite yoğunluğu 2777 mAhg'ye ulaşmış ve anot verimi (% U_a) AA7075 elektrodu ile % 93,2'ye ulaşmıştır. Yüzey özellikleri de bunu desteklemiştir. Maksimum temas açısı AA7075 'e (91.5°) aittir. Bununla birlikte, EDX-Haritalama ve SEM görüntülerinde, yüzeylerdeki farklı koruyucu yapıları oluşturan alaşımların temas açılarının da korunmuş olduğu görülmektedir.
3. EDX görüntülerinde alaşım elementlerinin oranının 4 M NaOH'de arttığı, Mg ve Cu elementlerinin ise yüzeyde diğerlerine göre daha fazla oranda olduğu görülmektedir. Özellikle, bakır alaşım yüzeyinde alüminyum ile şaşırtıcı bir şekilde sinerjistik etki gösterir. Bu etkileşim AA7075'de diğerlerinden daha iyidir. NaOH elektrolitinde AA7075 elektrot yüzeyinde koruyucu yapıların oluştuğu ve artan akımla birlikte arttığı görülmektedir.
4. Bu sonuç ayrıca, alaşımların empedansında yüzey homojenliğini gösteren n değeri ile de uyumludur. AA7075'deki diğer alaşımlardan farklı olarak, tüm koruyucu yapıların yüzeyden orantılı olarak hareket etmesine ve alüminyumun yüzeye taşınmasına izin verilir. Bu, batarya çalışması sırasında alüminyumun kontrollü salınımını sağlar. Bunlar, bataryanın kapasitesini ve verimliliğini artıran faktörlerdir. Bu çalışma, yapının

yüzeyindeki alaşım elementlerinin oluşturduğu yapının batarya performansını doğrudan etkilediğini göstermiştir.

5. Soy-metal bazlı katalizörlerin çok yüksek bir performansa sahip olmalarından ötürü yaygın olarak kullanılır, ancak bunlar çok pahalıdır, bu çalışmada katalitik aktif elektrotların soy olmayan metallerle geliştirilmesinin önemi vurgulanmıştır. Soy ve geçiş metallerinin kombinasyonu hem maliyetleri düşürür hem de katalitik aktiviteyi daha yüksek seviyede tutar.
6. FeNi Mesh üzerine gümüş kimyasal ve elektrokimyasal kaplama işlemi katotdaki oksijen indirgenme reaksiyonunu katalizlemiştir. Bir başka önemli nokta, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemin yüzeyde farklı kristal yapılar oluşturmaları ve dolayısıyla farklı seviyelerde performansı etkilemesidir. Ayrıca, gümüş ile muamele etmeden önce batarya potansiyeli 1,00V'dur ve kimyasal yöntemden sonra, 1,25 V civarında pil potansiyeli elde edilmektedir. Pil potansiyeli elektrokimyasal yöntemle 1,34 V'a ulaşmaktadır. Elektrokimyasal yöntem aynı zamanda yüzeyin kristal yapısını olumsuz olarak bozmadan tek tip gümüş kristallerinin (111) oluşturulmasına izin verir ve yüzey üzerinde oluşan gümüş ağlar katalitik bir dağılım sağlar. Sonuç olarak, elektrokimyasal yöntem hem ekonomik hem de daha yüksek pil performansı açısından kimyasal yöntemden daha iyidir.
7. Glikol katkısı çözeltiden kaynaklı alkali korozyonunun hızını azaltmaktadır. Alkali korozyonu konusunda belirleyici olan hidrojen gazı hızı, korozyon hızına paralel bir şekilde azalmıştır. Empedans ve anodik polarizasyon eğrilerinde en etkin derişim 0,75 M glikol katkısıdır. Bu derişimde korozyon hızı ve hidrojen gazı oluşum hızı en azdır.
8. Çalışmanın daha ileriye taşınması amacıyla yeni anot malzemelerinin geliştirilmesi, katot malzemesinde farklı metal çeşitlerinin eşleştirilmesi, çözelti için farklı katkıların denenmesi önerilebilir.

KAYNAKLAR

- Abedin, S. Z. El., Saleh, A. O., 2004. Characterization of some aluminium alloys for application as anodes in alkaline batteries, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34: 331-335.
- Agladze, G., Nikoleishvili, P., Kveselava, V., Tsurtsunia, G., Gorelishvili, G., Gogoli, D., Kakhniashvili, I., 2012. A novel aluminium-air semi-fuel cell operating with hydrogen peroxide co-generation, *Journal of Power Sources*, 218: 46-51.
- Antonietti, M., 2003. *Colloid Chemistry II*, Springer Berlin Heidelberg.
- b) 1992. *Faraday Discussions*, Ellis Horwood Limited, UK, s.171-182.
- Barbucci, A., Cerisola, G., Bruzzone G., Saccone, A., 1997. Activation of aluminum anodes by the presence of intermetallic compounds *Electrochimica Acta*, 42: 2369-2380.
- Briega-Martos, V., Herrero, E., Feliu, J.M., 2017. Effect of pH and Water Structure on the Oxygen Reduction Reaction on platinum electrodes, *Electrochimica Acta*, 241: 497-509.
- Budevski, E., Ilien, I., Kaisheva, A., Despic, A., Krsmanovic, K., 1989. Investigations of a large-capacity medium-power saline aluminium-air battery, *Journal of Applied Electrochemistry*, 19: 323-330.
- Cheng, H., Scott, K., 2006. Investigation of non-platinum cathode catalysts for direct borohydride fuel cells *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 596: 117- 123.
- Cho, Y. J., Park, I. J., Lee, H. J., Kim, J. G., 2015. Aluminum anode for aluminum–air battery – Part I: Influence of aluminum purity, *Journal of Power Sources*, 277: 370-378.
- Cho, Y.J., Park, I. J., Lee, H. J ., Kim, J.G., 2015. Aluminum anode for aluminum–air battery – Part I: Influence of aluminum purity, 277: 370-378.

- Creber, D. KO'Callaghan ., W. B., Scamans, G. M. , 1993. Computer modelling of an aluminium air battery, *Power Sources*, 14: 217-226.
- Despic, A. R., Drazic, D. M., Purenovic M. M. , Cikovic, N., 1976. Electrochemical properties of aluminium alloys containing indium, gallium and thallium, *Journal of Applied Electrochemistry*, 6: 527-542.
- Deyab, M.A., 2015. Hydroxyethyl cellulose as efficient organic inhibitor of zinc-carbon battery corrosion in ammonium chloride solution: Electrochemical and surface morphology studies, *J. Power Sources* 280:190-194.
- Doche, M. L., Novel-Cattin, F., Durand R., Rameau, J. J., 1997. Characterization of different grades of aluminum anodes for aluminum/air batteries *Journal of Power Sources*, 65: 197-205.
- Doche, M., Novel-Cattin, F., Durand, R., Rameau, J., 1997. Characterization of different grades of aluminum anodes for aluminum/air batteries, *Journal of Power Sources*, 65: 197-205.
- Dochea, J. J. R. M. L., Duranda, R., Novel-Cattinb, F., 1999. Electrochemical behaviour of aluminium in concentrated NaOH solutions, *Corrosion Science*, 41: 805-826.
- Dougherty, T. A., Karpinski, A. P., Stannard, J. H., Halliop, W., Warner, S., 1996. Aluminum-Air: Status of Technology and Applications, *Iecec 96 - Proceedings of the 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, 1-4: 1176-1180.
- Egan D. R., Ponce C., Wood de León R.J.K., Jones R.L., Stokes K.R., Walsh F.C., 2013. Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium-air batteries. *Journal of Power Sources*, 236:293-310
- Egan, D. R., Ponce de León, , C., Wood, R.J.K., Jones, R.L., Stokes, K. R., Walsh, F.C., 2013. Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium–air batteries, *Journal of Power Sources*, 236:293-310.

- Egan, D.R., Ponce de León, C., Wood, R.J.K., Jones, R.L., Stokes, K.R., Walsh, F.C. 2013. Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium–air batteries, *Journal of Power Sources*, 236: 293-310.
- Fan, L., Lu, H., Leng, J., 2015. Performance of fine structured aluminum anodes in neutral and alkaline electrolytes for Al-air batteries, *Electrochimica Acta*, 165: 22-28.
- Hamlen, R. P., 2002. Metal/Air Batteries. *Handbook of Batteries* (D. Linden editor), 3. Baskı, McGraw-Hill matbaası, New York, 35-38.
- Hunter J., Scamans, G. M., 1987. *Journal of the Electrochemical Society*, 134: 2970-2981.
- Hunter, J., Scamans G., Sykes, J., 1991. Aluminium batteries, *The 17th International Power Sources Symposium*, 13:193-211.
- J. R. Davis, *Aluminium and Aluminium Alloys*, 9th edn., ASM International, Ohio, 1993.
- Kliskic, M., Radosevic, J., Gudic, S, Smith, M., 1998. Cathodic polarization of Al-Sn alloy in sodium chloride solution *Electrochimica Acta*, 43: 3241-3255.
- Kordesch, K., Simader, G., 1996. *Fuel Cells and their Applications*, VCH, New York, s. 314 .
- Kraytsberg, A., Ein-Eli, Y., 2013. The impact of nano-scaled materials on advanced metal–air battery systems, *Nano Energy*, 2: 468-480.
- Kuo, Y. L., Wu, C. C., Chang, W. S., Yang, C. R., Chou, H. L., 2015. Study of Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) / MnO₂ as Composite Cathode Materials for Aluminum-Air Battery, *Electrochimica Acta*, 176: 1324-1331.
- Lin, B. Y. S., Kirk, D. W., Thorpe, S. J. , 2006. Performance of alkaline fuel cells: A possible future energy system, *Journal of Power Sources*, 161: 474-483.
- Liu, G., Du, K., Wang, K., 2016. Surface wettability of TiO₂ nanotube arrays prepared by electrochemical anodization, *Applied Surface Science* 13: 2037–2049.

- Liu, J., Wang, D., Zhang, D., Gao, L., Lin, T., 2016. Synergistic effects of carboxymethyl cellulose and ZnO as alkaline electrolyte additives for aluminium anodes with a view towards Al-air batteries, *J. Power Sources* 335: 1-11.
- Liu, Y., Li, J., Li, W., Li, Y., Chen, Q., Liu, Y., 2015. Spinel LiMn_2O_4 nanoparticles dispersed on nitrogen-doped reduced graphene oxide nanosheets as an efficient electrocatalyst for aluminium-air battery, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40: 9225-9234.
- Liu, Y., Li, J., Li, W., Li, Y., Zhan, F., Tang, H., Chen, Q., 2016. Exploring the nitrogen species of nitrogen doped graphene as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in Al-air batteries, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 10354-10365.
- Liu, Y., Suna, Q., Lib, W., Adaira K., R., Li, Suna, J., X., 2017. A comprehensive review on recent progress in aluminum-air batteries , *Green Energy & Environment* , 2: 246-277
- M. Adams and W. Halliop, 2002. 47th Proceedings of the Power Sources Conference, USA, 359-362.
- Maa, J., Wena J., Gao, J., Lia Q. , 2014. Performance of $\text{Al-1Mg-1Zn-0.1Ga-0.1Sn}$ as anode for Al-air battery, *Electrochimica Acta*, 129: 69-75.
- Macdonald, D. D., Real, S., Urquidi-Macdonald, M., 1988. Evaluation of Alloy Anodes for Aluminum-Air Batteries III . Mechanisms of Activation, Passivation, and Hydrogen Evolution, *Journal of the Electrochemical Society*, 135: 2397-2409.
- Madram, A.R., Shokri , F., Sovizi, M.R., Kalhor, H., 2016. Aromatic Carboxylic Acids as Corrosion Inhibitors for Aluminium in Alkaline Solution, *Port. Electrochim. Acta* 34: 395-405.

- Mathiyarasu, J., Nehru, L. C., Subramanian, P., Palaniswamy, N., Rengaswamy, N. S., 2001. Synergistic interaction of indium and gallium in the activation of aluminium alloy in aqueous chloride solution, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 48: 324-329.
- May, G. J., 1984. *Handbook of Batteries and Fuel Cells, Electronics and Power*, s.30- 885.
- Mert, B. D., Solmaz, R., Kardaş, G., Yazıcı, B., 2011. Copper/polypyrrole multilayer coating for 7075 aluminum alloy protection, *Progress in Organic Coatings*, 172:748-754
- Metin, H., Esen, R., 2003. Annealing effects on optical and crystallographic properties of CBD grown CdS films, *Semiconductor science and technology*, 18: 647.
- Mohamed, A.M., Abdullah, A.M., Younan, N.A., 2015. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review, *Arabian Journal of Chemistry*, 8: 749-765.
- Mokhtar, M., Talib, M. Z. M., Majlan, E. H., Tasirin, S. M., Ramli, W. M. F. W. , Daud, W. R. W., Sahari, J., 2015. Recent developments in materials for aluminum–air batteries: A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32: 1-20.
- Mokhtar, M., Talib, M. Z. M., Majlan, E. H., Tasirin, S. M., Ramli, W. M. F. W., Daud, W.R.W., Sahari, J., 2015. Recent developments in materials for aluminum–air batteries: A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32:1-20.
- Mutlu, R.N., Ateş, S., Yazıcı, B., 2017. Al-6013-T6 and Al-7075-T7351 alloy anodes for aluminium-air battery, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 23315-23325.

- Nestoridi, M., Pletcher, D., Wood, R. J. K., Wang, S., Jones, R. L., Stokes, K. R., Wilcock, I., 2008. The study of aluminium anodes for high power density Al/air batteries with brine electrolytes, *Journal of Power Sources*, 178: 445-455.
- Nisancioglu, K., 1992. Corrosion of Aluminium Alloys, *Proceedings of ICAA3*, Trondheim, Vol. 3, 1992, 239-259.
- O'Callaghan, W. B., 1985. Hydrocarbon fuel conditioner for a 1.5 kW fuel cell power plant 7th Department Of Energy Contractors Conference, Washington, s.52
- Okajima, K., Nabekura, K., Kondoh, T., Sudoh, M., 2005. Degradation Evaluation of Gas-Diffusion Electrodes for Oxygen-Depolarization in Chlor-Alkali Membrane Cell *Journal of the Electrochemical Society*, 152: 117-120.
- Perry, M. L., Fuller, T. F., 2002. A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century, *Journal of the Electrochemical Society*, 149: S59-S67.
- Pletcher, D., 1991. A First Course in Electrode Processes, The Electrochemical Consultancy, 2. Baski, Romsey, UK, s. 1-10.
- Pourbaix, M., 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Houston, s. 517.
- Pourbaix, M., 1974. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, National Association of Corrosion Engineers, s.312.
- Qingfeng Li, N.J.B., 2002. Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review, *Journal of Power Sources*, 110 : 1-10.
- Rao, B. M. L., Cook, R., Kobasz W. , Deuchars, G. D. ,1992. Aluminum-air batteries for military applications, 35th Proceedings of the International Power Sources Symposium, Canada, 34-37.
- Rashkova, V., Kitova, S., Konstantinov, I., Vitanov, T., 2002. Vacuum evaporated thin films of mixed cobalt and nickel oxides as electrocatalyst for oxygen evolution and reduction *Electrochimica Acta*, 47: 1555-1560.

- Rashvand avei, M., Jafarian, M., Moghanni Babil Olyaei, H., Gobal, F., Hosseini, S. M., Mahjani, M. G., 2013. Study of the alloying additives and alkaline zincate solution effects on the commercial aluminum as galvanic anode for use in alkaline batteries, *Materials Chemistry and Physics*, 143: 133-142.
- Reding, J. T., Newport, J. J., 1966. The influence of alloying elements on aluminium anodes in sea water. *Materials Protection*, 12: 15-18.
- Roche, I., Chainet, E., Chatenet, M., Vondrak, J., 2007. Carbon-Supported Manganese Oxide Nanoparticles as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Alkaline Medium: Physical Characterizations and ORR Mechanism, *Journal of Physical Chemistry C*, 111: 1434-1443.
- Rudd, E. J., Gibbons, D. W., 1994. High Energy Density aluminum/oxygen cell *Journal of Power Sources*, 47: 329-340.
- Ruiz-Camacho, B., Baltazar Vera, J. C., Medina-Ramírez, A., Fuentes-Ramírez, R., Carreño-Aguilera, G., 2017. EIS analysis of oxygen reduction reaction of Pt supported on different substrates, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 30364-30373.
- Saevik, O., Yu, Y. D., Nordlien J. H., Nisancioglu, K., 2005. Characterization of Lead Enrichment on Electrochemically Active AlPb Model Alloy, *Journal of the Electrochemical Society*, 152: B334-B341.
- Shen, P. K., Tseung, A. C. C., Kuo C., 1994. Development of an aluminium/sea water battery for sub-sea applications, *Journal of Power Sources*, 47:119-127.
- Shibata, M., Furuya, N., 2003. Simultaneous reduction of carbon dioxide and nitrate ions at gas-diffusion electrodes with various metallophthalocyanine catalysts, *Electrochimica Acta*, 48: 3953-3958.

- Shimizu, K., Furneaux, R. C., Thompson, G. E., Wood, G. C., Gotoh, A., Kobayashi, K., 1991. On the nature of “easy paths” for the diffusion of oxygen in thermal oxide films on aluminum, *Oxidation of Metals*, 35: 427-439.
- Shkolnikov, E. I., Zhuk, A. Z., Vlaskin, M.S., 2011. Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 : 4611-4623.
- Sigircik, G., Erken, O., Tuken, T., Gumus, C., Ozkendir, O. M., Ufuktepe, Y., 2015. Electrosynthesis of ZnO nanorods and nanotowers: Morphology and X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy studies, *Applied Surface Science*, 340: 1-8.
- Siroma, Z., Sasakura, T., Yasuda, K., Azuma, M. , Miyazaki, Y., 2003. Effects of ionomer content on mass transport in gas diffusion electrodes for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 546: 73-78.
- Song, C., Zhang, J., 2008. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction, in: J. Zhang (Ed.) *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Springer London, London, s. 89-134.
- Souza J. P., Vielstich, W., 2003. Seawater Aluminium / Air cells , *Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Applications*, Wiley and Sons, New York, 1: 409-415.
- Tommasi, D., 1889. *Traite des Piles Electriques*, Online Books, Paris, 1071-1097.
- Trevethan, L., Bockstiem D., Zaromb S., 1963. Control of Al Corrosion in Caustic Solutions. *Journal of Electrochemical Society*, 110:267-271
- Tuck, C. D. S., a) 1991. *Modern battery technology*, Ellis Horwood Limited, UK, s.579.

- Veder, J. P. M., Horne, M. D., R  ther, T., Bond, A. M., Rodopoulos T., 2013. Aluminium oxidation at high anodic potentials in an AlCl_3 -containing air- and water-stable ionic liquid solution, *Electrochemistry Communications*, 37: 68-70.
- Wang, D., Li, H., Liu, J., Zhang, D., Gao, L., Tong, L., 2015. Evaluation of AA5052 alloy anode in alkaline electrolyte with organic rare-earth complex additives for aluminium-air batteries, *J. Power Sources* 293: 484-491.
- Wang, D., Zhang, D., Lee, K., Gao, L., 2015. Performance of AA5052 alloy anode in alkaline ethylene glycol electrolyte with dicarboxylic acids additives for aluminium-air batteries, *Journal of Power Sources*, 297: 464-471.
- Wang, X. Y., Wang, J. M., Wang, Q. L., Shao, H. B., Zhang, J. Q., 2011. The effects of polyethylene glycol (PEG) as an electrolyte additive on the corrosion behavior and electrochemical performances of pure aluminum in an alkaline zincate solution, *Mater. Corros.* 62: 1149-1152.
- Xie, D., Li, W., 2011. A novel simple approach to preparation of superhydrophobic surfaces of aluminum alloys, *Applied Surface Science*, 258: 1004-1007.
- Yang, S., Knickle, H., 2002. Design and analysis of aluminum/air battery system for electric vehicles, *Journal of Power Sources*, 112: 162-173.
- Yang, X., Gan, L., Zhu, C., Lou, B., Han, L., Wang, J., Wang, E., 2014. A dramatic platform for oxygen reduction reaction based on silver nanoclusters, *Chem. Commun.*, 50: 234-236.
- Zeng, X.X., Wang, J.M., Wang, Q.L., 2010. The effects of surface treatment and stannate as an electrolyte additive on the corrosion and electrochemical performances of pure aluminum in an alkaline methanol–water solution, *Mater. Chem. Phys.* 121 : 459-464.

- Zhang, C., Fan, F. R. F., Bard, A. J., 2009. Electrochemistry of Oxygen in Concentrated NaOH Solutions: Solubility, Diffusion Coefficients, and Superoxide Formation, *Journal of the American Chemical Society*, 131: 177-181.
- Zhang, X., Wang, X. G., Xie, Z., Zhou, Z., 2016. Recent progress in rechargeable alkali metal–air batteries, *Green Energy & Environment*, 1: 4-17.
- Zhang, Z., Zuo, C., Liu, Z., Yu, Y., Zuo Y., Song, Y., 2014. All-solid-state Al–air batteries with polymer alkaline gel electrolyte, *Journal of Power Sources* 251: 470-475.
- Zhao, Z., Frankel, G. S., 2007. On the first breakdown in AA7075-T6, *Corrosion Science*, 49: 3064-3088
- Zhuk, A. Z., Sheindlin, A. E., Kleymenov, B. V., Shkolnikov E. I., Lopatin, M. Y., 2006. Use of low-cost aluminum in electric energy production *Journal of Power Sources*, 157: 921-926.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Adana da doğdu, ilköğretimi Ertuğrul Gazi İlköğretim Okulunda okudu, lise eğitimini 2006 yılında Çağrıbey Lisesinde tamamladı, Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümüne 2007 de giriş yaptı, 2011 yılında mezun oldu, 2012 yılında Kimya Bölümü'nün Fizikokimya anabilim dalında Yüksek Lisansa başladı 2014 yılında mezun oldu. 2014 yılında aynı bölüm ve üniversitede doktora eğitimine başladı.

