

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Keemia instituut
Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Jürgen-Martin Assafrei

**Elektrolüütide koostise täiustamine tsink-õhk/jood hübriid
akude jõudluse optimeerimiseks**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: Nadezda Kongi, PhD
Vitali Grozovski, PhD

Tartu 2023

Sisukord

Infoleht.....	3
Lühendid.....	4
Sissejuhatus.....	5
2. Kirjanduse ülevaade.....	7
2.1 Elektrokeemilised meetodid.....	7
2.1.1 Kronopotentsiomeetria.....	7
2.1.2 Tsükliline voltamperomeetria.....	7
2.1.3 Polarisatsioon.....	9
2.1.4 Impedantsspektroskoopia.....	9
2.2 ZABi ehitus ja tööprintsip.....	11
2.3 ZAB katalüsaatorid.....	12
2.4 ZAB tsink-anood.....	14
2.5 ZAB elektrolüüdid.....	16
3. Metoodika.....	18
3.1 ZAB katoodkatalüsaatori süntees.....	18
3.2 Elektrokeemilised uuringud.....	18
3.3. Füüsikaline karakteriseerimine.....	19
4. Tulemused ja arutelu.....	20
4.1 ZAB disain.....	20
4.2. Katalüsaatori füüsikaline karakteriseerimine.....	21
4.3 Esmased katsed.....	23
4.4 Teiste halogeenide soolade lisamine.....	24
4.5 Joodi soola kontsentratsiooni muutmine.....	25
4.6 KOH kontsentratsiooni muutmine.....	27
4.7 ORR/OER eksperimendid.....	29
4.8. Impedantsspektroskoopia.....	30
4.9. Juhtivuse mõõtmine.....	33
4.10 Elektroodi pinna uuringud enne ja pärast ZAB tsükleerimist.....	34
Kokkuvõte.....	35
Summary.....	36
Tänuavaldused.....	37
Kasutatud kirjandus.....	38
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks.....	42

Infoleht

Elektrolüütide koostise täiustamine tsink-õhk/jood hübriid akude jõudluse optimeerimiseks

Selles magistritöös arendati ja disainiti 3D-prinditavaid ZAB-mõõtesüsteeme ning uuriti nende vastupidavust, stabiilsust ja efektiivsust. Lisaks töötati välja optimaalne elektrolüüdi koostis, mis sisaldab KI lisandit ZA/IB süsteemis ning katsetati erinevaid elektrokeemilisi ja morfoloogilisi meetodeid, et välja selgitada joodi lisandiga kaasneva efektiivsuse tõusu põhjused. Parimaks elektrolüüdi variandiks osutus 7 M KOH + 0,35 M KI + ZnO sat. See elektrolüüt tõstab ZAB süsteemi efektiivsust lausa 20% võrra, muutes selle ZA/IB süsteemiks, kuna hapniku eraldumine laadimisel asendub joodi oksüdeerumisega. Uurimistulemused annavad väärtuslikku teavet uute ja paremate mõõtesüsteemide väljatöötamiseks ning aitavad kaasa joodi lisandiga elektrolüüdi mõju paremale mõistmisele.

Märksõnad: ZAB, ZA/IB, aluseline vesielektrolüüt, hapniku redutseerumisreaktsioon, hapniku eraldumisreaktsioon, ioonsed elektrolüüdi lisandid
CERCS: P401 Elektrokeemia

Optimizing the electrolyte composition to increase performance of zinc-air/iodine hybrid batteries

In this master's thesis, 3D-printable ZAB measurement systems were developed and designed, and their durability, stability and efficiency were investigated. In addition, an optimal electrolyte composition containing KI dopant in the ZA/IB system was developed, and various electrochemical and morphological methods were applied to find out the reasons for the increase in efficiency with iodine additive. The best electrolyte option turned out to be 7 M KOH + 0,35 M KI + ZnO sat. This electrolyte increases the efficiency of the ZAB system by as much as 20%, turning it into a ZA/IB system, since the release of oxygen during charging is replaced by the oxidation of iodide. The research results provide valuable insight for the development of new and better measurement systems and contribute to a better understanding of the effect of iodine-based electrolyte.

Keywords: ZAB, ZA/IB, alkaline aqueous electrolyte, oxygen reduction reaction, oxygen evolution reaction, ionic electrolyte additives
CERCS: P401 Electrochemistry

Lühendid

- ABS - Akrüülnitriil butadien stüreen (ingl. k. *Acrylonitrile butadiene styrene*)
- BET - Brunauer-Emmett-Teller analüüs (ingl. k. *Brunauer-Emmett-Teller analysis*)
- CV - Tsükliline voltamperomeetria (ingl. k. *Cyclic voltammetry*)
- EDS/EDX - Energiadispersiivne röntgenspektroskoopia (ingl. k. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*)
- EIS - Elektrokeemiline impedantspektroskoopia (ingl. k. *Electrochemical impedance spectroscopy*)
- GC - Klaassüsinik (ingl. k. *Glassy carbon*)
- HER - Vesiniku eraldumise reaktsioon (ingl. k. *Hydrogen evolution reaction*)
- OER - Hapniku eraldumise reaktsioon (ingl. k. *Oxygen evolution reaction*)
- ORR - Hapniku redutseerumise reaktsioon (ingl. k. *Oxygen reduction reaction*)
- PETG - Polüetüleentereftalaat glükool (ingl. k. *Polyethylene terephthalate glycol*)
- PLA - Polüpiimhape (ingl. k. *Polylactic acid*)
- PSD - Poori suuruse jaotus (ingl. k. *Pore size distribution*)
- PXRD - Pulber röntgendifraktsioon (ingl. k. *Powder X-ray diffraction*)
- RDE - Pöörlev ketaselektrood (ingl. k. *rotating disc electrode*)
- SEM - Skaneeriv elektronmikroskoopia (ingl. k. *Scanning electron microscopy*)
- STEM - Skaneeriv transmissioonelektronmikroskoopia (ingl. k. *Scanning transmission electron microscopy*)
- XPS - Röntgenfotoelektronspektroskoopia (ingl. k. *X-ray photoelectron spectroscopy*)
- ZAB - Tsink-õhk aku (ingl. k. *Zn-air battery*)
- ZA/IB - Tsink-õhk/jood aku (ingl. k. *Zn-air/iodine battery*)
- rpm - Pöörret minutis (ingl. k. *Revolutions per minute*)
- CPE - Konstantse faasi element (ingl. k. *Constant phase element*)

Sissejuhatus

Praeguse ühiskonna energianõudlus on pideval tõusuteel ja suurem osa tarbitavast energiast on fossiilsetel kütustel baseeruv, mille kasutamine on viinud kasvuhuoneefekti tekke, energia-kriisi ja laialdase saasteni. Nende probleemide lahendamiseks on tarvis arendada keskkonnasõbralikumaid energiatootmise ja salvestamise meetodeid.¹ Taastuvate energiaallikate suureks miinuseks on nende tootlikkuse ebäühtsus, millest tuleneb kõrge nõudlus stabiilsete ja suure mahtuvusega energia salvestuslahenduste järele. Hetkel on levinumaks ja edukaimaks variantiks liitium-ioon akud, mida kasutatakse erinevates seadmetes, mobiiltelefonidest elektriautodeni.² Nendel on aga mõned tähelepanuväärselt negatiivsed küljed. Näiteks turvalisuse ohud, mis tulenevad ülekuumenemisvõimalusest ja liitiumi volatiilsusest, samuti on selle maagi nõudlus massiivselt kasvamas, kuid varud on ainult vähenemas.³ Liitium-ioon akudel on ka suhteliselt madal teoreetiline energiatihedus, ligikaudu 400 Wh kg^{-1} .⁴

Üheks paljulubavaks alternatiiviks liitium-ioon akudele loetakse metall-õhk akusid (ingl. k. *metal-air batteries*) ja täpsemalt just tsink-õhk akusid (ingl. k. *Zn-air batteries*, ZAB). ZAB-ide suurimad eelised on nende kõrge teoreetiline energiatihedus, umbes 1086 Wh kg^{-1} , tsingi mittetoksiline loomus, madal hind ja suured looduslikud ressursid. ZAB on ka loomu poolest palju ohutum, kuna see pole tuleohtlik ning ei vaja mingeid eritingimusi optimaalseks tööks.⁵ Primaarparatareidena on tsink-õhk akud juba pikemat aega laialdases kasutuses kuulmisaparaatides, raudtee signaalides ja ka mõnes teises valdkonnas. Sekundaarkonfiguratsioonis tsink-õhk akud on alles arendusfaasis ning laialt levinud kasutus nendel praegu puudub.⁶ Hetkeseisuga on ZAB-ide stabiilsus ja tsükleeritavus kommertsialiseerimise jaoks liiga madalad ning lahendus nendele probleemidele on veel avastamata.⁷

Üldiselt koosneb sekundaarne tsink-õhk aku elektrolüüdist, katoodist, tsink anoodist, voolu kollektoritest ja ümbrisest või rakust, mis kõike komponente koos hoiab.⁸ Elektrolüüt töötab süsteemis kui ioonjuht elektrodide vahel, mängib tähtsat rolli kõikides akus toimuvates reaktsioonides ja dikteerib paljud süsteemi parameetrid. Selle koostisest ja olemusest sõltub taaslaetavus, võimsustihedus, eluiga, stabiilsus ja ka tööpinge.⁹ Ideaalne elektrolüüt omab kõrget ioonjuhtivust, madalat takistust, pole korrosiivne, on loodussõbralik, odav, termiliselt, mehhaaniliselt ja keemiliselt resistentne ning ei põhjusta aku iseeneslikku tühjenemist.¹⁰

Praktikas on kõikide nende aspektide saavutamine võimatu ja tuleb leida sobivaim kompromiss, olenevalt aku kasutusest ja vajaminevatest omadustest.

Selles magistritöös optimeeriti tsink-õhk aku aluselise elektrolüüdi koostist, modifitseerides seda erinevate ionsete ühenditega. Optimeerimiseks katsetati erinevate koostiste ja kontsentratsioonidega kaaliumi soolaid KOH ja ZnO lahuses. Katsetatud kombinatsioonidest näitas kõige paremat tulemust kaaliumjodiidi lisamine, mis tõstis üldist aku stabiilsust 24% ja täis-tühjaks laadimise efektiivsust 20% võrra. Jodiidi lisamine muutis aku täislaadimise mehhanismi, mille käigus selle ülepinge langes 0,3-0,4V võrreldes klassikalise elektrolüüdiga, mis omakorda suurendas süsteemi efektiivsust. Lisaks stabiilsuse ja efektiivsuse paranemisele tõusis ka jodiidi lisandiga elektrolüüdi energiatihedus. Optimeerimiskatsete tulemusena saadud optimaalne elektrolüüt oli ZnO-ga küllastatud 7 M KOH lahus, millele oli lisatud 0,35 M KI.

2. Kirjanduse ülevaade

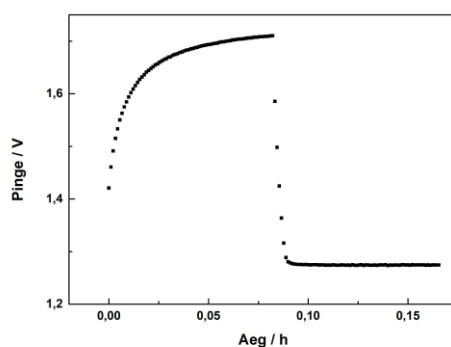
2.1 Elektrokeemilised meetodid

2.1.1 Kronopotsiomeetria

Laadimine on olemuselt laenguülekanne, mis kutsub esile piirpinnal adsorptsiooni või desorptsiooni, oletades, et laeng piirpinda ei läbi. Tegemist on ainult pinnaprotsessiga. Kui toimub laadimine või tühjenemine, siis kulgeb ka süsteemis vool, mis vastab valemile (1):

$$q = C * E \quad (1)$$

Kus q on laeng, mis süsteemis liigub, C - süsteemi mahtuvus ja E - elektrodide potentsiaalide erinevus. Kronopotsiomeetrites rakendatakse süsteemile konstantset voolutugevust, tuntud kui “voolu hüpe” ning selle tagajärjel tekkinud elektriline potentsiaal on summa E langusest lahuse faasis ja kaksikihis. Voolu rakendamisel toimub süsteemis seejärel laadimine ning stabiilse potentsiaali platoo saavutamisel on süsteem täis laetud. Ühendades süsteemiga elektrilise tarbija, toimub tühjenemine ja potentsiaal hakkab langema. Kujutades graafiliselt saadud potentsiaali muutust ajas, saab laadimis- ja tühjenemiskõverad joonisel 1 toodud kujul. Antud graafikud on tähtsad tööriistad aku stabiilsuse ja efektiivsuse analüüsimisel.¹¹



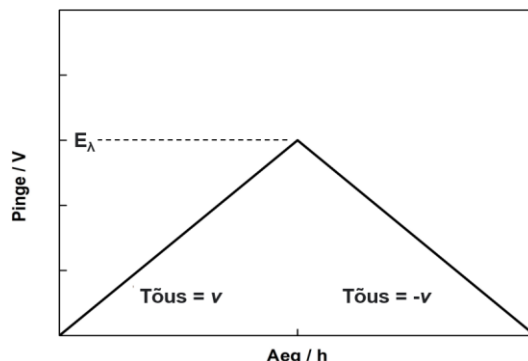
Joonis 1. Aku laadimis- ja tühjenemiskõver.

2.1.2 Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria (ingl. k. *cyclic voltammetry*, CV) on üks robustsemaid ja kõige laialdasemalt kasutatud elektrokeemilisi meetode, millega on võimalik karakteriseerida nii erinevaid materjale kui ka elektrokeemilisi protsesse. Olemuselt kujutab meetod endast ette voolutugevuse mõõtmist, ajas muutes rakendatud potentsiaali lineaarselt alltoodud valemi (2) järgi:

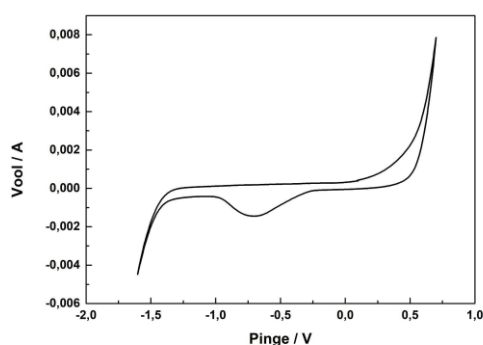
$$E = E_i + vt \quad (2)$$

E_i on potentsiaali alguspunkt, t - aeg ja v - laotuskiirus ehk samm, millega muudetakse rakendatud pinget ($V s^{-1}$). Kui laotuskiirus on sama terve mõõtmise jooksul, siis on tegemist lineaarse voltamperomeetriaga. Rakendades aga potentsiaali kolmnurklainena, laotuskiiruse märk muutub potentsiaali väärtusel E_λ , (Joonis 2), siis on mõõtmine juba tsükliline voltammeetria.



Joonis 2. Kolmnurklainena potentsiaali rakendamine tsüklilise voltamperomeetria korral.

Tsüklilise voltammeetria tulemuseks on voltammogramm, kus kujutatakse mõõdetud voolutugevuse ja rakendatud potentsiaali suhet. Elektroodil toimuvaid protsesse saab üldiselt kirjeldada kasutades mõõtmisel tekkinud redutseerumis- ja oksüdeerumisvoolu piike. Näiteks joonisel 3 on näha 7 M KOH lahuses mõõdetud CV graafikul voolu piike 0,6 V ja -1,6 V juures, mis vastavad hapniku ja vesiniku eraldumise protsessidele katalüsaatoriga modifitseeritud elektroodil. Piikide asukohad potentsiaali suhtes kirjeldavad elektroodil toimuvate protsesside kineetikat ja olemust. Muutes laotuskiirust, saab eristada adsorptsiooni ja difusiooni poolt limiteeritud protsesse ning jälgida selle mõju erinevatele elektrokeemilistele reaktsioonidele.¹¹⁻¹³



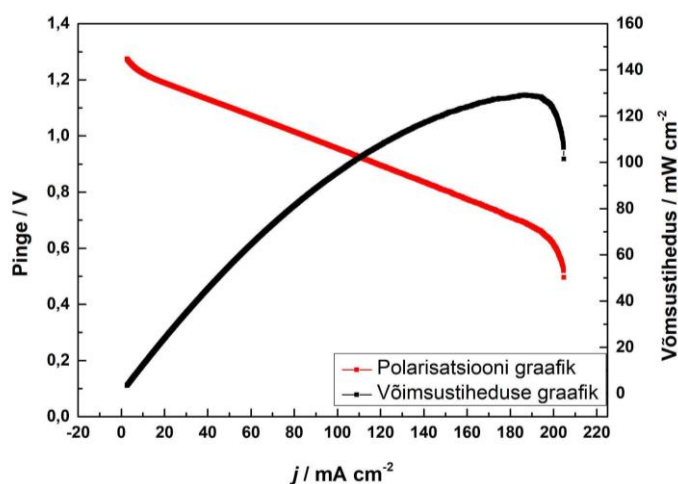
Joonis 3. Mn/Co-N-C katalüsaatoriga modifitseeritud GC elektroodi tsükliline voltamperogramm, mis oli mõõdetud argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses potentsiaali laotuskiirusel $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

2.1.3 Polariseerimine

Patareide iseloomustamisel on tähtsaks tööriistaks polariseerimise ja võimsustiheduse kõverad. Polariseerimiskõver on olemuselt analoogne lineaarsele voltammeetriale, kuid muudetakse voolutugevust ja mõõdetakse potentsiaali muutust. Tulemuseks saadud kõver koosneb üldiselt kolmest piirkonnast. Madalate rakendatud voolutiheduste juures toimub järsk pingelangus, mida kutsutakse aktivatsiooni polariseerimiseks, mis tuleneb elektrokeemilise reaktsiooni aktivatsioonienergia ületamiseks vajalikust ülepingest. Keskmiste voolutiheduste juures langeb potentsiaal lineaarselt oomiliste kadude pärast, mida laiem see lineaarne ala on, seda suuremas voolutiheduse vahemikus on süsteem kasutatav. Kolmandaks piirkonnaks on järsk langus kõrgete voolutiheduste juures, mille peamiseks põhjuseks on massiülekande kiiruse puudujääk. Akude jaoks on tähtis, et lineaarne potentsiaali languse ulatus oleks võimalikult suur, sest sellest oleneb aku töövahemik. Vaadeldes neid kolme piirkonda, on võimalik ka muud infot saada aku kohta, nagu näiteks süsteemi maksimaalne võimsustihedus. Seda arvutatakse valemi (3) järgi.

$$P = j * E \quad (3)$$

Kus j on voolutihedus. Joonisel 4 on toodud näide tsink-õhk aku polariseerimise kõverast ja sellele vastavast võimsustihedusest, mida analüüsides on võimalik tuvastada süsteemi maksimaalne võimsustihedus.^{11,12}



Joonis 4. ZAB polariseerimise- ja võimsustiheduse kõverad.

2.1.4 Impedantspektroskoopia

Impedantspektroskoopia (ingl. k. *electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) on väga võimekas meetod erinevate elektrokeemiliste süsteemide ja protsesside detailseks analüüsiks ning võrdlemiseks. Polariseerimise kõvera või tsüklilise voltammeetria mõõtmine toimub üldiselt kaugel süsteemi tasakaaluolekust, rakendades suure amplituudiga

ergastavat signaali. Impedants spektroskoopias aga toimub mõõtmise tasakaaluoleku lähedal, see saavutatakse rakendades väikese amplituudiga ergastavat perioodilist signaali, näiteks 5 mV. Pinge rakendatakse sinusoidaalsel kujul elektrodidele, valem on järgnev:

$$E(t) = E_A \sin \omega t \quad (4)$$

kus $E(t)$ on potentsiaal ajahetkel t , E_A - potentsiaali amplituud ja ω on radiaalsagedus, mis on võrdne π ja sageduse kahekordse korrutisega. Sellise sinusoidaalse ergastava signaali vaste on samuti sinusoidaalne, kuid selle faas on nihkes võrreldes ergastusega.

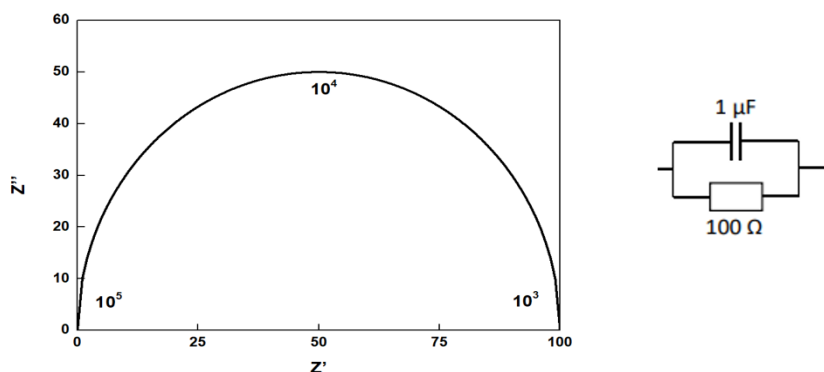
$$i(t) = i_A \sin(\omega t + \Phi) \quad (5)$$

$i(t)$ vastab voolutugevusele ajahetkel t , i_A - voolutugevuse amplituud ja Φ on faasinihe ergastava potentsiaali ja voolutugevuse vahel. Impedants (Z) kujutab endast süsteemi takistust, mida defineeritakse Ohmi seaduse järgi ($Z = E(t) / i(t)$). Iseloomult on impedants vektorsuurus, kuna see koosneb nii arvulisest suurusel, kui ka faasinihkest.

$$Z = Z_A (\cos \Phi + j_i \sin \Phi) = Z' + j_i Z'' \quad (6)$$

j_i on imaginaararv ehk $\sqrt{-1}$, Z' on impedantsi reaalosa, mis vastab süsteemi takistuslikule käitumisele ja Z'' on imaginaarosa, mis omakorda vastab mahtuvuslikule käitumisele. Summaarset impedantsi võib vaadelda kui komplekstakistusena, mis koosneb mahtuvuslikust ja takistuslikust käitumisest. Kui $\Phi = 0$, siis süsteem käitub takistuslikult, aga olukorral kui $\Phi = \pi/2$, siis hoopis mahtuvuslikult ja kui faasinurga väärtus jääb kahe vahele, on tegemist kombinatsiooniga mõlemast.

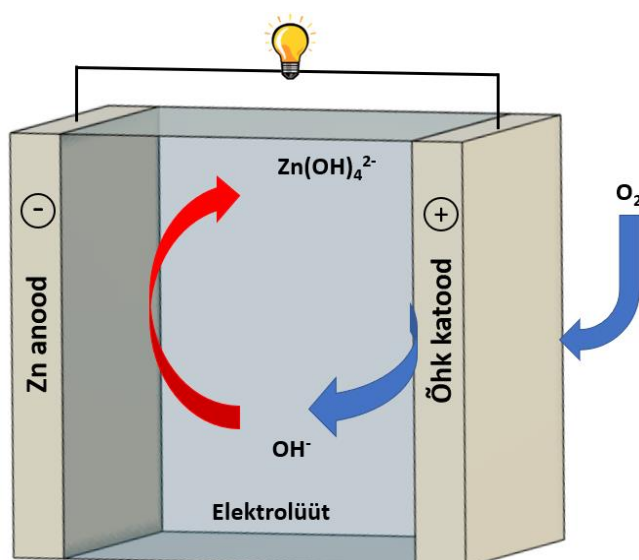
Seletamaks impedantspektroskoopia tulemusi, on vaja luua mudel või ekvivalentskeem ja tulemused nendega vastavusse viia. Üheks kasutatavaks impedantsi graafilise esitluse viisiks on Nyquisti sõltuvus, kus on toodud Z' ja Z'' suhe sõltuvalt ergastava signaali võnkesagedusest. Joonisel 5 on toodud näide laenguülekannet kirjeldavast ekvivalentskeemist ja Nyquist graafikust, kus olenevalt ergastussagedusest, domineerib kas mahtuvuslik või takistuslik käitumine.^{11,12}



Joonis 5. Nyquisti kõver ning laengu ülekannet kirjeldav ekvivalentskeem.

2.2 ZABi ehitus ja tööprintsip

Tsink-õhk aku on üks levinuimaid metall-õhk aku liike, nagu selle nimi ütleb, siis see koosneb tsink anoodist, katoodist ja kolmandaks peamiseks komponendiks on elektrolüüt (Joonis 6).¹⁴ Anood üldiselt koosneb kas tsingi pulbrist, vahust või lihtsalt metallplaadist.¹⁵ Katoodina kasutatakse bifunktsionaalset katalüsaatorit, mis tihti baseerub dopeeritud süsinikel või väärismetallidel, mis on kantud õhku läbilaskvale juhtivale materjalile, näiteks süsinikpaberile.¹⁶ Elektrolüüdina kasutatakse tihti aluselisi vesilahuseid nagu NaOH, KOH või LiOH lahused.¹⁷ KOH elektrolüüt on kõige levinum, kuna sellel on kõrge juhtivus, madal hind, hea keemiline ning termiline stabiilsus ja see on mittetoksiline.



Joonis 6. Lihtsustatud ZABi skeem.

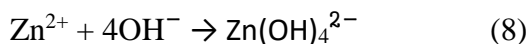
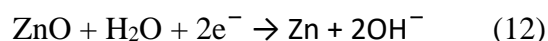
Kuna tsink-õhk aku puhul on tegemist pool-lahtise süsteemiga, siis õhkelektroodi mass ja ruumala saab olla minimaalne, tänu millele saab teoreetiline võimsustihedus olla kõrge ja potentsiaalne tootmishind lausa \$10 kilovatt-tunni salvestatud energia kohta, oletades stabiilset tsingi hinda.¹⁸ Aku tühjaks laadimisel oksüdeerub tsink anoodil ja elektronid liiguvad katoodile läbi välise volutarbija.¹⁹ Hapnik difundeerub läbi katoodi elektrolüüti, kus see redutseerub hüdroksiidiooniks (OH^-), mis omakorda reageerib tsingiga, et moodustada $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Saadud hüdroksiid laguneb edasi juba tsinkoksiidiks, kui selle kontsentratsioon tõuseb lahuse küllastumise punkti.²⁰ Laadimise protsessi käigus on reaktsioon ümberpööratud ehk hüdroksiidiioon oksüdeerub tagasi hapnikuks ja tsinkoksiid redutseerub tagasi metalliliseks tsingiks.²¹ Akus toimuvate protsesside reaktsioonivõrrandid on toodud all

Tühjaks laadimisprotsess:

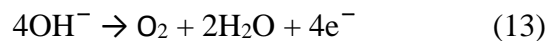
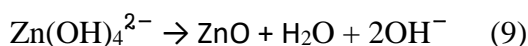
Täis laadimisprotsess:

Tsink anood:

Katood:

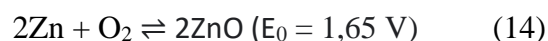
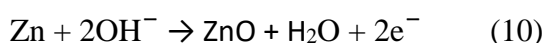


Anood:



Summaarne reaktsioon tsink anoodil:

Summaarne aku reaktsioon:



Katood:



Kuigi aku teoreetiline tööpotsiaal on 1,65 V, arvestades reaktsioonide standardpotentsiaale, siis reaalsed tulemused on näidanud tühjaks laadimis potentsiaale alla 1,2 V. Sellise potentsiaali languse peamiseks põhjustajateks on aktivatsioonienergiast, oomilisest pingelangusest ja massiülekandest tulenevad kaod.²²

2.3 ZAB katalüsaatorid

Tervet aku töötsükli kiirust dikteerivad hapniku eraldumise reaktsioon (ingl. k. *oxygen evolution reaction*, OER) laadimise ajal ($\text{OH}^{-} \rightarrow \text{O}_2$) ja hapniku redutseerumise reaktsioon (ingl. k. *oxygen reduction reaction*, ORR) tühjaks laadimisel ($\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^{-}$). Suureks probleemiks on antud reaktsioonide suhteliselt madal ja ebaefektiivne kineetika, selle lahendamiseks kasutatakse erinevaid uudseid katalüsaatoreid.²³ Praeguseks on väärismetallidel baseeruvad katalüsaatorid nagu Ru/IrO₂ ja Pt/C näidanud parimaid tulemusi vastavalt OER ja ORR protsessides.²⁴ Kuid need katalüsaatorid on efektiivsed ainult ühe toodud reaktsiooni suhtes, nii et kasutatakse segu mitmest metallil baseeruvast materjalist, mille tulemuseks saadakse efektiivne bifunktsionaalne katalüsaator. Väärismetalli kasutamisest aga üritatakse eemalduda kallite materjali hindade, vähenevate varude, halva stabiilsuse ja kuluka tootmishinna pärast. Nendel põhjustel on mitte-väärismetallidel baseeruvate katalüsaatorite uurimine väga populaarne ja nõutud uurimisvaldkond.¹⁶

Süsinikul baseeruvad materjalid on ühed uuritavaimad variandid bifunktsionaalseteks katalüsaatoriteks, kuna need on odavad, stabiilsed ja kõrge juhtivusega.²⁵ Samuti saab nende struktuure lihtsalt muuta, kas siis heteroatomitega dopeerides, defekte sisse viies või teiste materjalidega kombineerides, moodustades komposiite.²⁶ Elektrokatalüütiline protsess toimub üldiselt materjali pinnal. Sellel põhjusel on pinna struktuuri kontrollimine ja disainimine üks peamisi katalüsaatori arendamise aspekte.²⁷ Wang jt. kasutasid pürolüütilist grafiiti ORR katalüsaatorina, et tuvastada, mis on grafiidi aktiivseteks tsentriteks. Selgus, et võrreldes sileda grafiidiga, on hoopis servadel parem aktiivsus. Tulemuste kontrolliks valmistasid nad materjali rohkemate paljastatud servadega, kasutades kuulveskit ja katalüütiline efektiivsus tõusis märkimisväärselt.²⁸ Arvestades neid ja ka teisi sarnaseid avastusi, on mõistlik oletada, et sile süsiniku pind on vähem aktiivsem kui defektid ja serva-alad. Kuigi suurte defekti kogustega ainult süsinikust koosnevaid materjale on võimalik mitmetel viisidel toota, siis praeguseks hetkeks pole nende katalüsaatorite efektiivsus suuremjaolt ületanud kommertsiaalseid väärismetall-katalüsaatoried.

Paljud teadustööd on näidanud, et heteroatomitega dopeeritud süsinikmaterjal sisaldab rohkem aktiivseid tsentreid. Kuigi puhtalt süsinikul baseeruvatel materjalidel on suur pindala ja hea juhtivus, siis ORR toimub domineerivalt kahe elektroni üleminekuga, mis on aeglasem kui nelja elektroni üleminekuga reaktsiooni teekond ja toodab produktina vesinikperoksiidi (H_2O_2). Viies süsinikmaterjali sisse (dopeerides) heteroatomeid nagu lämmastik, väävel, boor, hapnik jne. saab muuta eelistatud reaktsiooni teekonda neljalelektroniliseks üleminekuks.²⁹ Levinuimaks dopandiks on lämmastik, mida sisaldavad karboniseeritud katalüsaatorid on näidanud kõrgeid võimsustihedusi tsink-õhk aku rakendustes.³⁰ Kuigi heteroatomitega dopeerimine on näidanud häid tulemusi, siis nende stabiilsus karmimates tingimustes on suhteliselt kehv, mida saaks lahendada lisades materjalidesse näiteks siirdemetalle.³¹

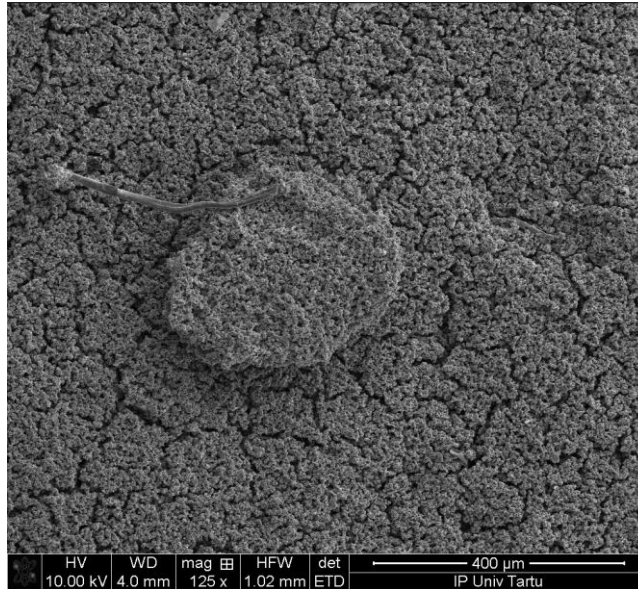
Siirdemetallidel on kõrge aktiivsus nii OER kui ka ORR suhtes, kuid nende miinuseks on nõrk oksüdeerumise resistentsus. Moodustades komposiitmaterjale siirdemetallidest ja heteroatomitega dopeeritud süsinikust, on võimalik saada väga efektiivseid ja stabiilseid katalüsaatoreid.³² Praeguseks on avaldatud suurtes kogustes tulemusi erinevate metalli ja lämmastikuga dopeeritud süsinikkatalüsaatoritest (M-N-C). Üheks esimeseks selliseks materjaliks, mis pakkus huvi ZAB-is kasutuseks, oli rauda sisaldav Fe-N-C, kuna sellel on suurepärane bifunktsionaalne aktiivsus nii ORR kui ka OER suhtes.³³ On kasutatud ka palju teisi metalle, nagu koobalt, nikkel, mangaan jne.³⁴ Üheks väga levinud lahenduseks selliste

katalüsaatorite sünteesiks on metall-orgaaniliste võrestike (ingl. k. *metal-organic frameworks*, MOF-id) kasutamine M-N-C lähteainetena. MOF-idel on suur eripind, palju erinevaid funktsionaalrühmi, hea struktuurne stabiilsus ning seda saab kasutada nii süsiniku, lämmastiku kui ka metallallikana, et moodustada M-N-C katalüsaator.³⁵ Muutes MOF-i struktuuri ja karboniseerimistingimusi, on võimalik väga täpselt kontrollida defektide struktuuri ja koguseid. Tihti kasutatakse ka bimetallilisi MOF-e, et moodustada katalüsaatoreid, näiteks kasutades koobalti ja mangaani.³⁶ Just bifunktsionaalsuse parandamiseks on eeliseks võimalus vastavalt vajadusele muuta metallide valikut ja suhet, et saavutada parim aktiivsus mõlemale reaktsioonile.

2.4 ZAB tsink-anood

Viimase paarikümne aasta jooksul on ZAB-i ehitusest uuritud peamiselt katalüsaatori poolt ning tsink-anood on suuresti puutumata jäänud. Kuigi tsink-anoodist olenevad väga paljud aku omadused, näiteks süsteemi tühjakslaadimise ulatus. Madala tühjakslaadimise ulatusega süsteemid kasutavad ainult murdosa rakus olevast tsingist, mis on suur kasutamata võimalus. Selleks, et tsingi utiliseerimist suurendada, tuleb suurendada reaktsiooni pöörduvust, ehk optimeerida tsingi reageerimist ja sadenemist. Kui anood passiveerub või deformeerub aku töö käigus, siis on üldiselt vaadates reaktsiooni pöörduvus kehv.^{15 37}

Tsink-õhk akude töö käigus saab tekkida kahte tüüpi ZnO kihte, mis moodustuvad tsingi lahustumise ja oksiidi sadenemise käigus. Esimest tüüpi kiht on olemuselt poorne ja võimaldab passiveerumise ärahoidmiseks vajalikku OH⁻ ionide massiülekannet, mis on vajalik anoodil toimuvate reaktsioonide jaoks.^{7,38} Teist tüüpi kiht tekib pH muutuste tagajärjel ja on olemuselt kompakte, passiivne, pöördumatu ja häirib aku tööd. Kasutades kontsentreeritud aluselisi lahuseid, saab langetada tsingi passiveerumist tänu teist tüüpi kihi lahustumisele, kuid liiga hea lahustuvus hakkab põhjustama tsingi pinna deformeerumist ja efektiivset pindala vähenemist. Tsükleerides akumulereerub teist tüüpi tsingi kiht ja tekitab insuleeriva ala, mis on ruumalalt 1,6 korda suurem kui metalliline tsink. Tekkiv mittejuhtiv kiht deformeerib tsinkelektroodi pinda ja vähendab aku efektiivsust. Ebaühtlase lahustumise ja sadenemise käigus võivad tekkida dendriidid, mis terve süsteemi lühisesse ajavad.³⁹ Joonisel 7 on toodud skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) pilt ZAB töö ajal tekkinud dendriidist. Tsink-anood võib samuti ka korrodeeruma hakata vesiniku eraldumise (ingl. k. *hydrogen evolution reaction*, HER) tagajärjel. Kui eelpool nimetatud probleemidele lahendusi ei leita, siis pikaajalise stabiilsuse saavutamine sekundaarsetes tsink-õhk akudes on võimatu.⁴⁰



Joonis 7. SEM mikrofoto ZAB katoodil tekkinud dendriidist.

Lahendamaks probleemi, mida põhjustavad dendriidid, teist tüüpi tsingi kiht ja anoodi deformeerumine, on välja pakutud mitmeid erinevaid variante nagu tsingist 3D švammid, vahud, fiibrid ja nanoosakesed.⁴¹ Kui valmistada anood 3D tsink švammist, siis nii ioon- kui ka elektrontransport paranevad ja süsteemi efektiivsus kasvab. Samuti võimaldab 3D struktuur parandada tsingi utiliseerimismäära, kuna ZnO osakesed jäävad švammi pooridesse kinni ja dendriitide teke on ebatõenäolisem.⁴² Välja on pakutud ka variant teha anood ZnO ja süsinikku sisaldavast MOF-ist, mis samuti parandaks tsingi utiliseerimismäära. MOF-i kasutamine optimeerib laenguülekannet, aku stabiilsust, vähendab anoodi deformatsiooni ja poorne elektrod hoiab ära ka dendriitide teket.³⁷ Samas on võimalik ka parandada anoodi stabiilsust ja aku tsükleeritavust, modifitseerides tsinki hõbeda nanoosakestega. Hõbeda juuresolek tõstab materjali juhtivust ja HER ülepiget, mis omakorda vähendab tsingi korrosiooni.⁴³ Erinevate 3D struktuuriga tsink anoodide valmistades tuleb meeles pidada, et suurem pindala võimaldab vesinikul efektiivsemalt tekkida, mis korrodeerib omakorda elektroodi ja võib isegi põhjustada iseeneslikku tühjakslaadimist. Lahenduseks sellele on pakutud välja kasutada sulameid, näiteks tsingi ja mangaani sulam. Selle eelised HER ärahoidmise kõrval on sarnased eelnevalt mainitud lahendustele: dendriitide tekke ärahoidmine, laenguülekande parandamine, stabiilsuse ja efektiivsuse tõstmine.⁴⁴

2.5 ZAB elektrolüüdid

Elektrolüüt käitub kui aku “veri”, reguleerides toimuvaid elektrokeemilisi reaktsioone ja võimaldades ionide liikuvuse. Elektrolüüt ei mängi ainult rolli aku taaslaetavuses ja redoksreaktsioonides, vaid määrab ka terve süsteemi võimsuse.⁴⁵ Kahjuks aga toimuvad elektrolüüdi abiga paljud parasiitsed protsessid, nagu tsingi korrosioon ning passiveerumine teist tüüpi kihi tekkel, dendriitide kasv, vesiniku eraldumine, vee aurustumine ja karboniseerumine. Kõik need protsessid ja aku tööks vajalikud reaktsioonid sõltuvad suuresti elektrolüüdi pH-st, juhtivusest, massiülekanne võimekusest ja muudest omadustest.⁴⁶ Üldiselt jagatakse elektrolüüdid kahte kategooriasse, vedelad ja pooltahked. Vedelad elektrolüüdid kategoriseeritakse veel omakorda aluselisteks ning mitte-aluselisteks vesielektrolüütideks ja ioon-vedelikeks. Pooltahked jaotatakse tavaliselt aluselisteks anioon-vahetus membraanideks ja geeljateks polümeerelektrolüütideks.⁴⁷

Aluselistel vesielektrolüütidel on väga palju häid omadusi, nagu odav hind, kättesaadavus ja stabiilsus, aga tähtsaimaks on väga kõrge ioonjuhtivus, mis võimaldab saavutada kõrgeid võimsustihedusi. Üheks levinuimaks variandiks on ca. 30% KOH lahus, kuna see omab väga kõrget hapniku difusioonikoefitsienti, soodustab reaktsiooni kineetikat, kõrget saaduste lahustuvust ning on suhteliselt odav. Samuti on vesielektrolüütides hüdroksiidiooni mobiilsus väga hea, mis on oluline sujuvaks reaktsioonide kulgemiseks.⁴⁸ Mida rohkem vesiniksidemeid ja paremat korrastatust vesielektrolüüt omab, seda kiirem on hüdroksiidiooni transport ja efektiivsemad tsink-õhk aku laadimise ja tühjenemise reaktsioonid. Kahjuks on aga aluseliste vesielektrolüütide puhul samuti probleemideks mitmed eelnimetatud parasiitsed protsessid. Samuti on tühjaks laadimise tagajärjel tekkiv $Zn(OH)_4^{2-}$ väga hästi lahustuv aluselises vesielektrolüütis, mis hiljem laadimisel põhjustab ebaühtlast tsingi sadenemist, kuna ioonid migreeruvad kaugele oma algsest asukohast ja tekkida võivad dendriidid või anood deformeerub, põhjustades efektiivsuse kadu või lühist. Elektrolüüdi kõrge pH võib põhjustada ka süsinikul baseeruva katoodi korrosiooni. Süsteemi pool-avatud loomus tähendab, et atmosfääris olevad saasteained võivad reostada tundlikku aluselist vesielektrolüüti ja põhjustada kõrvalreaktsioone, nt. erinevate karbonaatide sadestumist.⁴⁹

Üheks lahenduseks osadele eelnevatele probleemidele on kasutada mitte-aluselisi või peaaegu neutraalseid vesielektrolüüte. Tänu madalamale hüdroksiidioonide kontsentratsioonile on need vastupidavamad elektrodide korrosioonile ja karboniseerumisele. Aga peaaegu neutraalsed elektrolüüdid omavad palju miinuseid, nagu halb ioonjuhtivus hüdroksiidioonide puuduse

pärast, aeglasem reaktsioonikineetika ja hapniku redutseerimisreaktsioon vajab kõrgemat ülepinget.⁵⁰ Kõik need negatiivsed küljed viivad aku madala võimsuseni ja praeguseks on nende kasutus suhteliselt harv.

Kolmandat tüüpi vedelad elektrolüüdid, mida kasutatakse, on ioonvedelikud. Nende eelisteks on kuivamise probleemi puudumine, kuna puudub vesi, elektroodi korrosiooni ja karboniseerimist ei toimu ka. Kuigi ioonvedelikes on ionide kontsentratsioonid väga kõrged, siis juhtivus on aluselises vesilahusest kehvem, mis peamiselt tuleneb juhtivusmehhanismide erinevusest. Ioonvedelike juhtivus põhineb otseselt ionide liikumisel, mida mõjutavad lahuses aset leidvad interaktsioonid ja suuresti ka viskoossus. Leeliselistes vesilahustes aga baseerub juhtivus peamiselt kovalentsete ja vesiniksidemete vahetamisel ionide vahel, mis on kordades kiirem protsess. Kehva juhtivuse kõrval on ioonvedelike suureks miinuseks ka kõrge hind, mis vähendab tugevasti nende kommertsialiseerimise potentsiaali.⁵¹

Paljusid probleeme, mis tekivad aluselises vesielektrolüüdis, saab lahendada ionsete lisanditega. Lisanditega saab vähendada $Zn(OH)_4^{2-}$ lahustuvust, samas kompenseerides OH^- ionide kaost tekkinud juhtivuse langust. Kasutatakse näiteks lisandeid nagu Ca^{2+} sisaldavad soolad, mis seovad $Zn(OH)_4^{2-}$ ioone, põhjustades nende "kinnijäämist" oma algsesse asukohta ja selle läbi vähendades anoodi deformeerimise määra kui ka dendriitide tekkimise tõenäosust.⁵² Kasutatakse ka erinevaid halogeenide soolaid, et parandada nii juhtivust kui ka tsükleeritavust, nii hoitakse ära tsinkelektroodi deformeerumine ja passiveerumine. Vesiniku eraldumise probleemi saab samuti lahendada lisanditega. On leitud, et happelisi lisandeid kasutades saab tõsta HER ülepinget ning hoida ära probleemid, mida vesinik võib tekitada, nagu korrosioon ja süsteemis tekkiv rõhk. ZnO , KF ja K_2CO_3 kombinatsioon on näidanud efektiivseid tulemusi tsingi deformatsiooni ja passiveerumise ärahoidmisel. Kasutades lisandeid on tõstetud akude tsükleeritavust kuni 2,5 korda kui ka parandatud süsteemi võimsust.⁵³ Üldiselt on lisandite kasutamine väga atraktiivne strateegia dendriitide kasvu, anoodi deformeerumise ja passiveerumise, vesiniku tekke ning karboniseerumise vastu. Lisandeid kasutades on võimalik ka fundamentaalselt muuta tsink-õhk aku tööprintsipi. Liu jt. avastasid, et lisades polümerelektrolüüdile kaaliumjodiidi, on võimalik tõsta süsteemi stabiilsust ja efektiivsust suurel määral.⁵⁴ Efektiivsuse tõus tuleneb sellest, et jodiid on suuteline asendada laadimise ajal toimuvat hapniku eraldumise reaktsiooni, mille käigus langeb laadimisvool. Reaktsioon asendub jodiidi oksüdeerimisega, langetades täis laadimisvoolu kuni 0,4 V võrra, suurendades täis-tühjaks laadimise efektiivsust väga suurel määral. Jodiidi lisamine muudab efektiivselt

süsteemi olemust, mille tulemuseks on hoopis tsink-õhk/jodiid aku ehk ZA/IB. Kuigi lisandite kasutamine võib parandada aku omadusi mitmel erineval viisil, siis tähtis on lisandite kontsentratsiooni ja tüübi optimeerimine, et ei tekiks soovimatuid kõrvalreaktsioone ja tagajärgi.

3. Metoodika

3.1 ZAB katoodkatalüsaatori süntees

Katalüsaator valmistati MnCo MOF prekursorist TAL42.³⁶ Prekursori süntees seisnes $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10,1 mmol) ja $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10,1 mmol) lisamisest 1[H]benzo[d]imidasool-5,6-dioolile (41,4 mmol), 25% $\text{NH}_3/\text{DMF}/\text{EtOH}/\text{vesi}$ (4:10:10:15; 50 mL) lahuses. Saadud lahus jäeti segunema magnetsegejaga toatemperatuuril 24 tunniks. Järgnevalt see filtreeriti, pesti etanooliga ja kuivatati üleöö ahjus 60 °C juures.

TAL42 prekursorit pürolüüsi 900 °C juures, lämmastiku atmosfääris 2 tunni jooksul. Karboniseeritud pulber töödeldi järgnevalt happega, kasutades 0,5 M H_2SO_4 lahust, reaktsioonil lasti kulgeda 8 tunni jooksul 50 °C juures, pidevalt segades magnetsegejaga. Happes töödeldud proov filtreeriti ja karboniseeriti taas samade tingimuste juurest. Tulemuseks saadi MnCo-N-C katalüsaatori pulber nimega TAL42-900.

3.2 Elektrokeemilised uuringud

Kolme elektroodiga rakus, pöörleva ketaselektroodi (ingl. k. *rotating disc electrode*, RDE) mõõtmisteks kasutati klaassüsinik (ingl. k. *glassy carbon*, GC) varrast ja hõbe-hõbekloriid elektroodi ($\text{Ag}/\text{AgCl}|\text{KCl}$ sat.) vastavalt abi- ja võrdluselektroodina. Potentsiaali rakendamiseks kasutati potentsiostaati/galvanostaati (Autolab PGSTAT101), tarkvaraga Nova 2.1.5. GC ketas oli tööelektroodina (OrigaTrod RDE ühendatud OrigaBox pöörlemiskiiruse kontrollieriga), mida pandi pöörlema erinevatel kiirustel ($\omega = 360, 610, 960, 1600, 1900, \text{ ja } 3100$ rpm). Elektrolüüdi lahused valmistati KOH graanulitest (86,2%, Sigma-Aldrich), erinevatest lisanditest nagu ZnO, KI, KCl, KF, KBr, K_2CO_3 ja Milli-Q veest, mida satureeriti hapnikuga (99,999%, Linde Gas) ORR ja lämmastikuga (99,999%, Linde Gas) OER mõõtmiste jaoks. OrigaTip GC elektroode (ketta diameeter 5 mm) puhastati kasutades alumiiniumoksiidi pulbreid Al_2O_3 (1 ja 0,3 μm , Buehler), peale mida elektroode puhastati ultrahelivannis nii Milli-Q vees kui ka isopropanoolis, et eemaldada pinnale jäänud osakesed. Homogeense

katalüsaatorit saamiseks, 5 mg katalüsaatorit suspendeeriti 495 µl 2-propanolis koos 5 µl 5% Nafioni lahusega (Sigma-Aldrich), kasutades ultrahelivanni 30 minuti jooksul. Järgnevalt 10 µl saadud katalüsaatori suspensiooni kanti tilkhaaval GC elektrodile (mass = 0,5 mg cm⁻²) ja kuivatati ahjus 60 °C juures. Kommertsiaalse 20 wt% Pt/C (E-TEK) ja RuO₂ (Alfa Aesar) pulbreid kasutati võrdlusmaterjalidena ORR, OER ja ZAB katsete jaoks, kasutades identseidsuspensiooni valmistamise ja elektroodi katmise meetodeid.

Tsink-õhk aku mõõtmiste jaoks valmistati katalüsaatori suspensioon, kasutades 7 mg TAL42-900 ja 20 µl 5% Nafion ionomeeri lahust, mis oli disperseeritud 0,2 ml Milli-Q vees ja 0,6 ml etanoolis. Saadud lahus kanti süsinikpaberile (Sigracet BB39) tilkhaaval ning aeti ühtlaselt laiali, kasutades spaatlit. Kaetud ala pindala oli 3,5 cm² ja katalüsaatori kogus sellel keskmiselt 2 mg ruutsentimeetri kohta. ZAB mõõtmised viidi läbi kasutades 3D printitud süsteemi, mida juhtis potentsiostaat kaheelektroodses konfiguratsioonis. Kõik töös toodud ZAB mõõtmiste tulemused on saadud kasutades ABS plastikust (Spectrum) printitud süsteemi, mis valmis kasutades Prusa MK3S+ printerit. Anoodiks kasutati kommertsiaalset tsink fooliumit (99,99+%, Merck) ja nikkel võre (99%, Sigma-Aldrich) käitus volukollektorina katoodi poolel. Elektroodid olid eraldatud elektrolüüdi lahusega, mida pipeteeriti printitud elektrolüüdikambrisse. Süsteemi täpne ehitus ja mudelid on toodud osas 4.1 ZAB disain.

3.3. Füüsikaline karakteriseerimine

Valmisatud katalüsaatori morfoloogiat uuriti, kasutades kõrglahutusega skaneerivat läbistuselektronmikroskoopi (STEM) koos FEI Titan Themis 200 süsteemiga töötades 200 kV juures. Energiadispersiivsed röntgenspektroskoopilised (EDS/EDX) mõõtmised viidi läbi kasutades integreeritud SuperX (Bruker) süsteemi. Pulber-röntgendifraktsiooni spektroskoopia (PXRD) mõõtmised tehti katalüsaatori kristallograafiliste omaduste analüüsiks, kasutades Bruker D8 Advance difraktomeetri koos Ni-filtreeritud CuK α radiatsiooniga. Elementanalüüs tehti kasutades PerkinElmer@2400 Series II CHNSO/O Elemental Analyzerit. Poorsust uuriti kasutades madalal temperatuuril lämmastiku adsorptsiooni (77 K) masinaga NOVAtouch LX2 (Quantachrome Instruments). Enne mõõtmist degaseeriti proovid vaakumis 300 °C juures 12 tundi. Proovide Brunauer-Emmett-Teller (BET) pindala (S_{BET}) arvutati P/P0 intervallil 0,02-0,2 ning ruumala (V_{tot}) arvutati P/P0 väärtusel 0,97. Põori suuruse jaotus (PSD) ja spetsiifiline pindala (S_{dft}) tehti kindlaks lämmastiku isotermist kasutades QSDFT tasakaaluoleku mudelit. Röntgenfotoelektron-spektroskoopiat (XPS) kasutati katalüsaatori pinna elementanalüüsiks.

XPS viidi läbi kasutades mitte-monokromaatset kaksikanood röntgentoru (Thermo XR3E2) ja elektroni energia analüüserit SCIENTA SES 100. Kaetud süsinikpaberi morfoloogiat enne ja pärast patareis töötamist uuriti kasutades FEI Helios NanoLab 600 skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM).

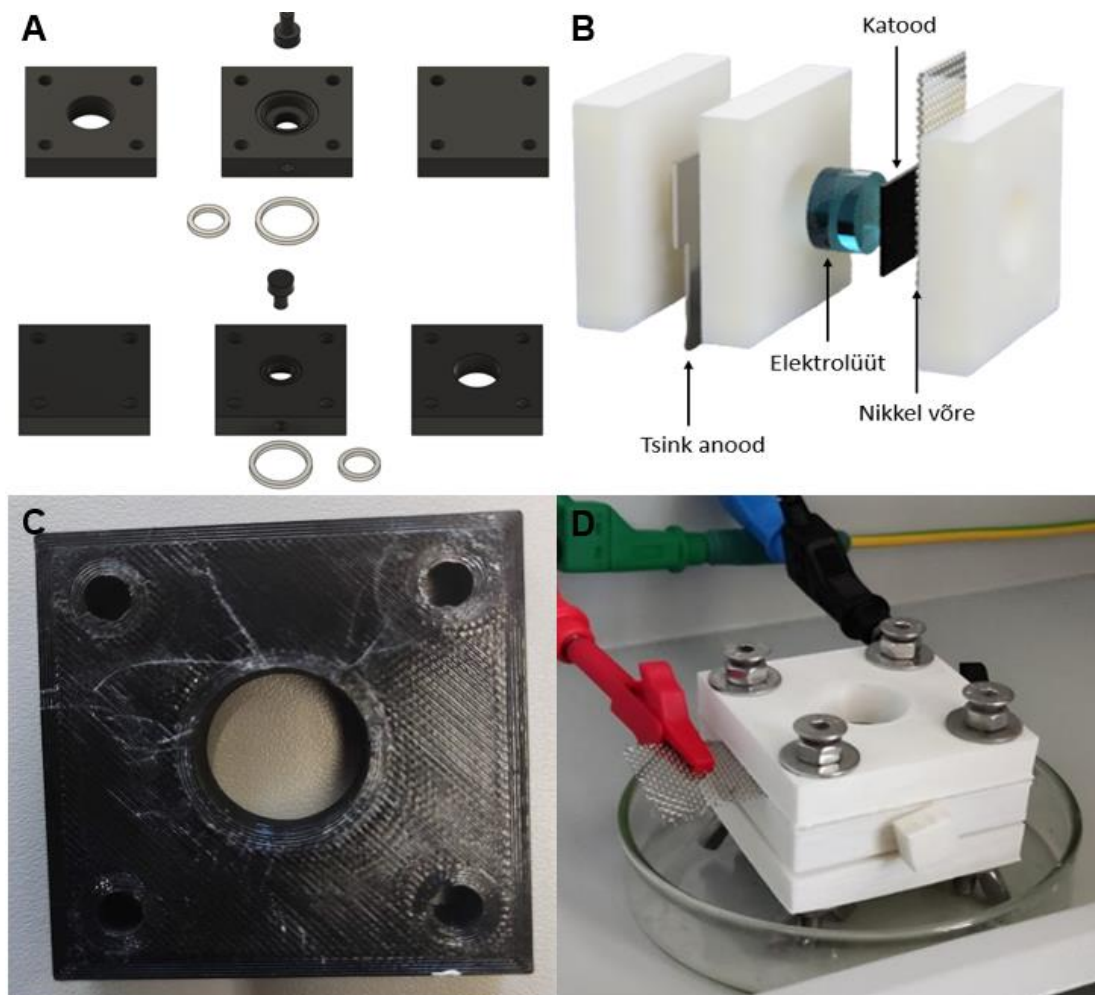
4. Tulemused ja arutelu

4.1 ZAB disain

Erinevate elektrolüüdi lisandite katsetamiseks ja mõõtmiseks oli vajadus ehitada ZAB süsteemi. Kogu tsink-õhk aku raku disainimine ja valmistamine on tehtud koostöös PhD Heiki Eriksoni ja PhD Marek Moostega. Mõõtmiste sooritamise jaoks kasutati kohapeal arendatud ja 3D prinditud mõõtmisüsteemi. 3D printeris valminud süsteemi suureks eeliseks on võimalus kiiresti uusi disaine, materjale või lahendusi katsetada. Joonisel 8a on toodud mõõtmisüsteemi viimase iteratsiooni mudel. See koosneb kolmest plaadist, korgist ja tihenditest. Alumine plaat on sile plastist tükk, millel on ainult poldiaugud, ülemine plaat on sarnane, kuid selle keskel on ava õhu ligipääsuks. Keskmise plaat on märksa keerulisem, selle keskel olev ava, mis töötab kui elektrolüüdi kamber, on tsingiga kokkupuutuval poolel 18mm ja katalüsaatori poolel 10mm läbimõõduga. See tagab tsingi kättesaadavuse ning vähendab deformatsiooni ja passiivseerumise mõju. Samuti on keskmisel plaadil ka keermestatud ava, mis on elektrolüüdi kambri täitmiseks ja süvendid mõlemal pool tihendite paigutamiseks.

Materjalide poolest on akus peale plastikplaatide veel tsinkelektrood, milleks oli tsink-foolium, katoodina töötav katalüsaatoriga kaetud süsinikpaber, nikkelvõre, selleks et saada hea ühendus katoodiga ning kaks tihendit, et elektrolüüt välja ei lekiks. Kogu süsteemi hoidsid koos roostevabast terasest poldid. Joonisel 8b on näha skeemi, kuidas süsteem kokku käib. Plaatide materjaliks oli mitu valikuvõimalust. Esimene variant oli polüpiimhape ehk PLA-d, kuid selle vastupidavus 6-7 M KOH lahusele oli väga halb ning prinditud detailid lagunesid suhteliselt kiiresti. Järgmiseks katseks oli polüetüleentereftalaat glükool (PETG), kuigi sellel on hea vastupidavus aluselise keskkonna suhtes, siis raku kokkupanekul pragunesid plaadid surve tagajärjel, mida avaldasid poldid, kui need vedelikupidavuse jaoks küllalt kõvasti kinni keerata, pilt tekkinud pragudest joonisel 8c. Kolmas materjali katse oli akrüül-nitriil-butadien stüreen, ehk ABS plastik, see pidas vastu nii aluselisele keskkonnale kui ka poltide poolt avaldatud rõhule. Joonisel 8d on toodud ABS plastikust valmistatud süsteem. Probleeme tekkis ka tihenditega, kuna poest ostetud rõngastihendid ei sobinud täpselt tihendi süvendisse ja pikema

kasutamise tagajärjel deformeerus selle ümber olev plastik. Selle lahenduseks oli kommertsiaalse rõngastihendi asendamine 3D prinditud tihenditega “-Fiberlogy Fiberfle 40” materjalist, mis lahendas deformeerumise probleemi, kuna prinditud tihendid olid täpselt süvendi suurusega. Lõpptulemuseks saadud plastiksüsteem on robustne, hapete ning aluste suhtes vastupidav, kergelt valmistatav ja töökindel.

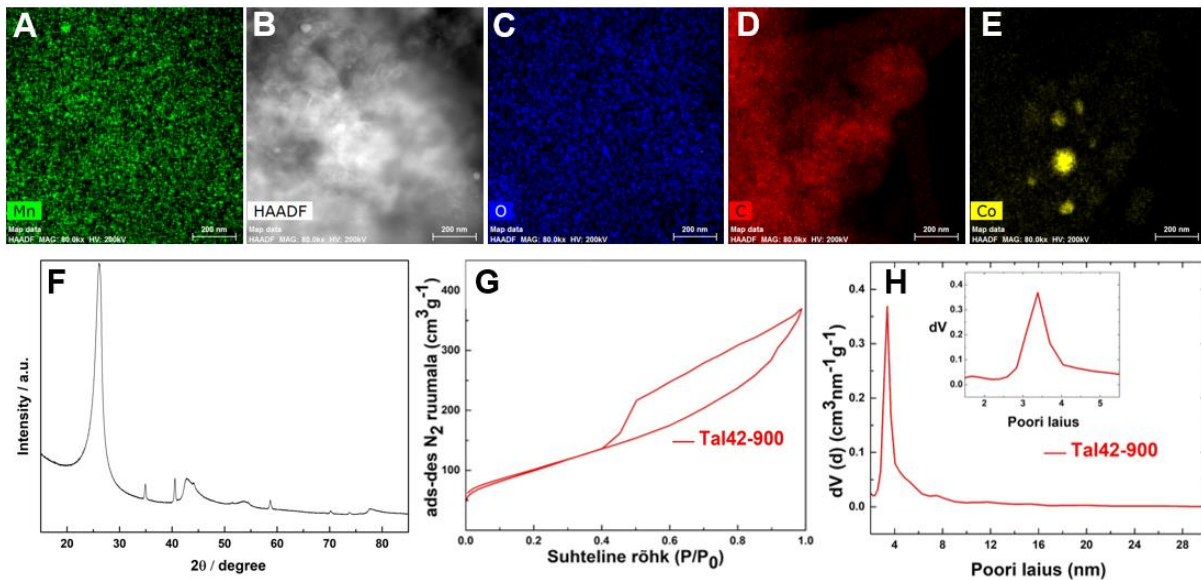


Joonis 8. a) ZAB süsteemi 3D mudel; b) skeem ZAB konstruktsioonist; c) PETG materjalist plaat, mis pragunes survega; d) lõplik ZAB süsteem.

4.2. Katalüsaatori füüsikaline karakteriseerimine

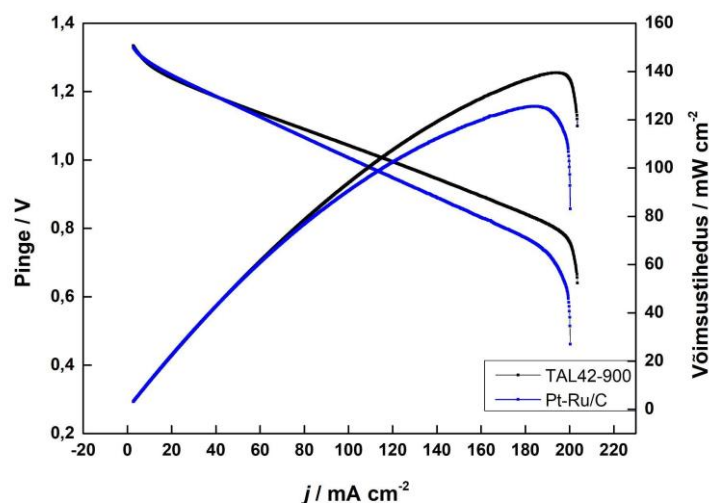
Kõikide elektrolüüdi katsete jaoks, mis tehti 3D prinditud raku, kasutati katalüsaatormaterjalina metall-orgaanilisel võrestikul baseeruvat katalüsaatorit TAL42-900.³⁶ TAL42-900 sünteesiti, dopeerides süsinikurikast prekursor materjali 1H-benzo[d]imidasool-5,6-diooni

mangaani ja koobalti sooladega. Järgnevalt viidi läbi karboniseerimine, happe töötlus ja korduv karboniseerimine. HAADF mikroskoopia pildil, joonistel 9a-e, on näha ühtlast mangaani, hapniku ja süsiniku jaotust ning koobalt moodustab pinnal klastreid. Röntgendifraktogrammil joonisel 9f on näha mangaanoksiidi ja metallilise koobalti olemasolekut järgnevates kristallfaasides: MnO (JCPDS No. 04-023-6798) ja Co (JCPDS No. 01-071-4651). Täpsemaks pinna struktuuri karakteriseerimiseks kasutasime lämmastik sorptsiooni meetodit. Keskmise poori suuruse jaotuse graafik on toodud joonisel 9g, sealt on näha, et domineerivad mikro- ja mesopoorid. Mesopoorid on katalüütiliseks efektiks kasulikud, kuna soodustavad lähtainete ja produktide massitransporti. (BET pindala katalüsaator materjalil on $354 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).



Joonis 9. XRD, BET ja HAADF

Tänu metallilise koobalti ja mangaanoksiidi olemasolule on TAL42-900 katalüsaator materjal väga efektiivne ja stabiilne ZAB süsteemis kasutades. TAL42-900 on näidanud väga kõrget aktiivsust hapniku eraldumise reaktsiooni suhtes, jõudes volutiheduseini 10 mA cm^{-2} 1.64 V vs. RHE pinge juures. TAL42-900 aktiivsus sekundaar konfiguratsioonis tsink-õhk akus, mis sisaldab 6 M KOH elektrolüüti, mis on satureeritud tsink oksiidiga, on toodud joonisel 10, kus seda võrreldakse kommertsiaalse plaatina/ruteenium katalüsaatoriga. TAL42-900 saavutas võimsus tiheduse, mis on 15 kõrgem kui Pt/Ru materjal. Kommertsiaalne katalüsaator oli samuti kõvasti vähem stabiilne kui sünteesitud katalüsaator, tsükleerides stabiilselt ainult umbes 3 tundi võrreldes 18 tunniga, mida saavutas TAL42-900.

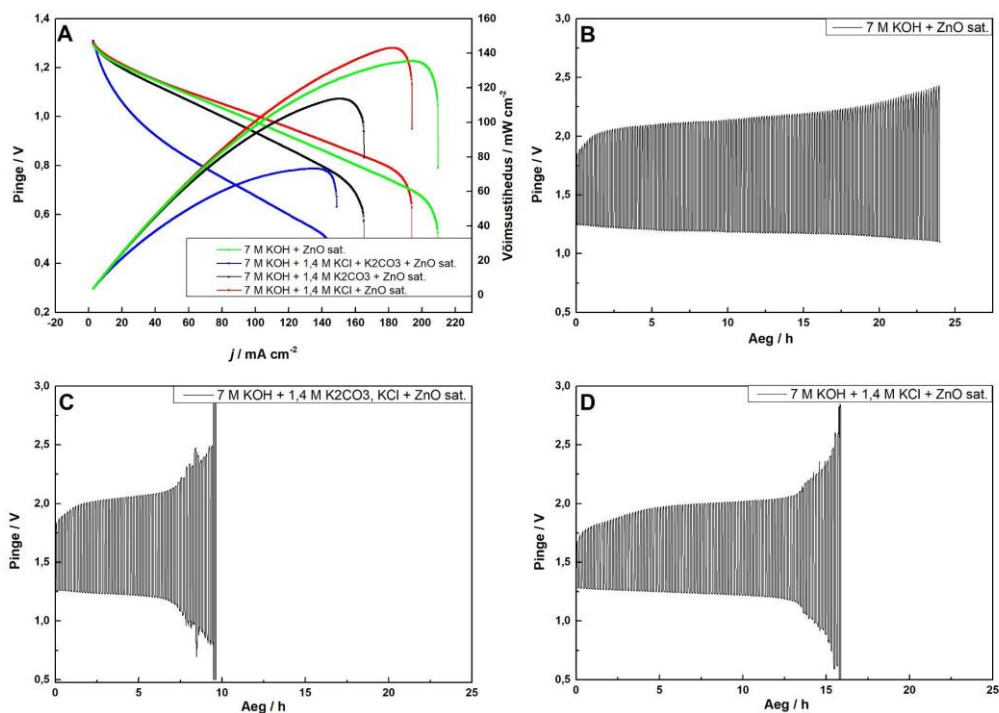


Joonis 10. TAL42-900 võimsustiheduse võrdlus Pt/Ru-C katalüsaatoriga.

4.3 Esmased katsed

Tsink-õhk aku elektrolüütide modifikatsioonide testimisel lähtuti laialdaselt kasutatud elektrolüüdist, milleks on tsinkoksiidiga satureeritud 6-8 M KOH lahus. ZnO lisamine vähendab tsiingi pöördumatut lahustumist, mis on üheks anodi deformeerumise ja passiveerumise põhjuseks.¹⁰ Valitud elektrolüüdi modifikatsioonideks olid peamiselt erinevate ionsete soolade lisamise ja nende kontsentratsioonide varieerimise strateegiad. Lisandite mõju testimiseks viidi algselt läbi baasmõõtmine, et testida meie 3D prinditud süsteemi võimsust ja stabiilsust. Baasmõõtmistes oli elektrolüüdiks 7 M KOH lahus, mis on satureeritud tsinkoksiidiga (ZnO sat.), tulenevalt avaldatud kirjandusest.⁵³ Baasmõõtmine näitas võimsustihedust 135 mW cm^{-2} (Joonis 11a) ja omas suhteliselt stabiilset täis- ja tühjakslaadimispinget 17 tunni jooksul (Joonis 11b), kuni vesiniku evolutsioon ja tsink- anodi degradeerumine hakkasid aku tööd mõjutama, muutes süsteemi ebastabiilseks. Laadimis- ja tühjenemispinge potentsiaali vaheks oli 0,91 V, millest tuleneb täis-tühjaks laadimise efektiivsus 57%. Liu jt. eeskujul⁵³ oli järgmiseks elektrolüüdi katseks, 7 M KOH lahus, mis on satureeritud tsink oksiidiga ja millele on lisatud 1,4 M K_2CO_3 ning 1,4 M KCl. Ionsete lisandite kombinatsiooniga elektrolüüt näitas baasmõõtmisest kõvasti kehvemaid tulemusi, jõudes võimsustiheduseni 72 mW cm^{-2} ja tsükleerides stabiilselt ainult umbes 7 tundi (Joonis 11c). Lisades ainult 1,4 M K_2CO_3 soola elektrolüüdile, olid tulemused küll paremad soolade kombinatsioonist, kuid jätkuvalt alla baasmõõtmise, olles stabiilne 6,5 tundi ja jõudes võimsustiheduseni 113 mW cm^{-2} . Erinevalt eelmisest mõõtmisest, lisades 1,4 M KCl

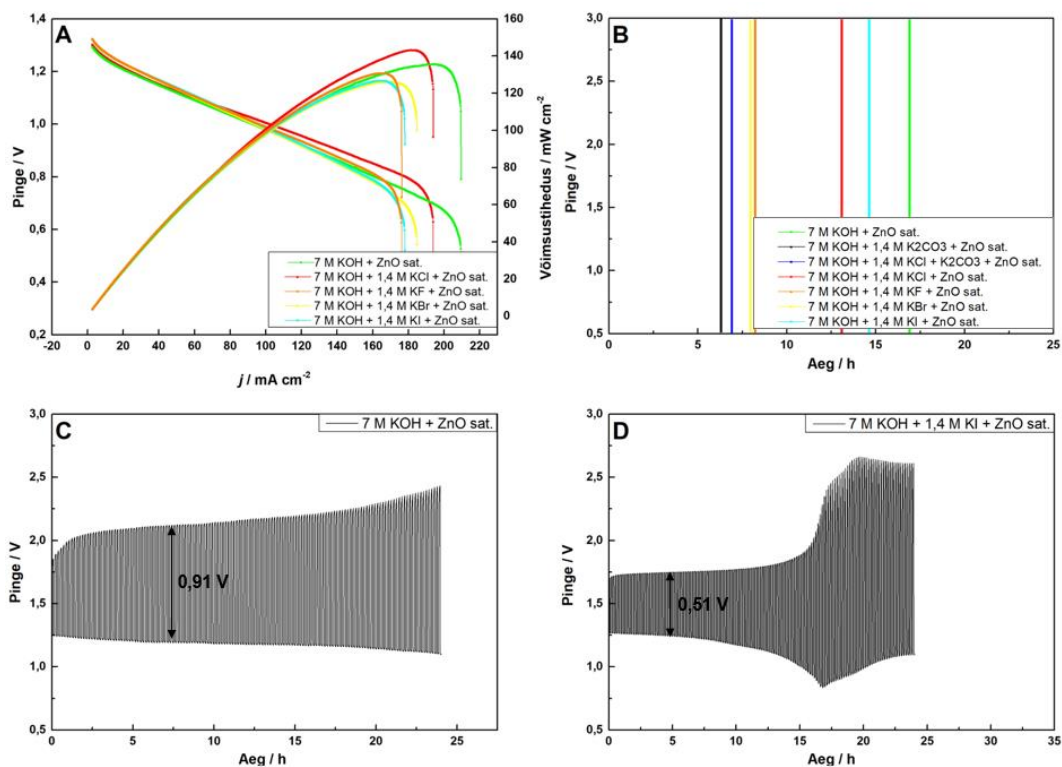
elektrolüüdi lahusele, kasvas võimsustihedus 145 mW cm^{-2} -ni, ületades baasmõõtmisi. Kuid stabiilsus oli kehvem, tsükleerides ühtlaselt umbes 14 tundi (Joonis 11d).



Joonis 11. a) algsete katsete võimsustiheduste graafikute võrdlus; b) 7 M KOH + ZnO sat. elektrolüüdi tsükleerimis graafik; c) 7 M KOH + 1,4 M K_2CO_3 , KCl + ZnO sat. elektrolüüdi tsükleerimis graafik; d) 7 M KOH + 1,4 M KCl + ZnO sat. elektrolüüdi tsükleerimis graafik.

4.4 Teiste halogeenide soolade lisamine

KCl lisamise positiivne mõju võimsustihedusele ja negatiivne mõju stabiilsusele ajendas katsetama teiste halogeenide soolade kasutamist ionsete lisanditena. Lisades 7 M KOH elektrolüüti, mis on satureeritud tsinkoksiidiga, kaaliumfloriidi või kaaliumbromiidi, olid tulemused kehvemad kui kloriidi lisandiga. KF lisamisel oli võimsustihedus 130 mW cm^{-2} ja KBr lisamisel 125 mW cm^{-2} (Joonis 12a), mõlema elektrolüüdiga oli süsteem stabiilne umbes 8 tundi (joonis 12b). Kui aga elektrolüüti modifitseerida lisades kaaliumjodiidi, on tulemused paljulubavad. Kuigi KI lisamisel on võimsustihedus 126 mW cm^{-2} , mis on broomi ja floori soolaga sarnane ja aku tsükleeris stabiilselt umbes 15 tundi (Joonis 12b), siis täis ja tühjaks laadimis graafik näeb välja teistsugune, võrreldes eelmiste mõõtmistega (Joonised 12c, d). KI lisandiga elektrolüüti kasutades on täis ja tühjaks laadimise potentsiaalide vahe ainult 0,51 V, mis on 0,4 V võrra väiksem kui kõigil teistel mõõtmistel. Väiksem potentsiaalide vahe parandab ka täis-tühjaks laadimise kasutegurit, mis kasvas lisandi abil 57 protsendilt 71-ni. Peale jodi soola lisamist, on süsteem efektiivselt tsink-õhk/jodiid hübriid aku.

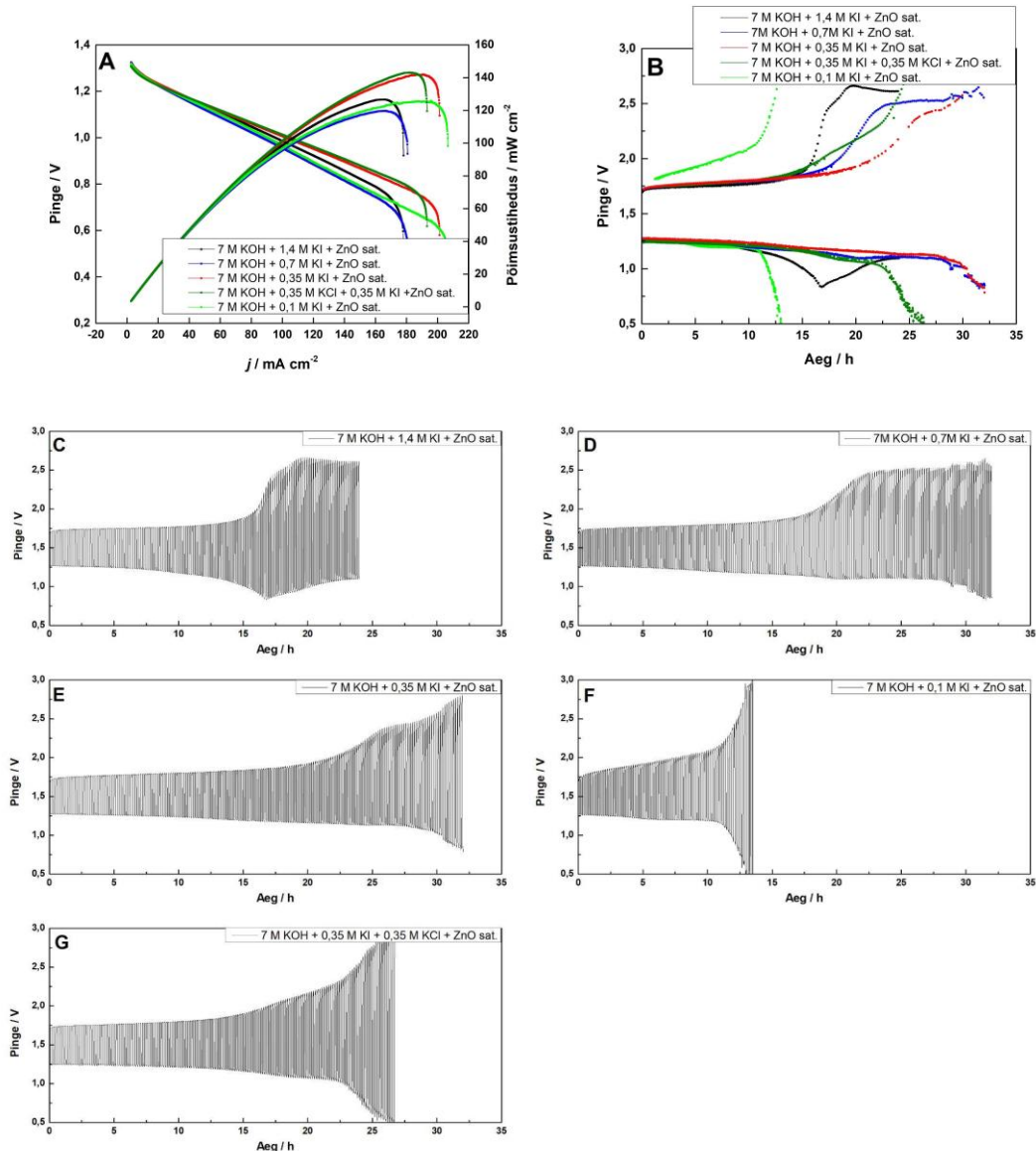


Joonis 12. a) halogeenide sooladega elektrolüütide võimsustiheduste graafikute võrdlus; b) halogeenide sooladega elektrolüütide tsüklerimis kestvuse võrdlus; c) 7 M KOH + ZnO sat. elektrolüüdi tsüklerimis graafik; d) 7 M KOH + 1,4 M KI + ZnO sat. elektrolüüdi tsüklerimis graafik.

4.5 Joodi soola kontsentratsiooni muutmine

Kuna kaaliumjodiidi lisamine tõstis aku efektiivsust suurel määral, siis edasine samm oli mõõta selle kontsentratsiooni olulisust. Joonisel 13a-b on näha, et langetades lisatud KI kontsentratsiooni, tõuseb nii võimsustihedus ning paraneb stabiilsus. Kõrgeimat võimsustihedust ja stabiilsust näitas elektrolüüt, millele lisasti 0,35 M KI, madalam kontsentratsioon ei näidanud enam võimsuse kasvu ja selle arvelt oli 0,1 M KI lisamisel tulemused kehvemad. 0,35 M kaaliumjodiidi kontsentratsiooni juures on ZA/IB raku võimsus kõrgeim, kuna elektrolüüt pole ionidega üle- ega alaküllastatud, tagades parema ionide liikuvuse. Kõrgete kontsentratsioonide juures on ionide liikuvus takistatud ja madalate puhul puudub piisav kogus ioone, et tagada optimaalne reaktsiooni kulg ja kõrgeim juhtivus. Sekundaarne ZA/IB omas parimat stabiilsust, mis oli 21 tundi, kui KI kontsentratsioon oli 0,35 M, selle elektrolüüdiga oli võimsustihedus 141 mW cm⁻², mis on ainult 4 mW cm⁻² madalam kui meie süsteemi parim tulemus. Lisades 0,35 M KI lahusele ka veel KCl soola, katsetamaks kas kloori ionid tõstavad süsteemi võimsust võrreldes ainult jodiidi lisandiga, polnud näha

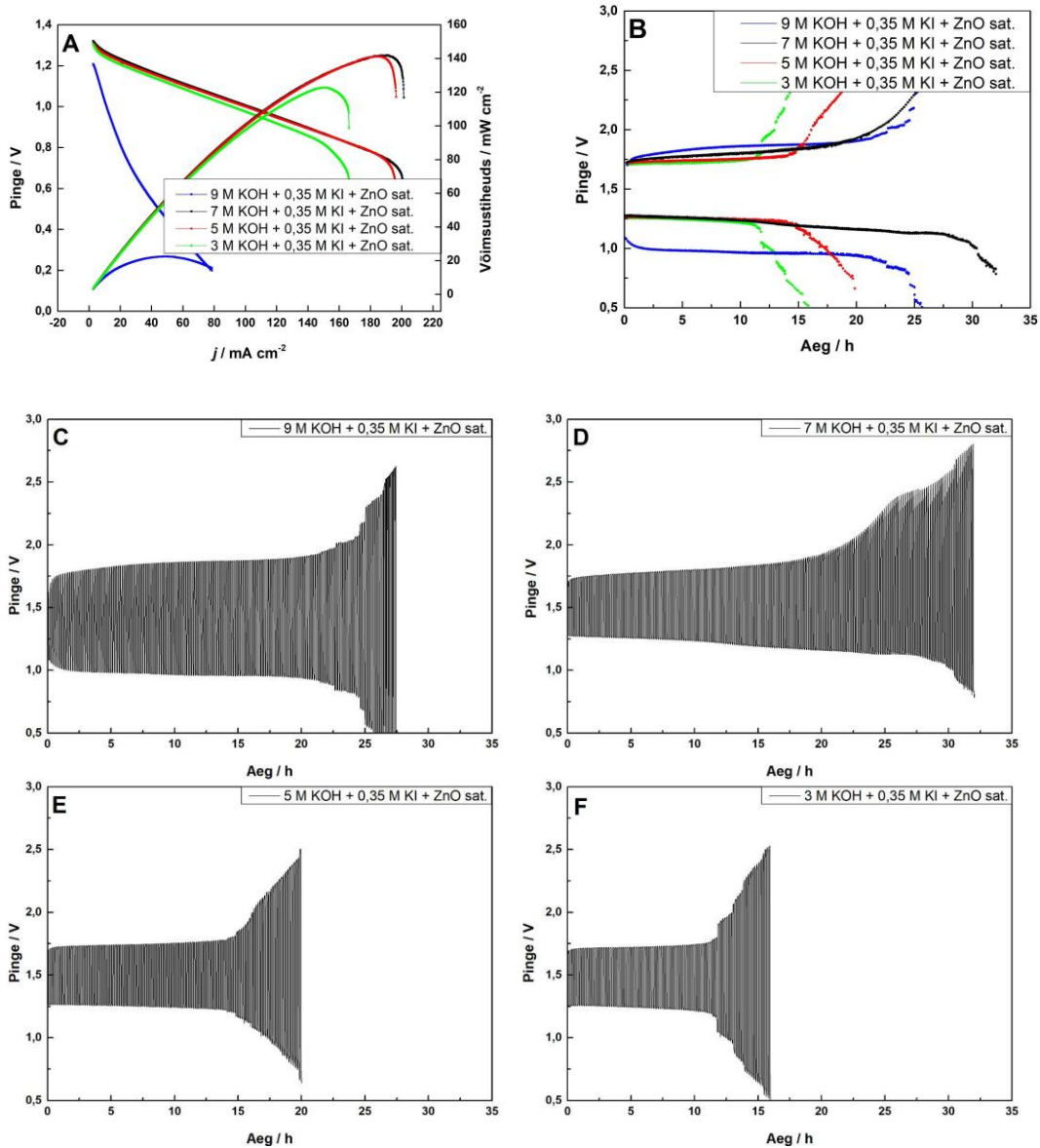
erilist võimsuse ega stabiilsuse kasvu. KCl ja KI kombinatsiooni sisaldava elektrolüüdiga aku oli stabiilne ainult 15 tundi ja võimsus jäi sarnaseks ehk kloori lisamine ainult vähendas stabiilsust. Nagu joonistel 13c-g on näha, näitavad kõik mõõtmised KI lisamisega palju kitsamat potentsiaalset vahet kui katsed teiste lisanditega või baasmõõtmised. Kõik katsed, välja arvatud 0,1 M KI lisandiga elektrolüüdis, näitavad ka stabiilset sekundaarset platood pärast seda, kui esialgne laadimis-tühjenemisprotsess oli muutunud ebastabiilseks. See viitab sekundaarsele laadimis-tühjenemisprotsessile, mille efektiivsus on palju madalam võrreldes algse protsessiga.



Joonis 13. a) erineva KI lisandi kontsentratsiooniga elektrolüütide võimsustiheduste graafikute võrdlus; b) erineva KI lisandi kontsentratsiooniga elektrolüütide tsüklerimis graafiku kujude võrdlus; c) 7 M KOH + 1,4 M KI + ZnO sat. elektrolüüdi tsüklerimis graafik; d) 7 M KOH + 0,7 M KI + ZnO sat. elektrolüüdi tsüklerimis graafik; e) 7 M KOH + 0,35 M KI + ZnO sat. elektrolüüdi tsüklerimis graafik; f) 7 M KOH + 0,35 M KI, KCl + ZnO sat. elektrolüüdi tsüklerimis graafik; g) 7 M KOH + 0,1 M KI + ZnO sat. elektrolüüdi tsüklerimis graafik.

4.6 KOH kontsentratsiooni muutmine

Lisandite katsetest oli selge, et 0,35 M kaaliumjodiidi lisamine elektrolüüti näitab parimaid tulemusi võttes aluseks 7 M KOH lahus, mis on satureeritud tsinkoksiidiga. Kuid elektrolüüdi peamise komponendi ehk kaaliumhüdroksiidi kontsentratsioon on veel optimeerimata. Erinevate KOH kontsentratsioonide katsetamise eesmärgiks oli näha, kas madalamad kogused alust vähendavad parasitset vesiniku eraldumist ja tõstavad aku stabiilsust või kõrgemad kogused tõstavad juhtivust ja võimsust. Joonisel 14a on toodud erinevate kontsentratsioonidega KOH lahuste, millele on lisatud 0,35 M KI, võimsuskõverad. Graafikult on näha, et 5 M ja 7 M KOH lahused näitasid sarnaselt häid tulemusi, saavutades võimsustiheduse umbes 140 mW cm^{-2} . Kuid joonistel 14b,d,e on näha, et 5 M kontsentratsiooniga lahuse stabiilsus oli 15 tundi, mis on umbes 4 tundi lühem kui 7 M KOH lahusega. Elektrolüüt, mis baseerus 3 M KOH lahusel, näitas veelgi kehvemat stabiilsust, hoides konstantset täis ja tühjaks laadimis pinget ainult 12,5 tundi (Joonis 14b,f) ja saavutades võimsustiheduse 120 mW cm^{-2} . Need tulemused tõestasid, et kuigi madalamad KOH kontsentratsioonid peaksid vesiniku eraldumist vähendama ja stabiilsust parandama, siis mingit positiivset efekti hüdroksiidi koguse langetamisest polnud näha. Katsetades kõrgemaid KOH kontsentratsioone, kasutades elektrolüüdina 9 M KOH lahust koos tsinkoksiidi ja 0,35 M kaaliumjodiidiga, oli võimsustihedus ootamatult madal, saavutades kõigest 20 mW cm^{-2} väärtuse. Kuigi 9 M KOH lahusega aku oli stabiilne pikka aega, üle 20 tunni, siis selle efektiivsus oli madalam teistest, toodud joonisel 14c. Võrreldes teistega, langes 9 M KOH kasutamisel tühjenemispotentsiaal peagu ühe voldini, umbes 0,3 V suurune langus, mis põhjustas täis-tühjaks laadimis kasuteguri vähenemist 54 protsendini, mis on sarnane baasmõõtmistega. Tühjenemispinge väärtuse langus on seotud OH^- ionide liikuvuse vähenemise ja kasutatud kaaliumhüdroksiidsoolas olevate lisanditega, tõenäoliselt eriti just raskemetallidest, mis põhjustavad süsteemis kõrvalreaktsioone. Kuigi lisandid olid kõikides elektrolüütides, kuna kasutati sama soola, siis ainult kõrgetel kontsentratsioonidel hakkasid need olulist rolli mängima ja ZA/IB süsteemis toimuvaid reaktsioone mõjutama. Põhjustades madalamat võimsust ja märkimisväärseid kõrvalreaktsioone 9 M KOH lahusega süsteemis.



Joonis 14. a) erineva KOH kontsentratsiooniga elektrolüütide võimsustiheduste graafikute võrdlus; b) erineva KOH lisandi kontsentratsiooniga elektrolüütide tsükleerimise graafiku kujude võrdlus; c) 9 M KOH + 0,35 M KI + ZnO sat. elektrolüüdi tsükleerimise graafik; d) 7 M KOH + 0,35 M KI + ZnO sat. elektrolüüdi tsükleerimise graafik; e) 5 M KOH + 0,35 M KI + ZnO sat. elektrolüüdi tsükleerimise graafik; f) 3 M KOH + 0,35 M KI + ZnO sat. elektrolüüdi tsükleerimise graafik.

Järgnevalt viidi läbi juhtivuse mõõtmisi elektrolüütides, mis sisaldasid 0,35 M KI, ZnO ja eelnevalt toodud erinevaid KOH kontsentratsioone, tulemused on tabelis 1. Tulemustest on selge, et kõrgeid juhtivusväärtusi näitasid elektrolüüdid, kus kaaliumhüdroksiidi kontsentratsioonid olid kas 5 M või 7 M, mis läheb kokku ka aku võimsuse katsete tulemustega. Madalaima juhtivuse väärtusega oli 9 M KOH sisaldav elektrolüüt, mis on samuti eelnevate

tulemusega kooskõlas. Kuigi kaaliumhüdroksiidi koguse tõstmine peaks kiirendama reaktsioone elektroodidel ja tõstama võimsustihedust, siis kõrged kontsentratsioonid kipuvad põhjustama akus veekaotust. Tulenevalt peamiselt aurustumisest, mis omakorda halvendab võimsustihedust ja stabiilsust.⁵⁵ Vee olemasolu elektrolüüdis on väga tähtis OH⁻ ionide juhtivuse jaoks, mis määrab süsteemis toimuvate reaktsioonide kineetika. OH⁻ ionide juhtivus oleneb peamiselt solvatatsioonist ja vesiniksidemete olemasolust, ning mida vähem vett, seda rohkem on ionide juhtivus häiritud. OH⁻ ionide juhtivuse kirjeldamiseks üldiselt kasutatakse Grotthuss mehhanismi. Algselt moodustab OH⁻ aktiivse solvatatsiooni struktuuri vee molekulidega. Sellele järgnevalt moodustub vesiniksüsteemi OH⁻ ioonis oleva vesiniku ja naaber vee molekuli vahel. Protsessi käigus kaob üks vee molekul ja uus OH⁻ioon tekib.¹⁰ Samuti, kui süsteemis on vähem vett, siis on see vastuvõtlikum erinevate saasteainete suhtes, mis võivad põhjustada näiteks karbonaatide teket, mis takistab aku normaalset funktsioneerimist.

Kasutades Hausmann jt. poolt avaldatud täpset pH arvutusmeetodit, oli võimalik leida erinevate KOH kontsentratsioonidega elektrolüütide pH väärtused, mis on toodud tabelis 1.⁵⁶ Kõik neli elektrolüüti omasid KOH kogusest oletatavalt väga kõrget pH väärtust. Tulenevalt sellest, polnud 9 M KOH lahuse madal efektiivsus seotud süsteemi väga aluselise olemusega, kuna kõigil neljal erineval KOH kontsentratsiooniga elektrolüüdil oli samuti vesiniku eraldumist soodustav kõrge pH. Väga kõrge KOH kontsentratsiooni madal efektiivsus tuleneb mitte lahuse aluselisusest ja vesiniku eraldumisest, vaid kasutatud KOH soola lisanditest, vee kaotusest, anoodi deformatsioonist ja OH⁻ ionide mobiilsuse kaost.

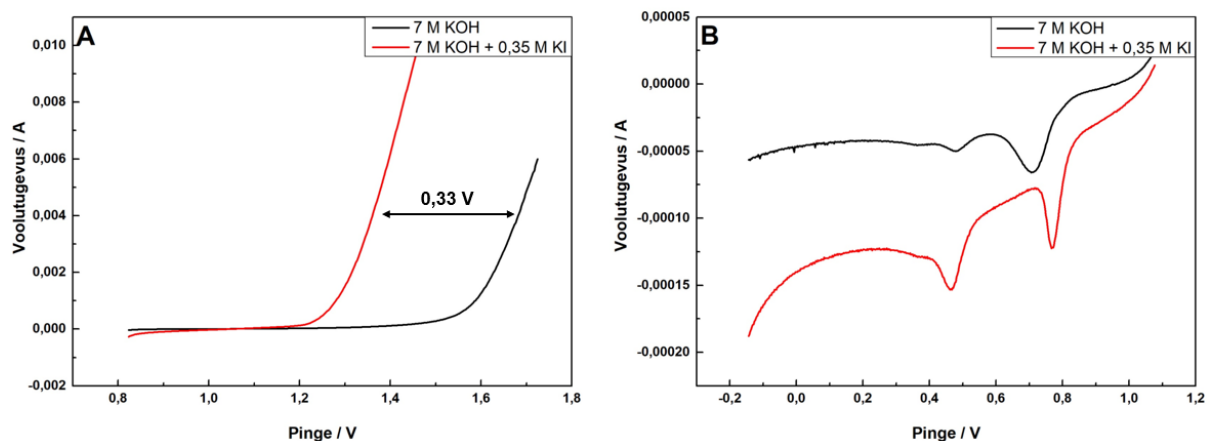
Tabel 1. Erinevate KOH kontsentratsioonidega elektrolüütide juhtivuse ja pH väärtused.

Elektrolüüt	Juhtivus (S m ⁻¹)	pH
9 M KOH + 0,35 M KI + ZnO sat.	31,94	16,16
7 M KOH + 0,35 M KI + ZnO sat.	41,37	15,54
5 M KOH + 0,35 M KI + ZnO sat.	41,97	15,12
3 M KOH + 0,35 M KI + ZnO sat.	37,72	14,59

4.7 ORR/OER eksperimendid

Selleks, et karakteriseerida KI lisamise mõju tsink-õhk aku elektrolüüdile ja katsetada, kas stabiilsuse ja efektiivsuse tõus tõesti tuleneb joodi oksüdeerumisest, tehti hapniku eraldumise

ja redutseerumise katsed. Mõõtmised viidi läbi elektrolüütides koos ja ka ilma 0,35 M KI lisandita, et karakteriseerida ja võrrelda erinevatel tingimustel toimuvaid reaktsioone. Nagu on näha joonisel 15a, KI soola lisamine tõepoolest põhjustab jodiidi oksüdeerumiskiirguse teket madalamal potentsiaalil, kui tavaline hapniku eraldumine. Kahe erineva protsessi poollaine potentsiaali vahe on umbes 0,33 V, mis selgitab ZAB ja ZA/IB aku laadimispotentsiaalide erinevuse. Vaadates hapniku redutseerumisgraafikut joonisel 15b, on näha oluliselt müra signaali, mis pole hapniku redutseerumisele üldiselt omane. Müra peamiseks põhjuseks on lisandid kasutatud KOH soolas. Lisandite olemasolu pole üldiselt aku süsteemis oluline, kuna 3D printitud elemendis on ligikaudu 2 ml elektrolüüti, aga hapniku eraldumise ja redutseerumise mõõtmiseks kasutatud 3-elektrood süsteemis on elektrolüüti umbes 100ml. Tulenevalt suurest kogusest lahusest, on ka lisandite ja raskmetallide kogused suuremad ja nende roll reaktsioonides muutub tähtsamaks. Jättes müra kõrvale, on näha palju suuremaid voolutugevusi hapniku redutseerumise reaktsioonis, kui elektrolüüti on lisatud kaaliumjodiidi, viidates ka efektiivsemale tühjaklaadimisprotsessile akus. Mõlemad graafikud tõestavad veelgi, et KI lisamine elektrolüüti muudab aku laadimismehhanismi oluliselt ja tõstab tühjenemise efektiivsust.

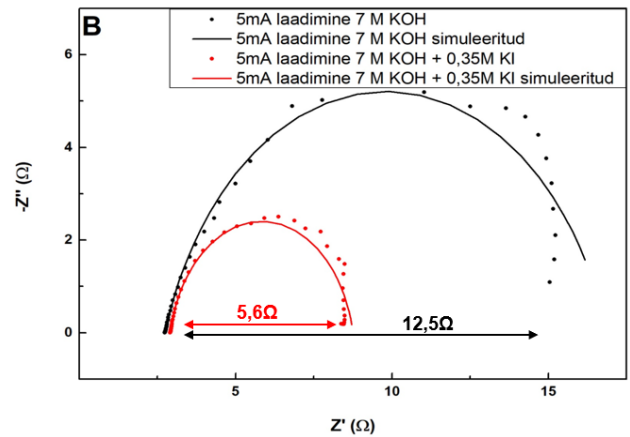
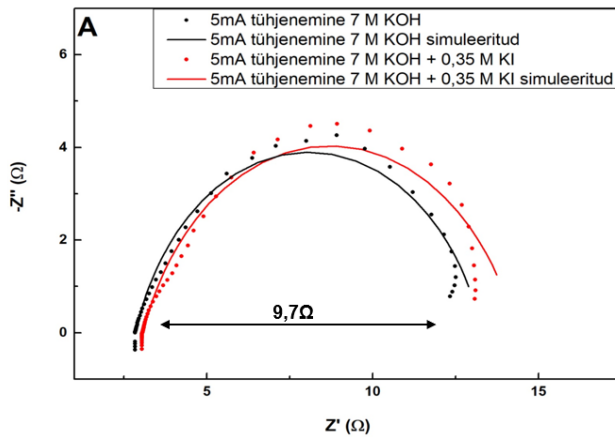


Joonis 15. a) Hapniku eraldumise ja jodiidi oksüdeerumiskõverad 7 M KOH ja 7 M KOH + 0,35 M KI lahustes; b) ORR kõverad 7 M KOH ja 7 M KOH + 0,35 M KI lahustes

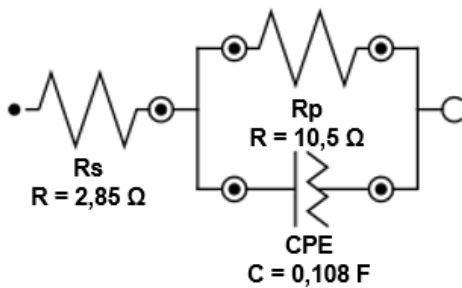
4.8. Impedantsspektroskoopia

Tsink-õhk/jood hübriidaku erinevuste edasiseks karakteriseerimiseks oli järgmiseks sammuks impedantsspektroskoopia mõõtmiste läbiviimine. Joonisel 16a on toodud tavalise 7 M KOH ja

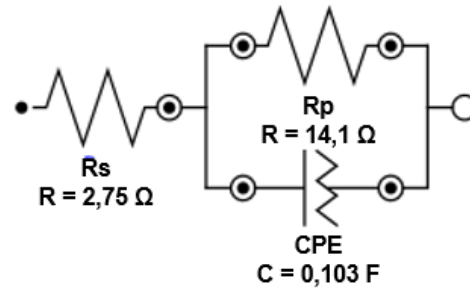
jodiidi lisandiga elektrolüütidega süsteemides toimuvad tühjenemisreaktsiooni impedantskõverad. On näha, et tühjenemise poolel pole suurt erinevust elektrolüütide vahel ja mõlema puhul oli süsteemi takistuseks umbes 9.7Ω . Sarnaselt eelnevate tulemustega, on aga laadimisreaktsioonides näha märkimisväärset erinevust. Joonisel 16b on näha, et jodiidi lisandiga süsteemis on takistus ainult $5,6 \Omega$, kuid ainult kaaliumhüdrosiidi ja tsinkoksiidiga akus on see $12,5 \Omega$. Erinevust saab seletada, asendades akus toimuva hapniku eraldumise protsessi jodiidi oksüdeerumisega. Selleks, et impedants mõõtmiste tulemusi täpsemalt interpreteerida, oli vaja koostada tulemustele vastavad ekvivalentskeemid, mis võimaldasid simuleerida mõõtmistulemusi. Nagu on näha joonistel 16a ja 16b, siis simulatsioonide tulemused olid eksperimentaalmõõtmistele väga lähedased, mis viitab skeemide õigsusele. Ekvivalentskeemid on toodud joonistel 16c kuni 16f. Kuna ideaalset mahtuvuslikku käitumist täheldatakse elektrodide-elektrolüüdi piirpinnal suhteliselt harva, siis sagedamini seda kirjeldatakse konstantse faasi elemendi (CPE) abil.⁵⁷ Skeemidelt on näha, et lahuse enda takistus on sarnane mõlema elektrolüüdi puhul, nii laadimises kui tühjenemises, varieerudes $2,75 \Omega$ ja $3,07 \Omega$ vahel. Analoogselt on CPE ja laenguülekande takistuse väärtused tühjenemise ajal sarnased mõlema elektrolüüdi puhul, kus jodiidi lisandiga süsteem näitab veidi kõrgemaid väärtusi. Tühjenemisprotsesside impedantsi käitumise vähene erinevus järgib eelnevalt mainitud tulemusi, et KI lisandiga elektrolüüt näitab veidi paremaid tulemusi. Suhteliselt suurt erinevust on aga näha täislaadimist kujutavatel ekvivalentskeemidel toodud CPE ja laenguülekande takistusel. KI lisamine langetab märkimisväärselt laenguülekande takistust, mis kukkus $14,1 \Omega$ -lt $5,84 \Omega$ -le, mis on umbes 2,5 korda madalam. Samuti langes ka CPE peaaegu kahekordselt, jõudes väärtuseni $0,054 F$. Need tulemused toetavad ülaltoodut, et KI lisamine parandab laadimise efektiivsust, asendades toimuvaid reaktsioone ja optimeerib tühjenemisprotsessi. Simuleeritud ekvivalentskeemide CPE alfa väärtused olid 1 lähedased, viidates kondensaatorilikule käitumisele ja et, ekvivalentskeem kirjeldab ligilähedaselt meie aku süsteemi. Tulemustest võib samuti oletada, et peale jodiidi lisamist pole tegemist enam täielikult pöörduva protsessiga, kuna laadimis- ja tühjenemisparameetrid pole samad. Jodiidi oksüdeerimisel tekkib jodaat, mis tühjenemisel tagasi ei redutseeru. See selgitaks ka tekkivat sekundaarset platood stabiilsusgraafikutes, mida võis põhjustada oksüdeeritava jodiidi puudujääk.



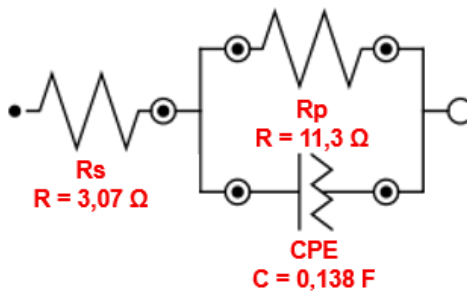
C 7M KOH tühjenemine 5mA



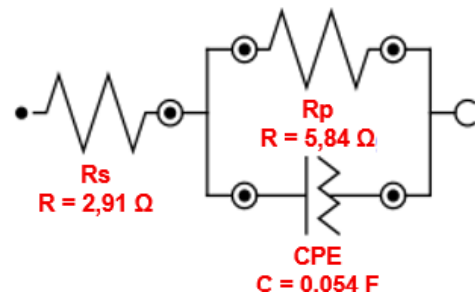
D 7M KOH laadimine 5mA



E 7M KOH + 0,35M KI tühjenemine 5mA



F 7M KOH + 0,35M KI laadimine 5mA



Joonis 16. a) 7 M KOH ja joodi lisandiga elektrolüütidega süsteemides tühjenemisreaktsiooni impedantskõverad koos ekvivalentskeemi simulatsioonidega; b) 7 M KOH ja joodi lisandiga elektrolüütidega süsteemides laadimisreaktsiooni impedantskõverad koos ekvivalentskeemi simulatsioonidega; c) 7 M KOH elektrolüüdiga süsteemi tühjenemisreaktsiooni ekvivalentskeem; d) 7 M KOH elektrolüüdiga süsteemi laadimisreaktsiooni ekvivalentskeem; e) 7 M KOH + 0,35 M KI elektrolüüdiga süsteemi tühjenemisreaktsiooni ekvivalentskeem; f) 7 M KOH + 0,35 M KI elektrolüüdiga süsteemi laadimisreaktsiooni ekvivalentskeem.

4.9. Juhtivuse mõõtmine

Tabelis 2 esitatud tulemustest selgub, et elektrolüüdid, millel oli suurem lisandite kontsentratsioon, omavad halvimat juhtivust. Selle põhjuseks on nende elektrolüütide kehvem solvatatsioon (ioonide ümbritsemise protsess lahuses) ja väiksem vesiniksidemete arv, mis põhjustab aeglaseid ionide liikumisi. Eriti madalat juhtivust näitas elektrolüüt, mis sisaldas K_2CO_3 soola. Võrreldes tavalise 7 M KOH elektrolüüdiga, olid 1,4 M KCl lisandiga elektrolüüdi juhtivuste väärtused madalamad. Kuid võimsustiheduse väärtused olid vastupidised, mis tähendab, et kõrgem võimsus ei sõltunud paremast juhtivusest. See viitab sellele, et elektrolüüdi juhtivus ei ole alati peamine tegur, mis mõjutab võimsustihedust.

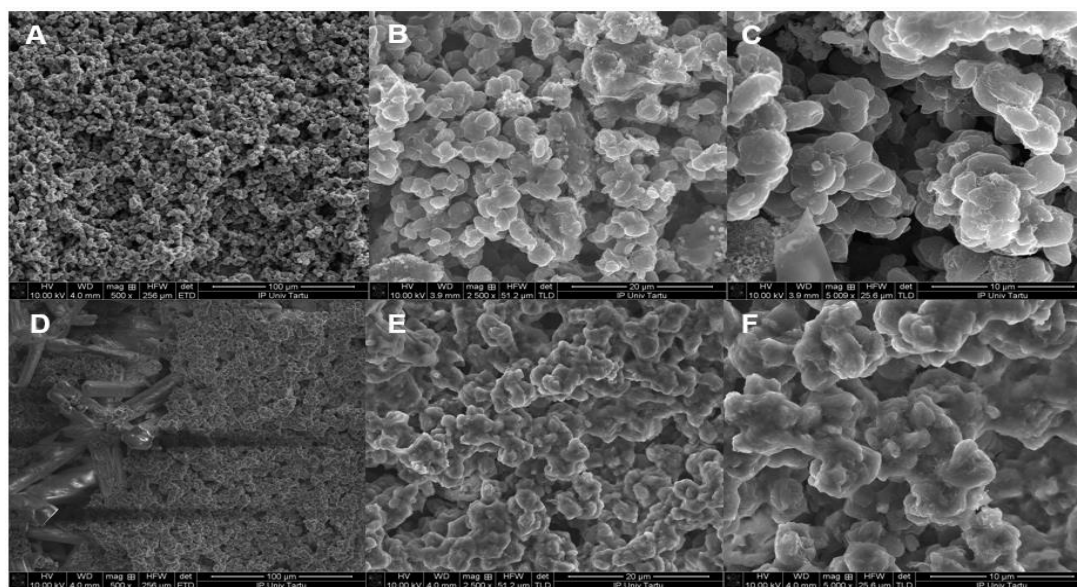
Kui vaadata elektrolüüte, milles on erinevad KI soola kontsentratsioonid, siis on näha selget korrelatsiooni juhtivuse ja võimsuse vahel. Juhtivus suureneb KI koguse vähenedes, jõudes maksimumini 0,35 M juures ja seejärel hakkab langema, sarnaselt võimsustiheduse väärtustele. Juhtivuse tõusu võib seletada ionide liikumisvabaduse suurenemisega, mis tuleneb rohkema vee kättesaadavusest. Alla 0,35 M lisandi kontsentratsioonil aga langeb juhtivus, kuna laetud osakeste vähesus hakkab limiteerima ionjuhtivust. Veel üks oluline tegur on fakt, et kõrged kontsentratsioonid lisandeid nagu I^- , Cl^- , F^- jne. põhjustavad vee puudujääki, kuna see kasutatakse ära suurte ionide solvateerimiseks, mis häirib OH^- liikumist, põhjustades juhtivuse languse. Tulemused viitavad sellele, et juhtivus ja võimsustihedus korreleeruvad, kui vaadata sarnaseid lisandeid, kuid kui lisandid erinevad üksteisest keemiliste omaduste poolest, siis aktiivsuse muutus tuleb peamiselt toimuvate reaktsioonide erinevusest ja juhtivusest.

Tabel 2. Katsetatud elektrolüütide juhtivuse väärtused.

Elektrolüüt	Juhtivus ($S\ m^{-1}$)
7 M KOH + ZnO sat.	39,46
7 M KOH + 1,4 M K_2CO_3 + 1,4 M KCl + ZnO sat.	25,42
7 M KOH + 1,4 M K_2CO_3 + ZnO sat.	29,40
7 M KOH + 1,4 M KF + ZnO sat.	35,58
7 M KOH + 1,4 M KCl + ZnO sat.	37,87
7 M KOH + 1,4 M KBr + ZnO sat.	36,69
7 M KOH + 1,4 M KI + ZnO sat.	35,43
7 M KOH + 0,7 M KI + ZnO sat.	37,34
7 M KOH + 0,35 M KI + ZnO sat.	41,37
7 M KOH + 0,1 M KI + ZnO sat.	39,82
7 M KOH + 0,35 M KI + 0,35 M KCl + ZnO sat.	33,60

4.10 Elektroodi pinna uuringud enne ja pärast ZAB tsükleerimist

Skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud pildid süsinikriidest elektroodidest nii enne kui peale 0,35 M joodi lisandiga elektrolüüdis tsükleerimist on toodud joonisel 17. Vaadates enne tsükleerimist tehtud pilte (Joonis 17a-c), on näha, et katalüsaatormaterjal kattis süsinikpaberit ühtlaselt. Elektroodi elementanalüüsi tulemustest (Tabel 3) on näha suurt süsiniku kogust, mis tuleneb süsinikpaberi ja katalüsaatori koostisest. Väikestes kogustes leidub pinnal ka koobaltit ja mangaani, mis pärinevad TAL42-900 katalüsaatorist ja teised lisandid nagu vask, alumiinium või floor pärinevad SEM proovi hoidjast ja Nafion ionomerist. Vaadates aga peale tsükleerimist tehtud SEM pilte (Joonis 17d-f) ning elementanalüüsi (Tabel 3), on näha suurt kogust kaaliumi, hapniku, tsingi ja joodi jääke, mis kõik pärinevad aku elektrolüüdist või anoodist. Pinnal on jätkuvalt mangaani ja koobaltit, mis tõestavad, et otseselt mingit aktiivtsentrite kadu pole toimunud, mis võiks süsteemi efektiivsust langetada. Vaadates SEM pilte peale tsükleerimist, on näha minimaalset deformeerumist ja dendriidid puuduvad täielikult. Joonisel 17d on samuti näha süsinikpaberi kiude, mis tuleneb kas ebaühtlasest katalüsaatoriga katmisest või vigastustest, mis võisid juhtuda elektroodiga transpordi ajal.



Joonis 17. (a-c) SEM pildid katalüsaatoriga kaetud katoodidest enne ning (d-f) peale tsükleerimist.

Tabel 3. Katalüsaatoriga kaetud katoodi pinna elementsisaldused (at.%) enne ja peale tsükleerimist määratud EDX kaardistuse meetodil.

	C	O	F	Al	S	Mn	Co	Cu	K	Zn	I
Enne tsükleerimist	91,24	2,07	4,80	0,10	0,44	0,72	0,50	0,19	-	-	-
Peale tsükleerimist	-	35,12	7,55	-	-	0,39	0,48	-	37,05	10,49	9,58

Kokkuvõte

Antud uurimuses keskenduti ionsete lisandite mõjule tsink-õhk akudele ning optimeeriti süsteemi võimsustihedust ning laadimise ja tühjendamise efektiivsust. Uurimistöö käigus leiti, et KI lisamine kindlas kontsentratsioonis tsinkoksiidiga küllastatud aluselisse elektrolüüti suurendab süsteemi võimsustihedust 135 mW cm^{-2} -lt 141 mW cm^{-2} -le. KI lisamine muudab süsteemi reaktsioonimehhanismi, asendades hapniku eraldumise reaktsiooni jodiidi oksüdeerumisega. See muutus tõstab süsteemi täis-tühjaks laadimise efektiivsust 20% võrra, jõudes väärtuseni 71%. Lisaks tõstatab joodi lisand aku stabiilsust ning pikendab tühjenemise aega, saavutades tsükleerimisel ühtlase tulemuse 21 tunnini. Võrreldes ilma lisanditeta elektrolüüdiga, mis suudab tsükleerida ainult 17 tundi, on joodi lisandiga süsteem tunduvalt efektiivsem. Tulemused näitavad, et ZA/IB süsteem on efektiivsem ja stabiilsem kui tavaline ZAB süsteem, kuna jodiidi lisamine muudab selle tsink-õhk/jood hübriid-akuks. Töö tõestab, et ioonid lisandid mõjutavad märkimisväärselt akude tööd ning aitavad paremini mõista, kuidas süsteemid toimivad.

Optimizing the electrolyte composition to increase performance of zinc-air/iodine hybrid batteries

Jürgen-Martin Assafrei

Summary

In this work we optimized and characterized the effects of ionic additives in the alkaline aqueous electrolyte of secondary zinc-air cells. The addition of KI salt in certain concentrations into a aqueous alkaline electrolyte saturated with zinc oxide increased the power density of the battery from 135 mW cm^{-2} to 141 mW cm^{-2} . This isn't a big gain on its own, but the addition of KI changed the reaction mechanism by replacing the oxygen evolution normally occurring on charging the battery with the oxidation of iodide. By doing so, the roundtrip efficiency increased from 51% to 71% and the stability went from 17 to 21 hours, until the battery became unstable. By adding KI into the cell and changing the reaction mechanisms of the system, the cell effectively becomes a zn-air/iodide hybrid battery. KI addition also improved the efficiency of the discharging step of the cell, leading to a more efficient cell in total. This work further proves the operation of ZA/IB cells and the efficiency increase that can be gained over the conventional ZAB setup.

Tänuavaldused

Soovin tänada oma juhendajaid Dr. Vitali Grozovski ja Dr. Nadezda Kongi juhendamise ja abi eest. Täna veel järgnevaid inimesi: Dr. Kefeng Ping (TAL42 süntees), Dr. Heiki Erikson, Dr. Mark Mooste (ZAB design), Dr. Päärn Paiste (MP-AES), Dr. Jaan Aruväli (XRD), Dr. Aile Tamm (SEM, HR-TEM), Dr. Arvo Kikas ja Dr. Vambola Kisand (XPS). Seda uurimistööd toetas Sihtasutus Eesti Teadusagentuur, grant PSG250.

Kasutatud kirjandus

- (1) Wu, W.-F.; Yan, X.; Zhan, Y. Recent Progress of Electrolytes and Electrocatalysts in Neutral Aqueous Zinc-Air Batteries. *Chem. Eng. J.* **2023**, *451*, 138608. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138608>.
- (2) Manthiram, A. A Reflection on Lithium-Ion Battery Cathode Chemistry. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1550. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15355-0>.
- (3) *Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry | Elsevier Enhanced Reader.* <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.023>.
- (4) Wang, Z.-L.; Xu, D.; Xu, J.-J.; Zhang, X.-B. Oxygen Electrocatalysts in Metal–Air Batteries: From Aqueous to Nonaqueous Electrolytes. *Chem Soc Rev* **2014**, *43* (22), 7746–7786. <https://doi.org/10.1039/C3CS60248F>.
- (5) Li, Y.; Dai, H. Recent Advances in Zinc–Air Batteries. *Chem Soc Rev* **2014**, *43* (15), 5257–5275. <https://doi.org/10.1039/C4CS00015C>.
- (6) Cheng, F.; Chen, J. Metal–Air Batteries: From Oxygen Reduction Electrochemistry to Cathode Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (6), 2172. <https://doi.org/10.1039/c1cs15228a>.
- (7) Yadav, S. K.; Deckenbach, D.; Schneider, J. J. Secondary Zinc–Air Batteries: A View on Rechargeability Aspects. *Batteries* **2022**, *8* (11), 244. <https://doi.org/10.3390/batteries8110244>.
- (8) *Synergistic Bifunctional Catalyst Design based on Perovskite Oxide Nanoparticles and Intertwined Carbon Nanotubes for Rechargeable Zinc–Air Battery Applications | ACS Applied Materials & Interfaces.* <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am507470f> (accessed 2023-02-07).
- (9) Xu, M.; Ivey, D. G.; Xie, Z.; Qu, W. Rechargeable Zn-Air Batteries: Progress in Electrolyte Development and Cell Configuration Advancement. *J. Power Sources* **2015**, *283*, 358–371. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.114>.
- (10) Liu, X.; Fan, X.; Liu, B.; Ding, J.; Deng, Y.; Han, X.; Zhong, C.; Hu, W. Mapping the Design of Electrolyte Materials for Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (31), 2006461. <https://doi.org/10.1002/adma.202006461>.
- (11) Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*; Oxford science publications; Oxford University Press: Oxford ; New York, 1993.
- (12) Bockris, J. O.; Reddy, A. K. N. *Electrodics in Chemistry, Engineering, Biology, and Environmental Science.*
- (13) Meija et al. - 2016 - Atomic Weights of the Elements 2013 (IUPAC Technic.Pdf).
- (14) Pan, J.; Xu, Y. Y.; Yang, H.; Dong, Z.; Liu, H.; Xia, B. Y. Advanced Architectures and Relatives of Air Electrodes in Zn–Air Batteries. *Adv. Sci.* **2018**, *5* (4), 1700691. <https://doi.org/10.1002/advs.201700691>.
- (15) Zhang, J.; Zhou, Q.; Tang, Y.; Zhang, L.; Li, Y. Zinc–Air Batteries: Are They Ready for Prime Time? *Chem. Sci.* **2019**, *10* (39), 8924–8929. <https://doi.org/10.1039/C9SC04221K>.
- (16) Yang, Z.; Wang, Y.; Zhu, M.; Li, Z.; Chen, W.; Wei, W.; Yuan, T.; Qu, Y.; Xu, Q.; Zhao, C.; Wang, X.; Li, P.; Li, Y.; Wu, Y.; Li, Y. Boosting Oxygen Reduction Catalysis with Fe–N₄ Sites Decorated Porous Carbons toward Fuel Cells. *ACS Catal.* **2019**, *9* (3), 2158–2163. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04381>.
- (17) Deng, Y.-P.; Liang, R.; Jiang, G.; Jiang, Y.; Yu, A.; Chen, Z. The Current State of Aqueous Zn-Based Rechargeable Batteries. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (5), 1665–1675. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c00502>.

- (18) Chen, P.; Tong, Y.; Wu, C.; Xie, Y. Surface/Interfacial Engineering of Inorganic Low-Dimensional Electrode Materials for Electrocatalysis. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (11), 2857–2866. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00266>.
- (19) *Bifunctional carbon-based cathode catalysts for zinc-air battery: A review* | Elsevier Enhanced Reader. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.07.038>.
- (20) Lao-atiman, W.; Bumroongsil, K.; Arpornwichanop, A.; Bumroongsakulsawat, P.; Oлару, S.; Kheawhom, S. Model-Based Analysis of an Integrated Zinc-Air Flow Battery/Zinc Electrolyzer System. *Front. Energy Res.* **2019**, *7*.
- (21) Yu, X.; Zhou, T.; Ge, J.; Wu, C. Recent Advances on the Modulation of Electrocatalysts Based on Transition Metal Nitrides for the Rechargeable Zn-Air Battery. *ACS Mater. Lett.* **2020**, *2* (11), 1423–1434. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00339>.
- (22) Song, Z.; Han, X.; Deng, Y.; Zhao, N.; Hu, W.; Zhong, C. Clarifying the Controversial Catalytic Performance of Co(OH)_2 and Co_3O_4 for Oxygen Reduction/Evolution Reactions toward Efficient Zn–Air Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (27), 22694–22703. <https://doi.org/10.1021/acsmami.7b05395>.
- (23) Huang, Z.-F.; Wang, J.; Peng, Y.; Jung, C.-Y.; Fisher, A.; Wang, X. Design of Efficient Bifunctional Oxygen Reduction/Evolution Electrocatalyst: Recent Advances and Perspectives. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (23), 1700544. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700544>.
- (24) Liu, H.; Huang, X.; Lu, Z.; Wang, T.; Zhu, Y.; Cheng, J.; Wang, Y.; Wu, D.; Sun, Z.; Robertson, A. W.; Chen, X. Trace Metals Dramatically Boost Oxygen Electrocatalysis of N-Doped Coal-Derived Carbon for Zinc–Air Batteries. *Nanoscale* **2020**, *12* (17), 9628–9639. <https://doi.org/10.1039/C9NR10800A>.
- (25) Yang, D.; Chen, D.; Jiang, Y.; Ang, E. H.; Feng, Y.; Rui, X.; Yu, Y. Carbon-Based Materials for All-Solid-State Zinc–Air Batteries. *Carbon Energy* **2021**, *3* (1), 50–65. <https://doi.org/10.1002/cey2.88>.
- (26) Pan, H.; Huang, X.; Lu, Z.; Zhang, Z.; An, B.; Wu, D.; Wang, T.; Chen, X.; Cheng, F. Dual Oxidation and Sulfurization Enabling Hybrid $\text{Co/Co}_3\text{O}_4@\text{CoS}$ in S/N-Doped Carbon Matrix for Bifunctional Oxygen Electrocatalysis and Rechargeable Zn-Air Batteries. *Chem. Eng. J.* **2021**, *419*, 129619. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129619>.
- (27) Yan, X.; Jia, Y.; Yao, X. Defects on Carbons for Electrocatalytic Oxygen Reduction. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (20), 7628–7658. <https://doi.org/10.1039/C7CS00690J>.
- (28) Shen, A.; Zou, Y.; Wang, Q.; Dryfe, R. A. W.; Huang, X.; Dou, S.; Dai, L.; Wang, S. Oxygen Reduction Reaction in a Droplet on Graphite: Direct Evidence That the Edge Is More Active than the Basal Plane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (40), 10804–10808. <https://doi.org/10.1002/anie.201406695>.
- (29) *Topological Defects in Metal-Free Nanocarbon for Oxygen Electrocatalysis - Tang - 2016 - Advanced Materials - Wiley Online Library*. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201601406> (accessed 2023-03-27).
- (30) Ren, J.-T.; Yuan, G.-G.; Weng, C.-C.; Chen, L.; Yuan, Z.-Y. Hierarchically Porous Heteroatoms-Doped Vesica-like Carbons as Highly Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Zn-Air Batteries. *ChemCatChem* **2018**, *10* (22), 5297–5305. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801482>.
- (31) Yang, L.; Feng, S.; Xu, G.; Wei, B.; Zhang, L. Electrospun MOF-Based FeCo Nanoparticles Embedded in Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Nanofibers as an Efficient Bifunctional Catalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions in Zinc-Air Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (5), 5462–5475. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06624>.
- (32) Ma, Z.; Wang, K.; Qiu, Y.; Liu, X.; Cao, C.; Feng, Y.; Hu, P. Nitrogen and Sulfur Co-Doped Porous Carbon Derived from Bio-Waste as a Promising Electrocatalyst for Zinc-

- Air Battery. *Energy* **2018**, *143*, 43–55. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.10.110>.
- (33) Ren, G.; Gao, L.; Teng, C.; Li, Y.; Yang, H.; Shui, J.; Lu, X.; Zhu, Y.; Dai, L. Ancient Chemistry “Pharaoh’s Snakes” for Efficient Fe-/N-Doped Carbon Electrocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (13), 10778–10785. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16936>.
- (34) Xie, W.; Li, Z.; Jiang, S.; Li, J.; Shao, M.; Wei, M. Mass-Loading Independent Electrocatalyst with High Performance for Oxygen Reduction Reaction and Zn-Air Battery Based on Co-N-Codoped Carbon Nanotube Assembled Microspheres. *Chem. Eng. J.* **2019**, *373*, 734–743. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.066>.
- (35) Li, J.-C.; Wu, X.-T.; Chen, L.-J.; Li, N.; Liu, Z.-Q. Bifunctional MOF-Derived Co-N-Doped Carbon Electrocatalysts for High-Performance Zinc-Air Batteries and MFCs. *Energy* **2018**, *156*, 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.05.096>.
- (36) Yusibova, G.; Assafrei, J.-M.; Ping, K.; Aruväli, J.; Paiste, P.; Käärrik, M.; Leis, J.; Piirsoo, H.-M.; Tamm, A.; Kikas, A.; Kisand, V.; Starkov, P.; Kongi, N. Bimetallic Metal-Organic-Framework-Derived Porous Cobalt Manganese Oxide Bifunctional Oxygen Electrocatalyst. *J. Electroanal. Chem.* **2023**, *930*, 117161. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117161>.
- (37) Deckenbach, D.; Schneider, J. J. A 3D Hierarchically Porous Nanoscale ZnO Anode for High-Energy Rechargeable Zinc-Air Batteries. *J. Power Sources* **2021**, *488*, 229393. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229393>.
- (38) Christensen, M. K.; Mathiesen, J. K.; Simonsen, S. B.; Norby, P. Transformation and Migration in Secondary Zinc–Air Batteries Studied by in Situ Synchrotron X-Ray Diffraction and X-Ray Tomography. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (11), 6459–6466. <https://doi.org/10.1039/C8TA11554K>.
- (39) Zhao, Z.; Fan, X.; Ding, J.; Hu, W.; Zhong, C.; Lu, J. Challenges in Zinc Electrodes for Alkaline Zinc–Air Batteries: Obstacles to Commercialization. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (9), 2259–2270. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.9b01541>.
- (40) Li, Y.; Lu, J. Metal–Air Batteries: Will They Be the Future Electrochemical Energy Storage Device of Choice? *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (6), 1370–1377. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.7b00119>.
- (41) Qu, S.; Liu, B.; Fan, X.; Liu, X.; Liu, J.; Ding, J.; Han, X.; Deng, Y.; Hu, W.; Zhong, C. 3D Foam Anode and Hydrogel Electrolyte for High-Performance and Stable Flexible Zinc–Air Battery. *ChemistrySelect* **2020**, *5* (27), 8305–8310. <https://doi.org/10.1002/slct.202002573>.
- (42) Parker, J. F.; Chervin, C. N.; Nelson, E. S.; Rolison, D. R.; Long, J. W. Wiring Zinc in Three Dimensions Re-Writes Battery Performance—Dendrite-Free Cycling. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (3), 1117–1124. <https://doi.org/10.1039/C3EE43754J>.
- (43) Yu, J.; Chen, F.; Tang, Q.; Gebremariam, T. T.; Wang, J.; Gong, X.; Wang, X. Ag-Modified Cu Foams as Three-Dimensional Anodes for Rechargeable Zinc–Air Batteries. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2* (5), 2679–2688. <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b00156>.
- (44) Tian, H.; Li, Z.; Feng, G.; Yang, Z.; Fox, D.; Wang, M.; Zhou, H.; Zhai, L.; Kushima, A.; Du, Y.; Feng, Z.; Shan, X.; Yang, Y. Stable, High-Performance, Dendrite-Free, Seawater-Based Aqueous Batteries. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 237. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20334-6>.
- (45) Xu, M.; Ivey, D. G.; Xie, Z.; Qu, W. Rechargeable Zn-Air Batteries: Progress in Electrolyte Development and Cell Configuration Advancement. *J. Power Sources* **2015**, *C* (283), 358–371. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.114>.
- (46) Mainar, A. R.; Iruin, E.; Colmenares, L. C.; Kvasha, A.; de Meatza, I.; Bengoechea, M.; Leonet, O.; Boyano, I.; Zhang, Z.; Blazquez, J. A. An Overview of Progress in

- Electrolytes for Secondary Zinc-Air Batteries and Other Storage Systems Based on Zinc. *J. Energy Storage* **2018**, *15*, 304–328. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.12.004>.
- (47) Song, Z.; Ding, J.; Liu, B.; Liu, X.; Han, X.; Deng, Y.; Hu, W.; Zhong, C. A Rechargeable Zn–Air Battery with High Energy Efficiency and Long Life Enabled by a Highly Water-Retentive Gel Electrolyte with Reaction Modifier. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (22), 1908127. <https://doi.org/10.1002/adma.201908127>.
- (48) McLarnon, F. R.; Cairns, E. J. The Secondary Alkaline Zinc Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138* (2), 645. <https://doi.org/10.1149/1.2085653>.
- (49) Zhao, Z.; Fan, X.; Ding, J.; Hu, W.; Zhong, C.; Lu, J. Challenges in Zinc Electrodes for Alkaline Zinc–Air Batteries: Obstacles to Commercialization. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (9), 2259–2270. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.9b01541>.
- (50) Spendelow, J. S.; Wieckowski, A. Electrocatalysis of Oxygen Reduction and Small Alcohol Oxidation in Alkaline Media. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (21), 2654–2675. <https://doi.org/10.1039/B703315J>.
- (51) Hapiot, P.; Lagrost, C. Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (7), 2238–2264. <https://doi.org/10.1021/cr0680686>.
- (52) Gagnon, E. G. Effect of Ten Weight Percent KOH Electrolyte on the Durability of Zinc/Nickel Oxide Cells Containing Zinc Electrodes with Calcium Hydroxide. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138* (11), 3173. <https://doi.org/10.1149/1.2085387>.
- (53) Mainar, A. R.; Irui, E.; Colmenares, L. C.; Blázquez, J. A.; Grande, H.-J. Systematic Cycle Life Assessment of a Secondary Zinc–Air Battery as a Function of the Alkaline Electrolyte Composition. *Energy Sci. Eng.* **2018**, *6* (3), 174–186. <https://doi.org/10.1002/ese3.191>.
- (54) Liu, Q.; Xia, C.; He, C.; Guo, W.; Wu, Z. P.; Li, Z.; Zhao, Q.; Xia, B. Y. Dual-Network Structured Hydrogel Electrolytes Engaged Solid-State Rechargeable Zn-Air/Iodide Hybrid Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (44), e202210567. <https://doi.org/10.1002/anie.202210567>.
- (55) Zhang, Y.; Wu, D.; Huang, F.; Cai, Y.; Li, Y.; Ke, H.; Lv, P.; Wei, Q. “Water-in-Salt” Nonalkaline Gel Polymer Electrolytes Enable Flexible Zinc-Air Batteries with Ultra-Long Operating Time. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32* (34), 2203204. <https://doi.org/10.1002/adfm.202203204>.
- (56) Hausmann, J. N.; Traynor, B.; Myers, R. J.; Driess, M.; Menezes, P. W. The PH of Aqueous NaOH/KOH Solutions: A Critical and Non-Trivial Parameter for Electrocatalysis. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6* (10), 3567–3571. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c01693>.
- (57) Vivier, V.; Orazem, M. E. Impedance Analysis of Electrochemical Systems. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (12), 11131–11168. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00876>.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Jürgen-Martin Assafrei,

1. Annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose “**Elektrolüütide koostise täiustamine tsink-õhk/jood hübriid akude jõudluse optimeerimiseks**”, mille juhendajad on Nadezda Kongi ja Vitali Grozovski reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks alates 20.05.2025 Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Jürgen-Martin Assafrei
20.05.2023